

# POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale  
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

**Studio delle fasi iniziali di Spark Plasma Sintering e  
realizzazione di un modello ad elementi finiti del processo.**



**Relatore**

prof. Giovanni Maizza

**Candidato**

Luca Sagulo

Luglio 2018



## *Sommario*

Introduzione .....	5
Capitolo 1: stato dell'arte dell'SPS .....	7
1.1 Introduzione .....	7
1.2 Principio di funzionamento dell'SPS .....	8
1.3 Parametri di processo .....	10
1.3.1 Effetto della pressione .....	10
1.3.2 Effetto dell'atmosfera di processo.....	11
1.3.3 Effetto della corrente e della forma d'onda.....	11
1.3.4 Effetto della velocità di riscaldamento e della temperatura massima di processo ..	13
1.4 Meccanismi di riscaldamento e contatti .....	15
1.5 Meccanismi di densificazione .....	18
1.6 SPS di carburo di tungsteno: stato dell'arte .....	22
Capitolo 2: Metodologia sperimentale .....	25
2.1 Macchinario SPS .....	25
2.2 Polveri utilizzate.....	28
2.2.1 Polveri sferiche.....	29
2.2.2 Polveri irregolari da 150 $\mu\text{m}$ .....	30
2.2.3 Polveri irregolari da 5 $\mu\text{m}$ .....	32
2.3 Configurazioni sperimentali .....	33
2.3.1 Configurazioni 1 e 2 .....	33
2.3.2 Configurazione 3 .....	34
2.3.3 Configurazioni 4 e 5 .....	35
2.3.4 Configurazioni 6, 7 e 8 .....	37
2.3.5 Configurazione 9 .....	38
2.3.6 Configurazioni 10 e 11 .....	39
2.4 Test eseguiti.....	39
2.4.1 Test gruppo A e gruppo B .....	40
2.4.2 Test gruppo C .....	40
2.4.4 Test gruppo E .....	42
2.4.5 Test gruppo F .....	43
2.5 Analisi dei campioni prodotti .....	43
Capitolo 3: osservazione in situ degli istanti iniziali dei fenomeni di formazione dei colli ....	45
3.1 Analisi polveri sferiche .....	45
3.1.1 Dimensione dei colli e deformazione plastica delle particelle .....	45
3.1.2 Fenomeni superficiali .....	49
3.1.3 Evoluzione microstrutturale dei campioni .....	52

3.2 Polveri irregolari da 150 $\mu\text{m}$ .....	62
3.2.1 Osservazioni generali sui colli riscontrati .....	62
3.2.2 Fenomeni di deformazione plastica.....	64
3.2.3 Analisi morfologica dei colli.....	65
3.2.4 Fenomeni di ricristallizzazione .....	71
3.2.5 Formazione globulare nanometrica .....	77
Capitolo 4: Modellazione ad elementi finiti dell'SPS.....	81
4.1 Introduzione .....	81
4.2 Realizzazione dei modelli .....	81
4.2.1 Strategia generale .....	81
4.2.2 Fisica: correnti elettriche.....	82
4.2.3 Fisica: trasmissione del calore nei solidi.....	83
4.2.4 Fisica: mesh mobile (metodo arbitrario Lagrangiano-Euleriano).....	86
4.3 Modelli realizzati.....	91
4.3.1 Test 18C .....	91
4.3.2 Test 14C .....	93
4.3.3 Test 22E.....	94
4.4 Risultati .....	97
4.4.1 Modello 18C: risultati .....	98
4.4.2 Modello 14C: risultati .....	105
4.4.3 Modello 22E: risultati.....	110
Conclusioni.....	123
Riferimenti bibliografici.....	125
Ringraziamenti .....	129

## *Introduzione*

Il presente lavoro di tesi ha come oggetto di studio le fasi iniziali dell'SPS (Spark Plasma Sintering). In particolare viene rivolta attenzione agli stadi iniziali della formazione dei colli in relazione alle condizioni di processo e, per raggiungere una maggiore comprensione del processo, sono state realizzate simulazioni ad elementi finiti propedeutiche allo studio delle distribuzioni spaziali di varie grandezze fisiche quali densità di corrente e temperatura durante i test effettuati. Il presente elaborato è suddiviso in 4 capitoli, segue un riassunto schematico dei contenuti:

- Capitolo 1: stato dell'arte dell'SPS. In questo capitolo viene discusso brevemente il processo SPS facendo riferimento in dettaglio al funzionamento del macchinario, ai parametri di controllo su cui si può operare in relazione ai loro principali effetti e in fine ai fenomeni fisici coinvolti in questa tipologia di sinterizzazione.
- Capitolo 2: metodologia sperimentale. In questo capitolo vengono descritti il macchinario SPS utilizzato durante la stesura di questa tesi, le tipologie di polveri con cui sono stati realizzati campioni e le relative analisi preliminari, le configurazioni macchina realizzate, i test effettuati divisi in gruppi tematici ed infine l'approccio alle analisi mediante diversi microscopi e le modalità di preparazione dei campioni in vista delle osservazioni.
- Capitolo 3: analisi al microscopio. In questo capitolo sono raccolte tutte le analisi al microscopio effettuate divise in base alle polveri osservate ed ai fenomeni riscontrati.
- Capitolo 4: realizzazione dei modelli agli elementi finiti. In questo capitolo vengono espone in dettaglio le modalità di realizzazione dei modelli FEM partendo da simulazioni con geometrie semplici e complicando progressivamente il problema fino alla configurazione conclusiva che include stampo e polveri. Vengono infine esposti i risultati di convergenza e i profili di temperatura e corrente ottenuti durante ogni fase.

Il presente lavoro di tesi è stato svolto nella sua parte iniziale presso il NIMS (National Institute of Materials Science) in Tsukuba (Giappone) e poi è stato finalizzato presso il Politecnico di Torino.



# Capitolo 1: stato dell'arte dell'SPS

## 1.1 Introduzione

L'SPS (Spark Plasma Sintering) è un processo di sinterizzazione di polveri che rientra nella categoria delle tecnologie fast. Il materiale processato con questa tecnica viene pressato in modo uniassiale e contemporaneamente scaldato a temperature elevate mediante il passaggio di una corrente pulsata. Il tutto avviene in una camera in cui è mantenuto un vuoto solitamente grossolano.

Storicamente, il primo esempio di sinterizzazione attuata mediante pressione e corrente sotto vuoto risale al 1906, anno in cui è stato depositato un brevetto negli USA. In seguito sono state sviluppate apparecchiature in Germania, Cina e Giappone ma le prime macchine commercializzate risalgono al 1990<sup>[1]</sup>. In particolare la prima linea di macchinari SPS (denominata Dr. SINTER) è stata sviluppata da Sumitomo Coal Mining Co., Ltd. nel 1990 in Giappone.

Attualmente questa tecnologia ha un notevole peso in termini di ricerca scientifica in quanto permette di realizzare campioni di natura metallica, ceramica, composita e materiali funzionali in tempi relativamente brevi preservandone la chimica potendo lavorare sotto vuoto o in atmosfera inerte. Inoltre, per quelle che sono le caratteristiche peculiari del processo, è possibile raggiungere temperature oltre i 2000°C con heat rates fino a 1000°C/min. Questa versatilità di utilizzo fa sì che l'SPS venga ampiamente utilizzata in ambito sperimentale come dimostrato dall'elevato numero di articoli reperibili in letteratura sull'argomento. Risulta inoltre interessante notare come il numero di pubblicazioni pertinenti mostri un netto trend positivo che rispecchia un aumento dell'interesse scientifico verso la tecnologia in esame. Di seguito è riportato un istogramma che riporta sulle ordinate il numero di articoli pubblicati per anno mentre in ascisse l'anno cui il dato fa riferimento. Il grafico prende in esame gli ultimi 10 anni escludendo quello corrente i cui dati non risulterebbero al momento significativi.

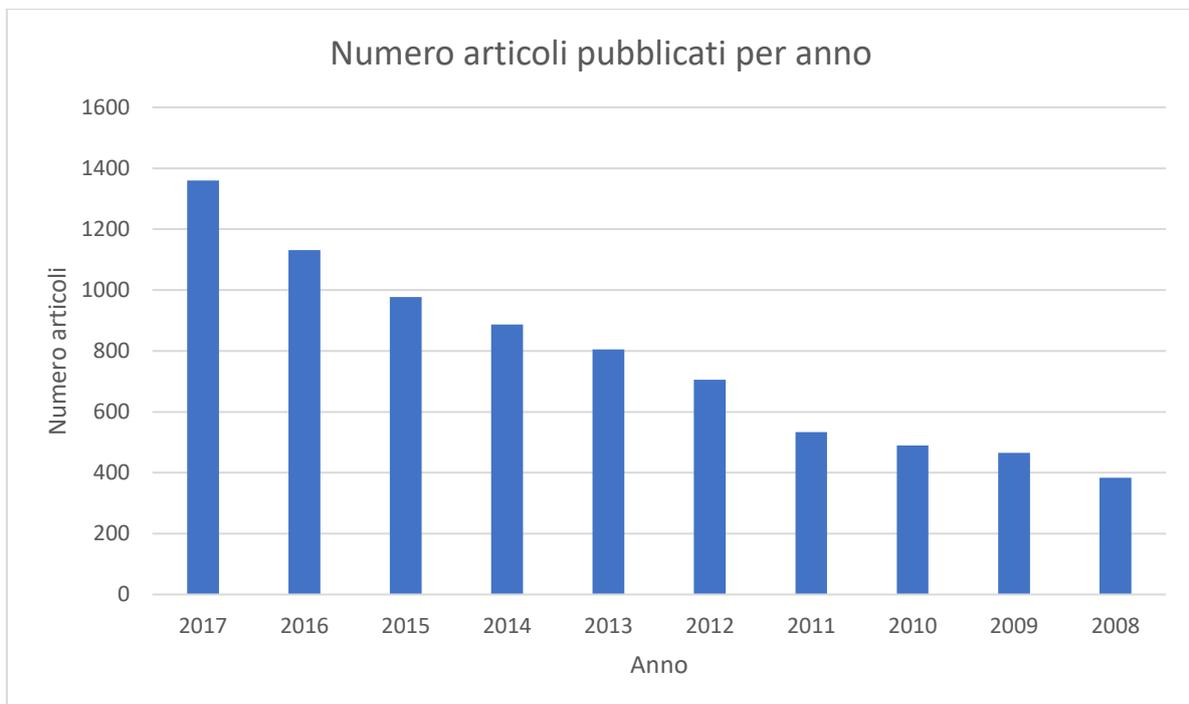


Figura 1.1: numero articoli in cui viene citata l'SPS per anno

Considerando invece applicazioni industriali, i macchinari per SPS risultano differenti rispetto a quelli utilizzati in ambito di ricerca disponendo di sistemi di carico e scarico automatizzati e zone di raffreddamento controllato al fine di ridurre al minimo il tempo ciclo. Un esempio rilevante per macchine automatizzate è l'impianto prodotto da FUJI ELECTRONIC INDUSTRIAL CO., LTD che sostituisce la normale camera a vuoto con un sistema a tunne a 5 camere. Interessante per massimizzare la produttività risulta la possibilità di assemblare in serie o in parallelo diversi stampi come mostrato da Guillon et al<sup>[1]</sup>.

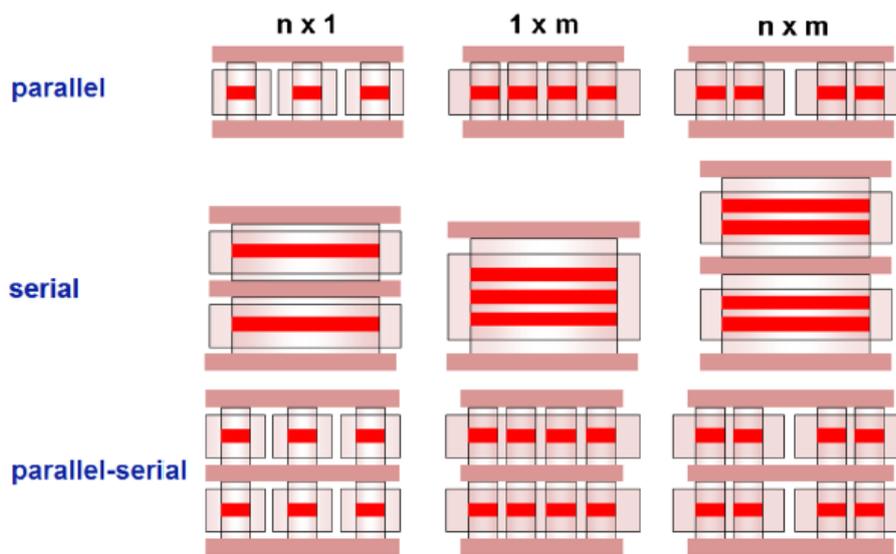


Figura 1.2: esempi di possibili disposizioni di stampi nell'SPS<sup>[1]</sup>

Considerando attuali produttori di macchinari SPS, in base al modello selezionato si possono ottenere prestazioni diverse. Un esempio rilevante risulta la serie DCS prodotta da THERMAL TECHNOLOGY LLC. I valori di riferimento per i parametri di funzionamento del modello dal maggior tonnellaggio della linea sono:

- 2500°C come temperatura massima di processo
- fino a 50000 A di corrente media in input
- pressioni di camera che arrivano fino all'alto vuoto se si adottano pompe specifiche (diffusionali, turbopompe o criopompe)
- forze fino a 2000 kN
- diametri del finito fino a 300 mm

## 1.2 Principio di funzionamento dell'SPS

L'SPS è un processo produttivo che parte da polveri che vengono densificate per ottenere un pezzo finito il più possibile vicino alla densità teorica del materiale di interesse. Il processo si basa sulla pressatura uniassiale delle polveri di partenza poste tra due punzoni che scorrono all'interno di uno stampo con una cavità che per lo più presenta simmetria assiale. Da notare come sia possibile ottenere geometrie complesse modificando i punzoni in modo e stampi in modo opportuno. A riguardo risulta rilevante la FUJI ELECTRONIC INDUSTRIAL CO., LTD. che produce tooling per campioni quadrati. Stampo e punzoni sono realizzati in materiali conduttivi e resistenti alle alte temperature: la scelta più comune ricade sulla grafite ma per applicazioni a temperature più contenute è possibile utilizzare anche acciaio o leghe particolari a base di molibdeno<sup>[1]</sup>. Oltre i punzoni sono posizionati spessori anch'essi in grafite al fine di

proteggere parti sensibili della macchina (quali gli elettrodi) da temperature eccessivamente elevate.

Per fornire energia alle polveri e mettere in atto la sinterizzazione alle estremità degli spessori sono collocati elettrodi (realizzati per lo più in leghe INCONEL). Questi elettrodi vengono alimentati da un generatore in DC e inviano correnti pulsate con forme d'onda impostabili in base alle necessità di processo. Per evitare il surriscaldamento di quest'area, negli elettrodi è inserito un circuito di raffreddamento alimentato ad acqua. Al fine di ottimizzare il contatto elettrico tra le varie sezioni che compongono la colonna dell'SPS vengono inseriti fogli di carta di grafite spessi circa 0,23 mm.

L'intera colonna è collocata in una camera sotto vuoto con pressione dell'ordine della decina di Pa anche se sono documentati casi in cui si arriva pressioni inferiori<sup>[2][3]</sup>. In base alle necessità è possibile utilizzare anche atmosfere inerti come argon o azoto.

La temperatura può essere monitorata con diverse strumentazioni. Comunemente viene utilizzato un pirometro puntato su una cavità cilindrica profonda qualche millimetro ricavata sulla superficie dello stampo (le dimensioni variano da produttore a produttore). Questa modalità di misurazione risulta ottimale per quanto riguarda la praticità di utilizzo e le temperature massime processabili in quanto il pirometro misura la temperatura attraverso una finestra sul fianco della camera a vuoto tuttavia un limite di questa scelta è la temperatura minima misurabile (spesso dell'ordine delle centinaia di gradi celsius in base allo specifico strumento). In alternativa è possibile utilizzare termocoppie introdotte nella camera attraverso appositi fori. Questa scelta permette una misura locale molto accurata delle temperature di processo tuttavia pone un limite sulla temperatura massima in relazione alla tipologia di termocoppia in uso. Un'ultima alternativa meno comune consiste nell'utilizzo di un pirometro posizionato sopra la camera di processo. Questa modalità di misura richiede un tooling appositamente predisposto in quanto l'intera parte superiore della colonna deve presentare fori passanti mentre il punzone superiore ne deve presentare uno cieco sulla cui superficie interna viene puntato il pirometro. Questo setup dà la possibilità di effettuare la misura in un punto estremamente vicino a quella che è la situazione del campione durante il processo riducendo l'errore dovuto al misurare su superfici poste a centimetri dal campione.

Per migliorare l'efficienza termica del macchinario possono essere localmente aggiunti attorno al tooling feltri appositi in grafite atti a ridurre sensibilmente le perdite dovute ad irraggiamento (effetto che risulta particolarmente energetico ad alte temperature). Di seguito è proposta una configurazione schematica a fine riassuntivo.

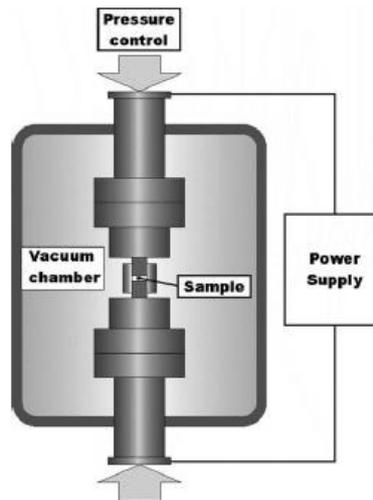


Figura 1.3: rappresentazione schematica SPS<sup>[4]</sup>

### 1.3 Parametri di processo

Il sistema SPS consente una grande versatilità di applicazioni in virtù dei molti parametri di processo modificabili in base a esigenze specifiche. Con un accurato controllo di questi parametri è possibile alterare significativamente le proprietà chimico fisiche del prodotto finito. Di seguito sono elencati i parametri su cui agire per ottimizzare il processo:

- Pressione
- Atmosfera
- Intensità di corrente
- Forma d'onda della corrente
- Heating rate
- Temperatura massima durante il ciclo

#### 1.3.1 Effetto della pressione

Considerando pressione applicata, in generale si riscontra un gran varietà di casistiche possibili in quanto si riscontrano in letteratura esperimenti in bassa pressione (dell'ordine di qualche MPa) necessaria per assicurare il corretto contatto elettrico nella colonna fino a casi in cui l'intero sistema dell'SPS è stato ridisegnato per ottenere pressioni fino a 6 GPa<sup>[5]</sup>. L'utilizzo di pressioni elevate è associato ad un miglioramento delle proprietà meccaniche del finito in quanto l'aumento del carico ha effetto positivo sulla densità. Conseguentemente questa scelta spesso dà la possibilità di attuare processi low temperature riuscendo ad ottenere densità equivalenti ai casi in temperatura elevata. Sotto questo punto di vista risulta rilevante il setup sperimentale utilizzato da Grasso S. et al <sup>[6]</sup> in cui, mediante la modifica della tradizionale colonna SPS realizzando tooling progettato ad hoc composto da un doppio stampo ed un sistema di punzoni aggiuntivo in SiC, si sono raggiunte pressioni di 300 MPa. Con questo espediente è stato possibile realizzare WC vicino a densità teorica alla temperatura di 1400 °C in 10 minuti partendo da polveri di dimensione nanometrica. Questo risultato è particolarmente rilevante in quanto per realizzare carburo di tungsteno con densità paragonabile utilizzando pressioni dell'ordine delle decine di MPa le temperature di processo necessarie risultano superiori ai 1900°C.

### 1.3.2 Effetto dell'atmosfera di processo

Passando a considerare le atmosfere utilizzate con l'SPS vediamo come la più comunemente adottata sia il vuoto. In generale si tratta di pressioni dell'ordine della decina di Pa fino a scendere a qualche Pa in base al macchinario in esame. Questo risulta necessario per prevenire l'ossidazione del tooling in grafite che in temperatura degraderebbe in presenza di ossigeno. In alternativa è possibile attuare processi in atmosfera controllata utilizzando gas inerti quali azoto ed argon a pressioni dell'ordine del bar<sup>[1]</sup>. Di particolare interesse risulta l'azoto in quanto è stato riscontrato da Moshtaghioun et al<sup>[7]</sup> abbia un effetto positivo sulla cinetica sinterizzazione di polveri nanometriche di TiN mentre utilizzando polveri di Ti e V nanometriche risulta possibile far precipitare nitruri di titanio come dimostrato da Borkar et al<sup>[8]</sup> positivi per le proprietà meccaniche del finito.

### 1.3.3 Effetto della corrente e della forma d'onda

I macchinari per SPS solo alimentati con generatori che producono correnti elettriche continue che successivamente vengono convertite in pulsate ed inviate al campione attraverso il tooling conduttivo. Comunemente vengono prodotti impulsi dell'ampiezza di 3ms ma in alcune macchine è possibile realizzarne di più stretti (fino ad 1ms<sup>[6]</sup>). L'utilizzo di una corrente porta un notevole miglioramento in termini di velocità di sinterizzazione rispetto a processare polveri con un apporto termico tradizionale in quanto nel caso di polveri conduttive il passaggio di corrente attiva meccanismi di sinterizzazione addizionali riducendo al netto l'energia di attivazione del processo nei suoi stadi iniziali come mostra Demirskyi et al.<sup>[8]</sup>. Nel grafico seguente viene mostrato come, durante la fase iniziale della formazione dei colli a pari temperatura di processo, il passaggio di corrente nel campione di WC durante SPS porti alla formazione di colli a tempi significativamente più brevi rispetto al processo convenzionale (nel grafico indicato con CS) a pari temperatura.

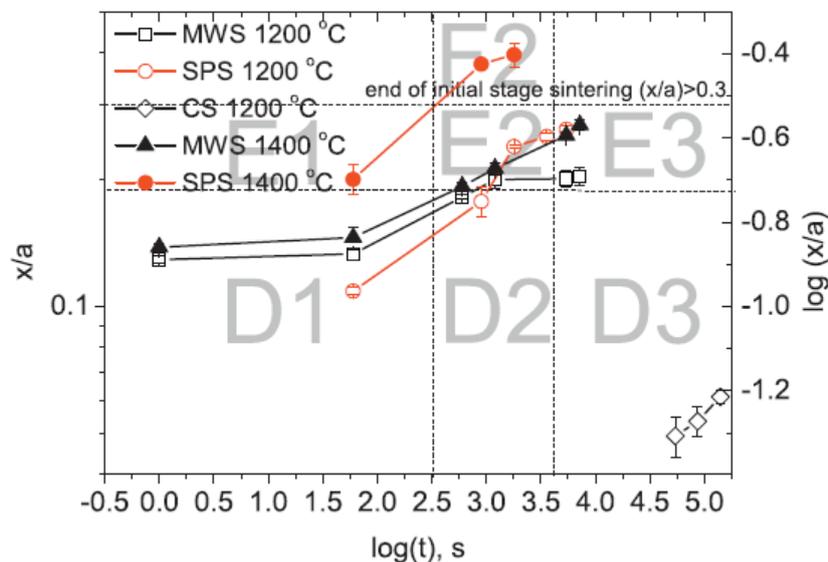


Figura 1.4: dimensione dei colli in relazione al tempo di holding nella fase iniziale della sinterizzazione mediante SPS, microwave sintering (MWS) e conventional sintering<sup>[8]</sup>.

Nel grafico con  $x$  è indicato il raggio dei colli osservati mediante SEM mentre con  $a$  il raggio iniziale delle particelle di carburo di tungsteno. Come si può vedere dal grafico anche per tempi di mantenimento di qualche minuto l'SPS presenta una formazione di colli se pur minima mentre mediante sinterizzazione tradizionale risultato confrontabile si ottiene per tempi significativamente più lunghi (oltre le 15 ore) a pari temperatura. Questa differenza sostanziale

nella scala dei tempi porta a concludere che il passaggio di correnti attivi meccanismi di densificazione aggiuntivi rispetto ai processi tradizionali. I meccanismi più accreditati in questa direzione sono:

- Power-law creep
- Elettromigrazione
- Diffusione volumica

Considerando invece la forma d'onda della corrente applicata, l'impostazione di questo parametro avviene inserendo il numero di impulsi corrispondenti all'on time e all'off time componendo così il ciclo on/off che il macchinario ripeterà per tutta la durata del processo. Analizzando varie fonti in letteratura, alla modifica di questi due parametri vengono attribuiti molteplici effetti talvolta fonte di disaccordo tra autori. Alcuni ricercatori tendono ad attribuire alla distribuzione dei tempi on/off un effetto diretto sulla formazione di plasma nei gap tra particelle che porterebbe a fenomeni iniziali di bridging. In questa direzione verte il lavoro di Suarez et al.<sup>[8]</sup> dove specificano effetti dei tempi on e off.

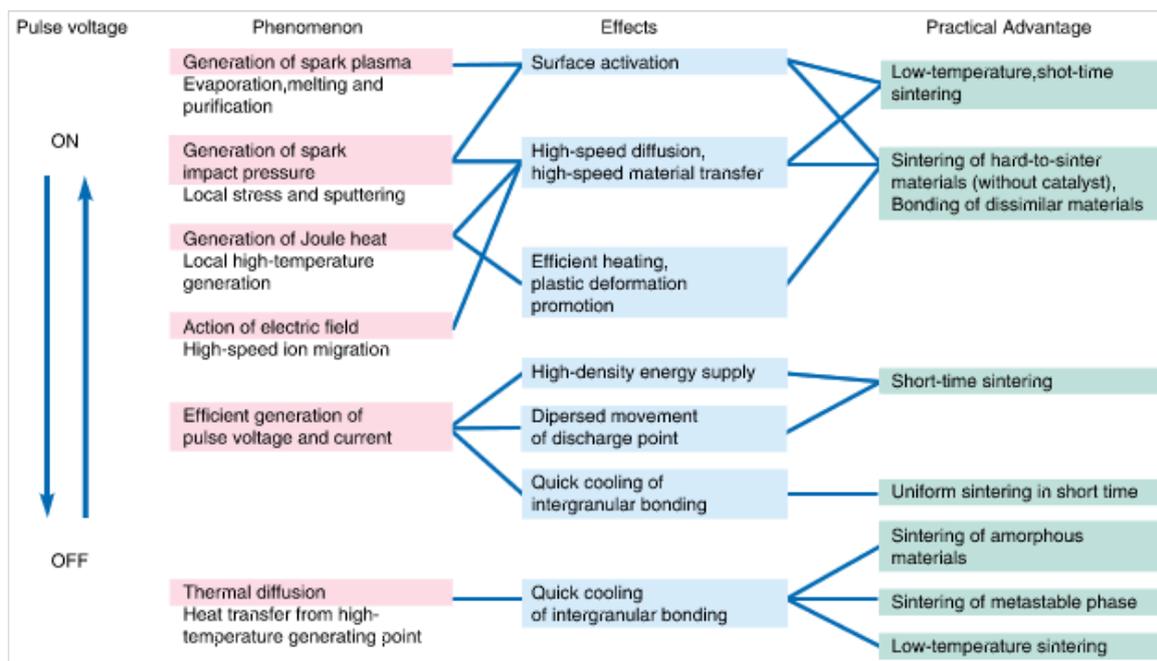


Figura 1.5: effetto dei tempi di on e off sull'SPS<sup>[9]</sup>

Come si vede dal grafico gli autori attribuiscono la formazione di plasma tra particelle alla funzionalizzazione del profilo di corrente. In generale la scelta del profilo di corrente può portare a effetti di attivazione sulla superficie delle particelle positivi nell'ottica di massimizzare la densità finale del campione. In particolare questi effetti superficiali facilitano la sinterizzazione nel caso di particelle conduttive portate ad alta temperatura in quanto dissolvono eventuali ossidi presenti sulle polveri di partenza. Questo effetto di dissoluzione di ossidi superficiali (ipoteticamente attribuito ad un eventuale plasma) viene ben documentato nel lavoro sperimentale di Tang et al<sup>[10]</sup> i quali, facendo test su particelle di WC ossidate e non e processate mediante SPS utilizzando vari profili di corrente, hanno evidenziato una differenza di diversi punti percentuali nella densità relativa di due campioni entrambi realizzati con WC ossidato. Questa differenza è stata imputata al fatto che un campione sia stato ottenuto processando polveri in corrente continua mentre il secondo dei mediante un profilo di corrente composto da un impulso di corrente di 8 ms seguito da una pausa di 2 ms. il campione processato in DC mostra una densità relativa di 95,1% mentre quello realizzato mediante un

profilo di on/off arriva a 99,5%. Questa evidenza sperimentale mostra inequivocabilmente come l'uso di correnti pulsate abbia un effetto di rimozione di eventuali ossidi superficiali e questo ha effetto positivo sulle cinetiche di processo.

### 1.3.4 Effetto della velocità di riscaldamento e della temperatura massima di processo

Gli effetti dell'heat rate e della temperatura di processo risultano molto rilevanti sulle proprietà meccaniche e non dei campioni prodotti tramite SPS. I parametri in discussione vengono controllati in modo ottimale settando l'SPS in temperature control. L'adozione del controllo di temperatura permette di creare un programma a stadi multipli di riscaldamento ed holding in modo che il macchinario applichi una corrente che causi un riscaldamento conforme a quello richiesto. Questo permette un controllo ottimale della temperatura misurata localmente su specifiche zone dell'SPS. Comunemente il punto più sfruttato per la misura della temperatura è un incavo ricavato sulla superficie dello stampo in grafite ma in alcune configurazioni sviluppate ad hoc si sono adottate soluzioni differenti come precedentemente descritto. Un esempio particolarmente rilevante in questo senso è la misura della temperatura mediante un foro nel tooling SPS disposto assialmente. Ciò dà la possibilità, mediante un pirometro IR, di rilevare la temperatura interna del pistone superiore inquadrando la faccia ricavata col foro creato in precedenza. Questa scelta porta il vantaggio intrinseco di descrivere una temperatura molto vicina a quella effettiva delle polveri processate in quanto la superficie di misura dista solo pochi millimetri dal campione. Una configurazione di del tipo appena descritto è usata da Tang et al<sup>[10]</sup> ma è comune trovarla quantomeno predisposta in molti macchinari SPS.

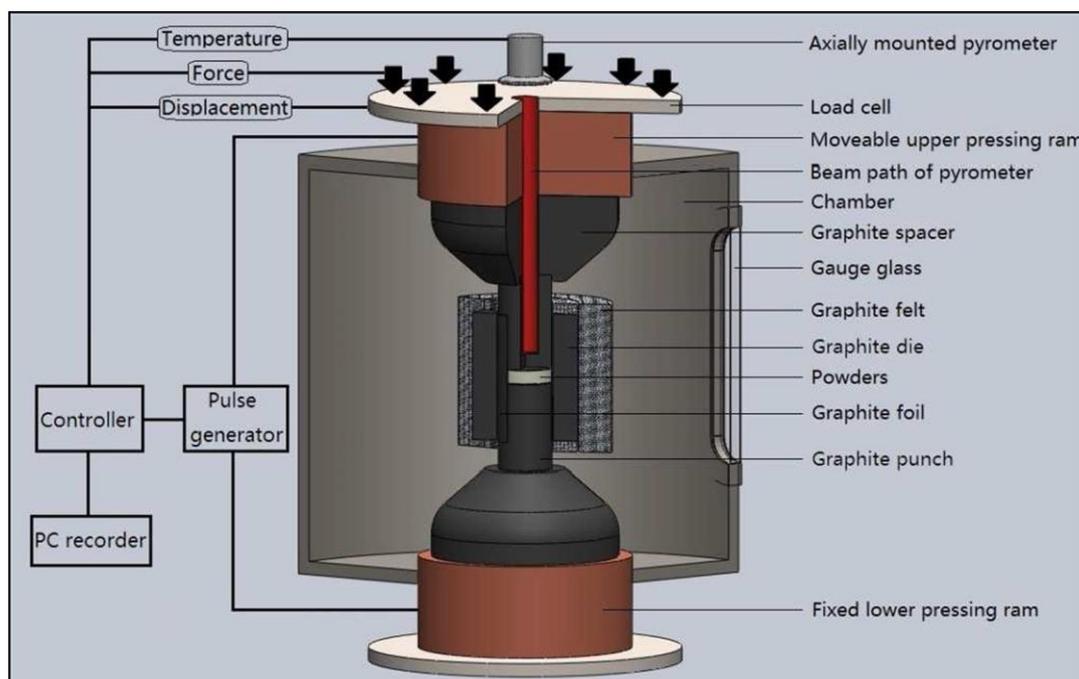


Figura 1.6: illustrazione schematica della configurazione SPS utilizzata da Tang et al<sup>[10]</sup>.

Il controllo accurato di questi parametri porta notevoli benefici quando l'obiettivo è ottenere specifiche proprietà fisiche o chimiche nei campioni. Un esempio molto rilevante è la produzione di allumina trasparente. In letteratura sono presenti molti articoli e studi che mirano ad ottimizzare questa proprietà ed è generalmente accettato che il parametro da controllare accuratamente sia l'heat rate applicato dalla macchina. Molto accurato è lo studio condotto da Kim et al<sup>[11]</sup> in cui si dimostra come, per ottenere allumina con una trasmittanza del 47% ad una

lunghezza d'onda di 640 nm, risulta necessario utilizzare heat rate molto bassi (8 °C/min) in quanto con riscaldamenti più rapidi si ha un crollo di questa proprietà (fino allo 0,2% con 100°C/min). Il fenomeno in questione è imputato alla differenza di porosità submicrometrica riscontrata nei due casi (0,59% utilizzando 100°C/min e 0,02% con 8°C/min). Di seguito è riportata una figura in cui vengono mostrati i campioni prodotti con i due setup sperimentali.

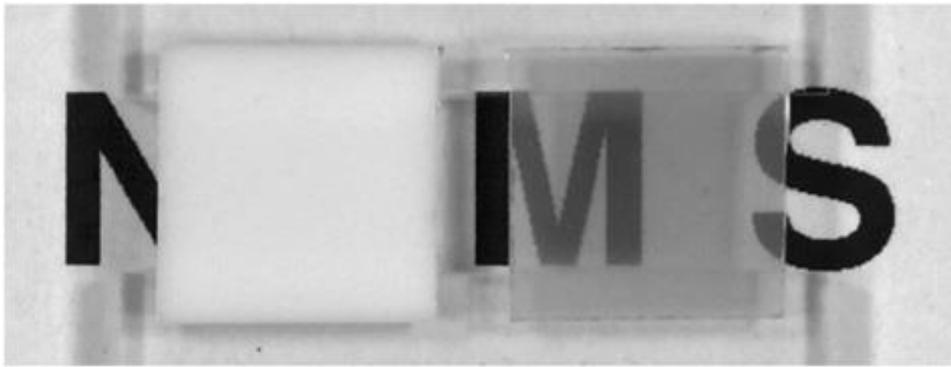


Figura 1.7: campioni prodotti usando heat rate di 100°C/min (sinistra) e 8°C/min (destra)<sup>[11]</sup>.

Nella seguente figura sono riportate le micrografie dei campioni sopraccitati.

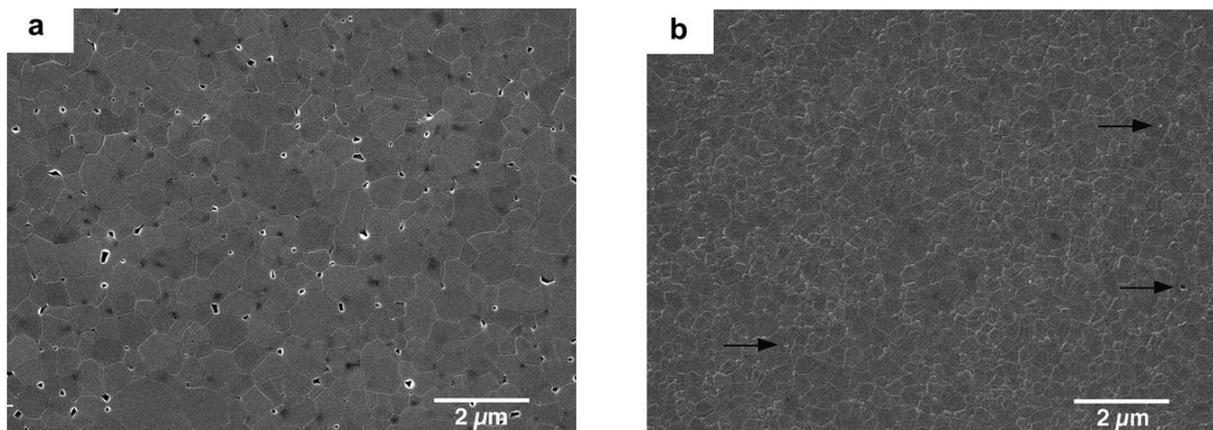


Figura 1.8: immagini dei campioni in allumina realizzati mediante heat rate di 100°C/min (a) e 8°C/min (b)<sup>[11]</sup>.

La ricerca svolta mette in evidenza quindi come l'heat rate influenzi dimensione di grano e porosità nel componente finito: in particolare, nel caso dell'allumina, un riscaldamento lento risulta propedeutico in verso queste l'ottimizzazione di queste due grandezze nell'ottica di ottimizzare la trasparenza dei campioni.

Considerando invece la temperatura massima di processo, il l'effetto risulta complesso in quanto può influenzare:

- composizione,
- dimensione di grano
- eventuali trasformazioni di fase.

Utilizzare elevate temperature di processo ha un effetto positivo sulle cinetiche di sinterizzazione offrendo un consolidamento più rapido delle polveri e di conseguenza una riduzione del tempo ciclo a pari porosità residua. Tuttavia questa scelta può avere effetti

secondari quale appunto una transizione di fase o una decomposizione termica di determinati composti. Da questo punto di vista in carburo di tungsteno risulta sensibile poiché in determinate condizioni è possibile osservare la parziale decomposizione termica di questo materiale. Questo fenomeno è stato documentato da Rajaei et al<sup>[12]</sup> i quali, nel loro lavoro sperimentale atto ad investigare le proprietà meccaniche di un composito mullite + 10%<sub>wt</sub> WC. I risultati raggiunti mostrano la comparsa della fase W<sub>2</sub>C all'interno di campioni consolidati alla temperatura di 1450°C e la sua assenza in quelli processati a temperatura inferiore come mostrato dal seguente spettro XRD.

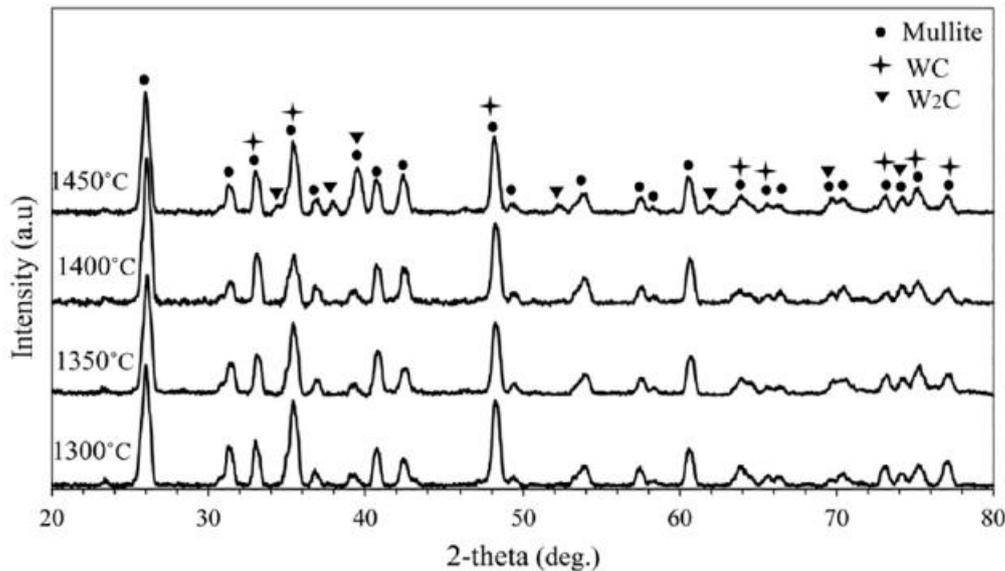


Figura 1.9: spettri XRD del compositi mullite + 10%<sub>wt</sub> WC consolidati a varie temperature<sup>[12]</sup>.

Questa decomposizione termica ha un effetto diretto sulle proprietà meccaniche misurate dei campioni finiti che mostrano un generale peggioramento in seguito alla comparsa della fase W<sub>2</sub>C. In particolare questo si riflette negativamente su durezza, resistenza a meccanica e tenacità a frattura come mostrato dal seguente grafico<sup>[11]</sup>.

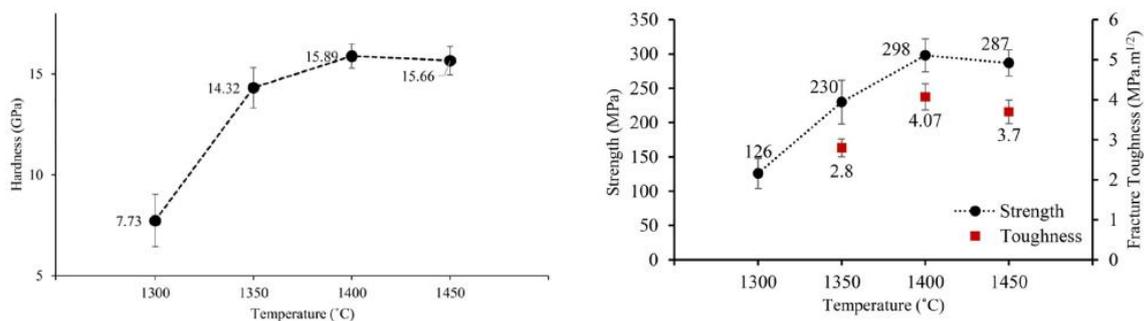


Figura 1.10: durezza, resistenza meccanica e tenacità a frattura dei compositi mullite + 10%<sub>wt</sub> WC consolidati a varie temperature<sup>[12]</sup>.

#### 1.4 Meccanismi di riscaldamento e contatti

L'apporto di energia alle polveri da sinterizzare mediante SPS è attuato mediante il passaggio di corrente nella colonna posta tra i due elettrodi della macchina. Questo metodo di riscaldamento ha la particolarità di dipendere dalle proprietà fisiche delle polveri caricate nello stampo in quanto da esse dipende la distribuzione della corrente durante il processo.

Nel caso di polveri di natura isolante dal punto di vista elettrico, come per esempio buona parte di quelle di natura ceramica, la corrente tenderà ad attraversare l'interfaccia tra punzoni e stampo creando in questo modo un riscaldamento indiretto. In questo regime non si genera calore nelle polveri ma prevalentemente nel tooling in grafite e alle interfacce ed in seguito il gradiente termico così generato va a creare un flusso in direzione del campione.

Considerando invece polveri conduttive quali rame o carburo di tungsteno, il riscaldamento avviene sia in maniera indiretta che diretta in una proporzione che varia in base alle proprietà elettriche del materiale caricato e da come queste ultime evolvono in relazione a densità e temperatura. Per riscaldamento diretto si intende il caso in cui la corrente generata dalla macchina attraversa polveri conduttive generando calore per effetto Joule. Questo regime è stato ampiamente discusso in letteratura in quanto risulta difficile discuterne con certezza il funzionamento in relazione alla natura casuale dei contatti interparticellari e alla loro disposizione nello spazio. Entrambi questi elementi risultano centrali nella formulazione del problema. Munir et al<sup>[4]</sup> mostrano in modo molto chiaro la differenza di densità di corrente in campioni conduttivi ed isolanti a pari voltaggio. Nel caso di polveri conduttive la scelta ricade su rame mentre per quelle non conduttive è stata scelta l'allumina.

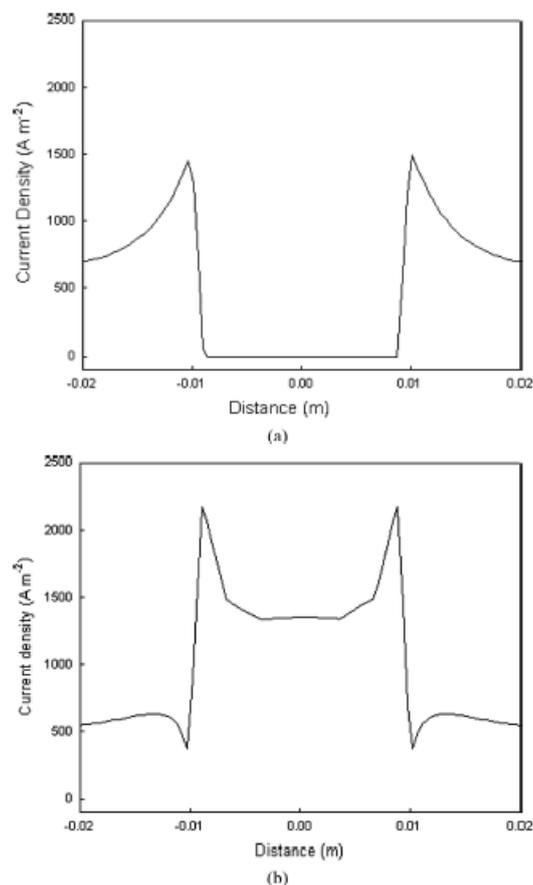


Figura 1.11: densità di corrente con polveri di allumina (a) e di rame (b)<sup>[4]</sup>.

Come si può vedere in figura nel caso di polveri isolanti la densità di corrente risulta nulla nel campione e di conseguenza il calore risulta generato nel tooling di grafite mentre nel caso delle particelle di rame vi è densità di corrente non nulla sia nello stampo che nel campione e dunque effetto Joule in entrambe le zone.

I contatti tra particelle risultano complessi in quanto la loro situazione iniziale risulta dipendente dalla forma delle polveri di partenza ma anche dalla pressione applicata nel caso di materiali

facilmente deformabili. Inoltre questo fattore ha una forte dipendenza dall'evoluzione termica del campione in quanto al progredire della sinterizzazione il contatto tra particelle aumenta in termini di estensione perdendo così di efficacia nell'apportare calore. Inoltre, considerando polveri poco deformabili, anche la definizione della situazione iniziale risulta problematica in quanto, assumendo un contatto pressoché puntuale, si ipotizzano picchi di temperatura estremamente elevati. Questi punti estremamente caldi porterebbero a microfusioni e/o vaporizzazione locale del materiale e secondo alcuni autori alla formazione di plasma. In questa direzione è significativo il lavoro di Song et al<sup>[13]</sup> su polveri di rame sferiche. Discutendo il contatto interparticellare, propongono un drastico gradiente termico all'interfaccia dovuto appunto al picco di resistenza associato alla ridotta estensione dell'area di contatto.

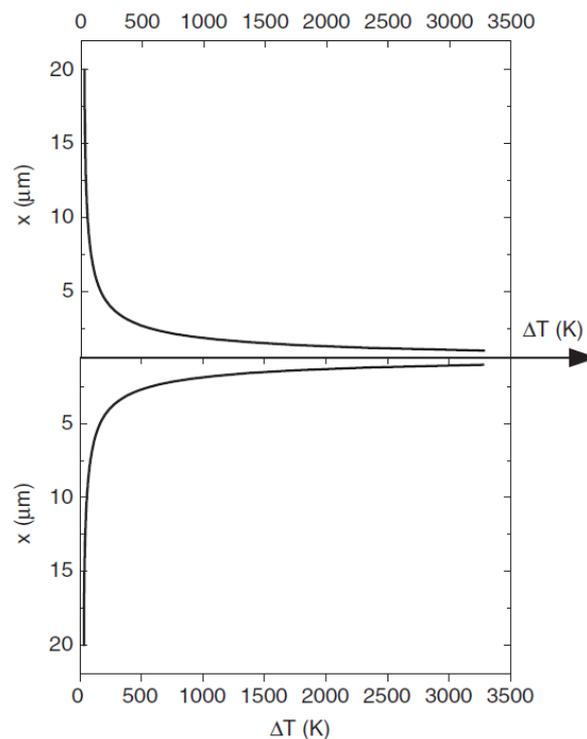


Figura 1.12: profilo di temperatura al contatto tra due particelle<sup>[13]</sup>.

Inoltre, considerando forniture di polveri reali, bisogna tenere conto della naturale dispersione granulometrica conseguente al processo produttivo che per quanto stretta possa essere risulta comunque influente nei riguardi del contatto interparticellare in scala micrometrica. Questo elemento risulta determinante per le aree di contatto iniziali e la loro evoluzione durante la sinterizzazione. Per quantificare quindi la resistenza di contatto tra le particelle e conseguentemente la direzione che la corrente prende attraversando le polveri è necessario fare un bilancio tra la variazione di resistività del materiale dovuta alla temperatura e quella dell'estensione delle aree di contatto che evolve con la crescita di colli. Descrizione approfondita di questa tematica è offerta da Song et al<sup>[13]</sup> i quali propongono un modello dinamico denominato come "Self - Adjusting Mechanism of Neck Growth" basandosi su dati sperimentali ottenuti processando polveri di rame. Il modello descrive il contatto tra polveri di rame con granulometria dispersa partendo da tre particelle di dimensione diversa. Si assume che in un primo momento (fig 12 a) sia favorito il contatto tra le due particelle più grandi in quanto a pari resistività (assunta come funzione della sola temperatura) una maggiore area di contatto porta a minor resistenza e quindi favorisce il passaggio di corrente. Questo porta a due

effetti: l'espansione dell'area di contatto dovuta alla crescita del collo e il riscaldamento della zona di contatto che porta all'abbassamento locale della resistività del materiale (fig 12 b). La crescita del collo progredisce fintanto che l'effetto di aumento dell'area di contatto risulta predominante su quello di abbassamento della resistività. Nel momento in cui il secondo effetto diviene il più rilevante il contatto perde di priorità e si attiva un secondo contatto con la seconda particella più piccola e per questo inizialmente sfavorita (fig 12 c). La seguente figura da una rappresentazione grafica del modello formulato da Song et al<sup>[13]</sup>.

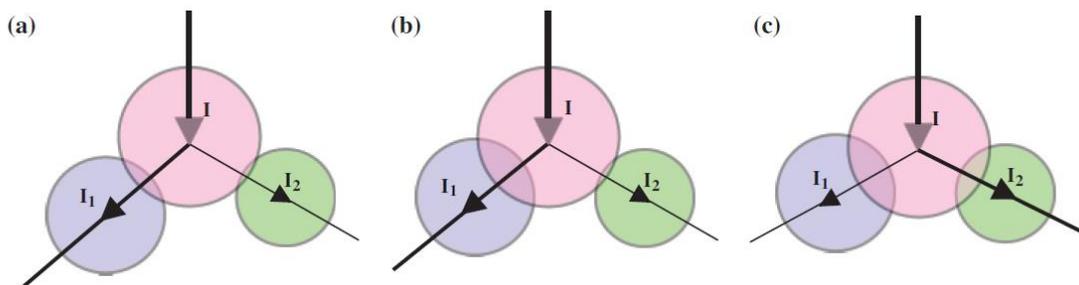


Figura 1.13: rappresentazione grafica del modello "Self-Adjusting Mechanism of Neck Growth" di Song et al<sup>[13]</sup>.

Questo meccanismo di crescita porta ad un ribilanciamento dinamico delle correnti ed una conseguente crescita omogenea dei colli.

### 1.5 Meccanismi di densificazione

L'SPS è un processo in cui la densificazione è attuata mediante diversi meccanismi che, agendo sinergicamente portano a tempi ciclo molto rapidi rispetto a tecnologie convenzionali. In letteratura sono presenti opinioni varie su quali fenomeni risultino prioritari al fine di ottenere un compatto. I meccanismi più accreditati oltre ai tradizionali fenomeni diffusivi sono:

- microfusione superficiale localizzata
- vaporizzazione locale e solidificazione
- creep assistito da corrente
- elettromigrazione

Il passaggio di corrente in zone di contatto interparticellari dall'estensione ridotta porta alla formazione di punti caldi che possono essere soggetti a microfusioni già nei primi momenti del processo. Questo fenomeno risulta molto accentuato nel caso di polveri relativamente bassofondenti e dalla granulometria contenuta come per esempio quelle di rame utilizzate da Zhang et al<sup>[14]</sup>. Nel loro studio vengono presentate immagini acquisite al SEM di microstrutture originate da microfusioni locali e peculiari formazioni di colli in campioni consolidati tramite SPS.

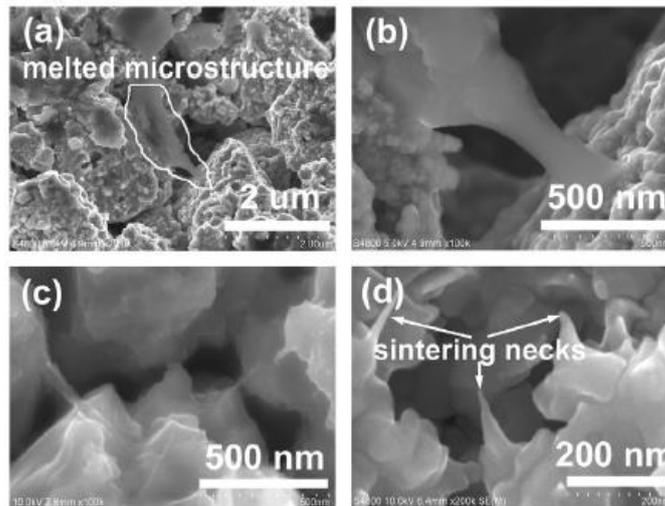


Figura 1.14: microstruttura da fusione localizzata osservata in campioni di rame da Zhang et al<sup>[14]</sup>.

Considerando invece il fenomeno di vaporizzazione e ricondensazione, questo viene solitamente associato alla formazione di plasma tra particelle durante il processo. Secondo questa teoria all'interfaccia tra due particelle può verificarsi una scarica che porta a vaporizzazione locale. In seguito il materiale tornando allo stato solido crea una un collo tra le particelle coinvolte favorendo la densificazione. Questo fenomeno è ben illustrato da Suárez et al<sup>[15]</sup>.

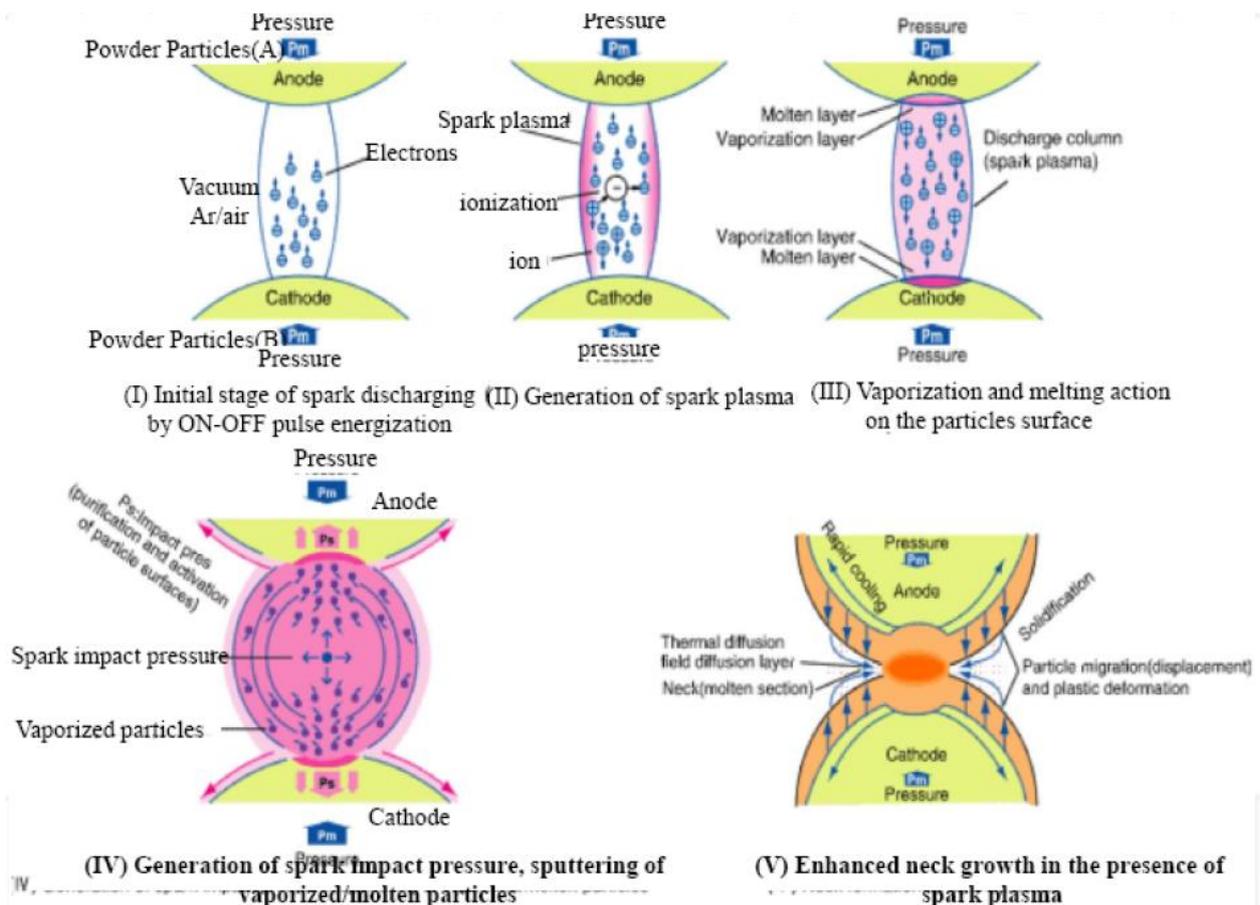


Figura 1.15: meccanismo di vaporizzazione e solidificazione a seguito di formazione di plasma<sup>[15]</sup>.

La formazione di plasma risulta anche propedeutica alla rimozione di ossidi superficiali dalle particelle da processare che, per la loro natura isolante, porterebbero ad un ridotto passaggio di corrente tra particelle. Solitamente la formazione di plasma viene associata all'apporto di correnti pulsate<sup>[9]</sup> ed alcuni autori danno come certo questo fenomeno presentando risultati sperimentali ed effetti su microstrutture<sup>[14]</sup>.

Passando invece ai fenomeni di creep, è generalmente accettato che questi ultimi abbiano un ruolo molto rilevante nel consolidamento tramite SPS. La combinazione di temperature elevate e pressioni che, per la natura micrometrica delle aree di contatto interparticellari, porta ad assumere che si instauri rapidamente un regime di power law creep che causa locali deformazioni plastiche propedeutiche per il consolidamento di polveri. Considerando il modello realizzato da Olevsky et al<sup>[16]</sup> la deformazione plastica derivante da power law creep risulta il meccanismo predominante di sinterizzazione nei momenti iniziali del processo in quanto la sua efficacia risulta massima nel caso di elevate porosità (oltre il 30%) ed in quello di elevate dimensioni di grano. Scendendo a porosità più contenute, questo fenomeno entra in competizione con altri meccanismi di densificazione attivati dalla tensione superficiale e dall'elettromigrazione.

Influente per quanto riguarda il creep delle polveri durante SPS risulta anche il passaggio di corrente attraverso il campione. La conduzione elettrica porta ad una più facile attivazione di questi fenomeni di deformazione a pari temperatura come dimostrato da Ratzker et al<sup>[17]</sup>. Nel loro lavoro hanno analizzato il comportamento di cilindri di rame inseriti in un macchinario SPS. La temperatura del campione è stata monitorata con una termocoppia posta sul lato del cilindro attraverso un foro passante praticato nello stampo quando presente. Per il lavoro sperimentale sono state adottate due configurazioni: una in cui il cilindro risulta isolato elettricamente mediante l'inserimento di fogli di allumina mentre nella seconda il passaggio di corrente è consentito. Di seguito sono riportate per chiarezza rappresentazioni schematiche dei due apparati.

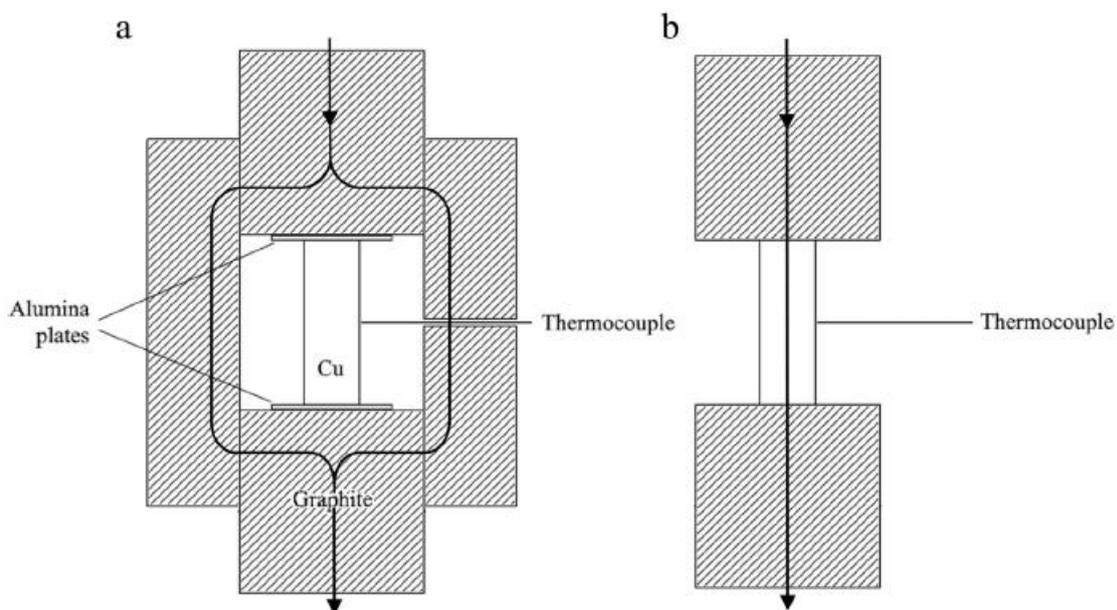


Figura 1.16: configurazioni sperimentali adottate da Ratzker et al<sup>[17]</sup>.

Monitorando lo spostamento registrato è stato possibile valutare la deformazione dei cilindri a diverse temperature per entrambe le configurazioni. Dai dati è emerso che il caso in cui

attraverso in cilindro di rame passa corrente il regime di creep è notevolmente più severo e al crescere della temperatura sperimentale il divario tra i due casi aumenta sensibilmente. Parte dei risultati sperimentali sono mostrati nel seguente grafico rappresentativo delle temperature da 400 a 550 °C.

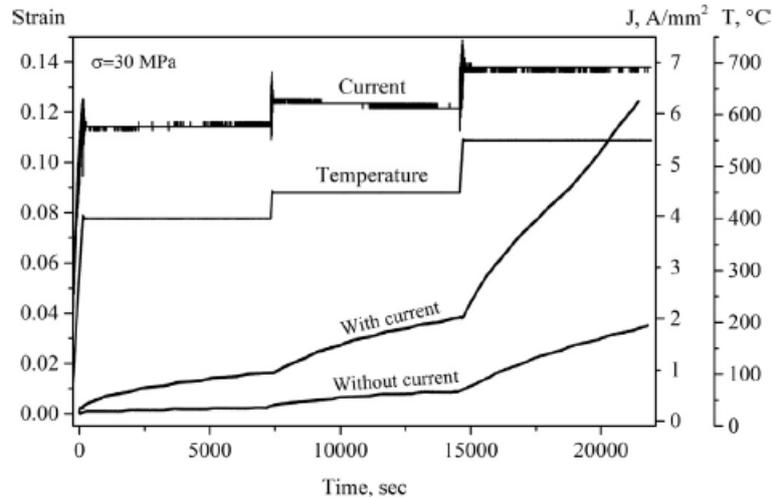


Figura 1.17: creep registrato da Ratzker et al<sup>[17]</sup> durante test condotti tra 400 e 550°C.

Infine un ulteriore fenomeno che coadiuva la densificazione di polveri conduttive è l'elettromigrazione. Questo meccanismo è strettamente legato al passaggio di corrente attraverso il campione e porta a velocizzare le normali cinetiche di diffusione termica. Per elettromigrazione si intende il fenomeno per cui all'interno di un materiale conduttivo si instaura una diffusione atomica in relazione ad un flusso di elettroni causato da un campo elettrico applicato. Questo meccanismo diffusivo è solitamente motivo di danneggiamento al lungo termine in microelettronica<sup>[18]</sup>. Considerando le elevate densità di corrente che si possono manifestare nelle zone di contatto interparticellari, alcuni autori sostengono che il peso dell'elettromigrazione durante il consolidamento di polveri conduttive mediante SPS non sia trascurabile. Evidenza sperimentale di questo fenomeno è proposta da Bertolino et al<sup>[19]</sup> studiando la formazione di composti intermetallici alle interfacce in un multistrato composto da lamine di alluminio ed oro alternate. I campioni così composti sono stati sottoposti a trattamenti di 4 ore a 723 K con e senza il passaggio di corrente. Analizzando i risultati dei test i campioni attraversati da corrente mostrano un notevole inspessimento dello strato intermetallico prodotto (come mostrato dalle seguenti immagini<sup>[19]</sup>).

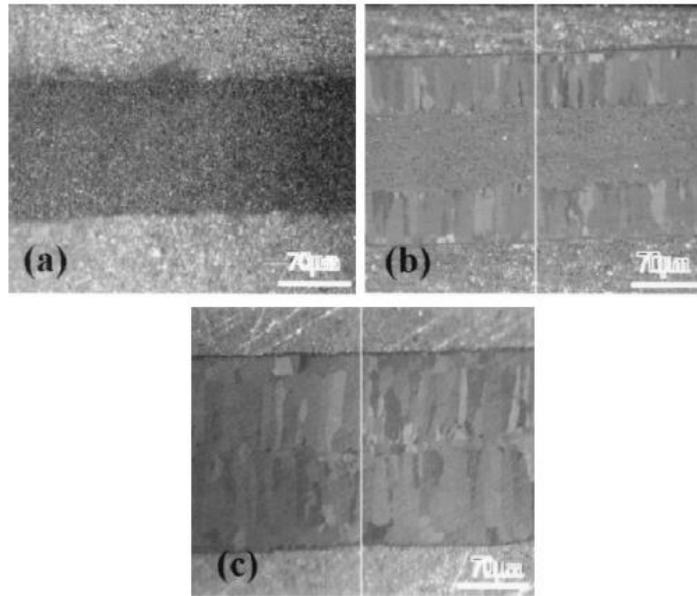


Figura 1.18: campioni prodotti mantenendo per 4 ore multilayers di Al e Au a 723 K. Il campione è stato prodotto senza l'ausilio di corrente mente al b ed al c durante il mantenimento in temperatura è applicata una densità di corrente rispettivamente di  $0,509 \times 10^7 \text{ A/m}^2$  e  $1,019 \times 10^7 \text{ A/m}^2$ .

Su questa base Munir et al<sup>[4]</sup> sostengono che la corrente nell'SPS giochi un ruolo chiave nel favorire fenomeni di trasporto di massa appunto attraverso l'elettromigrazione. D'altro canto altri gruppi di ricerca negano che nell'SPS l'elettromigrazione contribuisca in questa direzione<sup>[20]</sup>.

### 1.6 SPS di carburo di tungsteno: stato dell'arte

Il carburo di tungsteno è industrialmente un materiale molto interessante per proprietà fisiche che lo rendono ideale in molti campi, specie in applicazioni che richiedono elevata durezza. In questa direzione è comunemente utilizzato in inserti di utensili da taglio sotto forma fase dura in compositi quali il widia. Questa scelta è fatta in parte per la relativa semplicità di produzione di questi materiali rispetto ad un componente completamente in carburo. Interessante dal punto di ricerca risulta quindi cercare di ottimizzare un processo produttivo che dia la possibilità di ottenere componenti massivi in puro WC con costi e tempi contenuti. L'ostacolo principale al consolidamento di questo materiale è la sua elevata temperatura di fusione e di conseguenza un processo di sinterizzazione risulta il più adeguato ma in generale anche con questa scelta le tecnologie tradizionali non sono sufficienti a raggiungere temperature adeguate. L'SPS per questo motivo è una tecnologia molto sfruttata per cercare di raggiungere questo obiettivo per le elevate temperature di ciclo raggiungibili in concomitanza con l'applicazione di pressione. Attualmente diversi gruppi di ricerca sono riusciti a portare compatti di WC oltre il 90% di densità relativa con varie procedure sperimentali. In generale un punto comune è l'utilizzo di polveri nanometriche<sup>[6][22]</sup> al fine di massimizzare l'energia superficiale iniziale del campione e facilitare il processo di consolidamento. Queste polveri possono essere di qualità commerciale<sup>[22]</sup> o ulteriormente sottoposte a ball milling<sup>[6]</sup> per ridurre ulteriormente la granulometria.

Huang et al<sup>[22]</sup> hanno ottenuto WC con densità relativa di 99,6% processando polveri nanometriche commerciali per 240s a circa 1500°C applicando fino a 60 MPa. i campioni così ottenuti hanno mostrato elevatissima durezza (2350 Hv) e tenacità a frattura tra 9 e 15 MPa\*m<sup>1/2</sup>. Il dato riguardante la densità relativa va comunque letto tenendo in considerazione la trasformazione di fase che il WC può subire a temperature dell'ordine dei 1350°C che

comporta la formazione di  $W_2C$  caratterizzata da densità superiore (riscontrata dal gruppo di ricerca mediante analisi XRD).

Direzione diversa è stata presa da Grasso et al<sup>[6]</sup> scegliendo di processare nanopolveri macinate con ball milling per 8 ore. In seguito è stato utilizzato un macchinario SPS con un sistema progettato ad hoc per raggiungere elevate pressioni (fino a 500 MPa). Con questi parametri sperimentali è possibile abbassare le temperature di processo fino a 1200-1400°C ottenendo comunque campioni vicini a densità teorica<sup>[6]</sup>. Di seguito sono riportate le proprietà testate sui campioni prodotti. In tabella con WC60 si indicano campioni prodotti a partire dalla polvere che ha subito ball milling mentre con WC120 quelli consolidati dalla polvere non trattata.

Sample details	Relative density	Hardness [HV10]	Fracture toughness [MPa m <sup>1/2</sup> ]	Crystallite size XRD [nm]	W <sub>2</sub> C content [Wt%]	Carbon Content [Wt%]
WC60-1200-20 min	93.1	2129 ± 38	5.9	84	0	5.90
WC60-1300-20 min	97.5	2661 ± 15	6.9	136	2.4	5.93
WC60-1400-10 min	99.3	2721 ± 24	7.2	295	4.5	5.96
WC120-1350-20 min	97.7	2710 ± 18	6.8	175	3.6	6.01

*Figura 1.19: proprietà dei campioni prodotti da Grasso et al<sup>[6]</sup>.*

Nel lavoro sperimentale svolto per questa tesi è stata adottata polvere di WC come materiale di partenza per l'elevato numero di articoli disponibili a riguardo e per continuità con ricerche precedenti.



## *Capitolo 2: Metodologia sperimentale*

In questo capitolo vengono descritte sinteticamente le metodologie sperimentali adottate durante questa tesi.

Il lavoro sperimentale consiste in diversi gruppi di test con obiettivi specifici divisibili in due macro categorie:

- Test senza campione o con allumina
- Test con varie tipologie di polveri di carburo di tungsteno

L'obiettivo della prima categoria di prove è determinare proprietà specifiche della macchina in uso da utilizzare successivamente per creare un modello agli elementi finiti del processo. Per ottenere i dati necessari sono state effettuate un totale di ventidue prove con configurazioni degli elementi dell'SPS studiate ad hoc.

Per quanto riguarda la seconda categoria l'obiettivo consiste nell'osservare i primi stadi del processo di formazione dei colli tra particelle in relazione a diversi parametri di processo e polveri di partenza. Per far questo è stata prodotta una gran varietà di campioni che sono stati poi osservati con quattro diversi microscopi in base a necessità e disponibilità degli specifici strumenti.

### *2.1 Macchinario SPS*

Il lavoro sperimentale necessario per la stesura di questa tesi è stato svolto presso il NIMS (National Institute of Material Science) a Tsukuba (Giappone). L'apparato SPS disponibile presso la sede di Sengen (modello Dr. Sinter 1050) è stato prodotto da Sumitomo Coal Mining. Segue un'immagine del macchinario utilizzato.



*Figura 2.1: SPS Dr. Sinter 1050 prodotta da Sumitomo Coal Mining Co., LTD. in uso presso il NIMS.*

Tutti i test condotti sono stati effettuati in controllo di corrente (ad eccezione di 2 effettuati in controllo di temperatura). Questa scelta è stata fatta per diversi motivi, primo tra questi risulta la possibilità di analizzare gli effetti di specifiche intensità di corrente e forme d'onda sulla formazione di colli tra particelle conduttive. Un secondo motivo rilevante è il fatto che le curve relative a corrente, differenza di potenziale e temperatura misurate dalla macchina risultano molto più regolari e ripetibili e questo costituisce un vantaggio dal punto di vista della modellazione ad elementi finiti del processo. Inoltre la modalità scelta conferisce un maggior controllo sul processo stesso specie nelle sue fasi iniziali in quanto il pirometro in uso ha una temperatura minima rilevabile di 571°C circa e di conseguenza durante le prime decine o centinaia di secondi il controllo di temperatura risulta poco affidabile dipendendo da questa lettura mentre mediante il controllo di corrente questo inconveniente non si presenta. Va comunque detto come il controllo di temperatura abbia il vantaggio intrinseco della semplicità di utilizzo in relazione alla totale programmabilità di processo che offre in quanto è sufficiente impostare la rampa di riscaldamento a step che il macchinario dovrà seguire.

Sempre in relazione alla corrente apportata dalla macchina è rilevante spiegare il controllo sulla forma d'onda e la relativa notazione che verrà adottata nel resto del testo. L'apparato SPS utilizzato permette di controllare questo parametro creando una ricetta per il periodo complessivo che verrà ripetuto per tutta la durata del test. Questo controllo è effettuato definendo in numero di impulsi di corrente da 3 ms e quello di "pause" anch'esse da 3 ms. In questo modo si definisce il periodo complessivo che varierà di durata in base alle impostazioni prescelte ed è indicato dal rapporto tra i due numeri immessi (per esempio con 12:2 si intende un periodo di 12 impulsi di corrente che compongono l'on time e 2 pause che compongono l'off time). Infine i due numeri sono entrambi limitati: il primo tra 1 e 99 mentre il secondo tra 0 e 9).

La temperatura viene misurata mediante un pirometro puntato sulla superficie dello stampo oppure mediante una termocoppia apposita posizionabile a seconda delle esigenze. In questo lavoro sperimentale la termocoppia non è stata tuttavia utilizzata poiché le temperature di processo risultano eccessive per lo strumento a disposizione. Il pirometro utilizzato è stato realizzato da CHINO CORPORATION serie IR-AH ed è caratterizzato da un vasto campo di misurazione (da circa 600°C fino a 3000°C). Il pirometro è puntato sulla zona di misura attraverso un'apposita finestra ricavata su un lato della camera a vuoto. La posizione del punto di misura è aggiustabile mediante la regolazione in due direzioni del supporto su cui è fissato lo strumento. Segue un'immagine del pirometro e del suo posizionamento.



Figura 2.2: pirometro CHINO serie IR-AH usato durante il lavoro sperimentale.

Il procedimento per l'attuazione dei test mediante SPS consiste nell'assemblare una colonna, utilizzando apposito tooling di grafite, che va successivamente interposta tra gli elettrodi della macchina responsabili del passaggio di corrente e dell'applicazione della pressione. Questi componenti macchina sono realizzati in lega INCONEL e misurano 120mm di diametro e 25mm di spessore. La colonna da assemblare è composta da diverse parti ed è caratterizzata da simmetria assiale e da un piano di simmetria perpendicolare all'asse della struttura e passante per il punto a metà altezza. Partendo da un elettrodo la prima parte sempre presente è un foglio di grafite atto sia a migliorare il contatto tra l'elettrodo ed il componente successivo sia a proteggere l'elemento della macchina. Segue uno spessore in grafite anch'esso di diametro 120mm ma spesso 20mm. Successivamente si inserisce un altro componente in grafite denominato ram di diametro 80mm e spessore 40mm. Questo elemento è avvolto in un apposito feltro di grafite utilizzato per ridurre notevolmente le l'irraggiamento durante i test a temperatura più elevata. Le parti finora elencate sono comuni a tutte le configurazioni sperimentali che saranno discusse in seguito. Altri componenti utilizzati sono punzoni in grafite di diametro 20 mm ed altezza 25mm e lo stampo ad essi abbinato che si presenta come un cilindro cavo di altezza 40mm, diametro interno 20 mm e esterno 52mm. Vengono inoltre utilizzati altri feltri e fogli di grafite inseriti ad hoc in base ad esigenze specifiche. Segue un'immagine di esempio (realizzata con COMSOL MULTIPHYSICS) della configurazione 11 in cui sono indicati tutti i componenti sopraelencati.

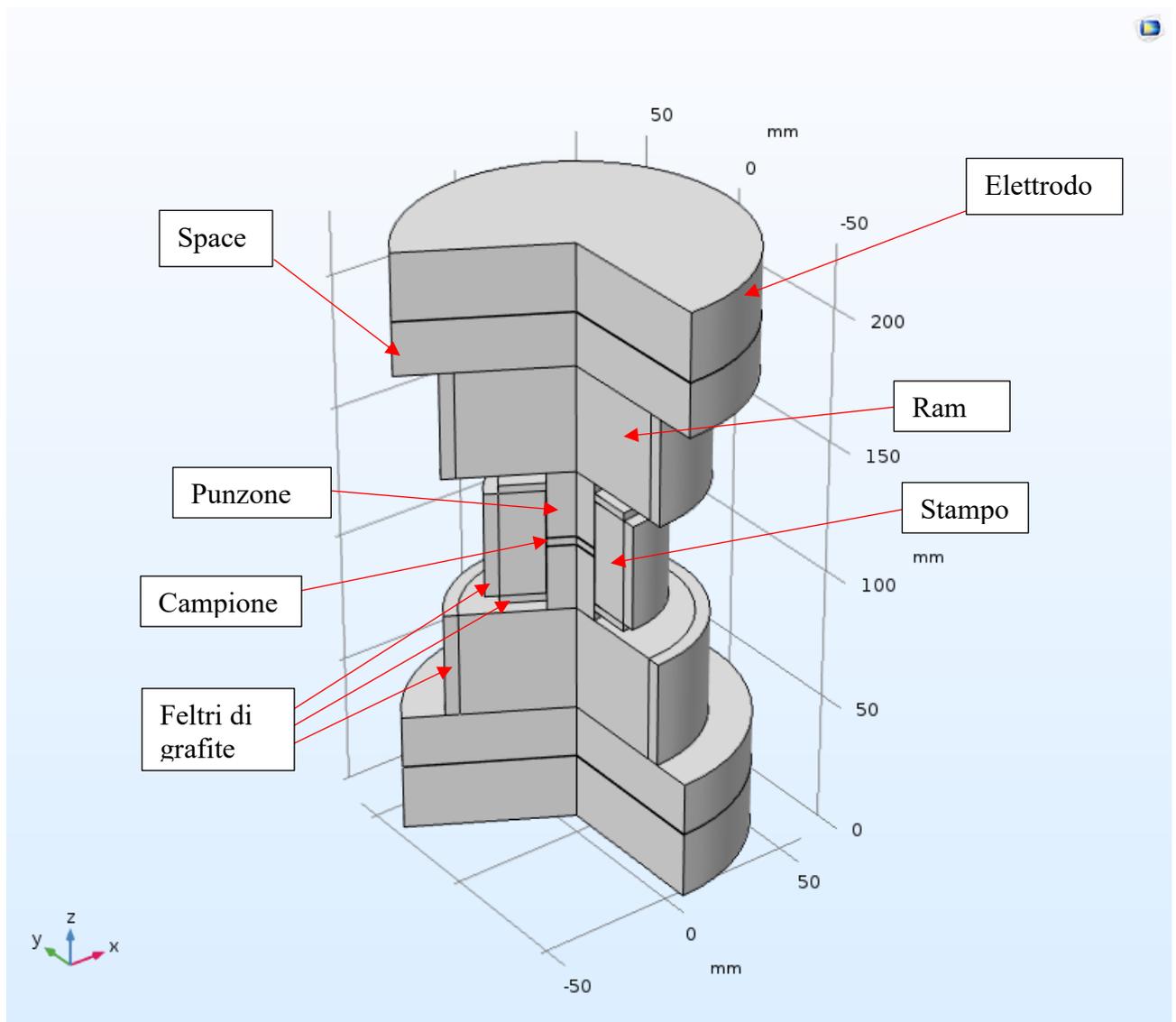


Figura 2.3: colonna SPS completa (configurazione 11).

Nell'immagine non sono apprezzabili i fogli di grafite poiché il loro spessore è di circa 0,23mm e di conseguenza non risultano apprezzabili essendo la rappresentazione in scala ridotta. Le varie configurazioni sperimentali saranno discusse in dettaglio nel paragrafo dedicato in relazione al loro utilizzo.

## 2.2 Polveri utilizzate

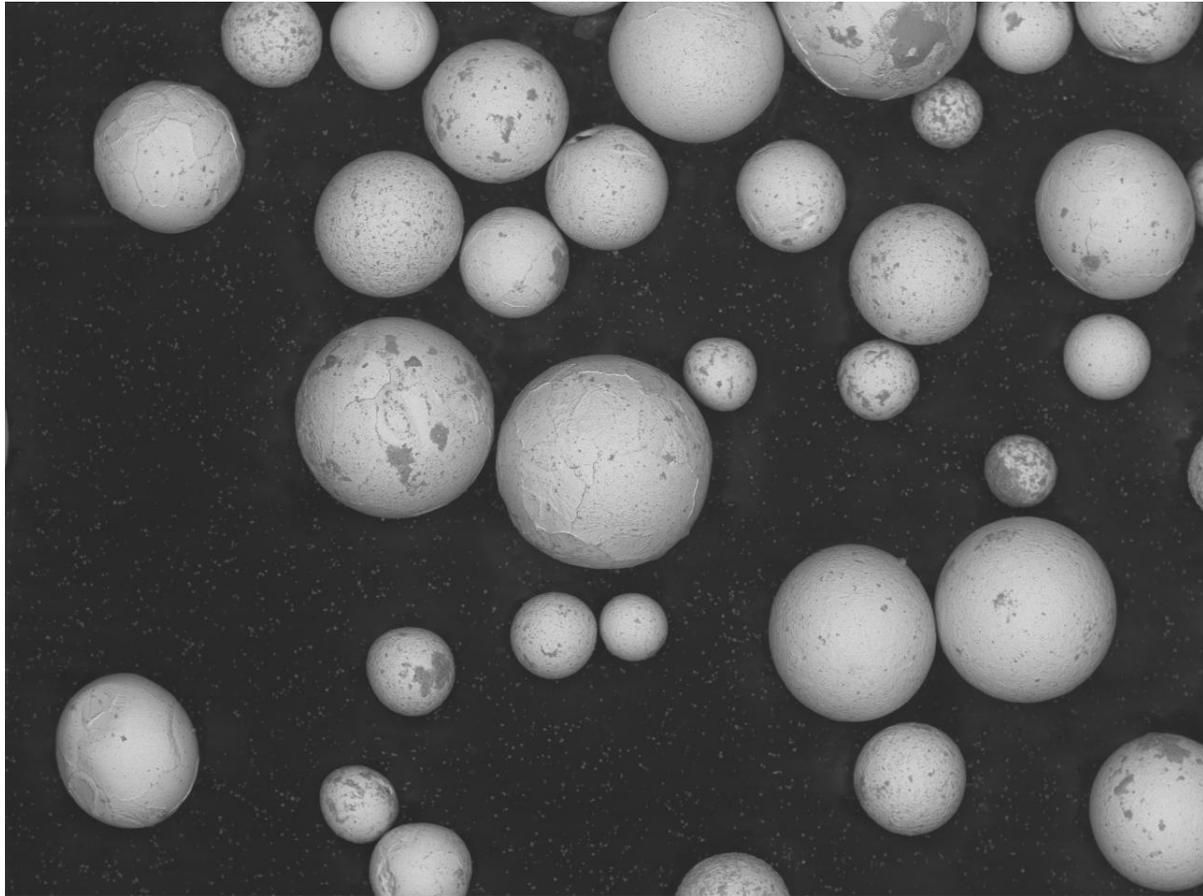
Durante il lavoro sperimentale sono stati prodotti campioni partendo da tre tipologie diverse di polveri di carburo di tungsteno:

- Polveri sferiche con impurezze metalliche
- Polveri irregolari con granulometria media 150  $\mu\text{m}$  ad elevata purezza
- Polveri irregolari con granulometria meda 5  $\mu\text{m}$  ad elevata purezza

La maggior parte dei campioni prodotti è stata realizzata con le polveri appartenenti al secondo gruppo. Per ogni gruppo di polveri sono state eseguite analisi preliminari al fine di osservarne morfologia iniziale e composizione. Nel caso delle polveri del secondo gruppo è stata analizzata la distribuzione delle fasi presenti mediante XRD.

### 2.2.1 Polveri sferiche

Le polveri sferiche sono state fornite da personale interno al NIMS per compiere esperimenti preliminari. La granulometria media risulta di circa 150  $\mu\text{m}$  tuttavia la dispersione di questo valore può essere abbastanza pronunciata (sono state rilevate particelle di diametro superiore ai 200  $\mu\text{m}$  e in altri casi inferiore ai 100  $\mu\text{m}$ ). di seguito è riportata un'immagine acquisita al SEM (Hitachi Tabletop Microscope TM3030) delle polveri in esame.



Miniscope7799

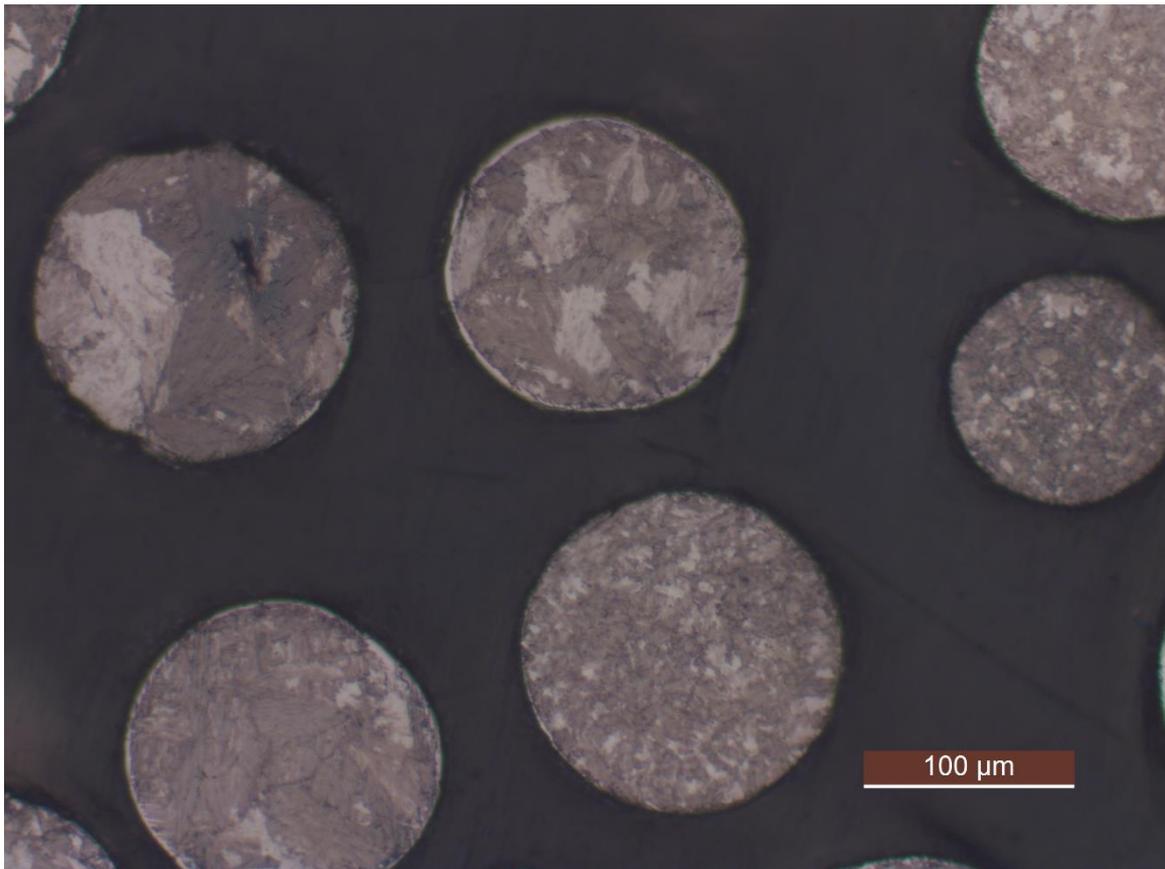
2018/03/02 11:30 HL D8.7 x120 500  $\mu\text{m}$

*Figura 2.4: polveri sferiche fornite*

Successivamente è stata svolta un'analisi EDS per identificare le impurezze presenti nelle polveri e sono state riscontrate tracce di metalli quali Ni, Mo, Fe e di S. Inoltre le polveri sono state incorporate successivamente in resina epossidica e lucidate per osservarne la microstruttura interna mediante microscopio ottico (Leica DMI 3000M). Per ottenere per evidenziare al meglio fasi ed eventuali bordi di grano le polveri sono state attaccate chimicamente utilizzando il reagente denominato MURAKAMI, con la seguente composizione:

- $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_4$  10g
- KOH 10g
- $\text{H}_2\text{O}$  100g

Di seguito è riportata un'immagine delle particelle lucidate ed attaccate per 15s.



*Figura 2.5: immagine polveri sferiche inglobate in resina, lucidate ed attaccate chimicamente per 15s*

Dall'osservazione dell'immagine si nota una microstruttura eterogenea passando da particella a particella con dimensioni di grano differenti.

### *2.2.2 Polveri irregolari da 150 µm*

Questa tipologia di polvere è quella maggiormente utilizzata durante il lavoro sperimentale. Il materiale è stato fornito da Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd. Anche in questo caso la granulometria delle polveri risulta dispersa tuttavia il produttore garantisce elevata purezza del prodotto allegando analisi atte a quantificare eventuali impurezze. Vengono riscontrate minime percentuali di contaminanti metallici riportate a seguire:

- Al 0,02%
- Cr 0,004%
- Fe 0,005%
- Mo non rilevato

Di seguito è riportata un'immagine acquisita al SEM (Hitachi Tabletop Microscope TM3030) delle polveri non processate.



Miniscope7075 2017/10/24 15:53 HL D8.7 x300 300 um

Figura 2.6: polveri irregolari da 150  $\mu\text{m}$ .

Per aver conferma dell'assenza di contaminanti è stata effettuata un'analisi EDS. Lo spettro ottenuto conferma la qualità del prodotto in quanto i picchi attribuibili ad impurezze risultano minimi e spesso molto vicini a quelli del W. Di seguito è riportato lo spettro EDS ottenuto con Hitachi Tabletop Microscope TM3030.

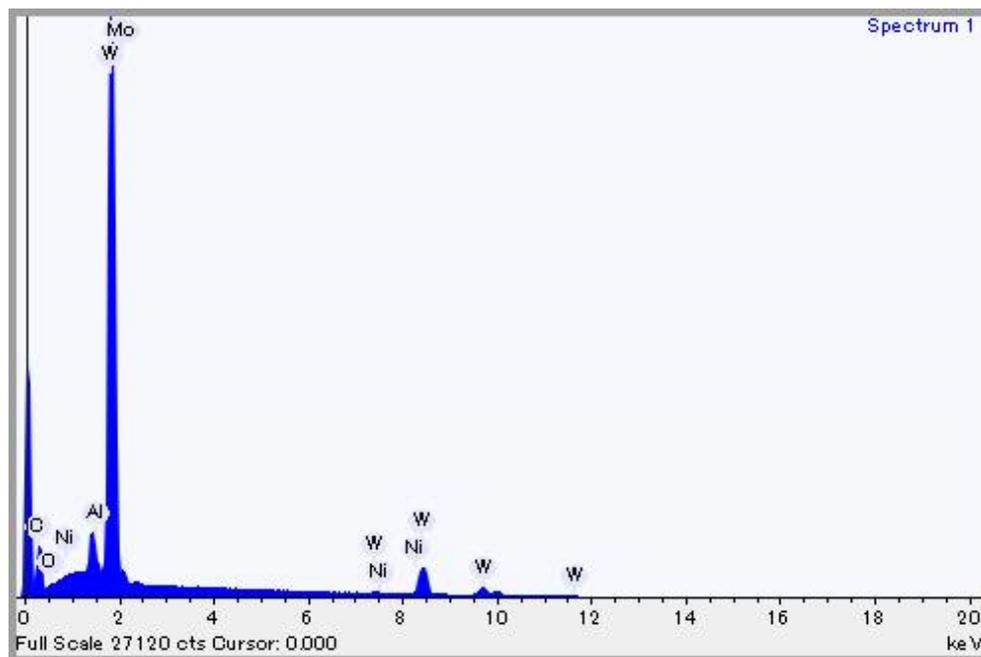


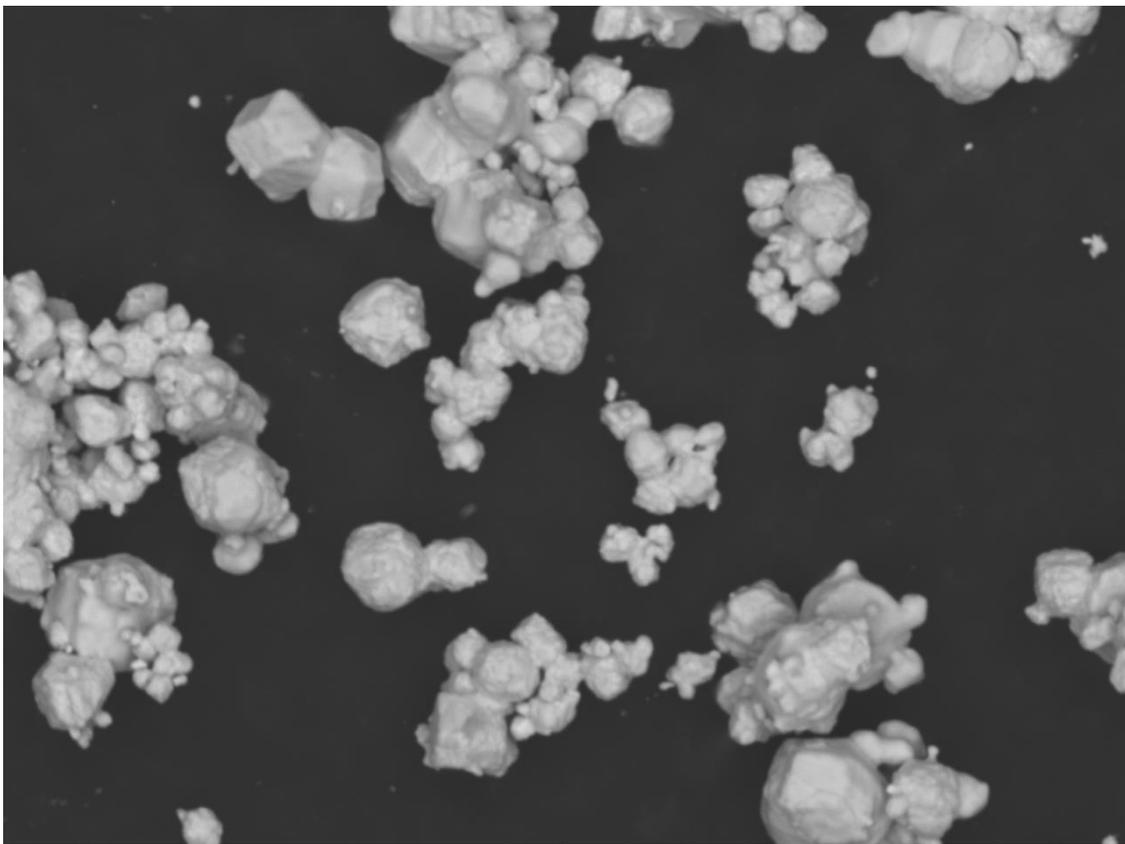
Figura 2.7: spettro EDS delle polveri da 150  $\mu\text{m}$

### 2.2.3 Polveri irregolari da 5 $\mu\text{m}$

Anche questa qualità di polveri è stata fornita, come la precedente, da Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd. e si tratta nuovamente di un prodotto ad elevata purezza (superiore al caso precedente). Le analisi allegate evidenziano le seguenti percentuali di impurezze:

- Al non rilevato
- Cr 0,001%
- Fe 0,001%
- Mo non rilevato

L'analisi visiva delle polveri al SEM mette in evidenza una dispersione di granulometria più contenuta rispetto ai casi precedenti ma una maggiore tendenza a fenomeni di aggregazione durante il processo produttivo che fa sì che le particelle presentino spesso satelliti o formino cluster in virtù della loro taglia più contenuta. Segue un'immagine acquisita al SEM (Hitachi Tabletop Microscope TM3030) delle polveri in esame.



Miniscope7079

2017/10/24 16:20 HL D8.8 x3.0k 30  $\mu\text{m}$

*Figura 2.8: polveri da 5  $\mu\text{m}$*

## 2.3 Configurazioni sperimentali

Durante il lavoro sperimentale sono state utilizzate numerose configurazioni SPS al fine di indagare determinate proprietà della macchina per validare successivamente modelli FEM oppure semplicemente per processare le polveri monitorando al meglio i primi stadi della formazione dei colli in diverse condizioni. In totale sono state utilizzate 11 configurazioni diverse discusse nel dettaglio a seguire. Le immagini sono realizzate utilizzando Comsol Multiphysics 5.3 e sono in 2D in simmetria assiale per semplicità di rappresentazione e interpretazione. Inoltre le rappresentazioni non ritraggono l'intera colonna ma solo la zona di maggior interesse in quanto la disposizione degli spacers e dei rams rimane la stessa mostrata nella figura 3 del capitolo corrente. Le prime 9 configurazioni sono utilizzate per test senza polveri mentre le rimanenti due sono utilizzate per produrre campioni.

### 2.3.1 Configurazioni 1 e 2

Queste due configurazioni sono state utilizzate per test preliminari a bassa temperatura per indagare resistenze di contatto orizzontali tra grafite massiva e fogli di grafite o tra blocchi di grafite massiva. In particolare, come è possibile vedere dalle figure seguenti, la differenza tra la prima (figura 9) e la seconda configurazione (figura 10) è il numero di fogli di grafite posti tra i due punzoni dell'SPS: nessuno nel primo caso e due nel secondo. In entrambe le configurazioni la temperatura è misurata mediante un pirometro puntato sul punzone superiore, circa un millimetro sopra la zona di contatto a metà colonna come mostrato in figura.

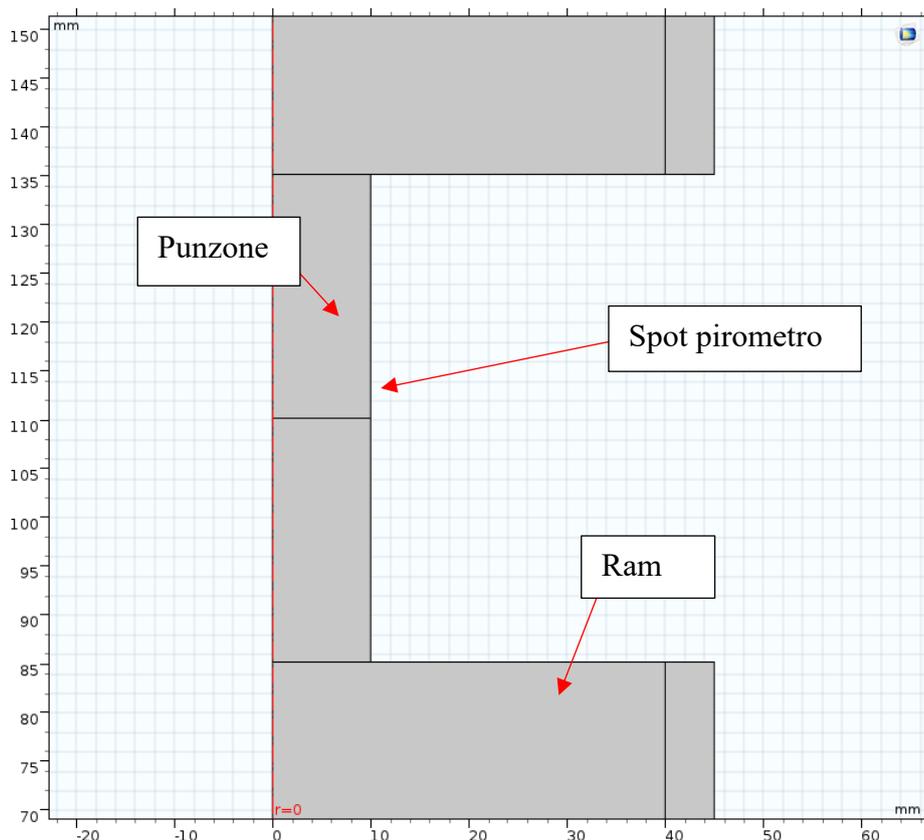


Figura 2.9: Configurazione 1, zoom blocco centrale.

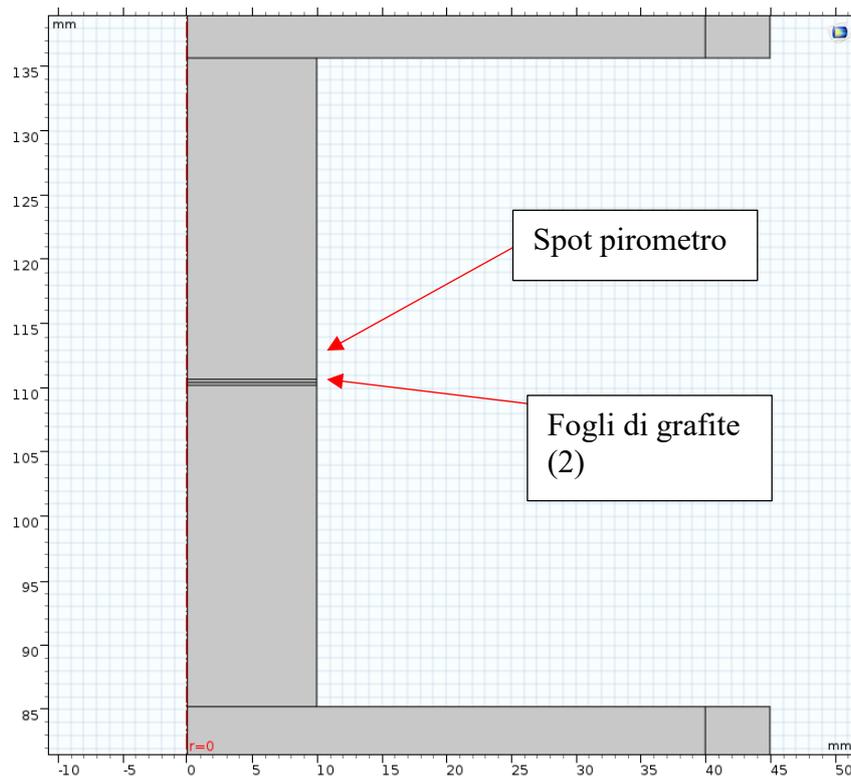


Figura 2.10: Configurazione 2, zoom blocco centrale

### 2.3.2 Configurazione 3

Questa configurazione presenta, a differenza delle precedenti, lo stampo. In particolare la il blocco centrale è composto da:

- due punzoni
- due fogli di grafite interposti tra i punzoni
- stampo
- foglio di grafite verticale tra punzoni e stampo
- feltri di grafite posti su tutte le superfici libere dello stampo per minimizzare l'irraggiamento

L'utilizzo di questa struttura è molto utile per quantificare il contributo di espansione termica delle componenti in grafite in relazione alla temperatura di processo in modo da poter isolare al meglio nello spostamento totale misurato dalla macchina la quota parte imputabile al ritiro di polveri. Questo procedimento sarà chiarificato nel capitolo relativo alla modellazione agli elementi finiti del processo. Il pirometro in questa configurazione è puntato su un'apposita finestra ricavata nel feltro avvolto attorno al lato dello stampo.

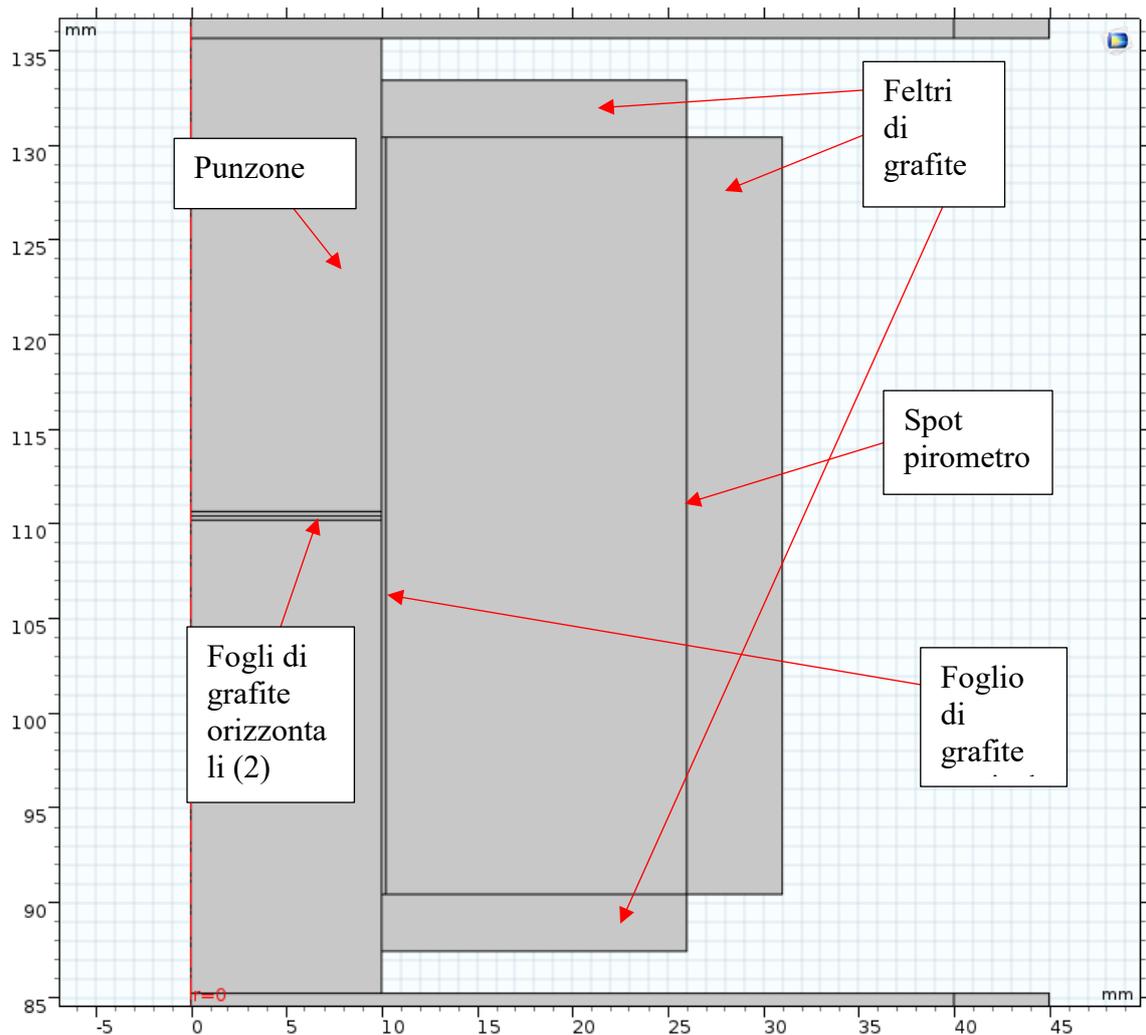


Figura 2.11: Configurazione 3, zoom blocco centrale

### 2.3.3 Configurazioni 4 e 5

Le configurazioni 4 e 5 sono concepite per dare una possibile valutazione sperimentale della resistività della grafite bulk utilizzata nei test. Nella prima delle due strutture il blocco centrale è composto da 3 punzoni incolonnati con un foglio di grafite ad ognuna delle due interfacce. Inoltre considerando l'elevata temperatura di processo attorno ai tre punzoni è stato avvolto un feltro di grafite in cui è stata successivamente ricavata una finestra per il pirometro. Il punto di misura prescelto per lo strumento è posto a metà altezza del punzone centrale. Segue una figura della configurazione 4 (figura 12).

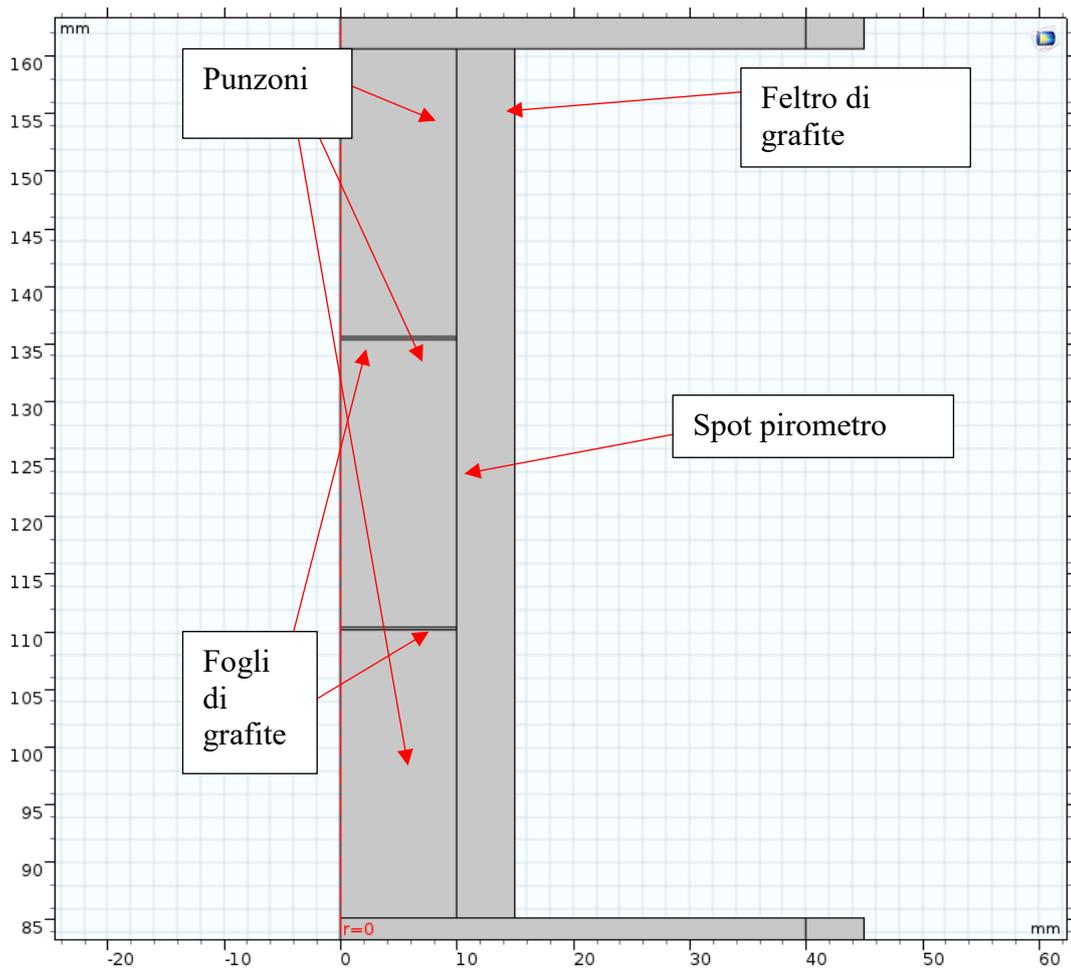


Figura 2.12: Configurazione 4, zoom blocco centrale

Considerando la configurazione 5, risulta molto simile alla precedente con un'unica differenza: tra le due è il fatto che in quest'ultima il punzone centrale alto 25 mm viene sostituito da un disco di grafite spesso 5 mm. questo componente è ricavato tagliando uno dei punzoni a disposizione ponendo attenzione ad assicurare il massimo parallelismo possibile tra le due superfici piane generate. Anche in questo caso i componenti centrali in grafite massiva sono avvolti da un nuovo feltro di grafite e anche in esso a metà altezza è ricavata un'apertura per permettere la misurazione della temperatura mediante il pirometro (puntato circa metà altezza del disco). Come nel caso precedente sono inseriti fogli di grafite alle due interfacce punzone/disco. La seguente figura rappresenta la configurazione 5 appena descritta.

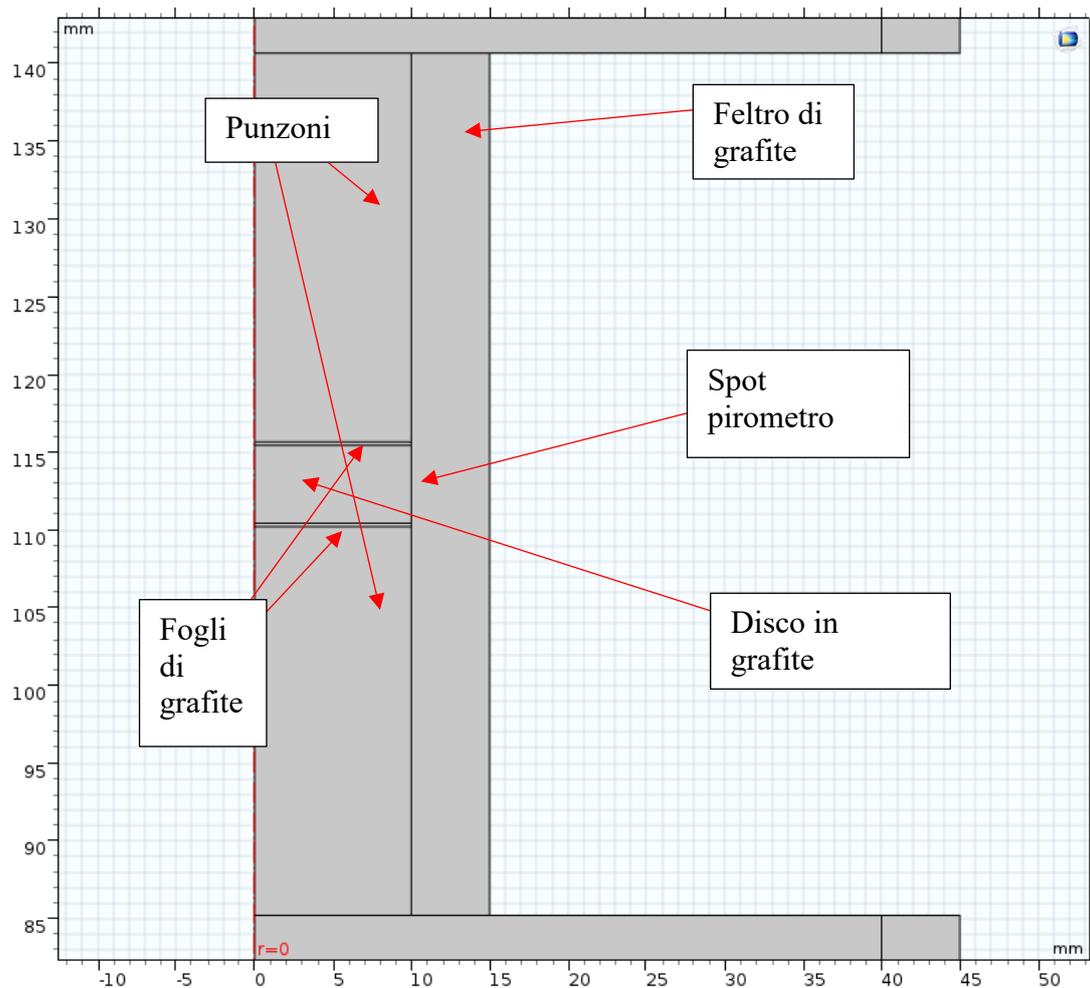


Figura 2.13: Configurazione 6, zoom blocco centrale

### 2.3.4 Configurazioni 6, 7 e 8

Queste tre configurazioni sono ideate per quantificare l'effetto dell'introduzione di fogli di grafite sul processo e la resistenza di contatto tra fogli e grafite massiva fino a temperature elevate (1835°C). Le strutture risultano molto simili alle prime due citate essendo composte da due punzoni interfacciati ed un numero variabile di fogli di grafite all'interfaccia con tuttavia l'aggiunta del feltro di grafite attorno ai punzoni a causa delle condizioni di processo assai più spinte. In tutti e tre i casi il pirometro misura la temperatura circa un millimetro sopra la zona di contatto tra punzone superiore e foglio di grafite (configurazioni 6 e 7) o con il punzone inferiore (configurazione 8). La prima delle tre è composta da due punzoni tra i quali sono posti due fogli di grafite. Segue una figura che descrive la configurazione 6.

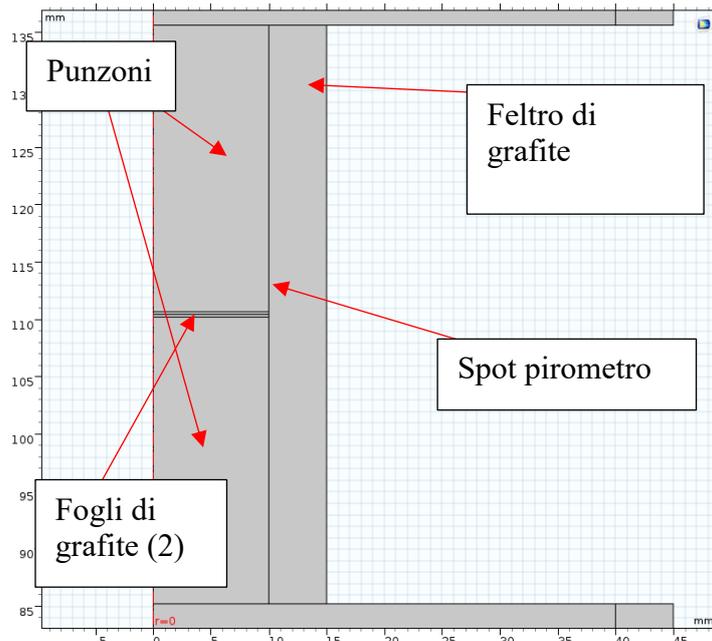


Figura 2.14: Configurazione 6, zoom blocco centrale

Le due altre due configurazioni differiscono dal numero 6 solo per il numero di fogli di grafite posti tra i due punzoni: un solo foglio nella numero 7 e nessuno nella 8. Dato la forte somiglianza in termini di tooling utilizzato è stato possibile utilizzare gli stessi parametri di processo ottenendo riscaldamenti simili e questo è molto positivo in direzione di un'analisi comparativa delle grandezze elettriche misurate.

### 2.3.5 Configurazione 9

La configurazione qui descritta è a più semplice tra quelle utilizzate in quanto tra i ram è posto solamente un punzone avvolto in feltro di grafite. Come nei casi precedenti in quest'ultimo è ricavata una finestra a metà altezza per permettere la misurazione della temperatura mediante pirometro. Questa configurazione è stata progettata per creare una situazione sperimentale il più semplice possibile in modo da creare un modello agli elementi finiti per quantificare le resistenze di contatto tra punzoni e rams, tra rams e distanziali ed in fine con gli elettrodi. Segue una rappresentazione della configurazione 9.

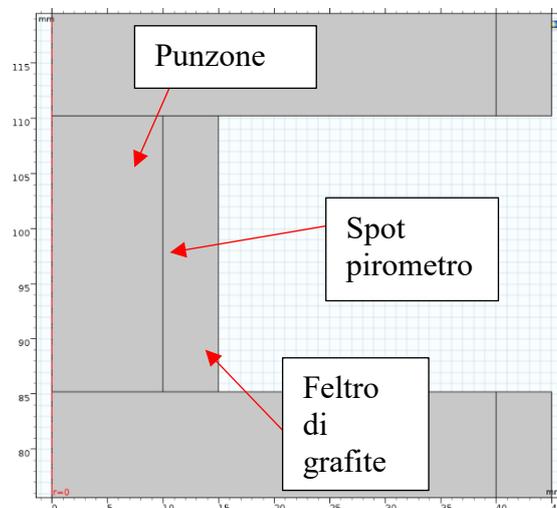


Figura 2.15: Configurazione 9, zoom zona centrale

### 2.3.6 Configurazioni 10 e 11

Queste due ultime configurazioni sono utilizzate nei test con polveri. Entrambe comprendono due punzoni con due fogli di grafite orizzontali a separarli dalle polveri caricate, lo stampo con annesso foglio di grafite verticale e feltro avvolto attorno alla superficie laterale. In entrambi i casi è stata aperta una finestra nel feltro per permettere la misurazione della temperatura in un foro cieco presente sullo stampo. La differenza tra le due configurazioni consiste nell'aggiunta nel caso della 11 di feltri disposti sulle superfici piane dello stampo in modo da ridurre ulteriormente l'irraggiamento e poter spingere i test in condizioni termiche più critiche senza surriscaldare zone sensibili quali gli elettrodi. Segue un'immagine della configurazione 11 in cui risultano evidenziati gli elementi non presenti nella 10.

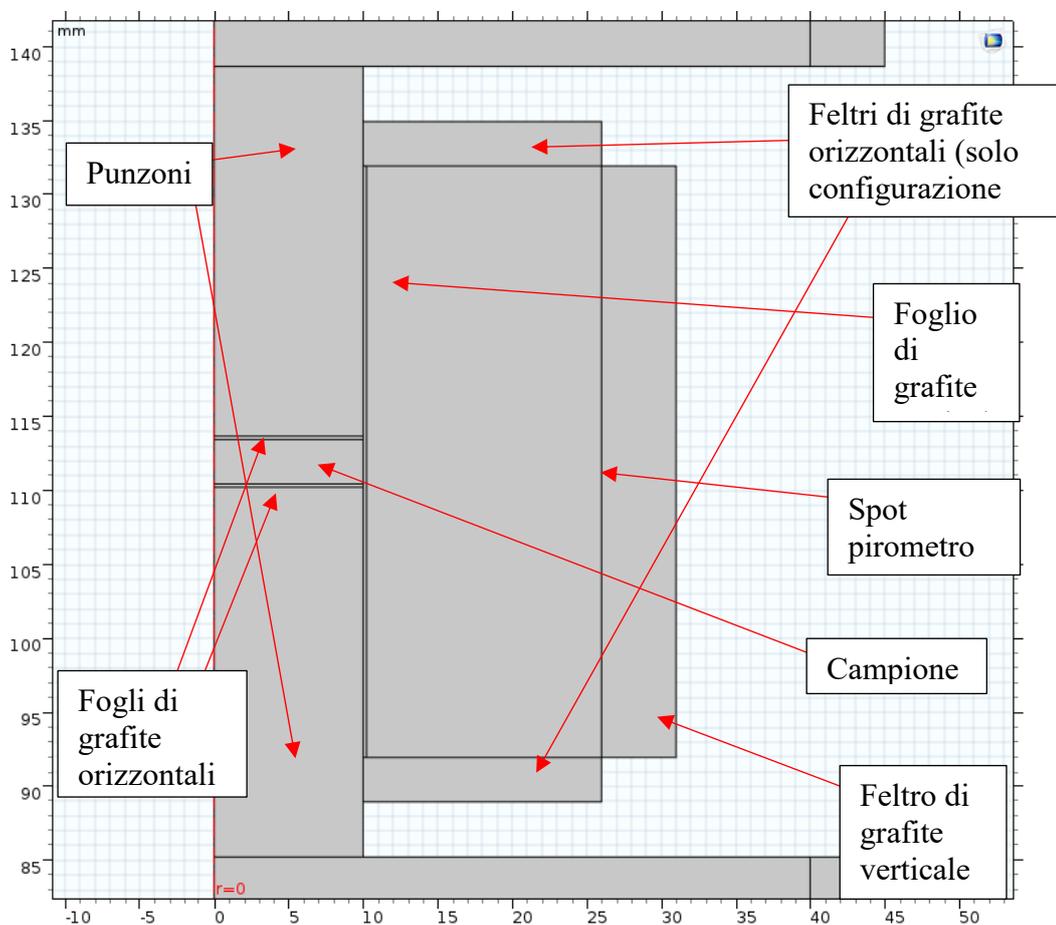


Figura 2.16: Configurazione 11, zoom blocco centrale

### 2.4 Test eseguiti

Questo paragrafo è dedicato alla descrizione dei test eseguiti con annessi cenni ai parametri sperimentali utilizzati ed alle configurazioni macchina selezionate.

Durante la permanenza al NIMS sono stati condotti un totale di 70 test divisi in 6 gruppi diversi in base a materiale usato o metodologia sperimentale. I primi due gruppi contengono un numero esiguo di test e risultano di poca rilevanza quindi verranno brevemente descritti in un

sottoparagrafo unico mentre, per quanto riguarda i rimanenti 4, ad ognuno ne verrà dedicato un singolo.

### 2.4.1 Test gruppo A e gruppo B

Il primo gruppo di test (denominato gruppo A) comprende 4 test con polveri effettuati come training per consolidare la comprensione del funzionamento della macchina. In questi test sono state utilizzate polveri sferiche e la forma d'onda preimpostata (12:2). Tutti i campioni in questa categoria sono realizzati applicando una pressione di 20 MPa ed essendo condotti a temperature relativamente basse la configurazione adottata è la 10.

Il gruppo B comprende 5 test condotti per ottimizzare i parametri di processo quali l'intensità di corrente. Anche in questo caso la forma d'onda della corrente utilizzata è 12:2 con 20 MPa di pressione e configurazione 10.

Per entrambi i gruppi sopracitati sono stati utilizzati 5g di polvere a test in modo da ottenere un campione di circa 2mm di spessore (in base a quanto il processo di sinterizzazione si è protratto prima di interrompere la prova).

### 2.4.2 Test gruppo C

Questo gruppo comprende test ideati per studiare proprietà della macchina. Sono stati condotti un totale di 18 test senza polveri per indagare resistività di bulk o di contatto e 4 test utilizzando allumina. Questa quota parte di esperimenti è la base del processo di modellazione agli elementi finiti dell'SPS, per questo motivo in questo gruppo sono state utilizzate tutte e 11 le configurazioni descritte in precedenza. Di seguito è riportata una tabella che mette in corrispondenza ognuno dei 22 test effettuati con la configurazione sperimentale utilizzata. Per tutte le prove sperimentali la forza applicata dalla macchina è 4,7 kN corrispondenti a circa 15 MPa di pressione su un'area circolare di 20mm di diametro ad eccezione dei primi 4 effettuati con 6,7 kN (20 MPa).

	Conf. 1	Conf. 2	Conf.3	Conf.4	Conf.5	Conf.6	Conf.7	Conf.8	Conf.9	Conf.10
1C	•									
2C		•								
3C	•									
4C		•								
5C			•							
6C				•						
7C				•						
8C				•						
9C					•					
10C					•					
11C					•					
12C						•				
13C						•				
14C							•			
15C							•			
16C								•		
17C									•	
18C									•	
19C										•
20C										•

21C											•
22C											•

Tabella 2.1: tabella riassuntiva della corrispondenza test/configurazione per gruppo C

Come si può notare dalla tabella, numerose prove sono state ripetute per ottimizzare la corrente fornita e raggiungere le temperature desiderate. Tutti i test sono stati condotti in controllo di corrente ad eccezione del 3C e del 4C. Per questi due test si è scelto di utilizzare il controllo di temperatura impostando una rampa partendo da 600°C e intervallando segmenti riscaldamento e di mantenimento da 2 minuti fino a raggiungere i 1400°C. Ad eccezione dei primi 4 test, tutti i rimanenti esperimenti senza campione sono stati realizzati arrivando a rilevare 1835°C nella zona di misura del pirometro.

Negli ultimi 4 test è stata usata allumina per forzare il passaggio di corrente attraverso lo stampo sfruttando le caratteristiche di isolante elettrico di questo materiale. Per avere risultati non dipendenti dalla densità dell'allumina, dovendo partire da polvere, è stato necessario desinsificare dei campioni ottenendo dischi di allumina di diametro 20mm e spessore 5 mm. Sono stati condotti 4 esperimenti in questa direzione due dei quali atti ad ottenere dei dischi di allumina (test 19C e 21C) e due per ottenere dati relativi alla resistenza elettrica di contatto verticale tra punzoni e stampo (20C e 22C). È stato necessario fare due test a causa della rottura improvvisa del disco durante il 20C.

### 2.4.3 Test gruppo D

Questo gruppo è composto da 10 esperimenti in cui sono state processate polveri sferiche utilizzando vari profili di corrente al fine di ottenere dati sull'effetto di questo parametro sugli stadi iniziali della formazione di colli tra particelle e sulla gestione della macchina. Per ottenere il controllo su questo parametro bisogna considerare che il valore di corrente registrato dalla macchina è un valore medio dipendente dalla forma d'onda impostata. Di conseguenza per aver corrispondenza tra test che si differenziano per la sola forma d'onda è necessario eguagliare l'intensità di picco della corrente e non il suo valor medio. Le due grandezze sono legate da una relazione dipendente dal rapporto tra periodo totale ed on time sotto radice quadrata come mostrato da Grasso et al<sup>[22]</sup> nella seguente formula.

$$I_{peak} = \sqrt{\frac{period}{on\ time}} I_{avg} \quad (2.1)$$

Dove:

- $I_{peak}$  è l'intensità del picco di corrente
- $period$  è la durata complessiva del periodo (somma dell'on time e dell'off time)
- $on\ time$  è il tempo complessivo occupato dai picchi di corrente nel singolo periodo
- $I_{avg}$  è la corrente media rilevata e registrata dalla macchina

Durante questo lavoro sperimentale si è puntato ad enfatizzare il più possibile l'effetto di impulsi distanziati sulla formazione di colli. Con questa logica in mente la scelta dei profili di corrente è stata fatta nell'ottica di massimizzare l'off time nei periodi diradando conseguentemente i picchi di corrente. In questo gruppo di test sono stati adottati i seguenti profili di corrente:

- 4:6

- 4:9
- 6:9
- 3:9
- 2:9

Passando ora alle configurazioni macchina, per i test dal 1D al 8D è stata scelta la 10 mentre per il 9D ed il 10D la 11 a causa delle maggiori temperature di processo previste. Come per i gruppi A e B, anche in questo caso sono stati caricati 5g di polvere durante ogni prova al fine di ottenere campioni da circa 2 mm di spessore. Considerando infine le temperature di processo, i massimi raggiunti sono compresi tra 1400 e 1600°C per ottenere dati sulla meccanica di formazione dei colli tra particelle. Unica eccezione è il test 9D in cui si sono raggiunti i 1720°C per osservare la morfologia del materiale vicino a densità completa.

#### 2.4.4 Test gruppo E

In questo gruppo sono raccolti i test che hanno avuto come oggetto la realizzazione di campioni di carburo di tungsteno partendo da polveri da 150 µm ad elevata purezza. Sono stati svolti 27 test utilizzando varie forme d'onda ed intensità di corrente per indagarne gli effetti sul fenomeno di formazione dei colli in relazione a questa tipologia di particelle. La scelta di dedicare molta attenzione a questo gruppo è dovuta ai seguenti fattori:

- Elevata disponibilità del materiale necessario
- Interesse scientifico nei riguardi del carburo di tungsteno privo di contaminanti e dei meccanismi che ne regolano la sinterizzazione
- Semplicità di osservazione dei fenomeni di formazione dei colli in relazione all'elevata dimensione delle particelle di partenza

Anche in questo caso per la produzione di ogni campione sono stati utilizzati 5 g di polvere ottenendo campioni di circa 2 mm. L'effetto di impulsi di corrente distanziati è anche per questo gruppo il fattore di maggior interesse e di conseguenza l'attenzione è rivolta a profili di corrente in cui l'off time è massimizzato. L'elevata disponibilità di polvere ha dato la possibilità di mappare a pari intensità di corrente di picco di corrente 3 diverse forme d'onda:

- 2:9
- 3:9
- 4:9

Alcuni test sono stati ripetuti con fine di controllo o modificando il tempo prova e nella tabella seguente sono catalogati in funzione di corrente di picco e forma d'onda utilizzata.

	2:9	3:9	4:9
1800 A	10E	9E	17E
1850 A	13E	11E, 12E	15E,21E
1900 A	16E	7E,8E	20E
2000 A	19E,24E	6E	18E,22E

Tabella 2.2: corrispondenza tra intensità di corrente di picco e forma d'onda per il gruppo E

Tutti i test in questo gruppo sono stati condotti in condizioni di temperatura elevate (tra i 1700°C ed i 1850°C) a causa della maggior inerzia termica dovuta alla purezza delle polveri utilizzate

e alla loro taglia. Al fine di minimizzare i fenomeni di deformazione plastica ad alta temperatura e di conseguenza evidenziare l'effetto dell'a corrente sul processo è stato scelto di utilizzare prevalentemente una pressione di 15 MPa sulle polveri (corrispondente ad una forza di 4,7 kN).

Oltre ai test sopracitati sono stati effettuati due test (23E e 25E) per osservare eventuali fenomeni di deformazione a caldo aumentando sensibilmente la pressione esercitata sul campione fino a 60 MPa e 80 MPa rispettivamente.

Infine sono stati condotti due test utilizzando forme d'onda con on time più marcati ovvero 12:2 (26E) e 99:1 (27E) con intensità di corrente di picco di 1850 A. Questi due esperimenti hanno funzione di confronto con i precedenti, caratterizzati da impulsi più diradati, in quanto condotti in condizioni molto vicine all'applicazione di una corrente continua.

Considerando le temperature elevate raggiunte durante questi test è stata sempre adottata la configurazione 11.

#### *2.4.5 Test gruppo F*

I test attuati in questo gruppo mirano a produrre dei campioni a partire da polveri da 5 µm ad elevata purezza. La dimensione molto ridotta delle particelle e la loro tendenza a presentare satelliti prima di essere processate non le rende ideali per osservare fenomeni di formazione di colli ma sono comunque stati prodotti e analizzati due campioni a titolo di confronto con le polveri degli altri gruppi. Anche in questo caso sono stati usati 5g di polvere a test e la pressione di 15 MPa (conseguente all'applicazione di una forza pari a 4,7 kN) per conformità ai casi precedenti. La forma d'onda della corrente scelta è 3:9 e le intensità dei picchi sono rispettivamente 1800 A (test 1F) e 1850 A (test 2F). Le configurazioni macchina adottate sono la numero 10 nel primo caso e la 11 nel secondo.

#### *2.5 Analisi dei campioni prodotti*

I campioni in carburo di tungsteno sono stati realizzati per osservare gli stadi iniziali della formazione dei colli tra particelle. I campioni prodotti si presentano come aggregati di polveri ricoperti da carta di grafite. Per l'osservazione dei colli sono quindi necessarie procedure preliminari che differiscono in base al microscopio usato.

Un primo metodo di osservazione consiste nella frattura manuale del campione per osservarne la sezione. Questa procedura ha il vantaggio intrinseco della semplicità e rapidità di esecuzione e permette di osservare in dettaglio sia colli integri che la loro superficie di frattura in quanto spesso il cedimento del campione è dovuto proprio a fratture localizzate in queste zone (anche se si riscontrano casi in cui il piano di frattura attraversa diverse particelle). Inoltre con questo metodo è possibile ottenere informazioni su eventuali fenomeni superficiali che interessano le particelle durante sinterizzazione. Un ulteriore passo avanti dopo la frattura del campione può essere la lucidatura della superficie così generata. In questo modo è possibile ottenere informazioni sulla microstruttura interna delle particelle, dei colli formati e della loro dimensione media.

Un approccio differente consiste nell'inglobare in resina i campioni prodotti per poi lucidarli mediante una macchina da lucidatura rotazionale. Utilizzando carte abrasive al carburo di silicio (grane 80, 100, 120, 400, 600, 800, 1000 e 1200) e successivamente paste diamantate (grane 6 µm, 3 µm e 1 µm) è possibile ottenere una finitura a specchio dei campioni. In seguito è possibile passare direttamente all'osservazione al microscopio ottico oppure attaccare chimicamente la superficie con appositi reagenti per ottenere informazioni aggiuntive sulla microstruttura, sulla comparsa di fasi o sulla diffusione termica di elementi nelle particelle.

In seguito i campioni così preparati sono stati osservati mediante quattro diversi microscopi:

- Microscopio ottico Leica DMI 3000M
- SEM Hitachi Tabletop Microscope TM3030
- FE SEM Hitachi SU-8000
- FE SEM FEI Inspect F50

## *Capitolo 3: osservazione in situ degli istanti iniziali dei fenomeni di formazione dei colli*

In questo capitolo è raccolto lo studio effettuato sullo stadio iniziale della formazione dei colli in relazione alle tipologie di polveri utilizzate sperimentalmente.

### *3.1 Analisi polveri sferiche*

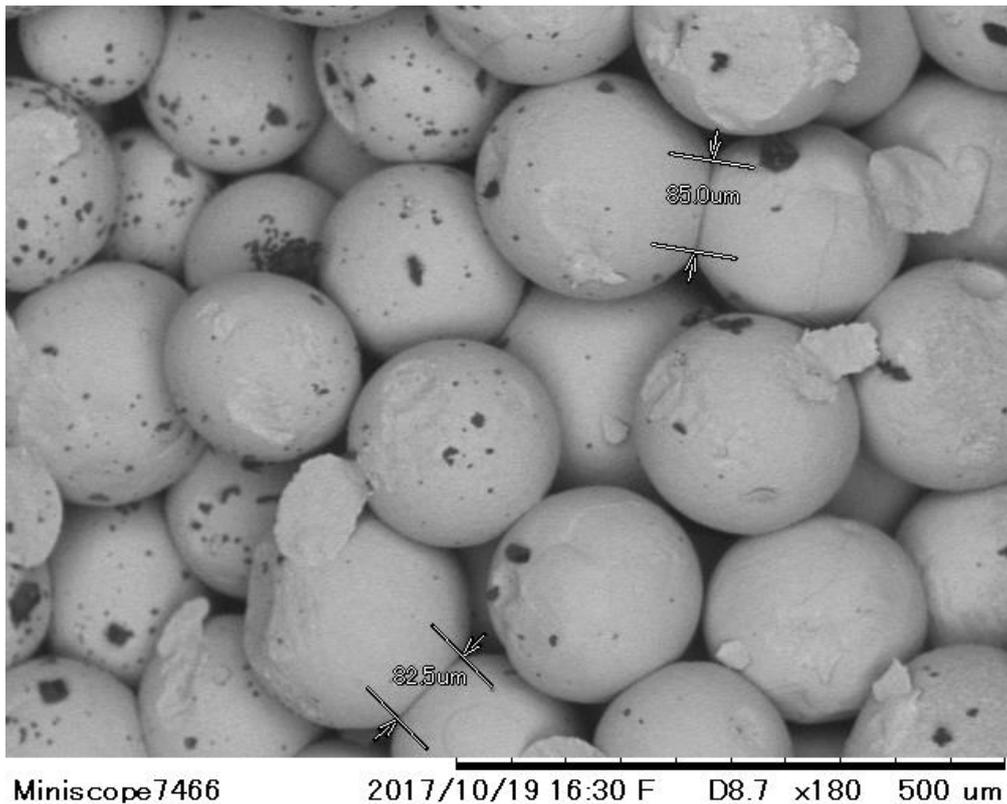
All'interno di questo paragrafo sono raccolte le osservazioni su polveri sferiche partendo dallo studio del fenomeno dal punto di vista della variazione di forma delle particelle durante il processo per poi passare a discutere in dettaglio effetti su microstruttura e effetti superficiali.

#### *3.1.1 Dimensione dei colli e deformazione plastica delle particelle*

La dimensione dei colli formati tra particelle è stata inizialmente oggetto di indagine durante l'analisi al microscopio dei campioni della serie D fino al numero 6. Per osservare questo fenomeno i campioni sono stati rotti manualmente per esporne la sezione. Questo studio è stato effettuato con diverse modalità:

- Osservazione di colli da particelle integre disposte in modo tale che una linea passante per i centri delle particelle giacesse sul piano di osservazione
- Misura del diametro delle impronte lasciate da colli che hanno subito frattura
- Lucidatura manuale della superficie di frattura al fine di ottenere un piano passante per il centro di due particelle connesse da colli. Il processo di lucidatura in questo caso è stato condotto manualmente per l'insita fragilità dei campioni.

Il primo campione della serie D è stato realizzato con una corrente di picco pari a 2214 A, forma d'onda della corrente 4:6 e pressione 20 MPa. Le particelle nel consolidato presentano colli di notevole estensione (tra i 60 e gli 80  $\mu\text{m}$ ) e sono visibili in diversi punti effetti legati a fenomeni di legati a deformazione plastica a caldo. Questo conferma che il power law creep è un meccanismo determinante di consolidamento di polveri mediante SPS come affermato da numerosi autori in letteratura<sup>[16][17][24]</sup>. Segue un'immagine del campione 1D realizzata mediante il SEM modello Hitachi Tabletop Microscope TM3030. I colli in figura risultano di notevole estensione rispetto al diametro delle particelle.



*Figura 3.1: colli nel campione 1D*

Per quanto riguarda fenomeni di deformazione plastica, essi risultano ben visibili nel campione 2D. I parametri del test con cui è stato realizzato comportano condizioni termiche più severe in quanto la corrente di picco in questo caso è pari a 2523 A. questo si concretizza in colli più estesi e plasticità più pronunciata. L'immagine seguente riguarda la superficie di frattura del campione 2D. Da questa immagine si nota inoltre la dipendenza della dimensione dei colli dalla dimensione delle particelle coinvolte nel processo in quanto nel caso di particelle piccole i fenomeni sono decisamente più contenuti.

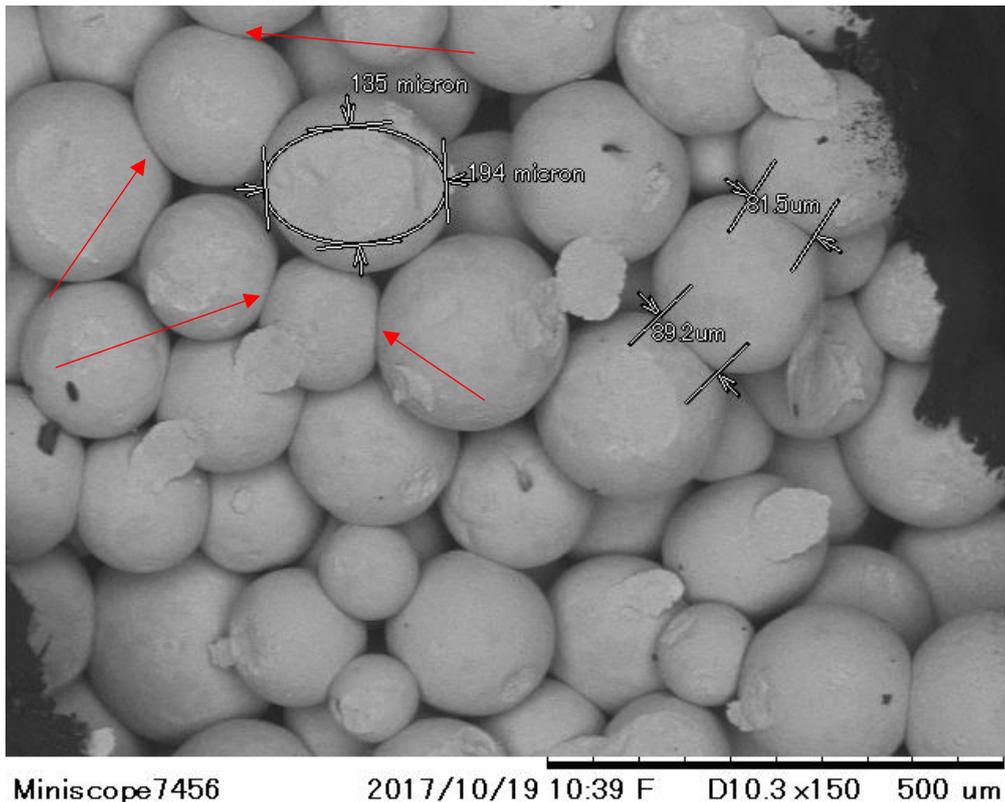
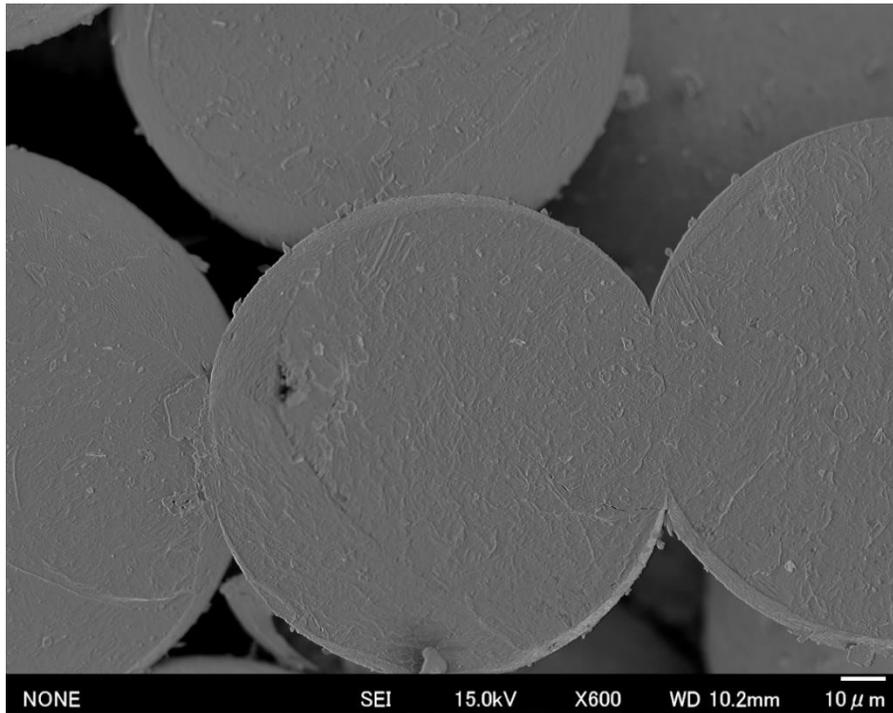


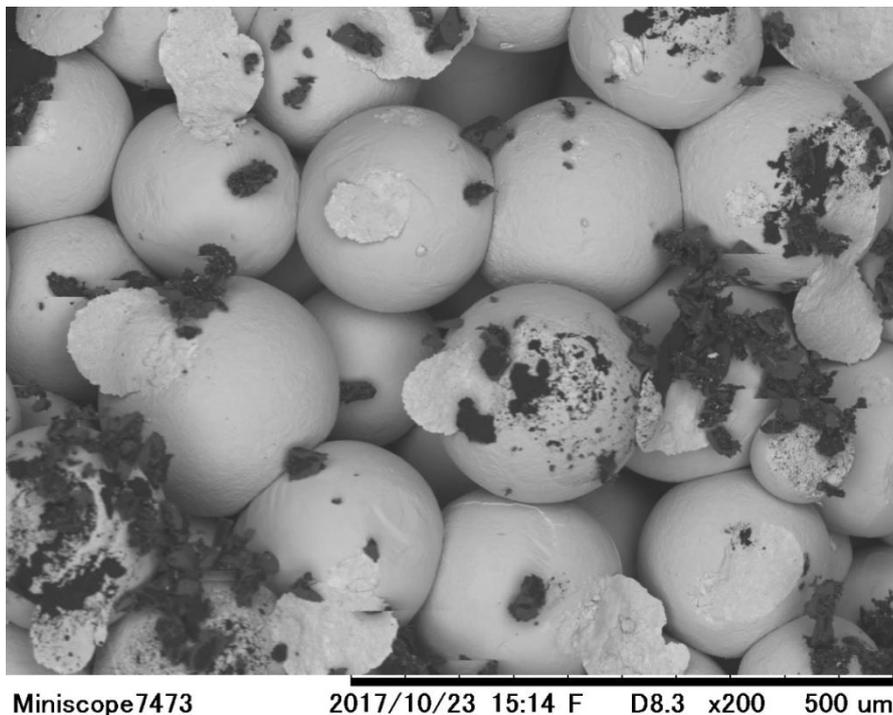
Figura 3.2: immagine della sezione del campione 2D

Come si può vedere in figura, la deformazione plastica delle particelle è risultata localmente importante e nelle zone evidenziate dalle frecce comporta un considerevole cambiamento della forma delle particelle coinvolte in portando un contributo positivo per la densificazione del materiale. Inoltre questo campione presenta colli leggermente più estesi rispetto al caso precedente. È infine presente nella parte superiore dell'immagine una particella in cui la frattura macroscopica del campione ha causato il distacco di una significativa porzione della zona superficiale piuttosto che rimanere localizzata alla zona del collo. Questo mostra che in seguito ad un consolidamento più spinto la frattura della particella può diventare favorita rispetto a quella del collo formatosi. Spiegazione di questo fenomeno può essere attribuita solo in parte alla maggiore estensione del collo. Un secondo effetto che può contribuire al fenomeno è la possibile presenza di difetti nelle polveri di partenza che al variare delle condizioni di sforzo in relazione alla dimensione dei colli possono diventare critici causando la frattura della particella piuttosto che del neck. Un ulteriore fattore che può essere rilevante è la diffusione termica di impurezze metalliche coadiuvata da gradienti termici locali ben documentati in letteratura. La migrazione di specie metalliche in direzione delle zone coinvolte dalla formazione di colli potrebbe portare ad una tenacizzazione dei necks ed incentivare la rottura fragile delle particelle. Il fenomeno di frattura della particella e non del collo trova numerosi riscontri nei campioni successivi in relazione andando in direzione di condizioni termiche più spinte fino ad arrivare a casi in cui le particelle presentano una frattura lungo un piano passante per il loro centro e che inoltre propaga da una sfera alla adiacente. Esempio di questo fenomeno è offerto dal campione 7D in cui è stato riscontrato un piano di frattura che interseca due particelle adiacenti visibile nella seguente immagine acquisita al FE SEM Hitachi SU-8000.



*Figura 3.3: superficie di frattura campione 7D*

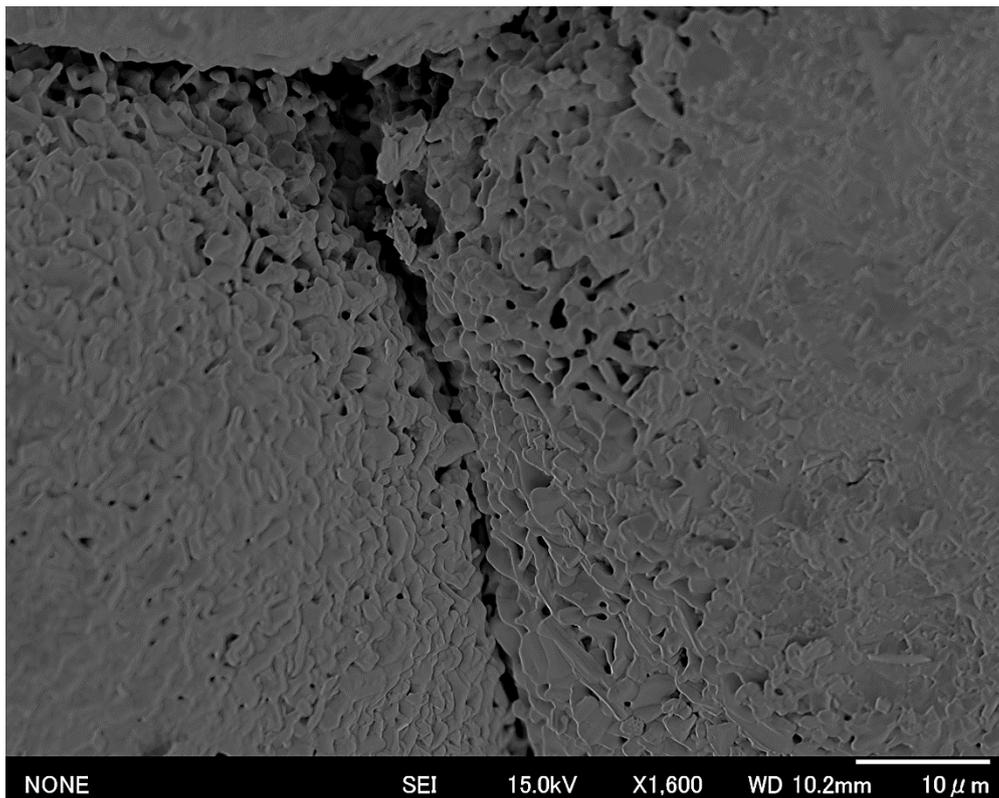
Un ulteriore campione che presenta estesa formazione dei colli con deformazione plastica diffusa è il 6D. In questo test l'intensità dei picchi di corrente selezionata è 1800 A, forma d'onda 3:9 e 20 MPa di pressione applicata al campione. Nonostante il picco inferiore la temperatura di processo è comparabile in quanto il riscaldamento è stato protratto più a lungo. Segue un'immagine della superficie di frattura del campione acquisita con il SEM modello Hitachi Tabletop Microscope TM3030.



*Figura 3.4: superficie di frattura del campione 6D*

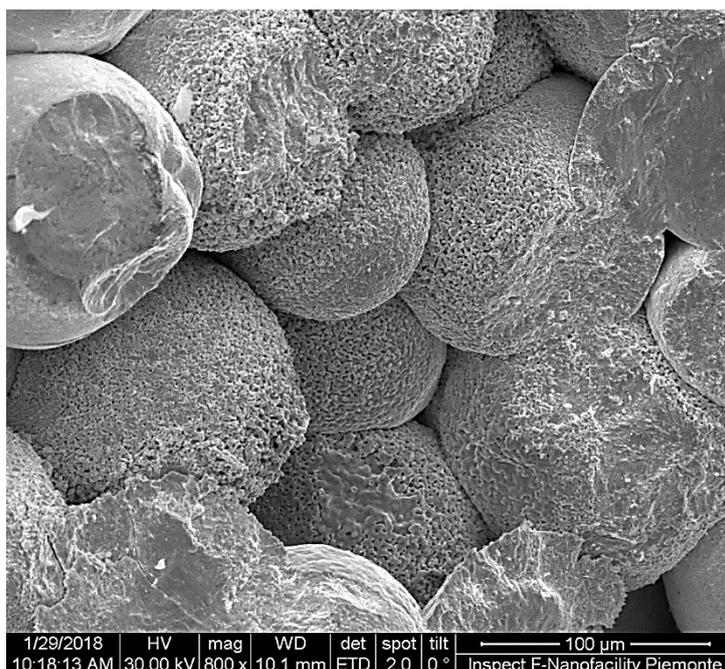
### 3.1.2 Fenomeni superficiali

In diversi campioni sono stati riscontrati particolari fenomeni superficiali di ricristallizzazione e formazione di strutture particolari in seguito al consolidamento delle polveri. Questi fenomeni sono causati dalle alte temperature che localmente interessano le particelle. In particolare negli ultimi test della serie D è stata riscontrata una formazione superficiale che ricopre alcune zone delle particelle. La sovrastruttura che si è formata consiste in un insieme di ramificazioni che si protendono dalla superficie con direzioni di crescita complesse. Le dimensioni di queste ramificazione sono dell'ordine del micron ma localmente possono essere inferiori. Segue una immagine acquisita al FE SEM Hitachi SU-8000 ben esplicativa della struttura in esame riscontrata durante l'analisi della superficie di frattura del campione 7D.



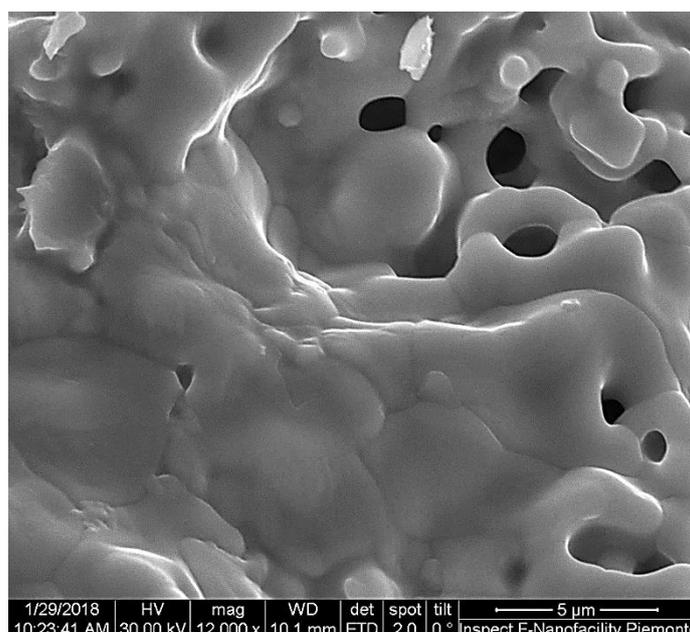
*Figura 3.5: sovrastruttura ramificata nel campione 7D*

Come si può notare dalla figura 3.5 la sovrastruttura tende a protendersi dalla superficie della particella di partenza andando ipoteticamente a colmare i vuoti presenti nel campione. Questo meccanismo crea quindi una zona composta da ramificazioni irregolari che è conseguentemente ricca di vuoti. La seguente immagine (figura 3.6) dà una miglior visuale della tendenza della sovrastruttura ad allontanarsi dalla superficie della particella. L'immagine è ottenuta nuovamente dall'analisi della superficie di frattura del campione 7D compiuta con il FE SEM FEI Inspect F50.



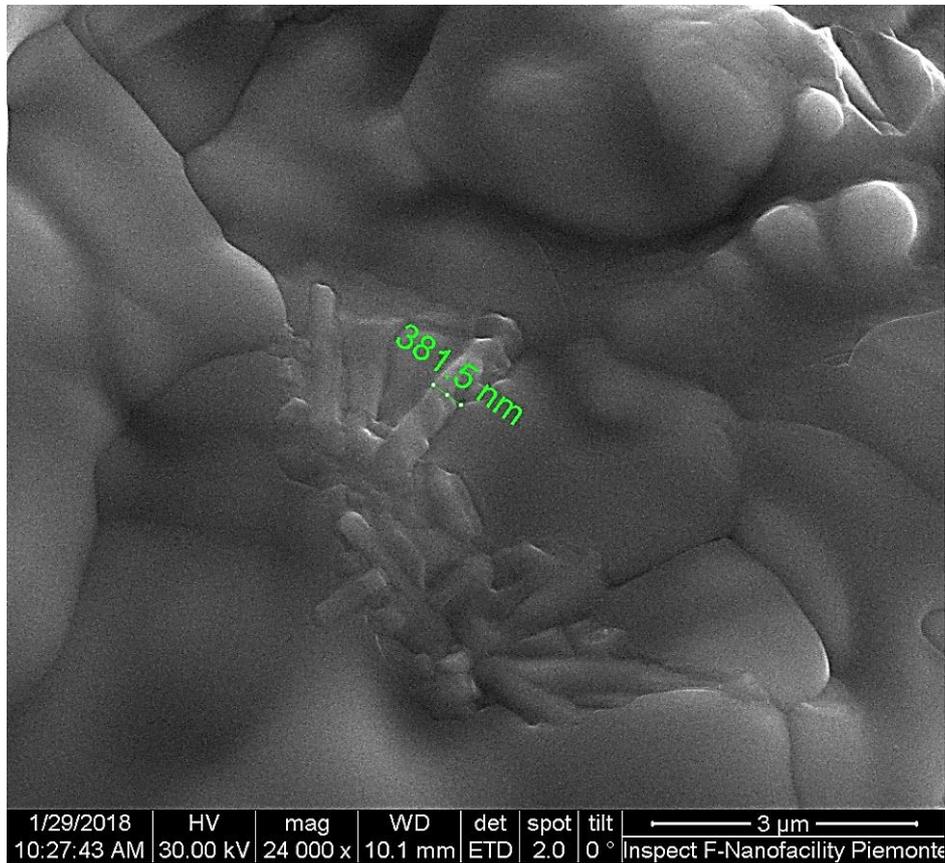
*Figura 3.6: formazione superficiale nel campione 7D*

Questa formazione superficiale è molto diffusa all'interno dei campioni 7D e 10D. Andando più a fondo con l'indagine si riscontra che le ramificazioni evidenziate hanno natura policristallina con grani di dimensione dell'ordine del micron (anche se presentano dispersione dimensionale). Questi grani si presentano con forma irregolare e senza orientazione preferenziale. Nella seguente figura (ottenuta con il FE SEM FEI Inspect F50) viene mostrata la microstruttura delle ramificazioni riscontrata osservando la superficie di frattura del campione 7D.



*Figura 3.7: microstruttura della sovrastruttura ramificata del campione 7D*

Oltre a questa microstruttura sono state riscontrate zone in cui è presente una formazione di dimensione sub micrometrica con forma angolare. Questi grani si presentano con forma allungata ma senza una direzione di crescita preferenziale. La dimensione minore dei grani osservati risulta compresa tra i 300 ed i 400 nm. In figura è mostrata un'immagine di questa microstruttura riscontrata osservando la sezione del campione 7D mediante il FE SEM FEI Inspect F50.



*Figura 3.8: formazione submicrometrica riscontrata localmente sulla superficie della sovrastruttura ramificata del campione 7D*

Analizzando la superficie di frattura di particelle nel campione, è stato possibile osservare che in corrispondenza della formazione di questa sovrastruttura, è presente una zona alterata nella particella. Nel caso del campione 7D questa regione è caratterizzata da uno spessore dell'ordine delle decine di micron. Nella seguente immagine (acquisita con il FE SEM FEI Inspect F50) è visibile la superficie di frattura che attraversa una particella nel campione 7D e si può apprezzare lo strato alterato sotto la superficie alterata della particella.

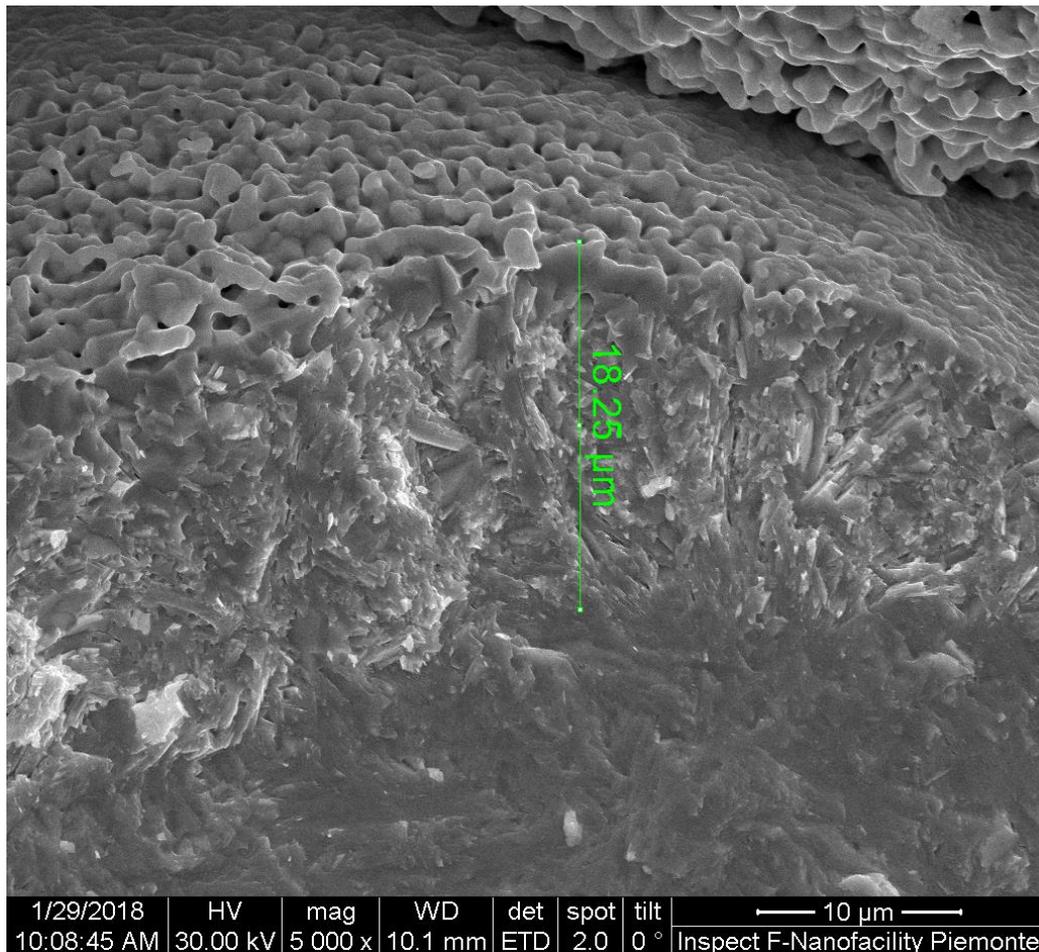
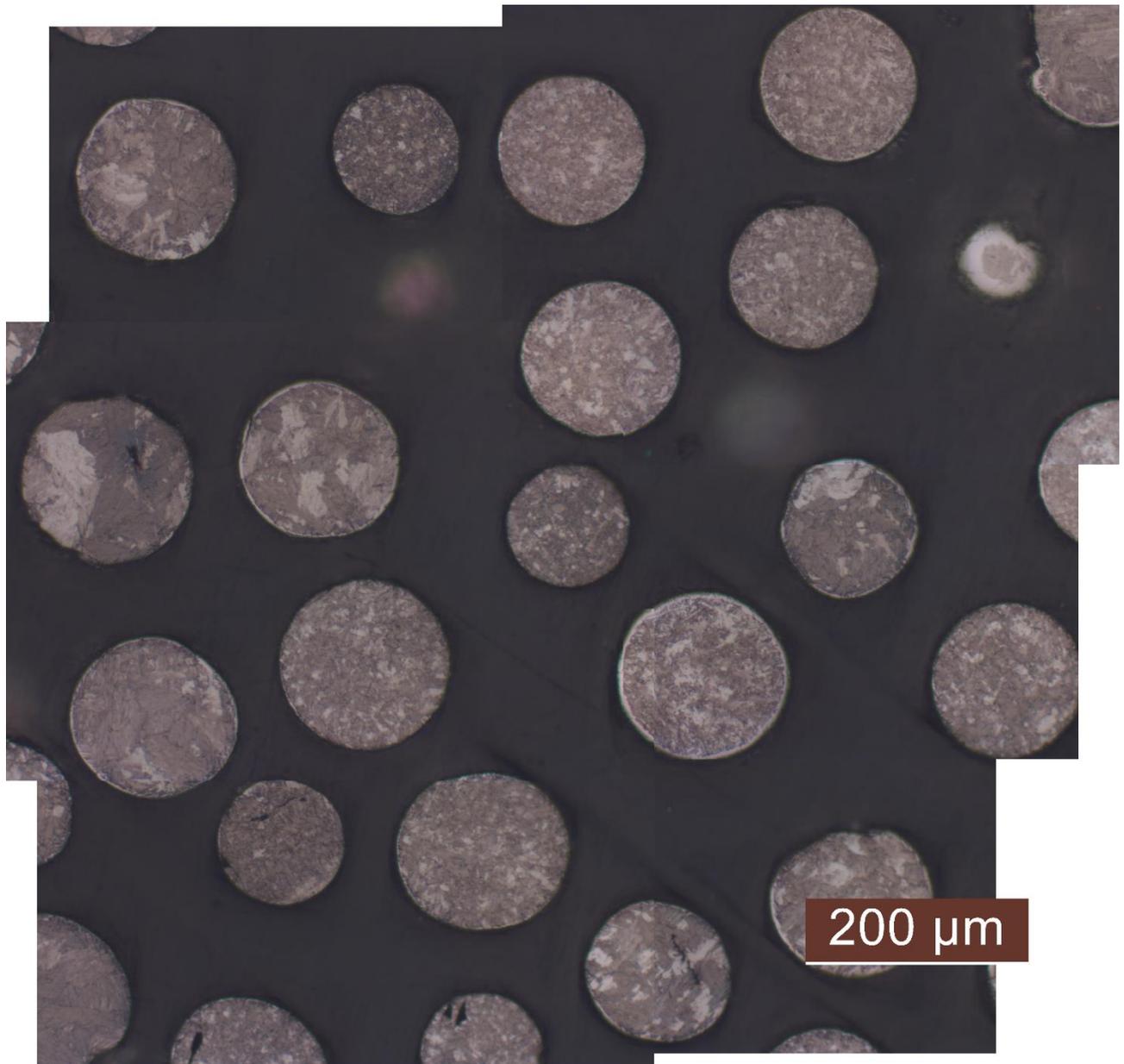


Figura 3.9: strato alterato sotto-superficiale nel campione 7D

La formazione di questa struttura la sua evoluzione risultano estremamente interessanti in quanto ricoprono un ruolo determinante per questo tipo di materiale come verrà discusso nel prossimo sotto paragrafo dove viene discussa in dettaglio la variazione di microstruttura all'interno delle particelle.

### 3.1.3 Evoluzione microstrutturale dei campioni

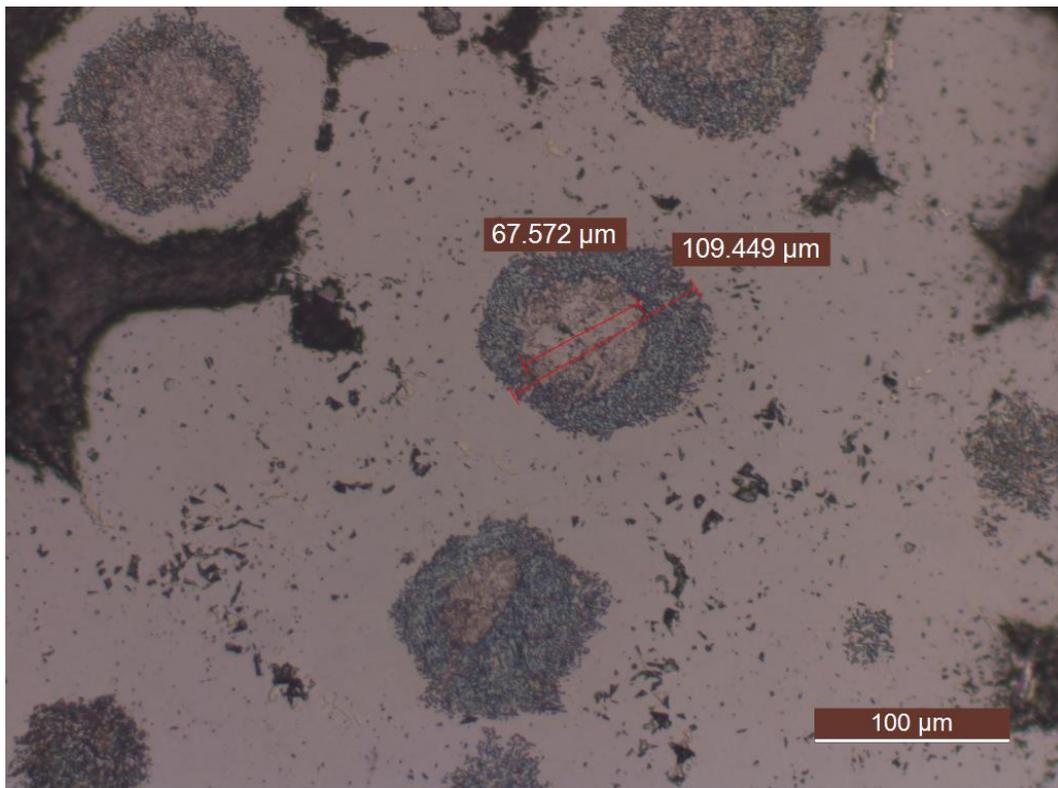
È stato osservato mediante il confronto delle immagini relative agli ultimi campioni del gruppo D che la microstruttura delle particelle subisce una forte evoluzione durante il processo di densificazione. Per analizzare la situazione iniziale delle particelle è stato realizzato un campione inserendo in un apposito stampo particelle non processate al fine di inglobarle in resina. Una volta effettuata questa operazione, il campione così prodotto è stato lucidato a specchio ed attaccato con il reagente MURAKAMI per 15s al fine di evidenziare bordi di grano ed in generale fasi sensibili. Questo reagente ha la peculiarità di creare uno strato d'ossido su zone sensibili evidenziandole. In seguito il campione è stato osservato con il microscopio ottico modello Leica DMI 3000M. Dalle osservazioni effettuate è stata riscontrata una microstruttura non uniforme ed irregolare come mostrato dalla seguente immagine (figura 3.10).



*Figura 3.10: micrografia polveri sferiche lucidate e attaccate con reagente MURAKAMI*

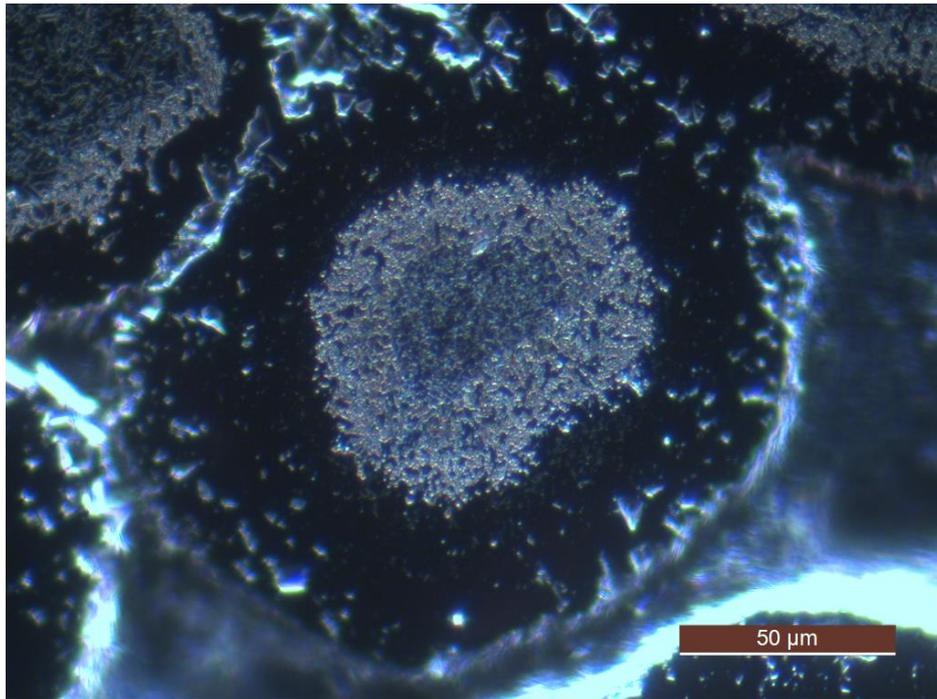
Dalla figura si nota una gran varietà di microstrutture diverse che presentano dimensioni caratteristiche che variano da particella a particella. Questa situazione evolve significativamente durante il processo e la scelta di realizzare campioni senza arrivare a densità completa risulta molto propedeutica per osservare questi fenomeni in quanto uno stesso campione può mostrare diversi stadi di questa evoluzione. In particolare, in relazione a diverse densità raggiunte in base ai gradienti di temperatura che tipicamente si vengono a formare sia radialmente che assialmente durante la sinterizzazione, il campione mostrerà microstrutture caratteristiche di diversi stadi del processo globale di densificazione. Molto interessante in questo senso risulta il lavoro svolto sul campione 10D che mostra un'evoluzione microstrutturale nella direzione radiale di ogni particella. Inoltre rispetto ai casi precedenti, nel test 10D è stato scelto di adottare una pressione di 15 MPa al campione (corrispondente a 4,7kN) e questo ha permesso di limitare significativamente i fenomeni di deformazione plastica a caldo che risultavano molto evidenti in test precedenti. L'analisi di questo campione ha

portato a riscontrare una evoluzione microstrutturale a due stadi che procede dalla superficie di ogni particella propagando verso l'interno. Nella seguente immagine (figura 3.11), acquisita con microscopio ottico Leica DMI 3000M, vengono mostrate le due microstrutture riscontrate disposte come calotte sferiche attorno a quella iniziale. Il campione è stato prodotto inglobando in resina l'intero campione 10D e lucidando una delle facce cilindriche fino a eliminare del tutto la carta di grafite rimanente dal processo SPS. In seguito il campione è stato lucidato a specchio con carte abrasive e paste diamantate come descritto nel capitolo precedente. Infine è stato effettuato l'attacco chimico della superficie con il reagente MURAKAMI per 30 s.



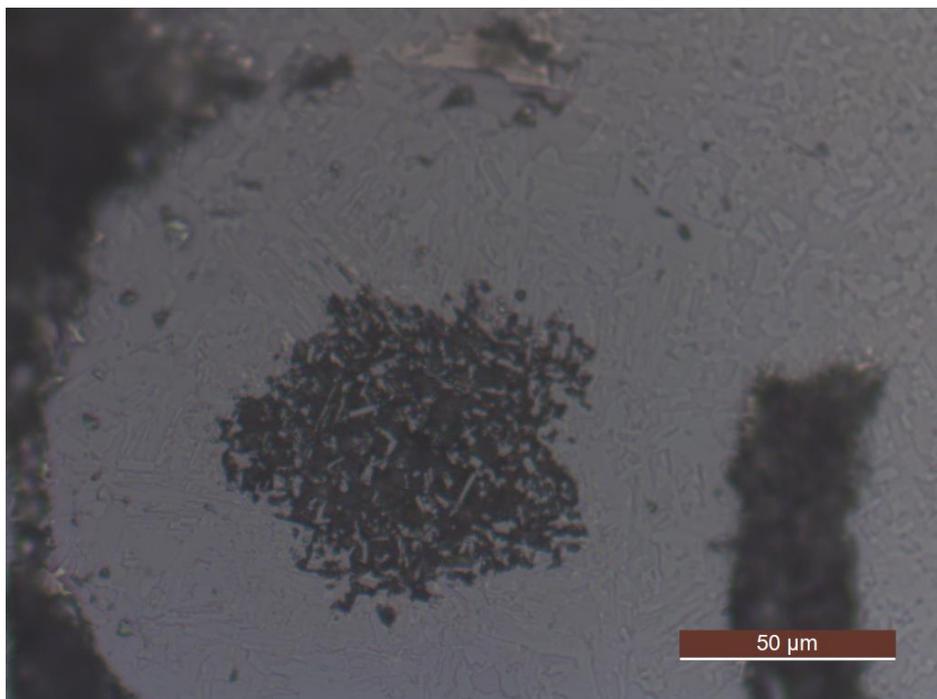
*Figura 3.11: superficie lucidata ed attaccata chimicamente del campione 10D*

La figura 3.11 è stata acquisita senza l'ausilio di filtri e permette di notare come la zona più interna delle particelle presenti ancora la microstruttura originale che tende tuttavia ad evolvere prima in una fase di transizione ancora attaccabile. Infine questa fase è ancora oggetto una transizione porta a quella definitiva molto meno suscettibile all'attacco chimico. Da notare come anche in questa immagine sia visibile la sovrastruttura ramificata discussa nel sottoparagrafo precedente. Un'altra immagine (figura 3.12) molto esplicativa di questa transizione è stata acquisita mediante il filtro denominato "dark field" con lo stesso microscopio ottico. Questa modalità, alterando la configurazione delle lenti dà una miglior percezione di queste variazioni microstrutturali.



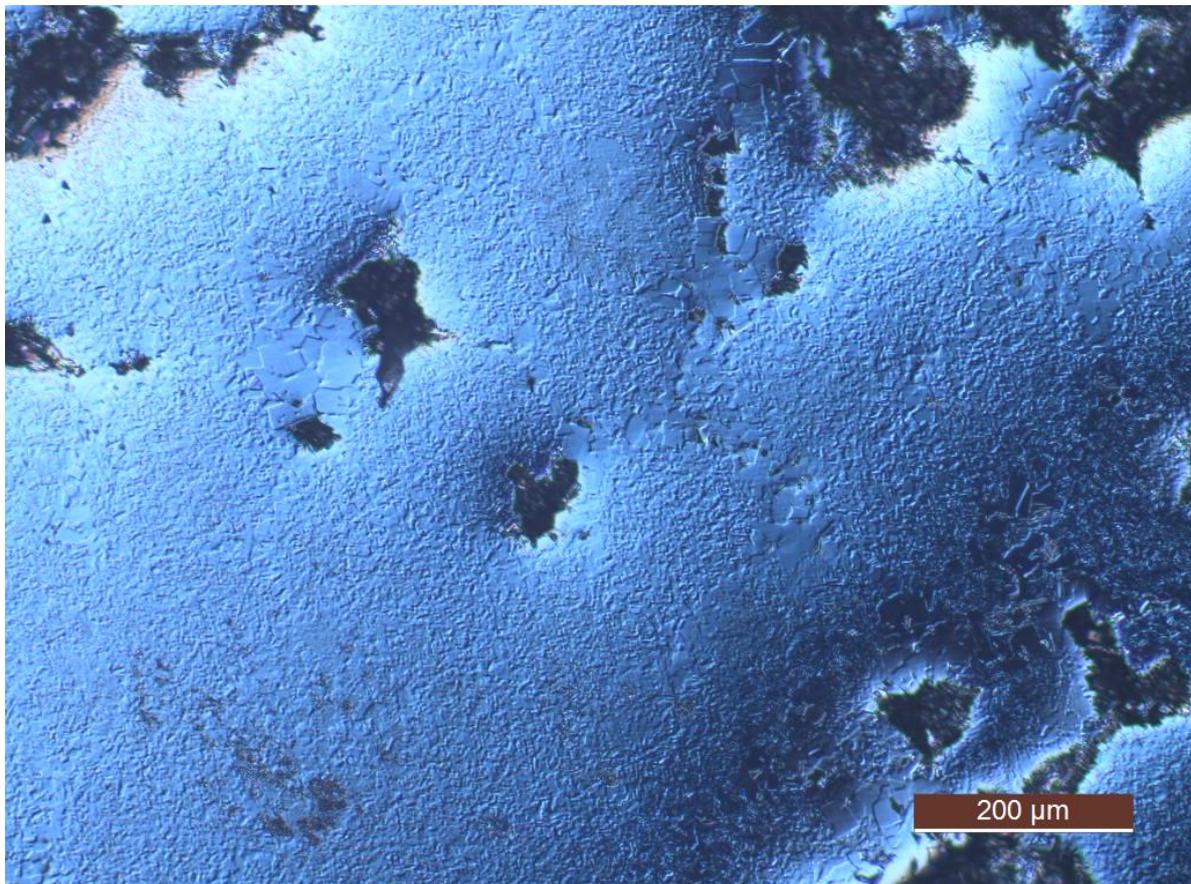
*Figura 3.12: immagine della superficie lucidata del campione 10D in dark field*

In altre zone del campione è possibile riscontrare la situazione successiva in cui la microstruttura iniziale è del tutto scomparsa a favore di quella intermedia e di quella finale. Segue un'immagine acquisita con lo stesso microscopio ottico che ritrae una particella in una zona in cui la densificazione si è protratta fino a comportare la formazione di colli molto estesi e la scomparsa della microstruttura iniziale (figura 3.13).



*Figura 3.13: superficie lucidata del campione 10D attaccata con reagente MURAKAMI*

Come si può vedere in figura la scomparsa della microstruttura originale è causata dalla transizione verso la seconda microstruttura (di colore scuro in figura 3.13) e per finire verso quella finale (di colore bianco in figura 3.13). Nelle zone in cui il campione mostra massima densità rimane solamente la microstruttura finale. Questo è ben visibile in isole di particelle consolidate che sono state riscontrate nel campione. Queste zone inoltre presentano grani molto fini, dell'ordine del micron con una discreta dispersione. In corrispondenza delle zone dove si è verificata la formazione dei colli iniziali infatti si nota una maggior dimensione di grano imputabile a fenomeni di crescita coadiuvati da picchi di temperatura localizzati. Segue un'immagine (figura 3.14) in cui si può apprezzare la microstruttura finale delle zone ad alta densità del campione 10D acquisita con il microscopio ottico Leica DMI 3000M sulla superficie lucidata ed attaccata chimicamente. L'immagine è acquisita utilizzando il filtro per conferire maggior visibilità ai bordi di grano che, a in condizioni normali, risulterebbero meno evidenti.

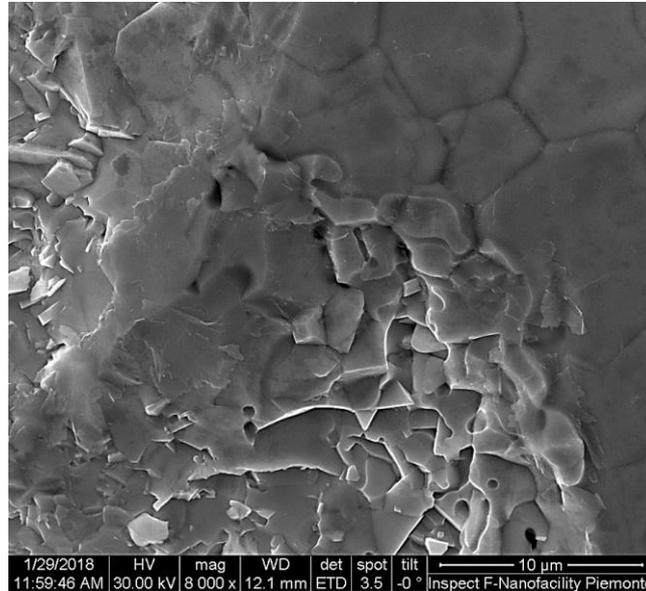


*Figura 3.14: isola ad elevata densità nel campione 10D*

Come si può vedere (figura 3.14) la microstruttura risulta molto fine con ingrossamenti del grano localizzati. Le zone soggette a questi fenomeni con molta probabilità sono quelle di congiunzione tra le particelle originali infatti nella zona centrale della foto si può ancora individuare vagamente la forma delle particelle iniziali congiunte da zone con grano ingrossato. Considerando la forma dei grani nella microstruttura delle zone consolidate, essa risulta angolare di dimensioni dell'ordine del micron e non mostra un'orientazione preferenziale.

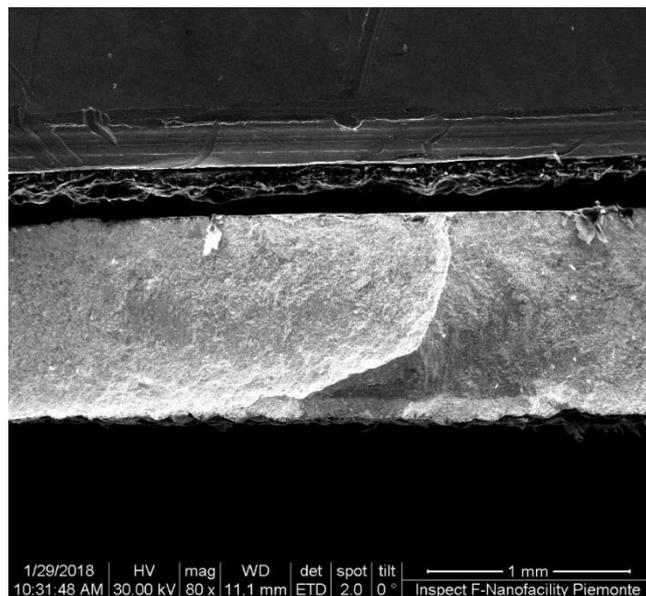
Una riprova del fenomeno di ricristallizzazione del materiale durante il processo è anche offerta dallo studio dei campioni al FE SEM. in questa direzione sono molto rilevanti immagini del campione 6D e 9D. Nel primo campione è stata osservata la frattura dei colli che espone la

microstruttura della particella nella zona caratterizzata dalla massima temperatura. Questa analisi ha portato ad osservare la formazione di una microstruttura molto fine di carattere angolare in corrispondenza di queste regioni. Nella seguente immagine (mediante il FE SEM FEI Inspect F50) è visibile la superficie di frattura di un collo del campione 6D in cui si può apprezzare la microstruttura descritta.



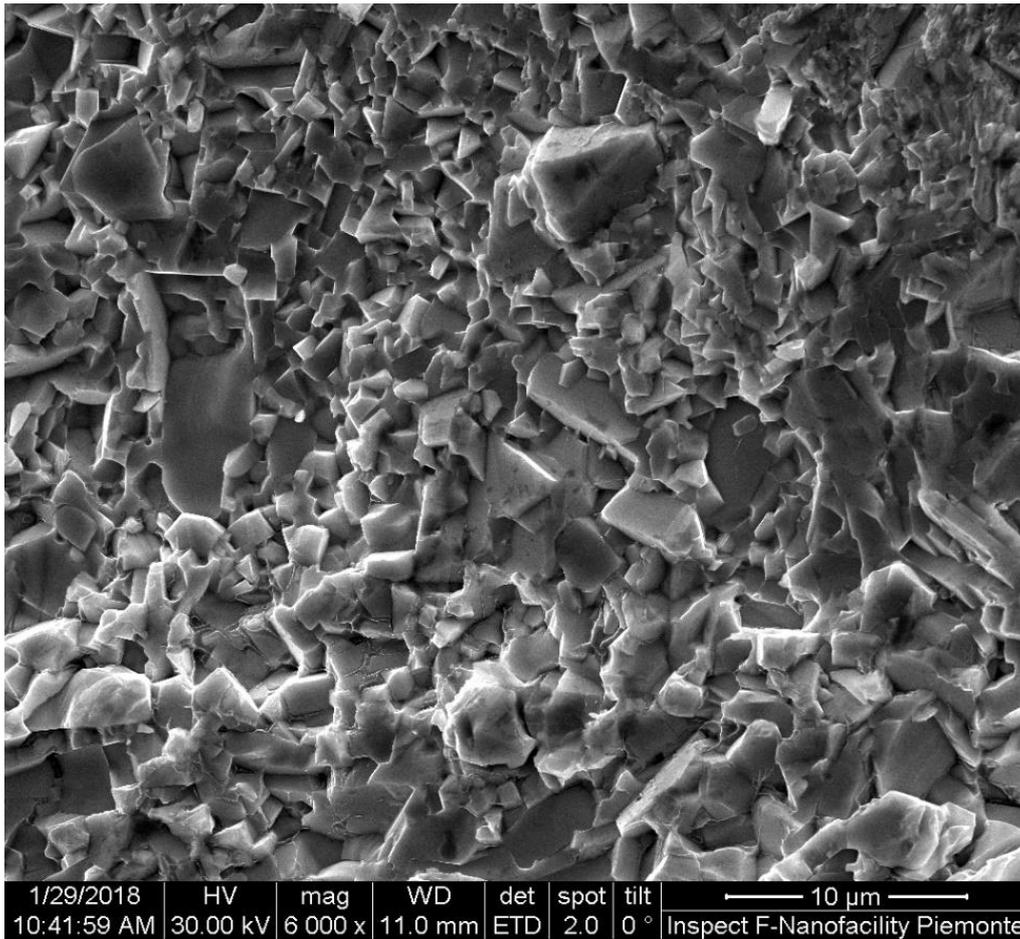
*Figura 3.15: superficie di frattura di un collo del campione 6D*

La microstruttura affinata è ben visibile soprattutto nel campione 9D che è stato densificato completamente. Questo campione è stato consolidato a temperature superiori agli altri della serie D in quanto durante il test si sono raggiunti i 1720°C circa. Questo ha portato alla completa scomparsa delle particelle di polvere iniziali a favore di una microstruttura omogenea priva di vuoti. Segue un'immagine della sezione del campione 9D mediante il FE SEM FEI Inspect F50.



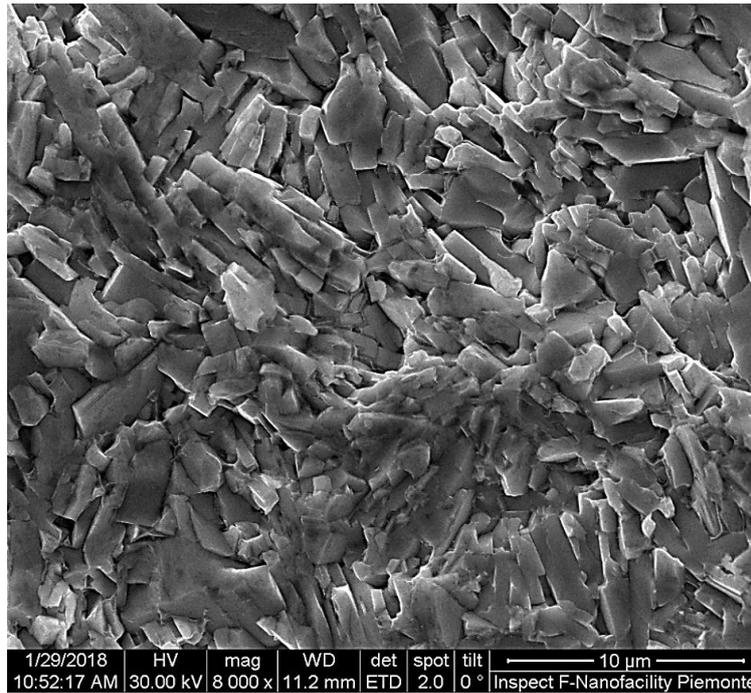
*Figura 3.16: sezione campione 9D*

In questo campione è stato possibile osservare la microstruttura di del materiale completamente sinterizzato. La struttura riscontrata è del tutto analoga a quella mostrata dai colli fratturati del campione 6D, tuttavia in questo caso è stato possibile analizzarne una porzione decisamente più estesa e mettere in evidenza dettagli non emersi nel caso precedente. Un primo elemento notato è come siano presenti leggere differenze tra grani in diverse zone del campione probabilmente imputabili a gradienti di temperatura instauratisi durante il processo. In alcune zone i grani si presentano come angolari equiassici di dimensione micrometrica molto simili a quelli riscontrati nel campione 6D. Segue un'immagine della microstruttura equiassica (3.17) acquisita mediante FE SEM FEI Inspect F50.



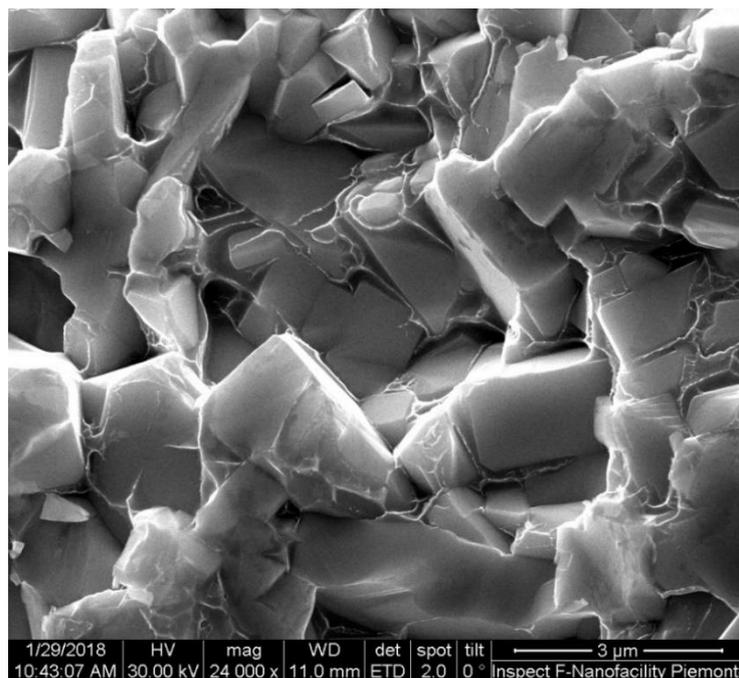
*Figura 3.17: struttura equiassica poligonale riscontrata nel campione 9D*

In altre zone tuttavia i grani si presentano diversamente. È stata riscontrata una seconda tipologia di grani sempre alla forma poligonale che tuttavia presentano una direzione di crescita maggioritaria e di conseguenza appaiono allungati. Inoltre questi grani mostrano la tendenza a formare gruppi caratterizzati da orientazione interna comune. Tuttavia non si riscontra che queste direzioni preferenziali di crescita intra gruppo siano ricorrenti e di conseguenza il materiale risulta globalmente non privo di direzionalità. Nella seguente immagine (campione 9D acquisita mediante FE SEM FEI Inspect F50) è si può osservare una zona che presenta questo tipo di formazione (figura 3.18).

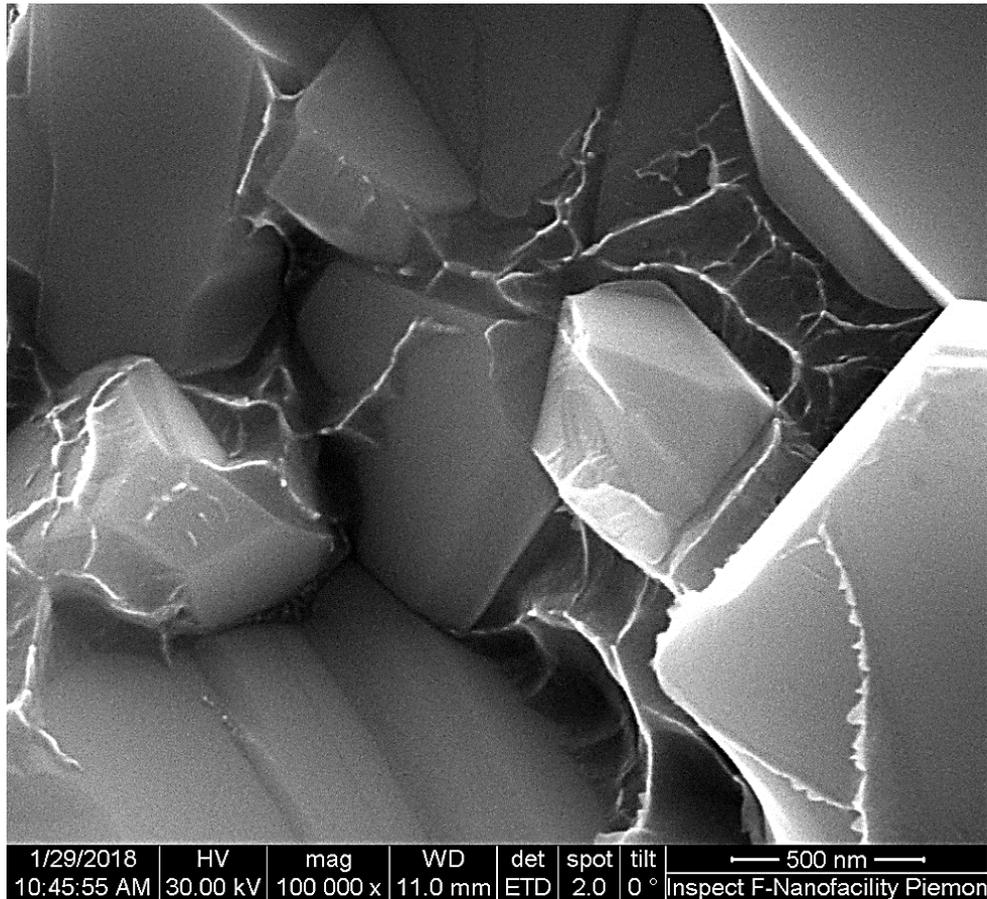


*Figura 3.18: struttura a gruppi di grani con orientazione riscontrata nel campione 9D*

Andando più a fondo è stato possibile evidenziare la presenza di una formazione intergranulare molto diffusa di dimensione nanometrica. Questa struttura si presenta a creste irregolari e si dispone tra i grani delle microstrutture precedentemente discusse. Visivamente questa sottostruttura intergranulare si presenta come un insieme di creste molto acuminate che si formano sia a partire dagli spigoli che dalle superfici piane dei grani micrometrici. Seguono immagini della sottostruttura nanometrica riscontrata nel campione 9D utilizzando il FE SEM FEI Inspect F50.



*Figura 3.19: sottostruttura nanometrica campione 9D*



*Figura 3.20: sottostruttura nanometrica riscontrata nel campione 9D*

In letteratura è disponibile molto materiale a riguardo di questa formazione. In generale la struttura nanometrica riscontrata si manifesta nelle zone soggette a frattura in materiali in cui è presente carburo di tungsteno e varie percentuali di leganti metallici quali ferro, nickel o cobalto. Commercialmente questi materiali sono molto usati nel campo degli utensili da taglio e quindi le loro proprietà meccaniche sono oggetto di molti studi. In particolare la nanostruttura intergranulare si manifesta in provini testati a fatica<sup>[24]</sup> oppure nel caso di prove per determinare la tenacità a frattura<sup>[25][26][27]</sup>. Specie nel secondo caso questa struttura risulta meccanicamente rilevante in quanto attua fenomeni di bridging all'interno della cricca tenacizzando il materiale<sup>[26][27]</sup>. In particolare le superfici di frattura osservate da Yang et al<sup>[25]</sup> in provini realizzati con WC e percentuali variabili di Fe, Ni e Co risultano molto simili a quelle riscontrate in questo campione. Seguono immagini relative alle superfici di frattura osservate da Yang et al<sup>[25]</sup>.

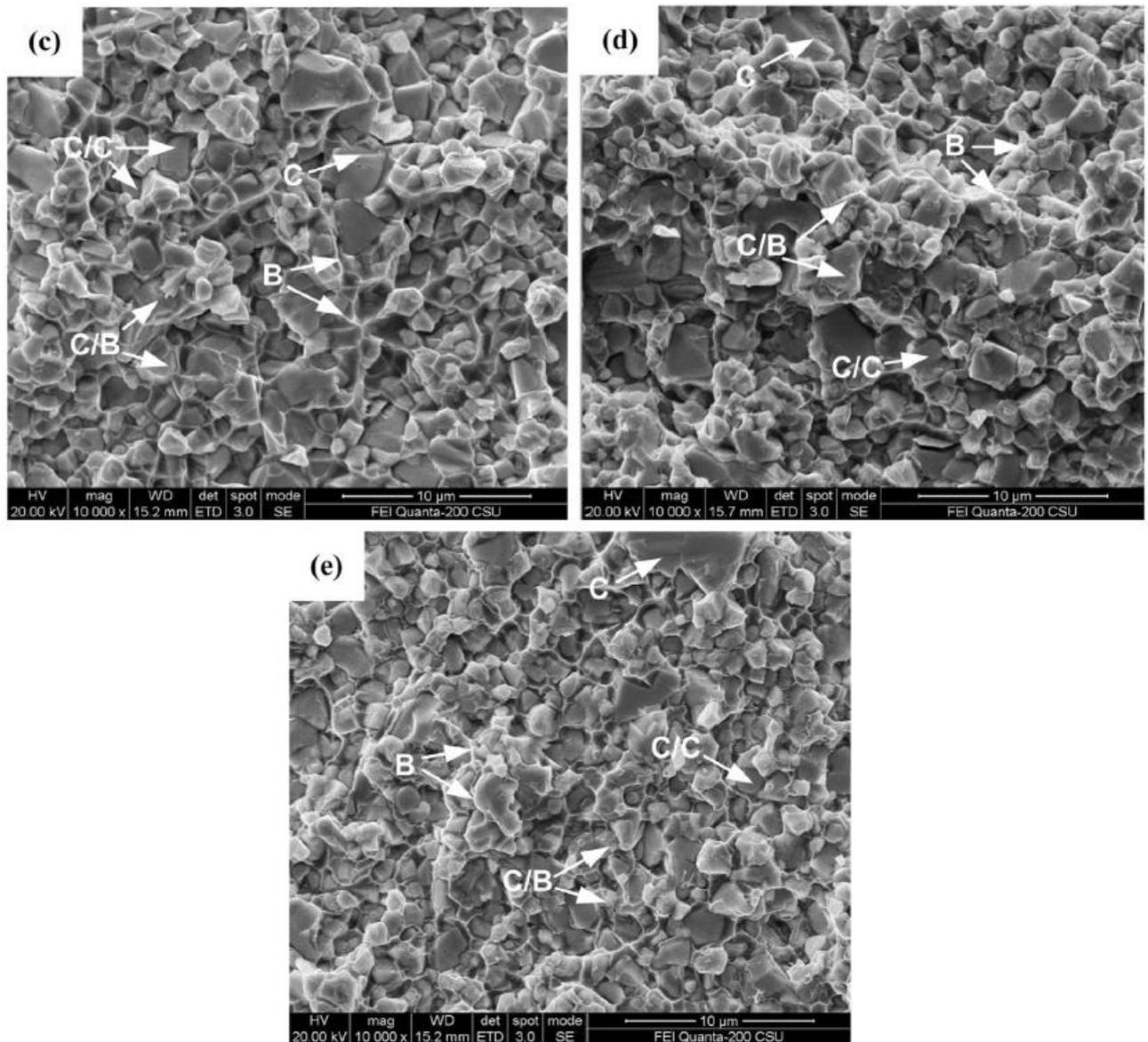


Figura 3.21: superfici di frattura osservate da Yang et al<sup>[25]</sup> in campioni di WC e legante metallico con diverse percentuali di Fe, Ni e Co.

Nella figura si può osservare come la struttura sia del tutto simile in dimensioni e disposizione a quella riscontrata nel campione 9D. In figura sono evidenziati esempi delle possibili fratture che possono avvenire nei campioni, vi sono quattro casi catalogati:

- Frattura intragranulare del carburo (C)
- Frattura intergranulare del carburo (C/C)
- Frattura del legante metallico (B)
- Frattura dell'interfaccia carburo-legante (C/B)

Considerando invece il fenomeno di bridging della cricca durante prove di tenacità a frattura, molto interessante è il lavoro di Chang et al<sup>[26]</sup> dove è possibile lo stato di formazione di questa struttura tra le due facce opposte di una cricca non separate. Mediante l'osservazione di questa immagine risulta chiaro il motivo della morfologia a creste che si presenta in quanto conseguenza della deformazione plastica e della successiva frattura duttile dei ponti che prima

della frattura completa della struttura congiungevano le due metà del campione. Segue un'immagine (figura 3.22<sup>[25]</sup>) della zona di propagazione della cricca in un campione di WC e Co (b) e da WC ed un legante di composizione Fe, Ni e Co (a).

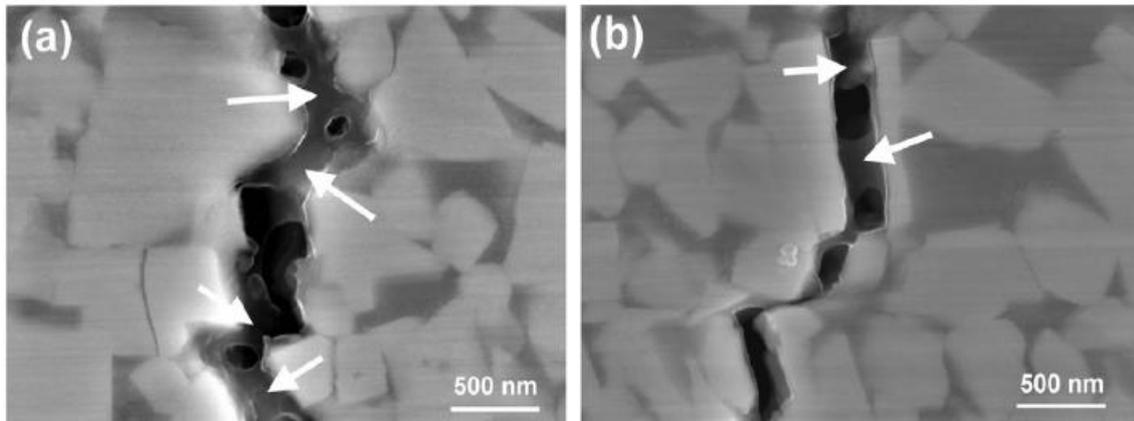


Figura 3.22: zona di propagazione della cricca in campioni di WC-(Fe-Ni-Co) (a) e WC-Co (b)

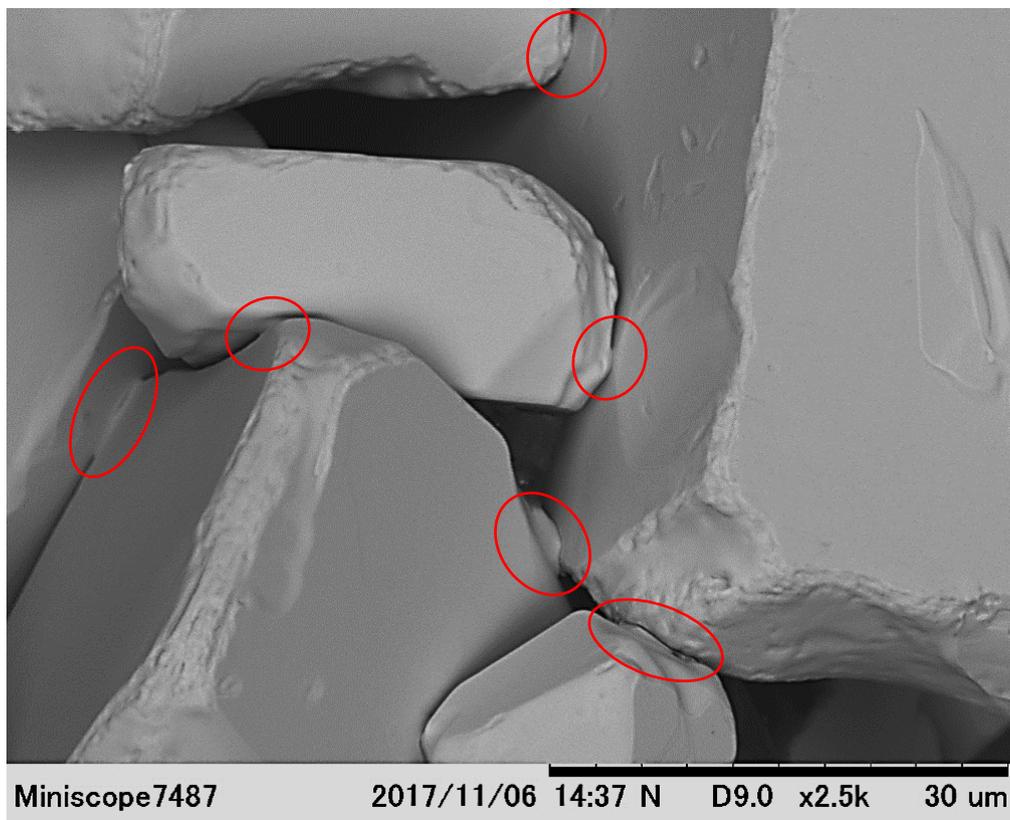
### 3.2 Polveri irregolari da 150 $\mu\text{m}$

In questo paragrafo sono riportate le osservazioni sui campioni realizzati con polveri da 150  $\mu\text{m}$ . Tutte le immagini mostrate in questa categoria sono acquisite mediante l'osservazione della superficie di frattura dei campioni. Questo approccio è dovuto all'elevata fragilità dei colli formati tra le particelle irregolari di questa taglia in concomitanza con la durezza insita del carburo di tungsteno. Questi due fattori rendono irrealizzabile la lucidatura meccanica del campione senza comprometterne del tutto l'integrità. In questo paragrafo sono inoltre presenti solamente immagini ottenute con microscopi elettronici in quanto le analisi effettuate mediante microscopio ottico non hanno dato risultati soddisfacenti.

#### 3.2.1 Osservazioni generali sui colli riscontrati

Osservando campioni irregolari il primo fattore che si può osservare è il fatto che la morfologia dei colli che si formano tra particelle dipende fortemente dalla tipologia di contatto da cui parte il fenomeno. Considerando la forma poligonale delle particelle in esame e la loro disposizione casuale nello spazio è possibile riscontrare moltissimi tipi di contatto in quanto a determinarlo può essere qualsiasi combinazione delle seguenti entità geometriche che compongono le particelle. Esempi in questa direzione sono i contatti tra piani ed angoli o tra spigoli di particelle adiacenti. Questo fa sì che la morfologia dei colli riscontrati sia molto varia e che una rigorosa quantificazione in termini dimensionali non sia attuabile. Risulta tuttavia interessante studiare il fenomeno per una maggior comprensione di come si svolge la densificazione di questa tipologia di polveri. L'irregolarità delle zone di contatto tra particelle come conseguenza secondaria alla morfologia varia dei colli osservati la loro ridotta dimensione infatti nonostante in generale le temperature di processo risultino più elevate di quelle adottate nel caso delle polveri sferiche, la dimensione dei colli risulta sensibilmente inferiore. Questo tuttavia è dovuto solo in parte alla morfologia del contatto poiché un altro fattore che mina sensibilmente il processo di densificazione è l'assenza di impurezze metalliche in queste polveri. Infatti, come discusso nel capitolo precedente, le polveri irregolari processate sono ad elevata purezza e questo le rende molto meno sensibili a fenomeni di natura termica rispetto a quanto accade nel caso di quelle sferiche. Segue un'immagine (acquisita mediante il SEM modello Hitachi

Tabletop Microscope TM3030) del campione 7E in cui è possibile osservare un gran numero di colli formatisi a partire da condizioni di contatto peculiari.



*Figura 3.23: colli riscontrati nel campione 7E*

Come si può vedere in figura i colli riscontrati (evidenziati in rosso in figura) sono di dimensioni ridotte (solitamente sotto i 10  $\mu\text{m}$ ) e molto variabili dimensionalmente in relazione al contatto da cui hanno avuto origine. Un altro esempio rilevante in termini di morfologia di colli è offerto dal campione 12E. Dall'analisi di questo campione si è potuta osservare la formazione di un collo tra lo spigolo di una particella e la superficie piana di una seconda (figura 3.24). Questa formazione risulta particolare in quanto lo spigolo della particella a nord del collo (evidenziato con una freccia rossa) risulta visibilmente inspessito. Segue un'immagine del campione 12E acquisita con il SEM modello Hitachi Tabletop Microscope TM3030.

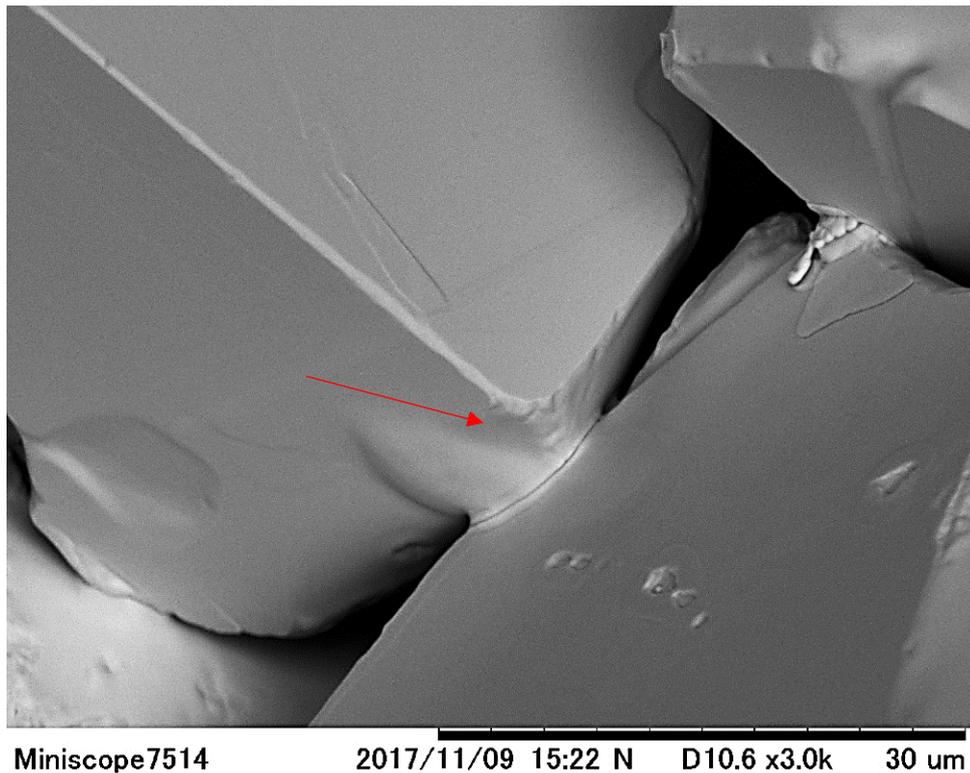
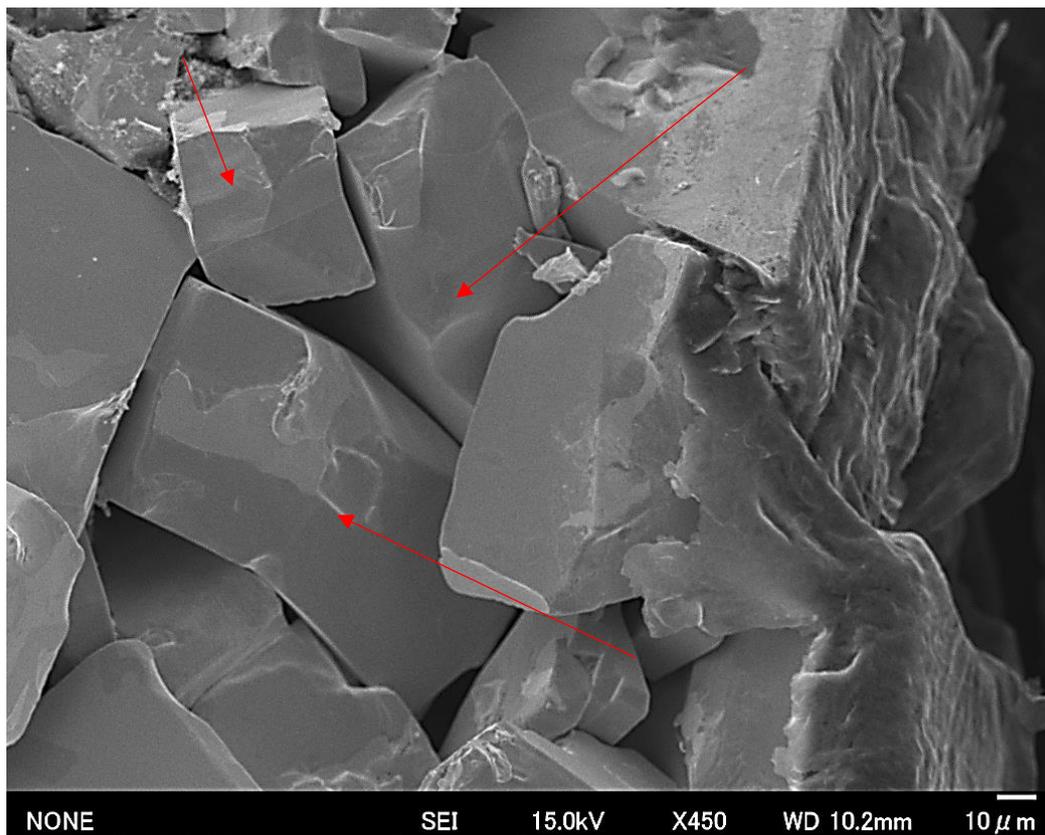


Figura 3.24: collo in cui una delle particelle coinvolte è interessata da inspessimento dello spigolo

L'inspessimento osservato in figura 3.24 potrebbe essere causato da fenomeni diffusivi superficiali avvenuti durante il processo.

### 3.2.2 Fenomeni di deformazione plastica

Al fine di evidenziare fenomeni di deformazione plastica propedeutici alla sinterizzazione sono stati realizzati due test ad alta pressione. Nel primo dei due (test 23E) si sono raggiunti 60 MPa di pressione sul campione (corrispondenti ad una forza pari a 18,8 kN) mentre nel secondo caso (test 25E) si sono raggiunti 80 MPa che corrispondono ad una forza di 25 kN. In entrambi i test le temperature massime di processo risultano comprese tra i 1750 ed i 1800°C. Il materiale si è mostrato in generale poco soggetto a deformazione plastica a caldo ma in alcune regioni del secondo campione è stato possibile osservare la distorsione di alcune particelle. Questo fenomeno porta ad una riduzione delle porosità presenti e di conseguenza risulta propedeutico per la densificazione del campione ma nel range sperimentale indagato la deformazione plastica è comunque estremamente limitata e di conseguenza poco rilevante. Segue un'immagine di una zona prossima alla superficie del campione 25E soggetta a fenomeni di deformazione plastica a caldo. L'immagine è stata acquisita mediante il FE SEM Hitachi SU-8000.

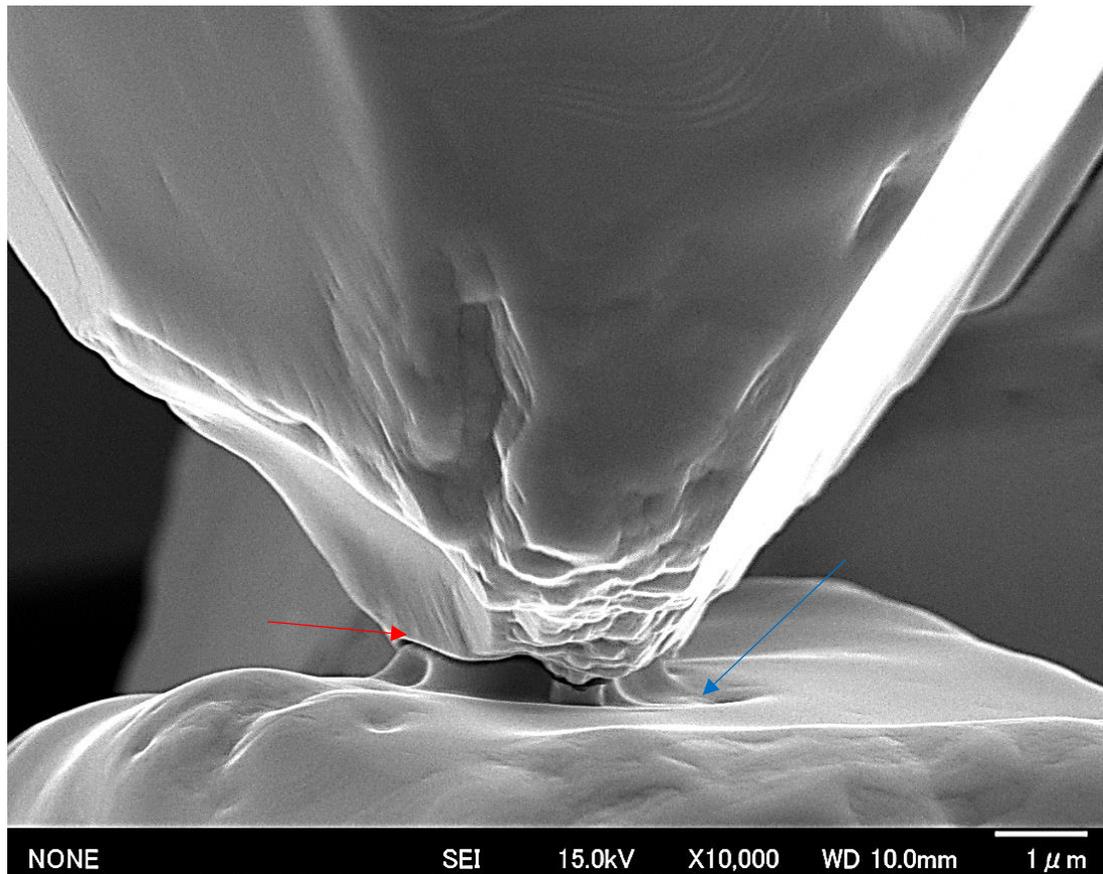


*Figura 3.25: zona soggetta a deformazione plastica nel campione 25E.*

In figura sono evidenziate (con frecce di colore rosso) tre particelle che hanno subito deformazione plastica durante il processo. Sulla destra dell'immagine è possibile osservare un'alterazione della superficie delle particelle che è dovuta al contatto prolungato in temperatura con la carta di grafite disposta tra le polveri e la grafite dei punzoni e dello stampo. Questa carta è molto facilmente soggetta a rottura e di conseguenza lascia residui carboniosi in nelle aree periferiche dei campioni.

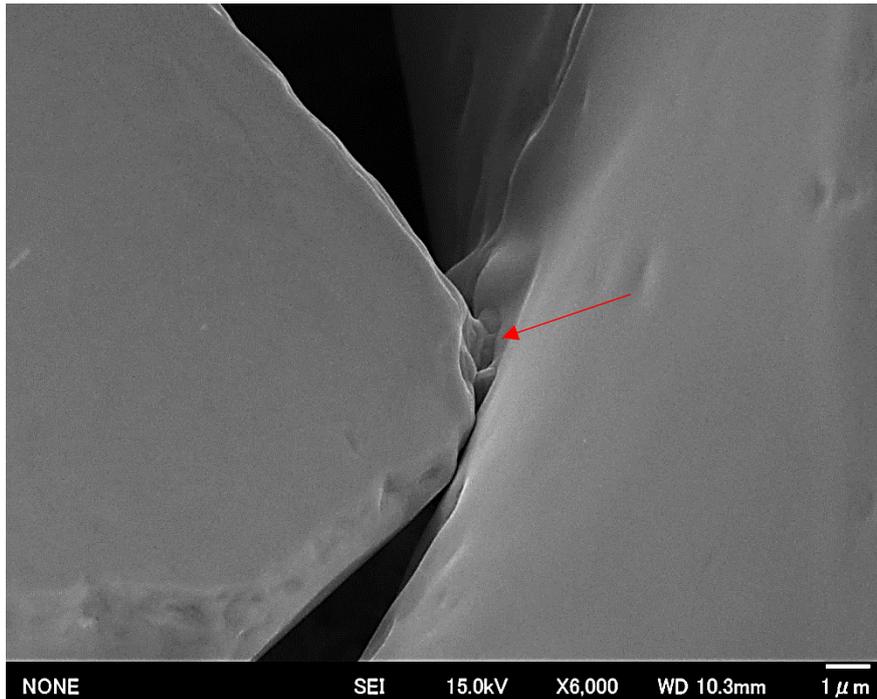
### *3.2.3 Analisi morfologica dei colli*

In questo sotto paragrafo viene analizzata la morfologia dei colli riscontrati in relazione al contatto tra le particelle di carburo di tungsteno coinvolte. Per questo studio vengono razionalizzati i contatti di partenza in relazione agli enti geometrici che li determinano quali piani, spigoli e vertici delle particelle irregolari. Una prima tipologia di collo riscontrata è quella originata dal contatto tra un vertice di una particella e un piano di un'altra. Questo contatto risulta molto comune ed al contempo critico per quanto riguarda in consolidamento del campione in quanto l'estensione finale del collo è fortemente limitata dalla geometria del vertice stesso. Segue un'immagine rappresentativa del contatto appena descritto ottenuta dall'analisi della sezione del campione 11E realizzata con il FE SEM Hitachi SU-8000.



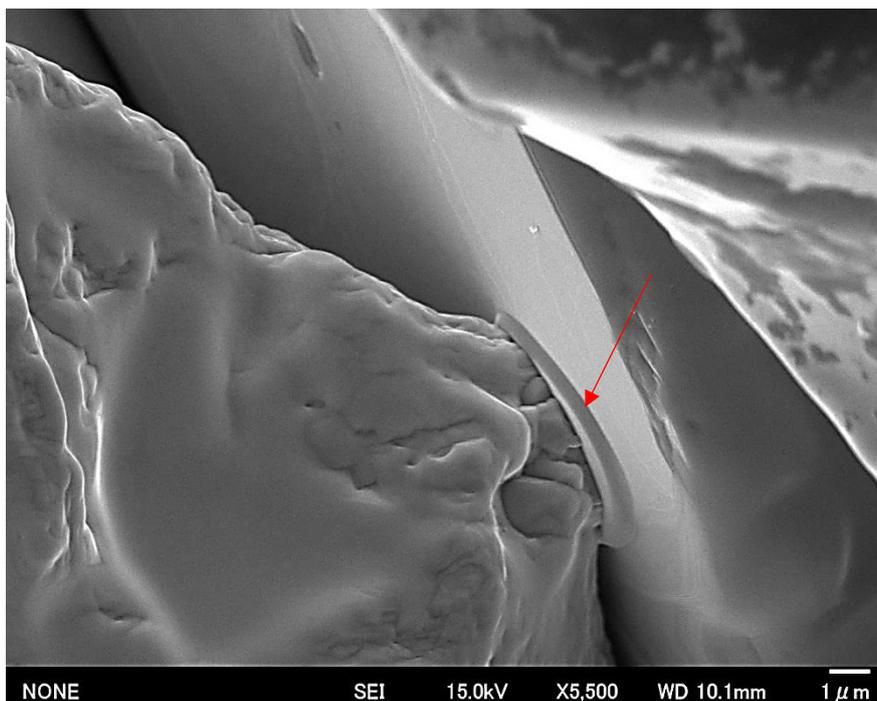
*Figura 3.26: immagine rappresentativa del contatto tra angolo e piano nel campion 11E.*

Dall'immagine (figura 3.26) si può notare come il collo cresca in modo asimmetrico in quanto il fenomeno sembra coinvolgere più attivamente la superficie piana. Dalla questa zona si crea un flusso di materiale che compone la maggior parte del collo. Si può inoltre osservare come attorno alla regione della superficie in cui si forma il collo sia presente una leggera depressione (indicata dalla freccia blu in figura) probabilmente dovuta al flusso di materiale appena descritto. Altra riprova di questa teoria è la posizione dell'interfaccia ancora visibile tra le due particelle (indicata con la freccia rossa in figura): essa risulta infatti visibilmente spostata verso la particella che presenta l'angolo. In generale si può quindi dedurre che la superficie sia l'entità geometrica che subisce più deformazione dovuta a fenomeni diffusivi nella coppia angolo/piano. Questo si può notare anche in un altro collo ottenuto dall'analisi del campione 26E con il FE SEM Hitachi SU-8000.



*Figura 3.27: immagine che raffigura il collo derivante da un contatto vertice/piano nel campione 26E*

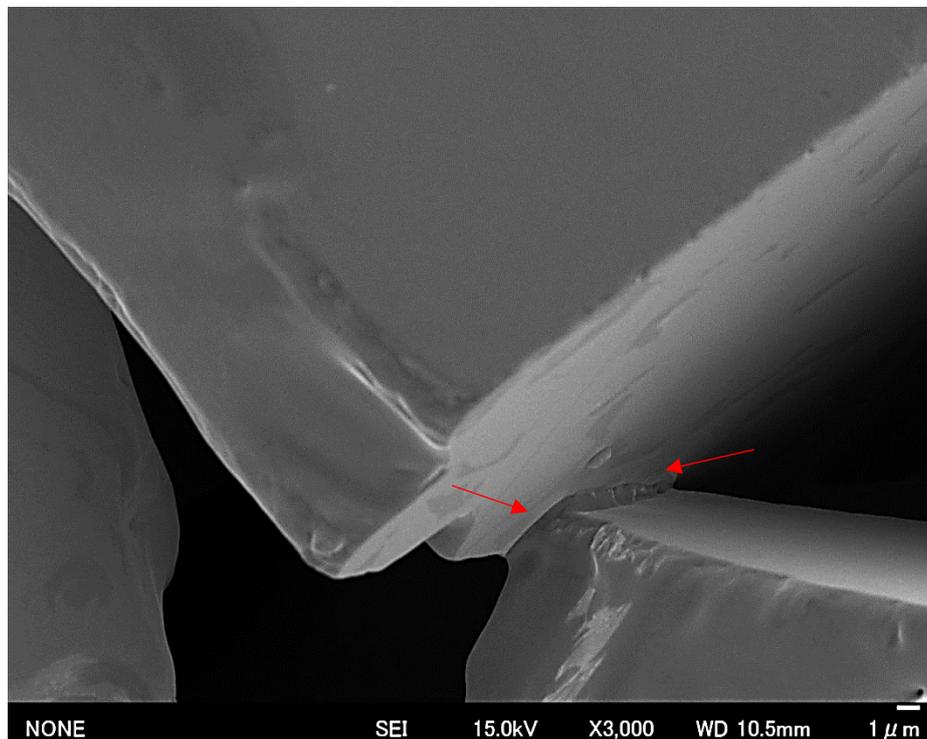
Nella figura 3.27 si può notare una notevole alterazione della superficie piana prossima alla zona di formazione dal collo. È inoltre osservabile una nucleazione di grani submicrometrici all'interfaccia tra le particelle (evidenziati in figura con la freccia rossa). Un ultimo fenomeno peculiare di questa tipologia di contatto è la deformazione plastica localizzata della superficie piana. Questo aspetto è evidenziato nella seguente immagine ottenuta dalla superficie di frattura del campione 19E osservata al FE SEM Hitachi SU-8000.



*Figura 3.28: collo oggetto di deformazione plastica a caldo nel campione 19E*

Nella figura 3.28 si può osservare come il vertice della particella di sinistra indenti quella di destra creando una deformazione plastica focalizzata nella zona di contatto. Risultato di questo fenomeno è un anello di materiale generato dal flusso plastico derivante dalla deformazione (evidenziato da una freccia rossa in figura). Dall'osservazione dell'immagine si nota anche come l'anello risulti asimmetrico in termini di spessore probabilmente in relazione ad una non perpendicolarità tra la direzione in cui il carico è trasmesso e la superficie della particella indentata.

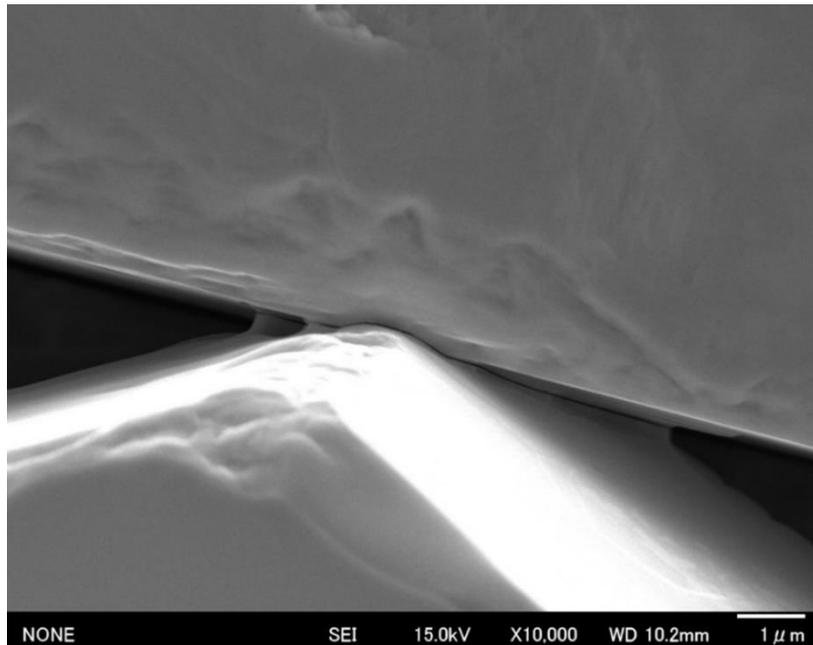
Una seconda tipologia di contatto riscontrata è quella che coinvolge lo spigolo di una particella in contatto con una superficie piana. Questo contatto porta alla formazione di colli di estensione generalmente più estesa rispetto al caso precedente. Il collo si sviluppa principalmente nella direzione parallela al segmento che descrive l'ideale intersezione tra spigolo e piano in gioco. Tuttavia anche in questo caso la superficie del collo risulta poco regolare, probabilmente in relazione ad asperità preesistenti sulle superfici delle particelle interessate dal fenomeno. Segue un'immagine ottenuta dalla superficie di frattura del campione 26E analizzata al FE SEM Hitachi SU-8000.



*Figura 3.29: collo da contatto tra spigolo e piano nel campione 26E*

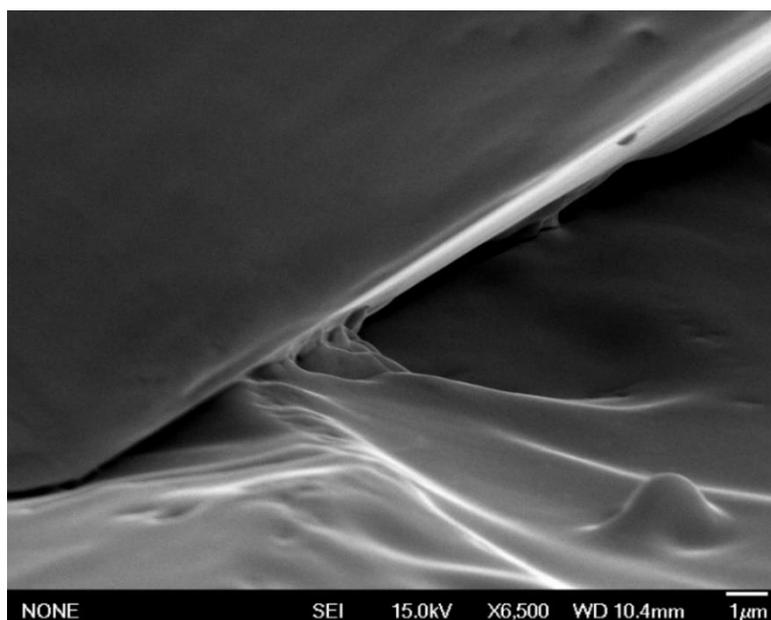
In alcune zone del collo (evidenziate da frecce rosse) è possibile osservare un accenno di deformazione plastica dovuta a condizioni termomeccaniche localmente critiche ma in generale molto meno pronunciata rispetto a quanto osservato nel caso del contatto vertice/piano. Nel contatto appena osservato lo spigolo è caratterizzato da un angolo di circa  $90^\circ$  tra le superfici che lo compongono. Questo fattore in concomitanza con l'orientazione relativa delle due particelle pone a notevole distanza qualsiasi superficie delle particelle limitando lo sviluppo del collo nella direzione perpendicolare a quella in cui si sviluppa lo spigolo. In un altro contatto simile tuttavia le superfici che compongono lo spigolo creano un angolo decisamente superiore creando una situazione di contatto in cui l'interazione delle superfici risulta possibile in

prossimità del collo. Questo fenomeno è ben visibile nella seguente immagine della superficie di frattura del campione 19E ottenuta con il FE SEM Hitachi SU-8000.



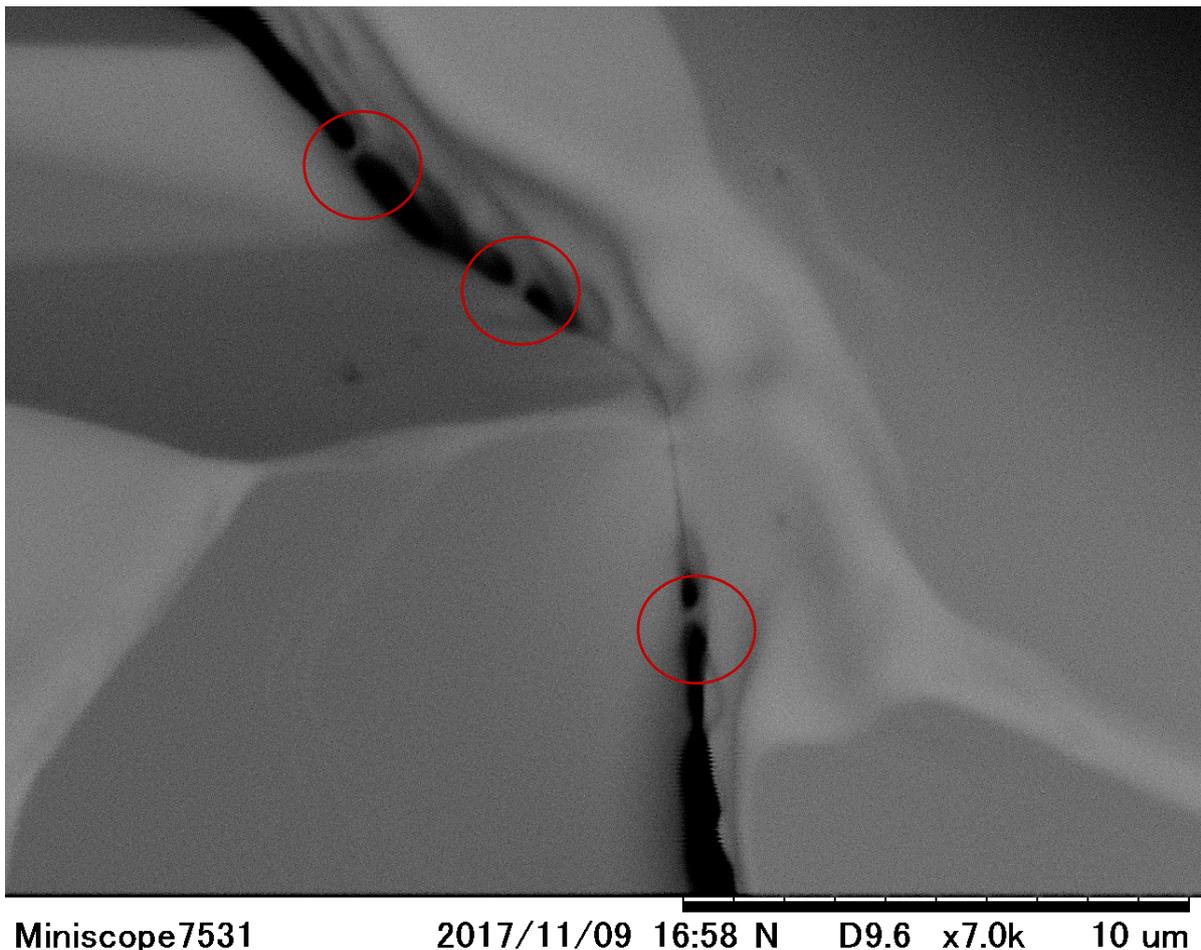
*Figura 3.30: collo derivante da contatto spigolo/piano nel campione 19E*

In figura si vede come il collo in questo caso si estenda anche perpendicolarmente alla direzione dello spigolo che questo avvenga tramite formazioni concave tipiche del fenomeno di formazione dei colli. Un ulteriore aspetto interessante di questo collo è la deformazione plastica della superficie ad opera dello spigolo incidente che intacca la superficie di circa mezzo micron. Una miglior visuale delle formazioni nella zona laterale di questa tipologia di collo è riscontrata dall'analisi della superficie di frattura del campione 24E mediante il FE SEM Hitachi SU-8000.



*Figura 3.31: collo da contatto spigolo piano nel campione 24E*

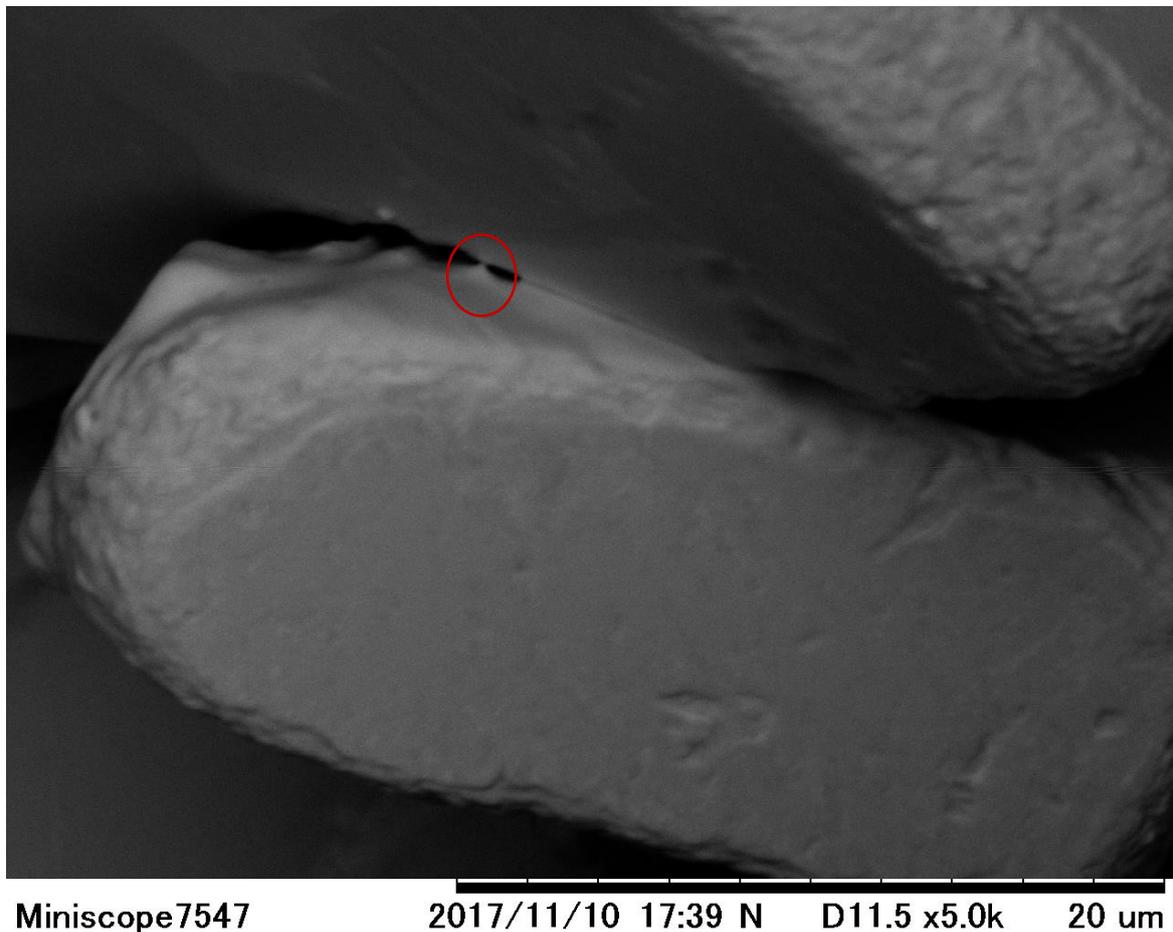
In relazione alla distanza variabile tra le superfici della zona interessata dalla formazione dei colli è stato riscontrato che in alcuni casi si sono formati dei necks secondari di dimensione submicrometrica. Queste formazioni peculiari delle polveri irregolari pontano le superfici di particelle in punti vicini ma non a contatto. Morfologicamente questi colli secondari appaiono come assialsimmetrici e mostrano un diametro che è massimo sulle superfici coinvolte e minimo a metà della distanza che le separa. In virtù della loro ridotta estensione, questi colli sono difficili da osservare e vengono riscontrati per lo più durante l'osservazione ad elevati ingrandimenti di un collo nelle vicinanze. Questi colli secondari sono ben visibili nella seguente immagine ottenuta dalla sezione del campione 13E analizzata con il SEM modello Hitachi Tabletop Microscope TM3030.



*Figura 3.32: immagine esplicativa dei colli secondari submicrometrici nel campione 13E*

Nella figura 3.32 si possono osservare diversi colli secondari evidenziati in rosso. La formazione di queste strutture ha origine dubbia ma un'ipotesi a riguardo è discussa in seguito. La superficie della particella sul lato destro dell'immagine appare alterata probabilmente a causa di elevate temperature locali: questo fenomeno porta alla formazione di creste e valli. Nelle zone dove la distanza con la superficie della seconda particella è minima si formano appunto questi colli submicrometrici. Questa formazione è stata riscontrata anche nel caso di un contatto di tipo spigolo/piano in cui a causa dell'irregolarità delle superfici si crea un gap tra le due particelle dove si ritrova un collo secondario. Questa situazione è stata riscontrata sulla

superficie di frattura del campione 16E analizzata con il SEM modello Hitachi Tabletop Microscope TM3030.



*Figura 3.33: collo secondario osservato nel campione 16E*

In questo caso il collo secondario (evidenziato in rosso nella figura 3.33) sembra essersi formato in relazione alla conformazione geometrica delle due superfici interfacciate che genera un punto dove la distanza è tale da consentire questo fenomeno. Una seconda ipotesi è la presenza di difetti superficiali che causano la presenza di zone ad energia maggiore e conseguentemente più attive dal punto di vista termodinamico. Questo potrebbe appunto creare siti favoriti in cui si formano i colli secondari.

#### *3.2.4 Fenomeni di ricristallizzazione*

Durante l'analisi delle zone di contatto tra particelle e dei colli che le connettono sono state riscontrate numerose alterazioni superficiali. Considerando le condizioni di processo spinte e le elevate temperature nelle zone di contatto è stato supposto che il materiale subisca fenomeni localizzati di nucleazione di grani<sup>[28]</sup>. Questo fenomeno si ipotizza risulti assistito dal passaggio di corrente nelle polveri. Tipicamente fenomeni di questo genere si verificano qualora il materiale venga esposto a temperature superiori a metà della sua temperatura di fusione in presenza di sollecitazioni meccaniche. Dal punto di vista termico questa condizione risulta in linea con il processo in quanto, considerando le elevate densità di corrente nelle zone di contatto che portano alla formazione di punti caldi localizzati, è auspicabile che localmente si possano

ampiamente superare i 2000°C (a fronte delle temperature massime di processo dell'ordine dei 1800°C misurate sulla superficie dello stampo). Considerando il diagramma di stato tungsteno carbonio realizzato da Kurlov et al<sup>[29]</sup>, si nota come il carburo di tungsteno sia oggetto di dissoluzione peritettica alla temperatura che porta alla formazione di liquido più carbonio alla temperatura di 3058±5 K (2785±5°C). Assumendo una temperatura di ricristallizzazione possa essere stimata dalla seguente formula:

$$T_{ricrist.} = 0,6 * T_f \quad (3.1)$$

Dove:

- $T_{ricrist.}$  è la temperatura di ricristallizzazione espressa in K
- $T_f$  è la temperatura di fusione del materiale espressa in K

Si ottiene che la temperatura di ricristallizzazione per il carburo di tungsteno sia dell'ordine dei 1835±5 K (1561±5 °C). Questa temperatura rientra pienamente nell'intervallo di quelle caratteristiche dell'SPS. Segue il diagramma di stato del carburo di tungsteno calcolato da Kurlov et al<sup>[28]</sup>.

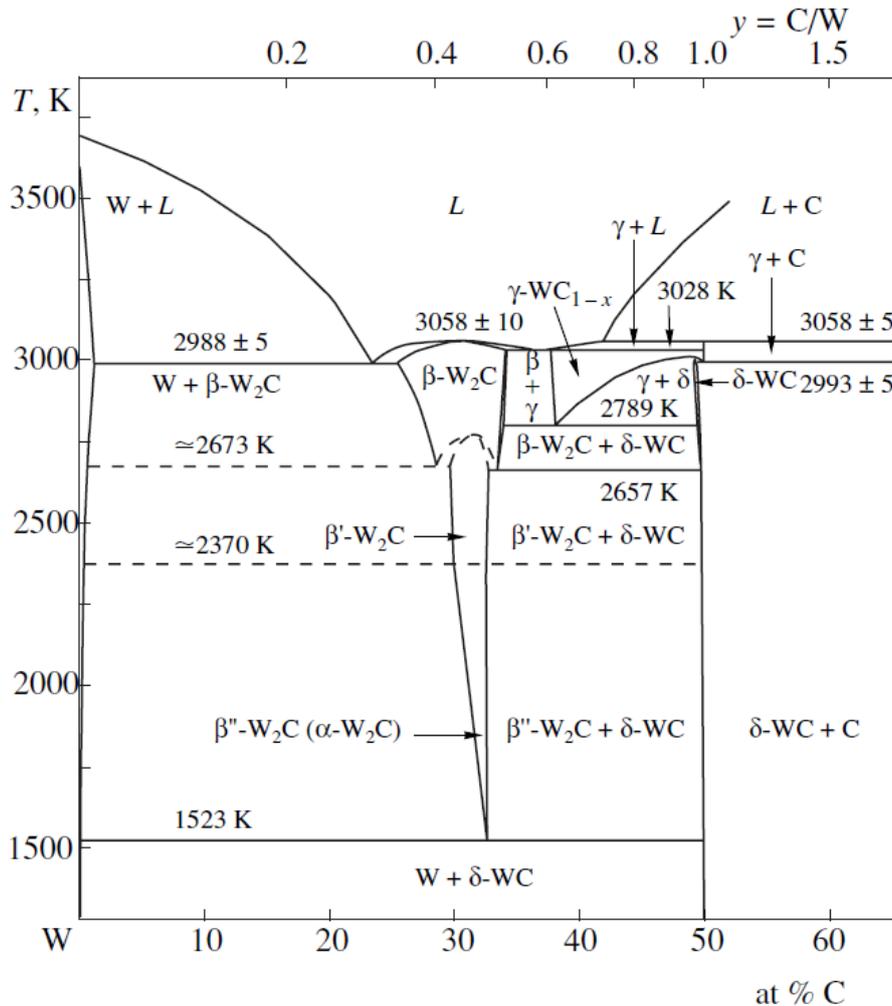
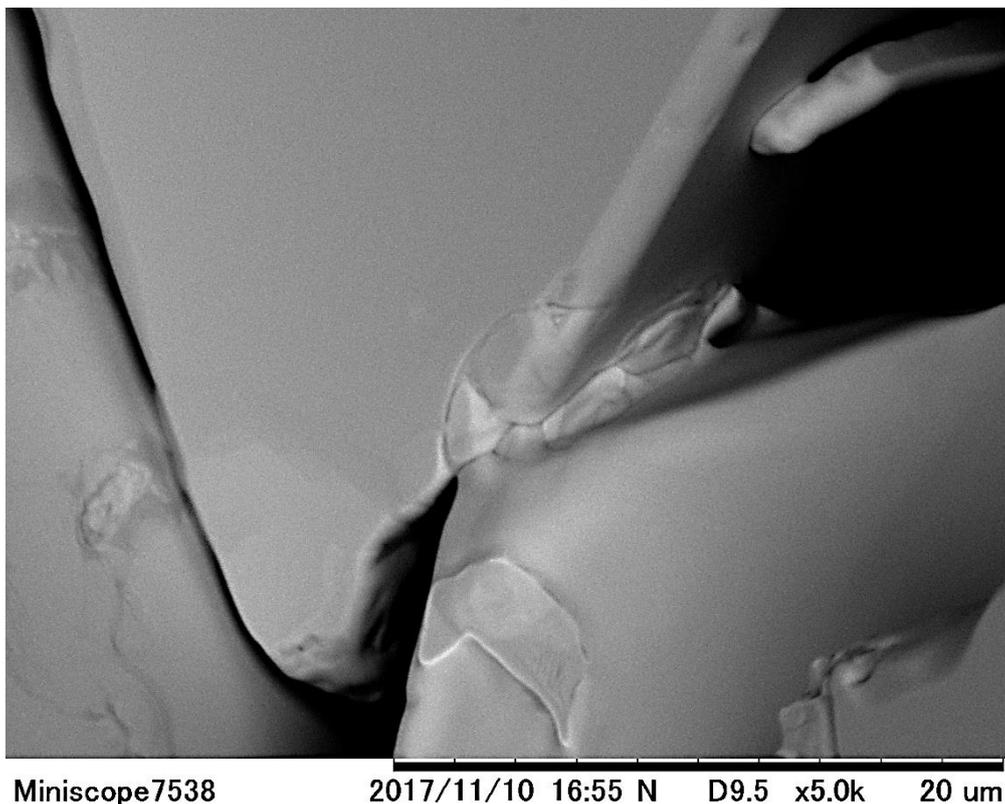


Figura 3.34: diagramma di stato calcolato da Kurlov et al<sup>[28]</sup>.

Rilevante per questo fenomeno è la presenza di stress localmente elevati nelle zone di contatto specie nel caso in cui queste ultime siano di superficie ridotta. L'applicazione di una

sollecitazione meccanica contenuta al compatto di polveri durante il processo potrebbe portare a locali intensificazioni della pressione che potrebbero coadiuvare la ricristallizzazione di queste zone. Va inoltre considerata la presenza di gradienti termici all'interno del campione durante il processo dovuti alla densità di corrente non uniforme e alla dissipazione della temperatura anch'essa dipendente dalla posizione. Di conseguenza è plausibile che si instaurino condizioni di stress dovute a dilatazioni termiche non omogenee. La presenza di stress nei compatti di polvere potrebbe favorire appunto fenomeni di ricristallizzazione durante il processo. Un altro elemento che potrebbe favorire la formazione di queste strutture è la presenza di impurezze. Le polveri irregolari da 150  $\mu\text{m}$  sono fornite ad elevata purezza ma comunque è presente una quantità molto contenuta di specie metalliche quali Al, Cr e Fe. Questi elementi sotto forma di impurezze potrebbero agire da centri di nucleazione per i grani riscontrati riducendone l'energia di formazione.

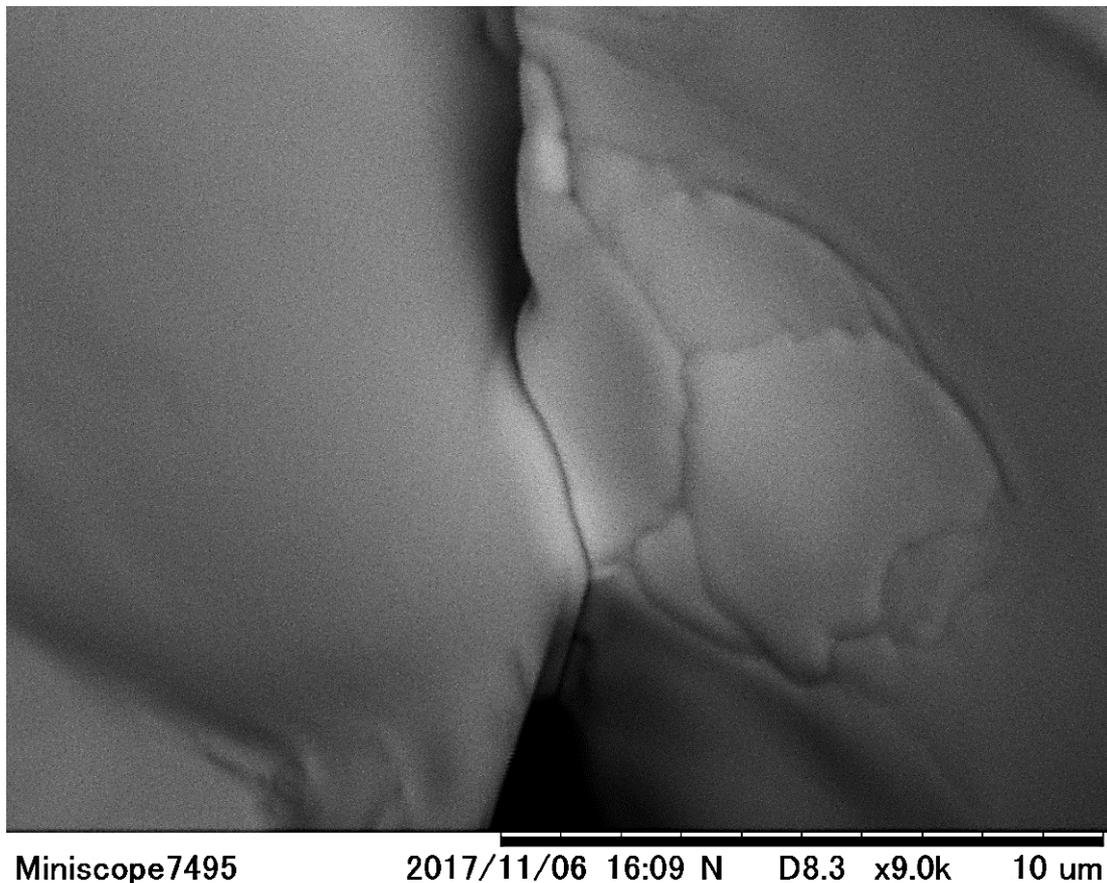
Questa teoria trova notevole riscontro in molti dei campioni osservati: sono presenti superfici in prossimità delle zone di formazione dei colli che risultano fortemente alterate e presentano formazioni di frani molto fini. Un primo esempio di questo fenomeno è mostrato dalla seguente immagine ottenuta dall'analisi della superficie di frattura del campione 15E osservata mediante il SEM modello Hitachi Tabletop Microscope TM3030.



*Figura 3.35: collo localmente ricristallizzato riscontrato nel campione 15E.*

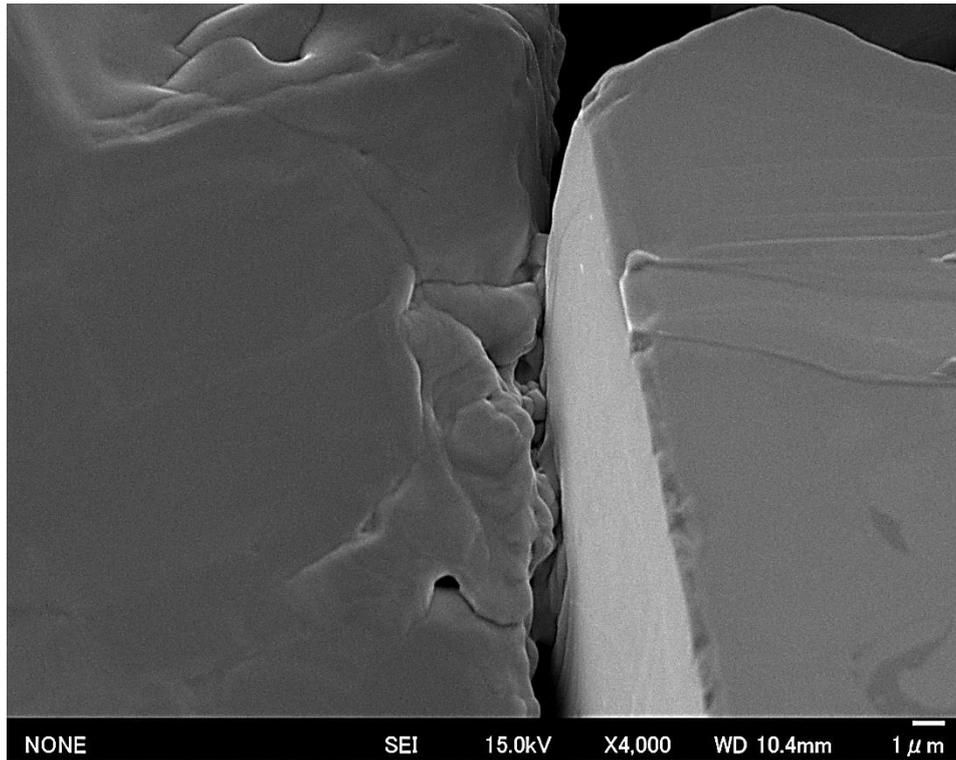
Nella figura 3.35 si può osservare come la ricristallizzazione coinvolga non solo la zona dove si viene a formare il collo ma anche parte delle particelle stesse. Questo fenomeno causa la formazione di grani in questo caso assumibili come equiassici di dimensione compresa tra circa 2 e 6  $\mu\text{m}$ . Un elemento da notare è l'asimmetria del processo: la ricristallizzazione coinvolge spesso una sola delle particelle a contatto. Questa asimmetria risulta molto evidente anche

nell'immagine successiva acquisita osservando la superficie di frattura del campione 7E osservata con il SEM modello Hitachi Tabletop Microscope TM3030.



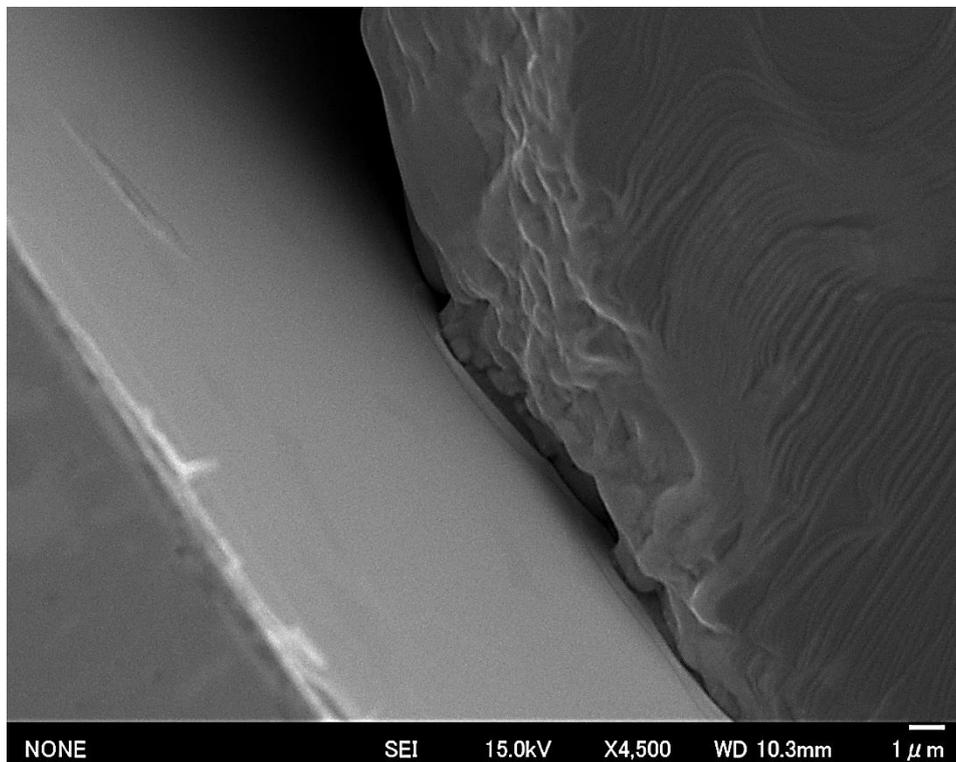
*Figura 3.36: ricristallizzazione locale osservata nel campione 7E.*

Nella figura 3.36 si può osservare come il fenomeno di ricristallizzazione abbia coinvolto solamente la particella sulla destra dell'immagine lasciando intatta quella sulla sinistra. Questo fenomeno caratterizza la maggior parte dei casi riscontrati. Anche nel caso del campione 7E i grani nucleati si presentano come equiassici non orientati. Un altro caso rilevante è costituito dai fenomeni di ricristallizzazione che si manifestano quando due superfici piane sono a contatto. Anche con questa tipologia di contatto il fenomeno sembra interessare prevalentemente una delle due particelle a contatto e lascia pressoché inalterata la seconda. Tuttavia in funzione della geometria del contatto i grani nucleati nella zona di formazione dei colli risultano orientati perpendicolarmente alle superfici coinvolte. Segue un'immagine di questa tipologia di nucleazione di grani riscontrata nella sezione del campione 26E osservata con il FE SEM Hitachi SU-8000 (figura 3.37). Come si può vedere in figura solamente la particella sulla sinistra dell'immagine risulta coinvolta dal fenomeno. Inoltre la ricristallizzazione non è uniforme su tutta la superficie della particella ma localizzata in una specifica area. Probabilmente in funzione di asperità delle due particelle nella zona coinvolta da ricristallizzazione era presente, prima della formazione del collo, un punto di minima distanza in cui il passaggio di corrente e conseguentemente il riscaldamento è favorito.



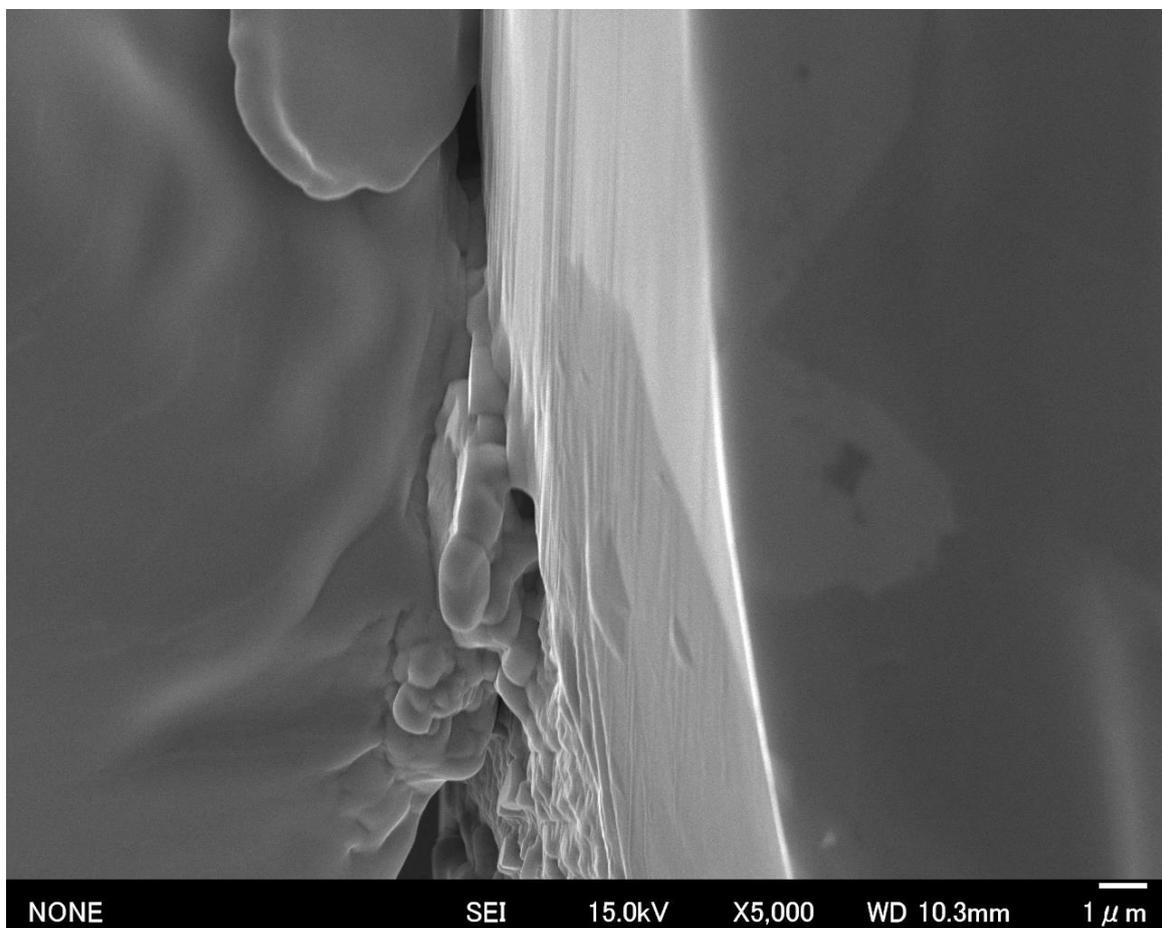
*Figura 3.37: ricristallizzazione osservata nel campione 26E*

Segue una seconda immagine di questo fenomeno ottenuta dall'osservazione della superficie del campione 27E con il FE SEM Hitachi SU-8000.



*Figura 3.38: ricristallizzazione osservata nel campione 27E*

In questo caso la ricristallizzazione è sempre ben visibile solo su una particella tuttavia la seconda risulta interessata da deformazione plastica evidenziata da un flusso plastico localizzato attorno alla zona di formazione del collo. Questo risulta peculiare poiché nei casi precedenti dove era stata riscontrata deformazione plastica localizzata le particelle erano accoppiate mediante contatto vertice piano o comunque con aree tali da determinare un'intensificazione dello sforzo nella zona formazione dei colli. Un'ulteriore casistica relativa a questo fenomeno si riscontra qualora il solo collo si appaia ricristallizzato. In questo caso si osserva la nucleazione di grani fini equiassici che si protendono dalla zona in cui il collo si forma. La struttura osservata risulta composta da grani spesso di dimensione inferiore al micron ma non è detto che al progredire della densificazione non sarebbero stati oggetto di fenomeni di crescita che avrebbero potuto portare a dimensioni superiori. Segue un'immagine molto rappresentativa del fenomeno ottenuta dallo studio della superficie di frattura del campione 19E con il FE SEM Hitachi SU-8000.



*Figura 3.39: collo ricristallizzato osservato nel campione 19E*

È infine stato riscontrato un caso in cui il fenomeno di ricristallizzazione risulta ampiamente diffuso sulla superficie di una particella. Questa alterazione cambia l'aspetto della superficie facendola apparire come ricoperta da una sovrastruttura globulare composta da grani micrometrici accostati ad altri sub micrometrici. Questa struttura ricorda molto quella riscontrata nei campioni 7D, 9D e 10D durante lo studio delle particelle sferiche anche se con carattere molto meno accentuato. Segue l'immagine della struttura appena descritta ottenuta dall'analisi della superficie del campione 12E con il FE SEM FEI Inspect F50.

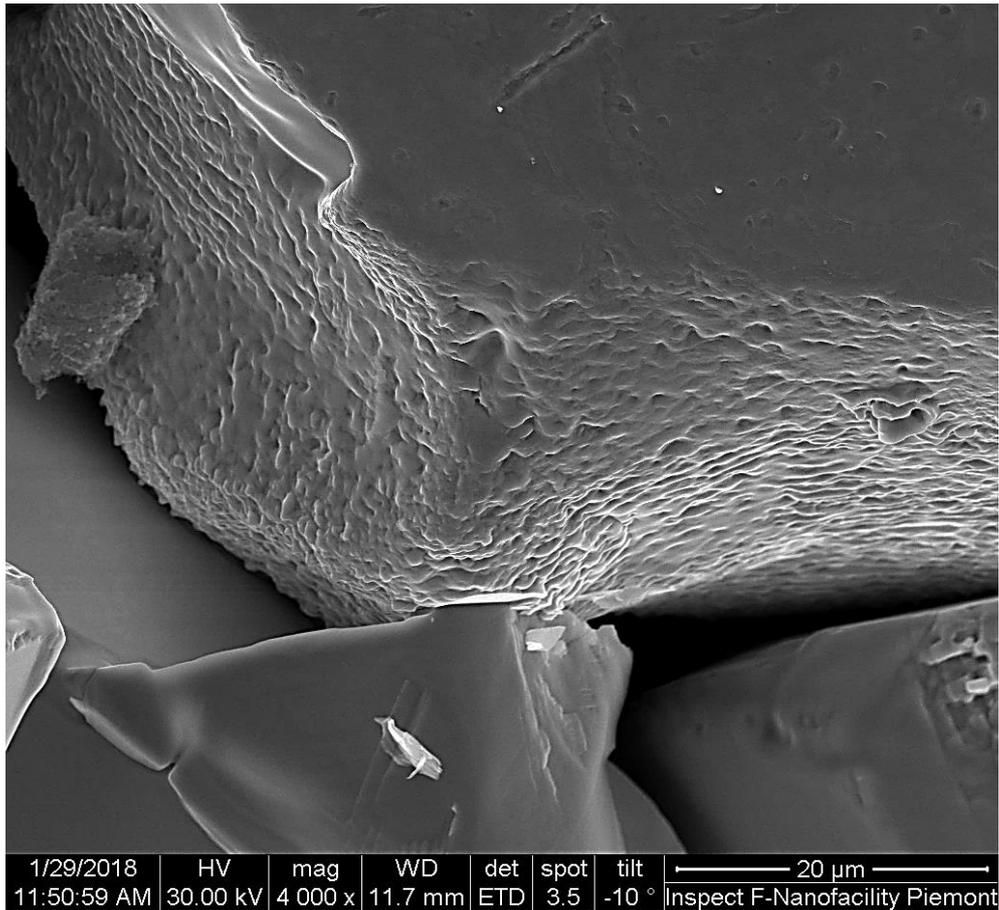
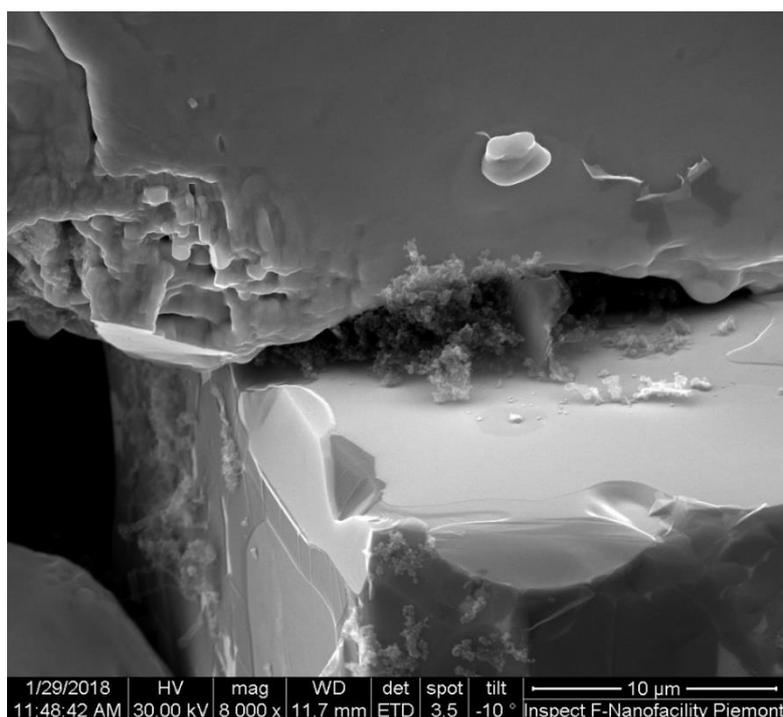


Figura 3.40: struttura globulare riscontrata nel campione 12E

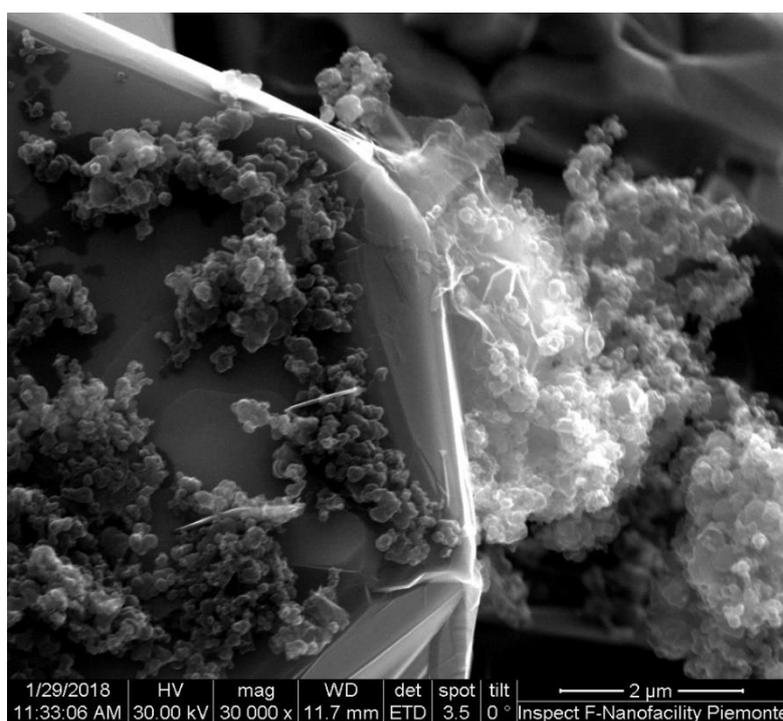
### 3.2.5 Formazione globulare nanometrica

Durante lo studio dei fenomeni di formazione dei colli nei campioni realizzati con polveri irregolari è stata riscontrata in numerose circostanze una nanostruttura globulare adesa alla superficie delle particelle. Data la ricorrenza di questa formazione è stato assunto che si tratti di una conseguenza del processo stesso. In letteratura da alcuni autori come Suárez et al.<sup>[15]</sup> sostengono che durante il processo di SPS si possano verificare fenomeni di sputtering ad alta temperatura in relazione alla formazione localizzata di plasma. Questa potrebbe essere una spiegazione per la struttura riscontrata, ovvero che in seguito a formazione localizzata di plasma sulla superficie del carburo si possano verificare fenomeni di sputtering che portano alla formazione di particelle nanometriche allo stato fuso. In seguito queste particelle vengono proiettate su superfici adiacenti e, in relazione all'elevata conducibilità termica ed alle ridotte dimensioni, solidificano rapidamente mantenendo una forma pressoché sferica. Un elemento che favorisce questa teoria è l'irregolarità delle polveri: questo parametro fa sì che i contatti che si vengono a formare siano spesso di estensione molto ridotti e conseguentemente in alcune regioni tra una particella e quella adiacente si riscontrano gap estremamente piccoli (spesso dell'ordine del micron). In queste zone è favorita la formazione plasma in seguito alla scarica di corrente tra le due particelle e questo causerebbe appunto la formazione della struttura in esame. Conferma di questa teoria perviene dall'analisi della superficie di frattura del campione 12E. In questo campione è stato riscontrato un gap di dimensione micrometrica all'interno del quale si è formata la struttura nanometrica in esame. Segue un'immagine della regione appena descritta ottenuta con il FE SEM FEI Inspect F50.



*Figura 3.41: struttura nanometrica osservata nel campione 12E*

Come si può osservare in figura la struttura sembra esser originata all'interno del gap interparticellare da quale fuoriesce progressivamente. Segue un'immagine che evidenzia meglio la struttura delle formazioni nanometriche osservate. L'immagine è stata realizzata osservando la superficie di frattura del campione 12E mediante il FE SEM FEI Inspect F50.



*Figura 3.42: struttura nanometrica osservata nel campione 12E.*

È stato inoltre osservato che queste particelle nanometriche tendano a formare colonie di aggregati che si depositano sulla superficie delle particelle micrometriche. Evidenza di questa nanostruttura è stata riscontrata in varie posizioni sulla superficie di frattura di 5 campioni (12E, 21E, 22E, 24E, 25E). Le zone di deposizione sono state riscontrate su diverse tipologie di superficie in relazione ai contatti tra particelle nei campioni. Risulta tuttavia difficile catalogare il fenomeno in relazione ai contatti in quanto la zona di origine in cui sono state prodotte le particelle può esser coinvolta nella frattura del campione o semplicemente trovarsi sulla metà non analizzata.



## *Capitolo 4: Modellazione ad elementi finiti dell'SPS*

### *4.1 Introduzione*

Nel campo dell'SPS la modellazione del processo mediante elementi finiti è un fattore di primaria importanza in quanto, una volta stabiliti i parametri iniziali che il macchinario utilizza durante un dato ciclo, molte grandezze fisiche variano in modo complesso istante per istante. Acquisire capacità previsionale nei confronti di queste grandezze permette di ridurre sensibilmente il numero di test preliminari atti all'ottimizzazione dei parametri macchina dando inoltre la possibilità di procedere in questa direzione in modo scientifico e non affidandosi a metodi trial and error. Risulta molto importante per la corretta sinterizzazione dei campioni riuscire a risalire alla distribuzione della temperatura nell'intera colonna con particolare attenzione alla zona delle polveri. Questo è molto rilevante poiché in relazione con la natura conduttiva o resistiva del campione si instaurano gradienti termici peculiari nelle polveri. Ciò può portare diverse conseguenze nel sinterizzato:

- variazioni di densità all'interno del sinterizzato
- fenomeni che portano alla modificazione della granulometria
- alterazioni della chimica del materiale processato come conseguenza di trasformazioni di fase indotte da temperature eccessive

Tutti questi effetti sono generalmente negativi nei confronti delle proprietà del sinterizzato e di conseguenza è necessaria una comprensione accurata del processo dal punto di vista termico. La distribuzione delle temperature nella colonna SPS dipende dall'insieme delle proprietà fisiche massive dei componenti da cui è formata e dalle proprietà di contatto tra di essi. È inoltre doveroso tener conto in ottica di una simulazione che tutte le proprietà relative a componenti massivi dipendono dalla temperatura in modo locale e in generale complesso. Per quanto riguarda le proprietà di contatto invece, alla dipendenza termica, si aggiunge quella dalla pressione. La misurazione di queste resistenze di contatto risulta quindi indispensabile per la corretta modellazione del processo in quanto queste ultime hanno un ruolo determinante nel processo: l'azione combinata di queste resistenze ha elevato peso dal punto di vista elettrico ed altera istante per istante la distribuzione spaziale della densità di corrente e conseguentemente il riscaldamento per effetto joule. Risulta inoltre molto rilevante l'aspetto termico di queste resistenze poiché determina il trasferimento dell'energia termica verso le zone caratterizzate da temperature più basse della colonna riducendo quindi l'efficienza di riscaldamento delle polveri.

### *4.2 Realizzazione dei modelli*

In questo paragrafo viene descritto il processo che ha portato alla realizzazione di un modello completamente funzionante per descrivere la distribuzione di temperatura e di densità di corrente nella colonna SPS. Viene descritta inizialmente la strategia adottata in termini sperimentali, le fisiche incluse nel modello con attenzione ai nodi specifici selezionati ed alle equazioni che comprendono.

#### *4.2.1 Strategia generale*

La modellazione del processo SPS attuata nel corso di questo lavoro sperimentale è stata realizzata utilizzando il software FEM COMSOL MULTIPHYSICS (versione 5.3). L'approccio al problema consiste nell'eseguire test consequenziali senza polveri (gruppo C) con configurazioni progettate ad hoc per studiare determinati parametri di processo necessari per la realizzazione del modello. I test così effettuati sono stati utilizzati per realizzare modelli

specifici. Nei files di output della macchina vengono registrate la differenza di potenziale, l'intensità di corrente, la temperatura riscontrata dal pirometro e la pressione applicata. Considerando come input al processo la corrente e la pressione applicate (mantenute costanti durante i test) durante le simulazioni è stato effettuato un fitting atto a ricavare le conduttanze di contatto che portano alla convergenza dei dati sperimentali di temperatura e differenza di potenziale agli elettrodi con quelli simulati. Questo approccio è stato iterato partendo da configurazioni semplici che comprendono una ristretta rosa di tipologie di contatto riportando successivamente i dati di conduttanza di contatto su modelli progressivamente più complessi e procedendo con il fitting sulle nuove interfacce introdotte. Questo approccio ha portato ad ottenere ottimi risultati di convergenza anche nell'ultimo e più complesso caso in cui è stato realizzato un modello che descrive un test in cui sono state processate polveri.

Per la realizzazione di tutti i modelli è stato scelto di adottare geometrie assial simmetriche al fine di semplificare il processo di calcolo e realizzare rappresentazioni 3D della colonna come rivoluzioni con angolo definito della geometria piana di partenza. Questa scelta porta ad una forte riduzione dei tempi di calcolo che anche nel caso di test della durata di circa 15 minuti risultano dell'ordine dei 5-10 minuti.

#### 4.2.2 Fisica: correnti elettriche

In questa fisica sono raccolte le condizioni al contorno atte a descrivere il problema elettrico. Il modello che descrive i fenomeni elettrici si basa sull'equazione di conservazione della corrente:

$$J = \left( \sigma + \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\delta}{\delta t} \right) E + J_e \quad (4.1)$$

$$E = -\nabla V \quad (4.2)$$

Dove:

- $J$  è la densità di corrente espressa in A/m
- $\sigma$  è la conducibilità elettrica espressa in S/m
- $\varepsilon_0$  è la costante dielettrica del vuoto
- $\varepsilon_r$  è la permittività elettrica del materiale considerato
- $t$  è il tempo espresso in s
- $E$  è il campo elettrico espresso in V
- $J_e$  è la densità di corrente generata esternamente
- $V$  è il potenziale elettrico espresso in V

I primi due nodi inseriti per descrivere le condizioni al contorno sono quelli denominati terminale e terra. Il primo consente di applicare una determinata corrente ad una superficie selezionata. Per fare questo è stata creata una interpolazione dei dati relativi alla corrente secondo per secondo ottenendo una curva continua inserita in questo nodo come condizione al contorno. Questo nodo è descritto dal seguente integrale di superficie:

$$\int_{\delta\Omega} J * ndS = I_0 \quad (4.3)$$

Dove:

- $J$  è la densità di corrente
- $n$  è il versore normale alla superficie su cui si applica la condizione
- $\Omega$  è la superficie cui è applicata la condizione

- $I_0$  è la corrente applicata espressa in A

Il nodo "terra" identifica invece una superficie che per definizione è caratterizzata da potenziale elettrico nullo per tutta la durata della simulazione. Il nodo è definito dalla seguente equazione costitutiva.

$$V = 0 \quad (4.4)$$

Dove  $V$  è il potenziale espresso in V.

I rimanenti nodi utilizzati in questa fisica sono quelli necessari a definire le condizioni di contatto elettrico tra i domini da cui è costituita la colonna dell'SPS. Questi nodi prendono il nome di coppie di contatto elettrico e descrivono il passaggio di corrente tra due superfici definite geometricamente come coppia durante la creazione della geometria. L'equazione costitutiva di questa tipologia di nodo è la seguente:

$$n * J_1 = h_c * (V_1 - V_2) \quad (4.5)$$

$$n * J_2 = h_c * (V_2 - V_1) \quad (4.6)$$

Dove:

- $n$  è il versore perpendicolare alla superficie
- $J$  è la densità di corrente
- $h_c$  è la conduttanza di costrizione espressa in  $S/m^2$
- $V$  è il potenziale elettrico

Queste due equazioni descrivono la densità di corrente sulle superfici accoppiate in funzione della differenza di potenziale e della conduttanza di costrizione. Lo studio del contatto elettrico verte sull'identificazione del valore al variare della temperatura di questo parametro in relazione alla natura delle superfici a contatto.

#### 4.2.3 Fisica: trasmissione del calore nei solidi

Questa fisica governa i fenomeni di natura termica ed è stata utilizzata per descrivere i fenomeni di trasmissione del calore interni ai domini, il sistema di raffreddamento degli elettrodi in inconel, l'irraggiamento dalle superfici esposte della colonna e il trasferimento di calore tra domini a contatto. Questa fisica si basa sulla seguente equazione costitutiva:

$$\rho C_p \frac{\delta T}{\delta t} + \rho C_p u * \nabla T + \nabla * q = Q + Q_{ted} \quad (4.7)$$

$$q = -k \nabla T \quad (4.8)$$

Dove:

- $\rho$  è la densità espressa in  $kg/m^3$
- $C_p$  è il calore specifico a pressione costante espresso in  $J/(kg*K)$
- $T$  è la temperatura espressa in K
- $t$  è il tempo espresso in s
- $u$  è la velocità nel caso nel modello siano inserite parti in movimento espressa in m/s
- $q$  è il flusso di calore convettivo espresso in  $W/m^2$
- $Q$  è la sorgente di calore espressa in  $W/m^3$

- $Q_{ted}$  è definito come smorzamento termoelastico ed è un parametro relativo all'espansione termica dei domini
- $k$  è la conducibilità termica espressa in  $J/(m \cdot K)$

Questa equazione descrive all'interno del modello la conduzione del calore generato nelle zone ad elevata resistenza della colonna.

Considerando invece la modellazione del raffreddamento agli elettrodi, le possibilità per affrontare il problema sono molteplici. Nel caso reale, al fine di garantire l'integrità di queste zone del macchinario è inserito un circuito di raffreddamento ad acqua all'interno degli elettrodi. Per descrivere questa situazione si può inserire una condizione di temperatura costante sugli interi domini che rappresentano gli elettrodi imponendo di conseguenza che rimangano alla temperatura dell'acqua in entrata. Questa approssimazione ha fondamento fisico sull'elevata conducibilità termica dell'inconel e sul continuo flusso del liquido di raffreddamento e semplifica fortemente la trattazione di problema. È stato tuttavia scelto un secondo approccio che consiste nell'inserimento di un flusso di calore convettivo situato sulle facce piane esterne dei cilindri come mostrato nella seguente figura.

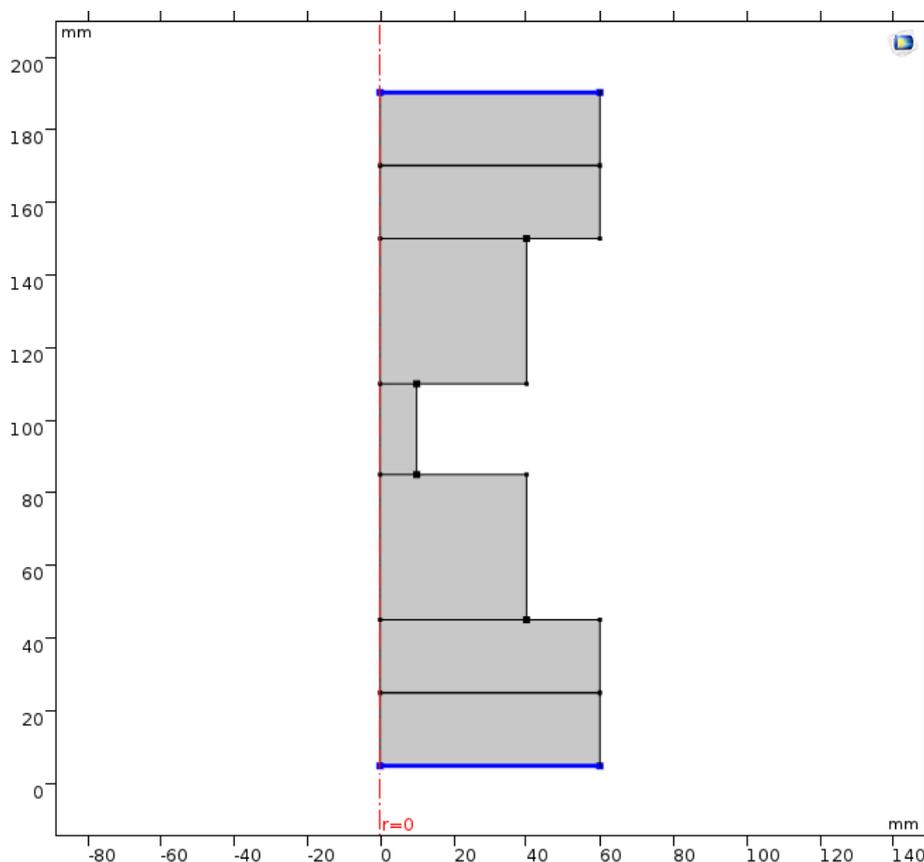


Figura 4.1: superfici cui è applicata la condizione di raffreddamento mediante flusso di calore convettivo.

Questa condizione al contorno applicata ad una superficie descrive un flusso di calore dovuto ad un gradiente di temperatura tra la superficie selezionata (inizialmente a temperatura ambiente) ed un'ipotetica altra superficie a temperatura costante modificabile dall'utente (in questo caso 293,15 K). Il flusso termico è determinato inoltre da un coefficiente di scambio definito coefficiente di trasporto termico. La relazione su cui si basa questo nodo è la seguente:

$$q_0 = h * (T_{ext} - T) \quad (4.9)$$

Dove:

- $q_0$  è il flusso di calore espresso in  $W/m^2$
- $h$  è il coefficiente di trasporto termico espresso in  $W/(m^2 \cdot K)$
- $T_{ext}$  è la temperatura esterna imposta dall'utente

Il valore del coefficiente  $h$  è stato ottenuto da letteratura<sup>[30][31]</sup> ed è pari a  $880 W/(m^2 \cdot K)$ . Sono stati trascurati effetti di raffreddamento dati dal contatto tra la colonna e l'atmosfera in camera in quanto tutti i test effettuati sono stati condotti in bassa pressione (dell'ordine della decina di Pa) e di conseguenza questa è una buona approssimazione che tuttavia perde di validità qualora si vogliono realizzare modelli descrittivi di processi in atmosfera.

Considerando invece i fenomeni di irraggiamento, per tutte le superfici non oggetto di contatto è stato creato un nodo apposito per descrivere questo meccanismo di dissipazione. Il nodo utilizzato è denominato superficie diffusiva e descrive il flusso termico determinato dall'irraggiamento da una superficie in funzione della temperatura e della emissività della superficie. Segue l'equazione costitutiva che governa il funzionamento di questo nodo.

$$-n * q = \varepsilon \sigma (T_{amb}^4 - T^4) \quad (4.10)$$

Dove:

- $n$  è il versore normale alla superficie cui è applicata la condizione al contorno
- $q$  è il flusso di calore causato dall'irraggiamento espresso in  $W/m^2$
- $\varepsilon$  è l'emissività del materiale
- $\sigma$  è la costante di Stefan-Boltzmann che vale  $5,6697 \cdot 10^{-8} W/(m^2 K^4)$
- $T_{amb}$  è la temperatura ambiente espressa in K
- $T$  è la temperatura della superficie espressa in K

Per poter descrivere correttamente l'irraggiamento mediante questo nodo è stato necessario attribuire emissività ai materiali selezionati per ogni dominio interessato. Per quanto riguarda la grafite è stato scelto attribuito il valore di  $0,8^{[32-38]}$  in accordo con numerosi articoli reperiti in letteratura. Considerando invece l'inconel attribuito ai domini che rappresentano gli elettrodi, il valore scelto è di  $0,67^{[31]}$  in accordo anch'esso con la letteratura. Il nodo superficie diffusiva è stato anche utilizzato per rappresentare l'isolamento termico attuato dal feltro di grafite applicato su determinate zone della colonna e dello stampo (si faccia riferimento al capitolo 2 in cui si descrivono le configurazioni sperimentali attuate e la disposizione di tutti i componenti utilizzati in ognuna di esse). Per semplificare il modello è stata ridotta l'emissività delle superfici coperte dal feltro fino a  $0,35$  in modo da limitare sensibilmente l'unica forma di dissipazione superficiale che si verifica. Questa approssimazione ha dato ottimi risultati in termini di convergenza dei dati sperimentali e di quelli simulati.

L'ultima tipologia di nodo inclusa nella fisica trasferimento di calore nei solidi è utilizzata per descrivere il trasferimento di calore tra domini in contatto e si chiama coppie di contatto termico. Questo nodo si applica a coppie definite al momento in cui viene finalizzata come assemblaggio la geometria del modello e descrive il flusso termico dalla superficie di un dominio a quella di un altro in funzione della differenza di temperatura e di un parametro di accoppiamento. Segue l'equazione che regola il funzionamento di questo nodo.

$$-n_{dst} * q_{dst} = h(T_{src} - T_{dst}) + rQ_b \quad (4.11)$$

$$-n_{src} * q_{src} = h(T_{dst} - T_{src}) + (1 - r)Q_b \quad (4.12)$$

$$h = h_c + h_g + h_r \quad (4.13)$$

Dove:

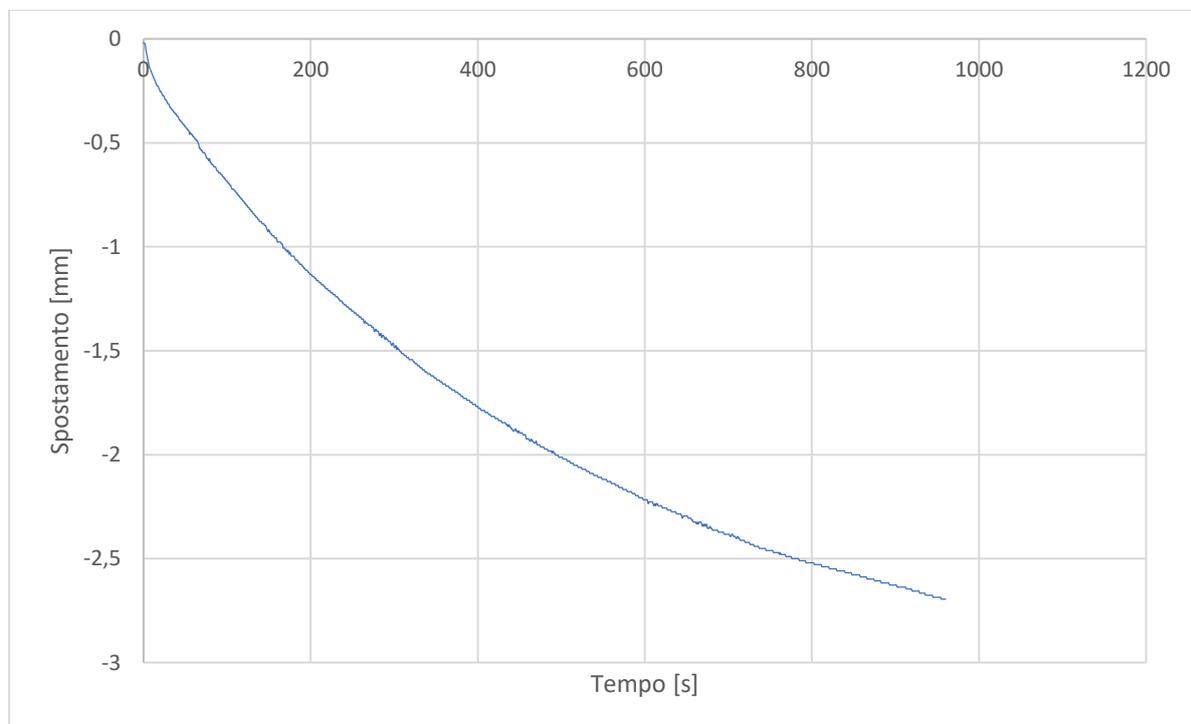
- $n$  è il versore perpendicolare alla superficie
- $q$  è il flusso di calore espresso in  $W/m^2$
- $h$  è la conduttanza del contatto espressa in  $W/(m^2K)$
- $T$  è la temperatura in K
- $r$  è il coefficiente di partizione del calore
- $Q_b$  è la sorgente di calore espressa in  $W/m^2$
- $h_c$  è la conduttanza di costrizione
- $h_g$  è la conduttanza del gap
- $h_r$  è la conduttanza radiativa

Per quanto riguarda i pedici, le grandezze dst fanno riferimento alla superficie inferiore delle due a contatto mentre quelle src a quella superiore. Va inoltre detto come la parte della relazione che comprende il coefficiente di partizione del calore e la sorgente di calore non è utilizzata nel modello in quanto serve a descrivere il fenomeno di attrito termico associato alla generazione di calore a fronte dello strisciamento delle superfici a contatto e nei modelli realizzati questa condizione non si verifica. Inoltre, per semplicità all'interno del modello, la conduttanza di contatto è stata controllata agendo solamente su  $h_c$  e trascurando  $h_g$ . Questa semplificazione è puramente concettuale e non ha effetto sulla soluzione calcolata dal software in quanto la conduttanza di costrizione e quella del gap hanno il medesimo effetto su  $h$  (che è espressa come somma delle due) e inoltre dal punto di vista fisico risulta sensato assumere che, specie per superfici dalla buona finitura, il contributo di scambio termico prevalente sia quello imputabile alle numerose zone di contatto (espresso appunto da  $h_c$ ). Considerando invece  $h_g$ , questa conduttanza fa riferimento all'effetto di fluidi interposti tra le creste e le valli della superficie. Specie considerando il sistema SPS questo contributo può essere trascurato in quanto la colonna si trova in una camera a vuoto e durante la fase sperimentale non sono stati condotti test in atmosfera controllata. Il programma può prevedere un terzo contributo definito  $h_r$  che controlla l'irraggiamento tra le superfici nelle zone dove non avviene il contatto. Anche questo coefficiente non è stato preso in esame sia per il fatto che è stato globalmente valutato  $h$  sia perché, data la buona finitura superficiale dei componenti a contatto, il contributo sarà ragionevolmente contenuto.

#### 4.2.4 Fisica: mesh mobile (metodo arbitrario Lagrangiano-Euleriano)

Questa fisica è stata utilizzata per descrivere lo spostamento della parte inferiore della colonna in relazione alla densificazione delle polveri e poter in questo modo tener conto della variazione del contatto che comporta. Questo nodo consente di traslare nello spazio domini del modello in modo perfettamente rigido e di deformarne liberamente altri in modo che non avvengano compenetrazioni. Questo metodo è stato adottato solamente nel caso di modelli in cui siano inserite polveri nello stampo poiché, nel caso di test in cui queste risultino assenti, gli unici contributi di spostamento sono dovuti alla deformazione termica e alla pressione applicata assialmente dalla macchina che vengono trascurati. Un approccio di questo tipo trova riscontro in letteratura<sup>[39]</sup> e porta notevoli vantaggi computazionali in quanto rimuove il problema causato da un contatto caratterizzato dall'azione congiunta di 3 fisiche accoppiate (correnti elettriche, trasferimento di calore nei solidi e meccanica nei solidi) riducendolo alle prime due. Questo

porta a simulazioni molto più gestibili e completabili con tempi dei circa dieci minuti. Per il corretto funzionamento di questo metodo risulta necessario tuttavia processare i dati di spostamento e fare test studiati ad hoc al fine di isolare nello spostamento globale il contributo attribuibile al consolidamento delle polveri. Per ottenere questo risultato è stato innanzitutto eseguito un test con configurazione 3 (test 5C) finalizzato a determinare il contributo di dilatazione termica sotto sforzo in funzione della temperatura. Questo dà la possibilità di ottenere un dato sperimentale di spostamento della colonna formata da tutti in componenti al di fuori delle polveri. Segue un grafico che mostra lo spostamento espresso in millimetri della colonna in funzione del tempo in secondi. La notazione negativa fa riferimento alla direzione di spostamento in quanto all'inizio della prova è possibile azzerare lo spostamento in modo che la misurazione parta appunto dal valore nullo. In seguito a valori registrati positivi si associa uno spostamento verso l'alto dell'elettrodo inferiore e il contrario per quanto riguarda quelli negativi. Questo è concorde con i dati previsti in quanto durante questo test sono assenti polveri e di conseguenza l'unico contributo registrato è l'espansione termica parzialmente limitata dai 4,7 kN di forza applicata. Questo fa sì che gli elettrodi al netto si allontanino e, essendo quello superiore fissato, quello inferiore trasla verso il basso come mostrato dal grafico.



*Figura 4.2: grafico che mostra la relazione tra spostamento e tempo nel test 5C*

In seguito il dato ottenuto è stato dimezzato assumendo la simmetria della colonna rispetto ad un ipotetico piano passante per metà altezza ottenendo un semispostamento. Questo procedimento è stato ripetuto con i dati ottenuti da test con polveri ed i due semispostamenti ottenuti sono infine stati sottratti. Quest'operazione è stata realizzata punto a punto a temperature uguali o quantomeno simili registrate ad intervalli tra i 75 e i 100°C. Questo porta ad ottenere un semispostamento della colonna causato dal ritiro delle polveri in funzione della temperatura misurata sullo stampo. Per poi inserire il dato nel programma i dati sono stati ulteriormente processati per passare alla dipendenza temporale associando ad ogni punto della curva (definito da temperatura e spostamento) la temperatura registrata nel test con polveri in

quell'istante. In questo modo è possibile ottenere una curva generata come interpolazione dei punti che rappresenta il semispostamento della metà inferiore della colonna in funzione del tempo. I dati così ottenuti sono positivi il che concorda con le aspettative.

Dal punto di vista del programma lo spostamento della colonna è definito con diversi nodi che agiscono in modo sinergico. In prima battuta è stato bloccato lo spostamento di tutti i domini della parte superiore compreso lo stampo utilizzando il nodo di default che prende il nome di mesh fisse. Segue un'immagine del modello descrittivo del test 22E in cui sono evidenziati in blu i domini cui è applicato il nodo mesh fisse.

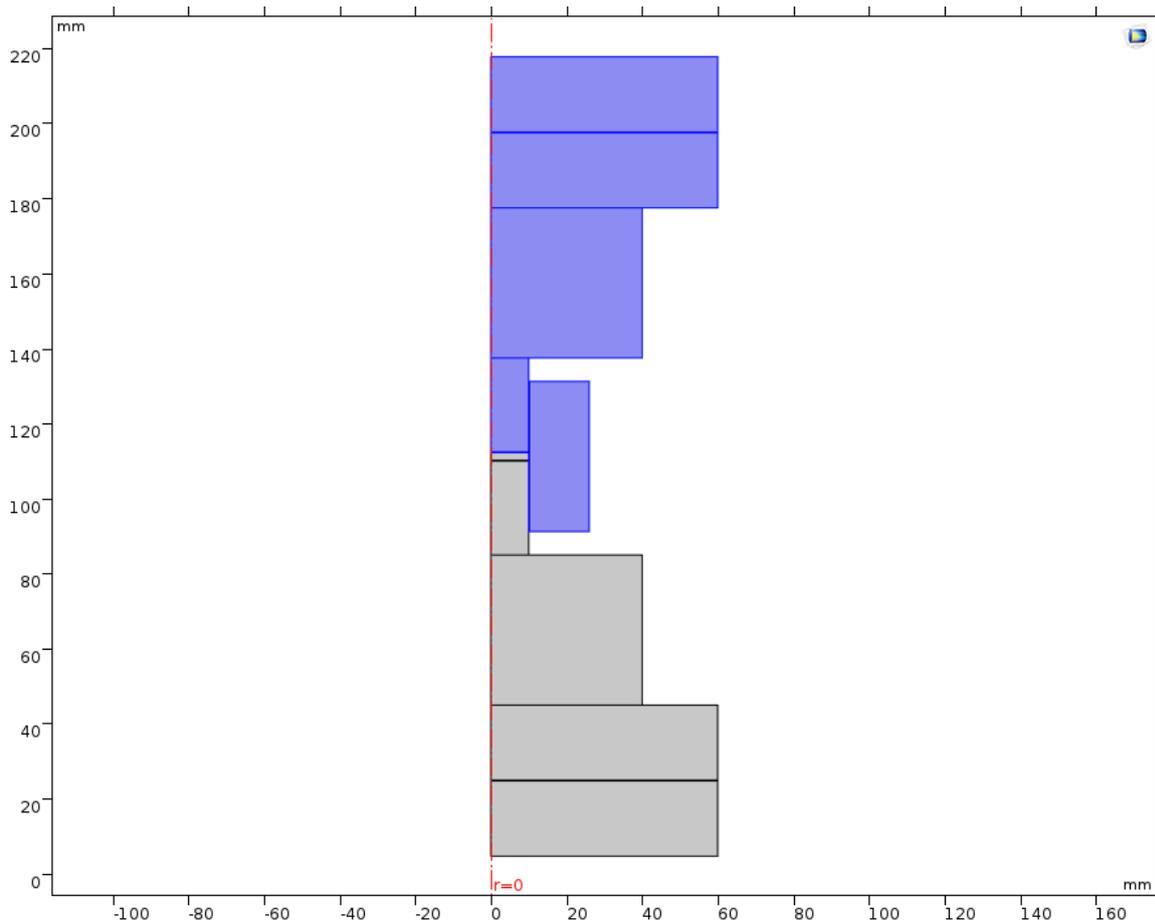
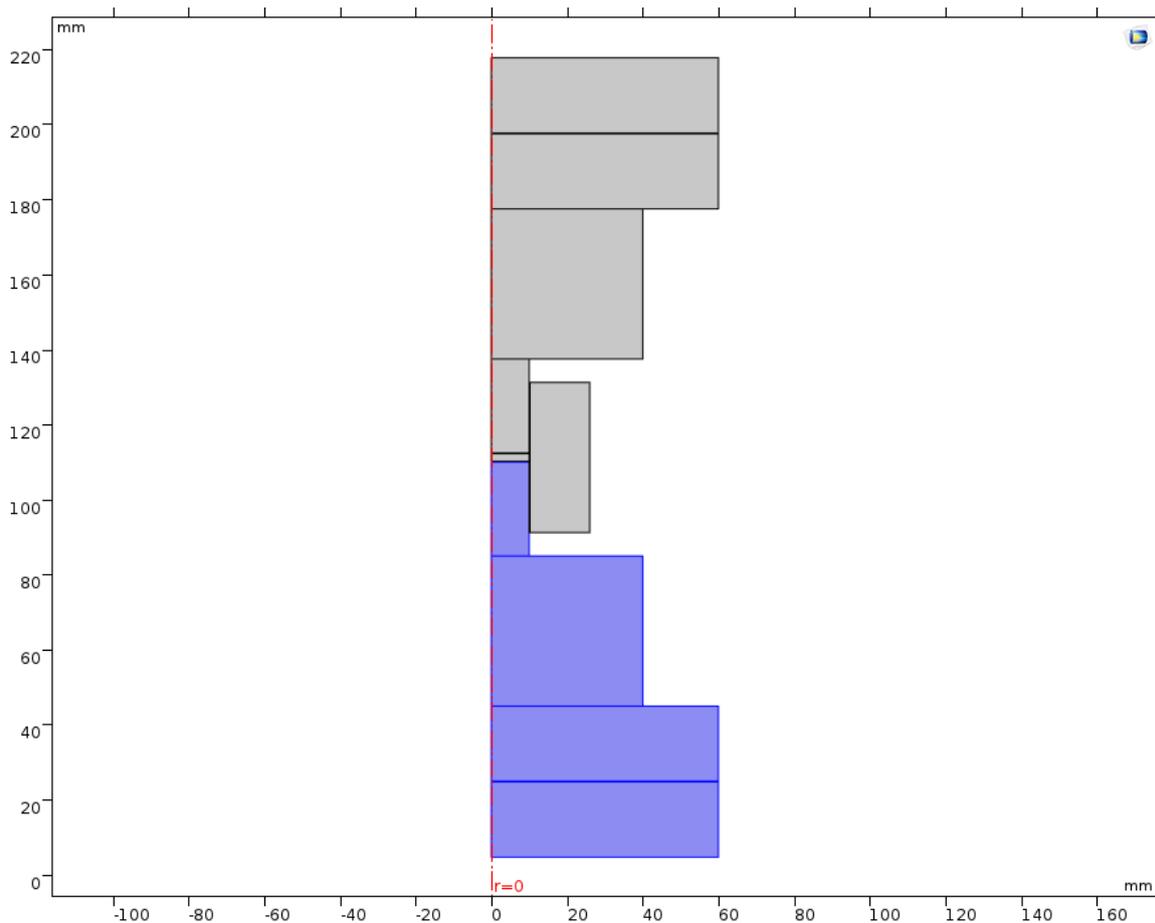


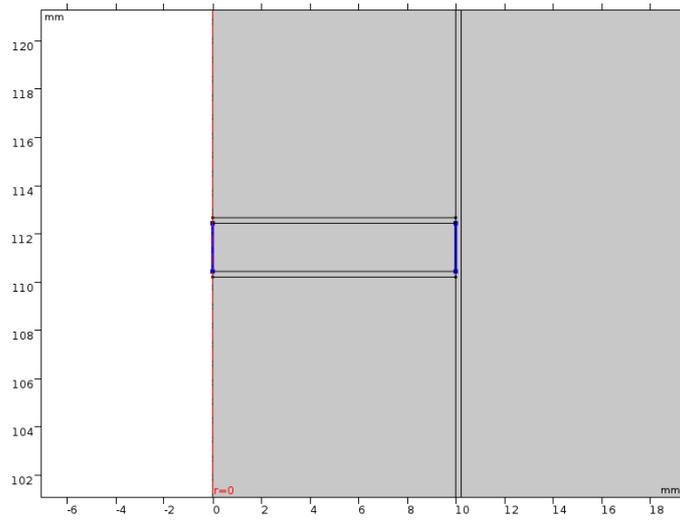
Figura 4.3: mesh fisse evidenziate in blu nel modello rappresentativo del test 22E.

In seguito è stato utilizzato il nodo deformazione libera attribuendolo al dominio rappresentativo del campione di polveri. Questa condizione applicata ad un dominio dà la possibilità di deformarsi cambiando volume assecondando l'eventuale spostamento applicato ad un suo bordo. Questa scelta fa sì che il campione di polveri si comprima uniaissialmente assecondando lo spostamento imposto alla metà inferiore della colonna. Il nodo successivo adottato è deformazione prescritta ed ha la funzione di definire lo spostamento dei domini a cui è attribuito nelle direzioni del sistema di riferimento creato. I domini su cui agisce questo nodo sono quelli della metà inferiore della colonna e lo spostamento attribuito è il semispostamento precedentemente descritto applicato nella direzione parallela all'asse di simmetria della colonna (asse z). Segue una figura in cui sono evidenziati in blu i domini cui è applicato il nodo deformazione prescritta.

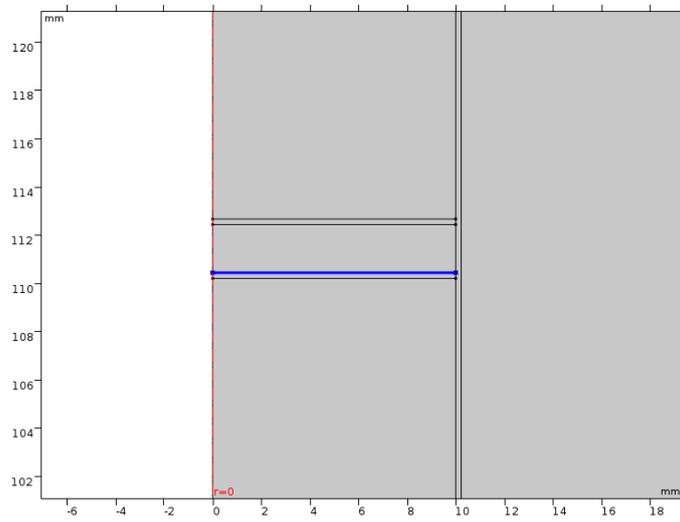


*Figura 4.4: domini a cui è applicato il nodo deformazione prescritta.*

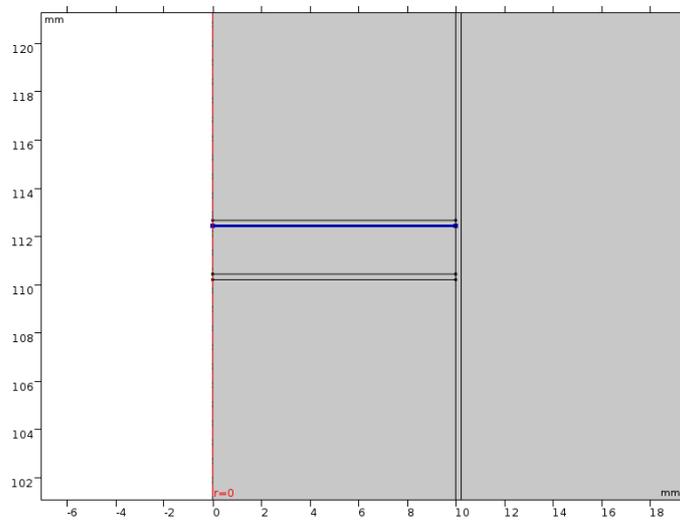
Gli ultimi nodi inseriti sono denominati spostamento prestabilito e sono applicati a bordi. Queste condizioni al contorno sono utilizzate per definire il comportamento dei bordi del campione di polveri. Per quanto riguarda i due bordi verticali è stato bloccato lo spostamento in direzione radiale e lasciato libero quello assiale mentre considerando quello inferiore orizzontale è stato imposto lo stesso spostamento della parte inferiore della colonna in direzione assiale in modo da garantire istante per istante il contatto tra il dominio delle polveri e quello rappresentativo del punzone inferiore. In un terzo nodo spostamento prescritto è stato inoltre bloccato lo spostamento in tutte le direzioni del bordo superiore del dominio campione. Seguono 3 immagini relative ai bordi selezionati nei nodi deformazione prescritta.



*Figura 4.5: bordi verticali*



*Figura 4.6: bordo orizzontale inferiore*



*Figura 4.7: bordo orizzontale superiore.*

### 4.3 Modelli realizzati

In questo paragrafo vengono illustrati i principali modelli realizzati in relazione al test simulato. Viene in oltre spiegato in dettaglio il fine dei modelli preliminari.

#### 4.3.1 Test 18C

Questo test è caratterizzato dalla più semplice tra le configurazioni adottate sperimentalmente ovvero la numero 9. Questa scelta risulta comune anche in letteratura in quanto permette di partire da un modello relativamente semplice che include solamente due tipologie di contatto e conseguentemente creare una solida base per modelli successivi. Per ottenere la migliore descrizione possibile di queste zone è stato scelto di realizzare una mesh della geometria controllata dall'utente. In questo modo è possibile diminuire a piacimento la dimensione degli elementi in prossimità del contatto migliorando la precisione della simulazione nelle zone più sensibili e di maggior interesse.

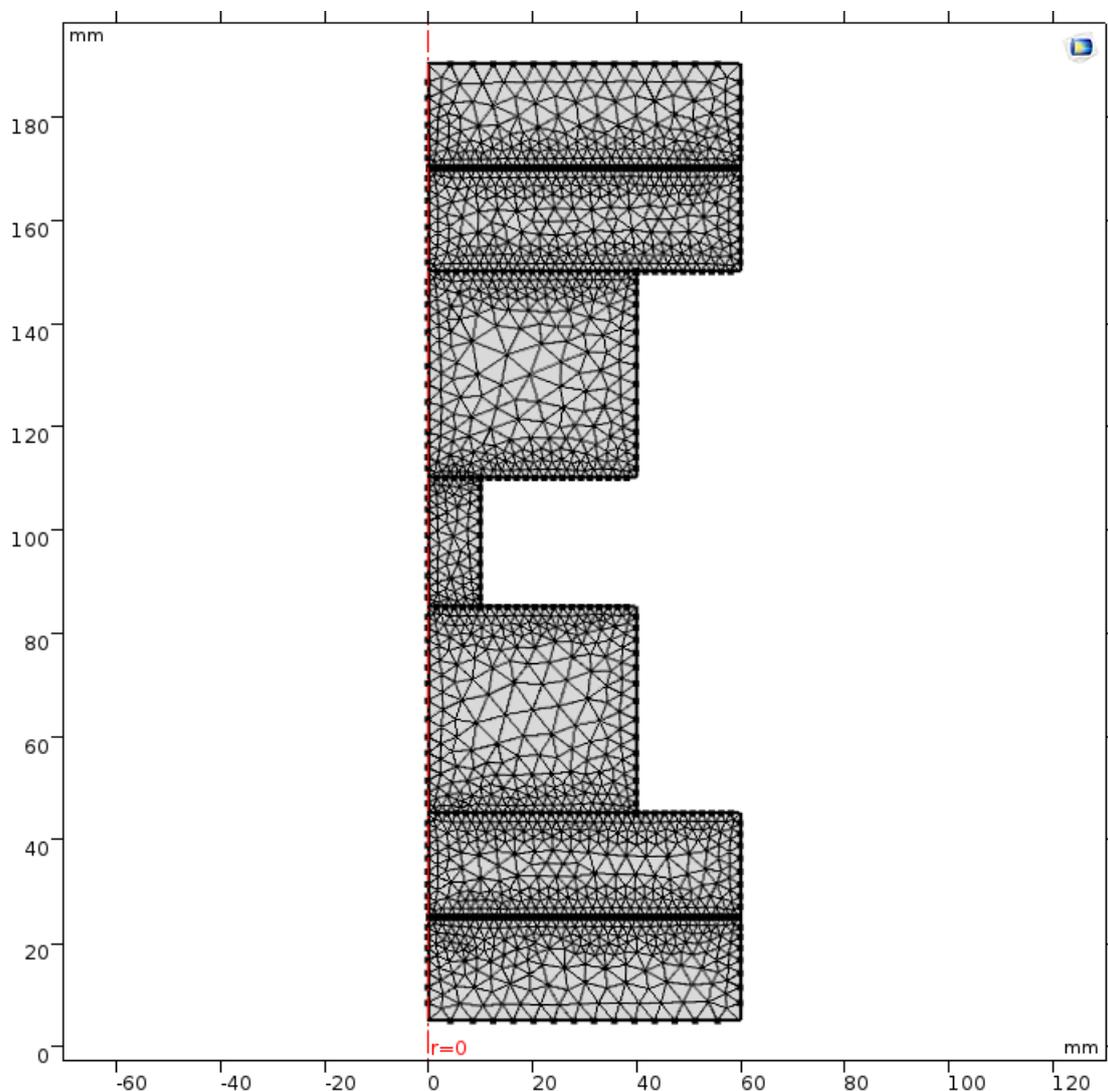
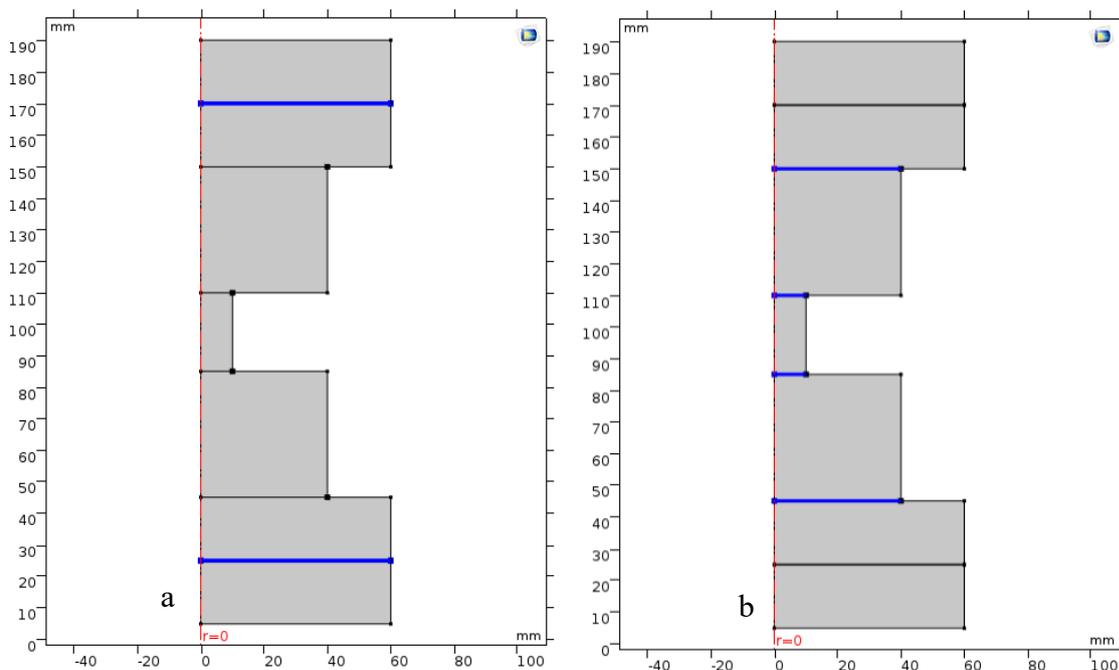


Figura 4.8: mesh adottata nella creazione del modello relativo al test 18C

Come si può vedere in figura la dimensione degli elementi diminuisce sensibilmente progredendo verso le zone di contatto tra un dominio ed un altro. Inoltre per quanto riguarda i

fogli di grafite posti a contatto con gli elettrodi è stata adottata una mesh quadrata (non apprezzabile in figura a causa della ridotta dimensione dei domini cui è applicata) non strutturata mentre per il resto della geometria la scelta è ricaduta sulla triangolare non strutturata. Questo modello è stato utilizzato per quantificare le prime due tipologie di resistenze di contatto ovvero quella tra blocchi di grafite massiva e quelle con la carta di grafite tra elettrodi e distanziali (assunte per semplicità uguali in quanto poco influenti termicamente nel processo). Dal punto di vista del fitting il processo si è fondato inizialmente sull'aspetto termico modificando le resistenze di contatto tra grafite massiva che ricoprono ruolo predominante da questo punto di vista. In seguito è stato preso in esame il ruolo delle resistenze di contatto con il foglio di grafite agli elettrodi lavorando tuttavia sul potenziale registrato durante il processo. Per quanto riguarda l'aspetto termico del contatto, il dato è stato ottenuto analizzando il profilo termico ottenuto dalle simulazioni e modificando il parametro al fine di ottenere un risultato il più realistico possibile. È poi stato confrontato il dato ottenuto con simulazioni presenti in letteratura ed i risultati risultano coerenti. All'interno del modello sono stati inseriti tutti i nodi descritti precedentemente all'interno del capitolo corrente fatta eccezione della mesh mobile in quanto in questa simulazione non sono presenti domini rappresentativi di compatti di polveri. Segue un'immagine rappresentativa dei contatti elettrici inclusi in questo modello e le coppie a cui sono attribuiti.



*Figura 4.9: immagine esplicativa delle tipologie di contatto elettrico incluse nel modello rappresentativo del test 18C.*

Nella figura 4.9a sono evidenziate 4 coppie di superfici il cui comportamento è controllato dal contatto con foglio di grafite agli elettrodi (dato lo spessore molto ridotto del foglio esso risulta poco apprezzabile) mentre nella figura 4.9b sono evidenziate le 4 coppie di superfici il cui contatto è descritto come grafite massiva-grafite massiva. Da notare in conclusione come il partire da modelli simili a questo risulti una scelta comune in letteratura per la semplicità del problema da affrontare e la sua rilevanza nei modelli consequenziali.

### 4.3.2 Test 14C

Questo test rappresenta il passo successivo nel realizzare un modello rappresentativo del processo SPS completo poiché, rispetto al precedente include una nuova tipologia di contatto molto rilevante per lo studio della distribuzione delle temperature istante per istante. Dal punto di vista geometrico in questo modello vengono introdotti nuovi elementi, ovvero un secondo punzone ed un singolo foglio di grafite posto a metà altezza della colonna (si faccia riferimento alla configurazione numero 7 descritta nel secondo capitolo di questo elaborato). Lo studio della resistenza di contatto tra grafite massiva ed il foglio in questione è di fondamentale importanza in quanto governa il riscaldamento della zona dove vengono densificate le polveri e di conseguenza il contributo è molto rilevante per una corretta descrizione del processo. Per quanto riguarda le mesh adottate in questo modello, l'approccio è lo stesso del caso precedente ovvero mesh triangolari non strutturate per i domini rappresentativi di grafite massiva e per gli elettrodi che infittiscono in prossimità delle superfici di contatto e mesh quadrate non strutturate per i fogli. In questo caso non è prevista una diminuzione della dimensione degli elementi dei domini in prossimità dei contatti poiché dato lo spessore (in direzione assiale) di queste zone risulta  $230\ \mu\text{m}$  il programma applica una mesh composta da una fila di elementi singoli ripetuti radialmente di conseguenza la dimensione è uniforme. Segue un'immagine della mesh adottata per questo modello.

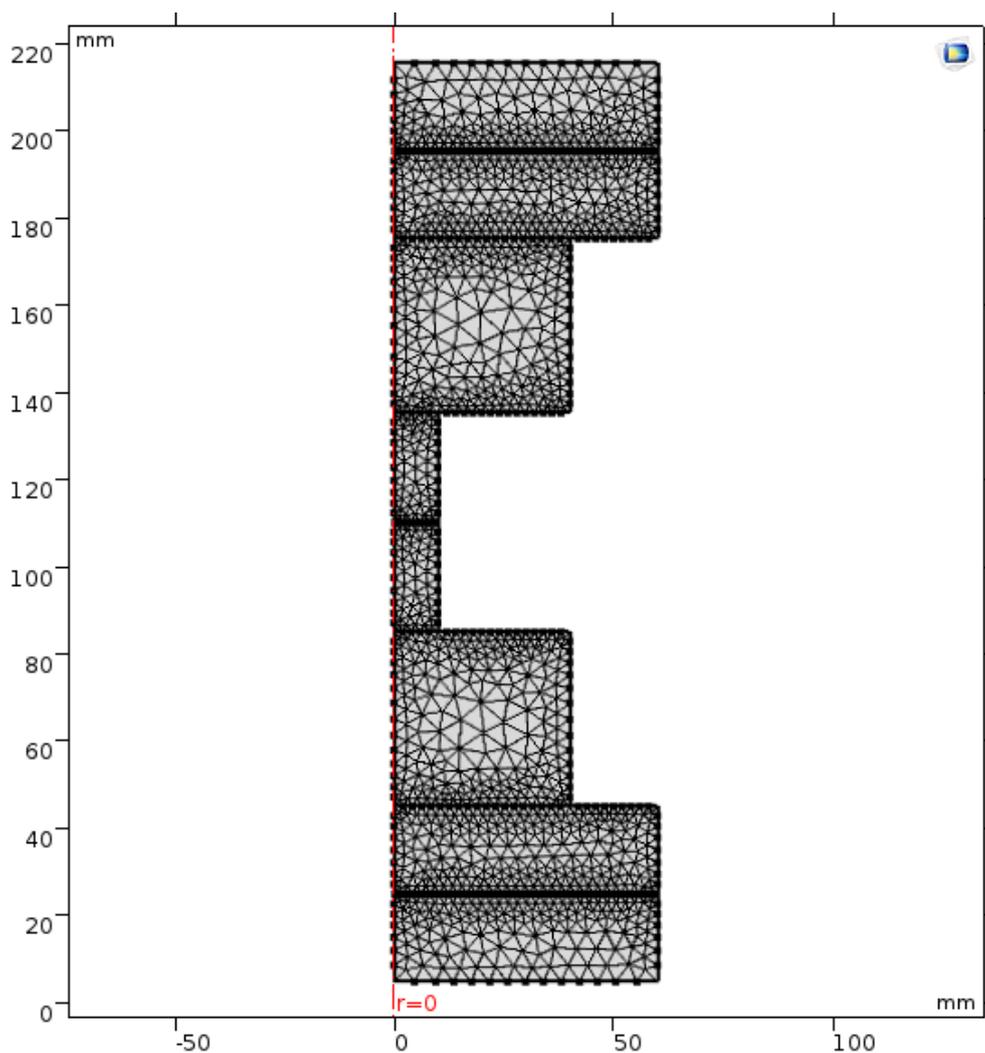
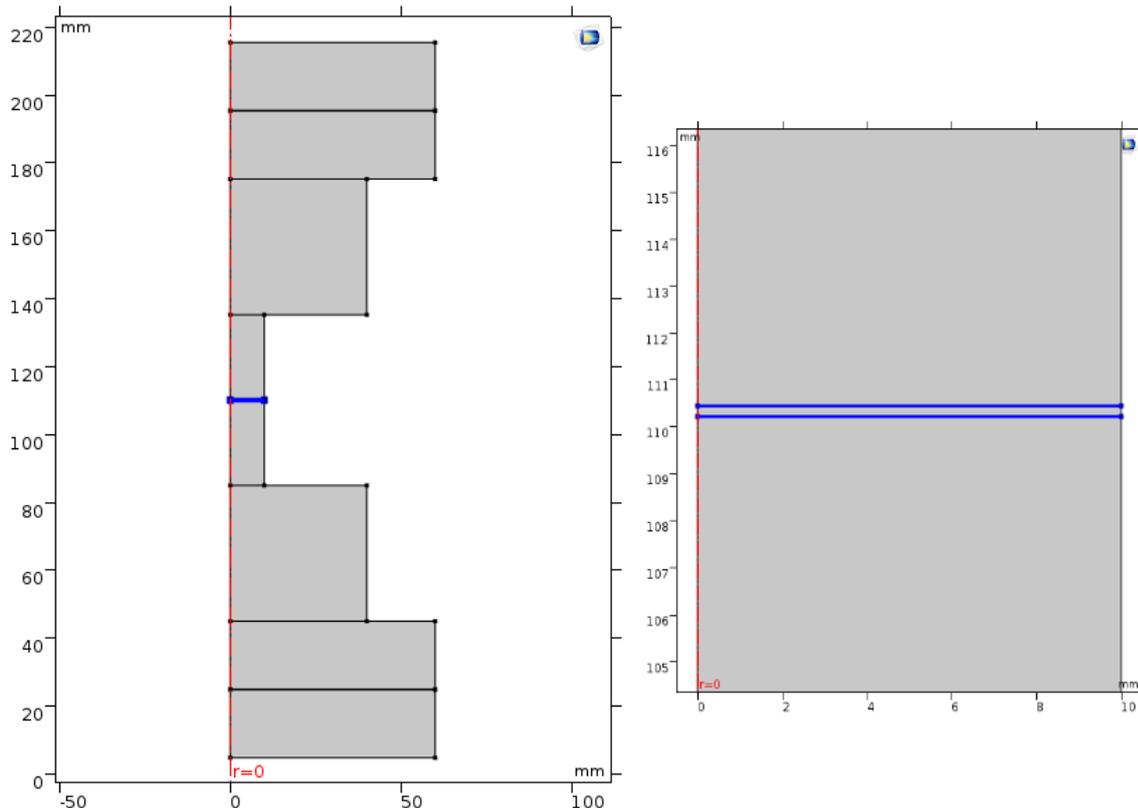


Figura 4.10: mesh adottata nel modello descrittivo del test 14C

Questa scelta ha portato ad ottimi risultati di convergenza con i dati sperimentali insieme a tempi di risoluzione del modello dell'ordine della decina di minuti. Come per il modello relativo al test 18C sono state utilizzate tutte le fisiche descritte precedentemente fatta eccezione per la mesh mobile. Per quanto riguarda le conduttanze di contatto, quelle ricavate dal modello precedente sono state importate nel corrente come base costitutiva e sono stati attribuiti valori di partenza arbitrari per poi proseguire con il fitting sulle curve di temperatura e differenza di potenziali ricavate sperimentalmente. Segue un'immagine rappresentativa dei domini che formano le coppie di contatto elettrico e termico introdotte in questo modello.



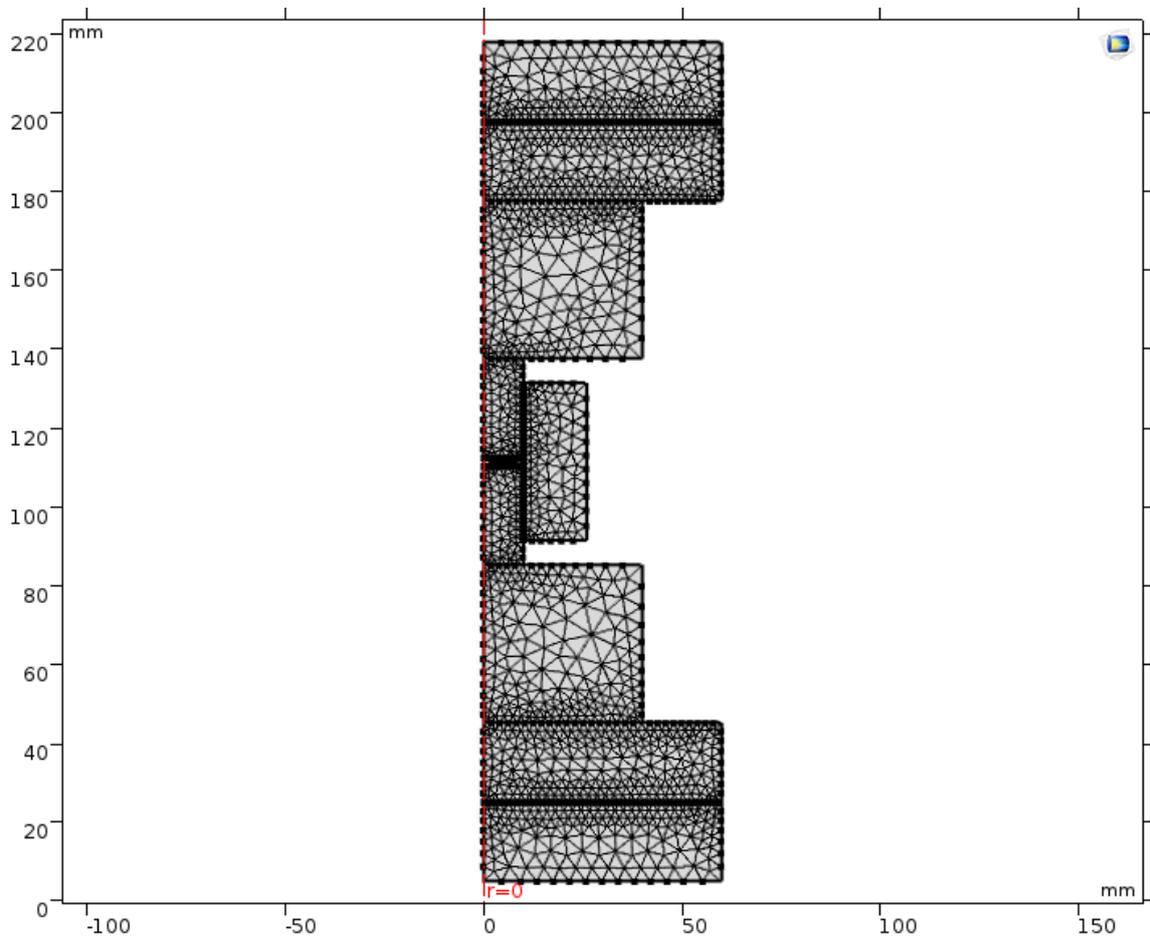
*Figura 4.11: immagine rappresentativa delle coppie di contatto elettriche e termiche introdotte nel modello rappresentativo del test 14C*

Nella figura 4.11 sono rappresentate le nuove coppie di contatto introdotte, in particolare nella figura 4.11a si può osservare la loro collocazione nella colonna SPS mentre nella 4.11b è mostrata in maggior dettaglio la zona del foglio di grafite tra i due punzoni in modo da poter apprezzare distintamente le due coppie di superfici. Mediante l'utilizzo di questo modello è stato possibile ricavare dati su tutte le resistenze di contatto orizzontali ad eccezione di quelle che coinvolgono polveri. Queste ultime saranno discusse nell'ultimo modello in concomitanza con quelle relative all'accoppiamento con lo stampo.

### 4.3.3 Test 22E

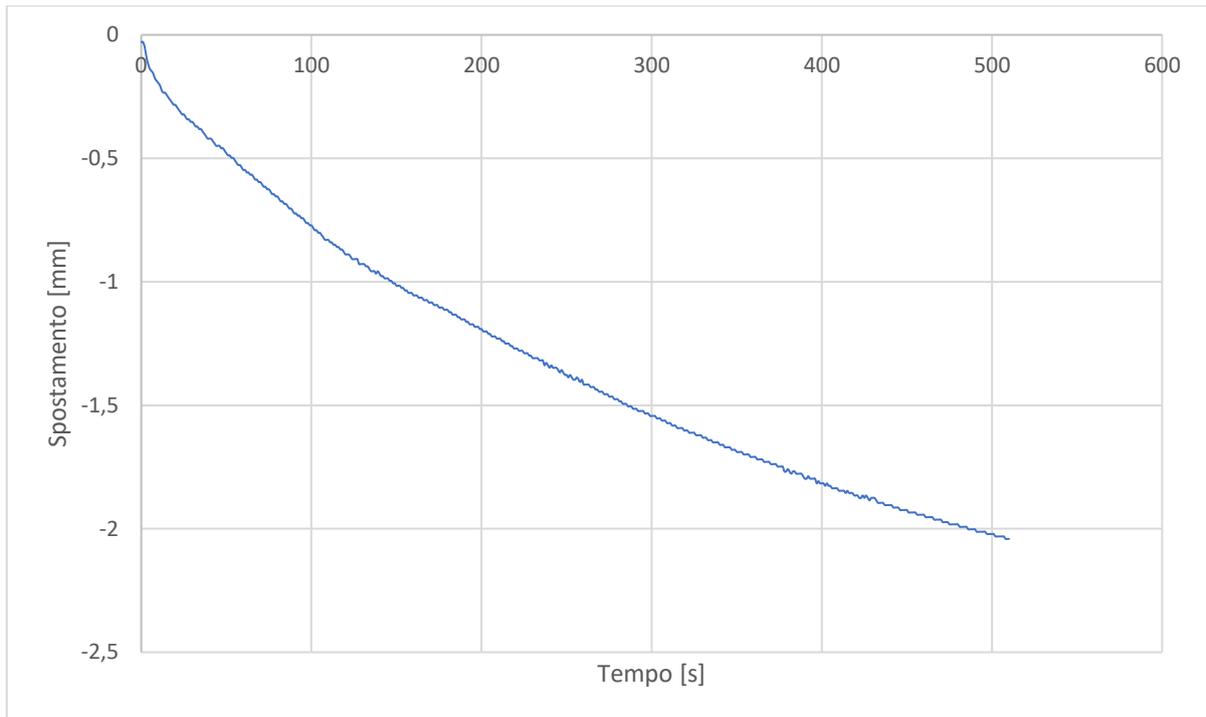
Questo modello conclusivo è rappresentativo di un test con polveri e racchiude tutti i dati estrapolati dalle due fasi precedenti. Per il corretto funzionamento di questa simulazione sono

state inserite tutte le resistenze precedentemente calcolate e successivamente sono stati inseriti dei valori arbitrari iniziali per le casistiche di accoppiamento di superfici non riscontrate nei modelli precursori al fine di ottenere una base su cui attuare un fitting. Segue un'immagine del modello in cui è evidenziata la mesh scelta. Come nei casi precedenti è costruita una mesh di dimensione variabile che si infittisce nelle zone di contatto. Per tutte i domini è stata scelta la mesh triangolare non strutturata ad eccezione di quelli rappresentativi dei fogli di grafite dove la scelta è ricaduta su una mesh quadrata non strutturata.



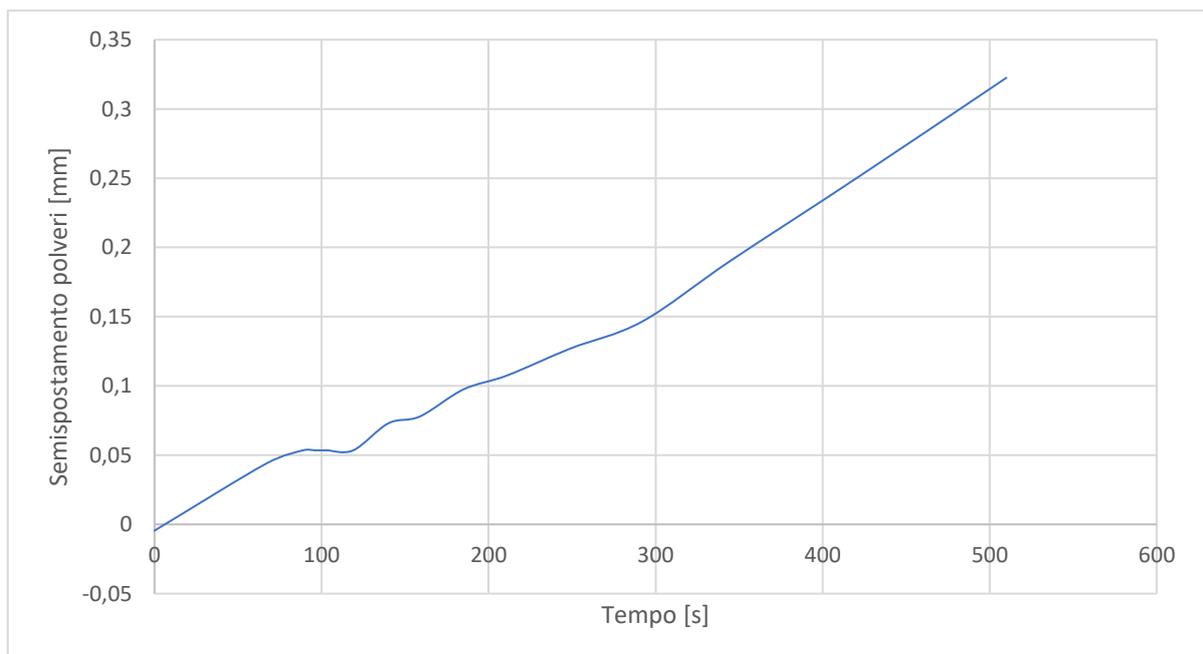
*Figura 4.12: mesh adottata per il modello rappresentativo del test 22E*

In questo modello è incluso un dominio rappresentativo delle polveri caricate nello stampo e di conseguenza è stato incluso il nodo relativo alla mesh mobile. La condizione al contorno necessaria per il funzionamento corretto di questa parte del modello è lo spostamento registrato dalla macchina durante il test. Segue un grafico in cui è riportato lo spostamento rispetto al tempo rilevato durante il test 22e.



*Figura 4.13: Grafico rappresentativo dello spostamento rispetto al tempo durante il test 22E*

Questi dati sono poi stati confrontati con quelli del test 5C per ottenere il semispostamento caratteristico dato dal parziale consolidamento delle polveri come descritto nel sottoparagrafo riguardante il nodo mesh mobile (4.2.4). Questo approccio ha portato ad ottenere il seguente grafico relativo al semispostamento delle polveri rispetto al tempo i cui dati sono stati inseriti come interpolazione nella simulazione.



*Figura 4.14: semispostamento polveri nel test 22E rispetto al tempo*

In questo modello rispetto ai precedenti sono state inserite nuove tipologie di interfacce che sono state studiate a partire dai dati ottenuti dai test precedenti. In particolare sono state introdotte le resistenze di contatto tra fogli di grafite orizzontali e polveri di carburo di tungsteno ed il contatto che coinvolge il foglio di grafite che fa da interfaccia con lo stampo. Specie questo secondo contatto risulta molto rilevante per la corretta modellazione del processo in quanto influenza in modo determinante il bilancio tra la quota di corrente che attraversa le polveri e quella che passa nello stampo. Questa ripartizione di corrente risulta determinante per i fenomeni termici nella colonna poiché le correnti che attraversano il campione causano il riscaldamento diretto delle polveri e possono causare gli effetti secondari propedeutici alla densificazione precedentemente discussi mentre la quota parte che passa nello stampo causa il riscaldamento della grafite dello stampo (riscaldamento indiretto). Nella seguente figura è possibile osservare i contatti introdotti nel corrente modello: nella figura 4.15a sono evidenziate le 4 coppie di superfici che formano in contatto verticale mentre nella figura 4.15b le due che compongono il contatto orizzontale tra carta di grafite e polvere di carburo di tungsteno.

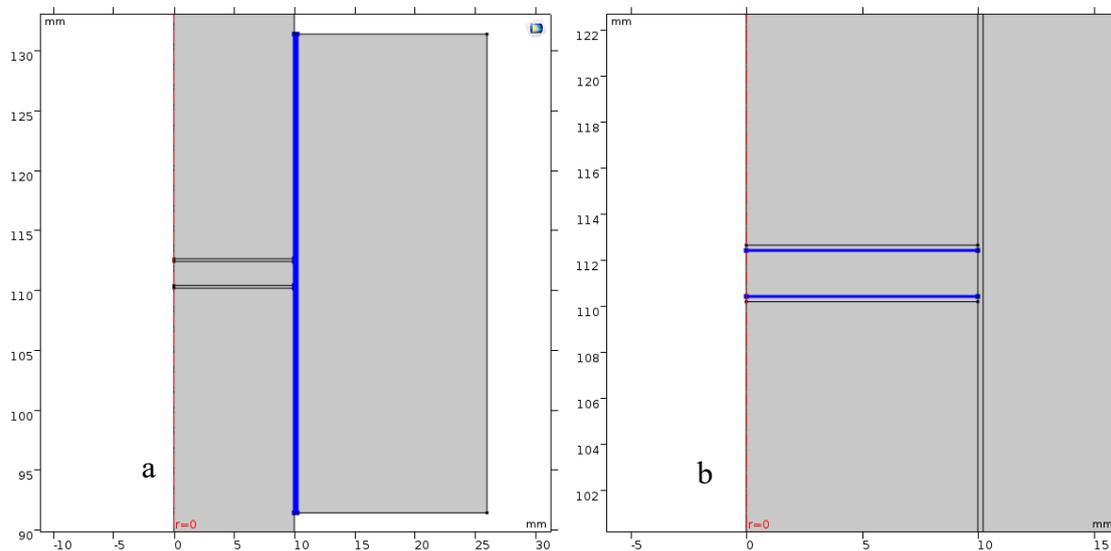


Figura 4.15: contatti introdotti nel modello relativo al test 22E.

Questo modello rappresenta la fase conclusiva del processo di modellazione in quanto permette di descrivere in dettaglio gradienti di temperatura, differenza di potenziale e distribuzione delle temperature all'interno della colonna completa dell'SPS.

#### 4.4 Risultati

In questo paragrafo viene discussa modello per modello l'ultima iterazione che ha condotto a convergenza con i dati sperimentali. In seguito vengono riportati i profili di temperatura con relativi contorni e quando possibile viene attuato un confronto con esempi in letteratura. Viene inoltre descritto l'andamento e i valori relativi alle conduttanze di contatto ricavate.

#### 4.4.1 Modello 18C: risultati

Il modello 18C ha prodotto ottimi risultati in termini di convergenza della temperatura con i dati sperimentali. Per ottenere dati sulla temperatura da confrontare con quella acquisita sperimentalmente durante il test mediante il pirometro è stato inserito nel modello una sonda puntuale sulla superficie del punzone. La sonda è stata posizionata a metà altezza per coerenza con il posizionamento del pirometro. segue un'immagine rappresentativa del punto interessato dalla sonda.

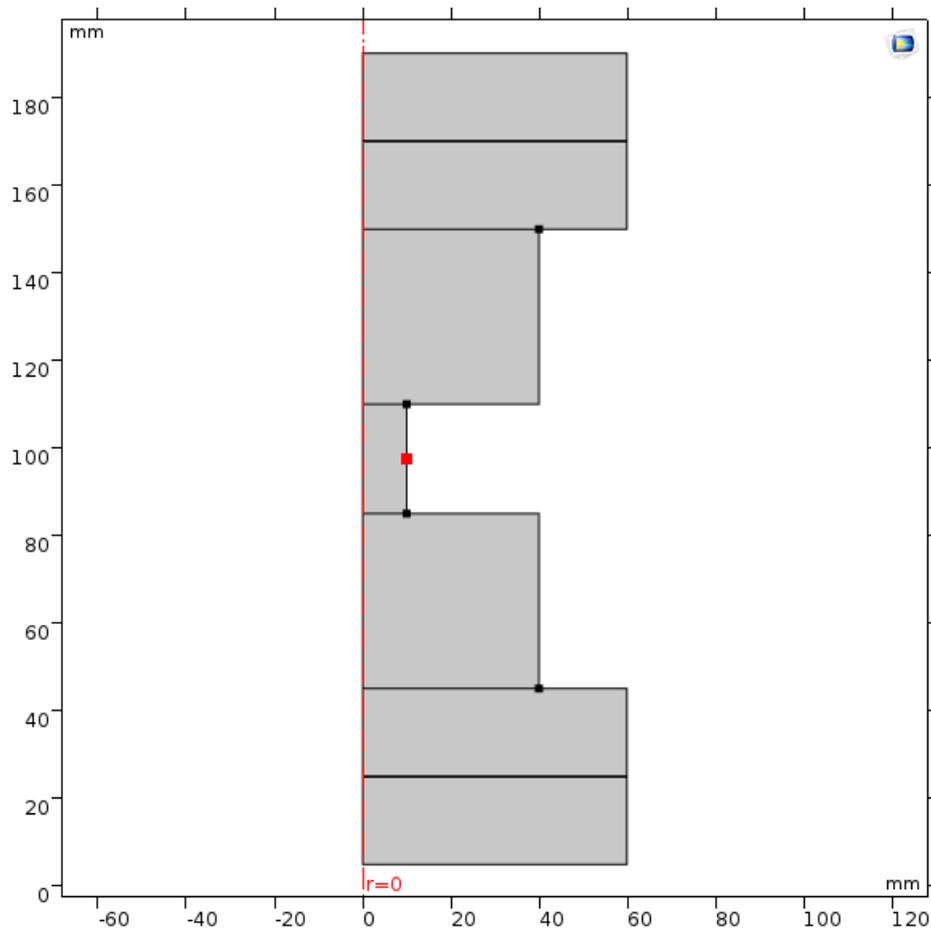
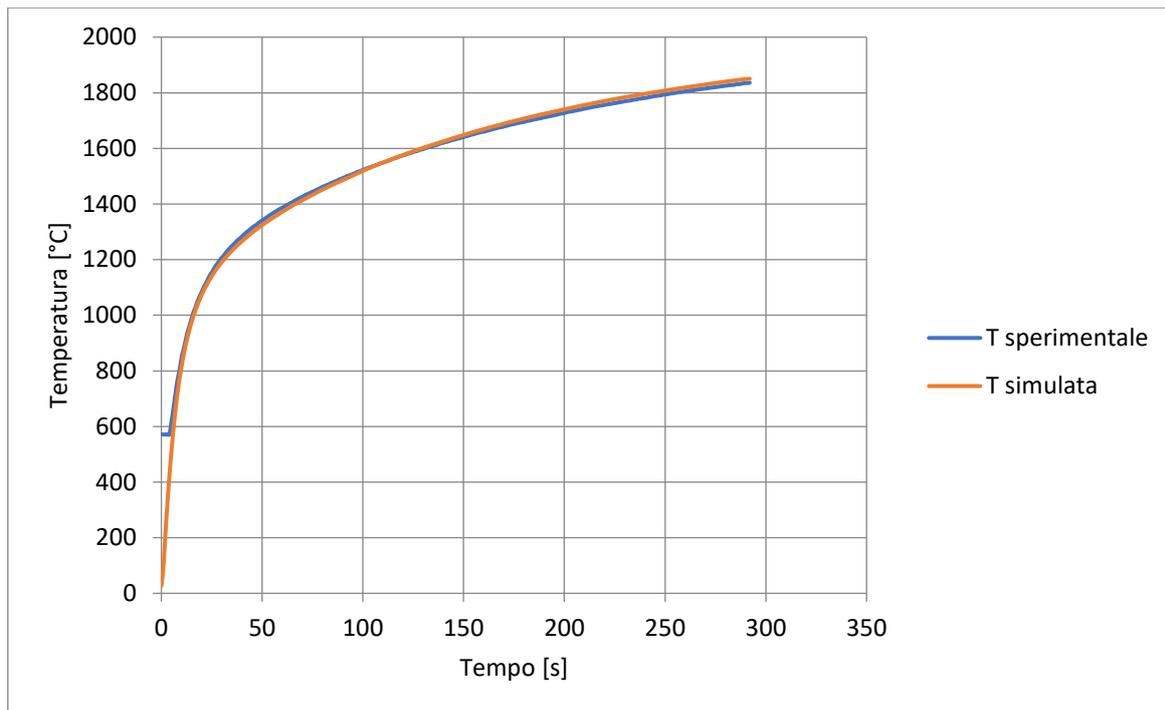


Figura 4.16: sonda puntuale di temperatura nel modello relativo al test 18C

Questa sonda ha permesso di confrontare i dati del modello con quelli sperimentali durante la fase di fitting e l'ultima iterazione ha portato ad una convergenza pressoché perfetta tra le due curve di temperatura. Segue un grafico in cui in azzurro è mostrata la curva sperimentale di temperatura mentre in arancione quella simulata entrambe in dipendenza dal tempo.



*Figura 4.17: grafico di confronto tra temperatura osservata sperimentalmente e temperatura simulata nel modello relativo al test 18C*

Come si può notare dal grafico la curva di temperatura sperimentale presenta un gradino iniziale dovuto alla temperatura minima misurabile da pirometro ( $572,3^{\circ}\text{C}$ ). Al di sotto di questa temperatura viene registrato un valore costante pari appunto a  $572,3^{\circ}\text{C}$  e di conseguenza la curva presenta un primo tratto a valore costante. Considerando invece il potenziale elettrico, per ottenere dati sul valore durante la simulazione è stata utilizzata un'altra sonda puntuale, questa volta situata sulla superficie superiore dell'elettrodo fisso. Considerando il fatto che la superficie si presenta con potenziale elettrico costante in termini radiali, è stato scelto arbitrariamente il punto sull'asse di simmetria della colonna. Segue un'immagine dove si può apprezzare la posizione della sonda.

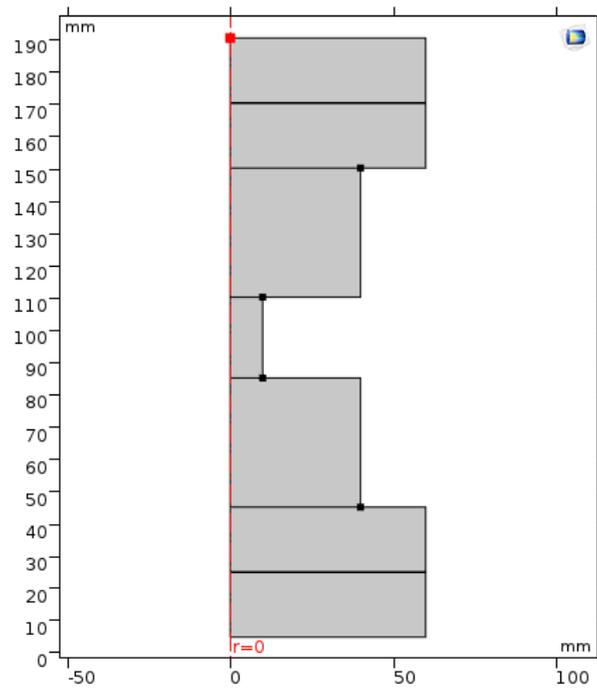


Figura 4.18: punto scelto per posizionare la sonda per misurare il potenziale elettrico.

Questa scelta di posizionamento è poi stata mantenuta per tutti i modelli successivi. Per quanto riguarda la convergenza dei dati sperimentali con quelli simulati, il risultato è leggermente inferiore a quello ottenuto dal punto di vista termico. Segue il grafico rappresentativo del potenziale misurato (in azzurro) e di quello simulato (in arancione).

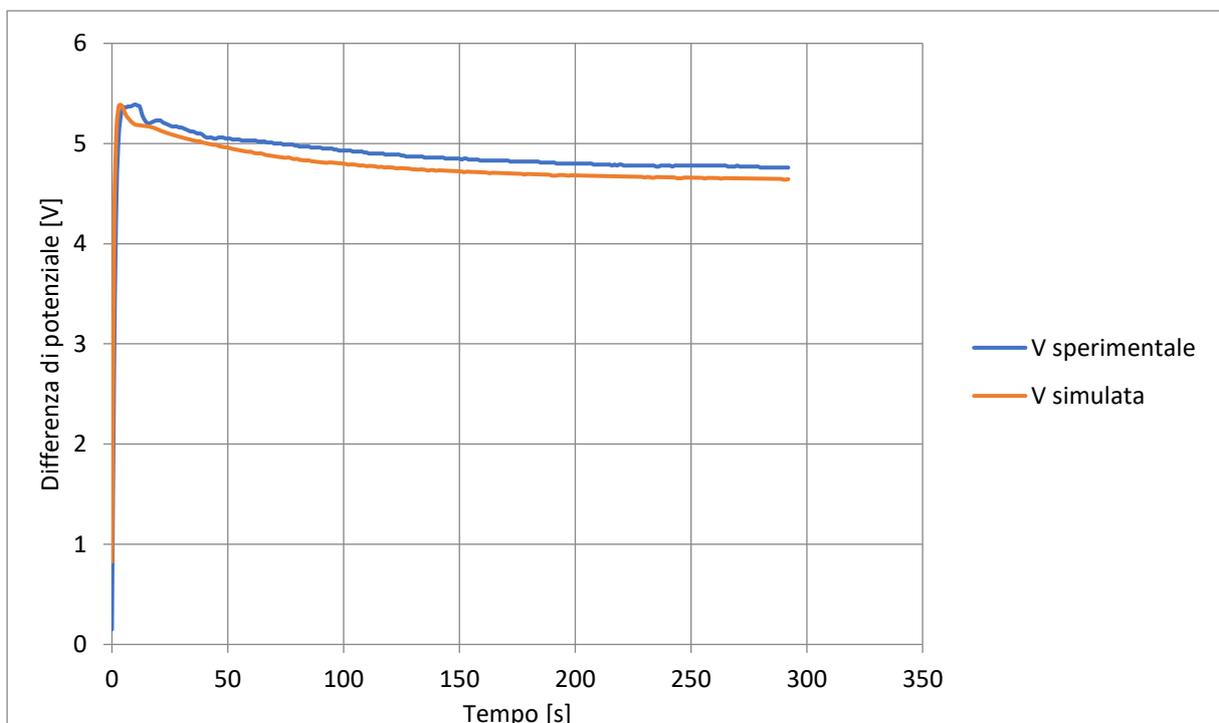


Figura 4.19: differenza di potenziale sperimentale (in azzurro) e simulata (in arancione) nel test 18C.

Nel grafico si può notare come la curva sperimentale presenti irregolarità nelle prime fasi del test del tutto assenti invece dalla curva da simulazione. Ad eccezione di queste leggere fluttuazioni insite in un processo reale si può notare come l'andamento generale delle due curve sia assolutamente confrontabile in quanto entrambe presentano un picco iniziale, tipico di questa tipologia di processo, seguito da una progressiva diminuzione della differenza di potenziale fino ad un plateau conclusivo. Va inoltre considerato che tralasciando la zona caratterizzata da fluttuazioni, le due curve presentano una differenza dell'ordine del decimo di V che rappresenta un'incertezza di qualche punto percentuale sulle differenze di potenziale complessive. L'ottimo fitting dei dati da simulazione con quelli sperimentali è stato ottenuto studiando l'andamento delle conduttanze di contatto elettrico in relazione alla temperatura locale. In questo modello è stato studiato l'andamento della conduttanza di contatto tra due blocchi di grafite massiva e quella con il foglio di grafite all'interfaccia con l'elettrodo. Per entrambe le grandezze è stato inserito un valore di base moltiplicato per una funzione temperatura dipendente che ne controlla l'andamento durante il test. La prima delle due è la conduttanza tra blocchi di grafite massiva cui è stato attribuito il seguente valore:

$$h_{Grb-Grb} = 5 * 10^6 S/m^2 \quad (4.14)$$

La funzione moltiplicativa temperatura dipendente ha invece il seguente andamento ed è adimensionale.

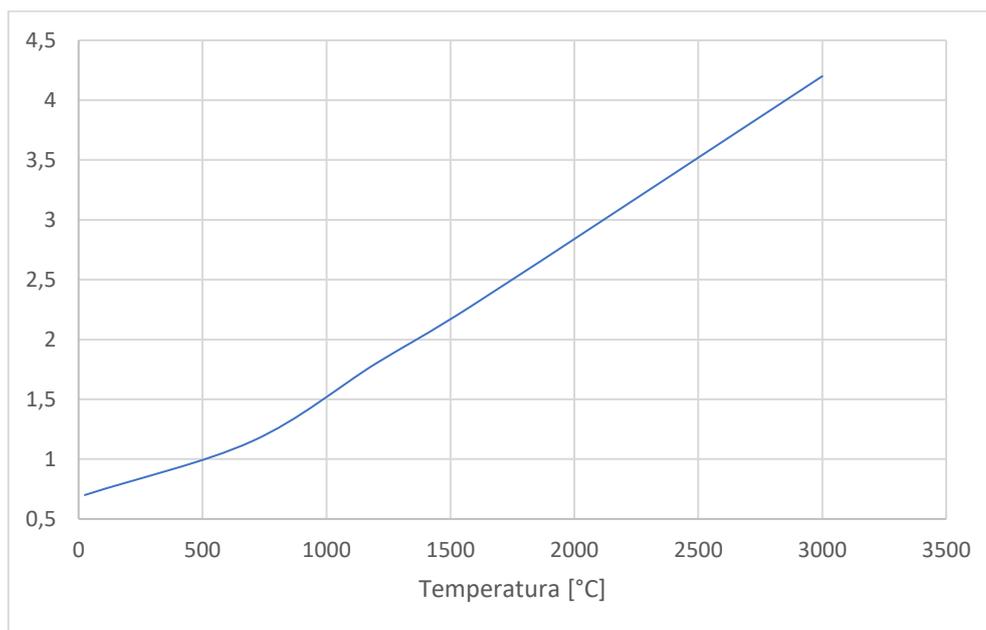
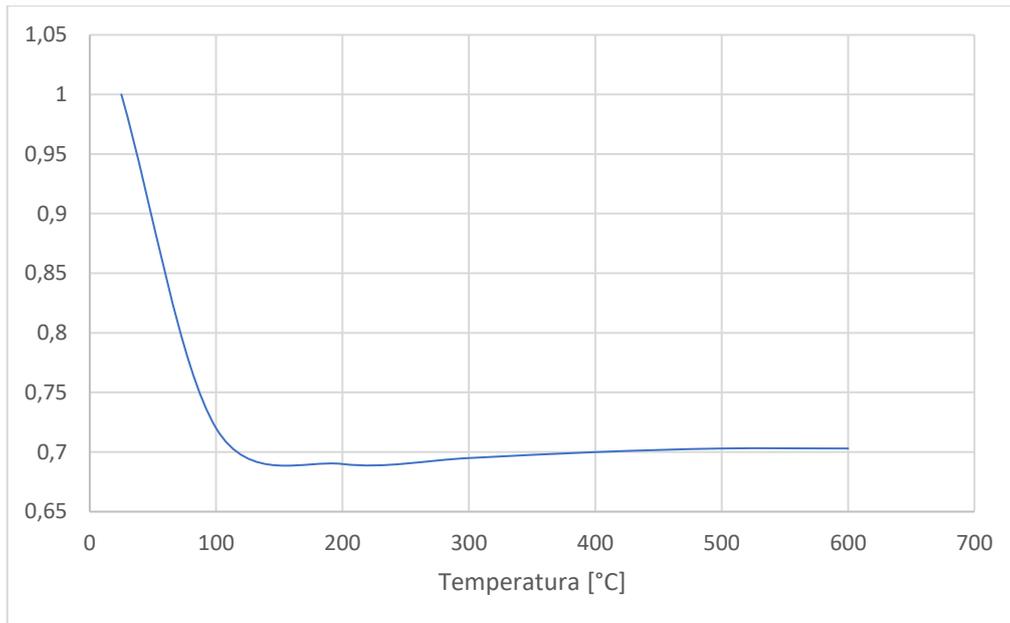


Figura 4.20: funzione moltiplicativa temperatura dipendente per il contatto tra blocchi di grafite massiva

Per quanto riguarda la seconda tipologia di conduttanza in esame è quella che controlla il contatto con il foglio di grafite posto tra gli elettrodi ed i distanziali. In questo caso il valore iniziale assegnato è il seguente:

$$h_{Gf-El} = 5 * 10^5 S/m^2 \quad (4.14)$$

Anche in questo caso è stata realizzata una funzione moltiplicativa temperatura dipendente ad hoc per descrivere la variazione del valore durante il test. La funzione è nuovamente adimensionale ed ha il seguente andamento.



*Figura 4.21: funzione moltiplicativa temperatura dipendente per la conduttanza di contatto con i fogli di grafite posti tra elettrodi e distanziali*

Rispetto al caso precedente il valore riscontrato risulta inferiore. Questo è dovuto al fatto che i fogli di grafite utilizzati per questa interfaccia sono diversi da quelli che vengono inseriti nello stampo o in altre parti della colonna in quanto risultano notevolmente più spessi. Va inoltre considerato che questi fogli non sono monouso ma vengono riutilizzati a lungo e la superficie si presenta decisamente meno regolare rispetto agli altri fogli. Considerando questi elementi è ragionevole assumere che le proprietà di contatto elettrico risultino peggiori di quelle del caso di blocchi di grafite a contatto. Da notare inoltre come la scala delle temperature sia differente. Questo è dovuto al fatto che le superfici coinvolte sono interessate da temperature caratteristiche notevolmente inferiori rispetto alle interfacce nei pressi della zona di misurazione del pirometro. Considerando invece il funzionamento del modello, anche questo aspetto da ottimi risultati in particolare risulta interessante studiare l'evoluzione dei gradienti di temperatura durante la simulazione. Un primo elemento interessante in questo senso è il fatto che, negli istanti iniziali, la generazione di calore è prevalentemente localizzata nelle zone di contatto tra rams e punzoni. In figura si può notare questo fenomeno in un'immagine rappresentativa del secondo 4 della simulazione.

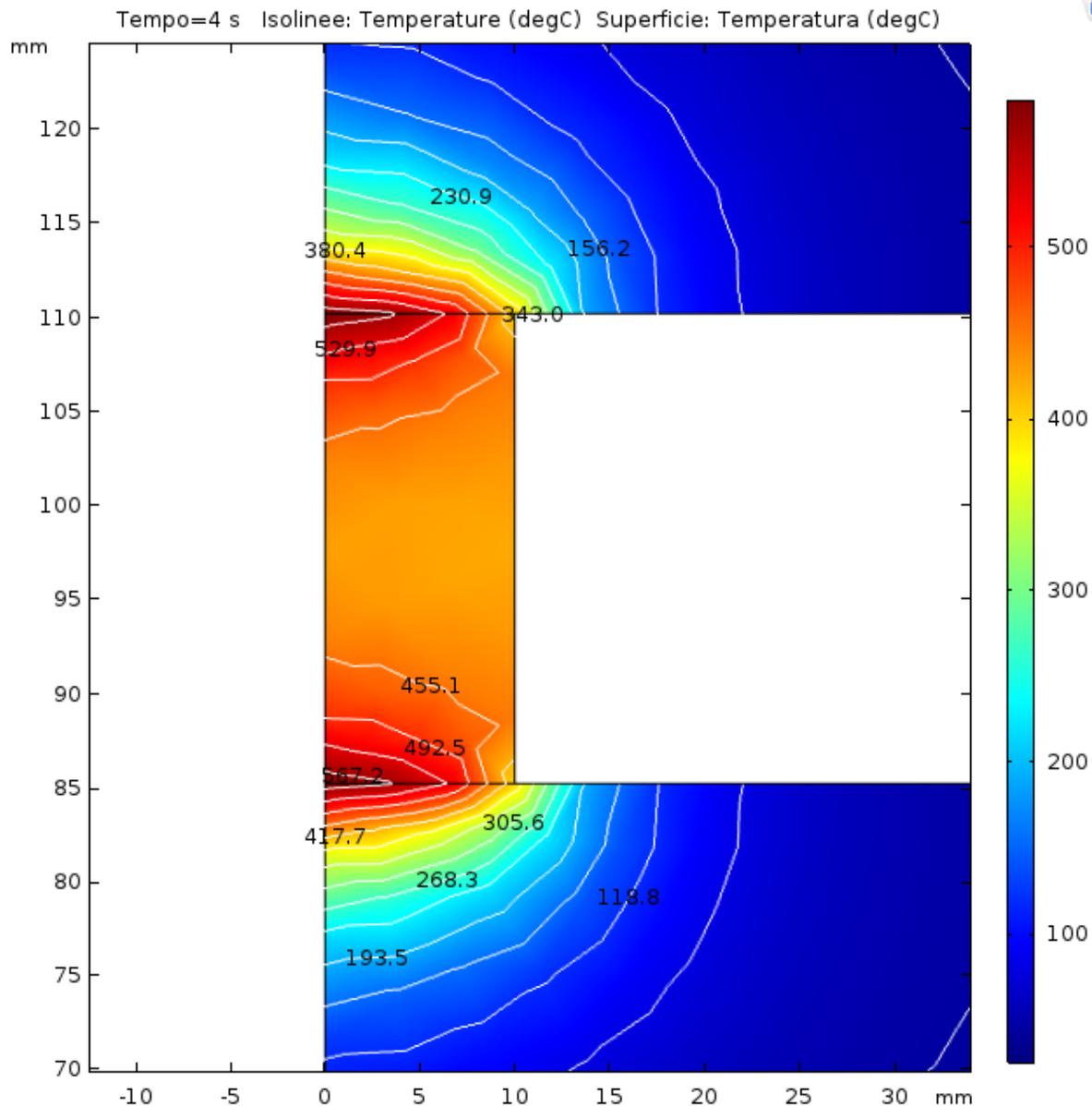


Figura 4.22: immagine del secondo 4 della simulazione in cui è rappresentata la temperatura e le isolinee della stessa grandezza.

In figura 4.22 è riportata la mappatura del profilo termico al 4° secondo della simulazione e sono state inserite isolinee che mostrano appunto linee a temperatura costante che in termini tridimensionali vanno a comporre superfici isoterme. In figura risulta evidente come la zona più calda risulti quella di contatto tra rams e punzoni ed in termini radiali il picco di temperatura si trova sull'asse di simmetria z (quindi con coordinata radiale nulla). È inoltre interessante notare come nella zona più periferica del contatto rams/punzone sia presente una irregolarità nella forma delle isolinee. Questo è dovuto alla maggiore densità di corrente presente nel punzone che porta a temperature maggiori in quanto coadiuva l'azione del contatto. Questo profilo termico è un transitorio in quanto, data l'evoluzione delle conduttanze di contatto precedentemente descritte, proseguendo con la simulazione si stabilizza una condizione in cui la zona caratterizzata dalla temperatura più alta è quella a metà altezza del punzone. Segue un'immagine del secondo 60 della simulazione in cui è evidenziato il profilo di temperatura e le isolinee corrispondenti.

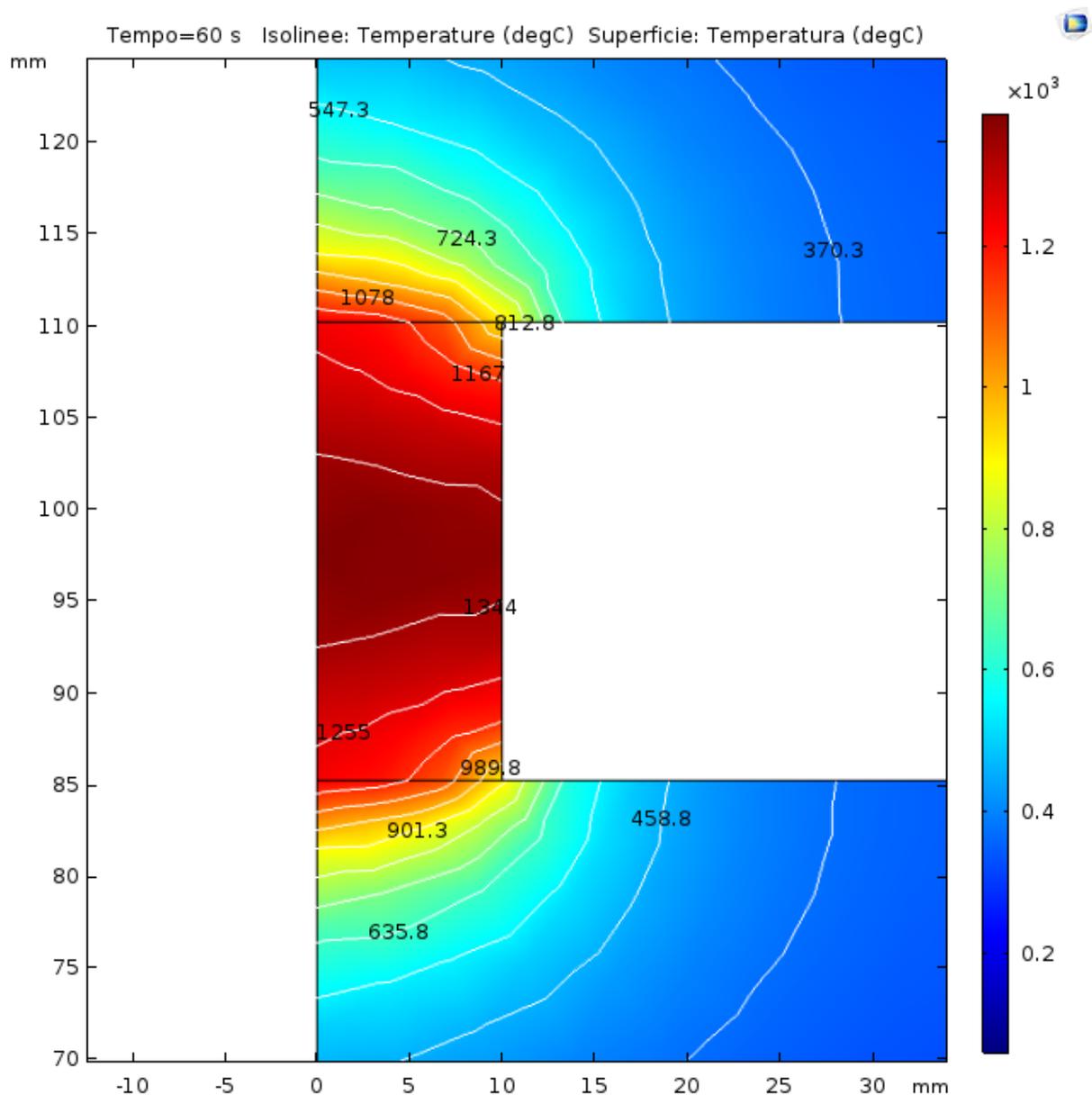


Figura 4.23: immagine del secondo 60 della simulazione in cui è evidenziata la temperatura e le relative isolinee.

Considerando invece la densità di corrente, vediamo che, con la configurazione macchina in esame, la distribuzione è dettata prevalentemente dalla geometria della colonna. L'unica eccezione sotto questo punto di vista è offerta dalle costrizioni applicate al percorso della corrente dovute alla repentina variazione di raggio che si verifica tra un dominio e quello adiacente. Specie nel caso della zona di contatto tra ram e punzone la variazione di raggio è particolarmente importante (30 mm) e questo causa un leggero accumulo in prossimità degli spigoli del punzone. Questo fenomeno tuttavia non trova riscontro dal punto di vista termico e di conseguenza fenomeni di riscaldamento più energetici non ne rendono apprezzabili gli effetti. Segue in immagine rappresentativa del secondo 200 della simulazione in cui è visualizzata la distribuzione della densità di corrente insieme alle linee di corrente che attraversano la colonna.

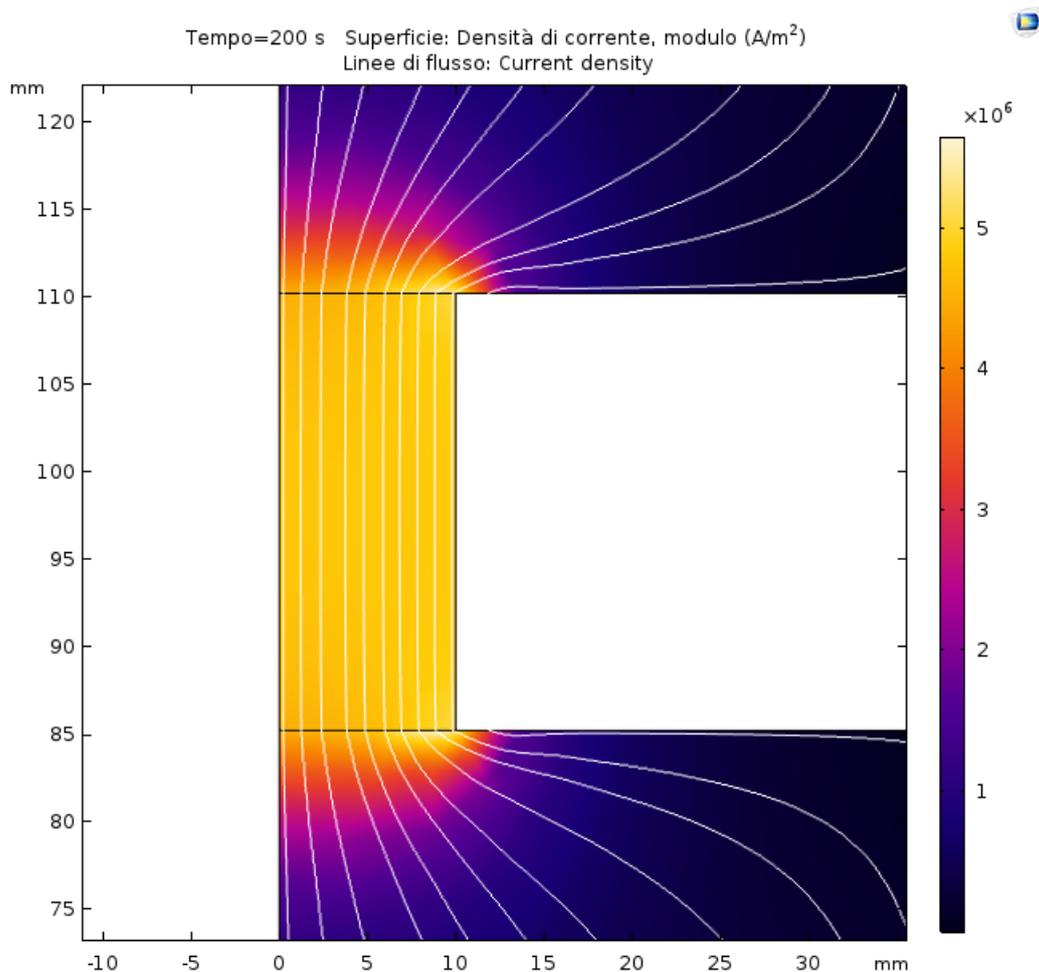


Figura 4.24: secondo 200 della simulazione, densità di corrente e linee di corrente.

#### 4.4.2 Modello 14C: risultati

Questo modello costituisce il secondo step preliminare per ottenere i dati necessari a realizzare un modello completamente funzionante del processo. In questo modello è stata introdotta una nuova tipologia di coppia di contatto ovvero quella tra i punzoni ed i fogli di grafite. La completa comprensione del contatto è molto rilevante al fine della modellazione del processo in quanto nella simulazione finale è situato molto vicino alla zona dove si trovano le polveri da processare e di conseguenza gioca un ruolo molto importante nel determinare i gradienti termici cui è soggetto il compatto di polveri. L'approccio al problema è simile al caso precedente infatti è stato effettuato un fitting su temperatura e potenziale comparando i dati sperimentali con quelli ottenuti da simulazione. Il primo dei due parametri da discutere è la temperatura registrata. Come nel caso precedente è stata utilizzata una sonda puntuale di temperatura che fornisce nei risultati la proprietà in esame secondo per secondo. La sonda è stata situata in modo coerente con il punto scelto sperimentalmente per il pirometro (2 mm sopra la zona di contatto tra punzone superiore e foglio di grafite). Segue un'immagine che mette in evidenza la posizione della sonda in questo modello.

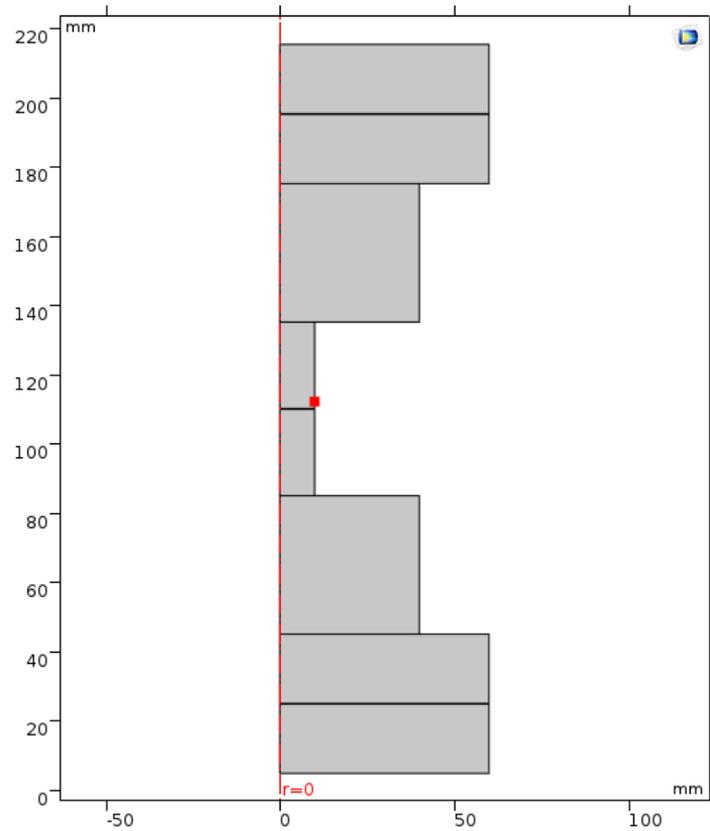


Figura 4.25: punto della geometria in cui è stata collocata la sonda di temperatura nel modello 14C.

Dal punto di vista termico la convergenza dei dati sperimentali e simulati risulta molto precisa come nel caso precedente. Il seguente grafico mette a confronto la temperatura misurata sperimentalmente (curva blu) con quella simulata (curva arancione).

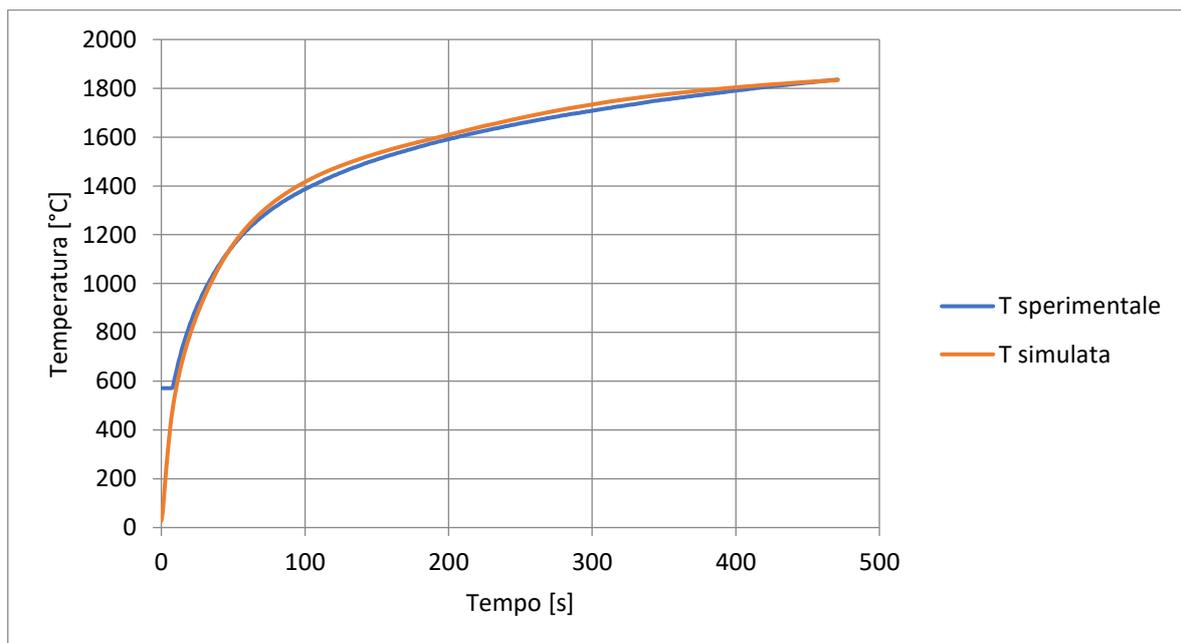


Figura 4.26: grafico che mette in relazione la temperatura misurata sperimentalmente con quella simulata in funzione del tempo.

Come nel grafico relativo al modello precedente, anche in questo la temperatura sperimentale ha un primo tratto caratterizzato dal valore costante di 571°C a causa del limite minimo di temperatura misurabile dal pirometro installato. Si può inoltre osservare come la temperatura misurata dalla sonda durante la simulazione abbia un valore leggermente superiore a quella sperimentale anche se la massima differenza di temperatura ammonta a qualche decina di gradi. Passando ora alla convergenza dei dati relativi alla differenza di potenziale, anche in questo caso nel modello è stata inserita una sonda puntuale. La collocazione della sonda in esame è la stessa del modello precedente ovvero sull'intersezione tra l'asse di simmetria della colonna e la superficie piana superiore dell'elettrodo superiore. Segue un'immagine del punto di misurazione della sonda.

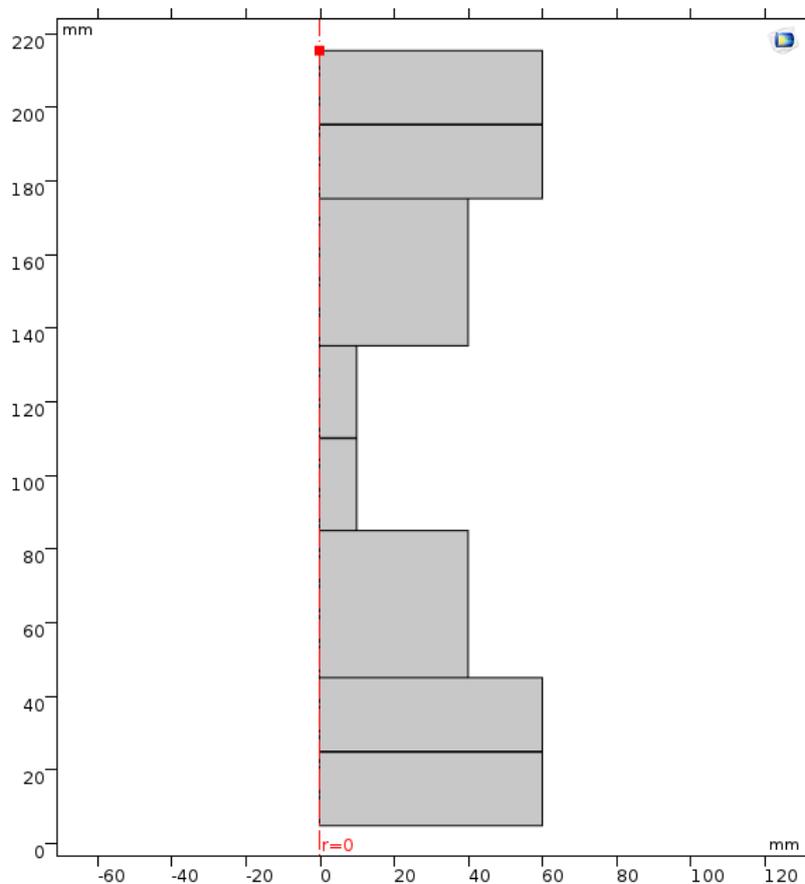


Figura 4.27: punto di misurazione della differenza di potenziale ne modello 14C

La convergenza dei dati riguardanti il potenziale elettrico non è risulta ottimale nei primi 100 secondi della simulazione in quanto il dato simulato risulta inferiore rispetto a quanto riscontrato sperimentalmente. Tuttavia per i rimanenti 371 secondi le curve si sovrappongono del tutto. Il seguente grafico mette a confronto i dati sperimentali in blu con quelli ottenuti da simulazione in arancione.

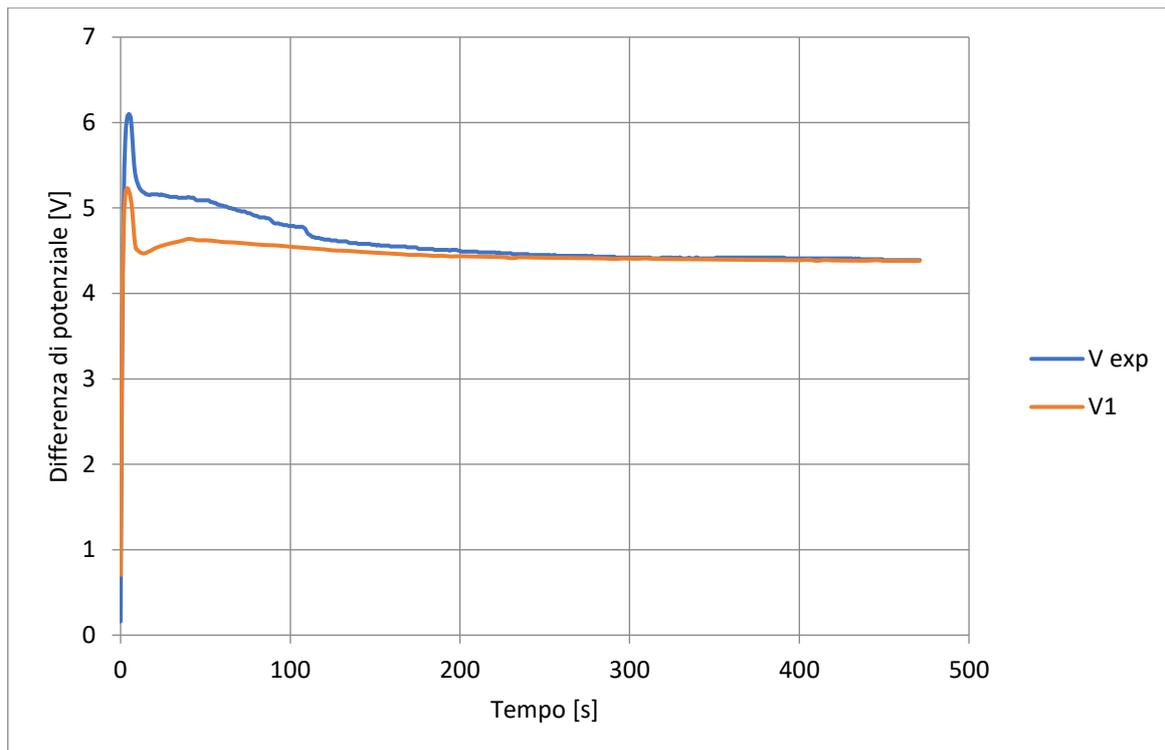


Figura 4.28: confronto tra differenza di potenziale misurata sperimentalmente e simulata in funzione del tempo nel test 14C.

Come si può vedere in figura la tendenza generale delle due curve è molto simile anche nella parte iniziale in quanto entrambe presentano un picco nella parte iniziale e poi un comportamento decrescente per tutto il periodo in esame. Specie a partire dalla seconda metà del test le curve risultano del tutto sovrapposte. Questa leggera discrepanza nella parte iniziale può essere dovuta a difetti all'interno della colonna dell'SPS o magari a contatti iniziali non ottimali dovuti probabilmente a imperfezioni nei fogli che potrebbero causare un effetto di resistenza aggiunta che tuttavia per effetto termico e meccanico progressivamente perde di efficacia. In questo modello il fitting è stato attuato sulla conduttanza di contatto elettrico caratteristica della nuova interfaccia introdotta ovvero quella tra il foglio di grafite centrale e i due punzoni. Come nel modello precedente il processo è partito assegnando un valore iniziale arbitrario che è stato moltiplicato per una funzione, dipendente dalla temperatura locale studiata ad hoc per descrivere l'andamento del parametro durante il test. Il valore di partenza selezionato è il seguente:

$$h_{cp-grb} = 4 * 10^7 S/m^2 \quad (4.15)$$

Questo valore risulta più elevato dei precedenti in quanto il foglio di grafite presenta elevata conducibilità elettrica e data la sua natura leggermente deformabile permette di assecondare eventuali asperità superficiali dei punzoni dovuti al loro utilizzo ripetuto ed al conseguente susseguirsi di cicli termici. Per quanto riguarda l'evoluzione termica di questo parametro è stata descritta con la seguente funzione moltiplicativa temperatura dipendente.

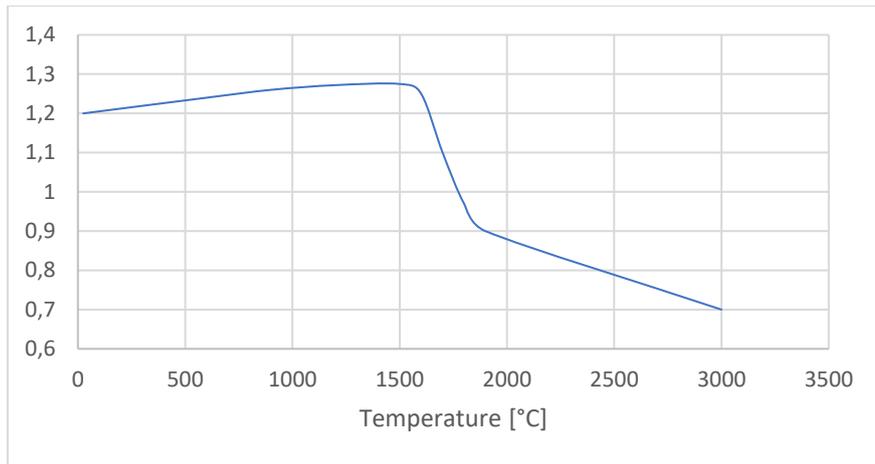


Figura 4.29: funzione moltiplicativa temperatura dipendente applicata alla conduttanza di contatto tra punzoni e fogli di grafite.

Considerando i profili di temperatura nella colonna si può vedere una evoluzione peculiare. Nei primi istanti l'apporto termico deriva principalmente dall'azione del contatto grafite massiva – grafite massiva tra punzoni e rams. Questo risulta in linea con il modello precedente. Tuttavia a questo effetto di riscaldamento se ne somma un secondo dovuto alle interfacce tra foglio di grafite e punzoni. Inoltre nella zona di contatto tra punzoni e rams è nuovamente possibile notare l'irregolarità riscontrata nel modello precedente. Segue un'immagine del secondo 2 della simulazione in cui è evidenziata la temperatura e le isolinee relative.

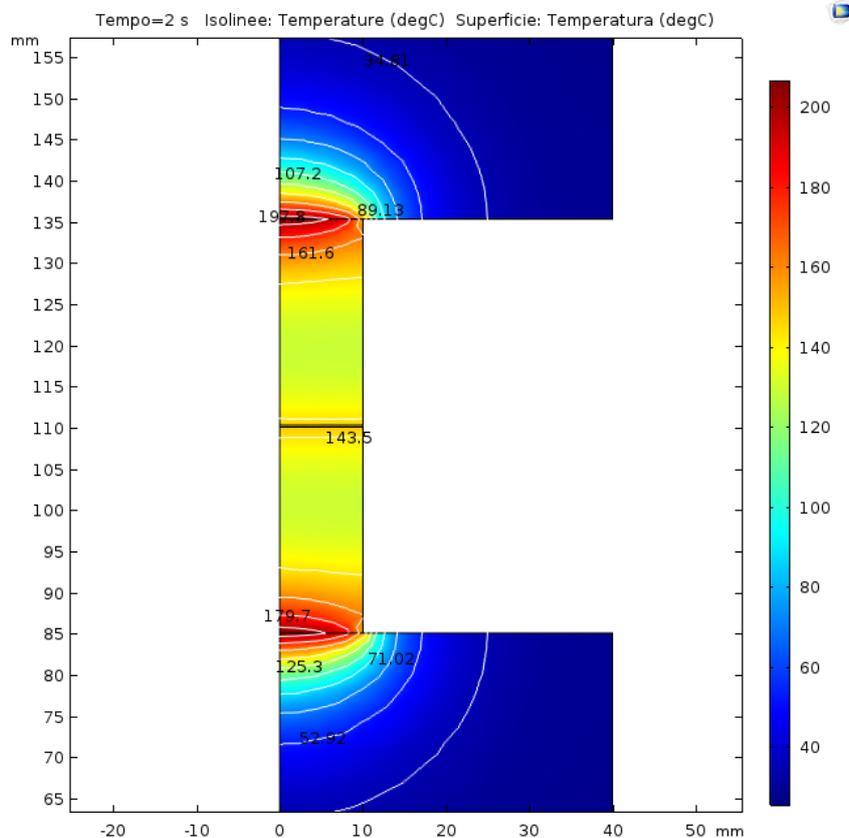


Figura 4.30: secondo 2 della simulazione con distribuzione di temperatura e isolinee.

Questa distribuzione di temperatura risulta un transitorio infatti anche in questo caso la zona a temperatura più alta risulta quella centrale. Questo fenomeno è un risultato dell'azione combinata delle conduttanze di contatto calcolate e trova numerosi riscontri in letteratura. La distribuzione di temperatura evolve durante il test e, come nel modello precedente, la zona caratterizzata dal valore massimo di questa grandezza si riscontra nella zona centrale. Segue un grafico che mostra l'andamento della temperatura lungo l'asse di simmetria della colonna a vari stadi della simulazione (secondi 2, 5, 10, 20, 30, 60, 100, 180, 300).

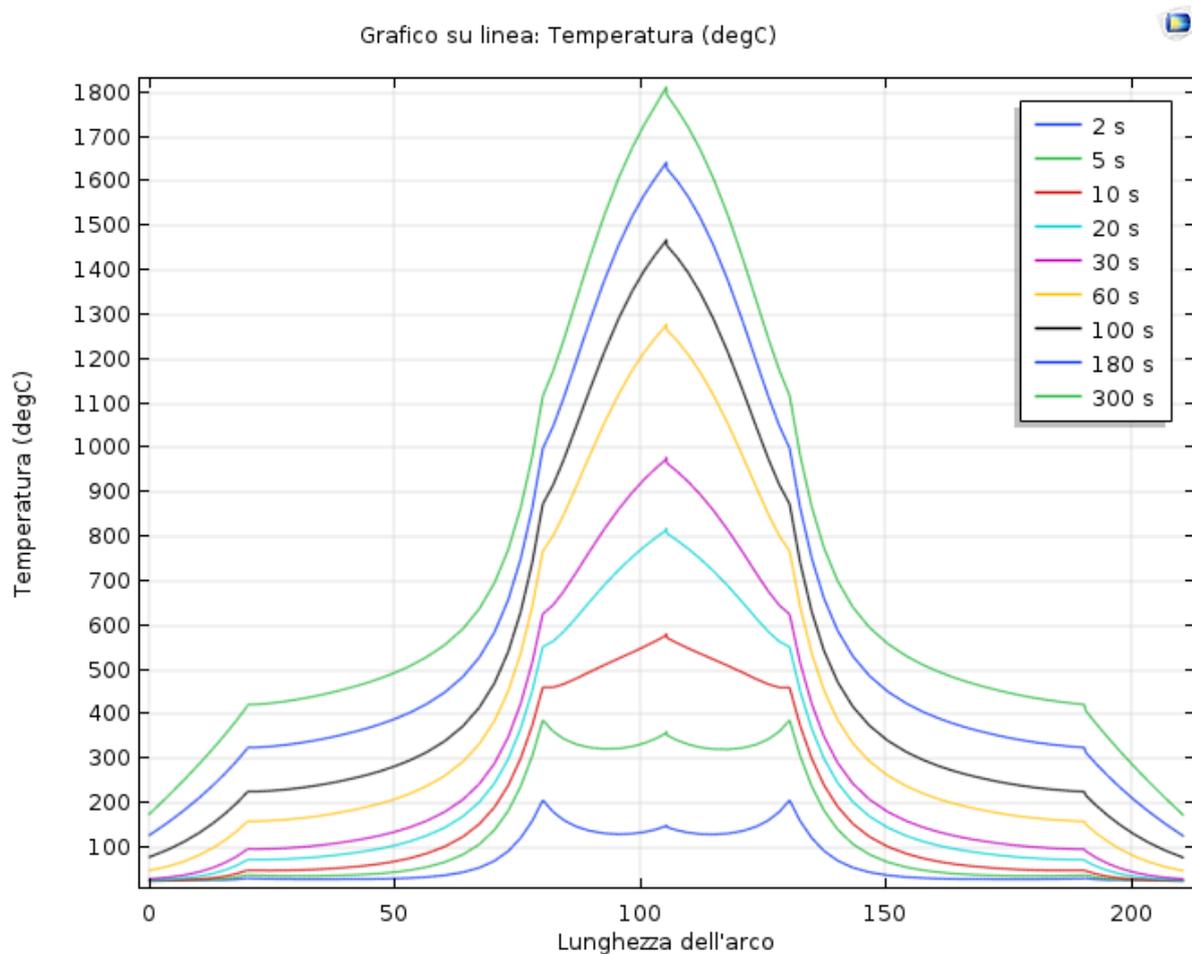


Figura 4.31: variazione lungo l'asse di simmetria della temperatura a vari istanti della simulazione della simulazione.

In conclusione questo modello risulta completamente funzionante e descrittivo della configurazione macchina studiata ed i dati estrapolati sono stati utilizzati per la realizzazione del modello conclusivo che comprende lo stampo e le polveri di carburo di tungsteno.

#### 4.4.3 Modello 22E: risultati

Questo modello conclusivo raccoglie i dati ottenuti dai due precedenti per ottenere un modello descrittivo del profilo di temperatura e della distribuzione delle correnti elettriche in una configurazione SPS completa di polveri. Per ottenere questo risultato è stato necessario ricavare le ultime due conduttanze di contatto ovvero quella relativa all'interfaccia tra il dominio

descrittivo delle polveri e quelli dei fogli di grafite e quella relativa alle interazioni con lo stampo. Data la natura dell'interazione tra queste due interfacce, per ottenere una convergenza con i dati sperimentali è stato necessario compiere numerose iterazioni numeriche modificando allo stesso tempo le curve di tendenza relative ad entrambe le conduttanze. Per la realizzazione di questo modello il parametro di fitting principale utilizzato è la temperatura in quanto risulta il più significativo in termini di interesse scientifico. Come nei casi precedenti valore di questa grandezza è stato ottenuto mediante l'utilizzo di una sonda puntuale che restituisce i valori di temperatura registrati secondo per secondo durante la simulazione. La sonda è stata collocata a metà altezza dello stampo e due millimetri sotto la superficie. Questa scelta è stata fatta per tener conto dell'incavo presente sullo stampo in cui viene misurata sperimentalmente la temperatura mediante il pirometro. Segue un'immagine in cui viene evidenziato il punto esatto in cui è collocata la sonda in esame.

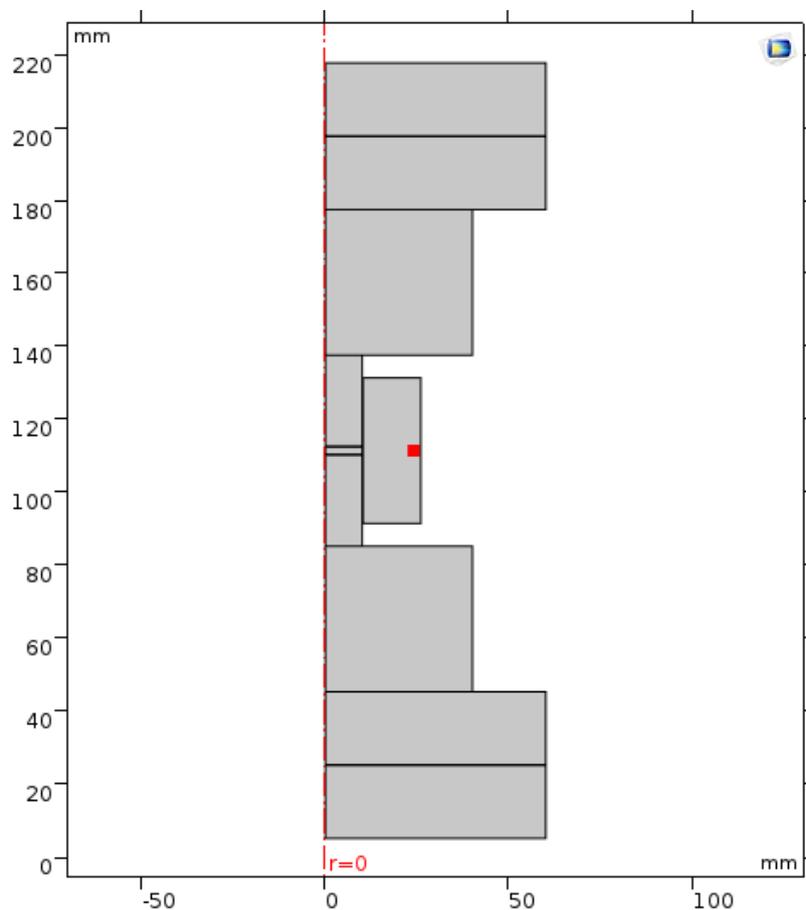


Figura 4.32: punto in cui è stata collocata la sonda utilizzata per acquisire dati sulla temperatura.

I dati acquisiti mediante la sonda sono stati confrontati con quelli sperimentali per definire i valori di base e gli andamenti in funzione della temperatura delle conduttanze di contatto studiate in questo modello. Le iterazioni numeriche compiute hanno portato ad un'ottima convergenza dal punto di vista termico. La temperatura registrata dalla sonda segue molto fedelmente l'andamento di quella registrata sperimentalmente per quasi tutta la durata del test. Nella parte finale la temperatura simulata tuttavia presenta un leggero plateau mentre i dati registrati sperimentalmente continuano a mostrare un andamento crescente. Questa leggera discrepanza nella parte finale della simulazione fa sì che le temperature registrate nei due casi

presentino una differenza di  $87^{\circ}\text{C}$ . Questa differenza risulta comunque accettabile in relazione alle alte temperature in esame in quanto costituisce una percentuale contenuta del dato complessivo. Segue un grafico in cui sono messe in relazione istante per istante le temperature registrate sperimentalmente in blu e quelle simulate in arancione.

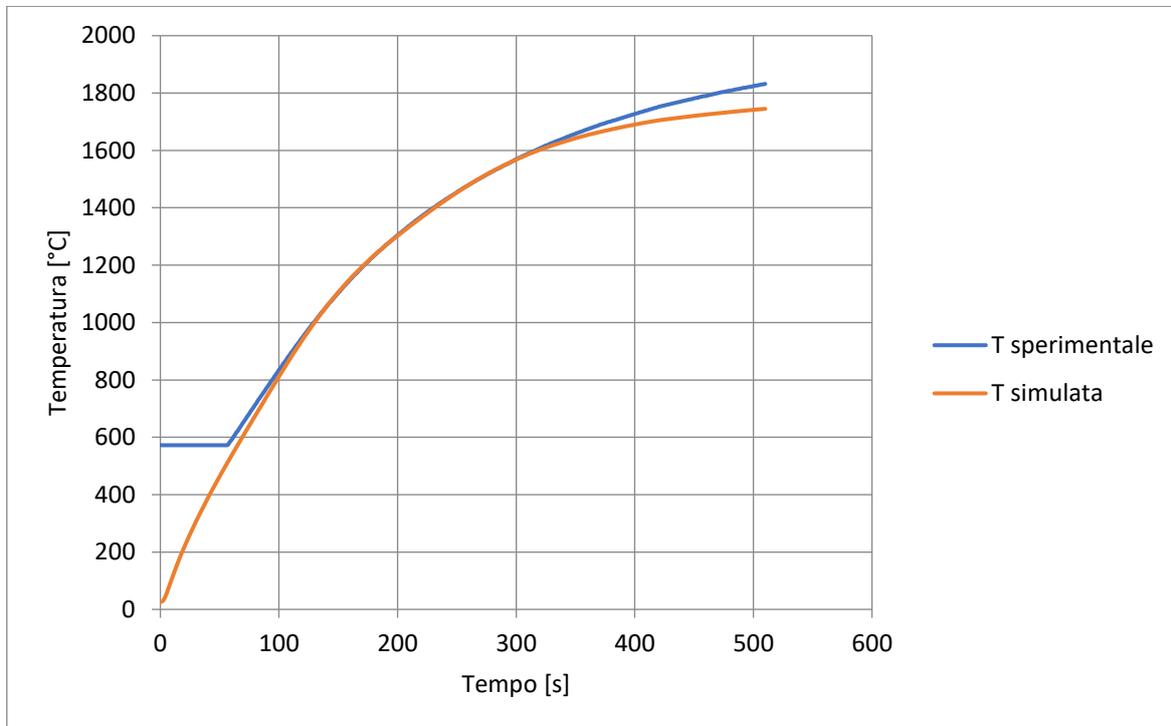


Figura 4.33: grafico di confronto tra temperatura simulata in arancione e sperimentale in blu.

Come si può vedere dal grafico, dati sperimentali e simulati danno un ottimo risultato in termini di convergenza specie per i primi 350 secondi in cui le due curve risultano pressoché sovrapposte. A causa del riscaldamento più lento messo in atto in questo test, risulta particolarmente evidente in questo caso il transitorio in cui sperimentalmente la temperatura risulta troppo bassa per essere misurata correttamente dal pirometro in uso e di conseguenza lo strumento restituisce fino al secondo 56 il valore costante di  $572,3^{\circ}\text{C}$ . La leggera discrepanza nella convergenza delle due curve nel tratto finale potrebbe essere imputabile a leggere imperfezioni nelle proprietà fisiche dei materiali inseriti nel modello e questo effetto risulterebbe più evidente in questo test per la presenza dello stampo come intermezzo attraverso il quale la temperatura deve propagare per esser misurata dalla sonda (assumendo che la maggior parte del riscaldamento sia di natura diretta in relazione alla conduttività elettrica del carburo di tungsteno). Considerando la differenza di potenziale, in questo caso il fitting dei dati sperimentali con quelli simulati risulta assai più critico. Per coerenza con l'obiettivo di descrivere al meglio possibile la distribuzione di temperature nella colonna è stata dunque data la priorità alla accuratezza della soluzione al problema termico a scapito di quella relativa a quello elettrico. Viene comunque per completezza riportato l'andamento della differenza di potenziale ottenuto con l'ultima iterazione numerica messa in atto. La grandezza è stata studiata come nei casi precedenti mediante l'utilizzo di una sonda puntuale disposta sulla faccia piana dell'elettrodo superiore nella posizione caratterizzata dalla coordinata radiale nulla. Il posizionamento coincide con quello illustrato durante la discussione del modello relativo al test 18C. La curva di differenza di potenziale ottenuta presenta un andamento in tutto e per tutto

simile a quella ricavata sperimentalmente ma i dati simulati presentano circa un volt aggiuntivo per tutta la durata della simulazione. Segue il grafico in cui viene messa a confronto la curva di differenza di potenziale sperimentalmente con quella simulata istante per istante.

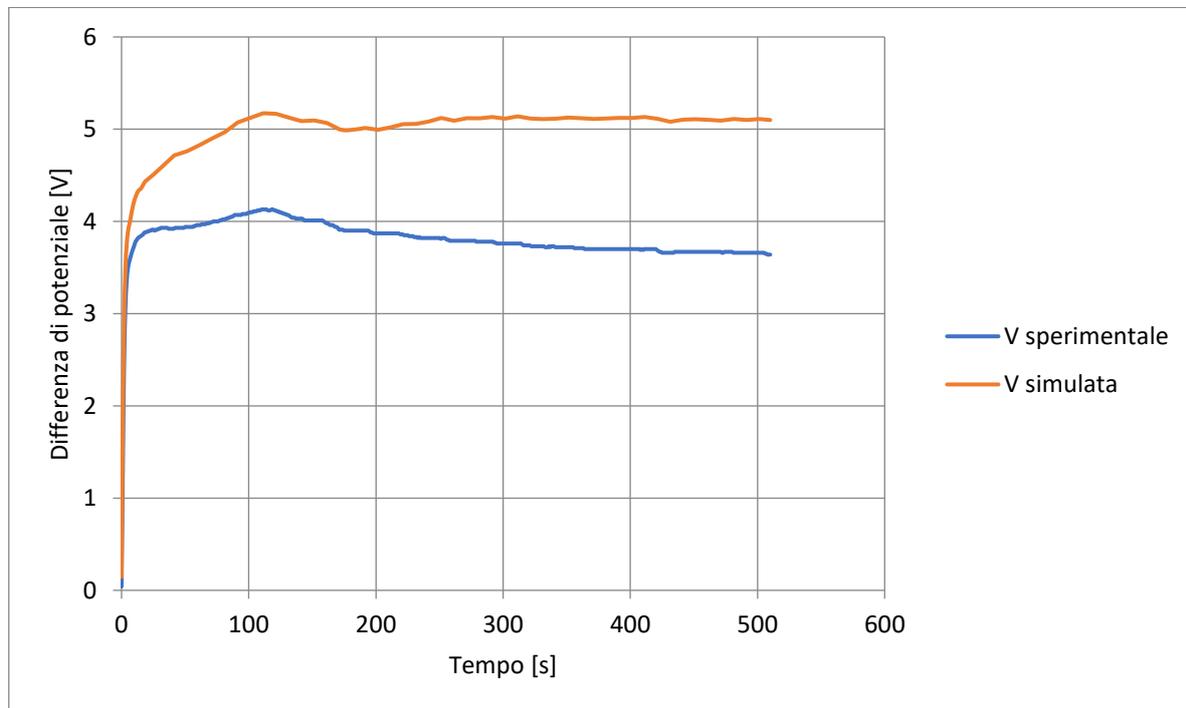


Figura 4.34: differenze di potenziale sperimentalmente e simulata messe a confronto istante per istante.

Osservando le due curve si può vedere come l'andamento generale sia molto simile ma presentino una notevole differenza in termini numerici. Questa differenza di potenziale tra le due curve è sintomo, a pari corrente elettrica applicata come condizione al contorno, di una differenza di resistenza tra il caso sperimentalmente e quello simulato. Questo potrebbe essere attribuibile alle proprietà attribuite al dominio rappresentativo delle polveri di carburo di tungsteno in quanto la conoscenza del comportamento elettrico di un compatto formato da polveri irregolari di questa taglia è limitata. Per concludere la discussione sulla convergenza dei dati sperimentalmente con quelli simulati il modello si dimostra numericamente molto accurato, risultato che è tuttavia ottenuto a scapito della precisione in termini di differenza di potenziale. Questo risultato è stato ottenuto mediante l'iterazione numerica di due conduttanze elettriche di contatto. La prima delle due risulta quella relativa al contatto orizzontale tra polveri di carburo di tungsteno e fogli di grafite. Come nei casi precedenti è stato attribuito un valore di base cui è stata applicata una funzione moltiplicativa temperatura dipendente per descriverne l'andamento durante il test. Il valore di base per la conduttanza di contatto tra il dominio rappresentativo del compatto di polveri di carburo di tungsteno e quelli relativi ai fogli di grafite è il seguente.

$$h_{WCp-cp} = 6 * 10^6 S/m^2 \quad (4.16)$$

Questo valore risulta, come prevedibile, inferiore a quello caratteristico del contatto tra fogli di grafite e punzoni in quanto caratterizza un'interfaccia in cui il contatto avviene solo in determinate zone dato l'impacchettamento non ottimale che caratterizza un compatto di polveri di elevate dimensioni e dalla forma irregolare. Segue un grafico generato dall'interpolazione

dei punti che descrivono la funzione moltiplicativa temperatura dipendente associata al valore di conduttanza del contatto in discussione.

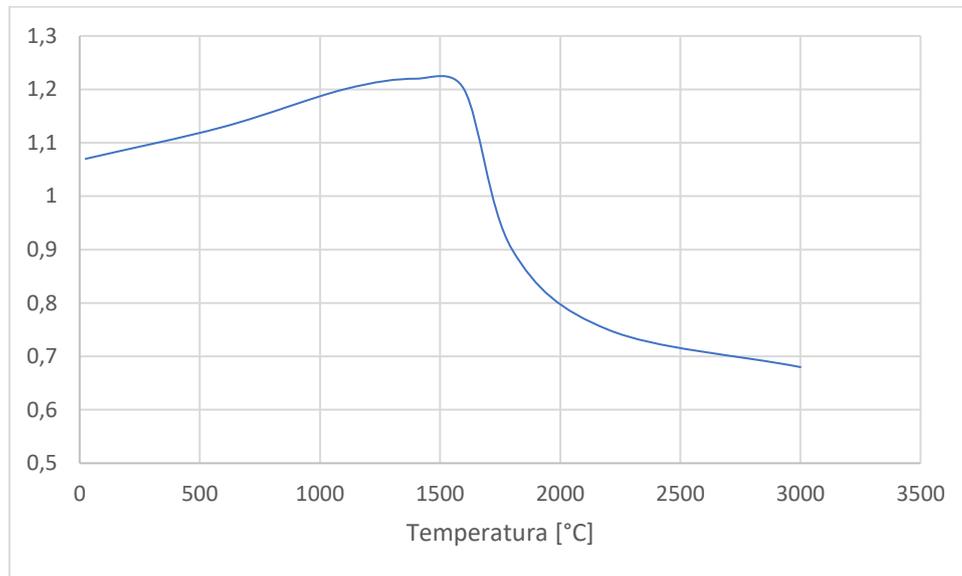
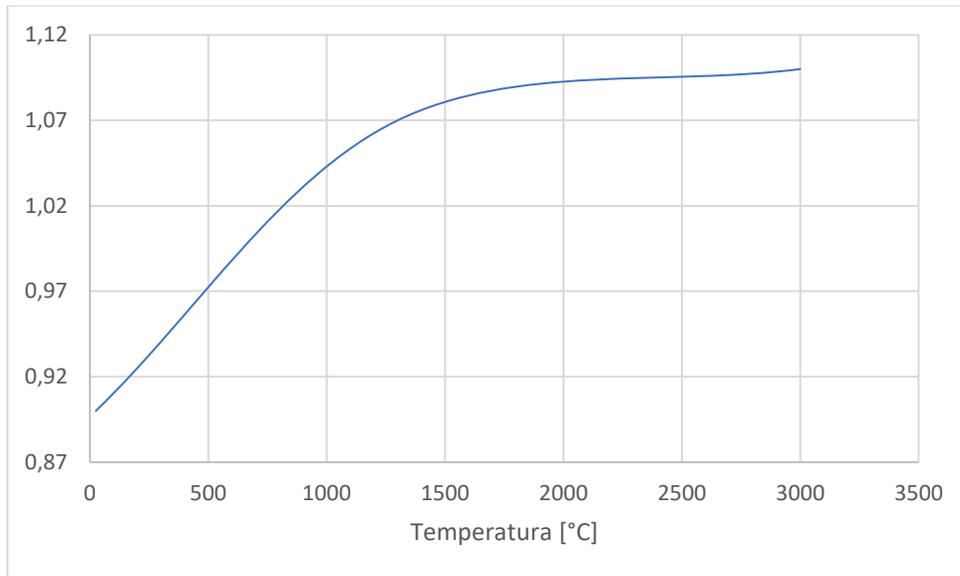


Figura 4.35: funzione moltiplicativa temperatura dipendente associata alla conduttanza di contatto tra polveri di carburo di tungsteno e fogli di grafite.

L'andamento della curva risulta molto simile a quello ottenuto dal modello precedente studiando la conduttanza di contatto tra punzoni e fogli di grafite. La successiva conduttanza presa in esame è quella relativa ai contatti con il foglio di grafite verticale. Questa macro interfaccia racchiude diverse tipologie di contatto trattate complessivamente per semplicità di iterazione numerica e per il fatto che un'eventuale differenziazione di queste categorie di contatto risulterebbe arbitraria senza l'attuazione di ulteriori test studiati ad hoc. L'approccio allo studio di questa grandezza è conforme ai casi precedenti e il valore di conduttanza di riferimento è il seguente.

$$h_{vert} = 7 * 10^5 S/m^2 \quad (4.17)$$

Questo valore risulta molto inferiore rispetto alle resistenze di contatto orizzontali che comprendono fogli di grafite. Questo può essere dovuto alla mancanza di un carico applicato che vada a determinare un regime di compressione al contatto che porta a deformazione del foglio di grafite e ad un contatto elettrico conseguentemente migliore. Va inoltre tenuta in considerazione la possibile variabilità di questo parametro in relazione alla compressione (manuale) attuata sul foglio verticale prima del suo inserimento nello stampo. La variazione di questa conduttanza è regolata dalla seguente funzione moltiplicativa temperatura dipendente.



*Figura 4.36: andamento della funzione moltiplicativa temperatura dipendente assegnata alla conduttanza di contatto verticale.*

L'andamento ottenuto dal processo di fitting dei dati è quello auspicato in quanto presenta un carattere crescente per tutta la durata del test. Questa tendenza ha riscontro fisico in quanto i punzoni sono soggetti a temperature più elevate rispetto allo stampo. Questo si concretizza in una espansione termica differenziale tra punzoni e stampo che manda in compressione la zona di contatto in modo sempre più critico al progredire del test. Per quanto riguarda la porzione di interfaccia con il compatto di polveri la tendenza positiva della funzione trova la stessa giustificazione coadiuvata però da eventuali fenomeni di riarrangiamento delle polveri durante il test che porterebbero a una maggior compressione di quest'area. Questo secondo fenomeno trova spesso riscontro nell'analisi dei fogli di grafite in seguito a test con polveri: la zona di contatto tra polveri e foglio si mostra visibilmente più deformata di quella tra punzoni e foglio.

Come accennato in precedenza questo modello risulta molto accurato nella descrizione delle temperature locali nella colonna SPS e nel campione di polveri. Considerando gli istanti iniziali della simulazione è possibile ottenere informazioni sulle zone principali che generano calore e del profilo termico che determinano. Segue un grafico rappresentativo del secondo 10 della simulazione in cui è evidenziato il profilo di temperatura e le isolinee relative a questa grandezza.

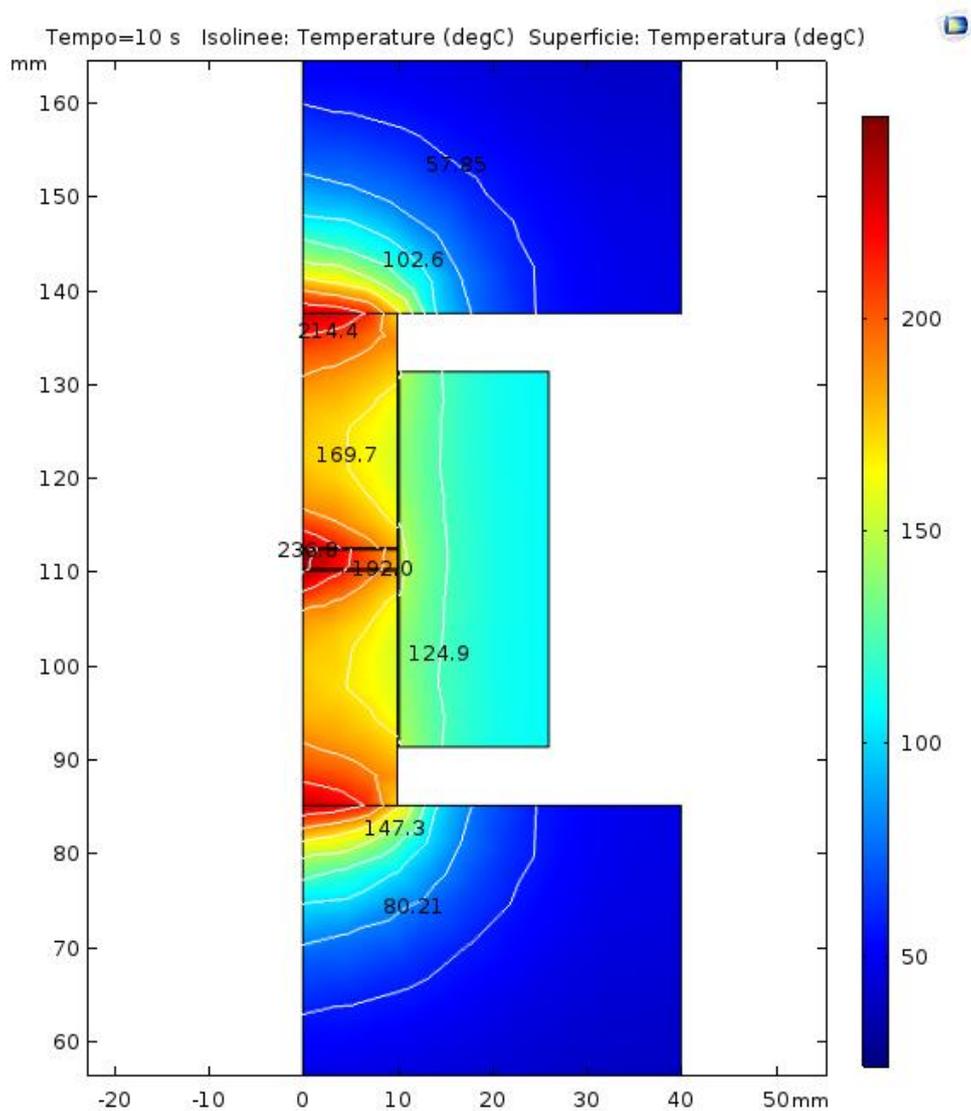


Figura 4.37: secondo 10 della simulazione, profilo di temperatura e isolinee relative.

Il profilo di temperatura mostra nuovamente che il riscaldamento nel sistema SPS è determinato dal comportamento dei contatti presenti tra i diversi elementi della colonna e con le polveri. Si può inoltre osservare come il riscaldamento nel modello avvenga effettivamente in modo diretto in quanto le temperature massime sono riscontrate nelle zone in prossimità di coppie di superfici orizzontali mentre lo stampo viene prevalentemente scaldato per conduzione termica (anche se avviene una quota parte di riscaldamento diretto conseguentemente alla presenza di una densità di corrente non nulla nel componente). Questa situazione evolve nel corso della simulazione fino all'istante in cui la zona più calda risulta il dominio rappresentativo delle polveri di carburo di tungsteno. In particolare è interessante notare come la zona a temperatura più alta in questo dominio risulti fin dai primi istanti quella sull'asse di simmetria (conseguentemente caratterizzata da coordinata radiale nulla). Questa è un'altra riprova della prevalenza di riscaldamento diretto nel modello (e quindi dell'accuratezza nel descrivere istante per istante la densità di corrente). Segue un'immagine del secondo 100 in cui è evidenziato profilo di temperatura con relative isolinee.

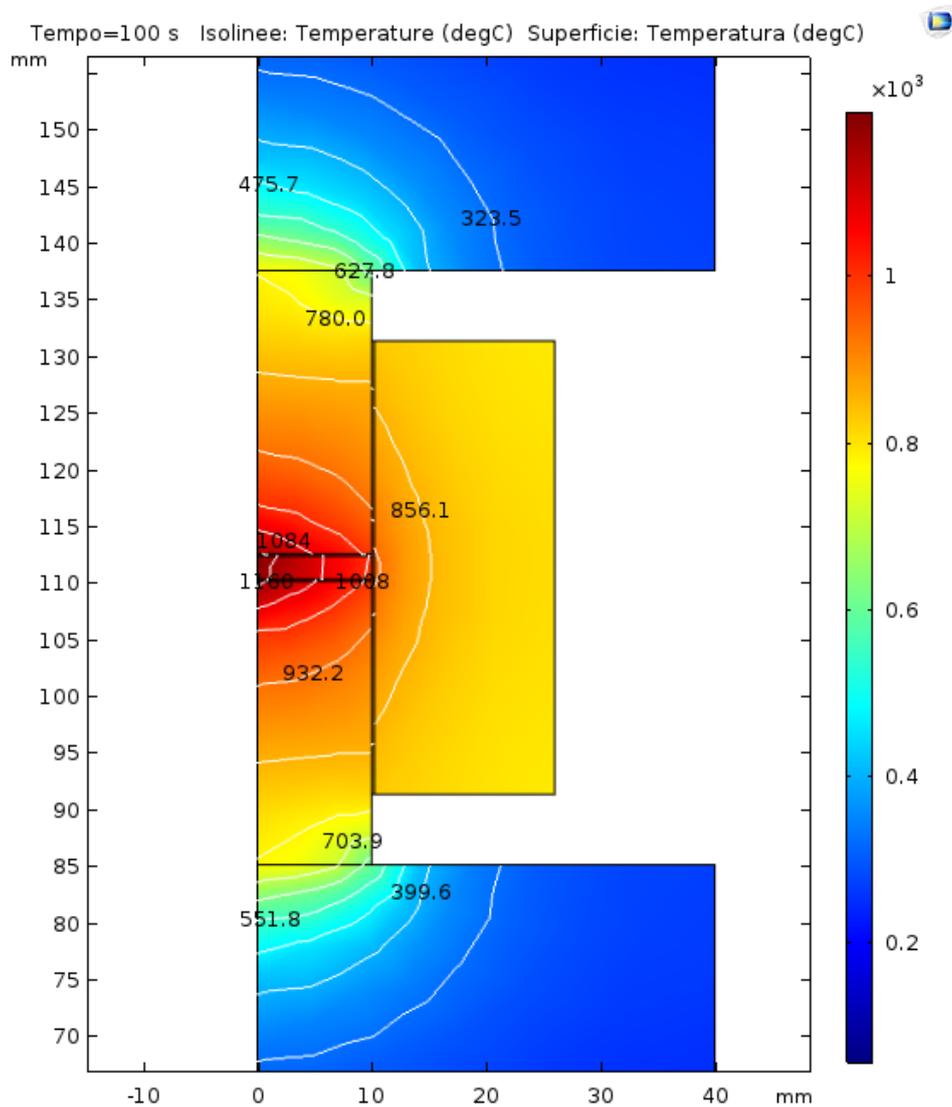


Figura 4.38: secondo 100 della simulazione profilo di temperatura e relative isolinee.

Questa variazione del profilo di temperatura durante la simulazione trova riscontro in letteratura<sup>[40]</sup> qualora è stato affrontato il problema termico dell'SPS con approccio modellistico. Per quanto riguarda l'evoluzione della temperatura durante la simulazione è interessante osservare la variazione di questa temperatura in relazione alla coordinata assiale z a tempi significativi. Per questa osservazione è stata definita una linea di taglio coincidente con l'asse z ed è stata plottata la temperatura in dipendenza dalla posizione a diversi istanti (secondo 2, 5, 10, 20, 30, 60, 100, 180, 300, 500).

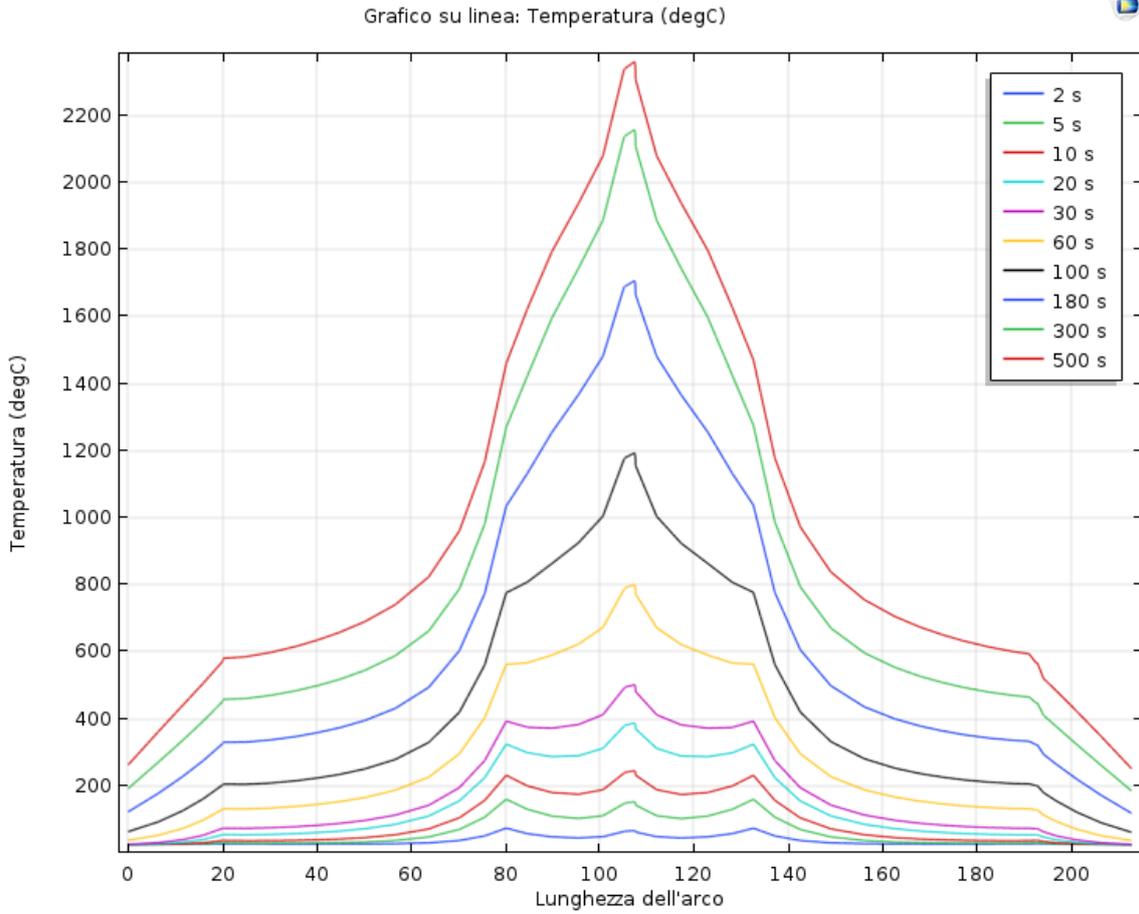


Figura 4.39: variazione della temperatura rispetto alla posizione lungo l'asse z a vari istanti della simulazione (secondo 2, 5, 10, 20, 30, 60, 100, 180, 300, 500).

I profili di temperatura in figura mostrano molto chiaramente come, dopo un primo transitorio, il dominio rappresentativo delle polveri risulta caratterizzato dalla temperatura più elevata e questa tendenza si accentua durante il test. Questo aspetto valida ulteriormente il modello trovando riscontro sperimentale. Considerando invece l'andamento della temperatura in direzione radiale, risulta molto interessante studiare questo aspetto poiché nei test effettuati la dimensione maggiore risulta appunto il diametro lungo il quale possono essere evidenziati eventuali gradienti termici. Questo studio risulta importante in quanto la comprensione di questi gradienti può essere rilevante nell'ottica dell'ottimizzazione delle proprietà di campioni completamente densificati. È stato studiato l'andamento della temperatura in relazione alla coordinata radiale in un campione di tempi significativi per valutarne l'andamento del test per ottenere questo risultato è stata utilizzata una linea di taglio perpendicolare all'asse di simmetria della colonna e passante per metà altezza. La temperatura viene poi valutata punto a punto lungo la linea secondo per secondo. Segue un grafico in cui sono riportati i valori ottenuti a determinati istanti (secondo 2, 5, 10, 20, 30, 60, 100, 180, 300, 500).

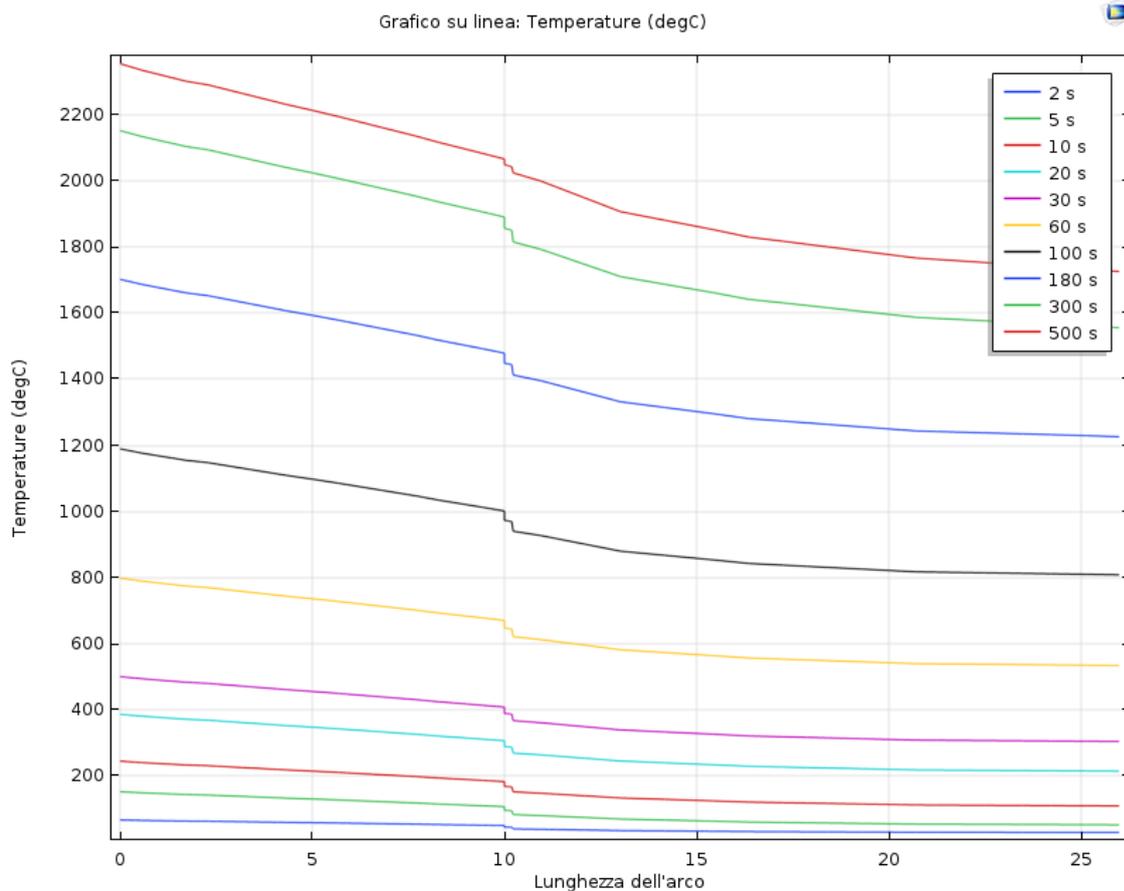


Figura 4.40: profili di temperatura radiali a metà altezza della colonna ai secondi 2, 5, 10, 20, 30, 60, 100, 180, 300, 500.

Come si può osservare in figura 4.40 i gradienti termici nel caso di polveri conduttive presentano un massimo nella zona centrale del dominio rappresentativo delle polveri ed un trend decrescente di temperatura all'aumentare della coordinata radiale. Da notare come questi gradienti termici tendano a farsi via via più severi al progredire del test. All'interno di ogni curva sono visibili due scalini, il primo in corrispondenza del valore  $r=10$  mm ed il secondo a  $r=10,23$  mm (dove  $r$  è la coordinata radiale di riferimento). Queste transizioni rappresentano il contatto termico relativo alle superfici di interfaccia tra i domini relativi a polveri, foglio di grafite verticale e stampo. La distribuzione delle temperature in direzione radiale risulta concorde con quanto atteso dal regime di riscaldamento prevalentemente diretto caratteristico del sistema in esame. Considerando a questo riguardo le densità di corrente il modello restituisce dati interessanti in quanto è possibile descrivere in dettaglio la distribuzione di densità di corrente nella colonna (come fatto per modelli precedenti) ma anche nello stampo e osservare le zone in cui risulta massima. Il primo elemento da commentare è la densità di corrente nella colonna mostrata nella seguente immagine rappresentativa del secondo 450 della simulazione in cui è evidenziata la densità di corrente e le linee di flusso relative a questa grandezza.

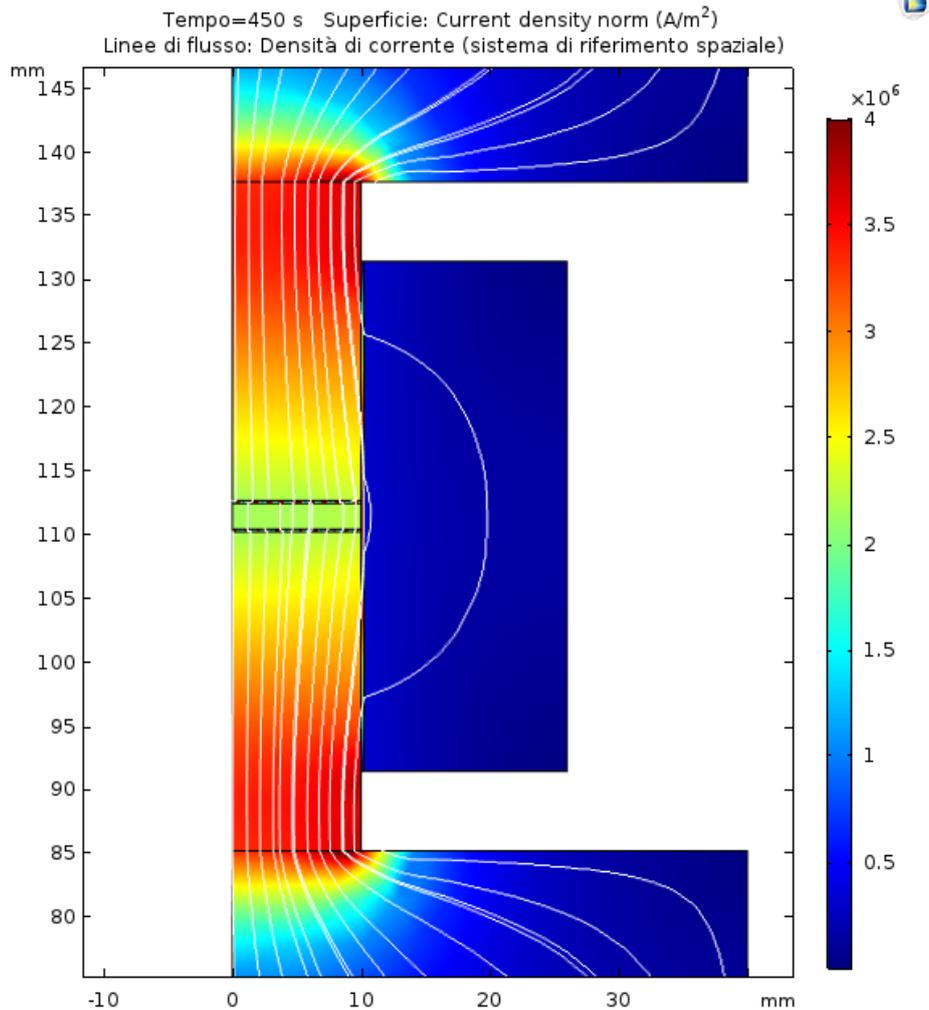


Figura 4.41: secondo 450 densità di corrente e relative linee di flusso.

È interessante osservare sia presente una visibile diminuzione della densità di corrente a metà altezza della colonna in quanto una quota parte attraversa le interfacce tra domini e si distribuisce nel foglio di grafite verticale e nello stampo causando una porzione di riscaldamento indiretto. Come nei modelli precedenti risulta ancora presente l'accumulo di densità di corrente nella zona più periferica delle interfacce tra rams e punzoni. Considerando invece la situazione dello stampo, la densità di corrente presenta una distribuzione caratteristica ben evidenziata dalla seguente immagine rappresentativa del secondo 450 in cui per chiarezza è evidenziata solamente la densità di corrente.

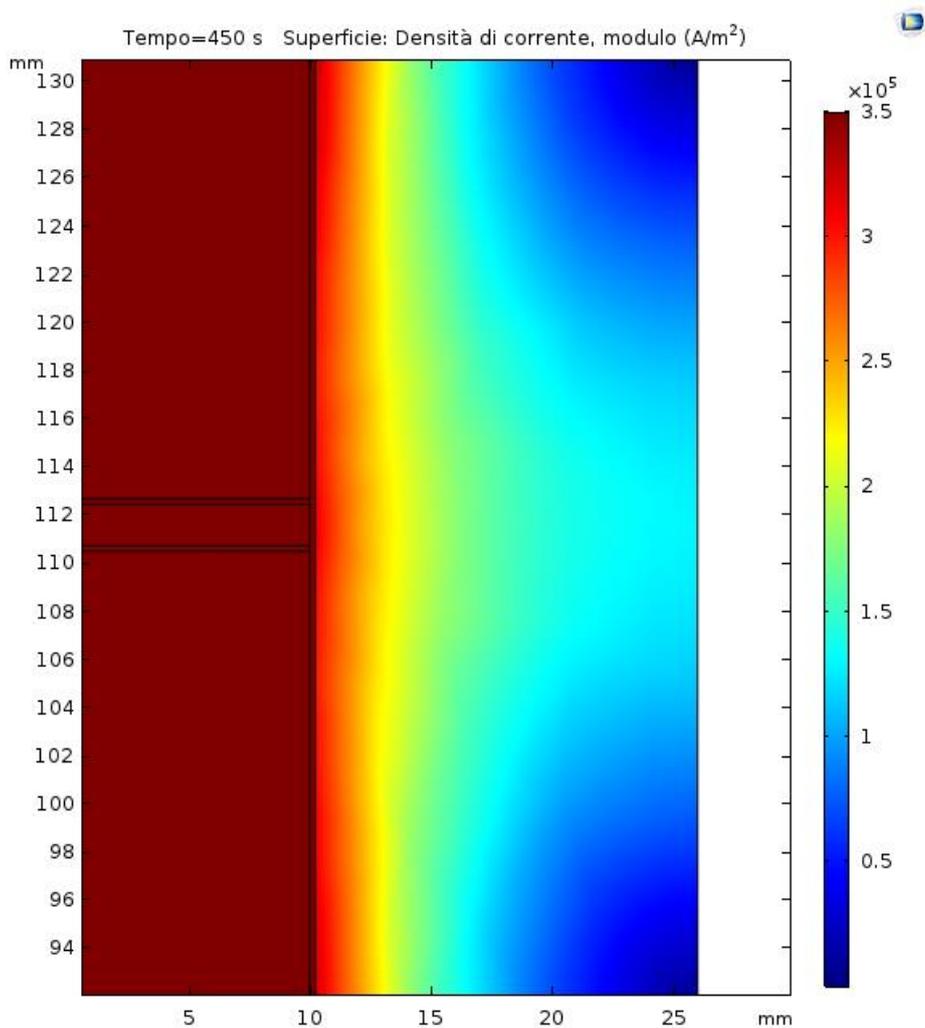


Figura 4.42: secondo 450, densità di corrente.

Per ottimizzare la visualizzazione delle densità di correte è stato necessario ottimizzare l'intervallo visualizzato sui domini nei risultati. Questo deriva dal fatto che come si può osservare dalle figure 4.41 e 4.42 le grandezze in esame risultano separate da circa un ordine di grandezza e di conseguenza un unico intervallo di valori non risulta descrittivo in modo esaustivo delle distribuzioni in esame. Analizzando i dati raccolti si ha ulteriore evidenza della prevalenza del riscaldamento diretto nel modello realizzato in quanto il massimo di densità di corrente nello stampo risulta inferiore di circa un ordine di grandezza al dato osservabile nel dominio descrittivo delle polveri. In conclusione è stato quindi realizzato un modello costitutivo dell'apparato per SPS in grado di fornire dettagliate informazioni su distribuzioni di temperatura e corrente istante per istante che utilizza come dati di input la corrente in entrata e lo spostamento registrato.



## *Conclusioni*

Il corrente lavoro di tesi contribuisce ad ampliare significativamente le conoscenze in campo dell'SPS proponendo un'approfondita discussione su quelli che sono i fenomeni che governano il processo.

In particolare sono stati evidenziati i principali meccanismi di formazione dei colli in relazione alla natura delle polveri utilizzate ed ai parametri di processo selezionati.

Considerando le osservazioni compiute sulle polveri sferiche con granulometria 150  $\mu\text{m}$  che presentano impurezze metalliche, sono stati evidenziati fenomeni di ricristallizzazione che sembrano si ipotizza siano originati superficialmente. Conseguenza iniziale di questo fatto risulta una diffusa formazione superficiale ramificata costituita da grani micrometrici che riscopre le particelle coinvolte. Il fenomeno procede progredendo verso l'interno delle particelle alterandone la microstruttura e causando un notevole affinamento del grano. Arrivando a densità pressoché completa è stato osservato come la microstruttura finale di questo materiale processato con SPS risulta irregolare e prevalentemente equiassica (anche se in alcune zone i grani si presentano leggermente allungati in direzioni apparentemente casuali). È inoltre stata riscontrata la tipologia di frattura tipica di carburi cementati che presenta creste nanometriche risultanti dalla frattura delle fasi duttili tra grani di carburo. Questo crea le basi per supporre fenomeni di segregazioni di fasi metalliche durante la ricristallizzazione delle particelle durante la densificazione.

Considerando invece le particelle irregolari, è stata discussa in dettaglio la morfologia dei colli formati in relazione alla geometria del contatto di partenza. Anche nel caso di queste polveri sono stati evidenziati fenomeni di ricristallizzazione che tuttavia si presentano decisamente più localizzati rispetto a quanto riscontrato con le polveri sferiche. Questa differenza è imputabile all'elevata purezza del prodotto di partenza. Le zone maggiormente coinvolte da ricristallizzazione nei campioni analizzati risultano quelle prossime al contatto interparticellare caratterizzate dal passaggio di corrente e da temperature più critiche. È inoltre stata osservata la formazione di ponti submicrometrici tra particelle in prossimità dei colli qualora il gap tra le superfici coinvolte sia sufficientemente piccolo. Infine è stata riscontrata una struttura globulare di dimensioni nanometriche localmente adesa alla superficie delle particelle. Si ritiene che questa formazione derivi da fenomeni di sputterig derivanti dalla locale occorrenza di archi elettrici in corrispondenza di superfici tra le quali sia presente un gap sufficientemente piccolo.

Passando invece alla parte di lavoro riguardante la modellazione del processo, da questo punto di vista si sono ottenuti ottimi risultati in termini di riproducibilità del processo mediante simulazione. La base sperimentale di questa fase consiste in numerose prove effettuate su diverse configurazioni sperimentali necessarie per ottenere dati sulle proprietà fisiche da attribuire ai contatti nel programma in uso. Per la realizzazione del modello conclusivo sono state realizzate due simulazioni preliminari atte ad ottenere mediante fitting i valori numerici delle conduttanze di contatto necessarie a descrivere il processo. In seguito sulla base di questi dati è stato realizzato un modello descrittivo del processo in grado di fornire dati accurati sui profili di temperatura e di densità di corrente istante per istante per un test comprensivo di polveri. Il confronto tra i dati ottenuti da simulazione e quelli sperimentali mette in evidenza una elevata convergenza che valida il risultato raggiunto.

Dal punto di vista della modellazione del processo, uno spunto interessante per futuri studi in questo campo risulta offerto dall'utilizzo di fogli realizzati in materiale refrattario. Una possibilità in questa direzione risultano i fogli di allumina che, in virtù delle loro proprietà isolanti dal punto di vista elettrico e termico, possono risultare interessanti per la realizzazione di test ad hoc. In particolare mediante l'adozione di questi fogli è possibile annullare il

passaggio di corrente attraverso determinate interfacce e ottenere un controllo accurato sul percorso della corrente nella colonna. Con questo espediente risulterebbe possibile ottenere informazioni molto precise sulle proprietà di contatto in presenza dello stampo.

Un secondo spunto di riflessione in questa direzione sarebbe inserire un secondo punto di misurazione della temperatura in modo da avere un ulteriore dato di controllo utile per validare con maggiore accuratezza i profili di temperatura. In questo senso sarebbe interessante attuare una misurazione di temperatura sulla superficie del punzone superiore, in prossimità del contatto con il ram. Questa zona sarebbe particolarmente indicata specie nel caso di test con stampo in quanto fornisce un dato meno influenzato dai fenomeni di conducibilità termica. Idealmente sarebbe possibile utilizzare per questa misura secondaria la termocoppia in dotazione ma, essendo di tipo k, il campo di misura non la rende adatta alla situazione termica che si instaura durante i test realizzati.

Un ultimo spunto possibile è offerto dalla possibilità di attuare una misurazione di temperatura interna allo stampo realizzando un foro passante in una parete ed introducendo una fibra ottica collegata ad un pirometro. Questa potrebbe dare interessanti risultati sullo studio del processo.

## *Riferimenti bibliografici*

- [1]: Guillon O., Gonzalez-Julian J., Dargatz B., Kessel T., Schierning G., Räthel J. and Herrmann M.; ‘‘Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments’’; in *ADVANCED ENGINEERING MATERIALS*; v. 16; n. 7; pp. 830-849; 2014.
- [2]: Jiuxing Z., Guozhen Z., Shixian Z., Xiaoyan S., ‘‘Binder-free WC bulk synthesized by spark plasma sintering’’; in *Journal of Alloys and Compounds*; 479; pp. 427-431; 2009.
- [3]: Mei Z., Tiechui Y., Ruidi L., Siyao X., Minbo W., Qigang W.; ‘‘Densification mechanisms and microstructural evolution during spark plasma sintering of boron carbide powders’’; in *Ceramics International*; 44; pp. 3571-3579; 2018
- [4]: Munir Z. A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M.; ‘‘ The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method’’; in *J MATER SCI*; 41; pp.763–777; 2006.
- [5]: Balima F., Bellin F., Michaua D., Viraphong O., Poulon-Quintin A., Chung U., Dourfaye A., Largeteau A., ‘‘ High pressure pulsed electric current activated equipment (HP-SPS) for material processing’’; in *Materials and Design*, 139, pp. 541–548, 2018
- [6]: Grasso S., Poetschke J., Richter V., Maizza G., Sakka Y., Reece M.J., ‘‘ Low-Temperature Spark Plasma Sintering of Pure Nano WC Powder’’; in *The American Ceramic Society*, pp.1-4, 2013
- [7]: Bibi Malmal Moshtaghiouna, Gómez-García D., Domínguez-Rodríguez D., ‘‘Spark plasma sintering of titanium nitride in nitrogen: Does it affect the sinterability and the mechanical properties?’’, in *Journal of the European Ceramic Society*, 38, pp 1190-1196, 2018
- [8]: Demirskyi D., Borodiansk H., Agrawal D., Raguly A., Sakka Y., Vasylykiv O.; ‘‘ Peculiarities of the neck growth process during initial stage of spark-plasma, microwave and conventional sintering of WC spheres’’; in *Journal of Alloys and Compounds*; 523; pp.1-10; 2012
- [9]: Borkar T., Nag S., Ren Y, Tiley J, Banerjee R, ‘‘ Reactive spark plasma sintering (SPS) of nitride reinforced titanium alloy composites’’, in *Journal of Alloy and Compounds*, 617, pp. 933-945, 2014
- [10]: Wei Tang, Li Zhang, Ji-fei Zhu, Yi Chen, Wei Tian, Ting Liu; ‘‘ Effect of direct current patterns on densification and mechanical properties of binderless tungsten carbides fabricated by the spark plasma sintering system’’; in *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*; 64, pp.90-97, 2017
- [11]: Kim B-N., Hiraga K., Morita K., Yoshida H., ‘‘Spark plasma sintering of transparent alumina’’; in *Scripta Materialia*, 57, pp. 607-610, 2007
- [12]: Rajaei H., Farvizi M., Mobasherpour I., Zakeri M., ‘‘Effect of spark plasma sintering temperature on microstructure and mechanical properties of mullite - WC composites’’; in *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 70, pp. 197-201, 2018
- [13]: Xiaoyan Song, Xuemei Liu, Jiuxing Zhang, ‘‘Neck Formation and Self-Adjusting Mechanism of Neck Growth of Conducting Powders in Spark Plasma Sintering’’; in *Journal of the American Ceramic Society*, 89, pp. 494-500, 2006
- [14]: Zhao-Hui Zhang, Zhen-Feng Liu, Ji-Fang Lu, Xiang-Bo Shen, Fu-Chi Wang, Yan-Dong Wang, ‘‘ The sintering mechanism in spark plasma sintering – Proof of the occurrence of spark discharge’’; in *Scripta Materialia*, 81, pp.56-59, 2014

- [15]: Suárez M., Fernández A., Menéndez J.L., Torrecillas R., Kessel H. U., Hennicke J., Kirchner R., Kessel T., ‘‘Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials’’, pubblicato da INTECK ISBN 978-953-51-0974-7.
- [16]: Olevsky E., Froyen L., ‘‘Constitutive modeling of spark-plasma sintering of conductive materials’’, in *Scripta Materialia*, 55, pp. 1175-1178, 2006
- [17]: Ratzker B., Sokol M., Kalabukhov S., Frage N., ‘‘Compression creep of copper under electric current studied by a spark plasma sintering (SPS) apparatus’’, in *Material Science and Engineering A*, 712, pp. 424-429, 2018.
- [18]: Ho C.E., Hsieh W.Z., Yang C.H., Lee P.T., ‘‘ Real-time study of electromigration in Sn Blech structure’’, in *Applied Surface Science*, 388, pp.339-344, 2016
- [19]: Bertolino N., Garay J., Anselmi-Tamburini U., Munir Z.A., ‘‘ ELECTROMIGRATION EFFECTS IN Al-Au MULTILAYERS’’, in *Scripta Materialia*, 44, pp.737-742, 2001
- [20]:Trzaska Z., Monchoux J.-P., ‘‘Electromigration experiments by spark plasma sintering in the silver–zinc system’’, in *Journal of Alloys and Compounds*, 635, pp. 142-149, 2015
- [21]:Huang B., Chen L.D., Bai S.Q., ‘‘ Bulk ultrafine binderless WC prepared by spark plasma sintering’’, in *Scripta Materialia*, 54, pp.441-445, 2006
- [22]: Grasso S., Sakka Y., ‘‘ Electric field in SPS: geometry and pulsed current effects’’, in *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 121, pp. 524-526, 2013
- [23]: Martins D., Grumbach F., Maniere C., Sallot P., Mocellin K., Bellet M., Estournès C., ‘‘ In-situ creep law determination for modeling Spark Plasma Sintering of TiAl 48-2-2 powder’’, in *Intermetallics*, 86, pp. 147-155, 2017
- [24]: Tarragó J.M., Ferrari C., Reig B., Coureaux D., Schneider L., Llanes L., ‘‘ Mechanics and mechanisms of fatigue in a WC–Ni hardmetal and a comparative study with respect to WC–Co hardmetals’’, in *International Journal of Fatigue*, 70, pp.252-257, 2015
- [25]: Yang Gao, Bing-Hui Luo, Ke-Jian He, Wen-Wen Zhang, Zhen-Hai Bai, ‘‘Effect of Fe/Ni ratio on the microstructure and properties of WC-Fe-Ni-Co cemented carbides’’, in *Ceramics international*, pp. 2030-2041, 44, 2018
- [26]: Shih-Hsien Chang, Ming-Hung Chang, Kuo-Tsung Huang, ‘‘Study on the sintered characteristics and properties of nanostructured W-15 wt% (Fe-Ni-Co) and W-15 wt% Co hard metal alloys’’, in *Journal of Alloys and Compounds*, 649, pp. 89-95, 2015
- [27]: Pezzotti G., Huebner H., Suenobu H., Sbaizero O., Nishida T., ‘‘Analysis of Near-Tip Crack Bridging in WC/Co Cermet’’, in *Journal of European Ceramic Society*, 19, pp.119-123, 1999.
- [28]: Dudina D. V., Anisimov A. G., Mali V. I., Bulina N. V., ‘‘Smaller crystallites in sintered materials? A discussion of the possible mechanism of crystallite size refinement during pulsed electric current-assisted sintering’’, in *Materials Letters*, 144, pp. 168-172, 2015.
- [29]: Kurlov A. S., Gusev A. I., ‘‘Tungsten Carbides and W–C Phase Diagram’’, in *Inorganic Materials*, 42, pp. 121-127,2006
- [30]: Vanmeensel K., Laptev A., Hennicke J., Vleugels J., Van Der Biest O., ‘‘Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering’’, in *Acta Materiali*, 5, pp. 4379-4388, 2005

- [31]: Manière C., Pavia A., Durand L., Chevallier G., Afanga K., Estournès C., ‘‘ Finite-element modelling of the electro-thermal contacts in the spark plasma sintering process’’, in *Journal of the European Ceramic Society*, 36, pp. 741-748, 2016
- [32]: Zhang J., Zavaliangos A., Groza J., ‘‘THE EFFECT OF SPECIMEN CONDUCTIVITY ON CURRENT AND TEMPERATURE DISTRIBUTION IN FIELD ACTIVATED SINTERING’’, *International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials*, Las Vegas, NV, June 8-12, 2003.
- [33]: Zavaliangos A., Zhang J., Krammerb M., Groza J.R., ‘‘Temperature evolution during field activated sintering’’, in *Materials Science and Engineering A*, 379, pp. 218-228, 2004.
- [34]: Tiwari D., Basu B., Biswas K., ‘‘ Simulation of thermal and electric field evolution during spark plasma sintering’’, in *Ceramics International*, 35, pp. 699-708, 2009
- [35]: Wang C., Cheng L., Zhao Z., ‘‘ FEM analysis of the temperature and stress distribution in spark plasma sintering: Modelling and experimental validation’’, in *Computational Materials Science*’, 49, pp. 351-362, 2010
- [36]: Mondalek P., Silva L., Bellet M., ‘‘A Numerical Model for Powder Densification by SPS Technique’’, in *Advanced Engineering Materials*, 13, pp. 587-593, 2011
- [37]: Muñoz S., Anselmi-Tamburini U., ‘‘Parametric investigation of temperature distribution in field activated sintering apparatus’’, in *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*’, 65, pp. 127-140, 2013
- [38]: Giuntini D., Raethel J., Herrmann M., Michaelis A., Olevsky E. A., ‘‘ Advancement of Tooling for Spark Plasma Sintering’’, in *Journal of American Ceramic Society*, pp. 1-9, 2015
- [39]: Maizza G., Grasso S., Sakka Y., ‘‘Moving finite-element mesh model for aiding spark plasma sintering in current control mode of pure ultrafine WC powder’’, in *Journal of Materials Science*, 44, pp. 1219-1236, 2009
- [40]: Maizza G., Grasso S., Sakka Y., Noda T., Ohashi O., ‘‘ Relation between microstructure, properties and spark plasma sintering (SPS) parameters of pure ultrafine WC powder’’, in *Science and Technology of Advanced Materials*, 8, pp. 644-654, 2007.



## *Ringraziamenti*

Vorrei prima di tutto ringraziare i miei genitori che mi hanno supportato durante tutta la durata del mio percorso di studi dandomi pieno appoggio per tutti gli anni che sono stati necessari.

Un doveroso ringraziamento va allo staff del NIMS ed in particolare al dottor Koji Morita ed al dottor Yoshio Sakka per la grande opportunità offertami ed il supporto nei momenti di necessità durante i tre mesi di ricerca compiuti in Giappone.

Infine vorrei ringraziare i membri del centro di multifisica del DISAT del politecnico di Torino ed in particolare il professor Giovanni Maizza, il dottor Frediano De Marco ed il dottor Renato Pero per il supporto durante il training sull'utilizzo di programmi ad elementi finiti, durante l'ultima parte di lavoro sperimentale compiuto e per la stesura del presente elaborato.