

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN
INGEGNERIA DELL'ENERGIA ELETTRICA

**ANALISI DI SISTEMI DI RISCALDAMENTO
ELETTROMAGNETICI PER UHS**

Relatore:

ING. RICCARDO TORCHIO

Laureando:

RUGGERO MARCONI

MATR.2088611

Anno Accademico 2023/2024

Indice

Sommario	iv
Abstract	v
1 Introduzione	1
2 Considerazioni generali sui materiali ceramici	3
2.1 Classificazione generale	3
2.2 Materiali high-tech	5
2.3 Struttura, proprietà e impieghi dei ceramici	6
2.3.1 Conducibilità ionica	8
2.4 Processi di produzione dei ceramici	8
2.4.1 Processi di formazione dei vetri	9
2.4.2 Processi di formazione di prodotti argillosi	10
2.4.3 Colaggio a nastro	11
2.4.4 Essiccamento e cottura	12
2.4.5 Pressatura di polveri-Sinterizzazione	12
3 Metodi innovativi di sinterizzazione	15
3.1 Sviluppo nel tempo della sinterizzazione	15
3.2 Sinterizzazione rapida	16
3.2.1 Riscaldamento esterno	16
3.2.2 Acqua o solventi	17
3.2.3 Pressione esterna	18
3.2.4 Campo elettrico e corrente	18
3.2.5 Conclusione/Diagramma quaternario	19
3.3 Comparazione rispetto alla sinterizzazione classica	19
3.3.1 Soppressione della crescita del grano	20
3.3.2 Riduzione di perdita elementi volatili	20
3.3.3 Riduzione interdiffusione	21
3.4 Hydro-Consolidation	23

3.5	Spark Plasma Sintering	25
3.6	Flash Sintering	27
3.6.1	Materiali Flash sinterizzabili	28
3.6.2	Ambiente di sinterizzazione	30
3.6.3	Parametri che influenzano il FS	31
3.6.4	Limiti del FS	33
3.7	Ultrafast High Temperature Sintering	33
3.7.1	Procedimento	34
3.7.2	Esempi di materiali sinterizzati con UHS	37
3.7.3	Additivley Manufacturing	38
3.7.4	Misurazione di temperatura durante UHS	41
3.7.5	TI-UHS	45
3.7.6	P-UHS	46
4	Implementazione e validazione di un modello per studio UHS	49
4.1	Ambiente COMSOL	49
4.2	Metodi di trasmissione del calore	50
4.2.1	Conduzione	52
4.2.2	Convezione	52
4.2.3	Radiazione/Irraggiamento	53
4.3	Note di introduzione	56
4.4	Modello 3D contatto perfetto	57
4.4.1	Geometria	57
4.4.2	Materiali utilizzati	58
4.4.3	Fisiche utilizzate, condizioni al contorno, condizioni iniziali	63
4.4.4	Mesh e studio	67
4.5	Modello 3D minimo contatto	68
4.5.1	Geometria	68
4.5.2	Simmetrie	68
4.5.3	Materiali utilizzati	69
4.5.4	Fisiche utilizzate, condizioni al contorno e condizioni iniziali	69
4.5.5	Mesh e studio	72
4.6	Risultati	73
4.6.1	Dati	73
4.6.2	Parametri elettrici	73
4.6.3	Parametri termici	75
5	Esplorazione della tecnica UHS per induzione	79
5.1	Introduzione al riscaldamento a induzione	79
5.1.1	Risoluzione generale	80

5.1.2	Parametri elettrici del sistema induttore-carico	83
5.1.3	Parametri elettrici dell'induttore	84
5.1.4	Efficienza del sistema induttore-carico	85
5.2	Modello base	86
5.2.1	Geometria	86
5.2.2	Materiali utilizzati	86
5.2.3	Fisiche utilizzate, condizioni al contorno, condizioni iniziali	87
5.2.4	Mesh e studio	89
5.2.5	Risultati	89
5.3	Modello 1	91
5.3.1	Geometria	91
5.3.2	Materiali utilizzati	92
5.3.3	Fisiche utilizzate, condizioni al contorno, condizioni iniziali	92
5.3.4	Risultati	93
5.4	Modello 2	94
5.4.1	Risultati	94
5.5	Modello 3	95
5.6	Modello 4	98
5.6.1	Grafite isostatica	98
5.6.2	Modello 4.1	99
5.6.3	Modello 4.2	100
5.7	Modello 5	103
5.7.1	Modifiche impostate	103
5.7.2	Risultati	104
6	Conclusioni	109
	Bibliografia e Sitografia	111

Sommario

Sin dall'antichità, il processo di sinterizzazione ha rivestito un'importanza cruciale nel progresso scientifico dell'umanità. Il controllo e lo sviluppo delle sue peculiarità sono fondamentali. Sebbene questo processo si basi su fondamenta molto solide, negli ultimi decenni ha subito innovazioni considerevoli, portando a nuove scoperte che garantiscono risparmi economici, riduzione dei tempi di trattamenti e, soprattutto, una diminuzione delle emissioni di CO₂ senza degradazione delle proprietà finali del prodotto ultimato; questi obiettivi risultano particolarmente rilevanti nel contesto odierno in cui i costi e le emissioni dei forni tradizionali risultano proibitivi.

Nel presente lavoro di tesi si offre una panoramica generale sul processo di sinterizzazione dei materiali ceramici, sia tradizionali che innovativi, essenziali per svariate applicazioni moderne e per la ricerca di composti dalle proprietà sempre più spinte come nel caso degli elettroliti per le batterie o per le fuel cell.

Successivamente, si illustrano i meccanismi di sinterizzazione rapida e si espongono alcune delle tecniche innovative presentate negli ultimi anni, con una disamina dettagliata del processo di *UHS (Ultrafast High-temperature Sintering)*, che promette di raggiungere efficienze, tassi di riscaldamento e temperature senza precedenti, portando il completamento del processo dalla durata di molte ore, con grandi consumi energetici a pochi secondi e utilizzando poca energia il tutto senza variazione delle proprietà finali, anzi, migliorandole.

Tuttavia, data la novità del processo; esso è lontano dall'industrializzazione su larga strada e necessita di maggiore comprensione; per questo motivo, nella seconda parte del lavoro, si è deciso di riprodurre in ambiente COMSOL un processo di *UHS* tradizionale, validandolo con prove sperimentali presenti in letteratura. Il modello ottenuto fornirà una solida base per lo studio del processo *UHS* con altri materiali o con geometrie inedite grazie alla parametrizzazione del modello agli elementi finiti impostato.

Nell'ultima parte di questo elaborato, si propone una tecnologia inedita di *UHS* che trasporta il processo standard, ovvero mediante riscaldamento per effetto Joule, a un meccanismo per induzione, al fine di superare alcune problematiche del processo tradizionale. Si valuterà la fattibilità e la realizzabilità di questa tecnica confrontandola con la precedente; le evidenze raccolte potranno essere ampliate in futuro mediante una realizzazione fisica di un dispositivo, permettendo così di testare, non solo tramite simulazione, ma anche in modo tangibile, questa nuova metodologia.

Abstract

Since ancient times, the sintering process has played a crucial role in the scientific advancement of humanity. Controlling and developing its characteristics are fundamental. Although this process is based on very solid foundations, in recent decades it has undergone considerable innovations, leading to new discoveries that ensure economic savings, reduction in treatment times, and, most importantly, a decrease in CO₂ emissions without degrading the final properties of the product. These objectives are particularly relevant in today's context, where the costs and emissions of traditional furnaces are prohibitive.

This thesis provides a general overview of the sintering process of both traditional and innovative ceramic materials, which are essential for various modern applications and for the research of compounds with increasingly advanced properties, such as electrolytes for batteries or fuel cells.

Subsequently, will be illustrated the mechanisms of rapid sintering and presents some of the innovative techniques introduced in recent years, with a detailed examination of the UHS (Ultrafast High-temperature Sintering) process. This process promises to achieve unprecedented efficiencies, heating rates, and temperatures, reducing the completion time from many hours, with high energy consumption, to just a few seconds and using little energy, all without altering the final properties if not improving them.

However, given the novelty of the process, it is far from large-scale industrialization and requires greater understanding. For this reason, in the second part of the thesis, a traditional UHS process was reproduced in COMSOL, validating it with experimental tests available in the literature. The obtained model will provide a solid basis for studying the UHS process with other materials or with new geometries; thanks to the parameterization of the finite element model established.

In the final part of this work, an innovative UHS technology is proposed, which transfers the standard process, that is based on heating by the Joule effect, to an induction mechanism, to overcome some issues of the traditional process. The feasibility and realizability of this technique will be evaluated by comparing it with the previous one. The evidence collected can be expanded in the future by physically realizing a device, allowing this new methodology to be tested not only through simulation but also tangibly.

Introduzione

Dal lento consolidarsi della polvere in solido, al rapido balzo tecnologico dell'UHS, la sinterizzazione rappresenta l'evoluzione di un'antica arte, reinventata per le sfide energetiche moderne.

Sin dall'antichità, il processo di sinterizzazione ha rivestito un'importanza cruciale nel progresso scientifico dell'umanità. Utilizzato per consolidare materiali e creare strutture solide da polveri, questo metodo termico si è rivelato fondamentale per la lavorazione di ceramiche e metalli, giocando un ruolo chiave in numerosi ambiti applicativi. Sebbene le basi di questo processo siano state gettate migliaia di anni fa, l'evoluzione tecnologica degli ultimi decenni ha portato la sinterizzazione a livelli senza precedenti, introducendo innovazioni significative.

Tra queste innovazioni, l'UHS - *Ultrafast High-temperature Sintering* rappresenta un punto di svolta: un processo che consente di raggiungere temperature elevate e completare il consolidamento dei materiali in tempi estremamente ridotti, passando dalle ore ai secondi. Questo avanzamento tecnologico non solo accelera la produzione, ma riduce significativamente il consumo energetico e le emissioni di CO₂, mantenendo, e spesso migliorando, le proprietà finali del prodotto.

Nel contesto attuale, in cui le problematiche energetiche e ambientali sono al centro delle preoccupazioni globali, queste caratteristiche rendono la sinterizzazione ultrarapida una tecnologia di grande interesse per l'industria. I forni tradizionali, infatti, richiedono tempi di trattamento lunghi e consumi energetici elevati, fattori che limitano la loro sostenibilità economica e ambientale. L'UHS, al contrario, riduce drasticamente questi tempi e consumi, offrendo una soluzione più efficiente e sostenibile per la produzione di materiali avanzati e/o di difficile realizzazione come prodotti di *additive manufacturing 3D printed*.

Il presente lavoro di tesi propone di offrire una panoramica generale sul processo di sinterizzazione, con particolare attenzione ai materiali ceramici, sia tradizionali che innovativi. I ceramici, noti per le loro eccezionali proprietà meccaniche, termiche ed elettriche, sono essenziali per numerose applicazioni moderne, come gli elettroliti per batterie e *fuel cell*. Oltre alla sinterizzazione convenzionale, verranno illustrati i meccanismi della sinterizzazione rapida e alcune delle tecniche più innovative sviluppate negli ultimi anni.

Particolare enfasi sarà data al processo di *UHS*, analizzandone i vantaggi, le potenzialità e le sfide ancora aperte. Nonostante i suoi notevoli progressi, infatti, l'*UHS* è ancora lontano dall'essere industrializzato su larga scala. Ciò è dovuto alla necessità di comprendere meglio i meccanismi alla base di questo processo e di sviluppare modelli validi che permettano di ottimizzarne le applicazioni su nuovi materiali e geometrie.

In questa tesi, sarà dunque presentato un modello numerico, sviluppato in ambiente COMSOL, che riproduce un processo di *UHS* tradizionale. Il modello mira a simulare con precisione i parametri fisici e termodinamici che caratterizzano la sinterizzazione rapida, come la distribuzione della temperatura, i gradienti termici e i tempi di riscaldamento, elementi cruciali per comprendere l'evoluzione del processo. Il confronto tra i risultati numerici ottenuti e le evidenze sperimentali esistenti consentirà di verificare l'accuratezza e l'affidabilità del modello, rendendolo uno strumento utile non solo per analisi teoriche, ma anche per applicazioni pratiche. Inoltre, grazie alla parametrizzazione delle variabili principali del processo, come la geometria del campione, le proprietà termiche e la configurazione del sistema, il modello potrà essere facilmente adattato a nuovi materiali o geometrie non convenzionali, aprendo la strada a una vasta gamma di studi futuri. Infine, qualora il processo simulato venga trasferito su un impianto sperimentale, il modello potrà essere utilizzato per calibrare e ottimizzare il dispositivo reale e viceversa.

Infine, sarà proposta una nuova tecnologia che utilizza il riscaldamento a induzione per il processo di *UHS*, al fine di superare alcune delle limitazioni della tecnica attuale quali accoppiamento galvanico e limitazione efficacia nella lavorazione di campioni di grandi dimensioni. La proposta di questa tesi è quella di sostituire il riscaldamento diretto con un sistema di riscaldamento induttivo, in cui un campo elettromagnetico alternato genera calore all'interno di un materiale suscettore adiacente al campione da sinterizzare.

Nella tesi verrà sviluppato e analizzato un modello numerico per il processo di *UHS-induction* e sarà validato tramite un confronto con risultati sperimentali disponibili per processi simili, come la sinterizzazione rapida di materiali ceramici attraverso il *Flash Sintering*, garantendo così l'affidabilità dei risultati.

Sebbene questa tesi non entri nei dettagli delle valutazioni economiche, ma solo di pura fattibilità di processo; i risultati ottenuti potrebbero influenzare positivamente anche l'aspetto dei costi operativi.

Considerazioni generali sui materiali ceramici

Nel seguente capitolo si forniscono le principali considerazioni da tenere in considerazione quando si deve lavorare con materiali ceramici; proprio come nel prosieguo della tesi qui presentata.

2.1 | Classificazione generale

La classificazione dei materiali è un aspetto fondamentale per comprenderne le proprietà, le applicazioni e il comportamento sotto diverse condizioni di essi. I materiali possono essere classificati in base alla loro struttura chimica e fisica e in base ai comportamenti meccanici o di altra natura.

Di seguito si fornisce una breve descrizione della loro classificazione[14]:

Metalli

I metalli sono composti da uno o più elementi metallici, oppure da elementi metallici e non metallici in piccola quantità a formare una lega. Gli atomi sono generalmente disposti in maniera ordinata e questo li porta ad avere una maggiore densità rispetto a ceramici e polimeri. Per quanto riguarda le proprietà meccaniche hanno, tendenzialmente, buona rigidità, resistenza, duttilità ed elasticità; questo ne spiega l'ampio utilizzo in applicazioni strutturali e industriali. Inoltre presentano, normalmente, anche un gran numero di elettroni liberi fornendo a essi delle buone proprietà elettriche, termiche e magnetiche.

Ceramici

I ceramici sono composti formati per la maggior parte da ossidi, carburi, nitruri, solfuri e boruri; ad esempio l'allumina Al_2O_3 ed il carburo di silicio SiC , ma anche materiali ceramici tradizio-

nali da minerali argillosi come cemento, vetro e porcellana.

Hanno proprietà meccaniche variabili, generalmente sono molto resistenti, ma fragili a causa della mancanza di duttilità. Sono apprezzati anche per la loro resistenza ad alte temperature, inerzia chimica in ambienti aggressivi e, con i recenti sviluppi nei materiali innovativi, anche per le proprietà elettromagnetiche come conduttori ionici, isolanti elettrici o con comportamenti magnetici particolari. Ecco che ogni sottogruppo presenta caratteristiche uniche rendendo questa categoria adatta a specifici compiti, utilizzi industriali e tecnologici.

Polimeri

Ai polimeri appartengono famiglie di materiali come plastiche e gomme di origine organica o meno. Hanno struttura molecolare molto voluminosa, ma non necessariamente densa, generalmente composta da lunghe catene polimeriche. Materiali come polietilene (PE), nylon e polivinilcloruro (PVC). Sono noti per la loro leggerezza, resistenza alla corrosione e facilità di lavorazione. Trovano applicazione in un'ampia gamma di prodotti, dai materiali plastici ai tessuti; seppur risultino molto interessanti, in questo lavoro non verranno presi in considerazione data la loro tendenza a rammollire e/o decomporsi a temperature non elevate e assenza di proprietà elettriche e magnetiche.

Compositi

Combinano due o più materiali distinti delle classi sopracitate con l'obiettivo di ottenere proprietà migliorate o caratteristiche inedite non ottenibili altrimenti. In natura esistono vari esempi di materiali compositi, quali il legno o le ossa; ma la maggior parte sono quelli sintetici/creati dall'uomo come la vetroresina¹. Sono utilizzati in settori come l'aerospaziale e l'edilizia per la loro alta resistenza e leggerezza, ma queste proprietà sono condite con un costo più elevato.

Cermets:

Fra i materiali compositi è possibile citare i cermets, i quali sono materiali compositi costituiti da una matrice ceramica (da cui deriva il nome "cer" da ceramica) rinforzata da particelle di metalli o leghe metalliche (da cui deriva "met" da metal). Questi materiali combinano le proprietà delle ceramiche, come la durezza, la resistenza all'usura e alla corrosione, con le proprietà dei metalli, come la conducibilità termica ed elettrica. Ad esempio, la buona duttilità di un metallo, rende la ceramica ancora più resistente a shock termici; d'altro canto, la matrice ceramica permette di ottenere stabilità chimica e tolleranza ad elevate temperature difficilmente raggiungibili con un metallo.

I cermets sono utilizzati in una varietà di applicazioni, tra cui utensili da taglio, inserti per utensili da tornitura, parti di macchine che richiedono resistenza all'usura e all'abrasione, e compo-

¹Fibre di vetro ceramico per la resistenza, immerse in una matrice polimerica che rendono il materiale flessibile.

menti per sistemi di frenatura ad alta resistenza. La loro composizione può variare a seconda delle esigenze specifiche dell'applicazione, consentendo una vasta gamma di proprietà meccaniche e termiche.

2.2 | Materiali high-tech

Per applicazioni high-tech si intendono delle apparecchiature che lavorano secondo principi particolarmente complessi, come ad esempio fibre ottiche, computer e batterie. Per questi scopi si ricercano materiali di qualsiasi base (metalli, ceramici, polimerici), ma con caratteristiche spinte o inedite. Alcuni esempi sono[14]:

- **Semiconduttori:** proprietà elettriche intermedie fra conduttori e isolanti ottenute tramite drogaggio;
- **Biomateriali:** in grado di rimpiazzare alcune parti del corpo malate o danneggiate funzionando in modo sicuro e affidabile senza essere respinti dall'organismo (biocompatibili);
- **Smart materials:** in grado di reagire in modo predeterminato alla variazione delle condizioni dell'ambiente in cui si trovano, ad esempio un materiale formato da un sensore di temperatura o di campo elettrico/magnetico e un attuatore che fa cambiare posizione o forma al corpo di conseguenza;
- **Nanomateriali:** sono materiali di base qualsiasi, ma invece che essere caratterizzati dalla loro composizione chimica ci si basa piuttosto sulle loro dimensioni (nano sta ad indicare $10^{-9}m$). Infatti, materiali che su scala macroscopica hanno alcune proprietà, possono variare e di molto quando i manufatti si avvicinano a dimensioni atomiche; ad esempio materiali opachi possono diventare trasparenti, conduttori diventano isolanti e così via. Il motivo principale risiede nella crescita esponenziale del rapporto di atomi alla superficie rispetto al totale aumentando il numero di difetti.

La scienza dei materiali è in continua ricerca di progettazione di nuove composizioni chimiche e strutture atomiche con tecniche "up-down" e "bottom-up"², al fine di migliorare la qualità della vita e l'efficienza dei più vari processi, soprattutto quelli in ambito dell'energia elettrica; come nelle celle fotovoltaiche per la conversione di energia solare in elettrica, nei sistemi di accumulo elettrochimico come nelle batterie al litio e nei sistemi di utilizzo dell'energia elettrica come nelle fuel-cell [9][14].

Si è fornita una base per comprendere la reale *necessità di materiali moderni e innovativi* mediante lo sviluppo di materiali sempre più sofisticati e speciali.

²Partendo da scala macroscopica di grandi strutture ottenendo gli elementi costitutivi e viceversa.

2.3 | Struttura, proprietà e impieghi dei ceramici

Il termine "ceramico" deriva dal greco *keramikos* ovvero "materiale cotto"[14]; infatti la loro produzione si ottiene principalmente mediante processi di trattamento termico ad alta temperatura che saranno citati in seguito e la nomenclatura deriva da molti secoli fa in cui la natura dei ceramici era solo da materiale argilloso.

I ceramici presentano un mondo di sfaccettature per quanto riguarda le proprietà che li rendono adatti a compiti molto variegati. Sono dei composti generalmente inorganici e non metallici con legami chimici prevalentemente ionici o covalenti fra cationi e anioni. Il catione è uno ione di un elemento carico positivamente siccome ha ceduto degli elettroni di valenza ad un altro elemento che, ricevendoli, diventa un anione carico negativamente.

Le proprietà del materiale finale saranno determinate principalmente da 2 caratteristiche:

- l'entità della carica elettrica degli ioni: considerando la molecola di CaF_2 , essa è formata da Ca^{2+} carico positivamente con 2 elettroni in meno abbinato con 2 ioni di F^- garantendo neutralità di carica; essendo formato da 3 atomi la disposizione assume una certa geometria (figura 2.1);

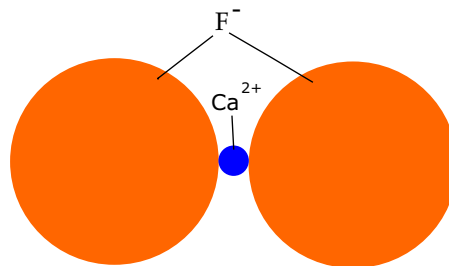


Figura 2.1: Disposizione nello spazio di una molecola di CaF_2 .

- le dimensioni relative dei cationi e degli anioni $\frac{r_c}{r_i}$: la dimensione ionica aumenta quando un atomo acquisisce un elettrone, viceversa quando viene perso.

Tali legami e elementi forniscono le caratteristiche accennate nella sezione 2.1.

Volendo andare più nel dettaglio dei possibili utilizzi dei materiali ceramici, la maggior parte di essi si divide secondo quanto mostrato in figura 2.2.

- I vetri sono una categoria di ceramici familiare essendo usata in applicazioni come contenitori e lenti. Sono dei composti silicati amorfi contenenti altri ossidi e sono caratterizzati da trasparenza ottica e facilità di produzione.

I vetroceramici sono vetri trattati termicamente ad elevata temperatura mediante cristallizzazione³ passando da amorfi a policristallini garantendo, con relativa facilità di produzione, alta resistenza meccanica, basso coefficiente di espansione termica e resistenza a alte temperature.

³Processo simile a una trasformazione di fase con nucleazione e accrescimento del grano.

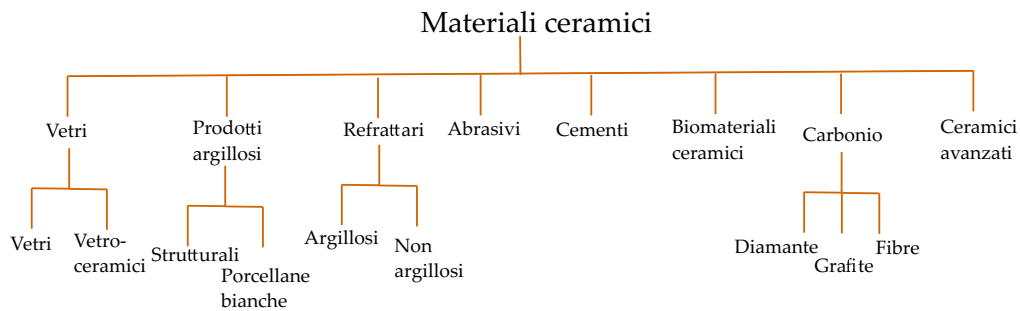


Figura 2.2: Classificazione dei ceramici sulla base delle loro applicazioni [14]

- I prodotti argillosi derivano da argilla naturale mischiata con acqua a formare una pasta modellabile, quindi, una volta essiccato e cotto, si ottengono materiali a alta resistenza meccanica. Si dividono in:
 - strutturali, ovvero mattoni, piastrelle o simili;
 - porcellane bianche, dal colore ottenuto post cottura, come piatti e sanitari.
- I refrattari sono manufatti in grado di sopportare elevate temperature senza fondere o decomporsi, inoltre rimangono inerti in ambienti aggressivi. Si dividono in refrattari a base argillosa e non.
- Gli abrasivi sotto forma di particelle sono in grado di molare, rettificare e smerigliare altri materiali necessariamente più teneri. L'azione di sfregamento sotto pressione richiede a questi materiali una elevatissima durezza, inoltre, dato che si forma calore, serve anche un certo grado di refrattarietà.
- I biomateriali ceramici trovano impiego nella biomedica garantendo proprietà di inerzia chimica, durezza e resistenza all'usura. Rientrano in questa categoria anche particolari tipi di allumina e zirconia.
- I carboni hanno struttura basata su atomi di carbonio. Si dividono in:
 - diamanti, i quali possono essere prodotti anche in modo artificiale, ma necessitano di tecniche estreme; garantiscono proprietà straordinarie fra cui durezza e inerzia chimica;
 - grafite, la quale ha una struttura altamente anisotropica⁴. Garantisce un'ottima conducibilità elettrica ed un coefficiente di espansione termica molto piccolo il che la rende adatta ad applicazioni in elementi riscaldanti;
 - fibre di carbonio le quali sono spesso usate come rinforzo nei compositi a matrice polimerica.

⁴Proprietà che dipendono dalla direzione cristallografica di utilizzo.

- I ceramici avanzati sono di recente sviluppo, ma destinati a diventare molto importanti date le proprietà elettriche, magnetiche e ottiche ottenute.

Fanno parte di questa tipologia anche:

- il grafene, un membro dei nanocarboni formato da un singolo strato atomico di grafite composto da atomi di carbonio con legami sp^2 a maglia esagonale che lo rende estremamente forte, ma consente ai fogli di piegarsi. Le caratteristiche principali di questo materiale sono due; la prima è che non sono presenti difetti atomici e sono materiali estremamente puri, la seconda è che gli elettroni sono estremamente non legati. Si ottiene, quindi, un materiale resistente e con alta conducibilità elettrica e bassa conducibilità termica;
- Particolari elettroliti solidi per batterie RedOx.

2.3.1 | Conducibilità ionica

In merito all'ultimo punto trattato, le più recenti applicazioni per ceramici avanzati sono proprio quelle di elettroliti sempre più performanti in batterie e fuel-cell.

Per definire le caratteristiche elettriche di un materiale si usa la conducibilità elettrica $\sigma = \frac{1}{\rho} [S/m]$ la quale indica la capacità di condurre corrente elettrica secondo la legge di ohm 2.1:

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (2.1)$$

Il moto di particelle cariche sotto l'azione di un campo elettrico determina una corrente elettrica, particelle con carica positiva sono accelerate nello stesso verso di \vec{E} , viceversa quelle negative. Per la maggior parte dei materiali solidi la corrente è dovuta al flusso di elettroni, ovvero una conduzione elettronica. Mentre, in materiali ionici, come i ceramici, la corrente è determinata da un flusso di ioni sia cationi che anioni, i quali avendo carica elettrica possono diffondere in presenza di un campo elettrico; ad esempio protoni H^+ nelle fuel-cell o ioni di sodio Na^+ nelle batterie NaS (sodio-zolfo). Un esempio è fornito in figura 2.3.

L'obiettivo è quello di ridurre la resistenza ionica al fine di migliorare il funzionamento diminuendo l'overpotential durante il funzionamento (equazione 2.2).

$$\eta_{ion} \downarrow \rightarrow V = E - (\eta_{act} + \eta_{conc} + \eta_{ion}) \uparrow \quad (2.2)$$

2.4 | Processi di produzione dei ceramici

Una delle problematiche dei ceramici riguarda il metodo di produzione. Infatti, al contrario dei metalli, non possono essere formati manufatti per fusione e colata o per deformazione plastica date le relativamente alte temperature di fusione e la fragilità. Di seguito, in figura 2.4, uno schema dei processi di fabbricazione classici che verranno leggermente approfonditi in seguito.

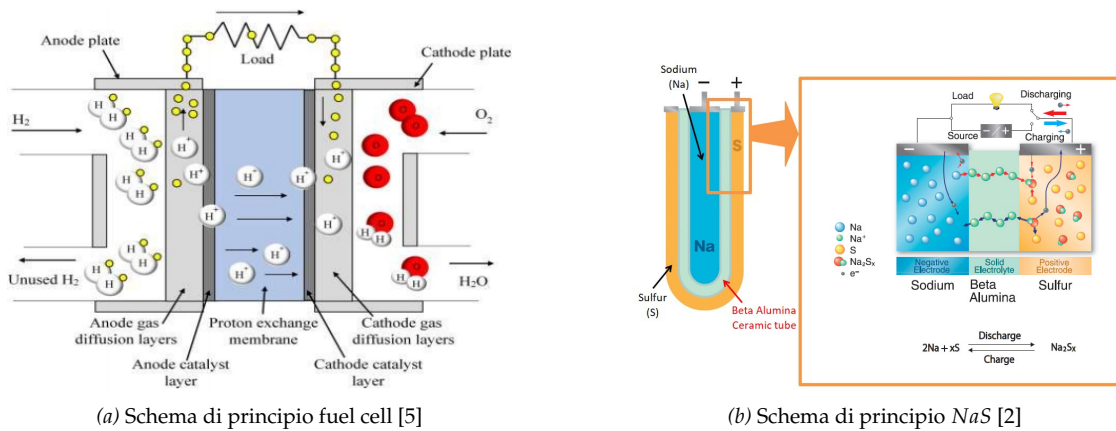


Figura 2.3: Illustrazione del funzionamento dei ceramici come elettroliti solidi.

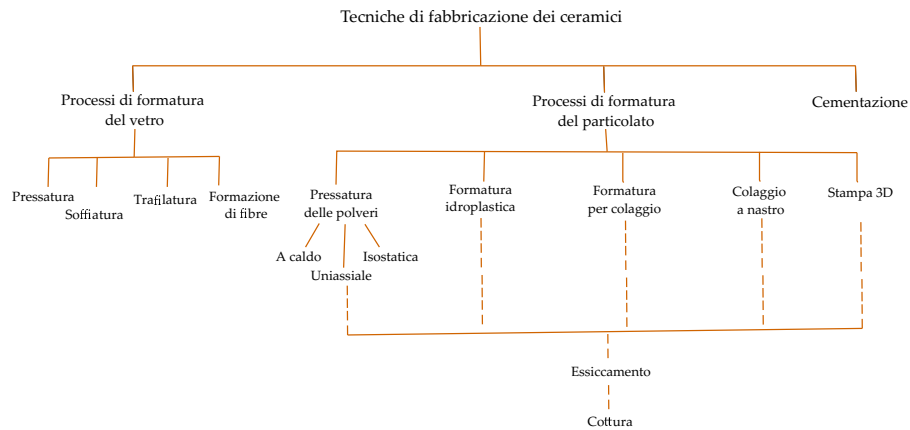


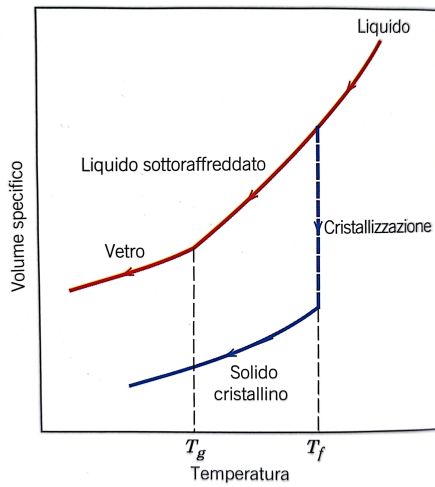
Figura 2.4: Schema riassuntivo tecniche di fabbricazione dei ceramici [14]

2.4.1 | Processi di formazione dei vetri

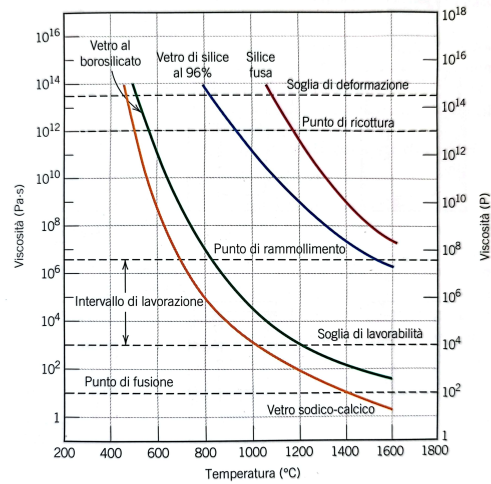
I materiali vetrosi, vale a dire non cristallini, non solidificano allo stesso modo dei cristallini; nel corso del raffreddamento si passa da uno stato liquido a uno sempre più viscoso (liquido sottoraffreddato) fino a quello solido; tuttavia le temperature di transizione non sono ben definite come nei cristallini (figura 2.5a). Ergo è necessario conoscere il comportamento viscosità-temperatura per poter effettuare le giuste lavorazioni (figura 2.5b).

La formatura del vetro viene prodotta dalla fusione delle materie prime insieme ad additivi, successivamente si possono impiegare molteplici lavorazioni prima di passare alla fase di raffreddamento. Le lavorazioni più classiche sono:

- Pressatura: stampaggio sotto pressione con stampi di ghisa rivestiti di grafite;
- Soffiatura: la massa fusa viene immessa in uno stampo e forzato a prenderne la forma con pressione di aria compressa internamente;



(a) Andamento del volume specifico in funzione della temperatura per vetri e solidi cristallini [14]



(b) Esempi di comportamenti viscosità-temperatura di alcuni vetri [14]

Figura 2.5

- **Trafilatura:** il vetro fuso viene tirato e modellato in una forma continua e uniforme, solitamente in fili, tubi o fibre continue;
- **Formazione di lastre:** mediante processo float in cui si versa il vetro fuso su un letto di stagno liquido. Il vetro si espande formando una lastra piatta e uniforme grazie alla tensione superficiale dello stagno.

In seguito alla formatura, si possono eseguire trattamenti termici come ricottura e tempra.

2.4.2 | Processi di formazione di prodotti argillosi

2.4.2.1 | Formatura idroplastica

La formatura idroplastica è una tecnica utilizzata per modellare materiali ceramici mediante l'applicazione di una pressione idraulica. Questo processo inizia con la preparazione di una miscela di polveri ceramiche e un legante liquido (generalmente acqua), che conferisce alla massa una consistenza plastica; abbastanza malleabile da poter essere lavorata, ma abbastanza rigida da mantenere la forma. La miscela viene poi inserita in uno stampo, dove viene sottoposta a pressione idraulica. Questa pressione uniforma la distribuzione del materiale all'interno dello stampo, riducendo la presenza di difetti e porosità. Dopo la formatura, il pezzo viene estratto e lasciato essiccare per poi essere sottoposto a cottura.

Un esempio di oggetti prodotti con questo metodo sono i laterizi forati da costruzione.

2.4.2.2 | Formatura per colaggio

Il colaggio è un metodo di formatura utilizzato per produrre componenti ceramici complessi e di grandi dimensioni. Consiste nel versare una sospensione acquosa di polveri ceramiche (barbottina) in uno stampo poroso, solitamente in gesso. L'acqua della sospensione viene assorbita dallo stampo, lasciando uno strato di materiale ceramico solido aderente alle pareti. Una volta raggiunto lo spessore desiderato, il materiale in eccesso viene drenato per lasciar essiccare il pezzo. Questo processo permette la realizzazione di forme intricate e con spessori variabili. Uno schema di principio è esposto in figura 2.6.

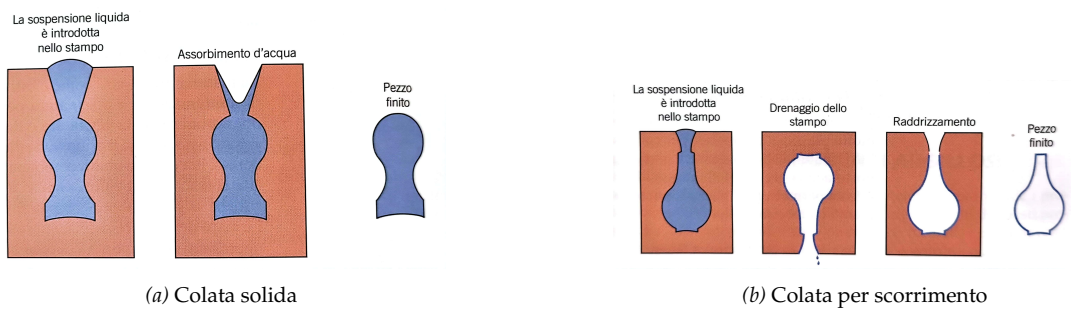


Figura 2.6: Formatura per colaggio [14]

2.4.3 | Colaggio a nastro

Il colaggio a nastro, o tape casting, è una tecnica utilizzata per produrre film sottili di materiale ceramico. Il processo inizia con la preparazione di una sospensione ceramica composta da polveri ceramiche, solventi, plastificanti e leganti. Questa sospensione viene poi distribuita uniformemente su una superficie piana e liscia tramite una lama distributrice. La pellicola ottenuta viene lasciata essiccare, ottenendo un nastro continuo e flessibile come mostrato in figura 2.7. I nastri essiccati possono essere tagliati e laminati per ottenere componenti di varie forme e dimensioni.

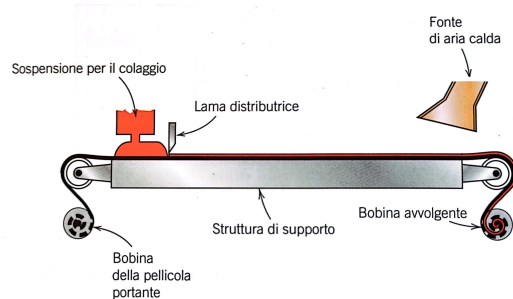


Figura 2.7: Rappresentazione processo di colaggio a nastro [14]

2.4.4 | Essiccamento e cottura

I vari metodi di produzione descritti fin ora devono essere ultimati con un trattamento termico. Infatti i manufatti ottenuti presentano un'eccessiva porosità ed insufficiente resistenza per la maggior parte delle applicazioni. Inoltre, può essere presente ancora del liquido necessario alla formatura, tale liquido deve essere rimosso mediante un processo di *essiccamento*; invece densità e resistenza aumentano mediante la *cottura*. Un componente formato ed essiccato, ma non cotto è detto *green body/componente verde*.

Le fasi di essiccamento e cottura sono fondamentali, ma critiche siccome possono indurre dei difetti e rendere gli oggetti inutilizzabili.

Essiccamento

Il processo di essiccamento dei prodotti ceramici è cruciale per evitare difetti come il ritiro non uniforme. Durante l'essiccamento, la rimozione controllata dell'acqua è essenziale per prevenire la formazione di cricche e deformazioni. La velocità di evaporazione alla superficie dovrebbe corrispondere alla velocità di diffusione dell'acqua dall'interno del manufatto alla superficie per garantire un essiccamento uniforme. Fattori come la temperatura, l'umidità e la ventilazione influenzano questo processo.

Cottura

Durante il processo di cottura dei ceramici a base argillosa a temperature elevate, avvengono reazioni complesse che migliorano le proprietà del materiale. Le proprietà finali dipendono dalla temperatura, dal tempo di cottura e dalla composizione del manufatto. Questo processo è accompagnato da un ulteriore ritiro del materiale.

2.4.5 | Pressatura di polveri-Sinterizzazione

Si tratta dell'analogo ceramico della sinterizzazione nella metallurgia delle polveri e viene usato per la produzione di ceramici argillosi e non. Coprendo una vasta gamma di materiali riveste un grande interesse nei metodi di produzione di componenti.

Il meccanismo che sta alla base è quello di partire da polveri di materiale ceramico, additivi e se necessario un legante aventi granulometria variegata al fine di ridurre gli interstizi di aria; si esegue quindi una compattazione nella forma desiderata mediante pressione. Durante la compattazione non c'è deformazione plastica delle particelle.

Vi sono 3 metodi di pressatura delle polveri:

1. Uniassiale. La polvere è applicata in uno stampo metallico e la pressione è applicata in un'unica direzione; è un metodo semplice veloce ed economico, ma è limitata la complessità dei pezzi. Uno schema di principio è presente in figura 2.8

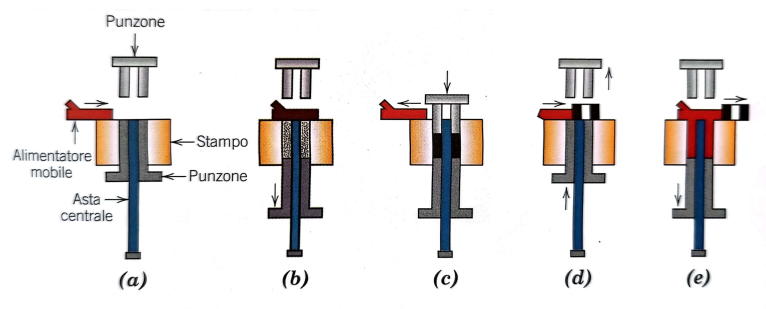


Figura 2.8: Rappresentazione schematica degli stadi della pressatura uniaassiale. (a) Inizio del ciclo di produzione. (b) Lo stampo viene riempito con la polvere. (c) La polvere viene compattata con una pressione applicata alla sommità dello stampo. (d) Il pezzo compattato viene espulso da un punzone che si solleva. (e) Il pezzo compattato viene allontanato dallo stampo e si torna allo stadio iniziale di riempimento. [14]

2. Isostatica. La polvere è inserita in uno stampo di gomma e viene applicata una pressione di uguale intensità in tutte le direzioni mediante un fluido. Permette di creare forme più complesse, ma è un processo più lento e costoso.

Per entrambi i metodi sopradescritti, a seguito del processo, si ottiene un green body/manufatto verde non ancora ultimato. Si rende quindi necessario un processo di cottura durante il quale il pezzo si ritira in termini di volume, riduce la porosità e aumenta la densità per mezzo di *coalescenza*⁵ delle polveri attraverso un processo, chiamato in modo sintetico, "sinterizzazione". Un'illustrazione riassuntiva è mostrata in figura 2.9 dove è possibile osservare il trasporto di massa dettato per mezzo della diffusione atomica dalle regioni interne al collo.

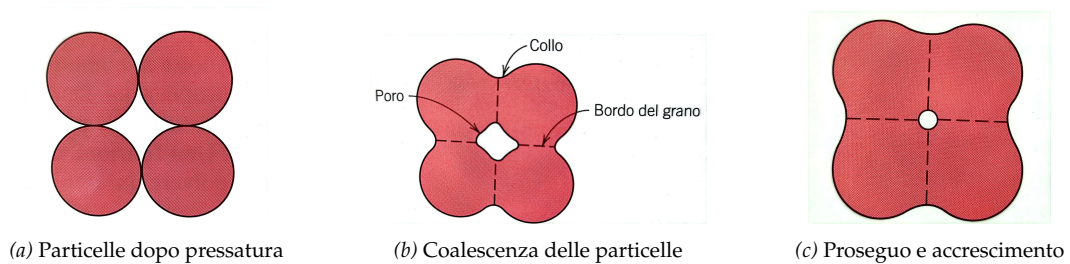


Figura 2.9: Processo di sinterizzazione durante il trattamento termico/cottura [14]

3. A caldo. Mediante pressatura a caldo, la lavorazione meccanica ed il trattamento termico vengono effettuati contemporaneamente.

La sinterizzazione è un processo produttivo che non si limita alla produzione dei ceramici, ma riguarda anche compositi, polimeri, vetri metallici e metalli; questo dati i consolidati vantaggi che offre [12]:

⁵In chimica fisica, fenomeno per cui piccole gocce di un liquido disperse in un altro liquido non miscibile tendono a unirsi alle più grandi, formando aggregati di maggiori dimensioni; fenomeno analogo si verifica anche tra piccolissimi cristalli di una sostanza.

- richiede una temperatura inferiore rispetto alla fusione, ma spesse volte proibitiva per forni tradizionali; quindi richiede meno energia, ed è adatta per la lavorazione di materiali che si decompongono prima della fusione;
- può essere applicata anche a composti che non possono essere modellati tramite lavorazione o formatura plastica;
- consente il controllo della nano e micro struttura, che non può essere ottenuta tramite fusione;
- consente una rapida produzione di componenti che richiederebbero tempi di lavorazione prolungati e spreco di materiale eccessivo se prodotti tramite asportazione da pieno.

Metodi innovativi di sinterizzazione

In questo capitolo, a seguito di una rapida panoramica sui meccanismi e vantaggi della sinterizzazione rapida, verranno espone le tecniche di sinterizzazione di maggior successo utilizzate negli ultimi anni.

3.1 | Sviluppo nel tempo della sinterizzazione

L'utilizzo della sinterizzazione risale al Neolitico dove si notò come la resistenza di oggetti in argilla aumentava in seguito all'esposizione al fuoco.

I primi forni per sinterizzazione erano delle semplici fosse in cui ardevano dei carboni (*pit fire*) producendo temperature di circa 1000°C con tassi di riscaldamento/*heating rates* (HR) di $\cong 100 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ e fiamme in diretto contatto con i manufatti. Forni più avanzati, senza contatto diretto delle fiamme, furono sviluppati in Cina limitando HR a $\cong 5 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$, ma permettendo la realizzazione di oggetti di dimensioni maggiori.

I meccanismi di sinterizzazione rimasero questi per molti secoli; fino alla rivoluzione industriale del XIX secolo in cui ci furono cambiamenti radicali nella produzione di ceramici con l'utilizzo di gas particolari e forni elettrici.

Compresa la necessità di evoluzione, nel XX secolo si spesero parecchie risorse per il miglioramento del processo migliorandone l'efficienza e comprendendone il fenomeno. Ci si interrogava sulla migliore configurazione del flusso di calore, dei bruciatori, del rapporto aria combustibile e altri parametri; ma l'HR rimaneva molto basso rendendo il processo estremamente lento (10-20 ore).

Dalla fine del XX secolo fino ai giorni d'oggi, si sono sviluppate tecnologie innovative per migliorare ancor di più questo processo[19].

La figura 3.1 rappresenta l'andamento del numero di pubblicazioni scientifiche sul tema dagli anni '60 a gennaio 2022.

L'interesse nello sviluppo di queste nuove tecniche di sinterizzazione è motivato da molteplici motivi, fra cui è possibile citare:

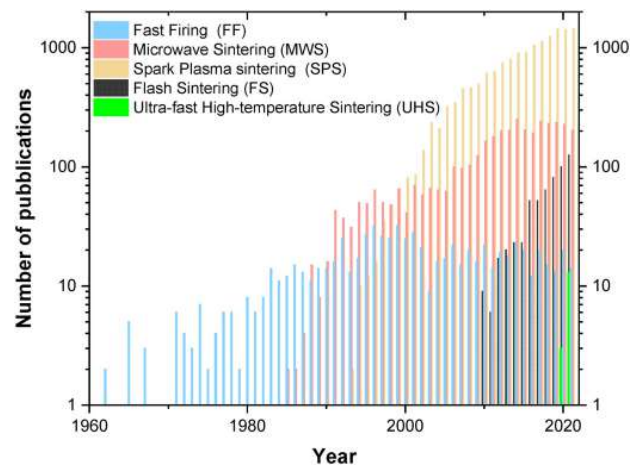


Figura 3.1: Numero di pubblicazioni sul tema di sinterizzazione per anno [19]

- risparmio in termini di tempo;
- risparmio in termini di combustibile/energia elettrica e quindi in termini di emissioni di CO_{2eq} in ambiente;
- possibilità di sinterizzazione di manufatti con geometrie complesse;
- microstruttura e proprietà funzionali uniche di materiali sinterizzati con tecnologie innovative.

3.2 | Sinterizzazione rapida

Come accennato precedentemente, negli ultimi decenni ci si è interrogati su come efficientare il processo rendendolo meno oneroso a livello di costo, tempo e emissioni.

I meccanismi che regolano il processo di sinterizzazione tradizionale sono ben noti, mentre quando ci si sposta nell'ambito della sinterizzazione rapida permettendo al processo di essere ultimato in pochi minuti anziché in molte ore, i meccanismi che regolano questi fenomeni sono ancora sotto studio.

Di seguito si riportano alcune considerazioni a questo proposito.

3.2.1 | Riscaldamento esterno

Il calore esterno impatta principalmente sulla cinetica del processo incrementando la mobilità dei difetti interni alle polveri. Influenza anche la termodinamica del processo andando ad aumentare l'entropia del sistema[12] e riducendo l'energia di attivazione della densificazione[16]. L'utilizzo di heating rates (HRs) non convenzionali influenzano il processo di densificazione; generalmente, aumentando l'HR si favorisce il processo, ma si aumenta il rischio di formare

gradienti termici fra superficie e interno del manufatto portando alla formazione di tensioni interne e quindi cricche soprattutto su oggetti di grandi dimensioni.

La tecniche di sinterizzazione rapida più rilevanti, sviluppate negli ultimi decenni, sono accennate in seguito e sfruttano HRs molto spinti al fine di favorire la densificazione, ma anche ridurre il fenomeno dell'ingrossamento del grano cristallino attivato a bassa temperatura ottenendo quindi materiali a grana fine e ben densificati.

Master sintering curve

La previsione della densità finale è complessa data l'intrinseca incertezza del reale HR in ogni punto dell'oggetto. Questo rende difficile creare un modello in grado di stimare l'evoluzione della densità in funzione dell'HR.

Il metodo Master Sintering Curve (MSC) studiato in [24] calcola la densità di un componente sulla base della storia termica di esso; ottenendo

$$\frac{k}{\gamma\Omega D_0} \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{(G(\rho'))^n}{3\rho'\Gamma(\rho')} d\rho' = \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt \quad (3.1)$$

con

$$\Theta(t, T(t)) \equiv \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt \quad (3.2)$$

dove γ è l'energia superficiale, Ω è il volume atomico, k è la costante di Boltzmann, T è la temperatura assoluta, G è la dimensione media dei grani, t è il tempo, D_0 è la costante pre-esponenziale del coefficiente di autodiffusione, e Γ rappresenta fattori geometrici. Il termine Θ rappresenta il lavoro di sinterizzazione ed è una funzione della storia termica. Se la microstruttura (cioè, la dimensione dei grani) è una funzione solamente della densità (cioè, è indipendente dal percorso di densificazione), allora esiste una funzione biettiva che correla Θ e ρ . In altre parole, è possibile calcolare ρ conoscendo la storia termica, Θ .

Sulla base di questo modello è possibile ottenere una mappa di previsione, esempio in figura 3.2, della densità in funzione dell'HR, e quindi ottenere le condizioni di sinterizzazione che si devono applicare.

3.2.2 | Acqua o solventi

L'aggiunta di acqua come agente facilitante la densificazione venne studiata come primo metodo di sinterizzazione rapida negli anni 60'. L'acqua può migliorare la diffusività superficiale e la scorrevolezza delle particelle, contribuendo alla densificazione anche in assenza di un vero film liquido [12].

I metodi più innovativi in ambito di sinterizzazione rapida non sfruttano questo aiuto, siccome non sempre applicabile.

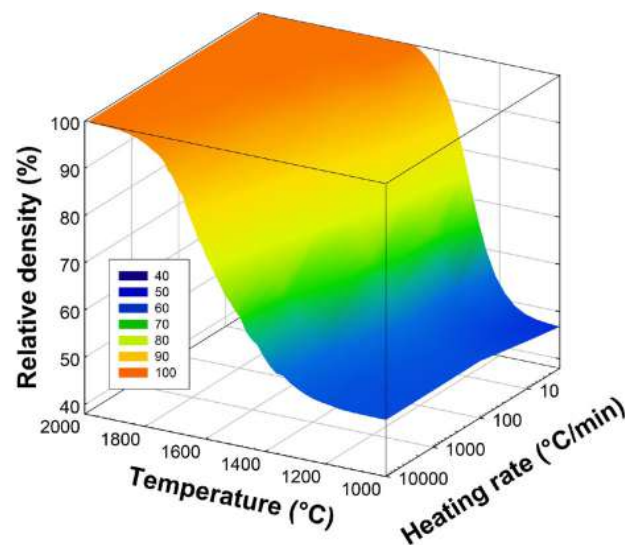


Figura 3.2: Mappa di densificazione utilizzando l'approccio MSC, presupponendo l'assenza di tempo di permanenza e trascurando il restringimento [16]

3.2.3 | Pressione esterna

La pressione esterna, insieme all'aggiunta di acqua, fu il primo strumento usato per velocizzare il processo. La pressione esterna influenza la termodinamica di sinterizzazione aggiungendo un'ulteriore forza trainante.

Fra i meccanismi di miglioramento di sinterizzazione è stato quello più utilizzato fino agli anni '90, ma recentemente ci si è spostati principalmente su tecniche basate su campi elettrici esterni e correnti.

3.2.4 | Campo elettrico e corrente

Di più recente studio e utilizzo, il *field assisted sintering* è usato ancora in tecniche in fase di ricerca e non in scala industriale.

Il riscaldamento per effetto Joule *interno o esterno* al manufatto rende il processo speciale garantendo HRs impossibili altrimenti. Si nota come il collegamento con il riscaldamento esterno è fondamentale.

Side reaction

I campi di impiego di questo fenomeno sono complessi e i meccanismi interni non sono ancora stati compresi a pieno; infatti possono esserci degli effetti impreveduti che modificano il risultato finale.

Nell'esempio di *Ultrafast High temperature Sintering (UHS)* esposto in [20] viene mostrato come, a causa del passaggio di corrente interna al materiale ceramico a base di SiC conduttivo ad alte

temperature, avvengono delle reazioni di ossido-riduzione fra SiC , Al_2O_3 e Y_2O_3 trainate dall'azione combinata di calore e campi elettromagnetici che non avvengono nella sinterizzazione classica. Nel caso specifico le reazioni hanno effetto benigno andando a migliorare la conducibilità a temperatura ambiente dell'oggetto finito; ma questo fenomeno potrebbe non portare ai risultati sperati.

3.2.5 | Conclusione/Diagramma quaternario

Nel complessivo, è possibile fornire una classificazione dei processi di sinterizzazione rapida su un diagramma quaternario che comprende questi 4 elementi dato che possono anche essere combinati assieme. Se si posizionano i fattori ai vertici di un tetraedro e si indicano anche le più famose tecniche di sinterizzazione, si ottiene il diagramma in figura 3.3 che mostra lo sviluppo delle tecniche fin ora; ma fornisce anche uno sguardo sulle prospettive future di tecniche non ancora esplorate; come le facce water-electricity-heating e water-electricity-pressure [12].

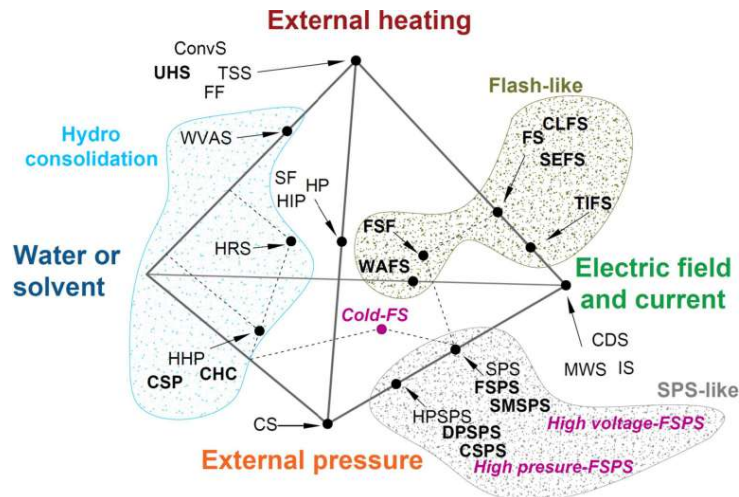


Figura 3.3: Diagramma quaternario per la classificazione dei processi di sinterizzazione rapida [12]. Le tecnologie sviluppate dopo il 2010 sono evidenziate in caratteri grassetto, alcune possibili tecnologie che potrebbero emergere nei prossimi anni sono evidenziate in viola.

Come si può notare, il processo di *Ultrafast High temprature Sintering (UHS)*, principale studio di questo lavoro di tesi, si trova sulla punta del riscaldamento esterno, mentre la nuova metodologia proposta in questa tesi (*UHS-induction*) si posizionerebbe a metà fra riscaldamento esterno e utilizzo di campi elettrici, magnetici e correnti.

3.3 | Comparazione rispetto alla sinterizzazione classica

Di seguito vengono esposti tre dei principali vantaggi ottenuti mediante sinterizzazione rapida rispetto alla sinterizzazione classica; verrà dato maggior peso ai vantaggi ottenuti mediante tassi di riscaldamento/HRs elevati.

3.3.1 | Soppressione della crescita del grano

Come accennato in 3.2.1, cicli di sinterizzazione rapida permettono di ottenere materiali ben densificati e a grana fine controllata, grazie al rapido superamento della temperatura in cui la velocità di accrescimento del grano è maggiore di quella di coalescenza delle particelle. Questo vantaggio fornisce un'opportunità di produrre materiali con proprietà innovative o migliorate che non potrebbero essere ottenute altrimenti [19].

In [18] viene mostrato come un cermet sinterizzato utilizzando *UHS* presenti una gamma granulometrica ristretta, compresa tra 2 e $6\mu m$, mentre il cermet sinterizzato utilizzando il metodo tradizionale ha una distribuzione molto più ampia (figura 3.4).

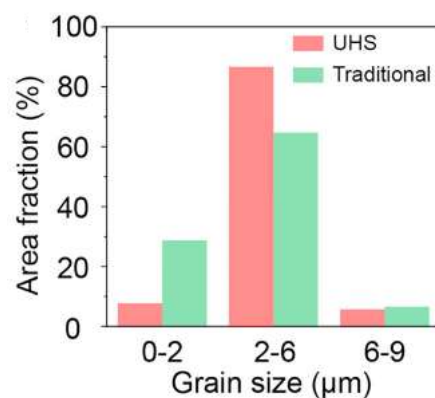


Figura 3.4: Distribuzione dimensione grani di pellet sinterizzato con *UHS* o metodo classico[18]

3.3.2 | Riduzione di perdita elementi volatili

Durante i lunghi processi di sinterizzazione lenta, gli elementi volatili possono ostacolare la densificazione e degradare le proprietà andando a cambiare la composizione chimica finale rispetto a quella desiderata. Con la sinterizzazione rapida questo fenomeno viene ridotto drasticamente, inoltre, si riduce l'emissione di eventuali gas tossici durante il trattamento (si veda anche sezione 3.6.2).

Processi come *UHS* possono migliorare questo fenomeno come mostrato in [19] e [18].

3.3.2.1 | Li-ion SSE

La sinterizzazione di elettroliti allo stato solido (SSE) per le batterie agli ioni di litio, era soggetta a elevate perdite di *Li* per evaporazione durante i lunghi processi classici. La tecnica *UHS* (sezione 3.7) permette una riduzione di tempistiche a pochi secondi e un controllo della composizione regolando temperatura e durata andando a ottenere materiali con conducibilità ionica a temperatura ambiente migliorata rispetto ai metodi classici (figura 3.5) ottenendo quanto auspicato in sezione 2.3.

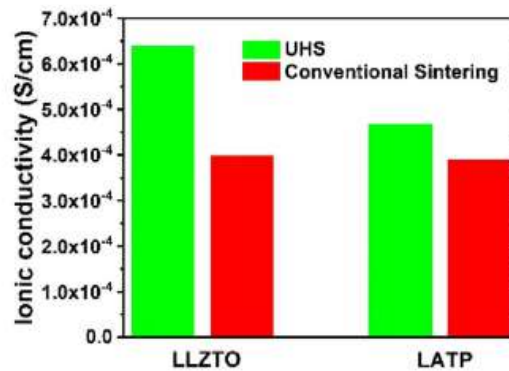


Figura 3.5: Comparazione di conducibilità ionica a temperatura ambiente di SSE fra *UHS* e tradizionale [19]

3.3.2.2 | Miglioramento proprietà dei Cermets

Come accennato in sezione 2.1, i cermets sono materiali compositi formati per sinterizzazione da polvere ceramica e metallica. Tuttavia nella loro produzione si riscontrano tre problematiche principali:

1. con i classici lunghi processi di sinterizzazione si ha un accrescimento incontrollato del grano che porta a un deterioramento di proprietà; ma di questo si è già discusso in precedenza;
2. volatilizzazione di parte della polvere metallica dato la minor temperatura di fusione;
3. la bassa bagnabilità¹ della fase metallica con la polvere ceramica.

In [18] viene mostrato come, tramite sinterizzazione *UHS* opportunamente settata in temperatura e tempistica, le perdite di *Ni* siano trascurabili rispetto al caso classico (figura 3.6) ottenendo materiali ben densificati, a grana fine controllata quindi di qualità maggiore. Una schematizzazione del processo è fornita in figura 3.7.

3.3.3 | Riduzione interdiffusione

L'interdiffusione nei processi di sinterizzazione si riferisce al fenomeno in cui atomi o ioni di materiali diversi diffondono l'uno nell'altro all'interfaccia durante il riscaldamento. Questo processo può avvenire quando due materiali, come un elettrodo e un elettrolita, vengono sinterizzati insieme ad alte temperature proprio come nella tecnica *UHS*; quindi ridurlo è fondamentale ai fini di ottenere le proprietà desiderate del pezzo finale evitando contaminazioni. Per mitigare l'interdiffusione nella produzione di componenti ceramici multistrato, si possono utilizzare cicli di sinterizzazione rapida che riducono il tempo in cui i materiali sono esposti a temperature elevate, limitando così la diffusione degli atomi e mantenendo interfacce più definite e prestazioni

¹Con il termine "bagnabilità" (o wettability in inglese) si riferisce alla capacità di un liquido di bagnare una superficie.

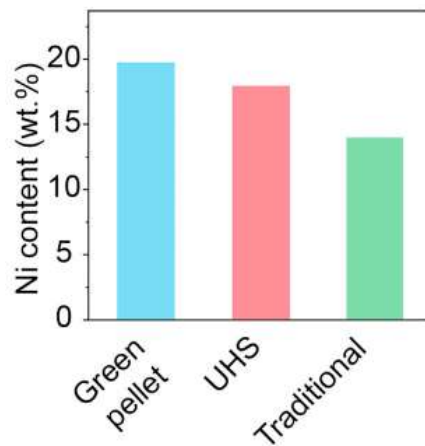


Figura 3.6: Contenuto di Ni nel green body, sinterizzato con UHS e sinterizzato in modo classico [18]

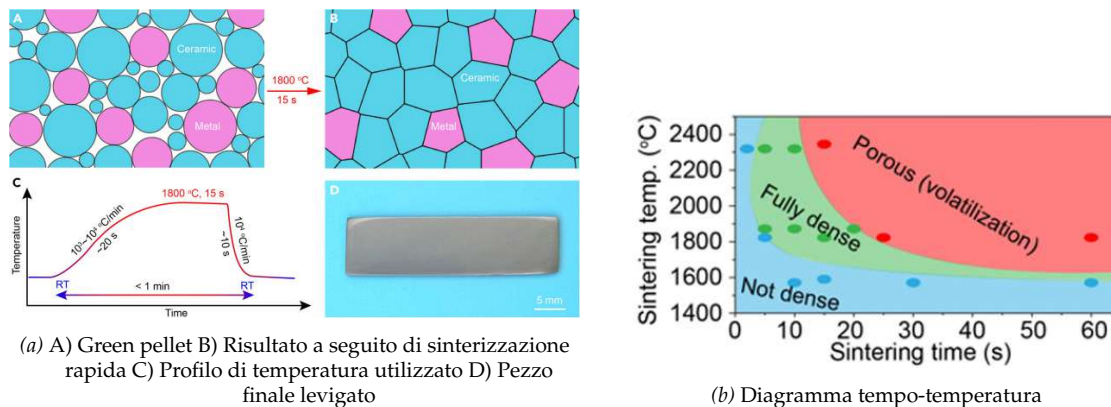


Figura 3.7: Sinterizzazione rapida per una superlega 20% Ni - 80% Al_2O_3 [18]

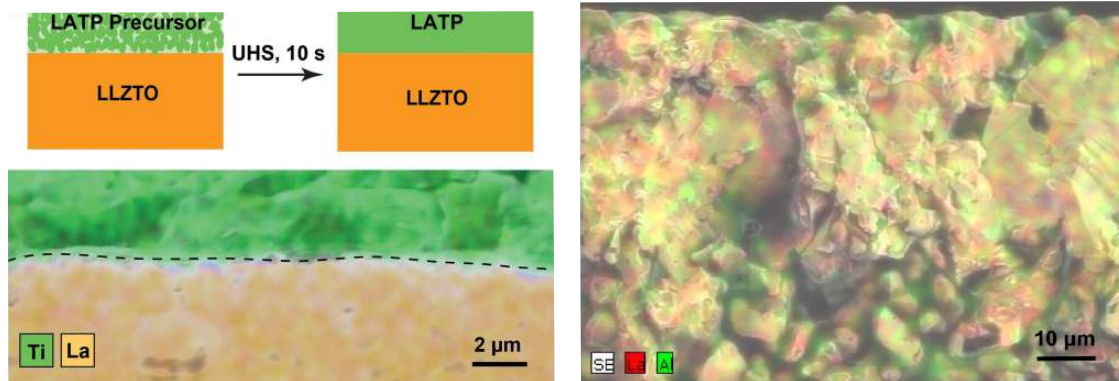
migliori [19].

Due esempi di questo aspetto sono:

- Le prestazioni e le caratteristiche dei condensatori ceramici multistrato ultrafini $Ni - BaTiO_3$ sono influenzate dal controllo della chimica all'interfaccia tra gli elettrodi di Ni e le ceramiche dielettriche $BaTiO_3$, la sinterizzazione rapida migliora la conduttività degli elettrodi e la capacità volumetrica;
- nelle Solid-State Batteries SSB, l'interdiffusione tra il catodo e l'elettrolita solido, e anodo-elettrolita solido, può aumentare la resistenza interfacciale, deteriorando le prestazioni della batteria; ergo, con la sinterizzazione rapida si ottengono batterie più performanti.

In figura 3.8 viene mostrata la differenza di risultato di sinterizzazione quando si sinterizza un materiale multistrato, quale elettrodo-elettrolita multistrato LATP/LLZTO ($Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$)

/ $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$), mediante sinterizzazione classica o UHS aventi tempi di sinterizzazione estremamente diversi (sezione 3.7).



(a) Risultato utilizzando con sinterizzazione rapida UHS (b) Risultato utilizzando con sinterizzazione tradizionale
 Figura 3.8: Confronto di interdiffusione in un materiale multistrato sinterizzato con processo tradizionale o con tecnica di sinterizzazione rapida [9]

3.4 | Hydro-Consolidation

Il processo di sinterizzazione mediante hydro-consolidation ha origine negli anni '50 e '60, quando furono studiati gli effetti di un'atmosfera ricca di vapore acqueo sulla sinterizzazione. Successivamente, si sviluppò la sinterizzazione mediante reazione idrotermale, dove una polvere metallica reagisce ad alta temperatura con acqua supercritica in un reattore di platino ermeticamente chiuso, formando corpi ossidi densi [12]. Questa tecnologia ha permesso la consolidazione di diversi composti ceramici, tra cui Cr_2O_3 , $LaCrO_3$, ZrO_2 e Fe_3O_4 .

Negli anni '80 e '90, il processo di pressatura a caldo idrotermale (Hydrothermal Hot Pressing process HHP) ha conosciuto un forte sviluppo. Il processo prevedeva la sinterizzazione delle ceramiche in un ambiente idrotermale sotto pressione esterna e temperature non troppo elevate. Questo metodo trovò ispirazione dalla natura, dove la sinterizzazione in condizioni idrotermali contribuisce alla formazione di rocce sedimentarie [12]. La ricerca in questa tecnologia era guidata dalla necessità di smaltire rifiuti nucleari e dalla consolidazione di bioceramiche integrate con componenti di titanio.

Negli ultimi dieci anni, una significativa innovazione è stata rappresentata dal processo di sinterizzazione a freddo (Cold Sintering Process CSP), sviluppato in [17]. Il CSP prevede la pressatura uniaassiale in uno stampo di una miscela di polveri e fase liquida (solitamente acqua), quindi l'utilizzo temperature molto più basse della sinterizzazione classica, inferiori a 350°C (figura 3.9a). A differenza dell'HHP, il CSP non utilizza uno stampo ermetico, e il liquido agisce come una fase transitoria metastabile². La differenza principale tra CSP e HHP è di natura tec-

²La metastabilità è una condizione di equilibrio che non corrisponde a un minimo assoluto di energia che caratte-

nica piuttosto che scientifica, condividendo alcuni meccanismi comuni. Si nota che i sistemi SPS (Spark Plasma Sintering; sezione 3.5) in cui lo stampo è riscaldato mediante corrente elettrica, possono essere utilizzati per produrre manufatti con tecnica CSP.

Il processo può essere riassunto con i seguenti punti [17]

- Le polveri ceramiche sono inizialmente preparate e uniformemente bagnate con una soluzione acquosa appropriata. Questo passaggio è fondamentale per introdurre una fase liquida alle interfacce particella-particella.
- La soluzione acquosa dissolve i bordi affilati delle particelle solide, riducendo le aree interfacciali e facilitando il riarrangiamento delle particelle nella fase successiva della sinterizzazione.
- Sotto condizioni di pressione e temperatura appropriate, la fase liquida si ridistribuisce e diffonde nei pori tra le particelle.
- Si innesca il trasporto di massa per il raggiungimento dello stato di equilibrio fra fase solida e liquida. Gli ioni diffondono attraverso il liquido e precipitano su particelle lontane dalle aree di contatto.
- Durante il processo di trasporto di massa, l'energia libera superficiale in eccesso viene minimizzata, rimuovendo la porosità e formando un solido denso.

Il CSP è stato applicato con successo a vari composti, ma presenta alcune criticità e limitazioni di utilizzo:

- un aspetto cruciale del CSP è il controllo dell'evaporazione del liquido. Se i pori sono completamente riempiti di liquido, la forza motrice per la densificazione viene annullata. Viceversa, un'evaporazione troppo rapida impedisce la densificazione completa;
- nel caso si dovessero sinterizzare polveri diverse con solubilità incongruente fra loro o fra il liquido di consolidamento, il metodo non è applicabile;
- non è applicabile a materiali con alto snervamento;
- data la pressatura uniassiale, le geometrie che possono essere formate sono limitate a forme semplici; inoltre si possono formare inomogeneità nel componente dati i gradienti di pressione e i percorsi preferenziali di evaporazione dell'acqua.

Per superare queste limitazioni, si sono sviluppate e si stanno sviluppando strategie di controllo sofisticato dell'evaporazione dell'acqua e tecniche come l'utilizzo di acqua "contenuta nel materiale già disciolto" come catalizzatore di processo.

rizza un sistema stabile, ovvero è una condizione di pseudoequilibrio. Un sistema metastabile perdura in condizione di equilibrio fintanto che non viene fornito al sistema un quantitativo sufficiente di energia che lo porta a una nuova condizione, metastabile o stabile.

Recentemente, si sta sviluppando la tecnica Isostatic Cold Consolidation (figura 3.9b) dove il materiale è soggetto a pressione isostatica e quando viene rimossa, si sussegue un processo di gelificazione. Rimangono comunque alcune limitazioni sul processo, ma possono essere prodotti componenti con geometrie complesse.

Infine, l'uso dell'acqua come strumento per migliorare la lavorazione di ceramiche e vetri si sta diffondendo anche in ambiti non strettamente legati alla sinterizzazione, come nelle tecniche di giunzione innovative.

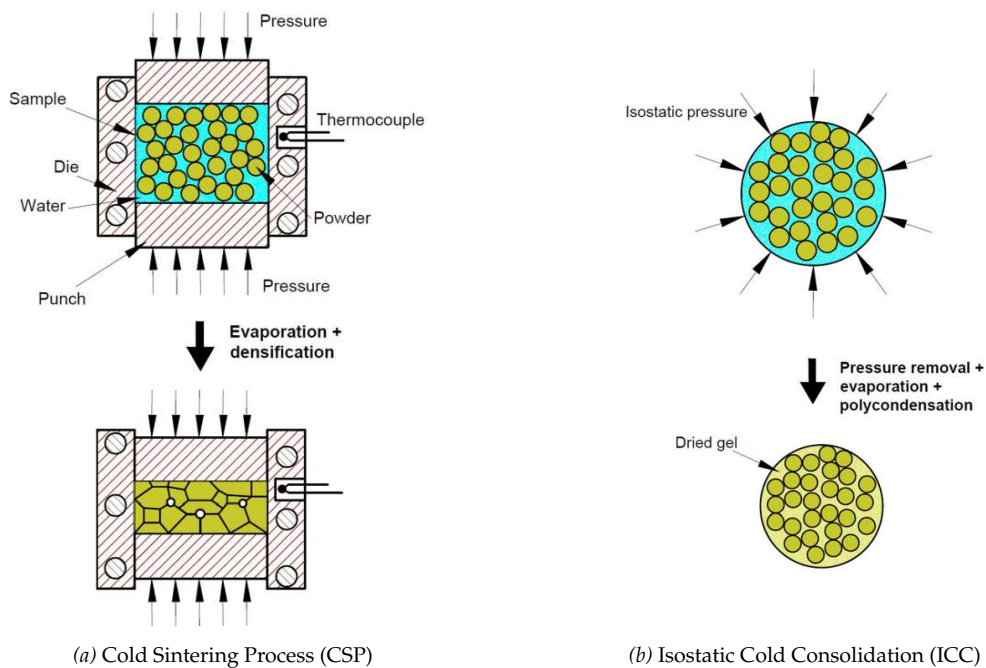


Figura 3.9: Schema di principio di CSP e ICC [12]

3.5 | Spark Plasma Sintering

La Spark Plasma Sintering (SPS) è una tecnica consolidata basata su un brevetto di Weintraub e Rush del 1912, che combinava elettricità e pressione esterna per promuovere la sinterizzazione. Nella SPS, si utilizza uno stampo e dei punzoni in grafite, che consentono di applicare una pressione uniassiale esterna durante la sinterizzazione, generalmente inferiore a 150MPa a causa della limitata resistenza della grafite. Il riscaldamento è fornito dall'effetto Joule poiché i punzoni conduttivi sono collegati a una fonte di alimentazione DC o DC pulsata con tensioni limitate a 10V e alcune kA (figura 3.10). Se il materiale è resistivo, la corrente è forzata a fluire attraverso lo stampo in grafite e il calore è poi scambiato con la polvere per conduzione, viceversa se il campione è più conduttivo della grafite, come nei metalli o nelle ceramiche conduttive, la corrente fluisce anche attraverso di esso generando, parzialmente, calore interno [12].

La SPS consente di raggiungere alte densità a temperature relativamente basse rispetto alla sinterizzazione convenzionale, migliorando l'efficienza energetica e riducendo i tempi di processo. È particolarmente utile per materiali con alta conduttività elettrica e termica, poiché il riscaldamento può essere localizzato e controllato con precisione.

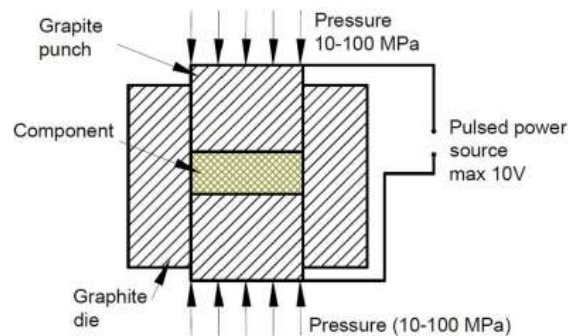


Figura 3.10: Schema di principio della tecnica Spark Plasma Sintering [12]

Negli ultimi anni, sul principio della SPS si sono sviluppate delle nuove tecniche.

- "Cool Sintering" e "Deformable punch"; Il principio è identico, vengono cambiati i materiali di punzone e stampo per aumentare la pressione applicabile, infatti si classificano sulla base di questo parametro.
 - Cool sintering è usata per materiali a basso snervamento e usa pressioni relativamente basse,
 - Deformable punch, la pressione è talmente alta che stampo e punzone iniziano a deformarsi.
- Tecnica ibrida fra Flash Sintering (sezione 3.6) e SPS (figura 3.11); il Flash si riferisce alla conduzione di corrente nel materiale susseguita da rapida discesa della resistività e quindi generazione di calore interno. In questa tecnica possono essere usate varie configurazioni sulla base della conducibilità del materiale da sinterizzare a temperatura di inizio processo, ovvero ambiente.
- Sacrificial material SPS; uno dei limiti della SPS è la pressione uniassiale che limita le geometrie a forme semplici. Il problema potrebbe essere aggirato usando un sistema di pressione non più rigido, ma multiplo permettendo al punzone di adattarsi alla sagoma dell'oggetto, tuttavia questo metodo sarebbe troppo costoso; quindi può essere impiegato del materiale aggiuntivo sacrificale rendendo la sagoma più regolare (figura 3.12).

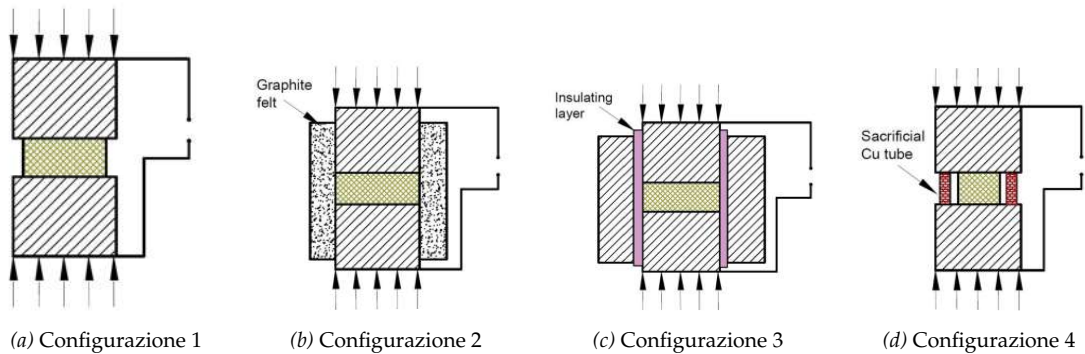


Figura 3.11: Configurazioni SPS combinato con Flsh Sintering [12]

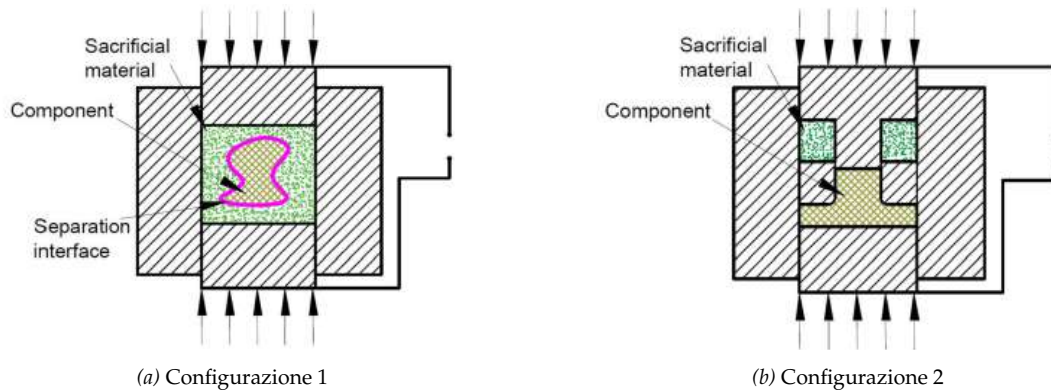


Figura 3.12: Configurazioni SPS con materiale di consumo [12]

3.6 | Flash Sintering

Si tratta di un processo molto efficiente a livello energetico e a livello di tempo ($< 60s$) che utilizza campi elettromagnetici per favorire la densificazione per riscaldamento ad effetto Joule interno nel campione.

I primi esperimenti sulla tecnica Flash Sintering (FS) iniziarono attorno al 2010, e venne definito come: "Un metodo di sinterizzazione che comprende l'esposizione simultanea del materiale a un campo elettrico e al calore tale che il materiale sia sinterizzato; dove il campo elettrico DC o AC è compreso tra 7,5 e 1000 V/cm, l'inizio della sinterizzazione è accompagnata da una dissipazione di potenza tra 10 e 1000 mW/mm³, l'inizio della sinterizzazione è accompagnato da un aumento non lineare della conducibilità del materiale, e dove il tempo tra l'inizio della sinterizzazione e il completamento della sinterizzazione è inferiore a un minuto" [25].

Questa definizione è valida solo per materiali con coefficiente di aumento di resistività con la temperatura α negativo, ovvero la conducibilità aumenta con la temperatura. Infatti, a seguito di una determinata combinazione di temperatura, fornita dall'esterno (forno/camera termica), e campo elettrico, si assiste a un'impennata della dissipazione di potenza interna al materiale (il

flash event) quindi ad un aumento di temperatura con HRs molto elevati (10^3 $10^4 C/min$), a una stabilizzazione di essa per via di perdita di calore per scambio radiativo e quindi a densificazione in pochi secondi senza lunghi tempi di mantenimento.

La visualizzazione grafica di quanto esposto è mostrata in figura 3.13 e 3.14.

Il processo può essere diviso in 3 momenti chiave:

- Stage 1: Riscaldamento della fornace fino a T_{ONset} , il pezzo è resistivo e l'effetto joule è trascurabile;
- Stage 2: *Flash event* con picco di potenza/effetto Joule incontrollato dato l'aumento della conducibilità del materiale;
- Stage 3: Stabilizzazione/equilibrio dei parametri elettrici e termici.

La differenza principale fra FS e SPS sta nel fatto che, nella SPS il calore che riscalda il pezzo è principalmente fornito dallo stampo che si riscalda e, solo se sussistono condizioni particolari, anche in piccola parte per passaggio di corrente nel campione da sinterizzare; mentre nel FS la maggior parte del calore che riscalda il pezzo deriva da effetto Joule interno al materiale e solo in piccola parte dal forno/camera termica in cui esso è immerso [12].

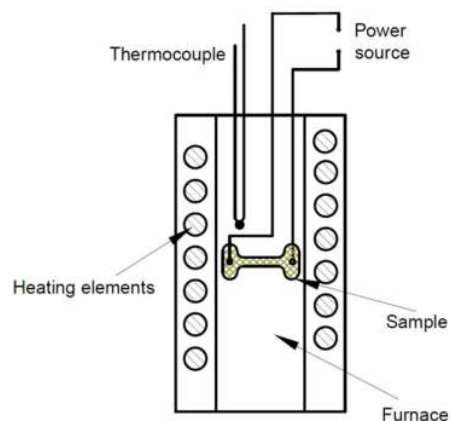


Figura 3.13: Schema di principio della tecnica Flash Sintering [12]

3.6.1 | Materiali Flash sinterizzabili

Uno dei parametri di maggior importanza nel processo di FS è la conducibilità elettrica e la variazione di essa con la temperatura, esempi in figura 3.15 dove si vede, ad esempio, che per l'allumina, quando ci si avvicina alla temperatura di fusione, σ aumenta velocemente.

Gli studi sul FS sono stati effettuati su un ampio range di materiali: conduttori metallici, conduttori ionici, semiconduttori e isolatori a temperatura ambiente; tuttavia la conducibilità e il suo andamento $\sigma(T)$ è influenzata da molti parametri di cui alcuni:

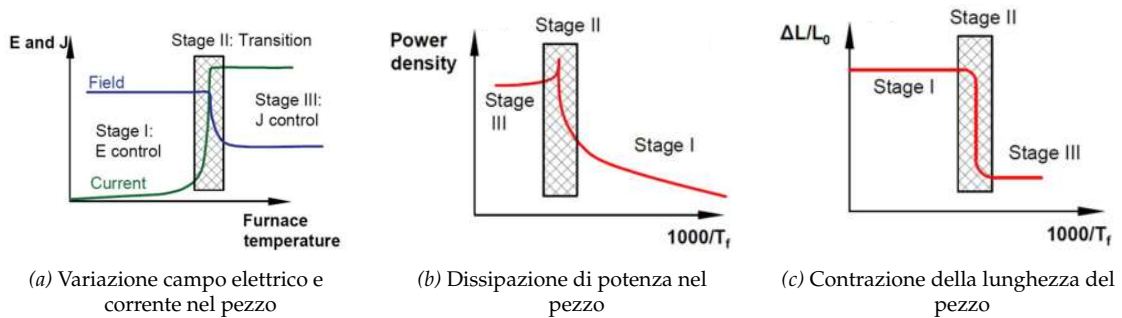


Figura 3.14: Andamenti di alcune grandezze durante il Flash Sintering [12]

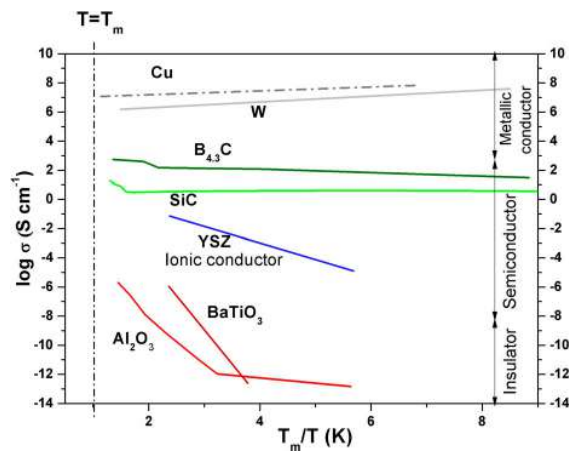


Figura 3.15: Dipendenza dalla temperatura della conducibilità di alcuni materiali [25]

- struttura atomica e natura dei legami;
- presenza di difetti;
- dimensione media dei grani;
- densità relativa;
- atmosfera;
- pressione;
- campi elettromagnetici;

ergo, sebbene si tratti di un parametro ben studiato e misurato sotto alcune condizioni di prova, non è ancora del tutto compreso il suo contributo nei processi di FS. In particolare, le curve $\sigma(T)$ sono ottenute per tensioni di prova di bassa entità, mentre il comportamento sotto tensioni di decine di kV e campi elettrici intensi non è noto.

La maggior parte dei materiali su cui si sono effettuate prove riguardano materiali con α negativo ($\sigma \uparrow$ se $T \uparrow$) come nella maggior parte dei ceramici conduttori ionici, anche se si sono

effettuati studi con materiali ad α positivo. La figura 3.16 mostra, aggiornata al 2016, quali e quanti sono stati gli studi di FS sui materiali.

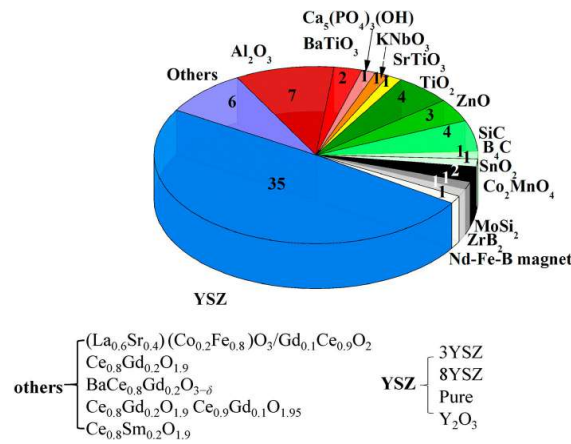


Figura 3.16: Diagramma di materiali FS con successo al 2016 raggruppati per tipo di conducibilità alla T_{ONset} , in blu conduttori ionici, in rosso ossidi isolanti, semiconduttori in verde, metalli in grigio [25]

3.6.2 | Ambiente di sinterizzazione

Al fine di ridurre la T_{ONset} , temperatura critica a cui bisogna pre-riscaldare il materiale per avere il fenomeno di FS, è possibile adattare i parametri che la influenzano. Fra questi spicca anche l'ambiente di sinterizzazione avendo una duplice funzione.

Per ridurre T_{ONset} è possibile aumentare la conducibilità elettronica del campione e questo, per gli ossidi, può essere fatto cambiando il gas in cui si fa avvenire il FS.

Praticamente sempre, non solo per il FS, ma anche per svariate tecniche di sinterizzazione rapida, viene utilizzato un ambiente ermetico riempito di argon Ar o una miscela argon-idrogeno $Ar-H_2$ [12]; infatti l'argon, essendo un gas nobile, è chimicamente inerte, il che lo rende ideale per creare un'atmosfera protettiva durante il processo di sinterizzazione. Questo ambiente inerte previene l'ossidazione e altre reazioni chimiche indesiderate siccome, in ambienti ad alta temperatura, i materiali sono particolarmente suscettibili alla reazione con ossigeno, azoto e altri gas presenti nell'aria. Evitando queste reazioni si riduce anche il rischio di contaminazione del materiale sotto processo che potrebbe compromettere le proprietà meccaniche e fisiche del materiale finale.

3.6.2.1 | Water assisted FS

Un esempio particolare di come l'ambiente di sinterizzazione può cambiare drasticamente le condizioni di FS è riportato in [23], dove grazie a un ambiente saturo in vapor acqueo (Water Assisted Flash Sintering, WAFS) è stato possibile sinterizzare a temperatura ambiente un pellet di polvere di ZnO .

Infatti, per alcuni materiali, la conducibilità può essere aumentata eccezionalmente grazie all'assorbimento di acqua.

3.6.3 | Parametri che influenzano il FS

Il processo di FS è particolarmente delicato e le variabili in gioco sono molte, qui se ne riportano alcune [25].

3.6.3.1 | Preparazione del green body

Le tecniche di preparazione delle polveri ceramiche e degli additivi sono le stesse degli altri processi e sono ben consolidate da anni di esperienza garantendo egual grandezza delle polveri e miscelazione uniforme. A seguito di ciò, le polveri preparate vengono pressate a freddo in forme geometriche comuni, come dischi cilindrici, barre, o la più usata per i processi di FS, la forma a osso di cane (Dog-Bone Shape) visibile in figura 3.13.

Questo passaggio è di fondamentale importanza siccome eterogeneità nelle polveri possono influenzare la conducibilità locale formando *hot spot* e densificazioni non ottimali.

Si nota come la dimensione media delle particelle abbia un effetto anche sulla T_{ONset} , infatti, T_{ONset} aumenta con l'aumentare della dimensione delle particelle probabilmente siccome aumentando la sezione esse diminuiscono la resistività.

Come accennato poco sopra, il FS dipende da molti effetti fisici combinati, ergo un cambiamento nella geometria potrebbe stravolgere i risultati, mostrando così una debolezza del FS, la sua scalabilità e riproducibilità.

3.6.3.2 | Riscaldamento a T_{ONset}

Il campione è riscaldato sopra a una temperatura critica, a seguito di ciò, viene applicato un campo elettrico sopra un valore critico E_{Crit} , tuttavia è importante notare che, come discusso nei paragrafi precedenti e successivi, T_{ONset} potrebbe non dipendere solo dal campo elettrico ma da altri parametri.

[25] fornisce una relazione empirica per correlare queste grandezze.

$$T_{ONset} = 2440E^{-\frac{1}{58}} [V/cm] \quad (3.3)$$

È importante che la temperatura sia omogenea nel pezzo prima di applicare il campo elettrico, altrimenti si formerebbero dei percorsi preferenziali per il passaggio di corrente, ovvero degli *hot spot* e densificazioni non omogenee.

3.6.3.3 | Scelta della configurazione

Sulla base del materiale da sinterizzare della geometria e di altre considerazioni, le tecniche di FS sono varie (figura 3.17).

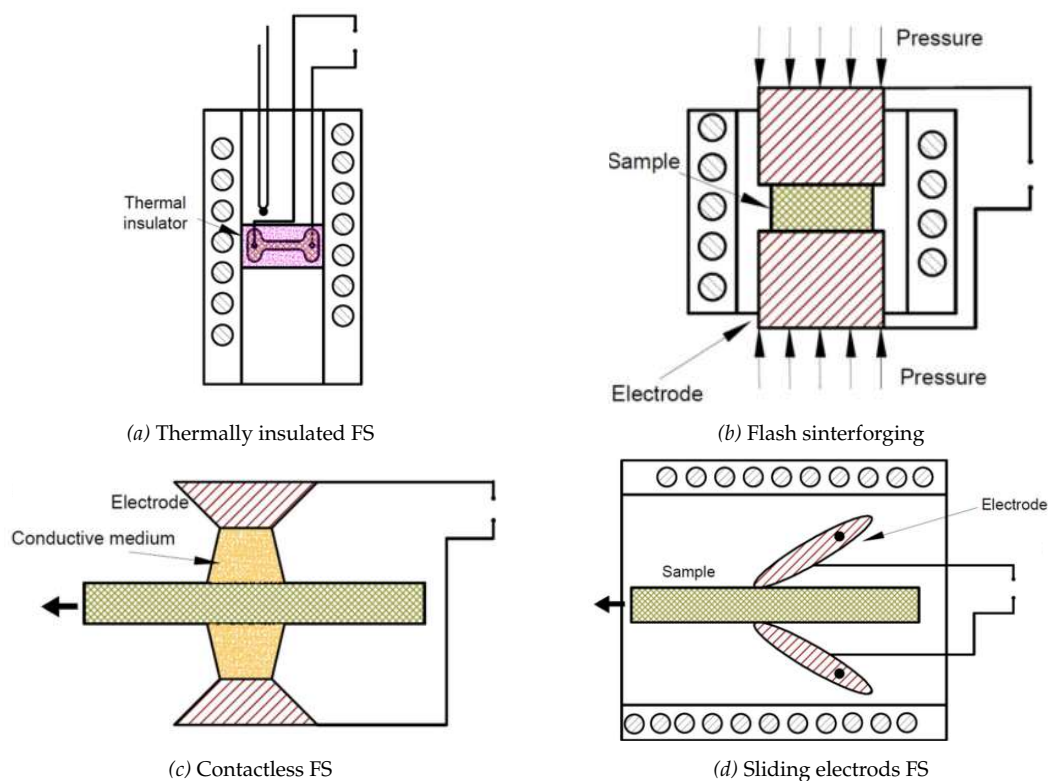


Figura 3.17: Possibili configurazioni per FS [12]

In figura 3.17a si mostra la tecnica *Thermally insulated FS*, tale tecnica permette una diminuzione della T_{ONset} e quindi un risparmio energetico nella fornace; inoltre, grazie alla diminuzione della perdita di calore per via convettiva e radiativa sulla superficie, si riducono i gradienti termici fra superficie e interno del materiale ottenendo densificazioni più uniformi su materiali di dimensioni maggiori.

In figura 3.17b si mostra la tecnica *Flash Sinterforging* in cui il FS è combinato all'azione di pressione di un carico esterno favorendo la densificazione e riducendo leggermente anche T_{ONset} .

In figura 3.17c è mostrata la tecnica *FS contactless* in cui viene aggiunto un secondo mezzo conduttivo a base di carbonio fra elettrodo e pezzo, questo è un elemento sacrificale che si brucia non appena raggiunge temperature abbastanza alte evitando contaminazioni dell'oggetto in sinterizzazione.

Infine, in figura 3.17d si mostra la tecnica *FS-sliding electrodes* in cui si ha un movimento relativo fra campione e elettrodi permettendo di sinterizzare in modo uniforme ampie aree e quindi materiali grandi.

3.6.3.4 | Elettrodi

Generalmente si utilizzano elettrodi di materiale pregiato come platino o argento, questo per ottenere un buon contatto elettrico minimizzando la resistenza.

Purtroppo gli elettrodi si potrebbero co-sinterizzare con il pezzo rendendo difficile il loro riutilizzo aumentando di molto i costi di processo.

Si nota come elettrodi in platino, oltre a essere resistenti all'ossidazione ad alte temperature, possano favorire la sinterizzazione per ceramici conduttori ionici agendo da catalizzatore favorendo il flusso di carica ionica.

3.6.3.5 | Sorgente di alimentazione

La maggior parte della ricerca sul FS utilizza alimentatori in DC probabilmente per il loro costo inferiore rispetto a quelli AC.

Nel caso di alimentazione DC, il carico (oggetto da sinterizzare), viene visto principalmente con comportamento resistivo, inoltre, si riscontrano anche delle variazioni a seconda della polarità del campo applicato.

Mentre nel caso AC sussistono fenomeni induttivi e capacitivi di difficile valutazione. Saranno necessari ulteriori studi nel campo AC per valutare questo comportamento, siccome, in alcuni casi si è rivelato favorevole alla riduzione del consumo di energia e tempistiche di processo.

3.6.4 | Limiti del FS

Il FS è una tecnica molto promettente garantendo processi efficienti energeticamente ed estremamente rapidi, tuttavia presenta dei limiti di applicabilità fra cui:

- generalmente è necessario un preriscaldamento e un tempo di permanenza a temperatura elevata prima del *flash event*;
- il metodo non è applicabile a tutti i materiali, ma essi devono avere certe peculiarità, inoltre, ogni materiale ha bisogno di accorgimenti *ad hoc* spesso difficili da trovare (come configurazione da usare, T ed E) per ottenere i risultati voluti;
- la formazione di *hot spot* che portano a eterogeneità nel materiale finito, questo è ancor più accentuato in manufatti di dimensioni maggiori rendendo il FS difficilmente scalabile.

Essendo una tecnologia di così recente sviluppo, c'è ancora ampio margine di studio e miglioramento.

3.7 | Ultrafast High Temperature Sintering

La tecnica dell'*Ultrafast High Temperature Sintering (UHS)* è un metodo di sinterizzazione il cui primo articolo risale al 1 maggio 2020 [9]. In tale articolo viene proposto come: *Un metodo di*

sinterizzazione rapida per confermare le previsioni delle proprietà di nuovi ceramici accelerando la scoperta di materiali innovativi per applicazioni estreme senza la necessità di attendere i tempi dei processi standard e mantenendo un controllo elevato sulla perdita di elementi volatili.

Infatti, come mostrato in sezione 3.3.2, il controllo della composizione del materiale è fondamentale per realizzare materiali per applicazioni ad elevata efficienza come le batterie a elettroliti solidi ceramici. Le tecniche innovative come la SPS e il FS sono state sviluppate per affrontare questi problemi. Tuttavia, ciascuna di queste tecniche presenta delle limitazioni: la SPS richiede l'uso di stampi che rendono difficile la sinterizzazione di strutture complesse in 3D; e la sinterizzazione flash è limitata dalle caratteristiche elettriche del materiale e dai costi elevati degli elettrodi di platino.

La tecnica qui proposta promette di andare in contro alle esigenze moderne dei materiali ceramici garantendo distribuzioni di temperatura uniformi, tassi di riscaldamento e raffreddamento fino a $10^4 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ con temperatura assolute fino a $3000 \text{ }^\circ\text{C}$.

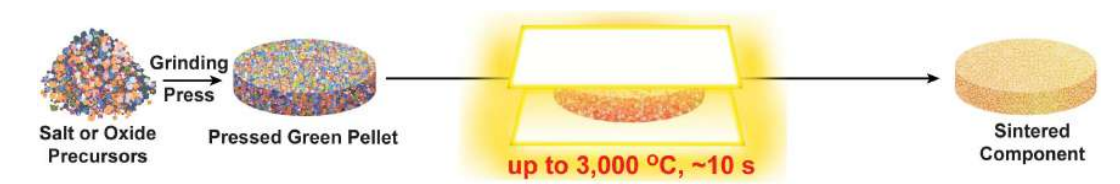
3.7.1 | Procedimento

Uno schema di processo è mostrato in figura 3.18; il *green body* è formato di polvere ceramica preparata *ad hoc* con tecniche di miscelazione frantumazione consolidate, quindi pressata a pellet; il quale viene inserito tra due strisce di materiale carbonioso/suscettori/feltri (grafite o grafene) le quali sono riscaldate per effetto Joule per passaggio diretto di corrente tipicamente DC e a singolo gradino³. Il pellet si scalda molto velocemente per radiazione e conduzione per uniformarsi all'alta temperatura dell'ambiente, il quale è riempito di gas inerte (argon, come mostrato in sezione 3.6.2) non solo per i motivi sopradescritti, ma anche per permettere ai feltri di raggiungere temperature elevatissime $3000 \text{ }^\circ\text{C}$ senza degradarsi, permettendo quindi di sinterizzare qualsiasi materiale senza la limitazione della temperatura. Il tempo di sinterizzazione così ridotto rispetto a quello classico, come mostrato in figura 3.19) dove si mostrano a confronto le rampe di salita e discesa della temperature oltre al tempo di permanenza per *UHS* e sinterizzazione tradizionale; permette anche una riduzione per evaporazione degli elementi volatili (sezione 3.3.2) e la riduzione dell'interdiffusione alle interfacce fra strutture multistrato limitando la contaminazione o reazioni involontarie (sezione 3.3.3), oltre al fatto che, utilizzando HRs così elevati si limita la crescita dei grani cristallini (sezione 3.3.1) garantendo microstruttura uniforme.

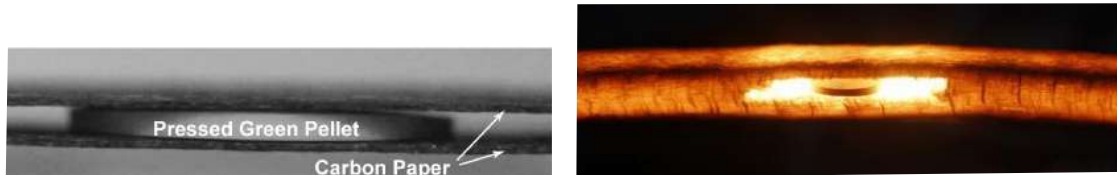
La tecnica risulta essere anche scalabile a più pellet (figura 3.20) siccome il processo è disaccoppiato dalle proprietà intrinseche del materiale e dalla sua geometria, al contrario del FS. Inoltre risulta anche compatibile con la sinterizzazione di oggetti stampati in 3D come verrà esposto in sezione 3.7.3.

Di seguito alcuni vantaggi ottenibili mediante *UHS* [9]:

³In letteratura non sono presenti articoli che mostrano diverse condizioni come corrente AC oppure DC a gradini multipli, anche se nulla vieta il loro utilizzo.

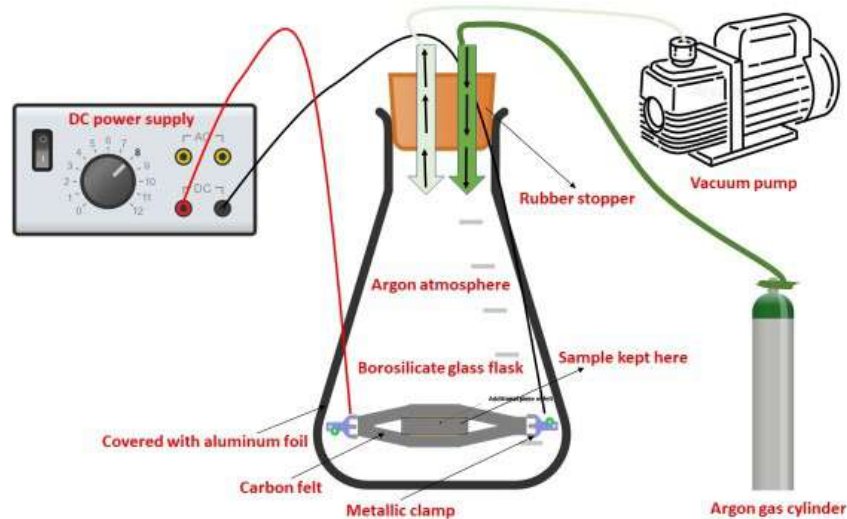


(a) Schema di principio del processo UHS [9]



(b) Fotografia di UHS a temperatura ambiente [9]

(c) Fotografia di UHS durante il funzionamento [18]



(d) Schema di principio della configurazione da usare per un esperimento [11]

Figura 3.18

- consente la possibilità di una sinterizzazione scalabile e continua (ad esempio a nastro/roll-to-roll) dei materiali ceramici, grazie al passaggio rapido del film precursore attraverso le strisce riscaldanti;
- il suscettore sottile e flessibile può avvolgere conformemente strutture di forme non convenzionali per una sinterizzazione rapida, ergo UHS è compatibile con sinterizzazione di componenti stampati in 3D;
- può essere facilmente estesa a una vasta gamma di materiali ad alta temperatura anche non ossidi, inclusi metalli, carburi, boruri, nitruri e silicidi;
- la natura ultrarapida e lontana dall'equilibrio del processo UHS può produrre materiali con concentrazioni non equilibrate di difetti puntiformi, dislocazioni e altre fasi metastabili

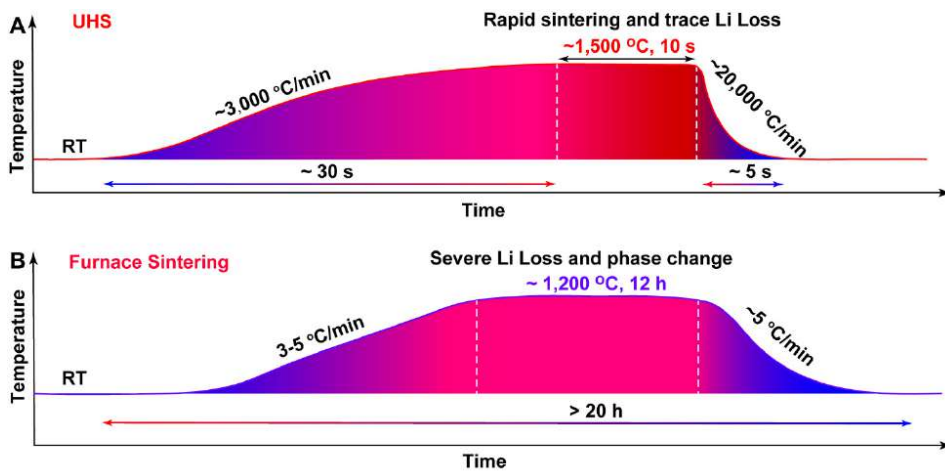
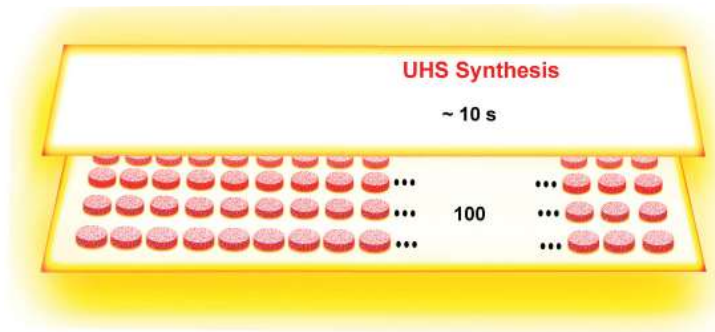
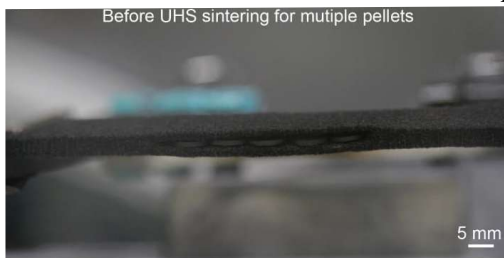


Figura 3.19: Comparazione dei profili di temperatura di UHS e sinterizzazione classica [9]



(a) Schema di una matrice 20x5 per sinterizzare 100 pellet in pochi secondi[9]



(b) Fotografia prima di UHS a 10 pellet [18]



(c) Fotografia durante UHS a 10 pellet [18]

Figura 3.20: UHS scalata a più pellet

che portano a proprietà desiderabili;

- consente un profilo di temperatura controllabile e regolabile, adeguando l'alimentazione elettrica, per gestire la sinterizzazione e l'evoluzione microstrutturale

È doveroso sottolineare però che UHS potrebbe non essere la tecnologia di sinterizzazione definitiva; infatti come mostrato in sezione 3.2.5, lo spazio per nuovi sviluppi nelle tecnologie è ancora molto ampio.

3.7.2 | Esempi di materiali sinterizzati con UHS

UHS si può applicare a una vasta gamma di materiali come mostrato in vari articoli presenti sul web anche se limitati in numero data la giovane età della tecnica, questo dato il fatto che il principio che sta alla base della sua applicabilità non dipende dalle proprietà intrinseche del materiale.

In [9] sono stati sinterizzati con grande successo vari materiali, principalmente applicati in SSE (solid state ceramics electrolytes) anche con chimica complessa come:

- $Li_{6,5}La_3Zr_{1,5}Ta_{0,5}O_{12}$ è comunemente noto come "LLZO" o "Garnet-type Lithium Lanthanum Zirconium Oxide"
- Al_2O_3 comunemente noto come "ossido di alluminio" o "allumina"
- $Y_2O_3 - ZrO_2$ ovvero zirconia stabilizzata con ittrio "YSZ"
- $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ comunemente noto come "LATP", che sta per "Lithium Aluminum Titanium Phosphate"
- $Li_{0,3}La_{0,567}TiO_3$ noto come "Litio Lantanio Titanato" o "LLTO" (Lithium Lanthanum Titanate)

Come accennato in sezione 3.3.2, in [18] si è mostrato come sinterizzare con successo vari *cermets* grazie alla riduzione della perdita di elementi volatili. I test hanno compreso:

- superlega 20%Ni - 80% Al_2O_3 ;
- superlega a base di Ni e ZrO_2 ;
- superlega a base di Ni e zirconia stabilizzata con ittrio YSZ

In [15] viene mostrato come sfruttare *UHS* per la sinterizzazione di ZrB_2 comunemente noto come "diboruro di zirconio", uno dei materiali più spinti mai ricercati dall'uomo, ma poco utilizzato data la sua intrinseca bassa sinterizzabilità. Questo materiale è un ceramico refrattario con eccezionali proprietà termiche ed elettriche, come alta conduttività termica ed elettrica, resistenza all'ossidazione e un elevato punto di fusione. È utilizzato in applicazioni che richiedono materiali ad alte prestazioni, ma densità, quindi masse, ridotte; come nei rivestimenti per ugelli di razzi e negli scudi termici.

Mentre in [20] si utilizza *UHS* per la realizzazione di ceramici a base di SiC mediante l'utilizzo di additivi, anch'essi con proprietà eccezionali.

Altri vari materiali come vetroceramici, vetrosilicati (*silica glass*), polimeri derivati, polymer-derived ceramic esaltano il grandissimo potenziale di questa tecnologia nella riduzione dei costi, della riduzione dell'utilizzo di energia elettrica e quindi di emissioni di CO_2 .

3.7.3 | Additive Manufacturing

Con il termine *Additive Manufacturing* si vuole esprimere la possibilità di formare pezzi a geometria complessa con una distribuzione di materiale non uniforme nella dimensione del pezzo, andando a soddisfare esigenze ancor più particolari. La difficoltà di produzione dei ceramici ha rallentato questa evoluzione rispetto a polimeri e metalli, ma l'interesse è particolarmente vivo.

Una tecnologia di produzione importante è quella della stampa 3D mediante *fused filament fabrication of ceramics-loaded filament* che richiede macchinari simili a quelli per la stampa di filamenti polimerici e quindi relativamente economici rispetto ad altre tecnologie. I *green body* stampati sono tenuti assieme mediante un legante/*binder* il quale deve essere rimosso prima della sinterizzazione vera e propria mediante deceraggio⁴.

I componenti così creati sono particolarmente fragili e quindi sono necessarie particolari accortezze nella sinterizzazione; al contrario della SPS, la tecnica *UHS* è applicabile con facilità a strutture ceramiche con geometrie complesse dato che il pezzo non è sollecitato con forze esterne.

3.7.3.1 | Esempio *SiOC*

A titolo di esempio, in [9] si è sinterizzato con restringimento e densità uniforme mantenendo la forma, il pezzo di materiale *SiOC* (Silicon Oxycarbide) mostrato in figura 3.21.

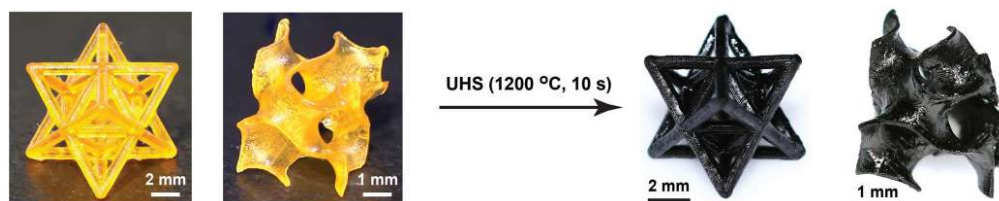


Figura 3.21: Esempi di pezzi con geometrie complessi sinterizzati con *UHS* [9]

3.7.3.2 | *Debinding* rapido

In [11] viene ricercata una tecnica per ridurre non solo il tempo di sinterizzazione usando *UHS*, ma anche il tempo di rimozione del legante, detto *debinding*, che generalmente richiede solventi e lunghe tempistiche a temperatura moderata.

Il pezzo a *gyroidal pattern* (figura 3.22), classicamente riconosciuto come ottenuto mediante *additive manufacturing*, realizzato in *YSZ* con legante organico viene sottoposto a *UHS* con 3 tipologie di deceraggio:

- così come stampato per capire se una sinterizzazione così rapida, come con *UHS*, permette un risparmio completo in termini di tempo di *debinding*;

⁴Rimozione del materiale legante primario dal componente stampato prima della sinterizzazione rendendola più efficiente.

- parzialmente decerato⁵:
 - 2 minuti in acetone a 40 °C;
 - 5 minuti in acetone a 40 °C;
 - 15 minuti in acetone a 40 °C;
 - 60 minuti in acetone a 40 °C;
- parzialmente decerato e parzialmente sinterizzato con fornace classica (1h in acetone a 40 °C e pre-sinterizzato a 950 °C).



Figura 3.22: Pezzo realizzato con AM da sinterizzare [11]

I risultati ottenuti risultano essere interessanti.

Il componente sinterizzato così come stampato (figura 3.23a), non ha mantenuto la forma a seguito del riscaldamento ultrarapido sebbene si siano utilizzate varie correnti in prova. La motivazione viene attribuita all'eccesso di legante organico che genera un eccesso di gas che decompongono il materiale non ancora sinterizzato.

Il componente decerato e pre-sinterizzato (figura 3.23b), risulta gravemente danneggiato dopo la sinterizzazione.

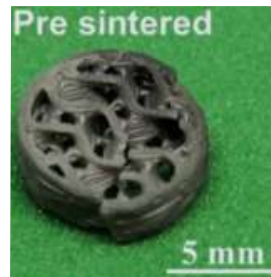
Il componente parzialmente decerato a diversi livelli, risulta mantenere la forma e essere senza danni visibili a occhio nudo (figura 3.23c) o anche a livello microscopico. Ottenuto questo importante risultato, si sono poi effettuate altre prove per diversi tempi di mantenimento e correnti/temperature, andando a ricercare la configurazione che permette una densificazione ottimale senza perdita di proprietà.

Il risultato così ottenuto permette di affermare che, almeno per questo materiale e geometria di componente, *UHS* permette un risparmio in termini di tempo, costo e emissioni di CO_{2eq} andando a effettuare un deceraggio più rapido rispetto a quello necessario alla sinterizzazione classica.

⁵Il deceraggio completo richiederebbe 4 ore in acetone a 40 °C come riportato nell'articolo stesso



(a) Fotografia dell'oggetto così come stampato sottoposto a UHS



(b) Fotografia dell'oggetto pre-sinterizzato sottoposto a UHS



(c) Fotografia dell'oggetto parzialmente decerato sottoposto a UHS

Figura 3.23: Risultati per UHS così come stampato e pre-sinterizzato[11]

3.7.3.3 | Sensore di flusso magnetico

Un esempio di risultato interessante è quello ottenuto in [9] dove si sono sfruttate le peculiarità di UHS sopradescritte (riduzione interdiffusione, elementi volatili e compatibilità con geometrie complesse) per sinterizzare un *sensore di flusso magnetico a forma di alveare* (figura 3.24).

Infatti si è combinata una sezione di *SiOC* drogato con *Co* per una risposta che induce stress meccanico da ingresso di flusso magnetico (figura 3.24c), con una sezione di *SiOC* drogato con *Al* per una risposta piezoelettrica ottenendo una variazione di resistenza ΔR (misurabile con multimetro o indirettamente misurando una tensione/corrente) a seguito di uno stress meccanico (figura 3.24d). Infine si è testato il pezzo così ottenuto con un magnete permanente in ambiente a 25 °C e a 200 °C variandone la distanza ottenendo variazioni di $|\vec{B}|$ da 0mT a 360mT (figura 3.24e).

Come si vede in figura 3.24e, il comportamento è di tipo parabolico

$$\Delta R = KB^2$$

dove *K* è la sensibilità del sensore.

Questo risultato non era mai stato ottenuto nella letteratura passata siccome le variazioni a seguito degli input non erano sufficientemente marcate da poter essere rilevate con precisione, invece, tramite la riduzione dell'interdiffusione fra i due materiali, essi risultano più performanti.

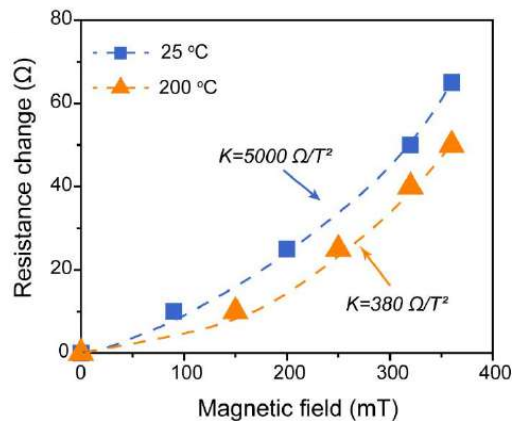
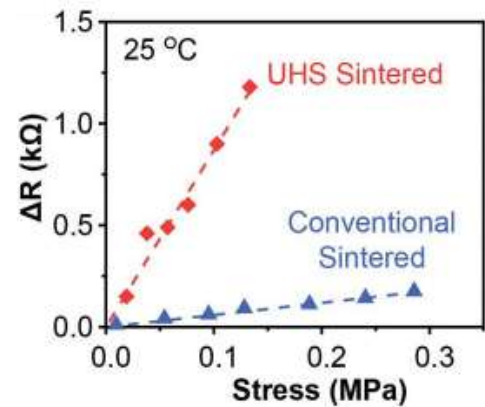
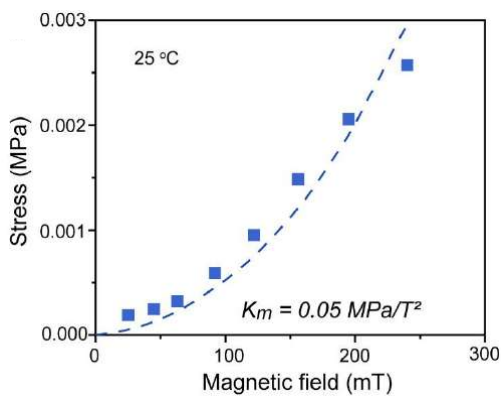
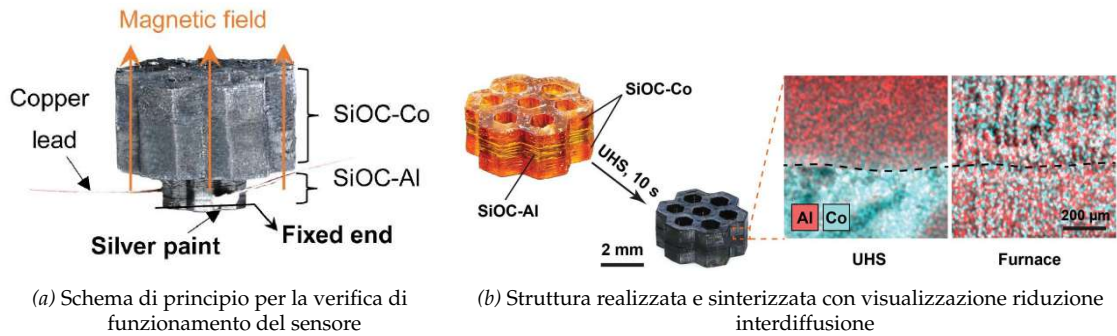


Figura 3.24: Sensore di flusso magnetico [9]

3.7.4 | Misurazione di temperatura durante UHS

Come visto nella sezione 3.2.1, la misura della temperatura e della sua evoluzione durante un processo di sinterizzazione è fondamentale; ecco che sono necessari alcune precisazioni sulla sua misura.

Attualmente i metodi più comuni di stima della temperatura durante un processo *UHS* sono

quelli esposti in figura 3.25, ovvero:

- pirolimetro;
- metodo agli elementi finiti FEM;
- termocoppie.

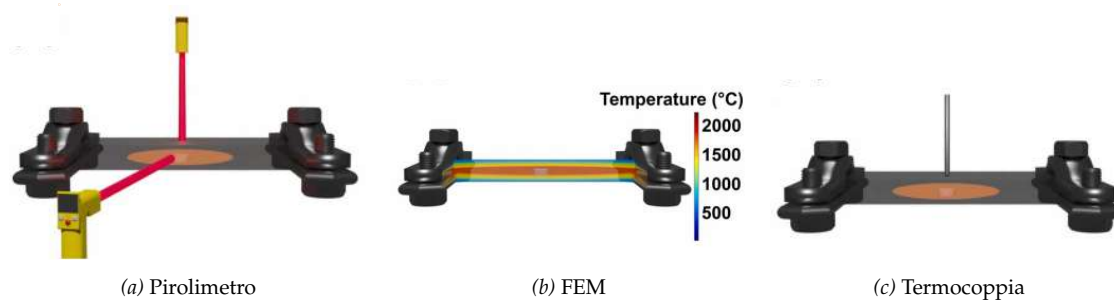


Figura 3.25: Schematizzazione dei metodi di misurazione di temperatura durante UHS[13]

Pirolimetro

Il pirolimetro è uno strumento utilizzato per misurare la temperatura di un oggetto a distanza, basandosi sulla radiazione termica emessa dall'oggetto stesso. I pirometri sono particolarmente utili per misurare temperature elevate o difficili da raggiungere con termometri a contatto [25].

Il suo principio di funzionamento si basa sulla radiazione emessa da un corpo nero, il quale emette radiazioni elettromagnetiche note e fissate in potenza e spettro in funzione della sua temperatura secondo la legge di Plank [4]; la quale afferma che l'energia assorbita o emessa da un corpo nero E si manifesta come onde elettromagnetiche quantizzate, cioè come pacchetti multipli di una quantità base (fotoni) di energia pari a $h\nu$ dove $h = 6,626 \cdot 10^{34} J/s$, ν è la frequenza del fotone, quindi se n è il numero dei fotoni:

$$E = n \cdot h \cdot \nu \quad (3.4)$$

Da questa considerazione è possibile ricavare lo spettro di emissione di un corpo nero il quale è funzione della sola temperatura e lunghezza d'onda elettromagnetica/frequenza (figura 3.26):

$$P(\lambda, T) = \frac{2\pi c^2}{\lambda^5} \frac{h}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1} \quad (3.5)$$

Ed è quindi possibile fare il passaggio inverso ottenendo la temperatura di un oggetto.

Un pirolimetro a doppio colore/a doppia lunghezza d'onda, quindi non influenzato dall'emissività del pezzo su cui è puntato, e con frequenza di aggiornamento abbastanza alta (100ms), risulta essere un buon metodo per la stima dell'evoluzione termica del pezzo durante UHS.

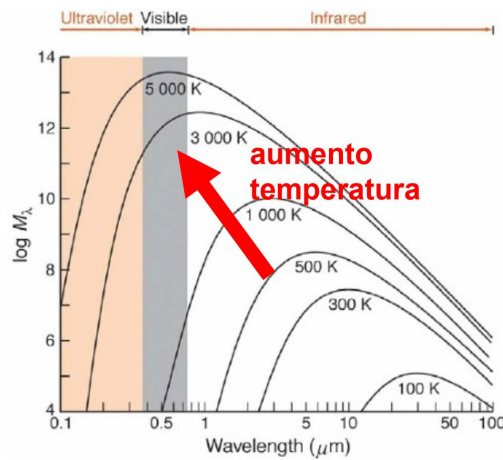


Figura 3.26: Emissione di un corpo nero in funzione della lunghezza d'onda [4]

Tuttavia presenta una limitazione; deve essere puntato su una parte scoperta del pezzo, come quella visibile in figura 3.18b dove il feltro è stato tagliato per poter inserire il disco. Sempre ammettendo che questa condizione sia presente, questa configurazione porta a una sottostima della temperatura del campione poiché la superficie rivolta verso l'esterno può irradiare direttamente calore verso l'ambiente, mentre le parti rimanenti sono "termicamente isolate" dal feltro; infatti, spesso volte il foro viene richiuso con un pezzetto di feltro per rendere la temperatura ancor più uniforme, riducendo le perdite di calore e i gradienti termici [13].

FEM

La modellazione FEM del processo *UHS* è oggetto del capitolo 4; questo metodo, a seguito della calibrazione con la realtà fisica del modello, ottenuta mediante confronto con la rilevazione del punto di fusione di piccoli pezzi di metalli ad alta purezza oppure mediante un pirometro, permette di stimare la temperatura in tutti i punti del feltro e campione in funzione dei soli parametri elettrici ottenendo l'evoluzione temporale di essa.

Le principali limitazioni sono definite dalle reali condizioni al contorno applicate, dalle proprietà reali dei materiali (entrambi superabili mediante calibrazione del modello) e dalle condizioni di contatto termico tra il feltro e il campione. Idealmente, il sistema si trova tra due condizioni limite:

- la prima si riferisce a uno scambio termico perfetto per conduzione tra il feltro e il campione ovvero non esistono interstizi di aria, quindi la temperatura è una funzione continua all'interfaccia feltro-ceramica;
- nella seconda, non vi è scambio termico per conduzione e il campione è riscaldato dal feltro tramite radiazione (la convezione è ancora possibile, sebbene abbia un effetto minore alle tipiche temperature dell'*UHS*).

È logico pensare che la condizione reale si troverà fra queste condizioni limite [11]. Questo approccio non fornisce una determinazione perfetta della temperatura del campione poiché il ciclo termico dei due modelli può differire sostanzialmente; tuttavia, permette di determinare almeno un intervallo di temperatura affidabile.

Termocoppie

Una termocoppia può essere inserita in una piccola intercapedine fra feltro e pezzo, generalmente è schermata per evitare effetti di campi elettromagnetici dovuti da riscaldamento per effetto Joule.

Sebbene a primo impatto questo risulti il più affidabile, in [13] vengono esposti varie motivazioni sul perché non lo sia.

Una prima problematica viene messa in luce da uno studio sulla struttura atomica di un pezzo di *biogenic-derived Cadeficient hydrocyapatite* (CDHA) sinterizzato con UHS. La misura XRD del pezzo finito ha mostrato la presenza di una fase α di *tricalcium phosphate* (α -TCP) la quale è noto presentarsi a 1300 °C, tuttavia durante tutto il processo, la massima temperatura rilevata dalla termocoppia è stata 1107 °C; è logico quindi dedurre che ci siano delle incongruenze. È doveroso marcare che l'errore non è ammissibile all'eventuale inerzia termica della termocoppia, questo perché il processo UHS comprendeva una fase di mantenimento a temperatura di sinterizzazione per alcuni secondi.

Un secondo metodo di verifica è stato eseguito per mezzo di un esperimento andando a fondere alcuni provini di rame puro di cui è noto perfettamente il punto di fusione, in un certo senso utilizzando il rame come una sorta di sonda di temperatura.

L'esperimento è stato ripetuto per varie geometrie di "sonda" (filiforme totalmente interna ai feltri, filiforme sporgente dai feltri, a forma di pepita/*nugget*) e varie correnti applicate al feltro per 20 secondi senza variare la geometria dei feltri ottenendo i risultati di figura 3.27. Come si può ben osservare la geometria della "sonda" metallica ha un notevole impatto sulla temperatura da essa percepita. Infatti, ad esempio, per avere lo stesso effetto tra una configurazione e l'altra è necessario aumentare la corrente di 3/4A che con il processo di UHS corrispondono a variazioni di centinaia di gradi.

La spiegazione di questo fenomeno viene attribuita alla differenza di conducibilità termica fra metallo e feltro in grafite; il filo di rame riesce a rimuovere e smaltire più facilmente il calore del centro del feltro rispetto a quanto riuscirebbe a fare il feltro di per se.

La configurazione che assomiglia maggiormente a quella di una termocoppia e quella del filo di rame sporgente dal feltro che è anche quella che rileva la minor temperatura riuscendo a smaltire parte del calore verso l'aria/argon circostante, ecco spiegato il perché le termocoppie non sono affidabili a meno di correzione/calibrazione della loro misura che potrebbe essere drasticamente sottostimata.

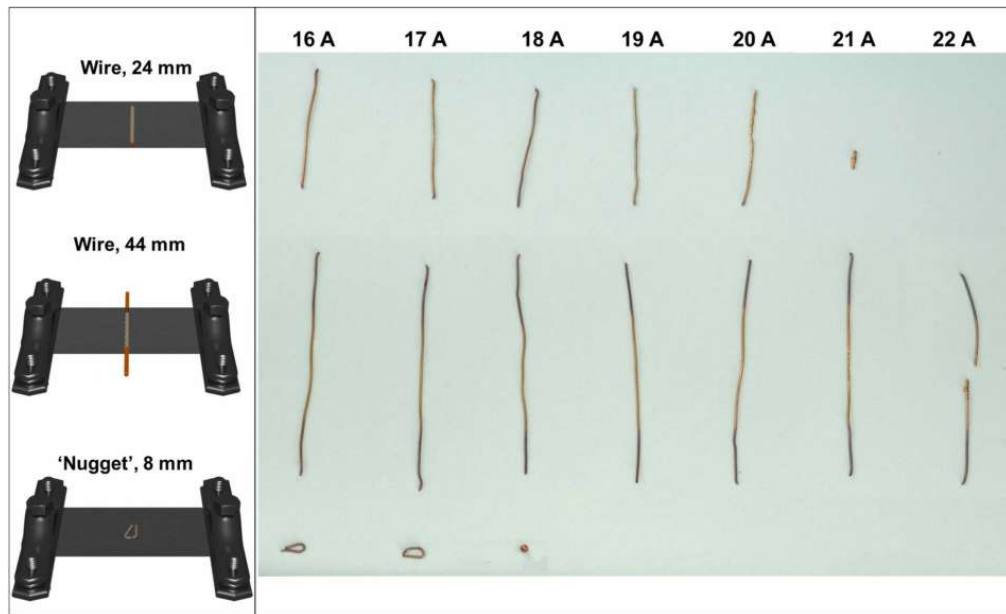


Figura 3.27: Fotografie delle "sonde" di rame a seguito di UHS per varie correnti [13]

3.7.5 | TI-UHS

Una delle limitazioni del processo UHS riguarda il fatto che la maggior parte del calore prodotto dai feltri viene irradiato verso l'ambiente circostante e non verso il pezzo da sinterizzare come auspicabile. Questa problematica limita l'efficienza energetica del processo

$$\eta = \frac{P_{\text{object}}}{P_{\text{electric}}} \quad (3.6)$$

dove P_{object} è la potenza termica trasmessa all'oggetto da sinterizzare e $P_{\text{electric}} = V_{\text{DC}} \cdot I_{\text{DC}}$ è la potenza elettrica fornita a tutto il sistema UHS.

Sebbene non ci sia paragone rispetto all'efficienza di una sinterizzazione classica, in [16] viene proposto un metodo per aumentare ancora l'efficienza.

Viene proposto una *Thermally-Insulated UHS* dove i suscettori di grafite sono isolati termicamente mediante pannelli in fibra di Al_2O_3 dall'ambiente esterno di Argon per limitare la perdita di calore scambio radiativo. Lo schema di principio è esposto in figura 3.28.

I risultati di questo esperimento sono esposti in figura 3.29.

Come si può ben notare, la temperatura risulta più uniforme in tutto il feltro determinando minori gradienti termici nel componente; ma soprattutto la totale energia spesa per raggiungere una determinata temperatura risulta inferiore, e questo fenomeno si accentua tanto maggiore è la temperatura di sinterizzazione richiesta infatti lo scambio termico radiativo è proporzionale alla differenza di temperature elevate alla quarta $Q_{\text{rad}} \propto (T_{\text{amb}}^4 - T_{\text{sup}}^4)$. È possibile notare per figura 3.29c in ascissa è presente l'energia utilizzata; siccome i parametri elettrici sono costanti nel tempo, l'energia è proporzionale al tempo $E = \int P dt = V \cdot I \cdot t$.

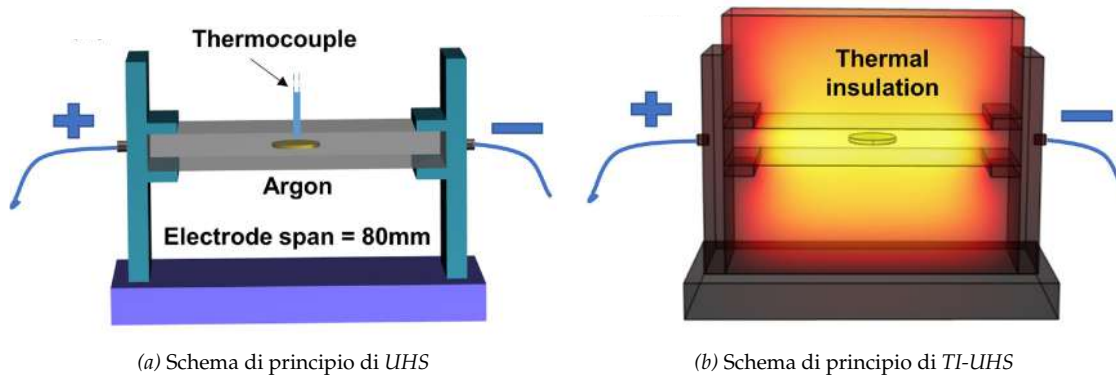
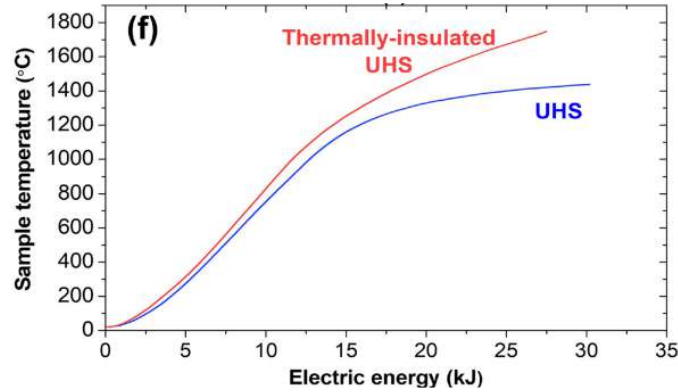
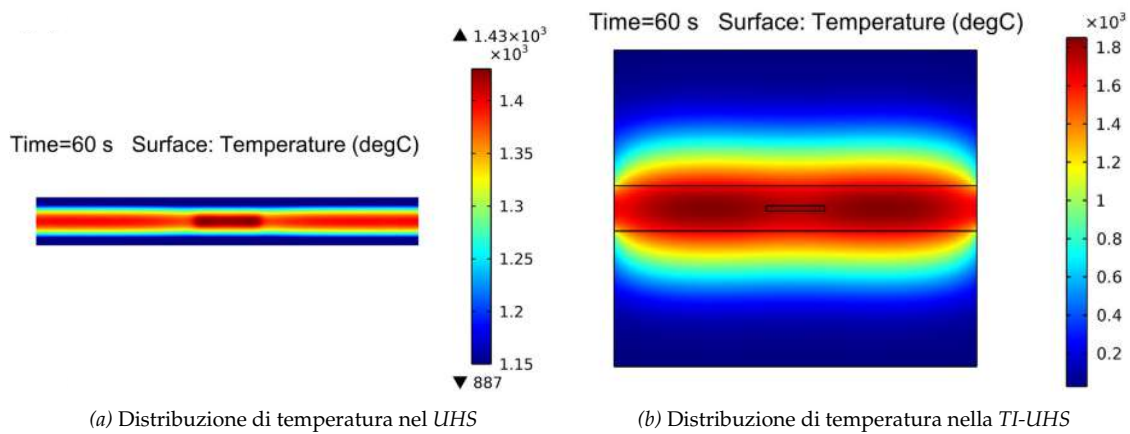


Figura 3.28: Schemi di principio [16]



(c) Temperatura del campione in confronto all'energia spesa

Figura 3.29: Risultati ottenuti [16]

3.7.6 | P-UHS

La configurazione mostrata in sezione 3.7.1 richiede, tipicamente, l'utilizzo di *green body* piatti e a spessore limitato (qualche *mm*) per avere un piccolo gradiente termico fra superficie e nucleo. La

motivazione di questo risiede nel fatto che man mano che lo spessore aumenta, i feltri si curvano agli angoli e si comprimono al centro (figura 3.30), modificando così la geometria del contatto pezzo-suscettore e la conducibilità del feltro. Inoltre, se il pezzo aumenta in dimensioni, il suo restringimento durante la sinterizzazione porterebbe a una variazione nel tempo delle quantità sopra accennate, andando a aumentare ancora le cause di incertezza.

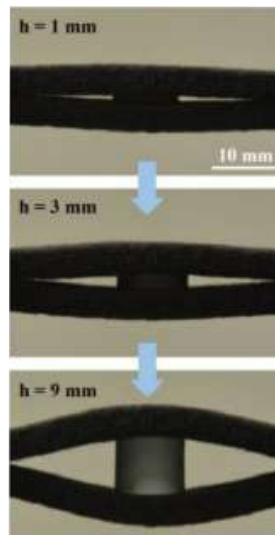


Figura 3.30: Fotografia della problematica dei pezzi di spessore considerevole [26]

In [26] viene ricercata una tecnica innovativa basata sul processo di *UHS*, ma che cerca di superare queste limitazioni promettendo di sinterizzare pezzi a geometria complessa e di dimensioni considerevoli. Viene chiamata *Powder medium-based UHS (P-UHS)* il cui schema di principio è esposto in figura 3.31; una cavità di Al_2O_3 isolante viene riempita da polvere di grafite conduttiva che funge da elemento riscaldante per effetto Joule, l'alimentazione della polvere avviene mediante due elettrodi connessi a un *DC power supply* controllato in corrente a incrementi a gradino; il tutto mentre l'oggetto da sinterizzare è immerso nel letto di polvere

Per la verifica di questa tecnica si è voluto sinterizzare un pezzo cilindrico di allumina di dimensioni $\Phi 9mm \times 9mm$ prima con *UHS* standard con feltri da $5mm$ e poi con *P-UHS* trovando che:

- il pezzo sinterizzato in modo "tradizionale" è risultato danneggiato probabilmente a causa del gradiente termico superficie-interno il quale ha portato a una densificazione e restringimento non uniforme formando tensioni interne al pezzo;
- il pezzo sinterizzato mediante *P-UHS* è risultato ben densificato e con microstruttura omogenea suggerendo una distribuzione di temperatura uniforme nel componente grazie al riscaldamento 3D proveniente da tutte le direzioni.

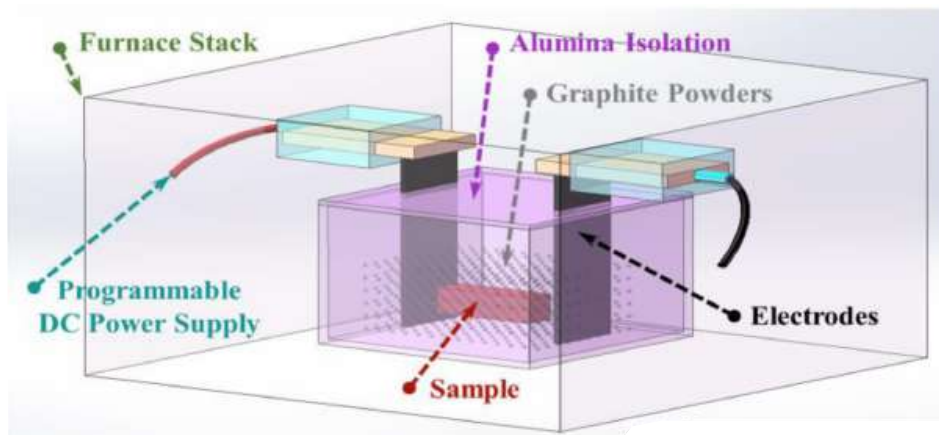


Figura 3.31: Schema di principio del P-UHS [26]

Una possibile problematica di questa tecnica così innovativa riguarda l'impatto che un ambiente ricco in carbonio durante la sinterizzazione ha sul componente; infatti, gli effetti di questo non sono stati valutati con ampio spettro e potrebbero portare a spiacevoli conseguenze su altre tipologie di materiali.

Implementazione e validazione di un modello per studio UHS

Il seguente capitolo si pone come obiettivo quello di riprodurre in ambiente COMSOL MULTIPHYSICS quanto presente in letteratura per il processo di *UHS* standard, questo al fine di ottenere un modello validato da poter utilizzare in modo generico, oppure come punto di partenza per studi preliminari per applicazioni future.

Si prenderanno come riferimento gli articoli [11] e [15], i quali forniscono tutti o quasi i dati necessari alla loro riproduzione.

4.1 | Ambiente Comsol

COMSOL MULTIPHYSICS® è un software avanzato di simulazione *multiphysics* e di modellazione numerica. È ampiamente riconosciuto per la sua capacità di risolvere problemi complessi e che coinvolgono fisiche di diverse discipline all'interno dello stesso modello in modo accoppiato, come meccanica dei solidi, fluidodinamica, trasferimento di calore, elettromagnetismo e chimica.

La modellazione basata su metodo agli elementi finiti (FEM) è utile, insieme alle prove sperimentali, per ottimizzare processi e dispositivi in modo più rapido e spesso più efficiente ed accurato rispetto ai metodi sperimentali o al solo test dei prototipi oltre alla possibilità di ottenere una comprensione più profonda del progetto o del processo data la possibilità di studiarlo in modo più conveniente rispetto alle prove in laboratorio [3].

COMSOL è stato sviluppato da COMSOL, Inc., fondata nel 1986 a Stoccolma, Svezia. Nel corso degli anni, il software ha visto una crescita significativa, con l'aggiunta di numerosi moduli che estendono le sue capacità a nuovi campi di applicazione, rendendolo uno strumento essenziale per ingegneri e ricercatori.

Il software include un'interfaccia utente grafica intuitiva che permette agli utenti di definire geometrie, fisiche, mesh, studi e visualizzare risultati attraverso strumenti di *post-processing* avanza-

ti. Oltre al modulo base, sono disponibili numerosi moduli aggiuntivi, come il modulo AC/DC per simulazioni elettromagnetiche, il modulo CFD per la dinamica dei fluidi computazionale, il modulo acustico per l'analisi delle onde sonore e molti altri.

COMSOL MULTIPHYSICS è utilizzato in una vasta gamma di settori industriali e accademici. Ad esempio, nell'industria automobilistica, è impiegato per ottimizzare la progettazione dei componenti del motore e dei sistemi di raffreddamento. Nell'ambito biomedico, viene utilizzato per simulare processi come la diffusione di farmaci e l'interazione dei tessuti con i dispositivi medici. Nel settore energetico, è utilizzato per progettare e analizzare celle a combustibile e pannelli fotovoltaici.

Il lavoro è organizzato seguendo i seguenti passaggi:

- Geometria: creazione o importazione della geometria 0D, 1D, 2D, 2D assialsimmetrico, 3D;
- Modellazione: imposizione della/e fisica/e utilizzate e del loro accoppiamento oltre che all'imposizione delle condizioni iniziali, al contorno e delle proprietà dei materiali;
- Meshing: suddivisione della geometria in elementi finiti;
- Studio: scelta della tipologia di studio (ad esempio, stazionario, transiente, analisi in frequenza);
- Visualizzazione dei risultati e *post-processing*: analisi dei risultati attraverso grafici, tabelle e altre forme di visualizzazione.

4.2 | Metodi di trasmissione del calore

Con il termine *calore*, si indica la quantità di energia termica scambiata fra due sistemi in un processo; è espressa in *Joule* [J] e indicata con Q .

Con in termine *trasmissione del calore* si indica il processo spontaneo e irreversibile di trasferimento di calore alla ricerca di uniformare la temperatura in un campo di temperatura non uniforme; il quale avviene sempre da una regione di spazio con temperatura maggiore verso una con temperatura minore.

La rappresentazione della temperatura in ogni punto dello spazio viene fatta mediante un "*campo di temperatura*" ovvero attraverso delle *superfici isoterme*, mappe 2D o 3D, che connettono tutti i punti a una determinata temperatura con le "*curve isoterme*" in modo da identificare i gradienti termici fra punti.

Si definisce come *flusso di calore* q^* [W], la quantità di calore trasmessa attraverso un'area per unità di tempo.

$$q^* = \frac{\partial Q}{\partial t} [W]$$

Si definisce come *densità di flusso di calore* o *flusso termico specifico* \vec{q} [W/m^2], la quantità di calore trasmessa per unità di tempo e di area.

$$\vec{q} = \frac{\partial q^*}{\partial A} \left[W/m^2 \right]$$

Tale che

$$\vec{q} \left[W/m^2 \right] \rightarrow q^* = \int_A \vec{q} \cdot \vec{n} dA \left[W \right] \rightarrow Q = \int_{\Delta t} q dt \left[J \right] \quad (4.1)$$

Il flusso termico specifico $\vec{q} = \frac{q^*}{A} \left[\frac{W}{m^2} \right]$ è definito positivo come il flusso uscente per unità di superficie.

$\vec{n} \cdot \vec{q}$ flusso termico uscente (direzione normale)

$-\vec{n} \cdot \vec{q}$ flusso termico entrante (direzione normale)

$$\begin{cases} -q > 0 & \text{flusso termico uscente} \\ -q < 0 & \text{flusso termico entrante} \end{cases}$$

$$\begin{cases} q < 0 & \text{flusso termico uscente} \\ q > 0 & \text{flusso termico entrante} \end{cases}$$

Le modalità di trasmissione del calore sono conduzione, convezione e irraggiamento/radiazione (figura 4.1).

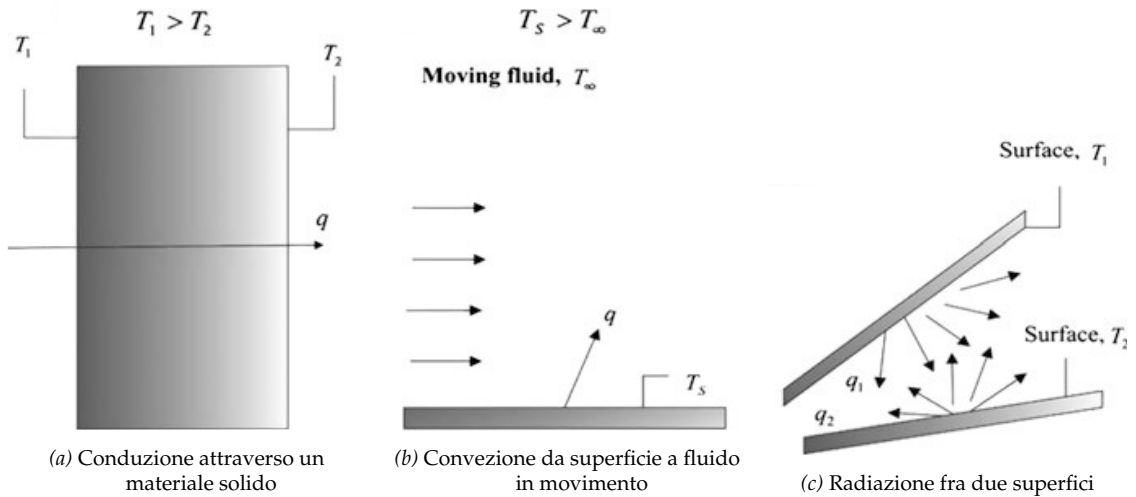


Figura 4.1: Modalità di trasmissione del calore [22]

La modellazione del processo *UHS* coinvolge tutti i metodi di trasmissione del calore al fine di modellare nella maniera più precisa possibile il processo.

Di seguito ne verranno esposte alcune peculiarità [22].

4.2.1 | Conduzione

La conduzione si manifesta all'interno di un singolo solido oppure fra due solidi posti in contatto termico fra loro. A livello microscopico può essere associata alla diffusione di energia dovuta all'interazione fra atomi vibranti.

La conduzione può essere stazionaria/*steady state*, quando la differenza di temperatura che provoca il flusso di calore è costante, oppure transitoria/dipendente dal tempo quando il campo di temperatura interno ai materiali cambia con una funzione del tempo.

La conduzione si basa sulla legge di Fourier la quale indica che il flusso di calore specifico è proporzionale al gradiente termico, con il segno $-$ per rispettare la convenzione di flusso positivo verso la diminuzione di temperatura

$$\vec{q} = -k\nabla T \quad (4.2)$$

dove $k [W/mK]$ è la *conducibilità termica* del materiale e indica la sua attitudine a trasmettere calore per conduzione, quantità di calore trasmessa per unità di area e di gradiente di temperatura. In via del tutto generale, k può essere dipendente dal tempo e dalla direzione (materiali non isotropi) definendo un tensore di conducibilità, ma per casi sufficientemente semplici, k è costante con tempo e direzione anche se spesso la dipendenza dalla temperatura non è trascurabile $k(T)$. Il flusso termico specifico complessivo per la conduzione sarà quindi

$$\begin{aligned} q_x(T) &= -k(T) \frac{\partial T}{\partial x} \\ q_y(T) &= -k(T) \frac{\partial T}{\partial y} \\ q_z(T) &= -k(T) \frac{\partial T}{\partial z} \end{aligned}$$

4.2.2 | Convezione

La convezione si manifesta ogni qual volta un fluido è in contatto con la superficie di un solido ed è presente una differenza di temperatura fra loro. Può essere suddivisa in due tipologie, ma con lo stessa base di funzionamento:

- naturale, in cui il movimento del fluido è dovuto ai gradienti di temperatura nel fluido che portano a differenze di densità e pressione quindi forze;
- forzata, dove il fluido è messo in moto da organi meccanici come ventilatori.

La legge base della convezione fornisce il flusso termico specifico come

$$\vec{q} \cdot \vec{n} = q = h(T_s - T_{amb}) \quad (4.3)$$

dove $T_s - T_{amb}$ è la differenza di temperatura fra superficie del solido e fluido fuori dallo strato termico dove avviene la convezione ovvero dove il fluido non è più influenzato dal fenomeno

(T_{inf}); mentre h [W/m^2K] è il *coefficiente di scambio termico convettivo*, un parametro complesso da determinare, spesso ottenuto per casi semplici da prove sperimentali, che è influenzato da molti parametri

- proprietà del fluido;
- condizioni del fluido (portata, velocità ...)
- temperature superficie, fluido dentro lo strato di convezione e fluido ambiente;
- geometria del problema;
- rugosità della superficie.

4.2.3 | Radiazione/Irraggiamento

La radiazione è il fenomeno di scambio di energia fra due corpi generici trainato dalla loro differenza di temperatura, si differenzia da conduzione e convezione siccome non c'è la necessità di un mezzo intermedio fra i corpi per lo scambio di calore. Infatti tutti i corpi emettono radiazioni elettromagnetiche sotto forma di fotoni a frequenza e fase generiche che si possono propagare anche nel vuoto.

Il flusso specifico irradiato da una superficie a temperatura $T[K]$ è

$$\vec{q} \cdot \vec{n} = q = \varepsilon \sigma T^4 \quad (4.4)$$

dove ε [/] è l'emissività della superficie e $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8}$ [W/m^2K^4] è la costante di Stefan-Boltzman.

Quindi quello scambiato fra due corpi (due superfici, superficie ambiente circostante)

$$q = \varepsilon \sigma (T_1^4 - T_2^4) \quad (4.5)$$

Come si vede il termine di quarto grado comporta due principali implicazioni:

- la radiazione è un fenomeno molto importante non solo quando le differenze di temperatura sono grandi, ma anche quando le temperature assolute sono elevate siccome piccole differenze di temperatura portano a grandi flussi termici, ecco che nel processo UHS questo fenomeno è molto sfruttato;
- la radiazione non è lineare con la temperatura, quindi rende tutto il problema non lineare; nel caso di modellazione FEM, rende le matrici dense e non più sparse aumentando di molto il costo computazionale e quindi il tempo di risoluzione.

4.2.3.1 | Emissività

Quando un fotone irradiato da un corpo esterno arriva su una superficie, esso può essere assorbito, riflesso o trasmesso (figura 4.2) tale che, utilizzando considerazioni di carattere energetico,

$$\alpha = \frac{E_a}{E_i} \quad \text{coefficiente di assorbimento}$$

$$\rho = \frac{E_r}{E_i} \quad \text{coefficiente di riflessione}$$

$$\tau = \frac{E_t}{E_i} \quad \text{coefficiente di trasmissione}$$

$$\alpha + \rho + \tau = 1$$

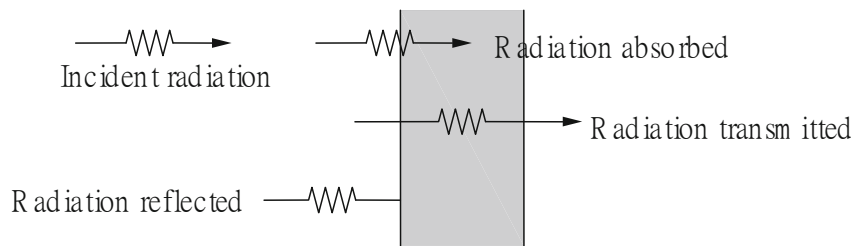


Figura 4.2: Assorbimento, riflessione o trasmissione di un fotone incidente [22]

Viene definito come *corpo nero* un oggetto avente $\alpha \rightarrow 1$ ovvero che assorbe tutte le radiazioni elettromagnetiche che lo colpiscono e le riemetterà secondo eq 4.5 con emissività $\varepsilon = 1$

La maggior parte degli oggetti ha un'emissività minore di 1 (*corpo grigio*) e quindi non hanno le proprietà dei corpi neri. Tale valore dipende dalle proprietà del materiale e della superficie considerata.

4.2.3.2 | Surface to surface radiation

La radiazione fra due superfici è funzione delle proprietà di esse, ma anche di come e quanto essere sono reciprocamente visibili ovvero dal loro *view factor*, il quale indica qual è la possibilità di scambio di calore per emissione e ricezione/assorbimento fra le due superfici.

L'espressione generale, considerando le superfici perfettamente diffondenti e senza comportamento speculare [7], per la *surface-to-surface radiation* è

$$q_{12} = \sigma \varepsilon_{12} F_{12} (T_1^4 - T_2^4) \quad (4.6)$$

Dove ε_{12} è il coefficiente mutuo di radiazione fra le superfici e dipende dalle emissività delle due superfici e dalla configurazione geometrica; ad esempio:

- piani paralleli con interposti n schermi piani (figura 4.3a)

$$\varepsilon_{12} = \left(\frac{1}{\varepsilon_1} + \sum_{i=1}^n \left(\frac{2}{\varepsilon_{is}} - 1 \right) + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1 \right)^{-1}$$

togliendo gli schermi e rimanendo solo con 2 piani paralleli; la quale, con le dovute approssimazioni semplificative, ricorda la configurazione di *UHS* classica,

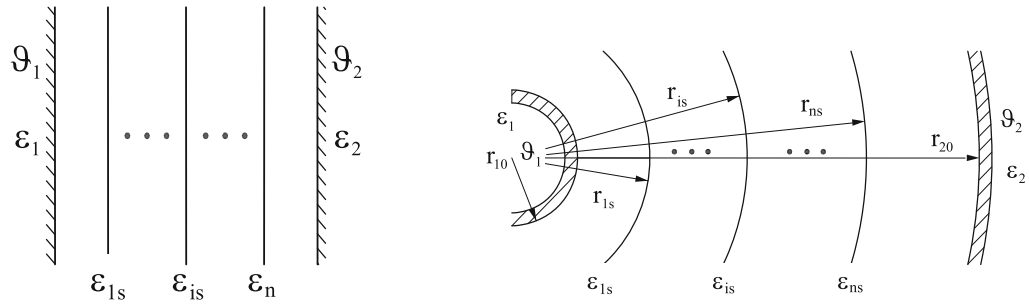
$$\varepsilon_{12} = \left(\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1 \right)^{-1}$$

- sistema coassiale con n schermi cilindrici fra le 2 superfici principali (figura 4.3b)

$$\varepsilon_{12} = \left[\frac{1}{\varepsilon_1} + \sum_{i=1}^n \frac{r_{10}}{r_{is}} \left(\frac{2}{\varepsilon_{is}} - 1 \right) + \frac{r_{10}}{r_{20}} \left(\frac{1}{\varepsilon_2} - 1 \right) \right]^{-1}$$

togliendo gli schermi e rimanendo con solo 2 superfici cilindriche coassiali; la quale, con le dovute approssimazioni, ricorda la nuova configurazione di *UHS* per induzione proposta nel capitolo 5.

$$\varepsilon_{12} = \left[\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{r_{10}}{r_{20}} \left(\frac{1}{\varepsilon_2} - 1 \right) \right]^{-1}$$



(a) Sistema di 2 piani paralleli e n schermi

(b) Sistema di 2 cilindri coassiali con n schermi

Figura 4.3: Riferimento calcolo coefficiente mutua radiazione [22]

Mentre F_{12} è il *view factor* definito come la frazione di energia emessa dalla superficie A_1 che raggiunge la superficie A_2 e dipende dalla sola configurazione geometrica del problema.

$$F_{12} = \frac{\text{radiazione che lascia } A_1 \text{ e che raggiunge } A_2}{\text{totale radiazione emessa da } A_1}$$

Per reciprocità $A_1 F_{12} = A_2 F_{21}$.

Il calcolo del *view factor* si basa su considerazioni geometriche. Si prendano come riferimento le generiche superfici infinitesime dA_1 e dA_2 di figura 4.4, il fattore di vista infinitesimo risulta essere

$$dF_{12} = \frac{\cos\beta_1 \cos\beta_2}{\pi r_{12}^2} \quad (4.7)$$

dove β angolo fra la normale e la congiungente.

Quindi integrando a superfici finite si ottiene

$$F_{12} = \frac{1}{A_1} \int_{A_1} \left(\int_{A_2} \frac{\cos\beta_1 \cos\beta_2}{\pi r_{12}^2} dA_2 \right) dA_1 \quad (4.8)$$

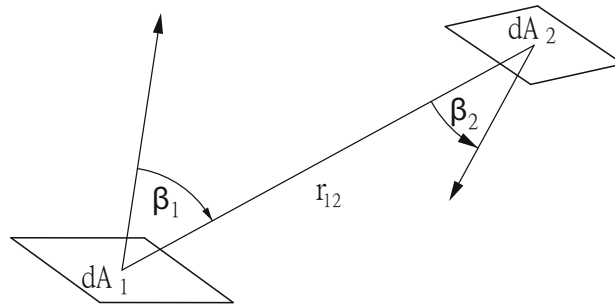


Figura 4.4: Riferimento per il calcolo del fattore di vista [22]

Il calcolo risulta un problema geometrico di non semplice risoluzione se non per geometrie semplici.

4.3 | Note di introduzione

Come accennato, lo studio prende in riferimento per geometrie e proprietà dei materiali gli articoli [11] e [15].

Inoltre, come visto nella sezione 3.7.4, uno dei problemi della modellazione FEM è la scelta della condizione di contatto termico ed elettrico fra feltro e disco da sinterizzare. Il sistema si trova tra due condizioni limite:

- la prima si riferisce a uno scambio termico perfetto per conduzione tra il feltro e il campione ovvero non esistono interstizi di aria;
- la seconda, non vi è scambio termico per conduzione e il campione è riscaldato dal feltro tramite radiazione (la convezione è ancora possibile, sebbene abbia un effetto minore alle tipiche temperature dell'*UHS* dove la radiazione ha più rilevanza).

Essendo la condizione di funzionamento reale compresa fra queste due condizioni, il proseguo del capitolo si dividerà in due parti nella quale vengono studiate le condizioni limite; chiamate rispettivamente:

- CONTATTO PERFETTO;
- MINIMO CONTATTO;

La fisica della meccanica del restringimento del pezzo durante il processo verrà trascurata, essendo particolarmente difficile da modellare, rendendo il problema ancora più non lineare rispetto alle sole variazioni delle proprietà dei materiali con la temperatura e quindi aumentando il tempo di simulazione, ma soprattutto non portando a particolari cambiamenti nella soluzione avvicinandosi alla realtà.

A seguito di alcuni test preliminari tramite geometrie di progetto 2D in cui si sono comprese le fisiche e le condizioni al contorno da utilizzare, si è preferito passare direttamente a uno studio 3D, avvicinandosi così alla realtà fisica del processo.

4.4 | Modello 3D contatto perfetto

4.4.1 | Geometria

La geometria dell'oggetto è riassunta nella tabella 4.1 in cui vengono riportate le dimensioni dei vari pezzi; si rende noto che il file COMSOL è parametrizzato, quindi, cambiando dei semplici valori, non ci sono limiti alla geometria imponibile.

I vari pezzi che compongono un dispositivo per *UHS*, necessari alla prova sono:

- 4 elettrodi in acciaio; si utilizza l'acciaio e non materiali più performanti siccome non sono necessari e si minimizzano i costi; utilizzare materiali più spinti permetterebbe solo una riduzione delle perdite esterne, ma questo è trascurabile e si preferisce garantire integrità strutturale e resistenza a alte temperature;
- 1 feltro/suscettore in grafene, tuttavia verrà modellizzato come 2 feltri per simulare il taglio orizzontale per l'inserimento del disco da sinterizzare visibile in figura 3.18;
- 1 oggetto da sinterizzare, in questo modello verrà utilizzato un *green body* a disco cilindrico di ZrB_2 [15].

Si rende nota che la dimensione del feltro è scelta sulla base di dimensioni commerciali, nulla vieta l'utilizzo di feltri di sezione ridotta o diversa; ovviamente tutti i parametri elettrici dovranno essere riadattati alla nuova configurazione.

Tabella 4.1: Dimensioni singoli elementi geometria

Oggetto	Valore	Descrizione
Elettrodo	$x = 25mm$	Lunghezza elettrodo in acciaio
	$y = 20mm$	Larghezza elettrodo in acciaio
	$z = 3mm$	Altezza elettrodo in acciaio
Feltro	$x = 75mm$	Lunghezza graphene felt
	$y = 15mm$	Larghezza graphene felt
	$z = 3mm$	Altezza graphene felt
Disco	$d = 6mm$	Diametro disco ZrB_2
	$z = 2mm$	Altezza/spessore disco ZrB_2

Andando a costruire la geometria in COMSOL si ottiene il dispositivo mostrato in figura 4.5.

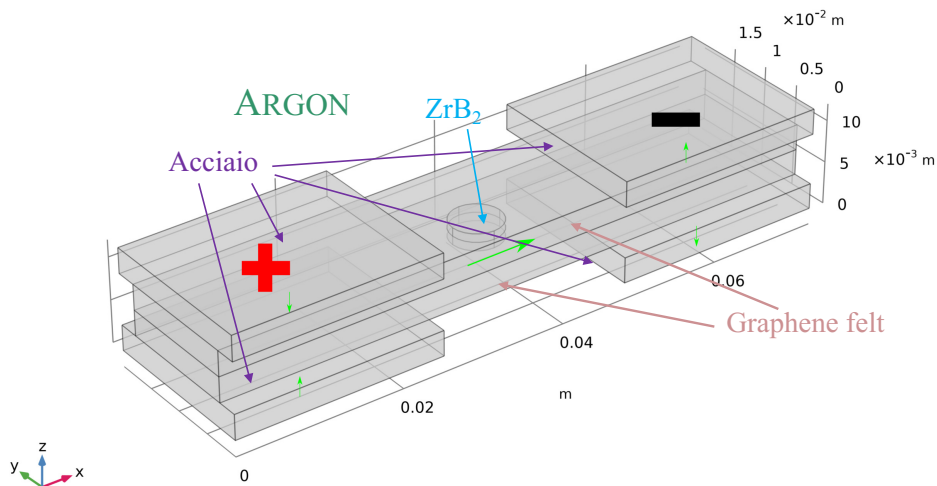


Figura 4.5: Geometria 3D contatto perfetto

4.4.1.1 | Simmetrie

Così come esposto, il dispositivo presenta svariate simmetrie che devono essere sfruttate per ridurre il costo computazionale in ottica delle non linearità che verranno implementate per simulare il comportamento dei materiali e della fisica di radiazione.

Il dispositivo presenta simmetrie lungo 3 piani:

- lungo il piano xz a $y = y_{electrod}/2$ di figura 4.6a
- lungo il piano xy a $z = z_{electrod} + z_{felt}$ di figura 4.6b
- lungo il piano yz a $x = x_{felt}/2$ di figura 4.6c

Grazie a queste simmetrie, lo studio può essere fatto solo su $\frac{1}{8}$ di geometria, ovvero quanto mostrato nelle figura 4.7. Naturalmente queste simmetrie si ripercuotono anche sulle condizioni al contorno da imporre, ma di questo verrà discusso in seguito.

4.4.2 | Materiali utilizzati

Le proprietà dei materiali utilizzati sono prese dagli articoli di riferimento i quali hanno eseguito dei test di calibrazione e misurazione per ottenere valori più precisi delle proprietà termoelettriche.

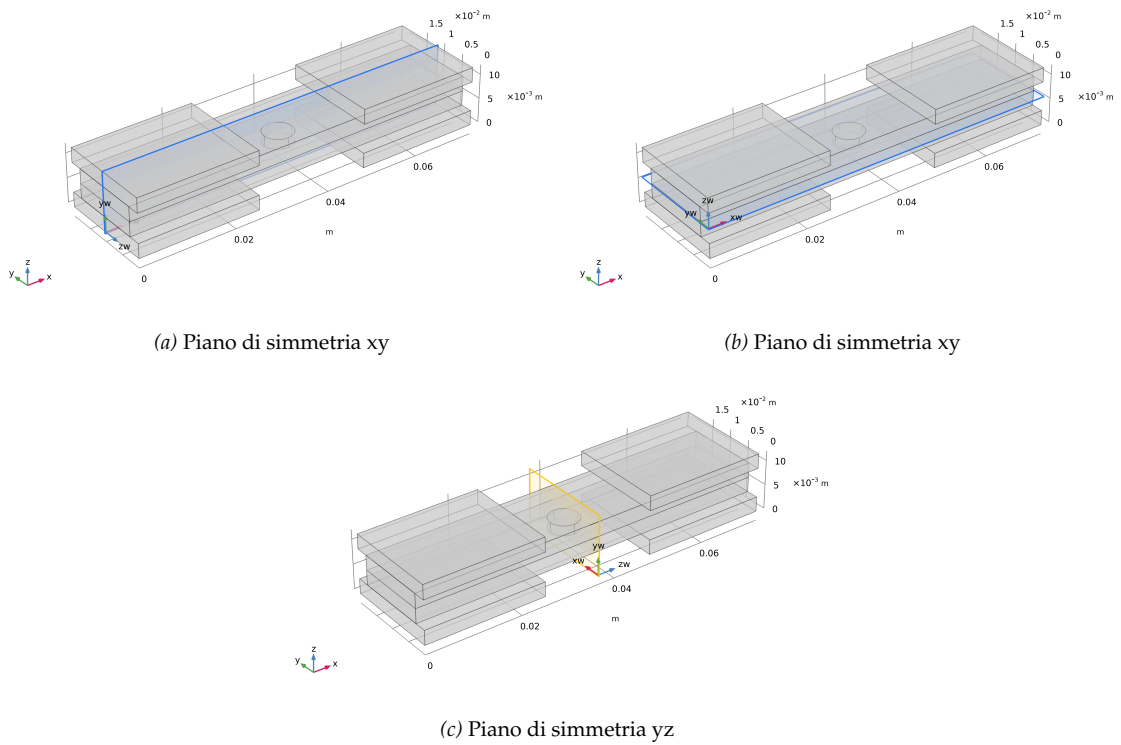


Figura 4.6: Piani di simmetria

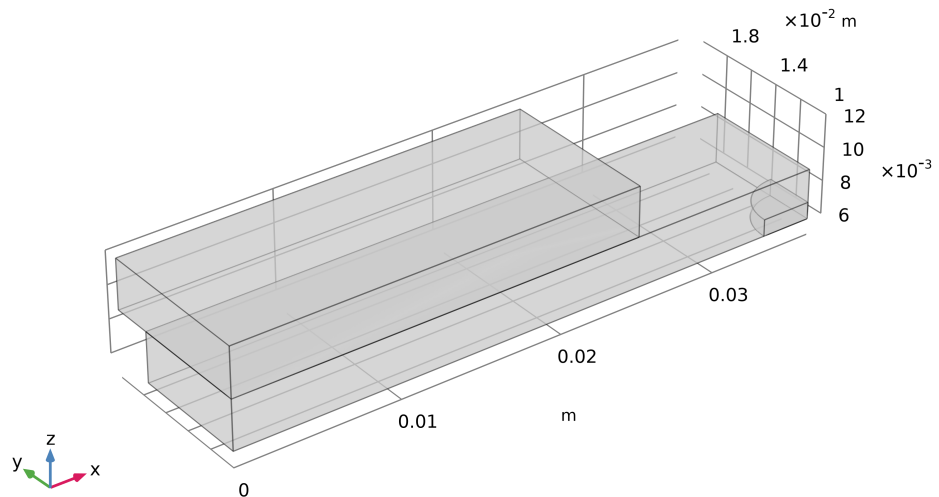


Figura 4.7: Geometria 3D contatto perfetto considerando i tagli lungo i piani di simmetria

Per tener conto della realtà fisica del problema, la maggior parte delle proprietà presentano delle non linearità con la temperatura, questo verrà tenuto in considerazione in COMSOL mediante delle *look up table*. È possibile notare che le variazioni coprono un range di temperatura, al di fuori di esso vengono ipotizzate costanti.

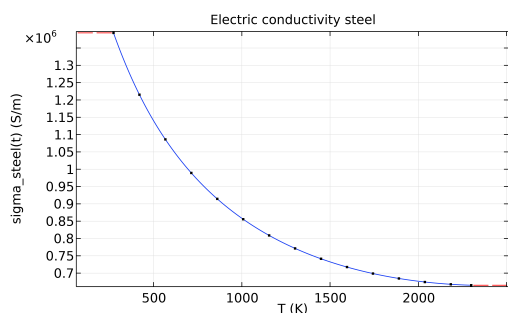
4.4.2.1 | Acciaio

Come accennato all’inizio, si predilige l’utilizzo di acciaio come elettrodo per questioni economiche e pratiche.

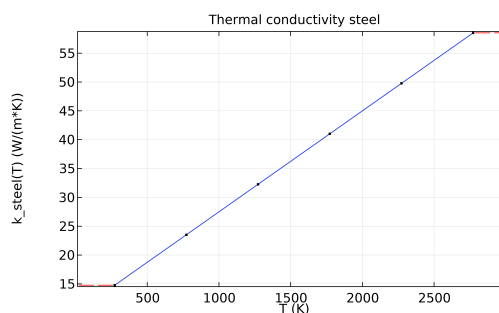
Le proprietà utilizzate sono esposte in tabella 4.2.

Tabella 4.2: Caratteristiche imposte all’acciaio

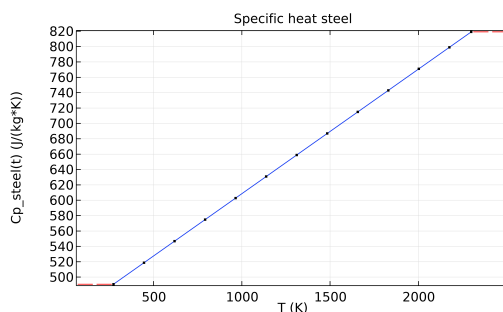
Proprietà	Valore	Note
Densità	$\rho = 7500 [kg/m^3]$	
Permittività relativa	$\epsilon_r = 1$	
Conducibilità elettrica	$\sigma_{steel}(T) [S/m]$	Figura 4.8a
Conducibilità termica	$k_{steel}(T) [W/mK]$	Figura 4.8b
Calore specifico	$Cp_{steel}(T) [J/kgK]$	Figura 4.8c



(a) Conducibilità elettrica



(b) Conducibilità termica



(c) Calore specifico

Figura 4.8: Variazione con la temperatura delle proprietà dell’acciaio

Superfici esterne

Tutte le superfici esterne dell'acciaio (figure 4.12a, 4.12b) scambiano calore per irraggiamento/radiazione verso l'ambiente. Attenzione che non si devono considerare le superfici interne esposte dalle simmetrie, si deve considerare anche la piccola superficie esterna derivante dalla differenza di larghezza fra acciaio e feltro.

In COMSOL è necessario definire un materiale superficiale avente emissività

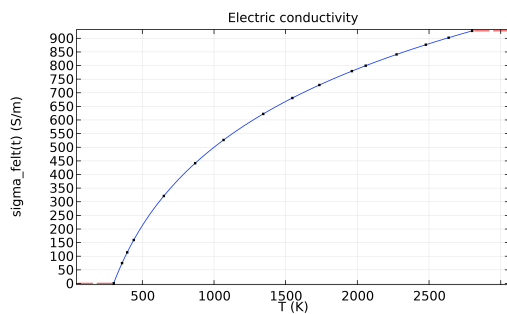
$$\varepsilon_{rad\ steel} = 0.6$$

4.4.2.2 | Feltro in grafene

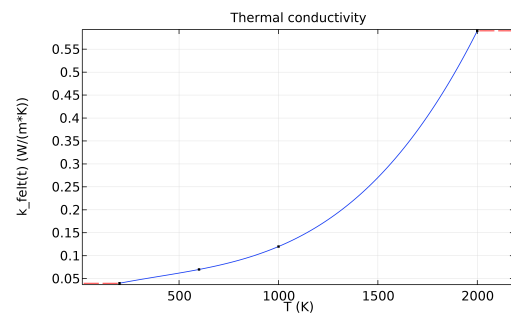
Il feltro in grafene prodotto da *Sigratherm*[®] [6] modello *GFA* ha proprietà descritte in tabella 4.3.

Tabella 4.3: Caratteristiche imposte al feltro

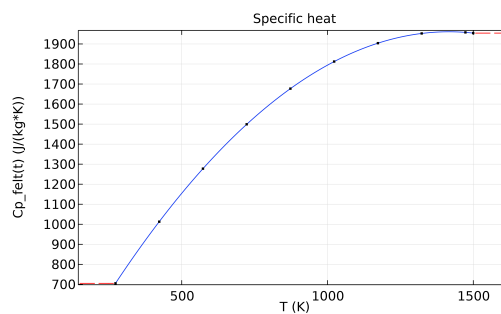
Proprietà	Valore	Note
Densità	$\rho = 120[\text{kg}/\text{m}^3]$	
Permittività relativa	$\varepsilon_r = 4$	
Conducibilità elettrica	$\sigma_{felt}(T)[\text{S}/\text{m}]$	Figura 4.9a
Conducibilità termica	$k_{felt}(T)[\text{W}/\text{mK}]$	Figura 4.9b
Calore specifico	$Cp_{felt}(T)[\text{J}/\text{kgK}]$	Figura 4.9c



(a) Conducibilità elettrica



(b) Conducibilità termica



(c) Calore specifico

Figura 4.9: Variazione con la temperatura delle proprietà del feltro in grafene

Superfici esterne

Tutte le superfici esterne del suscettore (figura 4.12c) scambiano calore per irraggiamento/radiazione verso l'ambiente. Attenzione che non si devono considerare le superfici interne esposte dalle simmetrie.

In COMSOL è necessario definire un materiale superficiale avente emissività

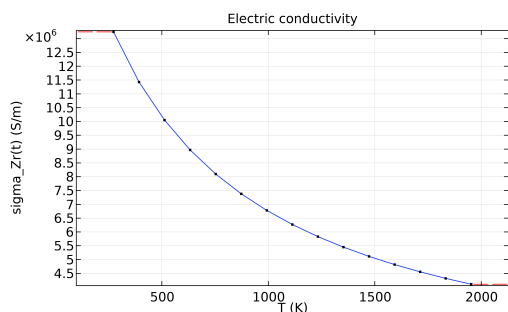
$$\epsilon_{rad\ felt} = 0.9$$

4.4.2.3 | Diboruro di zirconio

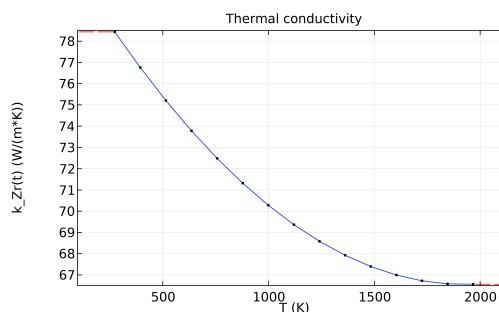
Il *green body* è formato da un disco di polvere pressata di ZrB_2 di cui si è parlato nella sezione 3.7.2; esso ha proprietà descritte in tabella 4.4.

Tabella 4.4: Caratteristiche imposte al ZrB_2

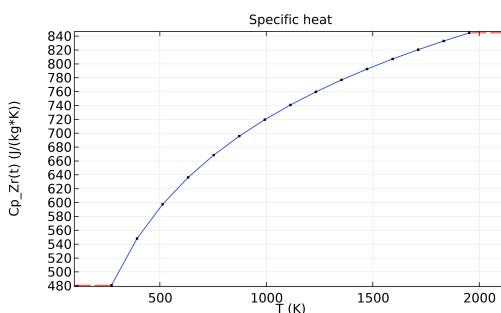
Proprietà	Valore	Note
Densità	$\rho = 6100 [kg/m^3]$	Imposta costante
Permittività relativa	$\epsilon_r = 4$	
Conducibilità elettrica	$\sigma_{ZrB_2}(T) [S/m]$	Figura 4.10a
Conducibilità termica	$k_{ZrB_2}(T) [W/mK]$	Figura 4.10b
Calore specifico	$Cp_{ZrB_2}(T) [J/kgK]$	Figura 4.10c



(a) Conducibilità elettrica



(b) Conducibilità termica



(c) Calore specifico

Figura 4.10: Variazione con la temperatura delle proprietà del diboruro di zirconio

Superfici esterne

Nel caso di contatto perfetto, non esistono interstizi di aria, quindi non esistono superfici esterne del *green body*.

4.4.3 | Fisiche utilizzate, condizioni al contorno, condizioni iniziali

L'accoppiamento multifisico fondamentale per il processo di *UHS* è quello di *electromagnetic heating* ovvero riscaldamento per effetto Joule.

Alla base di questo accoppiamento ci sono le fisiche:

- *Electric Current*;
- *Heat Transfer in Solids*.

Il problema viene studiato come completamente accoppiato e le equazioni fisiche vengono risolte completamente a ogni soluzione; questo al fine di poter implementare le dipendenze dei materiali dalla temperatura, la quale aumenta a seconda delle perdite per effetto Joule derivanti dalla fisica *electric current*, le quali sono influenzate dai parametri elettrici dipendenti dalla temperatura.

Ammettendo delle semplificazioni sulle dipendenze, il problema potrebbe essere studiato in maniera disaccoppiata risolvendo prima il problema elettrico, trovando la dissipazione di potenza interna ai materiali, quindi trovando le variazioni di temperatura. Questo approccio limiterebbe il tempo di computazione, ma si devono ammettere delle approssimazioni più spinte.

Di seguito viene esposto come vengono configurate.

4.4.3.1 | Electric Current

La fisica viene applicata all'intera geometria risolvendo:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \vec{J} &= Q_{j,v} \\ \vec{J} &= \sigma \vec{E} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J}_e \\ \vec{E} &= -\nabla V\end{aligned}\tag{4.9}$$

Condizioni iniziali

Tutti i domini (1/8 di elettrodo, feltro e disco di ZrB_2) vengono posti a potenziale nullo come condizione iniziale.

$$V = 0$$

Corrente imposta

Per le ragioni espresse nella sezione 3.7, si ipotizza l'utilizzo di un *power supply* DC controllato in corrente; quindi la prova viene fatta imponendo al tempo 0 un gradino di corrente a ampiezza fissata.

Di seguito i passaggi effettuati.

Ipotizzando di voler imporre una certa corrente I ai feltri per il riscaldamento; la corrente viene passata attraverso gli elettrodi, quindi, all'uscita dell'alimentatore, si divide fra i due elettrodi, ad esempio quelli di sinistra di figura 4.5, superiore e inferiore; ognuno riceve $I/2$. Dato che grazie alle simmetrie si modella solo un pezzo di solo un elettrodo, in COMSOL si impone la condizione al contorno di *Normal Current Density* J_n sulla superficie di connessione all'esterno dell'elettrodo (figura 4.11a). Si ha:

$$S_{steel} = x_{electrod} \cdot y_{electrod} \quad (4.10)$$

Quindi

$$J_n = \frac{I/2}{S_{steel}} \quad (4.11)$$

Il file COMSOL è parametrizzato, quindi è possibile cambiare i valori imposti dall'apposita sezione del diagramma ad albero.

Gestione delle simmetrie

Le superfici a vista derivanti dai tagli lungo i piani di simmetria devono essere trattate con particolare attenzione affinché i risultati non cambino rispetto al caso senza simmetrie.

Se si considera la figura 4.5 gli elettrodi di sinistra, superiore e inferiore, sono l'ingresso della corrente/il polo positivo, gli elettrodi di destra, superiore e inferiore, sono il polo negativo; quindi la corrente scorre da sinistra a destra attraverso i feltri.

Quando eseguo il taglio lungo il piano yz , le superfici esposte di feltro e oggetto da sinterizzare (figura 4.11b) risultano essere un piano isopotenziale. Si impone quindi un valore di potenziale fissato a tali superfici con la condizione al contorno *Electric Potenzial*. Il valore imposto potrebbe essere qualsiasi essendo il potenziale definito a meno di una costante; quindi, per semplicità, si impone una *Ground for Symmetry* a

$$V = 0$$

Si nota che, nei risultati, il potenziale al polo positivo risulterà la metà di quello reale, questo poiché, nella realtà, il piano isopotenziale a $V = 0$ è sull'elettrodo di destra e non a metà geometria.

$$V = \int_{\gamma} \vec{E} \cdot \vec{t} dl = 2 \int_{\gamma'} \vec{E} \cdot \vec{t}' dl$$

Per quanto riguarda invece le superfici esposte dai tagli lungo i piani di simmetria xy e xz (figura 4.11c), esse risultano essere superfici dove la corrente normale è nulla siccome, per quanto detto sopra, la corrente ha come percorso preferenziale da sinistra a destra e non da da dietro ad avanti (piano xz) o da sopra a sotto (piano xy).

Si impone quindi una condizione al contorno di *Electric Insulation for Symmetry*

$$\vec{n} \cdot \vec{J} = 0$$

Superfici esterne

Il resto delle superfici sono quelle realmente rivolte verso l'esterno e quindi sono isolate dal punto di vista elettrico (*Electric Insulation*), ovvero si impone

$$\vec{n} \cdot \vec{J} = 0$$

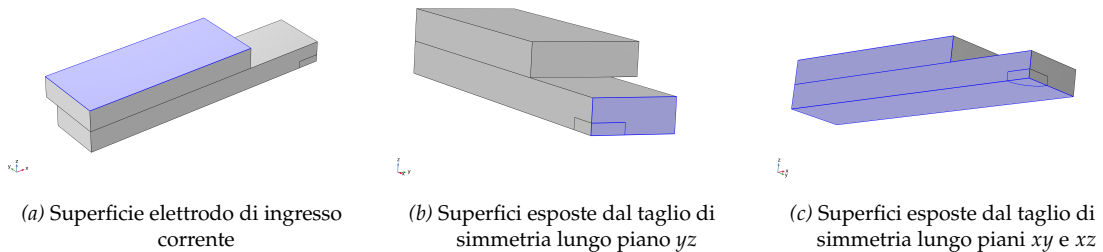


Figura 4.11

4.4.3.2 | Heat Transfer in Solids

La fisica viene applicata all'intera geometria risolvendo:

$$\begin{aligned} \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \vec{u} \cdot \nabla T + \nabla \cdot \vec{q} &= Q + Q_{ted} \\ \vec{q} &= -k \nabla T \end{aligned} \quad (4.12)$$

Condizioni iniziali

Tutti i domini (1/8 di elettrodo, feltro e disco di ZrB_2) vengono posti a una temperatura costante pari a quella ambiente come condizione iniziale.

$$T = T_{ext} = T_{amb}$$

Convezione

Nella realtà, il dispositivo sarebbe immerso in una camera di Argon, tuttavia questa può essere non modellizzata senza perdere di qualità nella simulazione.

Tutte le superfici esterne, ovvero quelle evidenziate da figura 4.12, scambiano calore per convezione verso l'esterno a T_{amb} . Quindi è possibile imporre una condizione al contorno di *Convective Heat Flux* che segue la legge

$$\begin{aligned} -\bar{n} \cdot \bar{q} &= q_0 \\ q_0 &= h_{ext}(T_{ext} - T_{sup}) \end{aligned} \quad (4.13)$$

Ovvero si impone il flusso uscente dalla superficie selezionata, il quale è realmente uscente se $T_{sup} > T_{ext}$.

Radiazione

Le superfici esterne di elettrodo (figura 4.12a e figura 4.12b) e feltro (figura 4.12c) rivolte verso l'ambiente circostante, scambiano calore per radiazione in base alla loro temperatura e emissività secondo l'equazione della condizione al contorno *Surface to Ambient Radiation*

$$-\bar{n} \cdot \bar{q} = \varepsilon_{rad} \sigma (T_{amb}^4 - T_{sup}^4) \quad (4.14)$$

Ovvero si impone il flusso uscente secondo la legge dell'irraggiamento.

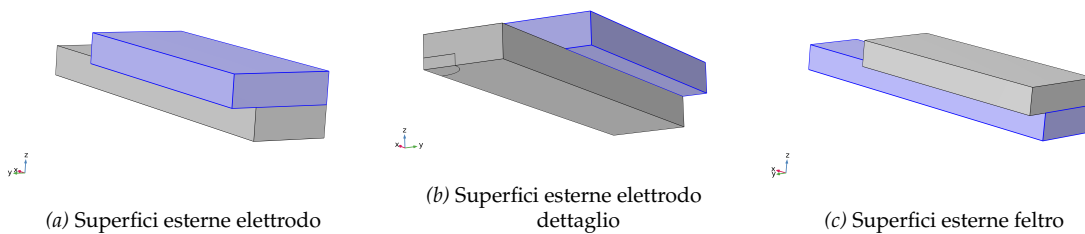


Figura 4.12

Gestione delle simmetrie

Tutte le superfici a vista derivanti dai tagli lungo i piani di simmetria (figura 4.11b e figura 4.11c) sono delle superfici in cui il calore non passa in direzione normale, quindi, si impone la condizione di simmetria

$$-\bar{n} \cdot \bar{q} = 0$$

4.4.4 | Mesh e studio

La mesh utilizzata nel caso di contatto perfetto fra oggetto e feltro è riportata in figura 4.13. Anche se così come riportata potrebbe non suscitare particolare interesse, si possono fare alcune considerazioni:

- ovviamente il dominio più densamente suddiviso con piccoli elementi è il disco di ZrB_2 ;
- la zona più critica durante la simulazione risulta essere il lato esterno dell'interfaccia acciaio-feltro, infatti, essendo un elemento spigoloso, la densità di corrente in quella zona si concentra maggiormente e si ottengono valori estremamente grandi rispetto alle altre zone dei domini;
- le zone lontane dal disco potrebbero sembrare avere mesh troppo rada, tuttavia sono zone in cui i campi variano poco e i risultati sono di poco interesse, quindi è possibile utilizzare questa mesh riducendo i tempi di computazione, ma garantendo correttezza di risultato.

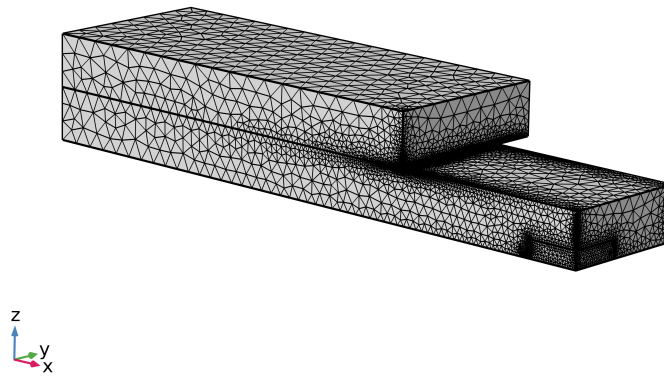


Figura 4.13: Mesh utilizzata per il caso di contatto perfetto

Lo studio utilizzato è di tipo *time dependend* da 0 a 70s/120s con step di 0.5s.

La motivazione risiede nel fatto che si vuole conoscere l'evoluzione temporale del processo e ci si aspetta di arrivare a regime per tempi dell'ordine dei 40/50s.

Il modello è sufficientemente veloce nel trovare una soluzione (circa 20 minuti), tuttavia alla fine della sua calibrazione, si sono imposti vari studi stazionari per trovare i corretti parametri da imporre per ottenere gli andamenti desiderati; ad esempio, per la ricerca della corrente da imporre agli elettrodi.

4.5 | Modello 3D minimo contatto

4.5.1 | Geometria

La geometria viene leggermente cambiata, in particolare, elettrodo e disco rimangono intonsi, mentre viene cambiata la forma del feltro in modo che si formi uno spazio d'aria fra la sua superficie interna e quella esterna del disco; si ottiene quanto in figura 4.14.

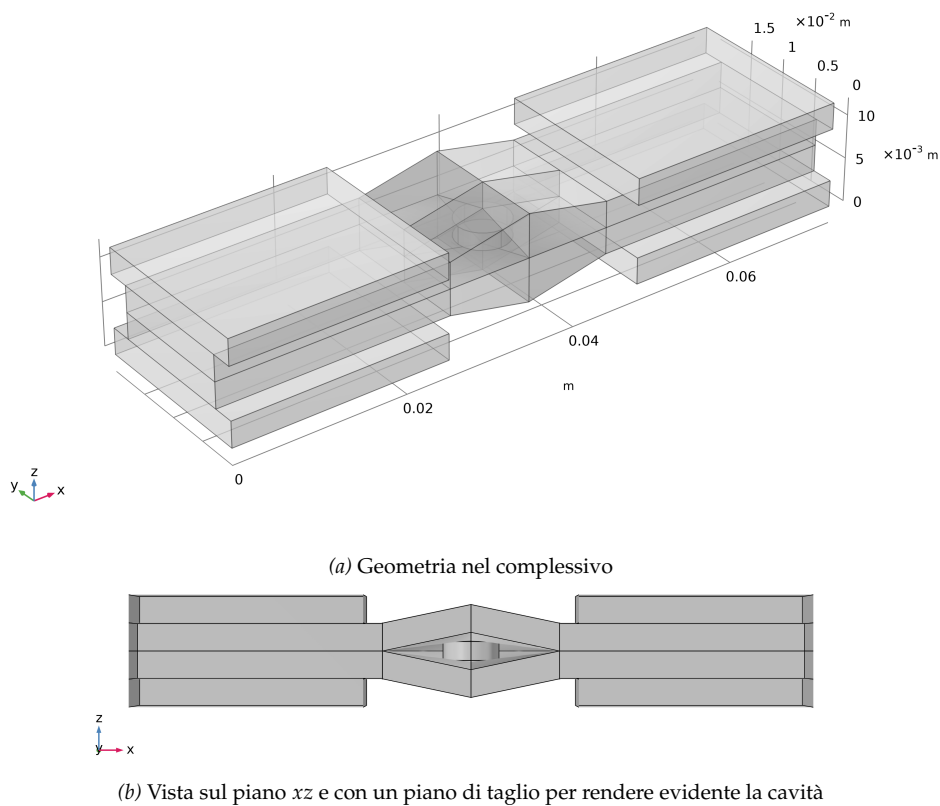


Figura 4.14: Geometria 3D minimo contatto

Si rende noto ancora una volta che l'intera geometria è parametrizzata, quindi cambiando dei valori si può rendere la cavità più o meno ampia.

4.5.2 | Simmetrie

Il problema rimane simmetrico secondo i piani di simmetria mostrati in figura 4.6, è possibile quindi tagliare lungo quei piani ottenendo la figura 4.15 la quale mostra 1/8 di geometria complessiva su cui verrà fatto lo studio.

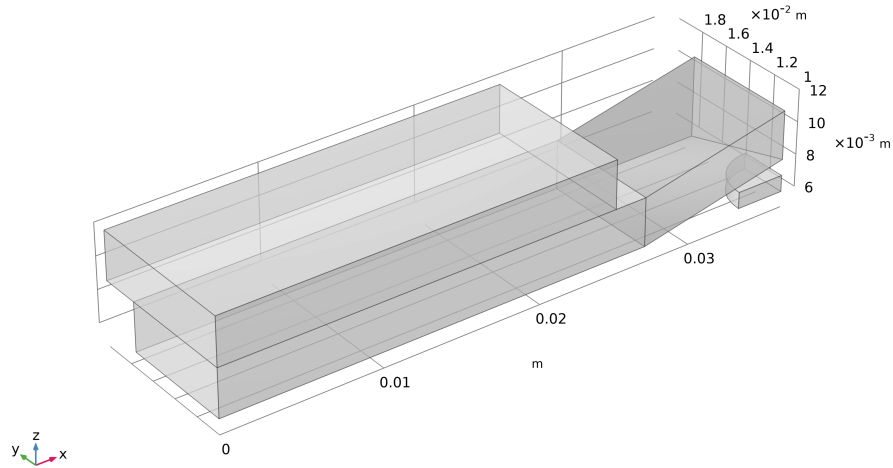


Figura 4.15: Geometria 3D minimo contatto considerando i tagli lungo i piani di simmetria

4.5.3 | Materiali utilizzati

I materiali non subiscono variazioni se non per le seguenti note.

- Oltre alle superfici realmente rivolte verso l'esterno del feltro su cui bisogna definire un materiale superficiale per imporre l'emissività, bisogna definire l'emissività anche della superficie del feltro esposta alla cavità (figura 4.16a). Nel caso specifico l'emissività è imposta ancora a

$$\varepsilon_{rad\ felt} = 0.9$$

- Adesso il diboruro di zirconio ZrB_2 ammette delle superfici esterne esposte (figura 4.16b), e quindi bisogna definirne l'emissività con un materiale COMSOL superficiale. Viene imposto

$$\varepsilon_{raf\ ZrB_2} = 0.9$$

4.5.4 | Fische utilizzate, condizioni al contorno e condizioni iniziali

Rimane necessario l'accoppiamento *electromagnetic heating* per il riscaldamento per effetto Joule il quale utilizza le fische:

- *Electric Current*;
- *Heat Transfer in Solids*.

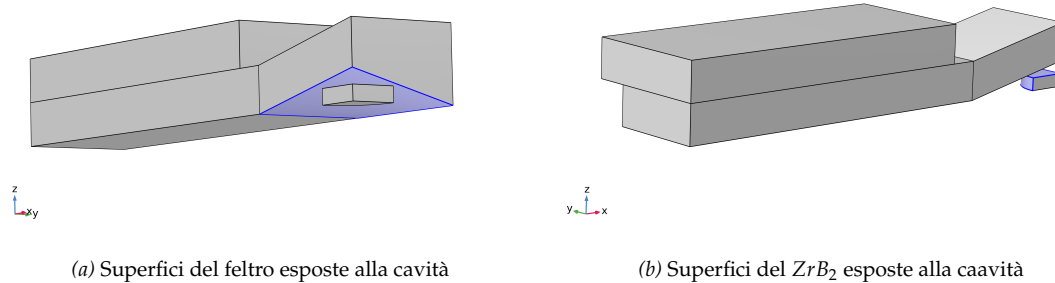


Figura 4.16

Data però la presenza della cavità d'aria, o meglio Argon, che espone le superfici di figura 4.16 a guardarsi reciprocamente, è necessario introdurre anche l'accoppiamento multifisico *Heat Transfer with Surface to Surface Radiation*; il quale comprende le fisiche:

- *Heat Transfer in Solids*, ovvero la precedente;
- *Surface to Surface Radiation*.

Di seguito vengono espone le eventuali modifiche per le fisiche esposte anche nella sezione precedente e come configurare la nuova fisica.

4.5.4.1 | Electric Current

La configurazione della fisica è invariata rispetto al caso precedente. L'unica considerazione degna di nota è che l'isolamento elettrico $\vec{n} \cdot \vec{j} = 0$ non si limita alle superfici esterne dell'elettrodo (se non quella per l'iniezione di corrente) e del feltro, ma, dato che non sono in contatto fisico, si applica anche alle superfici esposte alla cavità feltro- ZrB_2 (figura 4.16).

Di seguito, in figura 4.17 un riassunto delle condizioni al contorno della fisica *Electric Current* per il caso di minimo contatto.

4.5.4.2 | Heat Transfer in Solids

La configurazione della fisica è uguale al caso di contatto perfetto, di seguito un riassunto:

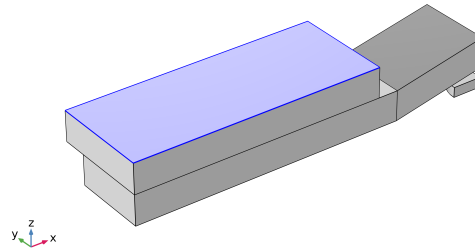
- sulle superfici di figure 4.17a 4.17b, ovvero quelle rivolte all'esterno, si impone la condizione al contorno di *heat flux*

$$-\vec{n} \cdot \vec{q} = q_0$$

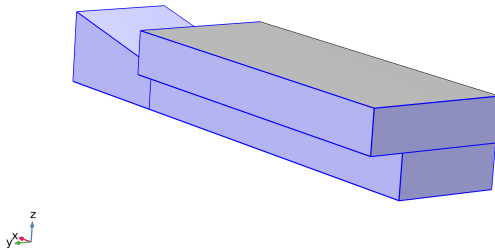
$$q_0 = h_{ext}(T_{ext} - T_{sup})$$

- sulle superfici di figure 4.17d 4.17e si impone la condizione al contorno di simmetria termica

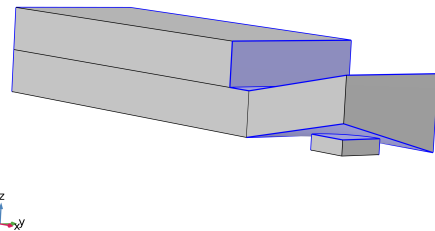
$$-\vec{n} \cdot \vec{q} = 0$$



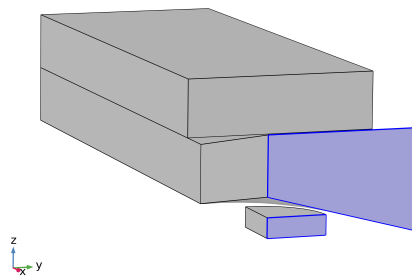
(a) Superficie elettrodo per densità corrente normale imposta



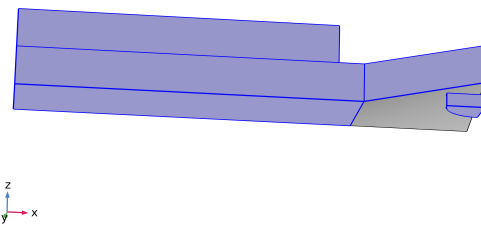
(b) Superfici rivolte verso l'esterno con isolamento elettrico



(c) Superfici esposte alla cavità con isolamento elettrico



(d) Gestione simmetrie piano yz superfici isopotenziali $V = 0$



(e) Gestione simmetrie piani xy e xz con isolamento elettrico

Figura 4.17: Figure riassuntive per la fisica *Electric Current* nel caso di minimo contatto

- sulle superfici esterne dell'elettrodo e del feltro si impone la condizione di *surface to ambient radiation* con le rispettive emissività

$$-\vec{n} \cdot \vec{q} = \varepsilon_{rad} \sigma (T_{amb}^4 - T_{sup}^4)$$

Le uniche superfici che mancano da configurare sono quelle esposte alla cavità (figura 4.16).

Esse vengono trattate anche nella prossima fisica; tuttavia, in questa è necessario imporre uno scambio di calore convettivo interno.

$$\begin{aligned} -\bar{n} \cdot \bar{q} &= q_0 \\ q_0 &= h_{int}(T_{inner\ cavity} - T_{sup}) \end{aligned} \quad (4.15)$$

Il coefficiente h_{int} è fornito in [11] e riportato nel grafico di figura 4.19.

Per quanto riguarda la temperatura esterna, è necessario trovare la temperatura media dell'Argon nella cavità. Per farlo si utilizza un'approssimazione; si ipotizza che, siccome la cavità è molto piccola, la temperatura dell'aria in essa contenuta sia prossima alla temperatura media delle superfici a essa esposte.

4.5.4.3 | Surface to Surface Radiation

La fisica è applicata alle sole superfici esposte alla cavità (figura 4.16) risolvendo l'equazione 4.6 esposta nella sezione 4.2.3.2 qui riportata.

$$q_{12} = \sigma \varepsilon_{12} F_{12} (T_1^4 - T_2^4)$$

Le superfici vengono idealizzate come perfettamente diffondenti senza comportamento speculare per le radiazioni elettromagnetiche (fotoni) incidenti; in COMSOL: *Diffuse surface* a radiazione emessa nella direzione normale uscente.

Simmetrie

Quando si parla di piani di simmetria per la *surface to surface radiation* bisogna prestare attenzione a non tralasciare dei contributi quando gli oggetti vengono rimossi.

Si prenda come riferimento la figura 4.18 la quale rappresenta in modo abbozzato la cavità vista in piano.

Osservando il caso prima della rimozione degli oggetti, si è rappresentato in rosso le superfici del disco, in blu le superfici del feltro esposte alla cavità, in verde la radiazione elettromagnetica emessa dalla superficie di sinistra, in magenta quella emessa dalla superficie di destra¹ e in ciano il piano di simmetria. Quando si esegue la rimozione degli oggetti simmetrici, se non pratico attenzione, perdo il contributo magenta della superficie di destra che colpisce quella di sinistra commettendo un errore; è necessario quindi che il piano di simmetria lungo il quale taglio l'oggetto venga considerato come un piano a specchio perfetto per le onde elettromagnetiche come mostrato nella figura di destra.

Il concetto può essere esteso alla geometria 3D e con i tre piani di simmetria di figura 4.6 mediante la condizione COMSOL: *Symmetry for Surface-to-Surface Radiation*.

4.5.5 | Mesh e studio

Non sono necessari altri commenti in aggiunta quelli esposti in precedenza.

¹Per semplicità si sono tralasciate le radiazioni emesse dal disco

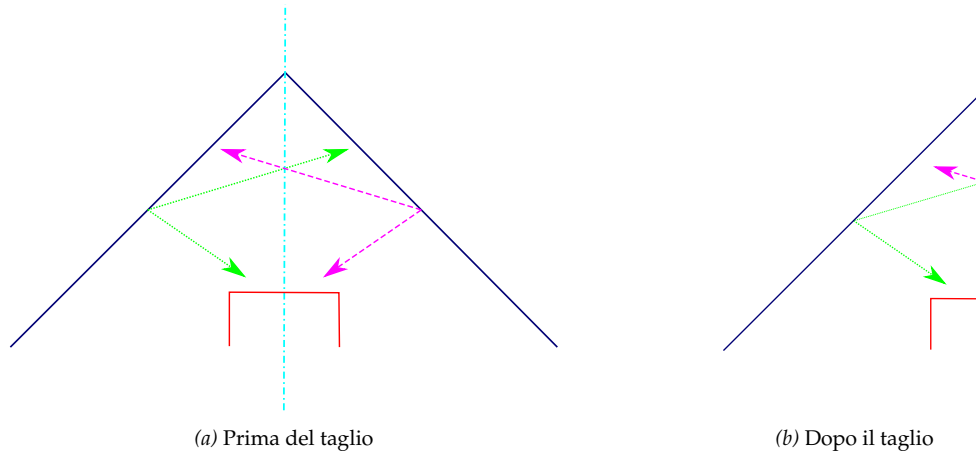


Figura 4.18: Riferimento per le simmetrie nella *surface to surface radiation*

4.6 | Risultati

L'obiettivo principale di questa sezione è la riproduzione fedele dei risultati ottenuti in [15], in maniera tale da validare il modello impostato.

4.6.1 | Dati

Di seguito, in tabella 4.5 vengo esposti gli ulteriori dati impostati da inserire nelle formule precedenti.

Tabella 4.5: Ulteriori dati di modellazione

Parametro	Valore	Descrizione
T_{amb}	$300K \approx 27^\circ C$	Condizione iniziale e parametro fisica Ht
I	$32A$	Corrente imposta, eq 4.11 $J_n = 32000A/m^2$
h_{ext}	$5W/m^2K$	eq 4.13
h_{int}	figura 4.19	eq 4.15

4.6.2 | Parametri elettrici

I parametri elettrici di maggior rilevanza sono:

- La tensione/Il potenziale elettrico;
- La distribuzione della densità di corrente.

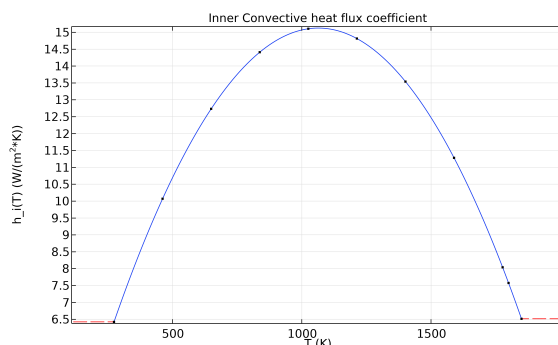


Figura 4.19: Coefficiente per scambio di calore convettivo nella cavità

Potenziale

La distribuzione di potenziale ovviamente varia con il tempo dato che con esso varia la temperatura e quindi le proprietà dei materiali.

Quel che ci si aspetta è una tensione applicata fra elettrodo positivo e negativo di circa 20V siccome si utilizzano *power supply* a elevata corrente e bassa tensione. La tensione viene misurata all'elettrodo positivo rispetto al potenziale di terra $V = 0$ impostato nella superficie di taglio per simmetria al piano zy ; quindi, come accennato alla sezione 4.4.3.1, la tensione reale fra elettrodo positivo e negativo sarà il doppio della misurata.

Di seguito, in figura 4.20 la distribuzione di potenziale nel caso massimo contatto a regime e l'andamento del potenziale nel tempo. Come si può notare, il potenziale discende fino a portarsi a regime dopo circa 40s.

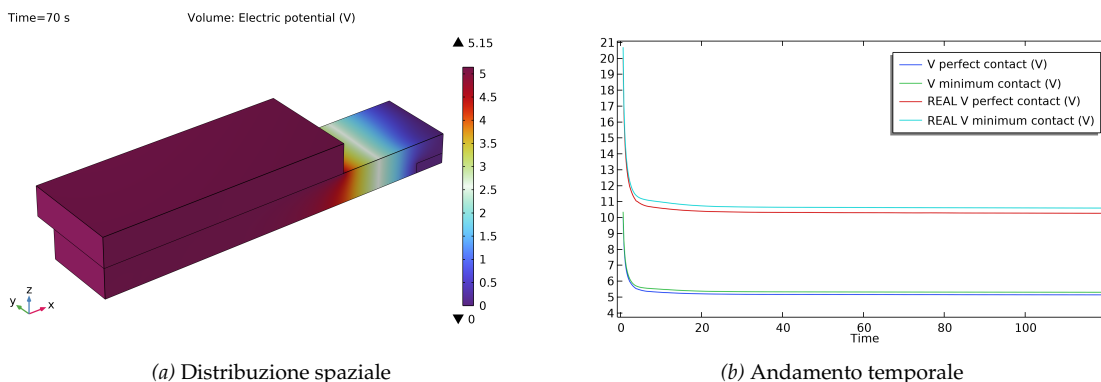


Figura 4.20: Risultati per il potenziale elettrico

Densità di corrente

La distribuzione di densità di corrente è funzione delle proprietà del materiale, in particolare della variazione della sua conducibilità con la temperatura/tempo.

Di seguito, in figura 4.21, la distribuzione delle linee di flusso di densità di corrente a regime nei vari materiali confrontata con quella ottenuta nell'articolo di riferimento.

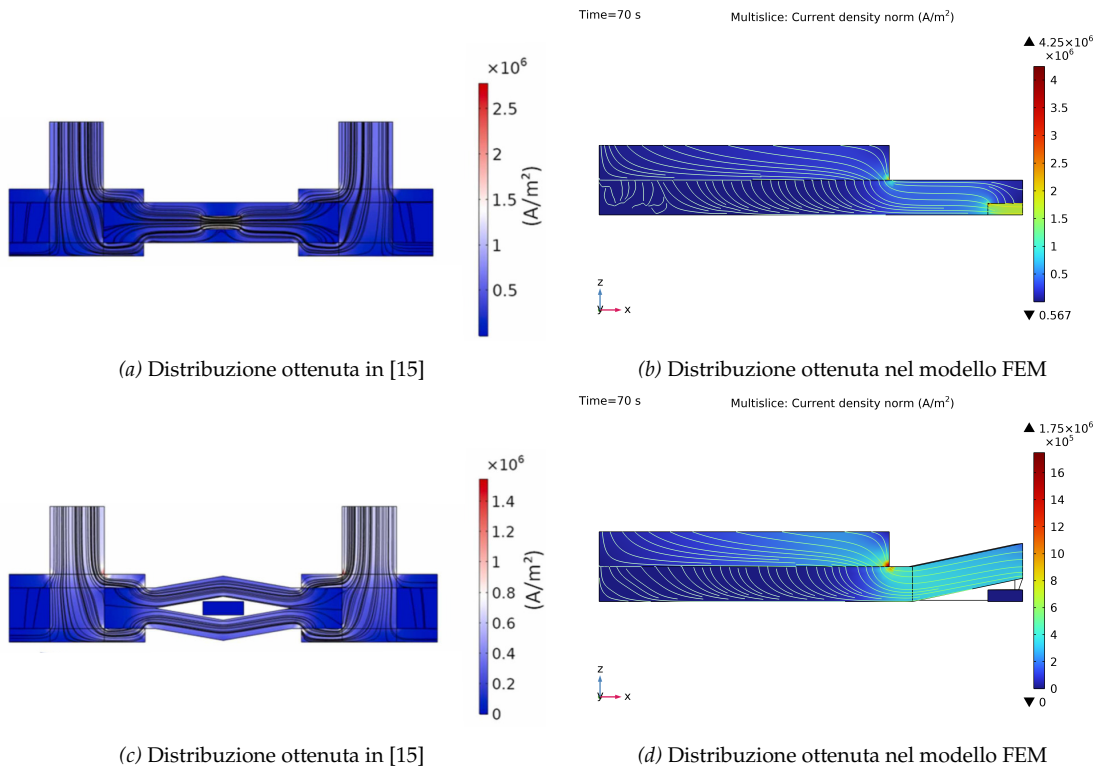


Figura 4.21: Risultati per la densità di corrente

Come si può notare, la geometria dell'elettrodo cambia leggermente, ma non è rilevante ai fini dell'obiettivo; infatti le distribuzioni e i valori sono comparabili.

4.6.3 | Parametri termici

L'evoluzione temporale della temperatura in vari punti del feltro e dell'oggetto è sicuramente il parametro più importante per la riuscita del processo di *UHS*.

L'obiettivo è quello di ottenere degli andamenti il più simili a quelli di riferimento sia in temperatura di regime che in evoluzione; in particolare si valuterà la temperatura media sul volume del disco da sinterizzare valutando anche l'uniformità con cui è raggiunta, infatti, come si è ripetuto più volte, i gradienti termici fra superfici e nucleo portano alla formazione di tensioni interne e quindi cricche.

Nella figura 4.22 è possibile vedere una dimostrazione dell'evoluzione temporale della temperatura nei vari domini del dispositivo.

Nella figura 4.23 si mettono a confronto i risultati ottenuti in letteratura e nel modello impostato per il caso di contatto perfetto, osservando che le evoluzioni sono del tutto comparabili. La

temperatura di regime del disco mediata sul dominio è pressoché uguale, gli scostamenti sono probabilmente dovuti a piccole differenze nelle proprietà dei materiali; mentre la temperatura massima risulta con qualche scostamento dovuto al fatto che le proprietà del feltro non erano esposte nell'articolo [15], ma sono state ricavate dal datasheet del costruttore e da altri articoli, quindi la calibrazione non è perfetta.

Nella figura 4.24 viene fatto lo stesso anche per il caso di minimo contatto. Si può notare che la temperatura di regime è leggermente inferiore, questo a causa dello scambio di calore convettivo interno, ma, essa viene raggiunta con per tempi minori grazie alla irraggiamento fra superfici.

Nelle figure 4.25a 4.25b è possibile vedere il campo di temperatura nel disco a regime. Nel caso di contatto perfetto la temperatura è maggiore dove sono presenti degli spigoli data la concentrazione di densità di corrente, nel caso di minimo contatto la temperatura risulta maggiore dove è massima la radiazione con le superfici del feltro (la stessa piccola sezione di area dell'oggetto vede una superficie maggiore di feltro rispetto a un'altra e quindi riceve più radiazione elettromagnetica). Infine, in figura 4.25c, è rappresentato l'andamento temporale del gradiente termico, differenza fra massima e minima temperatura nel volume del disco; essa risulta essere di qualche decina di grado; accettabile per la sinterizzazione.

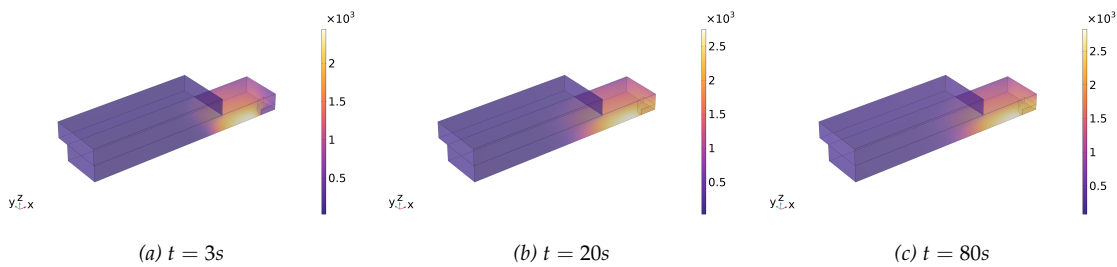
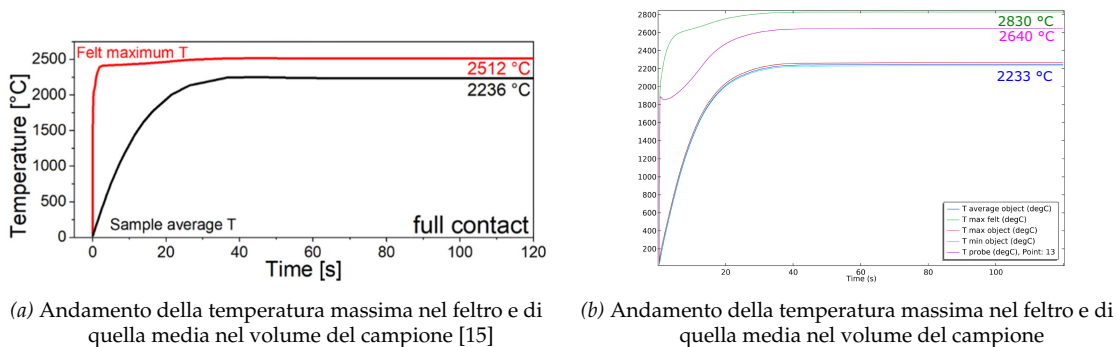


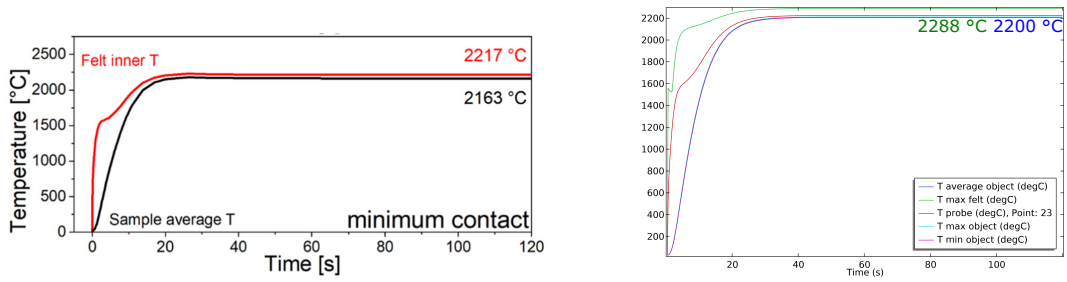
Figura 4.22: Evoluzione distribuzione di temperatura



(a) Andamento della temperatura massima nel feltro e di quella media nel volume del campione [15]

(b) Andamento della temperatura massima nel feltro e di quella media nel volume del campione

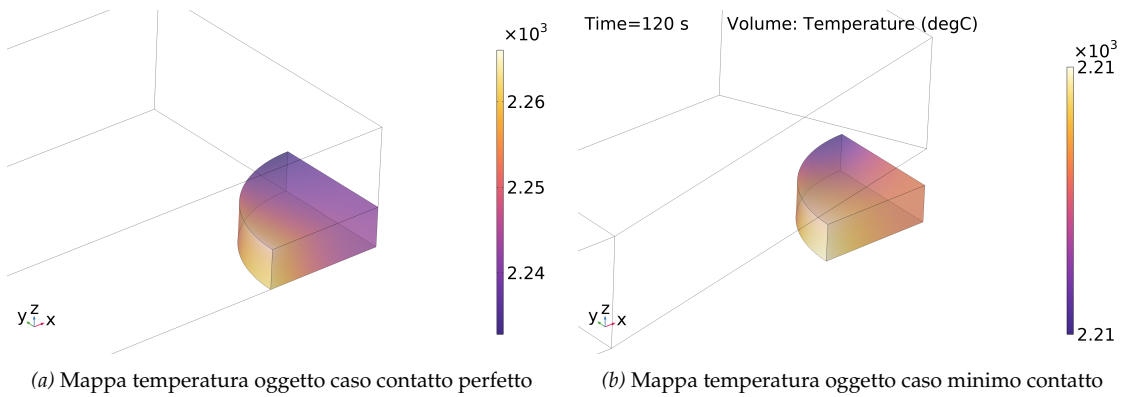
Figura 4.23: Evoluzione temperatura caso contatto perfetto



(a) Andamento della temperatura massima nel feltro e di quella media nel volume del campione [15]

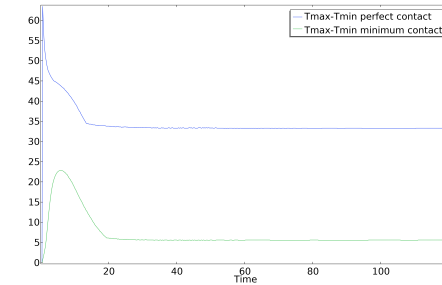
(b) Andamento della temperatura massima nel feltro e di quella media nel volume del campione

Figura 4.24: Evoluzione temperatura caso minimo contatto



(a) Mappa temperatura oggetto caso contatto perfetto

(b) Mappa temperatura oggetto caso minimo contatto



(c) Evoluzione del gradiente termico interno al disco

Figura 4.25

In conclusione, il modello risulta validato con evidenze scientifiche in letteratura e quindi fornirà una solida base per lo studio del processo *UHS* con altri materiali o con geometrie inedite grazie alla parametrizzazione del modello agli elementi finiti impostato.

Esplorazione della tecnica UHS per induzione

Il modello *UHS* classico presenta alcune criticità realizzative difficili da prevedere con le simulazioni. La principale fra queste riguarda il fatto che utilizzare un alimentatore DC collegato galvanicamente al feltro così caldo potrebbe portare alla sua rottura o a un malfunzionamento. È possibile notare che, la rimozione del feltro viene fatta in [26], con il *P-UHS*; tuttavia ciò che si ricerca non è un metodo per risolvere il problema di accoppiamento *power supply*-dispositivo, ma una tecnologia per migliorare la gestione degli oggetti da sinterizzare. La letteratura del *P-UHS* è limitata a questo unico articolo e quindi richiede ancora molti studi. In alternativa ad essa, viene qui ricercato un metodo per rimuovere il collegamento galvanico sostituendolo con un riscaldamento a induzione di un suscettore.

Il riscaldamento per induzione diretta di materiali metallici e per induzione indiretta con suscettore per materiali non conduttivi, come ceramici e polimeri, è largamente utilizzato in ambito industriale; tuttavia, non sono presenti evidenze scientifiche che ricercano di sinterizzare mediante *UHS* a induzione.

5.1 | Introduzione al riscaldamento a induzione

Il riscaldamento a induzione è un metodo veloce, efficiente, preciso e ripetibile per riscaldare, tipicamente, metalli o altri materiali elettricamente conduttivi e magnetici.

I principali fattori di successo del riscaldamento a induzione sono:

- generazione di calore internamente al pezzo da riscaldare quindi tassi di riscaldamento elevati e riduzione dello spreco di energia per il riscaldamento dell'ambiente circostante;
- efficienza del processo, quindi riduzione dell'uso complessivo di energia;
- ripetibilità e quindi proprietà finali dei pezzi invariate;

- sicurezza e flessibilità di utilizzo in termini di geometrie o parametri all'induttore.

Un sistema di riscaldamento a induzione prevede un convertitore da rete elettrica a corrente alternata ad alta frequenza, collegato a una bobina, generalmente in tubi di rame forati raffreddati ad acqua di geometrie in figura 5.1, in grado di generare un forte campo elettromagnetico alternato all'interno dell'induttore. Quando un componente da riscaldare viene posizionato all'interno si inducono in esso delle correnti parassite trasformate in calore per effetto Joule.

I principi fisici che stanno alla base del processo sono:

- leggi dell'elettromagnetismo (equazioni di Maxwell) in particolare dell'induzione elettromagnetica, Faraday-Neumann-Lenz

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

- effetto Joule in corrente alternata per conversione della corrente indotta in dissipazione di potenza quindi calore

$$P = R \cdot I_{RMS}^2$$

In questo effetto è necessario tenere conto degli effetti che possono portare a distribuzioni di correnti indotte non uniformi (effetto pelle, di prossimità, effetto anello)

- leggi della trasmissione del calore per conduzione, convezione e irraggiamento.

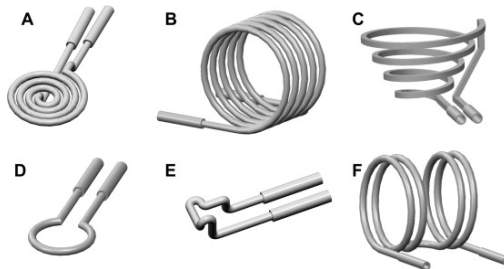


Figura 5.1: Geometrie classiche per gli induttori [10]
 (A) Pancake (B) Cilindrico (C) Conico (D) A singola spira (E) Irregolare/Adattato alla geometria del carico (F) Doppio cilindrico

5.1.1 | Risoluzione generale

Si consideri il riscaldamento di un cilindro di metallo a permeabilità e conducibilità costante avente geometria riportata in figura 5.2.

Il campo magnetico nella zona d'aria di interstizio fra carico e induttore diretto lungo z ha intensità pari a quella prodotta da un solenoide per ipotesi infinitamente esteso

$$\dot{H}_e = \frac{NI}{l} \tag{5.1}$$

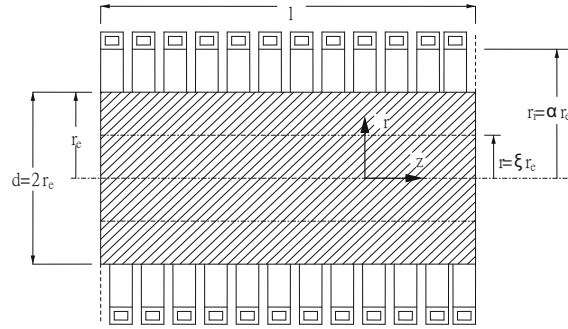


Figura 5.2: Sistema induttore-carico [22]

in cui con il puntino si indicano i numerici complessi e quindi il campo magnetico varia sinusoidalmente con il tempo a seconda della corrente.

È quindi possibile scrivere le equazioni di Maxwell di FNZ e Ampere (trascurando la corrente di spostamento) le quali valgono in tutto lo spazio

$$\begin{aligned}\nabla \times \dot{\vec{H}} &= \dot{\vec{j}} = \frac{\dot{\vec{E}}}{\rho} \\ \nabla \times \dot{\vec{E}} &= -j\omega \dot{\vec{B}} = -j\omega\mu_0\mu \dot{\vec{H}}\end{aligned}\quad (5.2)$$

in cui con la sopralineatura si indicano le quantità vettoriali.

Sfruttando la geometria assialsimmetrica del problema, solo una coordinata di $\dot{\vec{H}}$ e $\dot{\vec{E}}$ è non nulla.

$$\nabla_\varphi \times \dot{\vec{H}} = -\frac{\partial \dot{H}_z}{\partial r} = \frac{\dot{E}_\varphi}{\rho} \quad (5.3)$$

$$\nabla_z \times \dot{\vec{E}} = \frac{\partial \dot{E}_\varphi}{\partial r} + \frac{\dot{E}_\varphi}{r} = -j\omega\mu_0\mu \dot{H}_z \quad (5.4)$$

nel prosieguo vengono tralasciati i pedici di H_z e E_φ .

Combinando le equazioni per sostituzione si ottiene

$$\frac{\partial^2 \dot{H}}{\partial^2 \xi} + \frac{1}{\xi} \frac{\partial \dot{H}}{\partial \xi} + \beta^2 \dot{H} = 0 \quad (5.5)$$

con

$$\xi = \frac{r}{r_e}; \alpha = \frac{r_i}{r_e}; \beta^2 = -j \frac{\omega\mu_0\mu}{\rho} r_e^2 = -jm^2; m = \frac{\sqrt{2}r_e}{\delta}$$

$$\delta = \sqrt{\frac{2\rho}{\omega\mu_0\mu}} \text{ spessore penetrazione carico}$$

L'equazione 5.5 è una forma differenziale dell'equazione di Bessel di ordine 0, risolvibile in

$$\dot{H} = \dot{H}_e \frac{J_0(\sqrt{-jm}\xi)}{J_0(\sqrt{-jm})} \quad (5.6)$$

con $J_0(\dot{u})$ funzione di Bessel del primo tipo di ordine 0.

Il risultato ottenuto esprime che il campo magnetico indotto nel carico dipende solo dai parametri adimensionali $\xi = r/r_e$ e $m = \sqrt{2}r_e/\delta$ e che esso varia, decrescendo in modulo, dalla superficie all'interno del carico (figura 5.3). Il fenomeno è tanto più accentuato, tanto è maggiore m ovvero tanto più piccolo è δ i.e. f aumenta.

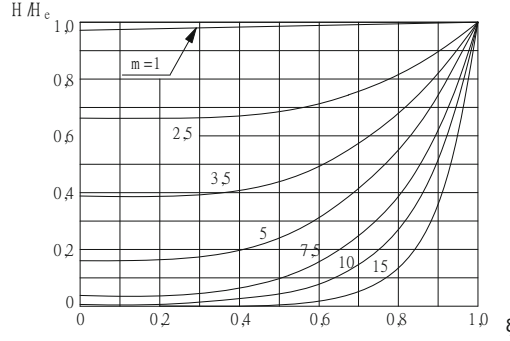


Figura 5.3: Variazione di H con ξ i.e. r in funzione di m [22]

Sostituendo eq 5.6 in eq 5.4 si ricava \dot{E} e quindi la densità di corrente indotta \dot{j} .

Ricordando che la derivata della funzione di Bessel di primo tipo passa da ordine 0 a 1 ovvero $J'_0(\dot{u}) = -J_1(\dot{u})$, si ha

$$\dot{E} = \sqrt{-j} \dot{H}_e \frac{\rho}{\delta} \sqrt{2} \frac{J_1(\sqrt{-jm}\xi)}{J_0(\sqrt{-jm})} \quad (5.7)$$

$$\dot{j} = \frac{\dot{E}}{\rho} \quad (5.8)$$

indicando con \dot{E}_e e \dot{j}_e i parametri alla superficie del carico

$$\frac{\dot{E}}{\dot{E}_e} = \frac{\dot{j}}{\dot{j}_e} = \frac{J_1(\sqrt{-jm}\xi)}{J_0(\sqrt{-jm})}$$

Risolviendo si ha

$$|\dot{j}_e| = \frac{\dot{H}_e}{r_e} m \sqrt{P^2 + Q^2} \quad (5.9)$$

con P e Q coefficienti funzione di m (figura 5.4a). Ottenendo la distribuzione di densità di corrente in figura 5.4b. Si è mostrato come, allo stesso modo di \dot{H} , anche \dot{j} risulti massima sulla superficie per poi decrescere con r ; quindi le correnti indotte si concentrano sulla *pelle* (circa $2.5 \cdot \delta$) del pezzo da scaldare.

L'ultimo parametro di particolare rilevanza da considerare è la distribuzione di potenza indotta specifica w [W/m^3] ottenuta con

$$\begin{aligned} w &= \rho |\dot{j}|^2 \\ w_e &= \rho |\dot{j}_e|^2 \end{aligned} \quad (5.10)$$

rappresentata in figura 5.4c.

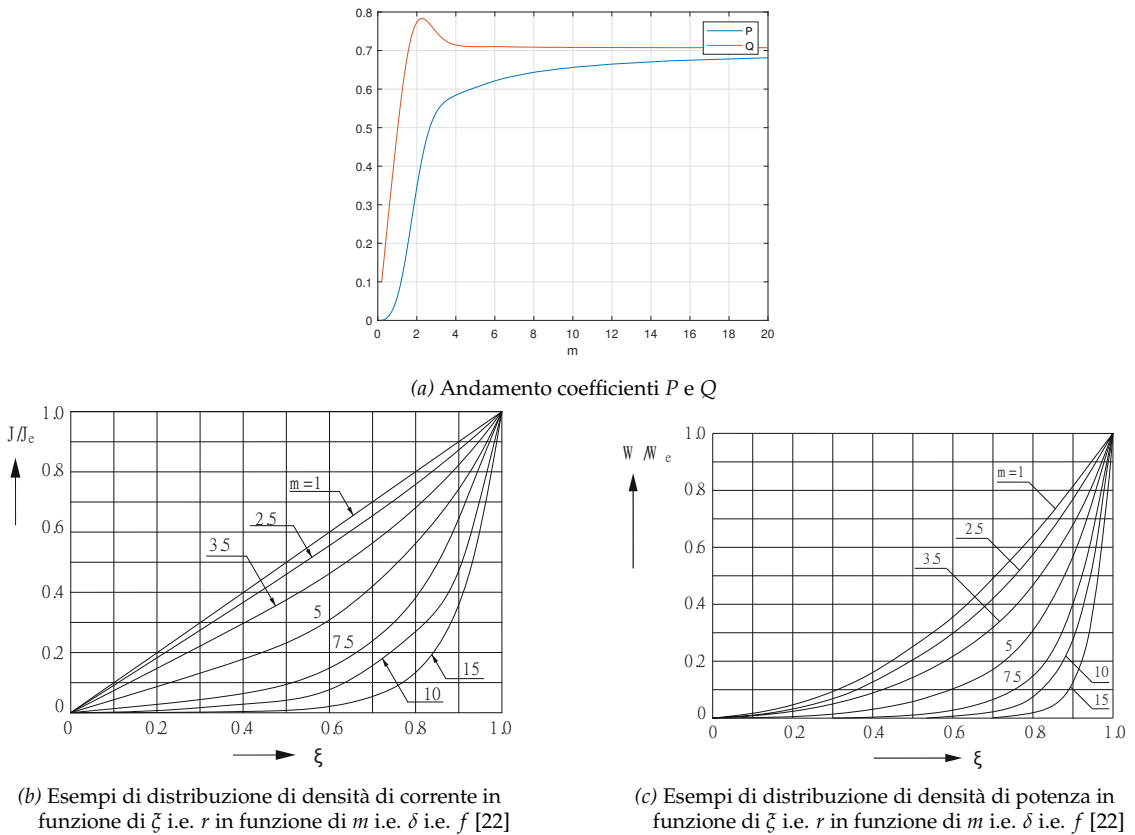


Figura 5.4

In conclusione, i parametri che è possibile adattare per modificare la distribuzione di $\dot{J}(r)$, e quindi $w(r)$ sono il campo magnetico di eccitazione \dot{H}_e e la frequenza f , tuttavia essi devono essere scelti anche sulla base di altri fattori come efficienza, raffreddamento induttore e forze elettromagnetiche induttore-carico. Nell'ottica in cui il riscaldamento nel pezzo deve essere il più uniforme possibile, queste considerazioni devono essere gestite con cautela.

5.1.2 | Parametri elettrici del sistema induttore-carico

Si prenda come riferimento la geometria di figura 5.2, ovvero il riscaldamento di un pezzo cilindrico con un induttore rettangolare cavo.

La potenza indotta nel carico dal campo elettromagnetico può essere determinata come flusso uscente del vettore di Poynting attraverso la superficie esterna del cilindro.

Ricordando che il vettore di Poynting vale

$$\dot{\vec{S}} = \dot{\vec{E}} \times \dot{\vec{H}}^* [W/m^2] \quad (5.11)$$

e che esso è in direzione $\dot{\vec{S}} \parallel r$ siccome $\dot{\vec{E}} \parallel \varphi \perp \dot{\vec{H}} \parallel z$, la potenza apparente indotta risulta essere l'integrale sulla superficie esterna

$$\dot{S}_{\text{electric}} = P_w + jQ_w = \iint_{\Sigma_{\text{ext}}} \dot{\vec{S}} \cdot \vec{n} d\Sigma = -\dot{E}_e \dot{H}_e \cdot 2\pi r_e l \quad (5.12)$$

utilizzando eq 5.7 valutata per $\xi = 1$ ovvero $r = r_e$ si ottiene:

$$P_w + jQ_w = H_e^2 \frac{\rho}{\delta} \sqrt{2} (P + jQ) 2\pi r_e l \quad (5.13)$$

È necessario considerare anche la potenza reattiva Q_a dell'interstizio d'aria $r_i - r_e$ che vale

$$Q_a = H_e^2 \omega \mu_0 \pi (r_i^2 - r_e^2) l \quad (5.14)$$

Ottenendo quindi tutte le potenze da considerare meno quella persa nell'induttore che per il momento è considerato ideale

$$P_w + j(Q_w + Q_a)$$

Note tutte le potenze in gioco, un altro parametro a esse collegate risulta essere l'impedenza equivalente del sistema induttore-carico vista ai morsetti dell'induttore, in modo tale che, nota la tensione o la corrente di alimentazione, si ottengono le potenze al carico.

$$\dot{Z}_{e0} = R'_w + j(X_a + X'_w) \quad (5.15)$$

$$\begin{aligned} R'_w &= N^2 \rho \frac{2\pi r_e}{l \delta} \sqrt{2} P && \text{Resistenza del carico} \\ X'_{i0} &= \omega N^2 \frac{\mu_0 \pi r_e^2 \alpha^2}{l} = \omega N^2 \frac{\mu_0 \pi r_i^2}{l} && \text{Reattanza di un induttore vuoto} \\ \text{con } X'_w &= \frac{X'_{i0}}{\alpha^2} \mu \frac{2}{m} Q && \text{Reattanza del solo carico} \\ X_a &= \frac{X'_{i0}}{\alpha^2} (\alpha^2 - 1) && \text{Reattanza del solo gap d'aria} \end{aligned}$$

5.1.3 | Parametri elettrici dell'induttore

Le N spire dell'induttore, se sufficientemente vicine nella spaziatura, possono essere assimilate come un conduttore unico di altezza l_i e spessore s (figura 5.5a); considerando quindi l'induttore come un cilindro cavo i cui parametri sono indicati con il pedice i , è possibile determinare la potenza dissipata nel suo volume in modo analogo a sopra con le dovute modifiche alla risoluzione delle equazioni di Maxwell, ottenendo

$$P_i + jQ_i = H_e^2 \frac{\rho_i}{\delta_i} (A_i + jB_i) 2\pi r_i l_i \quad (5.16)$$

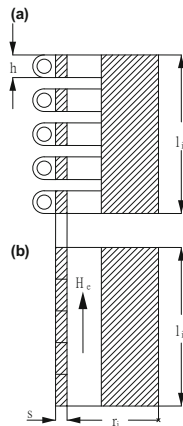
con A_i e B_i coefficienti che derivano dalla risoluzione delle funzioni di Bessel funzione di s/δ_i , rappresentati in figura 5.5b.

I parametri di resistenza e reattanza del solo induttore alimentato con corrente sinusoidale di valor efficace I risultano.

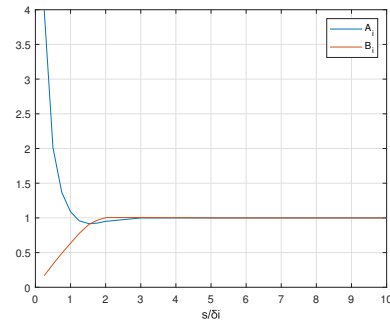
$$R_i = \frac{P_i}{I^2} = N^2 \rho_i \frac{2\pi r_i}{l_i \delta_i} A_i k_i \quad (5.17)$$

$$X_{ii} = \frac{Q_i}{I^2} = N^2 \rho_l \frac{2\pi r_i}{l_i \delta_l} B_i \quad (5.18)$$

con k_i un coefficiente che tiene conto della reale spaziatura fra le spire, nel caso di induttore a spire rettangolari forate $k_i = \frac{l_i}{N} h$.



(a) Riferimento per il calcolo dei parametri dell'induttore [22]



(b) Andamento dei coefficienti A_i e B_i

Figura 5.5

5.1.4 | Efficienza del sistema induttore-carico

Il rendimento di un processo di riscaldamento a induzione η_e è definito come il rapporto fra la potenza trasformata in calore dentro il carico e la totale potenza attiva assorbita ai morsetti dell'induttore. Si ha

$$\eta_e = \frac{P_w}{P_i + P_w} = \frac{R'_w}{R_i + R'_w} \quad (5.19)$$

Inserendo le espressioni trovate appena sopra

$$\eta_e = \frac{1}{1 + \frac{r_i l \delta A_i k_i}{r_e l_i \delta_i \sqrt{2P}}} = \frac{1}{1 + \alpha \frac{l}{l_i} \sqrt{\frac{\rho_i}{\rho \mu}} \frac{A_i k_i}{\sqrt{2P}}} \quad (5.20)$$

Come si vede, il rendimento è funzione di una moltitudine di parametri come:

- la geometria del problema, sia le dimensioni e forma dell'induttore che del carico;
- le caratteristiche dei materiali; induttori più performanti hanno meno perdite, riscaldare materiali magnetici ($\mu > 1$) e con alta resistività ($\rho \uparrow$) è meno oneroso;

- le condizioni di funzionamento, ad esempio la frequenza che fa cambiare molti altri parametri.

5.2 | Modello base

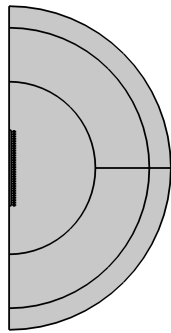
La prima parte dello studio riguarda la creazione di un modello funzionante e validato con le evidenze analitiche esposte in [22].

5.2.1 | Geometria

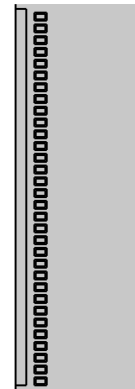
La geometria utilizzata è riportata in figura 5.6.

Essa è composta da:

- un cilindro pieno di acciaio amagnetico $\phi = 40mm \rightarrow r_e = 20mm, l = 700mm$;
- $N = 32$ spire forate in rame a sezione rettangolare $18 \times 10 \times 2.5mm$ equispaziate lungo tutta la lunghezza del cilindro di carico poste con $\phi = 70mm \rightarrow r_i = 35mm$;
- la modellazione dello spazio di aria circostante mediante una sfera di raggio $r = 1.5m$ suddivisa in 3 layer per questioni di *meshing* e per permettere l'impostazione dell'*artificial domain: Infinite Element Domain* sul layer più esterno.



(a) Geometria complessiva



(b) Dettaglio su carico e induttore

Figura 5.6

5.2.2 | Materiali utilizzati

I parametri utilizzati sono presi da un esempio esposto in [22] e sono di relativa semplicità non presentando variazioni con la temperatura:

- Le proprietà dell'acciaio amagnetico sono esposte in tabella 5.1;

- le proprietà del rame sono esposte in tabella 5.2, i parametri termici non sono necessari ipotizzando una temperatura del *coil* costante grazie al raffreddamento ad acqua forzata e quindi non imponendo la simulazione termica su esso;
- le proprietà dell'aria sono esposte in tabella 5.3. L'acqua di raffreddamento non viene modellata dato che non è interessante ai fini del progetto, quindi viene sostituita con aria.

È possibile notare che, per questo modello, non vengono definiti materiali superficiali per definire l'emissività; infatti, quello che si vuole verificare è la coerenza con la realtà del modello in termini di potenza trasmessa al carico e non in temperatura raggiunta. Questo verrà ripreso anche nella sezione successiva.

Tabella 5.1: Caratteristiche imposte all'acciaio amagnetico

Proprietà	Valore	Note
Densità	$\rho = 7850[\text{kg}/\text{m}^3]$	
Permeabilità relativa	$\mu_r = 1$	
Permittività relativa	$\varepsilon_r = 1$	
Conducibilità elettrica	$\rho_{steel} = 1 \cdot 10^{-6} \rightarrow \sigma_{steel} = 1 \cdot 10^6[\text{S}/\text{m}]$	
Conducibilità termica	$k_{steel} = 44.5[\text{W}/\text{mK}]$	
Calore specifico	$Cp_{steel} = 465[\text{J}/\text{kgK}]$	

Tabella 5.2: Caratteristiche imposte al rame del *coil*

Proprietà	Valore	Note
Permeabilità relativa	$\mu_r = 1$	
Permittività relativa	$\varepsilon_r = 1$	
Conducibilità elettrica	$\rho_{copper} = 2 \cdot 10^{-8} \rightarrow \sigma_{copper} = 5 \cdot 10^7[\text{S}/\text{m}]$	

Tabella 5.3: Caratteristiche imposte all'aria

Proprietà	Valore	Note
Permeabilità relativa	$\mu_r = 1$	
Permittività relativa	$\varepsilon_r = 1$	
Conducibilità elettrica	$\sigma_{air} = 0[\text{S}/\text{m}]$	

5.2.3 | Fische utilizzate, condizioni al contorno, condizioni iniziali

L'accoppiamento multifisico utilizzato è ancora una volta l'*electromagnetic heating* / riscaldamento per effetto Joule visto in sezione 4.4.3, ma cambiando *Electric Current*.

Alla base dell'accoppiamento ci sono le fische:

- *Magnetic Fields*
- *Heat Transfer in Solids*

Il problema viene ancora studiato come completamente accoppiato; di seguito la configurazione delle fisiche.

5.2.3.1 | Magnetic Fields

La fisica è applicata all'intera geometria risolvendo le equazioni di Mawell:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \vec{H} &= \vec{J} \\ \vec{B} &= \nabla \cdot \vec{A} \\ \vec{J} &= \sigma \vec{E} + j\omega \vec{D} \\ \vec{E} &= -j\omega \vec{A}\end{aligned}\tag{5.21}$$

Condizioni iniziali

A tutti i domini viene imposto vettore potenziale magnetico \vec{A} nullo.

$$\vec{A} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{matrix} \vec{u}_r \\ \vec{u}_\varphi \\ \vec{u}_z \end{matrix}$$

Corrente imposta

Gli unici domini su cui non vengono applicate le eq 5.21, sono le sezioni delle spire di rame. Su di esse viene imposta la condizione al contorno di *Coil*, il quale viene eccitato in corrente con i seguenti valori:

$$\begin{aligned}I_{coil\ RMS} &= 1000A \\ I_{coil\ peek} &= 1414.2A \\ f &= 2000Hz\end{aligned}$$

5.2.3.2 | Heat Transfer in Solids

La fisica è applicata al solo carico, cilindro di acciaio in figura 5.6b.

Le condizioni al contorno di questa fisica per questo modello, non sono volte a una riproduzione della realtà in termini di temperatura a regime e sua evoluzione; ma di sola validazione del modello. Infatti, non saranno impostate condizioni di scambio di calore alle superfici, e quindi la temperatura aumenterà linearmente a seconda della potenza generata internamente e al calore specifico del materiale.

Condizioni iniziali

Il dominio viene posto a temperatura ambiente.

$$T = T_{amb} = 300K$$

Isolamento termico

Il cilindro viene imposto isolato termicamente dall'ambiente e quindi la variazione di temperatura può avvenire solo per generazione di calore interno. A tutte le superfici esterne viene imposto

$$-\vec{n} \cdot \vec{q} = 0$$

5.2.4 | Mesh e studio

La mesh utilizzata è mostrata in figura 5.7; di seguito alcune osservazioni:

- i domini più esterni sono meno densamente suddivisi per ridurre il tempo di compilazione;
- cilindro e spire sono gli oggetti di studio con maggior dettaglio, soprattutto all'interno dello spessore di penetrazione δ dove si concentrano maggiormente i campi.

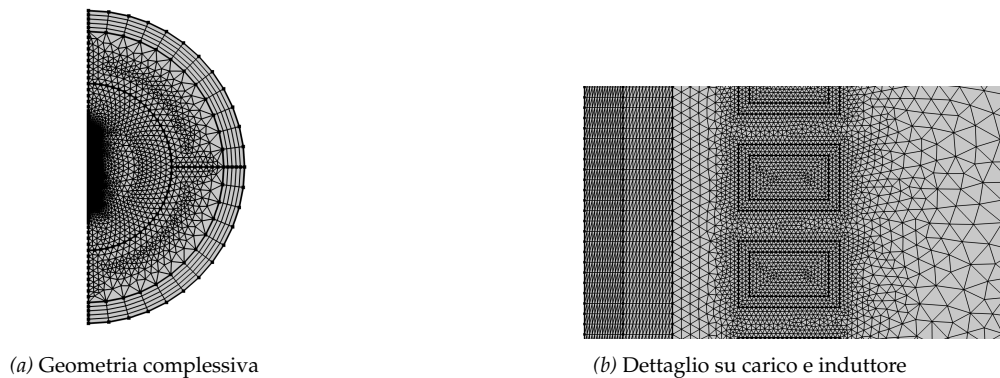


Figura 5.7

Per quanto riguarda lo studio, esso è di tipo *frequency-transient* ovvero dominio della frequenza, ma con variazioni temporali con range da 0 a 300s con step di 2.5s. Tutti i modelli, questo e i successivi risultano molto veloci da compilare grazie alla geometria 2D assialsimmetrica.

5.2.5 | Risultati

Di seguito vengono riportati i risultati per mostrare la coerenza del modello con le formule analitiche [22] (tabella 5.4).

Il modello risulta quindi coerente con la realtà, di seguito sarà modificato per ricercare la configurazione migliore per un *UHS-induction*.

Tabella 5.4: Risultati modello induzione preliminare

Parametro	Valore analitico [22]	Valore ricavato	Note
Impedenze	$R'_w = 1.090 \cdot 10^{-2} \Omega$ $R_i = 4.5 \cdot 10^{-3} \Omega$		R carico R induttore
	$R_e = R'_w + R_i = 1.54 \cdot 10^{-2} \Omega$	$R_e = 1.4583 \cdot 10^{-2} \Omega$	R sistema induttore-carico
	$X'_w = 7.75 \cdot 10^{-2} \Omega$ $X_{ii} = 3.69 \cdot 10^{-3} \Omega$		X carico X solo induttore
	$X_e = X'_w + X_{ii} = 8.119 \cdot 10^{-2} \Omega$	$X_e = 8.077 \cdot 10^{-2} \Omega$	X sistema induttore-carico
	$Z_{e0} = 1.09 + j7.75 \cdot 10^{-2} \Omega$ $Z_e = 1.4583 + j8.119 \cdot 10^{-2} \Omega$	$Z_e = mf.ZCoil = 1.4583 + j8.077 \cdot 10^{-2} \Omega$	Z carico Z sistema induttore-carico
Tensione	$V = Z_e I = 82.6V$	$V = \text{abs}(mf.VCoil) / \sqrt{2} = 82.083V$	V ai morsetti
Potenze	$P_w = R'_w I^2 = 10900W$	$P_w = \int \int_{\Sigma_{load}} ht.Q_{tot} = 10038W$	P carico
	$P_{tot} = R_e I^2 = 15400W$	$P_{tot} = mf.Pcoil = \Re(mf.VCoil \times mf.ICoil) / 2 = 14583W$	P induttore e carico
	$Q_{tot} = X_e I^2 = 81190Var$	$Q_{tot} = \Im(mf.VCoil \cdot mf.ICoil) / 2 = 80777Var$	Q induttore-carico
Rendimento Fatt di potenza	$\eta = P_w / P_{tot} = 0.708$ $\cos\varphi = P_{tot} / Q_{tot} = 0.19$	$\eta = P_w / P_{tot} = 0.689$ $\cos\varphi = P_{tot} / Q_{tot} = 0.13$	

5.3 | Modello 1

A partire dal modello funzionante e validato, verranno esposte le modifiche da apportare al fine di ottenere dei risultati quanto più simili a quelli del processo di *UHS* classico. L'obiettivo è riprodurre quanto ottenuto in [15] esattamente come nel capitolo precedente. In particolare, verranno valutati i seguenti aspetti:

- l'andamento della temperatura mediata sul dominio $T_{average}(t)$;
- la temperatura finale ottenuta;
- l'uniformità con cui essa è ottenuta;
- la realizzabilità fisica del modello.

In merito all'ultimo punto, pur non considerando aspetti economici, si intende dimostrare la fattibilità del processo al fine di superare alcuni svantaggi del modello classico. Ottenere buoni risultati con strumentazione irrealistica non avrebbe alcun valore pratico.

Dopo aver esposto le premesse iniziali, si segnala che, seguendo l'approccio delineato nel capitolo precedente, anche in questo caso si impongono due condizioni limite:

- contatto perfetto;
- minimo contatto.

L'analisi parte dal primo caso e, qualora esso risulti promettente, si proseguirà con lo studio del secondo.

Un'ultima nota riguarda il fatto che, oltre alla fattibilità, deve essere considerata anche la convenienza del modello *UHS-induction*; pertanto, fin dall'inizio, si intende dimostrare la scalabilità del processo, sinterizzando più pellet contemporaneamente.

5.3.1 | Geometria

La geometria viene mostrata nella figura 5.8; essa è scalata rispetto alla precedente in 1 : 4, ed è composta da:

- un cilindro di feltro di grafite avente $\phi = 18mm \rightarrow r_e = 9mm, l = 175mm$;
- un induttore a $N = 8$ spire in rame forato di sezione pari alla precedente equispaziate in altezza di $l = 175mm$ poste a $\phi = 31.5mm \rightarrow r_e = 15.75mm$;
- 5 dischi di ZrB_2 equispaziate rispetto al centro dell'induttore-feltro evitando i *fringe effects*/effetti di bordo alle estremità dell'induttore; i dischi hanno le medesime dimensioni esposte in tabella 4.1 qui riportate:

$$\phi = 6mm \rightarrow r = 3mm \quad h = 2mm$$

- la sfera di raggio $r = 1.5m$ per la modellazione dell'aria/argon circostante.



Figura 5.8

5.3.2 | Materiali utilizzati

In questo modello si cerca di trasportare *UHS* così come pensata in principio in un metodo innovativo. Quindi si utilizzano gli stessi materiali del modello classico:

- le spire sono di rame raffreddato ad acqua (tabella 5.2);
- il feltro di grafite è esposto in sezione 4.4.2.2, in questo modello è necessaria la definizione dell'emissività superficiale sulla superficie esterna del cilindro di carico;
- il disco di polveri pressate è in ZrB_2 esposto in sezione 4.4.2.3, nel caso di contatto perfetto non è necessaria la definizione di emissività non avendo superfici esposte.

5.3.3 | Fische utilizzate, condizioni al contorno, condizioni iniziali

Per quanto riguarda la fisica *Magnetic Fields* non ci sono modifiche. Si riportano solo i parametri di corrente e frequenza imposti come eccitazione dell'induttore ottenuti con uno studio a scansione:

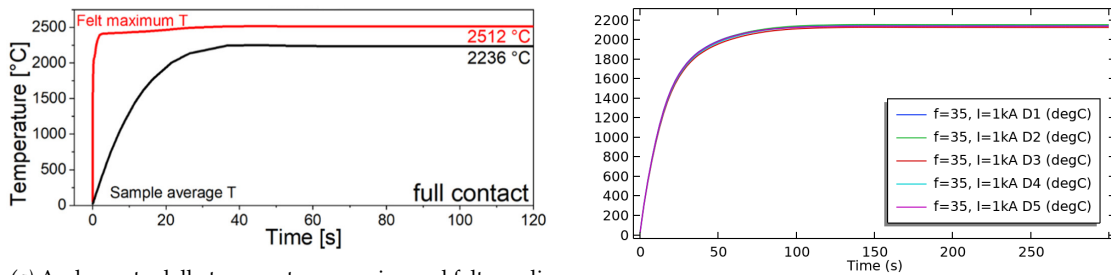
$$\begin{aligned} I_{coil\ RMS} &= 1000A \\ I_{coil\ peek} &= 1414.2A \\ f &= 35kHz \end{aligned}$$

La fisica *Heat Transfer in Solids* è applicata solo ai dischi e al feltro con le seguenti condizioni al contorno:

- nelle superfici di separazione domini dischi e feltro valgono le leggi di conduzione;
- sulle superfici esterne del cilindro di feltro viene imposto sia uno scambio di calore convettivo (non disponendo di una formula analitica si impone cautelativamente $h = 10W/m^2K$ e $T_{ext} = T_{amb}$) che una *surface to ambient radiation*.

5.3.4 | Risultati

In figura 5.9 viene mostrato il confronto fra l'obiettivo, ovvero l'evoluzione di temperatura media sul volume del disco ottenuta in [15], rispetto all'evoluzione di temperatura media di tutti i dischi nel modello.



(a) Andamento della temperatura massima nel feltro e di quella media nel volume del campione [15]

(b) Andamento della temperatura media di ogni disco

Figura 5.9: Evoluzione temperatura modello 1 caso contatto perfetto

In tabella 5.5 sono mostrati gli altri risultati ottenuti fra cui:

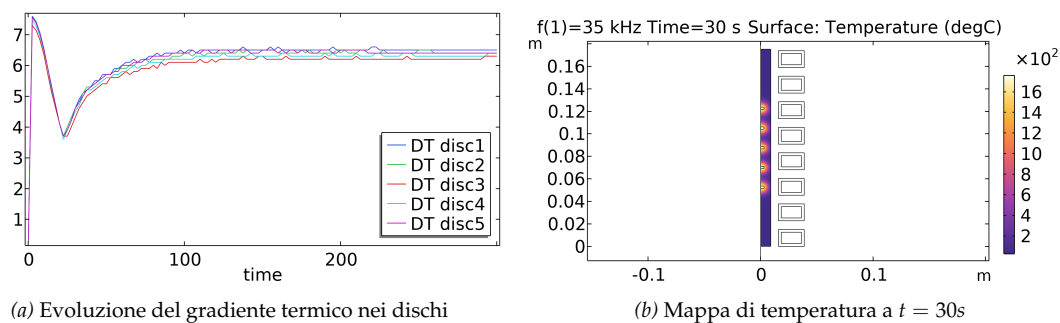
- la temperatura media di regime per ogni disco;
- l'uniformità con cui è ottenuta:
 - il gradiente termico massimo durante tutto il processo all'interno del singolo disco (figura 5.10a);
 - il gradiente termico massimo durante tutto il processo fra tutti i dischi;
- il rendimento inteso come potenza trasferita al suscettore e dischi rispetto alla totale in ingresso all'induttore.

Tabella 5.5: Risultati Modello 1

Proprietà	Disco 1	Disco 2	Valore Disco 3	Disco 4	Disco 5
$T_{stationary} [^{\circ}\text{C}]$	2139.55	2148.4	2120.65	2135.9	2134.3
$\Delta T_{max} [^{\circ}\text{C}]$	7.6	7.58	7.3	7.48	7.57
$\Delta T_{max}^{tot} [^{\circ}\text{C}]$			37.9		
Rendimento	$140.75\text{W} / 2320.3\text{W} = 6.01\%$				

Osservazioni

Il risultato ottenuto è promettente siccome con apparecchiature non troppo onerose (1kA 35kHz) si ottiene un andamento di temperatura media simile seppur leggermente più lento nel raggiungere il regime; inoltre i gradienti termici risultano molto contenuti.



(a) Evoluzione del gradiente termico nei dischi

(b) Mappa di temperatura a $t = 30s$

Figura 5.10

Nota dolente riguarda il rendimento molto basso; la motivazione risiede nel fatto che, come si può vedere in figura 5.10b, sono i dischi che riscaldano per conduzione il feltro e non il contrario come atteso. Questo è dovuto alla natura particolare del materiale da sinterizzare; infatti ZrB_2 ha una conducibilità elettrica molto alta (figura 4.10a $\sigma_{ZrB_2} \approx 10^6 S/m$), quindi il riscaldamento avviene prevalentemente per passaggio diretto di corrente indotta nel *green body*; ergo il modello impostato è un *Flash Sintering*.

Ottenere un *FS* per induzione è un risultato promettente per eventuali studi futuri, tuttavia non desiderato; infatti *UHS* è stato introdotto per essere indipendente dalle proprietà del materiale.

5.4 | Modello 2

Per verificare se il modello 1 è utilizzabile anche con altre tipologie di materiali, si è deciso di cambiare il *green body* da ZrB_2 a *YSZ (Yttria-Stabilized Zirconia)*, un materiale ceramico ottenuto a partire da ossido di zirconio ZrO_2 stabilizzato con ossidi di ittrio Y_2O_3 avente proprietà molto ricercate in vari ambiti ingegneristici.

Le proprietà del materiale e il riferimento di risultati vengono prese da [21].

Lo studio viene imposto a tre condizioni di proprietà di materiale (tabella 5.6) essendo esse variabili sia con la temperatura che con la densità relativa del campione la quale varierebbe con il tempo, ma non viene modellizzata. L'obiettivo è il raggiungimento di $1600K \approx 1300^\circ C$ con un transitorio di circa 120s; in questo range di temperatura, la conducibilità rimane tendente a zero come desiderato per la verifica del modello.

5.4.1 | Risultati

A seguito di uno studio a scansione sul materiale, sulla frequenza e sulla corrente secondo la seguente lista:

- Materiale: *Greenbody, Half Sintered, Fully Sintered*;
- Frequenza: $f = 50KHz, f = 75KHz, f = 100KHz$;

Tabella 5.6: Caratteristiche imposte a YSZ

	Proprietà	Valore	Note
Greenbody	Densità	$\rho = 3025[\text{kg}/\text{m}^3]$	Figura 5.11a
	Permittività relativa	$\epsilon_r = 29$	
	Permeabilità relativa	$\mu_r = 1$	
	Conducibilità elettrica	$\sigma_{YSZ\ GB}(T)[\text{S}/\text{m}]$	
	Conducibilità termica	$k_{YSZ\ GB} = 0.4[\text{W}/\text{mK}]$	
	Calore specifico	$Cp_{YSZ\ GB} = 600[\text{J}/\text{kgK}]$	
Half Sintered	Densità	$\rho = 4537.5[\text{kg}/\text{m}^3]$	Figura 5.11b
	Permittività relativa	$\epsilon_r = 29$	
	Permeabilità relativa	$\mu_r = 1$	
	Conducibilità elettrica	$\sigma_{YSZ\ HS}(T)[\text{S}/\text{m}]$	
	Conducibilità termica	$k_{YSZ\ HS} = 1.7[\text{W}/\text{mK}]$	
	Calore specifico	$Cp_{YSZ\ HS} = 600[\text{J}/\text{kgK}]$	
Fully Sintered	Densità	$\rho = 6050[\text{kg}/\text{m}^3]$	Figura 5.11c
	Permittività relativa	$\epsilon_r = 29$	
	Permeabilità relativa	$\mu_r = 1$	
	Conducibilità elettrica	$\sigma_{YSZ\ FS}(T)[\text{S}/\text{m}]$	
	Conducibilità termica	$k_{YSZ\ FS} = 2.5[\text{W}/\text{mK}]$	
	Calore specifico	$Cp_{YSZ\ FS} = 600[\text{J}/\text{kgK}]$	

- Corrente: $I_{coil\ RMS} = 1\text{kA}$, $I_{coil\ RMS} = 1.5\text{kA}$, $I_{coil\ RMS} = 2\text{kA}$;

si ottengono i risultati di figura 5.12.

Come previsto il comportamento cambia drasticamente.

La corrente indotta, quindi l'effetto Joule, è decisamente minore e si deposita principalmente sulla pelle del cilindro in feltro di grafite rispetto al dominio di YSZ data la conducibilità bassa, ma maggiore:

$$\sigma_{felt}|_{T=1000^\circ\text{C}} \approx 300\text{S}/\text{m} > \sigma_{YSZ}|_{T=1000^\circ\text{C}} \approx 0\text{S}/\text{m}$$

L'effetto della ridotta conducibilità del disco si nota fortemente dall'evoluzione della mappa di temperatura mostrata in figura 5.13; in cui, come auspicato, il feltro si scalda uniformemente per induzione, quindi, per conduzione, scalda i dischi.

Tuttavia si nota che per un minimo aumento di temperatura sono necessari parametri in corrente e frequenza decisamente più importanti rispetto al Modello 1; per la riproduzione di [21] sarebbe necessario un *power supply* in grado di fornire $I_{coil\ RMS} = 1.5\text{kA}$ e $f = 80\text{kHz}$; tali convertitori non sono comunemente utilizzati nei processi industriali. Inoltre i rendimenti sono inaccettabili $\eta \approx 2\% \div 8\%$.

5.5 | Modello 3

Il modello 2 ha mostrato come il processo con quei materiali abbia un fondo di fattibilità, ma risulti praticamente irrealizzabile. L'obiettivo adesso diventa quello di migliorare il processo permettendo aumenti di temperatura a correnti e frequenze più comuni.

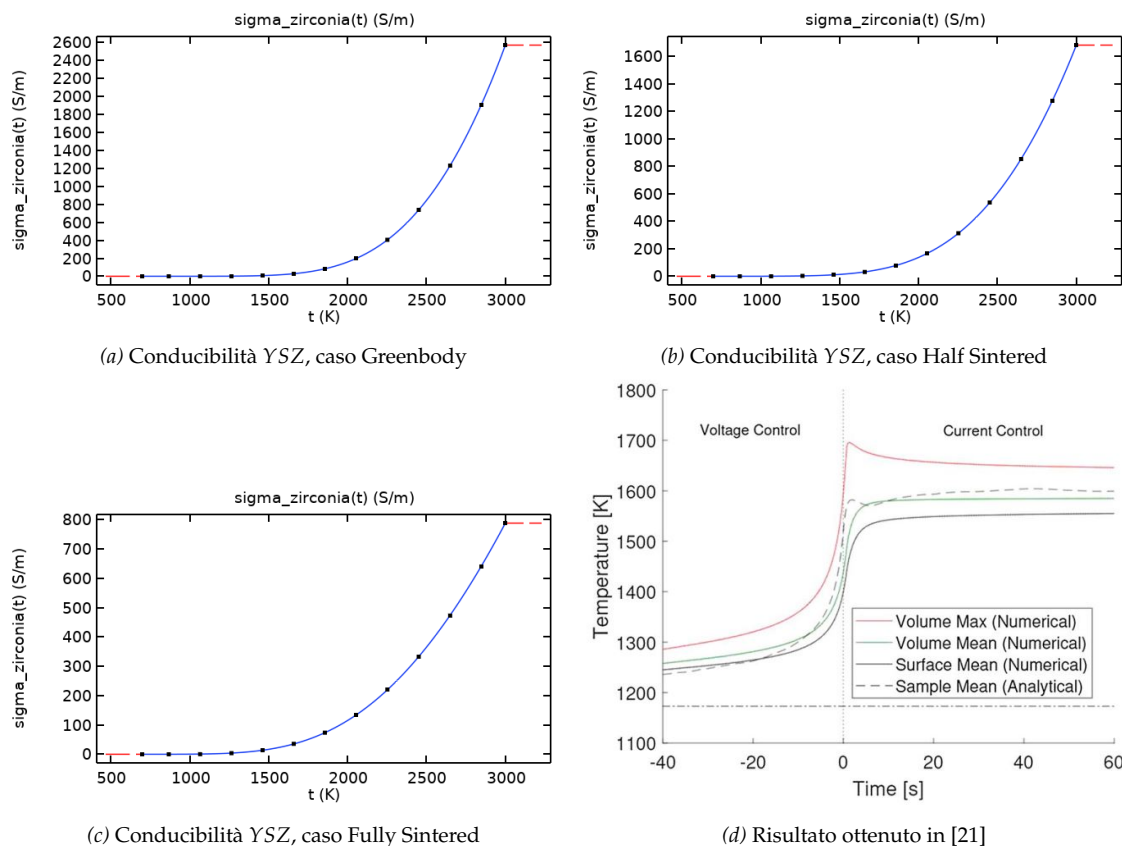


Figura 5.11

Il difficile riscaldamento mostrato nella sezione precedente è da imputarsi alla bassa conducibilità del feltro in grafite che, non avendo una certa quantità di corrente imposta al passaggio, come nel processo di UHS classico, non permette alle correnti parassite indotte di manifestarsi. Ergo si vuole aumentare la conducibilità del suscettore.

Il modello 3 prevede la sostituzione del feltro con del tungsteno, un metallo altamente conduttivo in grado di sostenere le elevate temperature dell'UHS senza fondere.

Le proprietà del tungsteno sono ricavate da [8] e riportate in tabella 5.7.

Tabella 5.7: Caratteristiche imposte al tungsteno

Proprietà	Valore	Note
Densità	$\rho = 19350 [kg/m^3]$	
Permeabilità relativa	$\mu_r = 1$	
Permittività relativa	$\epsilon_r = 1$	
Conducibilità elettrica	$\sigma_{tungsten} = 20 \cdot 10^6 [S/m]$	
Conducibilità termica	$k_{tungsten} = 174 [W/mK]$	
Calore specifico	$Cp_{tungsten} = 132 [J/kgK]$	

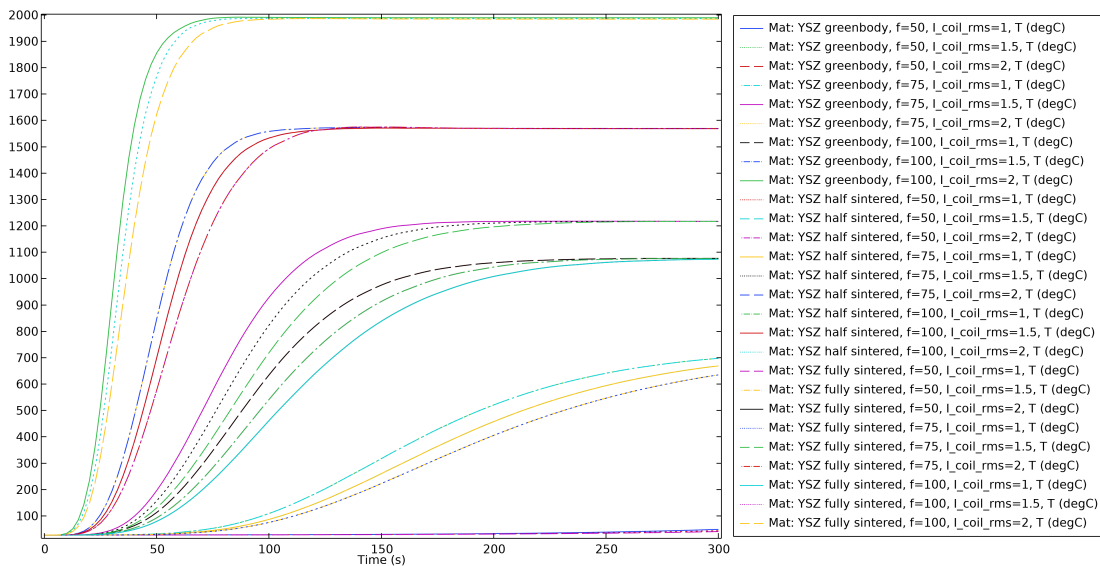


Figura 5.12: Andamento della temperatura media di ogni disco per ogni parametro

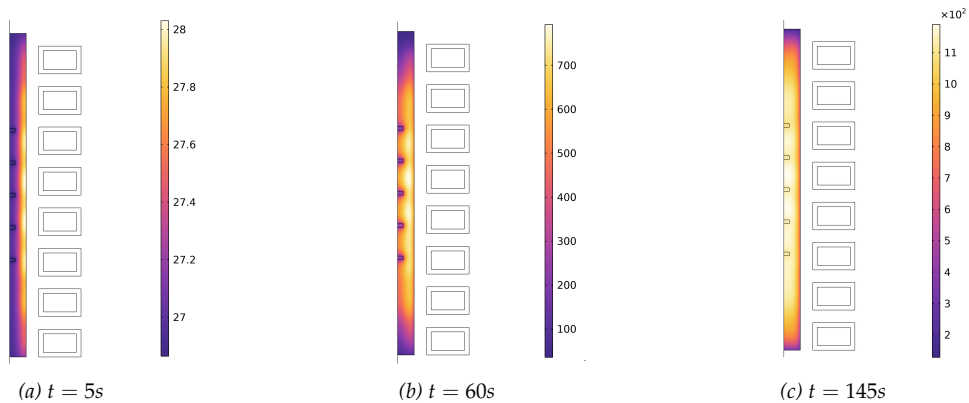


Figura 5.13: Evoluzione mappa di temperatura modello 2

Un altro studio a scansione porta al risultato di figura 5.14; dove si osserva un miglioramento rispetto al caso precedente in termini di rendimento ($2583.4W/6806.6W = 38\%$) e fattibilità realizzativa ($I_{coil\ RMS} = 1kA$ $f = 100kHz$); ma anche in questo caso servirebbero parametri del *power supply* proibitivi.

La mappa di temperatura non ammette grandi variazioni rispetto al modello 2, indicando come il processo di riscaldamento di dischi non conduttivi sia possibile, ma necessari di altri accorgimenti migliorativi.

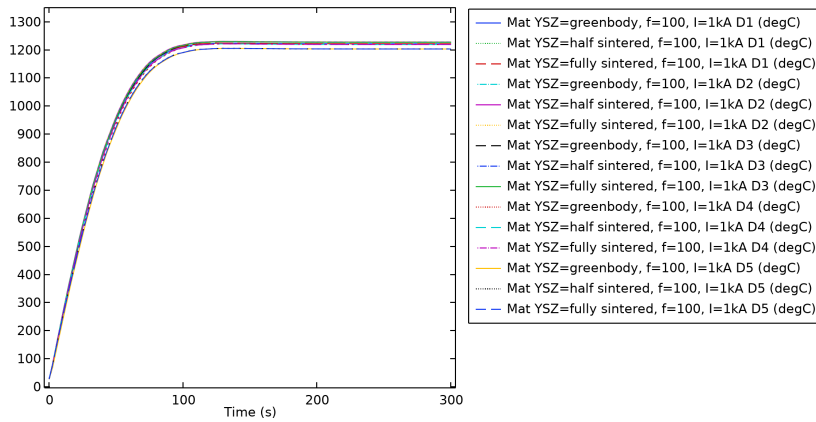


Figura 5.14: Andamento della temperatura media di ogni disco $I_{coil\ RMS} = 1kA\ f = 100kHz$

5.6 | Modello 4

Nella figura 5.11 si nota come YSZ ammetta $\sigma \rightarrow 0S/m$ (per il range di temperatura di processo) per tutti i tre casi di densificazione. Inoltre le proprietà non variano significativamente fra *Greenbody*, *Half Sintered* e *Fully Sintered* e nemmeno i risultati come mostrato in figure 5.12 5.14. Nel proseguio, al fine di favorire la lettura dei grafici, si impone solo lo studio di *YSZ Half Sintered* come caso comprensivo.

5.6.1 | Grafite isostatica

Nel modello 2 si è mostrato come il feltro di grafite, avendo conducibilità particolarmente bassa/resistività molto alta, non permetta la circolazione di corrente indotte e quindi il riscaldamento risulti ostacolato.

Nel modello 3, il tungsteno conduttivo, permette alle correnti indotte di manifestarsi in esso; ma la sua resistività così bassa non permette un effetto Joule sufficiente.

La soluzione di compromesso viene ricercata con un suscettore di grafite isostatica *Entegris POCO materials*[®] [1] modello AXF-5Q avente proprietà riportate in tabella 5.8.

Tabella 5.8: Caratteristiche imposte alla grafite isostatica

Proprietà	Valore	Note
Densità	$\rho = 2000[kg/m^3]$	
Permeabilità relativa	$\mu_r = 1$	
Permittività relativa	$\epsilon_r = 1$	
Conducibilità elettrica	$\sigma_{solid\ graphite}(T)[S/m]$	Figura 5.15a
Conducibilità termica	$k_{solid\ graphite}(T)[W/mK]$	Figura 5.15b
Calore specifico	$Cp_{solid\ graphite}(T)[J/kgK]$	Figura 5.15c
Emissività superficiale	$\epsilon_{rad\ solid\ graphite} = 0.9$	

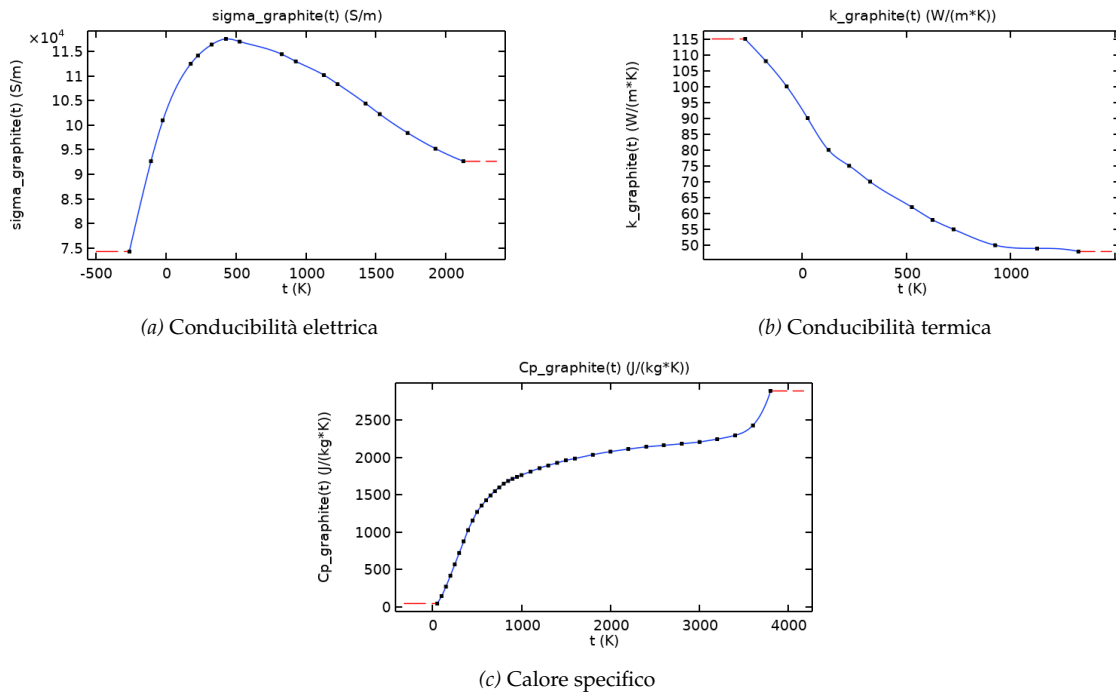


Figura 5.15: Variazione con la temperatura delle proprietà della grafite isostatica

5.6.2 | Modello 4.1

Ricordando che l'obiettivo da raggiungere ottenuto in [21] è una temperatura di $1600K \approx 1300^\circ C$ a regime in circa 100s (figura 5.11d); con la modifica del materiale suscettore a grafite isostatica, se l'induttore viene eccitato con i seguenti parametri:

$$I_{coil\ RMS} = 1000A$$

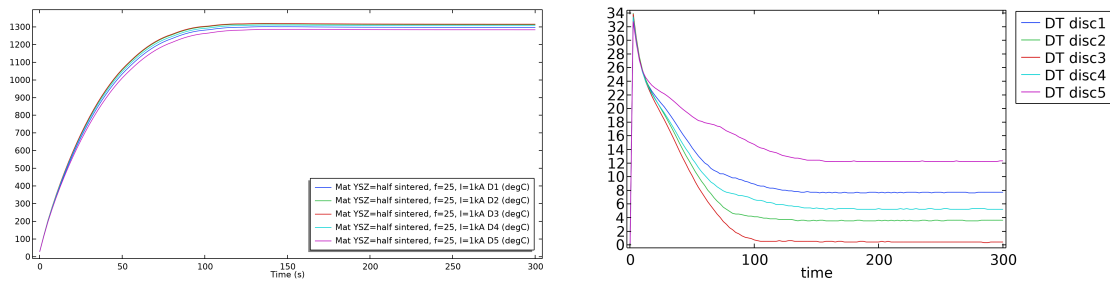
$$I_{coil\ peek} = 1414.2A$$

$$f = 25kHz$$

si ottengono: le evoluzioni temporali della temperatura mediata sul dominio dei dischi, l'evoluzione del gradiente termico e la mappa di temperatura in figura 5.16 e i risultati di tabella 5.9.

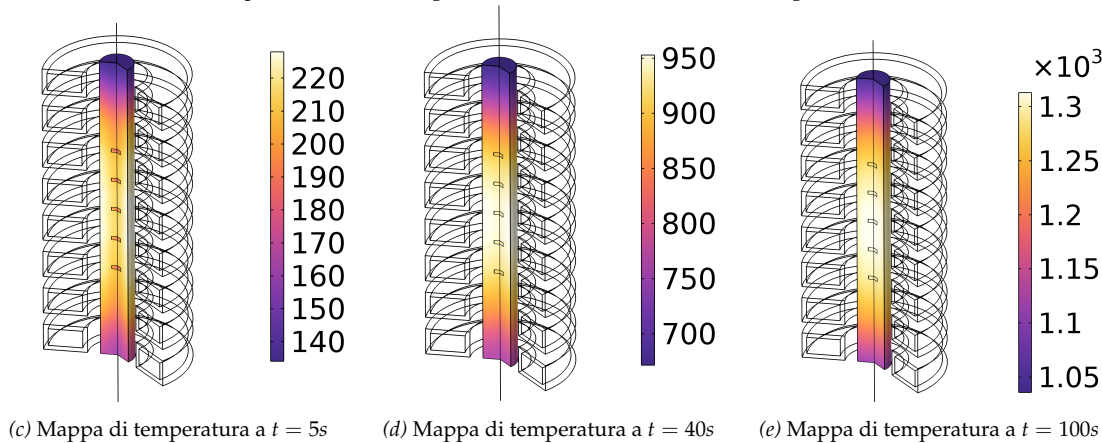
Tabella 5.9: Risultati Modello 4.1

Proprietà	Valore				
	Disco 1	Disco 2	Disco 3	Disco 4	Disco 5
$T_{stationary} [^\circ C]$	1296.65	1312.5	1315.1	1306.7	1283.2
$\Delta T_{max} [^\circ C]$	33.2	33.9	33.8	33.4	32.7
$\Delta T_{stationary} [^\circ C]$	7.7	3.6	0.4	5.2	12.3
$\Delta T_{max}^{tot} [^\circ C]$			63.3		
Rendimento	2856.3W / 4694.8W = 60.8%				



(a) Andamento della temperatura media di ogni disco

(b) Evoluzione del gradiente termico nei dischi



(c) Mappa di temperatura a $t = 5s$

(d) Mappa di temperatura a $t = 40s$

(e) Mappa di temperatura a $t = 100s$

Figura 5.16: Risultati modello 4.1

Osservazioni

Il modello così impostato risulta molto promettente:

- la temperatura di regime obiettivo viene raggiunta nel tempo preventivato;
- i parametri del *power supply* sono compatibili con le moderne apparecchiature industriali;
- i gradienti termici interni ai dischi e fra dischi sono compatibili con quelli presenti negli articoli in letteratura;
- la mappa di temperatura mostra come la grafite isostatica si scaldi modo uniforme e continuo garantendo medesime proprietà anche ai dischi;
- il rendimento rimane leggermente basso rispetto agli standard del riscaldamento a induzione, ma è sufficientemente alto per la realizzazione del dispositivo.

Dati i risultati esportati, il modello è promettente; quindi si procede con lo studio del caso di minimo contatto.

5.6.3 | Modello 4.2

5.6.3.1 | Geometria

Il minimo contatto avviene quando, nella realizzazione della geometria, le tolleranze non sono perfette, ovvero, il carico composto da cilindro di grafite e dischi viene realizzato con un interstizio d'aria. Questo è possibile se il tubo suscettore di grafite isostatica viene riempito con il *sandwich* di cilindretti di grafite isostatica e dischi da sinterizzare, ma questi hanno diametro esterno leggermente inferiore al diametro interno del tubo.

Nel caso in esame, viene imposto uno strato d'aria/argon di 0.5mm come visibile in figura 5.17.

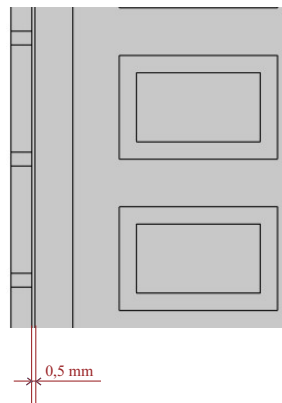


Figura 5.17: Geometria UHS-induction caso minimo contatto

5.6.3.2 | Fische utilizzate, condizioni al contorno, condizioni iniziali

Rimane presente l'accoppiamento *Electromagnetic Heating* precedente, tuttavia, date le nuove superfici esposte, è necessario introdurre anche l'accoppiamento multifisico *Heat Transfer with Surface-to-Surface Radiation*. Quindi le fische utilizzate sono:

- *Magnetic Fields*;
- *Heat Transfer in Solids*;
- *Surface-to-Surface Radiation*;

Di seguito la loro configurazione.

Magnetic Fields

Rimane invariata rispetto al modello 4.1.

$$\begin{aligned} I_{coil\ RMS} &= 1000A \\ I_{coil\ peek} &= 1414.2A \\ f &= 25kHz \end{aligned}$$

Heat Transfer in Solids

Il modello di contatto perfetto prevedeva solo lo scambio termico convettivo e la *surface to ambient radiation* sulle superfici esterne del tubo di grafite con:

$$\begin{aligned} h_{ext} &= 10W/m^2K \text{ Cautelativo} \\ T_{ext} &= 300K \text{ Cautelativo} \\ \epsilon_{rad} &= 0.9 \end{aligned}$$

Adesso si impone un ulteriore scambio termico convettivo interno all'interstizio d'aria, ovvero che coinvolge le superfici esposte alla cavità proprio come nel capitolo precedente. Esso è imposto con:

$$\begin{aligned} h_{ext} &= 10W/m^2K \text{ Cautelativo} \\ T_{ext} &= Aveop1(T)K \end{aligned}$$

Dove la temperatura dell'aria/argon nella cavità viene ipotizzata prossima alla temperatura media delle superfici esposte a essa.

Surface to Surface Radiation

Così come nella sezione 4.5.4.3, la fisica è applicata alle sole superfici esposte alla cavità risolvendo l'equazione 4.6:

$$q_{12} = \sigma \epsilon_{12} F_{12} (T_1^4 - T_2^4)$$

Le superfici vengono idealizzate come perfettamente diffondenti senza comportamento speculare; in COMSOL: *Diffuse surface* a radiazione emessa nella direzione normale uscente.

5.6.3.3 | Risultati

In figura 5.18 e tabella 5.10 vengono mostrati i medesimi risultati esposti anche per il modello 4.1 necessari al confronto fra le due condizioni limite.

Tabella 5.10: Risultati Modello 4.2

Proprietà	Valore				
	Disco 1	Disco 2	Disco 3	Disco 4	Disco 5
$T_{stationary} [^{\circ}C]$	1300.9	1320.3	1322.9	1315.4	1286.5
$\Delta T_{max} [^{\circ}C]$	52.6	38.4	36.4	41.9	75.45
$\Delta T_{stationary} [^{\circ}C]$	21.8	7.6	3.6	11.1	31.9
$\Delta T_{max}^{tot} [^{\circ}C]$			63.3		
Rendimento	$2835.1W / 4673.5W = 60.7\%$				

Il transitorio risulta leggermente più lento e con gradienti termici leggermente maggiori; tuttavia rimane un risultato molto promettente.

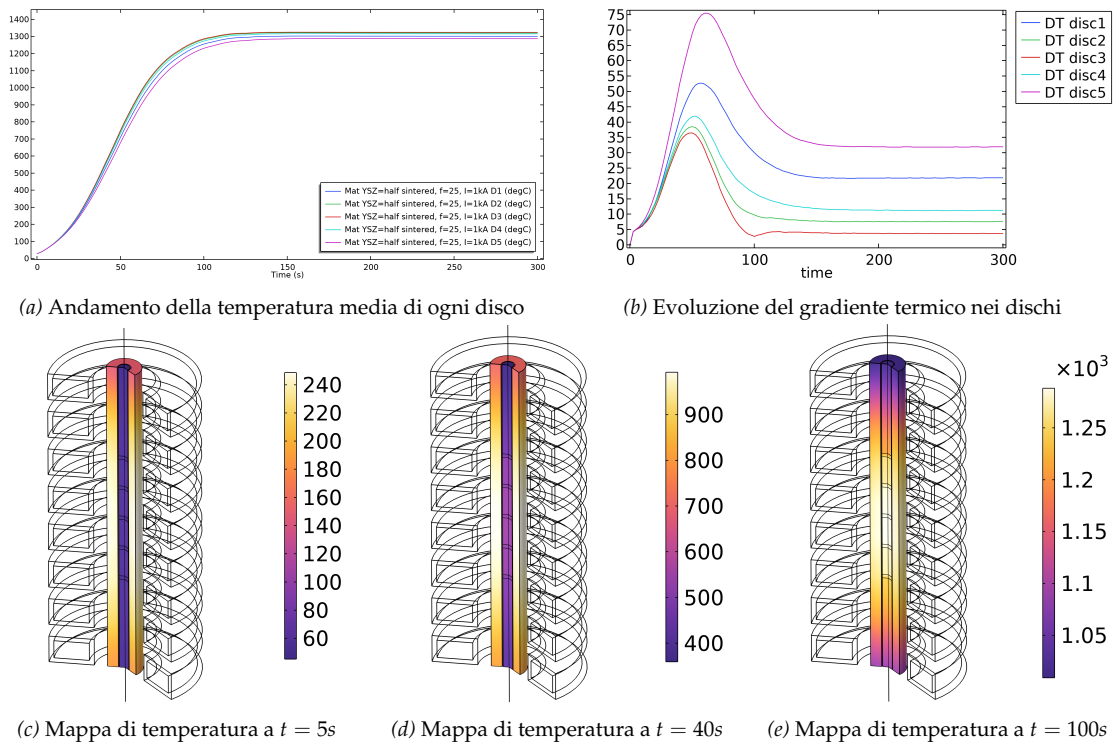


Figura 5.18: Risultati modello 4.2

5.7 | Modello 5

Con il fine di miglioramento del rendimento e con un occhio alla realizzabilità fisica di un dispositivo, vengono di seguito esposti gli accorgimenti implementati.

5.7.1 | Modifiche impostate

Realizzabilità induttore

A livello pratico, un induttore delle dimensioni prima esposte, ovvero $N = 8$ spire $18 \times 10 \times 2.5 \text{ mm}$ equispaziate su $l = 175 \text{ mm}$, è difficile da realizzare; quindi è stato scelto di sostituirlo con un induttore a $N = 16$ spire $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}$ equispaziate su $l = 175 \text{ mm}$ le quali sono più facilmente realizzabili e, inoltre, riducono lo spazio d'aria/argon fra spira e spira garantendo maggiore uniformità.

Isolamento termico

Un altro accorgimento pratico preso è quello di isolare termicamente il carico composto da grafite isostatica e *green bodys* in essa immersi con un materiale trasparente al campo magnetico e quindi che non inducesse, o al massimo in minima parte, correnti parassite in esso.

Si è scelto di utilizzare uno strato di 4mm uniformemente distribuito di isolante in feltro di grafite il quale, avendo una conducibilità elettrica enormemente inferiore rispetto alla grafite isostatica, non ha correnti parassite in esso indotte e avendo conducibilità termica k bassa è un ottimo isolante termico.

Questo e il precedente accorgimento sono visibili nella figura 5.19a dove viene esposta la nuova geometria utilizzata nel caso di contatto perfetto, il caso minimo contatto si ottiene in modo analogo.

Aumento rendimento

Secondo quanto esposto nella sezione 5.1.4, il rendimento viene aumentato se aumenta il parametro P , il quale è funzione di $m = \sqrt{2} \frac{r_e}{\delta}$ secondo la figura 5.4a. L'obiettivo si tramuta in aumentare m ; dato che r_e verrà mantenuto fisso per questioni legate alla dimensione dei dischi da riscaldare, si deve diminuire $\delta = \sqrt{\frac{2\rho}{\omega\mu_0\mu}}$ aumentando la frequenza essendo l'unico parametro modificabile senza cambiare il materiale suscettore.

$$\eta \uparrow \Leftrightarrow \delta \downarrow \Leftrightarrow \omega \uparrow \Leftrightarrow f \uparrow$$

In particolare si è imposta una frequenza doppia rispetto al caso precedente, ovvero:

$$f = 50\text{kHz}$$

Controllo corrente

Aumentare la frequenza a parità di corrente porterebbe a delle potenze riscaldanti troppo elevate oltre che a un *power supply* irrealistico; quindi è necessario diminuire la corrente, inoltre, è necessario un controllo in corrente del *power supply* per ottenere gli andamenti di temperatura desiderati evitando che questa aumenti troppo dati gli accorgimenti precedenti.

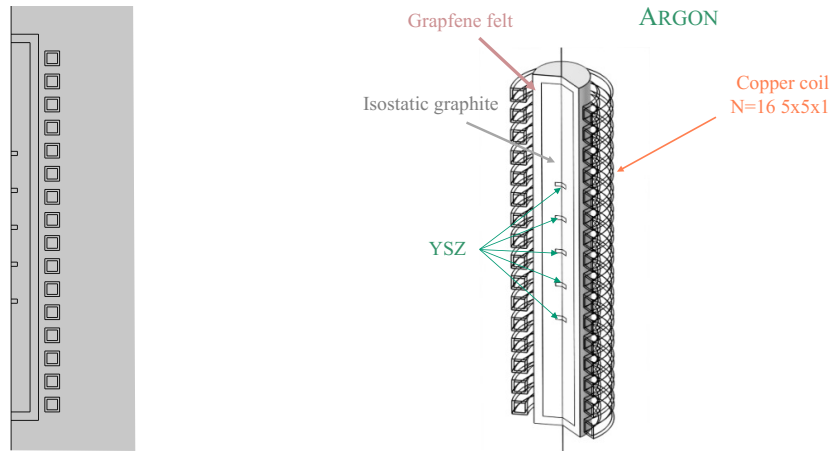
Nel modello impostato si utilizza un taglio di potenza secondo la figura 5.19c; ovvero una corrente iniziale di $I_{\text{coil RMS}} = 500\text{A}$ per i primi 16 secondi grazie al quale si ha il tipico riscaldamento extra-rapido dell'*UHS*; raggiunta la temperatura media del disco desiderata, si diminuisce la corrente a $I_{\text{coil RMS}} = 105\text{A}$ per mantenere la temperatura sopperendo allo scambio termico esterno per convezione e irraggiamento.

5.7.2 | Risultati

Di seguito si riportano i soliti risultati esposti anche nei modelli precedenti per entrambe le configurazioni limite di contatto (figure 5.20, 5.21 e tabelle 5.11, 5.12)

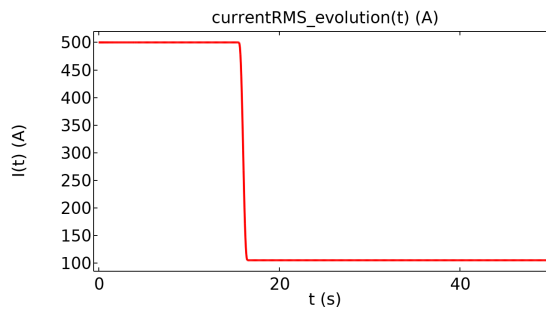
In aggiunta alle considerazioni già esposte per il modello 4 si pone l'attenzione su:

- il rendimento risulta migliora (da 61% a 78%) rendendo la tecnica *UHS-induction* ancor più conveniente;



(a) Nuova geometria impostata

(b) Nuova geometria con rivoluzione 3D



(c) Evoluzione temporale della corrente imposta all'induttore

Figura 5.19

Tabella 5.11: Risultati Modello 5.1

Proprietà	Valore				
	Disco 1	Disco 2	Disco 3	Disco 4	Disco 5
$T_{stationary} [^{\circ}C]$	1295.3	1305.8	1307.5	1299.5	1282.5
$\Delta T_{max} [^{\circ}C]$	84.6	85.9	86.2	85.7	84.1
$\Delta T_{stationary} [^{\circ}C]$	5.1	2.1	1.1	4.2	7.3
$\Delta T_{max}^{tot} [^{\circ}C]$			97.6		
Rendimento	10099W/12876W = 78.4%		←< 16s >→	436.9W/559.3W = 78.1%	

Tabella 5.12: Risultati Modello 5.2

Proprietà	Valore				
	Disco 1	Disco 2	Disco 3	Disco 4	Disco 5
$T_{stationary} [^{\circ}C]$	1292.9	1305.6	1307.5	1299.7	1280.4
$\Delta T_{max} [^{\circ}C]$	98.2	100.4	101.25	99.9	99.1
$\Delta T_{stationary} [^{\circ}C]$	13.4	4.6	2.1	8.9	18.6
$\Delta T_{max}^{tot} [^{\circ}C]$			166.5		
Rendimento	10020W/12794W = 78.3%		←< 16s >→	436.2W/558.6W = 78.1%	

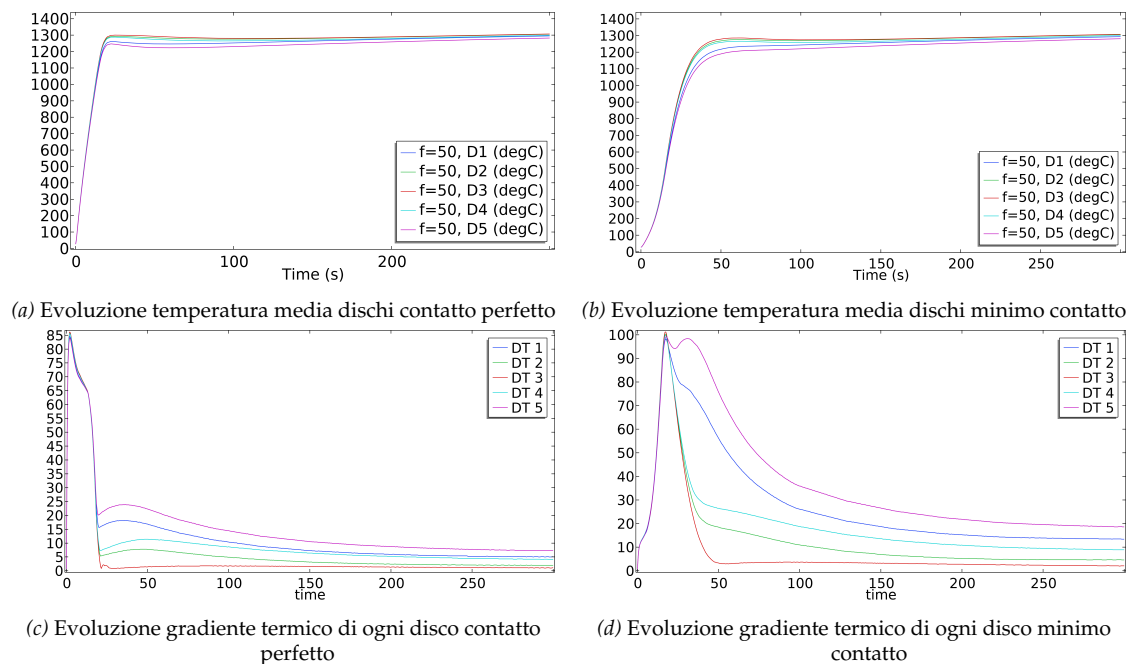


Figura 5.20

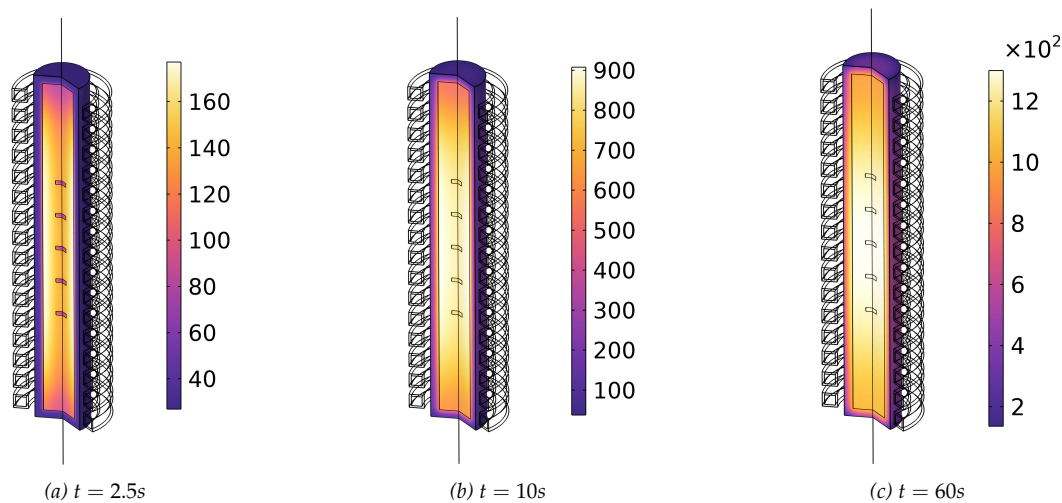


Figura 5.21: Mappa temperatura modello 5.1 contatto perfetto

- la potenza iniziale ($t < 16s$) risulta elevata ($\approx 10kW$), ma accettabile per un *power supply* commerciale; tale potenza è necessaria per ottenere l'*heating rates* molto pronunciato tipico del processo di UHS. Per tempi maggiori, grazie all'isolante che mantiene la temperatura, sono necessarie delle potenze di eccitazione molto basse ($\approx 500W$) come visibile in figura 5.22;
- grazie all'accorgimento dell'isolamento termico, si ha la possibilità di raggiungere tempe-

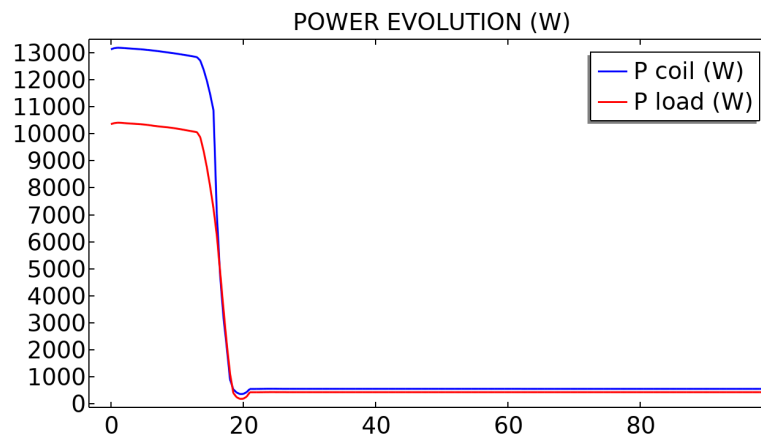


Figura 5.22: Evoluzione temporale potenza di alimentazione e indotta

rature molto elevate e con tempi di processo estremamente ridotti;

- il controllo in corrente dell'eccitazione dell'induttore garantisce un maggior controllo sull'evoluzione di temperatura oltre che al poter ottenere un andamento personalizzato per scopi particolari;
- i gradienti termici, soprattutto nella fase iniziale, sono più elevati rispetto alla configurazione precedente probabilmente a causa del riscaldamento ancor più rapido; tuttavia rimangono contenuti a qualche decina di grado o al massimo un centinaio per pochi secondi per poi stabilizzarsi a valori irrisori, garantendo una densificazione buona [11].

Nel complessivo, grazie a tutti gli accorgimenti esposti in questo capitolo, la tecnica *UHS-incuption* risulta promettente per studi e sviluppi futuri grazie al mantenimento delle caratteristiche principe del'*UHS* tradizionale, ma all'aggiunta dei vantaggi di un riscaldamento a induzione. Fermo restando che quanto eseguito in questo lavoro di tesi sia uno studio di fattibilità con risultati promettenti; saranno necessari ulteriori studi per un ulteriore miglioramento del processo, ad esempio cambiando la geometria con un induzione a *pancake* (figure 5.1).

Conclusioni

Il presente lavoro di tesi ha esplorato diversi aspetti della sinterizzazione rapida, con particolare attenzione alla tecnica innovativa dell'*Ultrafast High Temperature Sintering (UHS)*. A partire da una revisione critica della letteratura esistente, sono stati riordinati e ampliati concetti già noti, con l'obiettivo di fornire un contributo alla comprensione di questo straordinario processo, essenziale per il progresso tecnologico in settori chiave come l'energia e i materiali avanzati.

L'*UHS*, caratterizzato da temperature di regime prima difficilmente arrivabili, tassi di riscaldamento estremamente elevati e da una densificazione rapida dei materiali; si presenta come una tecnica promettente per ridurre i consumi energetici e accelerare i tempi di produzione, mantenendo inalterate, se non migliorando, le proprietà finali del prodotto.

La parte sperimentale di questo lavoro è divisa in due fasi:

- Processo *UHS* classico (capitolo 4);
- Processo *UHS-induction* (capitolo 5).

La prima mostra, mediante una descrizione dettagliata di tutti gli accorgimenti di cui tener in considerazione, la realizzazione di un modello COMSOL del processo "classico" di *UHS* presente in letteratura. Il modello ottenuto è quindi validato con evidenze scientifiche pratiche mediante confronto con i risultati ottenuti in [15]. In particolare, il risultato più importante riguarda l'evoluzione temporale della temperatura del campione di sinterizzazione; si sono ottenuti andamenti pressoché uguali in entrambe le configurazioni limite di contatto verificando la correttezza del modello. Quanto ottenuto, essendo parametrizzato, fornisce una base di studio per prove computazionali successive con altri materiali e/o geometrie non convenzionali. Inoltre, nel caso di realizzazione fisica, mediante calibrazione del modello per adattarlo alle caratteristiche particolari del dispositivo, può essere uno strumento di supporto alla ricerca.

Nella seconda parte, con il fine di superare alcuni svantaggi del processo classico quali difficoltà pratica nell'accoppiamento galvanico di *power supply*-dispositivo e limiti di prestazione

con campioni di dimensioni elevate, viene esposto uno studio di fattibilità di una nuova configurazione di *UHS*. A partire da un modello base e modificandolo per adattarlo alle esigenze, la nuova configurazione di *UHS-induction* si basa su un riscaldamento elettromagnetico per induzione di un suscettore e quindi dei dischi campione.

Il modello è validato per confronto con [21] ottenendo risultati promettenti, quali: evoluzione temporale di temperatura media dei dischi, gradienti termici, rendimento di processo e scalabilità.

Seppur non siano esposte valutazioni economiche, ma solo di pura realizzabilità, la tecnica *UHS-induction* risulta promettente anche su questo punto di vista ottenendo andamenti ottimali con strumentazione classica di processi industriali simili.

Saranno necessari studi e sviluppi futuri di questa metodologia di processo, magari mediante una realizzazione fisica anche di questo modello.

L'adozione su vasta scala delle tecniche descritte, inclusa quella per induzione, potrebbe fornire soluzioni all'avanguardia per molte delle sfide attuali dell'industria dei materiali e dell'energia.

Infine, è importante sottolineare che, come esposto in sezione 3.2 in particolare figura 3.3, la sinterizzazione rapida è un processo ancora in fase di ricerca e evoluzione. Sebbene le tecniche attuali abbiano già raggiunto risultati notevoli, vi è ancora molto spazio per l'innovazione. Nuovi approcci e metodologie, che potrebbero nascere dalle future esplorazioni dei parametri del processo ("sulle facce del tetraedro"), potrebbero aprire la strada a sinterizzazioni ancora più efficienti e sostenibili.

Bibliografia e Sitografia

- [1] AXF-5Q Graphite | POCO. URL <https://poco.entegris.com/en/home/products/premium-graphite/industrial-grades/axf5q.html>.
- [2] Battery: Sodium Sulfur Battery System. URL http://www.unido.or.jp/en/technology_db/4394/.
- [3] Comsol: Software multifisico per ottimizzare i progetti. URL <https://www.comsol.it/>.
- [4] Corso: IN02122565 - ILLUMINOTECNICA E FOTOMETRIA 2023-2024 | STEM, . URL <https://stem.elearning.unipd.it/course/view.php?id=6790>.
- [5] Corso: INQ2100339 - ENERGY STORAGE ENGINEERING 2023-2024 | STEM, . URL <https://stem.elearning.unipd.it/course/view.php?id=7291>.
- [6] Soft felts for high-temperature furnaces. URL <https://www.sglcarbon.com/en/markets-solutions/material/sigratherm-soft-felt/>.
- [7] Surface-to-Surface Radiation with Diffuse and Specular Reflection. URL <https://www.comsol.com/model/surface-to-surface-radiation-with-diffuse-and-specular-reflection-72231>.
- [8] Tungsten. URL <https://www.mit.edu/~6.777/matprops/tungsten.htm>.
- [9] A general method to synthesize and sinter bulk ceramics in seconds | Science. URL <https://www.science.org/doi/full/10.1126/science.aaz7681>.
- [10] Thomas Bayerl, Miro Duhovic, Peter Mitschang, e Debes Bhattacharyya. The heating of polymer composites by electromagnetic induction – A review. 57:27–40. ISSN 1359-835X. doi: 10.1016/j.compositesa.2013.10.024.
- [11] Subhadip Bhandari, Charles Manière, Francesco Sedona, Emanuele De Bona, Vincenzo M. Sglavo, Paolo Colombo, Luca Fambri, Mattia Biesuz, e Giorgia Franchin. Ultra-rapid de-binding and sintering of additively manufactured ceramics by ultrafast high-temperature

- sintering. 44(1):328–340. ISSN 0955-2219. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2023.08.040.
- [12] Mattia Biesuz, Salvatore Grasso, e Vincenzo M. Sglavo. What's new in ceramics sintering? A short report on the latest trends and future prospects. 24(5):100868, . ISSN 1359-0286. doi: 10.1016/j.cossms.2020.100868.
- [13] Mattia Biesuz, Levent Karacasulu, Cekdar Vakifahmetoglu, e Vincenzo M. Sglavo. On the temperature measurement during ultrafast high-temperature sintering (UHS): *Shall we trust metal-shielded thermocouples?* 44(5):3479–3485, . ISSN 0955-2219. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2023.11.061.
- [14] William D. Callister e David G. Rethwisch. *Scienza ed ingegneria dei materiali / William D. Callister Jr, David G. Rethwisch*. ediSES, 4. ed edition. ISBN 978-88-331-9043-3.
- [15] Emanuele De Bona, Charles Manière, Vincenzo M. Sglavo, e Mattia Biesuz. Ultrafast high-temperature sintering (UHS) of ZrB₂-based materials. 44(1):567–573. ISSN 0955-2219. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2023.09.007.
- [16] Jian Dong, Vaclav Pouchly, Mattia Biesuz, Václav Tyrpekl, Monika Vilémová, Milad Kermani, Mike Reece, Chunfeng Hu, e Salvatore Grasso. Thermally-insulated ultra-fast high temperature sintering (UHS) of zirconia: A master sintering curve analysis. 203:114076. ISSN 1359-6462. doi: 10.1016/j.scriptamat.2021.114076.
- [17] Jing Guo, Hanzheng Guo, Amanda L. Baker, Michael T. Lanagan, Elizabeth R. Kupp, Gary L. Messing, e Clive A. Randall. Cold Sintering: A Paradigm Shift for Processing and Integration of Ceramics. 55(38):11457–11461, . ISSN 1521-3773. doi: 10.1002/anie.201605443.
- [18] Miao Guo, Qi Dong, Hua Xie, Chengwei Wang, Yunhao Zhao, Xizheng Wang, Wei Zhong, Zhihan Li, Ruiliu Wang, Yuankang Wang, Liangyan Hao, Shuaiming He, Gang Chen, Wei Xiong, Ji-Cheng Zhao, e Liangbing Hu. Ultrafast high-temperature sintering to avoid metal loss toward high-performance and scalable cermets. 5(2):594–604, . ISSN 2590-2385. doi: 10.1016/j.matt.2021.11.008.
- [19] Milad Kermani, Chunfeng Hu, e Salvatore Grasso. From pit fire to Ultrafast High-temperature Sintering (UHS): A review on ultrarapid consolidation. 49(3):4017–4029. ISSN 0272-8842. doi: 10.1016/j.ceramint.2022.11.091.
- [20] Hong Wei Li, Yi Peng Zhao, Guo Qing Chen, Ming Hao Li, Zhi Fan Wei, Xue Song Fu, e Wen Long Zhou. SiC-based ceramics with remarkable electrical conductivity prepared by ultrafast high-temperature sintering. 43(5):2269–2274, . ISSN 0955-2219. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.12.025.
- [21] Yinsheng Li, Riccardo Torchio, Simone Falco, Piergiorgio Alotto, Zhengren Huang, e Richard I. Todd. Promoting core/surface homogeneity during flash sintering of 3YSZ cera-

- mic by current path management: Experimental and modelling studies. 41(13):6649–6659, . ISSN 0955-2219. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.06.001.
- [22] Sergio Lupi. *Fundamentals of Electroheat*. Springer International Publishing. ISBN 978-3-319-46014-7 978-3-319-46015-4. doi: 10.1007/978-3-319-46015-4. URL <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-46015-4>.
- [23] Jiuyuan Nie, Yuanyao Zhang, Jonathan M. Chan, Rongxia Huang, e Jian Luo. Water-assisted flash sintering: Flashing ZnO at room temperature to achieve ~ 98% density in seconds. 142:79–82. ISSN 1359-6462. doi: 10.1016/j.scriptamat.2017.08.032.
- [24] Hunghai Su e D. Lynn Johnson. Master Sintering Curve: A Practical Approach to Sintering. 79(12):3211–3217. ISSN 1551-2916. doi: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08097.x.
- [25] Min Yu, Salvatore Grasso, Ruth Mckinnon, Theo Saunders, e Michael J. Reece. Review of flash sintering: Materials, mechanisms and modelling. 116(1):24–60. ISSN 1743-6753. doi: 10.1080/17436753.2016.1251051.
- [26] Fei Zuo, Qiang Wang, Zheng-Qing Yan, Milad Kermani, Salvatore Grasso, Guang-Lin Nie, Bei-Bei Jiang, Fu-Po He, Hua-Tay Lin, e Li-Guo Wang. Upscaling Ultrafast High-Temperature Sintering (UHS) to consolidate large-sized and complex-shaped ceramics. 221: 114973. ISSN 1359-6462. doi: 10.1016/j.scriptamat.2022.114973.