

# Sinterizzazione a microonde di polveri sferiche da lavorazioni industriali

P. Veronesi, S. Ferrari, G. Poli

*È stata studiata la sinterizzazione a microonde in aria di polveri sferiche generate nelle lavorazioni di metalli mediante elettroerosione a filo. L'obiettivo dell'indagine è verificare se, rispetto ai sistemi convenzionali, il riscaldamento indotto dalle microonde produce variazioni nella termochimica e nella cinetica dei fenomeni chimico-fisici allo stato solido che avvengono durante il processo di sinterizzazione. Le polveri utilizzate sono costituite principalmente da microsfele di Cu/Zn e di Fe/Cr/Ni. L'applicatore di microonde utilizzato è un sistema a modo singolo, collegato ad un magnetron operante a 2.45 GHz. La sinterizzazione a microonde è risultata maggiormente attivata rispetto a quella tradizionale. Infatti la massima densificazione si è avuta per temperature di 100-200°C inferiori a quelle riscontrate con riscaldamento convenzionale. Inoltre, la microstruttura dei sinterizzati a microonde è profondamente differente, con minore ossidazione e permanenza di inclusioni metalliche sferiche. Tali fenomeni sono giustificabili considerando la concentrazione del campo elettromagnetico in corrispondenza delle zone di formazione dei colli.*

**Parole chiave:** sinterizzazione, metallurgia delle polveri, caratterizzazione materiali, riciclaggio

## INTRODUZIONE

L'elettroerosione, sfruttando gli effetti termici e cinetici di scariche elettriche generate tra un elettrodo ed il pezzo da lavorare, permette di tagliare e di formare metalli anche estremamente duri. Il metallo viene localmente fuso e proiettato nel dielettrico in cui il pezzo in lavorazione è immerso. Tipicamente, nell'elettroerosione a filo l'elettrodo è costituito da un filo di rame, ottone o molibdeno che, al fine di compensarne la usura nelle condizioni operative, si svolge in continuo da una bobina. Il liquido dielettrico è generalmente costituito da acqua deionizzata che, per l'elevata temperatura raggiunta in lavorazione, può interagire chimicamente col metallo da elettroerodere. Sugli acciai gli effetti, che si localizzano negli strati più superficiali, possono andare da una lieve decarburazione fino a modifiche strutturali importanti in relazione alle condizioni operative [1]. A seguito del rapido raffreddamento del metallo fuso entro un flusso di acqua deionizzata, come residuo dell'elettroerosione a filo si ottengono microparticelle sferiche la cui composizione è determinata sia dall'utensile (filo) che dal pezzo in lavorazione. Tali particelle inducono problemi tecnologici in quanto la loro presenza in quantità superiori a certi valori dà luogo a variazioni dei parametri di processo. Pertanto le microsfele devono essere periodicamente eliminate sia raccogliendo quelle depositate sul fondo della vasca di contenimento del dielettrico, sia impiegando sistemi di filtraggio e vasche di decantazione, anche allo scopo di raffreddare il dielettrico stesso [2]. Per la loro morfologia sferica, abbinata a caratteristiche chimiche e meccaniche specifiche (in particolare, la loro durezza può essere molto elevata), le microsfele da elettroerosione possono costituire un prodotto adatto per l'impiego in metallurgia delle polveri, ove potrebbero essere usate tal quali o come rinforzo nella produzione di CMM [3]. In questo lavoro si vuole verificare l'applicabilità del riscaldamento a microonde (MW) nella produzione di sinterizzati partendo dalle microsfele da elettroerosione a filo.

## SINTERIZZAZIONE ASSISTITA DA MICROONDE

Le microonde sono onde elettromagnetiche di frequenza compresa tra 300 MHz e 300 GHz. La maggior parte delle apparecchiature esistenti opera comunque tra i 400 MHz ed i 60 GHz, secondo frequenze autorizzate ed assegnate ad usi Industriali, Scientifici e Medici, le frequenze ISM che variano da paese a paese (Tabella I); tra queste, la più diffusa per numero di installazioni è la 2450 MHz, utilizzabile liberamente a livello mondiale.

Il processo di riscaldamento a microonde ha luogo essenzialmente per l'interazione del campo elettromagnetico con la materia; in particolare, esistono due meccanismi fondamentali attraverso i quali l'energia del campo elettromagnetico può essere ceduta ad un materiale:

- induzione di correnti apparenti attraverso oscillazioni dipolari (perdite dielettriche)
- induzione di correnti reali tramite gli elettroni delle bande di conduzione in materiali non isolanti (perdite per conduzione).

Nella sinterizzazione assistita da microonde, alcune caratteristiche di selettività e volumetricità del riscaldamento sono state sfruttate con successo per ottenere compatti con den-

Frequenza ISM	Paese
6780 kHz ± 15.0 kHz	USA
13560 kHz ± 17.0 kHz	Globale
27120 kHz ± 163.0 kHz	Globale
40.68 MHz ± 20.0 kHz	Globale
896 MHz ± 10.0 kHz	Gran Bretagna
915 MHz ± 13.0 MHz	Nord e Sud America
2450 MHz ± 50.0 MHz	Globale
5800 MHz ± 75.0 MHz	Globale
24.125 GHz ± 125.0 MHz	Globale
61.25 GHz ± 250.0 MHz	USA
245 GHz ± 1.0 GHz	USA

Tabella I – Frequenze ISM.

Table I – ISM frequencies.

P. Veronesi, S. Ferrari, G. Poli  
Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e dell'Ambiente,  
Università di Modena e Reggio Emilia

Memoria presentata al 30° Convegno nazionale AIM, Vicenza 17-19 novembre 2004

sità prossime a quelle teoriche, soprattutto nel campo dei materiali ceramici [4-6]. Inoltre, è stata recentemente ipotizzata l'esistenza di fenomeni non termici per giustificare la maggiore densificazione ottenibile rispetto a trattamenti termici convenzionali [7] o la più elevata mobilità di alcune specie coinvolte in fenomeni diffusivi [8,9].

L'applicazione delle microonde alla sinterizzazione di compatti (verdi) metallici è un campo di ricerca relativamente nuovo, ma che conta già alcune realizzazioni, soprattutto nel campo del metallo duro [10]. Tipicamente, si tratta comunque di processi assistiti dalle microonde, in quanto la presenza di un ulteriore sistema di riscaldamento del materiale è generalmente richiesta sia affinché la densificazione risulti quanto più omogenea, sia per "attivare" il riscaldamento a microonde.

Il grado di assorbimento delle microonde da parte di un compatto di polveri metalliche, infatti, è funzione sia della distribuzione granulometrica che della composizione delle polveri stesse, ma è anche fortemente influenzato dalla temperatura. Limitandosi al solo effetto di riscaldamento di un metallo dovuto all'interazione con un campo elettromagnetico ad alta frequenza, infatti, è possibile quantificare sia la densità di potenza  $P_d$  ( $W/m^3$ ) che la distanza di penetrazione  $d$  (m) (skin depth) del campo elettromagnetico secondo le equazioni (1) e (2)

$$P_d = \omega \epsilon_0 \epsilon''_{eff} E_{rms}^2 + \omega \mu_0 \mu''_{eff} H_{rms}^2 \quad (1)$$

$$d = \sqrt{\frac{1}{\pi f \sigma \mu_a}} \quad (2)$$

dove:

- $P_d$  = densità di potenza nel materiale ( $W/m^3$ ),
- $\omega$  = pulsazione della radiazione incidente (Hz),
- $\epsilon''$  = parte immaginaria della costante dielettrica effettiva del materiale ( include la conducibilità elettrica),
- $\mu''$  = parte complessa della permeabilità magnetica effettiva,
- $E_{rms}$  = valore locale del campo elettrico (V/m),
- $H_{rms}$  = valore locale del campo magnetico (A/m),
- $d$  = skin depth (m),
- $f$  = frequenza (Hz),
- $\sigma$  = conducibilità elettrica (S).

Le costanti riferite al materiale, ed in particolare la conducibilità elettrica, dipendono dalla temperatura, per cui, per un conduttore, generalmente la skin depth e la densità di potenza crescono al crescere della temperatura, ragion per cui è giustificabile il termine di "attivazione" dell'assorbimento delle microonde.

E' stato inoltre dimostrato da alcuni degli autori [11] che altri fenomeni intervengono nella sinterizzazione di polveri metalliche assistita da microonde, ed in particolare si possono avere concentrazioni localizzate del campo elettrico tali da superare la rigidità dielettrica dell'aria circostante le polveri, con formazione di archi elettrici, fusioni localizzate o addirittura rapidissimi fenomeni evaporativi. Ne consegue che la sinterizzazione a microonde può procedere a velocità maggiori rispetto al riscaldamento convenzionale in virtù della presenza di meccanismi più efficienti di trasporto della materia, in presenza di fase liquida o vapore.

Inoltre, il processo di densificazione assistita da microonde può essere autolimitante, in quanto la formazione di colli di giunzione genera percorsi conduttivi più estesi, e riduce le aree di concentrazione del campo elettromagnetico rispetto alla dispersione particellare iniziale.

MATERIALI E PROVE SPERIMENTALI

Polveri metalliche sono state estratte da un filtro H34 1158/4 installato su una Charmilles Robofil 4030-SI ed essiccate in un forno M710 Thermostatic Oven (Ceramic Instruments S.r.l.). Mediante un setaccio con luce di lato 75  $\mu m$ , oltre a

particelle di dimensioni maggiori sono stati eliminati i pezzi di filo originati dalla rottura dell'elettrodo-utensile durante la lavorazione ed eventuali pezzi di filtro.

Il diffrattogramma RX di fig. 1, eseguito sulla polvere setacciata usando la radiazione  $CoK\alpha$ , ha permesso di individuare la presenza di un sistema essenzialmente bifasico costituito da microsfele di lega Cu/Zn derivanti dall'elettrodo utensile (filo di ottone) e di altre in lega Fe/Cr/Ni prodotte dal metallo in lavorazione (acciaio inossidabile austenico).

Le polveri sono state utilizzate tal quali, o previo pre-trattamento a 200°C per 2 ore, per ottenere compatti cilindrici, di massa 1 g e diametro 12 mm, mediante pressatura uniassiale a 34.6 MPa. Il pre-trattamento, effettuato per ottenere il completo degasaggio dei campioni, e quindi prevenire problemi di rigonfiamento durante la sinterizzazione, non ha alterato le fasi presenti.

La sinterizzazione è stata condotta utilizzando sia il riscaldamento convenzionale, mediante un forno a resistenze Opto.Lab per prove Mac Quaid, sia il riscaldamento assistito da microonde. A tale scopo è stato utilizzato un applicatore a modo singolo, operante alla frequenza ISM di 2450 MHz, progettato e realizzato presso i laboratori del MAG, Microwave Application Group, del Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e dell'Ambiente dell'Università di Modena [12]. Per le prove di sinterizzazione a microonde, eseguite in assenza di atmosfera protettiva, è stato previsto il raggiungimento delle temperature massime di 600, 650 e 700 °C con velocità di riscaldamento di circa 4°C/s. E' stata variata la posizione del carico entro l'applicatore e la tipologia di isolamento termico al fine di ottenere le più elevate efficienze di trasferimento dell'energia dalla sorgente (magnetron) al carico.

L'isolamento termico dei campioni è stato realizzato utilizzando polvere di allumina, la quale non assorbe le microonde, almeno fino alle temperature di interesse. Per migliorare l'uniformità di densificazione e rendere più controllabile la sinterizzazione a microonde, alcuni campioni sono stati trattati in presenza di un disco di SiC, con funzioni di assorbitoro ausiliario delle microonde, già alle basse temperature.

Le temperature maggiori di 600 °C sono state misurate mediante un pirometro ottico Mikron M680, collegato ad una fibra di zaffiro a contatto con la superficie dei campioni. Le temperature inferiori sono state misurate otticamente con metodi non di contatto, utilizzando un pirometro Sitel IKS-T14-09. Entrambe le soluzioni permettono di non perturbare in alcun modo il campo elettromagnetico durante la sinterizzazione a microonde, al contrario di quanto avverrebbe con termocoppie o elementi metallici [13].

Per confronto le prove di sinterizzazione in forno convenzionale sono state effettuate alla temperatura massima di 700, 800, 900 e 1000 °C, mantenendo, quando possibile, le stesse velocità di riscaldamento riscontrate a microonde.

Dopo sinterizzazione i campioni ottenuti sono stati caratte-

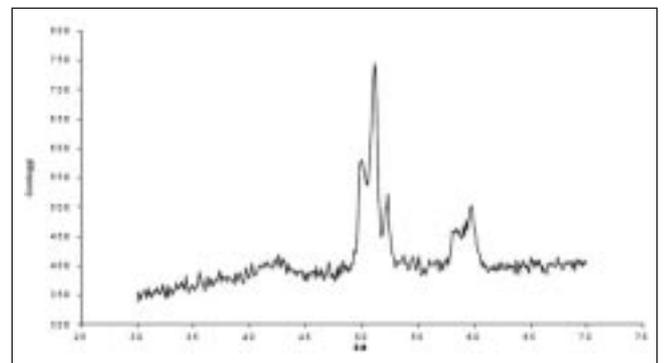


Fig.1 – Diffrattogramma RX delle polveri da elettroerosione a filo.

Fig. 1 – X-Ray Diffraction of the EDWC (Electrical Discharge Wire Cutting) powders.

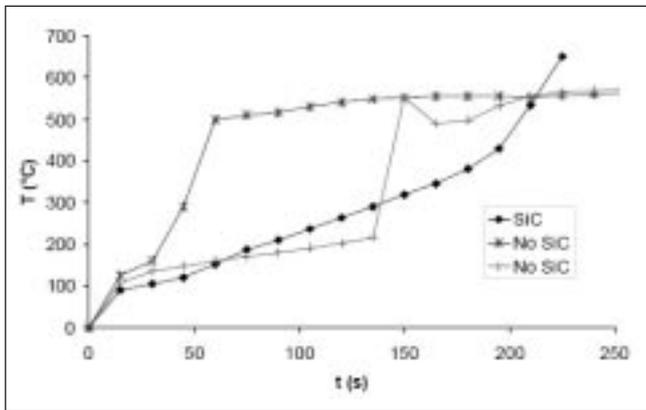


Fig. 2 - Confronto delle curve di riscaldamento a microonde (potenza incidente = 400W) in presenza o meno di assorbitore ausiliario.

Fig. 2 - Comparison of the microwave heating curves (forward power=400W) with or without the auxiliary absorber (SiC).

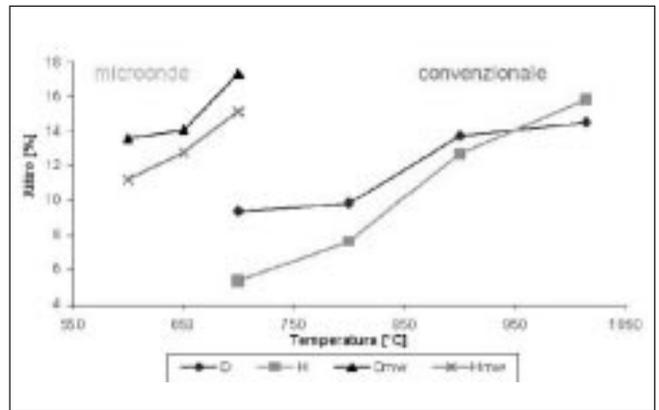


Fig. 3 - Ritiro in campioni trattati convenzionalmente ed a microonde (mw): D= ritiroin direzione radiale, H= variazione di altezza.

Fig. 3 - Shrinkage of conventionally and microwave (mw) sintered samples: D= shrinkage in radial direction, H= height variation

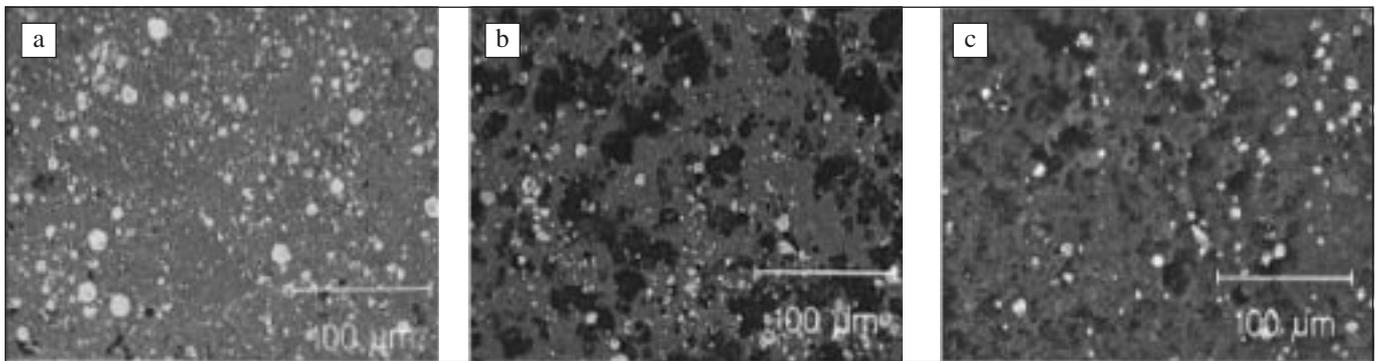


Fig. 4 - a) sinterizzato a microonde a 700°C; b) sinterizzato convenzionale a 700°C; c) sinterizzato convenzionale a 900°C.

Fig. 4 - a) microwave sintered at 700°C; b) conventionally sintered at 700°C; c) conventionally sintered at 900°C.

rizzati metallograficamente e diffrattometricamente e ne è stata misurata la variazione dimensionale rispetto al compatto non trattato in funzione dei cicli termici adottati.

### RISULTATI E DISCUSSIONE

Test preliminari di riscaldamento sulle polveri pressate hanno mostrato un buon assorbimento delle microonde già a temperatura ambiente. Tale riscaldamento, generalmente lento fino a 150-200°C, subisce poi un pronunciato quanto incontrollabile e scarsamente ripetibile incremento di velocità. L'introduzione dell'elemento in SiC ha permesso di ottenere una curva di riscaldamento più controllabile, come mostrato in fig. 2.

Nonostante la presenza dell'assorbitore ausiliario, il riscaldamento a microonde risulta ancora poco controllabile per temperature superiori agli 800°C. Come conseguenza, i sinterizzati a tali temperature presentano distorsioni e fessurazioni, e si assiste alla formazione di uno spesso strato superficiale costituito in prevalenza da ossido di Zn.

Tali problematiche non sono state riscontrate nei riscaldamenti convenzionali, e lo strato ossidato non è risultato visibile neppure al termine del trattamento a 1000°C.

Il grado di densificazione dei campioni, valutato in termini di variazione dimensionale misurato lungo il diametro e lungo l'altezza dei campioni cilindrici, ha mostrato un ritiro sensibilmente maggiore per i campioni trattati a microonde, ed a temperature nettamente inferiori, come mostrato in fig. 3.

Questo comportamento sembra confermare la presenza di un effetto favorevole delle microonde sui processi diffusivi e sulla sinterizzazione, non essendo possibile raggiungere in

alcun modo, mediante riscaldamento convenzionale, la densificazione riscontrata a microonde. Il più elevato grado di sinterizzazione potrebbe essere giustificato considerando che una dispersione micrometrica di particelle conduttrici provoca una concentrazione del campo elettromagnetico in corrispondenza degli spazi tra le particelle, come dimostrato dagli autori in un precedente lavoro [11].

La caratterizzazione metallografica su sezioni dei campioni ha confermato la migliore sinterizzazione ottenibile mediante microonde. La fig. 4 pone a confronto i campioni meglio sinterizzati ottenuti mediante riscaldamento convenzionale (900°C) ed a microonde (700°C), oltre che a parità di temperatura (700°C, convenzionale).

Si nota che i campioni riscaldati a microonde contengono una percentuale maggiore di inclusioni sferiche non ossidate, immerse in una matrice parzialmente ossidata, la cui natura è stata determinata mediante diffrazione di raggi X. In figura 5 sono riportati i diffrattogrammi RX relativi ai medesimi campioni, acquisiti sia sulla superficie che al centro dei campioni. Nel sinterizzato convenzionale a 700°C, si assiste alla comparsa di CuO, probabilmente contenente zinco in soluzione solida, mentre i riflessi della lega Fe/Cr/Ni rimangono invariati rispetto al compatto. Non si hanno sostanziali differenze tra centro e superficie del campione, al contrario di quanto avviene a 900°C, temperatura risultata la migliore per la sinterizzazione. A questa temperatura si ha una pronunciata ossidazione del campione con la formazione di Cu<sub>2</sub>O, più abbondante in superficie, di magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) al centro, e di ZnO sulla superficie. La struttura risultante è perciò una matrice di ossidi di Fe e di Cu che circonda una dispersione di microsferiche in lega Fe/Cr/Ni. Differente è la situazione per il

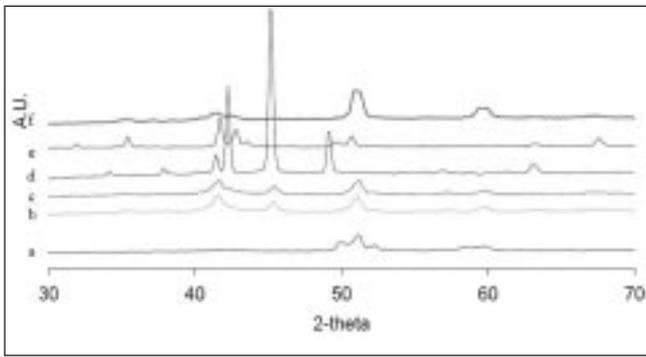


Fig. 5 - diffrattogrammi RX di: a) pressato; b) superficie del sinterizzato convenzionale a 700°C; c) centro del sinterizzato convenzionale a 700°C; d) superficie del sinterizzato convenzionale a 900°C; e) centro del sinterizzato convenzionale a 900°C; f) superficie e centro del sinterizzato a microonde a 700°C.

Fig. 5 - X-Ray Diffraction of: a) green part; b) surface of the sample conventionally sintered at 700°C; c) core of the sample conventionally sintered at 700°C; d) surface of the sample conventionally sintered at 900°C; e) core of the sample conventionally sintered at 900°C; f) surface and core of the sample microwave sintered at 700°C.

sinterizzato a microonde a 700°C, per il quale alla diffrazione RX si riscontra la presenza della lega Fe/Cr/Ni, della magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), del Cu e di ZnO, con distribuzione omogenea in tutto il campione. Pertanto, il riscaldamento a microonde sembra aver preservato meglio la natura metallica dei campioni, e la matrice è essenzialmente magnetite con abbondanti inclusioni di lega Fe/Cr/Ni e di rame metallico. Inoltre, la presenza di ZnO già a 700°C, assente nei campioni sinterizzati convenzionalmente fino a 800°C, conferma il raggiungimento, a livello locale, di temperature significativamente superiori a quelle registrate, a dimostrazione dell'esistenza di un fenomeno di surriscaldamento locale per concentrazione del campo elettromagnetico, quale quello ipotizzato sulla base dei risultati della simulazione elettromagnetica. Da un punto di vista energetico, nelle condizioni sperimentali descritte, il confronto tra i migliori sinterizzati ha permesso di calcolare un consumo di 170 kJ per la sinterizzazione a microonde, e di un valore circa 4 volte superiore per il trattamento convenzionale. Utilizzando un adattamento di impedenza continuo durante il trattamento a microonde, è stato possibile ridurre il consumo a circa 130 kJ, ulteriormente diminuibile se si opera la rimozione dell'assorbitore ausiliario. In entrambi i casi, allo stato attuale, gli inconvenienti tecnologici o economici non giustificano l'adozione di tali soluzioni. L'adozione di differenti applicatori di microonde, ed in particolare di applicatori multimodali ben progettati, in cui sinterizzare pezzi di grandi dimensioni, dovrebbe apportare ulteriori benefici energetici e qualitativi, derivanti da una più omogenea distribuzione del campo elettromagnetico e dalla presenza di un carico fortemente dissipativo.

CONCLUSIONI

La sinterizzazione di polveri sferiche provenienti da lavorazioni di elettroerosione a filo è stata condotta in aria in forni a resistenza ed a microonde. Confrontando i risultati ottenuti, la maggiore densificazione è stata ottenuta mediante sinterizzazione assistita da microonde, alla temperatura massima di 700 °C, in meno di 4 minuti. Nessun sinterizzato convenzionale ha raggiunto una simile densificazione, nonostante le maggiori temperature sperimentate. Inoltre, i campioni trattati a microonde presentano una minore ossidazione e, quindi, una più elevata percentuale di particelle metalliche integre.

Da un punto di vista energetico, sono stati riscontrati consumi energetici di 4 volte inferiori a quanto ottenibile mediante trattamenti convenzionali, nelle condizioni sperimentali adottate. La presenza di tali fenomeni è probabilmente da ascrivere alla presenza di surriscaldamenti localizzati, ed in particolare nella zona di formazione dei colli, ad opera della forte concentrazione del campo elettromagnetico determinata dalle condizioni geometriche e costituzionali del sistema.

BIBLIOGRAFIA

- 1) W. NICODEMI and M. MEDANI, La metallurgia nelle tecnologie di produzione, AIM (1998), p. 143-146
- 2) G. POLI, M. VIGNALE, Met. Ital. 86, 4, (1994), p. 243-252,
- 3) A. CASAGRANDE, E. LANZONI, G. POLI and M. SOLDATI, PM 94, Powder Metallurgy World Congress, Paris, (1994), Vol. II, p. 915-918.
- 4) W.H. SUTTON, Am. Cer. Soc. Bull. 68 (1989), p.376-386
- 5) W.B. SNYDER Jr., Proc. 1989 Int. Cong. on Technology Exchange (1989), p.112-117
- 6) P. VERONESI, C. SILIGARDI, M.FRANCHINI and C. LEONELLI, Int. Cer. J. (2001) p.57-62
- 7) R.ROY, D.AGRAWAL and J.CHENG, Microwaves: theory and application in materials processing V, Ceramic Trans. (2001), p.471-485
- 8) S.A. FREEMAN, J.H. BOOSKE and R.F. COOPER, Journal of Appl. Phys. 83 (1998) n. 11, p.5761-72.
- 9) P. VERONESI , C. SILIGARDI, C. LEONELLI and V. SGLAVO, Proc. 9th AMPERE Conf., Loughborough (2003), Loughborough (UK), p.67-70
- 10) K. RODIGER, K. DREYER, T. GERDES and M. WILBERT-PORADA, Int. J. Refractory Metals Hard Mater. 16 (1998), n. 4-6, p.409-416
- 11) P. VERONESI, C. LEONELLI, E. BASSOLI, A. GATTO and L. IULIANO, Proc. of SINTERING 2003, Penn State (2003), CD-ROM
- 12) P.VERONESI, C.LEONELLI, G.C.PELLACANI and A.R.BOCCACCINI, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 72 (2003), p.1141-1149.
- 13) T.K. KOH, K.S. RAJIV and D.E. CLARK, Cer. Trans. 59 (1995), p.313-321

— A B S T R A C T —  
 MICROWAVE SINTERING OF SPHERICAL POWDERS  
 DERIVING FROM INDUSTRIAL MACHINING

Key words:  
 sintering, powder metallurgy, material characterisation, recycling

Microwave sintering in air of spherical powders generated during EDWC (Electrical Discharge Wire Cutting) has been studied. The main objective of the investigations is to determine if, with respect to conventional heating systems, microwave assisted heating can produce variations of the thermo-chemistry and kinetic of the chemical-physical phenomena occurring at the solid state during sintering. The powders used are made mainly by Cu/Zn and Fe/Cr/Ni micro spheres. The microwave applicator is a single mode TE10n, fed by a magnetron operating at 2.45 GHz. Microwave sintering resulted enhanced with respect to conventional heating. As a matter of fact, the highest densification occurred at temperature 100-200°C lower than conventional furnace. Moreover, the microstructure of the microwave sintered samples is completely different, presenting lower oxidation and retention of spherical metallic inclusions. These phenomena can be explained considering that the electromagnetic field is concentrated in proximity of the regions of necking.