

SIMULAZIONE NUMERICA ED EVIDENZA SPERIMENTALE DELLA ACCELERATA FORMAZIONE DI COLLI DURANTE LE FASI INIZIALI DELLA SINTERIZZAZIONE ASSISTITA DA MICROONDE DI POLVERI METALLICHE

C. Leonelli, G. Poli, P. Veronesi

Abbinando ai risultati sperimentali la simulazione numerica della distribuzione del campo elettromagnetico durante la sinterizzazione di compatti di polveri metalliche e di compositi contenenti particelle metalliche, è stato possibile dimostrare l'esistenza di un'accelerata formazione di colli durante le fasi iniziali della sinterizzazione a microonde. I principali fenomeni coinvolti risultano essere la concentrazione del campo elettromagnetico nelle zone tra le particelle conduttive, e l'assorbimento diretto di microonde entro la skin depth delle particelle metalliche. Questa concentrazione locale del campo elettrico, in particolare, che ha luogo esattamente nelle zone di formazione dei colli, può raggiungere intensità tali da superare la rigidità dielettrica del mezzo (aria, legante o matrice vetrosa), favorendo quindi fenomeni di scarica, come archi elettrici o formazione locale di plasma, i quali sono in grado di attivare, durante la sinterizzazione, meccanismi di trasporto di materia più efficienti.

Sono stati simulati numericamente e provati sperimentalmente tre differenti casi, con lo scopo di studiare l'effetto di dimensione e forma delle particelle metalliche: sinterizzazione di sfere micrometriche di acciaio ed ottone, sinterizzazione di sfere millimetriche di metalli puri e di ottone, sinterizzazione di compositi a matrice vetrosa rinforzati con fibre metalliche.

PAROLE CHIAVE: sinterizzazione, met. delle polveri, modellazione, tecnologie

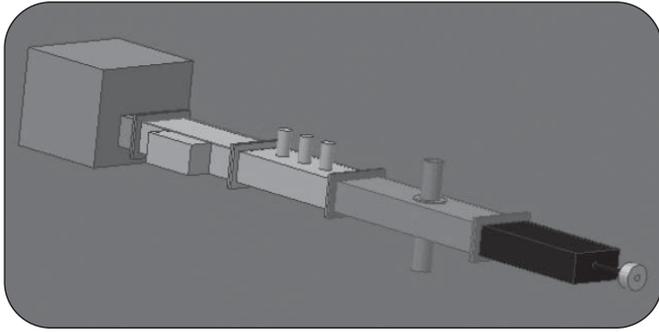
INTRODUZIONE

La sinterizzazione a microonde dei metalli è una tecnologia relativamente nuova, i cui principali benefici riconosciuti riguardano la possibilità di ottenere una maggiore densificazione, temperature di processo inferiori e tempi di processo minori rispetto ai trattamenti in forni convenzionali [1-6]. Tuttavia, manca ancora una comprensione completa dei meccanismi responsabili del miglioramento della sinterizzazione a microonde. L'assorbimento diretto delle

microonde da parte delle polveri metalliche, entro la skin depth, non è da solo in grado di spiegare l'interazione microonde-materiale ed il rapido riscaldamento e densificazione che si osservano nei compatti di polveri metalliche. Infatti, gli aggregati di particelle conduttive, immersi in campi elettromagnetici sufficientemente intensi, possono essere soggetti ad altri fenomeni. Negli anni passati sono state proposte differenti possibili spiegazioni, e le più promettenti riguardano il ruolo del campo magnetico [7-9] o la presenza di uno strato isolante di ossidi, che solitamente copre le polveri metalliche; la presenza di tale strato non solo fa sì che la potenza assorbita dal campione sia più elevata, ma ne cambia anche la distribuzione sul volume [10].

Alcuni degli autori hanno recentemente proposto l'esistenza di un ulteriore meccanismo coinvolto nel riscaldamento a microonde di compatti di polveri conduttive, dimostrando che per piccole particelle sferiche la distribuzione del campo elettromagnetico locale

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



▲
Fig. 1

Forno a microonde a modo singolo, costituito da un generatore di microonde, un circolatore, un 3-stub tuner, l'applicatore TE10n (n= 3 o 4), due porte di ispezione/misura (guide d'onda circolari in cut-off) ed un corto circuito traslante.

Single mode applicator, composed of a microwave generator, a circulator, a 3-stub tuner, the TE10n (n= 3 or 4) applicator, two measuring ports (circular waveguides under cut off) and a shorting plunger.

può essere severamente influenzata dalla disposizione spaziale delle particelle conduttive, fino a raggiungere le condizioni di breakdown, con la formazione di archi e di plasma [4].

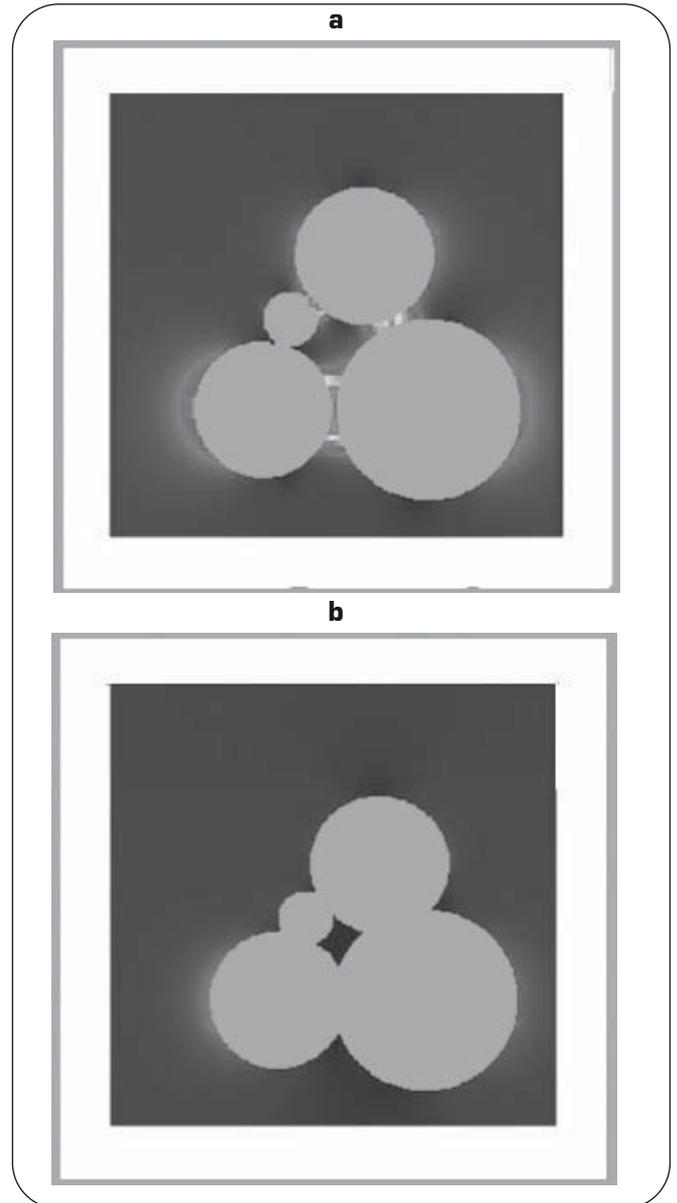
Scopo del presente lavoro è presentare dettagliate evidenze sperimentali e risultati della simulazione numerica per dimostrare l'importanza della concentrazione del campo elettromagnetico nel determinare il comportamento in sinterizzazione e la microstruttura risultante, nel caso di compatti metallici e di materiali composti contenenti particelle metalliche. Prove di confronto sono anche state condotte in forni convenzionali, mantenendo quanto più possibile le medesime condizioni geometriche e termiche, per evidenziare le differenze rispetto al processo assistito da microonde.

SINTERIZZAZIONE DI POLVERI SFERICHE CONDUTTIVE

Le particelle sferiche sono usate di frequente per la produzione di pezzi metallici mediante le tecniche della metallurgia delle polveri. La sinterizzazione convenzionale dei compatti è ben nota e coinvolge diversi meccanismi, dalla diffusione allo stato solido a più efficienti fenomeni di trasporto di materia in presenza di fase liquida o gassosa [11]. In caso di sistemi a più componenti, il riscaldamento selettivo delle microonde può dare risultati peculiari, come microstrutture differenti e livelli di densificazione maggiori o uguali a quelli di equivalenti riscaldamenti convenzionali (a resistenze).

Procedura sperimentale

E' stata studiata la sinterizzazione a microonde in aria di polveri sferiche derivante da lavorazioni di elettroerosione a filo. Le polveri di partenza sono costituite principalmente da Cu/Zn e Fe/Cr/Ni, derivanti rispettivamente dall'utensile (filo) e dai pezzi in lavorazione. Dopo essiccamento in aria delle polveri, sono state selezionate le particelle aventi dimensione inferiore a $75\mu\text{m}$, utilizzando un setaccio con opportune maglie. Le polveri essiccate sono state impiegate, dopo un pre-trattamento a 200°C per 2 ore, che non ne ha alterato le fasi rilevate da diffrazione di raggi X, per preparare compatti cilindrici da 1 g di massa, aventi 12 mm di diametro. La formatura è avvenuta per pressatura uniaassiale, con 34.6 MPa di pressione. La densità media dei compatti era di $2.52 \pm 0.02 \text{ kg/dm}^3$. Le prove di sinterizzazione sono state condotte in un forno convenzionale Opto.Lab a resistenza, solitamente utilizzato per la prova



▲
Fig. 2

Involuppo del campo elettrico nella sezione mediana dell'aggregato di 4 sfere: a) prima della formazione dei colli; b) dopo la formazione dei colli. Scala: minimo= 0 V/m; massimo= $3 \cdot 10^8 \text{ V/m}$.

Electric field envelope in the mid-section of the 4-spheres aggregate: a) before particles necking; b) after particles necking. Scale: minimum= 0 V/m; maximum= $3 \cdot 10^8 \text{ V/m}$.

Mac Quaid, ed in un applicatore di microonde a modo singolo del tipo TE10n (n= 3 o 4), alimentato da un generatore a 2.45 GHz, impostato a 400W di potenza erogata. Il sistema è rappresentato schematicamente in Fig. 1 e descritto in dettaglio altrove [4].

L'isolamento termico dei campioni è stato ottenuto utilizzando polvere di allumina grossolana. Un assorbitore ausiliario (disco di SiC) è stato introdotto in alcuni test per variare la temperatura dell'ambiente circostante i campioni, fornire un ulteriore contributo al riscaldamento del campione ed alterare la distribuzione del campo elettromagnetico.

La massima temperatura di sinterizzazione in forno convenzionale è stata di 700, 800, 900 e 1000°C , mentre per i campioni trattati a

microonde si sono utilizzate le temperature massime di 600, 650, 700 e 800 °C, mantenendo in tutti i casi una velocità di riscaldamento di 4 °C/s.

La temperatura del campione è stata misurata mediante tecniche non perturbative del campo elettromagnetico, e precisamente utilizzando un pirometro Sitel IKS-T14-09 (misura senza contatto: temperatura superficiale) ed un pirometro Mikron M680 collegato ad una fibra ottica in zaffiro posta a contatto con il campione o entro un foro ricavato nello stesso (misura di contatto: temperatura interna del campione)

Simulazione numerica

Il software Concerto 4.0 (Vector fields, U.K.) è stato utilizzato per simulare in 3D una porzione del sistema, simulando un generatore da 400W operante alla frequenza di 2.45 GHz, che alimenta un applicatore TE103 in cui sono posizionati un singolo compatto cilindrico (12 mm diametro, 6 mm spessore), immerso in polvere di allumina, contenuta in un crogiolo di cordierite. Un ulteriore disco opzionale di SiC (30 mm diametro, 4 mm spessore) è stato introdotto nel modello, al di sotto del compatto cilindrico, quando richiesto. Sono state impiegate due differenti scale (macro- e micro-), per simulare il riscaldamento a microonde dell'intero sistema. La macro-scala ha permesso di calcolare il SAR (Specific Absorption Rate, in W/kg) del campione, rappresentato da un carico equivalente, in funzione della configurazione sperimentale (con o senza assorbitore ausiliario in SiC), mentre la micro-scala è stata usata per evidenziare variazioni locali della distribuzione del campo elettrico in prossimità delle particelle metalliche.

La distribuzione del SAR ha mostrato che, come atteso, utilizzando 400W la presenza del disco di SiC fa abbassare l'intensità del campo elettrico in prossimità della superficie del campione appoggiato al disco di SiC stesso, il quale inoltre assorbe parte della potenza a microonde disponibile. Un'analisi più dettagliata di un caso simile può essere trovata in [12].

La distribuzione del campo elettromagnetico in prossimità delle

particelle metalliche che costituiscono il compatto è stata calcolata considerando un modello 3D composto da un piccolo aggregato di 4 particelle sferiche (diametro 20,15,15 e 6 µm), le cui proprietà elettriche e magnetiche sono rappresentative dell'ottone (sfera da 20 µm, P-CuZn20) o dell'acciaio inossidabile (sfere da 15,15 e 6 µm, AISI 304). Sono state simulate due differenti condizioni, corrispondenti a due stadi diversi della sinterizzazione: ad inizio sinterizzazione, sono state utilizzate le proprietà dei materiali a temperatura ambiente; dopo la fase di formazione dei colli, per la quale si sono utilizzate le proprietà dei materiali a 600°C. In entrambi i casi, si è ipotizzato che le particelle appartenessero alla superficie esterna del compatto, e che fossero esposte ad una potenza di 400W, a 2.45 GHz di frequenza. La Fig. 2 riassume i risultati della simulazione numerica, riferiti ad una sezione del modello 3D.

È evidente (Fig. 2a) che nella fase iniziale della sinterizzazione, prima che si abbia formazione dei colli, si origina una forte concentrazione del campo elettrico nello spazio tra le particelle, e l'intensità di tale campo può raggiungere e superare la rigidità dielettrica dell'aria (3·10⁶ V/m), favorendo quindi la formazione di archi o la ionizzazione dell'aria in prossimità della zona di formazione del collo. Entrambi i meccanismi possono portare ad un surriscaldamento localizzato, che origina una fase liquida tra le particelle (metallo fuso) o all'attivazione di ulteriori contributi al trasporto di materia mediante evaporazione-condensazione. Dopo la formazione dei colli (Fig. 2b), i risultati della simulazione mostrano che la massima intensità del campo elettrico non si trova più nello spazio tra le particelle, e che non si raggiunge neppure l'intensità del caso precedente. In queste condizioni, è meno probabile che si abbiano archi, ed il compatto viene probabilmente riscaldato per assorbimento diretto delle microonde e trasmissione del calore da altre regioni confinanti, in cui i colli non si sono ancora formati, e quindi soggette ad archi.

Risultati e discussione

I campioni sinterizzati a microonde senza l'impiego dell'assorbitore ausiliario hanno avuto difficoltà nel rispettare la velocità di riscaldamento impostata, tendendo a riscaldarsi molto più velocemente ed in maniera incontrollata, oltre a presentare visivamente evidenza di formazione di archi. L'elevata intensità del campo elettrico tra le particelle, come prevedibile sulla base dei risultati della simulazione numerica, ha probabilmente superato la rigidità dielettrica dell'aria circostante le particelle, creando un percorso conduttivo ed un surriscaldamento localizzato. I campioni soggetti ad evidenti fenomeni di scarica elettrica sono risultati seriamente distorti e danneggiati, come mostrato in Fig. 3, con abbondante presenza di un residuo bianco in superficie, che la diffrazione di raggi X ha dimostrato essere ZnO, derivante dall'ossidazione delle particelle di ottone. L'impiego di un assorbitore ausiliario (disco di SiC) ha permesso di ridurre l'intensità del campo elettrico tra le particelle, ed ha portato ad un riscaldamento più controllabile e ripetibile, oltre a costituire una sorgente di calore esterna al campione.

In caso di trattamento in forno convenzionale, la presenza di ZnO sulla superficie dei campioni è stata osservata solo a temperature superiori a 900°C. Questo fenomeno sembra confermare il surriscaldamento locale delle particelle, dal momento che l'ossidazione dello zinco si è avuta, in caso di riscaldamento a microonde, già a partire da una temperatura superficiale misurata di 650°C. Questo risultato è in accordo con il fenomeno della concentrazione del campo elettrico emerso dai risultati della simulazione numerica.

SINTERIZZAZIONE DI SFERE METALLICHE MILLIMETRICHE

Rispetto al caso precedente, polveri metalliche di maggiori dimensioni, ancora sferiche, dovrebbero ridurre il rapporto tra il volume



▲
Fig. 3

Campione sinterizzato a microonde a 800°C, con evidenti fratture e depositi di ZnO sulla superficie.

Sample microwave sintered at 800°C, presenting pronounced cracking and ZnO deposits on its surface.

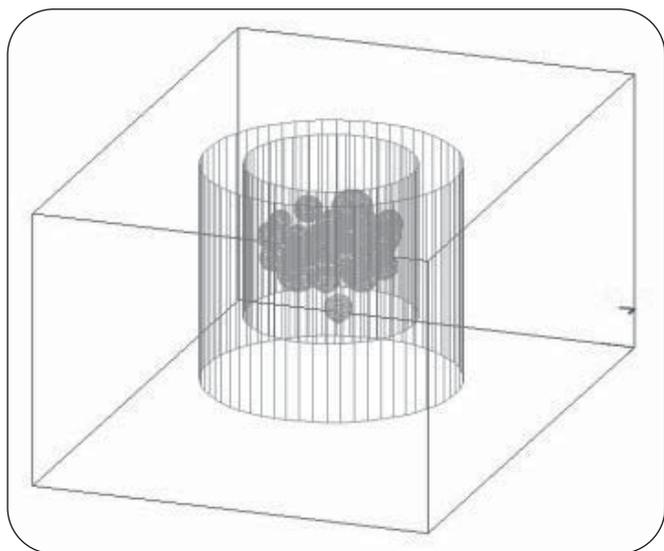


Fig. 4

Modello con sfere di rame entro un crogiolo, posizionato centralmente nell'applicatore di microonde a modo singolo.

Model of copper spheres in a crucible, placed centrally in the single mode microwave applicator.

del materiale direttamente riscaldato dalle microonde (corrispondente ad un guscio sferico avente spessore uguale alla skin depth calcolata alla frequenza operativa delle microonde) ed il volume complessivo del materiale da trattare. Inoltre, la scelta di polveri ad alta conducibilità elettrica, riduce ulteriormente la skin depth rispetto al caso precedente, relativo a acciaio e ottone. Questa scelta, pertanto, è volta a minimizzare il contributo di assorbimento diretto di microonde e la sinterizzazione, in assenza di elementi assorbitori ausiliari, dovrà avvenire principalmente sfruttando i fenomeni di concentrazione del campo elettrico in prossimità delle zone di formazione dei colli.

Procedura sperimentale

Sfere metalliche millimetriche, di puro (99.9%) Cu, Ag, Au e ottone (P-CuZn20), aventi un diametro medio di 2 mm, sono state utilizzate per prove di sinterizzazione. Quantitativi pesati di sfere sono stati posizionati entro crogioli di mullite o di SiC (Fig. 4). Il primo tipo di crogiolo è rappresentativo di una classe di materiale pressoché trasparenti alle microonde, mentre il secondo tipo viene usato, analogamente al caso precedente, per attenuare fortemente il campo elettromagnetico incidente sulle particelle metalliche. Per il riscaldamento a microonde è stato usato il forno riportato in Fig. 1, ed i campioni sono stati sinterizzati in aria o in flusso di Ar (20 Nml/min), utilizzando una potenza variabile tra 300 e 1000 W.

Simulazione numerica

Il sistema composto da crogiolo e sfere metalliche, sottoposto a riscaldamento a microonde a 2.45 GHz nell'applicatore a modo singolo di Fig. 1, è stato simulato numericamente utilizzando il software Concerto 4.0. In Fig. 4 è rappresentata una tipica configurazione del modello 3D con crogiolo, sfere metalliche e parte dell'applicatore.

Facendo variare nel modello il materiale del crogiolo (mullite o SiC) e mantenendo immutata la potenza erogata dal generatore di microonde, l'involuppo del campo elettrico calcolato risulta profondamente influenzato dalle diverse condizioni, come mostrato in

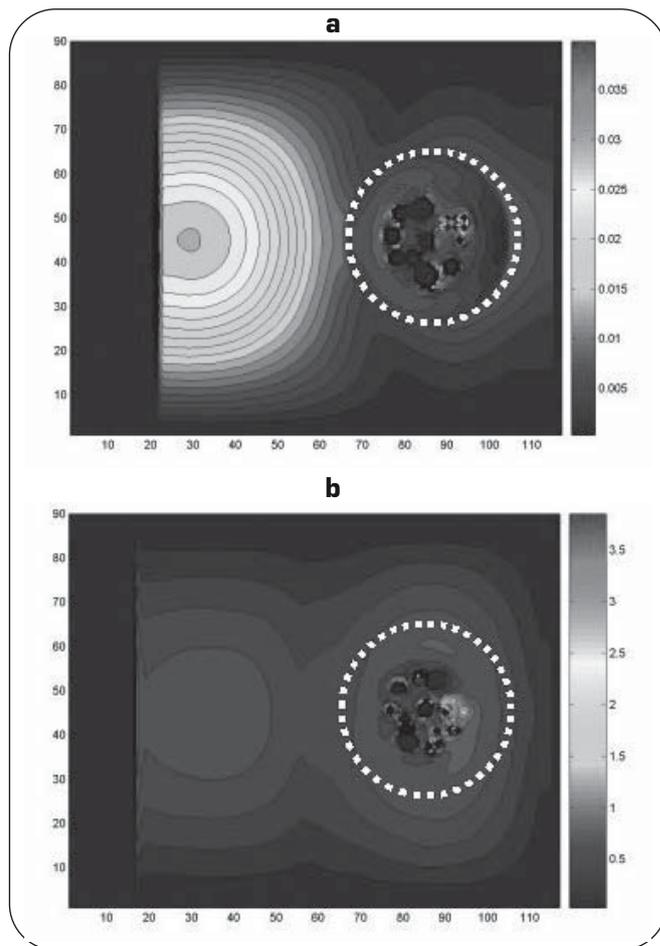


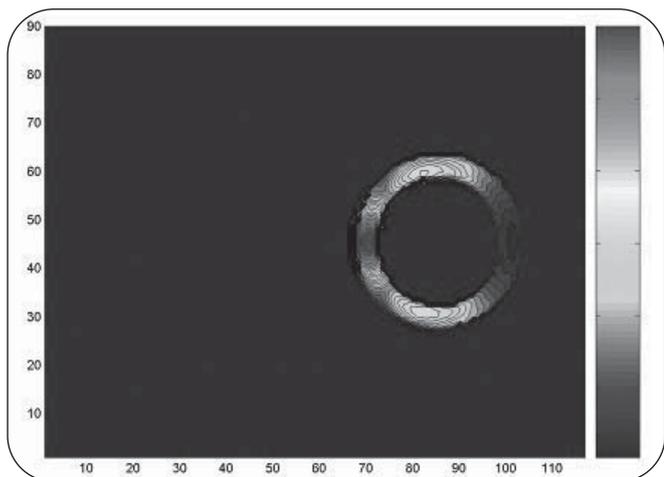
Fig. 5

Intensità del campo elettrico (calcolata) [scala: 1=2000V/m] in caso di: a) crogiolo di SiC; b) crogiolo di mullite.

Calculated electric field intensity [colour scale: 1=2000V/m] in case of: a) SiC crucible; b) mullite crucible.

Fig. 5. In Fig. 5a, riferita alla sinterizzazione a microonde in crogiolo di SiC, è rappresentato l'involuppo del campo elettrico calcolato nella sezione orizzontale mediana del sistema. La massima intensità del campo si ha tra le particelle (cerchi in nero a intensità zero), ma assume valori molto simili a quelli esistenti all'esterno del crogiolo (circonferenza bianca tratteggiata), cioè circa 50 V/m. In Fig. 5b, riferita alla sinterizzazione a microonde in crogiolo di mullite, è rappresentato l'involuppo del campo elettrico calcolato nella sezione orizzontale mediana del sistema, ed esso risulta massimo tra le particelle, con valore superiore a 7000 V/m, più di due ordini di grandezza superiore dell'intensità del campo al di fuori del crogiolo.

Confrontando i due casi (Fig. 5a e Fig. 5b), è inoltre evidente la variazione di più di due ordini di grandezza dell'intensità del campo elettrico tra le sfere metalliche, confermando così la prevedibile attenuazione derivante dalla presenza del SiC. In entrambi i casi, sono presenti significativi massimi di campo elettrico nello spazio tra le particelle, ma il differente ordine di grandezza della scala delle intensità rende il caso con crogiolo in mullite molto più soggetto ad archi elettrici rispetto a quello in SiC. Nel primo caso (Fig. 5b), pertanto, sarà lecito aspettarsi un assorbimento diretto delle microonde da parte delle sfere metalliche, con formazione di colli dovuta alla concentrazione del campo elettromagnetico nello spazio tra le sfere, mentre nel secondo caso (Fig. 5a), ci si troverà



▲
Fig. 6

Distribuzione qualitativa del SAR nella sezione orizzontale mediana del crogiolo di SiC.
Qualitative SAR distribution in the mid horizontal section of the SiC crucible.

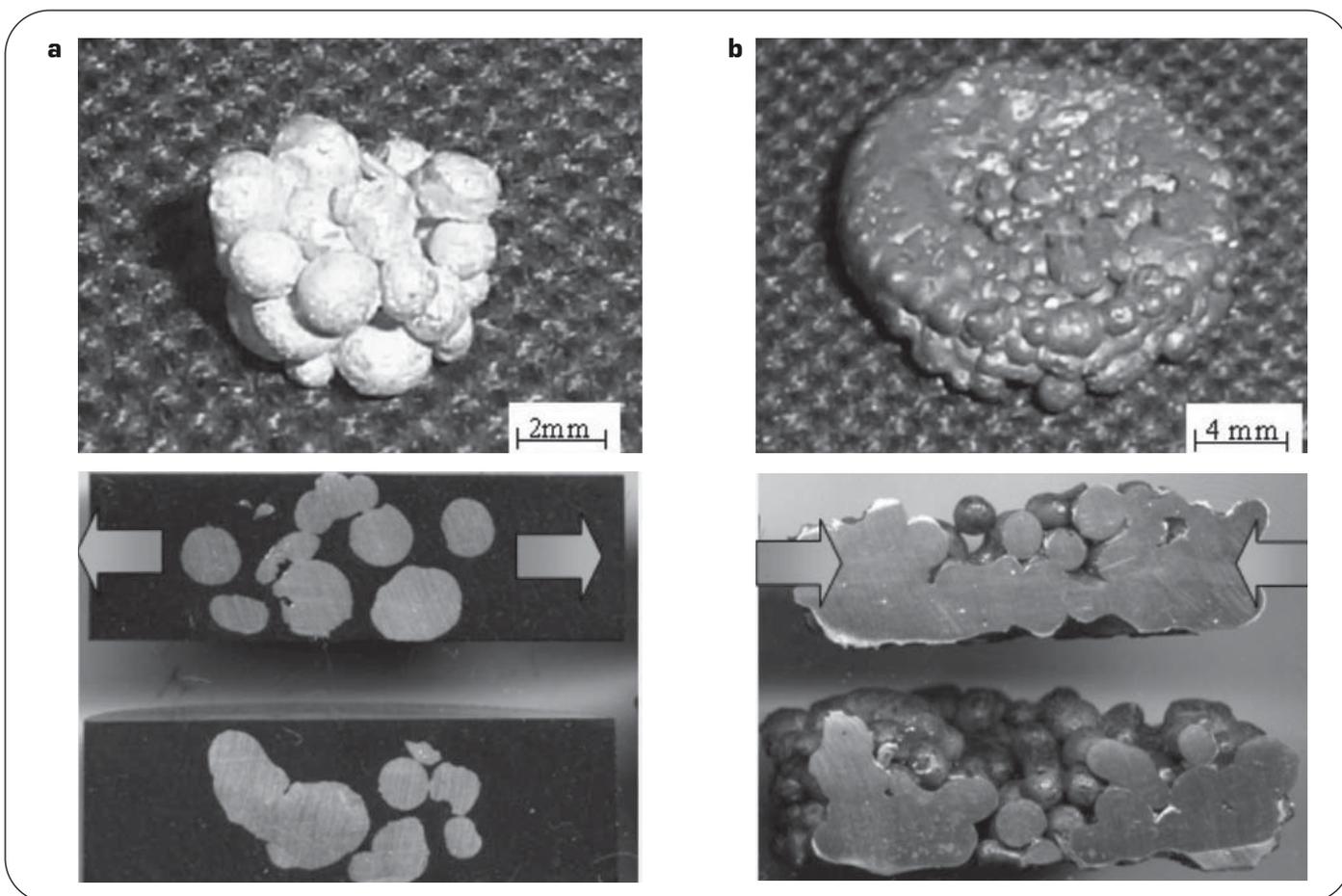
dinnanzi ad assorbimento indiretto (calore generato preferenzialmente nel crogiolo di SiC e da questo trasmesso alle particelle metalliche). E' inoltre possibile valutare il riscaldamento del crogiolo di SiC, considerando il suo SAR, qualitativamente e visualizzato in Fig. 6.

Risultati e discussione

In Fig. 7a e Fig. 7b sono riportate, a titolo rappresentativo delle due possibilità di riscaldamento, due fotografie di campioni di ottone e di rame sinterizzati rispettivamente in un crogiolo di mullite (assorbimento diretto) ed in uno di SiC (assorbimento indiretto).

E' evidente che il campione sinterizzato nel crogiolo di mullite (Fig. 7a) è stato soggetto ad assorbimento diretto di microonde, dal momento che tutti i colli si trovano nella parte interna del campione e non c'è evidenza di fusione delle sfere poste a contatto con il crogiolo. Al contrario, il campione sinterizzato in crogiolo di SiC (Fig. 7b) presenta chiari segni di fusione delle parti esterne, indicando il raggiungimento di una temperatura prossima a quella di fusione, mentre la formazione di colli risulta meno pronunciata nella parte interna del campione (riscaldato principalmente per conduzione).

L'osservazione al microscopio elettronico a scansione delle zone di formazione dei colli ha inoltre messo in evidenza la presenza di una



▲
Fig. 7

Campioni sinterizzati a microonde di: a) sfere di ottone in crogiolo di mullite; b) sfere di rame in crogiolo di SiC. Nelle sezioni, le frecce indicano l'andamento della distribuzione spaziale delle temperature deducibile dalla microstruttura: a) temperatura più elevata all'interno; b) temperatura più elevata all'esterno.

Microwave sintered samples of: a) brass spheres in mullite crucible, b) copper spheres in SiC crucible. In the sections, the arrows indicate the temperature spatial distribution which can be inferred by the microstructure: a) higher temperature in the inner regions; b) higher temperature in the outer regions.

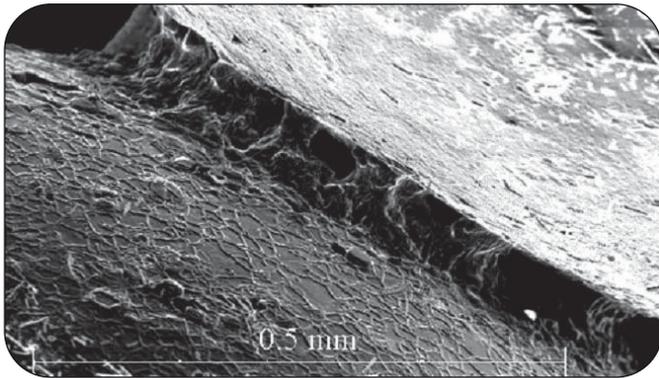


Fig. 8

Micrografia SEM di un collo tra due sfere di argento ottenuto per sinterizzazione a microonde. Una microstruttura apparentemente di etching è evidente nella sfera inferiore.

SEM micrograph of a neck among two silver spheres, obtained by microwave sintering. An apparently etched microstructure is evident in the lower sphere.

struttura di "etching", come mostrato in Fig. 8, relativa ad un campione di argento. Questo fenomeno può essere attribuito alla presenza dei fenomeni di scarica elettrica ed alla formazione di plasma che si hanno in tale regione, i quali possono rimuovere materia dalle sfere, portandola nella zona di formazione dei colli.

SINTERIZZAZIONE DI COMPOSITI RINFORZATI CON FIBRE METALLICHE CORTE

La concentrazione del campo elettromagnetico in prossimità delle particelle metalliche può essere sfruttata con successo per surriscaldare un dielettrico nel quale siano disperse le particelle conduttive. E' infatti un fenomeno ben noto che l'aggiunta di particelle conduttive ad una matrice a bassa perdita dielettrica ne aumenti il grado di accoppiamento con le microonde [13-16], e questa peculiarità è stata sfruttata per produrre materiali a gradiente di funzione o di

composizione [17, 18]. L'introduzione controllata di particelle metalliche, aventi una forma opportuna, può portare ad un pronunciato riscaldamento localizzato della matrice dielettrica, migliorandone l'adesione al rinforzo. Inoltre, la scelta di impiegare fibre conduttrici aventi un diametro di piccole dimensioni ed un elevato rapporto lunghezza/diametro è volta a favorire ulteriormente i fenomeni di concentrazione del campo elettrico in corrispondenza delle estremità (effetto punta), più di quanto non accada con particelle con elevato raggio di curvatura, e parallelamente fornire un contributo di assorbimento diretto di microonde entro la skin depth delle fibre stesse.

Procedura sperimentale

Polveri di vetro Duran® borosilicatico sono state usate come matrici, cui è stato aggiunto il 10% in volume di fibre di Hastelloy X, come riportato in un precedente articolo [19]. La lunghezza media delle fibre è di 100 µm, il diametro 8 µm. Dopo miscelazione, mediante pressatura uniaassiale sono stati ottenuti campioni cilindrici (diametro 10mm, spessore 4mm) aventi una densità in verde di circa il 60% di quella teorica. La skin depth calcolata per l'Hastelloy X, a 2.45 GHz, è di 11µm.

La sinterizzazione a microonde del composito a matrice vetrosa è stata condotta entro l'applicatore a modo singolo descritto in Fig. 1, ma posizionando i campioni nella zona di massimo campo elettrico (parte centrale dell'applicatore) o di massimo campo magnetico (lato dell'applicatore).

Simulazione numerica

Una porzione del compatto (verde) è stata utilizzata per ricavarne un modello 3D, attraverso cui studiare l'interazione con il campo elettromagnetico generato da una sorgente di microonde operante a 2.45 GHz. Si sono considerate 3 fibre di Hastelloy X disposte parallelamente tra loro, con una quarta fibra disposta ad esse perpendicolarmente. La matrice di vetro, omogenea, nel modello circonda completamente le fibre, con un contatto completo, in assenza di porosità. I risultati della simulazione sono stati riferiti al solo caso di campione posto nel massimo di campo elettrico, nella configurazione, cioè, in cui è massimo il riscaldamento della matrice dielettrica ad opera dell'assorbimento diretto di microonde. I risultati della

simulazione sono riportati in Fig. 9, in termini di inviluppo del campo elettrico nella matrice circostante le fibre e nella matrice a diretto contatto con le fibre

E' evidente, ancora una volta, che si ha concentrazione del campo elettrico in prossimità delle estremità delle fibre. Essendo la generazione di calore in un dielettrico proporzionale al quadrato dell'intensità localmente assunta dal campo elettrico [20], durante la sinterizzazione del composito è lecito attendersi un evidente surriscaldamento della matrice vetrosa in prossimità delle estremità di ogni fibra. Inoltre, se l'intensità del campo elettrico raggiunge valori elevati, è possibile avere fenomeni di breakdown, che coinvolgono temperature più elevate di quella di fusione delle fibre di Hastelloy X (1355°C).

Risultati e discussione

La sinterizzazione del composito, dipendentemente dalle condizioni di sinterizzazione e dal contenuto percentuale di

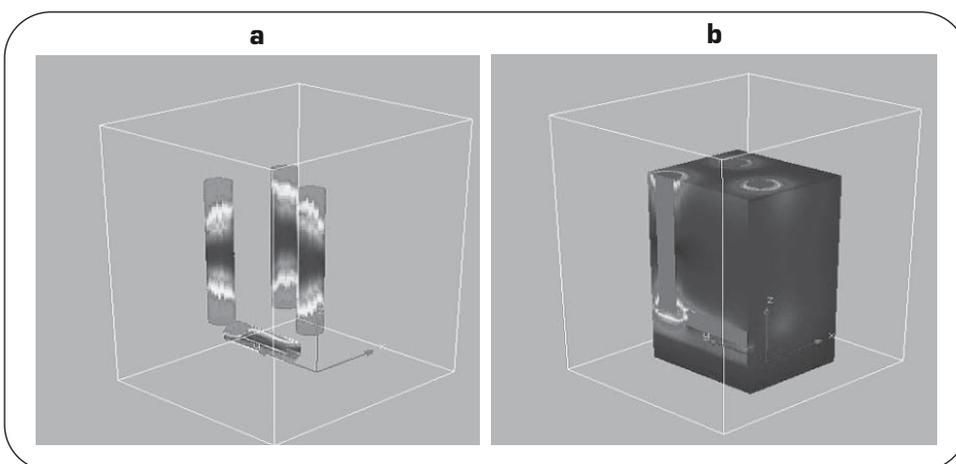


Fig. 9

Risultati della simulazione- distribuzione dell'involuppo del campo elettrico: a) nella matrice vetrosa a diretto contatto con le fibre di Hastelloy X; b) nella matrice vetrosa. Scala arbitraria e visualizzazione 3D non isometrica.

Modeling results- electric field envelope: a) in the glass matrix directly in contact with the Hastelloy X fibres; b) in the whole glass matrix. Arbitrary scale and non-isometric perspective.

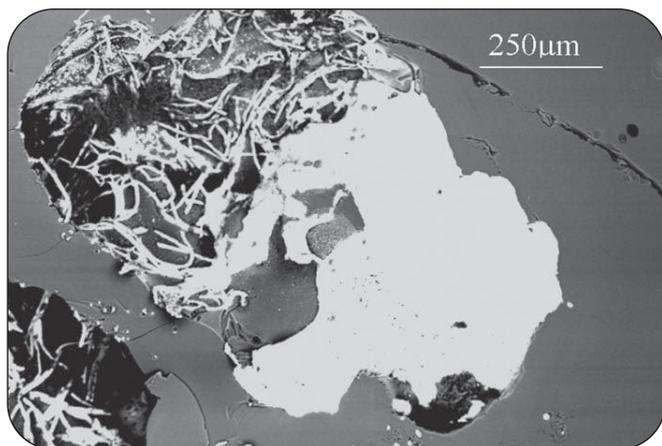


Fig. 10

Micrografia SEM (BSD) di una regione surriscaldata di un campione al 10% in volume di fibre di Hastelloy X, trattato nel massimo di campo elettrico. L'analisi EDS della regione chiara centrale corrisponde alla composizione media dell'Hastelloy X.

BSD SEM micrograph of an overheated region of a 10 vol% Hastelloy X fibre sample, processed in the maximum of the electric field. EDS analysis of the white central region corresponds to average Hastelloy X composition.

fibre, ha fornito risultati differenti (materiali porosi e espansi, materiali parzialmente densificati, compositi a matrice vetrosa tenacizzati), come riportato in alcuni articoli presentati dagli autori in altra sede [21-23]. La sinterizzazione a microonde nel massimo di campo magnetico ha permesso di raggiungere più elevate velocità di riscaldamento, ma processi meno controllabili [22]. Una microstruttura più omogenea, con porosità sferica, è stata ottenuta posizionando i campioni nella zona di massimo campo elettrico. Tuttavia, in caso di elevata potenza incidente sul campione, l'elevata intensità raggiunta localmente dal campo elettrico ha portato al surriscaldamento localizzato ed incontrollabile, con regioni del campione totalmente deformate. Interrompendo il trattamento termico assistito da microonde prima che si abbia un sensibile rigonfiamento del campione, ovvero per temperature superficiali del composito inferiori a 950°C, e quindi inferiori a quella di fusione delle fibre metalliche, è possibile ottenere un'ulteriore evidenza sperimentale della avvenuta concentrazione locale del campo elettrico. L'analisi al microscopio elettronico delle zone soggette a surriscaldamento ha infatti confermato la presenza di fibre metalliche fuse (temperatura >1355°C), come mostrato in figura 10, nonostante la temperatura delle zone circostanti fosse sensibilmente inferiore, come evidente dalla microstruttura della matrice vetrosa, che si presenta compatta e con porosità unicamente in prossimità delle fibre generatrici di calore.

CONCLUSIONI

La simulazione del campo elettromagnetico, sulla micro- e sulla macro- scala, abbinate all'attività sperimentale, hanno permesso di dimostrare che esiste un miglioramento delle fasi iniziali della sinterizzazione di compatti contenenti particelle conduttive (accelerazione della formazione dei colli, surriscaldamento localizzato nelle zone di giunzione) qualora questa venga condotta con microonde alla frequenza di 2.45 GHz. In particolare, si è mostrato che:

- la sinterizzazione a microonde è fortemente influenzata da fenomeni di concentrazione locale del campo elettrico;
- esistono fenomeni che avvengono simultaneamente, di assorbi-

mento diretto delle microonde entro la skin depth del metallo, dovuti principalmente al campo magnetico, e di breakdown e formazione di plasma, principalmente dovuti all'elevata intensità del campo elettrico. Questi ultimi fenomeni forniscono un ulteriore contributo, spesso determinante, al riscaldamento;

- la formazione di colli è favorita nel caso di riscaldamento a microonde di polveri sferiche, poichè la concentrazione del campo elettrico è massima nelle zone tra le particelle, che corrispondono a quelle di formazione dei colli durante la sinterizzazione;
- i fenomeni di breakdown attivano altri meccanismi di trasporto di materia più efficienti (in fase liquida, evaporazione-condensazione). Questo può in parte spiegare la più rapida e più pronunciata densificazione osservata in molte parti sinterizzate a microonde;
- è possibile utilizzare vantaggiosamente la concentrazione del campo elettromagnetico per ottenere microstrutture peculiari, ad esempio utilizzando fibre metalliche, o scegliendo opportunamente i refrattari/isolanti di supporto per prevenire o promuovere i fenomeni di breakdown, a parità di potenza erogata dal generatore di microonde.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Rödiger K, Dreyer K, Gerdes T, Willert-Porada M, Int J. Refract Metals H 5 (6), (1998) p. 409.
- [2] Leparoux S, Vaucher S, Beffort O, Adv Eng Mater 5 (2003) p. 449-453.
- [3] Cheng JP, Agrawal DK, Komaneni S, Mattis M, Roy R, Mat Res Innov 1 (1997), p. 44-52.
- [4] Veronesi P, Leonelli C, Bassoli E, Gatto A, Iuliano L., Proceedings of the Sintering 2003 Conference, 15-17 September 2003, Penn State University, Pennsylvania, USA, CD-ROM.
- [5] Fang Y, Agrawal DK, Roy R, Angerer P, Skandan G., Proceedings of the Sintering 2003 Conference, 15-17 September 2003, Penn State University, Pennsylvania, USA, CD-ROM..
- [6] Upadhyaya A, Sethi G, Agrawal D. Proceedings of the Sintering 2003 Conference, 15-17 September 2003, Penn State University, Pennsylvania, USA, CD-ROM.
- [7] Cheng J, Roy R, Agrawal D, J. Mats. Sci. Lett. 20 (2001) p.1561-1563.
- [8] Cheng J, Roy R, Agrawal D, Mat. Res. Innovat., 5 (2002) p.170-177.
- [9] Agrawal D, Cheng J, Peelamadu RD, Roy R., Proc. Of Intl. Symp. on Microwave Science and its Application to Related Fields, Nara (Japan), (2002) p. 8-9.
- [10] Rybakov KI, Semenov VE, Bykov YV, Egorov SV, Eremeev AG, Plotnikov IV, Proc. of the Fourth World Congress on Microwave and Radio Frequency Applications, Edited by R.L. Schulz, D.C. Folz, Austin, Texas, (2004) p. 459-468
- [11] German R.M. Powder metallurgy science, 2nd ed. Princeton (NJ): MPIF 1994
- [12] R. Sola, Use of microwaves in the SHS of Ni,Al-based intermetallic compounds - in Italian, Bachelor thesis in Materials Engineering, University of Modena and Reggio Emilia, 2005
- [13] Carr G L, Perkowitz S, Tanner GL, Infrared and Millimeter Waves 13 (1985), p. 171-263
- [14] Bykov YV, Rybakov KI, Semenov VE, J. Phys. D: Appl. Phys. 34 (2001), p. R55-R75
- [15] Boccaccini AR, Veronesi P, Leonelli C, J. Europ. Ceram. Soc. 21 (8) (2001) p.1073-1080
- [16] Veronesi P, Leonelli C, Pellacani GC, Fiumara V, Barba AA, d'Amore M, Materials Engineering 13 (4) (2002) p. 65-72
- [17] Bykov YV, Egorov SV, Eremeev AG, Rybakov KI, Semenov VE, Sorokin AA, Mater. 8 (2001) p. 71-76

- [18] Gerdes T, Willert-Porada M, Microwave Processing of Materials V (Materials Research Society Symp. Proc. vol 430), ed M F Iskander et al (Pittsburgh, PA: Materials Research Society), (1995) p. 175-180.
- [19] Minay EJ, Boccaccini AR, Veronesi P, Cannillo V, Leonelli C, Advances in Applied Ceramics 104 (2) (2005) p. 49-54
- [20] Metaxas AC, Meredith RJ, Industrial microwave heating, Peter Peregrinus, London (1993), p. 97-102
- [21] Veronesi P, Leonelli C, Pellacani GC, Boccaccini AR, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 72 (2003) p. 1141-1149
- [22] Minay EJ, Boccaccini AR, Veronesi P, Cannillo V, Leonelli C, Journal of Materials Processing Technology 155-156 (2004) p. 1749-1755
- [23] Minay EJ, Veronesi P, Leonelli C, Boccaccini AR, Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) p. 3203-3208

ABSTRACT

NUMERICAL SIMULATION AND EXPERIMENTAL EVIDENCE OF ACCELERATED NECKING DURING THE EARLY STAGES OF MICROWAVE ASSISTED SINTERING OF METALLIC POWDERS

Keywords: Sintering, powder metallurgy, numerical simulation, technologies

Coupling numerical simulation of the electromagnetic field during sintering of metallic powder compacts and metal-containing composites with the experimental results, it has been possible to demonstrate the existence of a microwave enhancement of the early stages of sintering, in particular the necks formation. The main phenomena involved resulted to be the electromagnetic field concentration in the regions among the conductive particles, as well as direct microwave absorption within the skin depth of the metal particles. This local concentration of the electric field, occurring exactly in the regions of necks formation, can have intensity higher than the dielectric strength of the medium, thus favouring breakdown phenomena, leading to arcing and local plasma formation, which trigger more efficient mass transport mechanisms during sintering.

Three different cases has been numerically simulated and experimentally tested, in order to study the effects of particles dimension and shape: sintering of micrometric steel and brass spheres, sintering of millimetric pure metals and brass spheres, sintering of glass matrix composites reinforced with metal fibres.

Microwave sintering in air of spherical powders made mainly by Cu/Zn and Fe/Cr/Ni and generated during EDWC (Electrical Discharge Wire Cutting) has been studied. The small particle size (less than 75 μm) is comparable to the calculated skin depth at the microwave ISM frequency of 2.45 GHz, thus a direct microwave absorption is expected. However, numerical simulation regarding the microwave-matter interaction of a portion of the sample, composed of 4 microspheres, placed in a single mode applicator depicted in Fig. 1, showed that the electric field intensity results higher in the regions among the spherical particles (Fig. 2a). This means that, in correspondence of the region where necks are going to be formed, the electric field intensity can become higher than the dielectric strength of air, leading to breakdown phenomena (arcing, plasma formation). This could trigger much more efficient mass transport mechanisms, involving liquid phase or evaporation/condensation. After necking, the electric field results significantly lower (Fig. 2b), and sintering is expected to proceed by heat conduction from other regions or by direct microwave absorption by the liquid phase. Experimental results confirmed the modeling results, since it was observed that during sintering in air the samples are subjected to oxidation, with formation of ZnO on the samples surface (Fig. 3). This phenomenon, starting to occur during microwave heating from a measured surface temperature of 650°C, occurs during conventional sintering only at 900°C or more, thus confirming the existence of a localised overheating in case of microwave assisted sintering.

In order to evidence the breakdown phenomena contribution to sintering, a similar system, but on a different scale, was chosen: larger, but still spherical, metallic powders should reduce the ratio between the volume of the material directly heated by microwaves (corresponding to a shell having the thickness equal to the skin depth at the operating frequency) and the overall volume. Moreover, the choice of highly conductive metals further lowers the skin depth at 2.45 GHz. Millimetric spheres

made of pure (99.9%) Cu, Ag, Au and brass (P-CuZn20), having an average diameter of 2mm have been used for the sintering tests and placed in mullite and SiC crucibles. The first crucible is representative of an almost microwave-transparent material, while the second crucible is used to provide a pronounced attenuation of the electromagnetic field impinging on the metal particles. Numerical simulation on a model comprising 30 conductive millimetric spheres (Fig. 4) confirmed that the envelope of the calculated electric field is deeply affected by the different conditions, as shown in Fig. 5. In both cases the maximum field intensity occurs among the particles, but in case of mullite crucible it is 2 order of magnitude higher, and thus much more prone to arcing. On the contrary, the SiC crucible is expected to provide heat to the samples (Fig. 6), indirectly heating the particles, similarly to what happens during conventional heating. Experimental results confirmed that the samples sintered in the mullite crucible (7a) underwent direct microwave absorption, since all necks are in the inner part of the sample and there is no evidence of melting of the outer particles. On the contrary, the sample sintered in the SiC crucibles (7b) evidenced melting of the outer parts, indicating a temperature near to the melting point, while necking is less pronounced in the inner parts of the sample. SEM observation of the necking regions evidenced a kind of etching of the surfaces near to the necking regions, as reported in figure 8, relative to a silver sintered sample. This phenomenon could be ascribed to the electric discharge and plasma formation occurring in that region, locally removing matter from the sphere, and adding it to the necking region.

In order to further evidence breakdown phenomena, a completely different system was chosen, selecting needle-like conductive particles (fibres) dispersed in a glass matrix. With this arrangement, electric field concentration on the fibres tip is expected to occur, together with direct microwave absorption in the skin depth of the fibres, depending on their diameter. Duran borosilicate glass powder was used as a matrix and was mixed to 10% volume of Hastelloy X fibres (average length of 100 μm , diameter 8 μm). The calculated skin depth of this kind of fibres, at room temperature and at 2.45GHz, is 11 μm . Numerical simulation on a 4-fibres model confirmed the expected field concentration in the regions among the fibres' tip (Fig. 9), which should lead to glass matrix local overheating or even fibres melting, in case breakdown conditions are reached. The experimental results evidenced localised melting of the fibres (Fig. 10), indicating that a temperature higher than 1355°C was reached. Moreover, the microstructure of the surrounding matrix, presenting pores only in the regions near the fibres, while being almost dense elsewhere, suggests that the Duran glass experienced much lower temperatures, thus confirming the numerical simulation previsions.

These three examples, varying in a controlled manner the dimensions and shape of the conductive phase, demonstrate experimentally and by means of numerical simulation that electric field concentration in the region among the particles can be responsible of breakdown phenomena, which cause other more efficient mass transport mechanisms (liquid phase, evaporation-condensation) to occur during sintering of metal powders. This can partially explain the faster and more pronounced densification observed in many microwave sintered parts. Moreover, it is possible to use advantageously the electromagnetic field concentration to obtain peculiar microstructures, for instance using metallic fibres, or to properly choose the refractory/insulating supports to prevent or to promote breakdown phenomena, at the same overall microwave power output from the generator.