



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,  
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Individuazione dei materiali e dei processi produttivi più idonei  
per lo sviluppo di membrane ceramiche

*Stefania Baccaro, Cristina Amelio, Enrica Ghisolfi*



FN S.p.A.

NUOVE TECNOLOGIE  
E SERVIZI AVANZATI

INDIVIDUAZIONE DEI MATERIALI E DEI PROCESSI PRODUTTIVI PIU' IDONEI PER LO  
SVILUPPO DI MEMBRANE CERAMICHE

Stefania Baccaro, Cristina Amelio, Enrica Ghisolfi (FN)

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse a scarti

Responsabile Progetto: Angelo Moreno, ENEA



 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE  LAM 123 R 338	Rev.            0  Pag. :    2    di :    17
--	---	--

## **INDICE**

<b>1. Introduzione</b>	<b>pag. 3</b>
<b>2. Descrizione attività svolta</b>	<b>pag. 4</b>
<b>2.1 Introduzione alle microonde e alle loro interazioni con la materia</b>	<b>pag. 4</b>
<b>2.2 Applicazioni delle microonde a materiali ingegneristici</b>	<b>pag. 10</b>
<b>2.3 Sinterizzazione assistita da microonde di compatti metallici verdi</b>	<b>pag. 14</b>
<b>2.4 Considerazioni conclusive</b>	<b>pag. 17</b>

### **ALLEGATI**

**All. A – Elenco principali fonti bibliografiche**

 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE  LAM 123 R 338	Rev.            0  Pag. :    3    di :    17
--	---	--

## 1. Introduzione

Il presente rapporto descrive le attività svolte da FN nell'ambito dell'Accordo di collaborazione tra ENEA ed FN, dal titolo "Individuazione di materiali e processi più idonei per la realizzazione di membrane ceramiche per la separazione della CO<sub>2</sub> e implementazione del processo di formatura in plastico di elettrodi per celle a combustibile a carbonati fusi alimentate da gas da biomasse", per la parte relativa al sotto obiettivo C1: Studio sullo stato dell'arte delle tecniche di trattamento termico alternative alle tradizionali.

Il lavoro si inserisce nell'ambito dell'Accordo di programma MSE- ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico – PAR 2008-2009 ed è relativo al progetto 2.1.2 "*Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse e scarti*".

Nella sperimentazione condotta nell'anno precedente, in cui era stata verificata la fattibilità del processo di realizzazione di elettrodi per celle a combustibile a carbonati fusi mediante la tecnologia della formatura in plastico, si era visto come uno dei punti più critici di tale sperimentazione consistesse nei trattamenti termici di deceratura e sinterizzazione degli stessi. Al fine di verificare, quindi, la possibilità di seguire strade alternative alla tradizionale, si è effettuato uno studio sullo stato dell'arte per quanto concerne i trattamenti che impiegano microonde. La letteratura in materia non è molto ricca, soprattutto nel caso di polveri metalliche o compatti ottenuti per stampaggio ad iniezione, mentre riporta una casistica maggiore per ciò che riguarda i materiali ceramici. In ogni caso si sono trovati spunti interessanti per intraprendere una sperimentazione con i campioni ottenuti in plastico e sono già stati presi contatti con esperti del settore che possano effettuare alcune prove per verificare la fattibilità.

 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE  LAM 123 R 338	Rev.            0  Pag. :    4    di :    17
--	---	--

## 2. Descrizione attività svolta

La ricerca bibliografica si è indirizzata sui trattamenti di deceratura e sinterizzazione mediante la tecnologia delle microonde. Di seguito viene riportato un sunto di quanto emerso da tale ricerca, partendo da un discorso introduttivo generale sulle microonde e sulla loro applicazione ai trattamenti termici su materiali ceramici e metallici per arrivare alla descrizione di esperimenti condotti su compatti verdi, metallo-plastici.

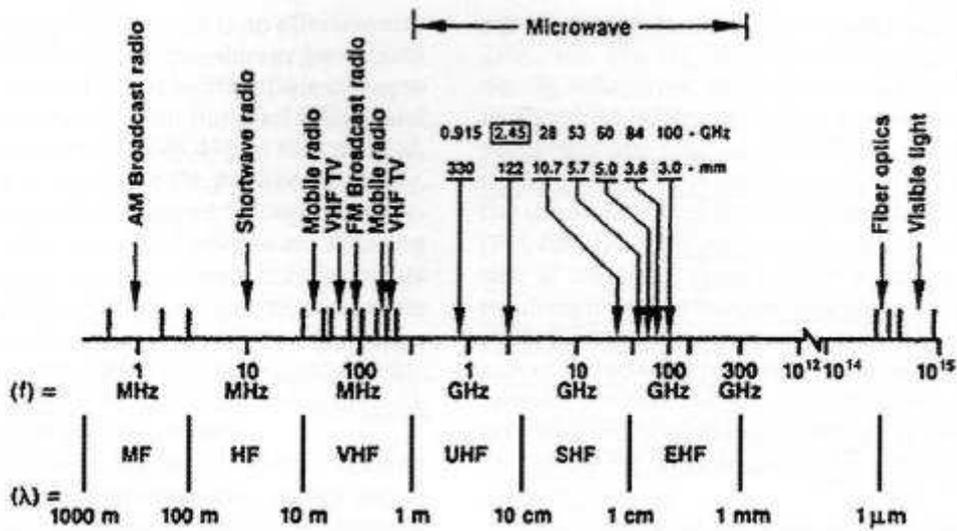
### 2.1 Introduzione alle microonde e alle loro interazioni con la materia

Le microonde sono onde elettromagnetiche con frequenza compresa fra 300 MHz e 300 GHz. Il riscaldamento assistito da microonde; MWaH, avviene essenzialmente per l'interazione fra il campo elettromagnetico e la materia, fenomeno sulla cui entità giocano un ruolo fondamentale le proprietà dielettriche del materiale, in particolare la sua costante dielettrica relativa (che dipende dalla frequenza e dalla temperatura). A definire le modalità di riscaldamento contribuiscono anche la frequenza e l'intensità locale del campo elettromagnetico. Per quantificare tali effetti vengono definite le seguenti grandezze:

- **D<sub>p</sub>** = distanza di penetrazione della potenza delle microonde, cioè la distanza per la quale la potenza raggiunge il valore di 1/e (=0.368) volte il valore esistente sulla superficie del materiale. D<sub>p</sub> permette di conoscere, in prima approssimazione, la distribuzione di temperatura all'interno del materiale, fornendo indicazioni sulle dimensioni massime che un corpo può avere per essere efficacemente riscaldato a microonde;
- **P**, potenza dissipata per unità di volume all'interno del materiale. La conoscenza di P permette di quantificare l'entità del riscaldamento.

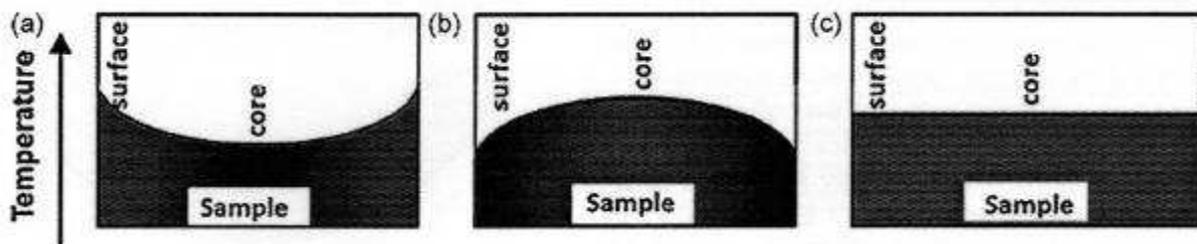
Per i materiali metallici assume importanza anche un altro parametro, la profondità di pelle ("skin depth"), **d**, definita come la distanza dalla superficie alla quale la densità di corrente assume il valore 1/e volte quella misurabile sulla superficie stessa. Questo parametro permette di individuare la porzione di conduttore direttamente interessato dal riscaldamento a microonde. Il valore di d dipende dalla frequenza della radiazione elettromagnetica, dalla conducibilità elettrica e dalla permeabilità magnetica soluta del materiale. Poichè la conducibilità di un metallo varia con la temperatura è prevedibile un cambiamento delle modalità di interazione materiale-microonde durante il processo di riscaldamento.

La maggior parte delle apparecchiature a microonde opera tra i 400 MHz ed i 60 GHz, usando frequenze ISM, cioè autorizzate ed assegnate ad usi Industriali, Scientifici e Medici. Tra queste, la più diffusa per numero di installazioni è la 2450 MHz.



**Fig. 1 – Spettro elettromagnetico e frequenze impiegate nei processi a microonde**

La differenza principale fra il trattamento a microonde rispetto alla sinterizzazione convenzionale consiste nel sistema di riscaldamento. Il profilo di temperatura entro un campione per entrambi i metodi è rappresentato in Fig. 2.



**Fig. 2 – Profilo di temperatura entro il campione: a) riscaldamento convenzionale, b) riscaldamento a microonde, c) trattamento ibrido**

Nel caso del riscaldamento convenzionale il calore è generato dagli elementi riscaldanti e trasferito al campione attraverso i meccanismi di radiazione, conduzione e convezione. Nella sinterizzazione a microonde i materiali assorbono l'energia delle microonde e la trasformano in calore al loro interno.

 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE  LAM 123 R 338	Rev.            0  Pag. :    6    di :    17
--	---	--

In generale, rispetto ai sistemi convenzionali, il riscaldamento a microonde presenta le seguenti caratteristiche:

- 1) *inversione dei profili di temperatura*. Durante il riscaldamento l'ambiente assorbe scarsamente le microonde e rimane sostanzialmente freddo, mentre il pezzo, che interagisce con il campo elettromagnetico, si riscalda. Pertanto sulla superficie del componente la temperatura è mediamente inferiore di quanto non sia al suo interno.
- 2) *selettività del riscaldamento*. In un sistema polifasico la potenza è trasferita in misura diversa alle varie fasi a seconda delle loro proprietà dielettriche: diventa così possibile il riscaldamento selettivo di una singola fase.
- 3) *riscaldamento penetrante*. L'entità della penetrazione dipende dalla frequenza scelta, permettendo così di trattare direttamente sia la superficie che il cuore del pezzo, senza dover attendere i tempi caratteristici dei fenomeni conduttivi. Nei metalli, per i quali il valore di  $d$  è dell'ordine dei micrometri, il riscaldamento è perlopiù superficiale, ma fenomeni collaterali come la formazione di microplasma possono influire sulle modalità di riscaldamento.

Il trattamento a microonde, in generale, permette di ridurre le tempistiche di ciclo, di risparmiare energia e di migliorare le proprietà fisico-meccaniche.

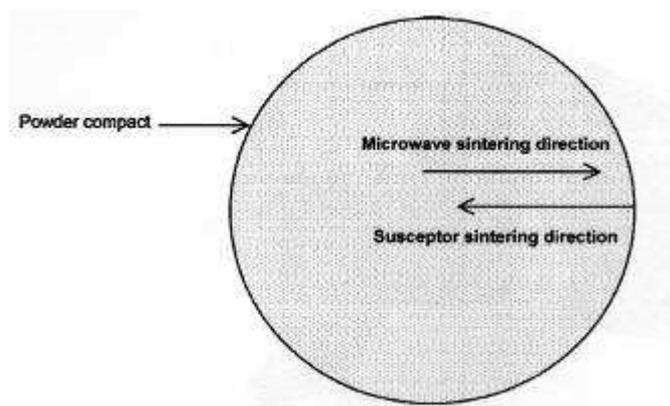
Durante il riscaldamento diretto a microonde dei materiali si possono incontrare alcuni problemi. In primis, la maggior parte delle ricerche sui trattamenti a microonde sono effettuate a basse frequenze (2.45 GHz), tali applicatori non si accoppiano molto efficacemente alle basse temperature a diversi materiali e lo scarso assorbimento di microonde rende difficoltoso il riscaldamento iniziale. In seconda battuta, possono verificarsi anche delle instabilità termiche che possono portare a fenomeni di oscillazione di temperatura, ossia i campioni si possono surriscaldare in modo catastrofico. Questo accade per diverse categorie di materiali, che includono soprattutto ossidi ceramici. Si possono creare dei gradienti di temperatura all'interno del campione che causano cricche e difettologie.

Poiché nella sinterizzazione a microonde, al contrario dei trattamenti convenzionali, si ha un riscaldamento maggiore nel cuore del pezzo rispetto alla sua superficie (vedi Fig. 2), si avrà una microstruttura dalle caratteristiche peggiorative in superficie rispetto al cuore del componente.

Per cercare di risolvere i problemi su esposti, i ricercatori hanno sviluppato un sistema di riscaldamento ibrido che combina la tecnica del riscaldamento diretto a microonde con una sorgente di raggi infrarossi. Con questa tecnica è possibile sinterizzare un materiale che presenta un basso

 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE  LAM 123 R 338	Rev.            0  Pag. :    7    di :    17
--	---	--

coefficiente di perdita dielettrico a basse temperature ed un alto coefficiente ad alte temperature. Le microonde sono assorbite nel componente che ha il fattore di perdita dielettrico alta mentre passano attraverso il materiale che ha questo fattore basso con piccole perdite di energia. Si impiegano materiali definiti suscettori che hanno alto fattore dielettrico di perdita a basse temperature e vengono posti attorno al materiale verde da trattare. A basse temperature il suscettore assorbe le microonde e raggiunge alte temperature, poi trasferisce il calore al campione attraverso il sistema convenzionale; in questo modo il campione che ha un alto fattore di perdita dielettrico ad elevate temperature sarà in grado di assorbire le microonde. Le due direzioni di riscaldamento di un compatto di polvere che si hanno impiegando la tecnica ibrida sono raffigurate in Fig. 3.



**Fig. 3 – Direzioni delle due sorgenti di calore nel sistema di riscaldamento ibrido**

*Riduzione del consumo di energia nel trattamento a microonde:*

il trattamento a microonde, depositando direttamente l'energia al cuore del materiale, elimina l'energia dispersa che solitamente tende a riscaldare le pareti del forno, l'aria o altri componenti massivi all'interno dello stesso. L'impiego delle microonde riduce drasticamente il consumo di energia e le tempistiche di ciclo.

*Riduzione delle tempistiche di sinterizzazione:*

nei forni per i trattamenti convenzionali, al fine di prevenire gradienti termici interni al pezzo che potrebbero comprometterne l'integrità, si impiegano cicli piuttosto lenti. Nel caso delle microonde, poiché l'interazione è diretta con il pezzo, si ha la possibilità di avere un riscaldamento volumetrico rapido. L'impiego del riscaldamento a microonde può ridurre i tempi di sinterizzazione di un fattore 10 o più.

 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE  LAM 123 R 338	Rev.            0  Pag. :    8    di :    17
--	---	--

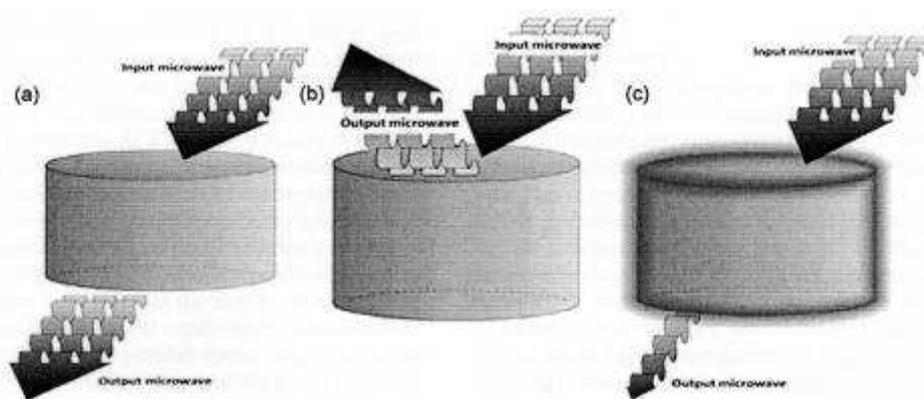
*Miglioramento della densità e delle proprietà meccaniche, distribuzione dei grani più uniforme:*

La tecnica di sinterizzazione a microonde può promuovere la diffusione di ioni e così accelerare il processo di sinterizzazione, con conseguente densificazione. Il tasso di densificazione dipende dalla diffusione di ioni attraverso le particelle del materiale. La potenza delle microonde si concentra tra le particelle del campione almeno trenta volte di più rispetto al campo esterno dando origine alla ionizzazione alla superficie delle particelle. Sotto l'effetto delle microonde l'energia cinetica degli ioni ai bordi di grano aumenta con la conseguente diminuzione dell'energia di attivazione per permettere un salto degli ioni per superare la barriera di potenziale e quindi si accelera il processo di accrescimento dei grani. In diversi casi, la sinterizzazione a microonde ha mostrato dei campioni con microstrutture più uniformi e densità maggiori. In più, nel caso del trasferimento di calore attraverso le microonde, si minimizza l'effetto della sinterizzazione differenziale; ciò implica una microstruttura omogenea e proprietà meccaniche migliorate.

*Interazione delle microonde con i materiali:*

In termini di interazione delle microonde con i materiali si possono distinguere tre categorie (Fig. 4):

- a) trasparenti (materiali a basso fattore di perdita dielettrico basso, in cui le microonde passano attraverso senza alcuna perdita )
- b) opachi (conduttori, in cui le microonde sono riflesse e non vi possono penetrare)
- c) assorbenti (materiali ad alto fattore di perdita dielettrico, in cui le microonde sono assorbite in ragione del valore del fattore di perdita dielettrico).



**Fig. 4 – Interazione delle microonde con la materia: a) materiali trasparenti, b) materiali opachi, c) materiali assorbenti**

 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE  LAM 123 R 338	Rev.            0  Pag. :    9    di :    17
--	---	--

Vi è anche un quarto caso, che consiste negli assorbenti misti. Questo tipo di interazione è osservata nei materiali compositi o a multi-fase, ove le componenti hanno valori diversi del fattore di perdita dielettrico.

Gli assorbenti misti utilizzano il vantaggio dato dalle microonde di provvedere ad un riscaldamento selettivo. Il riscaldamento ibrido a microonde è uno dei più importanti esempi di riscaldamento di assorbenti misti.

Un fenomeno complesso avviene quando si sinterizzano polveri metalliche; 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 materiale, con 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.

In generale, 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 densità prossime a quelle teoriche, soprattutto nel campo dei materiali ceramici. Inoltre, è stata ipotizzata l'esistenza di fenomeni non termici per giustificare la maggiore densificazione ottenibile rispetto a trattamenti termici convenzionali o la più elevata mobilità di alcune specie coinvolte in fenomeni diffusivi.

 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE  LAM 123 R 338	Rev.            0  Pag. :    10    di :    17
--	---	---

## 2.2 - Applicazioni delle microonde a materiali ingegneristici

Le microonde sono utilizzate per diversi impieghi da oltre 50 anni. Le applicazioni includono i settori della comunicazione, dell'alimentare, dell'essiccamento del legno, della vulcanizzazione della gomma, della terapia medica, dei polimeri, etc. Per quanto riguarda la tecnologia dei materiali, le microonde sono state e sono impiegate in trattamenti di essiccamento per sanitari, calcinazione di polveri e decomposizione di specie gassose, sintesi di polveri ceramiche. Solo dopo il 2000 le microonde sono state investigate anche per la loro applicazione a materiali diversi come ceramici ingegneristici, semiconduttori, materiali inorganici e polimerici. Più recentemente sono state investigate possibilità di sinterizzazione di metalli.

Di seguito si riporta un breve sunto delle applicazioni della sinterizzazione assistita da microonde di materiali ingegneristici.

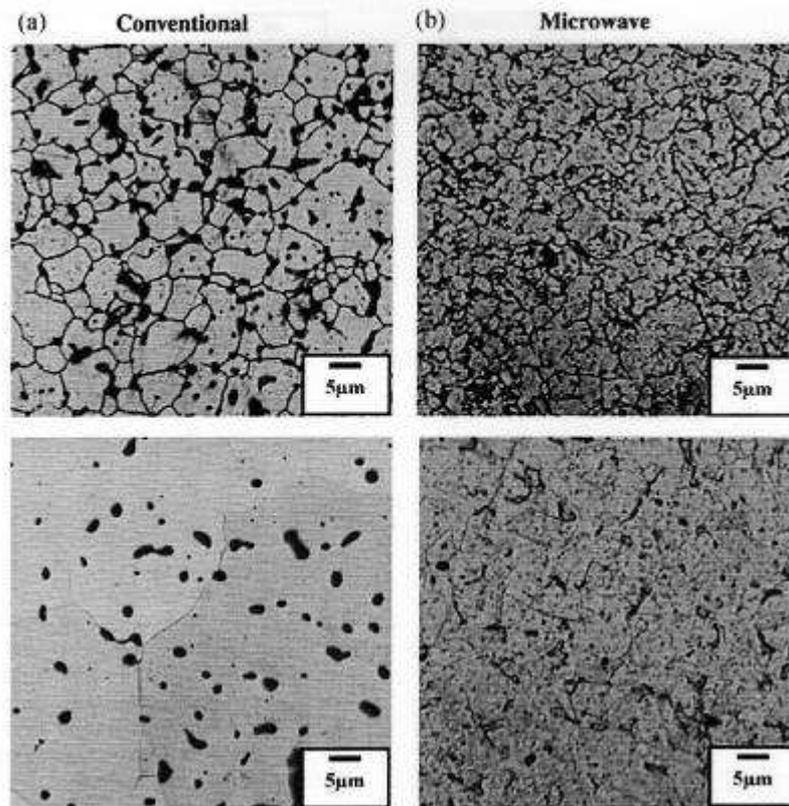
### *Metalli e compositi a matrice metallica*

A 2.45 GHz si osserva che la profondità di pelle in metalli è molto bassa (dell'ordine dei micron) e quindi si ha una piccola penetrazione delle microonde nei metalli. Invece, nel caso di polveri metalliche fini il riscaldamento avviene in tempi molto rapidi. Questo fenomeno si può spiegare perché particelle metalliche della dimensione inferiore a 100 micron assorbono microonde da 2.45 GHz. E' stato anche osservato che il grado di assorbimento delle microonde da parte di metalli dipende dalla conducibilità elettrica, dalla temperatura e dalla frequenza.

### *Acciai austenitici (316L) e ferritici (434L)*

Prove di sinterizzazione su acciai di diversa composizione hanno portato ad un buon comportamento. In funzione della composizione chimica dell'acciaio, ovviamente, si sono riscontrate differenze nei gradienti di salita in temperatura. Inoltre, si è ottenuta una microstruttura più fine rispetto al trattamento convenzionale (Fig. 5). Probabilmente ciò è dovuto al minore tempo necessario per la sinterizzazione a microonde (90% di riduzione rispetto al processo convenzionale).

 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE  LAM 123 R 338	Rev.            0  Pag. :    11    di :    17
--	---	---

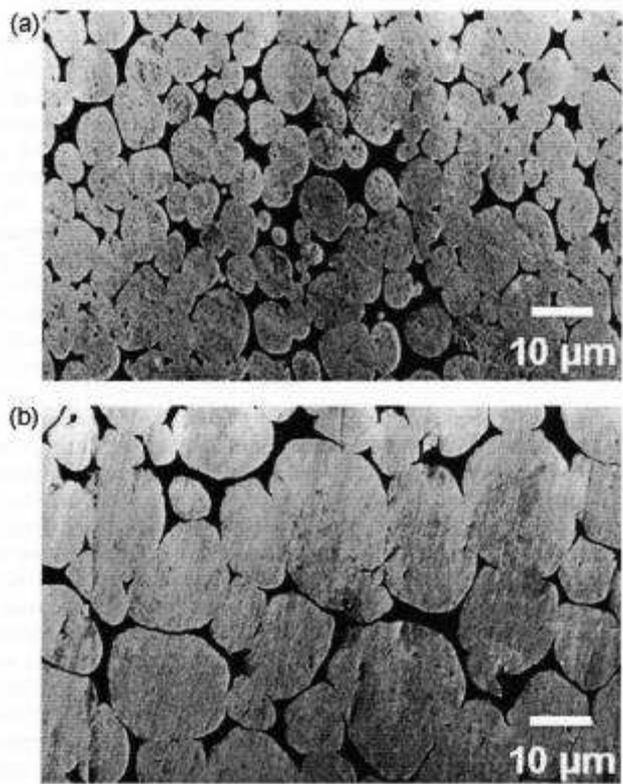


**Fig. 5 – Confronto fra microstrutture di campioni in acciaio sinterizzati in modo convenzionale (a) e a microonde (b)**

#### *Leghe W-Ni-Fe*

Esperimenti condotti su leghe a base di W-Ni-Fe hanno mostrato come la sinterizzazione a microonde possa portare, anche in questo caso, a strutture molto più fini e quindi a proprietà meccaniche migliorate. Confrontando, infatti, una struttura ottenuta a 1500 °C in forno convenzionale (gradiente di temperatura 5°C/min) con un trattamento a microonde (20 °C/min), si riscontra un minore ingrossamento del grano di W e la mancanza della fase fragile ottenuta dalla precipitazione della fase intermetallica dovuta a tempi lunghi di ciclo. Pur avendo la riduzione del 75% del tempo di ciclo, non sono emerse difettologie e, appunto, la possibilità di avere un tempo di ciclo ridotto ha consentito la formazione di una microstruttura più fine (vedi la Fig. 6).

 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE  LAM 123 R 338	Rev.            0  Pag. :    12    di :    17
--	---	---



**Fig. 6 – Microstrutture leghe W-Ni-Fe a confronto: (a) sinterizzazione a microonde, (b) sinterizzazione convenzionale**

#### *Polvere di W*

Anche nel caso del W, l'elemento metallico che presenta la più elevata temperatura di sinterizzazione, il trattamento a microonde si è rivelato molto interessante. In genere, per ottenere densità attorno al 90% della teorica occorre arrivare a  $T > 2773^{\circ}\text{K}$  per tempi di stasi molto lunghi. Nel caso della sinterizzazione a microonde, in un forno da 3kW e 2.45 GHz, si è riusciti ad ottenere, da polvere tal quale una densità pari all'85% della teorica, mentre da compatti ricavati da polvere pre-trattata densità anche superiori a 93% con il raggiungimento di una temperatura pari a  $2073^{\circ}\text{K}$  e tempi di processo pari a 6-7 ore.

#### *Compositi WC/Co*

Nel caso di questi compositi il prodotto ottenuto mediante sinterizzazione a microonde differisce molto da quello ricavato in modo tradizionale sia in termini di fasi, di composizione chimica che di microstruttura. Nel caso della sinterizzazione a microonde, i grani di WC non presentano una crescita così pronunciata come nel caso convenzionale. La distribuzione del Co è più fine e ciò porta

 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE  LAM 123 R 338	Rev.            0  Pag. :    13    di :    17
--	---	---

a proprietà meccaniche migliorate. Nel caso della sinterizzazione convenzionale, al fine di inibire la crescita dei grani, si utilizzano sostanze inibitrici che tendono a degradare le proprietà meccaniche. Quando si impiega la sinterizzazione convenzionale, una buona percentuale di W (circa il 20% in peso) si dissolve nel legante a base di Co. Nel caso della sinterizzazione a microonde, invece, si trova che nel legante a base di Co non vi è questo ammontare così significativo. Sembra, quindi, che le microonde non favoriscano la dissoluzione del W nel Co. Si è poi riscontrato che i campioni sinterizzati a microonde hanno mostrato un comportamento sei volte migliore rispetto alla corrosione e circa il doppio più resistente alla erosione rispetto ai campioni sinterizzati in modo convenzionale.

### *Ceramici*

Il campo dei materiali ceramici è stato particolarmente studiato per quanto riguarda il trattamento di sinterizzazione a microonde. Di seguito si riportano alcuni casi significativi.

#### *Allumina trasparente*

Nel caso del processo convenzionale, si richiede una temperatura molto elevata (oltre i 1900°C) e lunghi tempi di stasi sotto vuoto o in atmosfera riducente (idrogeno puro) al fine di ottenere allumina trasparente. Esperimenti condotti con microonde hanno portato allo stesso risultato con temperature dell'ordine dei 1750°C e tempi di stasi pari a 45 minuti. La densità ottenuta era al 100% della teorica e la microstruttura molto netta al contorno dei bordi di grano.

#### *Zirconia*

Esperimenti sono stati condotti su zirconia parzialmente stabilizzata con il 3% molare di Yttria, ottenuta per pressatura uniassiale. I componenti sono stati sinterizzati sia in forni convenzionali sia con trattamento ibrido a microonde. Nel caso del trattamento ibrido a microonde sono stati impiegati gradienti piuttosto elevati (circa 20°C/min) che non hanno portato a difettologie, mentre, in quello convenzionale, non si poteva andare oltre i 7°C/min; infatti, oltre questo gradiente, si ha un'espansione termica diversa fra la periferia ed il cuore del componente, fattore che porta alla formazione di cricche a causa della bassa conducibilità termica del materiale.

 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE  LAM 123 R 338	Rev.            0  Pag. :    14    di :    17
--	---	---

### *Allumina-Zirconia*

Così come per i componenti puri, anche le miscele di Allumina e Zirconia (con quest'ultima nelle percentuali di 1, 3 e 5 % in volume) sono state processate mediante sinterizzazione ibrida a microonde, ottenendo ottimi risultati in termini di microstruttura più omogenea e fine e riduzione dei tempi di trattamento senza la presenza di difettologie.

### *ZrB<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C*

In questo caso si è sperimentata una miscela fra due materiali, di cui uno conduttivo (ZrB<sub>2</sub>) ed uno assorbitore di microonde (B<sub>4</sub>C).

Anche in questo caso, come nei precedenti, la sinterizzazione a microonde favorisce una microstruttura più fine e tempistiche di ciclo molto ridotte. Per quanto riguarda le caratteristiche finali del prodotto, però, queste sono confrontabili con quelle ottenute nel trattamento convenzionale.

## **2.3 - Sinterizzazione assistita da microonde di compatti metallici verdi**

Come già descritto nei paragrafi precedenti, inizialmente il riscaldamento a microonde era impiegato essenzialmente per materiali ceramici ossidi e per alcuni non ossidi, ma recentemente vi sono stati sviluppi anche nel settore dei carburi impiegati per utensili da taglio. Nel caso dei materiali conduttivi le microonde possono interagire direttamente con il materiale stesso evitando di riscaldare altre parti non direttamente coinvolte nel processo come l'ambiente e le pareti del forno stesso. In alcuni lavori si evince che il trattamento a microonde di compatti poco densi risulta più volumetrico e penetrante.

La maggior parte della letteratura circa il trattamento di polveri metalliche riguarda la sinterizzazione di compatti di polvere, mentre, nel lavoro "Microwave assisted sintering of green metal parts" di C. Leonelli et.al., si descrivono esperimenti condotti in modalità diverse su compatti metallici ottenuti via SLS (Selective Laser Sintering) e quindi contenenti una parte di organico.

Nel caso di materiali metallici puri, come già descritto, un'onda incidente sulla superficie del materiale conduttivo è principalmente riflessa. La profondità di penetrazione delle microonde ad una data frequenza dipende dalle caratteristiche elettriche e magnetiche del materiale ed è un parametro molto importante perché costituisce il limite superiore allo spessore di materiale che può essere riscaldato direttamente dalle microonde. La profondità di pelle è definita come la profondità a cui la

 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE  LAM 123 R 338	Rev.            0  Pag. :    15    di :    17
--	---	---

densità di corrente è pari a  $1/e$  del suo valore alla superficie del conduttore. Materiali con elevata conducibilità e permeabilità presentano una bassa profondità di penetrazione, ad una data frequenza, ma occorre anche tener conto della dipendenza dalla temperatura che fa variare conducibilità e permeabilità. La maggior parte dei metalli ha una profondità di pelle dell'ordine dei micron; ciò implica che il riscaldamento diretto tende a rimanere superficiale, ma usando polveri con dimensione dei grani dell'ordine della profondità di pelle, è possibile riscaldarli direttamente con le microonde nel processo di sinterizzazione. Inoltre, nel caso di compatti che contengano una percentuale organica, all'inizio del trattamento con microonde, questi compatti si comportano come un dielettrico a causa della presenza del legante organico fra i grani metallici.

Negli esperimenti condotti presso il Dip. di Ingegneria dei Materiali e dell'ambiente dell'Università di Modena e Reggio e Emilia, descritti nel lavoro su citato, sono state impiegate due tipologie di applicatori: un applicatore a modo singolo TE<sub>10n</sub>, collegato ad un generatore TM030 di microonde da 2.45 GHz (da 0.5 – 3 kW di potenza erogata) ed un applicatore commerciale multimodo, da 950 W di potenza nominale (CEM MAS 7000-CEM USA) equipaggiato con un agitatore circolare posto sulla parete superiore al fine di migliorare l'omogeneità di riscaldamento. La possibilità di impiegare anche un applicatore multimodo ha permesso di valutare la scalabilità del processo a campioni più grandi.

I materiali presi in considerazione per la sperimentazione dei campioni cilindrici ( $h = 20$  mm,  $\varnothing = 20$  mm) ottenuti mediante la tecnica SLS a partire da polveri di acciaio inox tipo AISI 420 L e additivi organici. I campioni erano immersi in un letto di  $Al_2O_3$  durante i trattamenti a microonde al fine di avere un isolamento termico e una distribuzione di pressione uniforme.

Dalle misure effettuate circa le proprietà dielettriche, è stato calcolato che la profondità di penetrazione delle microonde nel compatto verde era pari a 131,3 mm, quindi le microonde potevano penetrare entro lo spessore del compatto verde. Nel corso della deceratura e della sinterizzazione, questo valore tende a diminuire per arrivare a quello della profondità di pelle pari a 7.8 micron relativamente al compatto completamente sinterizzato e quindi completamente costituito da acciaio.

Gli esperimenti condotti nell'applicatore a modo singolo, sia in flusso di Ar sia in aria ferma, con e senza isolante termico, hanno permesso di verificare che:

- nel caso del flusso di Ar con isolante termico, il flusso tende a raffreddare la superficie del campione e la sinterizzazione non avviene in modo omogeneo (al microscopio elettronico si

 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE  LAM 123 R 338	Rev.            0  Pag. :    16    di :    17
--	---	---

nota che la superficie non è molto sinterizzata, la parte inferiore è parzialmente sinterizzata mentre il centro è completamente sinterizzato);

- nel caso di aria ferma e senza isolamento termico, invece, si forma uno strato superficiale più densamente sinterizzato (strato conduttivo) che corrisponde alla zona in cui si ha un assorbimento diretto delle microonde; tale strato, però, inibisce la corretta fuoriuscita del legante dalla parte interna e quindi favorisce la formazione di una sovrappressione che crea cricche nel campione; per ovviare a queste problematiche occorre impostare una sinterizzazione meno veloce ed un migliore isolamento termico che permette il trasferimento del calore agli strati inferiori permettendo al legante organico di evaporare e uscire prima che la porosità superficiale si chiuda; in queste condizioni si ha una maggiore profondità di penetrazione delle microonde, rispetto al caso in cui si forma lo strato conduttivo superficiale. In ogni caso l'atmosfera ossidante è utile per favorire l'ossidazione del legante organico, anche se occorre avere un appropriato isolamento termico.

Gli esperimenti condotti nell'applicatore multimodo hanno permesso di verificare che:

- è necessario isolare termicamente il campione con un appropriato strato di isolante ceramico (polvere di  $Al_2O_3$ ), ciò porta a due risultati: la tensione idrostatica sul campione previene distorsioni e permette di avere una temperatura più uniforme e quindi una buona giunzione fra i grani del campione in acciaio. Dalle prove effettuate si è visto che la durata ottimale del trattamento per avere un campione completamente densificato è pari a 20 minuti. Inoltre, si è notata la tendenza del Cromo a migrare verso i colli interparticellari (il coefficiente di diffusione del Cromo è il doppio di quello del ferro).

A conclusione del lavoro emerge che la struttura del materiale sinterizzato mediante la tecnologia a microonde è confrontabile con quella ottenuta attraverso i trattamenti convenzionali, tenendo conto che la tempistica in gioco è molto ridotta.

 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE  LAM 123 R 338	Rev.            0  Pag. :    17    di :    17
--	---	---

## 2.4 Considerazioni conclusive

Dalla ricerca bibliografica effettuata si evince che il trattamento di sinterizzazione a microonde presenta diversi vantaggi rispetto a quello convenzionale:

- la sinterizzazione a microonde permette di avere un risparmio energetico rispetto a quella convenzionale;
- le microonde favoriscono il processo di diffusione di alcune specie chimiche;
- si possono raggiungere gradienti di riscaldamento più elevati e quindi si ha la riduzione delle tempistiche;
- in generale, attraverso la sinterizzazione a microonde è possibile ottenere più elevate densità e microstrutture più controllate con conseguente miglioramento delle proprietà fisico-meccaniche.

Inoltre, si è visto come vi possa essere la possibilità di impostare una sperimentazione con i componenti verdi ottenuti mediante la formatura in plastico per anodi e catodi. In particolare, sono stati presi contatti con il Dip. di Ingegneria dei Materiali e dell'Ambiente dell'Università di Modena e Reggio Emilia, per effettuare tali prove.

 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE  LAM 123 R 338	Rev. 0  Allegati
--	---	------------------------

## **Allegato A**

Elenco principali fonti bibliografiche

 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE  LAM 123 R 338	Rev.            0  Allegati
--	---	-----------------------------------

- M. Oghbaei, O. Mirzaee - “Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals advantages and applications” – Journal of Alloys and Compounds 494 (2010) 175-189
- C. Leonelli, G. Poli, P. Veronesi – “Simulazione numerica ed evidenza sperimentale della accelerata formazione di colli durante le fasi iniziali della sinterizzazione assistita da microonde di polveri metalliche” – La metallurgia italiana – aprile 2007 27-34
- K.I. Rybakov, V.E. Seeimenov, S.V. Egorov, A.G. Ereemeev, I.V. Plotnikov, Y.V. Bykov – “Microwave heating of conductive powder materials” – Journal of applied physics 99, 023506 (2006)
- P. Veronesi, S. Ferrari, G. Poli – “Sinterizzazione a microonde di polveri sferiche da lavorazioni industriali” – La metallurgia italiana 1/2006 17 – 20
- P. Veronesi, C. Leonelli, G. Poli – “Esperienze preliminari di fusione di metalli mediante MWaH, riscaldamento a microonde” – La metallurgia italiana 5/2004 49-54
- C. Leonelli, P. Veronesi, L. denti, A Gatto, L. Juliano – “Microwave assisted sintering of green metal parts” – Journal of materials processing technology 205 (008) 489-496
- K. Lee, E.D. Case – “Binder burn-out in a controlled single mode microwave cavity” – Scripta Materialia, Vol. 35, N. 1 pp 107-11, 1996
- G. Veltl, F. Petzoldt, P. Poeschner – “Effects of microwaves on sintering processes”
- Gatto, E. Basoli, P. Veronesi, C. Leonelli, L. Iuliano – “Microwave sintering of sls green metal parts”