

## Attività strutturale e geometrica in sinterizzazione

S. Baselli A. Molinari

In un lavoro precedente è stata sviluppata un'equazione cinetica del ritiro in sinterizzazione basata su un modello fisico che contempla la condizione geometrica delle particelle di polvere nei verdi prodotti per pressatura uniassiale a freddo. Il modello è stato verificato sperimentalmente mediante prove dilatometriche su campioni di ferro prodotti per pressatura uniassiale a freddo ed è stata riscontrata una discrepanza tra i ritiri teorici e sperimentali. Dal momento che tutti gli altri parametri del materiale possono essere definiti in modo piuttosto preciso, la differenza è stata attribuita all'introduzione del coefficiente di diffusione di volume di equilibrio. La congruenza tra i ritiri è stata quindi ottenuta introducendo un coefficiente di diffusione effettivo. La validità dell'approccio è stata verificata su campioni di densità al verde di 6.9 g/cm<sup>3</sup> prodotti con due differenti polveri di ferro, le prove sono state effettuate in modo da misurare i ritiri lungo la direzione di pressatura (campioni longitudinali) e nel piano di pressatura (campioni trasversali).

**PAROLE CHIAVE:** SINTERIZZAZIONE – RITIRO – ANISOTROPIA – COEFFICIENTE DI DIFFUSIONE EFFETTIVO

### INTRODUZIONE

La legge cinetica del ritiro in sinterizzazione sviluppata da German [1] è basata su un modello secondo il quale le particelle di polvere sono sfere rigide in contatto puntuale e non incrudite. Nei verdi prodotti per pressatura uniassiale a freddo le particelle di polvere sono deformate plasticamente e, a causa di un campo di sforzi anisotropo, appiattite nel piano di pressatura. Di conseguenza i contatti nel piano di pressatura (che contribuiscono al ritiro in direzione longitudinale) sono più estesi di quelli paralleli alla direzione di pressatura (che contribuiscono al ritiro in direzione trasversale). Inoltre, il materiale è incrudito: la densità di dislocazioni nei contatti nel piano di pressatura è maggiore di quella nei contatti paralleli alla direzione di pressatura.

Si possono distinguere quindi due tipi di attività, quella geometrica riconducibile alla diversa estensione delle aree di contatto, e quella strutturale, riconducibile all'effetto delle dislocazioni sulla diffusione di volume. Inoltre si possono definire due tipi di attività strutturale, ovvero di contributi al ritiro dovuti alla difettosità non in equilibrio:

1. Attività strutturale da deformazione in pressatura;
2. Attività strutturale da sinterizzazione (meccanismo di self-activation).

La prima ha un effetto diretto sul ritiro anisotermo, misurato durante il riscaldamento, e una azione indiretta sul ritiro isotermo alla temperatura di sinterizzazione. La seconda è attiva durante la sinterizzazione isoterma [2,3].

In questo articolo viene applicato un modello che tiene conto dell'attività geometrica [4] per prevedere il ritiro isotermo a 1120 °C in direzione longitudinale e trasversale di campioni di

ferro di densità al verde di 6.9 g/cm<sup>3</sup> ottenuti con due diverse polveri: atomizzata e spugna. Confrontando le variazioni dimensionali teoriche e sperimentali si osserva una differenza. Le cause di questa discrepanza vengono discusse e si ritiene che abbia particolare rilevanza l'introduzione di un coefficiente di diffusione di equilibrio. Per questo motivo, considerando i ritiri misurati sperimentalmente, è stato valutato il coefficiente di diffusione effettivo in funzione del tempo.

**S. Baselli,  
A. Molinari**  
Università di Trento,  
via Sommarive 9 - 38123 Trento

## PROCEDURA SPERIMENTALE

Le variazioni dimensionali che avvengono durante la sinterizzazione sono state misurate tramite prove dilatometriche su verdi prodotti utilizzando due polveri di ferro, una atomizzata e una spugna, alle quali è stato aggiunto lo 0,6% in peso di lubrificante. Mediante pressatura uniassiale a freddo, con una pressa manuale da laboratorio, sono stati ottenuti cilindri di diametro e altezza 6 mm di densità al verde di 6,9 g/cm<sup>3</sup>. La delubrificazione è avvenuta in forno tubolare a 550 °C per un'ora in una miscela di Argon con il 3% di Idrogeno. Per studiare il cambiamento di dimensioni nelle diverse direzioni, alcuni provini sono stati testati in direzione parallela a quella di pressatura (longitudinali), mentre altri in direzione perpendicolare a quella di pressatura (trasversali). Ne consegue che dei primi viene misurata la variazione di altezza, dei secondi la variazione di diametro. Per le prove è stato usato un dilatometro Linseis (L75 Platinum Series), la temperatura viene misurata grazie ad una termocoppia posta in prossimità del provino. Le misure sono state condotte effettuando prima il vuoto nella camera del dilatometro e poi un backfilling di Argon per creare un'atmosfera protettiva ed evitare l'ossidazione. Il ciclo termico è composto dalle seguenti fasi:

1-Riscaldamento (velocità di riscaldamento 10 K/min) fino a 1100 °C

2-Riscaldamento (velocità di riscaldamento 1 K/min) fino al raggiungimento della temperatura di sinterizzazione 1120 °C

3-Tratto isoterma per 3600 s

4-Raffreddamento (velocità di raffreddamento 10 K/min) fino a temperatura ambiente.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

La pressatura uniassiale a freddo ha un effetto sulla microstruttura dei verdi. Le particelle di polvere vengono deformate plasticamente, perciò sono a contatto non in un punto bensì su una superficie. Le relazioni geometriche nella regione del collo di sinterizzazione sono influenzate da questa condizione. L'effetto sul ritiro dovuto alla presenza di un'area di contatto tra le particelle è detto attività geometrica. Inoltre, il materiale risulta incrudito quindi con una concentrazione di difetti strutturali (dislocazioni) maggiore rispetto alla polvere di partenza, portando ad un aumento della diffusività. In questo caso si parla di attività strutturale, ed in particolare di attività strutturale da deformazione in pressatura.

Al fine di tenere conto dell'attività geometrica, in un lavoro precedente è stata sviluppata la seguente equazione cinetica del ritiro (Eq. [1]):

$$\frac{\Delta l}{l_0} = -2G \left[ D_a \frac{\gamma \Omega}{kT} t \right]^e \quad [1]$$

dove  $D_a$  è il coefficiente di diffusione di volume di equilibrio,  $\gamma$  l'energia di superficie,  $\Omega$  il volume atomico,  $k$  la costante di Boltzmann e  $T$  la temperatura assoluta. I parametri  $G$  ed  $e$  di-

pendono dalle caratteristiche geometriche del sistema: il raggio  $a$  delle particelle di polvere e il raggio  $X_0$  dell'area di contatto, ipotizzata circolare:

$$G \approx (2,6202 a^{-2,113}) X_0 + (0,5142 a^{-1,137}) \quad [2]$$

$$e \approx (0,3117 a^{0,1321}) X_0^{-0,132} \quad [3]$$

La Fig. 1 mostra le curve dilatometriche longitudinali e trasversali dei campioni di polvere atomizzata (sinistra) e spugna (destra):

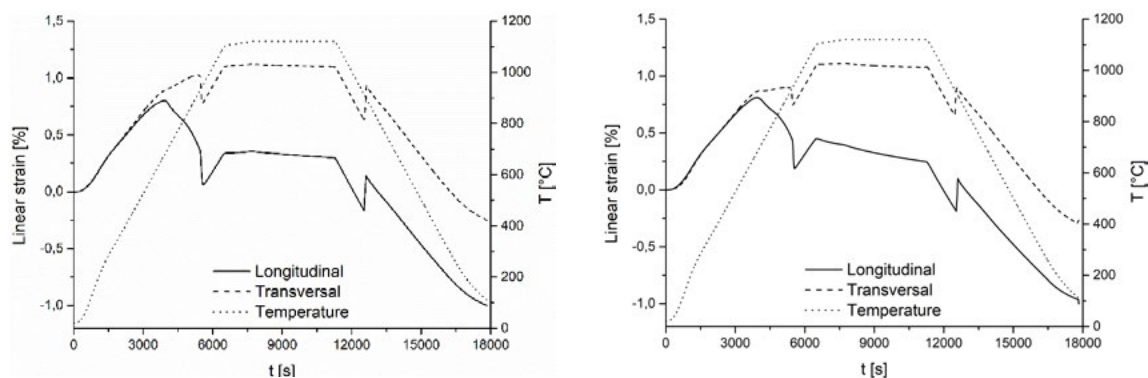
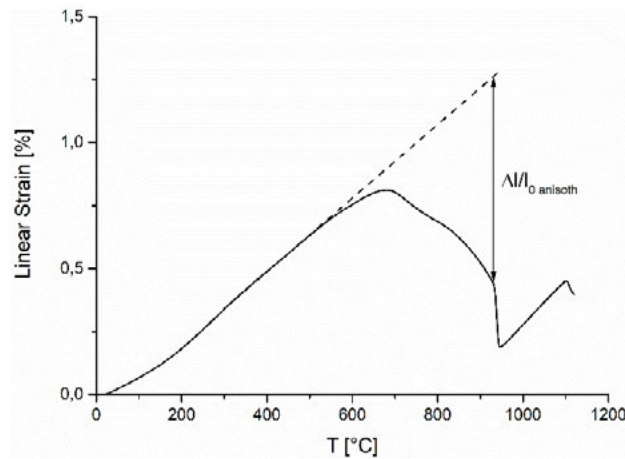


Fig. 1 – Curve dilatometriche dei campioni longitudinali e trasversali: polvere atomizzata (sinistra) e spugna (destra)

Dai dati sperimentali si evince che il ritiro inizia durante il riscaldamento a partire dai 500 °C, temperatura alla quale si osserva uno scostamento dall'espansione termica, e aumenta avvicinandosi alla temperatura di Curie. Il ritiro isoterma è leggermente anisotropo, il provino longitudinale ritira di più di

quello trasversale.

È possibile calcolare il ritiro anisotermo come la differenza tra la retta dell'espansione termica e la curva sperimentale alla temperatura di trasformazione austenitica, come mostrato in Fig. 2:



**Fig. 2** – Ritiro anisotermo, campione longitudinale polvere spugna

Il ritiro anisotermo è fortemente anisotropo, il provino longitudinale ritira di più di quello trasversale e non si osserva una sostanziale differenza tra i due tipi di polvere (Tab.1). Le cause di questo comportamento sono da attribuire all'effetto della pressatura. Le aree di contatto nel piano di pressatura (che contribuiscono al ritiro longitudinale) sono più estese di quelle parallele alla direzione di pressatura (che contribuiscono al ritiro trasversale), inoltre è ragionevole pensare che la densità di dislocazioni nei contatti nel piano di pressatura sia maggiore di quella nei contatti nella direzione di pressatura.

Il ritiro anisotermo ha un effetto sul ritiro isoterma alla tempe-

ratura di sinterizzazione, anche se l'eccesso di dislocazioni generato dalla pressatura viene eliminato dalla ricristallizzazione del materiale durante la trasformazione austenitica. L'attività strutturale da deformazione in pressatura aumenta il ritiro anisotermo, che è chiaramente conseguenza di una crescita del collo. Per questo motivo il valore di  $X_0$  da introdurre nell' Eq. [1] per il calcolo del ritiro alla temperatura di sinterizzazione non è quello del verde ( $X_{0,green}$ ), bensì quello che tiene conto dell'incremento del raggio interno del collo  $\Delta X_{,anisoth}$  (Eq. [4]):

$$X_{0,1120\text{ °C}} = X_{0,green} + \Delta X_{anisoth}. \quad [4]$$

$\Delta X_{,anisoth}$  si può calcolare tramite l'Eq. [5], considerando il ritiro anisotermo  $\Delta l/l_{0\text{ anisoth}}$ :

$$\frac{1}{2} \left( \frac{\Delta l}{l_0} \right)_{anisoth} = - \frac{B \Delta X_{anisoth}^n}{\sqrt{(a^2 - X_0^2)}} \quad [5]$$

Dove

$$B = 1,3553 a^{-1,256} X_0^{1,0508} \quad [6]$$

$$n = 0,8504 a^{0,2047} X_0^{-0,202} \quad [7]$$

# Additive manufacturing

Ne risulta che l'attività strutturale da deformazione in pressatura influenza il ritiro isoterma alla temperatura di sinterizzazione aumentando l'attività geometrica.

Nella Tab. 1 sono riportati i valori di  $X_{0, green}$ ,  $\Delta l/l_{0, anisoth}$ ,  $\Delta X_{r, anisoth}$  e  $X_{0, 1120^{\circ}C}$ :

Tab. 1

Polvere	Direzione	$X_{0, green}$ [ $\mu m$ ]	$\Delta l/l_{0, anisoth}$ [%]	$\Delta X_{r, anisoth}$ [ $\mu m$ ]	$X_{0, 1120^{\circ}C}$ [ $\mu m$ ]
Atomizzata	Longitudinale	6,07	0,899	2,52	8,59
	Trasversale	4,43	0,331	1,48	5,91
Spugna	Longitudinale	6,07	0,815	2,34	8,41
	Trasversale	4,43	0,376	1,62	6,05

I valori di  $X_0$ , green sono stati misurati come riportato in [5]. A causa della difficoltà nel distinguere le diverse particelle di polvere per il campione di polvere spugna (Fig. 3, destra),  $X_0$ ,

green è stato misurato solo per il campione di polvere atomizzata e le lunghezze ottenute sono assunte uguali per entrambi.

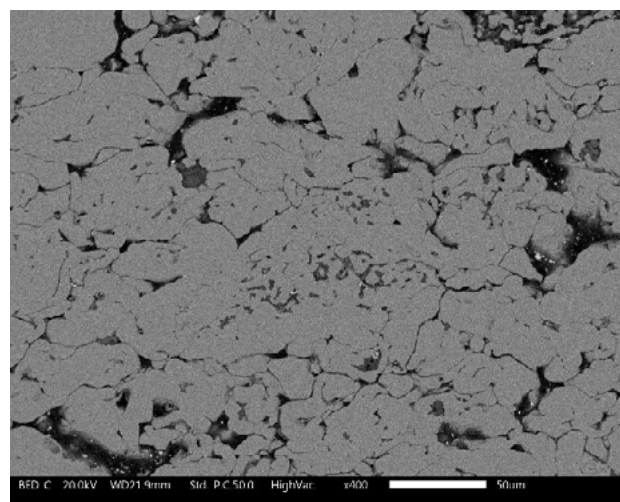
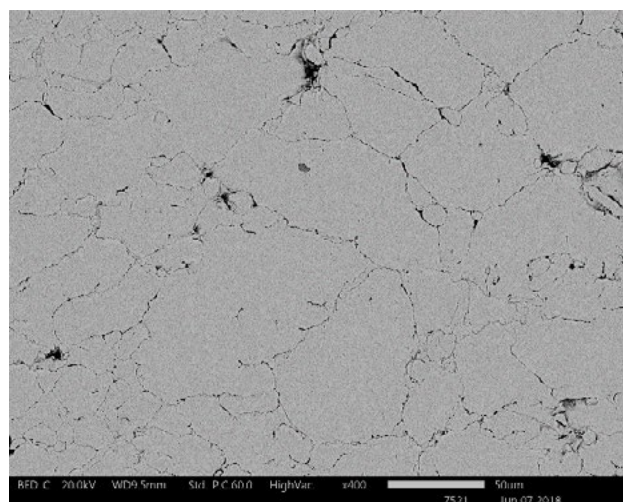
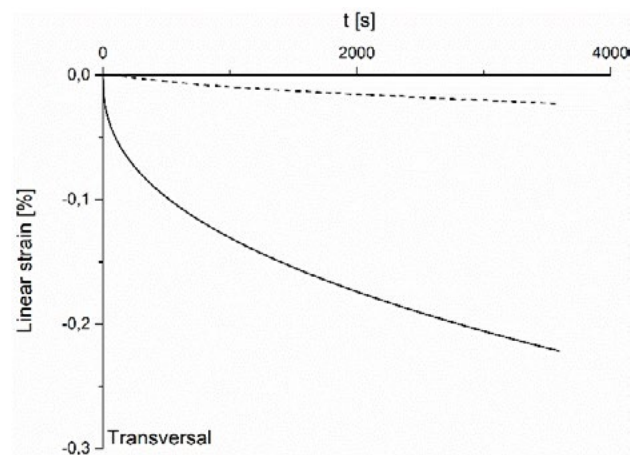
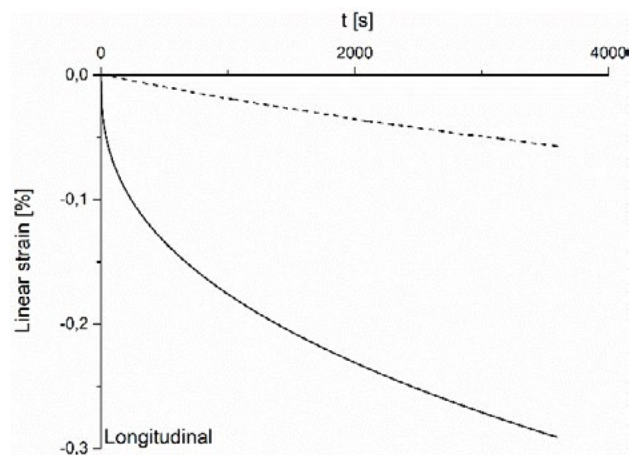
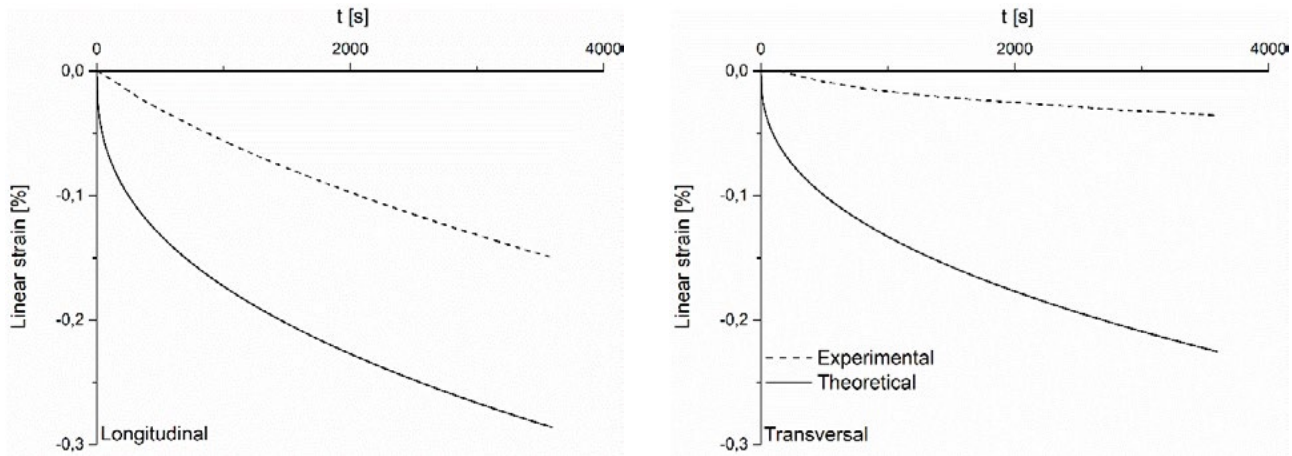


Fig. 3 – Micrografie SEM: campione di polvere atomizzata (sinistra) e spugna (destra)

Ora è possibile calcolare i ritiri teorici del ferro a 1120 °C in funzione del tempo tramite l'Eq. [1]. Per calcolare  $G$  ed  $e$  (Eq. [2] ed Eq. [3]), sono stati considerati la mediana della distribu-

zione dimensionale delle particelle di polvere (in entrambi i casi  $a = 50 \mu m$ ) e  $X_{0, 1120^{\circ}C}$ . La Fig. 4 mostra il confronto tra i ritiri teorici e sperimentali per i provini longitudinali e trasversali.





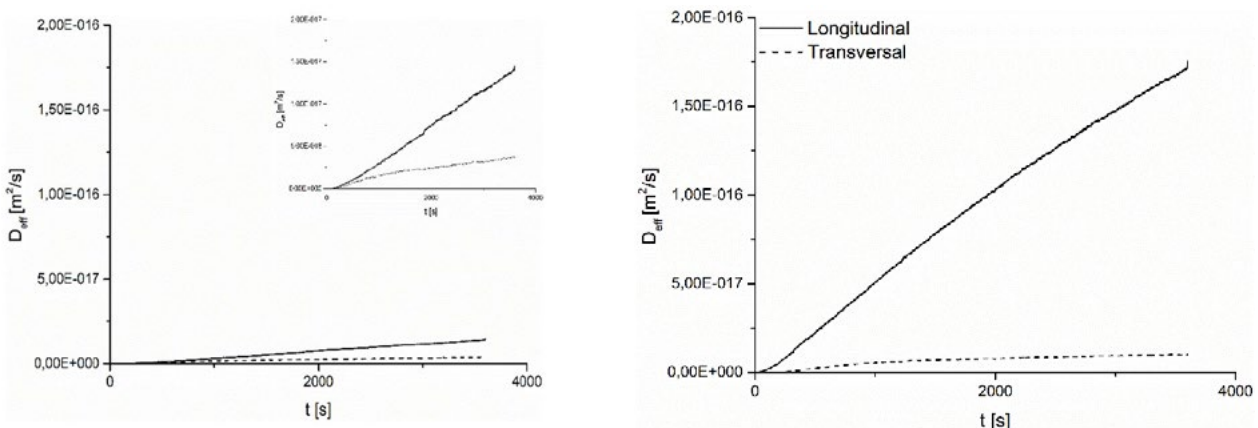
**Fig. 4** – Confronto tra ritiri isotermi teorici e sperimentali: polvere atomizzata (in alto) e polvere spugna (in basso). ( $D_a = 8,85 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$  [6])

**Tab. 2**

Polvere	Direzione	$\Delta l/l_{\text{isoth}}$ [%]
Atomizzata	Longitudinale	0,058
	Trasversale	0,023
Spugna	Longitudinale	0,151
	Trasversale	0,036

I ritiri isotermi risultano essere minori dei corrispondenti anisotermi per entrambe le direzioni e polveri (Tab. 2). Il carattere anisotropo delle variazioni dimensionali dei verdi prodotti per pressatura uniaassiale a freddo è confermato dall'analisi dei ritiri isotermi, in particolar modo nel caso della polvere spugna. Sia i ritiri teorici che sperimentali sono maggiori lungo la direzione longitudinale rispetto a quella trasversale. Inoltre, il ritiro isoterma è largamente sovrastimato per tutti i campioni e in entrambe le direzioni. Questo è dovuto alle approssimazioni che sono state introdotte sia nello sviluppo che nell'applicazione del modello. In questo contesto è ritenuta di particolare

rilevanza l'introduzione nella legge cinetica del coefficiente di diffusione di volume di equilibrio del ferro puro. La diffusività di bulk della polvere di ferro può differire da quella del ferro puro a causa della possibile presenza di impurezze (Si, Mn e interstiziali), inoltre considerando un coefficiente costante nel tempo e dipendente unicamente dalla temperatura si trascura totalmente il meccanismo di self-activation della sinterizzazione. Considerando i ritiri ottenuti sperimentalmente è possibile, tramite l'Eq. [1], calcolare l'andamento del coefficiente di diffusione effettivo in funzione del tempo di sinterizzazione (Fig. 5).



**Fig. 5** – Coefficiente di diffusione effettivo in funzione del tempo: polvere atomizzata (sinistra) e spugna (destra)



$D_{eff}$  a 1120°C è maggiore in direzione longitudinale rispetto alla direzione trasversale ed è correlato all'evoluzione dell'attività strutturale durante la sinterizzazione. L'Eq. [8] evidenzia la

dipendenza dalla densità di dislocazioni  $\rho_D$  del coefficiente di diffusione effettivo:

$$D_{eff} = D_a \left( 1 + \pi r_p^2 \frac{\rho_a}{D_p} \right) \quad [8]$$

dove  $r_p$  è il raggio del pipe ( $5 \cdot 10^{-10}$  m) e  $D_p$  la diffusività di pipe. In entrambe le direzioni  $D_{eff}$  aumenta nel tempo a causa di un aumento della densità di dislocazioni dovuta alla riorganizzazione dei difetti strutturali emessi durante la trasformazione delle superfici di contatto in bordi grano.

## CONCLUSIONI

Dalle prove dilatometriche appare evidente che il ritiro in sinterizzazione inizi ad una temperatura relativamente bassa, durante il riscaldamento. Dal momento che il ritiro anisotermo è maggiore di quello isotermo, trascurarlo nella previsione del ritiro in sinterizzazione rappresenterebbe un errore. L'effetto del ritiro anisotermo viene introdotto nella legge cinetica tramite il corrispondente incremento del raggio di contatto tra le particelle di polvere.

Le variazioni dimensionali durante il riscaldamento dipendono

fortemente dalla condizione microstrutturale che si determina come conseguenza della pressatura uniaassiale a freddo: si ragiona quindi in termini di attività geometrica (correlata alle aree di contatto tra particelle, che sono la fonte degli atomi che diffondono verso il collo) e attività strutturale da deformazione in pressatura (che aumenta la densità di dislocazioni nelle zone di contatto). Quest'ultima aumenta l'attività geometrica alla temperatura di sinterizzazione.

Il ritiro durante la sinterizzazione isoterma è legato all'attività geometrica a 1120 °C e all'attività strutturale da sinterizzazione, correlata al meccanismo di self-activation.

La differenza tra i ritiri teorici e sperimentali è imputata all'introduzione di un coefficiente di diffusione di volume non corretto in quanto del ferro puro, di equilibrio, costante nel tempo e dipendente unicamente dalla temperatura.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] R. M. German: 'Sintering theory and practice'; 1996, New York, John Wiley&Sons.
- [2] P. Lanyi and W. Hermel: Powder Metall., 1981, 2, 93–100
- [3] A. Molinari, C. Menapace, E. Torresani, I. Cristofolini, M. Larsson: 'Working hypothesis for origin of anisotropic sintering shrinkage caused by prior uniaxial cold compaction', PowderMetallurgy, 2013, 56, 189-195.
- [4] S. Baselli, A. Molinari: "The Geometrical Model Of Sintering", EuroPM 2017 Proceedings
- [5] E. Torresani, I. Cristofolini, A. Molinari: 'Study of the anisotropic microstructure of the uniaxially cold compacted green parts', Advances in PowderMetallurgy, 2015, 3, 9-18.X.
- [6] C. J. Smithells: 'Smithells metals reference book', 1983, London, Butterworths.

## Structural and geometrical activity in sintering

S. Baselli A. Molinari

In a previous work, a shrinkage kinetic equation that accounts for the geometrical condition of the powder particles in uniaxially cold compacted green parts was developed. The model was experimentally verified by means of dilatometry tests on iron specimens produced by uniaxial cold compaction and a discrepancy between experimental and theoretical shrinkages was observed. Since all the material parameters may be defined quite precisely, the difference was attributed to introduction of an equilibrium volume diffusion coefficient, so an effective diffusion coefficient was calculated. Samples of 6.9 g/cm<sup>3</sup> green density produced with two different iron powders was tested along the compaction direction (longitudinal specimens) or in the compaction plane (transversal specimens).

**KEYWORDS:** SINTERING SHRINKAGE – ANISOTROPY – EFFECTIVE DIFFUSION COEFFICIENT