

MAREK HEBDA*

SPARK PLASMA SINTERING – NOWA TECHNOLOGIA
KONSOLIDACJI MATERIAŁÓW PROSZKOWYCHSPARK PLASMA SINTERING – A NEW TECHNOLOGY
OF CONSOLIDATION OF POWDER MATERIALS

Streszczenie

Dynamiczny postęp, jaki nastąpił w ostatnich latach, widoczny jest praktycznie w każdym obszarze działalności człowieka. Przyczynił się on również do opracowania nowych technik wykorzystywanych w inżynierii materiałowej. Przykładowo w technologii metalurgii proszków opracowano wiele nowych metod formowania i konsolidacji materiałów sypkich. Jedną z takich technik jest proces SPS (*Spark Plasma Sintering*) zwany również jako PECS (*Pulsed Electric Current Sintering*) lub FAST (*Field Assisted Sintering Technique*). W niniejszym artykule opisano metodę SPS, podano zakres i możliwość jej stosowania oraz zaprezentowano przykładowe wyniki konsolidacji materiału tą technologią.

Słowa kluczowe: metoda SPS, spiekanie, ciepło Joule'a

Abstract

In recent years dynamic progress has been seen in practically all areas of human activity. It has contributed to the development of new techniques used in engineering materials. For example, in powder metallurgy many new methods of powder forming and consolidation were developed. The SPS (*Spark Plasma Sintering*) process, also known as PECS (*Pulsed Electric Current Sintering*) or FAST (*Field Assisted Sintering Technique*), is one of them. This paper describes the SPS method and its possible applications, and presents examples of powder consolidation by means of this technology.

Keywords: SPS (Spark Plasma Sintering) method, sintering, Joule heat

* Dr inż. Marek Hebda, Instytut Inżynierii Materiałowej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Krakowska.

1. Wstęp

Obecnie coraz częściej wytwarzane są nowe materiały o coraz lepszych właściwościach (zazwyczaj mechanicznych, termicznych lub odporności korozyjnej), niejednokrotnie wręcz inteligentne. W celu ich wytworzenia niezbędna jest znajomość nowoczesnych metod produkcji. W technologii metalurgii proszków w ostatnich latach nastąpił rozwój różnych nowych metod konsolidacji i spiekania. Można tu wspomnieć m.in. o procesie izostatycznego prasowania na gorąco (*Hot Isostatic Pressing* – HIP), selektywnego spiekania laserowego (*Selective Laser Sintering* – SLS), spiekania mikrofalowego czy też formowania wtryskowego (*Powder Injection Moulding* – PIM). Jedną z najnowocześniejszych metod konsolidacji proszków jest proces SPS (*Spark Plasma Sintering*). Technika ta bazuje na równoczesnym zastosowaniu ciśnienia oraz impulsów prądowych [1, 2].

2. Początki metody

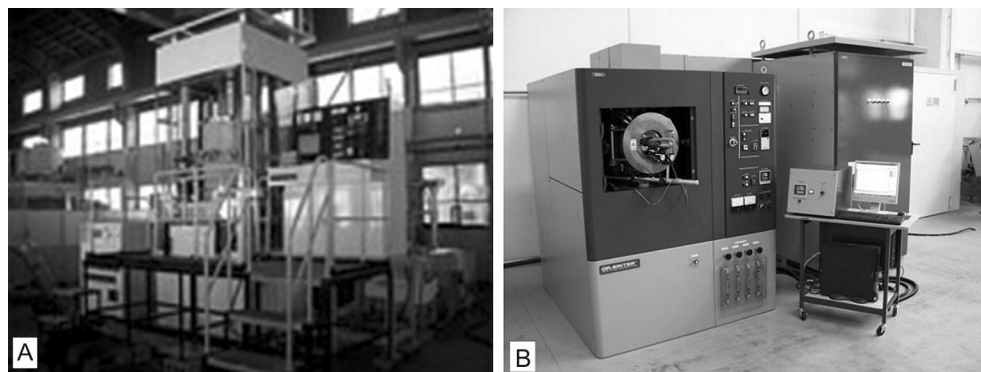
Pierwsze laboratoryjne próby wykonania urządzenia do spiekania wykorzystującego impulsy energii elektrycznej odbyły się w 1933 r. w Stanach Zjednoczonych [3–5]. W 1950 r. prace nad metodą o nazwie Spark Sintering (co w luźnym tłumaczeniu można rozumieć jako spiekanie za pomocą wyładowań prądowych) rozpoczął Lenel [6]. Następnie w latach 1960–1970 wiodące osiągnięcia dotyczące rozwoju tej technologii uzyskali naukowcy z Lockheed Missile and Space Company w Kalifornii [7, 8] oraz Inoue z Japonii [9, 10]. Jednak ze względu na kosztowne oprzyrządowanie oraz znikome w tamtym czasie zastosowanie metoda ta nie znalazła szerszego zastosowania. Aparatura drugiej generacji powstała pod koniec lat 80. i na początku lat 90. W tamtym czasie metoda nazywana była Plasma Activated Sintering (PAS) i umożliwiała stosowanie maksymalnej siły nacisku prasowania 50 kN i generatora prądu stałego dającego natężenie prądu 800 A.

3. Najnowsze rozwiązania

Obecnie mamy do czynienia z trzecią generacją urządzeń do SPS oferujących generatory prądu stałego o natężeniu do 60 000 A i sile nacisku prasowania do 3 000 kN (rys. 1). W Europie największy system SPS (o natężeniu prądu 30 000 A i sile nacisku prasowania do 2 000 kN) został zainstalowany w kwietniu 2009 r. we Francji i wykorzystywany jest do badań nad rozwojem nanomateriałów. Po 2000 roku wytwarzaniem nanokompozytów proszkowych metodą SPS zajmowano się już na Uniwersytecie Technicznym w Dreźnie (Niemcy). W Polsce do 2010 r. jedynie dwa instytuty badawcze dysponowały taką aparaturą. Techniczne rozwiązania zastosowane w urządzeniach SPS dają możliwość wykorzystania tej metody praktycznie do każdego rodzaju materiału (tzn. metalowego, ceramicznego, kompozytowego, polimerowego, a nawet materiału gradientowego – *ang. Functionally Graded Materials* – rys. 2) niezależnie od wielkości cząstek (zarówno mikro, jak i nano).

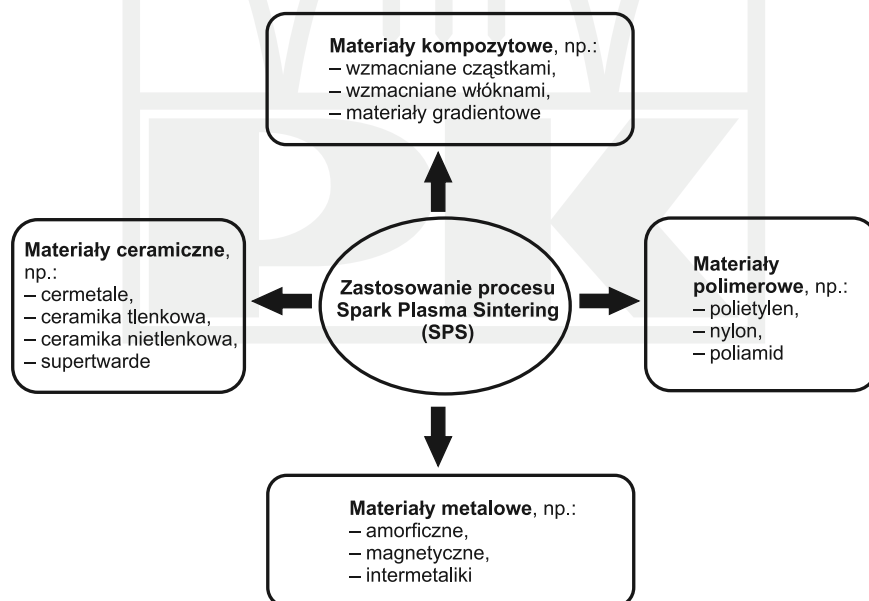
Kolejną zaletą tej technologii jest możliwość jej zastosowania nie tylko do konsolidacji materiałów proszkowych, lecz również ich obróbki. Proces SPS z sukcesem stosowany jest

m.in. do przeprowadzenia obróbki powierzchniowej, spajania czy też syntezy materiałów. Ponadto w porównaniu np. z metodą izostatycznego prasowania na gorąco zapotrzebowanie na energię elektryczną dla procesu SPS jest około od 20 do 30% mniejsze, co ze względów ekonomicznych jest bardzo istotnym czynnikiem.



Rys. 1. Przykładowe urządzenia SPS: a) system zamontowany we Francji w kwietniu 2009 r. wg [11], b) znajdujące się na uniwersytecie w Trento we Włoszech wg [12]

Fig. 1. Examples of SPS equipments: a) system installed in France in April 2009 [11], b) located at the University of Trento in Italy [12]



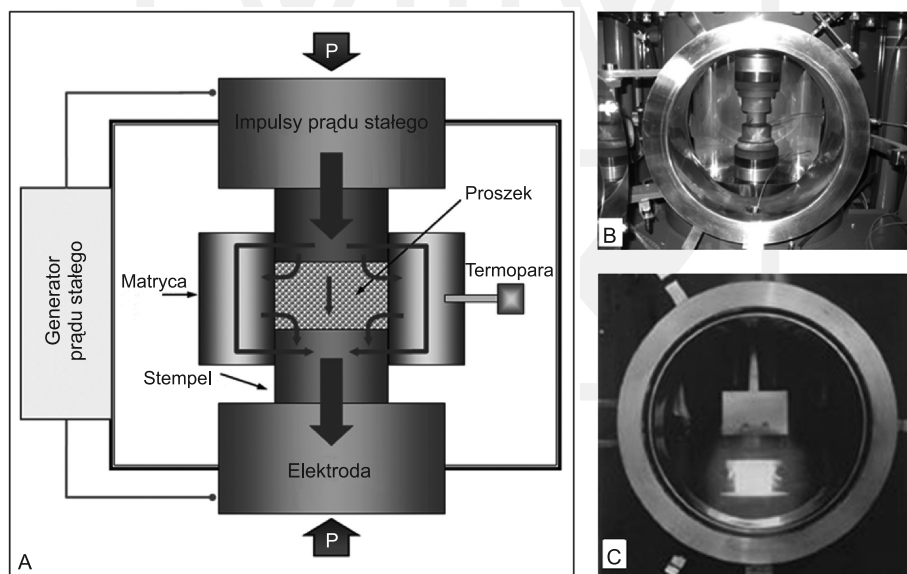
Rys. 2. Przykładowy zakres możliwości zastosowania metody SPS wg [11, 13], modyfikacja własna

Fig. 2. Typical examples of materials manufactured by SPS [11, 13], with modification

4. Podstawy metody SPS

Na czym polega więc fenomen tego rozwiązania? Metoda bazuje na prawie Joule'a, które mówi, że ilość ciepła wydzielanego w czasie przepływu prądu elektrycznego przez przewodnik elektryczny (czyli również naszą konsolidowaną próbkę znajdującą się w aparaturze SPS, rys. 3) jest wprost proporcjonalna do iloczynu oporu elektrycznego przewodnika, kwadratu natężenia prądu i czasu jego przepływu. Prawo to wyraża zasadę zachowania energii dla przypadku, gdy energia elektryczna jest zamieniana na energię cieplną. W metodzie SPS efekt ten jest wykorzystywany do zamiany energii elektrycznej w energię wewnętrzną. Temperatura punktowo pomiędzy cząstkami proszku może sięgać wartości nawet 10 000°C [14] (efekt ten dotyczy jedynie przypowierzchniowej warstwy cząstek i jest analogiczny do tzw. efektu naskórkowości występującego w obwodach prądu przemiennego), powodując miejscowe ich nadtapianie i intensyfikację międzycząsteczkowego łączenia [15]. Jeden z proponowanych opisów mechanizmów procesu spiekania zachodzących pomiędzy cząstkami w trakcie stosowania metody SPS wg [16] dzieli proces na następujące etapy:

- 1) aktywacja i oczyszczenie powierzchni cząstek proszków;
- 2) formowanie „szyjek” pomiędzy cząstkami;
- 3) wzrost powstałych „szyjek”;
- 4) zagęszczenie materiału w wyniku jego plastycznej deformacji.

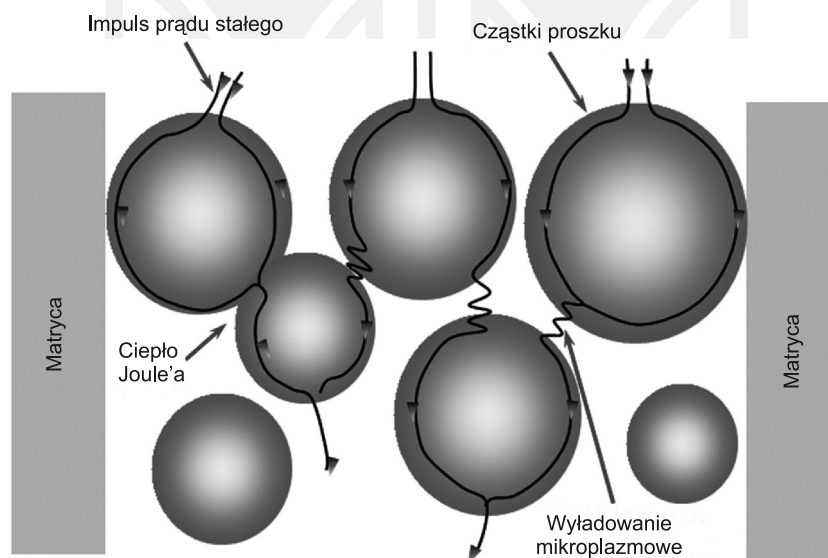


Rys. 3. a) Schemat urządzenia SPS wraz z najważniejszymi podzespołami, b) widok komory, w której przeprowadza się proces, c) rozgrzana matryca w trakcie procesu SPS wg [17]

Fig. 3. a) Schematic view of SPS equipment, b) chamber in which the process is carried out, c) hot mould during the SPS process [17]

Pierwsze dwa etapy są efektem zachodzących wyładowań mikroplazmowych pomiędzy luźnymi cząstkami. Następnie ciepło Joule'a jest dominującym zjawiskiem mającym wpływ na zachodzące procesy dyfuzyjne, tworzenie się szyjek pomiędzy proszkiem i jego zagęszczaniem. Proces SPS odbywa się z wykorzystaniem wyładowań elektrycznych o dużym natężeniu jednak małym napięciu (rzędu kilku Voltów). Generator prądu stałego wytwarza impulsy trwające kilka milisekund (w zależności od nastawień użytkownika) a następnie wywoływana jest przerwa (również o sterowanym przez operatora czasie, rzędu milisekund), po której powtarzana jest seria impulsów.

W teorii każdy nowo wytworzony impuls powinien płynąć inną drogą (pomiędzy cząstkami proszków) i wytwarzać nowe połączenia pomiędzy spiekającym materiałem znajdującym się w grafitowej matrycy oraz pomiędzy grafitowymi stemplami, które stykają się z elektrodami (rys. 4). Efekt plastycznego płynięcia materiału zachodzi dzięki wywieranemu ciśnieniu przykładanemu pomiędzy stemple. Połączenie tego zjawiska z procesami dyfuzji (wywoływanymi przez ciepło Joule'a) umożliwia uzyskanie materiału o porowatości mniejszej niż 1%. Bardzo często pomiędzy spiekaną próbkę a matrycę i stemple wkładany jest grafitowy papier. Zapewnia to dobrą elektryczną przewodność pomiędzy wszystkimi częściami układu. Rozwiązanie takie powoduje jednak czasem niepożądane nawęglenie warstwy wierzchniej spiekanych elementów.



Rys. 4. Schemat powstawania wyładowań mikroplazmowych pomiędzy cząstkami proszku oraz miejsca wydzielania się ciepła Joule'a wg [13, 17, 18]

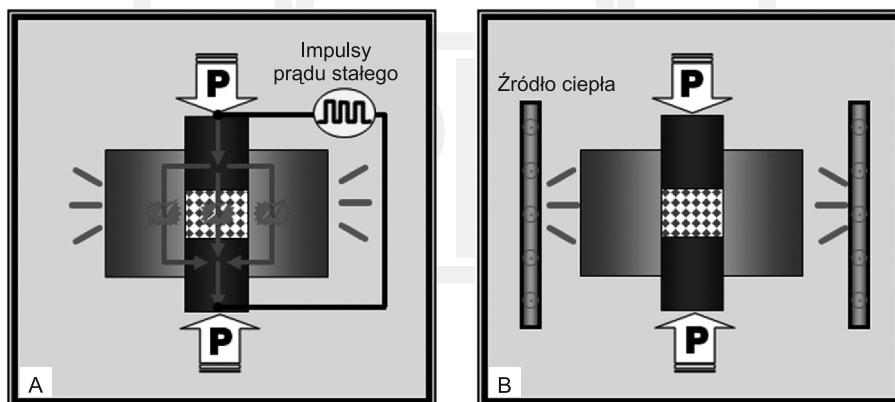
Fig. 4. Formation of micro-plasma discharges between the powder particles and regions where Joule heat is released [13, 17, 18]

W metodzie SPS tlenkowe powierzchnie cząstek proszków są znacznie łatwiej redukowane (głównie przez występującą punktowo wysoką temperaturę, która powoduje ich odparowanie). Również szybciej (tzn. w niższych temperaturach) następuje zjawisko ak-

tywacji spiekania w porównaniu z tradycyjnymi procesami spiekania. Pozwala to m.in. na przeprowadzanie procesu w temperaturze niższej o 200 do 500°C niż dla klasycznych metod. Te wszystkie wyżej wymienione efekty pozwalają ponadto na bardzo szybkie przeprowadzenie całego procesu. Nagrzewanie materiału wraz z jego izotermicznym spiekaniem dla tej metody zawiera się zwykle w zakresie od 5 do 20 minut. Na dodatek w procesie SPS można stosować znaczne szybkości nagrzewania materiału sięgające nawet 1000°C/min. Pozwala to na spiekanie nanokrystalicznych proszków bez efektu rozrostu ziarna.

5. Porównanie metody SPS i HP

Proces SPS w literaturze najczęściej porównywany jest z technologią prasowania na gorąco (HP – *Hot Press*). Na rys. 5 widać podstawową różnicę pomiędzy tymi metodami – wynika ona ze sposobu dostarczania ciepła do spiekanego materiału. W przypadku techniki SPS ciepło wytworzone w wyniku przepływu prądu „rozchodzi się” od próbki na zewnątrz układu, natomiast pierwsze rozwiązania stosowane w urządzeniach HP polegały na podgrzewaniu całego układu zewnętrznym źródłem ciepła. Proces ten był więc znacznie wolniejszy niż SPS. Rozwój techniki HP sprawił, że rozwiązania takie są już rzadko stosowane. Obecnie klasyczne urządzenia przeznaczone do prasowania na gorąco działają na podobnej zasadzie, jak urządzenia do SPS. Różnica polega tylko na tym, że zamiast grzania „impulsowego” przez grafitową matrycę płynie prąd stały (rzadziej zmienny) o kontrolowanym natężeniu. Maksymalna szybkość nagrzewania zależy od konstrukcji urządzenia i wielkości matrycy. Z reguły znacznie przekracza 100°C/min, a całkowita długość cyklu jest podobna, jak w metodzie SPS.

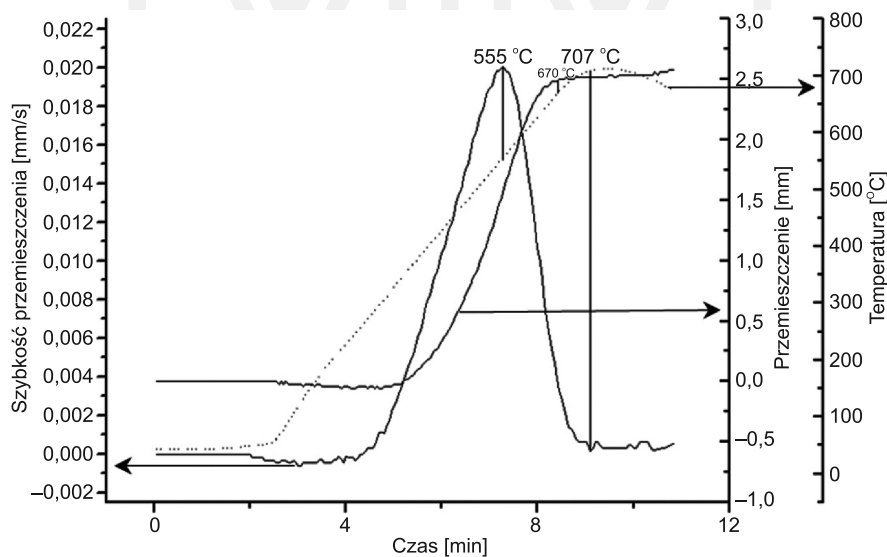


Rys. 5. Schematyczne przedstawienie metody SPS i pierwszych rozwiązań HP umożliwiające ich wzajemne porównanie oraz zaobserwowanie podstawowej różnicy polegającej na sposobie dostarczania ciepła potrzebnego do przeprowadzenia procesu spiekania, wg [17]

Fig. 5. Schematic representation of methods of SPS and first model of HP for their mutual comparison, and observe the basic difference consisting in the way the heat required to carry out the sintering process [17]

6. Wyniki badań własnych

W prezentowanym artykule metoda SPS została wykorzystana do spiekania niskostopowego proszku żelaza (zawierając dodatek 3% chromu oraz 0,5% molibdenu, o handlowej nazwie AstaloyCrM i dostarczonego przez firmę Höganäs) modyfikowanego 1% dodatkiem krzemu wprowadzanego na drodze mielenia (MA – Mechanical Alloying, proces prowadzono w urządzeniu firmy Fritsch, model Pulverisette 6, w naczyniu o pojemności 500 ml, w próżni, używano kul o średnicy 10 mm, stosunek masy kul do masy proszku wynosił 10:1, prędkość obrotowa 500 obr/min, czas mielenia 10 h). Proces ten oprócz homogenizacji materiału powoduje również rozdrobnienie cząstek proszku oraz ich umocnienie (niekiedy nawet bardzo znaczne). Efekty te praktycznie wykluczają możliwość zastosowania klasycznych metod formowania wyrobów w procesie prasowania matrycowego (cząstki nie odkształcają się plastycznie, efektem tego jest brak możliwości ich punktowego zgrzewania i konsolidacji), a następnie spiekania. Silnie odkształcone/umocnione proszki można formować metodą prasowania na zimno w sztywnej matrycy jedynie pod warunkiem dodania do proszku odpowiedniego lepiszcza (który jednak w początkowym etapie spiekania musi zostać w całości usunięty z materiału, aby zapewnić uzyskanie odpowiedniej gęstości wyrobu). Na rys. 6 przedstawiono przykładowy zapis, jaki otrzymywany jest w trakcie wykonywania pomiarów na urządzeniu SPS. Zarejestrowano informacje

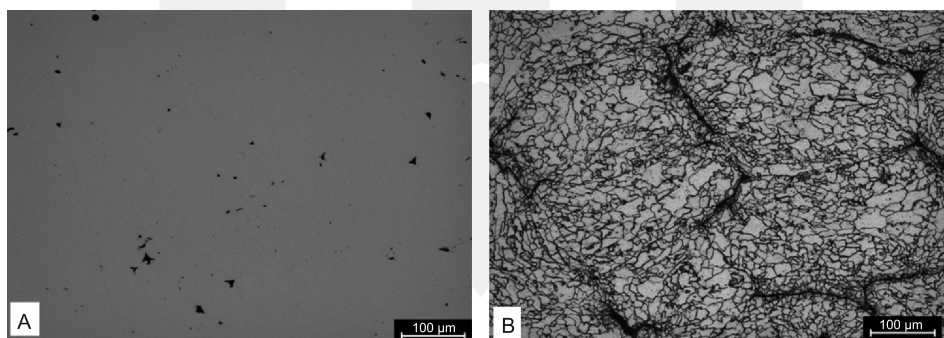


Rys. 6. Przemieszczenie stempli w trakcie procesu SPS, kinetyka tego efektu oraz profil temperaturowy zarejestrowane dla mieszanki proszku AstaloyCrM z 1% dodatkiem krzemu po procesie stapiania mechanicznego

Fig. 6. Stamps displacement during SPS process, the kinetics of this effect and the temperature profile recorded for AstaloyCrM powder with the addition of 1% of silicon after mechanical alloying process

o przemieszczeniu się stempli w trakcie spiekania, kinetyce tego efektu oraz profil temperatury. Jak widać przemieszczenie stempli (zadane ciśnienie prasowania w trakcie procesu wynosiło 60 MPa) ustąpiło w temperaturze około 707°C, co świadczy o zakończeniu efektu zagęszczania materiału. Cały proces nagrzewania trwał niespełna 8 minut, a następnie rozpoczął się etap chłodzenia. Na podstawie uzyskanych wyników jednoznacznie widać, że proces spiekania przy zastosowaniu tej metody odbywa się w znacznie niższej temperaturze (o około 400–500°C) niż w konwencjonalnych rozwiązaniach (np. podczas spiekania z użyciem pieców z kontrolowaną atmosferą, gdzie należałoby proces spiekania dla tego rodzaju materiału przeprowadzić w temperaturze pomiędzy 1100–1200°C).

Na rysunku 7 przedstawiono mikrostrukturę spieku Astaloy CrM z 1% dodatkiem Si po konsolidacji metodą SPS. Można zaobserwować, że materiał charakteryzuje się znikomą porowatością, a tym samym potwierdzono, że metoda SPS pozwala na uzyskanie porowatości mniejszej niż 1% (rys. 7a). Ponadto po wytrawieniu zglądu uwidocznione zostały granice cząstek proszków oraz wielkości ziaren spieku (rys. 7b).



Rys. 7. Mikrostruktura spieku AstaloyCrM + 1% Si: a) zgląd nietrawiony b) trawiony nitalem
Fig. 7. As-sintered microstructure of AstaloyCrM + 1% Si: a) un-etched, b) etched with natal

7. Podsumowanie

Metoda SPS jest jednym z najnowszych procesów umożliwiających konsolidację materiałów sypkich. Znalazła ona zastosowanie praktycznie do każdego rodzaju materiału (np. metalowego, ceramicznego, kompozytowego, polimerowego, a nawet materiałów gradientowych) niezależnie od wielkości cząstek. Poprzez unikalne parametry, takiej jak np. duża szybkość nagrzewania i krótki czas procesu rozwiązanie to pozwala to na spiekanie nanokrystalicznych proszków bez efektu rozrostu ziarna. Na przykładzie zaprezentowanych wyników badań (mikrostruktur oraz krzywych zarejestrowanych w trakcie procesu) udowodniono, że metoda SPS umożliwia spiekanie materiałów po procesie stopowania mechanicznego (o drobnych i utwardzonych cząstkach), kiedy klasyczne metody formatowania, np. prasowania matrycowego, niejednokrotnie okazują się nieskuteczne. Co więcej proces SPS umożliwia przeprowadzenie zabiegu spiekania w temperaturach znacznie niższych (nawet o 500°C) w porównaniu z konwencjonalnymi rozwiązaniami (np. spiekaniem w piecach). Dodatkowo metoda SPS pozwala na uzyskanie materiału o porowatości < 1%.

Badania były realizowane dzięki wsparciu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach realizowanego projektu badawczego nr N N508393237.

Literatura

- [1] Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M., *The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: a review of the spark plasma method*, Journal of Material Science, 41, 2006, 763-777.
- [2] Pellizzari M., Fedrizzi A., Zadra M., *Spark plasma co-sintering of hot work and high speed steel powders for fabrication of a novel tool steel with composite microstructure*, Powder Technology, 3, 213, 2011, 292-299.
- [3] Taylor G.F., US Patent No. 1,896,854, 1933.
- [4] Taylor G.F., US Patent No. 1,896,853, 1933.
- [5] Cremer G.D., US Patent No. 2,355,954, 1944.
- [6] Lenel V.F., Trans. AIME 203, 1955, 158.
- [7] Boesel R.W., Jacobson M.I., Yoshioka I.S., Proc. Fall Powder Met. Conf. Metal Powder Industries Federation, New York 1970, 75-99.
- [8] Goetzel C.G., Demarchi V.S., Powder Met. Int. 3, 1971, 80.
- [9] Inoue K., US Patent 3,340,052, 1967.
- [10] Inoue K., US Patent 3,656,946, 1972.
- [11] www.scm-sps.com.
- [12] http://www.ing.unitn.it/~ltm/equipment_eng.php.
- [13] Tokita M., *Mechanism of spark plasma sintering*, Sumitomo Coal Mining Company, 1-11, <http://xa.yimg.com/kq/groups/3862917/2054596553/name/sumitomo+review-Spark-Plasma-Sintering.pdf>.
- [14] http://www.thermaltechnologyinc.com/index.php?option=com_content&view=article&id=84.
- [15] Song X., Liu X., Zhang J., *Neck formation and self-adjusting mechanism of neck growth of conducting powders in spark plasma sintering*, Journal of the American Ceramic Society, 2, 89, 2006, 494-500.
- [16] Zhaohui Z., Fuchi W., Lin W., Shukui L., Osamu S., *Sintering mechanism of large-scale ultrafine-grained cooper prepared by SPS method*, Materials Letters, 62, 2008, 3987-3990.
- [17] imt.cbucc.com/pds_file/2005061364022.ppt.
- [18] Tokita M., *Industrial applications for functionally graded materials fabricated by spark plasma sintering (SPS) systems*, Science and Technology, 2000, 251-256.