

# Nieograniczone możliwości spiekania SPS

## Unlimited possibilities of sintering by SPS

JOANNA WACHOWICZ  
MARCIN ROSIŃSKI  
DAMIAN MAŁEWSKI\*

DOI: 10.17814/mechanik.2016.11.522

Dzisiejszy świat techniki i medycyny poszukuje nowych materiałów o unikalnych właściwościach. Zwykle jedyną technologią wytwarzania takich zaawansowanych materiałów jest spiekanie. W ostatnich latach nastąpił szybki rozwój nowoczesnych metod spiekania, wykorzystujących do nagrzewania impulsy prądu elektrycznego. Jedną z technik spiekania aktywowanych prądem elektrycznym jest metoda SPS (*spark plasma sintering*).

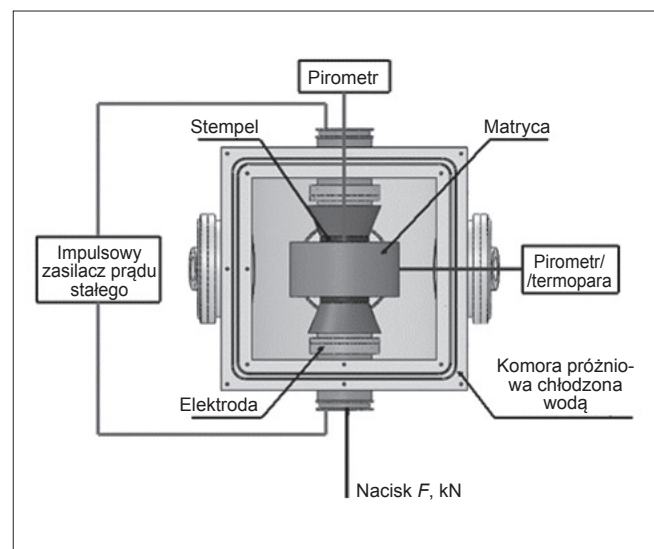
**SŁOWA KLUCZOWE:** spiekanie, SPS (*spark plasma sintering*)

*Today's world of technology and medicine looking for new materials with unique properties. Sintering is usually the only technology of production of such advanced materials. In recent years there has been rapid development of modern sintering methods which use pulses of electric current in heating process. One of these techniques is SPS (Spark Plasma Sintering) method.*

**KEYWORDS:** sintering, SPS (*spark plasma sintering*)

W ostatnich latach nastąpił dynamiczny rozwój metod spiekania aktywowanych prądem elektrycznym, określanych jako ECAS (*electric current activated sintering*). Metody te polegają na jednoczesnym zastosowaniu prądu elektrycznego oraz jednoosiowego ciśnienia prasowania w procesie konsolidacji materiałów. Do tej grupy technik należy m.in. metoda SPS (*spark plasma sintering*). Proszek przeznaczony do spiekania umieszcza się najczęściej w grafitowym zestawie (matryca, stempel). Schemat urządzenia SPS przedstawiono na rys. 1. W metodzie tej do nagrzewania wykorzystuje się periodycznie powtarzane impulsy prądu stałego, trwające od kilku do kilkuset milisekund, o natężeniu dochodzącym do kilku tysięcy amperów. Zaletą impulsowego spiekania jest bardzo krótki czas trwania procesu.

Prąd przepływający pomiędzy cząstkami proszku powoduje wyładowania elektryczne, lokalny wzrost temperatury w mikroobszarach oraz nadtopienie materiału i powstawanie szyjek. Energia cieplna wydzielana jest bezpośrednio w całej objętości spiekane materiału. Świadczy to o dużej energooszczędności tej metody ze względu na małe straty energii cieplnej do otoczenia [1–5].



Rys. 1. Schemat urządzenia SPS GeniCore

### Koncepcja spiekania SPS z wykorzystaniem urządzeń GeniCore

O ile w przypadku materiałów o małej rezystancji wzrost temperatury następuje poprzez wydzielanie się ciepła Joule'a w wyniku przepływu impulsów prądu elektrycznego przez spiekany proszek (grzanie bezpośrednie), to dla materiałów o dużej rezystancji stosowane wartości napięcia – od kilku do kilkunastu woltów – okazują się zawodne ze względu na przepływ prądu elektrycznego jedynie przez formę grafitową, w której prowadzony jest proces spiekania (grzanie pośrednie). W rezultacie spiekany materiał nagrzewany jest od powierzchni spieku do rdzenia tak, że szybkość i efektywność nagrzewania są małe. Zgodnie z ideą metod spiekania aktywowanych polem elektrycznym energia cieplna jest wydzielana bezpośrednio w całej objętości spiekane materiału, co stanowi o dużej energooszczędności tych metod (małe straty energii cieplnej wypromieniowanej do otoczenia). Grzanie pośrednie ogranicza efektywne wykorzystanie techniki SPS w procesach spiekania. Podstawową wadą tego typu procesów jest konieczność stosowania wyższej temperatury i dłuższego czasu dla uzyskania spieku o dużej gęstości. Warunki te wpływają na rozrost ziarna

\* Dr inż. Joanna Wachowicz (joanna.wachowicz@genicore.pl), dr. inż. Marcin Rosiński (marcin.rosinski@genicore.pl), mgr inż. Damian Małewski (damian.malewski@genicore.pl) – Centrum Produkcji i R&D, GeniCore Sp. z o.o.

w konsolidowanym spieku. Wysoka temperatura procesu spiekania i długi czas powodują również problemy podczas spiekania materiałów o dużym powinowactwie do tlenu. Ponadto długi czas podwyższa koszty wytwarzania spieków.

Ograniczenie efektywnego wykorzystania SPS w procesach spiekania materiałów o dużej rezystancji rozwiązano w urządzeniu U-FAST (*upgraded field assisted sintering technology*) firmy GeniCore przez zastosowanie krótkotrwałych impulsów elektrycznych o napięciu kilkadziesiąt razy wyższym niż w przypadku urządzeń konkurencyjnych. To otwiera możliwości spiekania metodą SPS nowych materiałów [6]. Urządzenie zostało zaprojektowane jako modułowe, dzięki czemu można je adaptować do indywidualnych potrzeb z użyciem sprawdzonych komponentów takich firm, jak Bosch Rexroth, Siemens czy Pfeiffer Vacuum.

### Zastosowanie metody SPS

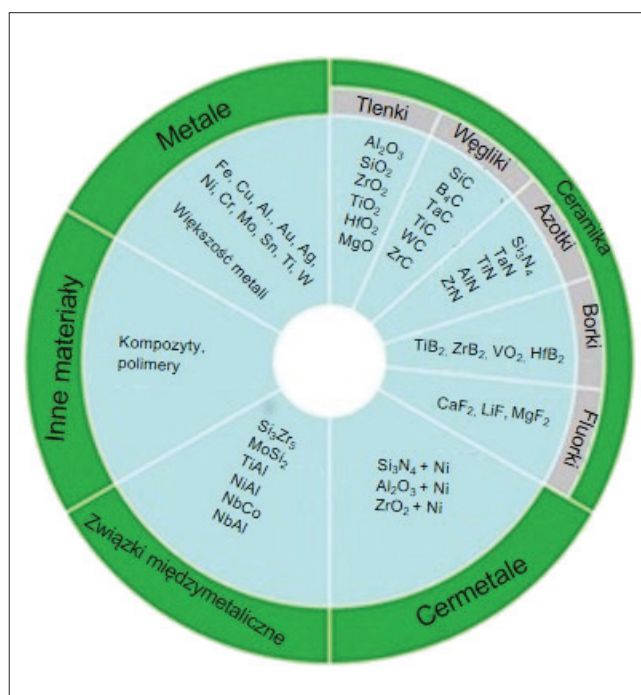
Urządzenia SPS pozwalają na spiekanie szerokiej gamy materiałów. Tą metodą można otrzymywać nowe, zaawansowane technologicznie materiały, wykorzystywane w wielu gałęziach przemysłu – m.in. medycznym, lotniczym, motoryzacyjnym i narzędziowym [4]. Na rys. 2 zestawiono najważniejsze materiały, które można wytwarzać w technologii SPS. Wśród nich są materiały kompozytowe, materiały z gradientem składu, metale trudno-topliwe i związki międzymetaliczne.

Do metali o bardzo wysokiej temperaturze topnienia należą: W, Re, Os, Ta, Mo, Nb, Ir, Ru i Hf. Charakteryzują się one przede wszystkim dobrym przewodnictwem elektrycznym oraz wysoką odpornością na ścieranie.

Najczęściej spiekany metalem trudno-topliwym jest wolfram – metal o najwyższej temperaturze topnienia (3410 °C), wykazujący wysoką wytrzymałość, mały współczynnik rozszerzalności cieplnej oraz doskonałe właściwości elektryczne i cieplne.

Omawiane materiały mają dużą skłonność do utleniania, dlatego spieki o wysokiej gęstości można uzyskać tylko w warunkach zastosowania zewnętrznego nacisku. Tradycyjne techniki spiekania pod ciśnieniem – HIP (*hot isostatic pressing*) czy HP (*hot pressing*) – są znacznie kosztowniejsze oraz czasowo- i energochłonne w porównaniu z metodą SPS [5, 8, 9]. Dodatkowo metoda HIP wymaga kosztownego parku maszynowego do przygotowania materiałów do procesu spiekania.

Wyzwaniem dla wielu badaczy wciąż pozostaje nano- i submikronowa wielkość ziarna. Przeszkodę w procesach transportu masy podczas procesu spiekania stanowią zanieczyszczenia proszku. Technologia SPS na ogół zapewnia lepszą kontrolę nad procesami dyfuzji i pozwala uzyskać większą gęstość w porównaniu z innymi technikami spiekania. Powstałe podczas spiekania SPS wyładowania iskrowe usuwają z powierzchni cząstek zaadsorbowane gazy i tlenki, ułatwiając powstawanie między spiekanyimi cząstkami proszku aktywnych kontaktów. Prowadzi to do obniżenia temperatury oraz skrócenia czasu spiekania materiałów. Metoda SPS znacząco ogranicza rozrost ziarna. Krótkie czasy spiekania oraz zastosowane obciążenie skutkują przegrupowaniem cząstek proszku i pozwalają na uzyskanie jednorodnej mikrostruktury spieku. Technologia SPS może być z powodzeniem stosowana do otrzymywania nanomateriałów (nanokrystalicznych spieków) nadających się m.in. do produkcji generatorów termoelektrycznych [5, 10].



Rys. 2. Spektrum zastosowań techniki SPS

Kolejną, szeroką grupą materiałów otrzymywanych metodą SPS jest wysokotopliwa ceramika UHTC (*ultra-high temperature ceramics*). Należą do niej borki, węgliki i azotki metali przejściowych (gr. IV i V układu okresowego). Materiały te odznaczają się wysoką temperaturą topnienia (przekraczającą 3000 °C), wysokim przewodnictwem elektrycznym i cieplnym oraz dużą twardością z zachowaniem wysokiej odporności na działanie czynników chemicznych. Ceramika wysokotopliwa zachowuje stabilność termiczną do temperatury rzędu 2000 °C. Materiały te mogą więc pracować w ekstremalnej temperaturze i są stosowane m.in. na: komponenty ochrony termicznej w przemyśle kosmicznym, krawędzie natarcia w samolotach czy narzędzia skrawające [11, 12].

Postęp medycyny w ostatnich latach wymusza opracowanie nowych, zaawansowanych materiałów biomedycznych. Ukazują się liczne prace naukowe dotyczące nowych biomateriałów wytwarzanych z wykorzystaniem technik SPS. Przykładem takich materiałów są cermeta na bazie tytanu (np. Ti-Nb-Zr [13], Ti-12Mo-6Zr [14]) do zastosowań ortopedycznych i dentystycznych, które wykazują dużą biogodność oraz charakteryzują się minimalnym oddziaływaniem na system immunologiczny. Innymi biomateriałami otrzymywanymi techniką SPS są bioceramiki na bazie hydroksyapatytu (np. HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CNT [15]).

Metodą SPS można ponadto wytwarzać materiały gradientowe FGM (*functionally graded materials*). Gradient danej właściwości materiałowej zazwyczaj jest realizowany przez zmianę takich parametrów, jak: skład chemiczny, gęstość, wielkość ziarna oraz mikrostruktura [4, 5]. Technologia SPS otwiera możliwości rozwoju FGM opartego na generowaniu gradientu temperatury w czasie spiekania dzięki zmianie przekroju zestawu grafitowego przeznaczonego do spiekania. Mniejszy przekrój zestawu lokalnie zwiększa gęstość prądu i tym samym temperaturę procesu. W ten sposób z jednorodnego proszku można za pomocą techniki SPS otrzymać materiał gradientowy w jednym procesie technologicznym [5].

## Podsumowanie

Technologia spiekania SPS jest jedną z najnowocześniejszych metod konsolidacji materiałów proszkowych. Służy ona do spiekania szerokiej gamy materiałów – ceramicznych, metalicznych, kompozytowych i innych – wykorzystywanych w wielu dziedzinach techniki. Wyroby spiekane w krótkim czasie mają na ogół lepsze właściwości w porównaniu z wyrobami otrzymywanymi tradycyjnymi metodami HP i HIP. Postęp w dziedzinie urządzeń do spiekania (przykładem takiego nowoczesnego rozwiązania jest urządzenie stworzone przez firmę GeniCore) otwiera nowe możliwości w zakresie wytwarzania zaawansowanych materiałów.

**Praca powstała przy współfinansowaniu z Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu POIR 1.1.1 “Development of technological modules of innovative method to produce SP”.**

## LITERATURA

1. Orrù R., Licheri R., Locci A.M., Cincotti A.C.G. “Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/ assisted sintering”. *Materials Science & Engineering: R*. Vol. 63, Iss. 4 (2009): pp.127–287.
2. Grasso S., Sakka Y., Maizza G. “Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906–2008”. *Science and Technology of Advanced Materials*. 10:5, 053001, DOI: 10.1088/1468-6996/10/5/053001.
3. Olevsky E.A., Bradbury W.L., Haines C.D., Darold G.M., Kapoor D. “Fundamental Aspects of Spark Plasma Sintering: I. Experimental Analysis of Scalability”, *Journal of the American Ceramic Society*. Vol. 95, Iss. 8 (2012): pp. 2406–2413.
4. 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 sintering method”. *Journal of Materials Science*. 41 (2006): pp. 763–777.
5. Guillon O., Gonzalez-Julian J., Dargatz B. “Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials and Technology Developments”. *Advanced Engineering Materials*. 2014, DOI: 10.1002/adem.201300409.
6. „Jak wejść na światowe rynki?”. *Przegląd Techniczny*. 26 (2015).
7. [www.rp.pl/Orzel-innowacji-/312149827-Nowe-technologie-z-Konstancina.html#ap-2](http://www.rp.pl/Orzel-innowacji-/312149827-Nowe-technologie-z-Konstancina.html#ap-2) (dostęp: 08.06.2016).
8. Ohser-Wiedemann R., Martin U., Müller A., Schreiber G. “Spark Plasma Sintering of Mo-W powders prepared by mechanical alloying”. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 560 25 (2013): pp. 27–32.
9. Park Hyun-Kuk, Ryu Jung-Han, Youn Hee-Jun, Oh Ik-Hyun, Yang Jun-Mo. “Fabrication and property evaluation of Mo compacts for sputtering target application by spark plasma sintering process”. *Materials Transactions*. Vol. 53, Iss. 6 (2012): pp. 1056–1061.
10. Shkodich N.F., Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Moskovskikh D.O., Sachkova N.V., Rouvimov S., Mukasyan A.S. “Bulk Cu-Cr nanocomposites by high-energy ball milling and spark plasma sintering”. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 617 (2014): pp. 39–46.
11. Balbo A., Sciti D. “Spark plasma sintering and hot pressing of ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> ultra-high-temperature ceramics”. *Materials Science and Engineering: A*. Vol. 475, Iss. 1 (2008): pp. 108–112.
12. Licheri R. et al. “Spark plasma sintering of UHTC powders obtained by self-propagating high-temperature synthesis”. *Journal of Materials Science*. Vol. 43, Iss. 19 (2008): pp. 6406–6413.
13. Hussein M.A., Suryanarayana C., Al-Aqeeli N. “Fabrication of nano-grained Ti–Nb–Zr biomaterials using spark plasma sintering”. *Materials & Design*. 87 (2015): pp. 693–700.
14. Daoush Walid Mohamed Rashad Mohamed et al. “Microstructural and mechanical characterization of Ti-12Mo-6Zr biomaterials fabricated by spark plasma sintering”. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 46.3 (2015): pp. 1385–1393.
15. Kalmodia Sushma et al. “Microstructure, mechanical properties and in vitro biocompatibility of spark plasma sintered hydroxyapatite-aluminum oxide-carbon nanotube composite”. *Materials Science and Engineering: C*. 30.8 (2010): pp. 1162–1169. ■