



## Zastosowanie urządzenia SPS w procesie spiekania reakcyjnego materiałów ceramicznych

### Application of SPS device for reactive sintering of ceramic materials

PIOTR PUTYRA  
JOLANTA LASZKIEWICZ-ŁUKASIK  
LUCYNA JAWORSKA \*

DOI: 10.17814/mechanik.2016.4.38

Omówiono metodę spiekania materiałów z wykorzystaniem nagrzewania iskrą elektryczną SPS i metodę spiekania reakcyjnego SPS na przykładzie ceramiki TaB<sub>2</sub>. Syntezę proszków tantalum i boru oraz proces spiekania przeprowadzono w ramach jednego etapu technologicznego. Zaprezentowano wyniki badań mikrostrukturalnych oraz pomiarów gęstości pozornej, modułu Younga i twardości Vickersa materiałów po reakcji syntezy i procesie spiekania.

**SŁOWA KLUCZOWE:** spiekanie SPS, spiekanie reakcyjne, dwuborek tantalum

*The Spark Plasma Sintering (SPS) method for densification of ceramic materials and the SPS reactive sintering process at the example of tantalum diboride (TaB<sub>2</sub>) ceramic was described. Synthesis of tantalum and boron mixture and follow sintering process were carried out in one production stage. The results of microstructural investigation, apparent density measurements, Young's modulus and Vickers hardness of the materials obtained by synthesis reaction and by sintering process are presented.*

**KEYWORDS:** SPS sintering, reactive sintering, tantalum diboride

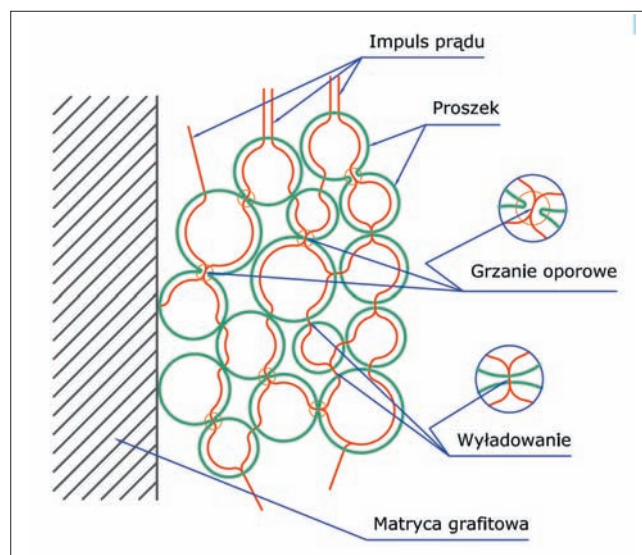
Procesy spiekania wymagają wysokiej temperatury i odpowiedniego czasu wygrzewania, przy czym wartości tych parametrów zależą od materiału, rodzaju jego wiązań atomowych oraz temperatury topnienia. Urządzenia umożliwiające wytworzenie odpowiedniego ciśnienia prasowania, a także nagrzewanie w wyniku przepływu prądu lub impulsów prądowych bezpośrednio przez spiekany materiał pozwalają na zintensyfikowanie procesów dyfuzyjnych, a tym samym skrócenie procesu spiekania. Do metod konsolidacji z udziałem ciśnienia oraz bezpośredniego nagrzewania przepływającym prądem należy spiekanie SPS (*Spark Plasma Sintering*). Aby uzyskać materiały o osnowie węglików, azotków i borków o dużej gęstości względnej i dobrych właściwościach fizycznych, konieczne jest zastosowanie długiego czasu wygrzewania oraz wysokiej temperatury w przypadku spiekania

swobodnego lub spiekania metodą HP (*Hot Pressing*). Czynniki te wpływają jednak na rozrost ziarna, co pogarsza odporność materiału na pękanie.

W pracy przedstawiono aspekty wykorzystania metody spiekania reakcyjnego w urządzeniu SPS do wytwarzania jednofazowego, monolitycznego dwuborku tantalum. Metoda ta umożliwia przeprowadzenie reakcji syntezy proszków tantalum oraz boru, a także spiekanie produktów tej reakcji w ramach jednego procesu technologicznego. Otrzymywanie TaB<sub>2</sub> z proszków Ta oraz B w trakcie jednego procesu jest uzasadnione ekonomicznie. Prekursory do syntez są komercyjnie dostępne, a koszt proszków tantalum i boru jest znacznie niższy niż proszku gotowej fazy TaB<sub>2</sub>. Zakłada się, że przeprowadzenie reakcji syntezy i procesu spiekania w ramach jednego etapu technologicznego (dzięki metodzie SPS) umożliwi ich otrzymywanie w niższej temperaturze oraz znacznie krótszym czasie.

#### Urządzenie do spiekania metodą SPS

Aparatura SPS umożliwia spiekanie szerokiej gamy materiałów oraz prowadzenie procesów w zakresie niższej temperatury i ciśnienia w porównaniu ze spiekaniem



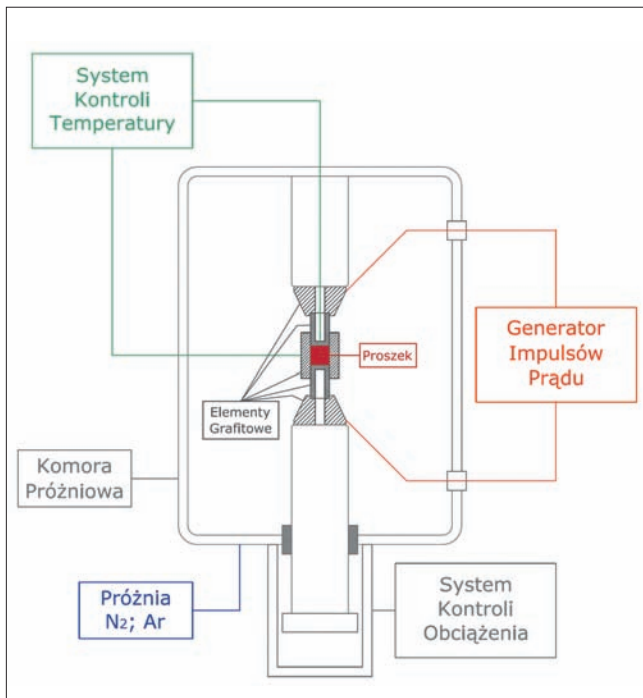
Rys. 1. Schemat przepływu prądu podczas spiekania metodą SPS

\* Dr inż. Piotr Putyra (piotr.putyra@ios.krakow.pl), mgr inż. Jolanta Laszkiewicz-Łukasik (jolanta.laszkiewicz@ios.krakow.pl), prof. dr hab. inż. Lucyna Jaworska (lucyna.jaworska@ios.krakow.pl) – Centrum Inżynierii Materiałowej i Techniki Spiekania w Instytucie Zaawansowanych Technologii Wytwarzania

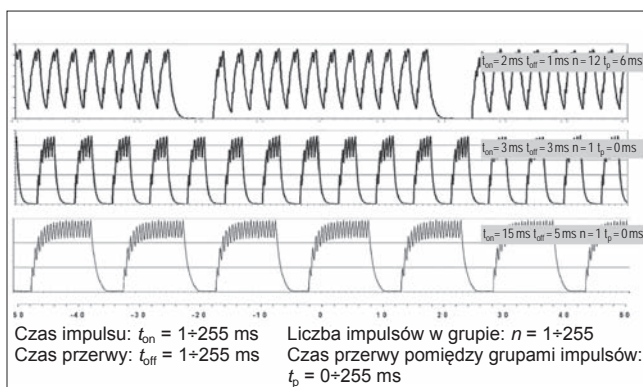
swobodnym lub konwencjonalnym procesem prasowania na gorąco. SPS pozwala na kształtowanie materiałów bez potrzeby przeprowadzenia wstępnego prasowania, dogszczania izostaticznego oraz suszenia.

Mechanizm spiekania metodą SPS tłumaczy się wyładowaniami powstającymi w przestrzeniach pomiędzy cząstkami spiekanych proszków, powodującymi lokalny wzrost temperatury, topienie powierzchni proszków i formowanie się szyjek (rys. 1). Po utworzeniu szyjki następuje nagrzewanie oporowe w wyniku przepływu prądu przez przewodnik o niewielkim przekroju. Wyładowania iskrowe usuwają z powierzchni cząstek zaadsorbowane gazy i tlenki, ułatwiając powstawanie między spiekanymi cząstkami proszku aktywnych kontaktów, co prowadzi do obniżenia temperatury i skrócenia czasu spiekania. Podczas tego procesu może dochodzić do krystalizacji, mogą też być inicjowane reakcje chemiczne prowadzące do tworzenia nowych związków, dlatego obserwuje się coraz większe zainteresowanie metodą SPS oraz stosowanymi w niej urządzeniami.

Schemat urządzenia SPS zaprezentowano na rys. 2; przykładowe przebiegi prądów impulsowych wykorzystywanych w procesie nagrzewania i spiekania przedstawiono na rys. 3.



Rys. 2. Schemat urządzenia SPS

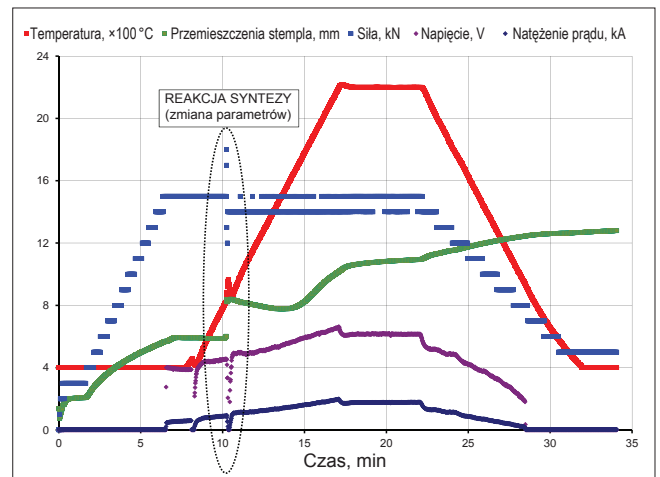


Rys. 3. Nagrzewanie impulsowe w metodzie SPS (materiały firmy FCT GmbH)

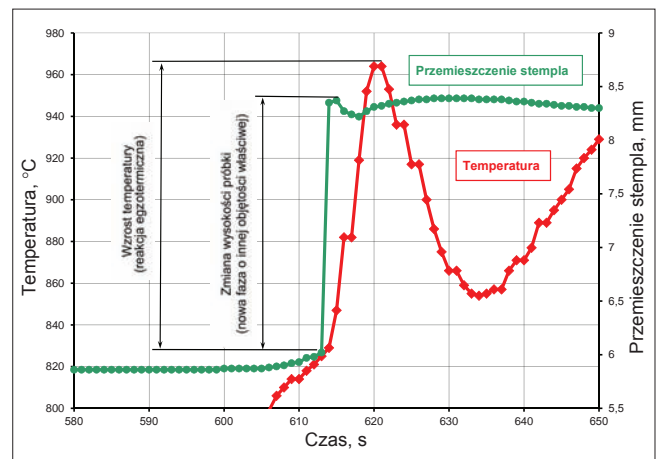


Rys. 4. Urządzenie do spiekania metodą SPS, typ HP D5, firmy FCT (a), komora do spiekania (b), składowe matryce do spiekania (c)

Proszki są spiekane w matrycach grafitowych, przy czym maksymalne ciśnienie prasowania jest determinowane wytrzymałością na ściskanie elementów grafitowych. Prasowanie odbywa się w warunkach próżni, co



Rys. 5. Parametry spiekania metodą SPS (temperatura, siła prasowania, przesunięcie stempla, napięcie i natężenie prądu)



Rys. 6. Zmiana temperatury oraz wysokości próbki w chwili zainicjowania egzotermicznej reakcji syntezy w trakcie procesu spiekania z wykorzystaniem urządzenia SPS

pozwała na odgazowanie zasypianych proszków. Następnie do komory urządzenia SPS wpuszczany jest gaz ochronny (azot lub argon). Urządzenie SPS, komorę grzewczą oraz części składowe matrycy przedstawiono na rys. 4.

W trakcie procesu SPS rejestruje się zmianę położenia stempla. Pozwala to na wyznaczenie krzywej zagęszczenia w zależności od aktualnego ciśnienia prasowania oraz temperatury. Zmianę temperatury, siły prasowania, przemieszczenia stempla oraz parametrów prądowo-napięciowych w trakcie spiekania metodą SPS przedstawiono na rys. 5. Przyrost temperatury oraz zmianę wartości przesunięcia stempla wynikającą z powstania fazy o innej objętości właściwej w chwili zainicjowania egzotermicznej reakcji syntezy przedstawiono na rys. 6.

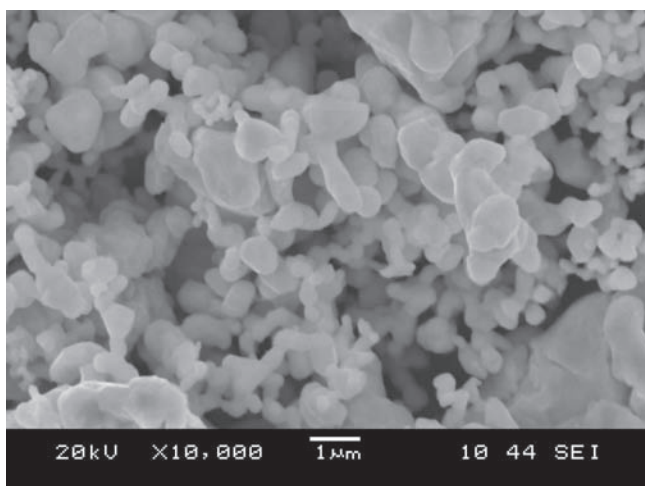
### Materiały ceramiczne wytwarzane w wyniku reakcji syntezy i spiekania metodą SPS

Wysokotopliwe materiały ceramiczne ze względu na przewagę silnych wiązań kowalencyjnych i niski współczynnik dyfuzji uważa się za trudno spiekalne. Wytwarzanie wysokotopliwej ceramiki o odpowiednim stopniu zagęszczenia oraz dobrych właściwościach fizycznych i mechanicznych wymaga zastosowania urządzeń pracujących w odpowiednio wysokim zakresie temperatury. Fazy borkowe bez dodatków ułatwiających proces spiekania otrzymuje się w temperaturze spiekania bliskiej 0,9 temperatury topnienia. Materiały ceramiczne o osnowie z borków metali przejściowych, a zwłaszcza dwuborki, odznaczają się wysoką temperaturą topnienia i dużą twardością, przy czym zachowują odporność na działanie czynników chemicznych. Dodatkowo wykazują dobrą przewodność elektryczną i cieplną.

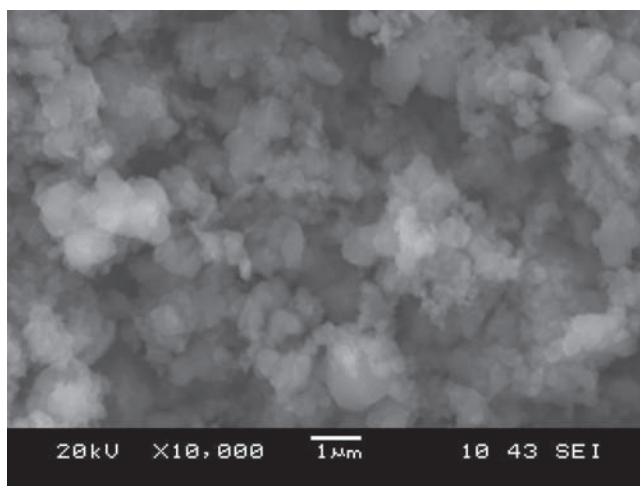
Zastosowanie urządzenia SPS oraz nagrzewania z dużą szybkością pozwala na wytwarzanie materiałów borkowych w wyniku spiekania reakcyjnego. W tabl. I zestawiono właściwości fizyczne reagentów Ta i B wykorzystanych do przeprowadzenia procesów syntezy, a także utworzenia dwuborku tantalum ( $TaB_2$ ). Na rys. 7 i 8 przed-

**TABLICA I. Właściwości materiałów Ta i B do spiekania reakcyjnego metodą SPS**

Materiał	Temperatura topnienia °C	Gęstość g/cm <sup>3</sup>	Moduł Younga GPa
Ta	2996	16,65	186
B	2075	2,35	400



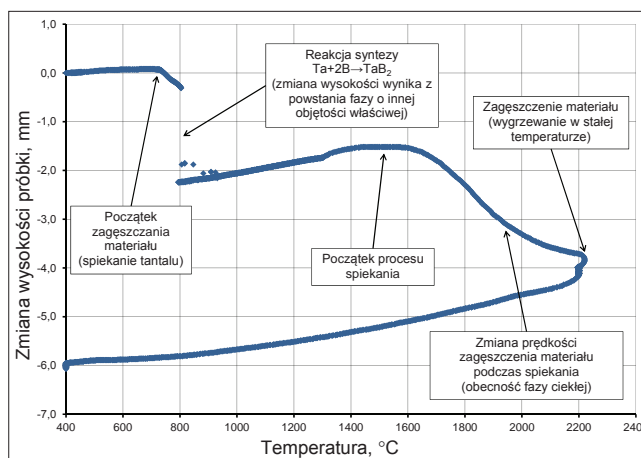
Rys. 7. Proszek tantalum stosowany jako prekursor reakcji syntezy



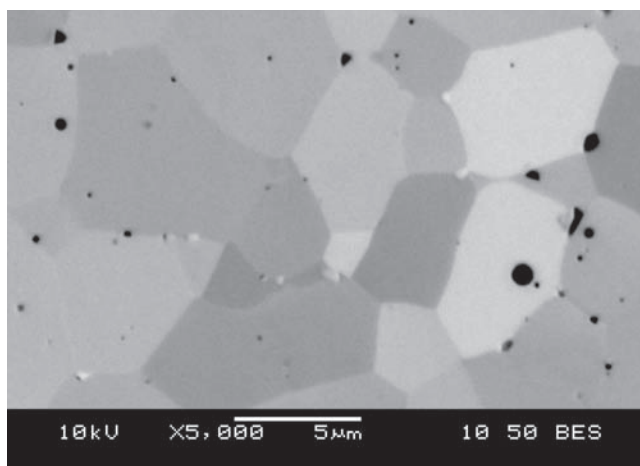
Rys. 8. Proszek boru stosowany jako prekursor reakcji syntezy

stawiono proszki tantalum oraz boru używane jako prekursorzy reakcji syntezy.

Mieszanki proszków Ta i B spiekano w temperaturze 2200 °C, przy ciśnieniu 48 MPa i w czasie 5 min. Prędkość nagrzewania poszczególnych procesów mieściła się w zakresie 50÷400 °C/min. W trakcie procesu w temperaturze ok. 800 °C wystąpiła reakcja syntezy, której towarzyszyły nagły wzrost temperatury oraz zmiana objętości próbki – przy czym zmiany te zależą od prędkości nagrzewania.



Rys. 9. Krzywa zagęszczenia ceramiki  $TaB_2$  powstającej w wyniku reakcji egzotermicznej oraz spiekania w urządzeniu SPS (krzywa zarejestrowana podczas nagrzewania z prędkością 50 °C/min)



Rys. 10. Mikrostruktura materiału  $TaB_2$  po reakcji syntezy oraz po spiekaniu w urządzeniu SPS (prędkość nagrzewania 200 °C/min, temperatura spiekania 2200 °C, czas wygrzewania 5 min)

Na dalszych etapach procesu nastąpiło spiekanie nowo utworzonej fazy TaB<sub>2</sub>. Krzywą zagęszczania ceramiki TaB<sub>2</sub> w wyniku reakcji syntezy oraz spiekania SPS przedstawiono na rys. 9. Zaznaczono i opisano także charakterystyczne etapy spiekania tych materiałów w urządzeniu SPS. Mikrostrukturę materiału TaB<sub>2</sub> po reakcji syntezy oraz po spiekaniu w urządzeniu SPS przedstawiono na rys. 10.

Parametry reakcji syntezy (temperaturę początku reakcji, przyrost temperatury oraz zmianę wysokości próbki) zarejestrowane w trakcie procesu spiekania przedstawiono w tabl. II. Właściwości fizyczne i mechaniczne materiału TaB<sub>2</sub> po spiekaniu reakcyjnym metodą SPS zaprezentowano w tabl. III.

**TABLICA II. Parametry reakcji syntezy w trakcie spiekania proszków Ta+2B metodą SPS**

Prędkość nagrzewania °C/min	Temperatura rozpoczęcia reakcji °C	Przyrost temperatury °C	Zmiana wysokości próbki mm
50	804	127	1,57
100	813	131	1,73
200	825	139	2,33
300	848	161	2,25
400	829	180	2,32

**TABLICA III. Właściwości fizyczne i mechaniczne materiałów TaB<sub>2</sub> po spiekaniu reakcyjnym metodą SPS**

Parametry spiekania			Gęstość względna %	Moduł Younga GPa	Twardość HV1
Prędkość nagrzewania °C/min	Temperatura °C	Czas min			
50	2200	5	11,74	577	1776
100			11,70	559	2087
200			11,96	571	2115
300			11,49	532	2102
400			11,77	571	1950

## Omówienie wyników

Przedstawiono wyniki badań materiałów ceramicznych o podstawie z borków tantalum otrzymanych w wyniku syntezy i spiekania w trakcie jednego procesu technologicznego, metodą SPS. Dobrano skład fazowy mieszanki, tak aby uzyskać dwuborek tantalum TaB<sub>2</sub> o składzie stechiometrycznym. Mieszkę przygotowano z proszku tantalum o wielkości ziarna 1÷5 µm oraz proszku boru amorficznego – 1÷2 µm. Procesy spiekania reakcyjnego SPS prowadzono w temperaturze 2200 °C. Czas spiekania wynosił 5 min. W celu określenia wpływu prędkości nagrzewania na procesy syntezy i spiekania oraz na skład fazowy i mikrostrukturę otrzymanych materiałów zastosowano różne prędkości nagrzewania w zakresie 50÷400 °C/min.

Początek reakcji syntezy proszków Ta i B stwierdzono w zakresie temperatury od 804 °C do 848 °C. Reakcja

zachodziła z wydzielaniem ciepła, co powodowało chwilowy, gwałtowny wzrost temperatury o ok. 150 °C. Wraz ze wzrostem prędkości nagrzewania coraz wyraźniejsza była zmiana wysokości próbek, co wskazuje na większy skurcz i lepsze upakowanie cząstek. Zmiana wysokości próbki wynikała także z różnicy objętości reagentów użytych do reakcji syntezy w stosunku do objętości nowo powstałej fazy. Stwierdzono różnice w zagęszczeniu materiałów w zależności od prędkości nagrzewania. Potwierdzają to mniejsze zmiany wysokości próbki podczas reakcji syntezy: 1,57 mm dla prędkości nagrzewania 50 °C/min, 1,73 mm dla 100 °C/min i powyżej 2,2 mm dla prędkości 200, 300 i 400 °C/min. Różnice prędkości zagęszczania były widoczne także podczas dalszego nagrzewania materiałów w procesach spiekania. W wyniku nagrzewania w temperaturze powyżej 2000 °C, zwłaszcza przy wolniejszym nagrzewaniu (prędkości 50 °C/min i 100 °C/min), występowała zmiana nachylenia krzywych zagęszczania materiałów. W temperaturze powyżej 2000 °C mogło wystąpić topienie boru, a sam proces spiekania zachodził z udziałem fazy ciekłej. Obecność ciekłego boru po reakcji syntezy oznacza, że w przypadku wolnego nagrzewania reakcja syntezy nie przebiega całkowicie. Dalsze nagrzewanie powoduje dyfuzję boru do fazy TaB<sub>2</sub>. Zgodnie z wykresem fazowym Ta – B zawartość boru w fazie TaB<sub>2</sub> wyrażona w procentach atomowych może się zmieniać w zakresie od 61 do 72%.

## Podsumowanie

Rozwój urządzeń do spiekania stwarza duże możliwości w obszarze wytwarzania materiałów. Spiekanie SPS, wykorzystujące nagrzewanie prądem impulsowym, jest coraz szerzej stosowane do wytwarzania szerokiej gamy materiałów ceramicznych, metalicznych, kompozytowych, wysokotopliwych i innych. Aparatura SPS stwarza także nowe możliwości związane z syntezą, krystalizacją i spiekaniem materiałów mikro- i nanometrycznych. Wyładowania iskrowe usuwają z powierzchni cząstek zaadsorbowane gazy i tlenki, aktywując powierzchnie spiekanych cząstek. Na podkreślenie zasługuje fakt, że spiekanie SPS umożliwia znaczne obniżenie temperatury spiekania i skrócenie długości całego procesu. W urządzeniach SPS można przeprowadzać reakcje syntezy prekursorów ceramiki wysokotopliwej oraz spiekanie produktów syntezy w ramach jednego procesu technologicznego. Materiały spiekane tą metodą charakteryzują się drobnoziarnistą strukturą i wysoką gęstością względną, a także dobrymi właściwościami fizycznymi oraz mechanicznymi.



*Prace badawcze zostały przeprowadzone w ramach działalności statutowej Instytutu Zaawansowanych Technologii Wytwarzania, procesy spiekania były realizowane na stanowisku przygotowanym w ramach projektu SINTERCER – project no. 316232, Development of a SINTERing CEntRe and know-how exchange for non equilibrium sintering methods of advanced ceramic composite materials, REGPOT-2012-2013-1 EU FP7 Research Potential.*