

Annales Universitatis Paedagogicae Cracoviensis

Studia Technica VI (2013)

Lucyna Jaworska, Piotr Putyra, Piotr Wyżga, Paweł Figiel

Nowoczesne metody spiekania

Nowe rozwiązania związane z urządzeniami i aparaturą do spiekania umożliwiają wytwarzanie wysokotopliwych materiałów o stosunkowo dużej objętości i wysokich właściwościach fizyczno-mechanicznych.

Spiekanie proszków ceramicznych lub metalicznych jest zjawiskiem zachodzącym samorzutnie w podwyższonej temperaturze w wyniku dążenia układu do obniżenia swej energii powierzchniowej. Stykające się ze sobą ziarna łączą się wzajemnie po podgrzaniu do odpowiedniej temperatury, wynoszącej od 0,4 do 0,85 bezwzględnej temperatury topnienia. Łączeniu ziaren towarzyszy skurcz całego układu i przejście sypkiego lub słabo związanego proszku w lity, wytrzymały materiał polikrystaliczny. Zmiany te są wynikiem procesu przenoszenia masy, który polega w pierwszym stadium spiekania na przemieszczaniu się całych ziaren względem siebie, zaś w drugim – na wędrówce pojedynczych atomów i molekuł w fazie stałej, ciekłej oraz gazowej. W każdym z tych przypadków zachodzi ukierunkowany transport masy, co oznacza, że w układzie działają siły, które wywołują przemieszczanie się atomów w określonym kierunku. Transport masy w zależności od temperatury może odbywać się w wyniku dyfuzji powierzchniowej, dyfuzji po granicach ziaren, a w najwyższej temperaturze mechanizm przenoszenia masy jest związany z dyfuzją objętościową.

Proces spiekania prowadzony jest przeważnie przy zastosowaniu pieców oporowych. Najwyższa temperatura, jaką można uzyskać w piecach oporowych, wynosi 3000°C, przy czym element grzejny oraz izolacja termiczna pieca wykonane są z grafitu. Dodatkowo w celu zabezpieczenia wsadu oraz elementów grzewczych i izolacyjnych pieców sam proces spiekania materiałów wysokotopliwych musi odbywać się w atmosferze gazów ochronnych lub w próżni.

Obecnie wyższe wartości temperatury można uzyskać w płazmie, łuku elektrycznym bądź stosując wiązkę lasera. Jednak z uwagi na kinetykę tych procesów ich kontrola odbywa się w ograniczonym zakresie. Do nowych, intensywnie rozwijanych technik spiekania należy metoda mikrofalowa oraz SPS (ang. Sprk Plasma Sinetring). Zastosowanie nowych technik nagrzewania rozszerzyło zakres materiałów i wyrobów wytwarzanych drogą spiekania.

Metoda mikrofalowa spiekania materiałów

Metody mikrofalowe stosuje się już od ponad pięćdziesięciu lat. Znajdują zastosowanie np. w medycynie, przemyśle spożywczym, nawigacji. Po raz pierwszy możliwość spiekania tworzyw ceramicznych rozważał ponad pięćdziesiąt lat temu Von Hippel, a badania rozpoczął w połowie lat sześćdziesiątych XX wieku [1].

Bardzo pozytywne rezultaty wykazuje zastosowanie mikrofal do spiekania proszków metali. Jest to zaskakujący wynik, ponieważ przez wiele lat utrzymywał się pogląd, że metale odbijają mikrofałe. Zastosowanie techniki spiekania mikrofalowego w metalurgii proszków wykazało szybką absorpcję mikrofal w temperaturze pokojowej oraz bardzo szybkie i efektywne nagrzewanie proszków metali. Małe elementy wytwarzane dla potrzeb przemysłu samochodowego spieka się w czasie od 30 do 90 minut, z szybkością $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Spiekanie mikrofalowe zasadniczo różni się od spiekania tradycyjnego. Spiekanie tradycyjne (swobodne) opiera się na transporcie energii cieplnej, najczęściej drogą promieniowania, a następnie wykorzystując przewodność cieplną spiekanego materiału, do nagrzewanego przedmiotu. Ogrzewanie mikrofalowe jest grzaniem w całej objętości spiekanego materiału, wykorzystującym zamianę energii promieniowania elektromagnetycznego na energię cieplną. Obecnie możliwe jest wytwarzanie fal o częstotliwości od 300 MHz do 300 GHz, jednak laboratoria naukowe i przemysł stosują mikrofałe o częstotliwości 915 MHz i 2,45 GHz [1]. Najwcześniejsze zastosowania mikrofal do nagrzewania dotyczyły ceramiki tlenkowej, węglików, azotków, obecnie badania są kontynuowane na różnych rodzajach tworzyw ceramicznych i stopach metali [1, 2, 3]. Szczególne trudności dotyczą spiekania metali wysokotopliwych, takich jak: wolfram (temperatura topnienia 3420°C), molibden (temperatura topnienia 2620°C) oraz ren (temperatura topnienia 3180°C). W celu obniżenia temperatury spiekania do proszków metali wysokotopliwych wprowadza się proszki metali niskotopliwych, zapewniające spiekanie w obecności fazy ciekłej, ułatwiającej dyfuzję. W tradycyjny sposób metale te spieka się w temperaturach do 2000°C , z bardzo małą szybkością grzania $<10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Długie czasy spiekania powodują rozrost ziarna, a w efekcie pogorszenie właściwości spiekanych materiałów [3].

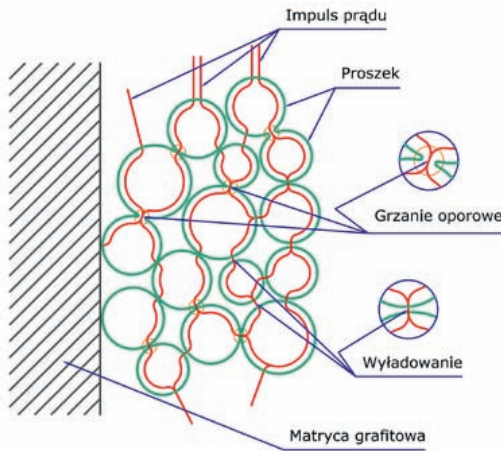
Dzisiaj piece do spiekania ceramiki znalazły zastosowanie głównie w dentystyce do otrzymywania wyrobów z ceramiki z tlenku cyrkonu ZrO_2 . W tym przypadku dzięki zastosowaniu spiekania z wykorzystaniem mikrofal znacznie skrócono czas procesu (do 1/12 czasu spiekania metodą tradycyjną), a wytwarzana ceramika odznacza się lepszą wytrzymałością mechaniczną i odpornością temperaturową. Tlenek cyrkonu, podobnie jak większość innych tworzyw ceramicznych, nie absorbuje mikrofal w temperaturze pokojowej, dlatego stosuje się tak zwany susceptor, w celu nagrzania spiekanego materiału do temperatury, w której materiał ma zdolność absorpcji mikrofal. Dla tlenku cyrkonu temperatura ta wynosi około 1000°C . Rolę susceptora pełni na przykład węgiel krzemu. Zaletą grzania przy zastosowaniu mikrofal jest to, że energia promieniowania elektromagnetycznego jest absorbowana przez susceptor i materiał spiekany, a nie przez inne elementy znajdujące się w piecu, na przykład materiały izolacyjne ścian pieca [4]. Na właściwości spiekanych elementów mają wpływ takie czynniki, jak wielkość i kształt próbki. Na rysunku 1 przedstawiono widok komory pieca mikrofalowego.



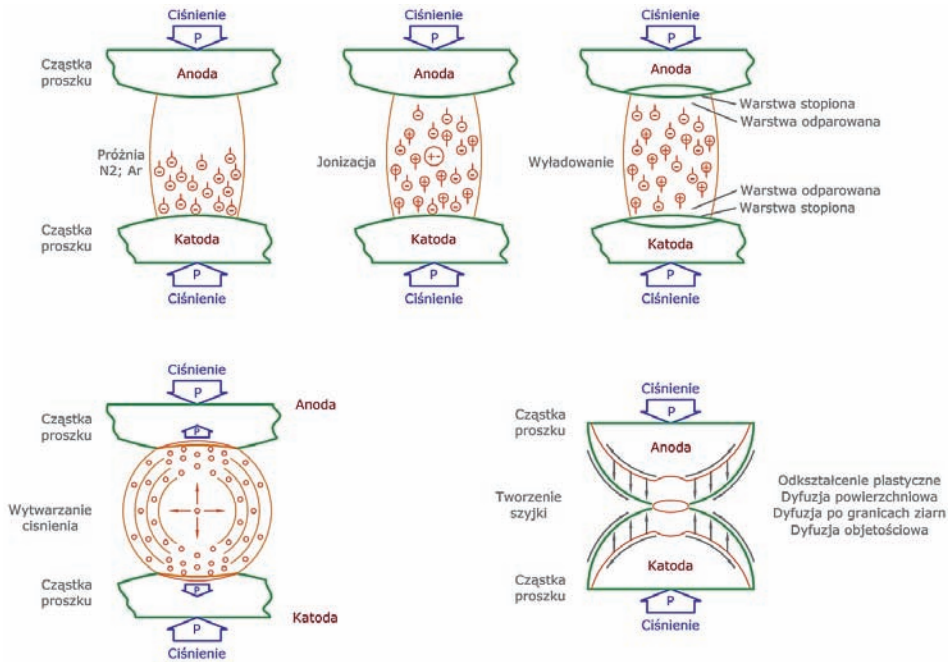
Rys. 1. Widok komory pieca mikrofalowego

Metoda spiekania z wykorzystaniem techniki SPS

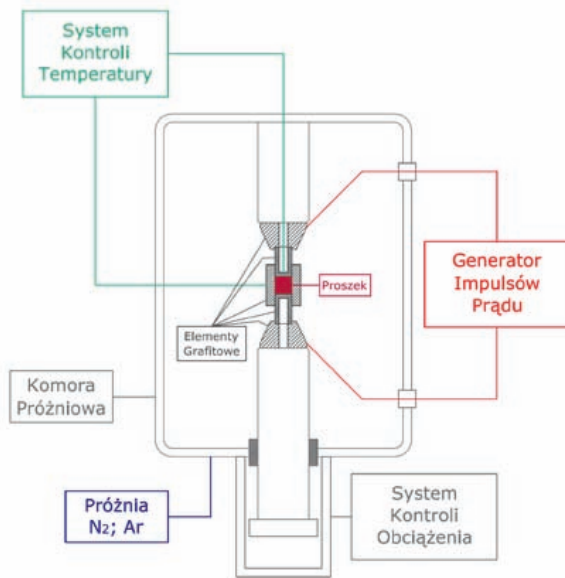
Najwięcej zamieszania wzbudza sama nazwa urządzenia i metody – Spark Plasma Sintering. Jeszcze większe sprzeciwy wywołuje tłumaczenie nazwy na język polski, np. spiekanie iskrą elektryczną czy plazmowe spiekanie. Przyczyną tej sytuacji jest brak akceptacji dla teorii związanych z mechanizmem spiekania, a konkretnie obecnością plazmy i warunkami jej ewentualnego powstawania w urządzeniu podczas procesu spiekania. Obecnie w literaturze angielskojęzycznej obok akronimu SPS, pochodzącego od angielskiej nazwy Spark Plasma Sintering, spotykamy równolegle, akronim PAS, pochodzący od Plasma Activated Sintering. W literaturze proponuje się także nazwę Spark Plasma System, ponieważ urządzenia te stosowane są nie tylko do spiekania, ale i do sieciowania polimerów, spajania metali, krystalizacji i syntezy materiałów [6]. Rozwój metody ma swój początek we wczesnych latach sześćdziesiątych XX wieku, a pierwsze patenty urządzeń SPS pojawiły się w Stanach Zjednoczonych [7, 8]. Pomysł autora tych patentów K. Inoue polegał na wykorzystaniu zjawisk wyładowań elektrycznych występujących w elektrodrążarkach. Obecnie mechanizm spiekania tłumaczy się wyładowaniami powstającymi w przestrzeniach pomiędzy cząstkami spiekanych proszków (rys. 2). Temperatury w miejscach kontaktu chwilami mogą sięgać do 10 000°C, co powoduje topienie powierzchni proszków lub sublimację. Dookoła miejsc kontaktu cząstek kształtują się „szyjki” (rys. 3), które stopniowo się rozrastają. Zjawisku temu towarzyszy dodatkowo odkształcenie plastyczne [9]. Charakterystyczną cechą metod SPS jest stosowanie prądu impulsowego. W czasie przepływu prądu przez spiekany proszek generowane są w porach wyładowania iskrowe, które usuwają z powierzchni cząstek zaadsorbowane gazy i tlenki. Proces ten ułatwi powstawanie aktywnych kontaktów między spiekаныmi cząstkami proszku i prowadzi do obniżenia temperatury oraz skrócenia czasu spiekania [10]. Podczas spiekania mogą zachodzić reakcje chemiczne prowadzące do tworzenia nowych związków oraz proces krystalizacji, stąd urządzenia SPS są stosowane w tak szerokim zakresie. Aparatura SPS może generować tak wysokie temperatury dzięki bezpośredniemu grzaniu w matrycach grafitowych (rys. 4).



Rys. 2. Mechanizm spiekania SPS



Rys. 3. Tworzenie się „szyjki” pomiędzy cząstkami spiekanej materiału w procesie SPS



Rys. 4. Schemat urządzenia SPS

Podsumowanie

Rozwój nowych urządzeń do spiekania otwiera drogi dla nowych rozwiązań materiałowych. Przykładem takiej nowoczesnej aparatury jest piec mikrofalowy. Zastosowanie mikrofal do spiekania zmieniło sposób grzania materiałów, skupiając wytwarzanie ciepła jedynie w objętości spiekane go proszku. Nowe rozwiązania zastosowane w tej technologii dają bardzo wymierne korzyści w przypadku spiekania metali wysokotopliwych, takich jak wolfram, molibden czy ren. W przypadku metali czas spiekania wynosi 30 do 90 minut. Następstwem skrócenia czasu spiekania jest ograniczenie zjawiska rozrostu ziarna podczas procesu i tym samym poprawa właściwości spieków. Innym przykładem dynamicznie rozwijającej się techniki spiekania mikrofalowego jest ceramika z tlenku cyrkonu do zastosowań w dentyście. W tym przypadku również skrócono czas spiekania do 1/12 dotychczasowego czasu trwania procesu spiekania swobodnego.

Kolejną nowoczesną techniką jest spiekanie iskrą elektryczną SPS. Urządzenie to daje zupełnie nowe możliwości związane z syntezą, krystalizacją i spiekaniem nanoproszków. Wyładowania iskrowe usuwają z powierzchni cząstek zaadsorbowane gazy i tlenki, aktywując powierzchnie spiekanych cząstek. SPS, podobnie jak spiekanie mikrofalowe, zapewnia krótki czas spiekania i tym samym pozwala na ograniczenie zjawiska rozrostu ziaren.

Literatura

- [1] A.R. Von Hippel, *Dielectric Materials and Applications*, Technology Press M.I.T.J. Wiley & Son Inc. Chapman and Hall Ltd., 1954.
- [2] D. Agrawal, *Materials World, Metal parts from microwaves*, t. 7, nr 11, 1999, s. 672–673
- [3] D. Agrawal, *Microwave processing of ceramic*, Solid State and Materials Science, 1998, s. 480–485.
- [4] A. Mondal, D. Agrawal, A. Upadhyaya, *Microwave sintering of refractory metals/alloys: W, Mo, Re, W-Cu, W-Ni-Cu and W-Ni-Fe alloys*, Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy, t. 44, nr 1, 2010, s. 28–44.
- [5] Sinteringovens.com: Microwave technology for sintering of dental ceramics, 2009.
- [6] M. Omori, *Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system*, Materials Science and Engineering, A287, 2000, s. 183–188.
- [7] K. Inoue, US Patent nr 3 241 956, 1966.
- [8] K. Inoue, US Patent nr 3 250 892, 1966.
- [9] M. Tokita, *Mechanism of Spark Plasma Sintering*, [w:] *Proceedings of the International Symposium on Microwave, Plasma and Thermochemical Processing of Advanced Materials*, ed. S. Miyake and M. Samandi, JWRI, Osaka Universities Japan, 1997, s. 67–76.
- [10] A. Michalski, D. Siemaszko, *Impulsowo plazmowe spiekanie nanokrystalicznych węglików WC-12Co*, Inżynieria Materiałowa, nr 3, 2006, s. 629.

Modern methods of sintering

Abstract

The article presents an overview of phenomena for microwave sintering and Spark Plasma Sintering (SPS). In the paper the microwave and SPS apparatus are shown. Microwave heating phenomena is different from conventional heating. In the microwave process, the heat is generated internally within the material instead of originating from external sources. SPS has been mainly characterized by spark plasma created by a puls direct current during heat treatment of powders in a graphite die. SPS sintering is a developed process, which makes possible sintering at low temperatures and short periods. New developments and innovative ideas in the area of materials processing and technology have often led to the discovery of new materials with better properties.

Key words: Spark plasma sintering, microwave sintering, materials heating phenomena

Lucyna Jaworska
UP – Kraków
Instytut Techniki

Piotr Putyra, Piotr Wyżga, Paweł Figiel
Instytut Zaawansowanych Technologii Wytwarzania
Kraków