

METODY SLINOVÁNÍ ZA ASISTENCE ELEKTRICKÉHO POLE/PROUDU

TADEÁŠ WANGLE^a, MONIKA VILÉMOVÁ^b
a VÁCLAV TYRPEKL^a

^a Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta,
Univerzita Karlova, Hlavova 2030/8, 128 43 Praha 2,

^b Oddělení materiálového inženýrství, Ústav fyziky plazma-
tu, Akademie věd České republiky, v.v.i., Za Slovankou
1782/3, 182 00 Praha 8

vaclav.tyrpekl@natur.cuni.cz

Došlo 2.9.21, přijato 6.2.22.

Klíčová slova: slinování za asistence elektrického pole,
mikrostruktura, slinování SPS, slinování Flash

● <https://doi.org/10.54779/chl20220343>

Obsah

1. Úvod
2. Slinování elektrickým výbojem
3. Metoda SPS
4. Slinování Flash
5. Závěr

1. Úvod

Slinování je téměř stejně staré jako sama civilizace. Je známo především z výroby keramiky a porcelánu, kdy při žíhacím cyklu dochází ke ztuhnutí materiálu a růstu jeho zrn. Přímá aplikace elektrického proudu byla k slinování využita již na začátku dvacátého století. V roce 1906 Lux¹ využil Jouleova tepla k odporovému slinování wolframových a molybdenových drátů elektrickým proudem. Krátce poté v roce 1912 Weintraub a Rush² ukázali, že externím ohřevem lze zvýšit vodivost a odporově slinovat málo vodivé nebo nevodivé materiály jako B, B₄C nebo SiC. Zavedením odporového slinování se zvýšila dostupnost jinak obtížně slinujících materiálů a metoda byla intenzivně studována od dvacátých do čtyřicátých let dvacátého století. V té době to byla jedna z nejjednodušších metod, kterými lze dosáhnout teplot až 2000 °C (cit.²) nebo 2500 °C (cit.³). V padesátých letech se odporové slinování rozmohlo, jelikož svou rychlostí umožňovalo slinování reaktivních kovů, jako je titan či zirkonium na vzduchu⁴. Kvůli omezenému uplatnění na reaktivních kovech a nedostupnosti komerčních přístrojů (i v moderních publikacích vystupují přístroje určené pro svařování elektrickým odpo-

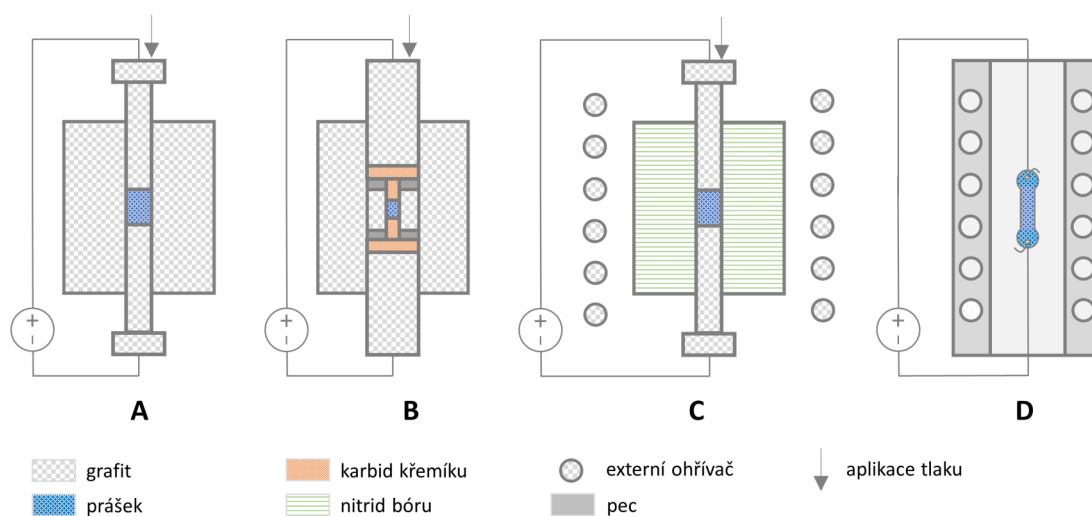
rem⁵) je odporové slinování zajímavé spíše z historického než z praktického hlediska.

Obtížně dosažitelné podmínky rychlého slinování vedly v třicátých letech G. F. Taylora⁶ k radikální změně zdroje elektrického proudu. Místo běžného zdroje využil kondenzátory, a tím značně zvýšil hustotu proudu a zavedl metodu „slinování elektrickým výbojem“. Pomocí vybíjení kondenzátorů lze dosáhnout velkých proudových hustot, které vyžadují dobře vodivé materiály. Ty pak slinují velmi rychle bez potřeby vnějšího ohřevu.

V šedesátých letech Inoue⁷ položil základy dnes nejrozšířenější metody slinování aplikací elektrického proudu: metodu SPS (z angl. Spark Plasma Sintering). Záměrnou střídavého proudu za stejnosměrný změnil tvar elektrického signálu z kontinuálního na pulzy. Krátce na to začala v Lockheed Missiles and Space Co. velkovýroba beryliových součástí na základě této technologie⁸. Metoda se však dočkala širšího uplatnění až na konci osmdesátých let. V té době začala Sumitomo Coal Mining Company prodávat laboratorní prototypy slinující pomocí pulzů stejnosměrného proudu⁹. Začátkem devadesátých let pak začala Sumitomo prodávat plně komerční přístroje⁹ a od té doby nachází metoda široké uplatnění, zprvu hlavně v Japonsku (ještě v roce 2009 pocházela největší část vědecké práce v oblasti SPS z Japonska¹⁰). Přestože metoda zpočátku byla omezená jen na vodivé materiály, dnes se úspěšně aplikuje k rychlému slinování celé škály materiálů, včetně elektricky nevodivých.

V roce 2008 Cologna, Rashkova a Raj¹¹ plně slinovali ZrO₂ stabilizovaný Y₂O₃ při 850 °C během několika sekund po spuštění napětí. Na základě jejich poznatků se rozvíjí nejmladší z metod slinování s aplikací elektrického pole/proudu: metoda Flash slinování (FS). Raj a spol.¹² se v prvním patentu na FS omezili na materiály, jejichž vodivost roste nelineárně s teplotou. Dnes lze však metodu aplikovat na širší škálu (převážně keramických) materiálů s nižší vodivostí. Na Flash slinování lze využít zdroje stejnosměrného nebo střídavého, lineárního nebo pulzního proudu k velmi rychlému slinování materiálů, vyžaduje však vyšší napětí než SPS a relativně vysoké výkony.

V dnešní době se tato disciplína dynamicky rozvíjí. Lze ale říci, že se v literatuře ustálilo několik konfigurací těchto technik. Ty jsou schematicky vyobrazeny na obr. 1. Hlavní rozdíl mezi klasickou SPS a novější variantou FS, je použití grafitových zápustek, nižšího napětí (~ 10 V na grafitové části) a velkých proudů (~ kA) u SPS (obr. 1A). FS je oproti tomu většinou bez zápustky, prášek je slinovaný do tvaru psí kosti, nebo jiného tvaru s konstantním průřezem. Elektrické pole je u FS přímo přivedeno na vzorek a nabývá až 1000 V cm⁻¹ (obr. 1D). Nově přibývá prací, které používají kombinaci výše zmíněných technik, souhrnně nazývaných Flash SPS (obr. 1C).



Obr. 1. Schematické vyobrazení technik slinování za asistence elektrického pole/proudu, A) klasická SPS (Spark Plasma Sintering), B) Vysokotlaká varianta SPS tzv. HPSPS (High Pressure Spark Plasma Sintering), C) Flash slinování se současnou aplikací externího tlaku podobně jako je tomu v konfiguraci SPS, tzv. FSPS (Flash Spark Plasma Sintering), D) klasická konfigurace experimentu Flash slinování bez aplikace tlaku, tzv. FS (Flash Sintering)

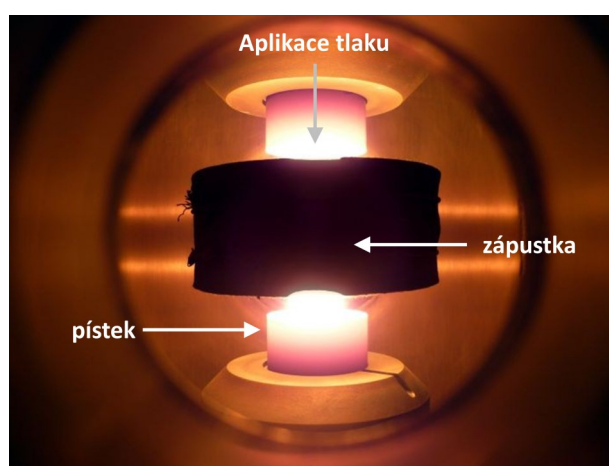
2. Slinování elektrickým výbojem

Při slinování elektrickým výbojem je nutno uzavřít prášek v nevodivé trubici mezi elektrodami. Výboj v krátké době vnáší do prášku velké množství elektrické energie z kondenzátoru. Vysoký proud výboje vyžaduje vodivé materiály, nejlépe železo a oceli, ale také lze využít např. i měď, nikl, olovo nebo wolfram¹³. První odezva je odstranění oxidické vrstvy na povrchu kovu a z toho plynoucí zvýšení vodivosti. Částice začnou slinovat a propojí se. Toto vytvoří preferovanou vodivou dráhu a způsobí převážně propojení ve směru toku proudu¹⁴. Vysoké magnetické pole může u magnetických materiálů způsobit smrštění k ose a takto lépe slinovat také ve směru kolmo na tok proudu^{14,15}. K tomuto lze využít jen výboje v jistém rozmezí proudových hustot, dostatečně vysokého ke generaci silného pole, ale dostatečně nízkého, aby došlo ke smrštění. Propojení částic značně zpevní slinovaný kompakť oproti stlačenému kompakťu o stejné hustotě¹⁵. Metoda je vhodná pro kostní nebo zubní implantáty na bázi titanu¹⁶ a jiné aplikace, které vyžadují porézní kompakty. Pro dosažení vysokých hustot je potřeba použít stlačený kompakť o vysoké hustotě: zhruba 70–80 % pro Nb-Al slitinu¹⁷, titan¹⁸, cín¹⁸ a zinek¹⁸.

3. Metoda SPS

SPS lze využít k slinování celé řady materiálů rychleji a za nižších teplot než tradiční slinování (kalcinační cyklus). Prášek je současně zahříván a stlačován během slinování. Proudů (běžně jednotky kA) o nízkém napětí (do 10 V) tečou především přes grafitovou zápusťku (obr. 2),

ve které se prášek nachází. Záleží na elektrické vodivosti prášku, zda a kolik proudu proteče práškem/vznikajícím kompaktem. SPS konfigurace umožňuje velmi rychlý ohřev až $1000\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Grafitová zápusťka určuje dosažitelné tlaky a teploty (až 100 MPa a 2500 $^{\circ}\text{C}$). U vodivých materiálů existuje částečný tok proudu přes prášek/kompakť, u nevodivých materiálů se předpokládá tok přes zápusťku¹⁹. Stejný proud v SPS může také vyvolat elektrochemické změny. U kovů, jako je molybden²⁰ nebo wolfram²¹, dochází ke tvorbě karbidů reakcí se zápusťkou, zatímco u oxidů (ceru²², zirkonia²³ nebo uranu²⁴) dochází k redukci pomocí elektrického pole. Po slinování se redu-



Obr. 2. Grafitová zápusťka a prostor vzorku v zařízení SPS při vysoké teplotě

kovaná fáze např. Ce^{III} v CeO_2 (cit.²²) a U^{IV} v UO_{2+x} (cit.²⁴) nachází převážně u katody.

Je vhodné využít SPS tam, kde pomáhá vyšší rychlost ohřevu a nižší teploty cyklů. Rychlé ohřevy umožňují např. zachování malých zrn²⁵, nebo také předejít pomalejší kinetiku některých fázových rozpadů, zatímco rychlé chlazení v SPS umožňuje např. zachování dané fáze připravené při vysoké teplotě²⁶. Snížené teploty slinování umožňují slinovat materiály, které jsou jinak tepelně citlivé. Toto je důležité pro kombinace obtížně slinující keramiky s nízkotající látkou (např. CsI , cit.²⁷) nebo rozkládající se látkou (diamant na grafit²⁸). V takovýchto případech nachází SPS významné uplatnění i přes komplikace, které mohou vznikat z elektrochemických změn nebo kontaminace grafitem ze součástek.

Zvýšením tlaku lze v SPS podpořit slinování na úkor růstu zrn. Toto zvýšení je však omezeno komponenty zařízení, jelikož s běžnými grafitovými součástkami lze dosáhnout tlaku jen cca 100 MPa. Pístky z jiných materiálů (např. molybden²⁹ nebo SiC ³⁰) umožní slinování při vyšších tlacích. Častěji se však používá méně materiálově a technologicky náročná vysokotlaká vložka, která se skládá z vysokotlakých pístků a grafitové zápusťky vložené do běžné grafitové zápusťky (obr. 1B). Protože (vnější) grafitová zápusťka může zajistit ohřev, lze použít jak vodivé (WC (cit.^{31,32}) nebo kompozity z uhlíkových vláken³³), tak nevodivé (SiC , cit.³³) vysokotlaké pístky. Pomocí této konfigurace dosahující běžně 400–500 MPa (cit.^{31–33}) lze dosáhnout vysokých hustot za jinak teplotně šetrných podmínek. Takto lze např. zachovat nanometrickou velikost zrn^{33,34} kompaktu, zajistit průhlednost monolitu^{31,32}, nebo vytvořit monolity obsahující tepelně náchylné materiály.

4. Slinování Flash

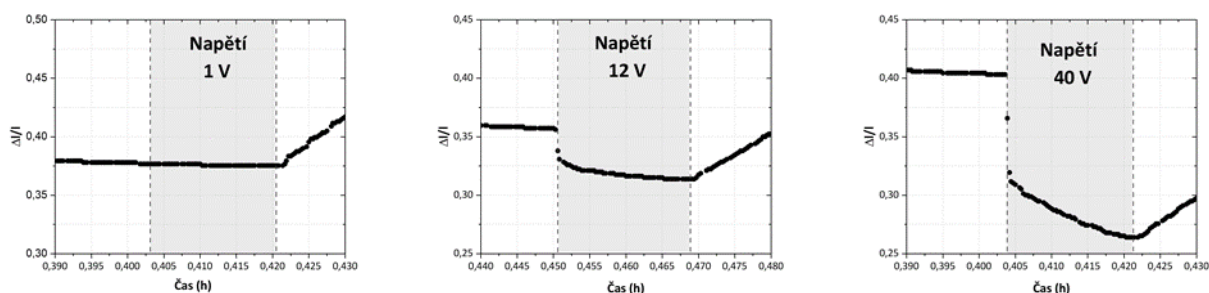
Při dostatečně vysokém napětí ($10\text{--}1000\text{ V cm}^{-1}$, s výkonem $10\text{--}1000\text{ W cm}^{-3}$) dochází k urychlení slinování jistých materiálů. Jedná se o keramické materiály s dostatečnou vodivostí, jako jsou iontové (dopované ZrO_2

(cit.¹¹), dopované Al_2O_3 (cit.³⁵), nebo nestechiometrické UO_{2+x} (cit.³⁶) nebo elektronové (Co_2MnO_4 (cit.³⁷)) vodiče a neoxidické materiály jako SiC (cit.³⁸). Během slinování dochází k jevu Flash³⁹, který se skládá z:

- dramaticky rostoucí rychlosti ohřevu Jouleovým teplem,
- snížení elektrického odporu,
- světelného záblesku.

Příklad dilatometrických křivek je vyobrazen na obr. 3 pro Gd^{3+} dopovaný CeO_2 . Podmínky, za kterých jev Flash probíhá, jsou dané vlastnostmi kompaktu. Hrají zde roli nejen vlastnosti materiálu, z něhož se kompaktní skládá, ale také rozhraní zrn v kompaktu. Na rozhraní pravděpodobně dochází k přednostnímu ohřevu, snížení odporu a urychlení difuze⁴⁰. Zvýšení teploty rozhraní zrn lze pozorovat u $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$, jehož rozhraní je po slinování Flash obohaceno o níže tající KNbO_3 (cit.⁴¹). Jev Flash probíhá i v monokrystalech, které rozhraní zrn nemají, ale teplota potřebná k jeho iniciaci je značně vyšší než v práškových kompaktech⁴².

Pro každý materiál existuje kombinace teploty (tj. vodivosti) materiálu a napětí (el. pole), nad kterou je možné slinování Flash provést. Pod touto hranicí napětí podporuje přítomnost elektrického pole slinování jen velmi omezeně. Nízké napětí potlačuje růst zrn, ale tím snižuje teplotu slinování jen o několik stupňů⁴³. Pro praktické využití by měla být dolní hranice napětí nebo teploty pro Flash o něco vyšší než minimální hodnoty pro daný materiál, aby slinování probíhalo dostatečně rychle. Příliš dlouhé zdržení vede k přednostnímu slinování středu kompaktu, kde je nižší odvod tepla než na okrajích kompaktu. Rozdíl teplot středu a okraje je úměrný tloušťce kompaktu. Nerovnoměrné slinování může také způsobit nehomogenní složení nebo nehomogenní rozložení porozity kompaktu⁴⁴. Lépe slinovaná část má oproti zbytku kompaktu vyšší vodivost a proud poteče převážně přes tuto preferenční vodivostní dráhu. V okolí této dráhy dojde k přehřívání a v mnoha případech i tání. Ztuhnutím roztavených částí vznikne nežádoucí mikrostruktura s mnoha dutinami^{39,44}.



Obr. 3. Příklad dilatometrických křivek Flash SPS slinování Gd dopovaného CeO_2 při 500 °C (cit.⁴⁷), které prokazují vliv elektrického pole/proudu na zhuštění materiálu. Šedý prostor naznačuje dobu aplikace napětí na grafitové elektrody. Při 1 V prakticky nenastává změna, při 12 V je už viditelné smršťování vzorku, které je velmi výrazné při 40 V. Pozitivní změna délky vzorku po ukončení napětí je dána snížením tlaku (ze 70 MPa na pouze kontaktní tlak)

Přístroje určené pro SPS lze také použít pro Flash odstraněním vodivé dráhy skrz zápusťku, buď zcela bez zápusťky⁴⁵ nebo odizolováním zápusťky (např. nástřikem BN)⁴⁶. Nevýhodou je, že SPS přístroje běžně dosahují jen nízkých napětí. Toto omezuje uplatnění na tenké geometrie, u kterých lze dosáhnout dostatečné hodnoty $V\text{ cm}^{-1}$. Dnes začínají být dostupné smíšené přístroje Flash-SPS (cit.⁴⁷). Hlavním rozdílem je napětí přístroje, které je mnohem vyšší než v klasickém SPS. Výměnou grafitové zápusťky za BN zápusťku (obr. 1D) a zapojením externího ohřevu lze přístroj využít pro FS. Na rozdíl od ostatních Flash uspořádání, Flash-SPS probíhá pod tlakem.

5. Závěr

Slinování za asistence elektrického pole/proudu je nový, dynamicky se rozvíjející obor spadající do materiálových věd. Má několik výhod oproti klasickému slinování. Zpravidla je značně rychlejší a méně energeticky náročné. Umožňuje připravit řadu zajímavých materiálů, buď díky vlivům elektrického proudu, extrémně rychlému ohřevu nebo díky šetrnějším podmínkám, které tyto metody zprostředkovávají. Není však určené jen pro exotické vysokoteplotní materiály, směsi materiálů nebo neobvyklé mikrostruktury, ale i pro rychlou přípravu konvenčních materiálů. Je vhodné také pro přípravu prototypů a pro jiné užití, které vyžaduje rychlou zpětnou vazbu.

Tato práce byla podpořena grantem GA ČR (číslo grantu: 20-20936Y), Mikrostrukturní a chemické efekty při bleskovém slinování žáruvzdorných oxidů.

LITERATURA

- Lux J.: CH 35994 (1906), DK 8621 (1906), FR 374543 (1907); Bloxam A. G. (Lux J.): GB 9020 (1906), GB 27,002 (1906).
- Weintraub G., Rush H.: US 1,071,488 (1912).
- Duval d'Adrian A. L.: US 1,430,724 (1922).
- Lenel F. V.: J. Met. 7, 158 (1955).
- Montes J. M., Rodríguez J. A., Cuevas F. G., Cinats J.: J. Mater. Sci. 46, 5197 (2011).
- Taylor G. F.: GB 385,629 (1932), US 1,896,853 (1933), US 1,896,854 (1933).
- Inoue K.: US 3,241,956 (1966), US 3,250,892 (1966), US 3,340,052 (1967).
- Boesel R. W., Jacobson M. I., Yoshioka I. S.: Mater. Eng. 70, 32 (1969).
- Tokita M.: J. Soc. Powder Technol., Jpn. 30, 790 (1993).
- Orrù R., Licheri R., Locci A. M., Cincotti A., Cao G.: Mater. Sci. Eng., R 63, 127 (2009).
- Cologna M., Rashkova B., Raj R.: J. Am. Ceram. Soc. 93, 3556 (2010).
- Raj R., Cologna M., Geromal Prette A. L., Sglavo V. M., Francis J.: US 8,940,220 B2 (2015).
- Williams D.J., Johnson W.: Powder Metall. 25, 85 (1982).
- Alp T., Al-Hassani S. T. S., Johnson W.: J. Eng. Mater. Technol. 107, 186 (1985).
- Johnson W., Clyens S., Al-Hassani S. T. S.: Metall. Met. Form 43, 382 (1976).
- An Y. B., Lee W. H.: Mater. Chem. Phys. 95, 242 (2006); Okazaki K., Lee W.H., Kim D. K., Kopczyk R. A.: J. Biomed. Mater. Res. 25, 1417 (1991).
- Okazaki K.: Mater. Sci. Eng., A 287, 189 (2000).
- Rajagopalan P. K., Desai S. V., Kalghatgi R. S., Krishnan T. S., Bose D. K.: Mater. Sci. Eng., A 280, 289 (2000).
- Anselmi-Tamburini U., Gennari S., Garay J. E., Munir Z. A.: Mater. Sci. Eng., A 394, 139 (2005).
- Mouawad B., Soueidan M., Fabrègue D., Buttay C., Bley V., Allard B., Morel H.: Metall. Mater. Trans. A 43, 3402 (2012).
- O'Brien R. C., Jerred N. D.: J. Nucl. Mater. 433, 50 (2013).
- Prasad A., Malakkal L., Bichler L., Szpunar J.: *Processing, Properties, and Design of Advanced Ceramics and Composites II: Ceramic Transactions, Volume 261* (Bansal N. P., Castro R. H. R., Jenkins M., Bandyopadhyay A., Bose S., Bhalla A., Singh J. P., Mahmoud M. M., Pickrell G., Johnson S., ed.), str. 217. The American Ceramic Society, Hoboken 2017.
- Zhang H., Kim B.-N., Morita K., Yoshida H., Lim J.-H., Hiraga K.: J. Am. Ceram. Soc. 94, 2981 (2011).
- Tyrpekl V., Naji M., Holzhäuser M., Freis D., Prieur D., Martin P., Cremer B., Murray-Farthing M., Cologna M.: Sci. Rep. 7, 46625 (2017).
- Stanciu L. A., Kodash V. Y., Groza J. R.: Metall. Mater. Trans. A 32A, 2633 (2001).
- Zhang F., Reich M., Kesser O., Burkel E.: Mater. Today 16, 192 (2013).
- Wangle T., Tyrpekl V., Cologna M., Somers J.: J. Nucl. Mater. 466, 150 (2015).
- Chen Z., Subhash G., Tulenko J. S.: Nucl. Eng. Des. 294, 52 (2015).
- Papynov E. K., Shichalin O. O., Mironenko A. Yu., Ryakov A. V., Manakov I. V., Makhrov P. V., Buravlev I. Yu., Tananaev I. G., Avramenko V. A., Sergienko V. I.: Radiochemistry (Moscow, Russ. Fed.) 60, 362 (2018).
- Kakegawa K., Wen C., Uekawa N., Kojima T.: Key Eng. Mater. 617, 72 (2014).
- Grasso S., Kim B.-N., Hu C., Maizza G., Sakka Y.: J. Am. Ceram. Soc. 93, 2460 (2010).
- Grasso S., Yosida H., Porwal H., Sakka Y., Reece M.: Ceram. Int. 39, 3243 (2013).
- Anselmi-Tamburini U., Garay J. E., Munir Z. A.: Scr. Mater. 54, 823 (2006).
- Tyrpekl V., Cologna M., Vigier J.-F., Cambriani A., De Weerd W., Somers J.: J. Am. Ceram. Soc. 100, 1269 (2017).
- Cologna M., Francis J. S. C., Raj R.: J. Eur. Ceram. Soc. 31, 2827 (2011).
- Raftery A. M., Pereira da Silva J. G., Byler D. D., Andersson D. A., Uberuaga B. P., Stanek C. R., McClellan K. J.: J. Nucl. Mater. 493, 264 (2017).

37. Prette A. L. G., Cologna M., Sglavo V., Raj R.: *J. Power Sources* 196, 2061 (2011).
38. Zapata-Solvas E., Bonilla S., Wilshaw P. R., Todd R. I.: *J. Eur. Ceram. Soc.* 33, 2811 (2013).
39. Biesuz M., Sglavo V. M.: *J. Eur. Ceram. Soc.* 39, 115 (2019).
40. Raj R., Cologna M., Francis J. S. C.: *J. Am. Ceram. Soc.* 94, 1941 (2011).
41. Corapcioglu G., Gulgun M. A., Kisslinger K., Sturm S., Jha S. K., Raj R.: *J. Ceram. Soc. Jpn.* 124, 321 (2016).
42. Zhang Y., Jung J.-I., Luo J.: *Acta Mater.* 94, 87 (2015).
43. Downs J. A., Sglavo V. M.: *J. Am. Ceram. Soc.* 96, 1342 (2013).
44. Trombin F., Raj R.: *Am. Ceram. Soc. Bull.* 93, 32 (2014).
45. Grasso S., Saunders T., Porwal H., Cedillos-Barraza O., Jayaseelan D. D., Lee W. E., Reece M. J.: *J. Am. Ceram. Soc.* 97, 2405 (2014).
46. Manière C., Lee G., Olevsky E. A.: *Sci. Rep.* 7, 15071 (2017).
47. Tyrpekl V., Cologna M., Holzhäuser M., Svora P.: *J. Am. Ceram. Soc.* 104, 793 (2020).

T. Wangle^a, M. Vilémová^b, and V. Tyrpekl^a
(^a*Department of Inorganic chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague,* ^b*Department of Materials Engineering, Institute of Plasma Physics of the Czech Academy of Sciences, Prague*): **Methods of Electrical Field/Current Assisted Sintering**

Electrical current activated sintering is generally faster and requires lower temperatures than conventional sintering. This makes sintering significantly less energy intensive, especially for high temperature materials. Electrical current activated sintering methods are also useful for preparing materials which have unusual compositions or specific microstructural features. In this review, we address various methods of electric field assisted sintering and the materials to which they are applicable.

Keywords: electrical current assisted sintering, microstructure, SPS, Flash sintering, fast sintering, Joule heating

● Wangle T., Vilémová M., Tyrpekl V.: *Chem. Listy* 116, 343–347 (2022).

● <https://doi.org/10.54779/chl20220343>

Acknowledgements

This work was supported by grant from the Czech Science Foundation (GACR) (Grant number: 20-20936Y), Microstructural and chemical effects during flash sintering of refractory oxides.