

Spark-Plasma-Synthese in Schutzgasatmosphäre

Nikolaus Reinfried, Peter Höhn und Yuri Grin

Mit den steigenden Ansprüchen an Werkstoffe (z.B. Hochleistungskeramiken) und Werkstoffkombinationen (z.B. Funktionelle Gradientenwerkstoffe) kam es in den letzten Jahren zur Entwicklung technischer Sinterverfahren wie dem Spark-Plasma-Sintern [1], die den klassischen Methoden wie Heißpressen oder heißisostatischem Pressen vor allem in Bezug auf die Probenaufheizgeschwindigkeit überlegen sind. Hohe lokale Diffusionsströme erlauben es, diese Technik für chemische Präparationen u. a. für die Synthese intermetallischer Verbindungen effizient einzusetzen. Im Vergleich zu konventionellen Verfahren liegt in wenigen Stunden eine phasenreine Probe vor [2]. Ein gepulster Gleichstrom bis maximal 1500 A heizt die Probe und/oder das Presswerkzeug direkt durch die Erzeugung Joule'scher Wärme bis 2300 K. Dabei wird die Reaktionsrate durch die Materialtransportmechanismen wie Verdampfen und Kondensieren, Volumen-, Oberflächen-, Versetzungs- und Korngrenzendiffusion vor allem im Kontaktbereich der Pulverpartikel verstärkt.

Neben technologischen Aspekten wie Temperatur-, Druck- und Stromdichteverteilung in der Probe und im Presswerkzeug [3,4] stand die Anwendung der SPS-Synthese zur Herstellung von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen intermetallischen Phasen im Vordergrund. In den kommerziellen SPS-Apparaturen besteht die Möglichkeit entweder im dynamischen Vakuum oder unter Schutzgas zu arbeiten. Dabei bieten die vorhandenen Konstruktionen nicht das im Institut übliche Niveau für die präparativen Arbeiten unter Schutzgas ($O_2 < 0,1 \text{ ppm}$, $H_2O < 0,1 \text{ ppm}$). Aus diesem Grund wurde in Zusammenarbeit der Firmen SPS Syntex Inc. (Japan), MBraun (Deutschland) und Mitarbeitern dieses Instituts ein System von Apparaturen entwickelt, um alle Arbeitsschritte von der Pulveraufbereitung über die Synthese bis zur Analyse unter Schutzgasatmosphäre durchführen zu können (Abb. 1).

Die Pulverherstellung erfolgt in einer Planetenkugelmühle mit SiAlON-Mahlaggregaten (SiAlON-Mischkeramik aus Si_3N_4 und Al_2O_3), die sich durch eine extreme Abriebfestigkeit auszeichnen, so dass

keinerlei Kontamination des Pulvergemisches durch die Mahlaggregate nachweisbar ist. Die Mahlaggregate werden in der Argonbox gasdicht verschlossen, wodurch eine Verunreinigung des Mahlgutes durch Sauerstoff oder Stickstoff ausgeschlossen ist. Durch den Einsatz möglichst spröder Ausgangsmaterialien wird eine gute Durchmischung der Komponenten aufgrund der feinen Pulverpartikel (bis zu $< 1 \mu\text{m}$ Teilchengröße) gewährleistet. Bei duktilen Materialien kann beispielsweise durch Vorlegierungen (z.B. Mg_2Pb) oder die Verwendung von Hydriden (z.B. MgH_2) des gewünschten Elements ein sprödes Verhalten erreicht werden [4-6]. Eine weitere Möglichkeit duktile Materialien zu pulverisieren bietet die Tieftemperaturmahlung in flüssigem Stickstoff (77 K).

Derart mechanisch aktivierte Pulver zeichnen sich durch eine hohe Reaktivität aus, die durch eine geringe Pulverpartikelgröße, eine geringe Kristallitgröße von wenigen nm und einer großen Anzahl von Gitterstörungen bedingt wird. Die Entnahme des Pulvers und das Befüllen des Werkzeuges erfolgt innerhalb der Anlage, so dass eine oberflächliche Kontamination des mechanisch aktivierten Pulvers durch Sauer- oder Stickstoff in der

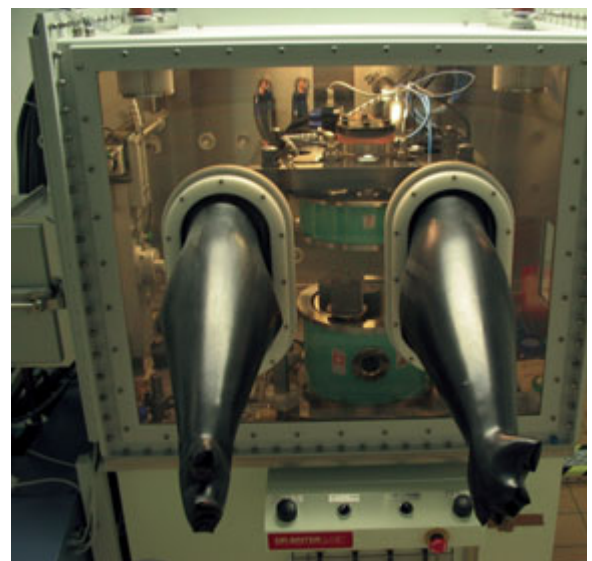


Abb. 1: Die Reaktionskammer der SPS-Anlage im Hand-schuhkasten.

Spark-Plasma Synthesis in an Inert Gas Atmosphere

Nikolaus Reinfried, Peter Höhn, and Yuri Grin

The ever increasing demand for specific materials (e.g. heavy duty ceramics) and their combinations (e.g. in functional-gradient materials) led to the development of new technical sinter processes like Spark Plasma Sintering [1] in recent years. These new processes are superior to the classical ones as, e.g. hot pressing or hot iso-static pressing, specifically with regard to the time needed to heat up the sample. Locally high diffusion allows the efficient chemical synthesis e.g. of intermetallic compounds with this technique. As an advantage over conventional methods, a sample consisting of a single phase can be produced in only a few hours [2]. The sample and/or the pressing tools are heated by a pulsed dc current of up to 1500 A that results in Joule's heat of a maximum 2300 K. The rate of reaction is enhanced by the different mechanisms involved in the materials transport: evaporation and condensation as well as diffusion within the bulk, at the surface and along dislocations and grain boundaries, predominantly at the contact areas between powder particles.

In addition to technological aspects like temperature, pressure and current density distribution within the sample and the pressing tools [3, 4], the synthesis of air- and moisture-sensitive intermetallic phases is of special interest. The commercially available SPS-machines provide the synthesis

under dynamic vacuum or under inert gas atmosphere. To ensure the institutes level for the sample preparation ($O_2 < 0.1$ ppm, $H_2O < 0.1$ ppm), a collaboration of SPS Syntex Inc. (Japan), MBraun (Germany) as well as colleagues of our institute developed a system of apparatuses that allowed to conduct all steps of the process — from powder treatment to synthesis and analysis — in an inert gas atmosphere (Fig. 1).

The powder is prepared in a planetary ball mill with SiAlON milling unit (SiAlON-ceramics made of Si_3N_4 and Al_2O_3) which stands out for extreme low abrasion. This resulted in the absence of any detectable contamination of the powder mixture by the milling unit. The milling unit is airtight sealed within a glove box which prevents the milling materials from getting in contact with oxygen or nitrogen. If materials as brittle as possible are used then a good intermix of the components due to the resulting small powder particle size (down to $< 1 \mu m$) is ensured. As an example, brittle behavior for ductile materials can be achieved by pre-alloying (e.g. Mg_2Pb) or by using hydrides (e.g. MgH_2) of the desired elements [4-6]. Another possibility to produce powder of ductile materials is to conduct the milling process at low temperatures using a cryogenic mill cooled by liquid nitrogen (77 K).

Powders that are activated in such a manner are distinguished by a high reactivity caused by a small powder-particle size, a small crystallite size of only a few nm, and a large number of lattice distortions. Again, unloading of the powder from the ball mill and loading into the pressing tool takes place inside the glove box, i.e. in an argon atmosphere in order to drastically reduce a surface contamination of the mechanically activated powder by oxygen or nitrogen. Immediate processing of the activated powder results in single phase and dense samples that can be used for further investigations.

The reaction chamber of the SPS system can be filled with different gases (Ar , N_2 , H_2 , He) at any given time and at different pressures ($2 Pa - 5 \times 10^4$), independently of the surrounding protective argon gas. Hence, an optimum atmosphere can be adapted for each material or material combination. If the



Fig. 1: The reaction chamber of the SPS-system inside the glove box.

Argon Schutzatmosphäre stark vermindert wird. Eine sofortige Umsetzung dieses aktivierten Pulvergemisches ermöglicht phasenreine und insbesondere dichte Proben, die für weitere Untersuchungen zur Verfügung stehen.

Die Reaktionskammer des SPS-Systems kann unabhängig vom umgebenden Argon-Schutzgas zu einem beliebigen Zeitpunkt mit verschiedenen Gasen befüllt (Ar, N₂, H₂, He) und unterschiedlichen Drücken ausgesetzt werden (2 Pa – 5 × 10⁴ Pa).

Dadurch lässt sich eine für das jeweilige Materialsystem optimale Atmosphäre einstellen. Wird die Kammer unter Vakuum gesetzt, lassen sich Zersetzungsreaktionen wie $\text{MgH}_2 \rightarrow \text{Mg} + \text{H}_2$ durch die temperaturabhängige Veränderung des Kammerinnendruckes verfolgen [7]. Unter einem Überdruck kann das Verdampfen leicht flüchtiger Elemente reduziert werden. Die Wahl einer Stickstoffatmosphäre bietet sich im Falle der SPS-Umsetzung von Nitriden an.

chamber is evacuated then decomposition reactions like $\text{MgH}_2 \rightarrow \text{Mg} + \text{H}_2$ can be demonstrated by temperature dependent change of the chamber pressure [7]. The evaporation of volatile elements can be reduced by applying an overpressure inside the chamber. In case nitrides are to be produced by SPS the choice of a nitrogen atmosphere is certainly of advantage.

References

- [1] *M. Tokita*, Development of Square-shaped Large-size WC/Co/Ni system FGM Fabricated by Spark Plasma Sintering (SPS) Method and Its Industrial Application, in Multifunctional and Functional Graded Materials (FGM 2004) Conference, Leuven, 2004.
- [2] *J.-T. Zhao, F. Weitzer, W. Schnelle, J. Schmidt, Yu. Grin*, Synthesis, crystal structure and properties of Yb_2Ge and Eu_2Ge ; Solid State Science, submitted.
- [3] *J. Schmidt*, Anwendung des Spark Plasma Sinterverfahrens für Präparationszwecke in der Festkörperchemie, Dissertation, Technische Universität Dresden, 2003.
- [4] *N. Reinfried*, Modifizierung der Werkstoffe basierend auf Mg_2Si mit Hilfe der Spark-Plasma-Synthese, Dissertation, Technische Universität Dresden, 2006.
- [5] *J. Schmidt, W. Schnelle, Yu. Grin, R. Kniep*, Pulse plasma synthesis and chemical bonding in magnesium diboride. Solid State Science **5** (2003) 535-539.
- [6] *M. Schmidt, J. Schmidt, Yu. Grin, A. Böhm, B. Kieback, R. Scholl, T. Schubert, T. Weißgärber, M. Zumdick*, Production of Mg_2Si and Ternary Compounds $\text{Mg}_2(\text{Si}; \text{E})$; $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ and Transition Metals ($< 10 \text{ wt.}\%$) Made of MgH_2 and Silicon and Production of Magnesium Silicide Moulded Bodies by Pulse-Plasma Synthesis. Int. Patent PCT/EP02/03953, 09.04.2002.
- [7] *J. Schmidt; R. Niewa; M. Schmidt; Yu. Grin*. Spark Plasma Sintering Effect on the Decomposition of MgH_2 . Journal of the American Ceramic Society, **88** (2005) 1870-1874.