

dr inż. Dariusz GARBIEC, prof. dr hab. inż. Monika GIERZYŃSKA-DOLNA, dr inż. Beata PACHUTKO,
mgr inż. Daniel ANDRZEJEWSKI
Instytut Obróbki Plastycznej, Poznań
E-mail: dariusz.garbiec@inop.poznan.pl

Wpływ wybranych parametrów iskrowego spiekania plazmowego (SPS) na właściwości spieków z proszku stali 316L

Influence of some spark plasma sintering (SPS) parameters on the properties of 316L steel powder sinters

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań właściwości stali 316L spiekanej w temperaturze 1000 i 1100°C przy ciśnieniu prasowania 5, 25 i 50 MPa. Do jej wytworzenia zastosowano metodę iskrowego spiekania plazmowego (SPS). Otrzymano spieki charakteryzujące się gęstością wynoszącą od 6,42 do 7,82 g/cm³, której odpowiada porowatość 19,75–2,25%. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem temperatury spiekania oraz ciśnienia prasowania zwiększa się gęstość oraz wytrzymałość na ściskanie spieków. Największą twardością charakteryzują się spieki wytworzone przy ciśnieniu prasowania wynoszącym 50 MPa i temperaturze spiekania 1000 i 1100°C, która wynosi odpowiednio 182 HV 0,01 i 192 HV 0,01.

Abstract

This article presents the results of studies of the properties of 316L steel sintered at temperatures of 1000 and 1100°C with a pressure of 5, 25, and 50 MPa. The spark plasma sintering (SPS) method was used to produce this steel. Sinters characterized by a density ranging from 6.42 to 7.82 g/cm³ were obtained, which corresponds to a porosity range of 19.75–2.25%. It was stated that as sintering temperature and pressure increase, so too does the density and compressive strength of the sinters. Sinters produced with a pressure of 50 MPa and at a sintering temperature of 1000 and 1100°C are characterized by the greatest hardness, which is equal to, respectively, 182 HV 0.01 and 192 HV 0.01.

Słowa kluczowe: iskrowe spiekanie plazmowe, biomateriały, stal 316L

Keywords: spark plasma sintering, biomaterials, 316L steel

1. WSTĘP

Z biegiem lat czas życia człowieka ulega wydłużeniu, co związane jest z nieustannym rozwojem medycyny i techniki. W związku z tym zwiększa się zapotrzebowanie na różnego rodzaju materiały, przeznaczone na implanty, mające na celu poprawienie komfortu życia osób dotkniętych różnego rodzaju chorobami czy urazami. Rosnące zapotrzebowanie na implanty stwarza konieczność poszukiwania coraz doskonalszych rozwiązań materiałowych i konstrukcyjnych oraz wykorzystywania nowych technik ich wytwarzania.

1. INTRODUCTION

Over the years, the human life span is being prolonged, and this is related to the continuous development of medicine and technology. Because of this, demand is increasing for various types of materials that are destined for use in implants and have the purpose of improving the comfort of life for persons afflicted with different kinds of illnesses or injuries. The growing demand for implants necessitates the search for increasingly better material and design solutions as well as the use of new technologies for their production.

Aby implant spełniał swoją funkcję musi posiadać odpowiednią konstrukcję oraz być wykonany z odpowiedniego materiału tolerowanego przez organizm ludzki. Do najważniejszych materiałów stosowanych na implanty zalicza się austenityczną stal nierdzewną 316L, stopy CoCrMo oraz stopy tytanu np. Ti6Al4V, jak również ceramikę bioaktywną (HAp) oraz obojętną (Al_2O_3 , ZrO_2). Stal nierdzewna 316L jest najpopularniejszą stalą wykorzystywaną w chirurgii na implanty długotrwałe ze względu na dobrą biokompatybilność i korzystne właściwości mechaniczne [1–4].

Szewczyk-Nykiel i in. [5] wykorzystali do badań proszek stali 316L, który prasowano pod ciśnieniem 600 MPa, a następnie spiekano w rurowym piecu sylvitowym w temperaturze 1180 i 1240°C w atmosferze wodoru przez 60 minut. Zastosowano wolne nagrzewanie i chłodzenie (10°C/min). Autorzy wykazali, że wraz ze wzrostem temperatury spiekania wzrastała gęstość spieków oraz malała ich twardość. Podobne parametry prasowania (600 MPa) i spiekania (1230°C, 60 min) stali 316L zastosowała Grądzka-Dahlke w [6]. Uzyskane spieki charakteryzowały się porowatością wynoszącą 26% i wytrzymałością na ściskanie 1462 MPa przy odkształceniu do 45%. Kurgan w pracy [7] wykazał, że istotny wpływ na mikrostrukturę oraz właściwości spiekanej stali 316L ma atmosfera ochronna. Próbkę prasowaną pod ciśnieniem 800 MPa i spiekane w temperaturze 1300°C w czasie 30 minut w atmosferze azotu charakteryzowały się znacznie lepszą twardością, wytrzymałością na rozciąganie i plastycznością niż spiekane w argonie.

Oprócz tradycyjnych technik metalurgii proszków do spiekania stali 316L stosuje się spiekanie mikrofalowe [8–9] oraz selektywne spiekanie laserowe (SLS) [10]. Rozwój nowoczesnych technik metalurgii proszków pozwala na wytwarzanie materiałów o nowych właściwościach w stosunkowo krótkim czasie. W związku z tym jako główny cel pracy przyjęto wyznaczenie wpływu temperatury spiekania i ciśnienia prasowania na właściwości stali 316L przeznaczonej na implanty długotrwałe, spiekanej metodą SPS która została omówiona w [11–13].

For an implant to fulfill its function, it must possess the appropriate design and must be made of an appropriate material that is tolerated by the human body. The most important materials used to make implants include 316L austenitic stainless steel, CoCrMo alloys, and titanium alloys, e.g. Ti6Al4V, as well as bioactive ceramics (HAp) and inert ceramics (Al_2O_3 , ZrO_2). 316L stainless steel is the most popular steel used to make long-term implants due to its good biocompatibility and favorable mechanical properties [1–4].

Szewczyk-Nykiel et al. [5] used 316L steel powder in studies where it was pressed under a pressure of 600 MPa and then sintered in a sylvite pipe furnace at a temperature of 1180 and 1240°C in a hydrogen atmosphere for 60 minutes. Slow heating and cooling was applied (10°C/min). The authors showed that as sintering temperature increased, the density of sinters increased and their hardness decreased. Grądzka-Dahlke applied similar pressing (600 MPa) and sintering (1230°C, 60 min) parameters to 316L steel in [6]. The obtained sinters were characterized by a porosity of 26% and a compressive strength of 1462 MPa with deformation up to 45%. In work [7], Kurgan proved that the protective atmosphere has a significant impact on the microstructure and properties of sintered 316L steel. Samples subjected to a pressure of 800 MPa and sintered at a temperature of 1300°C over 30 minutes in a nitrogen atmosphere were characterized by significantly improved hardness, tensile strength, and plasticity than those sintered in argon.

Besides conventional powder metallurgy techniques, microwave sintering [8–9] and selective laser sintering (SLS) [10] are used to sinter 316L steel. The development of modern powder metallurgy techniques enables the production of materials with new properties within a relatively short time. In relation to this, the main goal of this work was accepted to be determination of the influence of sintering temperature and pressure on the properties of 316L steel destined for long-term implants and sintered using the SPS method, which is discussed in [11–13].

2. METODYKA BADAŃ

Proces spiekania przeprowadzono z zastosowaniem urządzenia HP D 25-3 (FCT Systeme GmbH). Wykorzystano w tym celu narzędzia wykonane z grafitu 2333 (MERSEN d.Carbone Lorraine). Komorę zasypową w zespole narzędzi grafitowych wypełniono proszkiem. Pomiedzy proszkiem, a matrycą i stemplami, z powodów technologicznych umieszczono folię grafitową Papyex N998 (MERSEN d.Carbone Lorraine). Tak przygotowane narzędzia umieszczono w komorze spiekania urządzenia HP D 25-3. Proces spiekania realizowano w próżni, w temperaturze wynoszącej odpowiednio 1000 lub 1100°C przy ciśnieniu prasowania wynoszącym odpowiednio 5, 25 lub 50 MPa. Szybkość nagrzewania wynosiła 100°C/min, a czas spiekania 2,5 minuty. Czas trwania pojedynczego impulsu prądowego wynosił 125 ms, a przerwy pomiędzy impulsami 5 ms. Wytworzono próbki o wymiarach $\varnothing 40 \times 10$ mm, z których wycięto próbki do badań, stosując urządzenie do obróbki elektroerozyjnej (WEDM).

Morfologię cząstek określono z zastosowaniem skaningowego mikroskopu elektronowego Inspect S (FEI). Badania mikrostruktury przeprowadzono na zglądach trawionych wykonanych z przekroju wzdłużnego z wykorzystaniem mikroskopu świetlnego Eclipse L150 (Nikon). Pomiar gęstości wykonano metodą Archimedes'a. Obliczono również porowatość spieków. Pomiar mikrotwardości HV 0,01 przeprowadzono przy użyciu twardościomierza Micromet 2104 (Buehler). Krzywe ściskania oraz wytrzymałość na ściskanie R_c wyznaczono w statycznej próbie ściskania z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej Instron 4483. Prędkość ruchu trawersy wynosiła 2 mm/min. Badanie te przeprowadzono w temperaturze pokojowej.

3. WYNIKI BADAŃ

Do badań zastosowano handlowy proszek austenitycznej stali nierdzewnej 316L (rys. 1) o średniej wielkości cząstek wynoszącej 44 μm i czystości 99,9% (dane producenta).

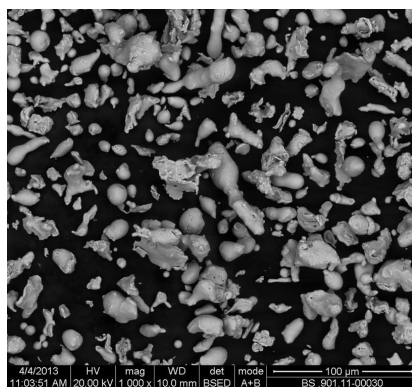
2. TESTING METHODOLOGY

The sintering process was performed using an HP D 25-3 (FCT Systeme GmbH) furnace. For this purpose, tools made from 2333 graphite were used (MERSEN d.Carbone Lorraine). The loading chamber in the graphite tools unit was filled with powder. For technological reasons, Papyex N998 graphite foil (MERSEN d.Carbone Lorraine) was placed between the powder and the die and punches. The thusly prepared tools were placed in the sintering chamber of the HP D 25-3 furnace. The sintering process was performed under a vacuum, at a temperature equal to, respectively, 1000 or 1100°C and with pressure equal to 5, 25, or 50 MPa, respectively. The heating rate was 100°C/min, and the sintering time was 2.5 minutes. The duration of a single current impulse was equal to 125 ms, and breaks between impulses lasted 5 ms. Samples with dimensions of $\varnothing 40 \times 10$ mm were produced, and test samples were cut out from these samples using an electrical discharge machine (WEDM).

The morphology of particles was determined using an Inspect S (FEI) scanning electron microscope. Microstructure observations were carried out on etched metallographic specimens made as longitudinal sections using an Eclipse L150 (Nikon) light microscope. Density measurement was performed using Archimedes's method. The porosity of sinters was also calculated. Measurement of HV 0.01 microhardness was carried out using a Micromet 2104 (Buehler) hardness tester. Compression curves and compressive strength R_c were determined in a static compression test using an Instron 4483 strength tester. The speed of the traverse was 2 mm/min. These tests were carried out at room temperature.

3. TEST RESULTS

Commercially available 316L austenitic steel powder (Fig. 1) with an average particle size of 44 μm and purity of 99.9% (manufacturer's data) was used in tests.



Rys. 1. Morfologia proszku austenitycznej stali nierdzewnej 316L
 Fig. 1. Morphology of 316L austenitic stainless steel powder

Wyniki pomiarów gęstości i obliczeń porowatości przedstawiono w tabeli 1. Z analizy otrzymanych wyników wnioskować można, iż wzrost temperatury spiekania oraz ciśnienia prasowania wpływa na zwiększenie gęstości badanych materiałów. Największą gęstością charakteryzują się spieki wytworzone przy ciśnieniu prasowania wynoszącym 50 MPa, przy czym wzrost temperatury spiekania z 1000 do 1100°C powoduje wzrost gęstości o 0,1 g/cm³ (z 7,72 do 7,82 g/cm³). Wyniki pomiarów gęstości (pomiar z pięciu różnych obszarów) wskazują na jej równomierny rozkład w całej objętości spieku. Wytworzone materiały przy zastosowaniu różnych wartości parametrów procesu spiekania charakteryzują się porowatością całkowitą od 2,25% dla spieków wytworzonych w temperaturze 1100°C przy ciśnieniu prasowania wynoszącym 50 MPa do 19,75% dla spieków wytworzonych w temperaturze 1000°C i ciśnieniu prasowania 5 MPa.

The results of density measurements and porosity calculations are presented in Table 1. It can be concluded from analysis of obtained results, that an increase of sintering temperature and pressure increases the density of the studied materials. Sinters produced at a pressure of 50 MPa are characterized by the greatest density, and an increase of sintering temperature from 1000 to 1100°C causes an increase of density by 0.1 g/cm³ (from 7.72 to 7.82 g/cm³). The results of density measurements (measurements of five different areas) indicate that it is uniformly distributed over the entire volume of the sinter. Materials produced with the application of different values of sintering process parameters are characterized by an absolute porosity ranging from 2.25%, for sinters produced at a temperature of 1100°C with pressure equal to 50 MPa, to 19.75% for sinters produced at a temperature of 1000°C with pressure equal to 5 MPa.

Tab. 1. Wyniki pomiarów gęstości i obliczeń porowatości stali 316L
 Tab. 1. Results of density and porosity measurements of 316L steel

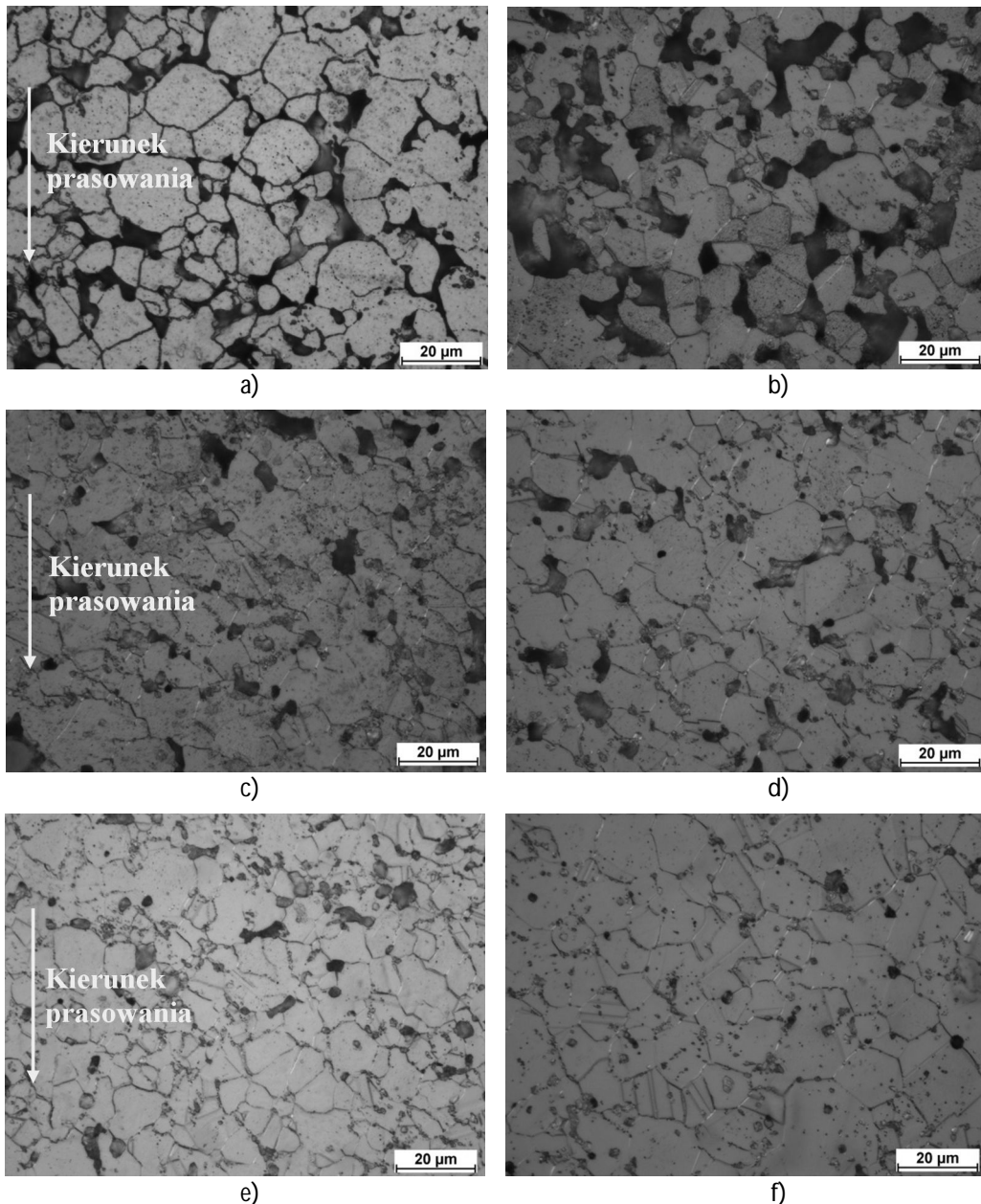
Temperatura spiekania [°C] Sintering temperature [°C]	1000			1100		
Ciśnienie prasowania [MPa] Compaction pressure [MPa]	5	25	50	5	25	50
Gęstość [g/cm ³] / Density [g/cm ³] (σ_{g/cm^3})	6,42 0,06	7,44 0,06	7,72 0,06	6,81 0,06	7,56 0,04	7,82 0,07
Porowatość [%] / Porosity [%]	19,75	7,00	3,50	14,88	5,50	2,25

Na rys. 2 przedstawiono przykładowe mikrofotografie struktury spieków ze stali 316L. Zwiększenie temperatury spiekania z 1000°C do 1100°C

Fig. 2 presents examples of microphotographs of the structure of sinters made from 316L steel. Increasing sintering temperature from 1000°C to

przy danym ciśnieniu prasowania nie spowodowało istotnych zmian w wielkości cząstek i porów. Natomiast wzrost ciśnienia prasowania z 5 MPa do 50 MPa przy temperaturze spiekania wynoszącej 1000°C lub 1100°C spowodował wyraźne zmniejszenie wielkości porów i zagęszczenie materiału tak, że przy ciśnieniu prasowania 50 MPa otrzymano niemal lity materiał.

1100°C at a given compaction pressure did not cause significant changes in the sizes of particles and pores. However an increase of compaction pressure from 5 MPa to 50 MPa at a sintering temperature equal to 1000°C or 1100°C caused significant reduction of the size of pores and such compaction of the material that a nearly solid material was obtained at a compaction pressure of 50 MPa.



Rys. 2. Mikrostruktura stali 316L otrzymanej przy parametrach: a) temperatura 1000°C i ciśnienie prasowania 5 MPa, b) temperatura 1100°C i ciśnienie prasowania 5 MPa, c) temperatura 1000°C i ciśnienie prasowania 25 MPa, d) temperatura 1100°C i ciśnienie prasowania 25 MPa, e) temperatura 1000°C i ciśnienie prasowania 50 MPa, f) temperatura 1100°C i ciśnienie prasowania 50 MPa

Fig. 2. Microstructure of 316L steel obtained using parameters: a) temperature 1000°C and compaction pressure 5 MPa, b) temperature 1100°C and compaction pressure 5 MPa, c) temperature 1000°C and compaction pressure 25 MPa, d) temperature 1100°C and compaction pressure 25 MPa, e) temperature 1000°C and compaction pressure 50 MPa, f) temperature 1100°C and compaction pressure 50 MPa

W tabeli 2 przedstawiono wyniki pomiarów mikrotwardości metodą Vickersa stali 316L. Otrzymane wyniki wskazują, iż wzrost temperatury spiekania z 1000 do 1100°C, przy ciśnieniu prasowania wynoszącym 5 MPa, nie powoduje znaczących zmian twardości badanej stali. W przypadku spieków wytworzonych przy ciśnieniu prasowania wynoszącym 25 MPa, wzrost temperatury spiekania powoduje zmniejszenie mikrotwardości o 12 jednostek HV 0,01 (ze 175 do 163 HV 0,01), podobnie jak w [5]. Dla spieku wytworzonego przy ciśnieniu prasowania wynoszącym 50 MPa, uzyskano wzrost mikrotwardości o 9 jednostek HV 0,01 (ze 183 do 192 HV 0,01). Największą twardością (192 HV 0,01) charakteryzuje się stal 316L spiekana w temperaturze 1100°C przy ciśnieniu prasowania wynoszącym 50 MPa.

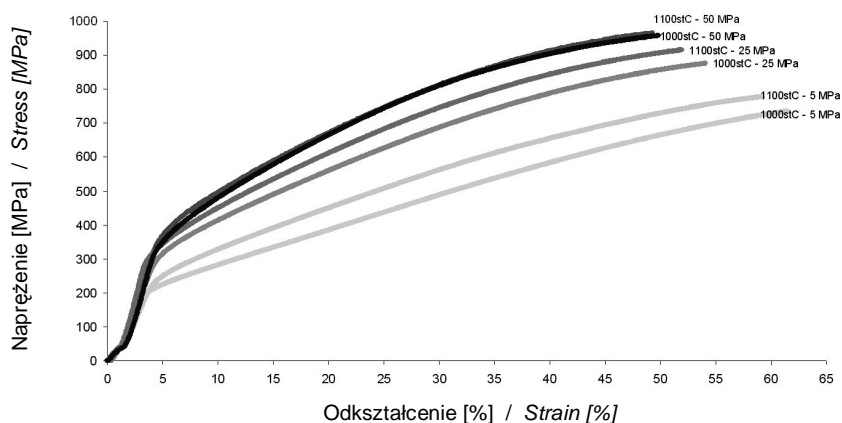
Table 2 presents the results of Vickers microhardness measurements conducted on 316L steel. Obtained results indicate that an increase of sintering temperature from 1000 to 1100°C at a compaction pressure of 5 MPa does not cause any significant changes in the hardness of the studied steel. In the case of sinters produced at a compaction pressure equal to 25 MPa, this increase of sintering temperature causes a reduction of microhardness by 12 HV 0.01 units (from 175 to 163 HV 0.01), similarly as in [5]. For a sinter produced with a compaction pressure of 50 MPa, an increase of microhardness by 9 HV 0.01 units was achieved (from 183 to 192 HV 0.01). The greatest hardness (192 HV 0.01) was obtained for 316L steel sintered at a temperature of 1100°C with a compaction pressure of 50 MPa.

Tab. 2. Wyniki pomiarów twardości i wytrzymałości na ściskanie stali 316L
Tab. 2. Results of hardness and compression strength measurements of 316L steel

Temperatura spiekania [°C] <i>Sintering temperature [°C]</i>	1000			1100		
Ciśnienie prasowania [MPa] <i>Compaction pressure [MPa]</i>	5	25	50	5	25	50
Mikrotwardość [HV 0,01] <i>Microhardness [HV 0,01]</i> ($\sigma_{HV 0,01}$)	149 5,6	175 4,5	183 2,3	146 15,2	163 1,9	192 2,4
Wytrzymałość na ściskanie [MPa] <i>Compression strength [MPa]</i> (σ_{MPa})	734 3	879 10	954 10	785 9	904 12	957 1

Wraz ze wzrostem temperatury spiekania i ciśnienia prasowania wzrasta wytrzymałość na ściskanie (tab. 2) oraz naprężenie uplastyczniające (rys. 3) stali 316L. Największą wytrzymałością na ściskanie wynoszącą 954 i 957 MPa charakteryzują się spieki wytworzone przy ciśnieniu prasowania wynoszącym 50 MPa. W wyniku przeprowadzenia statycznej próby ściskania stwierdzono, że materiały te charakteryzują się odkształceniem wynoszącym około 40% (rys. 3). Największym odkształceniem (55%) charakteryzuje się spiek o najmniejszej wytrzymałości (734 MPa), wytworzony w temperaturze 1000°C i ciśnieniu prasowania wynoszącym 5 MPa.

As sintering temperature and compaction pressure increase, the compression strength (Tab. 2) and yield stress (Fig. 3) of 316L steel also increase. The greatest compression strength, equal to 954 and 957 MPa, was obtained in sinters produced at a compaction pressure equal to 50 MPa. As a result of the performance of the static compression test, it was stated that these materials are characterized by deformation amounting to about 40% (Fig. 3). The greatest deformation (55%) was obtained for the sinter with the lowest strength (734 MPa), produced at a temperature of 1000°C and with compaction pressure of 5 MPa.



Rys. 3. Zależność napężenie-odkształcenie podczas ściskania próbek ze stali 316L otrzymanych przy zadanych parametrach wytwarzania

Fig. 3. Stress-strain dependence during compression of 316L samples obtained at set production parameters

4. PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że wraz ze wzrostem temperatury spiekania i ciśnienia prasowania wzrasta gęstość i wytrzymałość na ściskanie spieków z proszku stali 316L. Wraz ze wzrostem ciśnienia prasowania wzrasta twardość spieków. Największą gęstością ($7,82 \text{ g/cm}^3$) charakteryzuje się materiał spiekany w temperaturze 1100°C przy ciśnieniu prasowania wynoszącym 50 MPa, którego twardość wynosi 192 HV 0,01, a wytrzymałość na ściskanie 957 MPa. Wyniki pomiarów gęstości potwierdziły zaobserwowane zmiany w strukturze spieków i dobrze korelują z wynikami badań wytrzymałościowych.

W dalszych badaniach określona zostanie odporność korozyjna stali 316L, jednakże już na tym etapie można stwierdzić przydatność metody iskrowego spiekania plazmowego do wytwarzania biomateriałów metalicznych.

Badania zostały zrealizowane w ramach pracy statutowej Instytutu Obróbki Plastycznej w Poznaniu BS 901 14 pt. „Wytwarzanie biozgodnych materiałów kompozytowych do zastosowań medycznych metodą iskrowego spiekania plazmowego (SPS)”.

4. CONCLUSION

Based on conducted studies, it was stated that as sintering temperature and compaction pressure increase, so too does the density and compression strength of sinters made from 316L steel powder. As compaction pressure increases, so does the hardness of sinters. The greatest density (7.82 g/cm^3) was obtained for the material sintered at a temperature of 1100°C with compaction pressure of 50 MPa, the hardness of which was equal to 192 HV 0.01, and its compression strength was 957 MPa. The results of density measurements confirmed observed changes in the structure of sinters and are well correlated with the results of strength tests.

In further studies, the corrosion resistance of 316L steel will be determined, however even at this stage, it can be concluded that the spark plasma sintering method is suitable for production of metallic biomaterials.

Studies have been realized within the framework of statutory work BS 901 14 of the Metal Forming Institute in Poznań, titled "Production of bio-compatible composite materials for medical applications by the spark plasma sintering method (SPS)".

LITERATURA / REFERENCES

- [1] Jurczyk M., Jakubowicz J.: *Bionanomateriały*. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2008.
- [2] Marciniak J.: *Biomateriały w chirurgii kostnej*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1992.
- [3] Gierzyńska-Dolna M.: *Biotribologia*. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2002.
- [4] Gierzyńska-Dolna M., Lijewski M.: *Badania tribologicznych właściwości biomateriałów i implantów. Obróbka Plastyczna Metali* vol. XXIII nr 3 (2012), s. 181–196.
- [5] Szewczyk-Nykiel A.: *Charakterystyka biomateriałów kompozytowych AISI 316L-hydroksyapatyt. Czasopismo Techniczne. Mechanika* nr 6 (2009), s. 39–44.
- [6] Grądzka-Dahlke M.: *Analiza procesów zachodzących podczas ściskania porowatej stali 316L do zastosowań biomedycznych. Eksploatacja i Niezawodność* nr 4 (2010), s. 16–22.
- [7] Kurgan N.: *Effects of sintering atmosphere on microstructure and mechanical property of sintered powder metallurgy 316L stainless steel. Materials & Design* No. 52 (2013), s. 995–998.
- [8] Erturgrul O., Park H., Onel K., Willert-Porada M.: *Effect of particle size and heating rate in microwave sintering of 316L stainless steel. Powder Technology* No. 253 (2014), s. 703–709.
- [9] Panda S.S., Singh V., Upadhyaya A., Agrawal D.: *Sintering response of austenitic (316L) and ferritic (434L) stainless steel consolidated in conventional and microwave furnaces. Scripta Materialia* No. 12 (2006), s. 2179–2183.
- [10] Xie F., He X., Cao S., Qu X.: *Structural and mechanical characteristics of porous 316L stainless steel fabricated by indirect selective laser sintering. Journal of Materials Processing Technology* No. 6 (2013), s. 838–843.
- [11] Garbiec D., Rybak T., Heyduk F., Janczak M.: *Nowoczesne urządzenie do iskrowego spiekania plazmowego proszków SPS HP D 25 w Instytucie Obróbki Plastycznej. Obróbka Plastyczna Metali* vol. XXII nr 3 (2011), s. 221–225.
- [12] Garbiec D., Heyduk F.: *Spiekanie tytanu i hydroksyapatytu metodą iskrowego spiekania plazmowego. Hutnik – Wiadomości Hutnicze* nr 8 (2012), s. 569–574.
- [13] Yang J., Trapp J., Guo Q., Kieback B.: *Joining of 316L stainless steel by using spark plasma sintering method. Materials & Design* nr 52 (2013), s. 179–189.