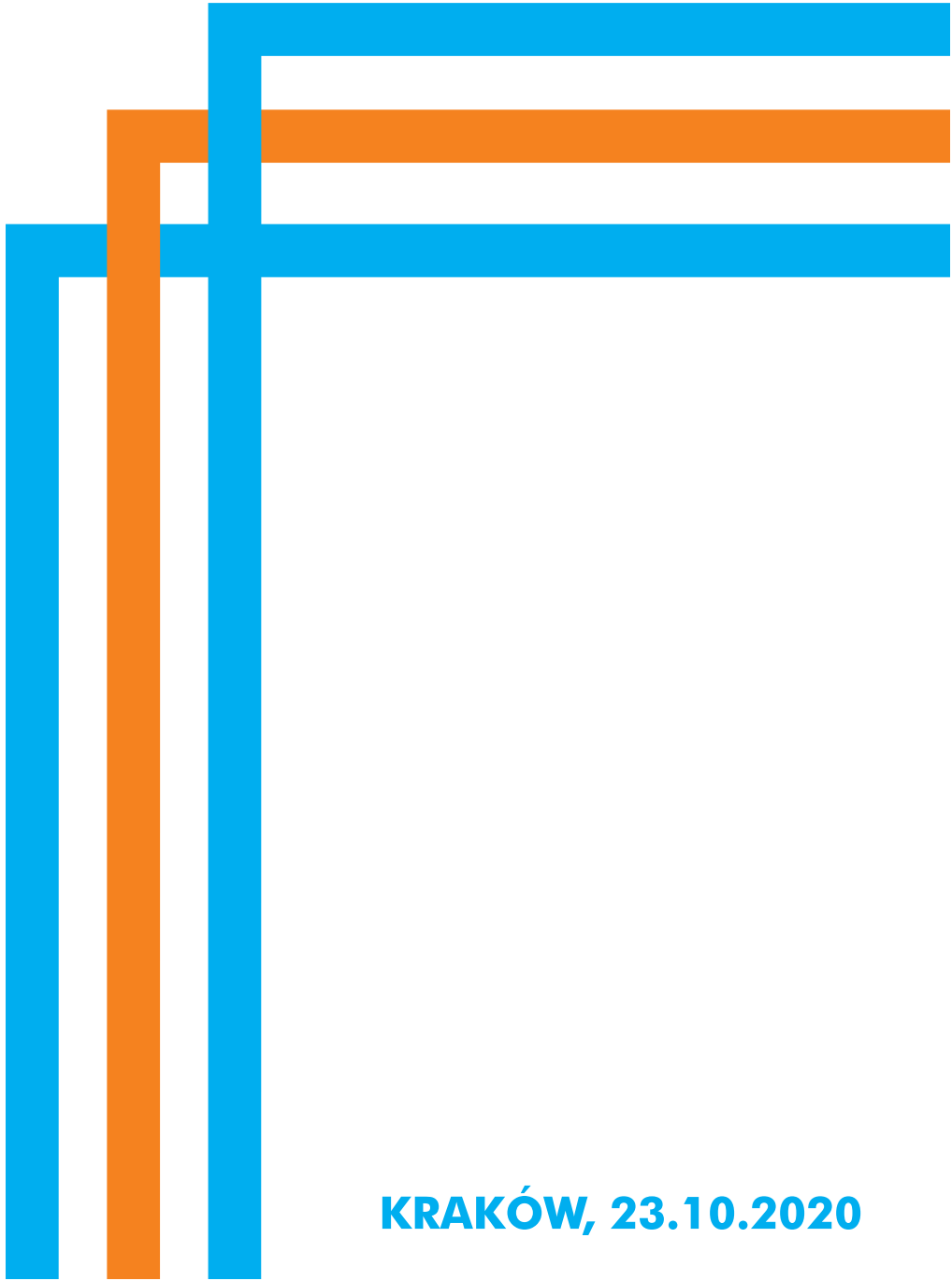


**III OGÓLNOPOLSKIE  
SEMINARIUM**

**SPARK PLASMA SINTERING**

**III NATIONAL WORKSHOP ON SPARK PLASMA SINTERING**



**KRAKÓW, 23.10.2020**

Rafał Psiuk<sup>1)</sup>, Maria Wiśniewska<sup>2)</sup>, Dariusz Garbiec<sup>2)</sup>, Tomasz Mościcki<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Institute of Fundamental Technological Research PAS, Warsaw, Poland

<sup>2)</sup>Łukasiewicz Research Network – Metal Forming Institute, Poznań, Poland

## Spiekanie iskrowo-plazmowe SPS borków wolframu z dodatkiem cyrkonu

### *Spark Plasma Sintering of zirconium alloyed tungsten borides*

#### Streszczenie

Borki wolframu ze względu na swoje wysokie właściwości są potencjalnymi kandydatami w wielu aplikacjach. Jako materiały o wysokiej twardości są przede wszystkim badane jako materiały na narzędzia skrawające oraz elementy wymagające wysokiej odporności na ścieranie. Ich stosunkowo wysoka przewodność elektryczna oraz stabilność chemiczna w agresywnych środowiskach powodują, że mogą także znaleźć zastosowanie jako materiały elektrodowe. Największym zainteresowaniem wśród borków wolframu cieszą się fazy dwuborku wolframu  $WB_2$  oraz samoistnie supertwardego czteroborku wolframu  $WB_4$ . W związku z częściowo metaliczną naturą borków wolframu do poprawy ich właściwości można stosować stopowanie. Przez dodatek odpowiednich pierwiastków możemy uzyskiwać poprawę twardości, odporności chemicznej, przewodności elektrycznej oraz stabilizować fazy  $WB_4$  przy zastosowaniu mniejszej ilości nadmiarowego boru. Badania wykazały, że dodatek talu lub niobu może pozwolić na uzyskanie supertwardego dwuborku wolframu  $(W,X)B_2$  oraz zwiększenie stabilności chemicznej tych materiałów. W przypadku faz  $WB_4$  dodatek cyrkonu spowodował znaczny przyrost twardości przy jednoczesnej poprawie odporności na utlenianie w podwyższonej temperaturze. W naszych badaniach analizowaliśmy wpływ dodatku cyrkonu na właściwości borków wolframu spiekanych za pomocą spiekania iskrowo-plazmowego SPS. Mieszanki proszków o składach  $W_{1-x}Zr_xB_y$  ( $0 \leq x \leq 0,24$ ;  $y = 2,5$  lub  $4,5$ ) zostały skonsolidowane z różnym czasem spiekania (2,5–30 min), a następnie przebadano ich mikrostrukturę przy użyciu mikroskopii SEM, dyfrakcji rentgenowskiej XRD oraz zbadano ich twardość, właściwości tribologiczne oraz przewodność elektryczną. Materiały o wyższej zawartości boru notowały spadek twardości wraz z rosnącą zawartością cyrkonu, co prawdopodobnie jest wynikiem obecności dużej ilości niezwiązanego boru. Badania wykazały również, że w przypadku materiałów o składzie  $W_{0,92}Zr_{0,08}B_{4,5}$  dłuższy czas spiekania prowadził do znacznego obniżenia zawartości fazy  $WB_4$  poprzez dekompozycję  $WB_4$  na fazę  $WB_2$  oraz bor, co wpłynęło na zmniejszenie twardości spieków konsolidowanych w dłuższym czasie. W przypadku materiałów z niższą zawartością boru uzyskiwano oczekiwany wzrost twardości wraz z rosnącą zawartością cyrkonu. Badania tribologiczne wykazały, że najlepszą odpornością na ścieranie oraz najniższym współczynnikiem tarcia charakteryzował się materiał o składzie  $W_{0,76}Zr_{0,24}B_{4,5}$ . Jest to najprawdopodobniej wynik obecności fazy, która posiada właściwości samosmarne – prawdopodobnie tlenku boru. Badania przewodności elektrycznej wykazały – w przypadku obu materiałów o różnej zawartości boru – wzrost przewodności elektrycznej wraz z rosnącym dodatkiem cyrkonu. Materiały o wyższej zawartości boru charakteryzowały się gorszą przewodnością elektryczną, co wynikało z obecności większej ilości niezwiązanego boru. Materiał o składzie  $W_{0,76}Zr_{0,24}B_{2,5}$  osiągnął przewodność elektryczną o wartości  $3,961 \cdot 10^6$  S/m, co jest wartością porównywalną z węglakami spiekanyymi.

**Badania zostały sfinansowane z projektu Narodowego Centrum Nauki NCN 2017/25/B/ST8/01789.**

### **Abstract**

*Due to their high properties, tungsten borides are potential candidates for many applications. As materials of high hardness, they are primarily tested as materials for cutting tools and elements requiring high abrasion resistance. Their relatively high electrical conductivity and chemical stability in aggressive environments mean that they can also be used as electrode materials. The most popular among tungsten borides are the  $WB_2$  tungsten diboride and  $WB_4$  intrinsically superhard tungsten tetraboride. Due to the partially metallic nature of tungsten borides, alloying can be used to improve their properties. By adding appropriate elements, we can improve hardness, chemical resistance, electrical conductivity and stabilize the  $WB_4$  phases with the use of a smaller amount of excess boron. Studies have shown that the addition of thallium or niobium can allow to obtain superhard tungsten diboride  $(W,X)B_2$  and increase the chemical stability of these materials. In the case of  $WB_4$  phases, the addition of zirconium resulted in a significant increase in hardness while improving the resistance to oxidation at elevated temperature. In our research, we examined the effect of zirconium addition on the properties of tungsten borides sintered by SPS spark plasma sintering. Powder mixes with the compositions  $W_{1-x}Zr_xB_y$  ( $0 \leq x \leq 0.24$ ;  $y = 2.5$  or  $4.5$ ) were consolidated with different sintering times (2.5–30 min) and then their microstructure was tested by using SEM microscopy and XRD diffraction and examined their hardness, tribological properties and electrical conductivity. Materials with a higher boron content experienced a decrease in hardness with increasing zirconium content, which is probably due to the presence of a large amount of free boron. The research also showed that in the case of materials with the composition of  $W_{0.92}Zr_{0.08}B_{4.5}$ , longer sintering time led to a significant reduction of the  $WB_4$  phase amount by decomposition of  $WB_4$  into the  $WB_2$  phase and boron, which resulted in a lower hardness of the sintered compacts consolidated over a longer period of time. In the case of materials with a lower boron content, the expected increase in hardness was achieved with increasing zirconium content. Tribological tests showed that the material with the mixture composition of  $W_{0.76}Zr_{0.24}B_{4.5}$  was characterized by the best abrasion resistance and the lowest coefficient of friction. This is most likely due to the presence of a self-lubricating phase — possibly boron oxide. The electrical conductivity studies showed an increase in electrical conductivity with increasing zirconium content for both materials with different boron content. Materials with higher boron content had worse electrical conductivity due to the presence of a greater amount of free boron. The material with the composition  $W_{0.76}Zr_{0.24}B_{2.5}$  achieved a conductivity of  $3.961 \cdot 10^6$  S/m, which is a value comparable to that of cemented carbides.*

***This work was supported by the National Science Centre (NCN, Poland), research project: 2017/25/B/ST8/01789.***