



# Mikrostruktura i właściwości węglików spiekanych WC-6Co wytwarzanych metodą spiekania iskrowo-plazmowego (SPS)

## *Microstructure and properties of spark plasma sintered WC-6Co cemented carbides*

(1) Dariusz Garbiec<sup>1\*</sup>, (2) Piotr Siwak<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instytut Obróbki Plastycznej, ul. Jana Pawła II 14, 61-139 Poznań, Poland

<sup>2</sup> Politechnika Poznańska, Wydział Budowy Maszyn i Zarządzania, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań, Poland

### Informacje o artykule

Zgłoszenie: 5.04.2017

Recenzja: 31.05.2017

Akceptacja: 30.06.2017

### Wkład autorów

- (1) Koncepcja, metody, wytworzenie materiałów do badań, opracowanie wyników badań
- (2) Założenia, przeprowadzenie badań, analiza wyników badań

### Streszczenie

Węgliki spiekane stanowią główną grupę materiałów narzędziowych, co wynika z ich dobrych właściwości skrawnych i wytrzymałościowych. Do wytwarzania węglików spiekanych stosowane są metody metalurgii proszków, spośród których za wysoce perspektywiczne uważa się spiekanie iskrowo-plazmowe. W pracy przedstawiono wyniki badań nad wpływem ciśnienia prasowania i szybkości nagrzewania na mikrostrukturę, a w konsekwencji na gęstość, twardość oraz odporność na kruche pękanie węglików spiekanych WC-6Co wytwarzanych metodą spiekania iskrowo-plazmowego. Spiekanie z wykorzystaniem urządzenia HP D 25-3 przeprowadzono w próżni w temperaturze 1200°C w czasie 10 min przy ciśnieniu prasowania wynoszącym 50 lub 60 MPa, z szybkością nagrzewania 200 lub 400°C/min. Z wytworzonych spieków wycięto, za pomocą wycinania elektroerozyjnego, próbki do pomiarów i badań. Pomiar gęstości przeprowadzono metodą Archimedesesa zgodnie z normą ISO 3369:2006, natomiast pomiary twardości metodą Vickersa zgodnie z normą ISO 6507-1:2007. Wyznaczono odporność na kruche pękanie. Obserwacje mikrostruktury w kontraście elektronów wstecznie rozproszonych przeprowadzono z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego. Wykazano, że gęstość względna zwiększa się wraz ze zwiększeniem ciśnienia prasowania i szybkości nagrzewania, przy czym szybkość nagrzewania ma mniejsze znaczenie. Ponadto zwiększenie twardości wpływa na zmniejszenie odporności na kruche pękanie. Największą twardością, wynoszącą 1726 HV30, odznaczają się spieki wytworzone przy ciśnieniu prasowania wynoszącym 50 MPa z szybkością nagrzewania 400°C/min. Odporność na kruche pękanie tych materiałów wynosi 8,66 MPa·m<sup>1/2</sup>.

**Słowa kluczowe:** węgliki spiekane, iskrowe spiekanie plazmowe, mikrostruktura, właściwości mechaniczne

### Article info

Received: 5.04.2017

Reviewed: 31.05.2017

Accepted: 30.06.2017

### Authors' contribution

- (1) Concept, methods, research material, results elaboration
- (2) Assumptions, testing, research results analysis

### Abstract

Cemented carbides constitute the main group of tool materials due to their good cutting and strength properties. To produce cemented carbides powder metallurgy methods are used, among which spark plasma sintering is considered to be highly prospective. The paper presents the results of research on the effect of compaction pressure and heating rate on the microstructure and consequently on the density, hardness and fracture toughness of WC-6Co cemented carbides produced by spark plasma sintering. Sintering using an HP D 25-3 furnace was performed in vacuum at 1200°C for 10 min at a compaction pressure of 50 or 60 MPa and at a heating rate of 200 or 400°C/min. Samples for measurements and testing were cut by electrical discharge machining from the sintered compacts. Density measurements were carried out using the Archimedes method according to ISO 3369:2006 standard, while Vickers hardness measurements were

\* Autor do korespondencji. Tel.: +48 61 657 05 55; fax: +48 61 657 07 21; e-mail: [dariusz.garbiec@inop.poznan.pl](mailto:dariusz.garbiec@inop.poznan.pl)

\* Corresponding author. Tel.: +48 61 657 05 55; fax: +48 61 657 07 21; e-mail: [dariusz.garbiec@inop.poznan.pl](mailto:dariusz.garbiec@inop.poznan.pl)

*performed according to ISO 6507-1:2007 standard. The fracture toughness was determined. Microstructure observations in backscattered electrons contrast were conducted using a scanning electron microscope. It was shown that the relative density increases with increasing compaction pressure and heating rate, whereby the heating rate is less important. In addition, an increase in hardness affects a reduction in the fracture toughness. The compacts sintered at the compaction pressure of 50 MPa at the heating rate of 400°C/min exhibited the highest hardness of 1726 HV<sub>30</sub>. The fracture toughness of these materials is 8.66 MPa·m<sup>1/2</sup>.*

**Keywords:** *cemented carbides, spark plasma sintering, microstructure, mechanical properties*

## 1. WPROWADZENIE

Węgliki spiekane są główną grupą materiałów narzędziowych. Ze względu na morfologię zaliczane są do spiekanych materiałów kompozytowych z osnową metaliczną wzmocnianych cząstkami. Są to spieki złożone z:

- twardych węglików metali wysokotopliwych takich, jak: węgiel wolframu (WC), węgiel tytanu (TiC), węgiel chromu (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>), węgiel tantalu (TaC), węgiel niobu (NbC) czy węgiel wanadu (VC), które decydują o dużej odporności na zużycie przez tarcie, jednak znaczna kruchość istotnie ogranicza ich zastosowanie na elementy narażone na dynamiczne oddziaływanie naprężeń zewnętrznych (np. na narzędzia skrawające)
- oraz metalicznej osnowy, którą jest kobalt (Co), rzadziej nikiel (Ni) lub żelazo (Fe).

Kobalt, najczęściej stosowany, odznacza się bardzo dobrą zwilżalnością z węglkami, bardzo dobrze przewodzi ciepło i ma wysoką temperaturę topnienia (1494°C). Węgliki spiekane są materiałami twardymi i odpornymi na zużycie, choć nie tak jak materiały supertwarde i ceramika, oraz mają dość dobre właściwości wytrzymałościowe, choć nie tak dobre jak stale szybko tnące. Stanowią zatem materiał pośredni pomiędzy dwoma grupami materiałów o skrajnych właściwościach [1]. Węgliki spiekane otrzymuje się na drodze metalurgii proszków poprzez spiekanie swobodne [2], prasowanie na gorąco (HP) [3], izostatyczne prasowanie na gorąco (HIP) [4], spiekanie mikrofalowe [5], spiekanie indukcyjne o wysokiej częstotliwości [6] czy spiekanie iskrowo-plazmowe (SPS) [7–8], które szczegółowo opisano w pracy [9].

## 1. INTRODUCTION

*Cemented carbides are the main group of tool materials. Owing to their morphology, they are classified as sintered composites with a metal matrix reinforced with particles. Cemented carbides are made of:*

- *hard carbides such as tungsten carbide (WC), titanium carbide (TiC), chromium carbide (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>), tantalum carbide (TaC), niobium carbide (NbC), and vanadium carbide (VC), which are highly resistant to friction wear but their significant brittleness substantially limits their application in elements exposed to dynamic stresses (e.g. cutting tools)*
- *and soft metallic binder, which is cobalt (Co), less frequently nickel (Ni) or iron (Fe).*

*Cobalt, most commonly used, is characterized by very good wettability with carbides, possesses very good thermal conductivity and has a high melting point (1494°C). Cemented carbides are hard materials and wear resistant, though not like super hard materials and ceramics, and have good strength properties, though not as good as high-speed steels. Thus, they constitute an intermediate material between two groups of materials with extreme properties [1]. Cemented carbides are obtained by powder metallurgy by free sintering [2], hot pressing (HP) [3], hot isostatic pressing (HIP) [4], microwave sintering [5], high-frequency induction sintering [6] and spark plasma sintering (SPS) [7–8], which is described in detail in paper [9].*

Celem pracy było wytworzenie węglików spiekanych WC-6Co metodą SPS przy zastosowaniu temperatury spiekania niższej niż w przypadku metod konkurencyjnych oraz zbadanie wpływu ciśnienia prasowania i szybkości nagrzewania na mikrostrukturę i wybrane właściwości mechaniczne.

## 2. MATERIAŁ I METODY BADAWCZE

Materiałem przeznaczonym do badań była mieszanina proszku WC-6Co o czystości 99,9% i wielkości cząstek WC w przedziale 100–200 nm (dane dostawcy) dostarczona przez firmę Kamb Import-Export (Polska). Spiekanie proszku, w temperaturze 1200°C w czasie 10 min przy ciśnieniu prasowania wynoszącym 50 lub 60 MPa z szybkością nagrzewania wynoszącą 200 lub 400°C/min, realizowano w próżni z wykorzystaniem urządzenia HP D 25-3 (FCT Systeme GmbH). Z wytworzonych spieków o średnicy 20 mm i wysokości 5 mm metodą elektroerozyjną (WEDM), z wykorzystaniem urządzenia Agiecut Classic 2 (GF AgieCharmilles), wycięto próbki do badań. Pomiary gęstości metodą Archimedeasa wykonano zgodnie z normą ISO 3369:2006, z wykorzystaniem wagi EX225DM (Ohaus). Pomiary twardości metodą Vickersa wykonano zgodnie z normą ISO 6507-1:2007, z wykorzystaniem twardościomierza FV-700 (Future-Tech), przy obciążeniu 294,2 N. Wyznaczono odporność na kruche pękanie (krytyczny współczynnik intensywności naprężeń –  $K_{Ic}$ ), stosując zależność (1) [10], gdzie  $HV_{30}$  jest twardością mierzoną pod obciążeniem 294,2 N, a  $\Sigma l$  – sumą długości pęknięć powstałych w narożach odcisku.

$$K_{Ic} = 0.15 \sqrt{\frac{HV_{30}}{\Sigma l}} \quad (1)$$

Analizę składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) przeprowadzono z wykorzystaniem dyfraktometru Kristalloflex 4 (Siemens) w zakresie kątowym  $2\theta$  15–50°, stosując promieniowanie  $K_{\alpha}$ Mo. Obserwacje morfologii proszku oraz mikrostruktury spieków wraz z mikroanalizą składu chemicznego wykonano z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego Inspect S (FEI), wyposażonego w mikroanalizator rentgenowski (EDS) Genesis 2 (EDAX).

*The aim of the study was to produce WC-6Co cemented carbides by means of the SPS method using lower sintering temperature than for competing powder metallurgy methods as well as to investigate the effect of compaction pressure and heating rate on the microstructure and selected mechanical properties.*

## 2. EXPERIMENTAL

*The material for testing was a WC-6Co powder mixture with 99.9% purity and a WC particle size of 100–200 nm (supplier data) provided by Kamb Import-Export (Poland). Sintering of the powder at 1200°C for 10 min at a compaction pressure of 50 or 60 MPa at a heating rate of 200 or 400°C/min was conducted in vacuum using an HP D 25-3 (FCT Systeme GmbH) furnace. From spark plasma sintered compacts with dimensions of 20 mm in diameter and 5 mm high, samples for tests were cut by the wire electrical discharge machining using an Agiecut Classic 2 (GF AgieCharmilles) device. Archimedes density measurements were performed in accordance with ISO 3369: 2006 standard by means of an EX225DM scale (Ohaus). Vickers hardness measurements were performed in accordance with ISO 6507-1: 2007 standard by means of an FV-700 hardness tester (Future-Tech) with a load of 294.2 N. The fracture toughness (critical stress intensity factor –  $K_{Ic}$ ) was determined using equation (1) [10], where  $HV_{30}$  is the hardness measured under the 294.2 N load, and  $\Sigma l$  is the total length of cracks initiated from the corners of the indenter.*

$$K_{Ic} = 0.15 \sqrt{\frac{HV_{30}}{\Sigma l}} \quad (1)$$

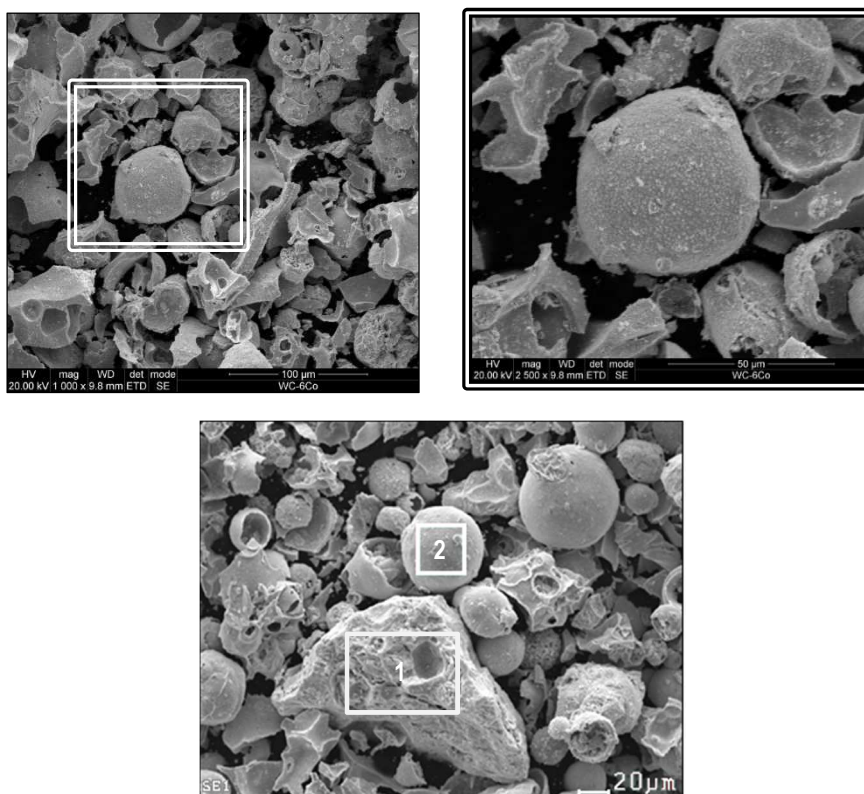
*X-ray analysis (XRD) was performed using MoK $\alpha$  radiation with  $2\theta$  15–50° by means of a Kristalloflex 4 diffractometer (Siemens). Observations of the morphology of the powder mixture and microstructure of the sintered compacts along with elemental microanalysis were performed using an Inspect S (FEI) scanning electron microscope equipped with a Genesis 2 (EDAX) X-ray microanalyzer (EDS).*

### 3. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Na rys. 1 przedstawiono morfologię oraz skład chemiczny mieszaniny proszkowej składającej się z 94% wag. WC oraz 6% wag. Co. Mieszanina składa się z aglomeratów o zbliżonym składzie chemicznym i wielkości od kilkunastu do kilkudziesięciu mikrometrów, lecz odmiennym kształcie (aglomeraty WC – kształt nieregularny, aglomeraty Co – kształt sferoidalny). Za prawdopodobną przyczynę powstawania aglomeratów uznaje się długi czas mieszania/mielenia proszków wyjściowych. Z mieszaniny wytworzono spieki, które poddano pomiarom gęstości i twardości; uśrednione wyniki przedstawiono w tab. 1.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

*Fig. 1 shows the morphology and chemical composition of the powder mixture consisting of 94 wt% WC and 6 wt% Co. The mixture consists of agglomerates of a similar chemical composition and size from a dozen to several dozen micrometers, but of different shapes (WC agglomerates – irregular, Co agglomerates – spheroidal). The probable cause of agglomerate formation is considered to be the long mixing/milling time of the initial powders. Tab. 1 presents the results of density, hardness and fracture toughness.*



<b>1</b>	Wt%	At%	<b>2</b>	Wt%	At%
W	90.12	51.55	W	89.84	49.56
C	04.42	38.72	C	04.90	41.39
Co	05.45	09.73	Co	05.26	09.05

Rys. 1. Morfologia i skład chemiczny aglomeratów WC i Co mieszaniny proszkowej WC-6Co: 1 i 2 miejsca analizy  
 Fig. 1. Morphology and chemical composition of WC and Co agglomerates of WC-6Co powder mixture: analysis areas 1 and 2

Tab. 1. Właściwości spieków WC-6Co wytworzonych metodą SPS przy zastosowaniu różnych ciśnień prasowania i szybkości nagrzewania

Tab. 1. Properties of WC-6Co compacts spark plasma sintered using various compaction pressures and heating rates

Material Material	Gęstość pozorna [g/cm <sup>3</sup> ] Apparent density [g/cm <sup>3</sup> ]	Gęstość względna [%] Relative density [%]	Twardość [HV <sub>30</sub> ] Hardness [HV <sub>30</sub> ]	Odporność na kruche pękanie [MPa·m <sup>1/2</sup> ] Fracture toughness [MPa·m <sup>1/2</sup> ]
WC-6Co 50/200	14,57	97,77	1720 ± 22	8,89 ± 0,19
WC-6Co 50/400	14,66	98,39	1726 ± 54	8,66 ± 0,19
WC-6Co 60/200	14,70	98,66	1620 ± 35	9,04 ± 0,27
WC-6Co 60/400	14,72	98,79	1642 ± 32	9,01 ± 0,43

Gęstość jest jedną z najważniejszych właściwości charakteryzujących materiały spiekane. Jak wykazano w tab. 1, gęstość pozorna spieków zwiększa się ze wzrostem ciśnienia prasowania oraz szybkości nagrzewania, przy czym zwiększanie ciśnienia prasowania ma większe znaczenie. W pracach [11] i [12] wykazano, że szybkość nagrzewania podczas spiekania metodą SPS proszku tytanu wpływa istotnie na zagęszczenie materiału, choć nie wpływa na ostateczną gęstość uzyskiwanego spieku. W niniejszej pracy, najmniejszą gęstością względną wynoszącą 97,77% charakteryzują się spieki wytworzone przy ciśnieniu prasowania wynoszącym 50 MPa z szybkością nagrzewania wynoszącą 200°C/min. Dwukrotne zwiększenie szybkości nagrzewania (400°C/min) skutkuje przyrostem gęstości względnej o 0,62% (od 97,77 do 98,39%). W przypadku spieków wytworzonych przy ciśnieniu prasowania wynoszącym 60 MPa przyrost gęstości względnej jest prawie pięciokrotnie mniejszy i wynosi 0,13% (od 98,66 do 98,79%). Oznacza to, że ciśnienie prasowania odgrywa większą rolę w zagęszczaniu proszków WC-Co; jego zwiększenie z 50 do 60 MPa spowodowało wzrost gęstości względnej o 0,89 i 0,40%, dla spieków wytworzonych przy szybkości nagrzewania wynoszącej odpowiednio 200 i 400°C/min.

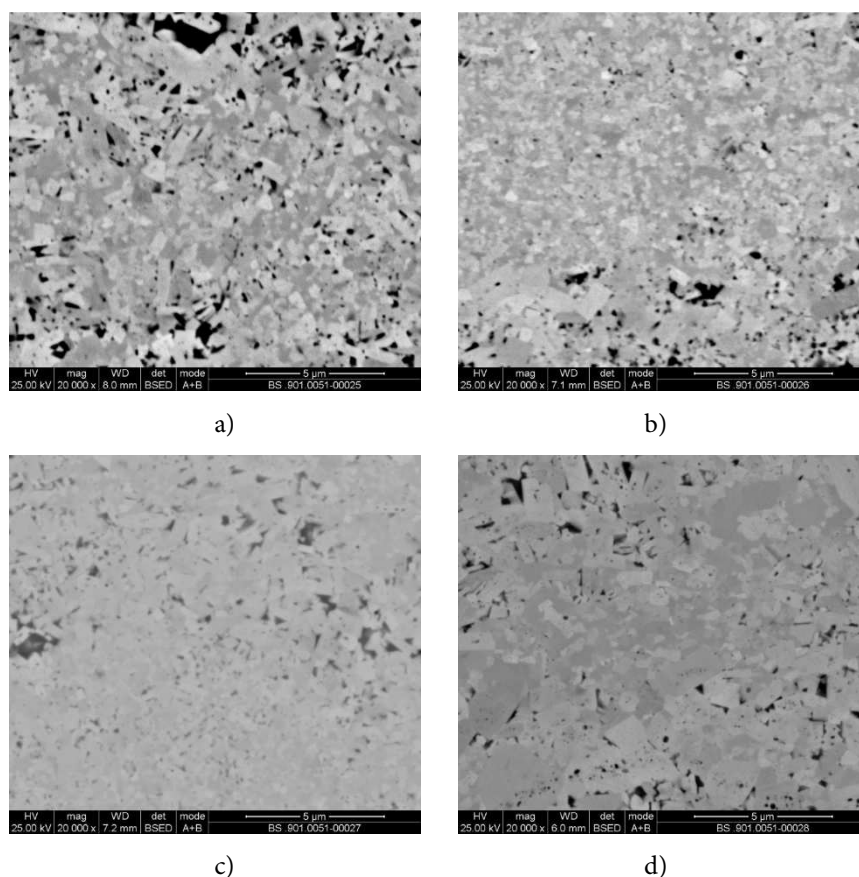
Na rys. 2 przedstawiono mikrostruktury spieków WC-6Co. Na mikrofotografiach, w kontraście elektronów wstecznie rozporozonych (BSE), widoczne są cząstki WC (faza jasna) oraz Co (faza ciemna). Czarne obszary obrazują pory.

*Density is one of the most important characteristics of sintered materials. As shown in Tab. 1, the apparent density of the sintered compacts rises with an increase in the compaction pressure and heating rate, whereby increasing the compaction pressure is more important. It was shown in paper [11] and [12] that the heating rate over the sintering of titanium powder by SPS significantly influences the material density, though it does not affect the final density of the sintered compacts. In this work, the lowest relative density of 97.77% was exhibited by a sintered compacts produced at the compaction pressure of 50 MPa and heating rate of 200°C/min. A two-fold increase in the heating rate (400°C/min) results in a relative density increase of 0.62% (from 97.77 to 98.39%). In the case of sintered compacts produced at the compaction pressure of 60 MPa, the relative density growth is almost five times smaller and is 0.13% (98.66 to 98.79%). This means that compaction pressure plays a greater role in WC-Co compaction; its increase from 50 to 60 MPa resulted in a rise in relative density of 0.89 and 0.40% for compacts sintered at the heating rates of 200 and 400°C/min, respectively.*

*Fig. 2 shows the microstructures of the spark plasma sintered WC-6Co cemented carbides. In the micrographs, in backscattered electron contrast (BSE), WC (light phase) and Co (dark phase) particles are visible. The black areas show pores.*

Uzyskane wyniki z obserwacji mikroskopowych korelują z wynikami pomiarów gęstości. Porowatość widoczna jest jedynie w spiekach wytworzonych przy ciśnieniu prasowania wynoszącym 50 MPa, z szybkością nagrzewania wynoszącą 200°C/min. W pozostałych przypadkach występuje porowatość szczątkowa, zlokalizowana na granicach cząstek.

*The results obtained from microscopic observations correlate with the results of density measurements. Porosity is only visible in the compacts sintered at the compaction pressure of 50 MPa, at the heating rate of 200°C/min. In the remaining cases there is residual porosity, located at the boundaries of the particles.*



Rys. 2. Mikrostruktura spieków WC-6Co wytworzonych metodą SPS przy ciśnieniu prasowania i szybkości nagrzewania: a) 50 MPa i 200°C/min, b) 50 MPa i 400°C/min, c) 60 MPa i 200°C/min, d) 60 MPa i 400°C/min

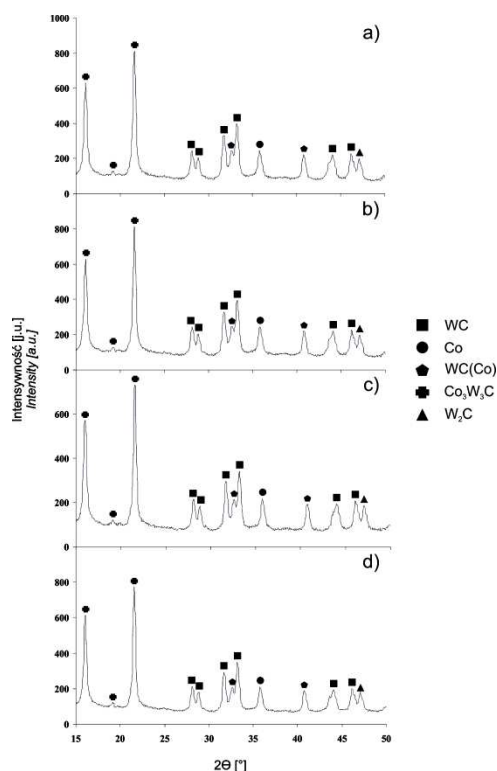
*Fig. 2. Microstructure of WC-6Co compacts spark plasma sintered at compaction pressure and heating rate: a) 50 MPa and 200°C/min, b) 50 MPa and 400°C/min, c) 60 MPa and 200°C/min, d) 60 MPa and 400°C/min*

Uśrednione wyniki pomiarów twardości przedstawiono w tab. 1. Wykazano, że szybkość nagrzewania nie wpływa istotnie na twardość. Największą twardością, wynoszącą 1720–1726 HV<sub>30</sub>, odznaczają się spieki WC-6Co wytworzone przy ciśnieniu prasowania wynoszącym 50 MPa. Zwiększenie ciśnienia prasowania do 60 MPa spowodowało zmniejszenie twardości spieków, pomimo zwiększenia gęstości pozornej, o 78–106 jednostek HV<sub>30</sub> do wartości 1620–1642 HV<sub>30</sub>. Celem wyjaśnienia skutków procesu przeprowadzono rentgenowskie badania strukturalne.

*The mean hardness measurement results are shown in Tab. 1. It has been shown that the heating rate does not significantly affect the hardness. The highest hardness of 1720–1726 HV<sub>30</sub>, is attributed to the WC-6Co compacts sintered at the compaction pressure of 50 MPa. Increasing the compaction pressure to 60 MPa resulted in a reduction in the hardness of the sintered compacts, despite an increase in apparent density by 78–106 HV<sub>30</sub> units to 1620–1642 HV<sub>30</sub>. X-ray structural studies were performed in order to clarify the effects of the process. The diffraction pat-*

Dyfraktogramy przedstawione na rys. 3 nie wykazały istotnych różnic w składzie fazowym spieków WC-6Co wytworzonych przy ciśnieniu prasowania wynoszącym 50 jak i 60 MPa. We wszystkich przypadkach w strukturze obecne są fazy WC oraz Co i  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ ,  $\text{W}_2\text{C}$  oraz roztwór stały wtórny kobaltu w węglu wolframu WC(Co). Oznacza to, że podczas procesu spiekania następowało odwęglenie WC i powstanie (na skutek niedomiaru węgla) faz  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ ,  $\text{W}_2\text{C}$  oraz roztworu stałego WC(Co). W związku z powyższym przeprowadzono mikroanalizę składu chemicznego różnych obszarów spieków, a uśrednione wyniki zestawiono w tab. 2. Wykazano mniejszy udział węgla w spiekach WC-6Co wytworzonych przy wyższym ciśnieniu prasowania wynoszącym 60 MPa (większe odwęglenie WC), a tym samym na zwiększony udział fazy  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  oraz  $\text{W}_2\text{C}$ , co jest najprawdopodobniej przyczyną zmniejszenia twardości spieków. Prawdopodobną przyczyną tego procesu są zmieniające się na skutek zwiększonego ciśnienia prasowania warunki, w jakich generowane są mikro-wyładowania iskrowe występujące pomiędzy zagęszczanymi cząstkami proszku.

terns presented in Fig. 3 did not reveal significant differences in the phase compositions of the WC-6Co compacts sintered at 50 and 60 MPa compaction pressures. In all the cases, WC and Co and  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ ,  $\text{W}_2\text{C}$  phases, as well as cobalt secondary solid solution in tungsten carbide WC(Co) are present in the structure. This means that during the sintering process decarbonisation of WC and (due to the deficiency of carbon) the formation of  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ ,  $\text{W}_2\text{C}$  phases as well as a solid solution of WC(Co) ensued. In view of the above, microanalysis of the chemical composition of different areas of the sintered compacts was performed, and the mean results are presented in Tab. 2. A smaller proportion of carbon in WC-6Co sintered at higher pressures of 60 MPa (greater WC decarbonisation) was demonstrated and therefore a greater proportion of  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  and  $\text{W}_2\text{C}$  phases, which is most likely the cause of the reduction in the hardness of the sintered compacts. The probable cause of this process is the changing environments, due to the increased compaction pressure, in which the electrical spark discharges occurring between the compacted particles are generated.



Rys. 3. Dyfraktogramy spieków WC-6Co wytworzonych metodą SPS przy ciśnieniu prasowania i szybkości nagrzewania: a) 50 MPa i 200°C/min, b) 50 MPa i 400°C/min, c) 60 MPa i 200°C/min, d) 60 MPa i 400°C/min

Fig. 3. Diffraction patterns of WC-6Co compacts spark plasma sintered at compaction pressure and heating rate: a) 50 MPa and 200°C/min, b) 50 MPa and 400°C/min, c) 60 MPa and 200°C/min, d) 60 MPa and 400°C/min

Tab. 2. Skład chemiczny spieków WC-6Co wytworzonych metodą SPS przy zastosowaniu różnych ciśnień prasowania i szybkości nagrzewania

Tab. 2. Chemical composition of WC-6Co compacts spark plasma sintered using different compaction pressures and heating rates

Materiał Material	W		C		Co	
	% wag. / wt. %	% at.	% wag. / wt. %	% at.	% wag. / wt. %	% at.
WC-6Co 50/200	89,00 ± 0,08	48,71 ± 0,51	4,88 ± 0,14	40,85 ± 0,77	6,12 ± 0,11	10,44 ± 0,27
WC-6Co 50/400	88,42 ± 0,26	46,41 ± 0,56	5,41 ± 0,13	43,76 ± 0,52	6,17 ± 0,23	10,10 ± 0,36
WC-6Co 60/200	89,23 ± 0,12	49,63 ± 0,44	4,68 ± 0,10	39,80 ± 0,54	6,10 ± 0,09	10,57 ± 0,17
WC-6Co 60/400	89,18 ± 0,22	49,14 ± 0,78	4,80 ± 0,17	40,52 ± 0,86	6,02 ± 0,10	10,34 ± 0,18

Spieki WC-6Co charakteryzują się odpornością na kruche pękanie powyżej  $8,60 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Najmniejszą wartością współczynnika  $K_{Ic}$  ( $8,66 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) odznaczają się spieki o największej twardości (1726 HV<sub>30</sub>). Z kolei największą wartością  $K_{Ic}$  wynoszącą  $9,04 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  odznaczają się spieki o najmniejszej twardości (1620 HV<sub>30</sub>). Jak wynika z uzyskanych wyników pomiarów, odporność na kruche pękanie węglików spiekanych zmniejsza się ze wzrostem twardości i odwrotnie. Tę zależność potwierdzono m.in. w pracy [13]. Na zwiększenie odporności na kruche pękanie, a tym samym na obniżenie twardości węglików spiekanych, wpływa zmniejszenie udziału fazy WC i/lub zwiększenie wielkości ziarn WC i odwrotnie [14–16]. Natomiast udział wagowy Co wynoszący od 5 do 10% uznaje się za optymalny z punktu widzenia w relacji twardość–odporność na kruche pękanie. Uzyskane wyniki pomiarów twardości oraz odporności na kruche pękanie wskazują na celowość dalszej optymalizacji parametrów procesu SPS, np. poprzez zwiększenie napięcia w impulsach prądowych, co może wpłynąć na intensyfikację mikro-wyładowań iskrowych pomiędzy zagęszczanymi cząstkami, poprawić dyfuzję. Innym krokiem może być zwiększenie temperatury spiekania, przy czym temperatura nie powinna być wyższa niż temperatura topnienia Co, ponieważ ciekła faza Co intensyfikuje rozrost ziarn WC [17], czego efektem jest pogorszenie właściwości mechanicznych.

*Spark plasma sintered WC-6Co cemented carbides are characterized by a fracture toughness above  $8.60 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . The smallest value of  $K_{Ic}$  ( $8.66 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) was exhibited by the cemented carbides with the highest hardness (1726 HV<sub>30</sub>). In turn, the sintered materials with the highest  $K_{Ic}$  value of  $9.04 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  has the lowest hardness (1620 HV<sub>30</sub>). As is apparent from the obtained measurement results, the fracture toughness of cemented carbides decreases with an increasing hardness and vice versa. This dependency was confirmed, among others in paper [13]. Decreasing the weight content of WC phase and/or increasing the WC grain size increases fracture toughness, thereby lowering the hardness of cemented carbides, and vice versa [14–16]. On the other hand, a Co weight content amounting to 5 to 10% is considered to be optimal from the hardness–fracture toughness point of view. The obtained results of hardness measurements and fracture toughness indicate that SPS process parameters can be further optimized, e.g. by increasing the voltage in DC pulses, which may influence the intensification of electrical spark discharges between the compacted particles and improve the diffusion. Another step may be to increase the sintering temperature, but the temperature should not be higher than the melting temperature of Co since the liquid Co phase increases the growth of WC grains [17], which results in deterioration of the mechanical properties.*



#### 4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Scharakteryzowano najważniejsze właściwości węglików spiekanych WC-6Co wytworzonych metodą SPS. Badania wykazały, że gęstość względna spieków zwiększa się ze wzrostem ciśnienia prasowania i szybkości nagrzewania, przy czym wpływ szybkości nagrzewania jest mniejszy. Spieki wytworzone przy ciśnieniu prasowania wynoszącym 60 MPa charakteryzują się mniejszą twardością wynoszącą 1620–1642 HV<sub>30</sub> niż spieki wytworzone przy ciśnieniu prasowania wynoszącym 50 MPa, których twardość jest większa o 78–106 jednostek HV<sub>30</sub> i wynosi 1720–1726 HV<sub>30</sub>. Związane to jest prawdopodobnie z większym odwęglaniem fazy WC, a tym samym ze zwiększonym udziałem faz Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C i W<sub>2</sub>C. Ponadto we wszystkich przypadkach zwiększenie szybkości nagrzewania wpływało na wzrost twardości spieków. Wykazano także zależność pomiędzy twardością i odpornością na kruche pękanie; wzrost twardości powoduje zmniejszenie odporności na kruche pękanie.

#### PODZIĘKOWANIE

Badania zostały zrealizowane w ramach pracy statutowej Instytutu Obróbki Plastycznej w Poznaniu BS 901 51 pt. „Wytwarzanie metodą SPS materiałów kompozytowych na osnowie kobaltu i jego stopów do zastosowań w nowoczesnych sektorach gospodarki”.

#### LITERATURA

- [1] Cichosz P. 2006. *Narzędzia Skrawające*, 33–42. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.
- [2] Arató P., L. Bartha, R. Porat, S. Berger, A. Rosen. 1998. „Solid or liquid phase sintering of nanocrystalline WC/Co hardmetals”. *Nanostructured Materials* 10: 245–255.
- [3] Jia Ch., L. Sun, H. Tang, X. Qu. 2007. „Hot pressing of nanometer WC-Co powder”. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 25: 53–56.
- [4] Wei Ch., X. Song, S. Zhao, L. Zhang, W. Liu. 2010. „In-situ synthesis of WC-Co composite powder and densification by sinter-HIP”. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 28: 567–571.

#### 4. CONCLUSIONS

*The most important properties of WC-6Co cemented carbides produced by SPS were characterized. The studies have shown that the relative density of the sintered compacts increases with increasing compaction pressure and heating rate, with the effect of heating rate being smaller. The compacts sintered at the compaction pressure of 60 MPa are characterized by a lower hardness of 1620–1642 HV<sub>30</sub> than the compacts sintered at the compaction pressure of 50 MPa, the hardness of which is higher by 78–106 HV<sub>30</sub> units and is from 1720 to 1726 HV<sub>30</sub>. This is probably related to greater decarburization of the WC phase, and thus increased Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C and W<sub>2</sub>C phases. In addition, in all the cases increasing the heating rate influenced an increase in the hardness of the sintered compacts. The relationship between hardness and fracture toughness was also demonstrated: an increase in hardness results in a reduction in fracture toughness.*

#### ACKNOWLEDGEMENTS

*The research was carried out within the statutory work of the Metal Forming Institute in Poznan BS 901 51 entitled “Manufacturing composite materials on the matrix of cobalt and its alloys for applications in modern economy sectors by the spark plasma sintering method (SPS)”.*

#### REFERENCES

- [1] Cichosz P. 2006. *Narzędzia Skrawające*, 33–42. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.
- [2] Arató P., L. Bartha, R. Porat, S. Berger, A. Rosen. 1998. “Solid or liquid phase sintering of nanocrystalline WC/Co hardmetals”. *Nanostructured Materials* 10: 245–255.
- [3] Jia Ch., L. Sun, H. Tang, X. Qu. 2007. “Hot pressing of nanometer WC-Co powder”. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 25: 53–56.
- [4] Wei Ch., X. Song, S. Zhao, L. Zhang, W. Liu. 2010. “In-situ synthesis of WC-Co composite powder and densification by sinter-HIP”. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 28: 567–571.

- [5] Bao R., J. Yi, Y. Peng, H. Zhang, A. Li. 2012. „Decarburization and improvement of ultra fine straight WC-8Co sintered via microwave sintering”. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 22: 853–857.
- [6] Bao R., J. Yi. 2013. „Effect of sintering atmosphere on microwave prepared WC–8wt.%Co cemented carbide”. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 41: 315–321.
- [7] Kim H., D. Oh, I. Shon. 2004. „Sintering of nano-phase WC–15vol.%Co hard metals by rapid sintering process”. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 22: 197–203.
- [8] Kim H., D. Oh, J. Guojian, I. Shon. 2004. „Synthesis of WC and dense WC–5 vol.% Co hard materials by high-frequency induction heated combustion”. *Materials Science and Engineering: A* 368: 10–17.
- [9] Garbiec D. 2015. „Iskrowe spiekanie plazmowe (SPS): teoria i praktyka”. *Inżynieria Materiałowa* 2: 60–64.
- [10] Schubert W.D., H. Neumeister, G. Kinger, B. Lux. 1998. „Hardness to toughness relationship of fine-graded WC-Co hardmetals”. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 16: 133–142.
- [11] Garbiec D., P. Siwak, A. Mróz. 2016. „Effect of compaction pressure and heating rate on microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered Ti6Al4V alloy”. *Archives of Civil and Mechanical Engineering* 16: 702–707.
- [12] Yang Y.F., Qian M. 2015. *Titanium powder metallurgy*, 219–235. Elsevier Inc.
- [13] Huang S.G., R.L. Liu, L. Li, O. Van der Biest, J. Vleugels. 2008. „NbC as grain growth inhibitor and carbide in WC-Co hardmetals”. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 26: 389–395.
- [14] Siwak P., D. Garbiec. 2016. „Microstructure and mechanical properties of WC-Co, WC-Co-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and WC-Co-TaC cermets fabricated by spark plasma sintering”. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 26 (10): 2641–2646.
- [15] Kim H., I. Shon, J. Yoon, J. Doh. 2007. „Consolidation of ultrafine WC and WC–Co hard materials by pulsed current activated sintering and its mechanical properties”. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 25: 46–52.
- [16] Su W., Y. Sun, H. Yang, X. Zhang, J. Ruan. 2015. „Effects of TaC on microstructure and mechanical properties of coarse grained WC-9Co cemented carbides”. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 25: 1194–1199.
- [17] Michalski A., Siemiaszko D. 2006. „Impulsowo-plazmowe spiekanie nanokrystalicznych węglików WC-12Co”. *Inżynieria Materiałowa* 3: 629–631.
- [5] Bao R., J. Yi, Y. Peng, H. Zhang, A. Li. 2012. “Decarburization and improvement of ultra fine straight WC-8Co sintered via microwave sintering”. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 22: 853–857.
- [6] Bao R., J. Yi. 2013. “Effect of sintering atmosphere on microwave prepared WC–8wt.%Co cemented carbide”. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 41: 315–321.
- [7] Kim H., D. Oh, I. Shon. 2004. “Sintering of nano-phase WC–15vol.%Co hard metals by rapid sintering process”. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 22: 197–203.
- [8] Kim H., D. Oh, J. Guojian, I. Shon. 2004. “Synthesis of WC and dense WC–5 vol.% Co hard materials by high-frequency induction heated combustion”. *Materials Science and Engineering: A* 368: 10–17.
- [9] Garbiec D. 2015. „Iskrowe spiekanie plazmowe (SPS): teoria i praktyka”. *Inżynieria Materiałowa* 2: 60–64.
- [10] Schubert W.D., H. Neumeister, G. Kinger, B. Lux. 1998. “Hardness to toughness relationship of fine-graded WC-Co hardmetals”. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 16: 133–142.
- [11] Garbiec D., P. Siwak, A. Mróz. 2016. “Effect of compaction pressure and heating rate on microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered Ti6Al4V alloy”. *Archives of Civil and Mechanical Engineering* 16: 702–707.
- [12] Yang Y.F., Qian M. 2015. *Titanium powder metallurgy*, 219–235. Elsevier Inc.
- [13] Huang S.G., R.L. Liu, L. Li, O. Van der Biest, J. Vleugels. 2008. “NbC as grain growth inhibitor and carbide in WC-Co hardmetals”. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 26: 389–395.
- [14] Siwak P., D. Garbiec. 2016. “Microstructure and mechanical properties of WC-Co, WC-Co-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and WC-Co-TaC cermets fabricated by spark plasma sintering”. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 26 (10): 2641–2646.
- [15] Kim H., I. Shon, J. Yoon, J. Doh. 2007. “Consolidation of ultrafine WC and WC–Co hard materials by pulsed current activated sintering and its mechanical properties”. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 25: 46–52.
- [16] Su W., Y. Sun, H. Yang, X. Zhang, J. Ruan. 2015. “Effects of TaC on microstructure and mechanical properties of coarse grained WC-9Co cemented carbides”. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 25: 1194–1199.
- [17] Michalski A., Siemiaszko D. 2006. “Impulsowo-plazmowe spiekanie nanokrystalicznych węglików WC-12Co”. *Inżynieria Materiałowa* 3: 629–631.