



## Materiały ceramiczne, metaliczne i kompozytowe spiekane metodą SPS

### *Ceramic, metallic and composite materials sintered by SPS method*

(1) Piotr Putyra\* (2) Lucyna Jaworska (3) Marcin Podsiadło (4) Jolanta Laszkiewicz-Łukasik

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Zaawansowanych Technologii Wytwarzania, ul. Wrocławska 37a, 30-011 Kraków, Poland

#### Informacje o artykule

Zgłoszenie: 4.12.2018

Recenzja: 17.01.2019

Akceptacja: 30.06.2019

#### Wkład autorów

- (1) Koncepcja
- (2) Koncepcja, badania odporności temperaturowej diamentu
- (3) Koncepcja, optymalizacja procesów spiekania, badanie właściwości fizycznych i mechanicznych
- (4) Koncepcja, optymalizacja procesów spiekania, badanie właściwości fizycznych i mechanicznych

#### ORCID iD

- (1) <https://orcid.org/0000-0003-2213-2381>
- (2) <https://orcid.org/0000-0002-1240-2694>
- (3) <https://orcid.org/0000-0002-3962-6268>
- (4) <https://orcid.org/0000-0002-6094-1940>

#### Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań właściwości fizycznych i mechanicznych materiałów ceramicznych, metalicznych i kompozytowych wytwarzanych metodą SPS. Materiały wytwarzane tą metodą znalazły zastosowanie między innymi jako narzędzia skrawające oraz elementy zawierające ziarna diamentu do szlifowania i wygładzania. Zaprezentowano krzywe spiekania materiałów o osnowie  $Al_2O_3$  wytwarzanych metodą SPS. Określono wpływ nagrzewania prądem impulsowym na czas trwania procesu spiekania materiałów tlenkowych i kompozytowych o osnowie  $Al_2O_3$  w porównaniu do spiekania swobodnego i mikrofalowego. Przedstawiono krzywe spiekania oraz wybrane właściwości materiałów o osnowie  $Al_2O_3$  z dodatkiem stałych faz smarujących ( $WS_2$ ) oraz z dodatkiem dwuborku tytanu. W przypadku zastosowania spiekania SPS możliwe jest otrzymywanie materiałów przy niższych parametrach (temperatura i czas wygrzewania) odznaczających się dobrymi właściwościami fizycznymi i mechanicznymi. Wprowadzenie faz  $WS_2$  oraz  $TiB_2$  do osnowy materiałów kompozytowych  $Al_2O_3$ - $Ti(C,N)$  umożliwiło znaczące obniżenie współczynnika tarcia. W pracy przedstawiono również właściwości materiałów o osnowie azotku krzemu. Materiały o osnowie  $Si_3N_4$  z dodatkiem faz o dobrej przewodności elektrycznej (np.  $TiN$ ,  $TiB_2$ ) spiekane metodą SPS odznaczały się wysoką twardością, modułem Younga oraz niską opornością elektryczną. Poprawa przewodności elektrycznej tworzyw ceramicznych o osnowie  $Si_3N_4$  umożliwiła zastosowanie obróbki elektroerozyjnej do formowania gotowych wyrobów. Zaprezentowano materiały ceramiczne ( $TaB_2$ ) wytwarzane w wyniku reakcji syntezy tantalu i boru podczas nagrzewania. Porównano właściwości fizyczne i wytrzymałościowe materiałów borkowych wytwarzanych metodą spiekania reakcyjnego SPS oraz materiałów borkowych spiekanych z komercyjnymi proszkami  $TaB_2$ . Przedstawiono także właściwości materiałów supertwardych o osnowie metalicznej konsolidowanych przy zastosowaniu techniki spiekania reakcyjnego FAST/SPS. Egzotermiczna reakcja syntezy proszków w trakcie procesu spiekania SPS umożliwia zwiększenie kinetyki nagrzewania i konsolidacji kompozytowych materiałów z dodatkiem proszków diamentowych w zakresie niższych temperatur bez grafityzacji fazy supertwardej.

**Słowa kluczowe:** spiekanie SPS, spiekanie reakcyjne SPS, materiały ceramiczne, materiały kompozytowe

#### Article info

Received: 4.12.2018

Reviewed: 17.01.2019

Accepted: 30.06.2019

#### Abstract

The paper presents the results of physical and mechanical properties of ceramic, metallic and composite materials obtained using the SPS method. Materials sintered by this method have been used, among others, as cutting tools and grinding and polishing elements containing diamond grains. The sintering curves of  $Al_2O_3$  matrix materials produced by SPS are presented. The influence of pulse current heating on the duration of the sintering

\* Autor do korespondencji. Tel.: +48 12 631 73 26; e-mail: piotr.putyra@ios.krakow.pl

\* Corresponding author. Tel.: +48 12 631 73 26; e-mail: piotr.putyra@ios.krakow.pl

**Authors' contribution**

- (1) Concept
- (2) Concept, diamond's temperature resistance testing
- (3) Concept, sintering optimization, mechanical and physical properties' testing
- (4) Concept, sintering optimization, mechanical and physical properties' testing

**ORCID iDs**

- (1) <https://orcid.org/0000-0003-2213-2381>
- (2) <https://orcid.org/0000-0002-1240-2694>
- (3) <https://orcid.org/0000-0002-3962-6268>
- (4) <https://orcid.org/0000-0002-6094-1940>

process of oxide and composite materials with the  $Al_2O_3$  matrix was determined. The properties of SPS sintering materials were compared with the properties of materials after conventional and microwave sintering processes. The sintering curves and selected properties of  $Al_2O_3$  based materials with the addition of solid lubricating phases ( $WS_2$ ) and the addition of titanium diboride are presented. In the case of using SPS sintering it is possible to obtain materials characterized by high physical and mechanical properties at lower parameters (temperature and duration). The additive of  $WS_2$  and  $TiB_2$  phases to the matrix of  $Al_2O_3-Ti(C,N)$  composite materials made it possible to significantly reduce the friction coefficient. The paper also presents the properties of materials based on silicon nitride sintered by SPS method.  $Si_3N_4$  based materials with the addition of phases with good electrical conductivity (eg  $TiN$ ,  $TiB_2$ ) sintered with SPS method were characterized by high hardness, Young's modulus and low electrical resistance. The improvement of electrical conductivity of  $Si_3N_4$  ceramic materials enabled the use of electro discharge machining process to form finished products. The ceramic materials ( $TaB_2$ ) produced as a result of the synthesis reaction of tantalum and boron during heating were presented. The physical and mechanical properties of boride materials produced by the reaction sintering SPS and boride materials sintered of commercial  $TaB_2$  powders were compared. It also presents the properties of super-hard materials with a metallic matrix consolidated using the FAST/SPS reaction sintering technique. The exothermic reaction of powder synthesis during the SPS sintering process allows to increase the kinetics of heating and consolidation of composite materials with the addition of diamond powders in the range of lower temperatures without graphitization of the super-hard phase.

**Keywords:** SPS sintering, SPS reactive sintering, ceramic materials, composites materials

**1. WSTĘP**

Postęp w różnych dziedzinach techniki jest bezpośrednio związany z rozwojem technologii materiałowych. Technika spiekania SPS/FAST (ang. *Spark Plasma Sintering / Field Assisted Sintering Technique*) poszerza możliwość wytwarzania szerokiej gamy materiałów.

Spiekanie proszków ceramicznych, a także metalicznych jest zjawiskiem zachodzącym samorzutnie wraz z podnoszeniem temperatury. W wyniku nagrzewania, po osiągnięciu temperatury z zakresu od 0,4 do 0,8 temperatury topnienia, następuje tworzenie szyjek, zanikanie porów oraz konsolidacja proszków. W niższej temperaturze transport masy odbywa się w wyniku dyfuzji powierzchniowej, dyfuzji po granicach ziaren, a w najwyższych wartościach temperatury w wyniku dyfuzji objętościowej oraz parowania i kondensacji. Zintensyfikowanie procesów dyfuzyjnych, a tym samym skrócenie czasu procesu spiekania, można uzyskać, stosując urządzenia umożliwiające wytworzenie odpowiedniego ciśnienia prasowania, a także nagrzewania w wyniku przepływu impulsów prądowych bezpośrednio przez materiał spiekany [1, 2]. Mechanizm spiekania metodą SPS tłumaczy się wyładowaniami powstającymi w prze-

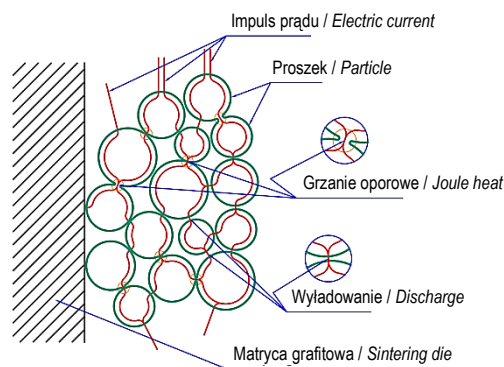
**1. INTRODUCTION**

Progress in various branches of technology is directly related to the development of material technologies. The SPS/FAST (*Spark Plasma Sintering/Field Assisted Sintering Technique*) increases the possibility of manufacturing a wide range of materials.

Sintering of ceramic and metallic powders is a phenomenon taking place spontaneously with the rise of temperature. As result of heating, when the temperature of 0.4 to 0.8 of the melting temperature is reached, necks are formed, pores disappear and powder consolidation takes place. At lower temperatures, mass transport takes place as result of surface diffusion, diffusion along grain boundaries and, at the highest temperatures, as result of volumetric diffusion, vaporizing and condensation. Intensification of the diffusion processes and, consequently, reduction of the sintering process time, can be obtained using devices making it possible to generate adequate pressure of pressing and heating as result of the flow of current pulses directly through the sintered material [1,2]. The mechanism of sintering by the SPS method is explained by the discharges arising between the particles of the sintered powders, causing local increase of the temperature,

strzeniach pomiędzy cząstkami spiekanych proszków, powodujących lokalny wzrost temperatury, topienie powierzchni proszków i kształtowanie szyjek. Po utworzeniu szyjki następuje nagrzewanie oporowe w wyniku przepływu prądu przez przewodnik o niewielkim przekroju (rys. 1). Wyładowania iskrowe usuwają z powierzchni cząstek zaadsorbowane gazy i tlenki, ułatwiając tym samym powstawanie aktywnych kontaktów, co prowadzi do obniżenia temperatury i skrócenia czasu spiekania. Podczas tego procesu mogą zachodzić procesy krystalizacji oraz mogą być inicjowane reakcje chemiczne prowadzące do tworzenia nowych związków [3, 4]. Temperatura spiekania metodą SPS jest o około 200°C do 500°C niższa niż temperatura spiekania z wykorzystaniem metod spiekania konwencjonalnego, a czas trwania procesu mieści się w zakresie od 30 do 60 minut, wliczając w to także czas nagrzewania i wytrzymania w temperaturze spiekania [5–7]. Jak podano w pracach [8, 9], skrócenie czasu zagęszczania materiałów w metodzie SPS może wynikać także z faktu obniżenia granicy plastyczności materiałów w obecności pola elektrycznego i lokalnego odkształcenia proszków w warunkach wysokiej temperatury, a także przyłożonej siły prasowania. Należy dodać, że w procesach SPS istotne jest przewodnictwo elektryczne proszku oraz osiągnięcie jednorodnej gęstości prądu, a w konsekwencji jednorodnego rozkładu temperatury. W przypadku materiałów o wysokiej oporności elektrycznej prąd przepływa przez elementy grafitowe, które spełniają wówczas rolę elementu grzejnego [10].

*melting of the powder surface and formation of necks. After a neck is formed, resistance heating takes place as result of current flowing through a conductor of a small cross section (Fig. 1). Spark discharges remove adsorbed gases and oxides from the particle surfaces facilitating formation of active contacts, which results in reduction of temperature and shortening of the sintering time. During that process, crystallization can take place and chemical reactions can be initiated leading to formation of new compound [3, 4]. The temperature of sintering by the SPS method is by about 200°C to 500°C lower than the temperature of sintering by the conventional methods and the sintering time is within the range of 30 to 60 minutes including the time of heating and duration at the sintering temperature [5–7]. As has been stated in works [8, 9], reduction of the time of material compaction in the SPS method can also result from the fact of lowering of the yield point of materials in the presence of electric field and local deformation of powders under the conditions of high temperature, as well as from the applied pressing force. It should be stated here that, in the SPS processes, important things are electric conductivity of the powder, as well as obtaining homogenous current density and, consequently, homogenous temperature distribution. In the case of materials with high electric resistance, current flows through graphite elements which play the role of a heating element [10].*



Rys. 1. Schemat przepływu prądu podczas spiekania metodą SPS

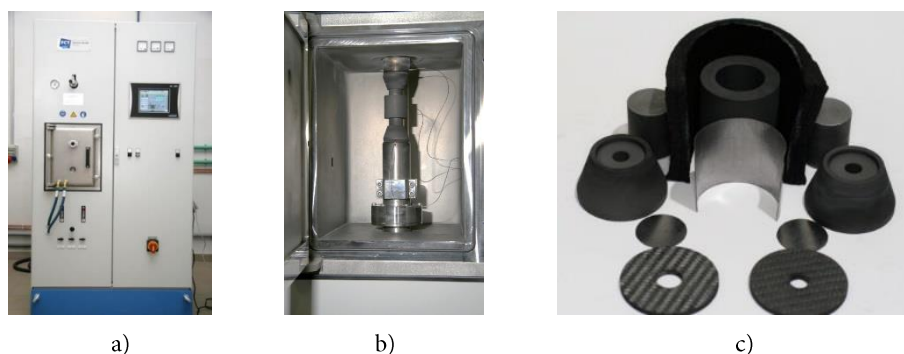
Fig. 1. Diagram of current flow during sintering by the SPS method

## 2. METODYKA BADAŃ

Materiały prezentowane w artykule były wytwarzane z zastosowaniem urządzenia do spiekania metodą SPS firmy FCT Systeme GmbH., model HP D 5. Maksymalna temperatura pracy urządzenia wynosi 2400°C, a czas trwania impulsu można regulować w zakresie od 1 ms do 255 ms. Dodatkowo istnieje możliwość regulacji czasu trwania przerwy pomiędzy impulsami, grupowania impulsów i przerw pomiędzy grupami impulsów. Siłę nacisku można regulować w zakresie od 3 kN do 50 kN, przy czym maksymalna siła nacisku w procesie spiekania determinowana jest wytrzymałością elementów grafitowych. Urządzenie posiada hermetyczną komorę umożliwiającą prowadzenie procesu spiekania w warunkach próżni lub w atmosferze ochronnej azotu, argonu. System sterowania urządzenia SPS zapewnia także płynną regulację parametrów takich, jak: siła prasowania, ciśnienie atmosfery ochronnej w komorze czy szybkość nagrzewania w zakresie od 5°C/min do 400°C/min. Wstępny etap prasowania przeprowadzany jest w warunkach próżni, co pozwala na odgazowanie proszków w matrycy. Następnie do komory urządzenia SPS mogą zostać wprowadzone gazy ochronne (np. azot lub argon). Jednostkę laboratoryjną SPS HP D5 firmy FCT, komorę grzewczą oraz części składowe matrycy przedstawiono na rys. 2. Pomiar temperatury odbywa się przy zastosowaniu pirometru umiejscowionego w osi górnego stempla prasującego. Temperatura jest mierzona z dna otworu górnego stempla grafitowego (około 2–3 mm od powierzchni spiekane materiału), co znacznie zmniejsza różnicę pomiędzy temperaturą próbki i temperaturą miejsca pomiarowego.

## 2. METHODOLOGY OF INVESTIGATION

The materials presented in the paper have been manufactured with the use of a device for SPS sintering made by FCT Systeme GmbH., model HP D 5. The maximum operation temperature of the device is 2400°C and the pulse duration can be adjusted in the range of 1 ms to 255 ms. Additionally, there is a possibility of adjusting the time interval between the pulses, grouping the pulses, adjusting the intervals between pulse groups. The press force can be adjusted in the range of 3 kN to 50 kN, while the maximum press force in the process of sintering is determined by the strength of the graphite elements. The device possesses an air tight chamber which makes it possible to perform the sintering process under vacuum conditions or in protective atmosphere of nitrogen, argon. The SPS device control system provides adjustment of such parameters as: pressing force, pressure of the protective atmosphere in the chamber or heating rate in the range of 5°C/min to 400°C/min. The initial stage of pressing is performed under vacuum conditions, which allows for degassing the powders in the die. Next, the protective gases (e.g. nitrogen or argon) can be introduced to the SPS device chamber. The laboratory SPS HP D5 set made by FCT company, the heating chamber and the die components have been shown in Fig. 2. The temperature measurement is performed with the use of a pyrometer located in the axis of the upper pressing piston. The temperature is measured from the bottom of the hole of the upper graphite piston (about 2–3 mm from the surface of the sintered material), which significantly reduces the difference between the temperature of the sample and that of the measurement point.



Rys. 2. Urządzenie do spiekania metodą SPS, typ HP D5 firmy FCT(a), komora do spiekania (b), części składowe matrycy do spiekania (c)  
 Fig. 2. SPS method sintering device, type HP made by FCT company (a), sintering chamber (b), components of the sintering die (c)

Materiały po konsolidacji poddane były badaniom właściwości fizycznych i wytrzymałościowych oraz analizie mikrostruktury oraz składu chemicznego i fazowego. Powierzchnię próbek przeznaczonych do dalszych badań przygotowano z wykorzystaniem materiałów, urządzeń i zaleceń firmy Struers. Gęstość pozorną  $\rho_p$  mierzono metodą nasycania w próżni. Twardość przy obciążeniu 9,81 N wyznaczono metodą Vickersa z zastosowaniem cyfrowego miernika mikrotwardości FM-7 firmy Future Tech. Corp. Przeprowadzono również pomiary modułu Younga, stosując ultradźwiękową metodę pomiaru prędkości przechodzenia fali poprzecznej i podłużnej przy wykorzystaniu defektoskopu Panametrics Epoch III. Analizę mikrostruktury wytworzonych spieków wykonano przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM, ang. *Scanning Electron Microscope*) JSM-6460LV firmy JEOL. Przeprowadzono także analizy składu chemicznego w mikroobszarach z wykorzystaniem spektrometru EDS INCA X-act Energy 350. Badania dyfrakcyjne prowadzono na dyfraktometrze Empyrean firmy PANalytical, analizę fazową oraz określenie ilości zidentyfikowanych faz przeprowadzono, wykorzystując oprogramowanie PANalytical High Score Plus zintegrowane z bazą danych krystalograficznych ICDD PDF4+ 2015.

### 3. MATERIAŁY DO BADAŃ

#### 3.1. Ceramika $Al_2O_3$ spiekana konwencjonalnie, mikrofalowo i metodą SPS

Elementy z ceramiki o osnowie  $Al_2O_3$  wytwarzane są na drodze prasowania jednoosiowego, dogęszczania izostatycznego oraz spiekania swobodnego. Proces wytwarzania wymaga zastosowania wysokich temperatur (min. 1600°C) oraz długotrwałego spiekania (min. 60 minut). W porównaniu z konwencjonalną metodą zastosowanie spiekania SPS umożliwia znaczne obniżenie temperatury i skrócenie czasu trwania całego procesu. Przedstawiono wyniki spiekania konwencjonalnego, mikrofalowego oraz techniką SPS ceramiki tlenkowej. Zastosowano

*After consolidation, the material have been subjected to examination of physical and strength properties, as well as to analysis of microstructure, chemical composition and phase composition. The surface of the samples for further examinations has been prepared with the use of materials, devices and recommendations of the Struers company. The apparent density  $\rho_a$  has been measured by the Archimedes principle. Hardness with the load of 9.81 N has been determined by the Vickers method with the use of a digital microhardness measuring device, FM-7 made by Future Tech Corp. Young's modulus has also been measured applying the ultrasonic method of measuring the pass velocity of the transverse and longitudinal wave with the use of Panametrics Epoch III defectoscope. The microstructure of the manufactured sinters has been performed by means of a SEM MICROSCOPE (Scanning Electron Microscope), JSM-6460LV made by JEOL company. Analyses of the chemical composition in microareas have also been performed with the use of the EDS INCA X-act Energy 350 spectrometer. Diffraction tests have been performed on the Empyrean diffractometer made by PANalytical company. Phase analysis and determination of the number of identified phases have been performed with the use of the PANalytical High Score Plus software integrated with the crystallographic data base ICDD PDF4+ 2015.*

### 3. MATERIALS FOR RESEARCH

#### 1. $Al_2O_3$ ceramic sintered by the conventional, microwave and SPS methods

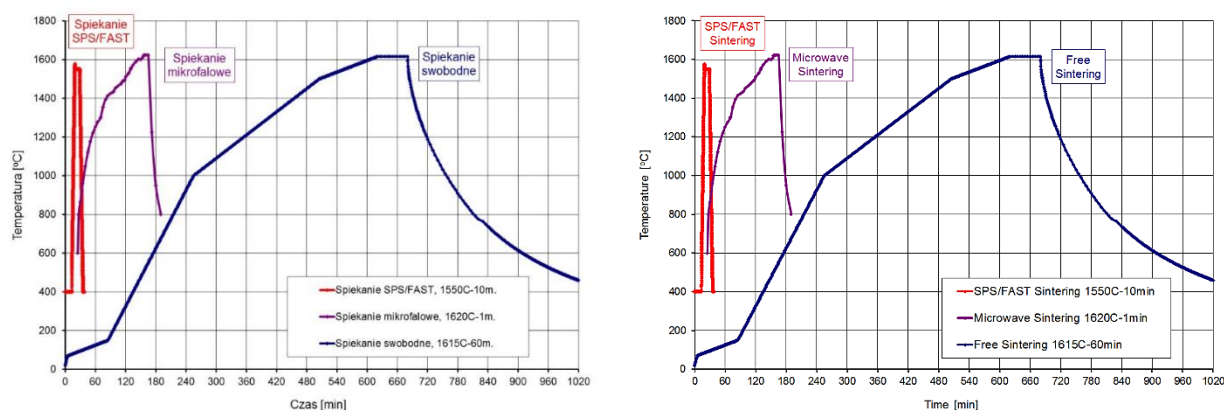
*Elements of ceramic on  $Al_2O_3$  matrix are manufactured by the way of uniaxial compaction, isostatic densifying and conventional sintering. The manufacturing process requires high temperatures (minimum 1600°C) an long lasting sintering (minimum 60 minutes). Compared to the conventional method, application of the SPS method makes it possible to lower the temperature and to reduce the time of the whole process. The results of sintering oxide ceramic by the conventional, microwave and SPS technique have been presented.  $Al_2O_3$  powder with average size of*

proszek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  firmy ALCOA o średniej wielkości  $0,7 \mu\text{m}$ , z dodatkiem proszku  $\text{MgO}$  o wielkości mieszczącej się w przedziale  $0,5\text{--}1 \mu\text{m}$ . Mieszanę przygotowano w młynku koloidalnym, a następnie granulowano przy użyciu sita o wielkości oczka równej  $0,9 \text{ mm}$ . Próbki przeznaczone do konsolidacji metodą konwencjonalną oraz techniką mikrofalową prasowano w jednoosiowej matrycy stalowej oraz dogęszczano izostatycznie przy ciśnieniu  $250\text{--}300 \text{ MPa}$ . Po wcześniejszym suszeniu przy programowalnym wzroście temperatury do wartości  $200^\circ\text{C}$ , wypraski spiekano w piecu oporowym Nabertherm HT 16/18 oraz mikrofalowym o oznaczeniu MKH 4,8 firmy LINN. Konsolidację metodą SPS przeprowadzono przy zastosowaniu urządzenia HP D5 firmy FCT.

Wpływ zastosowanej metody spiekania materiałów o osnowie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na czas trwania procesu przedstawiono na rys. 3. Parametry poszczególnych procesów spiekania oraz właściwości ceramiki o osnowie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w zależności od zastosowanych metod konsolidacji przedstawiono w tab. 1. Materiały po spiekaniu SPS odznaczają się porównywalnymi, a niekiedy wyższymi właściwościami od materiałów spiekanych swobodnie lub mikrofalowo.

*0.7  $\mu\text{m}$  with addition of  $\text{MgO}$  powder with the size within the range of  $0.5\text{--}1 \mu\text{m}$  made by ALCOA company has been applied. The blend has been prepared in a colloid mill and granulated with the use of a sieve with the mesh size of  $0.9 \text{ mm}$ . The samples intended for conventional and microwave consolidation have been compacted in a uniaxial steel die and isostatically densified with the pressure of  $250\text{--}300 \text{ MPa}$ . After prior drying with programmable temperature increase up to the value of  $200^\circ\text{C}$ , the samples were sintered in a resistance furnace, Nabertherm HT 16/18 and a microwave furnace MKH 4.8 made by LINN company. Consolidation by the SPS method has been performed with the use of the HP D5 device made by FCT company.*

*The influence of the applied method of sintering materials on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrix on the time of the process duration has been shown in Fig.3. The parameters of the individual sintering processes and the properties of ceramic with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrix, depending on the consolidation methods can be seen in Tab. 1. The materials after SPS sintering have comparable and sometimes higher properties than those of conventionally or microwave sintered materials.*



Rys. 3. Porównanie czasu trwania procesu spiekania swobodnego, mikrofalowego oraz SPS ceramiki  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Fig. 3. Comparison of the process duration time of conventional sintering, microwave sintering and SPS sintering of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic

Tab. 1. Właściwości ceramiki  $Al_2O_3$  po spiekaniu metodą konwencjonalną, mikrofalową oraz SPS  
 Tab. 1. Properties of  $Al_2O_3$  ceramic after sintering by the conventional, microwave and SPS method

Parametry / właściwości Parameters / properties	Proces konsolidacji / Process of consolidation		
	SPS	mikrofalowe microwave	konwencjonalne conventional
Temperatura spiekania [ $^{\circ}C$ ] / Sintering temperature [ $^{\circ}C$ ]	1550	1620	1640
Czas wygrzewania [min] / Soaking time [min]	10	1	60
Gęstość względna $\rho_w$ [%] / Relative density $\rho_w$ [%]	98	98	99
Moduł Younga $E$ [GPa] / Young's modulus $E$ [GPa]	381	376	387
Twardość HV1 / Hardness HV1	1700	1600	1760

### 3.2. Ceramika o osnowie $Al_2O_3$ przeznaczona na narzędzia skrawające

Materiały o osnowie  $Al_2O_3$  z dodatkiem węglikoazotku tytanu  $Ti(C,N)$  przeznaczone są na wielostrzowe płytki skrawające do obróbki wiórowej stali normalizowanych i utwardzanych, stopów specjalnych oraz żeliw. Prowadzenie obróbki skrawaniem bez użycia cieczy chłodząco-smarujących może wpłynąć na obniżenie kosztów inwestycyjnych oraz kosztów produkcji. Zmniejszenie tarcia oraz wyeliminowanie z procesu produkcyjnego cieczy można zrealizować poprzez modyfikację powierzchni narzędzia metodami CVD, PVD lub wprowadzenie do osnowy tego narzędzia stałych substancji smarujących odpornych na działanie wysokiej temperatury. W przypadku materiałów samosmarujących warunek posiadania warstwowej struktury krystalicznej nie jest wystarczający. Warunkiem koniecznym jest istnienie w takiej strukturze słabych wiązań pomiędzy warstwami [11, 12]. Dobrze znanymi i znajdującymi powszechne zastosowanie środkami poślizgowymi są dwusiarczki molibdenu oraz dwusiarczki wolframu, które podobnie jak grafit posiadają strukturę warstwową. Niski współczynnik tarcia  $MoS_2$  (0,1–0,2) utrzymuje się do temperatury  $200^{\circ}C$ . W przypadku fazy  $WS_2$  rozkład następuje w wyższej temperaturze (około  $450^{\circ}C$ ), przy czym reakcja utleniania nie zachodzi całkowicie nawet przy podwyższeniu temperatury do  $600^{\circ}C$ . Pod względem stabilności w warunkach utleniających faza  $WS_2$  wydaje się być bardziej stabilna, co poszerza możliwość zastosowania tego środka poślizgowego [13]. Sposób formowania się warstwy z faz samosmarujących

### 3.2. Ceramic with $Al_2O_3$ matrix intended for cutting tools

The materials with  $Al_2O_3$  matrix with the addition of  $Ti(C,N)$  are intended for multi-edge cutting inserts for machining normalized and hardened steels, special alloys and cast irons. Machining without the use of cooling and lubricating liquids can influence reduction of investment costs and production costs. Reduction of friction coefficient and elimination of liquid from the production process can be obtained by modification of the tool surface by the CVD, PVD methods or by introducing lubricating substances resistant to high temperatures to the tool matrix. In the case of self-lubricating materials, the condition of possessing laminar crystalline structure is not sufficient. The necessary condition is weak bonds between the layers in such a structure [11, 12]. The well-known and commonly used sliding agents are molybdenum disulfide and tungsten disulfide which, like graphite have laminar structure. The low friction coefficient of  $MoS_2$  is sustained up to the temperature of  $200^{\circ}C$ . In the case of the  $WS_2$  phase, decomposition takes place at a higher temperature (about  $450^{\circ}C$ ) while the reaction of oxidation is not complete even if the temperature is raised up to  $600^{\circ}C$ . As regards stability under oxidizing conditions, the  $WS_2$  phase seems more stable, which extends the possibility of applying that solid phase lubricant [13]. The way of formation of a layer from the self-lubricating phases reducing the friction coefficient has been presented in works [14, 15]. Improvement of the tribo-

obniżających współczynnik tarcia, przedstawiono w pracach [14, 15]. Poprawę właściwości tribologicznych ceramiki  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)}$  można uzyskać także w wyniku dodania do niej twardej fazy borkowej  $\text{TiB}_2$  [16].

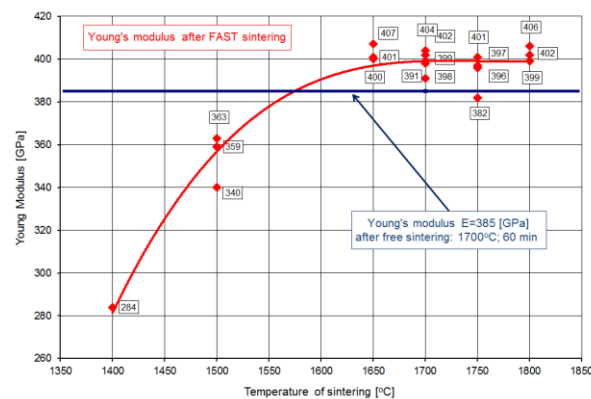
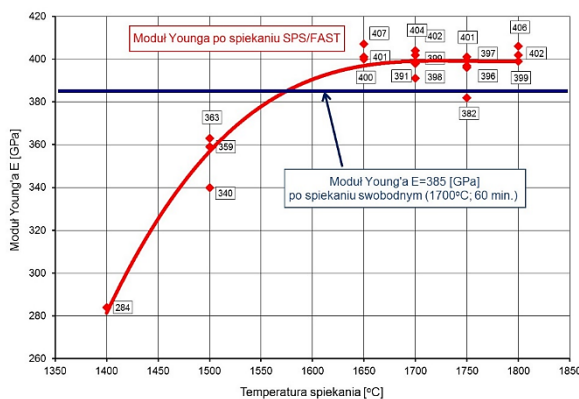
Na rys. 4 i rys. 5 przedstawiono wyniki pomiarów modułu Younga oraz twardości HV1 materiałów po spiekaniu SPS w zależności od zastosowanej temperatury procesu. Na wykresach zaznaczono wartość modułu Younga i twardości materiału  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)}$  po spiekaniu swobodnym z zastosowaniem pieca HTK8 firmy Gero. Optymalizacja parametrów procesu spiekania miała na celu określenie temperatury tego procesu, tak aby zachować właściwości materiału osnowy, a etapy nagrzewania i wygrzewania w temperaturze spiekania nie powodowały rozkładu fazy  $\text{WS}_2$ . Właściwości materiałów po spiekaniu SPS w temperaturze  $1650^\circ\text{C}$  w czasie 1 minuty oraz po spiekaniu konwencjonalnym w temperaturze  $1700^\circ\text{C}$  przez 60 minut znajdują się w tab. 2.

Badania tribologiczne materiałów  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)+WS}_2$  oraz  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)+TiB}_2$  po spiekaniu SPS przeprowadzono przy użyciu Uniwersalnego Testera typu UMT-2T, stosując metodę *ball-on-disc*. Jako przeciw-próbkę zastosowano kulkę stalową po ulepszeniu cieplnym (materiał ŁH15). Siła nacisku na przeciw-próbkę wynosiła 10 N. Prędkość liniowa próbki wynosiła 0,100 m/s, a całkowita droga tarcia wynosiła 100 m. Parametry spiekania SPS oraz właściwości mechaniczne i tribologiczne materiałów o osnowie  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)}$  z dodatkiem fazy borkowej  $\text{TiB}_2$  oraz  $\text{WS}_2$  zawarto w tab. 3.

*logical properties of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)}$  ceramic can be also obtained by addition of hard  $\text{TiB}_2$  phase [16].*

*Fig. 4 and Fig. 5 present the results of measurements of the Young's modulus and HV1 hardness of materials after SPS sintering depending on the applied process temperature. In the diagrams, the value of the Young's modulus and hardness of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)}$  material after conventional sintering with the use of the HTK8 furnace made by Gero company. Optimization of the process parameters aimed at the determination of the temperature of that process so as to maintain the properties of the matrix material and so that the stages of heating and duration at the temperature of sintering do not cause decomposition of the  $\text{WS}_2$  phase. The properties of materials after SPS sintering at the temperature of  $1650^\circ\text{C}$  for 1 minute, as well as those after conventional sintering at  $1700^\circ\text{C}$  for 60 minutes, can be found in Tab. 2.*

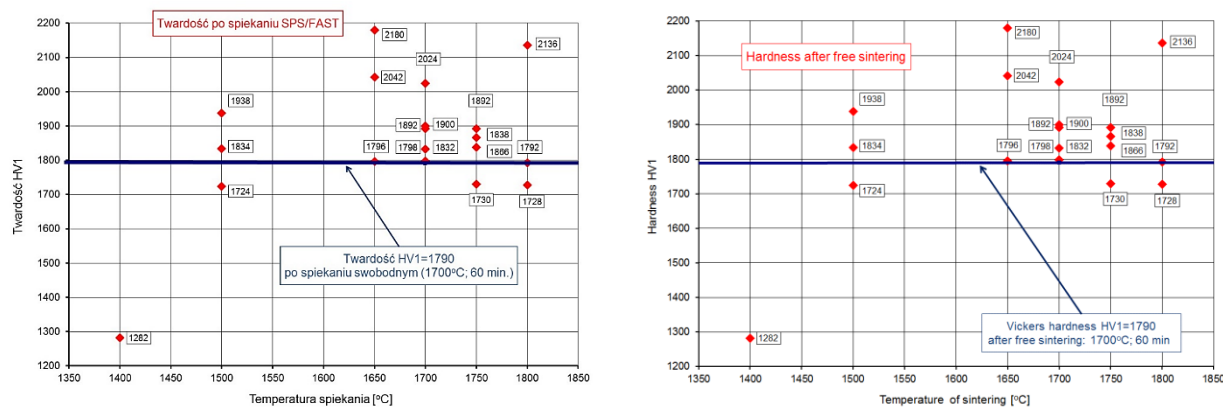
*Tribological properties of the materials:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)+WS}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)+TiB}_2$  after SPS sintering have been performed with the use of the Universal tester type UMT-2T by the ball-on-disc method. A steel ball after toughening (1.3505 steel) has been used. The pressing force on the counter-specimen was 10 N. The linear speed of the sample was 0.100 m/s and the total friction path was 100 m. The SPS sintering parameters, as well as the mechanical properties of materials with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrix with the addition of the boride phase,  $\text{TiB}_2$  and  $\text{WS}_2$  can be found in Tab. 3.*



Rys. 4. Wartość modułu Younga ceramiki  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)}$  w zależności od temperatury spiekania metodą SPS

Fig. 4. Young's modulus of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)}$  ceramic depending on the temperature of sintering by the SPS method



Rys. 5. Wartość twardości HV1 ceramiki  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)}$  w zależności od temperatury spiekania metodą SPSFig. 5. The value of HV1 hardness of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)}$  ceramic depending on the temperature of sintering by the SDPS methodTab. 2. Właściwości ceramiki  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)}$  po spiekaniu metodą SPS oraz konwencjonalnąTab. 2. Properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)}$  ceramic after sintering by the SPS method and by the free sintering ( $E$  – Young's modulus, HV1 – Vickers hardness)

Metoda spiekania Method of sintering	Temperatura / Temperature [°C]	Czas / Duration [min]	$E$ [GPa]	HV1
SPS	1650	1	400	2040
Konwencjonalna / Conventional	1700	60	385	1790

Tab. 3. Właściwości ceramiki  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)}$  z dodatkami  $\text{WS}_2$  oraz  $\text{TiB}_2$  po spiekaniu SPSTab. 3. Properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)}$  ceramic with  $\text{WS}_2$  and  $\text{TiB}_2$  additives after SPS sintering ( $E$  – Young's modulus, HV1 – Vickers hardness,  $\mu$  – friction coefficient)

Materiał / Material	Parametry spiekania SPS Parameters of SPS sintering	$E$ [GPa]	HV1	$\mu$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)}$		400	2040	0,51
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)} + 5\% \text{TiB}_2$		410	1970	0,49
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)} + 10\% \text{TiB}_2$	1650°C – 1 min	390	2000	0,33
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)} + 30\% \text{TiB}_2$		400	2100	0,35
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)} + 50\% \text{TiB}_2$		410	2220	0,31
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)} + 10\% \text{WS}_2$	1500°C – 1 min	300–340	1200–1600	0,29

W przypadku zastosowania spiekania SPS, podobnie jak dla materiałów  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , możliwe jest otrzymywanie materiałów przy niższych parametrach spiekania (temperatura i czas wygrzewania) w porównaniu do spiekania konwencjonalnego, odznaczających się porównywalnymi lub wyższymi właściwościami fizycznymi i mechanicznymi. Dodatek fazy borkowej  $\text{TiB}_2$  oraz

*In the case of the application of SPS sintering, it is possible to obtain materials with comparable physical and mechanical properties using lower parameters of sintering (temperature and duration) as compared to conventional sintering. Addition of boride phase,  $\text{TiB}_2$ , and  $\text{WS}_2$  in a quantity no less than 10%vol. has made it possible to reduce the friction coefficient of the matrix*

WS<sub>2</sub> w ilości nie mniejszej niż 10% obj. umożliwił znaczące obniżenie współczynnika tarcia materiału osnowy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti(C,N). Najniższą wartość współczynnika tarcia stwierdzono dla materiału po spiekaniu SPS z dodatkiem WS<sub>2</sub>, materiał ten jednak odznaczał się względnie niskim modułem Younga oraz twardością. Biorąc pod uwagę wartość współczynnika tarcia oraz właściwości fizyczne i mechaniczne, najbardziej obiecującym materiałem jest ceramika z dodatkiem fazy borkowej TiB<sub>2</sub>.

### 3.3. Ceramika o osnowie Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Materiały ceramiczne o osnowie Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> odznaczają się szeregiem korzystnych właściwości mechanicznych (wysoką twardością, wytrzymałością w szerokim zakresie temperatury, odpornością na działanie środowiska utleniającego oraz korozyjnego, odpornością na szoki cieplne) i są powszechnie stosowane w różnych dziedzinach życia. Elementy z takich materiałów, podobnie jak w przypadku materiałów o osnowie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wytwarzane są na drodze jednoosiowego prasowania, izostaticznego dogęszczania oraz spiekania swobodnego. Materiały o osnowie azotku krzemu z dodatkiem faz tlenkowych poprawiających spiekalność mogą być także wytwarzane przy zastosowaniu metody SPS, pomimo ich wysokiej odporności elektrycznej.

Mieszanki do wytworzenia ceramiki na bazie Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> przygotowywano z proszków: Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> odmiana  $\alpha$  M11 firmy Starck (0,6  $\mu$ m), 3,4 mas% ZrO<sub>2</sub>-Y firmy Starck (0,5  $\mu$ m), 1,9 mas% MgO firmy Reachim, 1,7 mas% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Al6SG firmy ALCOA (0,7  $\mu$ m). W procesie ujednorodniania zastosowano młynek Pulversite 6, naczynie i kule wykonane z Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oraz izopropanol. Prędkość obrotowa młynka wynosiła 400 obr/min, a czas mielenia wynosił 240 minut. Materiały spiekano przy zastosowaniu aparatury SPS HD 5 FCT w zakresie temperatury od 1350°C do 1650°C. Ciśnienie prasowania proszków w tym procesie wynosiło 35 MPa, a czas wygrzewania w każdym procesie wynosił 10 minut. Wpływ temperatury spiekania na zagęszczenie oraz właściwości mechaniczne (moduł Younga, twardość HV1) ceramiki o osnowie Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> przedstawiono na rys. 6 oraz zawarto w tab. 4. Optymalizacja temperatury procesu spiekania miała na celu określenie

*material, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti(C,N). The lowest value of the friction coefficient was found to be that of the material after SPS sintering with WS<sub>2</sub> additive, however, the material had relatively low Young's modulus and hardness. Considering the value of friction coefficient, as well as physical and mechanical properties, the most promising material is ceramic with the addition of the boride phase, TiB<sub>2</sub>.*

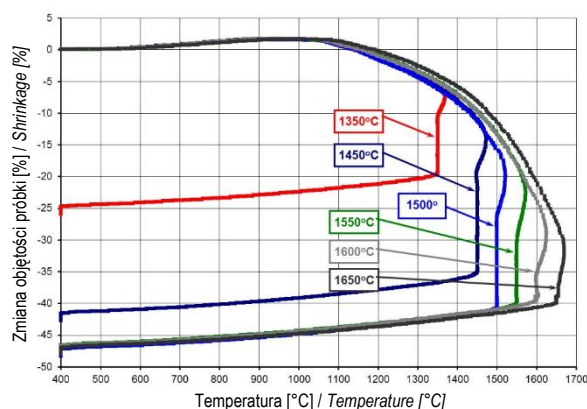
### 3.3. Ceramic on Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> matrix

*Ceramic materials with Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> matrix have a number of advantageous mechanical properties (high hardness, strength in a wide range of temperature, resistance to the influence of oxidizing and corrosive environment, resistance to heat shocks) and are commonly used in many areas of life. Elements made of such materials, similarly to those with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix, are manufactured by the way of uniaxial compacting, isostatic densifying and conventional sintering. Materials with the matrix of Silicon nitride with the addition of oxide phases improving sinterability can also be manufactured with the application of the SPS method despite their high electric resistance.*

*The blends for manufacturing ceramic on Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> basis have been prepared from the following powders: Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> variant  $\alpha$  M11 made by Starck (0.6  $\mu$ m), 3.4 mas % ZrO<sub>2</sub> -Y made by Starck (0.5  $\mu$ m), 1.9 mas% MgO made by Reachim, 1.7 mas% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Al6SG made by ALCOA (0.7  $\mu$ m). Homogenization has been performed with the use of a Pulversite 6 mill, vessel and balls made of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and isopropanol. The rotational speed of the mill was 400 rpm and the milling time was 240 minutes. The materials have been sintered with the use of SPS HD 5 FCT apparatus in the temperature range of 1350°C to 1650°C. The pressure of powder pressing in this process was 35 MPa and the duration in each process was 10 minutes. The influence of sintering temperature on shrinkage and mechanical properties (Young's modulus, hardness HV1) of ceramic with Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> matrix has been shown in fig. 6 and contained in Tab. 4. Optimization of the sintering process parameters of the process of sintering ceramic with*

parametrów spiekania ceramiki o osnowie  $\text{Si}_3\text{N}_4$  w celu uniknięcia formowania się fazy  $\beta$ , zwiększającej kruchość materiałów.

$\text{Si}_3\text{N}_4$  matrix in order to avoid formation of phase  $\beta$  which increases brittleness of materials.



Rys. 6. Wpływ temperatury spiekania SPS na zagęszczenie ceramiki o osnowie  $\text{Si}_3\text{N}_4$   
Fig. 6. The influence of SPS sintering temperature on shrinkage of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  matrix materials

Tab. 4. Wpływ temperatury spiekania w procesie SPS na moduł Younga (E) oraz twardość (HV1) ceramiki o osnowie  $\text{Si}_3\text{N}_4$

Tab. 4. The influence of sintering temperature in the SPS process on the Young's modulus (E) and hardness (HV1) of ceramic with  $\text{Si}_3\text{N}_4$  matrix

Właściwości Properties	Temperatura spiekania SPS [°C] / SPS sintering temperature [°C]					
	1350	1450	1500	1550	1600	1650
E [GPa]	109	243	317	313	309	304
HV1	—	1399	2035	1954	1996	1876

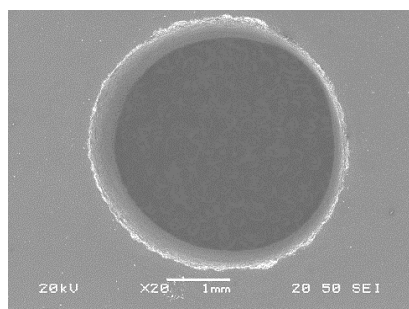
Poprawa przewodności elektrycznej tworzyw ceramicznych o osnowie  $\text{Si}_3\text{N}_4$  umożliwi zastosowanie obróbki elektroerozyjnej do formowania gotowych wyrobów oraz wytwarzanie wyrobów o skomplikowanych kształtach. Dodatkową zaletą, jaką daje możliwość zastosowania tej metody obróbki jest fakt, że nie wywołuje ona w przedmiocie obrabianym naprężeń wewnętrznych. Właściwości materiałów o osnowie  $\text{Si}_3\text{N}_4$  z dodatkiem fazy borkowej  $\text{TiB}_2$  w ilości 30 obj.% po spiekaniu metodą SPS zawarto w tab. 5. Pomiar oporności materiałów o osnowie  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oraz materiałów  $\text{Si}_3\text{N}_4$  z dodatkiem fazy  $\text{TiB}_2$  wykonano przy zastosowaniu technicznych mostków Wheatstone'a, Typ MMW-5 oraz Thomsona TMT-5. Na rys. 7 przedstawiono materiały  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{TiB}_2$  po drążeniu oraz przecinaniu elektroerozyjnym.

Improvement of electrical conductivity of ceramic materials with  $\text{Si}_3\text{N}_4$  matrix will make it possible to apply electro erosive processing in forming ready-made products and to manufacture products with complex shapes. An additional advantage of this method of processing is that it does not cause internal stresses in the object being processed. The properties of materials with  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with the addition of boride phase,  $\text{TiB}_2$  in the quantity of 30% vol. after SPS sintering can be found in Tab. 5. Measurement of the resistance of materials with  $\text{Si}_3\text{N}_4$  matrix and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  materials with addition of phase  $\text{TiB}_2$  has been performed with the use of technical Wheatstone bridge type MMW-5 and Thomson bridge type TMT-5. Fig. 7 shows  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{TiB}_2$  materials after electro erosive cutting and hollowing.

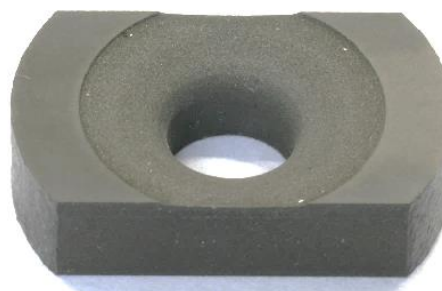
Tab. 5. Właściwości mechaniczne i elektryczne materiałów o osnowie  $\text{Si}_3\text{N}_4$  po spiekaniu SPS

Tab. 5. Mechanical and electrical properties of materials with  $\text{Si}_3\text{N}_4$  matrix after SPS sintering ( $E$  – Young's modulus,  $\text{HV1}$  – Vickers hardness)

Material / Material	$E$ [GPa]	HV1	Oporność [ $\Omega$ ] / Resistance [ $\Omega$ ]
$\text{Si}_3\text{N}_4$	313	1954	$>5 \cdot 10^6$
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$	318	1918	$8,45 \cdot 10^{-1}$



a)



b)

Rys. 7. Ceramika przewodząca o osnowie  $\text{Si}_3\text{N}_4$  po spiekaniu metodą SPS i kształtowaniu metodą elektroerozyjną EDM: a) drążenie, b) przecinanie

Fig. 7. Conducting  $\text{Si}_3\text{N}_4$  matrix ceramic after SPS sintering and forming by the EDM electro discharge machining: a) drilling, b) cutting

### 3.4. Materiały $\text{TaB}_2$ wytwarzane metodą spiekania reakcyjnego SPS

Wytwarzanie wysokotopliwej ceramiki o odpowiednim stopniu zagęszczenia oraz dobrych właściwościach fizycznych i mechanicznych wymaga zastosowania urządzeń z odpowiednio wysokim zakresem temperatury pracy. Fazy borkowe, bez dodatków ułatwiających proces spiekania, otrzymuje się, stosując temperatury spiekania bliskie 0,9 temperatury topnienia. Materiały ceramiczne o osnowie borków metali przejściowych, a zwłaszcza dwuborki, odznaczają się wysoką temperaturą topnienia i twardością przy zachowaniu odporności na działanie czynników chemicznych, a także wykazują dodatkowo dobrą przewodność elektryczną i cieplną [17]. Zastosowanie urządzenia SPS oraz nagrzewania z dużą szybkością stwarza możliwość wytwarzania materiałów borkowych w wyniku spiekania reakcyjnego. W tab. 6 przedstawiono właściwości fizyczne reagentów Ta i B wykorzystywanych w procesie syntezy. Dla porównania w tabeli zawarto także właściwości ceramiki borkowej  $\text{TaB}_2$ .

### 3.4. $\text{TaB}_2$ materials manufactured by the method of reaction SPS sintering method

Manufacturing high-melting ceramic with adequate degree of compaction and good physical and mechanical properties requires application of devices with adequately high range of working temperature. Boride phases, without additives facilitating the process of sintering are obtained by applying sintering temperatures close to 0.9 melting temperature. Ceramic materials with matrix of transition metal borides, particularly diborides, are characterized by high melting temperature and hardness while maintaining resistance to chemical factors and they have good electrical and thermal conductivity [17]. Application of the SPS device and high rate heating makes it possible to manufacture boride materials as result of reaction sintering. Tab. 6 presents physical properties of Ta and B reagents utilized in the process of synthesis. For comparison, the table contains also the properties of boride ceramic,  $\text{TaB}_2$ .

Tab. 6. Właściwości materiałów Ta i B do spiekania reakcyjnego przy zastosowaniu metody SPS [17, 18]  
 Tab. 6. Properties Ta and B materials for reaction sintering with the application of the SPS method [17, 18]

Material / Material	Temperatura topnienia / Melting temperature [°C]	Gęstość / Density [g/cm <sup>3</sup> ]	E [GPa]
Ta	2996	16,65	186
B	2075	2,35	400
TaB <sub>2</sub>	3150	11,70	>500

Reakcja syntezy prekursorów Ta i B jest egzotermiczna, ilość ciepła wydzielanego podczas jej przebiegu wynosi  $Q=209,200$  kJ/mol, co może powodować chwilowy wzrost temperatury układu [18]. W wyniku reakcji syntezy powstaje faza o innej objętości właściwej, co wpływa na znaczne przesunięcie stempla prasującego w procesie nagrzewania. Zmianę temperatury, siły prasowania, przemieszczenia stempla w trakcie spiekania metodą SPS przedstawiono na rys 8a. Przyrost temperatury oraz zmianę wartości przesunięcia stempla wynikającą z powstania fazy o innej objętości właściwej w chwili zainicjowania egzotermicznej reakcji syntezy przedstawiono na rys. 8b.

W procesie spiekania reakcyjnego zastosowano mieszanki proszków prekursorów: tantalum Ta firmy AEE o wielkości 325 mesh ( $\sim 45$   $\mu\text{m}$ ) i rozwinięciu powierzchni 1,32 m<sup>2</sup>/g oraz boru B firmy USRN o wielkości ziarna 1–2  $\mu\text{m}$  i rozwinięciu powierzchni 10,50 m<sup>2</sup>/g. Materiały nagrzewano z prędkością 200°C/min, a następnie spiekano w temperaturze 2100°C przez 30 minut oraz 2200°C przez 10 minut. Ciśnienie prasowania wynosiło 48 MPa, proces konsolidacji przeprowadzono w warunkach próżni. Dla porównania w tych samych warunkach spiekano komercyjne proszki TaB<sub>2</sub> firmy Sigma Aldrich o wielkości cząstek 325 mesh ( $\sim 45$   $\mu\text{m}$ ). Krzywe zagęszczenia materiałów z mieszanki prekursorów (Ta+B) z widocznym obszarem występowania reakcji syntezy oraz proszków borków TaB<sub>2</sub> przedstawiono na rys. 9. Właściwości materiałów po spiekaniu reakcyjnym oraz właściwości materiałów z proszków TaB<sub>2</sub> zawarto w tab. 7.

Zastosowanie techniki SPS umożliwia otrzymanie jednofazowego materiału TaB<sub>2</sub> z proszków tantalum i boru metodą spiekania reakcyjnego.

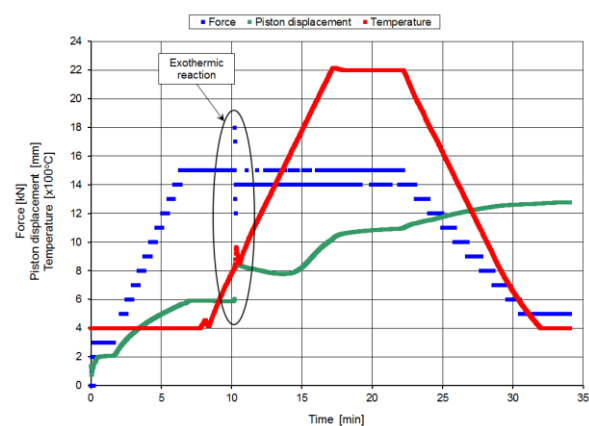
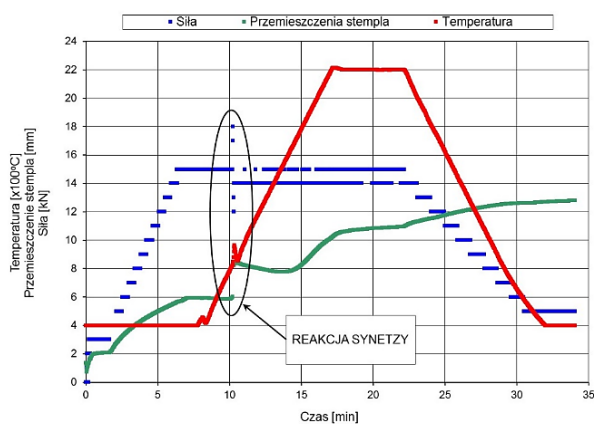
*The reaction of the synthesis of Ta and B precursors is exothermic, the heat quantity generated during the reaction is  $Q=209.200$  kJ/mole, which can cause a temporary increase of the temperature of the system [18]. As a result of the reaction a phase with different specific volume is formed, which influences significant shift of the pressing piston in the heating process. The change of temperature, pressing force, piston displacement in the process of sintering by the SPS method is presented in Fig. 8a. Temperature increase and the change of the piston shift value resulting from the formation of the phase with different specific volume at the moment of initiation of the exothermic reaction of synthesis is presented in Fig. 8b.*

*In the process of reaction sintering, the blends of the following precursor powders have been used: tantalum, Ta, made by AEE company, with mesh size 325 ( $\sim 45$   $\mu\text{m}$ ) and surface development 1.32 m<sup>2</sup>/g and boron, B, made by USRN company with the grain size of 1–2  $\mu\text{m}$  and surface development 10.50 m<sup>2</sup>/g. The materials were heated at the rate of 200°C/min and then sintered at the temperature of 2100°C for 30 minutes and at 2200°C for 10 minutes. The pressure of pressing was 48 MPa, the process of consolidation was performed under vacuum conditions. For comparison, commercial TaB<sub>2</sub> powders made by Sigma Aldrich, with the particle size of 325 mesh ( $\sim 45$   $\mu\text{m}$ ). The compaction curves of materials from the blend of precursors (Ta+B) with visible area of the occurrence of the synthesis reaction and boride powders, TaB<sub>2</sub>, are presented in Fig. 9. The properties of materials after reaction sintering and those of materials of TaB<sub>2</sub> can be found in Tab. 7.*

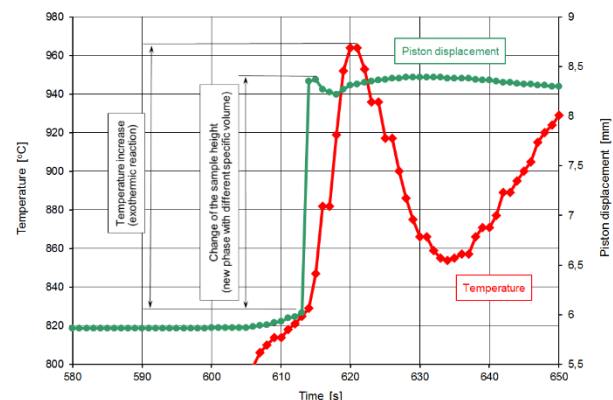
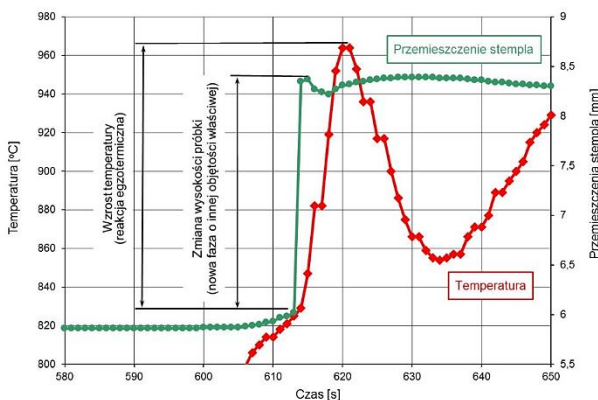
*The application of the SPS technique makes it possible to obtain one-phase TaB<sub>2</sub> material from the powders of tantalum and boron by the method*

reakcyjnego. Skład fazowy materiałów po tym procesie został potwierdzony wynikami badań dyfrakcyjnych. Otrzymane materiały charakteryzują się dobrymi właściwościami fizycznymi i mechanicznymi, których wartość nie odbiega od właściwości materiałów spiekanych z komercyjnych proszków TaB<sub>2</sub>. Spiekanie reakcyjne SPS jest również uzasadnione ekonomicznie, koszt prekursorów reakcji syntezy tantalu i boru jest znacznie niższy niż koszt zakupu proszków komercyjnych proszków TaB<sub>2</sub>.

of reaction sintering. The phase composition of materials after this process has been proved by the results of diffraction tests. The obtained materials are characterized by good physical and mechanical properties whose value does not differ from the properties of materials obtained by sintering commercial TaB<sub>2</sub> powders. SPS reaction sintering is also economically justified. The cost of the precursors of the reaction of tantalum and boron synthesis is significantly lower than the cost of purchase of the commercial TaB<sub>2</sub> powders.



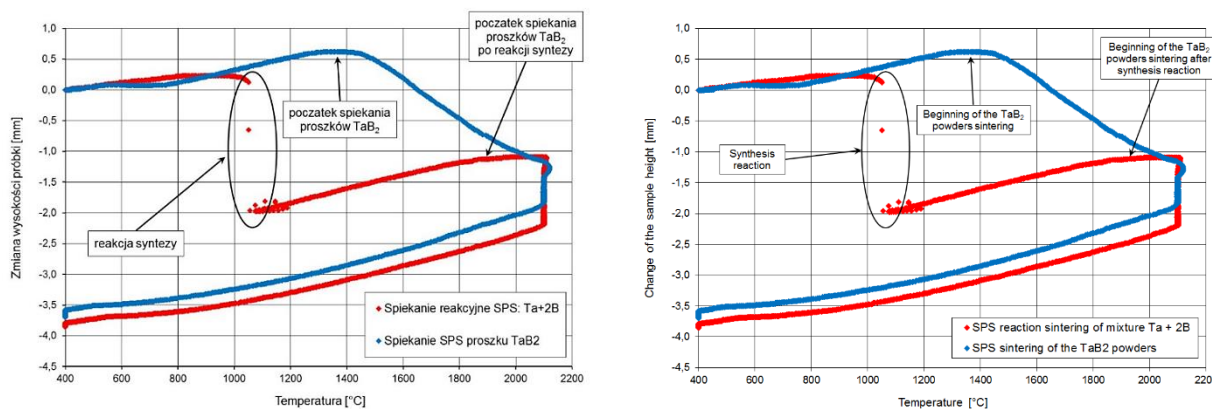
a)



b)

Rys. 8. Zmiana temperatury oraz wysokości próbki w chwili zainicjowania egzotermicznej reakcji syntezy w trakcie procesu spiekania w wykorzystaniu urządzenia SPS: a) proces spiekania, b) obszar reakcji syntezy

Fig. 8. Change of temperature and the sample height at the moment of initiating the exothermic synthesis reaction in the process of sintering with the use of the SPS device process of sintering a) area of the synthesis reaction b)



Rys. 9. Krzywe zagęszczenia mieszanki prekursorów Ta i B oraz proszku TaB<sub>2</sub> podczas spiekania SPS w temperaturze 2100°C, czas spiekania 30 min

Fig. 9. Curves of compaction of the blend of Ta and B precursors and of TaB<sub>2</sub> powder during sintering at the temperature of 2100°C, sintering time 30 minutes

Tab. 7. Właściwości materiałów TaB<sub>2</sub> po spiekaniu reakcyjnym prekursorów Ta i B oraz po spiekaniu proszków TaB<sub>2</sub>

Tab. 7. Properties of the TaB<sub>2</sub> materials after reaction sintering of Ta and B precursors and after sintering of TaB<sub>2</sub> powders (E – Young's modulus, HV1 – Vickers hardness)

Materiał / Material	Proces / Process	Temperatura / Temperature [°C]	Czas / Duration [min]	E [GPa]	HV1
Ta + B → TaB <sub>2</sub>	spiekanie reakcyjne SPS reaction sintering SPS	2100	30	490	2110
		2200	10	494	2080
TaB <sub>2</sub>	spiekanie SPS SPS	2100	30	508	2120
		2200	10	529	2100

### 3.5. Materiały kompozytowe ceramika–metal–diament spiekane metodą SPS

W Centrum Inżynierii Materiałowej i Techniki Spiekania IZTW przeprowadzono badania odporności temperaturowej proszków diamentu naturalnego i syntetycznego. Badania zrealizowano przy zastosowaniu dyfraktometru rentgenowskiego Empyrean firmy Panalytical oraz kamery wysokotemperaturowej HTK 2000N, która umożliwia badanie zmian składu fazowego materiałów w trakcie nagrzewania. Badania prowadzono w atmosferze utleniającej, a także w próżni. Wykazano, że grafityzacja proszku diamentowego w warunkach próżni rozpoczyna się w temperaturze 1200°C, podczas gdy w warunkach utleniających temperatura grafityzacji diamentu naturalnego i syntetycznego rozpoczyna się w temperaturze odpowiednio 900°C i 1100°C. Biorąc pod uwagę wyniki badań odporności proszków diamentowych na

### 3.5. Ceramic-metal-diamond composite materials sintered by the SPS method

The Center of Material Engineering and Sintering Techniques of the Institute of Advanced Manufacturing Technologies (IZTW) has performed investigation of temperature resistance of natural and synthetic diamond powders. In the investigation, Empyrean X-ray diffractometer made by Panalytical company has been used, as well as a high temperature camera, HTK 2000N, which makes it possible to observe the changes of the phase composition of materials in the course of heating. The tests were performed in oxidizing atmosphere and also in vacuum. It has been shown that graphitization of the diamond powder in vacuum begins at the temperature of 1200°C; in oxidizing conditions graphitization of natural and synthetic diamond begins at the temperature of 900°C and 1100°C respectively. Considering the results of the investigation of dia-

grafityzację, przanalizowano możliwość wytwarzania materiałów supertwardych o osnowie metalicznej przy zastosowaniu techniki spiekania reakcyjnego FAST/SPS.

Do wytworzenia materiałów kompozytowych zawierających diament (M4060 firmy ElementSix 40–60  $\mu\text{m}$ ) zastosowano proszki prekursorów reakcji egzotermicznej (tantalu i boru) w celu zwiększenia kinetyki nagrzewania i ograniczenia przemian polimorficznych faz supertwardych. Jako metaliczną fazę wiążącą zastosowano drobnoziarnisty proszek niklu firmy Sigma Aldrich, o wielkości ziarna 3  $\mu\text{m}$ . Prekursorami reakcji egzotermicznej były proszki: tantalu firmy AEE (1–5  $\mu\text{m}$ ), tantalu firmy Inframat (D50=50  $\mu\text{m}$ ), boru firmy USRN (1–2  $\mu\text{m}$ ) oraz boru firmy SSN (2–5  $\mu\text{m}$ ). Mieszanki zawierające proszki niklu oraz prekursorów tantalu i boru mieszano przy zastosowaniu wysokoenergetycznego młynka planetarnego Pulverisette w naczyniu wykonanym z  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , stosując prędkość 200 obr/min przez 4 godziny, w obecności alkoholu izopropylowego. Po wysuszeniu mieszankę poddano granulacji. Do tak przygotowanej mieszanki Ta-B-Ni dodano diament, a proces ujednorodniania przeprowadzono w homogenizerze SpeedMixer™ DAC 400.1 FVZ. Udział objętościowy poszczególnych proszków w mieszance wynosił: 30% proszków prekursorów (Ta+B), 30% proszku niklu oraz 40% proszków diamentowych.

Materiały spiekano przy zastosowaniu urządzenia SPS HD5 firmy FCT. Ciśnienie prasowania wynosiło 35 MPa, a prędkość nagrzewania wynosiła 200°C/min i 400°C/min. Materiały spiekano w temperaturze 1100°C przez 10s w warunkach próżni. Krzywe nagrzewania, zmianę przemieszczenia stempla oraz siły prasowania materiałów nagrzewanych z prędkością 200°C/min i 400°C/min przedstawiono na rys. 10. Właściwości materiałów oraz informację o przebiegu reakcji syntezy w zależności od zastosowanych prędkości nagrzewania w procesie spiekania SPS zawarto w tab. 8. Wyniki analizy składu chemicznego (SEM-DES) na przełomie materiału kompozytowego zestawiono w tab. 9, a wyniki analizy rentgenowskiej składu fazowego materiałów po spiekaniu przedstawiono w tab. 10.

Moduł Younga kompozytów diamentowych po spiekaniu w temperaturze 1100°C wynosił

*mond powders resistance to graphitization, the possibility of manufacturing super hard materials with metallic matrix with the application of the reaction FAST/SPS technique has been analysed.*

*In manufacturing composite materials containing diamond (M4060 made by ElementSix 4–60  $\mu\text{m}$ ), powders of the precursors of the exothermic reaction (tantalum and boron) have been used in order to increase kinetics of heating and to limit polymorphic transformations of super hard phases. As the metallic bonding phase, fine-grained nickel powder with the grain size of 3  $\mu\text{m}$  made by Sigma Aldrich has been used. The exothermic reaction precursors were the following powers: tantalum made by AEE (1–5  $\mu\text{m}$ ), tantalum (D50=50  $\mu\text{m}$ ) made by Inframat, boron (1–2  $\mu\text{m}$ ) made by USRN and boron (2–5  $\mu\text{m}$ ) made by SSN. The blends containing powders of nickel, as well as those of tantalum and boron have been mixed with the use of highly energetic planetary mill, Pulverisette, in a vessel made of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  at the speed of 200 rpm for 4 hours in the presence of isopropyl alcohol. After drying, the blend has been subjected to granulation. To the blend prepared in this way, diamond has been added and the process of homogenization has been performed in the homogenizer, SpeedMixer™ DAC 400.1 FVZ. The volumetric percentage of the individual powders in the blend was as follows: 30% of precursor powders (Ta+B), 30% of nickel powder and 40% of diamond powders.*

*The materials have been sintered with the use the SPS HDS device made by FCT company. The pressing pressure was 35 MPa and the heating rate was 200°C/min and 400°C/min. The materials have been sintered at the temperature of 1100°C for 10 s under vacuum conditions. The heating curves, change of the piston displacement, as well as the forces of pressing the materials heated at 200°C/min and 400°C/min have been shown in Fig. 10. The material properties and information on the progress of the synthesis reaction depending on the heating rates in the SPS sintering process can be found in Tab. 8. The results of the analysis of the chemical composition (SEM-DES) on the composite material fracture have been assembled in Tab. 10.*

*The Young's modulus of the diamond composites after sintering at the temperature of 1100°C*

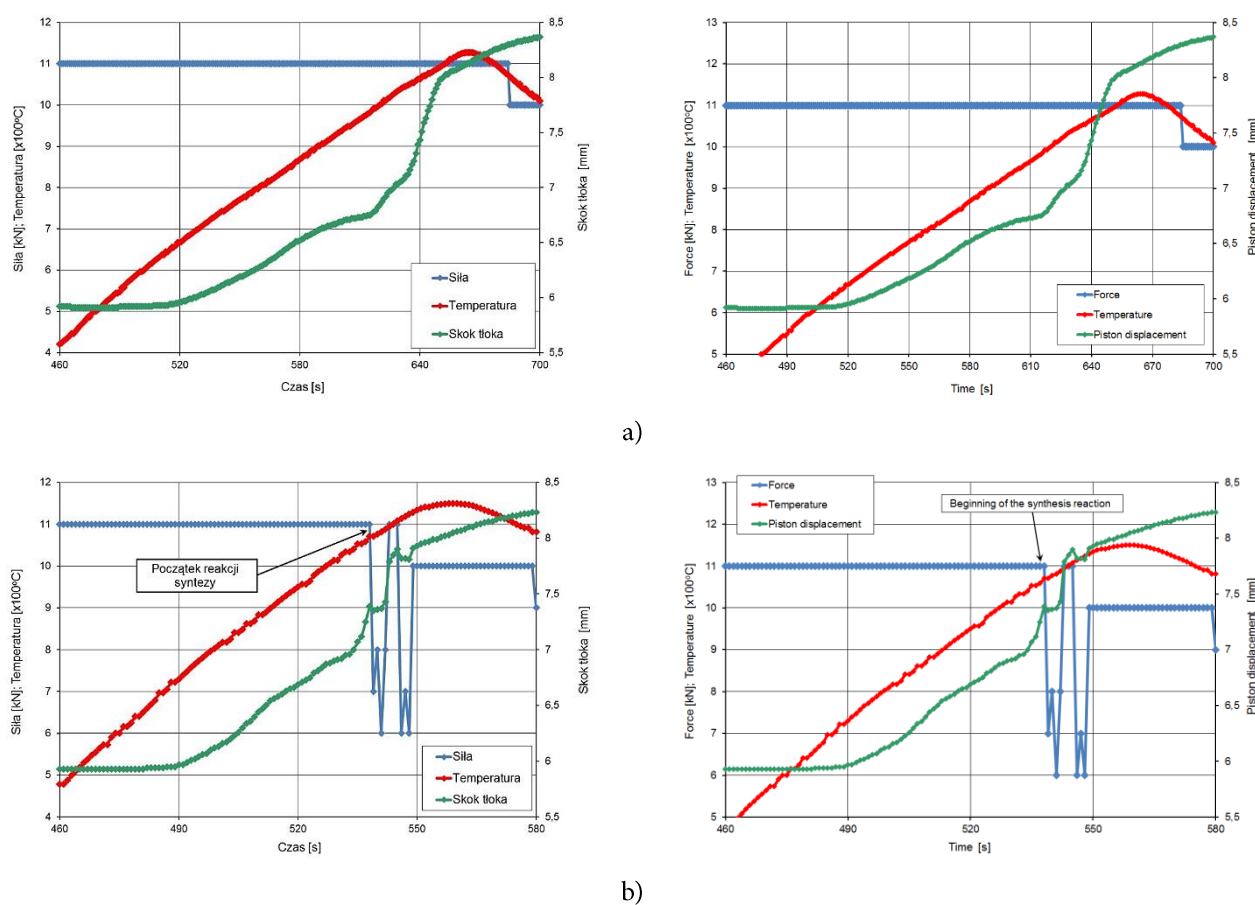


368GPa (nagrzewanie 200°C/min) i 376GPa (nagrzewanie 400°C/min). Materiały po spiekaniu poddano analizie mikrostruktury, analizie składu chemicznego w mikroobszarach (rys. 11, tab. 9) oraz analizie składu fazowego (tab. 10). Na przełomach dobrze widoczne są ziarna diamentu D(M4060), faza borkowa TaB<sub>2</sub> utworzona niezależnie od zastosowanej prędkości nagrzewania, faza zawierająca bor i nikiel oraz faza zawierająca bor, tantal i nikiel. Występowanie faz borkowych z niklem (Ni<sub>2</sub>B oraz Ni<sub>3</sub>B) oraz złożonych faz borkowych (TaNiB<sub>2</sub>) zawierających zarówno nikiel, jak i tantal potwierdziła analiza XRD (tab. 10). Nie stwierdzono obecności grafitu w materiale po spiekaniu SPS.

Zastosowanie metody spiekania reakcyjnego SPS umożliwiło zwiększenie kinetyki nagrzewania i konsolidacji kompozytowych materiałów diamentowych w temperaturze 1100°C bez grafityzacji fazy supertwardej.

was 368 GPa (heating at 400°C/min). After sintering, the materials have been subjected to analysis of microstructure, analysis of chemical composition in micro areas (Fig. 11, Tab. 9) and to analysis of the phase composition (Tab. 10). In the fractures, there are well visible grains of diamond, D(M4060), boride phase, TaB<sub>2</sub>, formed regardless the applied heating rate, a phase containing boron and nickel and a phase containing boron, tantalum and nickel. The presence of boride phases with nickel (Ni<sub>2</sub>B and Ni<sub>3</sub>B), as well as complex boride phases (TaNiB<sub>2</sub>) containing both nickel and tantalum has been proved by the XRD analysis (Tab. 10).

The application of the method of reaction SPS has made it possible to increase the kinetics of heating and consolidation of the composite diamond materials at the temperature of 1100°C without graphitization of the super hard phase.

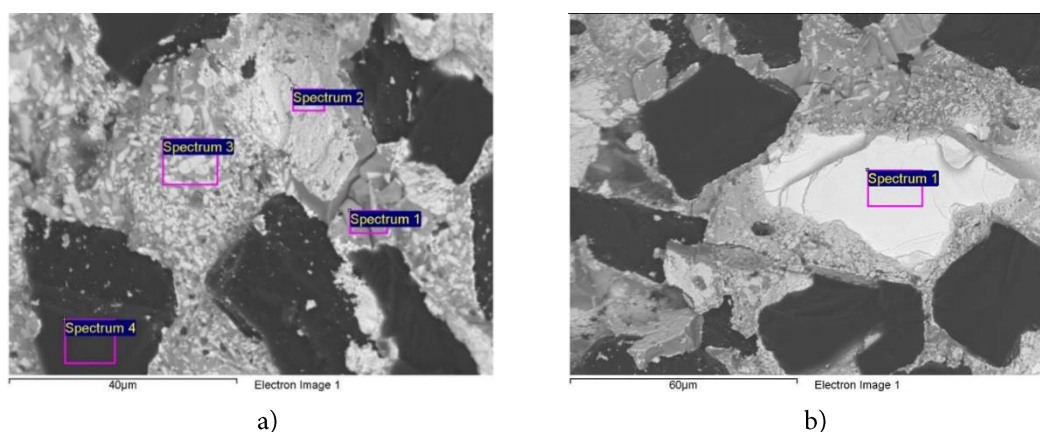


Rys. 10. Krzywe spiekania SPS kompozytów Ta-B-Ni-D w zależności od prędkości nagrzewania: a) 200°C/min, b) 400°C/min

Fig. 10. SPS sintering curves of Ta-B-Ni-D composites depending on the heating rate: a) 200°C/min, b) 400°C/min

Tab. 8. Wyniki pomiarów gęstości i modułu Younga materiałów kompozytowych Ta-B-Ni-D spiekanych metodą SPS  
 Tab. 8. The results of measurements of density and Young's modulus of Ta-B-Ni-D composite materials sintered by the SPS method

Parametry spiekania Parameters of sintering [°C] – [s], [°C/min]	Temperatura rozpoczęcia reakcji Temperature of the reaction start [°C]	Gęstość Density [g/cm <sup>3</sup> ]	Moduł Younga Young's modulus [GPa]
1100 – 10, 200	brak widocznej reakcji / no visible reaction	7,38	368
1100 – 10, 400	1071	7,35	376



Rys. 11. Przełom materiału kompozytowego Ta-B-Ni-D po spiekaniu SPS, nagrzewanego z prędkością 200°C/min  
 Fig. 11. Fracture of the Ta-B-Ni-D composite material after SPS sintering

Tab. 9. Wyniki analizy składu chemicznego (SEM-EDS, wyrażone w [mas. %]) na przełomie materiału kompozytowego Ta-B-Ni-D po spiekaniu SPS, nagrzewanego z prędkością 200°C/min  
 Tab. 9. The results of chemical composition analysis (SEM-EDS expressed in [mass %]) on the fracture of the Ta-B-Ni-D composite material after SPS sintering

Spectrum	B	C	O	Ni	Ta
Spectrum 1	25,1	16,0	—	54,8	4,1
Spectrum 1 (rys. 10b / Fig. 10b)	11,1	13,6	0,7	1,0	73,6
Spectrum 2	17,4	18,9	1,4	5,8	56,6
Spectrum 3	20,2	12,0	1,5	33,0	33,3
Spectrum 4	—	99,7	—	0,3	—

Tab. 10. Wyniki analizy dyfrakcyjnej składu fazowego materiałów kompozytowych Ta-B-Ni-D spiekanych metodą SPS  
 Tab. 10. The results of diffraction analysis of the Ta-B-Ni-D composite materials, sintered by the SPS method

Prędkość nagrzewania Heating rate	Zawartość fazy [mas. %] / Phase content [mass %]				
	Diament / Diamond	TaNiB <sub>2</sub>	TaC	Ni <sub>2</sub> B	Ni <sub>3</sub> B
200°C/min	31	35	11	21	2
400°C/min	34	38	13	6	9

#### 4. PODSUMOWANIE

Aparatura SPS umożliwia spiekanie szerokiej gamy materiałów metalicznych, ceramicznych, kompozytowych, w tym także z udziałem faz supertwardych. Umożliwia także prowadzenie procesów w zakresie niższych wartości temperatury oraz ciśnienia w porównaniu do spiekania swobodnego, mikrofalowego lub konwencjonalnego procesu prasowania na gorąco HP. Wpływa na ograniczenie rozrostu ziarna poprzez skrócenie czasu procesu spiekania. Proces spiekania SPS materiałów z mieszanek proszków nie wymaga przeprowadzenia wstępnego prasowania, dogęszczania izostaticznego oraz suszenia. Pozwala na wizualizację zmian parametrów procesu spiekania (temperatura, czas, szybkość nagrzewania i chłodzenia, siła nacisku), a dodatkowo także na wizualizację zmian oporności spiekane materiału. Technika ta jest wykorzystywana w pracach o charakterze aplikacyjnym do wytwarzania i kształtowania szerokiej gamy materiałów. Spiekanie metodą *Spark Plasma Sintering* stanowi nowoczesną metodę, która pozwala także na równoczesne przeprowadzenie syntez, podobnie jak w metodzie SHS (samorozwijająca się synteza wysokotemperaturowa), przy czym rolę inicjatora reakcji syntezy pełnią w metodzie SPS wyładowania iskrowe pomiędzy cząstkami proszków. Zastosowanie metody spiekania SPS, a zwłaszcza spiekania reakcyjnego, umożliwia zwiększenie kinetyki nagrzewania i konsolidacji kompozytowych materiałów z dodatkiem proszków diamentowych w zakresie niższych wartości temperatury bez grafityzacji fazy supertwardej.

#### PODZIĘKOWANIA

Prace badawcze zostały przeprowadzone w ramach: działalności statutowej Instytutu Zaawansowanych Technologii Wytwarzania; projektu nr: UDA-POIG.01.03.01-12-024/08-00 „Spiekanie materiały narzędziowe przeznaczone do obróbki z wysokimi prędkościami skrawania”; projektu SINTERCER – projekt nr 316232, Development of a SINTERing CEntRe and know-how exchange for non equilibrium sintering methods of advanced ceramic composite materials, REGPOT-2012-2013-1 EU FP7 Research Potential.

#### 4. SUMMARY

*Spark Plasma Sintering SPS apparatus makes it possible to sinter a wide range of metallic, ceramic, composite materials including those with the content of super hard phases. It also makes it possible to perform processes at lower temperatures and pressures as compared to conventional sintering or to the conventional process of hot pressing, HP. It influences reduction of the grain growth by shortening the sintering process time. The process of SPS sintering of materials made of powder blends does not require initial pressing, isostatic densifying and drying. It allows for visualization of the changes of the sintering process parameters (temperature, time, heating and cooling rate, pressing force) and, additionally, also visualization of the changes of the sintered material resistance. The technique is used in works of application character for manufacturing and forming a wide range of materials. The SPS method is a modern method which allows for simultaneous execution of syntheses, in a way similar to the SHS method (self-developing high temperature synthesis); the role of the synthesis initiator in the SPS method is played by the spark discharges between the powder particles. The application of the SPS method, particularly reaction sintering, makes it possible to increase the kinetics of heating and consolidation of composite materials with the addition of diamond powders in the range of lower temperatures without graphitization of the super hard phase.*

#### ACKNOWLEDGEMENTS

*The research was carried out as a part of: statutory work of the Institute of Advanced Manufacturing Technologies; project no.: UDA-POIG.01.03.01-12-024/08-00 „Spiekanie materiały narzędziowe przeznaczone do obróbki z wysokimi prędkościami skrawania”; project SINTERCER – project no. 316232, Development of a SINTERing CEntRe and know-how exchange for non equilibrium sintering methods of advanced ceramic composite materials, REGPOT-2012-2013-1 EU FP7 Research Potential.*

## LITERATURA

- [1] Lis J., R. Pampuch 2000. *Spiekanie*. Kraków: Wydawnictwa AGH.
- [2] Putyra P., L. Jaworska, M. Podsiadło, J. Laszkiewicz-Łukasik. 2015. „Materiały ceramiczne spiekane metodą SPS”. *Materiały Kompozytowe* 4: 42–46.
- [3] Jaworska L., P. Putyra, P. Wyzga, P. Figiel. 2013. „Nowoczesne metody spiekania”. *Annales Iniversitatis Paedagogicae cracoviensis* 6: 35–40.
- [4] Michalski A., D. Siemiaszko. 2006. “Impulsowo plazmowe spiekanie nanokrystalicznych węglików WC-12Co”. *Inżynieria Materiałowa* 3: 629–631.
- [5] Somiya S., M. Tokita. 2013. Chapter 11.2.3 – Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications. W *Handbook of Advanced Ceramics*, 1149–1177.
- [6] Groza J.R., A. Zavaliangos. 2000. “Sintering activation by external electrical field”. *Materials Science and Engineering: A* 287: 171–177.
- [7] Suárez M., A. Fernández, J.L. Menéndez, R. Torrecillas, H.U. Kessel, J. Hennicke, et al. 2013. Chapter 13: Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials. W: Ertuğ B, editor. *Sintering Applications*, InTech.
- [8] Raichenko A.I., G.L. Burenkov, V.I. Leshchinsky. 1976. “Theoretical analysis of the elementary act of electric discharge sintering”. *Physics Sinter* 5: 215–225.
- [9] Conrad H. 2002. “Thermally activated plastic flow of metals and ceramics with an electric field or current”. *Materials Science and Engineering* 322: 100–107.
- [10] Anselmi-Tamburini U., S. Gennari, J.E. Garay, Z.A. Munir. 2005. “Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process”. *Materials Science and Engineering: A* 394:139–148.
- [11] Lawrowski Z. 2008. *Tribologia – Tarcie, zużywanie i smarowanie*. Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.
- [12] Penkala T. 1983. *Zarys Krystalografii*. Warszawa: PWN.
- [13] Wong K.C., X. Lu., J. Cotter., D.T. Eadie, P.C. Wong, K.A.R. Mitchell. 2008. “Surface and friction characterization of MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> third body thin films under simulated wheel/rail rolling–sliding contact”. *Wear* 264: 526–534.
- [14] Deng J., W. Song, H. Zhang. 2009. “Design, fabrication and properties of a self-lubricated tool in dry cutting”. *International Journal of Machine Tools & Manufacture* 49: 66–72.
- [15] Voevodin A.A., J.S. Zabinski. 2006. “Laser surface texturing for adaptive solid lubrication”. *Wear* 261: 1285–1292.
- [16] Putyra P., M. Podsiadło, B. Smuk. 2011. “Alumina-Ti(C,N) ceramics with TiB<sub>2</sub> additives”. *Archives of Materials Science and Engineering* 47 (1): 27–32.
- [17] Stolarz S. 1973. *Wysokotopliwe związki i fazy*. Katowice: Wydawnictwo „Śląsk”.
- [18] Laszkiewicz-Łukasik J. 2017. *Spiekanie reakcyjne ceramiki TaB<sub>2</sub> metodą SPS oraz charakterystyka wybranych właściwości otrzymanych materiałów*. Rozprawa doktorska. Warszawa: Politechnika Warszawska.

## REFERENCES

- [1] Lis J., R. Pampuch 2000. *Spiekanie*. Kraków: Wydawnictwa AGH.
- [2] Putyra P., L. Jaworska, M. Podsiadło, J. Laszkiewicz-Łukasik. 2015. „Materiały ceramiczne spiekane metodą SPS”. *Materiały Kompozytowe* 4: 42–46.
- [3] Jaworska L., P. Putyra, P. Wyzga, P. Figiel. 2013. „Nowoczesne metody spiekania”. *Annales Iniversitatis Paedagogicae cracoviensis* 6: 35–40.
- [4] Michalski A., D. Siemiaszko. 2006. “Impulsowo plazmowe spiekanie nanokrystalicznych węglików WC-12Co”. *Inżynieria Materiałowa* 3: 629–631.
- [5] Somiya S., M. Tokita. 2013. Chapter 11.2.3 – Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications. W *Handbook of Advanced Ceramics*, 1149–1177.
- [6] Groza J.R., A. Zavaliangos. 2000. “Sintering activation by external electrical field”. *Materials Science and Engineering: A* 287: 171–177.
- [7] Suárez M., A. Fernández, J.L. Menéndez, R. Torrecillas, H.U. Kessel, J. Hennicke, et al. 2013. Chapter 13: Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials. W: Ertuğ B, editor. *Sintering Applications*, InTech.
- [8] Raichenko A.I., G.L. Burenkov, V.I. Leshchinsky. 1976. “Theoretical analysis of the elementary act of electric discharge sintering”. *Physics Sinter* 5: 215–225.
- [9] Conrad H. 2002. “Thermally activated plastic flow of metals and ceramics with an electric field or current”. *Materials Science and Engineering* 322: 100–107.
- [10] Anselmi-Tamburini U., S. Gennari, J.E. Garay, Z.A. Munir. 2005. “Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process”. *Materials Science and Engineering: A* 394:139–148.
- [11] Lawrowski Z. 2008. *Tribologia – Tarcie, zużywanie i smarowanie*. Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.
- [12] Penkala T. 1983. *Zarys Krystalografii*. Warszawa: PWN.
- [13] Wong K.C., X. Lu., J. Cotter., D.T. Eadie, P.C. Wong, K.A.R. Mitchell. 2008. “Surface and friction characterization of MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> third body thin films under simulated wheel/rail rolling–sliding contact”. *Wear* 264: 526–534.
- [14] Deng J., W. Song, H. Zhang. 2009. “Design, fabrication and properties of a self-lubricated tool in dry cutting”. *International Journal of Machine Tools & Manufacture* 49: 66–72.
- [15] Voevodin A.A., J.S. Zabinski. 2006. “Laser surface texturing for adaptive solid lubrication”. *Wear* 261: 1285–1292.
- [16] Putyra P., M. Podsiadło, B. Smuk. 2011. “Alumina-Ti(C,N) ceramics with TiB<sub>2</sub> additives”. *Archives of Materials Science and Engineering* 47 (1): 27–32.
- [17] Stolarz S. 1973. *Wysokotopliwe związki i fazy*. Katowice: Wydawnictwo „Śląsk”.
- [18] Laszkiewicz-Łukasik J. 2017. *Spiekanie reakcyjne ceramiki TaB<sub>2</sub> metodą SPS oraz charakterystyka wybranych właściwości otrzymanych materiałów*. Rozprawa doktorska. Warszawa: Politechnika Warszawska.