

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: B0715A270013 – Strojní inženýrství
Studijní specializace: Strojírenské materiály a technologie

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vlastnosti slinutých karbidů po boridování

Autor: Pavel Kubovec
Vedoucí práce: Ing. David Bricín, Ph.D.

Akademický rok 2020/2021

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta strojní

Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Pavel KUBOVEC**
Osobní číslo: **S19B0677P**
Studijní program: **B0715A270013 Strojní inženýrství**
Studijní obor: **Strojírenské materiály a technologie**
Téma práce: **Vlastnosti slinutých karbidů po boridování**
Zadávací katedra: **Katedra materiálu a strojírenské metalurgie**

Zásady pro vypracování

1. Slinuté karbidy
2. Proces boridování
3. Vliv procesu boridování na strukturu a vlastnosti vybraných typů slinutých karbidů
4. Metalografické hodnocení vybraných typů slinutých karbidů po procesu boridování
5. Diskuse výsledků
6. Závěr

Rozsah bakalářské práce: **30-40 stran**
Rozsah grafických prací: **fotodokumentace, obrázky**
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

KULKA, Michal., *Current Trends in Boriding [online]. Cham: Springer International Publishing, 2019 [cit. 2020-09-29]. Engineering Materials., ISBN 978-3-030-06781-6. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-030-06782-3*

MÁRQUEZ-HERRERA, Alfredo, Gabriel BERMÚDEZ-RODRÍGUEZ, Eric Noé HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, Miguel MELENDEZ-LIRA a Martin ZAPATA-TORRES., *Boride coating on the surface of WC-Co-based cemented carbide. International Journal of Materials Research [online]. 2016, 107(7), 676-679 [cit. 2020-09-29]. ISSN 1862-5282. Dostupné z: doi:10.3139/146.111387*

DUAN, Yonghua, Xinyu WANG, Dan LIU, Weizong BAO, Ping LI a Mingjun PENG., *Characteristics, wear and corrosion properties of borided pure titanium by pack boriding near ??? phase transition temperature. Ceramics International [online]. 2020, 46(10), 16380-16387 [cit. 2020-09-29]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2020.03.*

Editor-In-Chief Vinod K. Sarin a L. Llanes., *Comprehensive hard materials, Volume 1, in: D. Mari (Eds.), 2014, Hardmetals, Elsevier Publisher, Oxford. ISBN 9780080965284,*

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. David Bricín**
Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Konzultant bakalářské práce: **Ing. Vojtěch Průcha**
Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Datum zadání bakalářské práce: **6. října 2020**

Termín odevzdání bakalářské práce: **28. května 2021**



Doc. Ing. Milan Edl, Ph.D.
děkan



Prof. Dr. Ing. Antonín Kříž, IWE
vedoucí katedry

Prohlášení o autorství

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě bakalářskou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který je součástí této bakalářské práce.

V Plzni dne: 25.5.2021.....

Kubovec
.....

podpis autora

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval Ing. Davidu Bricínovi Ph.D. za odborné vedení, ochotu a cenné rady při vypracovávání bakalářské práce. Zároveň mu děkuji za provedení testů z experimentální části bakalářské práce, kdy v důsledku nepříznivé pandemické situace nebylo možné dané testy osobně provést. Díky tomu bylo možné bakalářskou práci vypracovat v plném rozsahu a beze změn v zadání.

ANOTAČNÍ LIST BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

AUTOR	Příjmení Kubovec	Jméno Pavel	
STUDIJNÍ PROGRAM	B0715A270013 Strojní inženýrství		
VEDOUcí PRÁCE	Příjmení (včetně titulů) Ing. Bricín, Ph.D.	Jméno David	
PRACOVISTĚ	ZČU - FST – KMM		
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ	Nehodící se škrtněte
NÁZEV PRÁCE	Vlastnosti slinutých karbidů po boridování		

FAKULTA	strojní	KATEDRA	KMM	ROK ODEVZD.	2021
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	49	TEXTOVÁ ČÁST	49	GRAFICKÁ ČÁST	0
---------------	----	---------------------	----	----------------------	---

STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK) ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY	Tato bakalářská práce se zabývá možnými úpravami slinutých karbidů. Cílem práce je řešení vlastností karbidů po extrémně dlouhé době boridování. V experimentální části bylo pro vyhodnocení vlastností slinutých karbidů po boridování využito metalografické analýzy, zkoušky tvrdosti dle Vickerse, Mercedes testu a ostatních technologických testů.
KLÍČOVÁ SLOVA ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE	boridování, slinutý karbid, úpravy, vlastnosti

SUMMARY OF BACHELOR SHEET

AUTHOR	Surname Kubovec		Name Pavel	
STUDY PROGRAMME	B0715A270013 Mechanical Engineering			
SUPERVISOR	Surname (Inclusive of Degrees) Ing. Bricín, Ph.D.		Name David	
INSTITUTION	ZČU - FST - KMM			
TYPE OF WORK	DIPLOMA	BACHELOR	Delete when not applicable	
TITLE OF THE WORK	Properties of Cemented Carbides after Boriding			

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	KMM	SUBMITTED IN	2021
----------------	------------------------	-------------------	-----	---------------------	------

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	49	TEXT PART	49	GRAPHICAL PART	0
----------------	----	------------------	----	-----------------------	---

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	This bachelor thesis deals with choices of treatment of cemented carbides. The aim of the work is to explore properties of cemented carbides after extremely long period of boriding. The properties of cemented carbides in experimental part of the bachelor thesis were evaluated by metallographic analysis, Vickers hardness test, Mercedes test and other technological tests.
KEY WORDS	boriding, cemented carbide, treatment, properties

Obsah

Přehled použitých zkratk a symbolů	10
Seznam obrázků.....	11
Seznam tabulek	12
Úvod	13
1 Historický vývoj.....	14
2 Výroba.....	14
2.1 Příprava prášků	15
2.2 Příprava směsi.....	15
2.3 Lisování	15
2.4 Slinování.....	15
3 Vlastnosti a struktura SK	16
4 Povlakované SK.....	17
4.1 Vlastnosti povlakovaných SK	17
4.2 Metody povlakování	19
4.2.1 Metoda CVD	19
4.2.2 Metoda PVD	19
4.3 Vliv metody na vlastnosti SK.....	19
4.4 Diamantové povlaky	20
4.5 Povlaky z kubického nitridu bóru.....	21
5 Tepelné a chemicko-teplené zpracování SK.....	21
5.1 Žihání SK.....	21
5.2 Kryogenní zpracování SK	22
5.3 Kalení SK	23
5.4 Nitridování SK.....	23
6 Boridování SK	24
6.1 Metody boridování	24
6.1.1 Boridování v prášku	24
6.1.2 Boridování v plynu	24
6.1.3 Boridování v solné lázni	24
6.1.4 Boridování v plazmě	25
6.2 Složení povrchové vrstvy	25
6.3 Vlastnosti SK po boridování.....	26
6.4 Využití boridovaných SK	27

7	Experimentální část.....	28
7.1	Úvod do experimentální části	28
7.2	Vzorky	28
7.2.1	Materiál vzorků	28
7.2.2	Příprava vzorků	29
7.2.3	Proces boridování.....	29
7.3	Použité metody a vyhodnocení.....	30
7.3.1	Metalografická analýza – optická mikroskopie	30
7.3.2	Metalografická analýza – vyhodnocení	30
7.3.3	Porovnání – metalografická analýza	32
7.3.4	Metalografická analýza – SEM.....	33
7.3.5	SEM analýza – vyhodnocení	33
7.3.6	Porovnání – SEM analýza.....	34
7.3.7	Zkouška tvrdosti dle Vickerse	34
7.3.8	Vyhodnocení tvrdosti.....	34
7.3.9	Porovnání výsledků tvrdosti	35
7.3.10	Indentační metoda (měření lomové houževnatosti)	35
7.3.11	Vyhodnocení lomové houževnatosti.....	36
7.3.12	Porovnání výsledků lomové houževnatosti	37
7.3.13	Mercedes test	37
7.3.14	Vyhodnocení mercedes testu	38
7.3.15	Porovnání – mercedes test	40
7.3.16	Tribologický test – Pin-on-Disc.....	41
7.3.17	Vyhodnocení – tribologický test.....	42
7.3.18	Porovnání – tribologický test.....	43
8	Shrnutí výsledků a provedených měření.....	43
	Závěr.....	45
	Seznam citované literatury	46

Přehled použitých zkratk a symbolů

CVD	Chemical Vapor Deposition
MTCVD	Medium Temperature Chemical Vapor Deposition
PACVD	Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PVD	Physical Vapor Deposition
SK	Slinutý karbid
WC	Karbid wolframu

Seznam obrázků

Obr. 1: Struktura SK typu WC-Co s hrubým zrnem (vlevo), s jemným zrnem (vpravo) [1] ..	16
Obr. 2: Eta-fáze ve struktuře SK (vlevo), grafit ve struktuře SK (vpravo) [14]	17
Obr. 3: Vrstva třetí generace [10].....	18
Obr. 4: Multivrstevný systém TiN/TiCN (vlevo), šíření trhliny multivrstevným systémem (vpravo) [10]	19
Obr. 5: Proces leptání v tzv. Murakami roztoku s následným leptáním v kyselině [15]	21
Obr. 6: Vliv teploty žíhání na vlastnosti SK (WC-Co s 12 hm.% Co) [16].....	22
Obr. 7: Vliv teploty a doby nitridace na tvrdost SK [21].....	23
Obr. 8: Zubové spojení boridové vrstvy – ocel 12 050 (vlevo), boridová vrstva – WC-Co (vpravo) [24, 29]	25
Obr. 9: Složení povrchové vrstvy pro (WC-6 hmot. % Co) v závislosti na teplotě boridování [27]	26
Obr. 10: Vliv teploty boridování na tvrdost povrchové vrstvy SK na bázi WC-Co [27].....	27
Obr. 11: Diamantový povlak nanesený na boridovaný SK [31]	28
Obr. 12: Boridovací krabice po boridování (vlevo), vzorky SK po boridování (vpravo).....	29
Obr. 13: Příčný výbrus vzorků C a E po boridování.....	30
Obr. 14: Příčný výbrus vzorků M a T po boridování.....	31
Obr. 15: Příčný výbrus vzorků U a X po boridování	31
Obr. 16 Porovnání tloušťek difuzní vrstvy se vzorky s kratší dobou boridování [vlastní zdroj, 28].....	32
Obr. 17: snímky povrchu SK po boridování – SEM analýza.....	33
Obr. 18: Porovnání hodnot tvrdosti po boridování s původními hodnotami a hodnotami tvrdosti s kratší dobou boridování [vlastní zdroj, 28]	35
Obr. 19: Porovnání hodnot lomové houževnatosti po boridování s původními hodnotami a hodnotami lomové houževnatosti s kratší dobou boridování [vlastní zdroj, 28]	37
Obr. 20: Hodnocení porušení okolí vtisku při zatížení 1500 N [35].....	37
Obr. 21: Mercedes test – detaily vtisků u vzorku C	38
Obr. 22: Mercedes test – detaily vtisků u vzorku E	38
Obr. 23: Mercedes test – detaily vtisků u vzorku M	39
Obr. 24: Mercedes test – detaily vtisků u vzorku T	39
Obr. 25: Mercedes test – detaily vtisků u vzorku U.....	39
Obr. 26: Mercedes test – detaily vtisků u vzorku X.....	40
Obr. 27: Princip Ball (Pin)-on-Disc testu [38]	41
Obr. 28: Ball-on-Disc – Detail stopy u vzorku M (vlevo) a X (vpravo).....	42
Obr. 29: Porovnání hodnot koeficientu opotřebení po boridování s původními hodnotami a hodnotami koeficientu opotřebení s kratší dobou boridování [vlastní zdroj, 28]	43

Seznam tabulek

Tab. 1: Vlastnosti základních povlakových materiálů [1].....	18
Tab. 2: Závislost tvrdosti povrchové vrstvy SK na obsahu Co pojiva při boridovací teplotě 900 °C [2].....	26
Tab. 3: Chemické složení vzorků SK.....	29
Tab. 4: Naměřené hodnoty tloušťky difuzní vrstvy	32
Tab. 5: Naměřené hodnoty tvrdosti [vlastní zdroj, 28]	34
Tab. 6: Vypočtené hodnoty lomové houževnatosti dle Shettyho a Palmqvista [vlastní zdroj, 28].....	36
Tab. 7: Vyhodnocení Mercedes testu	40
Tab. 8: Vypočtené hodnoty koeficientu opotřebení [vlastní zdroj, 28]	42

Úvod

Slinuté karbidy patří do skupiny velmi tvrdých materiálů, které jsou v současné době nedílnou součástí strojírenského průmyslu. Výjimečné odolnosti slinutých karbidů proti opotřebení společně s jejich vynikající tvrdostí je využíváno zejména v oblasti obrábění, konkrétně jako řezné nástroje. Slinuté karbidy nacházejí stále větší uplatnění i v jiných aplikacích než již zmíněné řezné nástroje, a to jako trysky, kroužky, pouzdra, píсты, zámkové vložky a tělesa hodinek, kde výrazně prodlužují životnost těchto součástek. [1]

V důsledku dlouhodobé snahy o zefektivnění obráběcích procesů jsou na slinuté karbidy kladeny stále větší nároky. Z tohoto důvodu se v dnešní době většina slinutých karbidů opatřuje povlaky, které umožňují jejich široké použití. [1]

V dnešní době nelze předpokládat objevení zcela nového revolučního řezného materiálu, a proto je výzkum především zaměřen na vývoj nových povlaků. Intenzivní výzkum probíhá též v oblasti nedostatečné adheze diamantových povlaků k podkladovému slinutému karbidu. Mezi relativně snadné řešení tohoto problému patří boridování pokladového slinutého karbidu. Zároveň boridování lze použít jako levnou alternativu k drahým povlakovaným slinutým karbidům. Přestože boridování se u ocelí provádí běžně, boridování slinutých karbidů je poměrně nová metoda a na toto téma bylo provedeno poměrně malé množství studií. Protože tato oblast není dodnes podrobně zdokumentovaná, bylo za cíl bakalářské práce vybráno řešení vlastností slinutých karbidů po procesu boridování. [1, 23, 24, 31]

Teoretická část této bakalářské práce se převážně zabývá vlastnostmi po úpravách slinutých karbidů, a to hlavně vlastnostmi po povlakování a tepelném a chemicko-tepelném zpracování. Největší pozornost je zaměřena na proces boridování slinutých karbidů. Část práce se též zabývá historií, výrobou a vlivem mikrostruktury slinutého karbidu na jeho vlastnosti. Experimentální část se věnuje vyhodnocování vlastností slinutých karbidů po extrémně dlouhé době boridování.

1 Historický vývoj

Vývoj slinutých karbidů (dále jen SK) je spojen s objevem karbidů wolframu koncem 19. století. Tyto materiály byly poprvé objeveny v laboratořích Henri Moissna, při neúspěšných pokusech vyrobit syntetický diamant. Konkrétně se jednalo o W_2C (1896, H. Moisson) a WC (1898, P. Williamns). Řada dalších vědců se pokoušela o výrobu syntetického diamantu, ale výsledkem jejich bádání bylo objevení nových karbidů. Pokusy připravit karbidy ve vhodné formě pro komerční využití skončily neúspěšně, z důvodu vytvoření struktury s velkou pórovitostí a křehkostí. [1]

První SK byly vyrobeny v roce 1914 za použití práškového karbidu wolframu či molybdenu nebo směsi obou karbidů. Tyto SK měly sloužit jako drátové průvlaky, ale výrobky byly stále křehké a nepoužitelné pro průmysl. [1, 3]

K důležitému pokroku došlo v Německu po první světové válce, kde Karl Schröter zjistil, že smícháním karbidu wolframu a kobaltu či niklu a následným lisováním a ohřátím na vysokou teplotu, vznikne materiál s vysokou tvrdostí, pevností a nízkou pórovitostí. Materiál objevený Karlem Schröterem byl znám jako Hartmetall a udal směr ve vývoji nových SK. [1,3, 4]

Dalším významným průkopníkem byl Fried Krupp, který v roce 1927 představil SK pod značkou Widia. Tento SK obsahoval karbid wolframu smíchaný s kobaltovou maticí. V následujících letech se výroba a vývoj SK rozšířil téměř do celého světa, např. Carboloy Company (USA), Sandvik Corporation (Švédsko). [1, 2, 4]

Rezné nástroje vyráběné ze SK na konci 20. let 20. století, na bázi WC-Co nebyly vhodné k obrábění ocelí. Proto neustálý pokrok v této oblasti SK dovedl výrobce k rozvoji ostatních typů, zejména TiC, TaC, a NbC a také ke vzniku prvních směsných karbidů typu WC-TiC-Co. [1, 2]

Zjemnění zrna přineslo významný pokrok ve vlastnostech SK, což umožnilo produkovat výrobky s vyšší pevností bez snížení tvrdosti. K největšímu pokroku došlo na konci 60. let minulého století, kdy se objevily materiály, které obsahovaly jemnozrná a rovnoměrná karbidická zrna. [1]

Za další významný milník ve vývoji SK lze považovat začátek používání tzv. deponovaných slinutých karbidů na počátku 70. let minulého století. Na slinutý karbid byla nanášena tenká vrstva metodou CVD či PVD. Tato vrstva měla za následek zvýšení tvrdosti, ořezuvzdornosti a tepelné stability. [1, 2]

V současné době našly slinuté karbidy celou škálu využití, zejména v obrábění a těžebním průmyslu. Jejich další vývoj se zaměřuje na využití alternativních pojiv a zavádění nových výrobních postupů a technologií. Významným vývojovým trendem současnosti je též úprava SK, například povlakováním či jejich chemicko-tepelným zpracováním.

2 Výroba

Výroba SK se provádí práškovou metalurgií. Tato metoda se zabývá přípravou prášku karbidů, pojících kovů, jejich smíšením, lisováním a následným slinováním. Prášková metalurgie se používá u výrobků s takovými vlastnostmi, kterých nelze dosáhnout běžnými výrobními postupy nebo z důvodů ekonomičtější výroby, ať už z hlediska složitosti či množství výrobků. [5, 1]

2.1 Příprava prášků

Základní a jedna z důležitějších operací výroby SK je příprava prášků, neboť vlastnosti výsledného SK závisí na velikosti zrn karbidu. Prášky lze vyrábět mechanickým či fyzikálně-chemickým způsobem. V současné době se v největším množství pro výrobu SK používá wolfram. Nejčastěji v podobě oxidu wolframového (WO_3), který se získává ze scheelitové nebo wolframitové rudy. Čistý práškový wolfram lze získat redukcí WO_3 vodíkem při teplotě 700-1000 °C. Výsledným produktem je šedočerný prášek. Další možností výroby wolframového prášku z WO_3 je redukce uhlíkem např. ve formě sazí. Redukce probíhá při teplotě 1400-1800 °C. U této metody se dosahuje jemnozrnější struktury prášku než u redukce vodíkem, avšak k menší výsledné čistotě. [1, 5]

Nejběžnější způsob výroby WC je nauhličování takto připraveného prášku. Wolframový prášek je smíchán s pevným uhlíkem a ohříván na teplotu 1300-2400 °C, kde je vystaven atmosféře nauhličujících plynů. Výsledná velikost částic WC je ovlivněna teplotou a dobou trvání procesu. [1, 2]

Výroba ostatních karbidů se provádí převážně obdobným způsobem.

Pro výrobu SK se jako pojiva využívá kovových prášků. Pojiva by měly dobře smáčet zrna karbidů a zajistit malou poréznost slinovaných dílů. Proto nejčastějším pojivem využívaným pro výrobu SK je kobalt. Mezi často používaná pojiva patří také Ni a Fe. Komplexní pojiva se používají ke zlepšení vlastností, např. korozní odolnosti. Obecně se kobaltový prášek získává redukčními procesy z oxidů či hydroxidů kobaltu. [6]

2.2 Příprava směsi

Dalším technologickým krokem ve výrobě SK je smíchání směsi karbidu s pojícím kovem. Cílem této operace je vytvoření jemnozrné a stejnorodé práškové směsi a obalení karbidických zrn pojivem. Tento proces se provádí buď mletím směsi za sucha nebo v kapalném prostředí. V případě mletí za mokra mlecí kapalina napomáhá jako ochranný účinek proti oxidaci, usnadňuje disperzi částic a minimalizuje pracovní teploty. Jako mlecí kapaliny se používají různá organická rozpouštědla např. aceton. Nevýhodou oproti suchému mletí je nutné vysušení konečné směsi. K mletí se používají otáčivé kulové či válcové mlýny, naplněné mlecími elementy ve formě kuliček nebo válcové nádoby tzv. atritory, kde pohyb částic zajišťuje rotující hřídel s rameny. [1]

2.3 Lisování

Hlavním cílem lisování práškové směsi je dosažení soudržného celku s nízkou pórovitostí. Lisování se provádí mnoha způsoby např. izostatické lisování za studena, izostatické lisování za tepla, hydrostatické lisování, vytlačování apod. Z důvodu nízké plasticity směsi se používá v malém množství tzv. plastifikátor. Tato látka zaručuje zachování tvaru po vylisování a zvyšuje zhutnění směsi. Zároveň musí být snadno odstranitelná a nesmí znečistit výsledný produkt. Pro tento účel se nejčastěji používá syntetický kaučuk rozpuštěný v benzínu nebo parafin rozpuštěný v tetrachlormetanu. Kvalita výsledného produktu je ovlivněna zvolenou metodou lisování, lisovacím tlakem a použitím plastifikátorem. [1, 5]

2.4 Slinování

Závěrečnou etapou ve výrobě SK je slinování. Tento proces probíhá ve slinovacích pecích v ochranné atmosféře H_2 či vakuu, kde je vylisované těleso ohříváno a hlazeno. Teplota slinování nepřesahuje teplotu tání složky s nejvyšší teplotou, ale často překračuje teplotu tavení

jiné složky soustavy (slinování za vzniku kapalné fáze). Do této kategorie se řadí např. systém WC-Co. Výsledkem slinování je výrobek, který je zcela zhutněn, má dobrou soudržnost a dosahuje požadovaných mechanických a fyzikálních vlastností. Tyto vlastnosti závisí především na teplotě, času a ochranném prostředí pro slinování. [1, 5, 7]

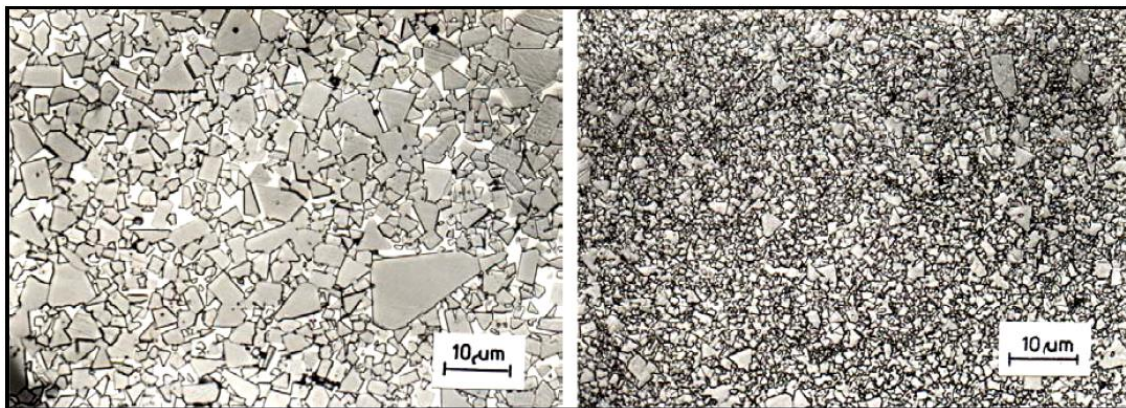
Takto vyrobené SK mohou být okamžitě použity, popřípadě mohou být broušeny či leštěny. V dnešní době však převládá trend jejich dalšího zpracování, a to zpravidla v oblasti povlakování a tepelně-chemického zpracování.

3 Vlastnosti a struktura SK

SK jsou materiály, které vynikají svou tvrdostí a odolností proti opotřebení. Těchto vlastností je dosaženo obsahem tvrdých karbidických částic, které jsou spojeny s houževnatým pojivem. Proto největší roli na výsledné vlastnosti má struktura a složení SK.

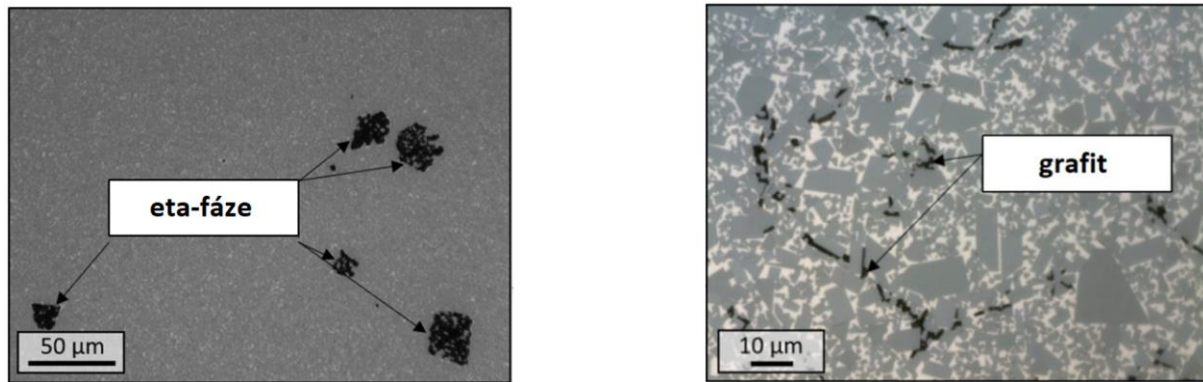
Obecně lze říci, že obsah pojícího kovu ovlivňuje jak fyzikální, tak i mechanické vlastnosti. Konkrétně s klesajícím obsahem kobaltu roste tvrdost, odolnost proti opotřebení a tepelná vodivost, ale zároveň klesá pevnost v ohybu, vrubová houževnatost a koeficient délkové roztažnosti. Dále s klesající velikostí zrna karbidických částic roste tvrdost. [1, 2]

Výsledná mikrostruktura SK je ovlivňována zejména velikostí částic výchozího prášku, složením SK a procesem slinování. Obecně jsou SK na bázi WC-Co tvořeny heterogenní soustavou wolframu karbidu a kobaltu. Struktura se skládá ze smíšených zrn WC nestejné velikosti, které lze dělit na tři základní typy. Zrna prvního typu jsou drobná, nepravidelná a nerekrystalizovaná. Druhý typ zrn vzniká překrystalizací WC při slinování, která jsou pravidelná a obvykle větší než první typ. Největších rozměrů dosahují zrna třetího typu, která vznikají při nevhodných podmínkách slinování. Jedná se o rekrystalizovaná zrna WC s podlouhlým jehlicovitým tvarem. Přítomnost zrn třetího typu je nežádoucí a negativně ovlivňuje mechanické vlastnosti SK. [1]



Obr. 1: Struktura SK typu WC-Co s hrubým zrnem (vlevo), s jemným zrnem (vpravo) [1]

Dále strukturu SK tvoří kobaltové pojivo, ve kterém je rozpuštěno malé množství WC. V případě deficitu či přebytku uhlíku ve slitině WC-Co se objevují dvě nové strukturní složky, fáze η a grafit. η -fáze vzniká z důvodu deficitu uhlíku při ochlazování ze slinovací teploty a vytváří tvrdé křehké částice v matici pojiva. Zároveň na sebe váže část pojiva a vytváří tím slabá místa ve struktuře. Jedná se o nežádoucí fázi, která se řídce vyskytuje ve struktuře a objevuje se i v systémech s Ni či Fe pojivem. SK s Ni pojivem má větší náchylnost ke vzniku η -fáze než s Co pojivem. Grafit se objevuje ve struktuře SK v případě přebytku uhlíku a jeho větší přítomnost je též nežádoucí. [1, 2]



Obr. 2: Eta-fáze ve struktuře SK (vlevo), grafit ve struktuře SK (vpravo) [14]

Velkou roli na výsledné vlastnosti SK mají též defekty ve struktuře, jako jsou póry, velké tvrdé částice, segregovaný pojící kov či nečistoty. Na těchto defektech se obvykle iniciují trhliny, které mají výrazný vliv na pokles pevnosti SK. Nejčastěji vznikají nedokonalou přípravou výchozí směsi, jako je její nedostatečné rozmělnění, špatné promíšení, nevhodný obsah uhlíku či její znečištění. [1]

4 Povlakované SK

Jak již bylo zmíněno výše, od prvního použití povlakovaných SK okolo roku 1970, našly povlakované SK široké spektrum využití. V dnešní době se zejména využívají jako řezné nástroje, a to nejčastěji jako břitové destičky.

4.1 Vlastnosti povlakovaných SK

Fyzikální a mechanické vlastnosti povlakovaných SK závisí na tloušťce a typu vrstvy, metodě povlakování a použitém druhu podkladového SK, proto nelze zcela zobecnit vlastnosti povlakovaných SK.

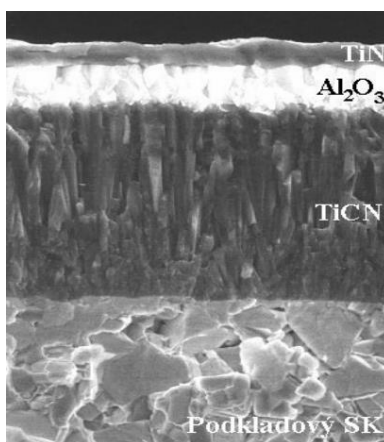
Jedná se o SK, jejichž povrch je opatřen tvrdými povlaky. Tyto povlaky vykazují vysokou povrchovou tvrdost, otěruvzdornost a termochemickou stabilitu. Zároveň povlaky slouží jako bariéra proti difuznímu opotřebení nástroje a snižují koeficient tření. V současné době jsou tyto povlaky nejčastěji tvořeny tenkou vrstvou karbidu, nitridu či oxidu kovu. Vysoká tvrdost povlaků je ovlivněna především tím, že neobsahují žádné pojivo. Velmi příznivý vliv na vlastnosti má rovněž jejich jemnozrná struktura, která může být až o několik řádů nižší než u podkladové SK. Vrstvy také neobsahují téměř žádné defekty typu pórů a dutin. [8, 10]

Užití určitého povlaku záleží především na způsobu použití a jeho specifických vlastnostech, které přímo ovlivňují výsledné vlastnosti povlakovaných SK. Například TiC má velice dobrou tvrdost, ale horší stabilitu za zvýšené teploty. Naproti tomu Al₂O₃ vykazuje výbornou otěruvzdornost při vysokých teplotách. Proto se Al₂O₃ běžně používá při vysokých řezných rychlostech, kde převládá tepelné opotřebení a TiC při nižších rychlostech, kde převládá abrazivní opotřebení. Souhrn vlastností základních povlakových materiálů lze nalézt v tabulce 1. [1]

Tab. 1: Vlastnosti základních povlakových materiálů [1]

Hodnocení	Chemická stabilita	Odolnost proti oxidaci	Tvrдость	Tvrдость za tepla
Nejlepší	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiC	Al ₂ O ₃
↑	TiAlN	TiAlN	TiAlN	TiAlN
	TiN	TiN	TiCN	TiN
	TiCN	TiCN	Al ₂ O ₃	TiCN
Špatná	TiC	TiC	TiN	TiC

V dnešní době se používají povlaky jak jednovrstvé, tak i vícevrstvé. Vývoj těchto povlaků se obvykle shrnuje do 4 generací. 1. generace zahrnovala povlaky jednovrstvé, které nedosahovaly dobré soudržnosti k podkladu. Následovali povlaky druhé generace, které jsou rovněž jednovrstvé, ale mají lepší přilnavost k podkladu. Povlaky 3. generace se skládají již z více vrstev. U vícevrstevných povlaků se využívá vhodná kombinace vrstev k dosažení požadovaných vlastností. Obvykle se jako první nanášejí vrstvy s dobrou přilnavostí k substrátu. Vrstvy s dobrou odolností proti otěru a vysokou tvrdostí jsou nanášeny jako poslední. Typickým příkladem povlaku 3. generace je povlak tvořený z vrstev nanášených v tomto pořadí TiCN-Al₂O₃-TiN. Vrstva TiCN zajišťuje odolnost proti mechanickému opotřebení. Nanesením Al₂O₃ se dosahuje lepší odolnosti proti difuznímu a adheznímu opotřebení. Jako poslední se nanáší TiN vrstva, která snižuje koeficient tření a zároveň zvyšuje odolnost proti oxidaci. [1,10]

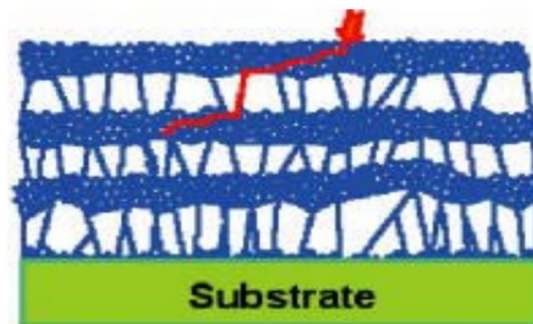


Obr. 3: Vrstva třetí generace [10]

Poslední generací jsou povlaky 4. generace. Jedná se o speciální vícevrstvé povlaky (často více než 10 vrstev). Povlaky jsou vyráběny ze stejných materiálů jako u 3. generace, ale řadí se sem například i diamantové, nanokompozitní povlaky a další. [1]

Počet vrstev povlaků a jejich tloušťka má velký vliv na schopnost zpomalovat šíření trhlin. Obvykle vznik trhlin v jednovrstvém povlaku zapříčiní rychlé šíření až k podkladovému SK, což má negativní vliv na životnost nástroje. V této oblasti dosahují dobrých vlastností tzv. multivrstvé povlaky (označované též jako nanovrstvy či supermřížky), které se již začínají objevovat na trhu. Povlaky jsou tvořeny z pravidelně se střídajících dvou typů vrstev s rozdílnými fyzikálními vlastnostmi. Tloušťky jednotlivých monovrstev jsou velice malé (kolem 10 nm). Rozhraní jednotlivých vrstev tvoří překážku proti šíření trhlin, a tím zpomalují či zcela zamezují dalšímu šíření. Podobných výsledků proti šíření poruch dosahují

nanokompozitní povlaky. Jedná se povlaky, které jsou tvořeny dvěma či více vzájemně nerozpustitelnými složkami. [1, 10]



Obr. 4: Multivrstevný systém TiN/TiCN (vlevo), šíření trhliny multivrstevným systémem (vpravo) [10]

4.2 Metody povlakování

Povlakované SK lze vyrábět několika technologiemi. Podle principu se dělí na CVD (chemické napařování z plynné fáze) a PVD (fyzikální napařování).

4.2.1 Metoda CVD

Jedná se o metodu, která probíhá za vysokých teplot (1000 °C). Princip metody spočívá v reakci plynných chemických sloučenin v plazmě. K tvorbě plazmy dochází v těsné blízkosti povrchu SK. Produkty těchto reakcí se následně ukládají na povrch SK. Základním požadavkem pro průběh reakce je výskyt stabilní prchavé sloučeniny ve výchozím plynu (např. $ZrCl_4$, $TiCl_4$, $AlCl_3$). Tato sloučenina se působením energie rozkládá a ukládá na povrchu SK a působí zde jako katalyzátor. Dalším požadavkem pro průběh reakce je také přítomnost nekovového reaktivního plynu (např. N_2 , NH_4). [1]

4.2.2 Metoda PVD

Tato metoda probíhá za výrazně nižších teplot (pod 500 °C) než CVD. Podstatou metody je převedení povlakovacího materiálu do plynné fáze. Proces probíhá ve vakuu či za nízkého tlaku. Následně dochází k transportu par k podkladu a vytváření výsledné vrstvy. Nejčastěji používané PVD metody jsou napařování, napařování nebo iontové plátování. [11]

4.3 Vliv metody na vlastnosti SK

Volba metody má významný vliv na konečné vlastnosti povlakovaného SK. V případě použití metody PVD se u povlakovaných SK na bázi WC-Co pevnost téměř nemění vzhledem k nepovlakovaným SK. Nicméně u metody CVD, která probíhá za výrazně vyšších teplot než PVD, může docházet k oduhlíčení a tvorbě intermediární η fáze mezi substrátem a nanášenou vrstvou povlaku. Výskyt většího množství η fáze má negativní efekt na ohybovou pevnost a na vznik pórů. Avšak podle některé literatury přítomnost η fáze ve formě tenké vrstvy může zajistit lepší spojení mezi substrátem a nanášeným povlakem. Zamezení negativního vlivu této fáze lze například docílit PVD-CVD povlakováním, kdy se nejdříve nanese tenká vrstva metodou PVD, která brání oduhlíčení a následnému vzniku η fáze. [2, 9]

Z důsledku vysokých teplot a rozdílného koeficientu délkové roztažnosti u povlaku jsou SK povlakované metodou CVD více náchylné na vznik trhlin ve vrstvě povlaku. Navíc tyto povlaky mají vyšší zbytkové napětí než u PVD. Na rozdíl od CVD jsou zbytková napětí v povlaku u PVD tlaková a znesnadňují vznik a šíření trhlin. SK povlakované PVD metodou dosahují lepší pevnosti v ohybu, protože u nich nevznikají tyto defekty. [1, 2]

Největší výhodou povlakováním SK metodou CVD oproti metodě PVD, spočívá v lepší adhezi a odolnosti proti opotřebením povlaku. Navíc lze dosahovat větších tloušťek vrstvy a lze volit z většího výběru typů povlaků. U tlustých povlaků může docházet k vydrolování, a z tohoto důvodu se častěji volí tenčí povlaky. [8]

V současné době se začínají stále více využívat nové modifikace CVD metody. Mezi ně patří plazmatická aktivovaná CVD metoda (značení PCVD či PACVD). Od běžné CVD metody se liší hlavně snížením pracovní teploty (400-600 °C) při zachování stejného principu vzniku vrstvy z plynné fáze. Použití této metody minimálně ovlivňuje podkladový SK a nedochází ke zhoršení jeho vlastností (houževnatost, pevnost v ohybu, atd.). Za zmínku také stojí metoda MTCVD, která je rovněž založena na principu snížení pracovních teplot (700-850 °C). [8, 10]

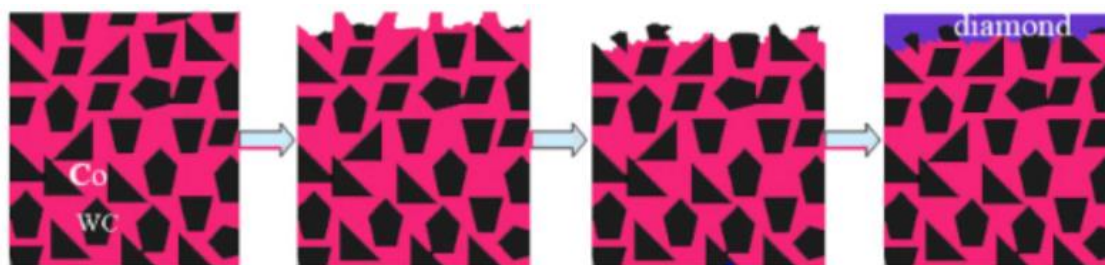
4.4 Diamantové povlaky

K prvnímu nanesení diamantového povlaku došlo roku 1982 metodou CVD. V dnešní době se diamantové povlaky obvykle nanášejí pomocí již zmíněné CVD metody ze směsi metanu a vodíku nebo plazmaticky aktivovanými metodami (např. PACVD). [8]

Vynikající vlastnosti diamantových povlaků spočívají v jejich vysoké tvrdosti, vysoké tepelné vodivosti, dobré chemické stabilitě a velice nízkému koeficientu tření oproti běžným řezným materiálům. Povlaky nemohou být používány na obrábění ocelí a litin, jelikož diamant difunduje do železa při vyšších teplotách a tím ztrácí své řezací schopnosti. Proto se SK s diamantovým povlakem využívají v oblasti obrábění neželezných kovů a slitin (zejména hliníkových), nekovových materiálů (keramika, grafit, kompozity), kde dosahují velice dobrých vlastností. [1]

Nanášení diamantových povlaků je spojeno s velkým množstvím problémů, jako je například nízká adheze povlaku ke SK, která vzniká vlivem rozdílných hodnot koeficientů délkové roztažnosti, modulů pružnosti a chemických a atomových struktur mezi diamantovým povlakem a SK. Dalším problémem je přítomnost grafitu na povrchu SK, což způsobuje další snížení adheze a kvalitu výsledného povlaku. Přítomnost grafitu je zapříčiněna vysokou rozpustností uhlíku v kobaltovém pojivu při povlakovací teplotě. Následný pokles teploty po skončení procesu povlakování způsobí vylučování přebytečného grafitu vlivem klesající rozpustnosti uhlíku v kobaltu. Proto se provádí úpravy povrchu SK před nanesením diamantového povlaku, které nejen přispívají k minimalizaci interakce diamantového povlaku s kobaltovým pojivem a zlepšení adheze, ale též ke zlepšení nukleace a snížení zbytkového napětí. [1, 12]

Mezi nejběžnější techniky, které se používají pro úpravu povrchu před povlakováním, patří chemické leptání. Selektivní leptání kobaltového pojiva v různých kyselinách patří k nejjednodušším metodám, ale způsobuje pórovitost mezi substrátem a povlakem, která se projeví horší přilnavostí povlaku. Po leptání obvykle následuje broušení leptaného povrchu, aby se zvýšila kontaktní plocha pro nukleaci povlaku. K více sofistikované metodě patří leptání v tzv. Murakami roztoku s následným leptáním v kyselině peroxosírové, která slouží k odstranění kobaltového pojiva. Murakami roztok naleptává zrna WC, což zvyšuje drsnost povrchu substrátu a přispívá k nukleaci na vrcholcích nerovností a vede ke tvorbě kontinuálního povlaku. [1, 12, 13]



Obr. 5: Proces leptání v tzv. Murakami roztoku s následným leptáním v kyselině [15]

Další řešení zabránění difuze uhlíku do kobaltu je nanášení mezivrstvy (např. TiC, TiN, CrC) pomocí PVD či CVD mezi povrch SK a diamantový povlak. Mezivrstva zajišťuje bariéru proti difuzi uhlíku a zároveň snižuje výsledné zbytkové napětí. Nevýhoda však spočívá v pomalé nukleaci a růstu diamantového povlaku a u některých vrstev (TiN) nedosahuje adheze diamantového povlaku k mezivrstvě dostatečné pevnosti. [12, 13]

Velice dobrých výsledků se dosahuje odleptáním kobaltového pojiva na povrchu SK a depozicí mědi na povrch substrátu. Během procesu nanášení diamantového povlaku se měď rozpustí v kobaltovém pojivu. Výhody spočívají zejména ve vytvoření homogenního rozhraní na povrchu SK, což vede ke zlepšení adheze a také v jednoduchosti procesu. [12]

Existuje mnoho dalších metod, které zlepšují adhezi povlaku a zabraňují difuzi uhlíku do pojiva, např. odpařením kobaltového pojiva z povrchu, či chemicko-tepelné zpracování (nitridování, boridování). Konkrétně procesu boridování SK se věnují další části bakalářské práce.

4.5 Povlaky z kubického nitridu bóru

Kubický nitrid bóru (KNB) je znám jako druhý nejtvrděší materiál po diamantu. Vzhledem k nevhodnosti diamantu k obrábění ocelí a litin se KNB zdá vhodnou alternativou k diamantovému povlaku díky jeho nízké chemické reaktivitě a vysoké teplotní stabilitě. Avšak vytvoření povlaku z KNB na povrch SK je složitý technologický proces a v současnosti existuje jen několik metod k nanesení povlaku. Velkým problémem povlaků z KNB je jeho velmi špatná adheze ke SK. V současné době se špatná adheze řeší nanášením mezivrstev. Jako mezivrstvy se používají například vrstvy z diamantu nebo titanu. I když došlo v této oblasti k výraznému pokroku, pro průmyslové využití musí SK s povlakem z KNB projít dalším vývojem, a to nejen v oblasti zlepšení adheze, ale i v oblasti zvětšení tloušťky povlaku. [1]

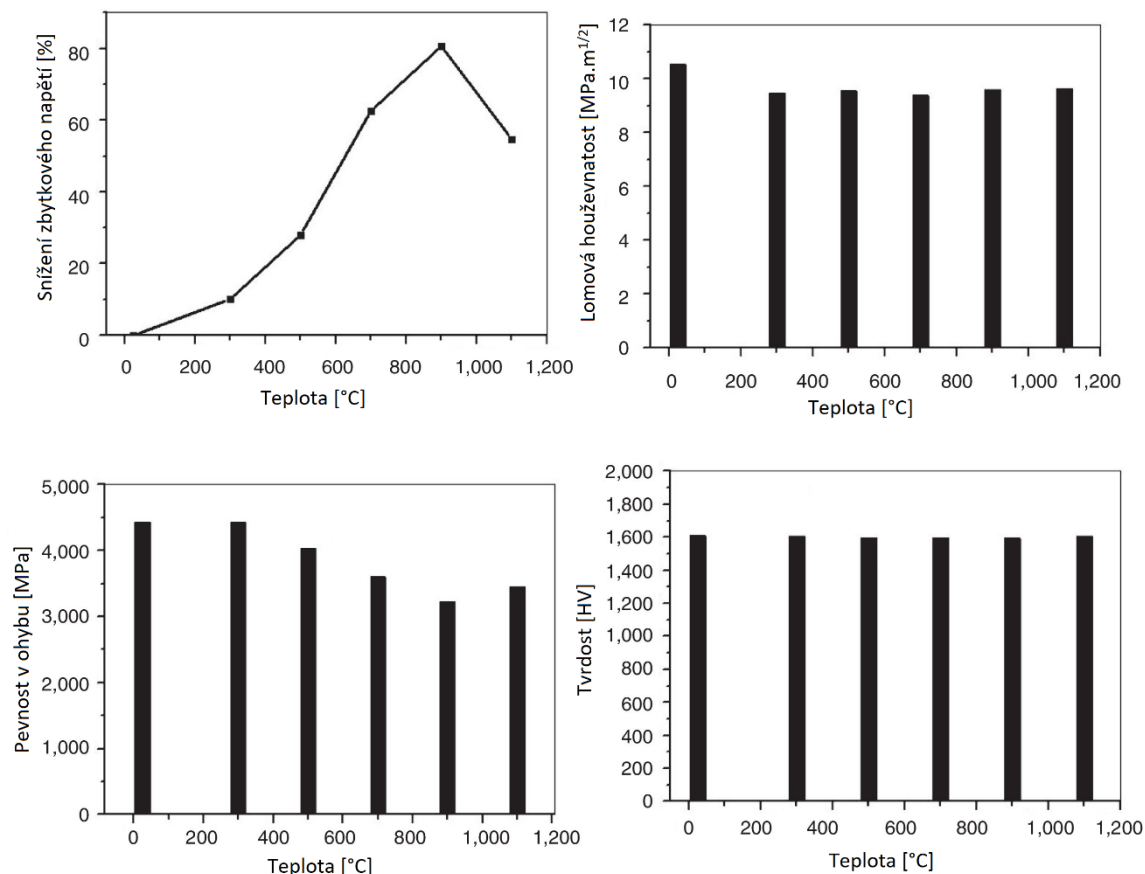
5 Tepelné a chemicko-tepelné zpracování SK

5.1 Žihání SK

SK se díky jejich velice vysoké tvrdosti obtížně opracovávají. Broušení pomocí diamantových kotoučů patří mezi nejběžnější metody opracování a nástroj tak získává finální tvar. V důsledku interakce diamantového kotouče a SK dochází k vnesení velkého zbytkového napětí do povrchové vrstvy SK. Zbytkové napětí způsobuje výrazné snížení houževnatosti pojiva a v případě zatížení nástroje, popřípadě nanesením tenkých vrstev, se zvyšuje riziko vzniku trhlin. Zrna WC vykazují tlakové napětí a Co pojivo tahové. Snížení zbytkového napětí lze dosáhnout například změnou brusných parametrů či žiháním. [16,18]

Obecně se dá říci, že s rostoucí teplotou žihání klesá zbytkové napětí. Při překročení určité teploty (cca. 900 °C v případě WC-12 hmot. % Co), dojde znovu k nárůstu zbytkového napětí, avšak napětí již nedosáhne své původní hodnoty. Žihání má spíše negativní vliv

na vlastnosti SK, a to především snížením pevnosti v ohybu. K malému poklesu dochází i u lomové houževnatosti. Tvrdost SK žíhání téměř neovlivňuje. Na obrázku 6 lze vidět změnu vlastností SK (WC-12 hmot. % Co) dle žíhací teploty při výdrží na žíhací teplotě 30 minut. [16,17]



Obr. 6: Vliv teploty žíhání na vlastnosti SK (WC-Co s 12 hm.% Co) [16]

Delší výdrž na žíhací teplotě má nepatrný vliv na výsledné vlastnosti SK. Z toho vyplývá, že největší vliv na vlastnosti SK má teplota. Změny mikrostruktury po žíhání nejsou patrné, avšak v některých případech dochází k nepatrnému růstu zrna WC. [16]

Žíhání by mělo probíhat v ochranné atmosféře, například amoniaku. V případě žíhání bez ochranné atmosféry dochází k oxidaci povrchové vrstvy SK, a tím k degradaci vlastností SK. Zároveň by se měly žíhací teploty volit tak, aby nedocházelo k výraznému zhoršení mechanických vlastností SK. [17,18]

5.2 Kryogenní zpracování SK

V současné době se kryogenní zpracování jeví jako jedna z dalších možných úprava SK. Kryogenní zpracování se u ocelí provádí již mnoho let. Naproti tomu u SK není tato oblast podrobně prozkoumána. Výsledky studií vlivu kryogenního zpracování na vlastnosti SK se v některých případech značně liší, avšak převládá názor pozitivního vlivu.

Kryogenní zpracování je proces, který využívá velice nízkých teplot ke změně vlastností materiálu. Dle většiny studií má tento proces příznivý vliv na otěruvzdornost a tvrdost SK, a tím i zároveň na prodloužení životnosti nástroje. Zvýšení odolnosti proti otěru se připisuje ztuhnutí Co pojiva, které drží částice WC pevněji než před zpracováním. Zvýšení tvrdosti

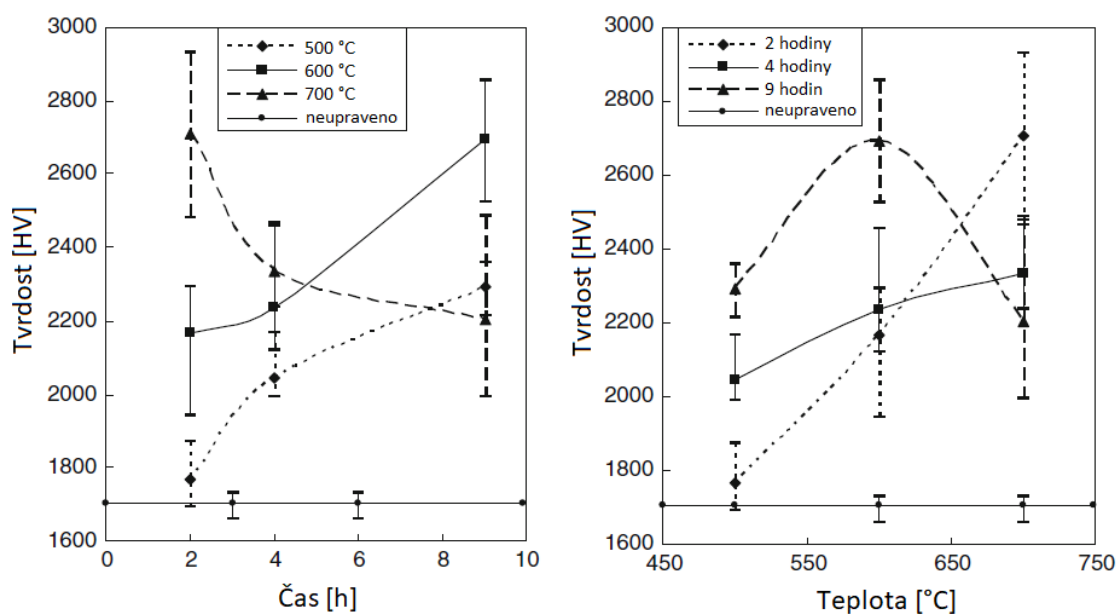
a oteruvzdornosti je též připisováno vzniku komplexních karbidů fáze η ($\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ a $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$). Kryogenní zpracování má také mírný vliv na zvýšení ohybové pevnosti. K tomu pravděpodobně dochází rozptýlením částic karbidů η -fáze v pojivu. Tím se vytvoří hustší a pevnější matrice. [18, 19, 20]

5.3 Kalení SK

Kalení SK se běžně neprovádí, ale ovlivňuje některé vlastnosti SK. K největší změně vlastností SK v systému WC-Co dochází u ohybové pevnosti, která výrazně vzroste. Vzrůst pevnosti v ohybu je zapříčiněn zvýšeným obsahem α -Co v pojivu (Co má dvě alotropie α a ϵ , α -Co je stabilní nad 417 °C) oproti původnímu SK. Vlivem rychlého ochlazení je značně potlačena transformace α -Co na ϵ -Co. α -Co oproti ϵ -Co umožňuje snadnější posun dislokací, a tím zaručuje vyšší pevnost v ohybu. Kalení SK má též mírný vliv na výslednou tvrdost. [20]

5.4 Nitridování SK

Oblast nitridace SK je dodnes poměrně málo prozkoumána a využívána, přestože výsledky provedených studií naznačují značné zvýšení oteruvzdornosti a tvrdosti povrchové vrstvy SK. Nitridace též přispívá ke zvýšení korozivzdornosti převážně vlivem nižšího obsahu pojiva v povrchové vrstvě. Nitridaci SK lze také použít pro tvorbu mezivrstvy před nanášením povlaků metodou PVD či CVD. Takto vytvořená mezivrstva zajišťuje dobrou přilnavost povlaku a snižuje velký rozdíl mezi koeficientem teplotní roztažnosti povlaku a podkladového SK. Nitridace může probíhat mnoha způsoby, například plazmovou nitridací. Touto metodou se dosahuje velice dobrých výsledků. Tvrdost a oteruvzdornost po nitridování značně závisí na složení SK, teplotě a době nitridace. Například SK s Co pojivem vykazují větší odolnost proti otěru než s Ni pojivem. Vliv teploty a doby nitridace na tvrdost SK na bázi WC-Co lze vidět na obrázku 7. [21, 22]



Obr. 7: Vliv teploty a doby nitridace na tvrdost SK [21]

6 Boridování SK

Boridování je proces chemicko-tepelného zpracování, kde se povrchová vrstva obohacuje bórem. Boridování se u ocelí provádí zcela běžně, kde B vytváří se železem velmi tvrdou sloučeninovou vrstvu, která se vyznačuje dobrou tvrdostí a otěruvzdorností. Naproti tomu u SK se jedná o poměrně novou a méně známou metodu úprav, která podle současných studií vykazuje vysoký potenciál pro budoucí využití.

6.1 Metody boridování

V dnešní době existuje mnoho metod boridování, kde každá ze současných metod přináší různá pozitiva a negativa. Obecně se dají dělit dle prostředí na boridování v tuhém prostředí, plynném apod. V nadcházející části jsou stručně popsány způsoby běžných metod boridování.

6.1.1 Boridování v prášku

Boridování v prášku je jedna z nejběžnějších metod boridování, a to zejména z důvodu velice nízkých nákladů a jednoduchosti metody. Tato metoda využívá práškové směsi, která se skládá ze zdroje boru (např. B_4C), aktivátoru (např. KBF_4), který zefektivňuje boridování, a látky zabraňující spékání prášku (např. SiC). V současné době se značně používají již předpřipravené směsi, například EKABOR či DURBORID, které zajišťují vysokou kvalitu boridových vrstev, snadné použití a znovupoužití prášku. [25, 26]

Metoda obvykle probíhá v elektrické peci bez ochranné atmosféry, ale může též probíhat v ochranné atmosféře či ve vakuové peci. Součástky se vkládají do krabice, kde jsou následně zasypány práškovou směsí. K zabránění přístupu vzduchu během difuzního procesu se krabice opatřuje těsnícím víkem. Teplota a čas boridování se liší dle materiálu, požadované tloušťky vrstvy a použité práškové směsi. [26]

6.1.2 Boridování v plynu

Mezi výhody boridování v plynu patří zejména konstantní chemické složení boridovací atmosféry a nevyčerpatelnost zdroje boru. Tím je zajištěna vysoká stabilita boridovacího procesu. Boridovací atmosféra se obvykle skládá z nosného plynu (např. směs N_2 a H_2) a zdroje boru. Nejčastěji se jako zdroj boru používá BCl_3 , což je bezbarvý a toxický plyn. Boridování zpravidla probíhá v trubkovitých či komorových pecích. Stejně jako u boridování v prášku, teplota a čas boridování závisí zejména na materiálu, požadované tloušťce vrstvy a také na složení boridovací atmosféry. [26]

6.1.3 Boridování v solné lázni

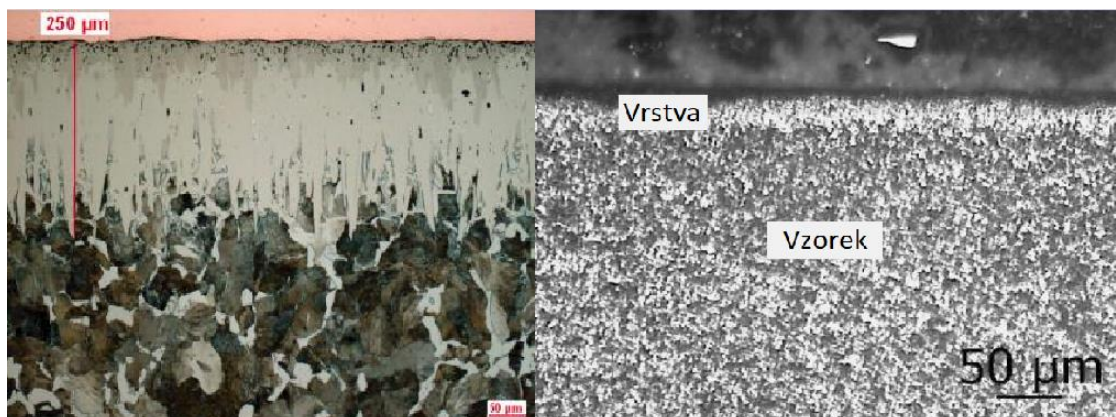
Boridování v solné lázni může probíhat za současného působení elektrolýzy či bez. Elektrolýza zajišťuje vyšší rychlost tvorby povrchové vrstvy a zlepšuje její kvalitu. Zároveň celý proces probíhá za nižších teplot. Anodou bývá grafitová elektroda, ponořená do solné lázně a katodou jsou boridované součásti. Jako zdroj boru v roztavené soli se běžně používá borax ($Na_2B_4O_7$). K ohřevu lázně se obvykle používají elektrické odporové pece. Proces může probíhat s ochranou i bez ochranné atmosféry. Teplota a čas boridování opět závisí na materiálu, tloušťce požadované vrstvy a také na složení solní lázně a hustotě elektrického proudu. [25, 26]

6.1.4 Boridování v plazmě

Tato metoda se oproti běžným konvenčním metodám boridování liší zejména sníženou teplotou procesu, zkrácením času tvorby povrchové vrstvy a efektivnějším využitím atmosféry, která nejčastěji bývá tvořena H_2 a BCl_3 . [25, 26]

6.2 Složení povrchové vrstvy

Pro boridování ocelí je charakteristické vznik zubového spojení boridové vrstvy s podkladem. Naproti tomu u boridovaných SK toto spojení není patrné, viz obrázek 8. [24,29]

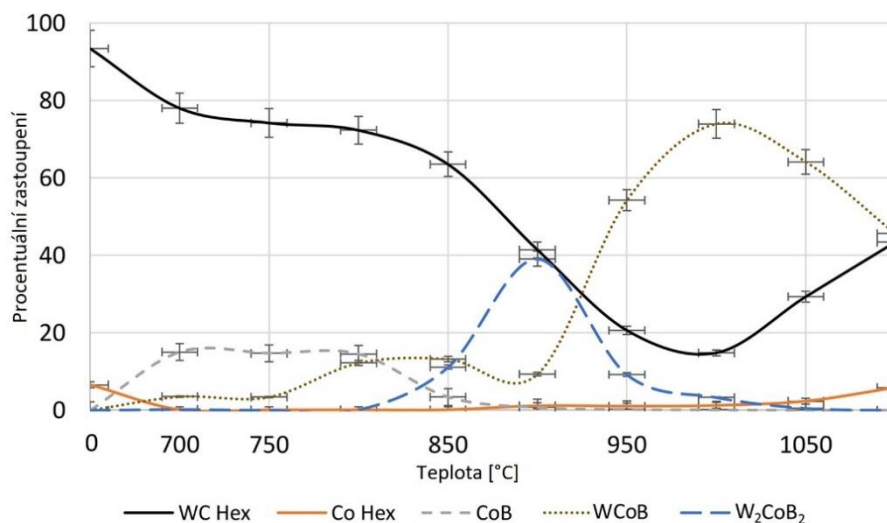


Obr. 8: Zubové spojení boridové vrstvy – ocel 12 050 (vlevo), boridová vrstva – WC-Co (vpravo) [24, 29]

Povrchová vrstva se skládá z různých strukturních fází, které vznikají v důsledku difuze B do povrchu SK, kde B reaguje s pojivem a WC. Vznik jednotlivých fází úzce souvisí se složením SK, teplotou boridování a též s použitou metodou. Nejčastěji lze u systému WC-Co zejména pozorovat CoB , Co_2B , $WCoB$ a W_2CoB_2 (u SK s Ni pojivem vznikají například boridy Ni_2B a Ni_3B). CoB a Co_2B se převážně vylučují na povrchu vrstvy, kdežto W_2CoB_2 a $WCoB$ se vylučují kolem zrn WC. [27, 30]

Zastoupení boridů v povrchové vrstvě se mění především v závislosti na teplotě. Na obrázku 9 lze vidět konkrétní procentuální zastoupení jednotlivých fází v povrchové vrstvě pro různé teploty boridování pomocí metody PECVD. V tomto případě do teploty $800\text{ }^{\circ}C$ vznikají převážně boridy Co a dochází k pomalému poklesu obsahu WC v povrchové vrstvě. Nad touto teplotou začíná W reagovat s borem a utváří $WCoB$. Zároveň dochází k poklesu CoB. S rostoucí teplotou se začne též utvářet W_2CoB_2 . S teplotou nad $900\text{ }^{\circ}C$ dochází k výraznému poklesu W_2CoB_2 a k převážné tvorbě $WCoB$, což je způsobeno zvýšenou difuzí Co s rostoucí teplotou, která vyrovnává přebytek W. S nárůstem $WCoB$ v povrchové vrstvě dochází opět k poklesu WC. [27]

Obecně lze tedy říci, že u SK na bázi WC-Co vznikají boridy Co v největším množství přibližně v rozmezí boridovacích teplot $700\text{ }^{\circ}C$ – $850\text{ }^{\circ}C$. Při vyšších teplotách boridování (nad $800\text{ }^{\circ}C$) se tvoří zejména komplexní boridy $WCoB$ a W_2CoB_2 . Zároveň dochází k poklesu WC. Po dosažení vysokých teplot (nad $1000\text{ }^{\circ}C$ - $1100\text{ }^{\circ}C$) dochází k poklesu obsahu komplexních boridů a opětovnému nárůstu WC v povrchové vrstvě. [27]



Obr. 9: Složení povrchové vrstvy pro (WC-6 hmot. % Co) v závislosti na teplotě boridování [27]

6.3 Vlastnosti SK po boridování

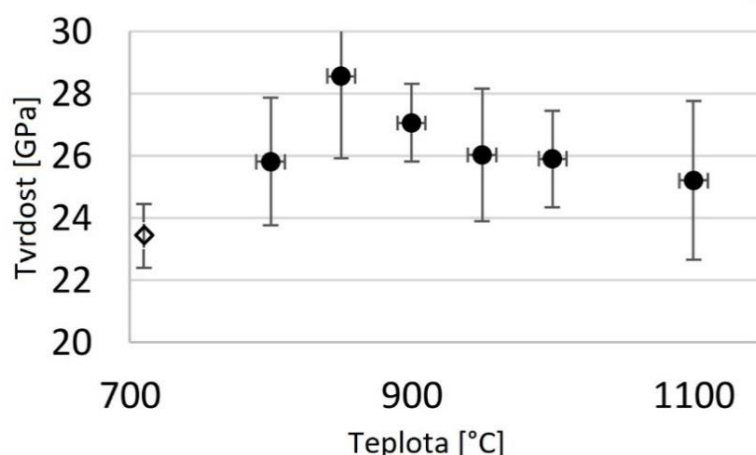
Boridování obecně zlepšuje vlastnosti SK, avšak podle některých studií dochází ke zhoršení odolnosti proti otěru, korozivzdornosti a špatné adhezi ke SK. Nestejnorodost výsledků studií je pravděpodobně způsobena jejich malým počtem a použitím různých metod boridování. Vlastnosti SK ovlivňuje mnoho faktorů, nejvíce však složení SK a teplota boridování.

Boridování SK obecně zvyšuje jejich tvrdost. Nárůst tvrdosti je připisován přítomnosti boridů v povrchové vrstvě SK, zejména přítomnosti komplexního boridu WCoB, který se vyznačuje vyšší tvrdostí než ostatní boridy. Tvrdost povrchové vrstvy obecně roste se zvyšujícím se obsahem Co pojiva, viz tabulka 2. Naproti tomu u SK s Ni pojivem dochází k poklesu tvrdosti, což je pravděpodobně zapříčiněno utvořením amorfní B-Ni-W difuzní vrstvy na rozhraní se SK. Dále k nejmenšímu nárůstu tvrdosti dochází u SK s hrubým zrnem WC. [2,28]

Tab. 2: Závislost tvrdosti povrchové vrstvy SK na obsahu Co pojiva při boridovací teplotě 900 °C [2]

Složení SK		Tvrdost [HV]		Nárůst tvrdosti
WC	Co	před boridováním	po boridování	%
90	10	1310	2280	74
93	7	1660	2500	50
96	4	1875	2575	38

Teplota boridování ovlivňuje tvrdost zejména vznikem různých typů boridu v povrchové vrstvě. Jak již bylo uvedeno v předchozí podkapitole, při nízké teplotě boridování vznikají především boridy Co, které mají nižší tvrdost než komplexní boridy. Při vyšších teplotách (nad 800 °C) se utváří větší množství komplexních boridů a tvrdost povrchové vrstvy stoupá. V současné době se nejlepších výsledků z hlediska tvrdosti dosahuje v rozmezí boridovacích teplot 800 °C – 1000 °C. [27]



Obr. 10: Vliv teploty boridování na tvrdost povrchové vrstvy SK na bázi WC-Co [27]

Teplota boridování má těž vliv na drsnost povrchové vrstvy. Při nízkých teplotách boridování vzniká nejdrsnější vrstva, přesto je výsledná drsnost povrchu vrstvy menší než u neupraveného SK. S rostoucí teplotou boridování se drsnost povrchu postupně snižuje. [27]

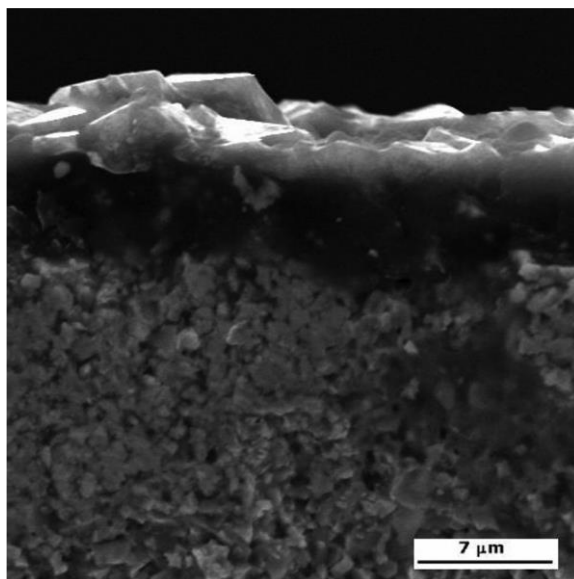
Na tloušťku povrchové vrstvy má vliv zejména čas boridování, složení a mikrostruktura SK. Obecně tloušťka vrstvy roste se zmenšujícím se zrnem WC. Největší tloušťky dosahuje vrstva s Ni pojivem. U Ni se boridová vrstva může skládat ze 2 oblastí, které jsou oddělené ostrým přechodem. Naproti tomu u SK s Co pojivem se boridová vrstva skládá pouze z difuzního regionu. [28]

Boridování SK má těž vliv na hodnotu lomové houževnatosti. K největšímu nárůstu dochází u SK s Ni pojivem. Naproti tomu u SK s hrubým zrnem dochází k poklesu. Tento pokles je pravděpodobně zapříčiněn vznikem trhlin na rozhraní boridové vrstvy a podkladového SK, které vznikly v důsledku velkého zbytkového napětí po procesu boridování. [28]

Otěrzdornost SK po boridování obecně vzrůstá. V některých studiích byl však vyzorován její pokles, zejména u SK s Ni pojiva. Vliv boridování na korozivzdornost a adhezi ke SK se podobně jako u otěrzdornosti napříč studiemi velmi liší a provedení širšího výzkumu v této oblasti je nutné. [24, 27, 28, 30]

6.4 Využití boridovaných SK

Boridované SK mají v současné době dva potenciální případy využití. První jako alternativa k povlakovaným SK, kdy boridování je využito jako finální úprava povrchu SK. V druhém případě slouží boridování ke tvorbě mezivrstvy mezi SK a diamantovým povlakem. Tato mezivrstva výrazně zlepšuje adhezi a slouží jako difuzní bariéra, která zabraňuje reakci Co pojiva s uhlíkem v diamantovém povlaku. Nežádoucí účinky této reakce byly popsány výše – viz podkapitola Diamantové povlaky. Zároveň mezivrstva snižuje velký rozdíl mezi koeficientem teplotní roztažnosti diamantového povlaku a podkladového SK. [23, 24, 31]



Obr. 11: Diamantový povlak nanesený na boridovaný SK [31]

7 Experimentální část

7.1 Úvod do experimentální části

Teoretická část této práce se věnovala vlastnostem povlakovaných SK. Dále se zabývala vlivem tepelného a chemicko-tepelného zpracování na vlastnosti SK, se zaměřením na proces boridování.

Z poznatků teoretické části bakalářské práce vyplývá, že značná část současného výzkumu boridování slinutých karbidů je zaměřena na tvorbu difuzní vrstvy ke zlepšení adheze diamantových povlaků. Studie také zmiňují potenciální využití difuzní vrstvy jako levné alternativy k povlakovaným SK. Vliv času boridování na vlastnosti SK je do současné chvíle poměrně málo zdokumentován. Konkrétně studie vlivu dlouhé výdrže na boridovací teplotě na vlastnosti SK v současnosti neexistují.

Experimentální část se zabývala vlivem extrémně dlouhé doby boridování (72 hodin) na strukturu a vlastnosti SK. Jednotlivé vzorky SK se lišily vzájemně velikostí zrna WC a použitým druhem pojiva. Konkrétně se vzorky zkoumaly z hlediska kohezivně-adhezivního chování substrátu po procesu boridování, a to z důvodu, že adheze vrstvy patří k nejdůležitějším parametrům systému (vrstva – substrát) a ovlivňuje téměř všechny výsledky. Na vzorcích byla též provedena metalografická analýza a analýza tvrdosti. Dále se vzorky SK vyhodnocovaly z hlediska odolnosti substrátu SK vůči tribologickému otěru. Na základě těchto provedených testů bylo možné vyhodnotit pozitivní či negativní vliv extrémně dlouhé doby boridování na mikrostrukturu a vlastnosti SK.

7.2 Vzorky

7.2.1 Materiál vzorků

V experimentální části bylo využito šesti rozdílných typů SK, které se liší velikostí zrna, druhem pojiva a jeho celkovým množstvím. K určení chemického složení vzorků bylo provedeno měření pomocí skenovacího elektronového mikroskopu Philips XL30 ESEM v režimu SE se zvětšením 500x. Měření bylo provedeno na každém vzorku 5x a následně byl z hodnot určen průměrný obsah pojiva a WC ve SK, viz tabulka 3.

Tab. 3: Chemické složení vzorků SK

Označení vzorku	Chemické složení	Obsah WC (hmot. %)	Obsah pojiva (hmot. %)
C	WC-Co	92,1±0,13	7,9±0,13
E	WC-Ni-Co-Cr	88,3±0,65	11,7±0,06
M	WC-Co	95,9±0,24	4,1±0,24
T	WC-Co	91,7±0,12	8,3±0,12
U	WC-Ni	91,6±0,07	8,4±0,07
X	WC-Co	86,5±0,22	13,5±0,22

7.2.2 Příprava vzorků

Před procesem boridování byl povrch vzorků postupně vybroušen a vyleštěn. K tomuto procesu byla využita poloautomatická bruska Struers Tegramin 20. Po úpravě povrchu byly vzorky umístěny do ultrazvukové čističky s acetonem, kde došlo k odstranění zbytků emulze od broušení a prostředků použitých k leštění povrchu.

7.2.3 Proces boridování

Pro experiment byla zvolena metoda boridování v prášku. Konkrétně boridování bylo provedeno v zásypu boridovacího prášku Durborit. Vzorky byly vloženy do boridovací krabice, která byla naplněna přibližně do jedné čtvrtiny boridovacím práškem, a byly umístěny tak, aby se vzájemně nedotýkaly. Následně byl zbylý objem krabice vyplněn boridovacím práškem. Poté byla krabice uzavřena víkem, které se následně utěsnilo šamotem.

Boridování probíhalo v komorové peci s cirkulací, bez přívodu inertního plynu. Boridovací krabice byla vložena do studené pece. Rychlost ohřevu byla nastavena na peci na hodnotu FAST. Proces boridování probíhal při teplotě 900 °C po dobu 72 hodin. Ochlazení vzorků probíhalo v peci s vypnutými topnými elementy. Krabice s vzorky byla vyjmuta z pece, jejíž teplota byla 17 °C.

Boridování bylo provedeno pro 3 vzorky od každého typu SK. Celkem tedy bylo boridováno 18 vzorků SK, viz obrázek 12.



Obr. 12: Boridovací krabice po boridován (vlevo), vzorky SK po boridování (vpravo)

7.3 Použité metody a vyhodnocení

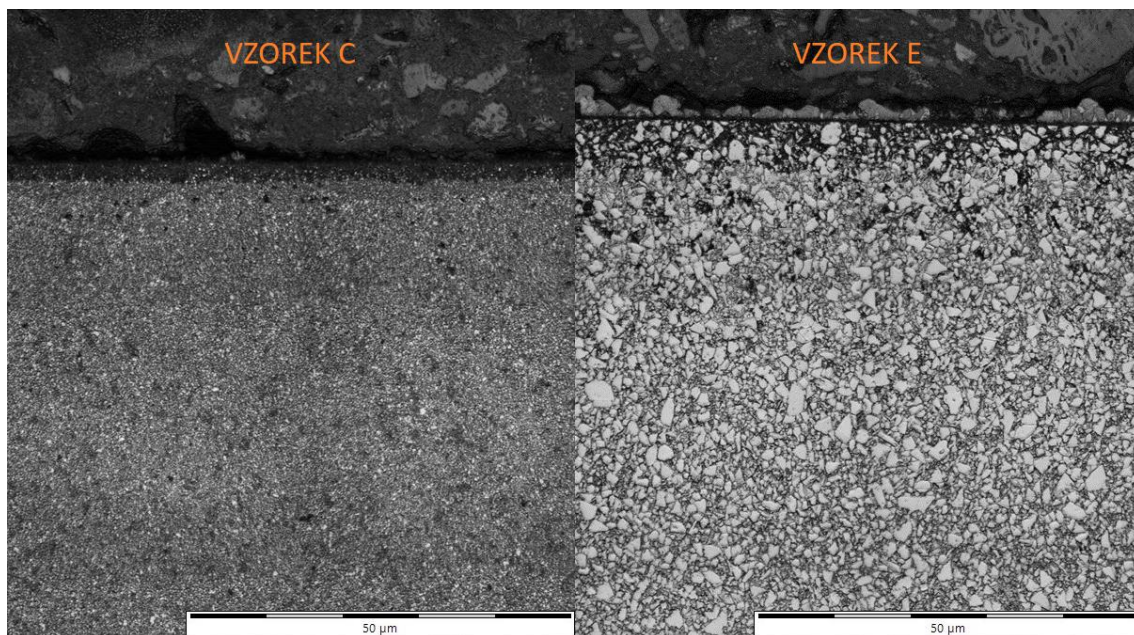
V této části bakalářské práce jsou porovnány vzorky boridované 72 hodin s výsledky z předešlých prací, kde boridování probíhalo po dobu 240 minut na identických typech SK a za shodných podmínek. Výsledky těchto prací jsou podrobně popsány v článcích Properties of Borided Cemented Carbides with Various Binders a The Influence of Boriding on The Properties of Cemented Carbides. [28, 39]

7.3.1 Metalografická analýza – optická mikroskopie

Metalografická analýza umožňuje vyhodnocovat zkoumaný materiál z mnoha hledisek (mikrostruktura, zastoupení fází, tloušťka vrstev apod.), které by bez předchozí úpravy nebylo možné pozorovat. Tyto úpravy mají svá jasná pravidla, které musí být dodržena a zároveň při nich nesmí dojít ke změně struktury vzorku. [41]

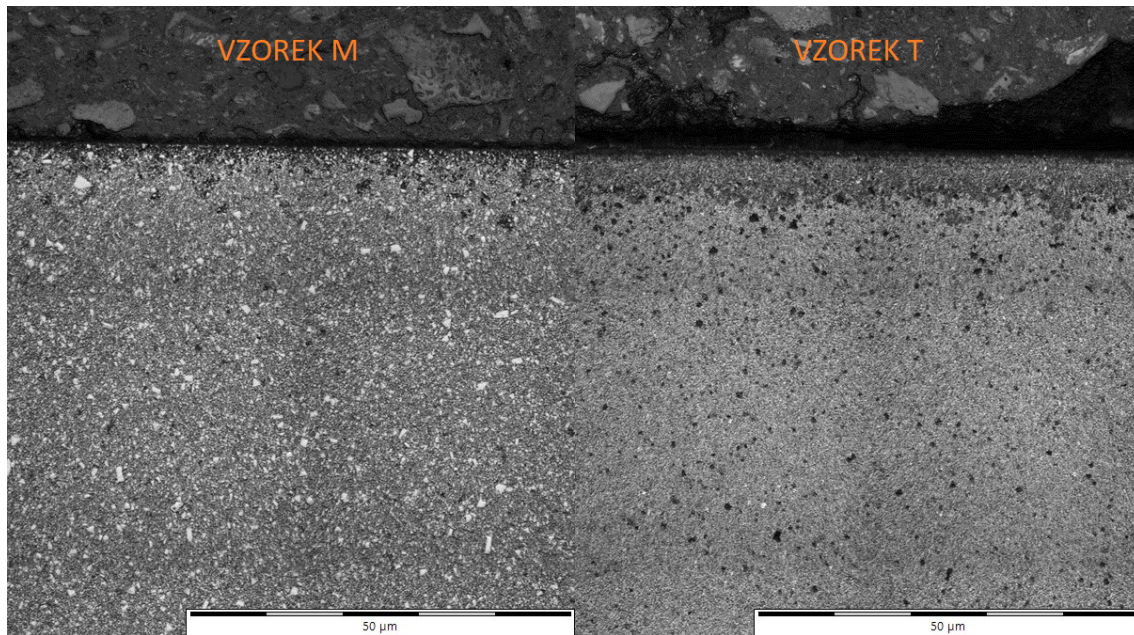
7.3.2 Metalografická analýza – vyhodnocení

Metalografická analýza byla využita k určení tloušťky difuzní vrstvy po procesu boridování a byla provedena na příčném výbrusu pro každý typ SK. Snímky byly nafoceny pomocí konfokálního mikroskopu Olympus Lext OLS 5000. Následně bylo na snímcích provedeno měření tloušťky vrstvy přibližně na 10 místech. Z těchto hodnot byla vypočtena průměrná tloušťka difuzní vrstvy, viz tabulka 4.



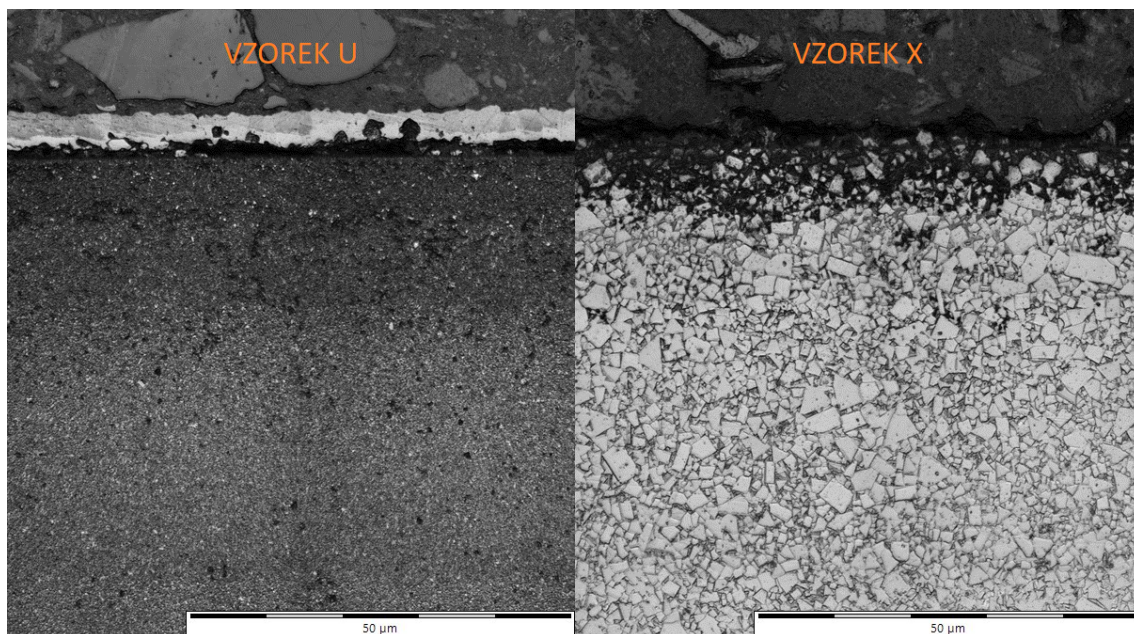
Obr. 13: Příčný výbrus vzorků C a E po boridování

Nejnižší tloušťku difuzní vrstvy vykazoval vzorek C s jemným zrnem a Co pojivem. Naproti tomu u vzorku E s poměrně hrubým zrnem a Ni-Co-Cr pojivem byla naměřena druhá největší tloušťka difuzní vrstvy. U tohoto vzorku byly zaznamenány na některých místech počátky vzniku amorfních útvarů, které jsou ostře oddělené od difuzní oblasti.



Obr. 14: Příčný výbrus vzorků M a T po boridování

U vzorků M se středně hrubým zrnem a T s jemným zrnem, které obsahují Co pojivo, nebyla nalezena žádná zřetelná změna vyjma větší tloušťky difuzní vrstvy. Konkrétně u vzorku M dosahovala tloušťka difuzní vrstvy přibližně dvojnásobné hodnoty než u vzorku C a u vzorku T byla naměřena téměř trojnásobná hodnota.



Obr. 15: Příčný výbrus vzorků U a X po boridování

Naproti tomu vzorek U s velmi jemným zrnem a Ni pojivem vykazoval největší odlišnosti difuzní vrstvy oproti vzorkům s Co pojivem. Zde se difuzní vrstva skládala ze dvou oblastí. A to ze svrchní části vrstvy, která tvořila přibližně 1/5 tloušťky celkové vrstvy a ze spodní oblasti vrstvy. Svrchní část vrstvy byla ostře oddělena od spodní a měla amorfní charakter. Spodní část vrstvy vykazovala identickou strukturu jako vzorky s Co pojivem. Zároveň u tohoto vzorku byla rovněž naměřena největší tloušťka vrstvy ze všech vzorků SK. U vzorku X s Co pojivem a velmi hrubým zrnem se difuzní vrstva zřetelně nelišila od ostatních vzorků

se shodným pojivem, avšak byla u něj naměřena největší tloušťka ze všech vzorků s totožným pojivem.

Z těchto hodnot lze vyvodit závěr, že tloušťka vrstvy významně závisí na druhu pojiva, kde vzorky s Ni pojivem dosahují mnohonásobně větších tlouštěk vrstev než vzorky SK s Co pojivem. V případě nezapočítání vzorku C lze též říci, že tloušťka vrstvy s Co pojivem narůstá se zvyšujícím se obsahem pojiva.

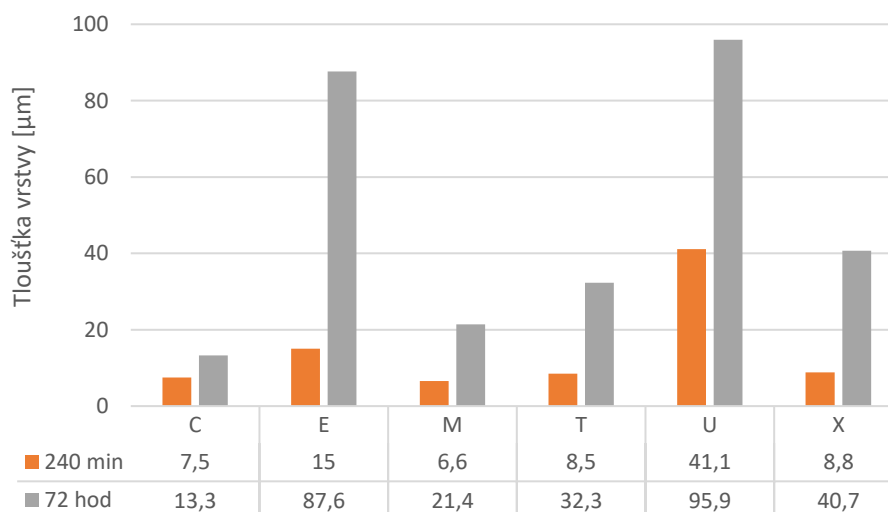
Tab. 4: Naměřené hodnoty tloušťky difuzní vrstvy

Označení vzorku	Tloušťka vrstvy [μm]
C	13,3±0,91
E	87,6±3,77
M	21,4±3,27
T	32,3±3,39
U	95,9±4,35
X	40,7±6,43

7.3.3 Porovnání – metalografická analýza

Pokud se porovnají naměřené hodnoty tlouštěk difuzních vrstev s hodnotami, kde boridování probíhalo pouze 240 minut, lze zde vidět výrazný nárůst tlouštěk vrstev. Tyto nárůsty tlouštěk jsou poměrně očekávané, neboť boridování je difuzní proces, který závisí na čase. K největšímu nárůstu tloušťky vrstvy došlo u vzorku E. Tento nárůst je téměř šestinásobný. Naproti tomu k nejmenšímu nárůstu tloušťky vrstvy došlo u vzorku C. Zde nárůst nedosahuje ani dvojnásobku tloušťky difuzní vrstvy.

V případě porovnání pořadí vzorků od nejnižší tloušťky po nejvyšší tloušťku difuzní vrstvy, tak došlo k prohození pořadí u vzorků C a M, kde vzorek C je na posledním místě a vzorek M na předposledním. Zbylé pořadí zůstalo nezměněné.



Obr. 16 Porovnání tlouštěk difuzní vrstvy se vzorky s kratší dobou boridování [vlastní zdroj, 28]

U vzorku U s Ni pojivem se difuzní vrstva též skládala ze dvou oblastí. Navíc zde byla provedena EDX analýza svrchní části vrstvy, která prokázala že se skládá ze sloučenin Ni. U ostatních vzorků se difuzní vrstva skládala pouze z jedné oblasti.

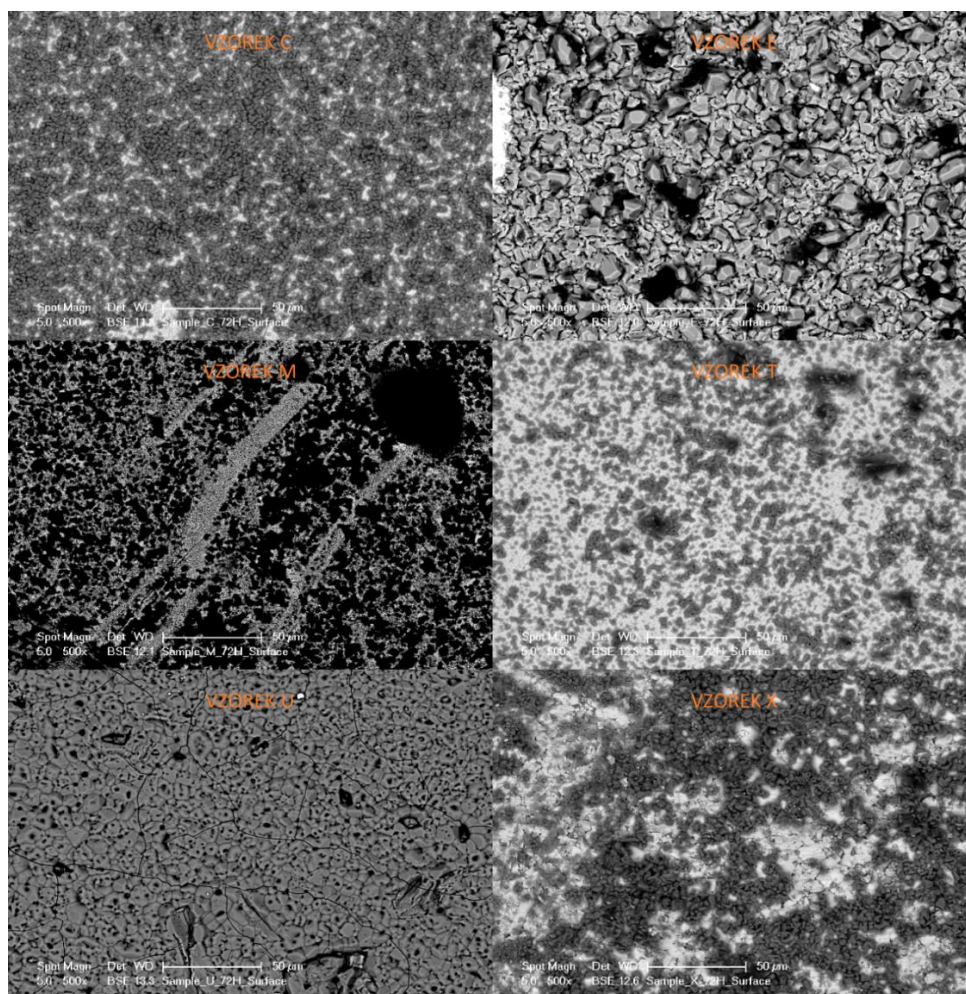
7.3.4 Metalografická analýza – SEM

Skenovací (řádovací, rastrovací) elektronová mikroskopie (SEM) umožňuje analýzu povrchu vzorku ve vysokém rozlišení, které převyšuje možnosti optické mikroskopie. Tato metoda využívá svazku vysokoenergetických elektronů dopadajících na vzorek, které při dopadu ztrácejí energii a vyvolávají odezvu ve formě několika druhů měřitelných signálů. V případě BSE módu (detekce zpětně odražených elektronů) je výsledný obraz černobílý a atomy s vyšším protonovým číslem se zobrazují jako světlejší. [43, 44]

7.3.5 SEM analýza – vyhodnocení

K vyhodnocení povrchu vzorků bylo využito skenovacího elektronového mikroskopu (Philips XL30 ESEM) v režimu BSE.

Na všech zkoumaných typech SK se po boridování vytvořila na povrchu vzorku amorfnní vrstva, viz obr. 17 (šedé oblasti – amorfnní vrstva, bílé oblasti – karbidy, černé oblasti – zbytky připečeného boridovacího prášku). V případě vzorků U a E byla vrstva celistvá a pokrývala celý povrch SK. U vzorků C a X nepokrývala vrstva celý povrch a byla tvořena spojitými oblastmi. Naproti tomu u vzorků M a T byla amorfnní vrstva tvořena pouze nespojitými ostrůvky.



Obr. 17: snímky povrchu SK po boridování – SEM analýza

7.3.6 Porovnání – SEM analýza

U boridování, které probíhalo 240 minut, vznikla amorfni vrstva na povrchu SK pouze u vzorků U a E. Povrch vzorku U byl pokryt celistvou amorfni vrstvou. Naproti tomu vrstva u vzorku E nebyla celistvá.

Z těchto výsledků vyplývá, že dlouhá boridovací doba vede ke tvorbě amorfni vrstvy na povrchu SK.

7.3.7 Zkouška tvrdosti dle Vickerse

Tato zkouška patří mezi statické zkoušky materiálu a je jednou z nejrozšířenějších metod měření tvrdosti materiálu. Zkouška spočívá ve vnikání diamantového indentoru o tvaru čtyřbokého jehlanu do zkoumaného materiálu. Dle délek dvou úhlopříček vtisknutého jehlanu se za použití příslušného vztahu spočítá hodnota tvrdosti HV.

$$HV = 0,102 * \frac{2 * F * \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 0,1891 * \frac{F}{d^2} \quad (1)$$

HV - tvrdost podle Vickerse

F [N] - zatížení

d - aritmetický průměr úhlopříček

α - vrcholový úhel indentoru (136 °)

7.3.8 Vyhodnocení tvrdosti

Pro vyhodnocení tvrdosti byli provedeny čtyři vtisky při zatížení 294,2 N pro každý typ SK. Následně z velikosti úhlopříček dle vztahu (1) byly vypočteny hodnoty povrchové tvrdosti SK po boridování. Průměrné hodnoty povrchové tvrdosti SK po boridování jsou uvedeny v tabulce 5.

Tab. 5: Naměřené hodnoty tvrdosti [vlastní zdroj, 28]

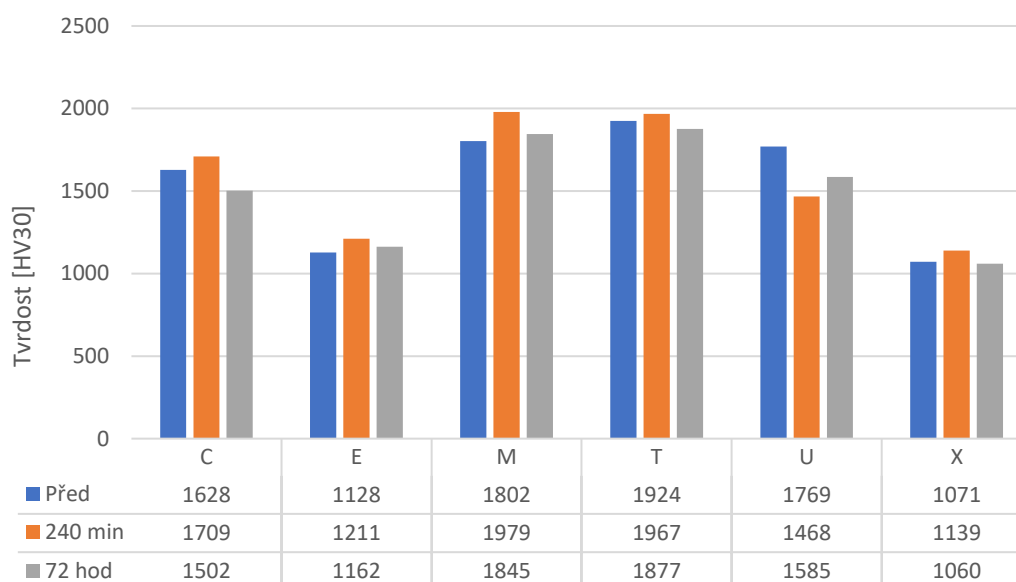
Označení vzorku	Tvrdost [HV30]	Původní tvrdost [HV30] (převzaté [28])
C	1502±115,7	1628±4,9
E	1162±73,0	1128±19,3
M	1845±12,3	1802±26,6
T	1877±72,2	1924±18,1
U	1585±125,1	1769±15,4
X	1060±37,4	1071±6,4

Z tabulky 5 je patrné, že boridování SK po dobu 72 hodin přineslo vesměs negativní vliv na jejich povrchovou tvrdost. U všech vzorků vyjma vzorků E a M došlo ke snížení povrchové tvrdosti. K největšímu poklesu došlo u vzorku U s Ni pojivem, kde povrchová tvrdost poklesla o více než 10 % původní hodnoty. Ostatní změny hodnot povrchové tvrdosti, ať pozitivní či negativní jsou pouze v jednotkách několika málo procent.

7.3.9 Porovnání výsledků tvrdosti

Vzorky, které byly boridovány pouze 240 minut, vykazují vyjma vzorku U výrazně vyšší hodnoty povrchové tvrdosti než vzorky boridované 72 hodin. Kromě vzorku U došlo ve všech případech k nárůstu povrchové tvrdosti oproti původní hodnotě před boridováním. K největšímu nárůstu tvrdosti došlo u vzorku M, který rovněž vykazoval největší tvrdost ze všech zkoumaných vzorků. Stejně jako v případě boridování po dobu 72 hodin, nastal u vzorku U největší pokles tvrdosti. Tento pokles byl ovšem výrazně vyšší a byl příkládán vzniku amorfni vrstvy na povrchu SK, viz metalografická analýza.

Toto porovnání vede k výsledku, že dlouhá boridovací doba nepřináší pozitivní vliv na hodnotu povrchové tvrdosti SK a ve většině případu dochází k její degradaci.



Obr. 18: Porovnání hodnot tvrdosti po boridování s původními hodnotami a hodnotami tvrdosti s kratší dobou boridování [vlastní zdroj, 28]

7.3.10 Indentační metoda (měření lomové houževnatosti)

Tato metoda se provádí na podobném principu jako zkouška tvrdosti dle Vickerse. Indentorem je opět čtyřboký jehlan, který vniká do zkušebního materiálu. Poté se měřením délky trhlin, které jsou způsobené vtiskem a s využitím vhodného vztahu (Shettův, Palmqvistův vztah), vypočítá lomová houževnatost. Nevýhodou této metody je především to, že nepatří mezi přesné metody určování lomové houževnatosti. Avšak výhodou této metody je její jednoduchost a při dodržování stejného postupu u všech typů zkoumaných vzorků lze dosáhnout poměrně relevantních výsledků. [40]

$$K_{IcSH} = 0,150449 * \sqrt{\left(\frac{HV_{30}}{\sum L}\right)} \quad (2)$$

K_{IcSH} [MN/m^{3/2}] - lomová houževnatost dle Shettyho

HV – tvrdost

$\sum L$ [mm] – suma délek trhlin

$$K_{IcPLQ} = A * \sqrt{HV} * \sqrt{W_g} = A * \sqrt{HV} * \sqrt{\frac{P}{\sum L}} \quad (3)$$

K_{IcPQL} [MN/m^{3/2}] – lomová houževnatost dle Palmqvista

A – konstanta (0,0028)

W_g [N/mm]– houževnatost dle Palmqvista

P [kgf] – vtiskové zatížení

7.3.11 Vyhodnocení lomové houževnatosti

K vyhodnocení lomové houževnatosti vzorků SK bylo využito Shettyho (2) a Palmqvistovo vztahu (3).

Velikost trhlin byla měřena pouze na povrchu, a to od počátku až do konce trhliny. Měření velikosti trhlin bylo provedeno pouze u vzorků T a M. U zbylých vzorků nebylo možné změřit velikost trhlin z důvodu, že se nad křehkou strukturou SK utvořila houževnatější amorfni vrstva, do které trhliny nepronikly, a zároveň tato vrstva trhliny překrývala. Aby bylo možné měření velikosti trhlin provést, musela by být svrchní amorfni vrstva odstraněna a následně by byly znovu provedeny nové vtisky. Pro měření bylo využito čtyř vtisků z předešlého měření tvrdosti dle Vickerse. Poté byl součet délek trhlin dosazen do vztahů (2) a (3) a vypočtena průměrná hodnota lomové houževnatosti dle Shettyho a Palmqvista.

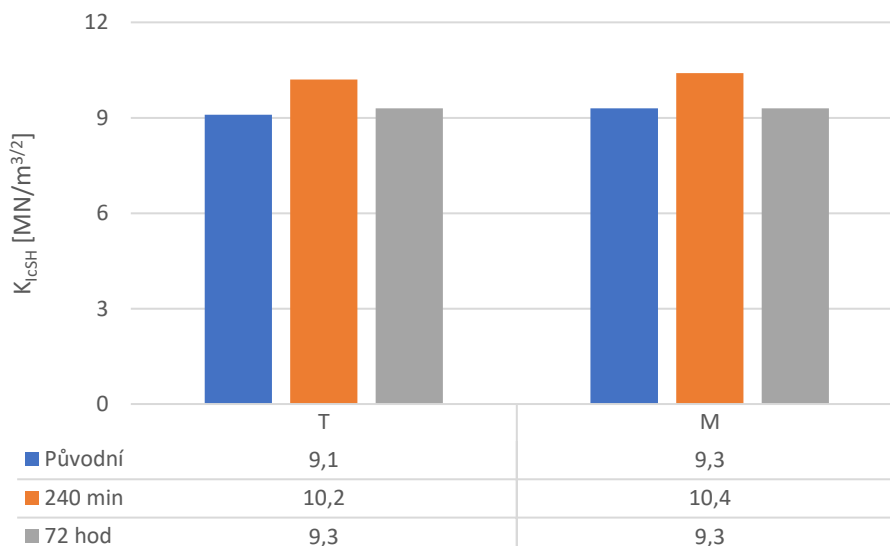
Tab. 6: Vypočtené hodnoty lomové houževnatosti dle Shettyho a Palmqvista [vlastní zdroj, 28]

Označení vzorku	K_{IcSH} [MN/m ^{3/2}]	K_{IcPQL} [MN/m ^{3/2}]	Původní K_{IcSH} [MN/m ^{3/2}] (převzaté [28])
T	9,3±0,36	9,5±0,37	9,1±0,14
M	9,3±0,35	9,5±0,36	9,3±0,23

Hodnota lomové houževnatosti dle Shettyho u vzorku T byla mírně větší než původní hodnota před boridováním. U vzorku M nedošlo ke změně hodnoty lomové houževnatosti. Vzhledem k nemožnosti provedení měření na všech vzorcích SK, nelze v tomto případě rozhodnout o vlivu dlouhé boridovací doby na lomovou houževnatost.

7.3.12 Porovnání výsledků lomové houževnatosti

Vzorky T a M dosahují nižších hodnot lomové houževnatosti oproti vzorkům boridovaným 240 minut. Ačkoliv vzorky s nižší délkou boridování vykazují lepší hodnoty lomové houževnatosti, nelze opět určit pozitivní či negativní přínos dlouhé doby boridování na lomovou houževnatost oproti boridování pouze 240 minut z důvodu nedostatečného množství dat.



Obr. 19: Porovnání hodnot lomové houževnatosti po boridování s původními hodnotami a hodnotami lomové houževnatosti s kratší dobou boridování [vlastní zdroj, 28]

7.3.13 Mercedes test

Pro hodnocení adhezivně-kohezivních vlastností boridové vrstvy-substrát bylo využito tzv. Mercedes testu (vnikací test). Jedná se o vnikací zkoušku, která je velmi rychlá, nenáročná na provedení a současně v praxi velmi rozšířená. Principem této zkoušky je statické vtlačování diamantového indentoru do vzorku silou až 1500 N. Vyvolané napětí způsobí na rozhraní vrstva-substrát pnutí, které zapříčiní vznik drobných trhlinek šířících se k povrchu. Vyhodnocení vtisku probíhá pomocí mikroskopu, kde se přiřadí jednotlivým vtiskům adhezní a kohezní číslo, viz obrázek 20. Toto číslo charakterizuje popraskání či odloupení vrstvy, přičemž první tři třídy popisují vyhovující vzorek. [32, 33, 34]

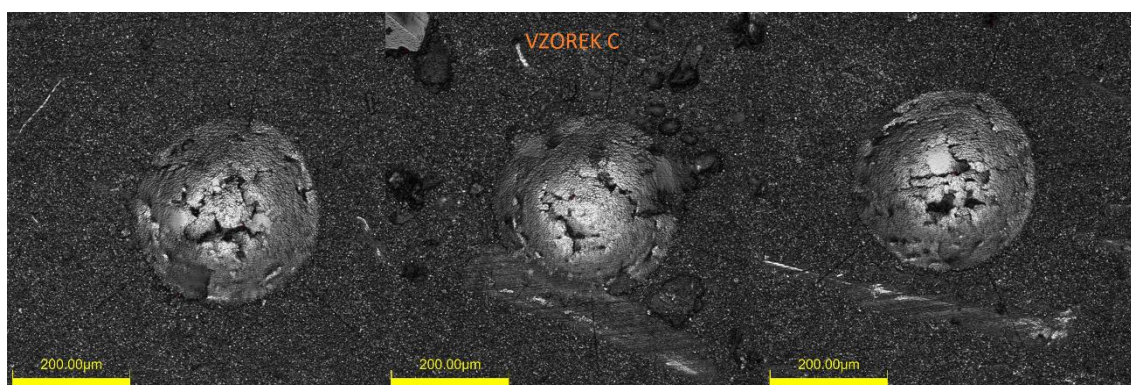


Obr. 20: Hodnocení porušení okolí vtisku při zatížení 1500 N [35]

7.3.14 Vyhodnocení mercedes testu

Pro všechny typy vzorků SK byly provedeny 3 vtisky při zatížení 1500 N pomocí Rockwellova indentoru. Porušení vrstvy v okolí vtisku bylo následně vyhodnoceno na metalografickém mikroskopu, kde ke každému vzorku bylo přiřazeno adhezní číslo. Porušení vrstvy z hlediska popraskání nebylo na snímcích zcela zřetelné, a proto vrstva nebyla hodnocena z hlediska kohezivních vlastností.

U vzorku C nebylo pozorováno znatelné odloupení vrstvy v okolí vtisku a vrstva vykazovala poměrně dobré adhezní vlastnosti. Vzorek byl proto hodnocen adhezním číslem A2. Ačkoliv vrstva nebyla hodnocena z hlediska kohezivních vlastností z důvodu nezřetelného popraskání, nelze si však nevšimnout poměrně dlouhých prasklin vycházejících od vtisku. Vznik těchto prasklin je pravděpodobně zapříčiněn neschopností plastické deformace SK a difuzní vrstvy při vnikání indentoru, který způsobil silné tlakové napětí.



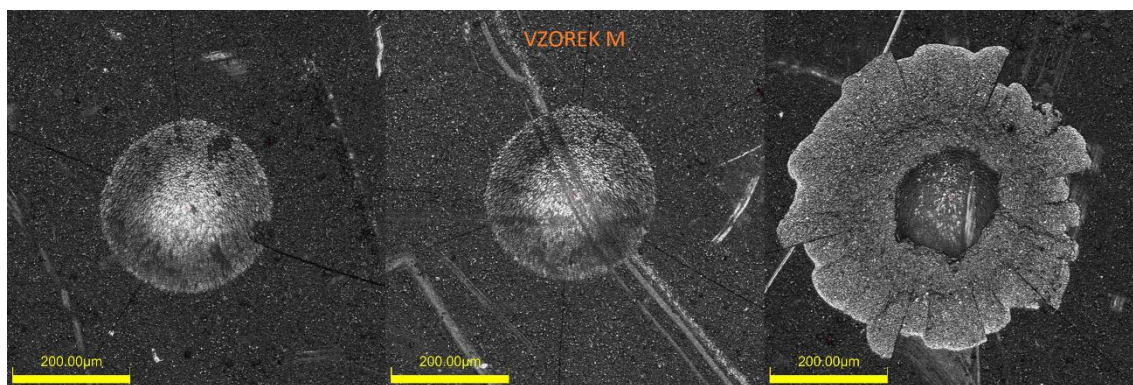
Obr. 21: Mercedes test – detaily vtisků u vzorku C

V případě vzorku E bylo u prvního a druhého vtisku již pozorováno značné adhezní porušení. Naproti tomu u třetího vtisku k adheznímu porušení téměř nedošlo. Vzorek byl tedy celkově hodnocen adhezním číslem A4. Dlouhé praskliny, které byly pozorovány u vzorku C se zde nenacházely.



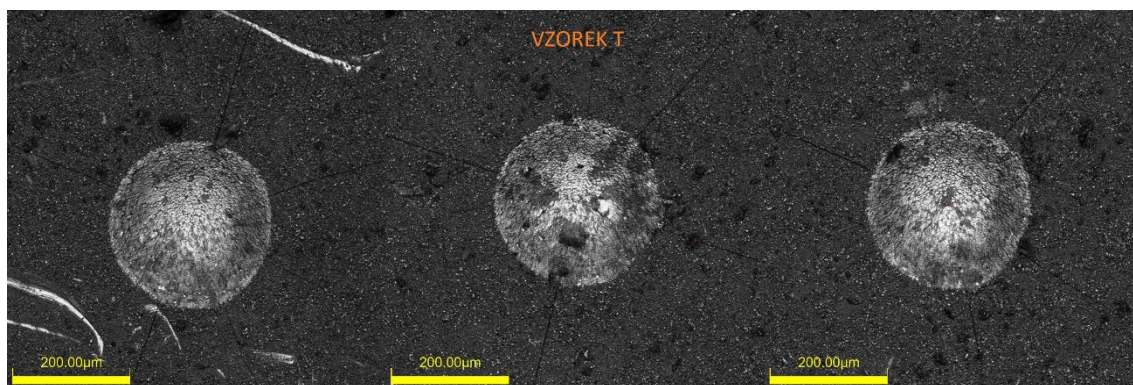
Obr. 22: Mercedes test – detaily vtisků u vzorku E

Na vzorku M u prvního a druhého vtisku došlo k velmi malému adhezivnímu porušení, oproti třetímu vtisku, který vykazoval mnohonásobně horší adhezní vlastnosti. Z důvodu, že třetí vtisk mohl být proveden na defektním místě vrstvy a ostatní vtisky vykazovaly velmi dobré adhezní vlastnosti, byl tento vzorek hodnocen adhezním číslem A2. Zároveň se u vzorku stejně jako u vzorku C nacházely podlouhlé praskliny v okolí vtisku.



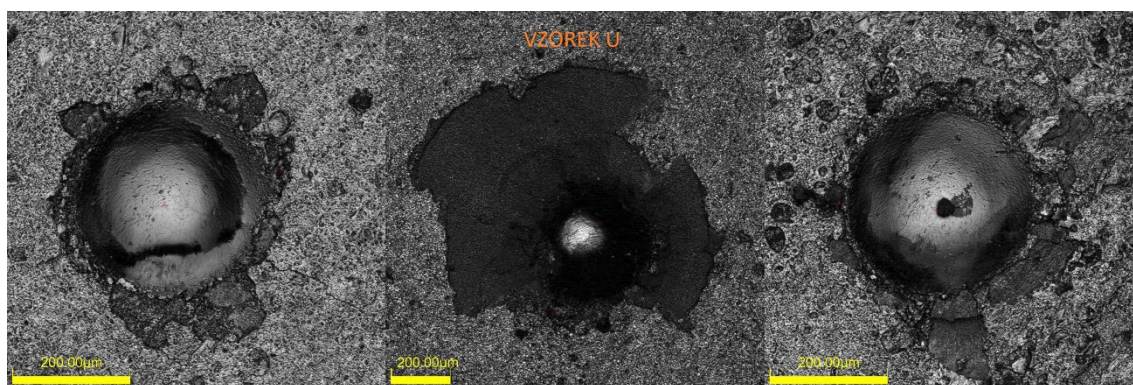
Obr. 23: Mercedes test – detaily vtisků u vzorku M

Adhezní vlastnosti vrstvy u vzorku T vyšly ze všech zkoumaných vzorků SK jako nejlepší, a to z důvodu, že v okolí všech tří vtisků nastalo minimální adhezní poškození vrstvy. Vzorek byl tedy hodnocen adhezním číslem A1. Na vzorku též byly pozorovány velmi zřetelné dlouhé praskliny v okolí vtisku podobně jako v případě vzorku C a M.



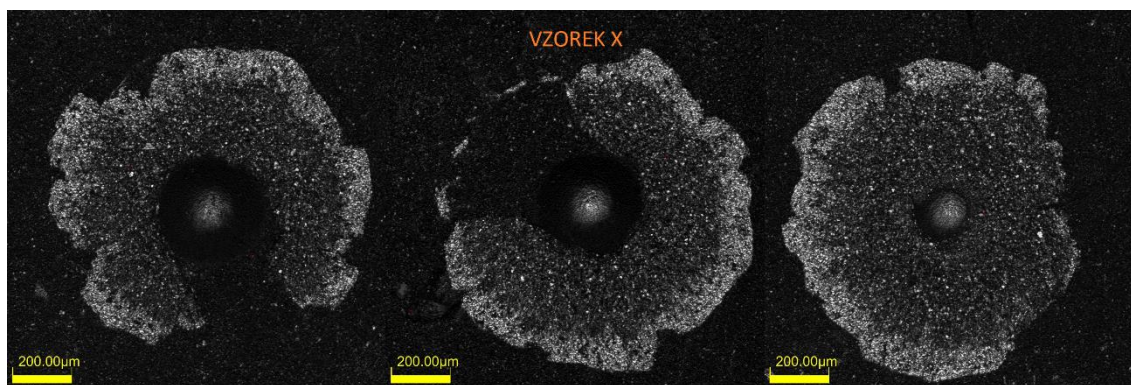
Obr. 24: Mercedes test – detaily vtisků u vzorku T

Špatné adhezní vlastnosti vykazoval vzorek U. Ve všech třech vtiscích došlo ke značnému adheznímu porušení vrstvy, zejména u druhého vtisku, a proto byl tento vzorek hodnocen adhezním číslem A5. Podlouhlé praskliny nebyly u vzorku zaznamenány.



Obr. 25: Mercedes test – detaily vtisků u vzorku U

Nejhorší adhezní vlastnosti ze všech zkoumaných vzorků SK vykazoval vzorek X. Všechny tři vtisky vykazovaly výrazné adhezní porušení a vzorek byl ohodnocen adhezním číslem A6. Dlouhé praskliny stejně jako u vzorků E a U nebyly pozorovány.



Obr. 26: Mercedes test – detaily vtisků u vzorku X

Hodnocení adhezních vlastností vzorků vyšlo ve třech případech jako vyhovující a ve třech jako nevhovující. Podlouhlé praskliny byly pozorovány pouze u vzorků, které vyšly jako vyhovující. U zbývajících vzorků nebyly tyto praskliny zaznamenány. Výskyt těchto prasklin u vzorků s minimálním adhezním porušením lze dle odborné literatury připsat silnému adheznímu spojení na rozhraní vrstvy a podkladového substrátu. [42]

Tab. 7: Vyhodnocení Mercedes testu

Označení vzorku	Adhezní číslo	Kohezní číslo
C	A2	-
E	A4	-
M	A2	-
T	A1	-
U	A5	-
X	A6	-

Mercedes test se vyznačuje poměrně rychlým a jednoduchým vyhodnocením adhezně-kohezních vlastností, ale do jisté míry je nepřesný. Tato nepřesnost je způsobena především odhadnutím adhezního a kohezního čísla, kdy odhad závisí především na zkušenosti jedince provádějící analýzu a jeho subjektivním názoru. Zároveň v některých případech je značně obtížné zařadit vtisk ke správnému adheznímu či koheznímu číslu, které vyjadřuje poškození vrstvy.

7.3.15 Porovnání – mercedes test

V případě vzorků, které byly boridovány pouze 240 minut, vycházely u některých vzorků poměrně odlišné výsledky. K nejhoršímu adheznímu poškození došlo u vzorku U s Ni pojivem následované vzorkem M a C. Zároveň vzorek E vykazoval minimální adhezní poškození a u vzorku X bylo poškození výrazně menší než v případě boridování po dobu 72 hodin. Vzorek T v obou případech vykazoval nejlepší vlastnosti a nebylo u něj žádné rozsáhlejší adhezní poškození. V tomto případě opět nelze přímo rozhodnout, zda delší boridovací doba měla pozitivní či negativní vliv na adhezní vlastnosti.

7.3.16 Tribologický test – Pin-on-Disc

Metoda Pin-on-Disc patří k základním metodám zjišťování tribologických vlastností materiálu. Základem této metody je přitlačování pevně uchyceného zkušební tělíska (pinu) v přípravku na rameni předem definovanou konstantní silou na povrch zkušební vzorku diskového tvaru, který se otáčí konstantní rychlostí. Zkušební tělísko má tvar hrotu či kuličky a působí na povrch testovaného vzorku v určité vzdálenosti od jeho středu, viz obrázek 27. V důsledku tření zkušební tělíska a zkušební vzorku vznikne na jeho povrchu, po předem definovaném počtu kol, stopa opotřebení, která je podrobena analýze (tvar, hloubka, šířka apod.) Na základě této analýzy lze vypočítat ztrátu objemu povrchové vrstvy (vztah 4). Tato hodnota slouží k výpočtu koeficientu opotřebení (vztah 5). Výsledky jsou ovlivněny především tvarem zkušební tělíska a mechanickými a fyzikálními vlastnosti materiálu zkušební vzorku a tělíska. Zároveň významný vliv na výsledek testu má také zatěžující síla, počet otáček, teplota vzorku a okolí a relativní rychlost pohybu mezi tělískem a vzorkem. [33, 34, 36, 37]

$$V = \frac{\pi * r_d * s^3}{6 * r_k} \quad (4)$$

V [mm³] - ztráta objemu

r_d [mm] - poloměr dráhy

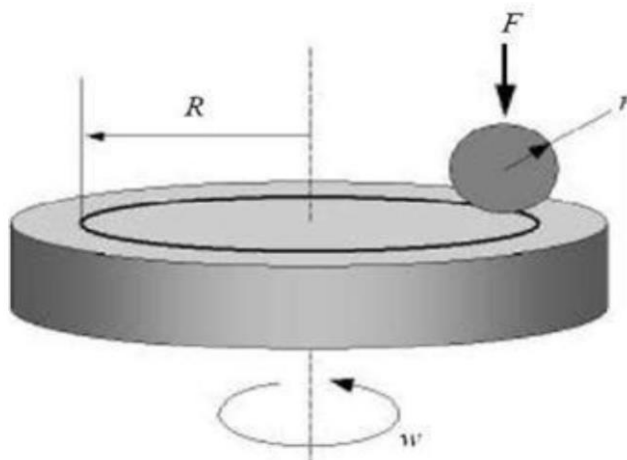
s [mm] - šířka stopy

r_k [mm] – poloměr kuličky

$$W = \frac{V}{\text{celková dráha} * F} \quad (5)$$

W [mm³/m*N] - koeficient opotřebení

F [N] – zatěžující síla



Obr. 27: Princip Ball (Pin)-on-Disc testu [38]

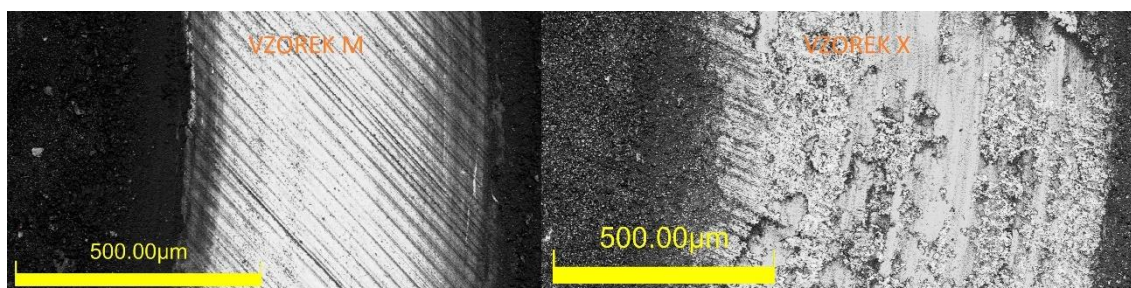
7.3.17 Vyhodnocení – tribologický test

V našem případě bylo využito zkušebního tělíska ve tvaru kuličky (Ball-on-Disc) o poloměru 3 mm. Test byl proveden při zatěžující síle 30 N a počtu cyklů 5000. Pro analýzu byly uskutečněny dvě stopy na každém typu SK. Na každé stopě bylo provedeno měření šířky stopy na 20 místech. Z naměřených hodnot byl vypočítán aritmetický průměr a dosazením hodnot do vztahu (4) a (5), byl vypočten koeficient opotřebení pro zkoumané vzorky SK.

Tab. 8: Vypočtené hodnoty koeficientu opotřebení [vlastní zdroj, 28]

Označení vzorku	Koeficient opotřebení [mm ³ /N*m]*10 ⁻²	Původní hodnota koeficientu opotřebení [mm ³ /N*m]*10 ⁻² (převzaté [28])
C	568,3±355,49	11,6±4,82
E	404,9±51,90	8,1±2,72
M	210,2±147,15	5,3±0,76
T	455,6±29,14	5,8±1,78
U	1007,8±120,46	7,1±2,93
X	2243,8±667,22	22,2±2,94

Z tabulky vypočtených hodnot koeficientu opotřebení vyplývá, že došlo k výraznému zhoršení odolnosti proti otěru u všech zkoumaných vzorků SK. Nejhorší výsledky byly zaznamenány u vzorků U a X, kde se naměřená hodnota koeficientu opotřebení lišila oproti původní hodnotě více než 100násobně. Toto zhoršení lze připsat vzniku houževnaté amorfni vrstvy na povrchu SK, která špatně odolává otěru. Naproti tomu u vzorků M, kde byl povrch jen částečně pokryt nespojitými ostrůvky této vrstvy, došlo k nejmenšímu zhoršení koeficientu opotřebení ze všech zkoumaných typů SK. Rovněž u vzorků s minimálním podílem vrstvy na povrchu (M a T) bylo zaznamenáno pouze abrazivní opotřebení. V případě vzorků, kde vrstva pokrývala větší část povrchu SK, bylo zaznamenáno abrazivní opotřebení společně s adhezivním opotřebem, viz obrázek 28.

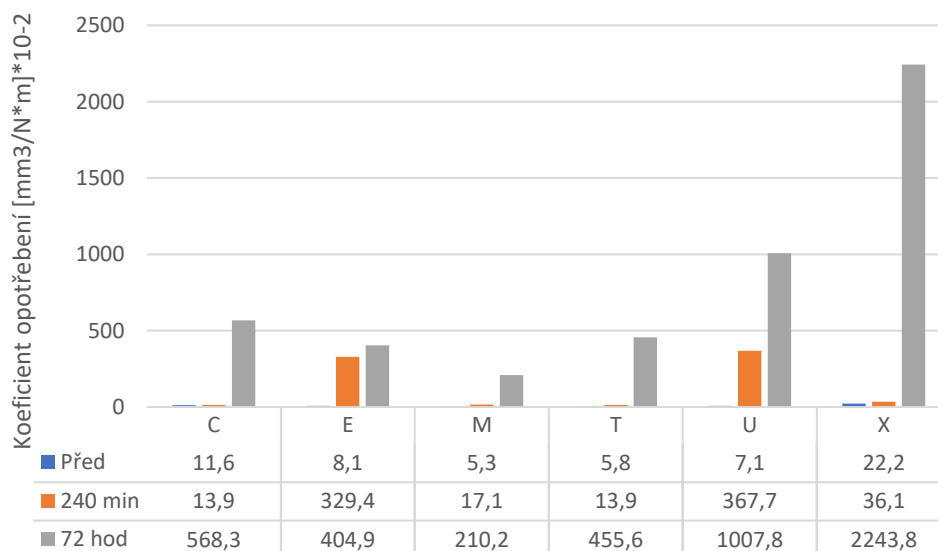


Obr. 28: Ball-on-Disc – Detail stopy u vzorku M (vlevo) a X (vpravo)

Z důvodu poměrně značných odchylek koeficientu opotřebení od vypočtených hodnot nelze toto měření považovat za přesné. Avšak výsledné hodnoty koeficientu opotřebení jsou tak vysoké, že i při započtení nepřesností lze jednoznačně říci, že boridování po dobu 72 hodin výrazně zhoršilo odolnost SK proti otěru.

7.3.18 Porovnání – tribologický test

Vzorky boridované 72 hodin mají ve všech případech výrazně vyšší hodnoty koeficientu opotřebení oproti vzorkům boridovaným pouze 240 minut. Nejmenší rozdíl mezi hodnotami koeficientů opotřebení je u vzorků E a U, kde se stejně jako u boridování po dobu 72 hodin utvořila houževnatá amorfni vrstva na povrchu SK. U zbylých vzorků se vrstva ne vytvořila a došlo pouze k minimálnímu zhoršení odolnosti proti otěru.



Obr. 29: Porovnání hodnot koeficientu opotřebení po boridování s původními hodnotami a hodnotami koeficientu opotřebení s kratší dobou boridování [vlastní zdroj, 28]

Z tohoto porovnání jednoznačně plyne, že delší boridovací doba SK značně zhoršuje odolnost proti otěru.

8 Shrnutí výsledků a provedených měření

K určení tloušťky difuzní vrstvy byla provedena metalografická analýza na příčném výbrusu. Nejnižší tloušťky dosahovala vrstva u vzorku C, kde měla průměrnou tloušťku $13,3 \pm 0,91 \mu\text{m}$. Naproti tomu maximální tloušťka vrstvy byla zaznamenána u vzorku U s Ni pojivem, kde měla hodnotu $95,9 \pm 4,35 \mu\text{m}$. Tyto hodnoty jsou výrazně vyšší než u boridování po dobu 240 minut, kde nejnižší naměřená hodnota byla u vzorku M. Vrstva zde dosahovala tloušťky pouhých $6,6 \pm 1,34 \mu\text{m}$. Nejvyšší tloušťka $41,1 \pm 1,63 \mu\text{m}$ byla stejně jako u delší doby naměřena u vzorku U. Průměrná hodnota tloušťky vrstvy u vzorků s delší dobou boridování vzrostla o 333 %, kde k největšímu nárůstu došlo u vzorku E. Tloušťka zde narostla o 584 %. Z této analýzy vyplynuly předem očekávané výsledky a to, že tloušťka difuzní boridovací vrstvy závisí na délce boridování. Zároveň u vzorků s Ni pojivem se difuzní vrstva skládala z dvou oblastí. Tím se potvrdilo tvrzení z předešlých prací s kratší dobou boridování.

K vyhodnocení povrchu vzorku byla provedena SEM analýza. Na snímcích byl zaznamenán vznik amorfni vrstvy na povrchu SK u všech zkoumaných vzorků. Vrstva se napříč vzorky lišila celistvostí a jen u vzorků s Ni povrchem se vytvořila po celém povrchu. Vznik této vrstvy na všech zkoumaných typech SK nebyl předpokládán, neboť při analýze příčného výbrusu nebyla patrná a u kratší doby boridování se vrstva utvořila pouze u vzorků s Ni pojivem.

Jako další metody k vyhodnocení vlastností SK po boridování bylo využito zkoušky tvrdosti dle Vickerse. U této zkoušky vyšly poměrně překvapivé výsledky. Na zkoumaných vzorcích SK vyjma vzorků E a M došlo k poklesu tvrdosti, avšak z teoretické části bakalářské práce a ze vzorků boridovaných kratší dobu plyne, že tvrdost se boridováním zpravidla zvyšuje. Tento pokles hodnot tvrdosti lze pravděpodobně připsat zkráslení výsledných hodnot tvrdostí, které mohlo vzniknout při vniku indentoru do houževnaté amorfnní vrstvy, která se utvořila na povrchu zkoumaných vzorků, a tím naměřené hodnoty neodpovídaly skutečné tvrdosti povrchu SK. Nejnižší tvrdost $1060 \pm 37,4$ HV byla naměřena na vzorku X a nejvyšší hodnota povrchové tvrdosti $1877 \pm 72,2$ HV na vzorku T. V průměru došlo k poklesu povrchové tvrdosti o 3,12 % oproti hodnotám před boridováním. V případě porovnání s kratší dobou boridování vyšly hodnoty tvrdostí vzorků boridovaných po dobu 72 hodin opět horší (v průměru o 4,67 % nižší), neboť vyjma vzorku U, kde dokonce hodnota tvrdosti byla nižší než u boridování po delší dobu, došlo ve všech případech k nárůstu tvrdosti.

Další metoda k vyhodnocení vlastností sloužila k určení lomové houževnatosti pomocí indentační metody. V tomto případě však nelze brát měření za relevantní, neboť bylo provedeno pouze pro dva typy SK, a to z důvodu, že u zbylých vzorků vzniklé trhliny od vtisků nepronikly do amorfnní vrstvy na povrchu a zároveň trhliny vrstva překrývala.

Adhezivně-kohezivní vlastnosti byly hodnoceny pomocí Mercedes testu. U zkoumaných vzorků bylo znemožněno určení kohezivních vlastností, neboť praskliny nebyly na snímcích patrné. Adhezní vlastnosti boridovaných SK se značně lišily napříč vzorky a též se lišily v případě porovnání se vzorky s kratší dobou boridování. Pouze u vzorku T došlo ke shodě a vzorek měl v obou případech nejlepší adhezní vlastnosti ze zkoumaných typů SK. Nejhorší adhezní vlastnosti vykazoval vzorek X.

Posledním provedeným testem byl Ball-on-Disc test, který byl vykonán k určení koeficientu opotřebení. U všech zkoumaných vzorků SK byl zaznamenán značný pokles odolnosti proti ořezu. To bylo pravděpodobně opět zapříčiněno přítomností houževnaté amorfnní vrstvy na povrchu SK. Hodnoty koeficientu opotřebení se pohybovaly od $210,2 \pm 147,15$ $[\text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}] \cdot 10^{-2}$ do $2243,8 \pm 667,22$ $[\text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}] \cdot 10^{-2}$. Nejnižší hodnota koeficientu opotřebení náležela vzorku M, který měl nejnižší hodnotu koeficientu opotřebení i před boridováním ($5,3 \pm 0,76$ $[\text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}] \cdot 10^{-2}$). Nejvyšší hodnota byla naměřena u vzorku X a vzorek měl i nejvyšší hodnotu před boridováním ($22,2 \pm 2,94$ $[\text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}] \cdot 10^{-2}$). Ovšem k největšímu zhoršení došlo u vzorku U, kde se hodnota koeficientu opotřebení zvýšila z původní hodnoty $7,1 \pm 2,93$ $[\text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}] \cdot 10^{-2}$ na $1007,8 \pm 120,46$ $[\text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}] \cdot 10^{-2}$, což odpovídá nárůstu o 14 194 %. V průměru se hodnoty koeficientů zhoršily o 8143 % oproti neboridovaným vzorkům. V případě porovnání hodnot s hodnotami vzorků s kratší dobou boridování došlo v průměru k nárůstu koeficientu opotřebení o 629 %.

Z výše zmíněných výsledků testů vyplývá, že dlouhá doba boridování nepřináší pozitivní vliv na vlastnosti SK a téměř ve všech případech došlo k jejich degradaci.

Závěr

Tato bakalářská práce na téma vlastnosti slinitých karbidů po boridování obsahuje přehled běžných úprav slinitých karbidů a jejich možného budoucího vývoje, a to zejména v oblasti boridování. V úvodu teoretické části se práce krátce zabývá historií a výrobou slinitých karbidů společně s vlivem mikrostruktury na vlastnosti. Dále mapuje současný stav úprav slinitých karbidů z hlediska povlakování a tepelného a chemicko-tepelného zpracování se zaměřením na boridování. Cílem experimentální části práce bylo zjistit vliv dlouhé boridovací doby na vlastnosti vybraných typů slinitých karbidů, které se vzájemně lišily velikostí zrna a druhem pojiva. Vzorky slinitých karbidů byly zkoumány z hlediska adhezivně-kohezivních vlastností substrátu po boridování. Dále na nich byla provedena metalografická analýza, měření tvrdosti a lomové houževnatosti. Vzorky byly také zkoumány z hlediska odolnosti proti otěru. Jednotlivé výsledky byly porovnány s výsledky z předešlých prací, kde boridování probíhalo na stejných typech slinitých karbidů pouze po dobu 240 minut. Přestože některé provedené testy nebylo možné vyhodnotit v plném rozsahu a v některých případech nebylo možno jednoznačně rozhodnout o pozitivním či negativním vlivu na vlastnosti, lze však obecně říci, že dlouhá doba boridování nepřináší pozitivní vliv na vlastnosti slinitých karbidů. Pro přesnější výsledky by do budoucna bylo vhodné provést testy na větším množství vzorků a zároveň by se mohlo využít i jiných metod. Další výzkum v oblasti boridování slinitých karbidů by bylo dobré zaměřit na oblast využití difuzní vrstvy pro zlepšení adheze diamantových povlaků, neboť tato oblast je stále poměrně málo prozkoumána a má velký potenciál pro budoucí využití.

Seznam citované literatury

- [1] HUMÁR, Anton. *Materiály pro řezné nástroje*. Praha: MM Publishing, 2008. ISBN 978-80-254-2250-2.
- [2] UPADHYAYA, Gopal S. *Cemented tungsten carbides: production, properties, and testing*. Westwood, N.J: Noyes Publications, 1998. ISBN 0-8155-1417-4.
- [3] KOZÁK, Jindřich. Historie a vývoj karbidů wolframu. In: *Digitální knihovna Univerzity Pardubice* [online]. Svitavy, 2012 [cit. 2020-12-04]. Dostupné z: https://dk.upce.cz/bitstream/handle/10195/48764/KozakJ_HistorieAvyvoj_2012.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- [4] GENERAL CARBIDE CORPORATION. The Designer's Guide to Tungsten Carbide. *General Carbide* [online]. Greensburg, PA, 2015 [cit. 2020-12-04]. Dostupné z: <https://www.generalcarbide.com/assets/pdf/GCDesignerGuide.pdf>
- [5] MM PRŮMYSLOVÉ SPEKTRUM. Prášková metalurgie a její využití. *Mmspektrum* [online]. 2002 [cit. 2020-12-04]. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/praskova-metalurgie-a-jeji-vyuziti.html>
- [6] BRICÍN, David. *Vlastnosti slinutých karbidů*. Plzeň, 2019. Disertační práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta strojní. Vedoucí práce Antonín Kříž.
- [7] KŘÍŽ, Antonín. *Prášková metalurgie* [online]. Západočeská univerzita v Plzni [cit. 2020-12-04]. Dostupné z: https://www.opi.zcu.cz/praskova_metalurgie.pdf
- [8] MM PRŮMYSLOVÉ SPEKTRUM. Trendy v povlakování slinutých karbidů. *Mmspektrum* [online]. 2001 [cit. 2020-12-04]. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/trendy-v-povlakovani-slinutych-karbidu.html>
- [9] KONYASHIN, I.Yu. PVD/CVD technology for coating cemented carbides. *Surface and Coatings Technology* [online]. Moskva, 1995, s. 277-283 [cit. 2020-12-04]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/025789729402325K>
- [10] KŘÍŽ, Antonín. *Nové trendy* [online]. Západočeská univerzita v Plzni [cit. 2020-12-04]. Dostupné z: https://www.opi.zcu.cz/Nove_trendy.pdf
- [11] KŘÍŽ, Antonín. *Tenké vrstvy* [online]. Západočeská univerzita v Plzni [cit. 2020-12-04]. Dostupné z: https://www.opi.zcu.cz/tenke_vrstvy_fel_1.pdf
- [12] HAUBNER, R. a W. KALSS. Diamond deposition on hardmetal substrates – Comparison of substrate pre-treatments and industrial applications. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [online]. 2010, s. 475-483 [cit. 2020-12-04]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S026343681000051X>
- [13] POLINI, Riccardo, Massimiliano BARLETTA, Silvia VESCO a R. RUBINO. Recent Advances in the Deposition of Diamond Coatings on Co-Cemented Tungsten Carbides. *Advances in Materials Science and Engineering* [online]. Hindawi Publishing Corporation, 2012 [cit. 2020-12-04]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/236942008_Recent_Advances_in_the_Deposition_of_Diamond_Coatings_on_Co-Cemented_Tungsten_Carbides
- [14] GARCÍA, José, Verónica Collado CIPRÉS, Andreas BLOMQUIST a Bartek KAPLAN. Cemented carbide microstructures: a review. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [online]. 2019, s. 40-68 [cit. 2020-12-04]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S026343681830533X?pes=vor>

- [15] MA, Lei, Xiang YU, Zhijian PENG, Zhi-qiang FU, Wen YUE, Wang CHENGBIAO a Meng HUA. Improvement of Film-to-Substrate Adhesion for Diamond and Related Films by Plasma-Based Technologies. *IEEE Transactions on Plasma Science* [online]. 2011 [cit. 2020-12-04]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/252056005_Improvement_of_Film-to-Substrate_Adhesion_for_Diamond_and_Related_Films_by_Plasma-Based_Technologies
- [16] YUAN, Yigao, Lanping FU a Jianpeng LI. Annealing effect on the mechanical properties of ultrafine WC–Co materials. *Journal of Applied Research and Technology* [online]. 2017, s. 396-401 [cit. 2020-12-04]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1665642317300627>
- [17] KŘÍŽ, Antonín a David BRICÍN. Properties and Testing of Cemented Carbides. *Powder Metallurgy – Fundamentals and Case Studies* [online]. 2017, s. 273-297 [cit. 2020-12-04]. ISBN 978-953-51-4892-0. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/books/powder-metallurgy-fundamentals-and-case-studies/properties-and-testing-of-cemented-carbides>
- [18] KŘÍŽ, Antonín, David BRICÍN a Vojtěch PRŮCHA. The Potential for Heat Treating Cemented Carbides. *Manufacturing Technology* [online]. 2018, s. 600-604 [cit. 2020-12-04]. Dostupné z: <https://journalmt.com/pdfs/mft/2018/04/13.pdf>
- [19] KALSI, Nirmal S., Rakesh SEHGAL a Vishal S. SHARMA. Effect of tempering after cryogenic treatment of tungsten carbide–cobalt bounded inserts. *Bulletin of Materials Science* [online]. 2014, s. 327-355 [cit. 2020-12-04]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12034-014-0634-9>
- [20] GU, Lining, Jiwu HUANG, Yunfeng TANG, Chenhui XIE a Shuangshuang GAO. Influence of different post treatments on microstructure and properties of WC-Co cemented carbides. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2015, s. 116-119 [cit. 2020-12-04]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838814022610>
- [21] HAMZAOGLU, Ebru, Safak YILMAZ a Turgut GULMEZ. Effect of Plasma Nitriding on the Performance of WC-Co Cutting Tools. *Journal of Materials Engineering and Performance* [online]. 2010, s. 405-408 [cit. 2020-12-04]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11665-010-9698-x>
- [22] BARBATTI, C., J. GARCIA, F. SKET, A. KOSTKA a A.R. PYZALLA. Influence of nitridation on surface microstructure and properties of graded cemented carbides with Co and Ni binders. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2008, s. 5962-5975 [cit. 2020-12-04]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897208006129>
- [23] CAMPOS, Raonei Alves, Vladimir Jesus TRAVA-AIROLDI, Danilo Maciel BARQUETE, Joao Roberto MORO a Evaldo José CORA. Influence of Boriding Process in Adhesion of CVD Diamond Films on Tungsten Carbide Substrates. *Materials Research* [online]. 2015 [cit. 2020-12-04]. Dostupné z: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392015000500925
- [24] MÁRQUEZ-HERRERA, A., Gabriel BERMÚDEZ-RODRÍGUEZ, E. HERNANDEZ-RODRÍGUEZ, M. MELÉNDEZ-LIRA a M. ZAPATA-TORRES. Boride coating on the surface of WC–Co-based cemented carbide. *International Journal of Materials Research* [online]. 2016, s. 676-679 [cit. 2020-12-04]. Dostupné z: <https://www.hanser-elibrary.com/doi/epdf/10.3139/146.111387>
- [25] HAZLINGER, Marián a Roman MORAVČÍK. *Chemicko-tepelné spracovanie materiálov*. Bratislava: Slovenská technická univerzita v Bratislavě, 2008. ISBN 978-80-8096-067-4.

- [26] KULKA, Michal. *Current Trends in Boriding: Techniques*. Švýcarsko: Springer Nature Switzerland, 2019. ISBN 978-3-030-06781-6.
- [27] JOHNSTON, Jamin M. a Shane A. CATLEDGE. Metal-boride phase formation on tungsten carbide (WC-Co) during microwave plasma chemical vapor deposition. *Applied Surface Science* [online]. 2015, s. 315-327 [cit. 2020-12-04]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943321503161X>
- [28] PRŮCHA, Vojtěch a David BRICÍN. Properties of Borided Cemented Carbides with Various Binders. *Defect and Diffusion Forum* [online]. 2020 [cit. 2020-12-04]. Dostupné z: <https://www.scientific.net/DDF.403.1>
- [29] MM PRŮMYSLOVÉ SPEKTRUM. Vytváření tvrdých a oteruvzdorných povrchů pomocí boridování. *Mmspektrum* [online]. 2010 [cit. 2020-12-04]. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/vytvareni-tvrдых-a-oteruvzdorných-povrchu-pomoci-boridovani.html>
- [30] GUABIANO, Lin, Zhang ZHONGJIAN, Qiu ZHIHAI, Luo XIANG, Wang JIAHUA a Zhao FEIFEI. Boronizing mechanism of cemented carbides and their wear resistance. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [online]. 2013, s. 351-355 [cit. 2020-12-04]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S026343681300111X>
- [31] TANG, W., S. WANG a F. LU. Preparation and performance of diamond coatings on cemented carbide inserts with cobalt boride interlayers. *Diamond and Related Materials* [online]. 2000, s. 1744-1748 [cit. 2020-12-04]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963500002855>
- [32] PRŮCHA, Vojtěch, Antonín KŘÍŽ a Michal KAREŠ. *Vliv tloušťky vrstvy a rozdílných substrátů na adhezivní vlastnosti* [online]. 2020 [cit. 2021-5-12]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/338913379_VLIV_TLOUSTKY_VRSTVY_A_RO_ZDILNYCH_SUBSTRATU_NA_ADHEZNI_VLASTNOSTI_THE_EFFECT_OF_LAYER_THICKNESS_AND_OF_DIFFERENT_SUBSTRATES_ON_ADHESION_PROPERTIES
- [33] RAJTMAJER, Josef. *Testování adheze tenkých vrstev metodou cross hatch*. Plzeň, 2016. Bakalářská práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta elektrotechnická. Vedoucí práce Jiří Navrátil.
- [34] SOSNOVÁ, Martina. *Kluzné vrstvy a metody hodnocení adhezivně-kohezivního a tribologického chování*. Plzeň, 2006. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta strojní. Vedoucí práce Antonín Kříž.
- [35] KŘÍŽ, Antonín. *Komplexní vlastnosti řezných nástrojů s tenkými vrstvami nitridů kovů*. Plzeň, 2005. Habilitační práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta strojní.
- [36] RENDL, Mikoláš. *Tribologie pro letecké aplikace*. Praha, 2019. Diplomová práce. České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní. Vedoucí práce Petr Drašnar.
- [37] KŘÍŽ, Antonín. *Hodnocení vlastností tenkých vrstev nitridu kovů* [online]. Plzeň [cit. 2021-5-12]. Dostupné z: https://www.opi.zcu.cz/HODNOCENI_VLASTNOSTI_TENKYCH_VRSTEV_%20NITRIDU_KOVU.pdf
- [38] KRZAN, Boris a Jose VIZINTIN. *Tribological properties of lubricants derived from renewable resources* [online]. 2006 [cit. 2021-5-12]. ISSN 0350-350X. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/27192091_TRIBOLOSKA_SVOJSTVA_MAZIVA_IZ_OBNOVLJIVIH_IZVORA

- [39] BRICÍN, David a Vojtěch PRŮCHA. *The influence of boriding on the properties of cemented carbides* [online]. 2020 [cit. 2021-5-12]. Dostupné z: <https://www.scientific-publications.net/get/1000042/1599935919553735.pdf>
- [40] ŠPIRIT, Zbyněk. *Vybrané vlastnosti slinutých karbidů a jejich využití na řezné nástroje*. Plzeň, 2013. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta strojní. Vedoucí práce Antonín Kříž.
- [41] ŠEBESTOVÁ, Hana. *Základy přípravy vzorků pro optickou metalografii* [online]. [cit. 2021-5-12]. Dostupné z: <https://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/texty/znm2-1.pdf>
- [42] KŘÍŽ, Antonín. *Vlastnosti řezných nástrojů s tenkými vrstvami TiN, ZrN*. Plzeň, 1998. Disertační práce. Západočeská univerzita v Plzni.
- [43] SEM/EDS analýza. *Průzkum umění cz* [online]. [cit. 2021-5-12]. Dostupné z: <http://pruzkumumeni.cz/metody-pruzkumu/sem-eds-analyza/>
- [44] SOUČEK, Pavel. *Analýza vrstev pomocí elektronové spektroskopie a podobných metod* [online]. 2010 [cit. 2021-5-12]. Dostupné z: http://monoceros.physics.muni.cz/~dorian/Soucek_Elektronova_mikroskopie.pdf