

DOKTORI ÉRTEKEZÉS



**Gyémánt-MMC kölcsönhatás és szerepe a mesterséges
gyémántréteg képzésében**

Rugóczy Péter

okleveles anyagmérnök

Témavezető:

Dr. Lakatos János

Doktori Iskola vezetője:

Dr. Gácsi Zoltán

Miskolci Egyetem

Műszaki Anyagtudományi Kar

Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola

Kémiai Intézet

Miskolc

2021

Tartalomjegyzék

Alkalmazott jelölések	1
1. Bevezetés	3
2. Irodalmi áttekintés	5
2.1. WC–Co típusú fémkompozit anyagok.....	5
2.2. WC–Co fémkompozitok előkészítése gőzfázisú gyémántréteg leválasztására	7
2.3. Gyémántréteg leválasztása fémkompozit anyagokra.....	12
3. Célkitűzés	22
4. Kísérleti anyagok és módszerek	23
4.1. A szelektív Co oldási kísérletek bemutatása.....	23
4.2. Keményfémek összetételének meghatározása	25
4.3. Gyémántleválasztás HFCVD módszerrel	25
4.4. Vizsgálati módszerek a módosított felületi réteg, illetve a leválasztott gyémántrétegek jellemzésére	26
5. Eredmények és értékelésük	29
5.1. A keményfém kompozit felületének módosulása a Murakami-reagenssel történő kezelés során.....	29
5.2. Keményfémek kobalt alapú fémes fázisának szelektív oldási modellje a tiszta anyagok oldódási sebessége alapján	34
5.3. A gyémántképződést gátló kobalt eltávolítása a hordozó felületi rétegeből.....	37
5.3.1. A kobalt szelektív oldásának mechanizmusa	37
5.3.2. Keményfémek fémes fázisának szelektív oldása, az oldási görbék meghatározása	41
5.3.3. Keményfémek fémes és nemfémes fázisának összetétele, tömegtörtje és területaránya.....	47
5.3.4. Keményfémek fémes fázisának szelektív oldása, az oldódás sebessége	58
5.3.5. Keményfémek szelektív oldással módosított felületi rétegvastagságának változása a fémes fázis szelektív oldási idejének függvényében.....	63

5.4. Keményfémek kobalt alapú fémes fázisának szelektív oldási modellje, a szelektivitás jellemzése	73
5.5. Keményfémek szelektív Co oldással módosított felületi rétegének szilárdsága	83
5.6. Szelektív kobaltoldás hatása az elsődleges gyémántcsíra képződésre HFCVD reaktorban	89
5.7. A rétegstabilitás változása gyémántréteg kialakítása után.....	94
Összefoglalás	104
Summary.....	107
Új tudományos eredmények bemutatása, tézisek	110
Irodalomjegyzék	113
Publikációs tevékenység az MTMT alapján.....	119
Köszönetnyilvánítás	121
Mellékletek	122

Alkalmazott jelölések

$A_{A,f,k}$: a fémes fázis területaránya a keményfémen, (mértékegység nélküli mennyiség a $\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ -ből származtatva)

$A_{A,f,k}$: a fémes fázis területaránya a keményfémen, ($\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$)

A_m : a minta felülete, cm^2

A_{WC} : a WC szemcsék felülete a módosított felületi rétegben, a minta egységnyi felületére vonatkoztatva ($\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$)

a : egységnyi élhosszúság, cm

c_1 : az egységnyi felületű fémes fázisról oldódó kobalt oldódási sebesség együtthatója reakciókontrollált folyamatban, $\text{mg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$

c_2 : az egységnyi felületű fémes fázisról oldódó kobalt oldódási sebesség együtthatója diffúziókontrollált folyamatban, $\text{mg} \cdot \text{s}^{-1/2} \cdot \text{cm}^{-2}$

c_3 : a módosított felületi réteggépződés sebességi állandója $d = c_3 \cdot t$ esetben, cm s^{-1}

c_4 : a módosított felületi réteggépződés sebességi állandója a $d = c_4 \cdot t^n$ esetben, $\text{cm} \cdot \text{s}^{-n}$

d : a keményfém fémes fázisának szelektív oldásával módosított felületi rétegvastagsága, cm

k : a WC por oldódási sebesség együtthatója, $\text{mg cm}^{-2} \text{s}^{-1}$

$m_{A,Co}$: a fémes fázis felületegységéről oldott Co mennyisége, $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$

$m_{Co,k}$: a keményfém felületegységéről oldott Co mennyisége, $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$

$m_{Co,k,f}$: a keményfém fémes fázisból oldódó Co mennyisége, $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$

$m_{Co,k,\eta}$: a keményfém η -fázisból oldódó Co mennyisége, $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$

$m_{f,k}$: a keményfémből kioldott fémes fázis mennyisége, mg

$m_{i,f}$: az i -edik ötvöző kénsavas hidrogén-peroxid oldatban oldódott tömege, mg

$m_{nf,k}$: a kioldás által érintett térfogatrészben lévő nemfémes fázis mennyisége, g

$m_{W,k}$: a keményfém minta egységnyi felületéről oldódott W mennyisége, mg cm^{-2}

$m_{x,f}$: az adott ötvöző kénsavas hidrogén-peroxid oldatban oldódott tömege, mg

M_W : A volfrám moláris tömege, $\text{g} \cdot \text{mól}^{-1}$

M_{Co} : A kobalt moláris tömege, $\text{g} \cdot \text{mól}^{-1}$

$S_{V,Wc}$: a WC szemcsék fajlagos felülete, $\text{cm}^2 \text{ cm}^{-3}$

t : az oldás ideje, s

V_f : a keményfémből kioldott fémes fázis térfogata, cm^3

V_{nf} : a keményfémekben lévő nemfémes fázis térfogata azon térfogatrészben, melyből a fémes fázis kioldásra került, cm^3

$V_{k,mf}$: a keményfém térfogata a módosított felületi rétegben, egységnyi felületű mintára vonatkoztatva, $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2}$

$V_{V,f}$: a fémes fázis térfogataránya

V_S : keményfém térfogat, amelyből a fémes fázis kioldásra került, cm^3

W_B : az adott ötvöző tömegszázaléka a fémes fázisban, $\text{m/m} \%$

x : a keményfém fémes fázis tartalma, $\text{m/m} \%$

ρ_f : a fémes fázis sűrűsége, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

ρ_{nf} : a nemfémes fázis sűrűsége, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

ρ_{Co} : a Co sűrűsége, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

ρ_{WC} : a WC sűrűsége, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

$\omega_{f,k}$: a fémes fázis tömeghányada a keményfémekben, $\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$

$\omega_{Co,f}$: a Co tömeghányada a fémes fázisban, $\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$

$\omega_{Co,k}$: a Co tömeghányada a keményfémekben, $\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$

$\omega_{WC,k}$: a WC tömeghányada a keményfémekben, $\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$

1. Bevezetés

A gyémánt, mint az egyik szénmódosulat, nem csak drága ékszer, hanem kiváló optikai, termikus, kémiai és fizikai tulajdonságai miatt nagy gyakorlati jelentőséggel bíró anyagtípus. Ezen előnyös tulajdonságok hasznosítására csak akkor van lehetőség, ha az egyes tulajdonságokat hordozó gyémántformákat ipari szinten elő lehet állítani.

Felületre leválasztott gyémántrétegeket széleskörűen használnak a szélsőséges terhelésnek kitett megmunkáló szerszámok élettartamának, a megmunkált darabok felületi minőségnek és a megmunkáló technológia biztonságának növelése érdekében. Ezen szerszámok alapanyaga a gyakorlatban szinte kizárólag valamilyen fém mátrixú kompozit (MMC). Fémkompozit hordozókon a gyémántréteget, ill. rétegeket gázfázisú leválasztással hozzák létre. A bevonatok kialakítása a megmunkáló szerszámokon az ipari gyakorlatban immár három évtizede használatos, főleg kísérleti úton kifejlesztett technológián alapszik. A jól alkalmazható gyakorlat ellenére számos kutató foglalkozik ma is a gyémántbevonatok kialakításának elméleti kérdéseivel, ugyanis sok vonatkozásában a gyémántréteg kialakításának tudományos alapja a különböző összetételű felületeken máig hiányos. Különösen fontos további kutatásokat igénylő kérdéseknek ítélem a gyémánthordozó és a leválasztott gyémántréteg közötti adhézió kérdését, valamint a hordozó anyagának befolyását a kémiai módszerekkel növesztett gyémántréteg szerkezetére. A hordozó felületi rétegét sok esetben módosítani kell a kedvező gyémántképződés feltételének megteremtése érdekében, ezzel egy köztes réteg keletkezik a képződő gyémántréteg és a nagy szilárdságú keményfém tömbfázisa között, ami kihat a gyémántréteg rögzítettségére a hordozón.

A gyémántbevonattal ellátott megmunkáló szerszámok az esetek többségében kobaltba ágyazott volfrámkarbid fémkompozitok, úgynevezett keményfémek. A fémkompozit több mint egy bevonat hordozója. A fémkompozit tulajdonságai fontosak a megmunkáló szerszám kialakítása, használata során. E mellett, mint kémiai tulajdonságokkal bíró anyag hat a gyémántképződés folyamatra, a felületének fizikai, kémiai sajátosságai által meghatározza a leválasztott réteg tapadását, a leválasztott bevonat szilárdsági tulajdonságait.

A keményfém-gyémánt rendszer olyan anyagkombináció, amelyben az alkalmazott anyagok kémiai, fizikai és mechanikai tulajdonságai szélsőséges módon eltérnek egymástól. Példaként említhető itt a keménység, a hőtágulási együttható vagy akár a kobalt gyémántképződést ellehetetlenítő hatása.

Jelenleg nem ismeretes olyan módszer, mellyel valamilyen felületmódosító kezelés alkalmazása nélkül gyémánt leválasztható lenne a keményfém felületen. Ennek oka a kobalt grafit, vagy grafithez hasonló szénmódosulat leválását katalizáló hatásában keresendő. Ezért a keményfémek felületére direkt módon csak akkor választható le jól tapadó gyémántréteg, ha a keményfémot valamilyen módon előkezelik. Ennek egyik módja valamilyen átmeneti réteg alkalmazása, amely gátolja a karbon diffúzióját a kobalt felé, valamint átmenetet képez a két anyag eltérő hőtágulása között. Másik módja a keményfémek előkészítésének a kobalt eltávolítása a felületi rétegből termikus, illetve oldószeres úton. Napjainkban az agresszív oldószerekkel végrehajtott felületelőkészítés tűnik a leginkább elterjedt eljárásnak. Ennek okai a művelet viszonylag jó reprodukálhatóságában, illetve alacsony költségében keresendők.

A keményfém kompozitok felületelőkészítésének területén talált elméleti ismerethiány az előkészítés nagy jelentőségével együtt arra késztetett, hogy kutatásaimat e műveleti lépés törvényszerűségeinek felderítésére összpontosítsam.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. WC–Co típusú fémkompozit anyagok

A keményfémek (angol nyelvterületen cemented carbide, vagy hardmetal) a fémkompozit anyagok azon csoportjába tartoznak, amelyek szívós fémes mátrixba ágyazott, nagy keménységű és szilárdságú, interszticiós karbidokból épülnek fel. A fémes fázis lehet Co, Ni és Fe, míg a szemcsés, beágyazott fázisként a W, Mo, Cr, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta és Ti karbidjai a legfontosabbak [1-3].

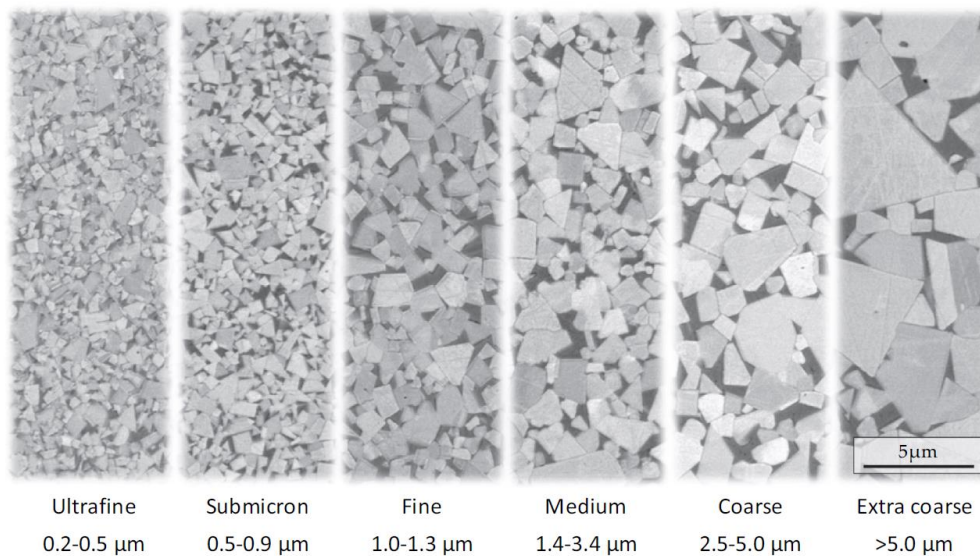
A keményfémek története az első világháborút követő időszakig nyúlik vissza, amikor a volfrám izzószálak előállítására használt gyémánt húzókövek költséghatékony helyettesítő anyaga után kutattak. A kutatómunka eredményekét 1923-ban a „*Sintered hardmetal alloy and procedure for its fabrication*” című szabadalom született, amely a megfelelő szemcseméretű volfrámpor korommal történő karbidizálását, majd kobalt mátrixba szinterelését írja le. A keményfémek felhasználása az elmúlt közel száz évben folyamatosan növekedett, és az anyag ma is töretlen népszerűségnek örvend [4].

A keményfémek pormetallurgiai úton történő előállításának több lépése van: az alapanyagok porának előállítása, ezek keverése és őrlése, szárítása, majd alakadó műveletek, mint a sajtolás, extrudálás és a szinterelés [1].

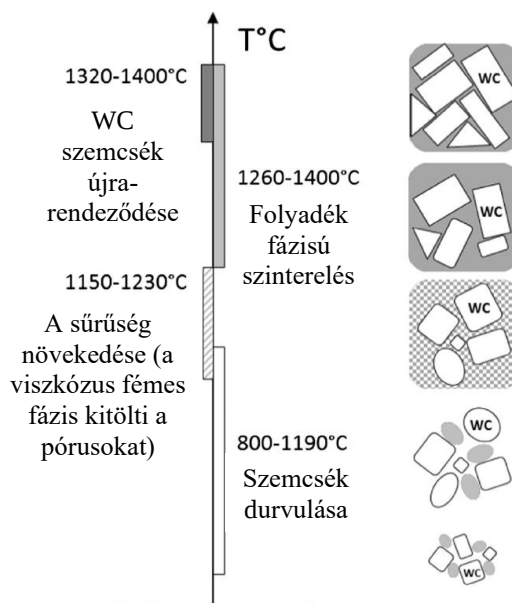
A keményfémek számos felhasználási területe között jelentős a megmunkáló szerszámok készítése. Ezen szerszámok elsősorban WC–Co típusúak, amelyek kis mennyiségben egyéb karbidokat, illetve a kobalt alapú fémes fázis ötvözőket tartalmazhatnak. Az ötvözők adagolásának elsődleges célja az, hogy a WC szemcsék durvulását megakadályozzák a szintereléskor, illetve a fémes fázis korrózióval szembeni ellenállóképességét javítsák.

A WC–Co típusú keményfémeket leginkább két paraméterrel jellemzik: a WC szemcsék méretével és a keményfémekben található kobalt mennyiségével. A 2.1.1. ábrán különböző szemcseméretű WC-ot tartalmazó keményfémek láthatók. A WC szemcseméret és a kobalttartalom csökkenésével a keményfémek koptató igénybevétellel szembeni ellenállása és keménysége nő, de a szilárdsága csökken. A

WC szemcseméret csökkentésének határt szab a szinterelés magas hőmérsékletén (1320-1400 °C) elkerülhetetlen WC szemcsedurvulás, ezt a folyamatot és a mikroszerkezet változását mutatja be szintereléskor a 2.1.2. ábra. A szemcsedurvulás mértékének csökkentése céljából a WC szemcsék növekedését akadályozó inhibitorokat adagolnak a keményfémek kobalt fázisába, amelyek lehetnek Cr, V, Ta, Mo, Nb, Zr és ezek különböző kombinációi [5-6]. A szándékosan hozzáadott ötvözők miatt ezen keményfémek fémes fázisa kobalt alapú ötvözetnek tekinthetők.



2.1.1. ábra. Keményfémek mikrostruktúrája különböző WC szemcseméretű keményfémekben [1]. (Az „Ultrafine”, „Submicron” stb. nemzetközi, szabványosított megnevezése a keményfémek WC szemcseméretének. Változatlan formában átvett forrás.)



2.1.2. ábra. Keményfémek mikroszerkezetének változása szintereléskor [7] (Saját szerkesztés és fordítás).

2.2. WC–Co fémkompozitok előkészítése gőzfázisú gyémántréteg leválasztására

A kobaltba szinterelt, keményfémnek nevezett, WC–Co fémkompozit anyagok széleskörűen elterjedtek gyémánt vékonyréteggel bevont megmunkáló szerszámok alapanyagaként. A gyémántréteget leginkább kémiai gőzfázisú leválasztással (CVD) állítják elő a végleges formára köszörült keményfém hordozón.

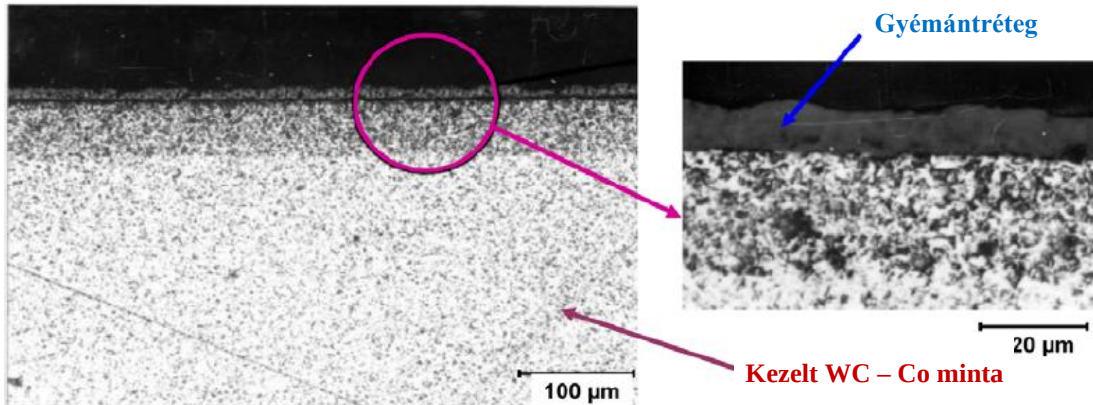
Gyémántbevonat leválasztása keményfémekre komplikált, nagy körültekintést igénylő folyamat. Ennek kettős oka van: a gyémánt és a keményfém hőtágulási együtthatója jelentős eltérést mutat (a gyémánt esetén $\alpha_{\text{diam}} = 1,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [8] a keményfémeknél ez az érték, ami főleg a kobalttartalomtól függ $\alpha_{\text{WC-Co}} = 5-6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [9]), valamint a keményfém hordozó, mint kémiai tulajdonságokkal rendelkező felület alapvetően meghatározza a leváló karbon típusát. A hordozó hatását jól demonstrálja az, hogy egyes anyagok felületén nem lehetséges a direkt gyémántleválasztás, többek között a Fe, Rh, Ir, Ni, Pd és Pt felületeken, így ezek hordozóként kerülendők [10]. Más hordozók viszont elősegítik a gyémánt leválását, ilyen hordozó a Nb, Ta, Cr, Mo és W

és ezek karbidjai [10]. Kísérleti eredmények igazolják, hogy gyémántleválasztás lehetséges azon fémek nitridjein és karbidjain is, amelyek maguk is a gyémántleválasztást segítik elő. Így kémiai gőzfázisú gyémántleválasztás lehetséges a TiC, Ti₃SiC₂, WC, SiC, Si₃N₄, CrN, és VC hordozókon is [8, 11-14]. Sajnos, a keményfémek mátrix anyaga, a kobalt is olyan anyag, amelynek felületén direkt gyémántleválasztás jelenlegi tudásunk szerint nem lehetséges.

A kobalt káros hatásának kiküszöbölésére alapvetően két megoldás létezik. Az egyik ilyen megoldás, mely szerint a hordozó keményfém és a gyémántréteg közé egy átmeneti réteget választanak le. Ez a köztes réteg (interlayer) megakadályozza a gázfázis érintkezését a kobalttal. A köztes réteggel szemben támasztott követelmények, hogy az adhéziója kielégítő legyen mind a hordozó keményfémre, mind a gyémántrétegre, valamint hőtágulási együtthatója és keménysége is a két anyagra jellemző értékek között legyen. A köztes rétegek alkalmazásáról számos publikáció jelent meg, ilyen rétegek lehetnek TiB₂, CrN/Cr, CrN, Al-Al₂O₃, Al-AlN, Al-Ta, BN, AlSiN, AlCrN TiAl, Cr₂O₃-Cr [15-22]. A számos megjelent publikáció mutatja, hogy intenzív kutatómunka folyik megfelelő köztesréteg kifejlesztésére. Számos módszert dolgoztak ki, amelyek – vélhetően gazdasági okból – napjainkig nem terjedtek el az ipari gyakorlatban.

Egy másik megoldás a kobalt káros hatásának kiküszöbölésére a két lépésben végrehajtott szelektív oldásokon alapuló felületmódosító eljárás, melynek első lépésében a sérült WC szemcsék oldása történik [23]. A WC oldására azért van szükség, mert a szerszámkészítésnél a hordozó megfelelő alakúra formálásakor a köszörülés, mint a legelterjedtebben alkalmazott alakadó technológia, károsítja a felület néhány µm-es rétegét, amelyben töredezett, deformálódott WC szemcsék találhatók. Ezek nem alkalmasak a gyémántréteg megtartására [24].

A második lépésben a kobalt szelektív kioldása megy végbe a felület néhány µm vastag rétegéből agresszív oldószerek alkalmazásával, jellemzően HNO₃, HCl, H₂SO₄, H₂O₂, illetve ezek kombinációjával [10, 25-27]. A 2.2.1. ábra szemlélteti a Hauber és munkatársai által bemutatott keményfémek felületén a Co szelektív kioldásának eredményeként létrejött WC réteget, amelyből a kobaltot kioldották [28].



2.2.1. ábra. Keményfém mintán végzett szelektív Co oldás eredményeként kialakult WC váz a minta felületén [28] (Saját szerkesztés és fordítás).

A keményfémek felületére történő gyémántleválasztásnak bőséges szakirodalma van. Ezek azonban nem térnek ki a felületelőkészítés részleteire. A szerzők jellemzően megadják az oldószer összetételét, amely általában kénsavból és hidrogén-peroxidból előállított peroxo-monokénsav (H_2SO_5), azaz Caro-féle sav, valamint megadják a szelektív Co oldás időtartamát, amelynek jellemző értéke 10 másodperc. Ugyanakkor ismeretlenek maradnak a felületi réteg átalakulásának részletei: a Co oldódás sebességét befolyásoló tényezők, a módosított felületi réteg vastagsága, a kobalt eloszlása a módosított felületi rétegben, illetve ezen tényezők változásának hatása a gyémántképződésre [29-32]. A keményfémekre történő CV gyémántleválasztás szakirodalomból kitűnik, hogy a szelektív Co oldásán alapuló felület előkészítésről hiányos ismereteink vannak.

Van egy másik terület, ahol jó forrásanyag található a keményfémekben lévő Co oldására, ez a hulladékká váló keményfémek újrahasznosítása. Itt a cél nem felületelőkészítés, hanem a keményfém alkotóinak szelektív visszanyerése, ami ugyancsak a Co szelektív oldásán alapszik. Az újrahasznosítást célzó kutatásokban tanulmányozták a Co szelektív oldódását különböző savas oldatokban és az ezekhez adagolt hidrogén-peroxid elegyekben. Az eljárás hasonló a gyémántleválasztást megelőző felületelőkészítő eljáráshoz, azzal a lényeges különbséggel, hogy a Co kioldás a teljes térfogatra, és nem csak egy felületi rétegre terjed ki, így a végrehajtott kísérletek oldási ideje hosszú, jellemzően napokban mérhető. Ezzel ellentétben a

gyémántleválasztás technológiájában azt a legkisebb mélységű kobaltmentes felületi réteget szeretnénk kialakítani, amelynél a Co már nem fejt ki a gyémántképzést gátló káros hatását, de a módosított felületi réteg nem válik mechanikailag instabillá. A gyémántleválasztást megelőző Co szelektív kioldás időszükséglete, összevetve az újrahasznosítást célzó oldáshoz, jelentősen rövidebb, a keményfém tulajdonságaitól függően jellemzően 1-2 perc. További jelentős különbségként említendő, hogy az agresszív oxidálószer WC-ra is erőteljesebb oldó hatást gyakorolnak. A visszanyerési technológiákban a hosszú oldásidők miatt számolni kell a WO_3 megjelenésével, az oldandó felületek passzíválódásával. Ezen passzíválódás a gyémántleválasztást megelőzően alkalmazott felületelőkészítés során nem lehet jelentős a rövid kontaktidő miatt, s ha ilyen réteg ki is alakulna, ez vissza tud alakulni a CVD reaktor magas hőmérsékletű, redukzív H_2 és CH_4 atmoszférájában [33].

A sav mellett hidrogén-peroxidot alkalmaznak mindkét céllal megvalósított kobaltoldási műveletben. A peroxid jelentősen gyorsítja az oldódás sebességét, valamint peroxo-volfrámsav képzésén keresztül stabilizálja, és ideiglenesen oldatban tartja az oldódó volfrámból keletkező volfrámsavat. Így kiküszöböli vagy késlelteti a volfrám-oxid okozta diffúziós gát kialakulását. Ugyanakkor az oldásban játszott szerep mellett számolni kell a hidrogén-peroxid átmeneti fémek, fémionok által katalizálta bomlásával.

A kobalt alapú fémes fázis oldódására hatással van annak összetétele. A keményfémek gyártástechnológiájából következően a fémes kobalt fázisban ötvözőként lehet jelen a króm, molibdén, vanádium és volfrám. Ezen ötvözőknek a szelektív kobaltoldás mechanizmusára és sebességére gyakorolt hatásáról hiányosak az ismereteink. Ezen ötvözők szerepét mindössze a kobalt alapú ötvözetek korróziós tulajdonságaira és oxidációval szembeni ellenállására vizsgálták. Ezt Elgiloy, Havar, Haynes Stellite ötvözeteken, illetve különböző összetételű keményfémeken végezték. Kimutatták, hogy a kobalt alapfém Cr, Mo, V, és W ötvözői javítják a keményfém korrózióval és oxidációval szembeni ellenállóképességét [34, 35].

A Co szelektív oldásakor fontos kérdés, hogy mi a reakció sebességét meghatározó folyamat. Ez lehet maga az oldódási reakció, illetve a diffúzió. Diffúziós gátként játszhat szerepet a szelektív Co oldás következtében kialakult, WC szemcsék közötti

pórusrendszer, vagy az oldódó és oxidálódó, passzíváló réteg kialakítására hajlamos volfrám. Az oldódás mechanizmusának értékelésére a Habashi által ismertetett kinetikus modell alkalmazható, mely szerint az oldódás reakciókontrolláltnak tekinthető, amennyiben a mérések oldott anyag – oldási idő pontjaira egyenes illeszthető, míg a diffúziókontrollált oldódás négyzetgyökös függvénnyel írható le [36]. Az eredményeim értékelésekor a Kücher et al. [37] által alkalmazott megoldást is alkalmaztam, mely szerint az oldódás – idő függvényt logaritmizálva az oldódást leíró $y = k t^n$ függvény n kitevőjét kerestem lineáris regresszióval, melynél az $n = 1$ esetben lineáris, míg $n = 0,5$ értéken négyzetgyökös, vagyis előbbi esetben reakciókontrolláltnak, utóbbiban diffúziókontrolláltnak tekinthető az oldódás.

A szakirodalomban fellelhetőek olyan kritikák, amely szerint amiatt, hogy nem vették figyelembe a minták oldódás során végbemenő térfogat-, illetve felület csökkenését, látszólag diffúziókontrollált folyamatnak tűnhetnek, valójában nem diffúzió kontrollált oldódási folyamatok. Ilyenkor a csökkenő felület okán csökken az oldatba kerülő anyagmennyiség, látszólag időben lassuló oldódást okozva. Ez a hiba a vizsgálataimban elhanyagolható mértékű, mert a néhány mm vastagságú minták felületének csupán μm -es nagyságrendű rétege módosult [38, 39].

Kücher és munkatársai keményfémek újrahasznosításában vizsgálták a szelektív Co oldás lehetőségét szerves és szervetlen savak felhasználásával. Eredményük szerint a savas oldatok hidrogén-peroxid hozzáadásával alkalmasak a kobalt szelektív kioldására. Eredményeik szerint a legnagyobb szelektív Co oldással módosított felületi réteg növekedési sebesség sósavas és salétromsavas hidrogén-peroxid oldattal érhető el. Ezzel szemben az oldás szelektivitása kedvezőbb az ecetsavas és hangyasavas hidrogén-peroxid felhasználásával [38]. Kücher és munkatársai későbbi tanulmányukban $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^3$ koncentrációjú sósavban oldották szelektíven a 6 % kobaltot tartalmazó keményfém kobalttartalmát. Különböző mennyiségű hidrogén-peroxid hozzáadásával azt találták, hogy a hidrogén-peroxid mennyiségének növelése gyorsítja az oldódási reakciót [37].

2.3. Gyémántréteg leválasztása fémkompozit anyagokra

A gyémánt különleges helyet foglal el az anyagok világában. Számos tulajdonsága a legjobb, vagy a legjobbak között említhető. Példaként említhető az extrém keménysége, a magas hővezető képessége, kis hőtágulási együtthatója, átlátszósága az elektromágneses spektrum széles tartományában [40]. Ezen kedvező tulajdonságokat az ipar számos területén hasznosítják.

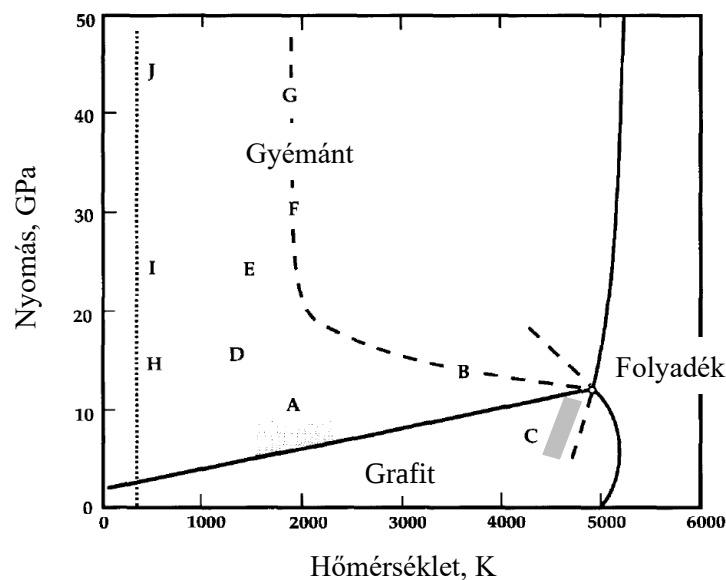
Az iparigyémánt-igények kielégítése a 20. század közepéig csak természetes forrásokból volt lehetséges, annak ellenére, hogy a gyémánt vagy gyémántot helyettesítő anyagok mesterséges előállítási lehetőségeinek kutatása már a 20. század elején nagy erővel folyt.

Ezen kutatómunka eredményeként számos felfedezés született. Ilyen például a köztudatba WIDIA néven bevonult keménység (kobalt mátrixba ágyazott volfrámkarbid) fémkompozit, mely anyagkombináció felfedezését a volfrámszálgyártásban használt gyémánt húzókövek kiváltására irányuló kutatómunka eredményezte 1923-ban [41].

Nagy nyomású és nagy hőmérsékletű gyémántsztézis

Mesterséges gyémánt előállításában áttörés az 1950-es években következett be, amikor a General Electrics kutatóinak sikerült a természetes gyémántképződéshez hasonló körülmények között gyémántot előállítani [42]. A nagy nyomású és nagy hőmérsékletű, azaz HPHT (high pressure, high temperature) módszer több változatát dolgozták ki az ezt követő években. A HPHT módszerek áttekintésében nyújt segítséget a 2.3.1. ábra. A fázisdiagram „A” területe jelöli ki a kommersz HP módszerek nyomás-hőmérséklet viszonyait. Ezen a területen valósítják meg az ún. katalitikus HPHT módszert, itt nem igazi szilárd-szilárd átalakulással állítják elő grafitból a gyémántot, hanem a katalizátorként működő folyékony fémekben oldódik a grafit, majd gyémántként válik ki a növekvő gyémántkristályra. A diagram B-vel jelöli a nagyon gyors (<1 ms) grafit-gyémánt szilárd-szilárd átalakulást. A diagram C-vel jelölt, besatírozott területe jelöli a gyémánt gyors, teljes átalakulását grafitra. A D terület jelzi a hexagonális

grafitegykristály részleges átalakulását hexagonális gyémánttá. Az F pont jelöli ki a lökéshullám indukálta hexagonális (fémbe oldott) grafitátalakulást köbös rendszerben kristályosodó gyémánttá. A szobahőmérsékleten c kristálytani irányban összepréselt hexagonális grafit a H, I, J szaggatott vonal mentén megtartja szerkezetét az I pontig, bár veszít grafit jellegéből. Az I ponttól haladva nagyobb nyomásokig (J pont és attól feljebb is) a Raman-spektrum hasonlónak válik az amorf szénéhez. A szobahőmérsékleten J ponttal jelölt nyomáson összepréselt mintákat melegítve, a G pont irányába gyors átbillenéssel, köbös gyémánt nyerhető [43].



2.3.1.ábra. A szén fázisdiagramja [43] (Saját szerkesztés és fordítás).

Polikristályos gyémánt előállítása

Elterjedten alkalmazott a PCD (sintered polycrystalline diamond) eljárás, mely alkalmas fém mátrixba ágyazott gyémánt kompozit, továbbá fém mátrixba ágyazott kerámia (pl. WC) és fém mátrixba ágyazott gyémánt hibrid kompozit előállítására. Előbbit tömbös anyagként alkalmazzák például köszörűkövek előállítására, míg a hibrid kompozitok megmunkálószerszámként vagy földtani fúrásoknál alkalmazott fúrófejekben használatosak. Ilyen [gyémánt-Co]-[WC-Co] hibrid kompozit szerkezete látható a dolgozat mellékletében szereplő M.2.3.1. ábrán.

Az eljárás lényege, hogy természetes vagy mesterséges úton előállított gyémánt és fémport kevernek össze, amelyet 5-6 GPa nyomáson és 1300-1500 °C-on szinterelnek. A felhasznált gyémántpor lehet természetes és mesterségesen előállított, míg a mátrix anyaga gyakran kobalt [44], nikkel, illetve ezeket a fémeket tartalmazó ötvözet, például $\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{50}\text{Co}_5$ [45].

A PCD bevonatok nagy előnye az, hogy a szubsztrát - bevonat határfelület nem élesen elkülönült, inkább beszélhetünk egy fokozatos átmenetről a szubsztrát és a bevonat között, így a bevonat adhéziója rendkívül jó. A PCD kedvező tulajdonságait egyrészt a gyémánt keménysége, jó hővezető képessége, másrészt a mátrix anyagaként alkalmazott fém adja, e.g. a gyémántnak köszönhető a kis mértékű kopás, míg a mátrixnak a rugalmasság és szívósság, azaz a kedvező dinamikus igénybevételekkel szembeni ellenálló képesség. Hátrányként említhető a fém mátrix gyémánthoz viszonyított kis keménysége, valamint a nagy nyomás alkalmazása miatt csak egyszerűbb geometriájú darabok készíthetők ezen a módon. További hátrány az alkalmazott magas hőmérséklet, amely a hordozóban lévő feszültségállapotot megváltoztathatja bizonyos feszültségkomponensek relaxációja útján, ami méretváltozáshoz, deformációhoz vezet.

Alacsony nyomású gyémántsztézis

Az 1950-es évektől fejlődő HPHT gyémánt előállítási módszerek nagy hátránya a 2.3.1-es ábrán bemutatott fázisdiagramból olvasható ki: nagy nyomást és hőmérsékletet igényelnek. Az előállításhoz szükséges nyomás-hőmérséklet értékek biztosítása érdekében bonyolult és drága berendezéseket kell alkalmazni. Tovább nehezíti a gyémánt előállítást HPHT módszerrel az a tény, hogy a szilárd fázisú szénben az atomok kötési energiája nagyon magas (a gyémántban ez az érték 717 kJ mol^{-1} [43]), ennek extrém magas olvadáspont ($\sim 5000 \text{ K}$) lesz a következménye, ráadásul amennyiben a szén egy adott fáziskonfigurációban rögzül, tipikusan nagy a más fázisba való átalakulás aktiválási energiája, ami azt jelenti, hogy az átalakulás sebessége kicsi. Számottevő átalakulási sebességet a termodinamikai feltétel megléte esetén is csak az egyensúlytól jelentősen magasabb nyomáson és hőmérsékleten lehet elérni. Ennek köszönhető az a tény, hogy bár a grafit a termodinamikailag stabil szénforma, közönséges nyomáson és

hőmérsékleten nem kell félnünk attól, hogy a gyémántunk grafittá alakul. További hátránya a HPHT módszernek a hordozóra történő gyémántonövesztés korlátozottsága (a szubsztrát mérete, alakja, hőmérséklettűrése).

Ezen körülmények indukálták az alacsony nyomású módszerek kifejlesztését. Az első kémiai gőzfázisú leválasztást (Chemical Vapor Deposition), azaz CVD módszert alkalmazó szintéziseket az 1960-as években Everstone, August, Derjaguin, Fedoseev, Varnin, Spitsyn kutatók valósították meg. Az 1970-es években további lényeges fejlődést a módszer esetében a hidrogén pozitív hatásának felfedezése hozott. Megfigyelték azt, hogy a reakciótérben előállított atomos hidrogén a gyémánt növekedési sebességét képes jelentősen, mintegy ezerszeresére növelni, valamint feleslegessé teszi a gyémántcsíra alkalmazását a növekedés megindításánál. A laboratóriumi CVD gyémántleválasztás az iparban az 1980-as években Matsumoto, Kamo és Takagi japán kutatók munkássága nyomán vált alkalmazhatóvá [10].

Kémiai gőzfázisú leválasztás

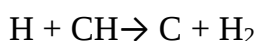
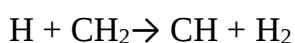
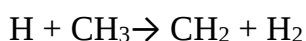
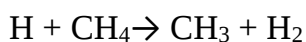
Amint az eljárás neve is mutatja, a gyémántleválás (és más fázisoké is) a hordozó felületére, gázfázisú reakciókon keresztül valósul meg. Az elmúlt évtizedekben számos CVD módszert dolgoztak ki, melyek között a legfontosabb különbség a folyamatgázok aktiválására használt energia beviteli módjában van. Az alacsony nyomású gyémántsintézis fontosabb paramétereiként a gázok aktiválásának helyét az aktiválás helye és a szubsztrát között kialakuló anyagtranszportot, hőmérséklet- és koncentráció gradienst, valamint a munkatér nyomását kell említeni. Az alkalmazott gázok két csoportba sorolhatók. Az egyik csoport a szénforrásként szolgáló szénhidrogének, vagy szén-monoxid, szén-dioxid, a másik csoportba a segédgázok tartoznak, melyek lehetnek az energiabevitelt segítő gázok (pl. plazmával aktivált rendszerekben az Ar), vagy a növekvő gyémánt mikroszerkezetét befolyásolóak (pl. az oxigén és nitrogén) [46].

Különleges szerepe miatt a fenti csoportosításba nem besorolható a hidrogén. Az atomos hidrogén szerepe fontos a szénforrásként szolgáló gázok bontásában, hasítja a semleges szénhidrogéneket, így reaktív gyökök keletkeznek, amelyekből felépülhet a gyémántkristály. Másrészt a leválasztott gyémánt szabályos gyémántrácsos felületi

szerkezetét stabilizálja, az atomos hidrogén hiányában a felület sp^2 kötésállapotú szén szerkezetű alakul [47]. Ezeken túlmenően az atomos hidrogén nagyobb sebességgel bontja a létrejövő felületről az sp^2 hibridállapotban lévő szén szerkezeteket, mint az sp^3 hibridizációjúakat [48].

A CVD gyémántleválasztás folyamatában az energiabevitel történhet mikrohullámú, illetve rádiófrekvenciás plazmával, LASER-rel, egyenárammal, termikus és kémiai aktiválással. CVD eljárásokban a folyamatgázok gerjesztése, reaktív gyökök előállítása és a gyémántleválás folyamata térben elkülönül egymástól, előbbi jellemzően magasabb hőmérsékleten megy végbe, mint a leválás (HFCVD esetén például a fűtőszál hőmérséklete 2000-2400 °C, míg a hordozó 700-850 °C). Ennek következtében a gyémántleválás szempontjából döntő fontosságú hőmérséklet- és koncentráció gradiens alakul ki az aktiválás helye és a leválás helye között. Ezen folyamatokat szemlélteti sematikus az M.2.3.2. ábra.

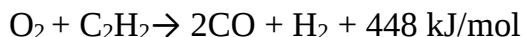
A CVD eljárásokban metán és hidrogén a legelterjedtebb folyamatgáz. A rendszerbe bevitt energia egyrészt felel a rendszer megfelelő hőmérsékleten tartásáért, másrészt a hidrogénmolekula bontásáért atomos hidrogénné. A gyémántleválasztáshoz szükséges CH_x ($x=0, 1, 2, 3$) gyökök előállításában az atomos hidrogén játszik szerepet az alábbi reakciók szerint [49].



Kémiai energiabevitelen alapuló CVD eljárás

Az eljárás lényege, hogy oxigén-acetilén exoterm reakciója teremti meg a gyémántleválasztás feltételeit úgy, mint a szénforrásként szolgáló széntartalmú gyökök, a hidrogén, valamint a folyamathoz szükséges energia is az égéskor jut a rendszerbe. Az eljárásban alkalmazható mind redukív, mind oxidatív láng. A gyémántleválasztás a láng

belső égési zónájában valósítható meg, ahol a folyamatgázoknak az alábbi reakció szerinti égése valósul meg.



A külső égési zónában végbemenő reakciónak a gyémántképződés szempontjából csak a hőtermelés miatt van szerepe.



A szubsztrát hőmérsékletét 770 és 1470 K között kell tartani, ezért azt hűteni szükséges [48].

Az M.2.3.3. ábrán oxigén-acetilén lángból leválasztott gyémántréteg látható. A bal oldalon az ideális szubsztrát hőmérséklettartományban levált tetraéderes növekedésű, míg a jobb oldalon azon kívül eső hőmérséklettartományban levált „ball-like” szerkezet figyelhető meg.

A lángból leválasztott eljárás egyszerűsége és alacsony beruházási költsége ellenére nem terjedt el, aminek a nehéz szabályozhatóság és a bevonat kis adhéziója lehet az oka.

Elektromágneses energiaközlésen alapuló plazmával segített CVD módszerek

A plazmával történő gyémántleválasztásnak számos módszerét fejlesztették ki, melyek között a legegyszerűbb osztályozás a plazma alakján alapul, így megkülönböztethető plasma-jet és plasma-ball típusú leválasztás. A legfontosabb folyamatparaméterek az elektromágneses gerjesztés hullámhossza és az alkalmazott nyomás. Ezeken túl lényeges szerepet játszik a gyémántképzésben – a szubsztrát feletti térben – a plazma kémiai összetétele, a komponensek ionizációja, molaránya és hőmérséklete. Sajnos, ezek a mérés-technikai nehézségek, illetve magas költségek miatt általában nem ismertek. A plasma-jet módszer, egy tipikus, ún. axiális injektált fáklya elrendezése látható az M.2.3.4. ábrán. A reaktor két, merőlegesen elrendezett hullámvezetőt tartalmaz, Beenaker-üregest térerősítéssel, ami állandó hullámképet eredményez az üregben. Az ábrán látható elrendezés, 2,45 GHz-es mikrohullámú generátorral kombinálva, a legszélesebb körben alkalmazott plasma-jet módszer.

A sugár formájú plazma alkalmazásának hátránya a kis felületen végbemenő gyémántleválás. A gyémántleválás területének növelése inspirálta a kutatókat a „labda” alakú plazma alkalmazására, ennek legújabb változata a Michigan Állami Egyetem kutatói által 2009-ben publikált Bell-jar reaktor, melynek sematikus elrendezését az M.2.3.5. ábra mutatja be.

Az M.2.3.6. ábrán plazmával segített, Si_3N_4 hordozóra (szubsztrát hőmérséklet 800°C) leválasztott CVD gyémántbevonat látható a gázkeverékben különböző metán részarányt alkalmazva. Megfigyelhető a metántartalom növekedésével a mikroszerkezet változása. Amint a képen látható, alacsony metántartalom nagy szemcseméretű, tetraéderes gyémántonövekedést eredményez, a metántartalommal fordítottan arányos a szemcseméret és 2,0 %-os metántartalomnál („d” kép az M.2.3.6. ábrán) a tetraéderes, úgynevezett cauliflower (a karfiolra hasonlító megjelenés miatt) szerkezetű alakul. A képsorozat is demonstrálja az alkalmazott gázok arányának hatását – elsődlegesen a H_2/CH_4 -ét – a levált gyémántréteg mikroszerkezetére.

A plazmával segített módszerek széleskörűen elterjedt módszerek, köszönhetően a leválasztott gyémántréteg kiváló minőségének, a folyamat jó szabályozhatóságának, a magas rétegnövekedési sebességnek és a viszonylag nagy bevonatolható felületnek. Jellemző a módszerrel előállított gyémánt optikai, ékszeripari felhasználása, bevonatként alkalmazható megmunkáló szerszámokon, valamint berilliummal, bórral, foszforral dópolva félvezetőként.

Elektromos árammal létrehozott, plazmával segített CVD eljárások

Ezen módszerek alapja, hogy két elektród közötti gázban a potenciálkülönbség elektromos kisülést hoz létre, melynek segítségével, megfelelő paramétereket alkalmazva, hosszú időn keresztül fenntartható plazma jön létre. Az elektromos árammal segített módszereknek alapvetően két változata van. Az alkalmazott áramerősségtől és feszültségtől függően létrejöhét ködfény kisülés, vagy ívkisülés. Az M.2.3.7. ábra szemlélteti az áramerősség és feszültség viszonyát. Az ábrán szaggatott vonallal jelölt áramerősség-küszöböt elérve jön létre először ködfény kisülés, majd nagyobb áramerősségnél ívkisülés.

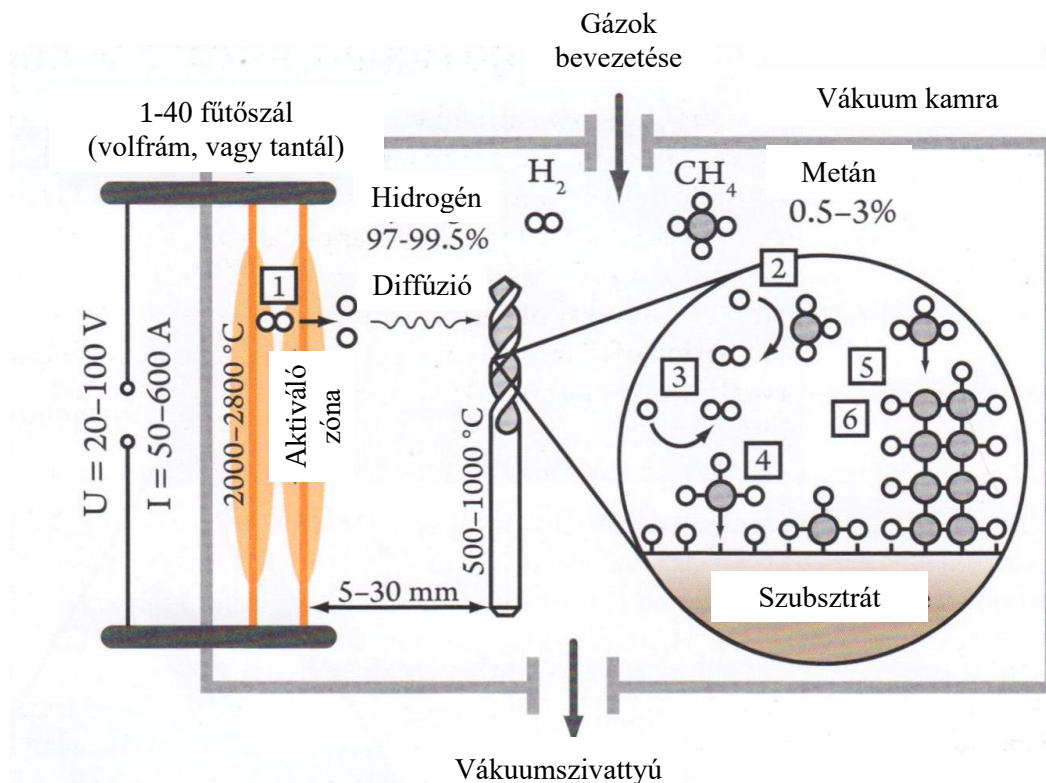
A legegyszerűbb egyenárammal segített CVD berendezés két, párhuzamos elrendezésű elektródot tartalmaz (M.2.3.8. ábra). A szubsztrát hőmérsékletét 1100 K-re kell beállítani, ami a plazmasűrűség függvényében hideg vagy melegvizes hordozóhűtéssel érhető el. A stabil kisülés fenntartásához a maximális teljesítménybevitelt precízen kell kontrollálni. A gyémántleválasztásnál a plazma mérete a katód méretével egyezik, így nagyobb méretű katód alkalmazásával növelhető a bevonatolt felület, ennek határt szab az elektródok közötti ívkisülés, amelyet pl. alternáló áramforrás használatával lehet kiküszöbölni.

Legnagyobb előnye az egyenáram generálta plazmával segített eljárásoknak a nagy gyémántleválasztási sebesség (a CVD eljárások között a legnagyobb), ami kiváló minőségű gyémántréteggel párosul. Az M.2.3.9. ábra DC plazmával leválasztott CVD gyémántfelületet mutat be. Ezen eljárás alkalmazható leginkább hordozómentes gyémántlapok (optikai felhasználás) előállítására, ekkor grafit hordozón, oldható Ti köztesrétegre választják le a gyémántot.

Hot Filament CVD eljárás

A HFCVD gyémántleválasztó eljárásban volfrám, esetleg tantál fűtőszál felületén aktiválódnak az alkalmazott gázok, melyek tipikusan metán és hidrogén. A 2.3.2. ábra HFCVD reaktor egy lehetséges elrendezését mutatja be. A berendezés főbb részei:

- gázadagoló rendszer,
- vákuumkamra,
- volfrám fűtőszálak,
- a fűtőszálak elektromos áram ellátó rendszere,
- vákuumszivattyú,
- mintatartó.



2.3.2. ábra. HFCVD reaktor sematikus ábrázolása. A gyémántképződés lépései: 1. hidrogénatomok képződése 2. reaktív gyökök képződése 3. csíráképző helyek képződése hidrogén deszorpcióval 4. a szén beépülése az aktív helyekre 5. a beépült szén gyémántrácsba rendeződése 6. az épülő gyémántrács hibás részeinek reakciója az atomos hidrogénnel [50] (Saját szerkesztés és fordítás).

A HFCVD eljárásban a fűtőszál hőmérséklete viszonylag alacsony (a PACVD módszerekkel összehasonlítva). A fűtőszál hőmérsékletének emelését az alkalmazott volfrám vagy tantál korlátozza, egyrészt a termikus károsodást, másrészt a szublimációt kell elkerülni. Így a hidrogén- és metánmolekulák konverziója is alacsonyabb hatásfokú. Ezek következménye az alacsony réteggépződési sebesség. A bevonható felület nagysága ennél a módszernél a legnagyobb. Géptervezésnél sorban vagy spirálisan elrendezett filament esetén a megépíthető vákuumkamra nagysága szab határt a bevonható felületnek. Előnye még a módszernek, hogy bonyolult geometriájú hordozókon, vagy akár furatokban is leválasztható gyémántréteg. A HFCVD módszer folyamatparamétereinek változtatásával a leválasztott gyémántréteg szerkezete változik,

így a módszer lehetőséget biztosít a leválasztott gyémántréteg szerkezetének tág határok közötti befolyásolására [48, 51-53].

Fontos megjegyezni, hogy a bemutatott különböző gyémántleválasztási módok és az azoknál alkalmazott folyamatgázok és folyamatparaméterek nagymértékben befolyásolják a leválasztott réteg szerkezetét és a gyémántréteg minőségét. Példaként említhető a tetraéderes mikroszerkezet átalakulása „cauliflower”-szerű szerkezetté, a növekvő metántartalommal. A folyamatparaméterek változása eredményezheti ezeknél a technológiáknál a nem kívánatos szén módosulatok keletkezését, leválását. Példaként említhető az oxigén-acetilén lángot alkalmazó gyémántképzés, amellyel a paraméterek beállításától függően a gyémánt helyett korom, de egyfalú nanocső is keletkezhet, illetve előállítható. A gázösszetétel mellett fontos szerepe van a hordozónak is. Egy nem megfelelően kiválasztott hordozó felületén grafit vagy más szénszerkezetek válhatnak le. Erre lehet példa a kobalt, melyen a grafit leválása kedvezményezett, de nanocsövek is előállíthatóak a segítségével (a kobalt használatos katalizátor nanocső előállításban).

A bemutatott különböző CVD gyémánt előállító eljárások összehasonlítása a M.2.3.1. táblázatban látható.

Minden CVD módszernél fontos a hordozó anyagi minősége, még a hordozómentes (free standing) gyémántleválasztásnál is, mert ezeknél is hordozóra választják le a gyémántot, amelyet később feloldanak. Fontos kérdés, hogy az adott hordozó milyen kötésiállapotú szén leválását segíti elő. Az M.2.3.10. ábra mutat néhány példát. A periódusos rendszerben zölddel jelöltek azon elemek, amelyeken gyémánt, míg pirossal azok, amelyeken grafit leválása a kedvezményezett.

Fontos kérdés a CVD folyamat kezdeti szakaszában a gyémántcsíra képződés, vagyis az egységnyi keményfém felületen képződött gyémántcsírák száma. Erre hatással vannak a leválasztáskor alkalmazott folyamatparaméterek, mint az alkalmazott nyomás, a folyamatgázok tömegárama, a szubsztrát hőmérséklete, valamint a keményfém hordozó kobalttartalma és a felületelőkészítés módja. A keményfémeken képződő gyémántcsírák száma jellemzően a 10^8 db·cm⁻² nagyságrendbe esik [54, 55].

3. Célkitűzés

Gyémántrétegek leválasztása CVD módszerrel keményfém típusú fémkompozit anyagokra, mintegy harminc éve ismert technológia. Annak ellenére, hogy az elmúlt évtizedekben a technológia elméleti hátterének számos aspektusát feltárták, napjainkban is főleg kísérleti úton fejlődik. A gyémántbevonatok készítésekor számos kérdést csupán időigényes és költséges kísérletsorozatok elvégzését és értékelését követően tudunk megválaszolni. A Fraisa Hungária Kft. bevonatoló részlegének vezetőjeként, ahol négy darab BAT (Best Available Technologies) bevonatológépet üzemeltetünk, a vállalatnál folyó kutató-fejlesztő feladatok kapcsán magam is találkozom ezzel a körülménnyel.

A mindennapi gyakorlatban nem tudjuk, hogy a keményfémek gyémántleválasztásra történő előkészítésekor a kioldott kobalt mennyisége által, az oldással módosított rétegvastagságra, vagy a más felületszerkezeti jellemzőre kell optimalizálni a folyamatot. Nem egyértelmű, hogy keményfém típusonként szükséges-e különböző Co szelektív kioldáson alapuló kezelést alkalmazni, és ezeknél a különböző kezeléseknél a kobalt kioldásának időszükséglete miként változik. Hiányosak az ismereteink a keményfém-gyémánt kapcsolat erősségének alakulásáról az alkalmazott felületelőkészítés módjának függvényében.

Jelenleg a rendelkezésre álló vizsgálati módszereink a keményfém-gyémánt hibrid kompozit rendszer együttes vizsgálatára, minősítésére alkalmasak. Ilyen módszerek a Rockwell, szemcseszóró, valamint a scratch adhéziós tesztek. Olyan módszer nem áll rendelkezésre, amely a szelektív kobaltoldással módosított réteget, illetve a keményfém hordozóra leválasztott gyémántréteget önmagában, a felhasználás szempontjából minősíti.

Ezen ismereteink hiányossága késztetett az ebben a dolgozatban bemutatott kutatás elvégzésére. Munkám során az a cél vezérelt, hogy a keményfém fémkompozit anyagokra, szelektív kobalt oldást követően gyémántréteget leválasztó technológiában rendelkezésre álló ismereteinket a fentiek tükrében, a gyakorlatban hasznosítható módon bővítsem.

4. Kísérleti anyagok és módszerek

4.1. A szelektív Co oldási kísérletek bemutatása

A gyémántleválasztást megelőző, két lépésben végrehajtott felületelőkészítő műveleteket, elsősorban a szelektív kobalt oldást egyazon gyártótól származó, különböző keményfém típusokon vizsgáltam. A keményfémek a WC szemcseméretében és a szemcséket rögzítő kobalttartalmukban, valamint a kobalt ötvözettségében különböztek. Mivel a keményfémekhez hasonló hengeres formában nagy tisztaságú kobalt nem állt rendelkezésre, referenciaként 11 mm x 9 mm x 2,5 mm méretű, ötvözetlen, nagy tisztaságú kobalt lemezt, illetve volfrámkarbid port használtam, melynek átlagos szemcsemérete 4,8 μm volt. A 4.1.1. táblázatban adtam meg a vizsgált keményfémek és referencia anyagok típusát, szemcseméretét és kobalttartalmát. A keményfémekről készült SEM felvételeket a mellékletben található M.4.1-M.4.5. ábrákon mutatom be. A Co lemez tisztaságára vonatkozó információ az M.4.6. ábrán látható. A Goodfellow Cambridge Ltd.-től származó, 99,5 % tisztaságú WC por átlagos szemcseméret meghatározása a mellékletek M.4.7. ábráján található.

A keményfém, illetve referencia mintákat csiszolást és polírozást követően ipari ultrahangos (UH) berendezésben tisztítottam.

A mechanikai előkészítést és UH tisztítást követően a keményfém mintákon Murakami-reagenssel történő szelektív WC oldás történt statikus rendszerben. (A Murakami-reagens összetétele: 100 g $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 100 g KOH, és 1000 ml H_2O [29, 31].) A WC szelektív oldás hőmérséklete 45 °C, az oldás időtartalma 25 perc volt. A szelektív Co oldást megelőzően, a WC oldást követően, a mintákat desztillált vízzel öblítettem, majd szárítószekrényben 110 °C-on szárítottam.

A kénsavas hidrogén-peroxid oldatban végrehajtott szelektív oldási kísérleteket statikus rendszerben, különböző oldási időt alkalmazva, a labor hőmérsékletével azonos hőmérsékletű oldatokban hajtottam végre, a hőmérséklet minden esetben 19-21 °C között volt. Az oldási kísérletekhez használt savas oldat koncentrációja $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,29 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, és az oldószer mennyisége minden minta esetén 100 ml volt.

Az F6 jelű keményfémen végeztem egy oldási kísérletsorozatot csökkentett, a fentitől egy nagyságrenddel kisebb hidrogén-peroxid koncentrációjú savoldattal is. Ebben az esetben a savas oldat koncentrációját $c_{H_2SO_4} = 0,29 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $c_{H_2O_2} = 0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ -ra változtattam, míg az oldószer mennyisége változatlanul 100 ml volt.

A referencia mintákon (Co lemez, WC por) a Murakami-reagensben végzett előkezelést nem alkalmaztam. Ezek oldódását a kénsavas hidrogén-peroxid oldatban, a keményfémekkel azonos összetételű és mennyiségű oldószert alkalmazva vizsgáltam. A kénsavas hidrogén-peroxid oldatban végrehajtott oldási kísérleteket követően a mintákat meleg levegőáramban, ezt követően szárítószekrényben szárítottam.

Az oldási kísérletekhez használt, analitikai tisztaságú vegyszerek a VWR International Kft-től származtak.

Az F6 jelű keményfémen három párhuzamos mérést végeztem azonos körülmények között, amelyeknél az oldási idő 90 másodperc volt. Az oldott kobalt értékekre 2,05 % relatív hiba adódott 0,95 valószínűségi értéken.

4.1.1. táblázat. A kutatómunkában felhasznált keményfémek és referencia anyagok típusa, szemcsemérete és kobalttartalma.

Jelölés	Keményfém típus	Átlagos WC szemcseméret ¹ , μm	Névleges Co tartalom ¹ , m/m %	Mért Co tartalom m/m %
F6	Fine	1,05	6,0	6,29
S6	Submicron	0,65	6,0	6,35
S10	Submicron	0,65	10,0	10,45
U8	Ultrafine	0,35	8,2	8,27
U12	Ultrafine	0,35	12,0	12,77
Co lemez	-	-	100	100
WC por	-	4,8	-	-

¹A gyártó által megadott adatok.

4.2. Keményfémek összetételének meghatározása

A keményfémek összetételének meghatározását keményfém minták teljes oldásával végeztem. Az $\varnothing 14$ mm x 5 mm-es keményfém hasábokból 1 g súlyú darabokat vágtam ki, amelyeket ultrahangos tisztítást követően, a 4.2. fejezetben ismertetett összetételű, 1000 ml térfogatú kénsavas hidrogén-peroxid oldatban oldottam. Fontos megjegyezni, hogy a kénsavas hidrogén-peroxid oldat szelektíven oldja a kobaltot a keményfémekből. A dolgozat keményfém oldódással kapcsolatos vizsgálataiból derült ki, hogy a Co feloldódásáig a WC nem oldódik. A WC oldódása ezt követően megy végbe. Így a keményfém a kénsavas hidrogén-peroxid oldatban teljes egészében feloldható. A fent megadott méretű keményfém minták teljes feloldása két hetet vett igénybe. A keményfémek teljes oldását követően az oldatok összetételének meghatározása ICP-OES módszerrel történt.

4.3. Gyémántleválasztás HFCVD módszerrel

A különböző kezelések hatásának vizsgálatát a gyémántcsíra képződésre S6b és U8 minőségű keményfém mintákon végeztem. A minták $\varnothing 6$ mm és 57 mm hosszú rudak voltak, melyek felületéről különböző mennyiségű kobaltot oldottam ki. A gyémántleválasztást, a Fraisa Hungária Kft. HFCVD berendezésben végeztem a vállalat standard nanokristályos gyémántbevonat készítési paramétereit alkalmazva, de a gyémántleválasztást, megelőzve az összefüggő gyémántréteg kialakulását, a filmképződés korai szakaszában, 40 perc elteltével leállítottam. A mintákról készült 10 000 x nagyítású SEM felvételeken a gyémántszemcsék megszámlálásával határoztam meg a különböző kezelések hatását a gyémántcsíra képződésre.

A szelektív kobaltoldás hatását a leválasztott gyémántréteg tapadására, illetve a gyémántréteg minőségére különböző keményfémeken vizsgáltam. Az előkészített hordozókra szintén a Fraisa Hungária Kft. HFCVD berendezésében választottam le 6-10 μm vastag gyémántrétegeket. A gyémántréteg képződésének sebessége a berendezésben hozzávetőleg $0,5 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$, így a mintáknál alkalmazott leválasztási idő 12 és 20 óra között volt. A mintákon elvégzett vizsgálatok a Rockwell lenyomatok elemzése, szemcseszóró teszt, valamint GD-OES berendezésben a gyémántréteg

porlasztási sebességének meghatározása voltak. A gyémántréteg porlasztásának sebességét, a nanokristályos gyémántréteg mellett, mikrokristályos gyémántszemcsékből felépülő rétegen is vizsgáltam, ennek leválasztása szintén a Fraisa Hungária Kft. standard paramétereivel történt.

A Rockwell lenyomatok elemzésén alapuló módszer ismételhetőségét úgy ellenőriztem, hogy az U8 és U12 jelű keményfém mintákon két lenyomatot készítettem. A lenyomatok körüli réteges leválás ellenőrzésénél az egy mintán adódott eredmények egyetlen esetben sem különböztek.

4.4. Vizsgálati módszerek a módosított felületi réteg, illetve a leválasztott gyémántrétegek jellemzésére

Rockwell C keménységmérővel készített lenyomatok vizsgálata

A szelektív Co oldással előállított mintákon Rockwell C lenyomatokat készítettem a kezelt minták módosított felületi rétegének minősítése céljából. Ehhez a Fraisa Hungária Kft. tulajdonában lévő, BAQ 600D félautomata Rockwell C keménységmérő berendezést használtam. A szabványos körülmények szerint végrehajtott lenyomat készítéshez 1471 N terhelőerőt alkalmaztam.

Adhéziós vizsgálat szemcseszórással

A szemcseszóró vizsgálatokat F180-as SiC szemcsék felhasználásával a Fraisa Hungária Kft. tulajdonában lévő Sandmaster FG3-92 típusú szemcseszóró berendezéssel végeztem a gyémánt bevonatot tartalmazó mintákon. Az alkalmazott sűrített levegő nyomás 5 bar, a vizsgált felület és a fúvóka távolsága 8 mm volt. A vizsgálatok elkészítésében Tatárka Eszter okleveles anyagmérnök volt a segítségemre.

Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok

A dolgozatban bemutatott pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételeket a Miskolci Egyetem Fémtani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézetében Kovács Árpád, Zeiss EVO MA 10 berendezéssel, valamint az Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Karán Maksa Zsolt, Fei Quanta 3D FEG típusú berendezéssel, továbbá dr. Johann Rechberger a Fraisa SA. svájci telephelyén, JEOL JSM-IT500LV készüléken készítették.

Röntgen fluoreszcens spektroszkópiás vizsgálatok

A röntgen fluoreszcens spektroszkópiás (XRF) vizsgálatokat a Fraisa Hungária Kft. Fischer XDAL 237 típusú berendezéssel végeztem. A készülékben berillium ablakkal szerelt volfrám röntgenső van. A méréseket 0,8 mA csőárammal és 50 kV gyorsító feszültséggel végeztem.

XRD

A röntgen diffrakciós vizsgálatokat a Miskolci Egyetem 3D Lab finomszerkezet vizsgáló laboratóriumában dr. Kristály Ferenc végezte Bruker D8 Discover készüléken a következő paraméterekkel: Cu K-alfa sugárzás felhasználásával, 40 kV gyorsító feszültséggel, 40 mA csőárammal, Göbel tükörrel előállított párhuzamos nyaláb geometriával, LynxEye XE-T energiadiszperzív detektorral 0D és nagy energia felbontású üzemmódban. A mérés 1-120 ° (2Θ) szögtartományban, 0,007 ° (2Θ) lépésközzel és 120 sec/lépés gyűjtési idővel történt. A mintákat Universal Motion Stage háromtengelyű asztal segítségével helyezte a mintasíkba.

AAS

Az atomabszorpciós spektrometriás vizsgálatokat Philips 1900 típusú spektrofotométerrel végeztem lángos üzemmódban. Munkám során az oldási

vizsgálatok mintáinak kobalt tartalmát határoztam meg a módszerrel. A méréshez a 240,7 nm hullámhosszú rezonáns vonalat és levegő-acetilén lángot használtam.

ICP-OES

A méréshez Varian-710 Optima induktív csatolású optikai emissziós spektrométert használtam horizontális plazma elrendezésben. A volfrám meghatározása, valamint a keményfémek összetételének meghatározása során volt szükség a módszer alkalmazására.

GD-OES

A ködfénykisüléssel optikai emissziós spektrofotometriás (GD-OES) mélységprofilelemzést a Miskolci Egyetem Metallurgiai Intézetének Kémiai Metallurgiai és Felülettechnikai Intézeti Tanszékén Lassú Gábor végezte, Horiba Jobin Yvon GD-Profilér 2 típusú berendezéssel.

Az időegység alatt porlasztott rétegvastagság mérése Mahr Mahrsurf M400 SD26 típusú LASER profilométerrel történt.

A GD-OES mérések hibáját a HFCVD módszerrel leválasztott mikrokristályos gyémántréteg porlasztási sebességének meghatározásakor vizsgáltam. Három párhuzamos mérést végeztem azonos módon előkészített mintákon, amelyeken a porlasztási sebességek relatív hibája, 0,95 valószínűségi szinten, 5,6 %-nak adódott.

5. Eredmények és értékelésük

5.1. A keményfém kompozit felületének módosulása a Murakami-reagenssel történő kezelés során

Gyémántbevonat leválasztása keményfémekre valamilyen alakadó technológia alkalmazását követően valósul meg. Leggyakrabban a forgácsoló technológiák közé sorolt köszörülést alkalmazzák, mely során gyémánt szemcséket tartalmazó köszörűkoronggal formázzák megfelelő geometriájúra a munkadarabokat.

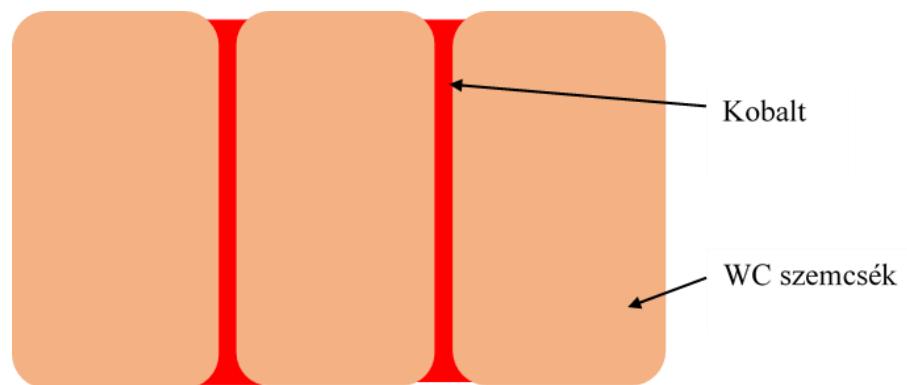
A keményfémek idealizált szerkezetét az 5.1.1. ábrán mutatom be, amely szerint a WC szemcsék Co mátrixba ágyazottak.

A gyakorlatban a gyémántbevonattal ellátandó felületek jelentősen eltérnek az ideális állapottól, ugyanis az alakadó technológia roncsolja és károsítja a keményfém néhány μm vastag felületi rétegét.

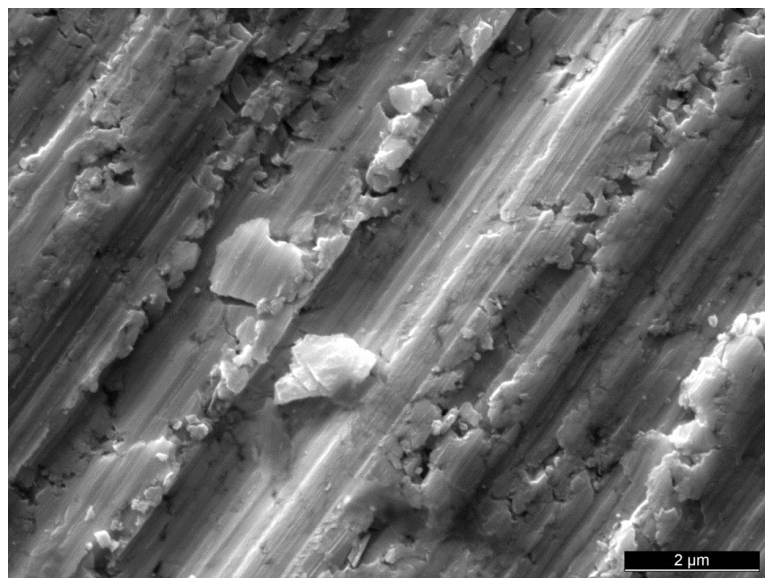
A köszörülés felületroncsoló hatásait az 5.1.2. ábrán szemléltetem. Amint azt az 5.1.2. ábra mutatja, a köszörülés eredményeként a keményfém felület néhány mikrométeres vastagságáig a mechanikai igénybevétel hatására egy roncsolt réteg alakul ki. A mechanikai igénybevételnek kitett rétegben töredezett és deformálódott volfrámkarbid szemcsék találhatók, amelyeket el kell távolítani a felület szilárdsági tulajdonságainak javítása miatt, mivel erre a roncsolt felületre stabil réteget kialakítani sem a mechanikai sérülések, sem a gyémántképződést segítő felületi struktúra hiányában nem lehet. Első lépésként olyan felületkezelésekre van szükség, amelyek ezen problémákat megszüntetik, ugyanakkor a munkadarabokon okozott méretváltozás előre tervezhető marad.

A felületi rétegben roncsolódott WC szemcsék eltávolításának a technológiában alkalmazott hatékony módja a Murakami-reagens felhasználásával megvalósított szelektív WC oldás. A szelektív oldást az előkészítés ezen első fázisában semmi nem indokolja, lehetne a kompozit anyag mindkét fázisát együtt oldani. Valószínű azonban az, hogy nem lehet olyan oldószert találni, amelyik a két fázist azonos sebességgel oldja egy kontrollálható kis oldódási sebesség mellett.

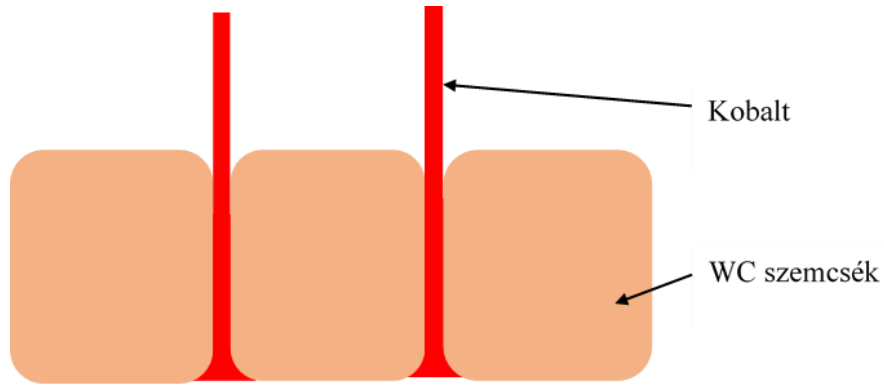
A szelektív WC oldás következtében kialakuló felületi struktúrát szemlélteti sematikus az 5.1.3. ábra. Az ábrán látható, hogy a részben vagy teljesen oldódott WC szemcséket körülvevő kobalt a felületen változatlan formában visszamarad. Ugyanezt a jelenséget mutatom be a valóságban a keményfém mintadarabon az 5.1.4. ábrán, ahol a felületen a visszamaradt Co látható, amiben lenyomatként kirajzolódik a kioldott WC szemcsék mintázata.



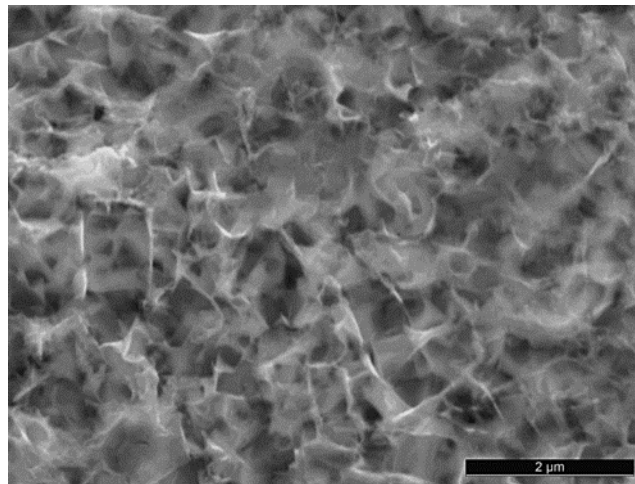
5.1.1. ábra. Keményfém sematikus bemutatása. A volfrámkarbid szemcsék közötti teret fémes kobalt tölti ki.



5.1.2. ábra. Köszörüléssel megmunkált keményfém felület bemutatása. (Dr. J. Rechberger, Fraisa SA, Switzerland, nem publikált eredmény.)



5.1.3. ábra. A WC szelektív oldása utáni állapot sematikus bemutatása keményfémeken. A kobalt változatlan formában marad vissza ott is, ahol a WC szemcsék feloldódtak.



5.1.4. ábra. S6b jelű keményfém felületének SEM képe Murakami-reagenssel történt szelektív WC oldás után. A képen látható a szelektív WC oldás után visszamaradt Co háló, amelyben kivehető a kioldott WC szemcsék formája.

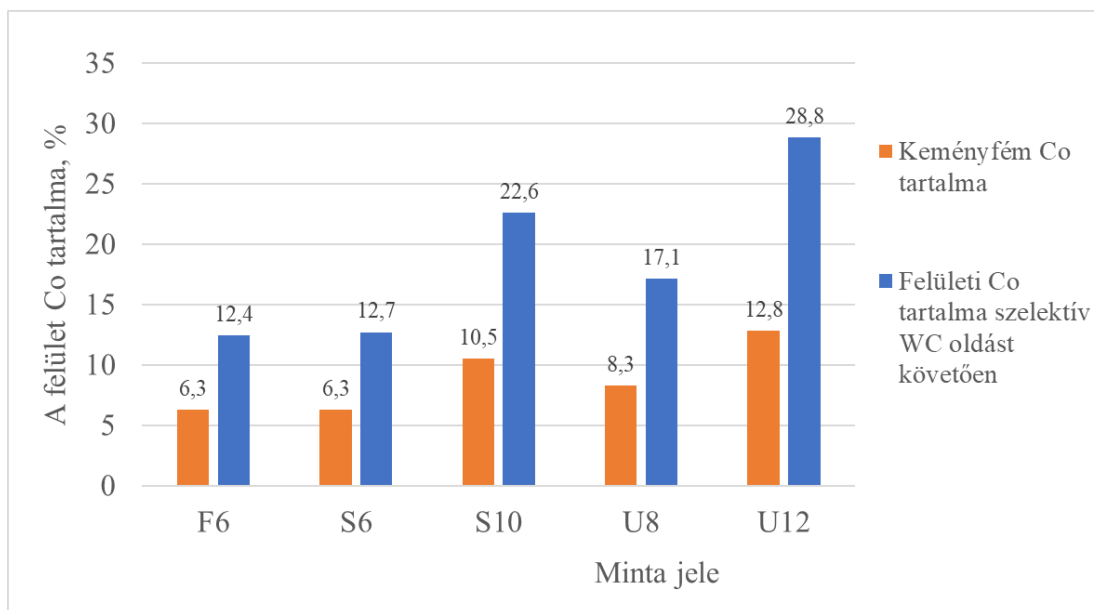
Az 5.1.5. ábra a Murakami-reagensben azonos paraméterekkel kezelt keményfém minták XRF módszerrel meghatározott felületi Co tartalmát mutatja összehasonlítva a keményfémek tömbfázisú (teljes oldással meghatározott) Co tartalmával. Jól látható, hogy a Murakami-reagensben történt kezelés eredményeként a kezelt felület Co tartalma különböző lesz a különböző keményfémek esetén annak ellenére, hogy azonos oldási paraméterek mellett végeztem az előkezelést. A keményfémek Co tartalom változásának különbözősége azt jelenti, hogy a szelektív WC oldást követően visszamaradó Co hálóban lévő Co mennyisége és a Co háló teljes felületének nagysága különböző lesz az

egyes keményfém típusok esetén. Ezek a különbségek jelentőséggel bírnak a felületkezelés későbbi kobalt eltávolítást célzó szakaszában.

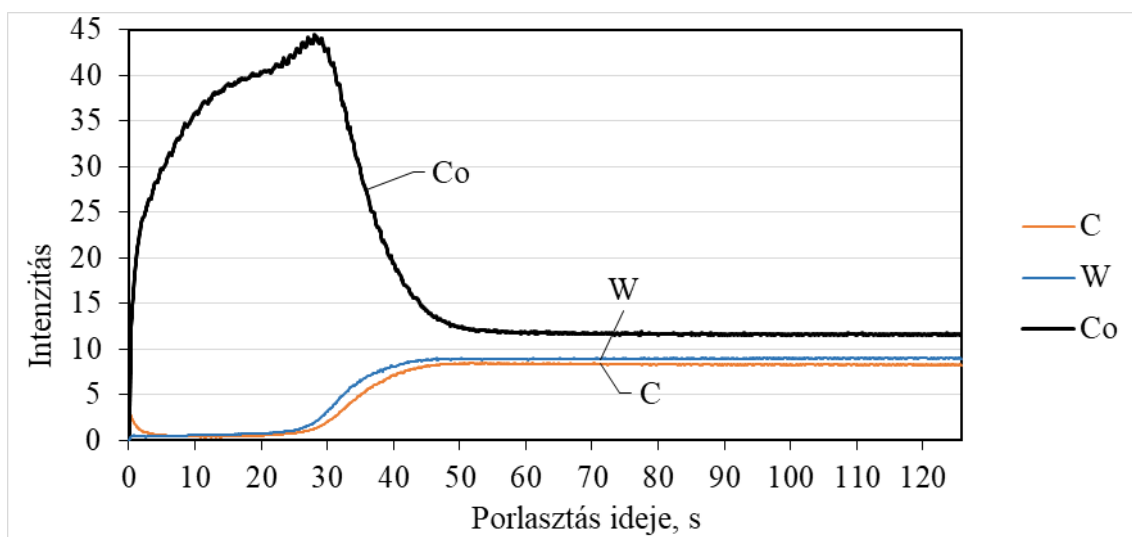
Az XRF mélyebbre lát, mint a felületi kobaltháló vastagsága, így nem kapunk 100 % értéket a kobaltra, csak nagyobb, a tömbfázisra jellemző értéktől. Érdekes azonban az, hogy a mért érték minden vizsgált esetben jó közelítéssel a duplája a tömbfázisbeli koncentrációnak. Ez csak akkor lehet így, ha a kezelést követően a kiemelkedő kobaltháló magassága azonos. Pontos felületi koncentráció értékek kis behatolási mélységű felületanalitikai módszerekkel végezhetők. A felületen előidézett változások nyomon követésére GD-OES állt rendelkezésemre. A GD plazma folyamatosan porlasztja a felületet, és a leporlasztott anyagot atomizálva, ill. az atomokat gerjesztve az elemösszetételre jellemző emissziós jelet szolgáltat. Egy ilyen vizsgálat eredményét szemlélteti a 5.1.6 ábra. A GD-OES technikánál a porlasztási idő arányos a ledolgozott rétegvastagsággal, így a porlasztási idő, anyagösszetétel diagram a vizsgált anyag mélységprofiljának tekinthető. Az 5.1.6. ábrán bemutatott GD-OES mélységprofil elemzéssel végzett vizsgálatom igazolja, hogy a 5.1.4. ábrán látható háló jellegű réteg a szelektív WC oldás után visszamaradt kobalt. Az 5.1.6. ábrán bemutatott vizsgálat Murakami-reagenssel kezelt U12 jelű keményfém mintán történt. Látható az ábrán, hogy kb. 25. másodpercig csak a kobalt intenzitás görbéje jelenik meg, majd egy rövid átmeneti szakaszt követően a Co, W és C intenzitás görbék állandósulnak a tömbfázisra jellemző értéken.

Az 5.1.7. ábrán mutatom be a vizsgált keményfémek Co, GD-OES módszerrel meghatározott mélységprofilját. Az ábrán látható adatok azt sugallják, hogy a kobaltháló porlasztási idejében nincs nagy eltérés az azonos módon kezelt minták esetén. Ez alól az U8 jelű keményfém képez kivételt, amelynél ez az idő hozzávetőleg kétharmada az F6, S6, S10 és U12 keményfémekének.

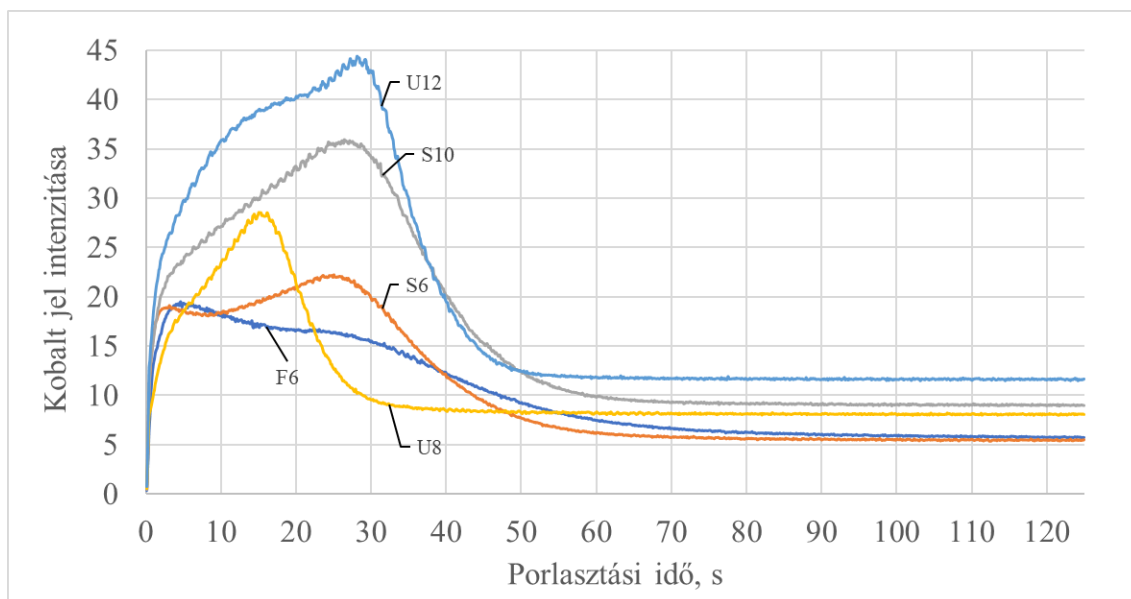
A felületelőkészítés következő lépésében, amelynek célja a felület kobaltmentesítése a tömbfázis felé, egy adott mélységig kétfajta kobaltoldást kell elvégezni. Az egyik az 5.1.4-5.1.6. ábrákon bemutatott Co háló eltávolítása, a másik a kobalt oldása a tömbfázisból egy adott távolságig a felülettől, amely távolság épp elegendő ahhoz, hogy a gyémántképződés szabadon, gátlás nélkül megvalósulhasson.



5.1.5. ábra. Keményfémek felületi Co tartalma Murakami-reagensben történt szelektív WC oldást követően, XRF módszerrel mérve (nem valós felületi Co tartalom), valamint összehasonlításként a keményfémek teljes oldással meghatározott Co tartalma. Kezelési idő: 25 min. Hőmérséklet: 45 C°.



5.1.6. ábra. U12 jelű keményfém GD-OES mélységprofilja. A minta Murakami-reagensben előkezelt a WC szelektív oldásának céljából, de szelektív Co oldás nem történt.



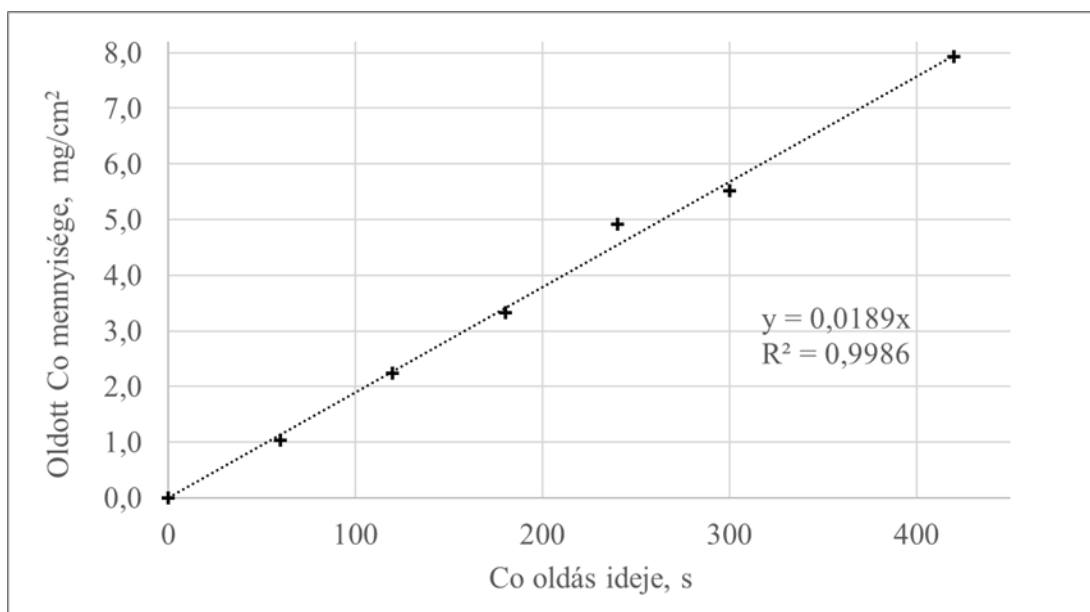
5.1.7. ábra. A különböző keményfémek kobalt GD-OES mélységprofilja Murakami-reagensben, WC szelektív oldással előkezelt mintákon.

5.2. Keményfémek kobalt alapú fémes fázisának szelektív oldási modellje a tiszta anyagok oldódási sebessége alapján

A gyémántleválasztást lehetővé tevő felületelőkészítés második lépése a kobalt szelektív eltávolítása. Ez jelenti a kobalt háló oldását és a kobalt eltávolítását a felület néhány μm mély rétegéből. A művelet célja a gyémántleválasztást gátló kobalt eltávolítása oly módon, hogy a WC szemcsék változatlan formában maradjanak vissza, ugyanis ezek a WC szemcsék lesznek a gyémántképződés kiváltói, ill. később a gyémántréteg hordozói. Ezen a módon a kobalt szelektív oldásával szemben támasztott követelmény, hogy a kobalt alapú fémes fázist maradéktalanul kioldja a rétegből, de a keményfém volfrámkarbid szemcséit hagyja változatlanul.

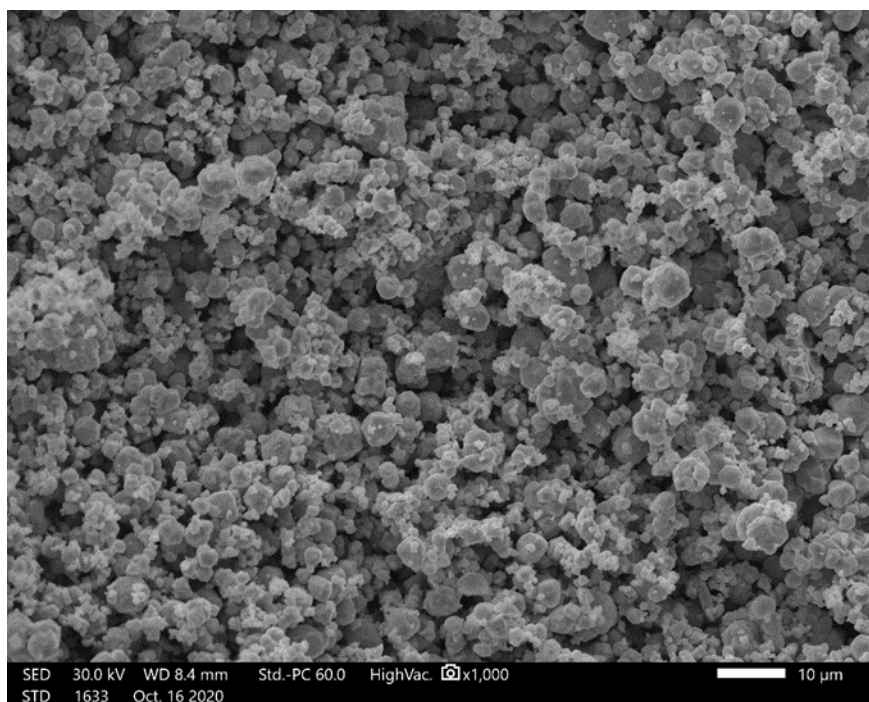
A keményfémekből történő szelektív kobaltoldás törvényszerűségeinek vizsgálatához és az eredmények értelmezéséhez első lépésben azt az ideális esetet választottam, amikor a Co és WC az alkalmazott oldószerben nincs hatással egymás oldódására. A valóságban a keményfém kompozitban a Co és a WC együtt van jelen, és ebben a formában érintkezik a kénsavas hidrogén-peroxid oldattal. A modell anyagok és a keményfém oldódásának összehasonlítása választ adhat arra, hogy a kompozit forma miként befolyásolja a kobalt ill. a kompozit alkotók oldódását. A keményfémek

ezen egyszerűsített oldódási modelljéhez tiszta kobalt lemez, valamint WC por oldódási sebességét vizsgáltam kénsavas hidrogén-peroxid oldatban. A tiszta Co lemezen meghatározott kobalt oldódási sebességgörbét az 5.2.1. ábrán mutatom be.

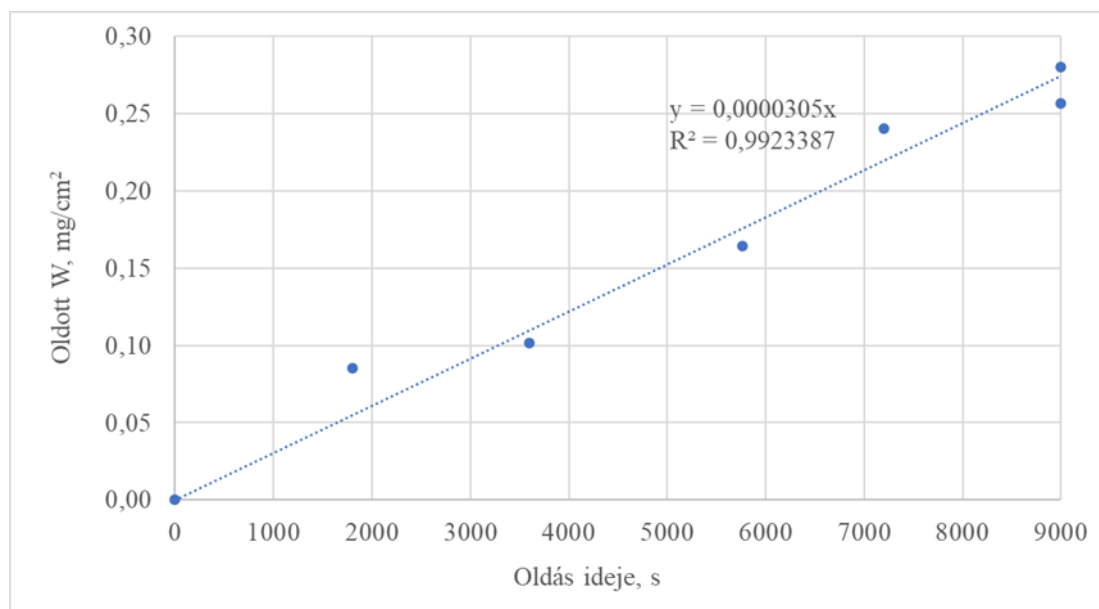


5.2.1. ábra. A referencia Co lemez oldódásának időfüggése kénsavas hidrogén-peroxid oldatban. Kiindulási szilárd felület – folyadék térfogat arány: $30 \text{ cm}^2 \cdot \text{dm}^{-3}$.

A WC oldódási sebességének meghatározásához $4,8 \text{ }\mu\text{m}$ átlagos szemcseméretű WC port használtam. A felhasznált porról készült elektronmikroszkópos felvételt az 5.2.2. ábrán mutatom be. Az ábra tanulsága szerint a WC por szemcséi hozzávetőleg gömb alakúak, így a számításokat is gömb alakra végeztem. Az oldódási sebesség meghatározásának leírását, az elvégzett számítások módszerét az értekezés M.5.2. melléklete tartalmazza. A WC poron meghatározott W oldódási görbét az 5.2.3. ábrán adom meg.



5.2.2. ábra. A vizsgált WC por elektronmikroszkópos felvétele.



5.2.3. ábra. WC poron meghatározott volfrám oldódási görbe. Átlagos szemcseméret: 4,8 µm. Kiindulási szilárd felület – folyadék térgogat arány: 478 cm²·dm⁻³.

Amennyiben a W oldódása kénsavas hidrogén-peroxid oldatban nincs hatással semmilyen formában a Co oldódására és ez fordítva is igaz, akkor az oldódó mennyiségek időfüggését bemutató egyenesek meredekségeinek viszonya mutatja az oldás szelektivitását. Ezek szerint a kobalt oldódási sebessége 620-szor nagyobb, mint a volfrám oldódási sebessége, amely jó szelektivitásra utal.

Felmerül a kérdés, hogy ez az ideális esetre meghatározott oldási sebesség és kedvező szelektivitás keményfém kompozit esetében is érvényes-e, amennyiben nem érvényes, miként változik. Feltételezhető, hogy a keményfémek kobalttartalmának szelektív oldódásakor a Co és a WC oldódása nem egymástól függetlenül zajlik. A függőség egymástól kialakulhat a transzportfolyamatok, a párhuzamos oldódási reakciók, valamint elektrokémiai folyamatok miatt. Választ keresve a fenti kérdésre, keményfém kompozitokon – a további fejezetekben bemutatott módon – tanulmányoztam a Co és WC oldódás folyamatát.

5.3. A gyémántképződést gátló kobalt eltávolítása a hordozó felületi rétegéből

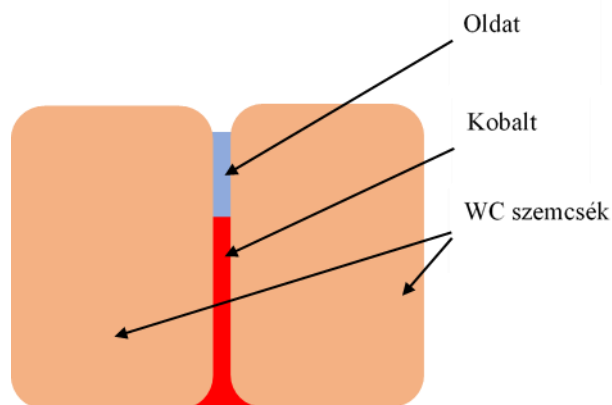
5.3.1. A kobalt szelektív oldásának mechanizmusa

Az előző fejezetben a kobalt szelektív oldását ideális esetben vizsgáltam. Ebben a fejezetben arra keresem a választ, hogyan változik az oldási sebesség és a szelektivitás a kompozit keményfém esetében.

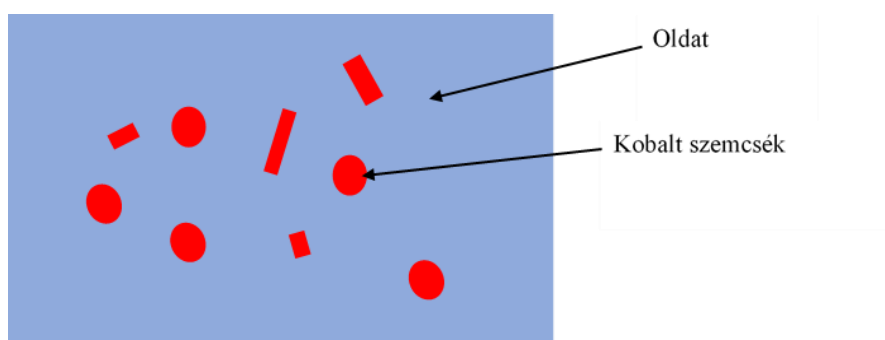
Fémkompozit anyagok fémes fázisának szelektív oldásakor az oldószer hozzáférését az oldandó anyaghoz korlátozza az oldószerben rosszul oldódó fázis, vagyis az oldószer–oldandó anyag határfelület jelentősen kisebb, mint a keményfém folyadékkal érintkező teljes felülete. Ez valósul meg keményfémek Co alapú fémes fázisának szelektív, kénsavas hidrogén-peroxid oldatban végrehajtott oldásakor is, ugyanis a keményfém WC fázisa rosszul oldódik kénsavas hidrogén-peroxid oldatban, így az oldandó kobalthoz csak a kioldott kobalt után visszamaradt térrészeken keresztül juthat az oldószer. Itt mehet végbe az oldatba került Co távozása is az oldat belseje felé. Hasonló lenne a helyzet, ha a WC oldódását vizsgálnánk a Murakami-reagensben, amely

a kobalt hálót eredményezte. A kobalt oldódását a kompozit anyag tömbfázisának felületi rétegéből az 5.3.1.1. ábrán szemléltetem.

Az egyfázisú kobalt fém oldása, ahol a szemcsék alakjától függetlenül csak kobalt-oldószer határfelület van, és a határfelület nagysága elsődlegesen a szemcsék méretétől függ, az oldószer hozzáfér a teljes fémes fázis felületéhez. Ezt az 5.3.1.2. ábra szemlélteti. Ellenben keményfémek fémes fázisának oldásakor figyelembe kell venni, hogy az oldószer csak a WC szemcsék közötti hézagokban férhet hozzá a fémes fázishoz.



5.3.1.1. ábra. A kobalt alapú fémes fázis oldódása WC szemcsék közül. Az oldószer hozzáférése korlátozott, mert a fém határfelület döntő része WC–Co határfelület.

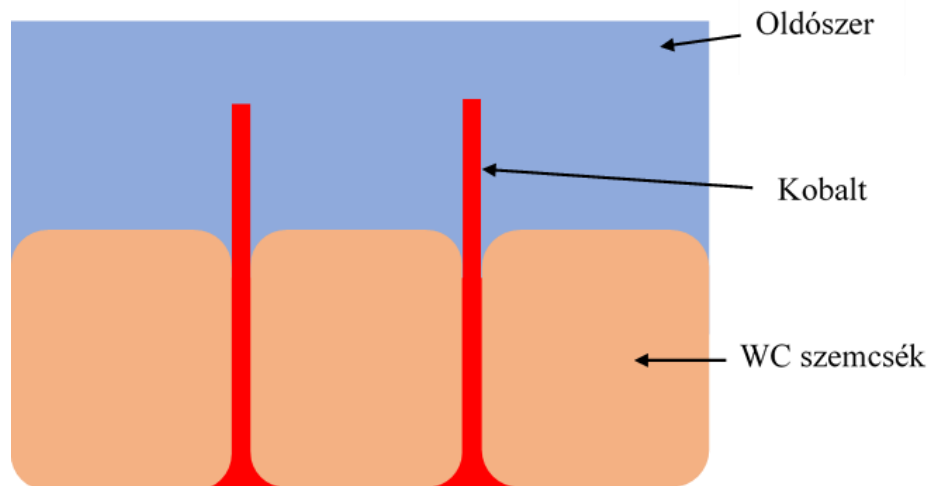


5.3.1.2. ábra. Egyfázisú kobalt fém oldódása. A fém teljes felülete Co – oldószer határfelület, függetlenül a szemcsék, esetleg lemezek, lapkák alakjától.

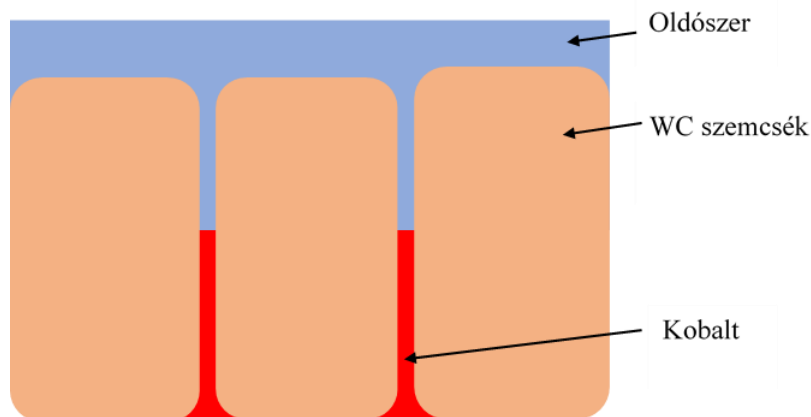
A fent leírtak okán a keményfémek felületén, az oldási folyamat előrehaladtával a kioldott kobalt helyén, pórusok alakulnak ki, mely pórusokon keresztül

transzportfolyamatoknak kell lezajlani az oldási folyamat fenntartásához, melyek meghatározóvá válhatnak az oldódás sebességére nézve.

Az előkészítő eljárás második, szelektív Co oldáson alapuló lépésében mindkét mechanizmus szerinti oldódás lezajlik. Ugyanis az előkészítés első, WC szelektív oldáson alapuló lépése után a felületen hálós szerkezetű kobalt marad vissza. A fémes Co fázis oldódásakor először ennek a WC szemcsék közül kiemelkedő kobaltnak kell feloldódnia. A kobaltháló oldódását követően kezdődhet el a WC szemcsék közötti oldódás. A két folyamatot az 5.3.1.3 és 5.3.1.4. ábrákon szemléltetem. A kétféle oldódást várhatóan eltérő sebesség fogja jellemezni.



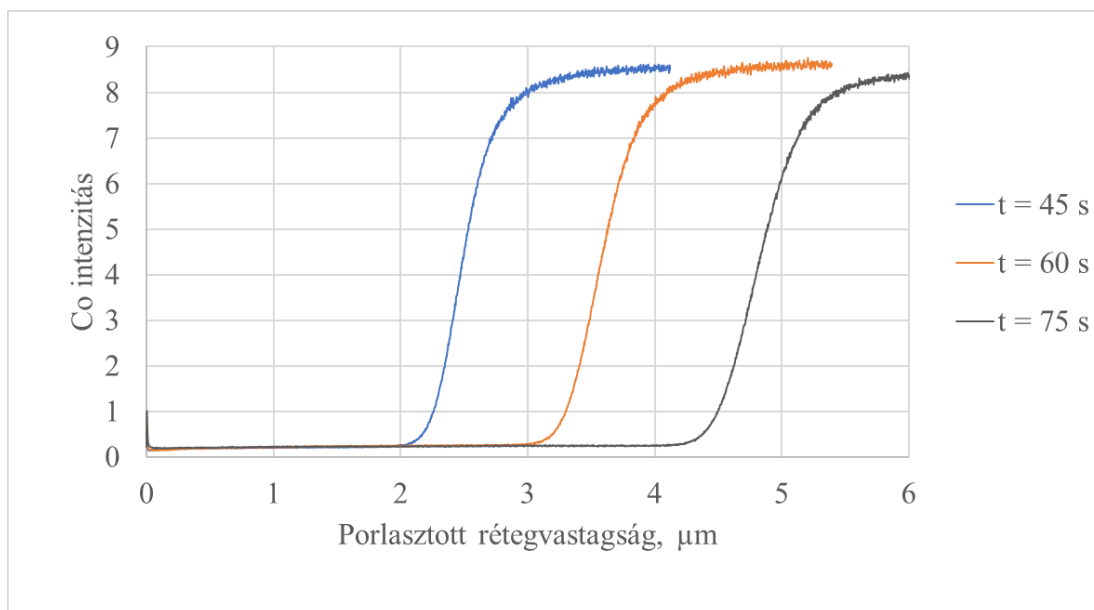
5.3.1.3. ábra. WC szelektív oldás után visszamaradt Co háló oldódásának sematikus bemutatása. (A felületen visszamaradt kobalt ábrázolása hasonló az 5.1.3. ábrához. Lényeges különbség a kénsavas hidrogén-peroxid oldat jelenléte, amely a felületből kiálló kobalt teljes felületéhez hozzáfér.)



5.3.1.4. ábra. Keményfémek WC szemcséi között végbemenő fémes fázis oldódás sematikus bemutatása.

A szelektív Co oldás eredményeként az 5.3.1.4 ábrán bemutatott felületi állapotot szeretnénk megvalósítani, Ez az állapot tekinthető a gyémántleválasztás ideális feltételének. Tudni szeretnénk, hogy mekkorának kell lenni a kobaltmentesített felületi réteg vastagságának ahhoz, hogy a gyémántleválasztás zavartalanul megvalósuljon.

A vizsgált öt keményfém típuson végrehajtott GD-OES mélységprofil elemzés alapján egyértelműen megállapítható volt, hogy a kobalt oldódás a minta felületével párhuzamos sík mentén megy végbe, vagyis a kezelési idő növelésekor egy oldódási front halad végig a minta felületére merőleges irányban. A 5.3.1.5. ábrán három, különböző ideig szelektív Co oldásnak alávetett U8 jelű keményfém minta kobalt GD-OES mélységprofilja látható. Az ábrán megfigyelhető az oldódás teljessége a minták felületének közelében. A porlasztás előrehaladtával, a szelektív Co oldási idővel arányos rétegvastagságnál, a kobalt intenzitásgörbéje meredeken emelkedni kezd és eléri a U8 jelű keményfém tömbfázisára jellemző értéket. A görbék alakja nem változik a kezelési idő függvényében, csupán a kezelési idővel arányosan eltolódnak a nagyobb rétegvastagságok irányába kijelölve az oldódási front időarányos mozgását.

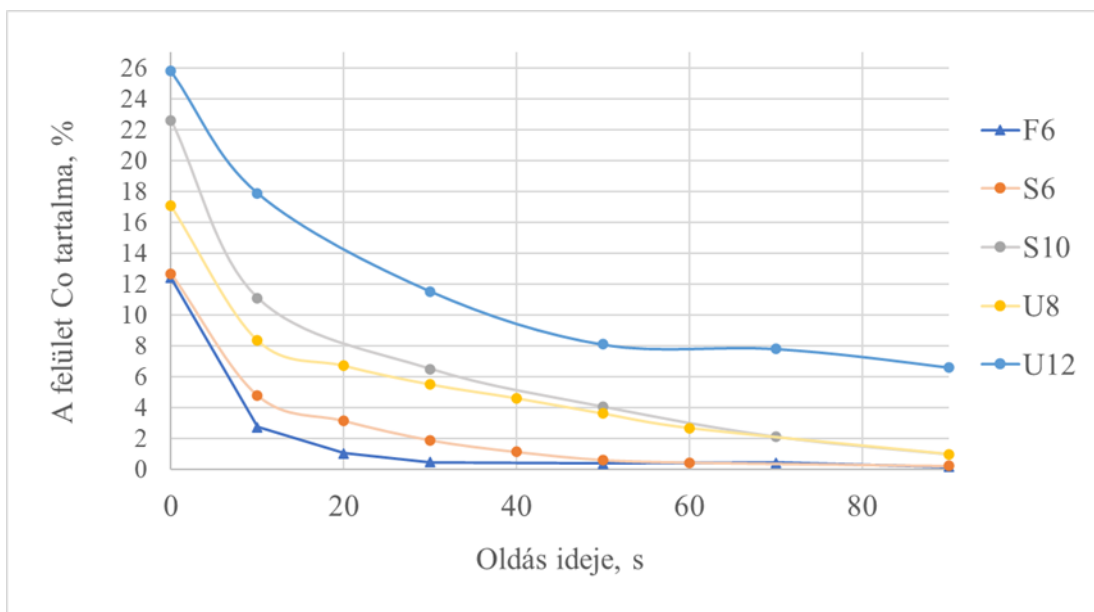


5.3.1.5. ábra. Kobalt intenzitás-rétegvastagság görbék U8 jelű, kénsavas hidrogén-peroxid oldatban $t = 45, 60$ és 75 másodpercig kezelt keményfém mintákon.

5.3.2. Keményfémek fémes fázisának szelektív oldása, az oldási görbék meghatározása

A keményfémek kénsavas hidrogén-peroxid oldatban végrehajtott kezelésekor kétféle fémes fázis oldása történik: a Murakami-kezelés után visszamaradt hálóé, majd a kompozitban a szinterező funkciót ellátó kobalté. Az oldási folyamat két módon jellemezhető: a visszamaradt próbatest összetételének meghatározása, valamint a kapott oldat összetételének meghatározása révén. Az első eset szerinti vizsgálat megvalósítható XRF módszerrel. Az egymást követő két folyamatot, ahol kezdetben a háló, később a tömbfázis kobalt tartalma oldódik, a 5.3.2.1. ábra mutatja be. A görbék azon pontja, ahol a mért felületi koncentráció egyenlővé válik a tömbfázis koncentrációjával adja meg azt az oldási időt, ahol a háló oldódása befejeződött, a tömbfázisé elkezdődött.

Mivel egyik célom a hálóként visszamaradt, valamint szinterező funkciót ellátó Co oldódási sebességének meghatározása, a fentiek alapján szétválasztottam ezt a két Co oldási folyamatot.



5.3.2.1. ábra. Keményfémek felületi Co tartalma a szelektív Co oldás idejének függvényében XRF módszerrel mérve. A Co oldást megelőzően a mintákon azonos paraméterekkel végrehajtott szelektív WC oldás történt.

A nullpont (a kobalt háló oldódásának befejeződése) meghatározásának menetét az U12 jelű keményfémén mutatom be. Az eljárásnál, mint arra a 5.3.2.1 ábrával kapcsolatban utaltam, azt a jelenséget használtam ki, amely szerint a Co háló oldódásának végpontját jelzi az XRF módszerrel mért felületi Co tartalom azonossága a tömbfázis kobalt tartalmával, ami azonos a kezeletlen keményfém teljes oldásával meghatározott Co tartalmával.

A WC szemcsék közötti szelektív Co oldódás kezdőpontjának meghatározását a felület Co tartalma – oldási idő függvény linearizálásával végeztem az (5.3.2.1) egyenlet szerint, melyben a felületen meghatározott Co tartalmat transzformáltam.

$$x = \frac{1}{\sqrt{y}} \quad (5.3.2.1)$$

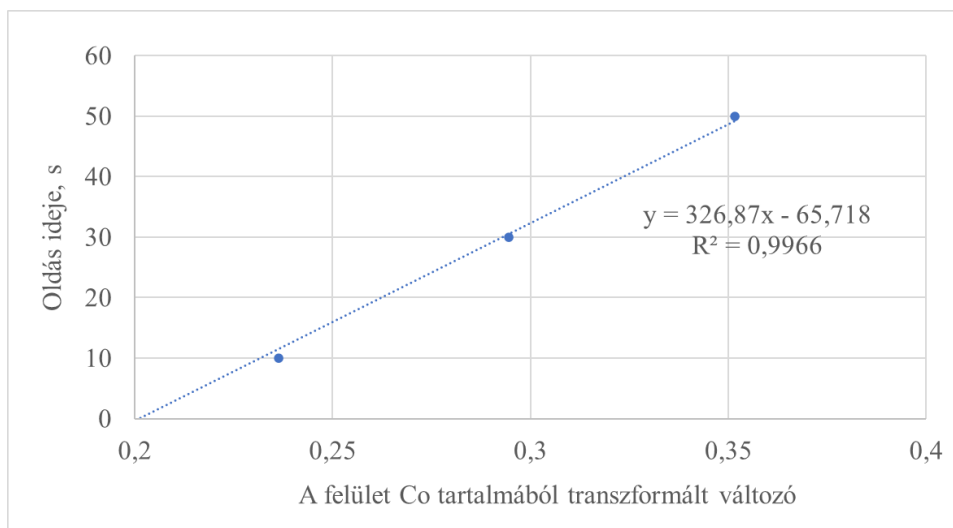
ahol,

x: a transzformált változó, formálisan, $m/m\%^{-0,5}$,

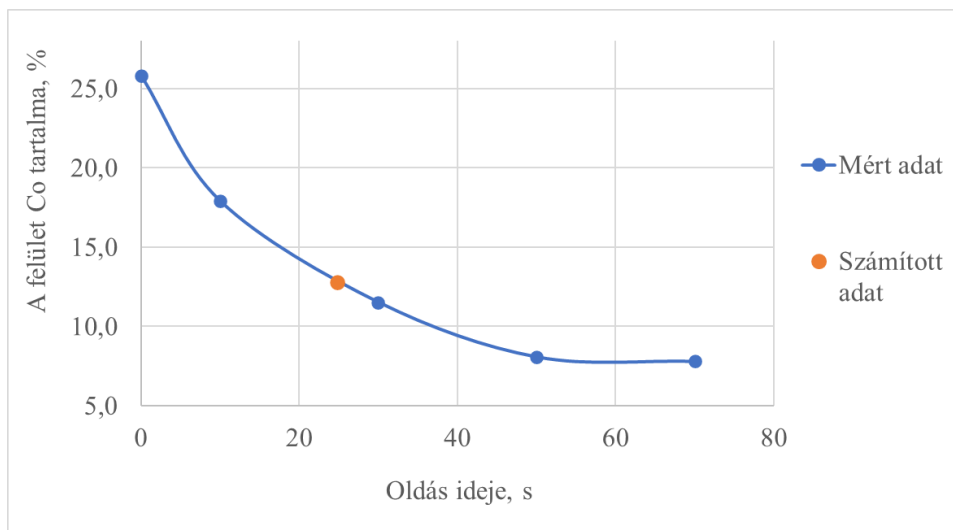
y: a felületen, XRF módszerrel mért Co tartalom, $m/m\%$.

Ezt mutatom be az 5.3.2.2. ábrán. A regressziós egyenlet alapján számítottam ki az oldás azon időpontját, amikor a Co háló oldódása véget ért, vagyis a regressziós egyenletbe, transzformálás után, behelyettesítve a keményfém teljes oldásával meghatározott Co tartalmat. A Co háló regresszióval meghatározott oldódási idejét az 5.3.2.3. ábra segítségével ellenőriztem, összehasonlítva a mérési adatokkal.

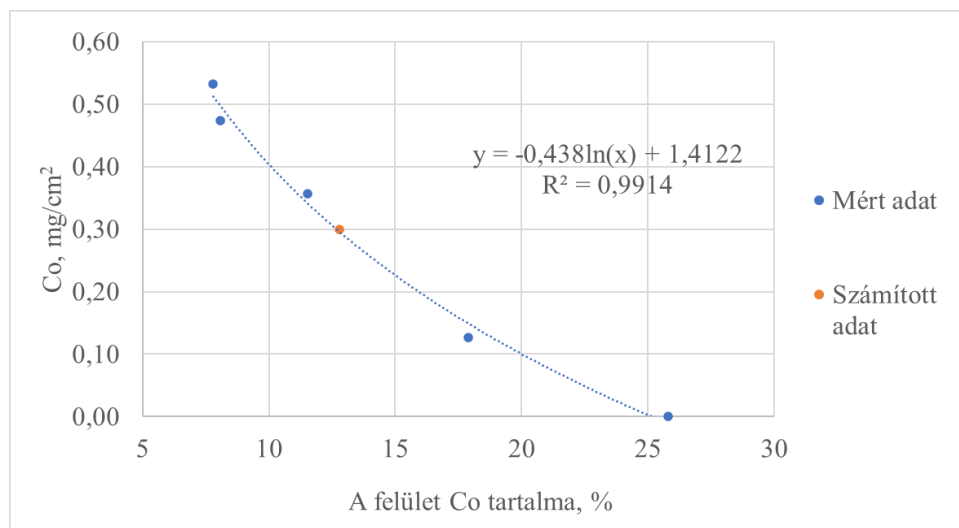
Ezt követően az XRF módszerrel meghatározott felületi Co tartalom és az oldatból mért Co tartalom alapján meghatároztam a Co háló oldásával az oldószerbe jutott Co mennyiségét leíró regressziós egyenletet, ahogyan az 5.3.2.4. ábrán látható. A regressziós egyenlet alapján meghatároztam a Co háló oldódásából származó Co mennyiségét. Az ábrán feltüntettem a kiszámított adatpontot is a vizuális ellenőrzés lehetőségeként. Ezzel a módszerrel meghatároztam a kobaltháló oldódásának időszükségletét és a háló kobalttartalmát.



5.3.2.2. ábra. A kezelt U12 jelű keményfémfelület XRF módszerrel meghatározott Co tartalmából, az (5.3.2.1) egyenlet felhasználásával előállított változó és az oldási idő összefüggése.



5.3.2.3. ábra. U12 jelű keményfém XRF módszerrel meghatározott Co tartalma a kezelési idő függvényében. Az ábrán jelölt számított pont mutatja a Co háló oldódásának regresszióval meghatározott időszükségletét.



5.3.2.4. ábra. A minták felületén XRF módszerrel mért Co tartalom és az oldószerből meghatározott, a minta felületegységére vonatkoztatott Co mennyiség közötti összefüggés az U12 jelű mintán. Az ábrán számított adatként szerepel a regressziós egyenlet segítségével meghatározott nullpont, azaz a Co háló kobalttartalma. Az ábrán $0 < y \leq 0,3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ tartományban a Co háló oldódása megy végbe, míg az $y > 0,3$ tartomány a WC szemcsék közötti oldódást reprezentálja.

A különböző keményfémekből kénsavas hidrogén-peroxid oldatban szelektíven oldható Co, illetve kobalt alapú fémes fázis oldhatósági viszonyai összehasonlíthatóságának biztosítása érdekében, a fent ismertetett okok miatt, minden keményfém esetén meghatároztam a Murakami-reagensben végrehajtott előkezelés hatására kialakult felületi Co háló oldódásának idejét és az oldódott Co mennyiségét (Co_0). Továbbá, később ismertetett számítási módszerre alapozva, meghatároztam a kobalthálóban lévő kobalt felületének nagyságát és a kobalt oldódás sebességét. Az eredményeket az 5.3.2.1. táblázatban mutatom be.

5.3.2.1. táblázat. A WC-ot szinterelő Co oldódási kísérletek nullpontjai, amikor a WC szelektív oldásának eredményeként keletkező, hálós megjelenésű felületi Co réteg oldódott.

Minta jele	t_0 , s	Co_0 , mg/cm ²	$^1S_{Co,h}$, cm ² /cm ²	2Co oldódási sebessége, mg · cm ⁻² · s ⁻¹
F6	3,8	0,121	6,6	0,00484
S6	7,4	0,197	15,7	0,00169
S10	11,0	0,210	9,3	0,00205
U8	10,1	0,222	23,9	0,00092
U12	24,9	0,300	19,8	0,00061

¹Az egységni felületű mintán lévő kobalthálóban lévő Co felülete, amely a későbbiekben bemutatott számításokon alapul.

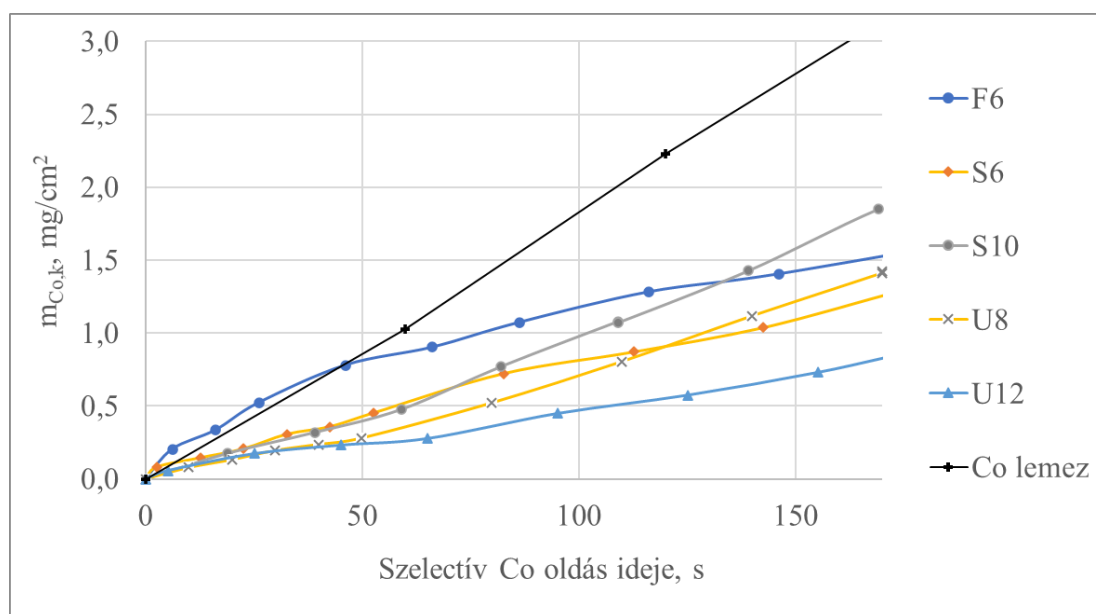
²A Co oldódási sebessége jól korrelál a Co háló felületének nagyságával. Az összefüggést a mellékletben az M5.3.2.1. ábrán adom meg.

Az 5.3.2.1. táblázatban bemutatott oldódási adatok arról tanúskodnak, hogy a különböző keményfémeken létrejött Co háló oldódása különböző időt vesz igénybe, és ha az időegységre vonatkoztatott feloldott mennyiséget nézzük, az látszik, hogy időegység alatt különböző mennyiségű kobalt oldódik. Ennek oka az oldószer számára hozzáférhető kobaltfelület nagyságában van.

A vizsgált keményfémek tömbfázisbeli szelektív Co oldódási görbéit az 5.3.2.5. ábrán mutatom be. Referenciaként ötvözőmentes Co lemez oldódási görbáját is szerepeltetem az ábrán. Az oldási görbék az F6 jelű keményfém kivételével lineárisak. A lineáris időfüggés arra enged következtetni, hogy maga az oldási reakció a sebességmeghatározó lépés, a nem lineáris kapcsolat szerint oldódódó esetben a lineáris reakciókontrollált helyett diffúziókontrollált oldódási folyamatot feltételezhetünk.

Az 5.3.2.5. ábrán az látható, hogy a Co lemez oldódási sebessége a legnagyobb. Az ábrán bemutatott görbék azonban az oldódási viszonyok helyes értékelésére nem alkalmasak. Ennek oka a korábban bemutatott kompozit struktúra, ami miatt az oldásnál szerepet kapó felület a minta felületének csupán a kobalt területarányának ($A_{A,Co}$) megfelelő rész. A kobalt oldódása természetesen csak a keményfémek felületének azon részén mehet végbe, amelyet a kobalt tölti ki, a keményfém felület azon része tehát,

amelyet WC tölt ki, nem érintett a kobalt oldódásban. Ezért az oldódott kobalt mennyiségeket a kobalt területarányára kell normálni. Feltételezzük, hogy ez a felület az oldódás során állandó marad. Ez a feltétel akkor teljesül, ha az oldódás az anyag felületéről indulva az anyag belseje felé haladó sík mentén megy végbe. Ennek a feltételnek a teljesülését korábban a GD-OES mélységprofil elemzéssel a 5.3.1. fejezetben igazoltam.



5.3.2.5. ábra. Az oldott kobalt mennyisége az oldási idő függvényében különböző keménycémeken, valamint kobaltlemezen. Az oldott Co mennyisége a minták felületegységére vonatkoztatott.

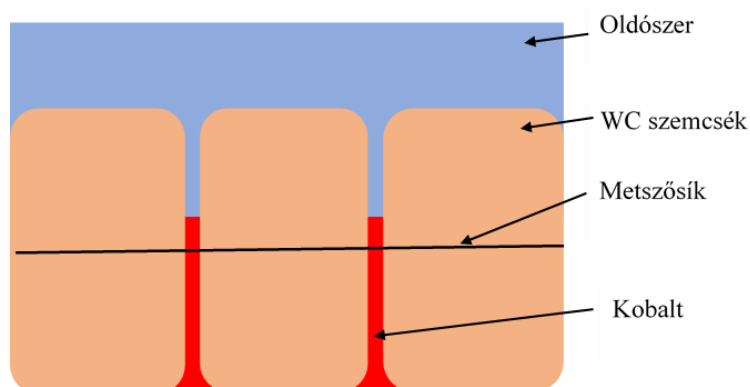
5.3.3. Keménycémek fémes és nemfémes fázisának összetétele, tömegtörtje és területaránya

Amikor különböző keménycémeknél hasonlítjuk össze a Co alapú fémes fázis oldódási sebességét, kézenfekvő megoldás a minta egységnyi felületéről kioldott kobalt mennyiségét vizsgálni az oldási idő függvényében. Az így meghatározott oldódási görbék összehasonlításával, mint arra előbb már utaltam, hamis képet kapunk az oldódási sebességek viszonyáról. Amint az 5.3.1. fejezetben bemutattam, a fémes fázis oldódása nem a minta teljes felületén megy végbe, hanem a WC szemcsék közötti

pórustérben. Ezért az oldószer csak a WC szemcsék közötti térben érintkezhet a fémes fázissal.

A fémes fázis és az oldószer érintkezési felülete a minta teljes felületére vonatkoztatott fémes fázis területarányának ($A_{A,f,k}$) felel meg. Ebből következően az oldódási viszonyok összehasonlíthatóságának biztosításához az oldódási görbéket normálni kell a fémes fázis területarányára.

Az oldószerrel érintkező fémes fázis felületét az 5.3.3.1. ábrán szemléltetem. A keményfémetsző síknak azon hányada, amely kobalt alapú fémes fázist metsz, jelöli ki az oldószer – fémes fázis felület nagyságát. A fémes fázis területének és a minta felületének hányadosa adja meg a fémes fázis területarányát.



5.3.3.1. ábra. Az oldószer – fémes fázis határfelület szemléltetése. Az ábrán jelölt metszősík reprezentálja a minta felületét, míg a kobalt alapú fémes fázis által, a metszősíkból kimetszett felület a fémes fázis felületének azon részét, amelyen az oldószerrel érintkezhet.

A fémes fázis területarányának meghatározását a következő módon végeztem:

1. A vizsgált keményfémekből kivágott mintákat teljesen feloldottam, majd az oldatok ICP-OES elemzésével kapott adataiból kiszámítottam az összetételüket. A teljes oldás ugyanolyan összetételű kénsavas hidrogén-peroxid oldatban történt, mint a szelektív oldási kísérletek, de a WC nagyon lassú oldódása miatt két hetet vett igénybe a művelet.

2. A fémés fázis oldódási görbéit felhasználva kiszámítottam a fémés fázis összetételét.

3. Az első két lépésben meghatározott adatok felhasználásával kiszámítottam a fémés és nemfémés fázisok tömegtörtjét.

4. Az egyes keményfém mintákon röntgendiffrakciós módszerrel meghatározott Co és WC sűrűségadatokat felhasználásával kiszámítottam a fázisok térfogat-, illetve területarányát.

A keményfémek teljes oldásával meghatározott összetételt az 5.3.3.1. táblázatban mutatom be. A különböző keményfémek kémiai összetétele a kobalt és a volfrám koncentrációján túl további fontos információval szolgált, mert ötvözőként megjelenhet bennük króm, molibdén és vanádium is. Így a keményfémek nem csak a Co és a WC tömegarányában, valamint a WC szemcseméretben különböznek, hanem az egyéb fémés ötvözők koncentrációjában is eltérnek egymástól. Ennek jelentősége lehet az adott keményfém fémés fázisának oldódásában és a későbbi gyémántleválasztásban is.

5.3.3.1. táblázat. A vizsgált keményfémek összetétele a minták teljes feloldását követő ICP-OES méréssel meghatározva.

Minta jele	Co, m/m%	Cr, m/m%	Mo, m/m%	V, m/m%	W, m/m%
F6	6,29	0,06	-	0,08	92,04
S6	6,35	0,41	0,23	0,04	80,92
S10	10,45	0,63	0,32	0,06	87,30
U8	8,27	0,54	-	0,28	81,03
U12	12,77	1,03	-	0,35	85,33

Az 5.3.3.1 táblázat keményfémek teljes oldásával kapott összetétel adataiból nem derül ki, hogy milyen a komponensek megoszlása a fémés és nemfémés fázisok között.

A kérdés eldöntésére megvizsgáltam, hogy milyen kapcsolat van az oldatban mérhető kobalt és az oldatban mérhető ötvöző koncentrációja között. Amennyiben az oldódó Cr, Mo, V, W koncentrációja egyenesen arányos az oldódó kobalt koncentrációjával a kobalt alapfém ötvözőjének tekinthető.

A fémes fázis szelektív oldásakor az oldódó Co alapfém és az oldódó ötvözők mennyiségének ismeretében a fémes fázis összetételét az 5.3.3.1 összefüggéssel számítottam.

$$W_B = \frac{m_{x,f}}{\sum_{i=1}^n m_i} \times 100, \quad \text{m/m}\% \quad (5.3.3.1)$$

ahol,

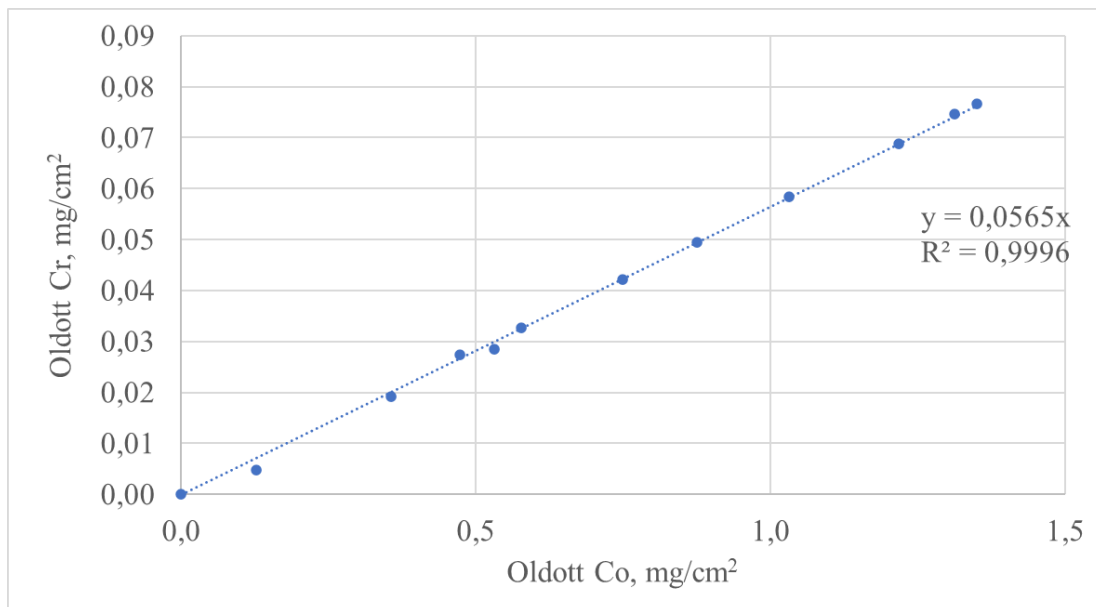
W_B : az adott ötvöző tömegszázaléka a fémes fázisban, m/m%,

$m_{x,f}$: az adott ötvöző kénsavas hidrogén-peroxid oldatban oldódott tömege, mg,

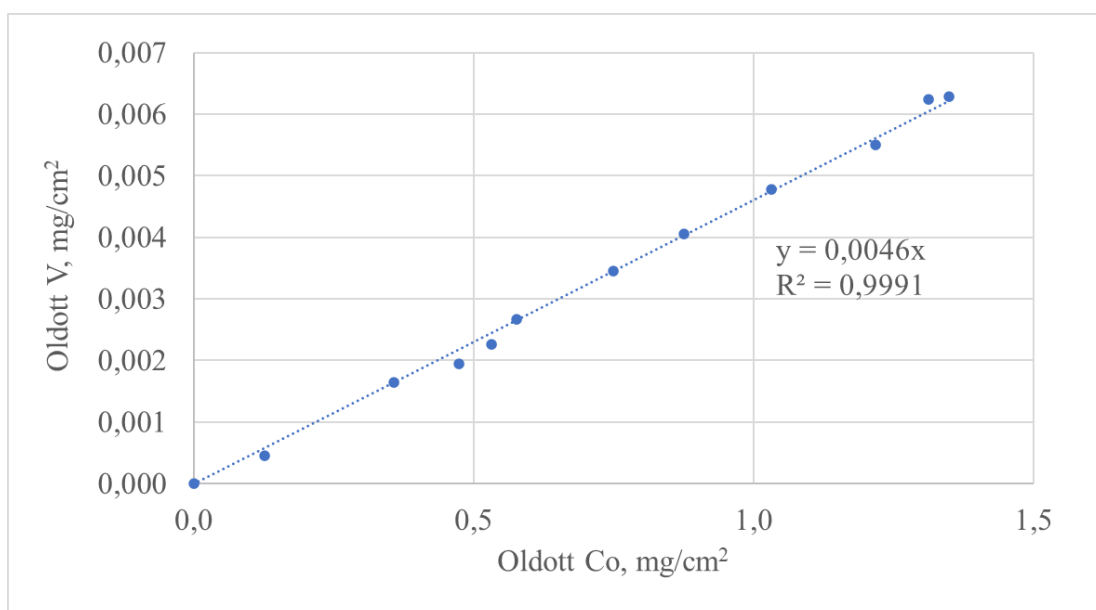
$m_{i,f}$: az i-edik ötvöző kénsavas hidrogén-peroxid oldatban oldódott tömege, mg.

A vizsgálat menetét az U12 jelű keménység példáján mutatom be. Az 5.3.3.2, 5.3.3.3. és 5.3.3.4 ábrákon az oldatban mért komponensek mennyiségét, a fémes fázis fő komponensének, a Co-nak a különböző oldási időknél mért mennyisége függvényében ábrázoltam. Az ábrák által mutatott kapcsolat szerint a Cr, V és a W a fémes kobalttal együtt oldódik, így annak ötvözője.

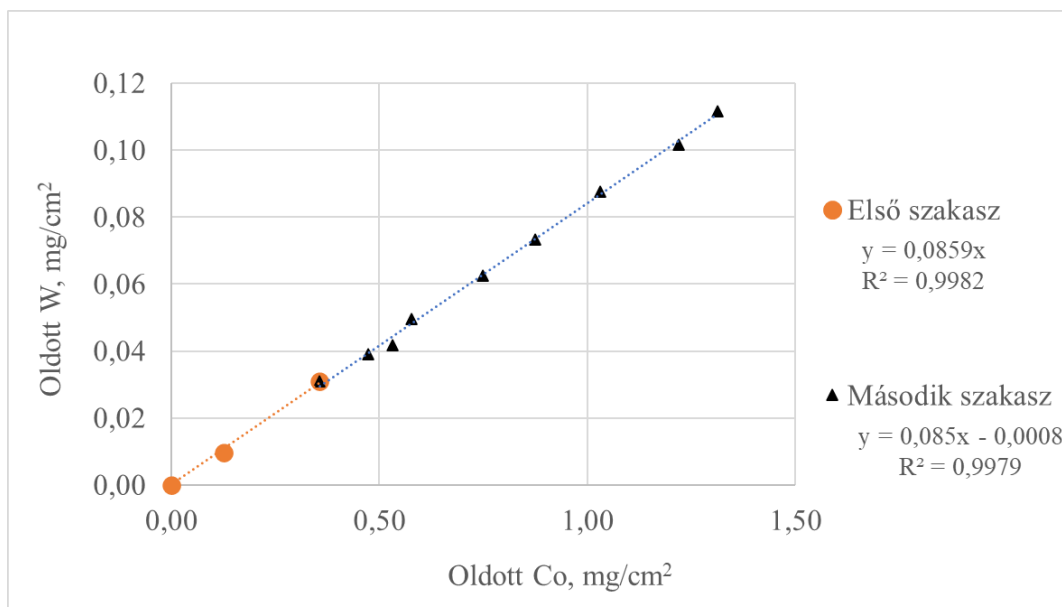
A W forrásaként felmerülhet a WC oldódásának lehetősége is. Amennyiben a WC oldódása számottevő lenne, az oldódott Co – oldódott W diagram (5.3.3.5. ábra) esetében a görbe a W irányába jelentősen elhajlana, ugyanis az oldás előrehaladtával jelentősen nő az oldószer számára hozzáférhető WC felület. Ilyen jelenséget egyik keménység esetén sem tapasztaltam. Az 5.3.3.4. ábrán a kobaltháló oldódását bemutató, valamint a WC szemcsék között végbemenő oldódást reprezentáló W és Co értékpárok egy egyenesre esnek. Ez bizonyítja, hogy a Co alapú fémes fázis oldásakor az oldatban megjelenő W forrása a fémes fázis, ami azt jelenti, hogy a Co W-mal ötvözött.



5.3.3.2. ábra. Az U12 jelű keményfém fémes fázisának szelektív oldásakor az oldódó Co koncentrációnak korrelációja az oldódó Cr-mal.



5.3.3.3. ábra. Az U12 jelű keményfém fémes fázisának szelektív oldásakor az oldódó Co koncentrációnak korrelációja az oldódó V-mal.



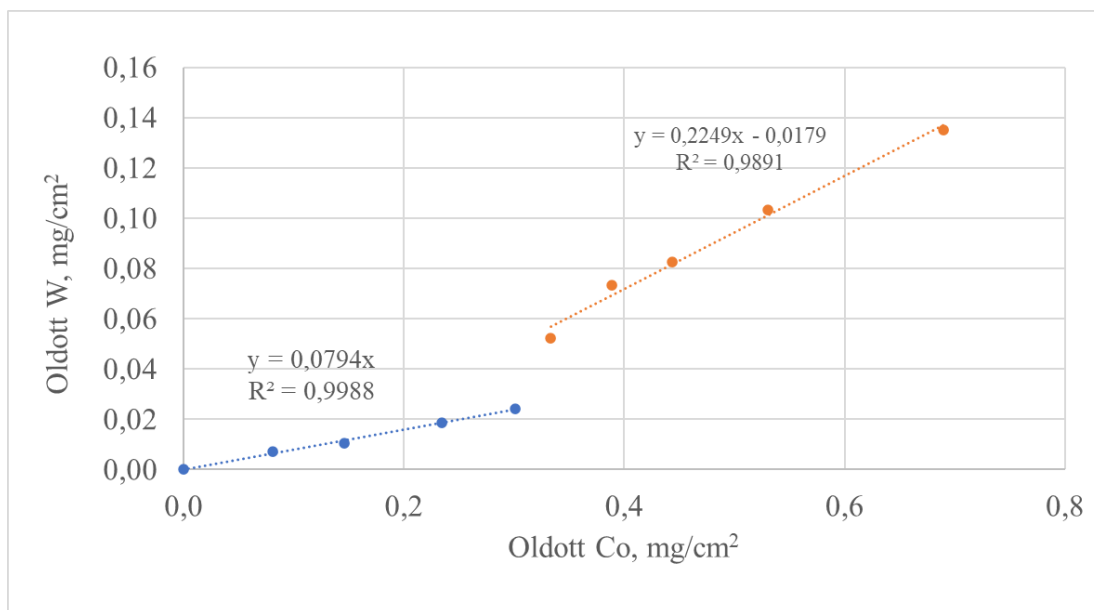
5.3.3.4. ábra. Az U12 jelű keményfém fémes fázisának szelektív oldásakor az oldódó Co koncentrációnak korrelációja az oldódó W-mal. (Az oldódó volfrám jól korrelál, így a fémes Co ötvözőjének tekinthető. Az oldódás két szakaszra bontva látható, az első szakasz reprezentálja a felületi Co háló oldódását, míg a második szakasz a WC szemcsék közötti oldódást. Az oldódás két szakasza egy egyenesre esik.)

Az U12 jelű keményfémnél alkalmazott gondolatmenetet követtem az S6, S10 és U8 jelű keményfémeknél is a háló és tömbfázis oldódásának összehasonlításánál. Az F6 jelű keményfém oldódásának vizsgálatkor nehézséget okozott a kobalt olyan mértékben gyors oldódása, amely nem tette lehetővé a felületi Co háló összetételének meghatározását. Ezen keményfém esetén 10 s oldási időt követően a felületen XRF módszerrel mért Co tartalom 2,7 % volt, ami jelentősen kisebb a keményfém teljes oldással meghatározott Co tartalmától, ami azt jelenti, hogy az első mérési pontban is jelentős mennyiségű Co oldódott a WC szemcsék közül. A röntgendiffrakciós módszerrel végzett fázisanalízis az F6 jelű keményfémekben jól detektálható mennyiségű $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ fázist mutatott ki, aminek mennyisége az 5.3.3.2. táblázatban látható. A keményfémek fázisösszetételének vizsgálatakor a $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ összetételű vegyületet η -

fázisként szokás azonosítani [56]. Az általam alkalmazott eljárásban csakis a WC szemcsék között végbemenő fémes fázis oldódásakor származhat W ebből a vegyületből. A Co háló nem tartalmazza ezt a fázist, ugyanis a η -fázis oldódási sebessége Murakami-reagensben hússzorosa a volfrámkarbidénak [57]. A fenti okokból az F6 jelű keményfém oldódását megvizsgáltam egy kevésbé agresszív összetételű kénsavas hidrogén-peroxid oldatban, amelyben a hidrogén-peroxid koncentrációját tizedére csökkentettem. Így a szelektív Co oldásra felhasznált oldószer koncentrációja $c_{H_2SO_4} = 0,29 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $c_{H_2O_2} = 0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ -re változott. A hidrogén-peroxid koncentrációjának csökkentése jelentősen csökkentette a fémes fázis oldódási sebességét. A csökkentett H_2O_2 koncentrációjú oldószerben meghatározott W–Co adatpárokat együtt ábrázolva a volfrám és a kobalt együttes oldódása az 5.3.3.5. ábrán két jól elkülönülő szakaszra bontható, ellentétben az 5.3.3.4. ábrán látható U12 jelű keményfém esetétől. Az első görbeszakasz reprezentálja a Co háló oldódását, míg a második szakasz a WC szemcsék közül oldódó fémes- és η -fázis együttes oldódását. Az F6 jelű keményfém esetében a második szakasz meredeksége azért változik meg, mert az oldódás második szakaszában a Co_3W_3C összetételű η -fázis is oldódik. Az F6 jelű keményfém kis mennyiségben tartalmaz vanádiumot is.

5.3.3.2. táblázat. A vizsgált keményfémekben röntgen diffrakciós módszerrel meghatározott fázisok mennyisége, sűrűsége és kristálytani tércsoportjai.

Minta jele	F6	S6	S10	U8	U12
Co mennyisége, % _{m/m}	4,03	3,59	5,78	6,01	7,44
WC 1. mennyisége, % _{m/m}	76,99	83,42	86,09	81,30	87,56
WC 2. mennyisége, % _{m/m}	17,72	12,79	7,93	12,69	4,93
Co ₃ W ₃ C (η- fázis) mennyisége, % _{m/m}	1,25	0,21	0,20	0,00	0,07
Co sűrűsége, kg/m ³	8539	8602	8624	8603	8590
WC 1. sűrűsége, kg/m ³	15653	15686	15677	15686	15688
WC 2. sűrűsége, kg/m ³	15543	15514	15450	15476	15412
WC 1. és 2. átlagos sűrűsége, kg/m ³	15632	15663	15658	15658	15673
Co ₃ W ₃ C (η- fázis) sűrűsége, kg/m ³	14452	15067	15044	0	15080
Co tércsoportja	225	225	225	225	225
WC 1. tércsoportja	187	187	187	187	187
WC 2. tércsoportja	187	187	187	187	187
Co ₃ W ₃ C tércsoportja	Fd-3m	Fd-3m	Fd-3m	-	Fd-3m



5.3.3.5. ábra. F6 jelű keményfémén volfrám és kobalt együttes oldódása, csökkentett hidrogén-peroxid tartalmú oldószerben. A W-Co adatpárok két jól elkülöníthető egyenesre esnek. Az első szakasz lehetővé teszi a keményfém fémes fázis összetételének a meghatározását. Az oldószer koncentrációja:

$$c_{H_2SO_4} = 0,29 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}, c_{H_2O_2} = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

Az 5.3.3.5. ábrán két szakaszra bontott, a volfrám és kobalt oldódásának mennyiségi viszonyait leíró egyenesek segítségével meghatároztam az oldódás első és második szakaszában oldódó fémes, illetve η -fázis mennyiségét az F6 jelű keményfémekben. Ehhez rendelkezésre állt az oldódás első szakaszát, vagyis a Co háló oldódását leíró egyenlet, amelyben a Co, W és V forrása csak a fémes fázis lehet. A második egyenlet az oldódás második szakaszát írja le. Ebben az egyenletben a Co forrása lehet a Co alapú fémes fázis, valamint az η -fázis, a W forrása pedig lehet a fémes, illetve η -fázis, valamint a WC szemcsék oldódása. Ugyanakkor a WC oldódása továbbra is figyelmen kívül hagyható, mert a W-Co görbe az 5.3.3.5. ábrán egyenes, vagyis nem hajlik a W tengely irányába, ami az oldás során növekvő WC-oldószer határfelület növekedésének következménye lenne a WC szemcsék oldódása esetén.

A fenti ismeretek birtokában a tömbfázis egészére vonatkozó elemösszetételből kiindulva megadható a fémes fázis elemösszetétele.

Az 5.3.3.3. táblázatban a vizsgált keményfémek fémes fázisának összetételét mutatom be. Az S6, S10, U8, U12 jelű keményfémek esetén az (5.3.3.1) egyenletet alkalmaztam, míg az F6 keményfém esetében figyelembe vettem az η -fázis jelenlétét a keményfémekben. A fémes fázis összetétele jelentőséggel bír a Co szelektív oldásában, mivel az ötvözők módosítják az oldódás sebességét és mechanizmusát. A táblázat adatai rávilágítanak arra, hogy esetenként jelentősebb koncentrációban Cr van jelen az oldódó kobaltban, ill. jelentős a W mennyisége.

5.3.3.3. táblázat. A vizsgált keményfémek kénsavas hidrogén-peroxid oldatban oldódó fémes fázisának összetétele a (5.3.3.1) egyenlettel meghatározva.

Minta jele	A fémes fázis összetétele, %				
	Co	Cr	Mo	V	W
¹ F6	92,2	0,03	-	0,5	7,3
S6	88,0	3,4	0,2	0,1	8,2
S10	88,2	3,9	0,2	0,2	7,4
U8	88,4	3,5	-	0,6	7,4
U12	87,3	4,9	-	0,4	7,3

¹Az F6 jelű keményfémekben az η -fázis mennyisége 1,03 m/m%.

Az összetétel ismeretében a fémes és nemfém fázis tömeghányadát az (5.3.3.2) összefüggéssel számítottam, feltételezve, hogy a keményfém meghatározó Co tartalma kénsavas hidrogén-peroxid oldatban oldódik, amely feltételezést a GD-OES és XRD elemzéseim alátámasztanak.

$$\omega_{f,k} = \frac{\omega_{Co,k}}{\omega_{Co,f}} \quad (5.3.3.2)$$

ahol,

$\omega_{f,k}$: a fémes fázis tömeghányada a keményfémekben, $\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$,

$\omega_{Co,k}$: a Co tömeghányada a keményfémekben, $\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$,

$\omega_{Co,f}$: a Co tömeghányada a fémes fázisban, $\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$.

Az F6 jelű keményfém esetén az (5.3.3.2) egyenlet módosul, mert az oldódó Co és W mennyiségének egy része a η -fázisból származik. Ebben az esetben figyelembe vettem, hogy az oldott mennyiségben 86:14 a fémes és η -fázis tömegaránya.

A keményfémek fémes fázisának oldódása a fém felületén megy végbe. Ennek a felületnek a keményfém felületegységre vonatkoztatott aránya különböző az egyes keményfémekben. Ezért a fémes fázis oldódási sebességének összehasonlításához fontos még ismerni a különböző keményfémek felületén a fémes és nemfémes fázisok arányát. A tömeghányad és a fázisok sűrűségének ismeretében kiszámítható a fázisok térfogataránya, illetve a területaránya, ugyanis a térfogatarány azonosnak tekinthető a területarányával, amennyiben az anyag szerkezete statisztikusan egyenletes [58] [59]. A fémes fázis alapfémje a Co, ennek sűrűsége változik az ötvözők hatására, ezért a számítások során röntgen diffrakciós eljárással mért sűrűség értékeket használtam. Ezeket az értékeket az adott keményfémekben mért fázisok mennyiségével és kristálytani jellemzőivel együtt az 5.3.3.2. táblázatban adtam meg.

A fémes fázis területarányát azonosnak tekintve a térfogataránnyal az (5.3.3.3) egyenlettel számítottam ki. Azzal a közelítéssel élve, hogy a vizsgált keményfémek szerkezete statisztikusan egyenletes.

$$A_{A,f,k} = \frac{\frac{\omega_{f,k}}{\rho_{Co}}}{\frac{\omega_{f,k}}{\rho_{Co}} + \frac{\omega_{WC,k}}{\rho_{WC}}} \quad (5.3.3.3)$$

ahol

$A_{A,f,k}$: a fémes fázis területaránya a keményfémen, $\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$,

$\omega_{WC,k}$: a WC tömeghányada a keményfémenben, $\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$,

ρ_{Co} : a Co sűrűsége a 5.3.3.2 táblázat alapján, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$,

ρ_{WC} : a WC sűrűsége a 5.3.3.2. táblázat alapján, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

A 5.3.3.4. táblázatban az (5.3.3.2) és (5.3.3.3) egyenletekkel meghatározott tömeghányadokat és területarányokat mutatom be különböző keményfémeken.

5.3.3.4. táblázat. A fémes fázis tömeghányada és területaránya különböző keményfémeken.

Minta jele	Átlagos WC szemcseméret, μm (gyártó által megadott)	A keményfém Co tartalma, $\text{m/m} \%$	A fémes fázis tömeghányada, kg/kg	A fémes fázis területaránya, m^2/m^2	A nemfémes fázis területaránya, m^2/m^2
¹ F6	1,05	6,3	0,08	0,11	0,88
S6	0,65	6,3	0,07	0,12	0,88
S10	0,65	10,5	0,12	0,20	0,80
U8	0,35	8,3	0,09	0,16	0,84
U12	0,35	12,8	0,15	0,24	0,76

¹Az F6 jelű keményfémenben 0,01 $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-2}$ a η -fázis területaránya.

5.3.4. Keményfémek fémes fázisának szelektív oldása, az oldódás sebessége

Az oldási folyamat tanulmányozásánál a kísérleteket azonos felületű kompozit anyag próbatesteken valósítjuk meg. A keményfém szerkezetéből adódóan az oldószerrel érintkező kobalt felülete a kompozit anyag felületnek csak egy kis részét teszi ki. Ezt a területarányt határoztam meg az előző pontban, és adtam meg az 5.3.3.4 táblázatban.

A kobalt, pontosabban a Co alapú fémes fázis területaránya okozta különbözőségének hatását úgy vettem figyelembe, hogy a keményfém felületegységéről oldott Co

menntiségeket átszámítottam a fémcs fázis felületegységéről oldott Co mennyiségre, felhasználva az 5.3.4.1 egyenletet.

$$m_{A,Co} = m_{Co,k} \frac{1}{A_{A,f,k}}, \quad (5.3.4.1)$$

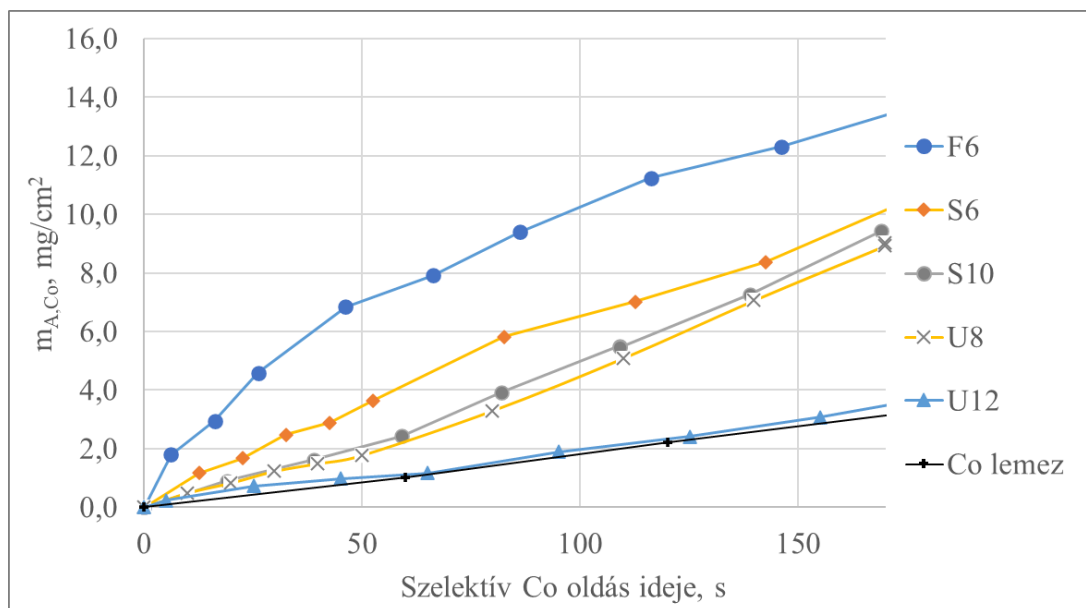
ahol,

$m_{A,Co}$: a fémcs fázis felületegységéről oldott Co mennyisége, $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$,

$m_{Co,k}$: a keményfém felületegységéről oldott Co mennyisége, $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$,

$A_{A,f,k}$: a fémcs fázis területaránya a keményfémcsen, $(\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2})$.

Mivel az (5.3.4.1) egyenlet alkalmazásával az oldott mennyiségek a fémcs fázis felületegységéről oldódó kobalt mennyiségét adják meg, az összehasonlítás a különböző keményfémcsen a kompozit összetételétől függetlenné válik. Az 5.3.4.1. ábrán mutatom be azokat az oldódási adatokat, amelyeket a keményfémcs fémcs fázisának területaránya normáltam. Az ábrán a vizsgált keményfémcsen túl ismét szerepeltetem a referencia kobalt lemez oldódási adatait is (ezen anyagon a Co területaránya természetesen egy). Megfigyelhető, hogy az oldódási sebességek viszonya jelentősen megváltozik az 5.3.2.5. ábrán bemutatott kompozit felületre normált esethez képest, ahol az adott oldási időkhöz tartozó oldott mennyiségek a keményfémcs felületegységére, nem pedig a szinterelő kobalt felületegységére vonatkoznak. Az ábrán látható, hogy az U12 jelű keményfémcs oldódási sebessége a tiszta Co lemezével összemérhető, míg a többi keményfémcsnél gyorsabban megy végbe a kobalt oldódása.



5.3.4.1. ábra. Oldódott kobalt mennyisége az oldási idő függvényében különböző keményfémeken és ötvözőmentes Co lemezen. Az „ $m_{A,Co}$ ” az oldószer számára hozzáférhető fémes fázis felületegységéről oldódó mennyiséget jelenti.

Az F6 jelű mintát kivéve az oldódási görbék egyenessel jól közelíthetők, ez reakciókontrollált oldódási folyamatra utal, azaz a görbék leírhatók az

$$m_{A,Co} = c_1 \cdot t^1 \quad (5.3.4.2)$$

típusú egyenlettel.

Ahol,

c_1 : az egységnyi felületű fémes fázisról oldódó kobalt oldódási sebesség együtthatója reakciókontrollált folyamatban, $\text{mg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$,

t : az oldás ideje, s.

Az F6 jelű keményfém időben lassuló oldódási görbéje diffúziókontrollált oldódási folyamatot sugall. Amennyiben az oldódási folyamatban a diffúzió szerepe a meghatározó, az oldódási görbe az

$$m_{A,Co} = c_2 \cdot \sqrt{t} \quad (5.3.4.3)$$

típusú egyenlettel közelíthető.

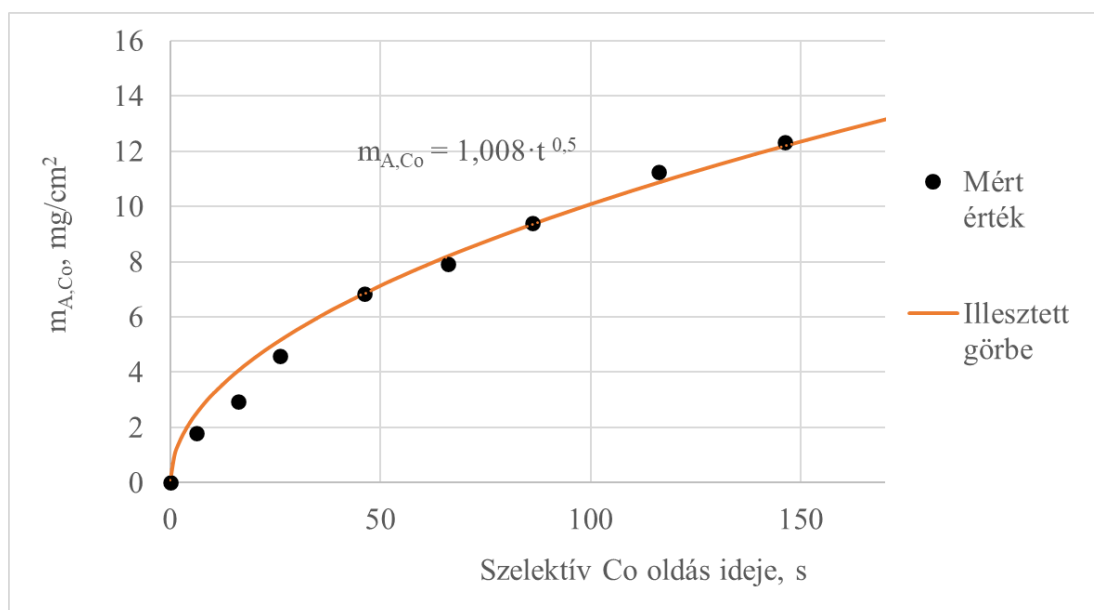
Ahol,

c_2 : az egységnyi felületű fémes fázisról oldódó kobalt oldódási sebesség együtthatója diffúziókontrollált folyamatban, $\text{mg} \cdot \text{s}^{-1/2} \cdot \text{cm}^{-2}$,

t : az oldás ideje, s.

Az F6 jelű keményfém esetén az oldott mennyiségeket ábrázoltam az idő négyzetgyökének függvényében, így egy egyenest kaptam, amelynek a meredeksége a c_2 sebességi állandó.

Az 5.3.4.2. ábrán mutatom be az F6 jelű keményfémén mért adatokat, valamint a (5.3.4.3) egyenlet szerint meghatározott oldódási görbét. A mérési pontok jól illeszkednek a meghatározott egyenlet szerinti görbére, így megállapítható, hogy az F6 jelű keményfém oldódása diffúziókontrollált folyamat.



5.3.4.2. ábra. Az F6 jelű keményfémén az oldási idő függvényében mért Co mennyiségek, illetve az (5.3.4.3) egyenlet szerint illesztett görbe.

Az 5.3.4.1. táblázat az 5.3.4.1. ábrán bemutatott mérési pontokra illesztett görbék egyenletét tartalmazza.

5.3.4.1. táblázat. Az oldható fémes fázis felületegységéről oldódó kobalt mennyiségét az oldódási idő függvényében leíró egyenletek, különböző keményfémeken és a referencia, ötvözőmentes kobalt lemezen.

Minta jele	A mérési pontokra illesztett görbe egyenlete
F6	$m_{A,Co} = 1,008 \cdot t^{0,5}$
S6	$m_{A,Co} = 0,0609 \cdot t$
S10	$m_{A,Co} = 0,0536 \cdot t$
U8	$m_{A,Co} = 0,0501 \cdot t$
U12	$m_{A,Co} = 0,0201 \cdot t$
Co lemez	$m_{A,Co} = 0,0189 \cdot t$

A kezdeti hipotézis az volt, hogy a különböző keményfémekben a kobalt oldódása között nem lesz különbség, és megegyezik majd a tiszta kobalt oldódásával, kivéve azt az esetet, ha a szelektív oldódásból eredő pórusképződés szerepet játszik. Ez esetben ugyanis a keményfém kobaltja lassabban oldódna a referenciaként vizsgált kobaltlemezénél vagy a kobalthálónál. Az 5.3.4.1 ábra egyértelműen mutatja, hogy ez nem így van. Az oldási adatok alapján azt kell feltételeznünk, hogy a fémes fázis ötvözői nem elhanyagolható szerepűek, és az ötvözők miatt a különböző keményfémekben a szinterezési funkciót ellátó kobalt nem azonos, és nem tiszta fémként viselkedik.

Az oldódási sebességek összevetésével megállapítható, hogy a kobalt oldódási sebességére elsősorban a fémes fázis krómtartalma van hatással. Minél nagyobb a krómtartalom, annál kisebb az oldási sebesség. Ez összhangban áll a króm korrózióállóságot növelő tulajdonságával. Feltételezhetően hasonló a volfrám hatása is az oldódási sebességre, de erre a vizsgálatok nem adnak választ, mert a vizsgált keményfémek fémes fázisának hasonló volt a W tartalma. Ezt a megállapítást támasztja alá az F6 jelű keményfém oldódási sebessége is. Az 5.3.3.3. táblázatban bemutatott értékek alapján ezen keményfém fémes fázisa jelentősen kisebb mennyiségű krómot

tartalmaz, így az oldódása oly mértékben gyorsabban megy végbe, hogy az oldódás sebességét nem az oldódási reakció sebessége, hanem a transzportfolyamatok határozzák meg.

5.3.5. Keményfémek szelektív oldással módosított felületi rétegvastagságának változása a fémes fázis szelektív oldási idejének függvényében

Az előző részekben tárgyalt oldási művelet célja, hogy a gyémántképződés feltételének megteremtése céljából a kobaltot egy adott mélységig eltávolítsuk a felületi rétegből. Az előző fejezetben ismertetett kobalt oldódási sebességek ismeretében lehetőség van arra, hogy a kobalt oldással létrehozott módosított felületi réteg vastagságát megadjuk a kioldott kobalt mennyiségének, illetve az oldási időnek a függvényében.

A módosított felületi réteg vastagságának meghatározására az alább ismertetett eljárást dolgoztam ki, melynél a keményfémek felületegységéről oldott, az oldószerből meghatározott kobalt koncentrációt, mint mérési adatokat használok fel.

A keményfém teljes térfogata az alábbi egyenlettel számítható.

$$V_{\Sigma} = V_f + V_{nf} = \frac{m_{f,k}}{\rho_f} + \frac{m_{nf,k}}{\rho_{nf}} \quad (5.3.5.1)$$

ahol

V_{Σ} : keményfém térfogat, amelyből a fémes fázist kioldottam, cm^3 ,

V_f : a keményfémből kioldott fémes fázis térfogata, cm^3 ,

V_{nf} : a keményfémekben lévő nemfémes fázis térfogata azon térfogatrészben, melyből a fémes fázist kioldottam, cm^3 ,

$m_{f,k}$: a keményfémből kioldott fémes fázis mennyisége, g,

$m_{nf,k}$: a kioldás által érintett térfogatrészben lévő nemfémes fázis mennyisége, g,

ρ_f : a fémes fázis sűrűsége, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$,

ρ_{nf} : a nemfémes fázis sűrűsége, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Továbbá a kioldás által érintett keményfém térfogatrészben lévő nemfémes fázis tömege a fémes fázis mennyiségének ismeretében kifejezhető a következő egyenlettel:

$$m_{nf,k} = \frac{m_{f,k}}{x}(100 - x) \quad (5.3.5.2)$$

ahol

x : a keményfém fémes fázis tartalma, m/m %,

Az (5.3.5.1) és (5.3.5.2) egyenletet kombinálva és elosztva a minták felületével kaptam meg annak a rétegnek a vastagságát, melyből a fémes fázist kioldottam.

$$\frac{V_{\Sigma}}{A_m} = \frac{\left[\frac{m_{f,k}}{\rho_f} - \frac{m_{f,k} \cdot (x-100)}{x \cdot \rho_{nf}} \right]}{A_m} = d \quad (5.3.5.3)$$

ahol

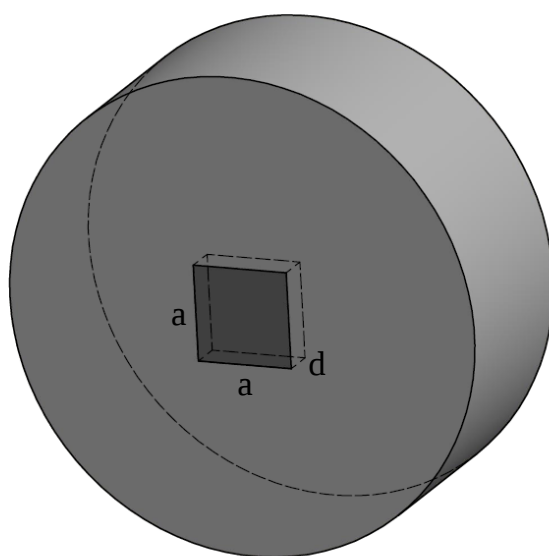
A_m : a minta felülete, cm²,

d : a keményfém fémes fázisának szelektív oldásával módosított felületi rétegvastagsága, cm.

Az (5.3.5.3) egyenlet értelmezhető minden szemcsés második fázist tartalmazó fémkompozit típusra, amelyben a fémes fázis oldódása az anyag felületéről induló oldódási front mentén megy végbe. További fontos következménye az egyenletnek, hogy fémkompozit anyagokban a térfogatarány és felületarány egyenlőség teljesülése esetén – amennyiben a fémkompozit szerkezete statisztikailag egyenletes – a szelektív fémes fázis oldásában érintett felületi rétegvastagság leírható a kioldott fémes fázis mennyiségének a függvényében. Tehát a függő változó lesz a rétegvastagság, a független változó az oldott fémes fázis mennyisége. Továbbá a rétegnövekedés-oldott anyagmennyiség függvény lineáris lesz, amelynek meredekségét a fémes fázis sűrűsége és térfogattörtje adja.

Abban az esetben, ha az egységnyi felület jelentősen meghaladja a szemcseméretet, a módosított rétegvastagság független a szemcsék alakjától, illetve azok méretétől. Vizsgálataimban a keményfémek szemcsemérete a mikrométeres tartományba esik, míg a keményfém minták felülete hozzávetőleg 5 cm^2 volt, továbbá a felületegység, amelyre az oldódási adatokat adom meg 1 cm^2 . Így a minták felületére a mérések során nagyságrendileg $5 \cdot 10^8$ darab szemcse esik.

A fenti állítások beláthatók, ha az oldásnak kitett térfogat egyenletét egy olyan keményfém hasábra írjuk fel, amelynek egyik oldala a keményfém minta egységnyi felülete. A hasáb magasságát, azaz a módosított felületi réteg vastagságát „d” adja. Ezt az elrendezést ábrázolom sematikusán az 5.3.5.1. ábrán.



5.3.5.1. ábra. Keményfém minta, amelyben a szelektív oldásnak alávetett térfogatrész egy $a \cdot a$ alapú hasáb. A hasáb alapja a minta felületén helyezkedik el, míg a magassága a minta belsejébe hatol d távolságba.

Az 5.3.5.1. ábrán bemutatott, szelektív oldásnak alávetett térfogatrész egyenlete:

$$V_{\Sigma} = a \cdot a \cdot d \quad (5.3.5.4)$$

ahol

V_{Σ} : keményfém térfogat, amelyből a fémes fázist kioldottam, cm^3 ,

a : egységnyi élhosszúság, cm,

d : a módosított felület rétegvastagság, cm.

Továbbá a térfogatarány definíciója szerint:

$$V_{V,f} \equiv \frac{V_f}{V_{\Sigma}} \quad (5.3.5.5)$$

azaz

$$V_f = V_{V,f} \cdot V_{\Sigma} \quad (5.3.5.6)$$

ahol

$V_{V,f}$: a fémes fázis térfogataránya,

V_f : a keményfémből kioldott fémes fázis térfogata, cm^3 .

Az (5.3.5.6) egyenletbe behelyettesítve az (5.3.5.4) egyenlet jobb oldalát, kapjuk a:

$$V_f = V_{V,f} \cdot a \cdot a \cdot d \quad (5.3.5.7)$$

egyenletet. Az (5.3.5.1) egyenletbe behelyettesítve az (5.3.5.7) egyenletet, kapjuk a

$$V_{\Sigma} = V_f + V_{nf} =$$

$$= \frac{m_{f,k}}{\rho_f} + \frac{m_{nf,k}}{\rho_{nf}} = V_{V,f} \cdot a \cdot a \cdot d + \frac{m_{nf,k}}{\rho_{nf}} \quad (5.3.5.8)$$

kifejezést.

Az egyszerűsítések és átrendezés után a

$$\frac{m_{f,k}}{\rho_f \cdot V_{V,f} \cdot a \cdot a} = d \quad (5.3.5.9)$$

kifejezést kapjuk.

Mivel az $(a \cdot a)$ szorzat nem más, mint az egységnyi keményfém területe, így az oldott fémes fázis $m_{f,k}$ -val jelölt mennyiségét célszerűen a vizsgált minták egységnyi felületére adom meg, így mértékegysége $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$. Ez esetben az $a \cdot a$ szorzat a baloldal nevezőjéből elhagyandó.

Elhagyva az $(a \cdot a)$ szorzatot, és rendezve az (5.3.5.9) egyenletet adódik a

$$d = \frac{1}{\rho_f \cdot V_{V,f}} \cdot m_{f,k} \quad (5.3.5.10)$$

egyenlet, amelyben a módosított réteg vastagsága az egységnyi felületről oldott fémes fázis mennyiségének függvénye, és a konstansok reciproka adja a meredekséget.

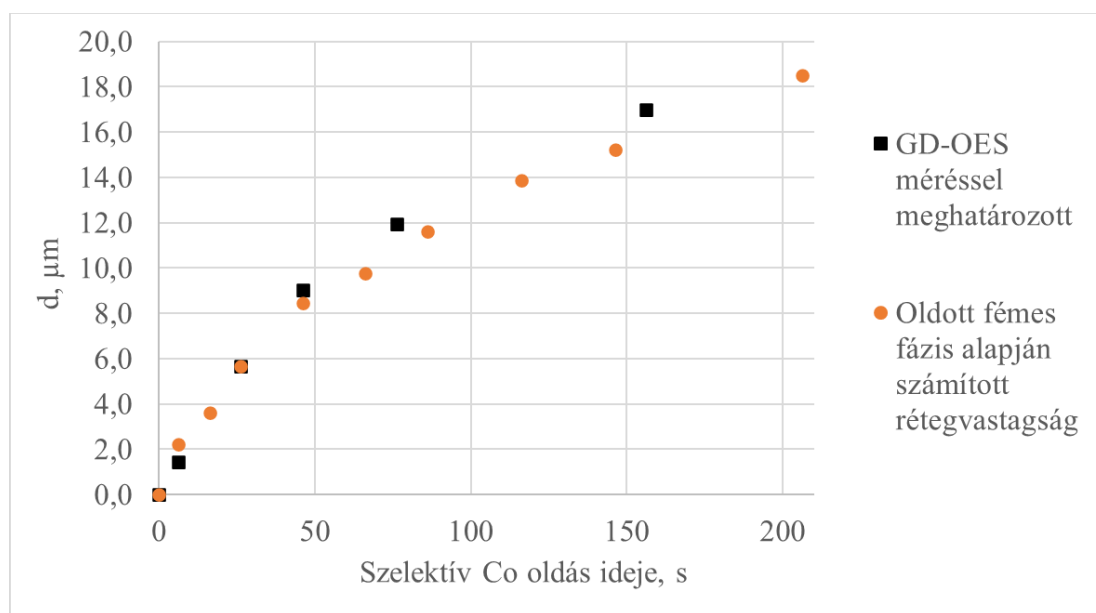
Az (5.3.5.3) és (5.3.5.10) egyenletek látszólag nagyon eltérőek, de a levezetésből adódóan egyenértékűek. A két egyenlet közötti választást az határozza meg, hogy milyen mérési módszert alkalmazunk. Az általam alkalmazott eljárásoknál mindenképp szükséges a nemfémes fázis sűrűségének az ismerete még az (5.3.5.10) egyenlet alkalmazása esetén is, mert az oldott tömegek alapján ennek ismeretében számítható ki a térfogatarány. Ugyanakkor választható olyan eljárás, amely a terület-, illetve térfogatarány, esetleg a kioldott térfogat direkt meghatározását teszi lehetővé.

A módosított felületi rétegvastagság számításához ICP-OES módszerrel mért oldott fém mennyiségeket használtam. Az adott keményfémre érvényes Co és WC sűrűség értékeket röntgen diffrakciós mérésekkel határoztam meg.

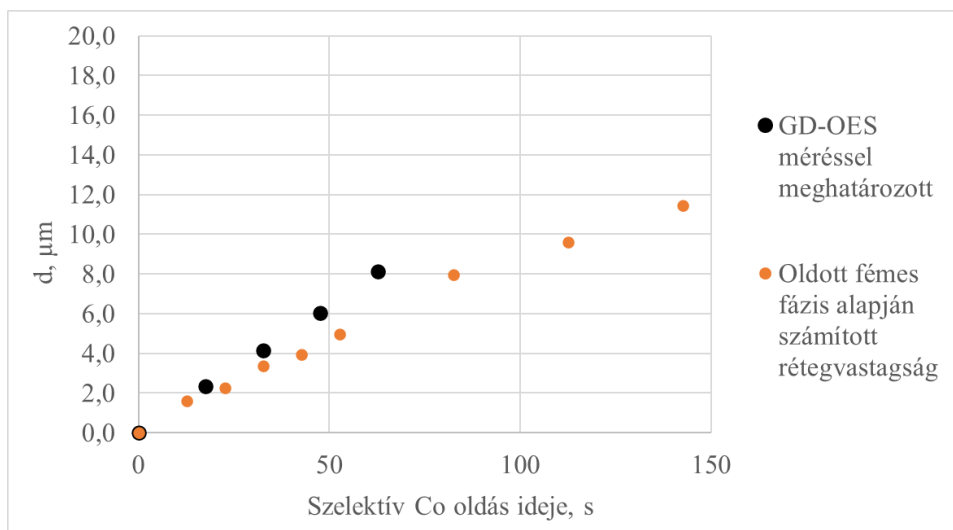
A GD-OES rétegösszetétel vizsgálat direkt módon is lehetővé teszi a módosított felületi rétegvastagság meghatározását, egyben biztosítja a számítási módszer

ellenőrzését is. Az 5.3.1.5. ábrán mutattam be az U8 jelű keményfém Co intenzitás – porlasztott rétegvastagság három görbéjét. A Co intenzitás – porlasztott rétegvastagság alapján meghatározott rétegvastagságokat összevetettem az (5.3.5.10) egyenlettel meghatározott értékekkel a vizsgált keményfémeken. Ezeket az összehasonlító adatokat mutatom be az 5.3.5.2-5.3.5.6. ábrákon. Az ábrák igazolják a módszerek egyenértékű használhatóságát.

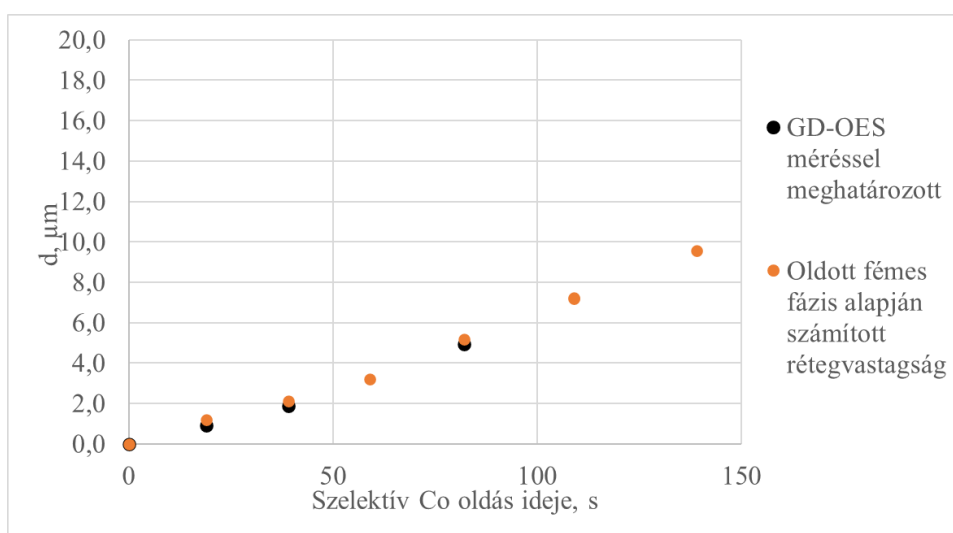
Az F6 jelű keményfém esetén az (5.3.5.10) egyenlet alkalmazásakor figyelembe vettem az η -fázis oldódását is. Ebben az esetben a volfrám és kobalt együttes oldódásából – az 5.3.3. fejezetben bemutatott módon – meghatároztam a kobalt alapú fémes fázis és η -fázis mennyiségi viszonyát. Ennek ismeretében számítható volt a fémes fázis térfogataránya az oldódó anyagban, valamint az oldódó anyagban a fémes fázis tömegtörtje.



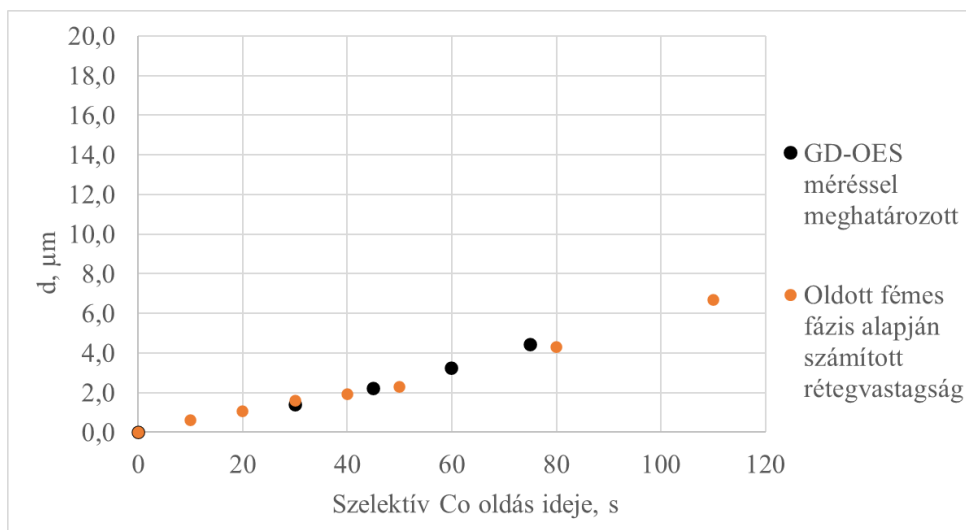
5.3.5.2. ábra. A fémes fázis szelektív oldásával módosított felületi réteg vastagság F6 jelű keményfémeken. GD-OES mélységprofil elemzéssel és az (5.3.5.10) egyenlet alkalmazásával ICP-OES adatok alapján meghatározott értékek összehasonlítása.



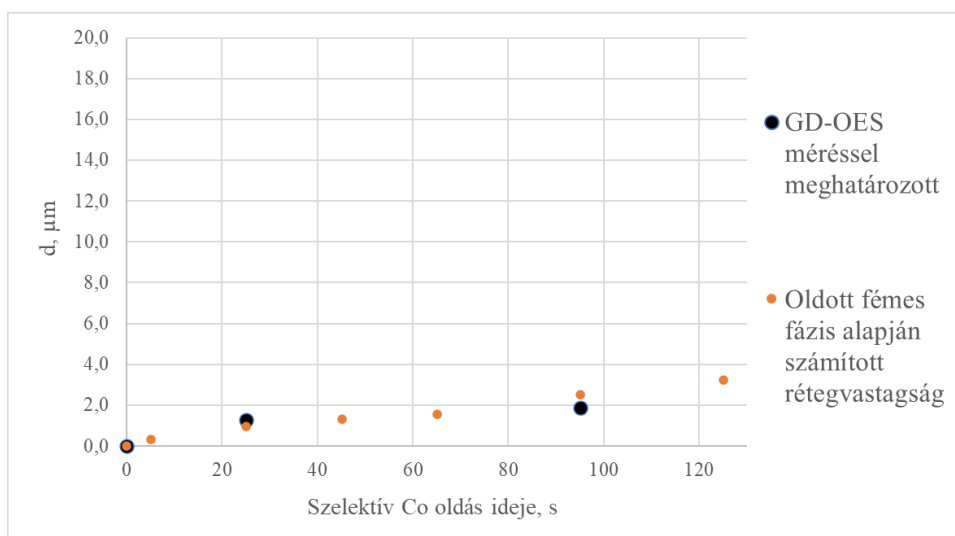
5.3.5.3. ábra. A fémes fázis szelektív oldásával módosított felületi réteg vastagság S6 jelű keményfémén. GD-OES mélységprofil elemzéssel és az (5.3.5.10) egyenlet alkalmazásával ICP-OES adatok alapján meghatározott értékek összehasonlítása.



5.3.5.4. ábra. A fémes fázis szelektív oldásával módosított felületi réteg vastagság S10 jelű keményfémén. GD-OES mélységprofil elemzéssel és az (5.3.5.10) egyenlet alkalmazásával ICP-OES adatok alapján meghatározott értékek összehasonlítása.



5.3.5.5. ábra. A fémes fázis szelektív oldásával módosított felületi réteg vastagság U8 jelű keményfémeken. GD-OES mélységprofil elemzéssel és az (5.3.5.10) egyenlet alkalmazásával ICP-OES adatok alapján meghatározott értékek összehasonlítása.



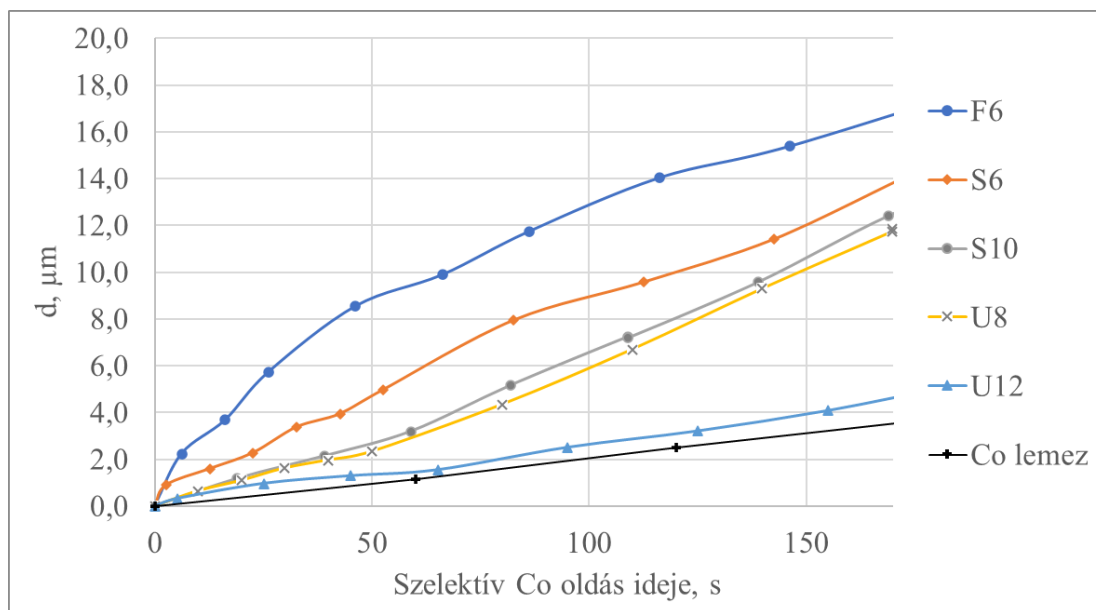
5.3.5.6. ábra. A fémes fázis szelektív oldásával módosított felületi réteg vastagság U12 jelű keményfémeken. GD-OES mélységprofil elemzéssel és az (5.3.5.10) egyenlet alkalmazásával ICP-OES adatok alapján meghatározott értékek összehasonlítása.

Az (5.3.5.10) egyenlettel számított, oldással módosított rétegvastagságokat ill. a rétegvastagság időbeli változását a vizsgált keményfémeken az 5.3.5.7. ábrán hasonlítottam össze. A görbék lefutása nagy hasonlóságot mutat az 5.3.4.1. ábrán bemutatott görbékhez, ahol a fémes fázis felületegységéről oldott kobalt mennyisége van ábrázolva az oldási idő függvényében. A hasonlóság nem véletlen, hiszen a

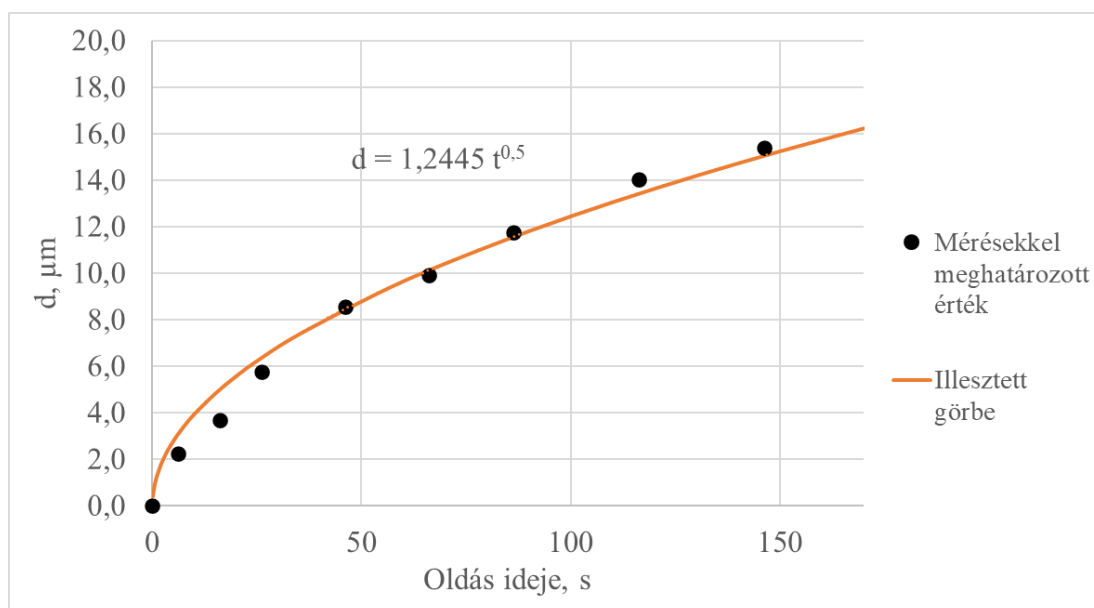
rétegvastagság az oldott kobalt adatokból lett kiszámítva, és az (5.3.5.10.) egyenlet alapján az oldott kobalt mennyisége egyenesen arányos a módosított rétegvastagsággal. Az 5.3.4.1. ábra az oldatba került Co mennyiségét, míg az 5.3.5.7. ábra az ennek következtében a Co alapú fémes fázis kioldása után visszamaradt módosított rétegvastagságát adja meg. Ennek következtében a görbék egyenlete is ugyanolyan típusú, azaz egyenes, illetve az F6 jelű keményfém esetén az oldási idő négyzetgyökével arányos, és az arányossági tényező meghatározása is azonos módon történt, ahogy az az 5.3.5.8. ábrán látható. Az 5.3.5.7. ábrán az ötvözőt nem tartalmazó Co lemez oldódási adatait is feltüntettem, ebben az esetben a rétegvastagság úgy értelmezhető, hogy a minta oldódó felülete a megadott adattal azonos mértékben került közelebb a mintában lévő, a felülettel párhuzamos bázissíkhoz, vagyis a felületről teljesen leoldott réteg vastagságát jelenti.

Az 5.3.5.1. táblázatban mutatom be az 5.3.5.7. ábra mérési adataira illesztett görbék egyenletét. Az eredményeket összehasonlítva Kücher és munkatársainak eredményeivel, [37] megállapítható, hogy a módosított felületi rétegvastagság növekedése egy nagyságrenddel gyorsabb az általam alkalmazott keményfémek és oldószer esetében. Fontos megjegyezni az összehasonlítás kapcsán, hogy az oldódás sebességére, és az ezzel arányos módosított felületi rétegvastagság növekedési sebességére jelentős hatást gyakorolnak az oldás körülményei, valamint az oldószer összetétele és a keményfém szerkezete, kémiai összetétele.

Az 5.3.5.1. táblázatban megadott módosított felületi réteg vastagságára vonatkozó egyenleteket összehasonlítva azt lehet megállapítani, hogy reakciókontrollált oldódást mutató keményfémeknél a WC szemcseméretének növekedésével és a Co tartalom csökkenésével a módosított felületi réteg vastagsága az idő függvényében gyorsabb növekedést mutat.



5.3.5.7. ábra. A fémes fázis szelektív oldásával módosított felületi réteg vastagsága a kezelési idő függvényében különböző keményméren és Co lemezen.



5.3.5.8. ábra. Az F6 jelű keményméren módosított rétegvastagsága az idő függvényében az (5.3.5.10) egyenlet szerint, valamint az adatpontokra illesztett görbe.

5.3.5.1. táblázat. Kénsavas hidrogén-peroxid oldatban módosított felületi rétegvastagságok időfüggését leíró egyenletek.

Minta jele	A mérési pontokra illesztett görbe egyenlete
F6	$d = 1,2445 \cdot t^{0,5}$
S6	$d = 0,0831 \cdot t$
S10	$d = 0,0705 \cdot t$
U8	$d = 0,0659 \cdot t$
U12	$d = 0,0269 \cdot t$
Co lemez	$d = 0,0213 \cdot t$

Az 5.3.5.7 ábra legfontosabb információja az, hogy az azonos körülmények között végrehajtott szelektív Co oldás eredményeként kialakuló módosított felületi réteg vastagságának időfüggése jelentős eltérést mutat a különböző keményfémek esetén. Ennek fontos következménye, hogy az azonos ideig végzett kezelés eredményeként a különböző keményfémeken kialakult, módosított felületi réteg vastagsága különböző, így a módosított réteg stabilitása (WC-t rögzítő képessége) és a gyémántképződésre kifejtett hatása is különböző lesz. Ezért a kezelés keményfém típusonként optimalálása elkerülhetetlen.

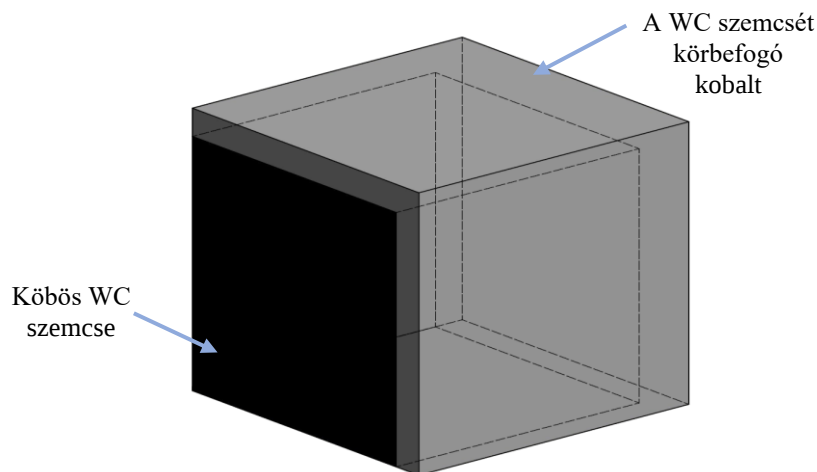
5.4. Keményfémek kobalt alapú fémes fázisának szelektív oldási modellje, a szelektivitás jellemzése

Az 5.2. fejezetben bemutattam azt az egyszerűsített szelektív oldódási modellt, amelyben a tiszta WC por és az ötvözőmentes Co lemez oldódási sebessége alapján jellemeztem a keményfémek kobalt alapú fémes fázisának szelektív oldását. Az ott tárgyalt vizsgálatok alapján megállapítható volt, hogy kénsavas hidrogén-peroxid oldatban a kobalt hozzávetőleg százszor gyorsabban oldódik, mint a volfrámkarbid. Kérdéssé teszi a modellanyagok oldhatósága alapján kialakított kép helyességét az,

hogyan az előző fejezetek tanulsága szerint a keményfémek kobalttartalmának oldódási sebessége jelentősen eltér a referenciaként alkalmazott Co lemezétől. Ennek oka, hogy a keményfémek fázisai az oldódáskor hatással vannak egymásra, jelentősen befolyásolják egymás oldódási sebességét. Az 5.3.3. fejezetben meghatároztam a vizsgált keményfémek fémes fázisának összetételét az oldódási görbék elemzésének segítségével. Eredményeim szerint a keményfémek fémes fázisa jelentős mennyiségű volfrám ötvözt tartalmaz, amely a szelektív oldáskor a kobalttal együtt oldódik. Ezek tükrében az oldatban megjelenő volfrám forrása lehet a WC szemcsék oldódása, valamint a kobalt ötvözőjeként jelen lévő volfrám is. A kétféle forrásból származó volfrám oldódási mechanizmusa között jelentős eltérés mutatkozik. A kobalt ötvözőjeként oldódó volfrám oldódása a fémes fázis – oldószer határfelületen mehet végbe. Ennek a határfelületnek a nagysága nem változik az oldódáskor, ugyanis a kobalt oldódása egy éles, az anyag belseje felé haladó oldódási front mentén megy végbe, mint ahogy azt az 5.3.1. fejezetben kimutattam. A WC szemcsék oldódása ugyanakkor a kobalt alapú fémes fázis folyamatos kioldásával, az oldószer számára hozzáférhetővé váló WC felületen mehet végbe. Ez a szabaddá váló WC felület az oldás előrehaladtával növekszik.

A keményfémek WC szemcséiből oldódó W oldódási sebességének számításához olyan számítási modellt készítettem, amely a szelektív Co oldással módosított felületi rétegnövekedési sebességét, a WC por kénsavas hidrogén-peroxid oldatban történő oldódását, valamint az adott szemcseméretű keményfémekben a WC fajlagos felületét veszi figyelembe. Azzal az egyszerűsítéssel éltem, miszerint a keményfém olyan kocka alakú elemi cellákból épül fel, amelyek kocka alakú WC szemcséket tartalmaznak, ahogy azt a 5.4.1. ábrán szemléltettem. Ebben az esetben az elemi cella térfogatára vonatkoztatott, a benne elhelyezkedő WC szemcse felülete a keményfémekben lévő volfrámkarbid fajlagos felületének felel meg. A WC szemcse méretének pedig a kocka alakú szemcse élhosszát választottam.

A keményfém Co tartalmától és szemcseméretétől függő WC fajlagos felület számítási módját a mellékletek M.5.4. fejezetében mutatom be.



5.4.1. ábra. A modellszámításban felhasznált keményfém elemi cellája. A kocka alakú elemi cellában helyezkedik el a szintén kocka alakú WC szemcse, amelynek egy sarka az elemi cella egy sarkával egy pontba esik, és három oldala egy síkba esik az elemi cella megfelelő oldalaival.

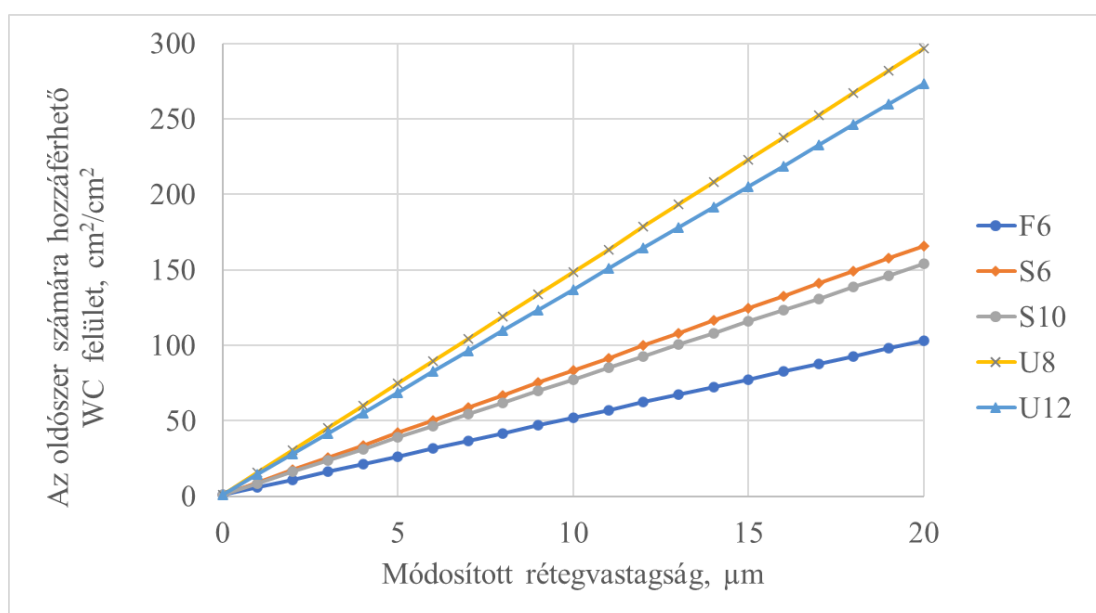
A fenti modell szerint meghatározott – az általam vizsgált keményfémekkel megegyező mennyiségű kobaltot tartalmazó és azonos WC szemcseméretű keményfémekre vonatkozó – WC fajlagos felületeket a 5.4.1. táblázatban adom meg.

5.4.1. táblázat. A vizsgált keményfémekkel azonos mennyiségű kobaltot tartalmazó keményfémek modellszámítás alapján meghatározott WC komponens fajlagos felülete.

Keményfém típus	Co tartalom, m/m%	WC kocka élhossza, μm	$S_{V,WC}$, m^2/cm^3
F6	6,3	1,05	5,1
S6	6,3	0,65	8,2
S10	10,5	0,65	7,7
U8	8,3	0,35	14,8
U12	12,8	0,35	13,6

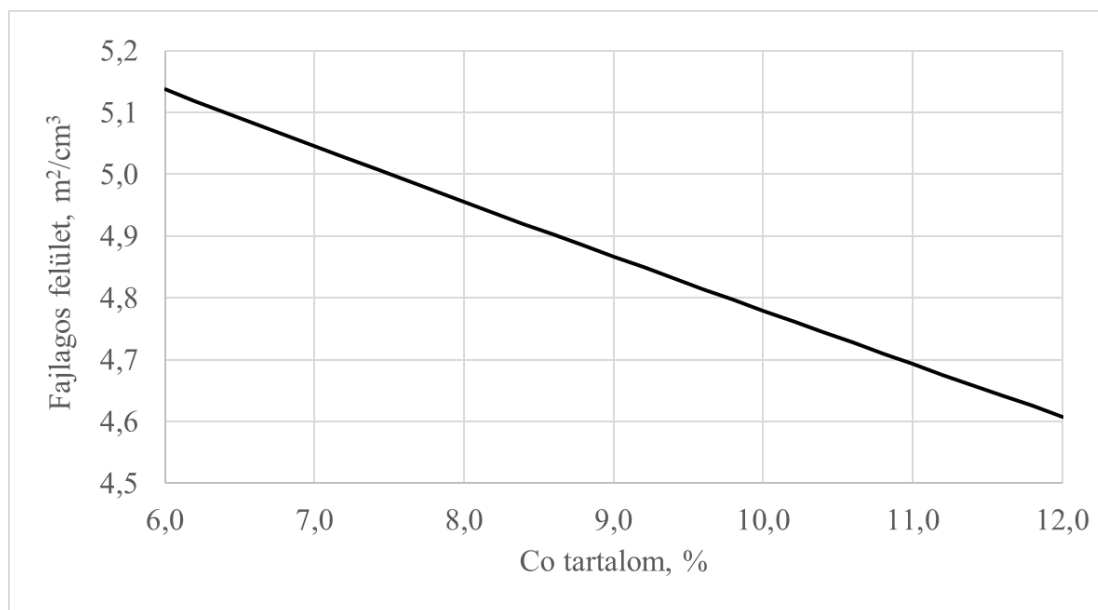
A fajlagos felületek ismeretében kiszámítható az egyes keményfémekben az egységnyi keményfém felületre jutó, adott mélységig elhelyezkedő WC szemcsék felületének nagysága. Vagyis abban a térfogatban lévő WC felület, amelyet a minta

egységnyi felülete és az oldódási front jelöl ki. Ez a WC felület lesz hozzáférhető az oldószer számára. Ennek a WC felületnek a változását mutatom be a modellszámításom alapján az 5.4.2. ábrán az általam vizsgált keményfémek esetén. Az ábra gyakorlatilag azt szemlélteti, miként változik az oldószer által hozzáférhető WC felület a fémes fázis kioldásának előrehaladtával az oldással módosított felületi réteg vastagságának függvényében.

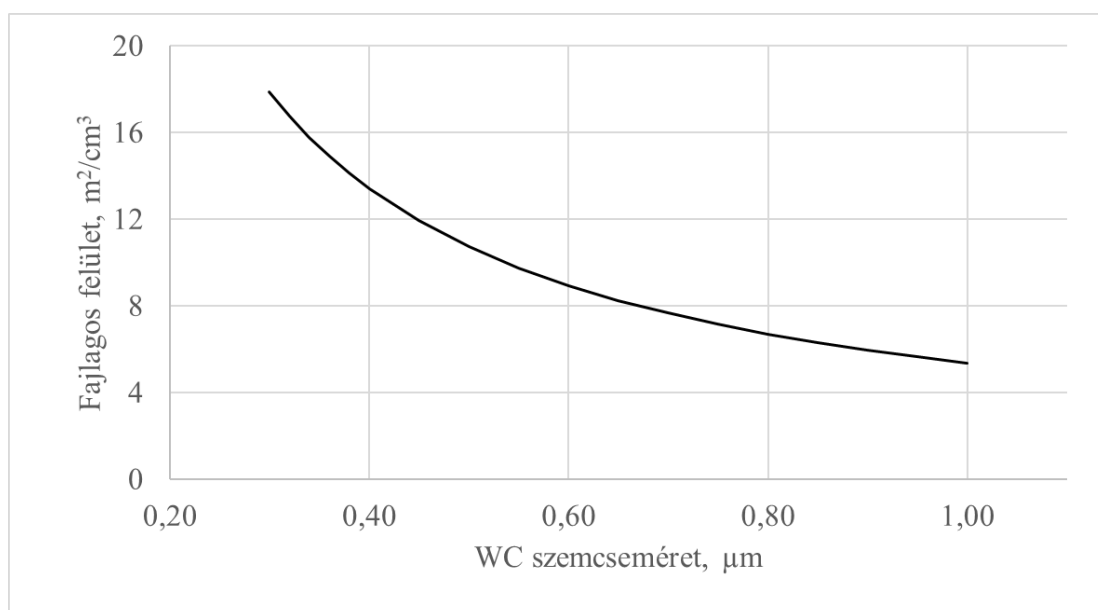


5.4.2. ábra. Az oldószer számára hozzáférhető WC felület a szelektív Co oldással módosított felületi rétegvastagság függvényében. Az adatok egységnyi felületű mintára vonatkoznak, ez eredményezi a $\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ dimenziót.

Különböző WC szemcseméretű és Co tartalmú keményfémeknél eltérő módon változik a fémes fázis oldódásakor hozzáférhető WC felület. Az általam alkalmazott modell szerint a fémes fázis oldódásakor hozzáférhető WC fajlagos felülete a szemcsemérettől és a Co tartalomtól függ. Az 5.4.3. ábrán a fajlagos felület változását mutatom be a keményfém Co tartalmának függvényében állandó szemcseméretnél, míg az 5.4.4. ábrán a Co tartalom állandósága mellett, ahol a WC szemcsék méretét változtattam. Megállapítható, hogy a fajlagos felület elsősorban a szemcseméret függvénye, és azonos szemcseméret esetén a kobalttartalommal fordítottan arányos.



5.4.3. ábra. A WC fajlagos felületének változása a keményfém Co tartalmának függvényében. A számításban alkalmazott WC szemcseméret $1,05 \mu\text{m}$.



5.4.4. ábra. A WC fajlagos felületének változása a keményfém szemcseméretének függvényében. A modellszámításban 6,3 % a keményfém Co tartalma.

A volfrámkarbid fajlagos felületének és oldódási sebességének ismeretében számítható az oldódó W mennyisége az oldási idő függvényében, amennyiben ismeretes még az oldással módosított rétegvastagság növekedési sebessége. A referenciaként

alkalmazott WC por oldódási sebességét az 5.2.3. ábrán, míg a modellszámítással meghatározott fajlagos felületeket a vizsgált keményfémekre a 5.4.1. táblázatban mutatom be. Továbbá meghatároztam a módosított rétegvastagság növekedési sebességét, amelyet az 5.3.5.1. táblázatban adtam meg. Ezeket az eredményeket felhasználva, az alább ismertetett módon kiszámítottam, hogy mennyi volfrám oldódna az általam vizsgált keményfémekből, ha a referenciaként használt WC porral megegyező W oldódás menne végbe.

A mintáról oldódó W mennyiségét az alábbi egyenlet írja le, feltételezve, hogy az adott körülmények között az oldott mennyiség csupán a minta felületének nagyságától függ, vagyis az oldódási reakció nulladrendű.

$$\frac{d m_{W,k}}{dt} = k \cdot A_{WC} \quad (5.4.1)$$

ahol

$m_{W,k}$: a keményfém minta egységnyi felületéről oldódott W mennyisége, mg cm⁻²,

t: az oldás ideje, s,

k: a WC por oldódási sebesség együtthatója, mg cm⁻² s⁻¹,

A_{WC} : a WC szemcsék felülete a módosított felületi rétegben, a minta egységnyi felületére vonatkoztatva (mértékegység nélküli szám a cm²·cm⁻²-ből származtatva), -.

A volfrámkarbid szemcsék felülete az időtől függő változó, és megadható a WC fajlagos felületének és az oldásnak kitett térfogat szorzataként:

$$A_{WC} = S_{V,WC} \cdot V_{k,mf} \quad (5.4.2)$$

egyenlettel, ahol

$S_{V,WC}$: a WC szemcsék fajlagos felülete, cm² cm⁻³,

$V_{k,mf}$: a keményfém térfogata a módosított felületi rétegben, egységnyi felületű mintára vonatkoztatva, cm³·cm⁻².

A módosított felületi rétegvastagság növekedési sebességének ismeretében a keményfém térfogatára a módosított felületi rétegben felírható a:

$$V_{k,mf} = c_3 \cdot t \quad (5.4.3)$$

egyenlet, ahol

c_3 : a módosított felületi rétegeképződés sebességi állandója, cm s^{-1} ,

t : a fémes fázis szelektív oldásának ideje, s.

Az 5.4.3. egyenletben a $c_3 \cdot t$ szorzat a módosított réteg mélységét adja, mivel egységnyi felületű keményfémre végeztem a számítást, a formalizmus szerint $c \cdot t \cdot 1 \cdot 1$ szorzatnak kellene szerepelnie az egyenletben, ahol az egységnyi felület cm^2 dimenzióval szerepel.

A fentiek alapján az oldásnak kitett volfrámkarbid felület időfüggését a rétegnövekedés sebessége határozza meg, élve azzal az egyszerűsítéssel, hogy a WC szemcsék mérete nem változik.

Az 5.4.1 egyenletbe behelyettesítve az 5.4.2 és 5.4.3 egyenleteket, kapjuk a:

$$\frac{dm_{W,k}}{dt} = k [S_{V,WC} \cdot c_3 \cdot t + Z] \quad (5.4.4)$$

egyenletet, amelyben Z a keményfém minta egységnyi felületén a WC felület ($\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ dimenzióval), ami nem más, mint a keményfémén a WC területaránya. Z -re azért van szükség, mert az oldódás kezdetén, amikor $d = 0$, a fajlagos felülettel számolt tag nulla értékű, de már az oldószer érintkezik a minta felületén lévő WC szemcsékkel.

Az 5.4.4 egyenlet t szerint $m_{W,k}$ -ra megoldva, az oldott W mennyiségére, az idő függvényében:

$$m_{W,k} = \frac{c_3 \cdot k \cdot S_{V,WC} \cdot t^2}{2} + k \cdot t \cdot Z \quad (5.4.5)$$

Az 5.4.5 egyenlet akkor érvényes, ha a módosított rétegnövekedés lineáris az oldási idő függvényében. Ez a feltétel az F6 jelű keményfémeken nem teljesül, mert a rétegnövekedést $d = c_4 \cdot t^n$ típusú függvény írja le. Ekkor az 5.4.4 egyenlet a következőképp módosul:

$$\frac{dm_{W,k}}{dt} = k [S_{V,WC} \cdot c_4 \cdot t^n + Z] \quad (5.4.6)$$

ahol

c_4 : a módosított felületi réteggépződés sebességi állandója a $d = c_4 \cdot t^n$ esetben, $\text{cm} \cdot \text{s}^{-n}$.

Így az oldási idő függvényében oldódó W mennyiségét az

$$m_{W,k} = \frac{c_4 \cdot k \cdot S_{V,WC} \cdot t^{n+1}}{n+1} + k \cdot t \cdot Z \quad (5.4.7)$$

egyenlet adja.

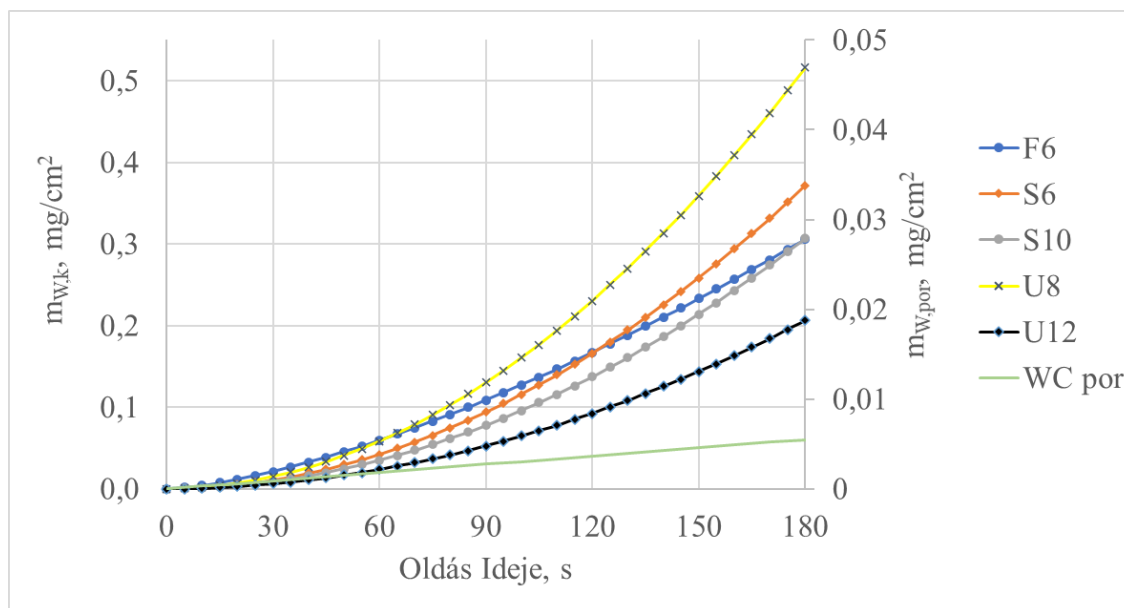
Az (5.4.5) egyenlettel az S6, S10, U8, U12, míg az (5.4.7) egyenlettel az F6 keményfémre vonatkozó W oldódást számítottam az oldási idő függvényében. Ehhez a modellszámítás segítségével meghatározott fajlagos felületeket, a mérési eredményeken alapuló rétegnövekedés leíró egyenleteket, valamint a WC por oldódási sebességét használtam.

Az eredményeket az 5.4.5. ábrán mutatom be. Szembetűnő, hogy az oldott W mennyisége az F6 jelű keményfém esetén viszonylag nagy értéknek adódik annak ellenére, hogy ez a keményfém típus rendelkezik a legkisebb fajlagos felülettel. Ennek oka a leggyorsabb rétegnövekedési sebesség, amely – a vizsgált időintervallumban – túlkompenzálja a kisebb fajlagos felületet. Az ábrán másodlagos tengelyen szerepeltetem a WC por oldódási sebességét is, amely jelentősen kisebb oldódási sebességet mutat. Ennek oka, hogy az ábrán szereplő, modellszámítás alapján meghatározott, keményfémekből oldódó W mennyiségek a keményfémek felületegységére vonatkoztatottak, ezért a függőleges tengely irányába hajlanak a görbék. Ugyanis az oldódás előrehaladtával az oldószer számára hozzáférhető WC felület növekszik, de az ábrán megadott értékek a minta felületegységére vonatkoznak.

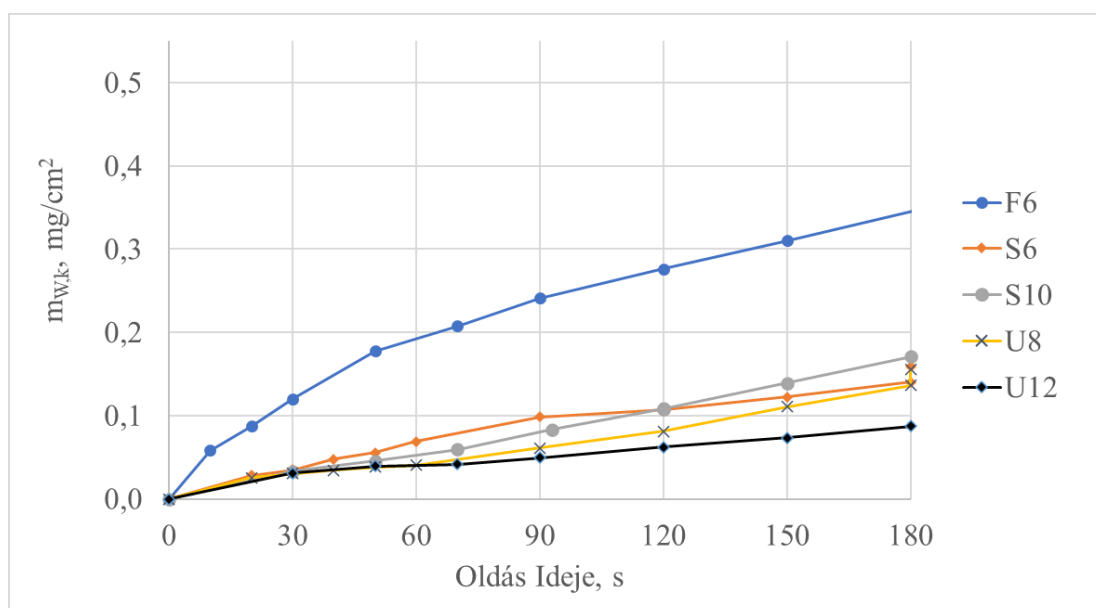
Az 5.4.6. ábrán a kobalt alapú fémes fázis szelektív oldásakor oldódó, ICP-OES módszerrel meghatározott W mennyiségét mutatom be a vizsgált keményfémeken az oldási idő függvényében. Az ábrán megfigyelhető, hogy az oldódó mennyiségek jelentősen kisebbek a modellszámításhoz képest, valamint a görbék alakjában is jelentős eltérés mutatkozik. A görbék alakjából arra lehet következtetni, hogy az oldódó volfrám jelentős részének forrása, összhangban az 5.3.3. fejezetben leírtakkal, a kobalt alapú fémes fázis volfrám tartalma. Az 5.4.2. táblázatban mutatom be az 5.4.6. ábra adataira illesztett görbék egyenletét.

Az 5.4.5. és 5.4.6. ábrák jól szemléltetik a volfrám oldódásának viszonyait. Előbbi az elméletileg várható volfrám oldódás jellegét, míg utóbbi a mérési eredmények alapján végbemenő oldódást mutatja be. Az ábrákat összevetve levonható az a következtetés, amely szerint a W oldódása lassabban megy végbe keményfémekből, mint az várható lenne a tiszta anyagok oldódásából származtatott érték alapján. Továbbá az 5.4.6. ábrán szereplő, mérési adatokból származó görbék jellege is eltér a modell alapján számított görbékétől, ami alátámasztja azon megállapításom, hogy az oldódó volfrám döntő mennyiségének forrása a kobalt alapú fémes fázis.

A keményfémek kobalttartalmának oldódása, ahogy azt az 5.3.4.1. ábrán is bemutattam, nagyobb sebességgel megy végbe, mint a tiszta kobalt oldódása. Ezen megállapítás alól kivételt képez az U12 jelű keményfém, amelynél az oldódás sebessége összemérhető a referencia Co lemez oldódási sebességével.



5.4.5. ábra. A modellszámítás alapján várhatóan oldódó W mennyisége a számított fajlagos felület és a referencia WC por oldódási sebessége alapján, valamint a vizsgált keményfémeken mért rétegnövekedési sebességeket felhasználva. Az oldódó mennyiségek a minták felületegységére vonatkoznak.



5.4.6. ábra. Különböző keményfémeken mért W oldódási görbék kénsavas hidrogén-peroxid oldatban. Az oldott mennyiségek a keményfém minták felületegységére vonatkoznak.

5.4.2. táblázat. Az 5.4.6. ábrán bemutatott mérési pontokra illesztett görbék egyenletei.

Minta jele	A mérési pontokra illesztett görbe egyenlete
F6	$m_{W,k} = 2,5 \cdot 10^{-2} \cdot t^{0,5}$
S6	$m_{W,k} = 8,8 \cdot 10^{-4} \cdot t$
S10	$m_{W,k} = 9,3 \cdot 10^{-4} \cdot t$
U8	$m_{W,k} = 7,7 \cdot 10^{-4} \cdot t$
U12	$m_{W,k} = 5,1 \cdot 10^{-4} \cdot t$

A fent bemutatottak alapján megállapítható, hogy a keményfémek kobalttartalmának szelektív oldása kénsavas hidrogén-peroxid oldatban egy hatékony felületelőkészítő módszer a gyémántleválasztást megelőzően. Ugyanis a felületelőkészítés elsődleges célja a kobalt maradéktalan eltávolítása olyan módszer alkalmazásával, amely a lehető legkisebb mértékben károsítja a visszamaradó WC szemcsékből álló vázat. A kénsavas hidrogén-peroxid oldatban végrehajtott Co szelektív oldás tiszta kobaltra és volfrámkarbidra értelmezve is nagy szelektivitást mutat, ugyanakkor a keményfémekben ez a szelektivitás tovább növekszik. Ennek oka a tiszta WC és a tiszta Co, valamint a keményfémekben lévő WC és Co oldódási mechanizmusában mutatkozó különbség. A tiszta WC, vagy a tiszta Co oldásakor csupán az oldószer és az oldandó anyag van jelen, míg keményfémek esetén a WC szemcsék Co alapú fémes fázisba ágyazva találhatók. Az utóbbi esetben helyi elemek jönnek létre, amelyekben a Co az anód és a WC a katód. Így a kobalt oxidációja a preferált folyamat, míg a WC oldódását katódos végelem gátolja. Ez okozza a kénsavas hidrogén-peroxid oldat rendkívül szelektív kobaltoldását, amely szerint az általam vizsgált időintervallumban a WC gyakorlatilag oldhatatlannak tekinthető.

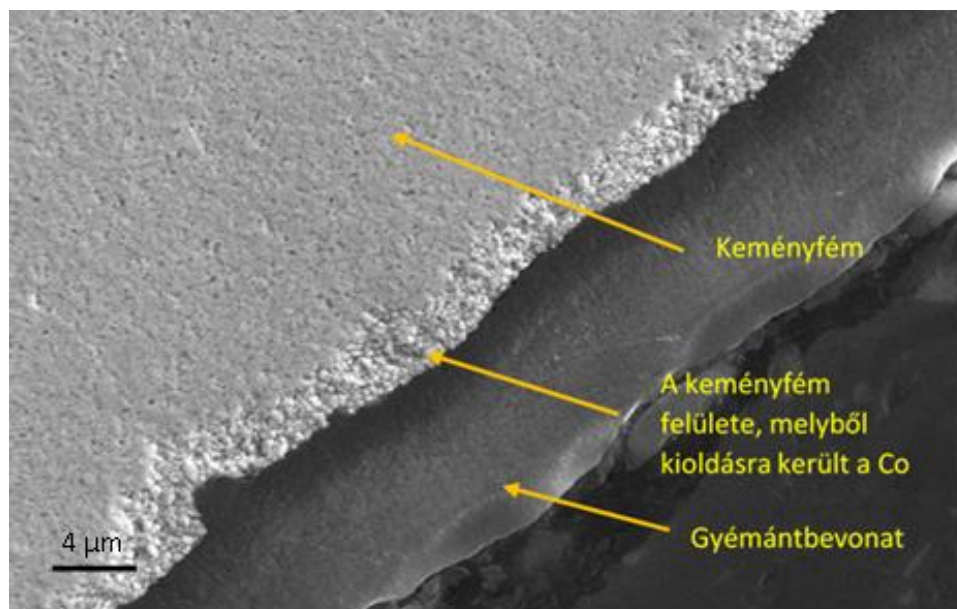
5.5. Keményfémek szelektív Co oldással módosított felületi rétegének szilárdsága

Keményfémek felületéről el kell távolítani a kobaltot a gyémántleválás biztosítása érdekében. Az 5.3.1. fejezetben kimutattam, hogy a keményfémek kénsavas hidrogén-peroxid oldatban végrehajtott felületkezelése során a felületi rétegben a kobalt kioldása

teljesen végbemegy, és a szelektív oldás létrehoz egy réteget a keményfém felületén, amelyből hiányzik a WC szemcséket összetartó fémes kobalt fázis. Ez a módosított felületi réteg látható az 5.5.1. ábrán. Az ábrán alul látható a leválasztott gyémántréteg, fölötté a gyémántréteg és a keményfém tömbfázisa között a kobaltmentesített réteg, ami hozzávetőleg 3-4 μm vastagságú. A kobaltmentesítés több WC szemcsesorra kiterjed, ugyanis a WC szemcsék mérete 1-0, 3 μm (lásd 4.1.1. táblázatot).

Ha a gyémántképződés elősegítése miatt kioldjuk a WC szemcséket rögzítő fázist, a felületi réteg szilárdsága változni fog: csökken. A WC szemcsék rögzítettsége a kobalt kioldás után is olyan mértékben megmarad, hogy a szemcsék nem hullanak ki. Lekaparhatók ugyan a felületről, de egyszerű törléssel nem távolíthatók el, papíron nem hagynak nyomot.

Ebben a fejezetben azon vizsgálataimat tárgyalom, amelyekkel választ kaphatunk arra a kérdésre, hogy milyen hatása van a kobalt kioldás mértékének a módosított felületi réteg szilárdságára.



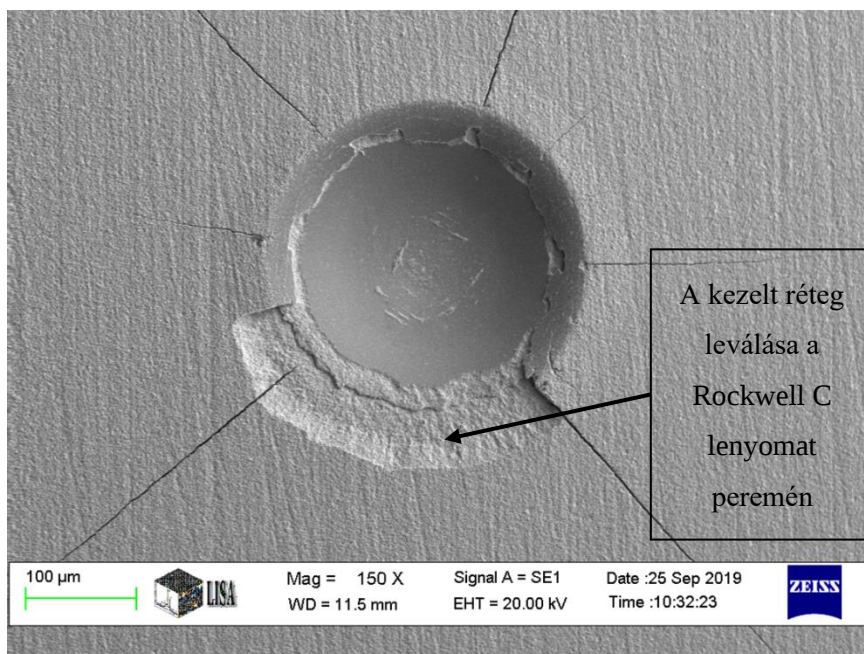
5.5.1. ábra. Gyémántbevonattal ellátott U8 jelű keményfém SEM képe.

A felületi réteg szilárdságát többféleképpen lehet vizsgálni. Bevonatok adhéziójának vizsgálatára elterjedten alkalmazott módszer a Rokwell keménységmérő berendezéssel

létrehozott lenyomatok körül levált bevonatréteg optikai vizsgálata [60]. Kipróbáltam, és úgy találtam, hogy a keménységmérő berendezéssel létrehozott lenyomatok mikroszkópos vizsgálata alkalmas a keményfémek szelektív kobalt oldással módosított felületi rétegének vizsgálatára is.

A különböző mértékű kobaltkioldásnak alávetett mintákon Rockwell C keménységmérővel, 1471 N terhelőerővel hoztam létre lenyomatokat. A lenyomatok körül létrejön egy alakváltozott térfogatrész, amely a lenyomat peremén felgyűrődött formát vesz fel. Amennyiben a szelektív Co oldással módosított anyagban – a kobalt kioldásának hatására – egy határon túl gyengül a WC szemcséket összetartó erő (amelyet döntően a szinterelő anyag, a kobalt biztosít), a felület módosított térfogatrésze rétegesen leválik. Ez lehetővé teszi a módosított felületi réteg minősítését.

A lenyomatok körüli réteges leválásra mutat példát az 5.5.2. ábra, amelyen a lenyomat körül csak részleges leválása történt meg a módosított felületi rétegnek.

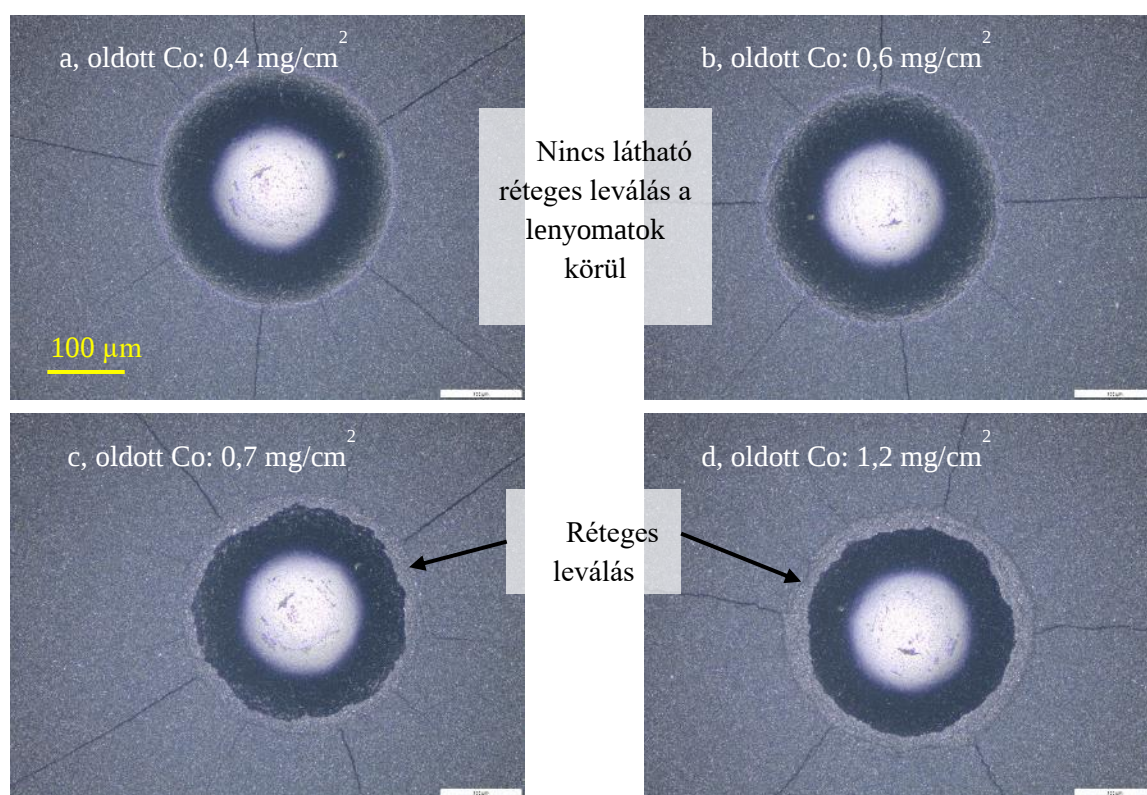


5.5.2. ábra. Rockwell C lenyomat szelektív Co oldással kezelt keményfém mintán.

A módosított felületi réteg részleges leválása figyelhető meg.

Öt különböző szemcseméretű és Co tartalmú keményfémeken vizsgáltam, hogy milyen kezelési idő, illetve felületi rétegből kioldott kobalt mennyiségnél jelenik meg a módosított felületi réteg leválása a Rockwell C lenyomat körül.

Az 5.5.3. ábrán az S10 jelű keményfémeken létrehozott lenyomatokat mutatom be. A többi keményfémeken készült lenyomatok a mellékletben találhatóak (M5.5.1-M5.5.4. ábrák). A vizsgálatokkal azt a kioldott legnagyobb kobalt mennyiséget kerestem, amelynél az adott keményfémeken még nem jelent meg a réteges leválás.

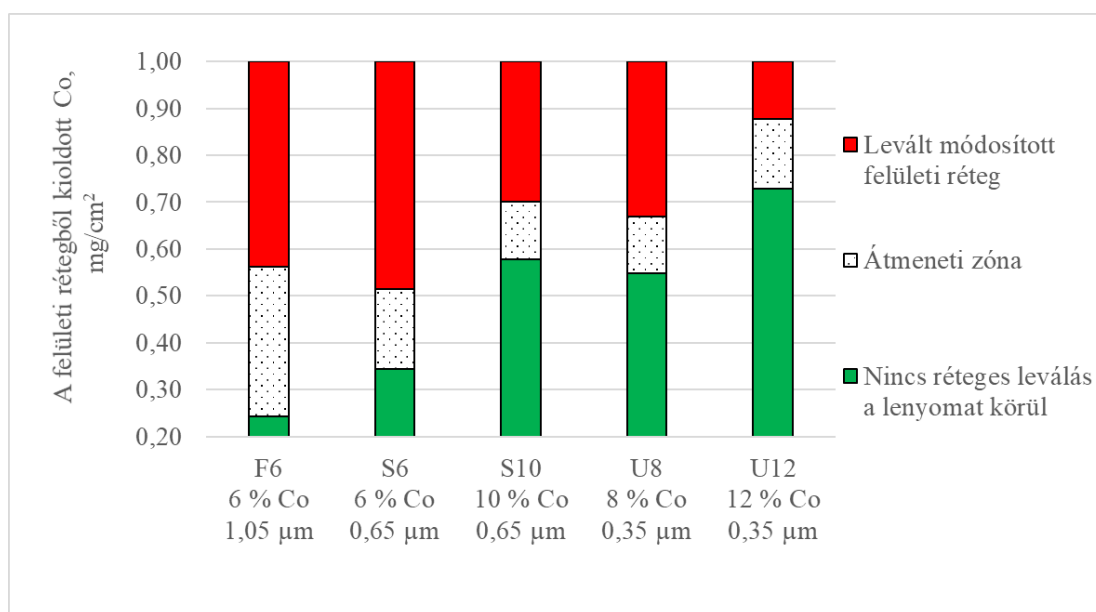


5.5.3. ábra. Rockwell lenyomat indukálta réteges leválás az S10 jelű keményfémeken. A c) és d) képeken bemutatott mintákon látható réteges leválás.

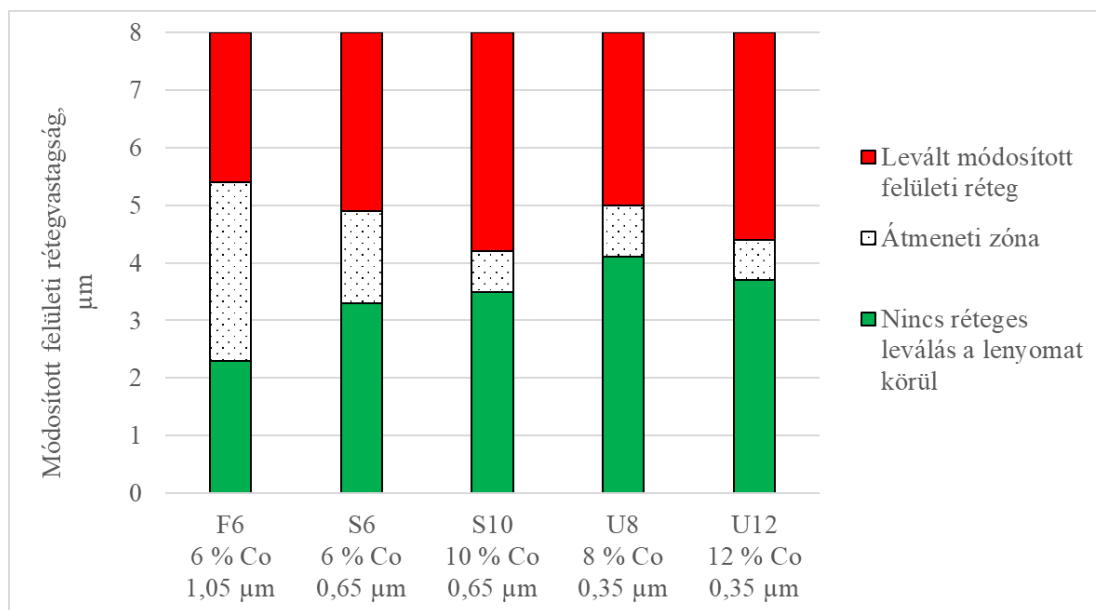
Az öt különböző keményfémre elvégzett vizsgálat eredményét az 5.5.4. ábrán mutatom be. Zöld oszlopok jelölik azokat a kioldott Co mennyiségeket, amelyeknél nem jelent meg a réteges leválás, míg piros oszlopok azokat az értékeket, amelyeknél megjelent. Az a határérték, amelynél a réteges leválás megjelenik a piros és zöld oszlopok által reprezentált értékek közötti tartományban várható. Az ábra szerint minél

nagyobb a keményfém kobalttartalma, és minél kisebb a WC szemcsemérete, annál több kobalt oldható ki úgy, hogy a kobaltmentesített réteg szilárdsága megfelelő marad.

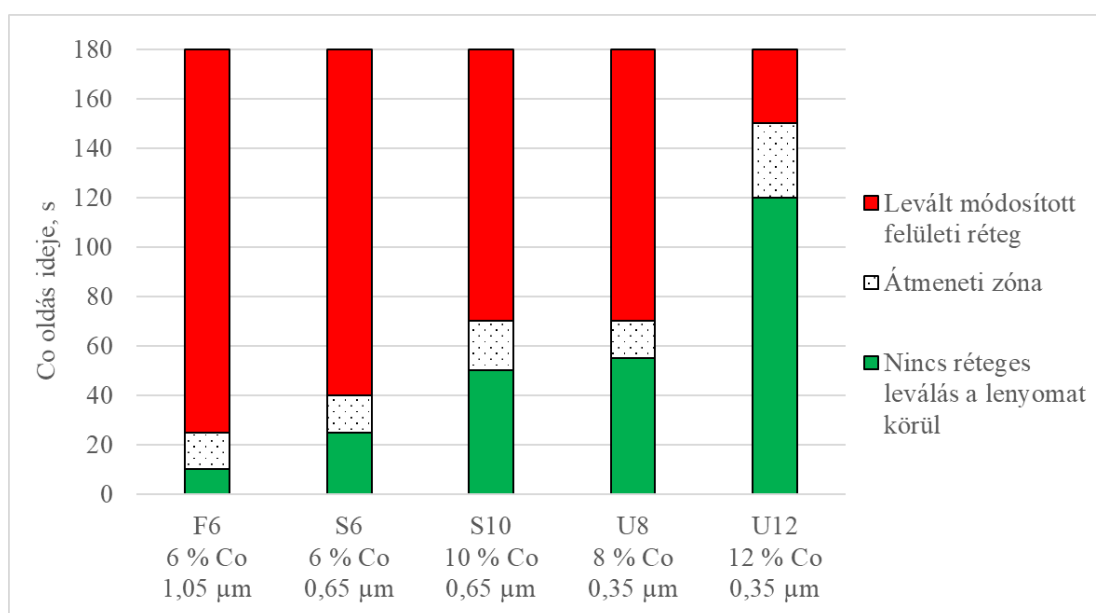
Hasonló megállapítás tehető a módosított felületi rétegvastagságra is, 5.5.5. ábra. Az 5.5.6. ábrán mutatom be a kezelési időkre vonatkozó határértéktartományt kijelölő értékeket. Az ábra alapján megállapítható, hogy a keményfémeken megjelenő réteges leválásához szükséges szelektív Co oldási idő arányos a keményfém Co tartalmával.



5.5.4. ábra. A legtöbb kioldható Co mennyisége, amelynél még nincs réteges leválás, és a legkevesebb kioldott Co, amelynél a módosított felületi réteg levált a Rockwell C lenyomat körül különböző keményfémeken. (Az oldott kobalt mennyisége a minták felületegységére vonatkozik.)



5.5.5. ábra. A legnagyobb Co oldással módosított felületi rétegvastagság, amelynél nincs réteges leválás, és a legkisebb felületi rétegvastagság, amelynél a módosított felületi réteg levált a Rockwell C lenyomat körül, különböző keményfémeken.



5.5.6. ábra. A leghosszabb kezelési idő, amelynél nincs réteges leválás, és a legrövidebb kezelési idő, amelynél a módosított felületi réteg levált a Rockwell C lenyomat körül, különböző keményfémeken.

Az 5.5.5. és 5.5.6. ábrák alapján megállapítható, hogy az öt keményfém esetén a kobaltmentesített réteg a nagy szemcseméretű esetben kisebb, a kis szemcseméretűeknél nagyobb rétegvastagságnál veszíti el a stabilitását. Ennek a rétegvastagságnak az

eléréséhez szükséges kezelési idő a kobalttartalommal növekszik. Ez rávilágít a kezelési idők optimalálásának szükségességére a különböző keményfém típusok alkalmazásakor.

5.6. Szelektív kobaltoldás hatása az elsődleges gyémántcsíra képződésre HFCVD reaktorban

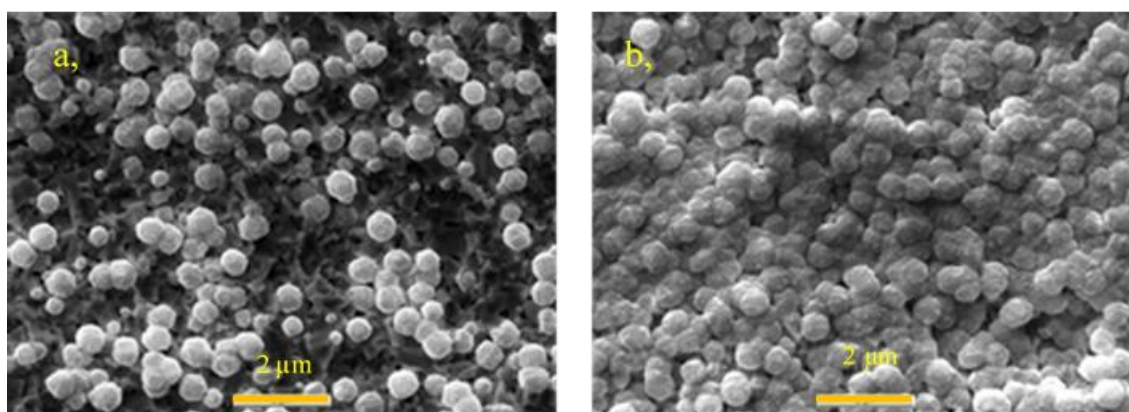
A kobalt szelektív oldásának célja a Co gyémántképződésre kifejtett káros hatásának kiküszöbölése. A keményfém felületi rétegéből kioldott kobalt mennyiségének növekedésétől azt várjuk, hogy javulnak a gyémántképződés feltételei a keményfém–gyémántréteg határfelületen, ezért az elsődlegesen keletkező gyémántcsírák száma növekszik és a gyémántréteg minősége javul. Nem ismerjük azt, hogy a felületkezelés után visszamaradt WC háló struktúrája milyen hatással van a gyémántcsírák keletkezésére és a gyémántréteg szerkezetére, ezért az összehasonlítást csak egyfajta keményfém különböző rétegvastagságban kobaltmentesített mintáin lehet megtenni.

Fontos kérdés annak megállapítása, hogy mi az a minimális távolság a felülettől, ameddig a kobalt kioldásának meg kell történni a műszakilag elfogadható minőségű gyémántréteg kialakításához. Az előző fejezetben bemutattam, hogy meddig oldható ki a WC szemcséket rögzítő kobalt a réteg szilárdságának kritikussá váló csökkenése nélkül.

Ezen fejezetben azon kísérleteimet mutatom be, amelyek megmutatják a Co kioldás mértékének hatását a gyémántképződés kezdeti szakaszára.

Az oldott kobalt mennyiségének hatása, mint azt az 5.6.1 ábra szemlélteti, a gyémántleválasztás korai szakaszában jól jellemezhető a keményfém felületén képződő gyémántszemcsék számával. Az ábrán bemutatott gyémántleválasztás a korábban tárgyalt módon előkezelt mintákon egy órás gyémántleválasztási idő mellett történt. Az 5.6.1. ábrán, a bal oldalon bemutatott mintán a szelektív Co oldással módosított rétegvastagság $0,9\ \mu\text{m}$, míg a jobb oldalin ez az érték $3,0\ \mu\text{m}$ volt. Tehát a b) mintából kioldott kobalt jelentősen meghaladta az a) mintából kioldottét. Jól látható az ábrán, hogy az oldással módosított rétegvastagság növekedés a gyémánt borítottságban milyen különbséget okoz. Az eredmény számszerűsítése a bemutatott ábrákat felhasználva nem

végezhető el kellő pontossággal, ugyanis az erélyesebb kezelést bemutató esetben már nemcsak a keményfém felületén keletkezett gyémántszemcsék láthatóak, hanem nagy számban olyan szemcsék is vannak, amelyek a meglévő gyémántszemcsék felületén jöttek létre. Ennek kiküszöbölésére újabb kísérletsorozatot végeztem, melyben a többrétegű gyémántképződést elkerülendő, a gyémántleválasztás idejét 40 percre rövidítettem.



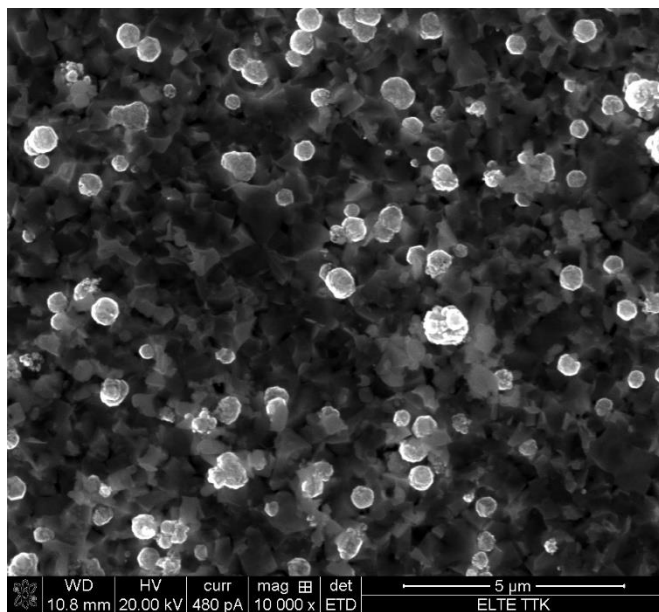
5.6.1. ábra. Gyémántszemcsék U8 jelű keményfémén 1 h leválasztási időt követően. A szelektív Co oldással módosított rétegvastagság $0,9\ \mu\text{m}$ az a), míg $3,0\ \mu\text{m}$ a b) képen.

A rövidebb, vagyis 40 perces gyémántleválasztási idő alkalmazásával készült mintákról készült elektronmikroszkópos felvételeket mutatom be az 5.6.2.-5.6.4. ábrákon, melyeken S6b jelű keményfémén képződött gyémántszemcsék láthatók különböző mértékű kobaltoldást követően. Az 5.6.2. ábrán látható mintán a szelektív Co oldással módosított rétegvastagság $0,5\ \mu\text{m}$, míg az 5.6.3. ábrán bemutatott mintán ez az érték $2,3\ \mu\text{m}$ volt. A gyémántleválasztás azonos körülmények között valósult meg, vagyis ugyanabban a reaktorban, ugyanazon leválasztási folyamatban. A képek összevetéséből megállapítható, hogy a szelektív Co oldással módosított kisebb rétegvastagságnál kevesebb gyémántszemcse képződött. A dolgozat mellékletében az M5.6.1-M.5.6.3. ábrákon mutatom be a tartalmi okból kimaradt gyémántszemcsék képződéséről készült elektronmikroszkópos felvételeket.

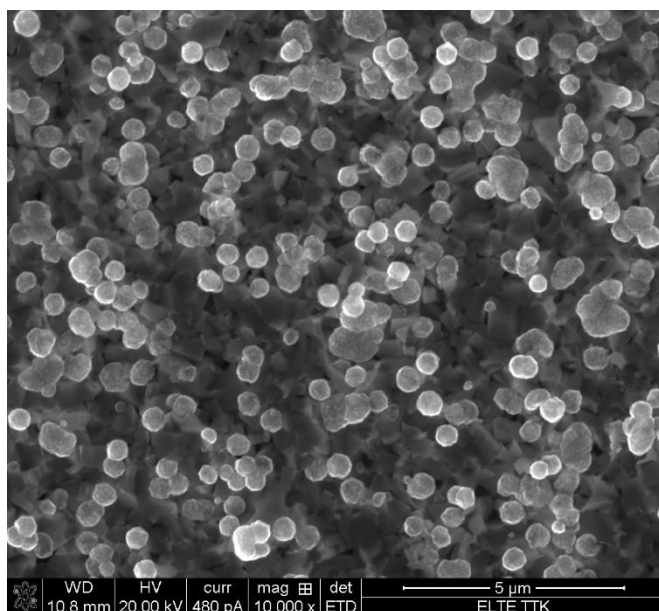
A korábbi megállapítással összhangban ezen rövidebb gyémántképzési idő mellett lefolytatott kísérletek megerősítik, hogy a kobalt egy távolságon belüli jelenléte a bevonatképzés felületén nem kívánatos. Befolyásolja a gyémántképződés sebességét, ezen keresztül módosíthatja a hosszabb leválasztási idő mellett kialakított gyémántréteg szerkezetét. A részletek feltárása túlmutat e disszertáció keretein.

A kobaltmentesített rétegvastagság nagyobb mértékű hatása volt tapasztalható a gyémántcsíra képződésre S6b keményfémén. A csíraszám változását a kobaltmentesített rétegvastagság függvényében a két keményfém esetében az 5.6.5. ábra mutatja. A gyémántcsírák számát az egységnyi mintafelületre adtam meg azzal a közelítéssel élve, mely szerint az azonos keményfémek felületén, a kioldott Co mennyiségétől függetlenül, azonosnak tekinthető a WC felület nagysága.

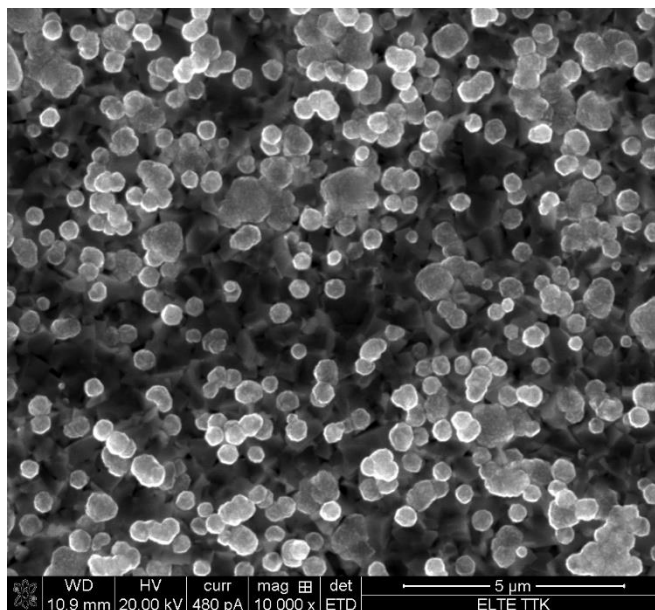
Az 5.6.5. ábrán megfigyelhető, hogy a vizsgált tartományban a gyémántszemcsék száma a módosított rétegvastagság növekedésével mindkét keményfém esetében növekszik, de egy adott kobaltmentesített rétegvastagsághoz nem tartozik azonos csíraszám. Ez azt jelenti, hogy a kénsavas hidrogén-peroxid oldatban végrehajtott kezeléssel létrehozott WC váz struktúrája ugyancsak fontos szerepet játszik a gyémántleválasztás folyamatában. A vizsgált keményfémek különböző WC struktúráit a melléklet elektronmikroszkópos felvételei szemléltetik (lásd M.4.1-M.4.5. ábrák).



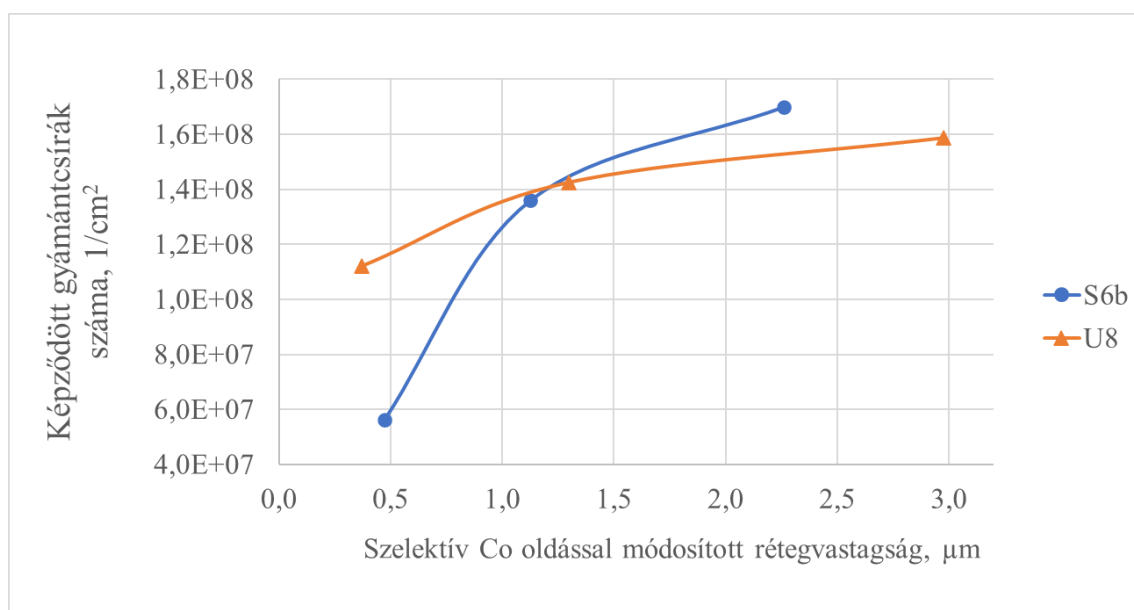
5.6.2. ábra. S6b jelű minta elektronmikroszkópos felvétele 40 perc gyémántleválasztást követően. A szelektív Co oldással módosított rétegvastagság 0,5 μm .



5.6.3. ábra. S6b jelű minta elektronmikroszkópos felvétele 40 perc gyémántleválasztást követően. A szelektív Co oldással módosított rétegvastagság 1,1 μm .



5.6.4. ábra. S6b jelű minta elektronmikroszkópos felvétele 40 perc gyémántleválasztást követően. A szelektív Co oldással módosított rétegvastagság 2,3 μm .



5.6.5. ábra. A szelektív Co oldással módosított rétegvastagság és a HFCVD reaktorban a leválasztás korai szakaszában keletkező gyémántcsírák száma közötti összefüggés. A gyémántleválasztás időtartama 40 perc. Az oldószer koncentrációja: $c_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 0,29 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $c_{(\text{H}_2\text{O}_2)} = 2,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. A gyémántcsírák száma az egységnyi mintafelületre vonatkozik.

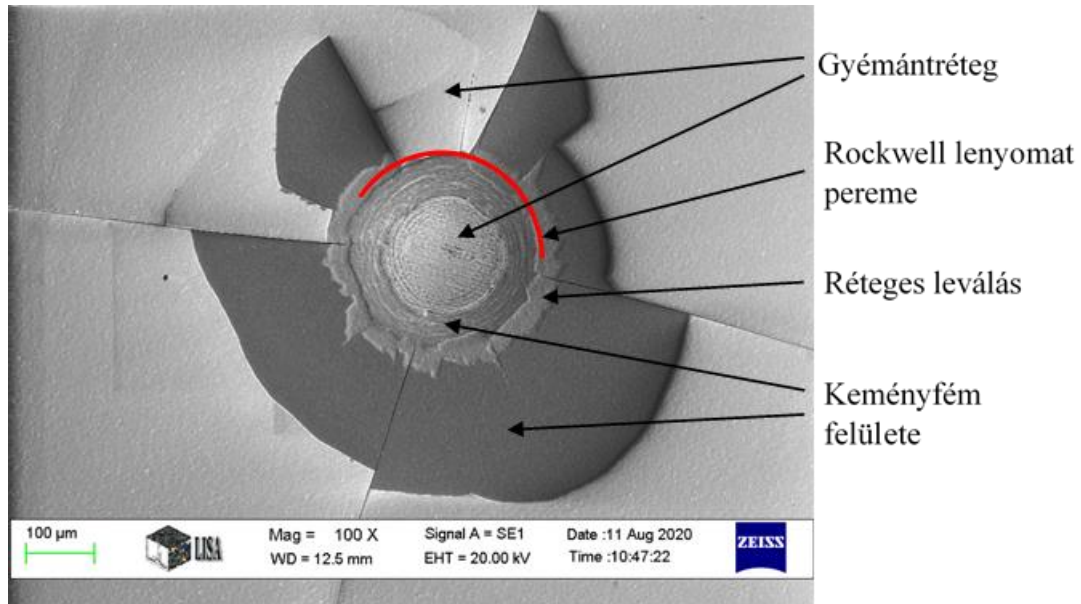
Az 5.6.5. ábra rávilágít arra is, hogy a gyémántsírák számának változása a kobaltmentesített felületi rétegvastagság függvényében nem írható le egy görbével, keményfémtől függően eltérő lefutást mutat, ami jelzi, hogy a gyémántsíra képződésre a Co szegény réteg vastagságán kívül más – a keményfém szerkezetétől függő – paraméter is szerepet játszik a bevonat képzésben.

5.7. A rétegstabilitás változása gyémántréteg kialakítása után

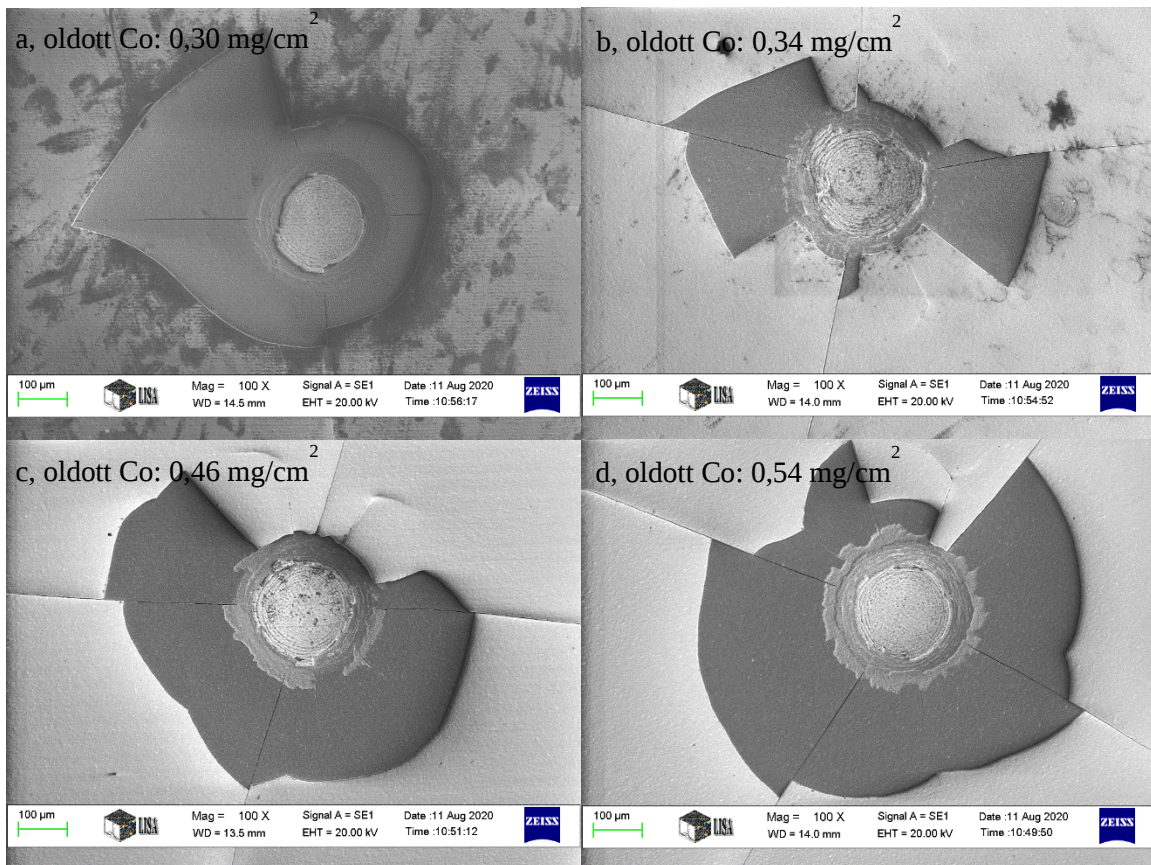
A Rockwell lenyomatok alkalmasnak bizonyultak a módosított felületi réteg szilárdságának jellemzésére. Kérdés, hogy miként változik a vizsgálat alkalmazhatósága, ha a keményfém két különböző réteget tartalmaz, azaz a módosított felületi rétegre gyémántréteget választunk le. A Rockwell lenyomatok elemzésén alapuló vizsgálatokat elvégeztem az U8 és U12 jelű keményfémeken, miután a különböző mértékű szelektív Co oldással előkészített mintákra HFCVD reaktorban 6 μm vastag gyémántréteget választottam le. A gyémántbevonattal ellátott mintákon létrehozott lenyomatok elemzésére az optikai mikroszkóp nem bizonyult praktikusnak, mert a keményfém felülete oly módon színeződött, ami bizonytalanná tette az elemzést. Ezért az elemzést elektronmikroszkóppal készült felvételeken végeztem. Egy ilyen felvételt mutatok be az 5.7.1. ábrán. Ezen piros vonallal jelöltem a Rockwell lenyomat kör alakú peremének egy részét. Megfigyelhető a lenyomat alján egy gyémántréteg, a lenyomat pereme körül a rétegesen levált módosított keményfémréteg, a keményfém felülete és a gyémántréteg, amely rideg anyag lévén töredezetten levált a lenyomat körül. Az U8 jelű keményfémén készült lenyomatsorozatot az 5.7.2. ábrán mutatom.

A lenyomatok elemzésének eredményét az 5.7.3. ábrán adom meg a szelektíven kioldott Co mennyiségére vonatkoztatva. Az ábrán szerepelnek az 5.5. fejezetben bemutatott, gyémántréteg nélkül végzett vizsgálatok eredményei is. Megfigyelhető a gyémántbevonattal ellátott minták esetében, hogy a réteges leválás határértéke – illetve az oldott Co mennyiség intervallum, amelyben a határérték van – szignifikánsan kisebb értékek felé tolódott. Ennek valószínű oka a gyémántréteg, amely leválásakor egy extra húzóerőt gyakorol a módosított felületi rétegre. Míg ez az extra erő a szelektív Co

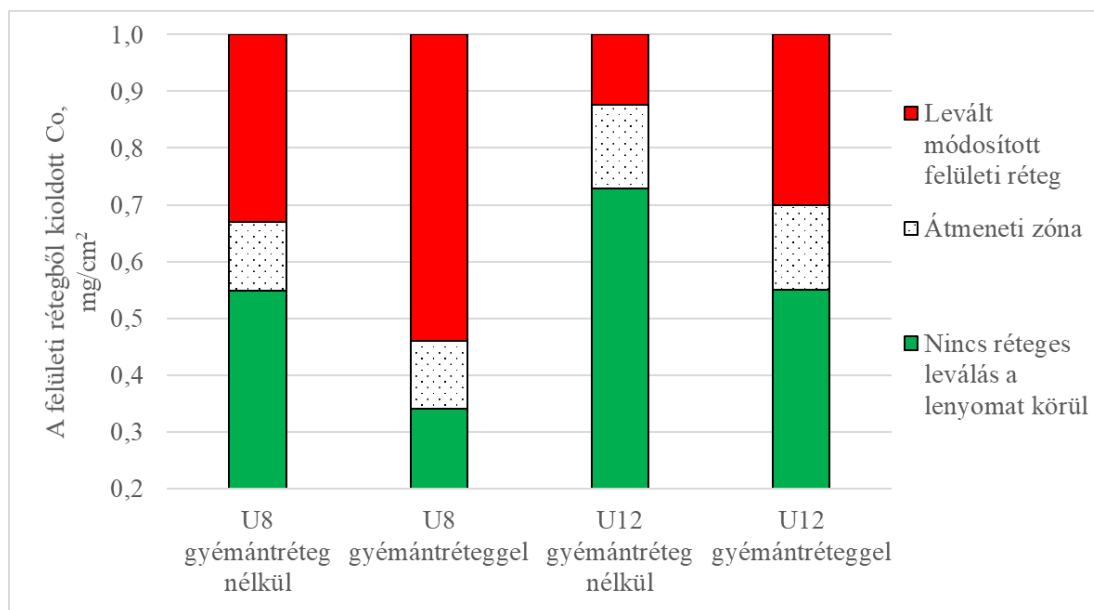
oldásnak alávetett, de nem gyémántozott mintákon létrejövő lenyomat esetében hiányzik.



5.7.1. ábra. Rockwell lenyomat U8 jelű mintán. $0,66 \text{ mg/cm}^2$ szeletíven oldott kobalt. Gyémánt rétegvastagság: 6 μm .



5.7.2. ábra. Különböző mértékű szelektív Co oldásnak alávetett U8 jelű keményfém gyémántbevonattal. A gyémántréteg vastagsága: 6 µm. Az a) képen nem látható réteges leválás, míg a b) képen a lenyomat körül erősen töredezett a keményfém felület, de nincs összefüggő réteges leválás, a c) és d) képeken a keményfém kezelt felületi rétege levált.



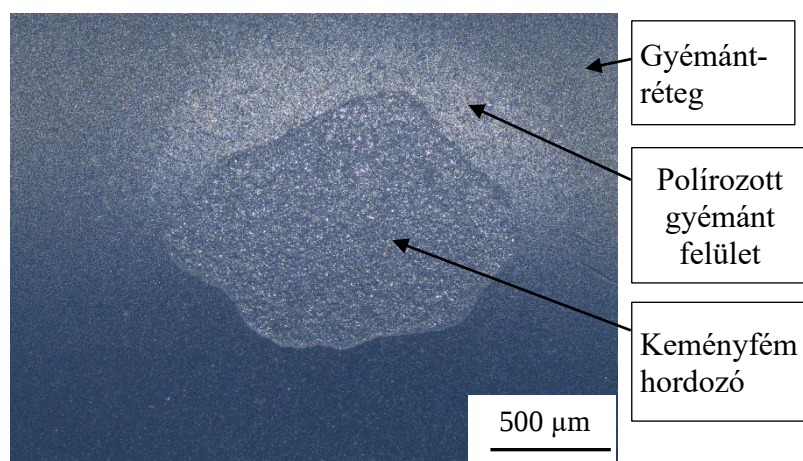
5.7.3. ábra. A legtöbb kioldható Co mennyisége, amelynél még nincs réteges leválás, és a legkevesebb kioldott Co, amelynél a módosított felületi réteg levált a Rockwell C lenyomat körül U8 és U12 jelű keménységmérőken. A „gyémántréteggel” felíratú minták jelölik azt, hogy HFCVD módszerrel 6 μm vastag gyémántréteg leválasztását követően végeztem a vizsgálatot, míg a „gyémántréteg nélkül” felíratú mintáknál az 5.5.4. ábrán megadott adatok szerepelnek. (Az oldott kobalt mennyisége a minták felületegységére vonatkozik.)

A rétegek önálló leválásának vizsgálata jelzi, hogy a gyémántképzés nem tudja stabilizálni a kobaltkioldás miatt meggyengített réteget. A bemutatott képek alapján megállapítható, hogy a módszer a módosított felületi réteg stabilitását és a gyémántréteg adhézióját együtt nem tudja jellemezni. A gyémántréteg szerkezetének megfelelőségében megmutatkozó különbségek kimutatására más vizsgálati módszert kell keresni.

A réteg adhéziójának kvalitatív jellemzésére a gyakorlatban alkalmazunk egy módszert, melyben sűrített levegő segítségével, a minta felületétől adott távolságra lévő szórófejből, nagy keménységű szemcsékkel „bombázzuk” a gyémántréteget. A felületnek ütköző szemcsék ismétlődő húzó és nyomó igénybevétel eredményeznek a gyémántréteg–hordozó határfelületen, és idővel a réteg megbomlását, leválását okozzák. A réteg leválását követően a hordozó láthatóvá válik a felületen. A réteg és a

hordozó közötti adhézió ezen a módon a réteg megbomlásáig, azaz a hordozó láthatóvá válásáig eltelt idővel jellemezhető [61].

Egy szemcseszórás vizsgálat eredményét mutatom be az 5.7.4. ábrán, ahol a gyémántréteg leválása miatt láthatóvá vált a hordozó keményfém. Látható még az ábrán egy fényesebb, polírozott terület, amit a gyémántfelületnek ütköző SiC szemcsék okoznak. Fontos megjegyezni, hogy a SiC szemcsékkel történő szórás nem koptatja a gyémántréteget. A vizsgálat ideje gyenge adhézió esetén 1-2 másodperc, jónak mondható adhézió esetén előfordul, hogy 200 másodperc után sem tapasztalható a gyémántréteg károsodása, csupán a felülete lesz fényesebb. A módszer hátránya a rossz ismételhetőség. Ennek oka, hogy a gyémántréteg leválási ideje érzékeny a berendezés beállításaira, azaz a sűrített levegő nyomására, a szemcsék tömegáramára. Nehézséget okoz még a vizsgálat érzékenysége a gyémántréteg vastagságára is. A módszer ezért leginkább az egy mérési sorozatban és azonos paraméterekkel, egy időben leválasztott gyémántrétegeken kapott eredmények összehasonlítására, minősítésére alkalmas. Másképpen fogalmazva, az eredmények az egy mérési sorozatban vizsgált minták közötti rangsor felállítására használhatók. A vizsgálat minden hátránya ellenére jól alkalmazható és alkalmazzák is, például gyémántbevonattal ellátott megmunkáló szerszámok élettartamának előrejelzésére.



5.7.4. ábra. Gyémántréteggel bevont, U8 jelű keményfém a szemcseszóró vizsgálatot követően. A gyémántréteg leválása, illetve a hordozó keményfém láthatóvá válásáig eltelt idő jelzi a vizsgálat végpontját. A gyémántréteg leválása 22 s szemcseszórási időt követően következett be, a réteg minősítése: egyes.

A szemcseszórással végzett gyémántréteg tapadás vizsgálat fent említett nehézségei miatt négy mérési sorozatot végeztem gyémántbevonatos U8 jelű keményfém mintákon, amelyek felületéből különböző mértékben oldottam ki a kobaltot. Minden mérési sorozat lefedi azt a kioldott Co tartományt, amelyben a Rockwell C lenyomatok elemzése alapján a legjobb értékeket vártam. A minták minősítését úgy végeztem, hogy az eredményeket 0-tól 10-ig terjedő arányos skálába transzformáltam, az (5.7.1) egyenlet felhasználásával.

$$X_t = \frac{X - X_{\min}}{X_{\max} - X_{\min}} \cdot 10 \quad (5.7.1)$$

ahol

X_t : a transzformált mérési eredmény,

X : a gyémántréteg leválásáig eltelt idő, s,

$X_{\min}$: a legkisebb eredmény az adott méréssorozatban, s,

$X_{\max}$: a legnagyobb eredmény az adott mérési sorozatban, s.

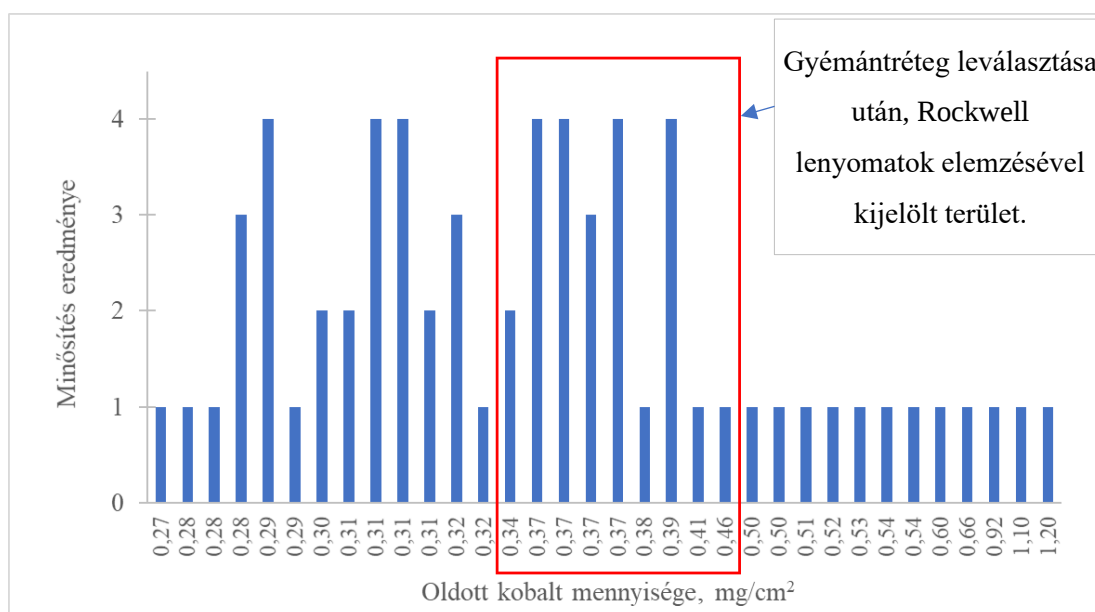
Az így kapott, 0-tól 10-ig terjedő, arányosan skálázott eredményeket negyedekbe soroltam az 5.7.1. táblázat alapján. Ezen a módon a minősítő eredmények növekvő sorrendben egyre jobb gyémántréteg adhézióra utalnak, és lehetővé teszik a négy mérési sorozat együttes értékelését.

5.7.1. táblázat. A szemcseszóró vizsgálat transzformált eredményeinek besorolása. A minősítésben a növekvő értékek a gyémántréteg adhéziójának magasabb értékét jelölik.

Besorolás	Tartomány
1. negyed	0-2,5
2. negyed	2,6-5,0
3. negyed	5,1-7,5
4. negyed	7,6-10

Az 5.7.5. ábrán mutatom be a SiC szemcsékkel végrehajtott négy vizsgálatssorozat együttes eredményét a szelektív Co oldás mértékének függvényében. Az ábrán jelöltem

azt a tartományt is, amelyet a gyémántréteggel ellátott minták Rockwell lenyomatos elemzésével jelöltem ki a maximálisan kioldható Co mennyiségére. Az eredmények igazolják, hogy a Rockwell lenyomatok elemzése, amelyben nem a gyémántréteg leválását elemezzük, hanem a módosított felületi réteg leválásának megjelenését, alkalmas a szelektív oldással kioldható Co mennyiség alsó határértékének kijelölésére, illetve a gyémántréteg teljesítményének előrejelzésére, hasonlóan a szemcseszórással végrehajtott elemzéshez. Ugyanakkor a Rockwell lenyomatok körüli réteges leválás elemzése a gyémántréteg leválasztása előtt nem mutat egyezést a szemcseszóró vizsgálatok eredményével. Így a gyémántréteg leválasztása előtt végrehajtott Rockwell lenyomatok elemzésén alapuló módszer, az általam alkalmazott módon, nem alkalmas a bevonat minősítésének előrejelzésére.



5.7.5. ábra. Különböző mértékű, szelektív Co oldással előkészített, U8 jelű keményfémekre leválasztott gyémántréteg adhéziójának minősítése szemcseszóró vizsgálat alapján. Az ábrán jelölt terület mutatja azt a tartományt, amelyben gyémántleválasztást követő Rockwell lenyomatok elemzése alapján a Co kioldás határa található. Az ábra forrásadatai az M.5.7.1. táblázatban találhatóak. (Az oldott kobalt mennyisége a minták felületegységére vonatkozik.)

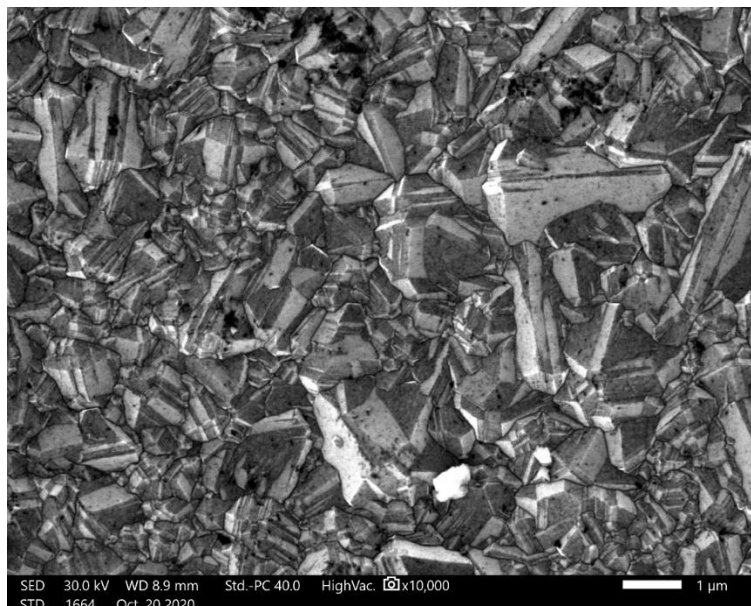
A fent bemutatott Rockwell lenyomatok elemzésén és a gyémántréteg SiC szemcsékkel történő szórásán alapuló módszerek leginkább a bevonat és a hordozó közötti kapcsolat erősségének vizsgálatára alkalmasak. A gyémántbevonat szilárdságának és koptató igénybevétellel szembeni ellenállóképességének vizsgálatára kevésbé. Keresve az alkalmasabb vizsgálati lehetőséget az U8 jelű keménység mintákra, kétféle, 6 μm vastag gyémántbevonatot választottam le, majd azt vizsgáltam, hogy GD-OES vizsgálat során miként alakul a gyémántréteg porlasztásának sebessége. A porlasztás sebessége információt adhat a gyémántréteg ellenálló képességéről, feltételezve, hogy a hibátlan gyémánt szerkezet nehezebben, illetve lassabban porlasztódik a GD-OES berendezésben.

A gyémántrétegek leválasztására a Fraisa Hungária Kft. standard paramétereit használtam. A leválasztott rétegek mikro- és nanokristályosak voltak. Ezek a gyémántkristályok méretükben különböznek. Az előbbi néhány mikrométeres kristályokból, míg az utóbbi mikrométer alatti szemcsékből épül fel. Az 5.7.6. ábrán a mikrokristályos, míg az 5.7.7. ábrán a nanokristályos réteg felületéről készült felvételeket mutatom be. Az U8 keménységből készült hordozókat különböző mértékű szelektív kobaltoldással készítettem elő.

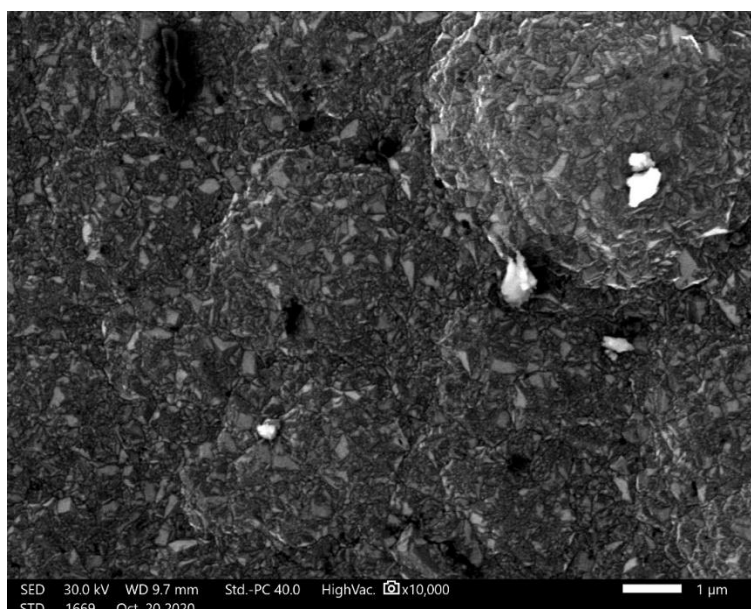
A gyémántrétegek GD-OES berendezésben meghatározott porlasztási sebességét a felületelőkészítéskor kioldott kobalt mennyiségének függvényében az 5.7.8. ábrán, míg a porlasztási sebességeket a Co szelektív oldással módosított rétegvastagság függvényében az 5.7.9. ábrán mutatom be. A porlasztási sebességek mindkét bevonattípus esetén fordítottan arányosak a kobalt kioldásának mélységével, ugyanakkor a nanokristályos réteg esetén a szelektív Co oldással módosított rétegvastagság hatása jelentősebb. A módszer alkalmas lehet a gyémántrétegek közti különbség megjelenítésére.

A bemutatott eredmények rámutatnak a felületelőkészítés komplexitására: a gyémántréteg minősége miatt a kobalt eltávolításának mértékét maximalizálni kell, ugyanakkor a hordozó módosított felületi rétegének stabilitása miatt pedig minimalizálni. Ez megfigyelhető az 5.7.9. és az 5.7.5. ábrákat összehasonlítva. A gyémántréteg porlasztási sebessége azt mutatja, hogy a $0,5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^2$ vagy annál nagyobb

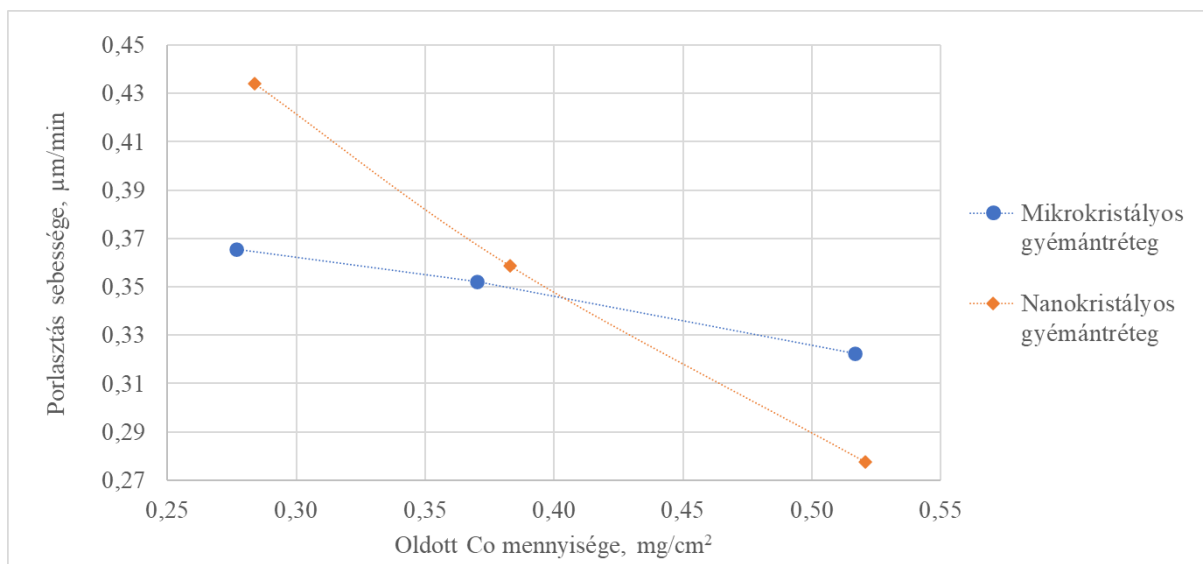
mértékű Co eltávolítás az előnyös, de ennél az értéknél már a gyémántréteg adhéziója nem kedvező.



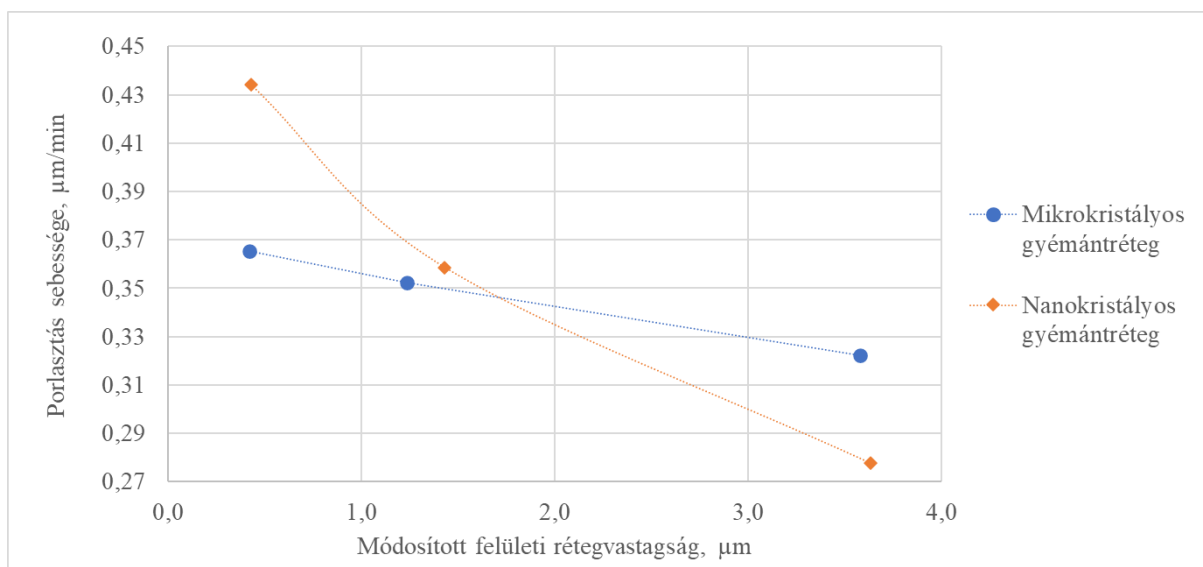
5.7.6. ábra. U8 jelű keményfémre HFCVD módszerrel leválasztott mikrokristályos gyémántréteg.



5.7.7. ábra. U8 jelű keményfémre HFCVD módszerrel leválasztott nanokristályos gyémántréteg.



5.7.8. ábra. U8 jelű keményfémeken leválasztott mikro- és nanokristályos gyémántréteg GD-OES porlasztási sebessége a szelektív oldással eltávolított kobalt mennyiségének függvényében. (Az oldott kobalt mennyisége a minták felületegységére vonatkozik.)



5.7.9. ábra. U8 jelű keményfémeken leválasztott mikro- és nanokristályos gyémántréteg GD-OES porlasztási sebessége a szelektív kobaltoldással módosított felületi rétegvastagság függvényében.

Összefoglalás

A kobaltba színterelt, keményfémnek nevezett, WC–Co fémkompozit anyagok széleskörűen elterjedtek gyémánt vékonyréteggel bevont megmunkáló szerszámok alapanyagaként. A gyémántréteget leginkább kémiai gőzfázisú leválasztással (CVD) állítják elő a végleges formára köszörült keményfém hordozón. A CVD eljárásban a keményfém hordozó, mint kémiai tulajdonságokkal rendelkező felület, alapvetően meghatározza a leváló karbon struktúráját. A hordozó hatását jól jelzi az, hogy egyes anyagok felületén nem lehetséges a direkt gyémántleválasztás. A keményfémek WC szemcséit rögzítő anyaga, a kobalt is olyan anyag, amelynek felületén direkt gyémántleválasztás jelenlegi tudásunk szerint nem lehetséges. A kobalt káros hatását kiküszöbölendő fejlesztették ki a két lépésben végrehajtott szelektív oldásokon alapuló eljárást, melynek első lépésében a WC szemcsék szelektív oldásával a megmunkálás felületroncsoló hatásának korrekciója történik, majd a második lépésben a felület néhány μm vastag rétegéből a kobalt szelektív kioldása megy végbe, agresszív oldószerek alkalmazásával.

A keményfémek felületére történő gyémántleválasztásnak bőséges szakirodalma van. Ezek azonban nem térnek ki a felületelőkészítés részleteire, ezért a szelektív Co oldásán alapuló felület előkészítésről rendkívül korlátozott ismereteink vannak.

Kutatásaimban a kétlépéses felületelőkészítő eljárás sajátosságait tártam fel. Ezen túl vizsgáltam a felületelőkészítő eljárás hatását CVD módszerrel leválasztott gyémántréteg tulajdonságaira.

Disszertációmban részletesen tárgyalom:

- A Murakami-reagensben végrehajtott szelektív volfrámkarbid oldás sajátosságait. Igazoltam, hogy a WC oldásának eredményeként egy kobaltháló marad vissza a keményfémek felületén. Az öt vizsgált keményfém típuson – azonos kísérleti paraméterek alkalmazásával – kimutattam, hogy a szelektív WC oldás eredményeként a kobalthálóban lévő kobalt mennyisége, fajlagos felülete és oldódási ideje a keményfém típus függvénye.
- A felületelőkészítés második, szelektív kobaltoldáson alapuló lépését vizsgálva, a tiszta anyagok oldódását alapul véve, modellt készítettem a

kobaltoldás szelektivitásának jellemzésére. A modellszámítást reális keményfémeken meghatározott szelektivitással összevetve megállapítottam, hogy a keményfémek WC szemcséinek oldása – a szelektív Co oldásra alkalmazott kénsavas hidrogén-peroxid oldatban – az általam alkalmazott ICP-OES módszerrel, nem kimutatható.

- GD-OES mélységprofil elemzés alkalmazásával igazoltam, hogy a kénsavas hidrogén-peroxid oldatban végrehajtott szelektív Co oldáskor az oldódás teljes, és az anyag belseje felé haladó sík oldódási front mentén megy végbe.
- Öt keményfém típus esetében meghatároztam a szelektív kobalt oldódási sebességét a keményfémek szemcseméretének és összetételének függvényében. Ehhez meg kellett határoznom a keményfémek összetételét, fémes fázisának ötvöző tartalmát, valamint a fémes fázis területarányát az előkezelésnek kitett felületen. Igazoltam, hogy azonos eredményre vezető szelektív Co oldás akkor lehetséges, ha a keményfém típusához igazodó és keményfém típusonként különböző oldási paramétereket (kezelési időt) alkalmazunk.
- A szelektív Co oldás eredményeként kialakuló módosított keményfém felületi réteg vastagságának meghatározására az oldott kobalt mennyiségi meghatározásán alapuló számítási módszert dolgoztam ki, amely egyenértékű a GD-OES mélységprofil elemzéssel meghatározott rétegvastagságokkal. A két módszerrel kapott adatok egyezése bizonyítja mindkét módszer alkalmazhatóságát a módosított felület rétegvastagságának meghatározására.
- HFCVD reaktorban, különböző mértékű szelektív Co oldásnak alávetett keményfém mintákon vizsgáltam a képződött gyémántszemcsék számát. Megállapítottam, hogy a szelektív kobaltoldás mértékén túl a képződött gyémántszemcsék számára is hatással van az alkalmazott keményfém szerkezete és típusa, azaz szemcsemérete és ötvöző tartalma.
- A bevonatok tapadásának jellemzésére használt Rockwell keménységmérő berendezéssel létrehozott lenyomatok elemzésén alapuló módszer használatát kiterjesztettem a szelektív Co oldással módosított keményfém felületi rétegek

vizsgálatára. A bemutatott kísérleti eredmények alapján igazoltam, hogy a módszer alkalmas a módosított felületi réteg jellemzésére.

- Igazoltam, hogy GD-OES berendezés segítségével a gyémántréteg hordozótól független vizsgálatára van lehetőség. A gyémántréteg porlasztási sebességét határoztam meg a módszerrel. A mérések szerint a gyémántréteg porlasztási sebessége fordítottan arányos a kobaltkioldás mértékével, és az arányossági tényező különböző mikro-, illetve nanokristályos szerkezetű gyémántréteg esetén.

A bemutatott eredményeim a WC – Co típusú fémkompozit anyagokra történő gyémántréteg leválasztás gyakorlatában újszerűek, és a gyakorlatban jól hasznosíthatóak. Rámutatnak arra, hogy a felületelőkészítésnek komplex hatása van, amit a keményfém típusához, összetételéhez illetetten optimalizálni kell, ha magas minőségű gyémántbevonat kialakítása a feladat.

Summary

WC – Co type metal matrix composite materials are widespread used as raw material of diamond coated machining tools. The diamond layer mainly deposited with CVD techniques. The support materials in CVD method are not only hold the diamond layer, but also as a surface which have chemical properties which will determine the structure of the deposited carbon material. Depending upon the type of the support material the support can either promote to deposit graphite or diamond type carbon. The cobalt content of the hardmetal unfortunately has a detrimental effect on the diamond deposition. According to the literature and practice have not been methods found till now for direct deposit diamond onto cobalt surface. To eliminate this detrimental effect the commonly used method is a two steps chemical treatment prior CV diamond deposition process. The first step of the treatment is the WC selective etching in Murakami's reagent and the second step is the selective removal of the cobalt from the surface layer by a dissolution with strong acidic reagent.

The theoretical background of diamond deposition onto hardmetal using CVD method widely investigated in literature, but the details of the surface pre-treatment and its relation to the structure of the formed diamond layer are not known properly.

In the presented research I revealed the detail of the surface pre-treatment of WC-Co type hardmetals. Further, I demonstrated the effect of the surface pre-treatment to the property of the deposited diamond by CVD method.

In my thesis showed up in detail:

- It is presented the peculiarity of selective WC etching in Murakami's reagent. I have confirmed the existence of a Co net resulted the selective WC etching on the surface of hardmetal. Selective WC etching experiment were carried out on five different type of hardmetals. I proved that using the same etching parameters the Co nets form on the surface of the tested hardmetals having different Co quantities and specific surface areas therefore the required times for dissolution of the Co nets shows a hardmetal type dependence.

- It was established a model of the selective cobalt etching based on the solubility of pure Co and WC in aquatic sulphuric acid and hydrogen-peroxide solution. The dissolution selectivity determined by the pure and individual components of hardmetal were compared to the selective solubility of Co and WC have got in case of hardmetals. This comparison showed that the solubility of WC from hardmetals in aquatic sulphuric acid sand hydrogen-peroxide solution is negligible manner, it was not detectable quantity of W found come from WC dissolution using ICP-OES method.
- Using GD-OES technique I proved that the Co removal is complete from the modified surface layer of hardmetal and the dissolution take place on a plane front which move towards the inner part of the hardmetal forming a different thickness Co depleted layer on the surface.
- The dissolution rate was determined on five different type hardmetals. To get the real bases of the comparation need to calculate the surface ratio of cobalt on the hardmetals surface and need to determine the composition of the binder Co phase of hardmetals. The results showed that the dissolution rates are different therefore the hardmetal pre-treatment must be optimised according to the hardmetal type and composition.
- A calculation method was developed to determine the Co-depleted layer thickness based on the measured dissolved Co concentration of the solution have got during selective Co etching. The calculated thickness values were found have the same values as have got from the measurement of profiling carried out by GD-OES method.
- The diamond nucleation was investigated on differently Co etched hardmetals in HFCVD reactor. It was found the diamond nucleation is affected not only by the selective Co etching, but also by the structure of the modified layer of the hardmetals, the remained WC net which established by the grain size of the WC particles.

- I have extended the application of Rockwell indentation test method which commonly used to qualifying the adhesion of coatings, to qualifying the Co-depleted layer of hardmetal before and after the diamond layer deposition.
- I proved that the GD-OES equipment is an applicable tool for investigation of the sputtering speed of the diamond layer deposited onto differently pre-treated samples. Concerning the measured sputtering speed of diamond layer it was found that it is inversely proportional to the removed Co quantity, or the thickness of the depleted layer. This relation was found different in case of micro- and nanocrystalline diamond layer. These proved the method can provide valuable information about the deposited diamond structure and how it is modified by the pre-treatments and the parameters used.

The presented results in my thesis are original and useful in the practice in CV diamond deposition onto WC – Co metal matrix composite materials. It is revealed that the surface pre-treatment of the hardmetal prior CV diamond deposition is a complex task and must be optimised to the hardmetal type to obtaining the high quality of the diamond deposit on hardmetals.

Új tudományos eredmények bemutatása, tézisek

1. A gyémántleválasztást megelőző felületelőkészítő eljárás első szakaszában a WC szelektív oldása megy végbe, a keményfém másik fő alkotója, a WC szemcsék közti teret kitöltő kobalt egy kobalthálóként, a felületből kiemelkedve marad vissza. Az előkészítés második szakaszában ezt a kobalthálót és a tömbfázisban a WC szemcséket rögzítő kobaltot a felületről egy megfelelő távolsáig el kell távolítani ahhoz, hogy a gyémántképződés megvalósulhasson.
 - a. Vizsgálataimmal igazoltam, hogy bár a háló kiemelkedése a WC síkjából a keményfém típusától függetlenül közel azonos, a háló kobalttartalma és felülete miatt eltávolítása a felületelőkészítés második szakaszában – a vizsgált keményfém típustól függően – a gyakorlatban is alkalmazott oldási eljárással különböző, 4- 25 s között változó oldásidőt igényel.
 - b. A kénsavas hidrogén-peroxid oldatban végrehajtott szelektív kobaltoldás két szakaszában: a Co háló oldódása, ill. a WC szemcsék közötti oldódás különböző oldódási mechanizmus szerint és különböző sebességgel megy végbe. A kobaltháló oldódása a háló nagy fajlagos felülete miatt diffúziókontrollált oldási folyamat. A WC szemcsék közötti Co oldás sebességének meghatározó folyamata, a kobalt alapú fémes fázis összetételétől függően, az oldódási reakció vagy a transzportfolyamatok.
2. A tiszta anyagokkal (WC por és Co lemez) – az egy oldódó komponenst tartalmazó rendszerben mérhető oldási sebességek arányát képezve – meghatároztam az oldódás szelektivitásának mértékét kénsavas hidrogén-peroxid oldatban ($c_{H_2SO_4} = 0,29 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $c_{H_2O_2} = 2,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). A kobalt oldódását hatszázhuszszor gyorsabbnak találtam a volfrámkarbidénál. A keményfémek kénsavas hidrogén-peroxid oldatban végrehajtott kezelésekor nem tudtam WC oldódást kimutatni, ez azt jelenti, hogy az oldási szelektivitás sokkal nagyobb az egykomponensű rendszerekben mértnél, amit a helyi elem képződéssel tartok értelmezhetőnek.
3. A tiszta kobaltra meghatározott oldódási sebességet összevetve a kétféle kobaltforma felületegységre normált oldódási sebességeivel, megállapítottam, hogy:

- a. A WC szemcsék közötti kobalt oldódási sebessége nagyobb a tiszta kobalt oldódási sebességénél, a helyi elem képződés miatt.
 - b. A Co ötvözői a gyorsítás ellen hatnak, nagyobb krómtartalom esetén a helyi elem hatás elmaradhat, ekkor az oldási sebesség a tiszta kobalt oldási sebességével azonos.
 - c. Az oldási sebesség függvényeket meghatározva megállapítottam, hogy keményfémeken azonos paraméterekkel, kénsavas hidrogén-peroxid oldatban végrehajtott szelektív Co oldás a szemcsemérettől és a keményfém összetételétől függő oldási sebességgel megy végbe. Ennek következtében a kioldott kobalt mennyisége és a szelektív kobaltoldással módosított rétegvastagság különböző lesz az eltérő összetételű és szemcseméretű keményfémek esetén. Amennyiben azonos kobaltmentesített rétegvastagság a követelmény, az azonos gyémántbevonat kialakításához az adott keményfém típusra optimalizált kezelési protokoll szükséges.
4. GD-OES mélységprofil elemzéssel igazoltam a kobaltháló létét és azt, hogy a keményfémekből a kobalt szelektív oldásakor:
- a. a WC szemcsék közötti kobalt oldódás egy sík mentén megy végbe, amely sík az oldódási idő növekedésével a minta felületével merőleges irányban halad az anyag belseje felé, a kioldódás a rétegből teljes;
 - b. a GD-OES elemzés lehetővé teszi a kezeléssel módosított felületi réteg vastagságának meghatározását;
 - c. oldat összetételi adatokat felhasználva számítási módszert dolgoztam ki a kezeléssel érintett réteg vastagságának számítására, és GD-OES méréssel igazoltam ennek használhatóságát.
5. Rövid idejű gyémántleválasztást alkalmazva egy adott keményfém különböző vastagságú kobaltmentesített felületeire, a várakozásnak megfelelően igazolni tudtam, hogy a vastagabb kobaltmentesített réteg kedvezően hat a felületen adott idő alatt keletkezett gyémántszerkezet számára. Ugyanakkor két különböző keményfém esetében eltérő ez a kobaltmentesített rétegvastagság függés, jelezve

azt, hogy kobaltmentesített felületi réteg vastagságán túl a visszamaradt WC váz szerkezete is jelentős hatást fejt ki a gyémántleválás során.

6. Igazoltam, hogy a bevonatok tapadásának jellemzésére használt Rockwell lenyomatok elemzésén alapuló módszer alkalmas a keményfémek szelektív kobaltoldással megvalósított előkészítésének jellemzésére.
 - a. Így megadható az az előkezelési idő, amely még stabil kobaltmentesített réteget eredményez.
 - b. Megadható az az előkezelési idő, amely a stabil kobaltmentesített rétegen túl lehetővé teszi a megfelelő minőségű gyémántbevonat kialakítását.
7. Gyémántrétegek GD-OES porlasztási sebességének vizsgálatával kimutattam, hogy a módszer alkalmas a gyémántrétegek minősítésére:
 - a. a módszert alkalmazva igazoltam, hogy a gyémántréteg elporlasztásának sebessége fordítottan arányos a szelektív Co oldással eltávolított kobalt mennyiségével, illetve a szelektív Co oldással módosított rétegvastagsággal, azaz a kobaltmentesítésnek hatása van a gyémántréteg szerkezetére;
 - b. kimutattam, hogy a gyémántréteg elporlasztásának arányossági tényezője különböző mikro- és nanokristályos gyémántréteg esetén. A kapott eredmények új vizsgálati módszer bevezetését eredményezhetik a gyémántrétegek szerkezetét befolyásoló paraméterek kutatásában.

- [1] J. García, V. Collado Ciprés, A. Blomqvist, B. Kaplan, “Cemented carbide microstructures: a review,” *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 80, pp. 40-68, 2019.
- [2] L. Laczkó, M. Eniszné Bódog, “Volfram-karbid/kobalt bázisú keményfémek I.,” *Építőanyag*, vol. 1, pp. 2-5, 2007.
- [3] G. Supadhyaya, “Materials science of cemented carbides — an overview,” *Materials & Design*, vol. 22, pp. 483-489, 2001.
- [4] H. M. Ortner, P. Ettmayer, H. Kolaska, I. Smidd, “The history of the technological progress of hardmetals,” *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 49, pp. 3-8, 2015.
- [5] L. Lauter, R. Hochenauer, C. Buchegger, M. Bohn, W. Lengauer, “Solid-state solubilities of grain-growth inhibitors in WC-Co and WC-MC-Co hardmetals,” *Journal of Alloys and Compounds*, 2016.
- [6] A.G.P. Da Silva, C.P. De Souza, U.U. Gomes, F.F.P. Medeiros, C. Ciaravino, “Low temperature synthesized NbC as grain growth inhibitor for WC-co,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 293, pp. 242-246, 2000.
- [7] C.J.R. González Oliver, E.A. Álvarez, J.L. García, “Kinetics of densification and grain growth in ultrafine WC-Co composites,” *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 59, pp. 121-131, 2016.
- [8] M. Fischer, M. Chandran, R. Akhvlediani, A. Hoffman, “Interplay between adhesion and interfacial properties of diamond films deposited on WC-10%Co substrates using a CrN interlayer,” *Diamond and Related Materials*, vol. 70, pp. 167-172, 2013.
- [9] P. Hidnert, “Thermal expansion of cemented tungsten carbide,” *Part of Journal of Research of the National Bureau of Standards*, vol. 18, pp. 47-52, 1937.
- [10] N. M. Hwang, *Non-Classical Crystallization of Thin Films and Nanostructures in CVD and PVD Processes*, Springer Science+Business Media Dordrecht, 2016.

- [11] S. Konoplyuk, T. Abe, T. Takagi, T. Uchimoto, "Hot filament CVD diamond coating of TiC sliders," *Diamond and Related Materials*, vol. 16, no. 3, pp. 609-615, 2007.
- [12] T. Abe, T. Takagi, Z. M. Sun, T. Uchimoto, J. Makino, H. Hashimoto, "Machinable ceramic substrate for CVD diamond coating," *Diamond and Related Materials*, vol. 13, no. 4, pp. 819-822, 2004.
- [13] K. Mallika, R. Komanduri, "Low pressure microwave plasma assisted chemical vapor deposition (MPCVD) of diamond coatings on silicon nitride cutting tools," *Thin Solid Films*, vol. 396, pp. 145-165, 2001.
- [14] D. Damm, A. Contin, M. Gomes, V. Trava-Airoldi, D. Barquete, E. Corat, "Adherent HFCVD diamond on steels substrates using vanadium carbide intermediate layer," *Diamond and Related Materials*, vol. 89, pp. 218-226, 2018.
- [15] T. Wang, S. Zhang, C. Jiang, S. Handschuh-Wang, G. Chen, X. Zhou, Y. Tang, "TiB₂ barrier interlayer approach for HFCVD diamond deposition onto cemented carbide tools," *Diamond and Related Materials*, vol. 83, pp. 126-133, 2018.
- [16] M. Chandran, F. Sammler, E. Uhlmann, R. Akhvlediani, A. Hoffmann, "Wear performance of diamond coated WC-Co tools with a CrN interlayer," *Diamond and Related Materials*, vol. 73, pp. 47-55, 2017.
- [17] R. Polini, M. Barletta, "On the use of CrN/Cr and CrN interlayers in hot filament chemical vapour deposition (HF-CVD) of diamond films onto WC-Co substrate," *Diamond and Related Materials*, vol. 17, pp. 325-335, 2008.
- [18] F. Ye, Y. Li, X. Sun, Q. Yang, C. Kim, A. Odeshi, "CVD diamond coating on WC-Co substrate with Al-based interlayer," *Surface and Coatings Technology*, vol. 308, pp. 121-127, 2016.
- [19] E. Cappelli, S. Orlando, G. Mattei, A. Armigliato, "Boron nitride thin films deposited by RF plasma reactive pulsed laser ablation as interlayer between WC-Co hard metals and CVD diamond films," *Surface and Coatings Technology*, vol. 180, pp. 184-189, 2004.

- [20] A. Gaydaychuk, S. Zenkin, S. Linnik, "Influence of Al-Si-N interlayer on residual stress of CVD diamond coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 357, pp. 349-352, 2019.
- [21] J. Park, H. Lee, W. Lee, Y. Baik, "Effect of TiAl-based interlayer on the surface morphology and adhesion of nanocrystalline diamond film deposited on WC-Co substrate by hot filament CVD," *Surface and Coatings Technology*, vol. 258, pp. 108-113, 2014.
- [22] F. Ye, M. Mohammadtaheri, Y. Li, SShiri, Q. Yang, N. Chen, "Diamond nucleation and growth on WC-Co inserts with Cr₂O₃-Cr interlayer," *Surface and Coatings Technology*, vol. 2340, pp. 190-198, 2018.
- [23] R. Haubner, S. Kubelka, B. Lux, M. Griesser, M. Grasserbauer, "Murakami and H₂SO₄/H₂O₂ Pretreatment of WC-Co Hard Metal Substrates to Increase the Adhesion of CVD Diamond Coatings," *Journal de Physique IV*, vol. 5, pp. 753-760, 1995.
- [24] J.B.J.W. Hegeman, J.Th.M. De Hosson, G. de With, "Grinding of WC-Co hardmetals," *Wear*, vol. 248, pp. 187-196, 2001.
- [25] R. Polini, F. Bravi, F. Casadei, P. D'Antonio, E. Traversa, "Effect of substrate grain size and surface treatments on the cutting properties of diamond coated Co-cemented tungsten carbide tools," *Diamond and Related Materials*, vol. 11, pp. 726-730, 2002.
- [26] H. Gomez, D. Durham, X. Xiao, M. Lukitsch, P. Lu, K. Chou, A. Sachdev, A. Kumar, "Adhesion analysis and dry machining performance of CVD diamond coatings deposited on surface modified WC-Co turning inserts," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 212, pp. 523-533, 2012.
- [27] F.A. Almeida, J.M. Carrapichano, A.J.S. Fernandes, J. Sacramento, R.F. Silva, F.J. Oliveira, "Nanocrystalline CVD diamond coatings for drilling of WC-Co parts," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 29, pp. 618-622, 2011.
- [28] R. Haubner, W. Kalss, "Diamond deposition on hardmetal substrates – Comparison of substrate pre-treatments and industrial applications," *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, vol. 28, p. 475–483, 2010.

- [29] J. Zhang, Y. Yuan, "Fabrication of AlCrN coatings on WC-Co substrates with diamond films interlayer," *Vacuum*, vol. 182, pp. 1-5, 2020.
- [30] M. Barletta, G. Rubino, A. Gisario, "Adhesion and wear resistance of CVD diamond coatings on laser treated WC-Co substrates," *Wear*, vol. 271, p. 2016–2024, 2011.
- [31] S. Kamiya, H. Takahashi, R. Polini, E. Traversa, "Quantitative determination of the adhesive fracture toughness of CVD diamond to WC-Co cemented carbide," *Diamond and Related Materials*, vol. 9, pp. 191-194, 2000.
- [32] B. Sahoo, A. Chattopadhyay, "On effectiveness of various surface treatments on adhesion of HF-CVD diamond coating to tungsten carbide inserts," *Diamond and Related Materials*, vol. 11, pp. 1660-1669, 2002.
- [33] D. Venables, M. Brown, "Reduction of tungsten oxides with hydrogen and with hydrogen and carbon," *Thermochimica Acta*, vol. 285, pp. 361-382, 1996.
- [34] P. K. Katiyar, "A comprehensive review on synergy effect between corrosion and wear of cemented tungsten carbide tool bits: A mechanistic approach," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 92, 2020.
- [35] L. J. Korb, *ASM Metals HandBook Volume 13 - Corrosion*, 1992.
- [36] F. Habashi, in *Extractive Metallurgy: General Principles*, Gordon and Breach, New York, 1969.
- [37] G. Kücher, S. Luidold, C. Czettl, C. Storf, "Successful control of the reaction mechanism for semi-direct recycling of hard metals," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 86, p. 105131, 2020.
- [38] G. Kücher, S. Luidold, C. Czettl, C. Storf, "First evaluation of semidirect recycling methods for the reclamation of cemented carbides based on a literature survey," *Revista Matéria*, vol. 23, pp. 1-7, 2018.
- [39] C. Edtmaier, R. Schiesser, C. Meissl, W. D. Schubert, A. Bock, A. Schoen, B. Zeiler, "Selective removal of the cobalt binder in WC/Co based hardmetal scraps by acetic acid leaching," *Hydrometallurgy*, vol. 76, pp. 63-71, 2005.
- [40] M. Ashfold, P. May, C. Rego, "Thin Film Diamond by Chemical Vapour Deposition Methods," *Chemical Society Reviews*, vol. 23, pp. 21-30, 1994.

- [41] H. M. Ortner, P. Ettmayer, H. Kolaska, I. Smidd, "The history of the technological progress of hardmetals," *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 49, pp. 3-8, 2015.
- [42] F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong, R.H. Wentorf, "Man-Made Diamonds," *Nature*, vol. 176, pp. 51-55, 1955.
- [43] F.P. Bundy, W.A. Bassett, M.S. Weathers, R.J. Hemley, H.U. Mao, A.F. Goncharov, "The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994," *Carbon*, vol. 34, pp. 141-153, 1994.
- [44] J.W. Paggett, E.F. Drake, A.D. Krawitz, R.A. Winholtza, N.D. Griffin, „Residual stress and stress gradients in polycrystalline diamond compacts," *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, %1. kötet20, pp. 187-194, 2002.
- [45] H. Jia, H. Ma, X. Jia, "Research on polycrystalline diamond compact (PDC) with low residual stress prepared using nickel-based additive," *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 29, pp. 64-67, 2011.
- [46] M. Vojs, M. Varga, O. Babchenko, T. Ižák, M. Mikolášek, M. Marton, A. Kromka, "Structural and electrical characterization of diamond films deposited in nitrogen/oxygen containing gas mixture by linear antenna microwave CVD process," *Applied Surface Science*, vol. 312, pp. 226-230, 2014.
- [47] L. Markó, "Gyémántfelületek szerves kémiája," *Magyar Kémiai Folyóirat*, vol. 111, pp. 47-54, 2005.
- [48] M. Schwander, K. Partes, "A review of diamond synthesis by CVD processes," *Diamond & Related Materials*, vol. 20, pp. 1287-1301, 2011.
- [49] N. Yang, *Novel Aspects of Diamond*, Heidelberg New York Dordrecht London: Springer, 2015.
- [50] P. Moller, L. Nielsen, *Advanced surface technology : a holistic view on the extensive and intertwined world of applied surface engineering*, Washington, USA: National Association For Surface Finishing, 2013.
- [51] E. Salgueiredo, M. Amaral, M.A. Neto, A.J.S. Fernandes, F.J. Oliveira, R.F. Silva, "HFCVD diamond deposition parameters optimized by a Taguchi Matrix," *Vacuum*, vol. 85, pp. 701-704, 2011.

- [52] L. Guo, G. Chen, “High-quality diamond film deposition on a titanium substrate using the hot-filament chemical vapor deposition method,” *Diamond and Related Materials*, vol. 16, pp. 1530-1540, 2007.
- [53] X. Wang, T. Zhao, F. Sun, B. Shen, “Comparisons of HFCVD diamond nucleation and growth using different carbon sources,” *Diamond and Related Materials*, vol. 54, pp. 26-33, 2015.
- [54] X. Wang, C. Wang, W. He, F. Sun, “Co evolutions for WC–Co with different Co contents during pretreatment and HFCVD diamond film growth processes,” *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 28, no. 3, pp. 469-486, 2018.
- [55] T. Zhanga, Q. Feng, Z. Yu, L. Zhang, F. Sun, “Effect of mechanical pretreatment on nucleation and growth of HFCVD diamond films on cemented carbide tools with a complex shape,” *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 84, 2019.
- [56] A. Kurlov, A. Gusev, Tungsten Carbides, Structure, Properties and Application, Springer International Publishing Switzerland, 2013.
- [57] George F. Vander Voort, ASM Metals Handbook Volume 9: Metallography And Microstructures, ASM International, 2004.
- [58] Z. Gácsi, G. Sárközi, T. Réti, J. Kovács, Zs. Csepeli, V. Mertinger, in *Sztereológia és képelemzés*, Well-Press Kiadó Kft., 2001.
- [59] A. M. Human, H. E. Exner, “Electrochemical behaviour of tungsten-carbide hardmetals,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 209, pp. 180-191, 1996.
- [60] N. Vidakis, A. Antoniadis, N. Bilalisb, “The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds,” *Journal of Materials Processing Technology*, Vols. 143-144, pp. 481-485, 2003.
- [61] S. Henze, J. Gäbler, E. Uhlmann, “Schichthaftungsprüfung von CVD-Dünnschichtdiamantwerkzeugen mit Siliziumcarbid-Zwischenschicht,” *Diamond business*, vol. 2, pp. 82-89, 2015.
- [62] J. Li, W. Yue, C. Wang, “Microstructures and thermal damage mechanisms of sintered polycrystalline diamond compact annealing under ambient air and

vacuum conditions,” *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 54, pp. 138-147, 2016.

- [63] L.M. Hanssen, W.A. Carrington, J.E. Butler, K.A. Snail, “Diamond synthesis using an oxygen-acetylene torch,” *Materials Letters*, pp. 289-292, 1988.
- [64] A. Sawabe, H. Yasuda, T. Inuzuka, K. Suzuki, “Growth of diamond thin films in a DC discharge plasma,” *Applied Surface Science*, vol. 33, pp. 539-545, 1988.
- [65] A. Earnshaw, N. Greenwood, *Chemistry of the Elements (Second Edition)*, Gerat Britain: Butterworth-Heinemann, 1997.

Publikációs tevékenység az MTMT alapján

1. P. Rugóczy, G. Muránszky, G. Lassú, and J. Lakatos, “Formation and characterisation of cobalt depleted outermost layer of WC–Co composite materials,” *Journal of Physics - Conference series*, vol. 1527, p. 12025, 2020.
2. M. Benke, Z. Salyi, V. Takats, A. Csik, P. Rugoczky, and G. Kaptay, “The behaviour of steel coated with TiB₂ in Sn-Ag-Cu melt,” *Materials Science and Technology*, vol. 35, no. 6, pp. 680–686, 2019.
3. P. Rugóczy, G. Muránszky, G. Lassú, and J. Lakatos, “CVD gyémántréteg leválasztást lehetővé tevő műveletek vizsgálatát GD-OES és AAS módszerekkel fémkompozit anyagokon,” *XIV. Környezetvédelmi Analitikai és Technológiai Konferencia és 62. Spektrokémiai Vándorgyűlés Program és előadás összefoglalók*, 2019, pp. 21–24.
4. P. Rugóczy, G. Muránszky, and J. Lakatos, “Comparative investigations of the selective Co etching from hardmetal support layer of diamond coating,” *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 613, 2019.
5. P. Rugóczy, G. Muránszky, and J. Lakatos, “Kobalt szelektív oldásának hatása a WC-Co fémkompozit anyagokon kémiai gőzfázisú módszerrel leválasztott gyémántréteg képződésre,” *PEME XVIII. PhD - Konferencia*, 2019, pp. 179–185.

6. M. Benke, Z. Sályi, and P. Rugóczy, "TiB₂ bevonattal ellátott C45 típusú acél viselkedése nyugvó SAC309 forraszolvadéokban," *Bányászati és Kohászati Lapok-kohászat*, vol. 151, no. 3, pp. 24–26, 2018.
7. P. Rugóczy, G. Lassú, J. Lakatos, "Characterisation of the Structure of WC–CO Composite Support Layer of Diamond Coatings," *Proceedings of ISER 120th International Conference*, 2018, pp. 63–68.
8. P. Rugóczy, G. Lassú, and J. Lakatos, "Characterisation Of The Structure Of WC–Co Composite Support Layer Of Diamond Coatings," *International Journal Of Advances In Science Engineering And Technology*, vol. Volume 6, no. Issue 2, Special Issue-2 Jun.-2018, pp. 47–52, 2018.
9. P. Rugóczy, G. Lassú, and J. Lakatos, "WC-Co felületi réteg vizsgálata spektrálanalitikai módszerekkel," *Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban* 2018, 2018, pp. 288–294.
10. P. Rugóczy, G. Muránszky, and J. Lakatos, "Gyémánt felületi réteg leválasztását lehetővé tevő előkészítő műveletek WC-Co kompozit anyagokon," *Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban* 2018, 2018, pp. 295–301.
11. P. Rugóczy, G. Muránszky, and J. Lakatos, „Co fém és WC-Co fémkompozit anyagok savas oldódásának összehasonlító vizsgálata”, *PEME XVI. PhD - Konferencia*, 2018, pp. 257–264.
12. P. Rugóczy and J. Lakatos, "Fémek felvitele karbon gyöngy típusú adszorbensre.," *VIII. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia*, 2012, pp. 276–281.
13. P. Rugóczy and J. Lakatos, "Katalitikus hatású fémek felvitele karbon katalizátor hordozóra I.," *Miskolci Egyetem Közleményei - 2. Sorozat Anyagmérnöki Tudományok*, vol. 34, no. 1, pp. 25–36, 2008.
14. P. Rugóczy, G. Lassú, G. Muránszky, J. Lakatos, „Investigation of the structure of modified WC–Co cemented carbide surface and CV deposited diamond layers by indentation and sputtering method”. *Megjelentetésre beküldött cikk*.

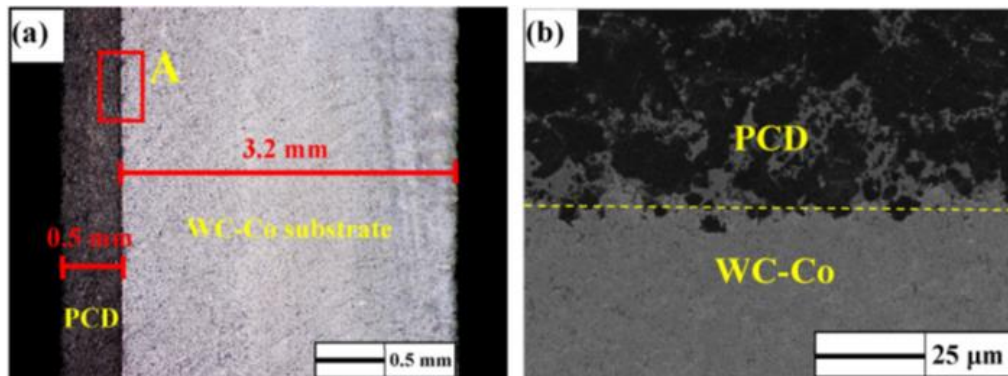
Köszönetnyilvánítás

Ezúton is szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, **dr. Lakatos Jánosnak**, áldozatos témavezetői munkájáért, valamint **dr. Viskolcz Béla** Intézetvezető Úrnak, a kutatómunkában nyújtott segítségéért.

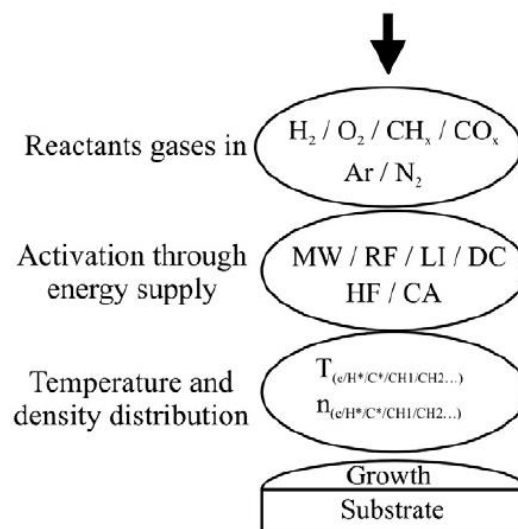
Köszönettel tartozom **dr. Muránszky Gábornak** és **Lassú Gábornak** az ICP-OES és GD-OES mérésekért, valamint **dr. Kristály Ferencnek** és **dr. Mertinger Valériának** a röntgen diffrakciós vizsgálatokért.

Köszönöm munkahelyi vezetőimnek, **Varknai Györgynek** és **Jósvai Lászlónak** a támogatását, valamint **dr. Johann Rechberger** kollégámnak a szakmai kérdésekben nyújtott segítségét.

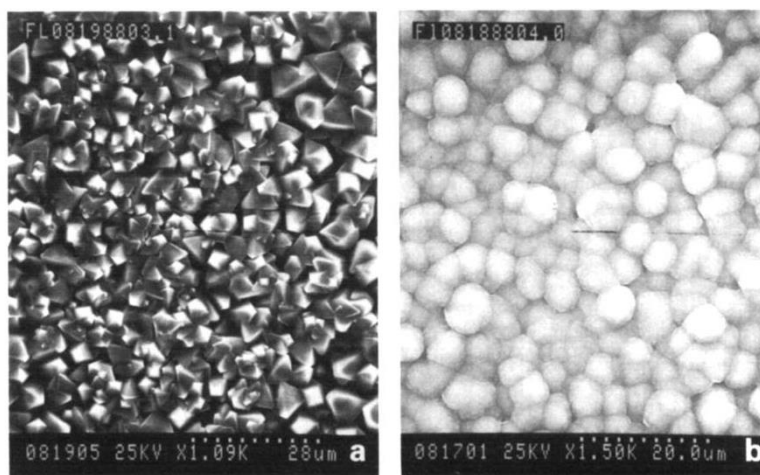
Mellékletek



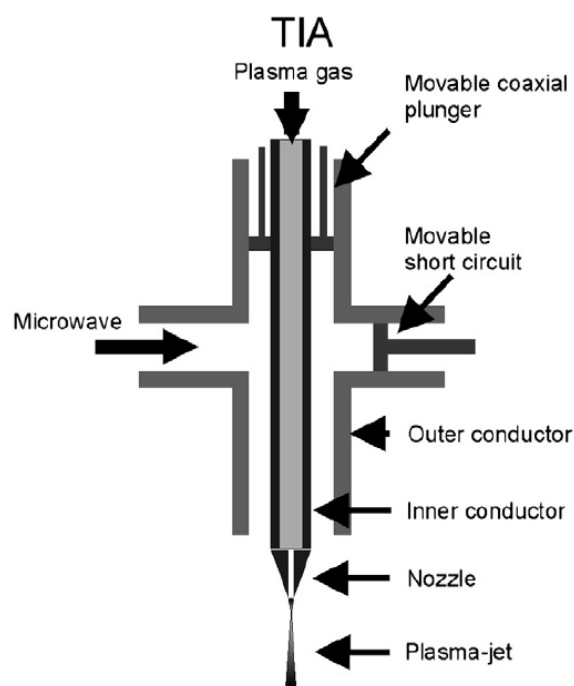
M.2.3.1. ábra. WC-Co hordozón létrehozott PCD gyémántréteg, a) optikai mikroszkóppal készült kép, b) az a) képen „A”-val jelölt terület SEM képe [62] (változatlan formában átvett forrás).



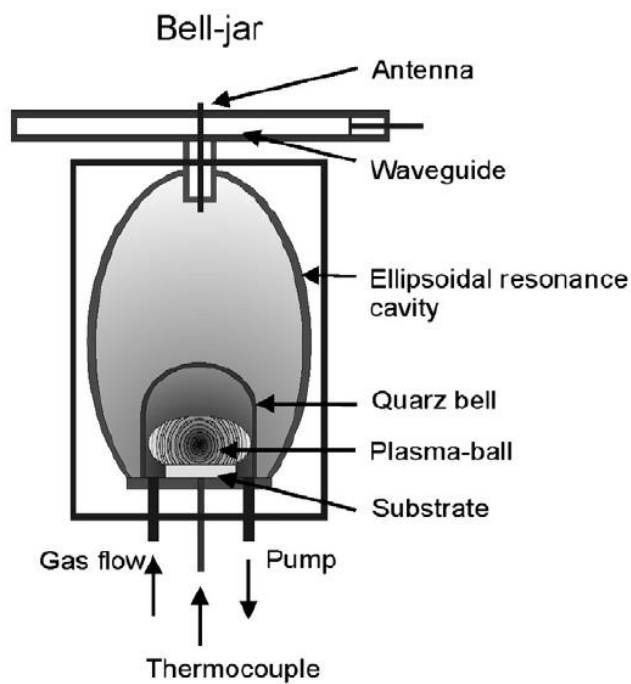
M.2.3.2. ábra. Gyémántsztés sematikus bemutatása CVD módszerrel [48] (változatlan formában átvett forrás).



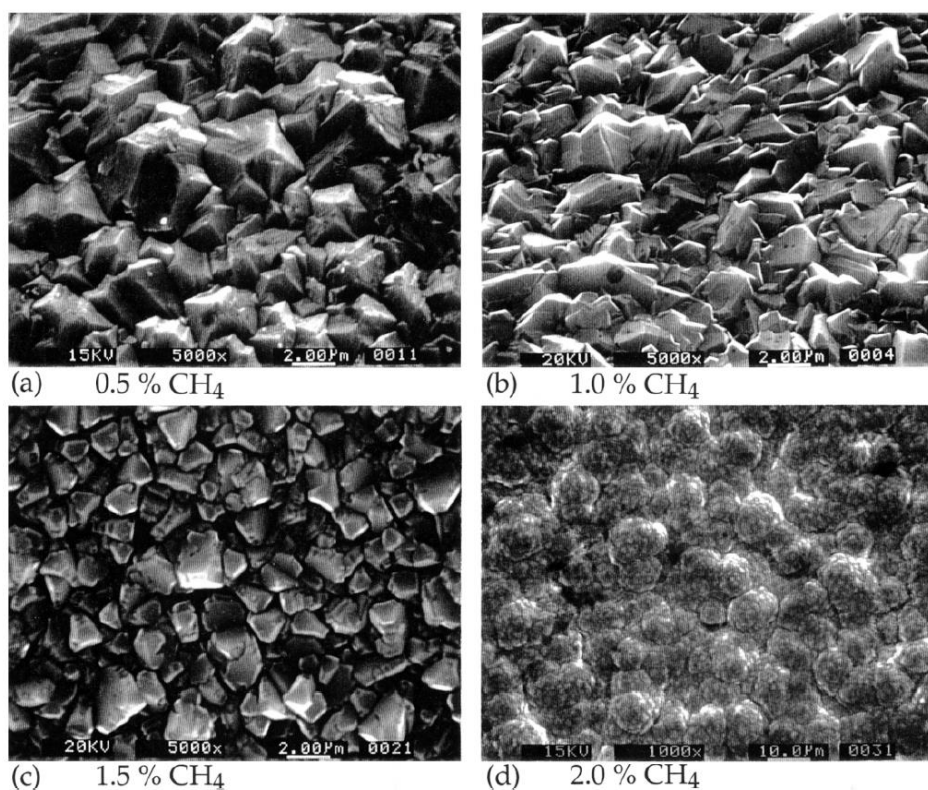
M.2.3.3. ábra. Oxigén-acetilén lánggal leválasztott gyémántréteg [63] (változatlan formában átvett forrás).



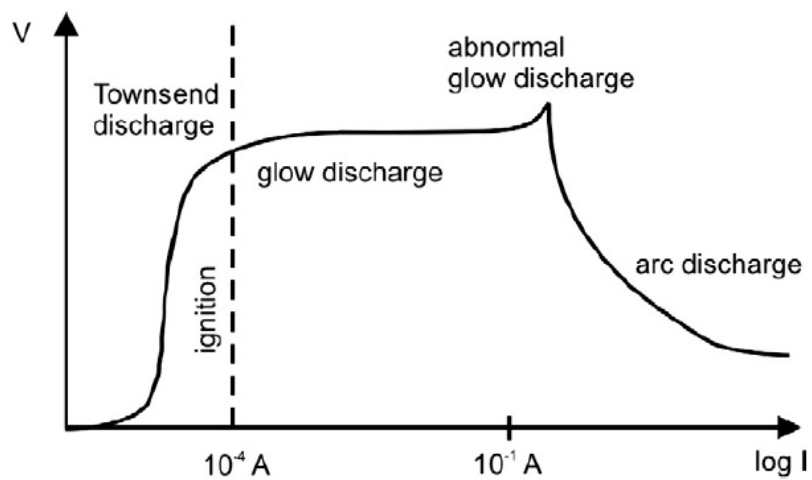
M.2.3.4. ábra. Egy lehetséges Plasma-jet elrendezés sematikus ábrája [48] (változatlan formában átvett forrás).



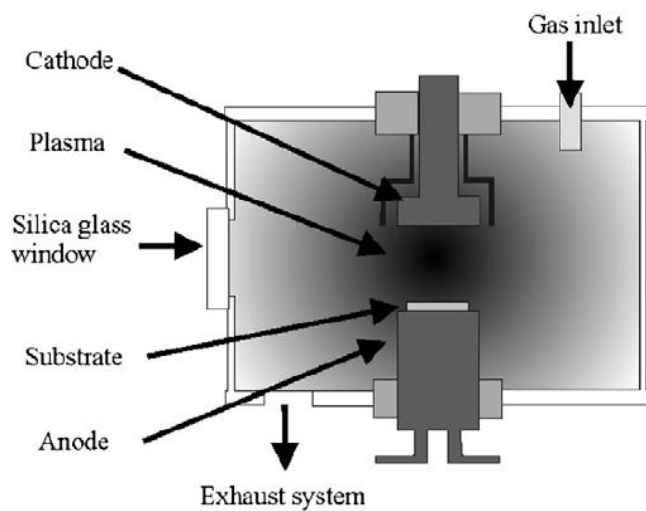
M.2.3.5. ábra. Plasma-ball előállítására szolgáló Bell-jar reaktor sematikus bemutatása [48] (változatlan formában átvett forrás).



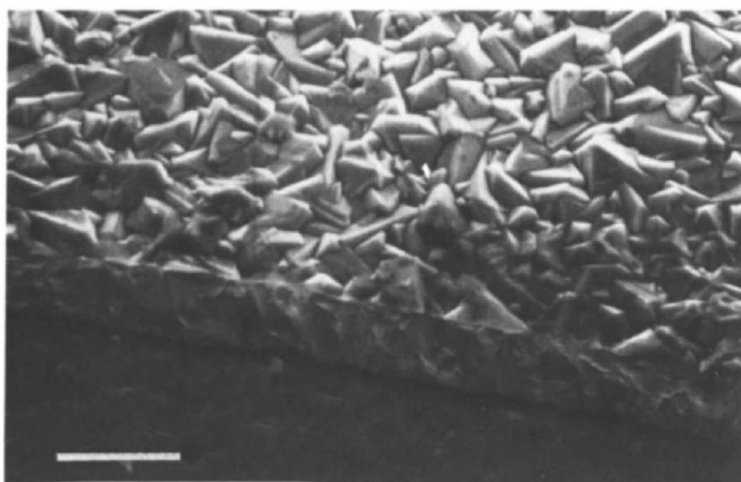
M.2.3.6. ábra. „Plasma assisted” módszerrel Si_3N_4 hordozón leválasztott gyémántbevonat [13] (változatlan formában átvett forrás).



M.2.3.7. ábra. DC kisülés létrejöttének karakterisztikája [48] (változatlan formában átvett forrás).



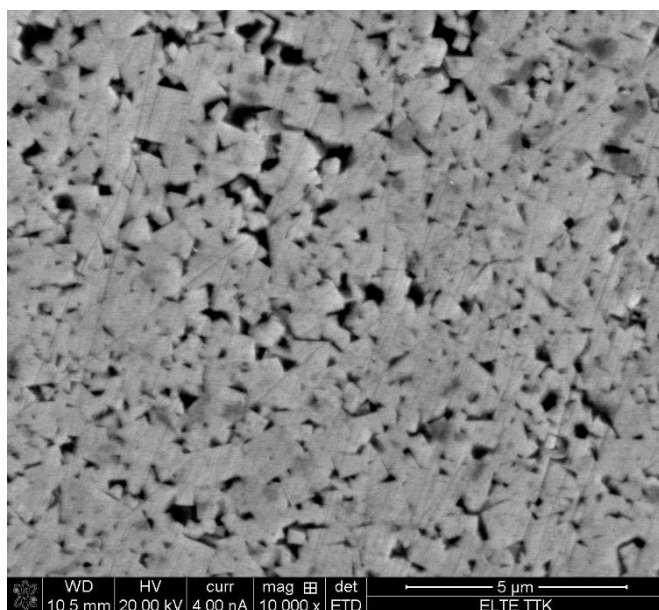
M.2.3.8. ábra. DC plazma segített CVD eljárás sematikus bemutatása [48] (változatlan formában átvett forrás).



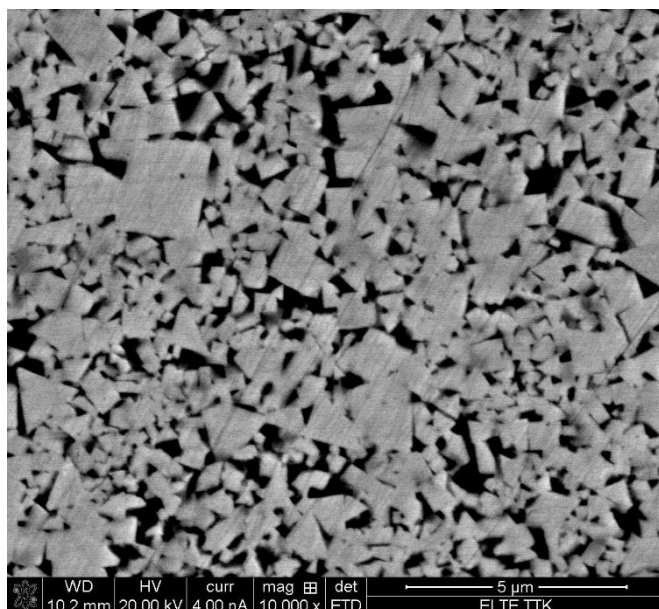
M.2.3.9. ábra. DC plazmával leválasztott CVD gyémánt [64] (változatlan formában átvett forrás).

M.2.3.1. táblázat. Különböző CVD gyémánt leválasztó eljárások összehasonlítása
[48] alapján.

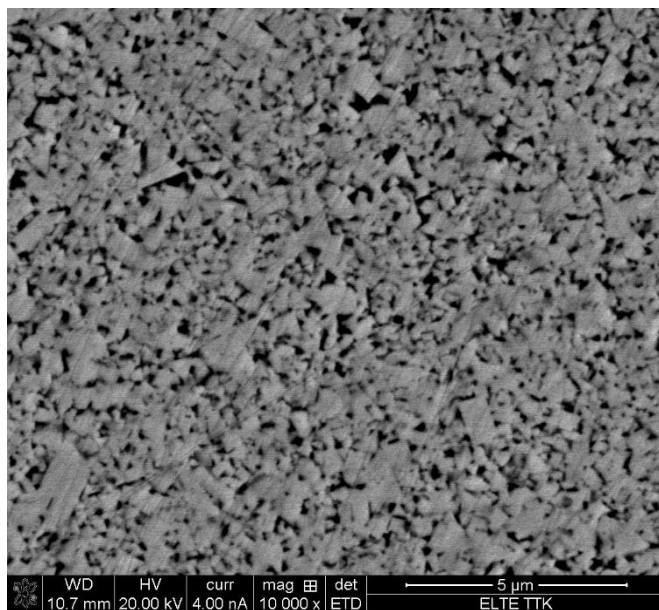
Energia-bevitel módja	Teljes gázáram, $\text{sdm}^3\text{min}^{-1}$	Folyamat-gázok	A gázok aránya	Nyomás, Pa	Bevonható felület, mm^2	Lineáris réteg-növekedési sebesség, $\mu\text{m h}^{-1}$	Előnyök	Hátrányok
Termikus (Thermal activated, Hot filament)	0,1-0,5	H_2/CH_4	99/1	600-14000	10^5	1-10	Nagy bevonatolható felület. Egyszerű elrendezés. Magas minőségű gyémántréteg.	Lassú leválási sebesség. Viszonylag gyorsan elhasználódik a fűtőszál.
Kémiai (combustion flame)	2-10	$\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$	0,9-1, 1,3-1	$5000-10^5$	5000	10-200	Nagy növekedési sebesség. Nem igényel vákuumkamrát. Egyszerű elrendezés. Alacsony költség.	A szubsztrát erőteljes felmelegítése. Kicsi bevonható felület (sínes rendszerrel növelhető). A láng könnyen leválaszthatja a leváló réteget.
Elektro-mágneses, Plasma-jet	7-150	$\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$	100/1-3/1 (H_2/CH_4)	$500-10^5$	20-2000	1-70	Magas rétegleválási sebesség. Nem szükséges vákuumkamra.	Magas gáz és energiafogyasztás. Nehézkes folyamatkontroll. Drága berendezés.
Elektro-mágneses, Plasma-ball	0,1-1,5	$\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$	50/1-2/1 (H_2/CH_4)	$40-3 \times 10^4$	8×10^4	0,1-34	Kiváló minőségű gyémántréteg. Egyszerű folyamatkontroll. Nagy bevonatolható felület.	Vákuumkamra szükséges. Nehéz 3D-s leválasztás. Kicsi leválási sebesség.
Egyenáram, glow discharge	0,1-0,5	H_2/CH_4	100/1-10/1	6000-ig	7×10^4	10-80	Alacsony nyomáson nagy bevonatolható felület. Egyszerű elrendezés. Alacsony költségek. Magas minőségű gyémántréteg.	Nagyobb nyomásokon kis bevonatolható felület. Alacsony nyomáson alacsony ívkisülésarány. Vákuumkamrát igényel.
Egyenáram, arc discharge	7,8-500	$\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$	100/1-20/1 (H_2/CH_4)	7-101330	$1,1 \times 10^4$	10-930	Kiemelkedően magas leválási sebesség. Magas minőségű gyémántréteg.	Kicsi bevonatolható felület. Nehézkes folyamatkontroll. Költséges berendezést igényel. Magas energia és gázfogyasztás. Szennyeződés az elektróddegradáció következtében.



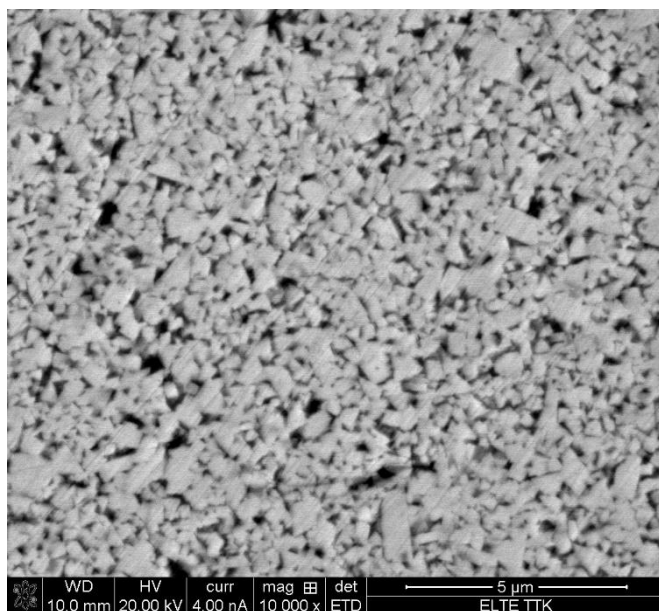
M.4.2. ábra. S6 jelű keményfém csiszolt, majd polírozott felületéről készült elektronmikroszkópos felvétel.



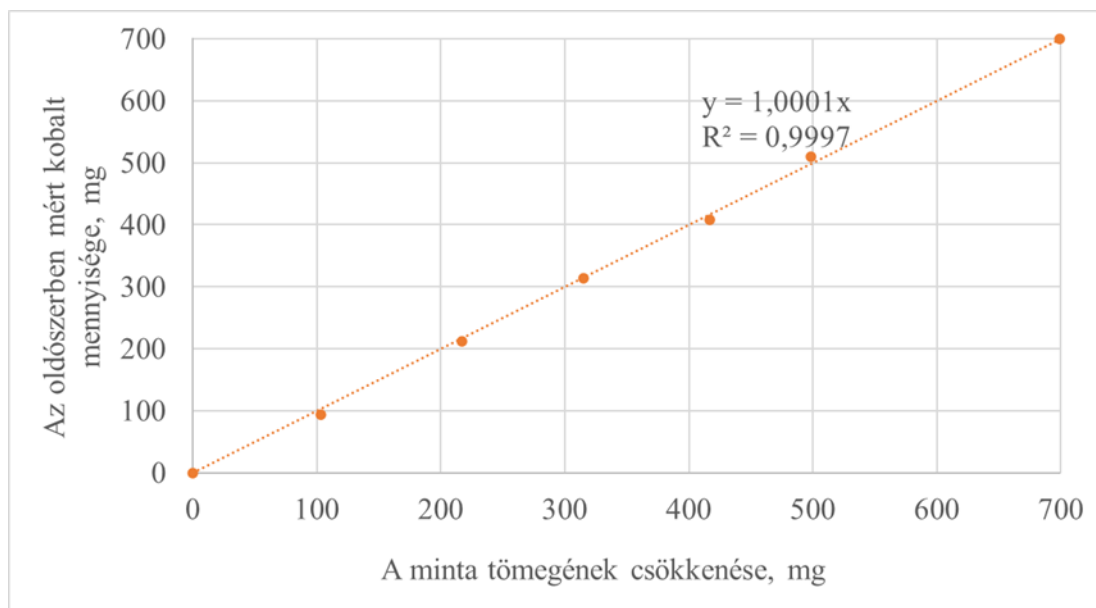
M.4.3. ábra. S10 jelű keményfém csiszolt, majd polírozott felületéről készült elektronmikroszkópos felvétel.



M.4.4. ábra. U8 jelű keményfém csiszolt, majd polírozott felületéről készült elektronmikroszkópos felvétel.



M.4.5. ábra. U12 jelű keményfém csiszolt, majd polírozott felületéről készült elektronmikroszkópos felvétel.



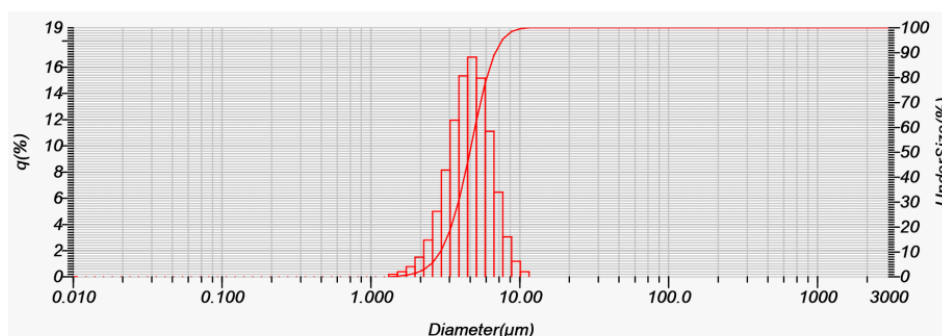
M.4.6. ábra. A referenciaként használt Co lemez tisztaságának ellenőrzése. Az oldószerként használt kénsavas hidrogén-peroxid oldat kobalt koncentrációja AAS módszerrel mérve a minták tömegcsökkenésének függvényében. Az AAS berendezés kalibrálása spektroszkópai tisztaságú kobaltporral történt.

HORIBA Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-950

Miskolci Egyetem
Nyersanyagelőkészítési és Környezeti
Eljárástechnikai Intézet

Sample Name :
ID# : 202009291313563
Data Name : wolfram por4
Transmittance(R) : 90.1(%)
Transmittance(B) : 89.4(%)
Circulation Speed : 5
Agitation Speed : 5
Ultra Sonic : 04:22 (7)
Form of Distribution : Auto
Distribution Base : Volume
Refractive Index (R) : Wolfram[tungsten(3.400 - 2.600i),Water(1.333)]S.P.Area
Refractive Index (B) : Wolfram[tungsten(3.400 - 2.600i),Water(1.333)]
Material :

Median Size : 4.62010(μm)
Mean Size : 4.78916(μm)
Std.Dev. : 1.5655(μm)
Geo.Mean Size : 4.5365(μm)
Geo.Std.Dev. : 1.3979(μm)
Mode Size : 4.7827(μm)
Span : OFF
Diameter on Cumulative % : (2)10.00 (%) - 2.9296(μm)
(4)30.00 (%) - 3.8756(μm)
(5)50.00 (%) - 4.6201(μm)
(7)70.00 (%) - 5.4670(μm)
(8)80.00 (%) - 6.0210(μm)
(9)90.00 (%) - 6.8675(μm)
(10)95.00 (%) - 7.6311(μm)
14019(cm^3/cm^3)



M.4.7. ábra. A referencia WC por szemcseméretének meghatározása Laser szórás elvén alapuló szemcseméreteloszlás analízátorral.

M.5.2. Az 5.2. fejezetben bemutatott WC por oldódási sebességének kiszámítása

A volfrámkarbidpor oldódási sebességének meghatározását a következőkben ismertetett módon végeztem:

A $0,5 \text{ dm}^3$ kénsavas hidrogén-peroxid oldatba bemért WC por mennyisége 299 mg volt. Az oldószerből 30 perces időközönként, automata pipettával vettem 5 ml mintát ICP-OES volfrám meghatározás céljára. A mért koncentrációk alapján számítottam az oldódott WC mennyiségét az adott mérési pontban.

A felhasznált WC por átlagos szemcseméretének meghatározására lézer szóródás módszeren alapuló szemcseméret eloszlás elemzést választottam. A vizsgálat eredményeként az átlagos szemcseméret $4,8 \text{ }\mu\text{m}$ -nek adódott. Továbbá

elektronmikroszkópos felvételek felhasználásával megállapítottam, hogy a WC por szemcséi gömbszerűek, ahogyan az 5.2.2. ábrán is látható. Ennek megfelelően az oldódási sebesség meghatározásánál gömb alakú szemcsékre végeztem a számításokat.

Az egységnyi felületre vonatkozó volfrám oldódási sebesség együtthatót a következő módon számítottam:

1. A bemért WC tömeg és a WC sűrűsége alapján kiszámítottam a WC térfogatát.
2. Kiszámítottam az átlagos szemcseméretű WC szemcse térfogatát. Az eredménnyel elosztottam a bemért WC térfogatot. Ily módon megkaptam a bemért WC szemcsék „ $n_{WC,p}$ ” számát, amely $n_{WC,p} = 3,312 \cdot 10^8$ db.
3. Az adott „ n ” mérési pontban az oldatban megjelenő volfrám alapján kiszámítottam a még nem oldódott WC por tömegét. Ebből az oldatban lévő WC felületét a következő módon számítottam:

$$S_{WC,p,n} = 4 \cdot r_n^2 \cdot \pi \cdot n_{WC,p} \quad (M.5.2.1)$$

ahol

$S_{WC,p,n}$: a WC por felülete az adott „ n ” mérési pontban, cm^2 .

Felhasználva, hogy

$$m_{WC,p,s,n} = V_{WC,p,s,n} \cdot \rho_{WC} \quad (M.5.2.2)$$

ahol

$m_{WC,p,s,n}$: az „ n ” mérési pontban az oldatban lévő WC por tömege, g,

$V_{WC,p,s,n}$: az „ n ” mérési pontban az oldatban lévő WC por térfogata, cm^3 ,

ρ_{WC} : a volfrámkarbid sűrűsége, $g \cdot cm^3$,

valamint

$$V_{WC,p,s,n} = \frac{4}{3} \cdot r_n^3 \cdot \pi \cdot n_{WC,p} \quad (M.5.2.3)$$

ahol

r_n : az átlagos WC szemcsesugár az adott „ n ” mérési pontban, cm.

Az (M.5.2.2) egyenletbe behelyettesítve az (M.5.2.3) egyenletet, kapjuk az

$$m_{WC,p,s,n} = \frac{4}{3} \cdot r_n^3 \cdot \pi \cdot n_{WC,p} \cdot \rho_{WC} \quad (M.5.2.4)$$

egyenletet. Az (M.5.2.4) egyenletből kifejezve az r_n -t, és behelyettesítve a (M.5.2.1) egyenletbe kapjuk az

$$S_{WC,p,n} = 4 \cdot \pi \cdot n_{WC,p} \left[\frac{3 \cdot m_{WC,p,n}}{4 \cdot \rho_{WC} \cdot \pi \cdot n_{WC,p}} \right]^{\frac{2}{3}} \quad (M.5.2.5)$$

egyenletet, amely megadja az adott mérési pontban az oldatban lévő WC por felületét.

4. Ezt követően kiszámítottam az egységnyi felületű WC por mintáról oldódó volfrám mennyiségét a mérési pontokban az

$$m_{W,p,n} = \frac{m_{W,p,\delta,n} - m_{W,p,\delta,n-1}}{S_{WC,p,n-1}} + m_{W,p,n-1} \quad (M.5.2.6)$$

egyenletet felhasználva. Ahol

$m_{W,p,n}$: az „n” mérési pontig, az egységnyi WC por felületéről oldódott W mennyisége, $\text{mg} \cdot \text{cm}^2$,

$m_{W,p,n-1}$: az „n” mérési pontot megelőző mérési pontig, az egységnyi WC por felületéről oldódott W mennyisége, $\text{mg} \cdot \text{cm}^2$,

$m_{W,p,\delta,n}$: az „n” mérési pontig a WC por teljes felületéről oldódott W mennyisége, mg,

$m_{W,p,\delta,n-1}$: az „n” mérési pontot megelőző mérési pontig, a teljes WC por felületről oldódott W mennyisége, mg,

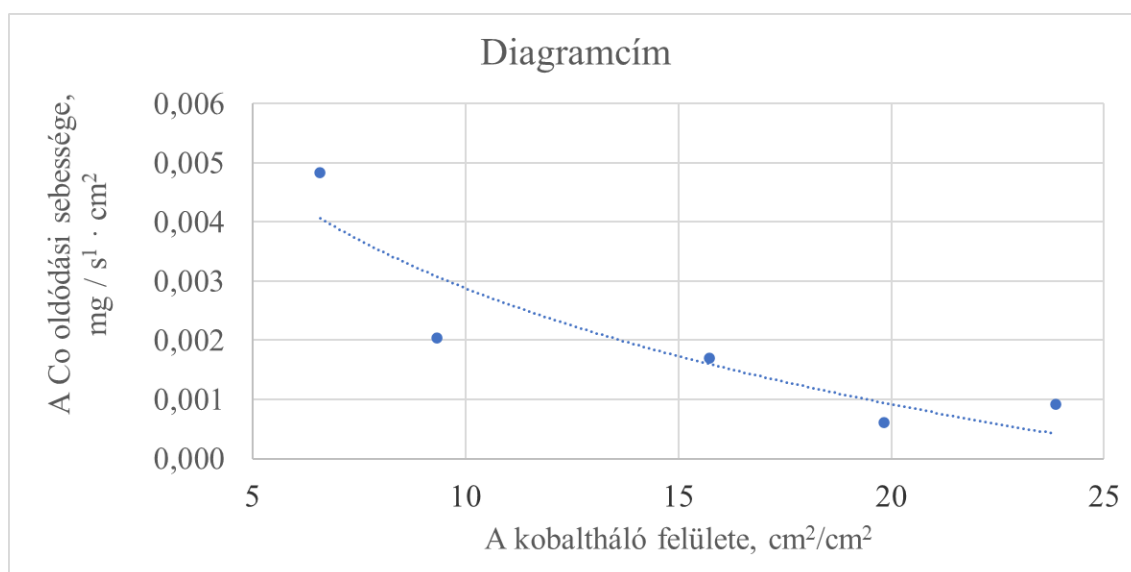
$S_{WC,p,n-1}$: az „n” mérési pontot megelőző pontban a WC por felülete, cm^2 .

A számított értékeket az M.5.2.1. táblázatban adom meg, amiben feltüntettem az egyenletekben alkalmazott jelöléseket is.

5. A volfrámkarbid egységnyi felületéről oldódó W mennyiségét ábrázolva, az oldódási idő függvényében határoztam meg a volfrám „k” oldódási sebesség együtthatóját az 5.2.3. ábrán bemutatott módon, ahol az illesztett egyenes meredeksége $3,05 \cdot 10^{-5} \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$.

M.5.2.1. táblázat. Kénsavas hidrogén-peroxid oldatban oldódó, WC por oldódási sebességének meghatározásához kiszámított adatok, megadva az egyenletekben használt jelölést is.

n				m _{W,p,ö,n}		m _{WC,p,s,n}	r _n	S _{WC,p,n}	m _{W,p,n}
A mérés sorszáma	Oldás ideje, s	Oldószer, dm ³	Mért W koncentráció, mg/dm ³	Oldott W, mg	Oldott WC, mg	Szilárd WC az oldatban, mg	WC szemcsék sugara, µm	WC por felülete, cm ²	Oldott W, mg/cm ²
0.	0	0,500	0	0,0	0,0	298,6	2,395	239	0,000
1.	1800	0,500	40,7	20,3	21,7	276,9	2,336	227	0,085
2.	3600	0,495	48,6	24,0	25,6	273,0	2,324	225	0,102
3.	5760	0,490	77,8	38,1	40,6	258,0	2,281	217	0,164
4.	7200	0,485	112,6	54,6	58,2	240,4	2,228	207	0,240
5.	9000	0,480	120,8	58,0	61,8	236,8	2,217	205	0,257
5/2.	9000	0,480	123,8	59,4	63,3	235,3	2,212	204	0,280



M.5.3.2.1. ábra. Az 5.3.2.1. táblázatban bemutatott kobalt oldódási sebesség értékek kapcsolata a Co háló felületének nagyságával. A megadott kobaltháló felület a minta egységnyi felületére vonatkozik.

M.5.4. Az 5.4 fejezetben alkalmazott, kocka alakú WC szemcséket tartalmazó keményfém modell szerint a WC fajlagos felületének kiszámítási módja

Az alkalmazott modellben a WC fajlagos felület az alábbi módon számítható:

$$S_{V,WC} = \frac{A_{WC,e}}{V_{k,e}} \quad (M.5.4.1)$$

ahol

$S_{V,WC}$: a WC szemcsék fajlagos felülete a keményfémbe, $\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$,

$A_{WC,e}$: a WC szemcse felülete az elemi cellában, cm^2 ,

$V_{k,e}$: a keményfém elemi cella térfogata, cm^3 .

A WC szemcse felületét és térfogatát a szemcseméret meghatározza. Az elemi cella térfogat pedig – a keményfém Co és WC tömegtörtjének ismeretében – a következőképpen számítható:

$$V_{k,e} = \frac{V_{WC,e}}{V_{V,WC,k}} = V_{WC,e} \cdot \frac{\frac{\omega_{Co,k}}{\rho_{Co}} + \frac{\omega_{WC,k}}{\rho_{WC}}}{\frac{\omega_{WC,k}}{\rho_{WC}}} \quad (M.5.4.2)$$

ahol

$V_{WC,e}$: a WC szemcse térfogata az elemi cellában, cm^3 ,

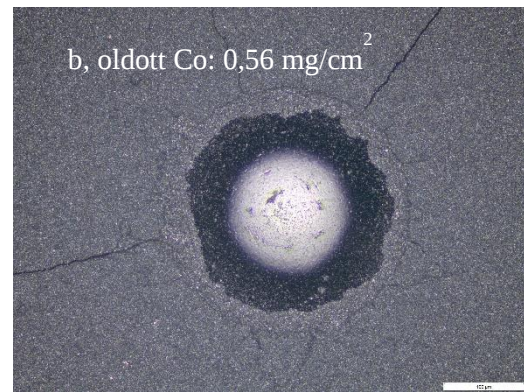
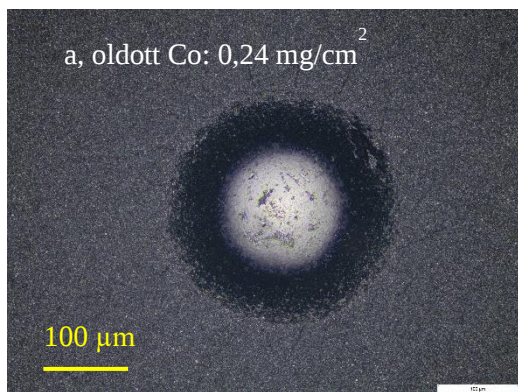
$V_{V,WC,k}$: a WC térfogataránya a keményfémbe, $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$,

$\omega_{Co,k}$: a Co tömegtörtje a keményfémbe, $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,

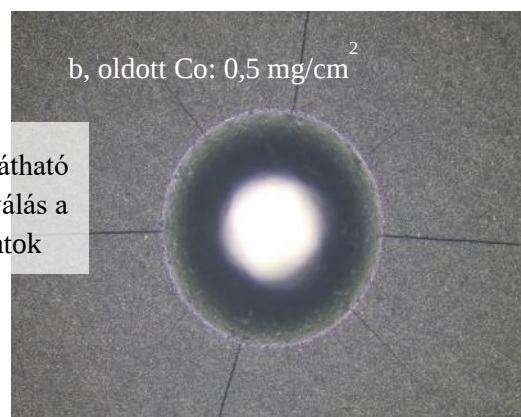
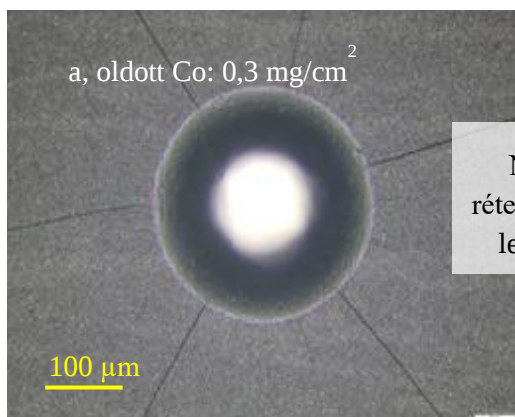
$\omega_{WC,k}$: a WC tömegtörtje a keményfémbe, $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,

ρ_{Co} : a kobalt sűrűsége, $8900 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ [65],

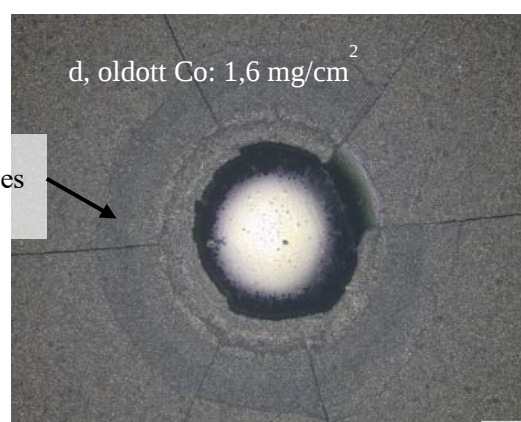
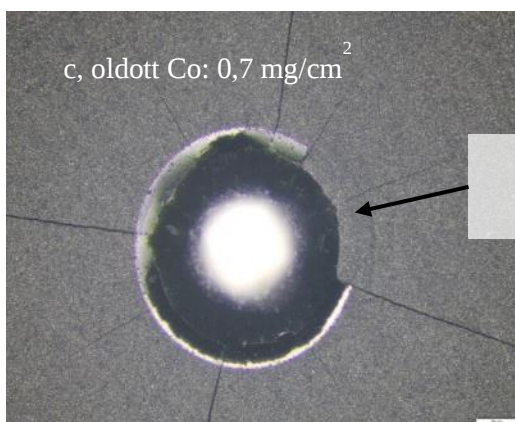
ρ_{WC} : a WC sűrűsége, $15670 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ [56].



M.5.5.1. ábra. Rockwell lenyomat indukálta réteges leválás az F6 jelű keménységemen. A b) képen látható réteges leválás.

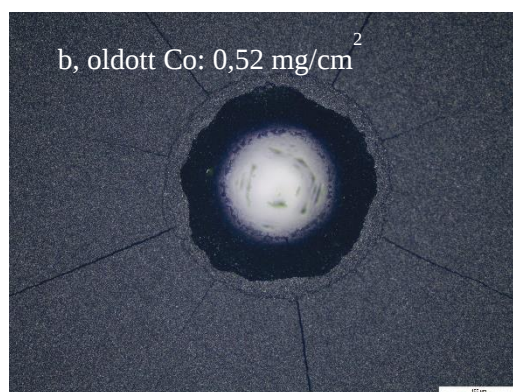
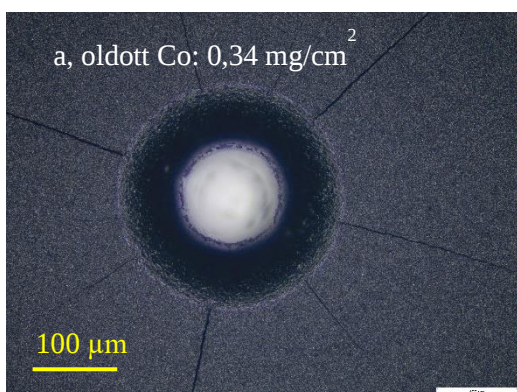


Nincs látható
réteges leválás a
lenyomatok

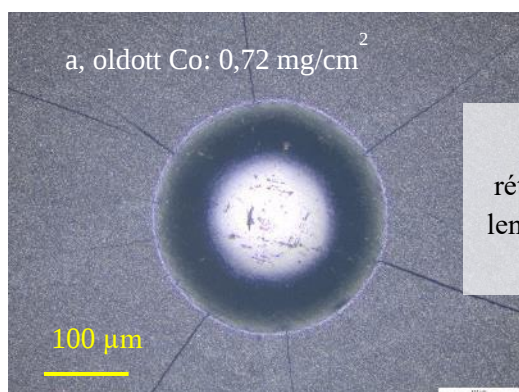


Réteges
leválás

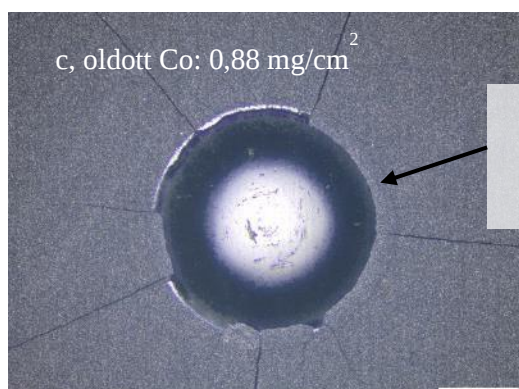
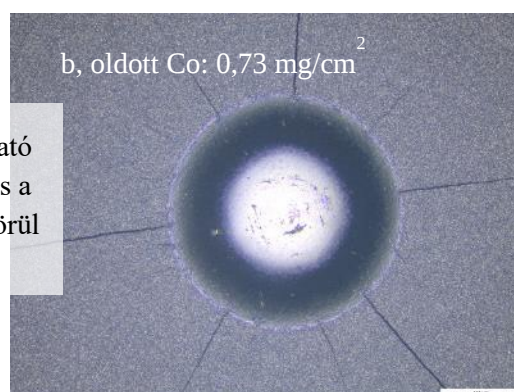
M.5.5.2. ábra. Rockwell lenyomat indukálta réteges leválás az U8 jelű keménységemen. A c) és d) képeken bemutatott mintákon látható réteges leválás.



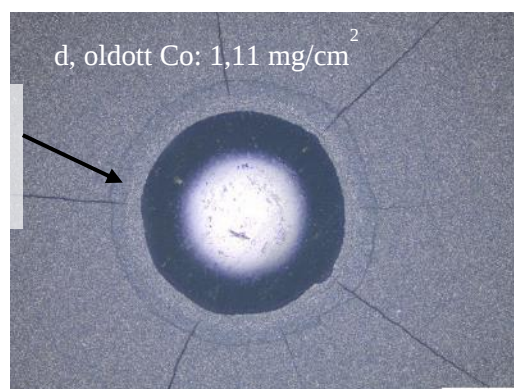
M.5.5.3. ábra. Rockwell lenyomat indukálta réteges leválás az S6 jelű keményfémén. A b) képen látható réteges leválás.



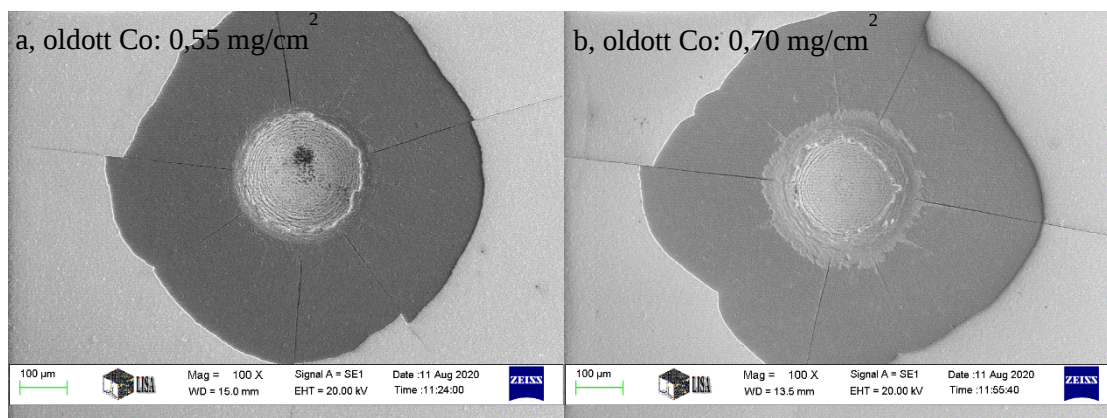
Nincs látható
réteges leválás a
lenyomatok körül



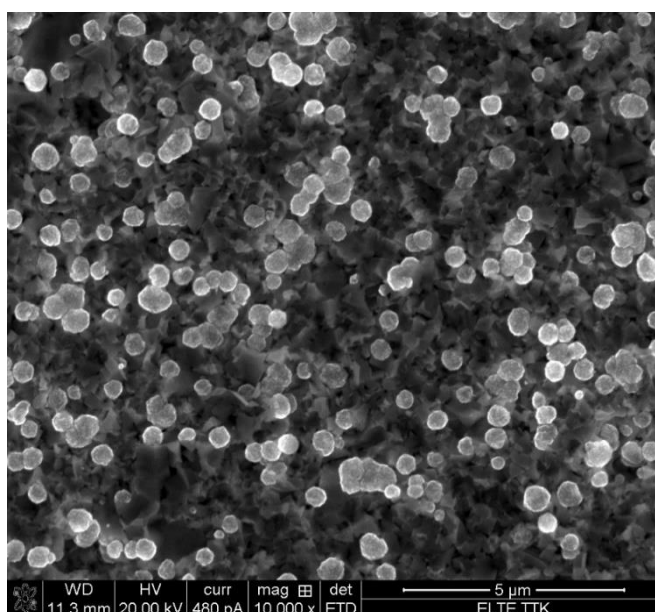
Réteges
leválás



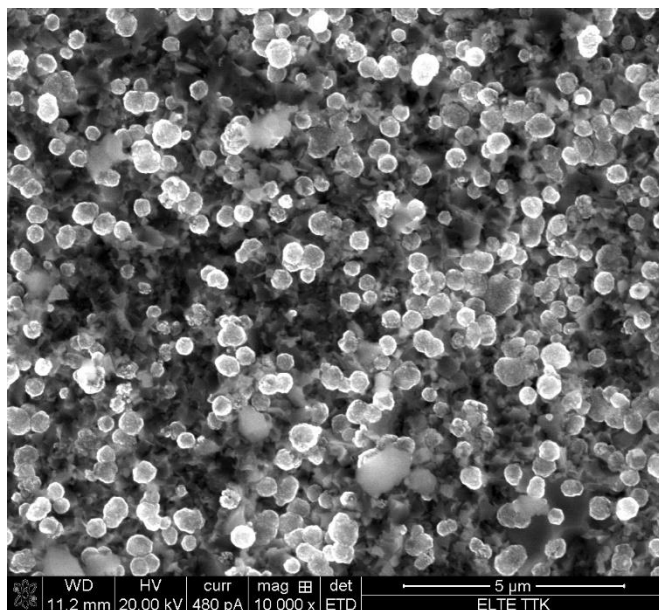
M.5.5.4. ábra. Rockwell lenyomat indukálta réteges leválás az U12 jelű keményfémén. A c) és d) képeken bemutatott mintákon látható réteges leválás.



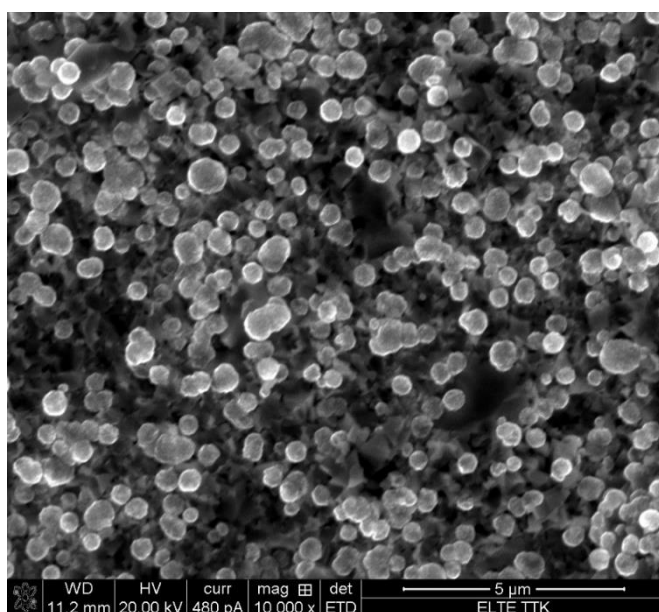
M.5.5.5. ábra. Különböző mértékű szelektív Co oldásnak alávetett U12 jelű keménység gyémántbevonattal. A gyémántréteg vastagsága: 6 µm. Az a) képen nem látható réteges leválás, míg a b) képeken a keménység kezelt felületi rétege levált.



M.5.6.1. ábra. U8 jelű minta elektronmikroszkópos felvétele 40 perc gyémántleválasztást követően. A szelektív Co oldással módosított rétegvastagság 0,4 µm.



M.5.6.2. ábra. U8 jelű minta elektronmikroszkópos felvétele 40 perc gyémántleválasztást követően. A szelektív Co oldással módosított rétegvastagság 1,3 μm .



M.5.6.3. ábra. U8 jelű minta elektronmikroszkópos felvétele 40 perc gyémántleválasztást követően. A szelektív Co oldással módosított rétegvastagság 3,0 μm .

M.5.7.1. táblázat. Szemcseszórással végrehajtott gyémántréteg-hordozó kapcsolat minősítése. A kísérletsorozatokban a gyémántleválasztás paraméterei azonosak voltak a leválasztási idő kivételével. A különböző leválasztási idők eredménye a sorozatonként eltérő rétegvastagság.

Kísérlet-sorozat sorszám a	Oldott Co, mg/cm ²	¹ A gyémántréteg leválásáig eltelt idő, s	² Transzformált gyémántréteg leválásáig eltelt idő	³ Gyémántréteg-hordozó kapcsolat minősítése	Gyémánt rétegvastagság, μm	Szelektív oldással módosított rétegvastagság, μm
1	0,27	8,5	0,7	1	8,4	2,3
	0,28	1	0,0	1	8,4	2,3
	0,31	49,5	4,7	2	8,9	2,6
	0,31	104,5	10,0	4	9,1	2,6
	0,41	6,5	0,5	1	9,3	3,4
	0,38	21,5	2,0	1	9,0	3,2
	0,50	3,5	0,2	1	8,8	4,1
	0,54	2	0,1	1	8,8	4,5
2	0,28	74	6,0	3	8,8	2,3
	0,29	105,5	8,7	4	9,0	2,4
	0,32	91,5	7,5	3	9,2	2,6
	0,31	120	10,0	4	9,6	2,6
	0,37	74,5	6,0	3	10,1	3,1
	0,37	92,5	7,6	4	10,6	3,1
	0,53	6	0,0	1	10,6	4,4
	0,50	21,5	1,4	1	10,8	4,1
3	0,30	10,5	4,4	2	6,9	2,5
	0,34	8	3,1	2	6,3	2,9
	0,37	21,5	10,0	4	6,2	3,1
	0,46	4	1,0	1	6,2	3,8
	0,54	4	1,0	1	6,1	4,5
	0,60	3	0,5	1	5,9	5,0
	0,66	2,5	0,3	1	5,7	5,5
	0,92	2,5	0,3	1	5,8	7,7
	1,10	2,5	0,3	1	5,8	9,1
4	1,20	2	0,0	1	5,6	10,0
	0,29	23	2,0	1	10,56	2,43
	0,28	19	1,4	1	10,19	2,29
	0,31	44,5	4,9	2	10,81	2,59
	0,32	17	1,2	1	10,46	2,70
	0,39	67	8,0	4	10,66	3,26
	0,37	82	10,0	4	10,23	3,11
	0,52	8,5	0,0	1	9,49	4,30
	0,51	9	0,1	1	9,16	4,21

¹ A gyémántréteg leválásáig eltelt idő, ugyanazon próbatesten végzett két szemcseszórási időnek az átlaga.

² A transzformált gyémántréteg leválásáig eltelt idő a mért idők olyan átalakítását jelent, amely a mérési sorozatban mért időket 0-10-ig terjedő, arányos skálába transzformálja.

³ A gyémántréteg-hordozó kapcsolat minősítése a transzformált idők negyedekbe sorolásával történt. Első negyed: 0-2,5. Második negyed: 2,6-5. Harmadik negyed: 5,1-7,5. Negyedik negyed: 7,6-10. A nagyobb értékek preferáltak.