

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS TÉZISFÜZETE



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

1. Bevezetés, a téma ismertetése és a kutatás célkitűzése

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. [1-5]

A keményfémek felületére történő gyémántleválasztásnak bőséges szakirodalma van. Ezek azonban nem térnek ki a felületelőkészítés részleteire, ezért a szelektív Co oldásán alapuló felületelőkészítésről rendkívül korlátozott ismereteink vannak. [6-9]

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

Célkitűzés

Gyémántrétegek leválasztása CVD módszerrel keményfém típusú fémkompozit anyagokra, mintegy harminc éve ismert technológia. Bár számos elméleti munka megjelent e témakörben a bevonatkészítés technológiája napjainkban is főleg kísérleti úton fejlődik. A Fraisa Hungária Kft. bevonatoló részlegének vezetőjeként, ahol négy darab – az elérhető legjobb technológiákat képviselő – bevonatológépet üzemeltetünk,

a vállalatnál folyó kutató-fejlesztő feladatok kapcsán magam is találkozom ezzel a körülménnyel.

Több olyan kérdés van, amikre további kutatások és a folyamatok részletes tanulmányozása alapján adható válasz. Egyike ezeknek a felület módosítás optimális mértékének a meghatározása. Kérdéses ugyanis, hogy a keményfémek gyémántleválasztásra történő előkészítésekor a kioldott kobalt mennyisége által, az oldással módosított rétegvastagságra, vagy a más felületszerkezeti jellemzőre kell-e 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 és a leválasztott gyémántréteg szerkezetének 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 C lenyomatok elemzése, a 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 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.

2. Kísérleti és vizsgálati módszerek

Keményfémeken a gyémántleválasztást megelőző, két lépésben végrehajtott felületelőkészítő műveleteket, egyazon gyártótól származó, különböző keményfém típusokon vizsgáltam. A felületelőkészítés első lépésében a WC szelektív oldását hajtottam végre Murakami-reagensben, azonos paraméterek alkalmazásával. A kezelés eredményeként kialakuló keményfém felületi állapotot vizsgáltam SEM (pásztázó elektronmikroszkópos), GD-OES (ködfénykisüléses optikai emissziós spektrofotometriás), valamint XRF (röntgen fluoreszcens spektroszkópiás) módszerekkel.

A felületelőkészítés második lépésében a kobalt szelektív oldását valósítottam meg kénsavas hidrogén-peroxid oldatban. ICP-OES (Induktív csatolású plazma atomemissziós spektroszkópiás), GD-OES és SEM módszerekkel meghatároztam a kobaltoldás sebességét, a kobalt eltávolítás következtében kialakuló módosított felületi réteg vastagságát és az oldás szelektivitását. A vizsgálatok eredményeit összevetettem a tiszta, egykomponensű rendszereken meghatározott oldódási sebességgel és szelektivitással.

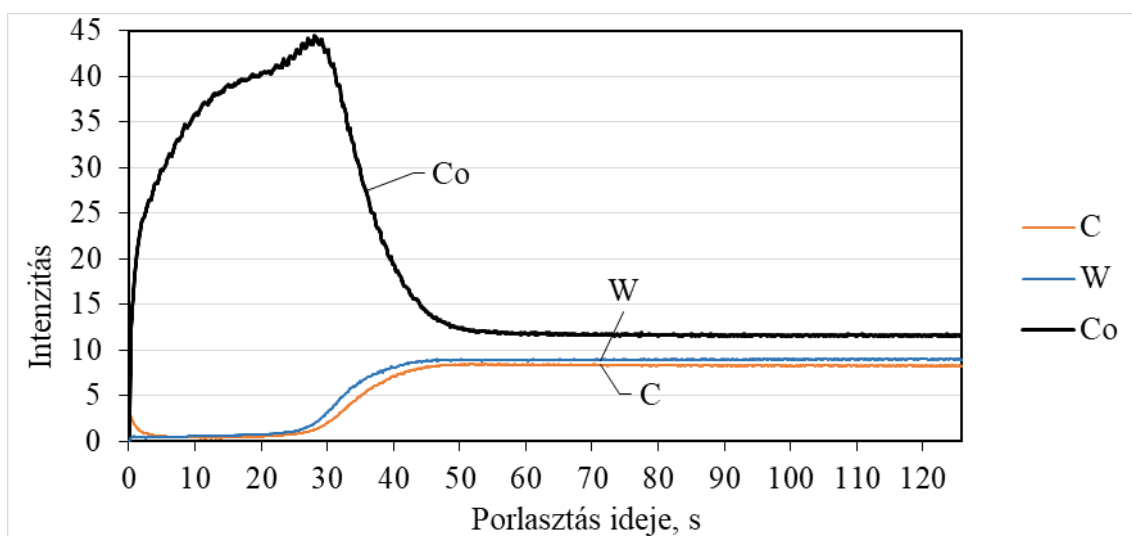
A szelektív kobaltoldással kialakított felületi rétegeket szilárdsági szempontból vizsgáltam Rockwell C keménységmérő berendezéssel létrehozott lenyomatok elemzésével. A vizsgálatokat végrehajtottam a különböző erélyességű szelektív kobaltoldással kezelt keményfémeken gyémántleválasztást megelőzően és azt követően is.

Az eltérő mértékű szelektív kobaltoldással előkészített keményfém mintákra leválasztott gyémántrétegek mechanikai igénybevétellel szembeni ellenállóképességét vizsgáltam, arra keresve a választ, hogy miként befolyásolja a kobaltoldással módosított keményfém felületi réteg a leválasztott gyémántréteg szerkezetét és ellenálló képességét.

Az elvégzett vizsgálatok az alábbiakban bemutatott eredményekhez vezettek.

3. A kutatómunka eredményeinek rövid összefoglalása, tézisek

- a) A Murakami-reagensben végrehajtott szelektív volfrámkarbid oldás sajátosságait vizsgálva igazoltam, hogy a WC oldásának eredményeként egy kobaltháló marad vissza a keményfémek felületén, 1. ábra. 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 kobalt hálóra meghatározott adatokat az 1. táblázatban adtam meg.



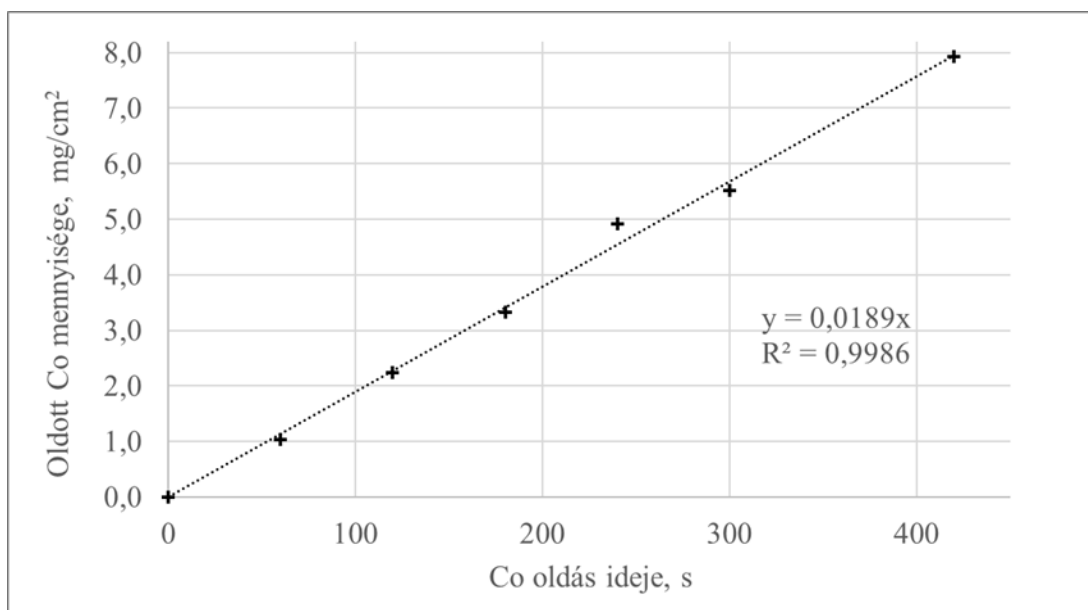
1. ábra. U12 jelű keményfém GD-OES mélységprofilja. A minta Murakami-reagensben előkezelt a WC szelektív oldásának céljából, de szelektív Co oldás nem történt. A porlasztás kezdeti szakaszában csak a kobalt jele jelenik meg, majd a szelektív WC oldással módosított réteg leporlasztását követően a tömbfázisra jellemző W, Co és C értékeken állandósulnak az intenzitásgörbék.

1. táblázat. A WC szelektív oldás eredményeként visszamaradt kobaltháló oldódási ideje (t_0), kobalttartalma (Co_0), a kobaltháló felülete ($S_{Co,h}$) és oldódási sebessége.

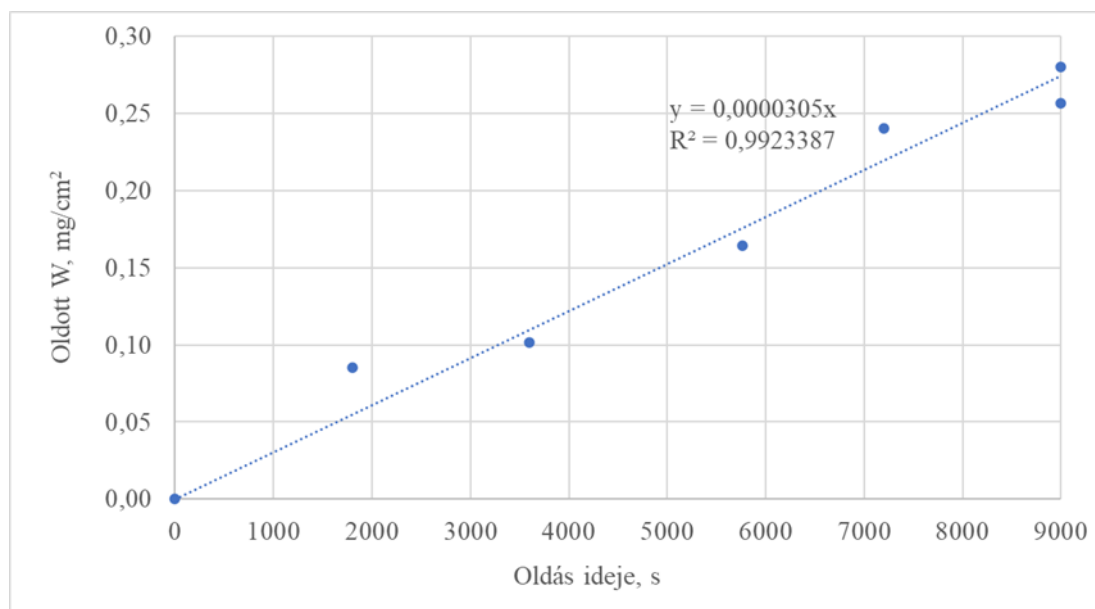
Minta jele	t_0 , s	Co_0 , mg/cm ²	$^1S_{Co,h}$, cm ² /cm ²	2Co oldódási sebessége, mg · cm ⁻² · s ⁻¹
F6	3,8	0,121	6,6	0,00484
S6	7,4	0,197	15,7	0,00169
S10	11,0	0,210	9,3	0,00205
U8	10,1	0,222	23,9	0,00092
U12	24,9	0,300	19,8	0,00061

¹Az egységnyi felületű mintán lévő kobalthálóban lévő Co felülete.

b) A felületelőkészítés második, szelektív kobaltoldáson alapuló lépésének vizsgálatát referenciaként választott anyagok vizsgálatával kezdtem. A keményfémeken meghatározott oldódás idő görbék értékeléséhez, illetve a kobaltoldás szelektivitásának jellemzésére számítási modellt készítettem. A tiszta kobalt és volfrámkarbid oldódási görbéit a 2. és 3. ábrákon mutatom be. A modellszámítást reális keményfémeken meghatározott szelektivitással összevetve megállapítottam, hogy a keményfémek WC szemcséinek oldása – a szelektív Co oldásra alkalmazott kénsavas hidrogén-peroxid oldatban – a referencia WC egykomponensű rendszerhez képest elhanyagolható. A savas oldatokban WC szemcsékből származó volfrám ICP-OES módszerrel nem volt kimutatható.

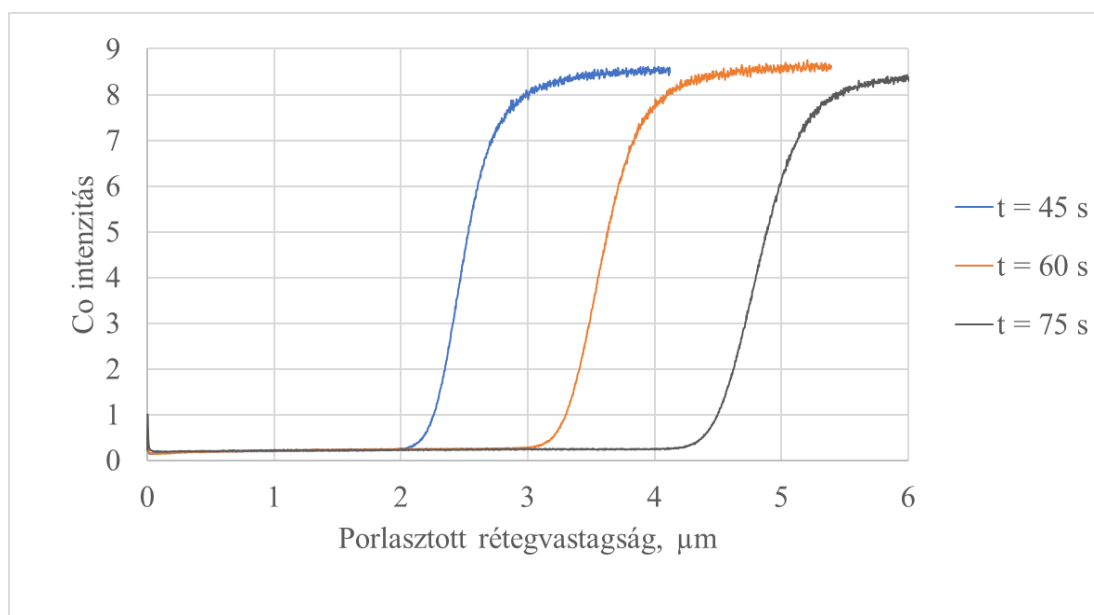


2. ábra. A referencia Co lemez oldódásának időfüggése kénsavas hidrogén-peroxid oldatban. Kiindulási szilárd felület – folyadék térfogat arány: $30 \text{ cm}^2 \cdot \text{dm}^{-3}$.



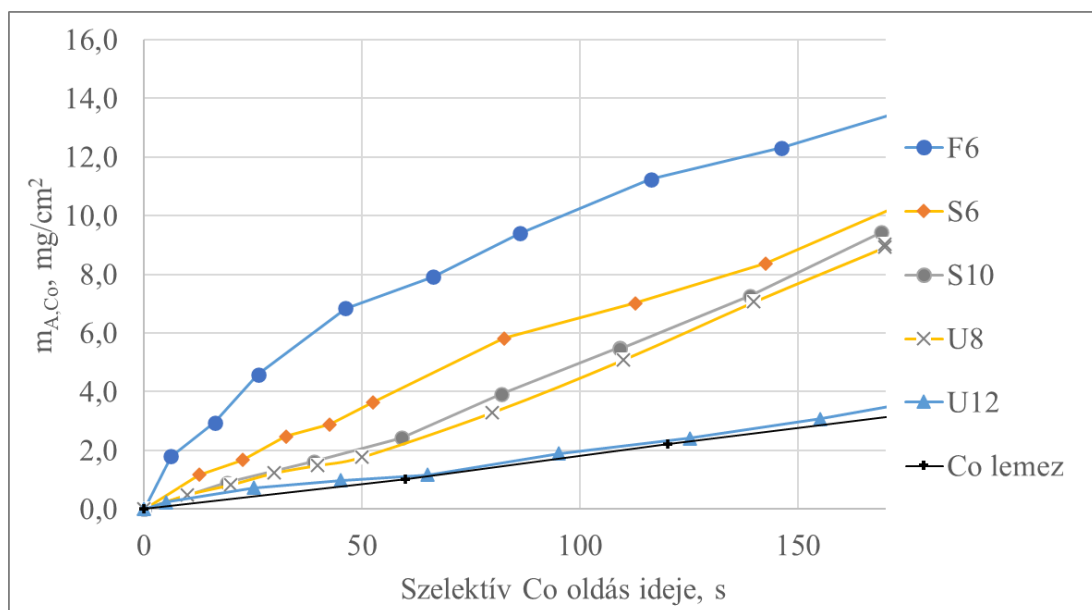
3. ábra. WC poron meghatározott volfrám oldódási görbe. Átlagos szemcseméret: $4,8 \mu\text{m}$. Kiindulási szilárd felület – folyadék térfogat arány: $478 \text{ cm}^2 \cdot \text{dm}^{-3}$.

c) 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, amit a 4. ábrán szemléltetnek. Az ábrán megfigyelhető a kobalt kioldás teljessége a minták felületétől kiindulva az oldási idő által meghatározott mélységig. A szelektív Co oldás végénél, 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.



4. ábra. GD-OES módszerrel meghatározott kobalt intenzitás-rétegvastagság görbék U8 jelű, kénsavas hidrogén-peroxid oldatban $t = 45, 60$ és 75 másodpercig kezelt keményfém mintákon.

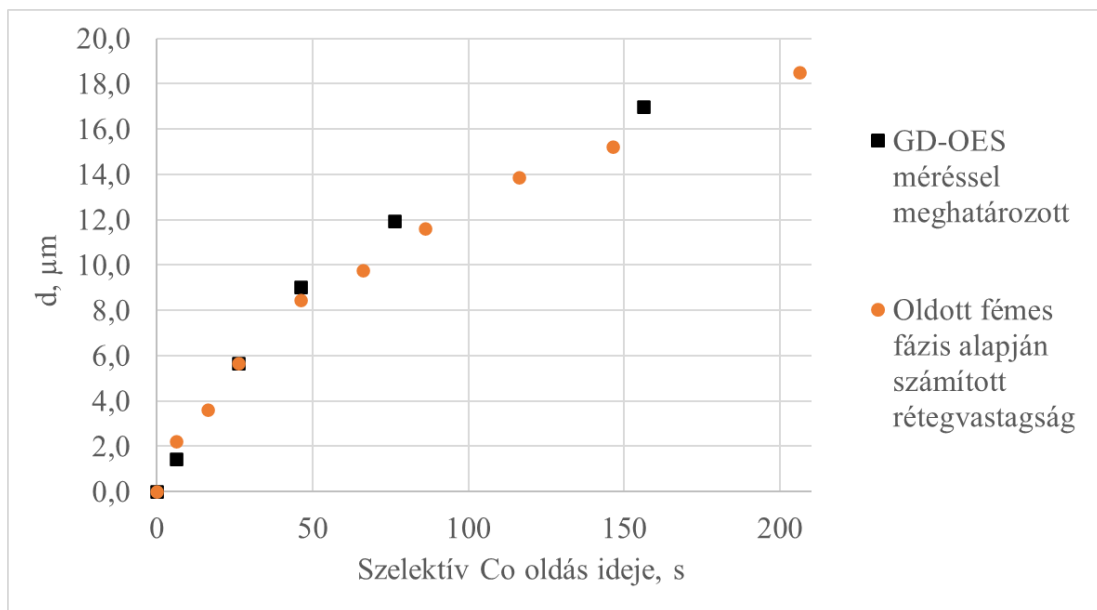
d) Öt keményfém típus esetében meghatároztam a szelektív kobalt oldódási sebességét a keményfémek szemcseméretének és összetételének függvényében. Az oldódási görbéket az 5. ábrán mutatom be. Az oldódási görbék felvételéhez meg kellett határoznom a keményfémek összetételét, fémes fázisának ötvözőtartalmát, valamint a fémes fázis területarányát az előkezelésnek kitett felületen. Az eredményeket összehasonlítottam tiszta kobaltlemez oldódási görbéjével is, mely szerint a keményfémek nagyobb kobaltoldódási sebességet mutattak. Igazoltam, hogy azonos kobaltmentesített felületi rétegvastagságot eredményező szelektív Co oldás akkor lehetséges, ha a keményfém típusához igazodó és keményfém típusonként különböző oldási paramétereket (kezelési időt) alkalmazunk.



5. 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. Azonos kezelési időt alkalmazva a kioldott kobalt mennyisége különböző az eltérő keményfém típusokon.

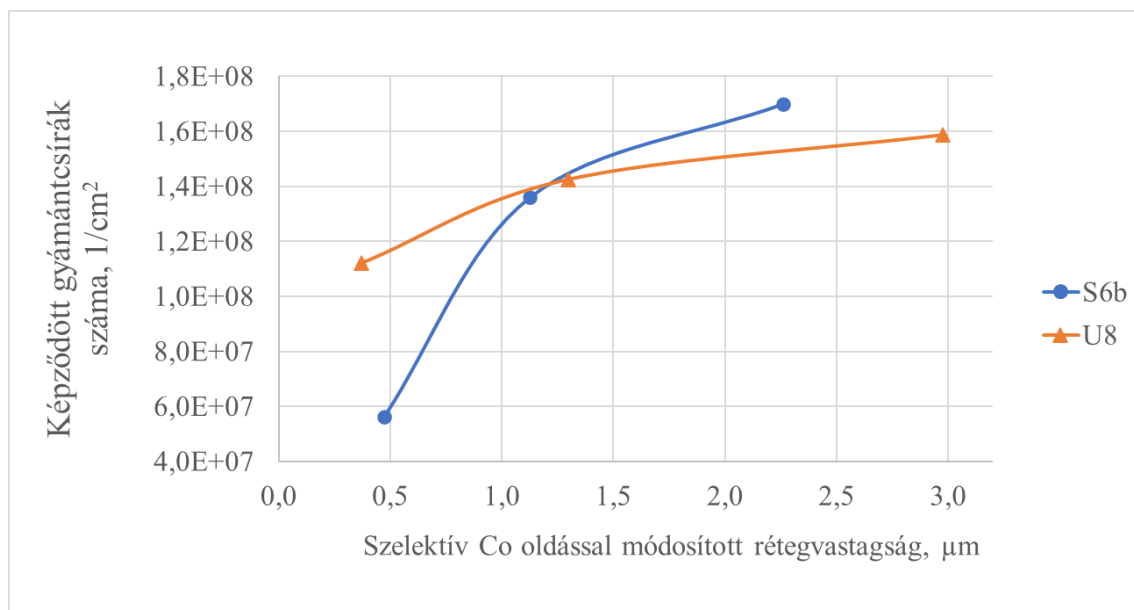
e) A szelektív Co oldás eredményeként kialakuló módosított keményfém felületi réteg vastagságának meghatározására az oldott kobalt mennyiségi meghatározásán alapuló számítási módszert dolgoztam ki, amely egyenértékű a GD-OES

mélységprofil elemzéssel meghatározott rétegvastagságokkal. Példaként a 6. ábrán mutatom be az F6 jelű keményfém módosított felületi rétegvastagságának a változását a szelektív kobaltoldás idejének függvényében. A 6. ábrán bemutatott adatok is bizonyítják, hogy a két módszer egyenértékűen alkalmazható a módosított felület rétegvastagságának meghatározására.



6. ábra. A kobalt alapú fémes fázis szelektív oldásával módosított felületi rétegvastagság F6 jelű keményfémeken az oldási idő függvényében. GD-OES mélységprofil elemzéssel meghatározva, valamint ICP-OES adatok alapján számítva.

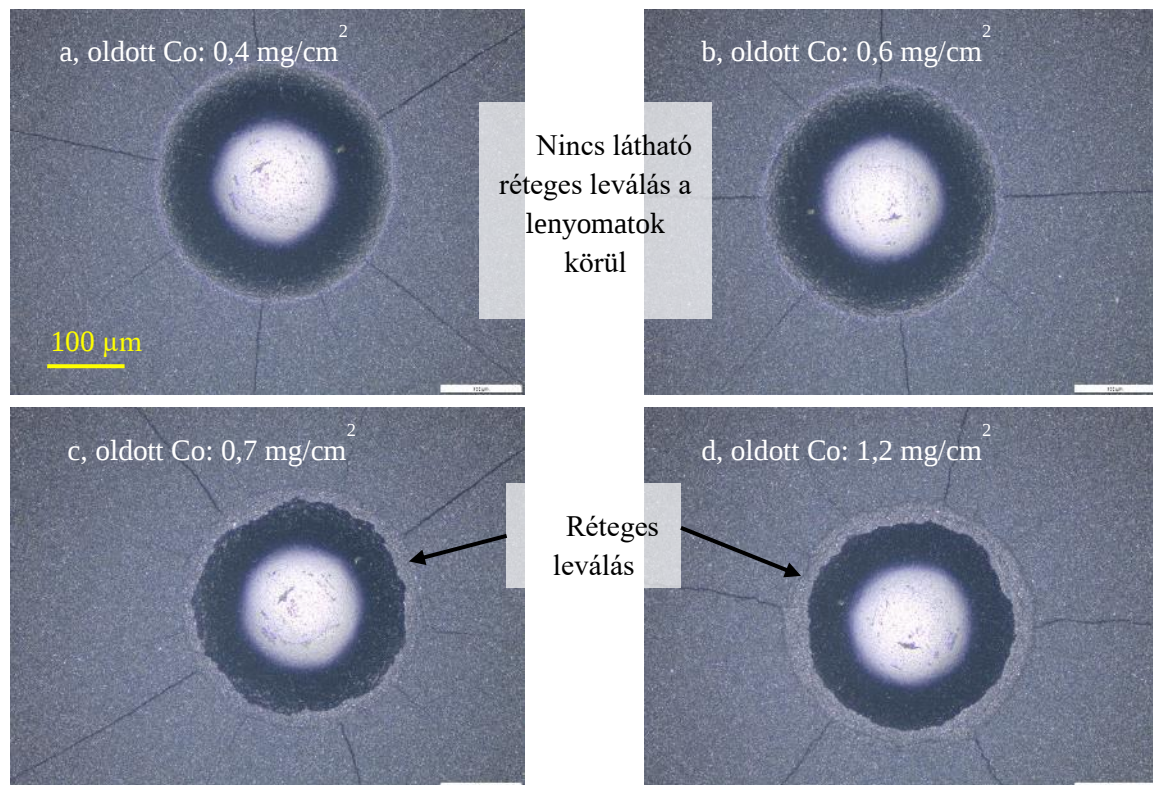
- f) HFCVD reaktorban, különböző mértékű szelektív Co oldásnak alávetett keményfém mintákon vizsgáltam a képződött gyémántszemcsék számát. A vizsgálat eredménye a 7. ábrán látható. Megállapítottam, hogy a szelektív kobaltoldás mértékén túl a képződött gyémántszemcsék számára – vagyis a gyémántcsíra képződésre – is hatással van az alkalmazott keményfém szerkezete és típusa, azaz szemcsemérete és ötvöző tartalma.



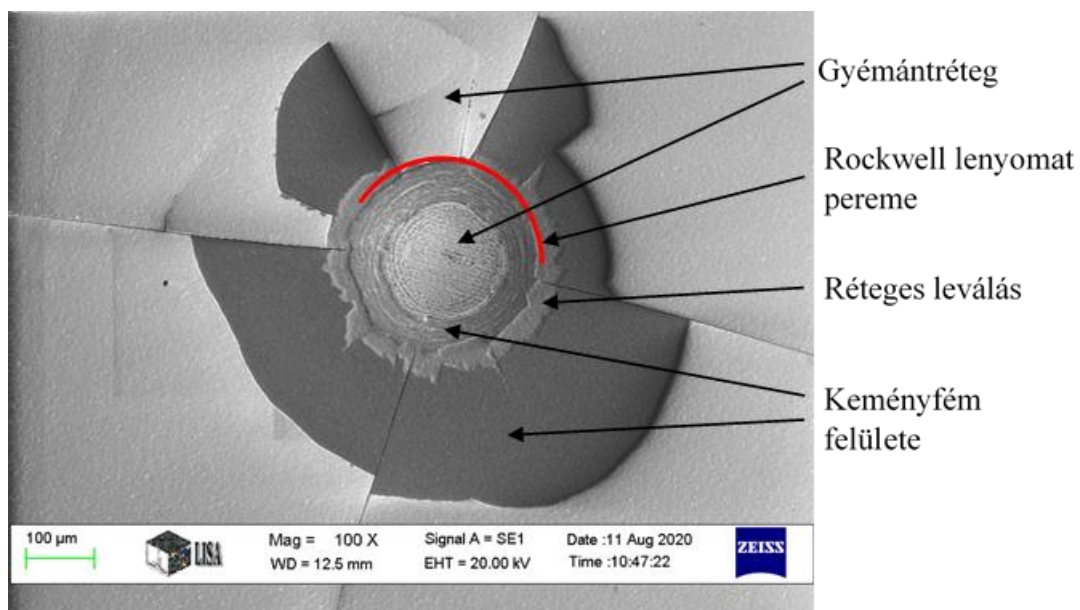
7. ábra. A szelektív Co oldással módosított rétegvastagság és a HFCVD reaktorban a leválasztás korai szakaszában keletkező gyémáncsírák száma közötti összefüggés. A gyémántleválasztás időtartama 40 perc. Az oldószer koncentrációja: $c_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 0,29 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $c_{(\text{H}_2\text{O}_2)} = 2,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. A gyémáncsírák száma az egységnyi mintafelületre vonatkozik (A valóságban a csíráképződés számára rendelkezésre álló WC felületre vonatkoztatott csíraszám lenne helyes. Mivel az azonos típusú keményfémeken végrehajtott különböző kezeléseket hasonlítom össze, feltételezem, hogy a csíráképződésre alkalmas WC felület azonos, továbbá a WC szemcsék közötti pórusokban nem képződik gyémánt. Így megítélésem szerint az egységnyi mintafelületre vonatkoztatott csíraszám is alkalmas az összehasonlításra.)

g) 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 gyémántréteg nélküli mintákon létrehozott lenyomatokról készült felvételeket a 8. ábrán mutatom be. Megfigyelhető, hogy a szelektíven kioldott kobalt mennyiségének növelése egy határértéken túl a módosított felületi réteg leválását eredményezi a Rockwell C lenyomatok körül. Ezen vizsgálatokat elvégeztem a gyémántréteg leválasztását követően is. Egy gyémántréteggel ellátott mintán létrehozott Rockwell C lenyomatot mutatok be a 9. ábrán. A 10. ábrán bemutatott felvételek szerint a szelektív Co oldással módosított réteg leválása megtörténik a gyémántréteg leválasztását követően is, amennyiben a kioldott

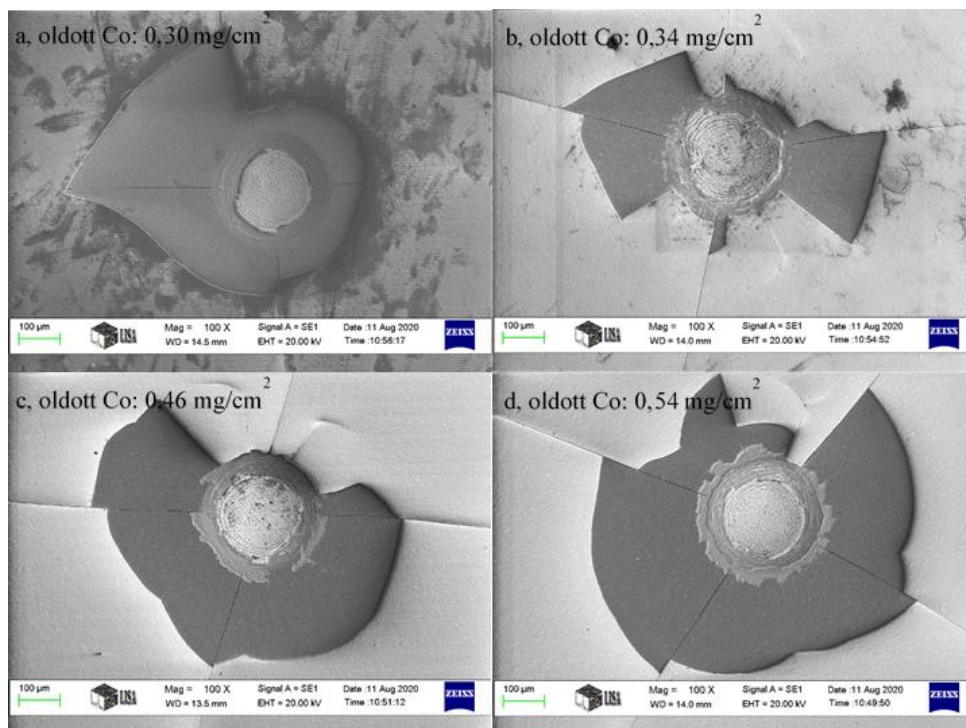
kobalt mennyisége egy határértéket túllép. A bemutatott kísérleti eredmények alapján igazoltam, hogy a módszer alkalmas a módosított felületi réteg jellemzésére.



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

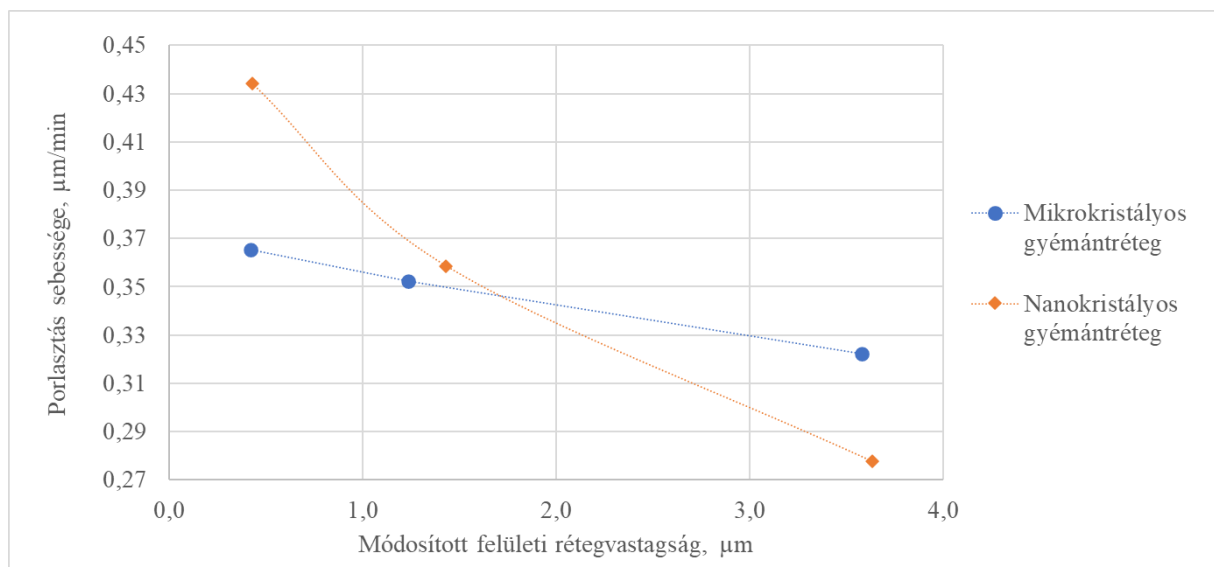


9. ábra. Rockwell lenyomat U8 jelű mintán. $0,66 \text{ mg/cm}^2$ szelektíven oldott kobalt. Gyémánt rétegvastagság: 6 µm .



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

h) Igazoltam, hogy GD-OES berendezés segítségével a gyémántréteg hordozótól független vizsgálatára van lehetőség. A vizsgálat során különböző erélyességű szelektív kobaltoldással kezelt keményfémekre leválasztott gyémántréteg porlasztási sebességét határoztam meg GD-OES a módszerrel. A 11. ábrán bemutatott eredmények szerint a gyémántréteg porlasztási sebessége fordítottan arányos a kobaltkioldás mértékével, és az arányossági tényező különböző mikro-, illetve nanokristályos szerkezetű gyémántréteg esetén.



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

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 felülettől 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 kompozit anyagban a helyi elem képződéssel lehet értelmezni.
3. A tiszta kovaltra 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.

Az eredmények hasznosulása

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 illesztetten optimalizálni kell, ha magas minőségű gyémántbevonat kialakítása a feladat.

A gyémántleválasztást megelőző felületelőkészítő eljárások rendkívül élmunkaigényesek és ezek automatizálása – legjobb tudomásom szerint – jelenleg nem megoldott. A kutatómunkámban meghatározott, az egyes keményfémekre jellemző kobalt szelektív oldódási sebességek ismerete lehet a kulcsa az eljárás automatizálásának.

Az általam bevezetett Rockwell C lenyomatok elemzésén alapuló eljárás, amely lehetővé teszi a kobaltoldással módosított keményfém felületi réteg stabilitásának vizsgálatát nagymértékben felgyorsítja és költséghatékonyabbá teszi az új termékek bevezetését.

A GD-OES berendezés segítségével meghatározott gyémántréteg porlasztási sebességek összehasonlításán alapuló módszer, amelyet a dolgozatomban bemutatok, lehetővé teheti a gyémántrétegek hordozó hatásaitól függetlenített minősítését. Ennek olyan alkalmazási módokban lehet nagy jelentősége, amelyekben nem a hordozó-gyémántréteg kapcsolat erőssége (adhéziója) a meghatározó, hanem a gyémántréteg koptató igénybevétellel szembeni ellenállása. Erre példaként említhető a grafitmegmunkálás, amelyben a gyémántréteg koptató igénybevétele a meghatározó, ugyanakkor az új fejlesztések tesztelése rendkívül időigényes és költséges.

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 comparison 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.

4. Az értekezés témájához kapcsolódó publikációk

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. P. Rugóczy, G. Muránszky, G. Lassú, and J. Lakatos, "CVD gyémántréteg leválasztást lehetővé tevő műveletek vizsgálatát GD-OES és AAS módszerekkel fémkompozit anyagon," *XIV. Környezetvédelmi Analitikai és Technológiai Konferencia és 62. Spektrokémiai Vándorgyűlés Program és előadás összefoglalók*, 2019, pp. 21–24.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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*.

Hivatkozások

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] N. M. Hwang, *Non-Classical Crystallization of Thin Films and Nanostructures in CVD and PVD Processes*, Springer Science+Business Media Dordrecht, 2016.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] J. Zhang, Y. Yuan, “Fabrication of AlCrN coatings on WC-Co substrates with diamond films interlayer,” *Vacuum*, vol. 182, pp. 1-5, 2020.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.