

Felületi és határfelületi diffúziós folyamatok kristályos anyagokban

MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉS – TÉZISEK

CSERHÁTI CSABA



Debreceni Egyetem

Fizikai Intézet

Szilárdtest Fizikai Tanszék

2019. február 7.

Bevezetés

Napjainkban a mindennapi élet használati eszközeinek továbbfejlesztése egyre növekvő mértékben igényli a szilárdtestfizikai, anyagtudományi kutatásokat, olyan új módszerek, technikák fejlesztését és megvalósítását, amelyek a különböző típusú anyagok mikro- és nano-skálán történő előállítására, módosítására, felhasználására és analízisére képesek. Így a technikai megvalósítás maradéktalan kivitelezéséhez szükséges a mikro és nano-skálán megvalósuló határfelületi diffúziós folyamatok, szilárdtestreakciók kutatása is.

Annak ellenére, hogy a felületi és/vagy határfelületi szegregáció jelensége nagyon régen ismert, a téma manapság is népszerű mind kísérleti, mind elméleti szempontból. Ennek egyik oka a nano szerkezetű anyagok megjelenése. Az ilyen típusú anyagokban a szemcsék mérete a nanométeres tartományban van, így a határfelületek aránya igen nagy a térfogathoz képest. A kis méretek miatt a határfelület közelében kialakuló szegregációs ötvöző profil kiterjedése összemérhető lehet a szemcsék méretével. Ennek következtében megnőhet az oldékonysági határ, kémiaiilag rendezett ötvözetekben leromolhat az átlagos kémiai rend, sőt a szegregációs effektusok szerepet játszhatnak a szemcseszerkezet stabilizálásában is [1,2]. Szabad és határfelületi szegregációs folyamatok vizsgálata során mind termodinamikai mind statisztikus fizikai módszereket használtam, elsőként kidolgozva és alkalmazva az úgynevezett „determinisztikus kinetikus egyenleteket” [3,4], mely módszer később csoportunkban számos értekezés és kutatási irány kiindulópontja lett.

A szilárdtest reakciók szerepe lényeges például a szerkezeti anyagok előállítása, fém-kerámia kötések, kompozit anyagok, valamint bevonatok készítése és nem utolsósorban mikroelektronikai eszközök gyártása során. Az ilyen hibrid, több komponensből álló szerkezetek, vagy készülékek készítése és használata közben végbemenő reakciók, lényegesen befolyásolhatják az eszköz tulajdonságait, valamint meghatározzák használhatóságának korlátait. Ezen a területen nagy előrelépést jelentene, ha képesek lennénk arra, hogy megjósoljuk és kontrolláljuk a fellépő határfelületi reakciókat, azok hatását, valamint a határfelület morfológiájának változásait.

A Ni-alapú ötvözetek és a nitrogén tartalmú kerámiák közt kialakítandó kötések létrehozására irányuló törekvések során azt találták, hogy a diffúziós kötés kialakítása alatt nitrogén keletkezett az határfelületnél. A keletkezett nitrogén természetesen hatással van az érintkezési felület szerkezetére, így befolyásolja a kötés minőségét is. A nitrogénnek el kellene tűnnie pl. interstíciós diffúzióval a Ni-alapú szilárd oldatba történő beoldódás révén [5]. A kialakuló kötés létrejöttének megértése miatt ismerni kell a nikkal áteresztőképességét nitrogénre. Szilárd anyagok gázokra vonatkozó áteresztőképességét gyakran belső precipitációs reakció során határozzák meg [6]. Ekkor a mintát abban a gázban hőkezelik, melynek az áthatolóképességére kíváncsiak. A hőkezelés során szelektív oxidáció, nitridáció stb. megy végbe, ha a használt gáz termodinamikai aktivitása elég nagy ahhoz, hogy reakcióba lépjen az oldott anyaggal, de ahhoz nem, hogy a mátrix atomjaival is. Az, hogy ez milyen folyamatok során megy végbe, az a gázatomok termodinamikai aktivitásától, az oldott anyag ötvözetben meghatározott aktivitásától, valamint a gázatomok és az oldott anyag atomjainak ötvözetbeli relatív diffúziójától függ. Az atomi transzport részleteinek megértése lényeges az optimális szerkezet létrehozása miatt, ezért végeztem kísérleti munkát ezen a téren.

Néhány többalkotós rendszerben a lejátszódó szilárdtestreakció következményeként periodikus rétegeket tartalmazó mintázatképződés figyelhető meg [7,8]. Ezekben a rendszerekben rendszerint két reakciótermék keveréke formál periodikus réteges szerkezetet a kiindulási anyagok között kialakult diffúziós zónában. Általában a kétféle kétfázisú tartomány csak a fázisok térfogatarányában tér el egymástól úgy, hogy mindkét esetben ugyanaz a fázis a folytonos. A vizsgálatok alapján az mondható, hogy a hordozót alkotó elemek minden esetben csaknem mozdulatlanok. A legnagyobb szerepet játszó komponens mindig a leggyorsabban diffundáló elem, amely keresztüldiffundál az egész zónán és reagál az

ötvözet egyik alkotójával, míg a másikat a helyén hagyja intermetallikus fázis, szilárd oldat, vagy tiszta elem formájában. Ez a folyamat nem tárgyalható a hagyományos módon, mint pl. az úgynevezett „Liesegang-jelenség”, mivel a térben és időben létrejövő periodikus rétegnövekedés a diffúziós folyamat következménye és a folyamat idő- és távolságfüggése is eltér a Liesegang típusú folyamatokétól.

A Ni alapú intermetallikus ötvözetek komoly érdeklődésre tartanak számot [9]. Elsősorban mechanikai tulajdonságaik miatt kutatják, de mivel szerkezetük kialakulását főleg a lejátszódó diffúziós folyamatok határozzák meg, továbbra is erőfeszítéseket tesznek ezen ötvözetek diffúziós tulajdonságainak kiderítésére. Az egyik leginkább kutatott rendszer a Ni-Al kétalkotós ötvözetcsoporthoz, ezek közül is az fcc $L1_2$ szerkezetű Ni_3Al . Az ötvözetet mind nyomjelzéses (trészer), mind kölcsönös diffúziós technikával vizsgálták, de kísérleti eredményeket elsősorban a többségi, Ni komponens mobilitására vonatkozólag lehet találni az irodalomban [9]. Ennek oka az, hogy az egyetlen elérhető Al izotóp, amely felhasználható nyomjelzéses mérésre igen drága.

Háromalkotós szilárd oldat esetén négy koncentrációfüggő kölcsönös diffúziós együtthatóra van szükség a diffúziós anyagtranszport leírásához. Háromalkotós diffúziós kísérletek során az egyes komponensek összetételét nemcsak a hagyományos $C_i(x)$ koncentrációprofil formában szokás ábrázolni, hanem a három összetevő koncentrációját rendszerint együtt ábrázolják a háromalkotós izoterm fázisdiagramon, ez alkotja az ún. *diffúziós utat*. Háromalkotós rendszerekben a kölcsönös diffúziós együtthatók méréséhez két különböző diffúziós párra van szükség, melyek *diffúziós útvonalai* a háromalkotós állapotábrán egy pontban metszik egymást. Ha két független mérésben kapott diffúziós útvonal metszi egymást, a kölcsönös diffúziós együtthatók ennél a közös metszésponthoz tartozó összetételnél számíthatók ki. Ugyanakkor a három trészer diffúziós együtthatóval pontosan leírható mindhárom komponens diffúziója. A kölcsönös és a trészer diffúziós együtthatók között a diffúzió fenomenológikus elmélete teremt összefüggést. Általában az ún. redukált mátrix formalizmust használják, amely szerint valamely összetevő saját (intrinszik) atomi árama csak ugyanazon komponens kémiai potenciáljának gradiensétől függ [10]. Ebben az esetben fel lehet írni olyan egyenleteket, melyek a termodinamikai faktorokon keresztül kapcsolják össze a négy kölcsönös diffúziós együtthatót a három trészer diffúziós együtthatóval.

A Kirkendall effektus felfedezése (1947) óta számos munka igazolta a jelenség létét. Sokáig kétség sem merült fel, hogy egy kétalkotós mintában kizárólag egy Kirkendall sík létezhet. 1972-ben Cornet és Calais [11], 1990-ben Frans van Loo [12] voltak azok, akik elméletileg felvetették és igazolták, hogy több olyan sík is létezhet a mintában, melyek az úgynevezett „Kirkendall sebességgel” haladnak. Ezek azok a helyek a mintában, ahol az eredeti határfelületre helyezett inert részecskék a hőkezelés után a minta feltárással megtalálhatók. Alaputatási fontosságán túl, a Kirkendall sík ismerete technológiai szempontból is lényeges, ugyanis a diffúziós kötések mechanikailag itt a leggyengébbek. A Kirkendall síkon mért sebesség függ a résztvevő komponensek saját (intrinszik) diffúziós együtthatóinak (D_i) különbségétől, valamint a koncentráció gradiensétől [13]:

$$v = V_B(D_B - D_A) \frac{\partial C_B}{\partial x},$$

ahol V_B a B komponens parciális moláris térfogata, x pedig a hely. Diffúzió vezérelt folyamatok esetén a konstans koncentrációhoz tartozó helyek a hőkezelési idő négyzetgyökével arányosan mozognak, $v_K = x/2t$ sebességgel. A Kirkendall síkok helye és sebessége ezek szerint úgy található meg, hogy ábrázoljuk a Kirkendall sebességet a hely függvényében és megkeressük az $v_K = x/2t$ egyenlőséggel való metszéspontokat. A metszéspontok vizsgálatából ráadásul arra is lehet következtetni, hogy egy valóságos mintában a Kirkendall síkok megjelennek-e, vagy sem. Amennyiben ugyanis a metszéspont helyén a $v(x)$ görbe gradiense negatív, ott az eredeti határfelületre helyezett inert részecskék egy sorba rendeződnek míg,

ha pozitív, a markerként használt részecskék diffúzan szórnak a jósolt pozíció környezetében. Posztdoktori munkám során több olyan kísérleti és számítógépes szimulációs munkában vettem részt, melyekben ezeket a lehetőségeket vizsgáltuk.

Üreges, nano-méretű mag-héj szerkezeteket vizsgáltak elméletileg és kísérletileg. Olyan kétkomponensű struktúrákat állítottak elő, melyekben a hőkezelés során végbemenő kémiai reakció (oxid vagy szulfid képződés) és diffúzió hatására üreges gömbök, csövek keletkeztek [14, 15]. A folyamatot a Kirkendall-effektussal próbálták magyarázni. Ezekben a rendszereken azonban a végbemenő folyamat túlságosan összetett, ugyanis a diffúzió mellett szilárdtest reakció is végbemegy, melynek során az atomok fajlagos térfogat változása belső mechanikai feszültséget kelt, ami visszahat a diffúzióra. Elméleti kutatások megmutatták [16,17], hogy a kísérletekben keletkezett nanohéj szerkezetek a többlet felületi energia miatt instabilak. A magyarázat szerint a vakancia koncentráció a nanohéj belső felületén nagyobb, mint a külsőn, így a gömb közepe felől kifelé irányuló vakanciaáram indul meg, ami a nanohéj zsugorodásához vezet. Emellett a kétalkotós nanogömbök zsugorodását befolyásolja az ún. inverz Kirkendall effektus is. Amennyiben ugyanis a két alkotó mobilitása nagyon eltérő, a gyorsabb komponens a belső határhoz közel szegregálódik, felépítve így egy olyan koncentrációgradienst, ami visszafajtja a kifelé irányuló vakanciaáramot. A két jelenség együttes eredménye a nanohéj zsugorodásának lassulását eredményezi.

Célkitűzések

A szegregációs folyamatok vizsgálata során mind termodinamikai [18] mind statisztikus fizikai [3] módszereket használtam, elsőként alkalmazva az úgynevezett „determinisztikus kinetikus egyenleteket” [4], melyek felhasználása később csoportunkban a diffúzióról alkotott hagyományos elképzelések felülvizsgálatához is vezetett. Egyetemi doktori értekezésemben foglaltak folytatásaként a szegregáció és fázisszeparáció problémakörére alkalmaztam a Pines [18] által leírt többrétegű modellt. Korábban McLean közelítésben megmutatták [1], hogy kétalkotós homogén szilárd oldatban a felületi szegregáció önmagában stabilizálhatja a szemcsék méretét a nanokristályos tartományban. A többrétegű modell egyszerűsített, de Fowler-Guggenheim típusú közelítésével tanulmányoztam a szemcseméret stabilizációjának módjait, illetve néhány speciális esetben megadtam a stabilizált szemcsehatár hányad hőmérsékletfüggését is.

A többalkotós rendszerekben lejátszódó szilárdtestreakció következményeként periodikus rétegeket tartalmazó mintázatképződés figyelhető meg [19]. Ez a folyamat nem tárgyalható a hagyományos módon, mint pl. az úgynevezett „Liesegang-jelenség”, mivel a térben és időben létrejövő periodikus rétegnövekedés a diffúziós folyamat következménye és a folyamat idő- és távolságfüggése is eltér a Liesegang típusú folyamatokétól. Az atomi transzport részleteinek megértése lényeges az optimális szerkezet létrehozása miatt, ezért végeztem kísérleti munkát ezen a téren. Foglalkoztam a mintázatképződéssel különféle három és négyalkotós rendszerekben és a jelenség egy lehetséges fenomenologikus, a Kirkendall effektuson alapuló értelmezését is megadtam.

Fontos jelenségek játszódnak le fém-kerámia kötések kialakítása során. Si_3N_4 és Ni alapú ötvözetek között a kötés kialakítása közben a kontaktusnál nitrogén gáz szabadul fel. A keletkezett nitrogén bizonyos nyomást/fugacitást ér el, ami meghatározza az érintkezési felület mikroszerkezetét, egyúttal befolyásolja a kötés minőségét is. A szilárdtest reakció során keletkezett nitrogén eltűnik az érintkezési felületről vagy a határfelület mentén, vagy a diffúzió során kialakult repedéseken, pórusokon keresztül, vagy interstíciós diffúzióval a Ni-alapú szilárd oldatba történő beoldódással [20]. Ez utóbbi esetben fontos tudni a nitrogén nikkeltől diffúzióját, illetve annak lehetséges kísérőjelenségeit. Emiatt terveztem és végeztem kísérleteket Ni alapú ötvözetek nitrídálási folyamatainak vizsgálatára Ni-Cr és Ni-Ti típusú kétalkotós ötvözetekben. Az eredmények egyrészt azt mutatták, hogy ha a kisebbségi komponens (Cr, vagy Ti) és a nitrogén közti kölcsönhatás elég erős, akkor a nitrogén hegyre fel diffúzióval mozog a reakciófront felé, így a nitrogén nikkeltől mobilitása nem számítható ki a szokásos Wagner-analízissel [21]. Másrészt megfelelő kísérleti körülményeket létrehozva, nevezetesen az oldott anyag koncentrációjának és a nitrogén kémiai aktivitásának megfelelő beállításával elérhető volt, hogy a módszer alkalmazható legyen és így megadtuk a nitrogén nikkeltől mobilitását, valamint rámutattunk, hogy a reakció során végbemenő belső precipitációs reakció során kialakuló mechanikai feszültség relaxációja az ún. diszlokáció-mag menti diffúziós mechanizmussal megy végbe.

A nikkeltől alapú intermetallikus fázisok műszaki és technológiai, de alapkutatói szempontból is fontos anyagok. Lényeges az ilyen típusú anyagok mechanikai tulajdonságainak ismerete és hangolhatósága. Különös figyelmet érdemelnek a nikkeltől alumíniummal képzett intermetallikus fázisai, melyek közül különlegesen nagy szilárdsága és korrózióállósága miatt, a Ni_3Al fázis az egyik legérdekesebb. Mivel trésszer diffúziós mérést a fentiek szerint nem tudtam végezni, a probléma megkerülésére először kölcsönös diffúziós vizsgálatokat terveztem és végeztem $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ge})$ kvázibinér rendszerben. Méréseket végeztem annak megállapítására, hogy a $\text{Ni}_{75}(\text{Al}_x\text{Ge}_{25-x})$ kvázibinér rendszerben milyen hatása van a kisebbségi atomok összetételének változtatása a nikkeltől diffúziós együtthatójára. Megállapítottam, hogy a többségi komponens diffúziós együtthatója exponenciálisan függ az ötvözet germánium tartalmától. E két mérés eredményeképp során egy összetételnél kiszámítottam az alumínium trésszerdiffúziós együtthatóját. Kölcsönös diffúziós kísérletet végeztem ($\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}/\text{Ni}_{85}\text{Al}_{15}$) diffúziós párban. A kiindulási ötvözetek két komponensűek voltak, mindkettő tartalmazta már a szilárdtest reakció során keletkező Ni_3Al fázist. A

mérésekből a hagyományos Darken-Manning analízist [13] felhasználva határoztam meg technológiai szempontból fontos hőmérséklettartományban az Al trésszer diffúziós együtthatóját Ni_3Al -ban.

Háromalkotós rendszerekben az anyagtranszport leírásához négy koncentrációfüggő kölcsönös diffúziós együtthatóra, vagy a három különböző komponens trésszer-diffúziós együtthatójára van szükség ahhoz, hogy leírjuk az összes, a folyamatban résztvevő komponens diffúzióját [13]. Technológiai szempontból fontos kérdés, hogy a manapság elterjedt módszerrel, azaz két különböző diffúziós út metszéspontjánál kiszámított kölcsönös diffúziós együtthatók meghatározása mekkora hibával jár, alapkutatási szempontból pedig nem érdektelen, hogy ezen együtthatókból kiszámíthatók-e pontos, trésszer együtthatók. Ennek problémák a vizsgálatára Cu-Ni-Fe háromalkotós rendszerben terveztünk és hajtottunk végre olyan kölcsönös diffúziós kísérletet, 1000°C -on, ahol három különböző diffúziós párban mért diffúziós utak az izoterma majdnem ugyanazon pontján keresztezik egymást. A mérési adatokból három független kölcsönös diffúziós együttható halmazt számítottam ki egy meghatározott összetételnél, ami lehetőséget adott a kölcsönös együtthatók hibájának becslésére. Az adatokból, az ún. redukált mátrix-formalizmussal [10] kiszámítottam a három trésszer diffúziós együtthatót mindhárom kölcsönös diffúziós együtthatóhalmaz esetében, ami lehetővé tette a felhasznált formalizmus ellenőrzését.

Cornet és Calais [11], valamint Frans van Loo [12] elméleti jóslatai, valamint az Eindhoveni Műszaki Egyetemen elvégzett előkísérletek [22] mintájára Au-Zn ötvözetekben vizsgáltam több Kirkendall sík jelenlétének lehetőségét. Ebben a rendszerben korábban már közöltek olyan kísérleti eredményt [23], melyben az eredeti érintkezési felületre tett kb. $5\mu\text{m}$ vastag wolfrám huzalok mellett, egy másik helyen, az előkészítés során az eredeti határfelületre került polírozóanyagot is megtalálták a reakciótermékben a hőkezelés után, a jelenséget azonban nem magyarázták. Ezen munka alapján mutattam meg kísérletileg, hogy a hőkezelés során több olyan sík is létezik a mintában, melyek konstans koncentrációval a „Kirkendall sebességgel” haladnak. Megmutattam, hogy a kiindulási ötvözetek összetételének változtatásával a Kirkendall jelek más-más térbeli elrendeződést vesznek fel. Előfordult, hogy nemcsak egy, hanem két Kirkendall sík keletkezik, melyek különböző sebességgel mozognak, de olyan esetre is mutattam példát, amikor a kiinduló felületre helyezett jelek nem maradnak együtt, hanem diffúzan szóródnak szét a hőkezelés során kialakult reakciótermékben.

Nano-méretű mag-héj szerkezeteket vizsgálatához olyan kísérleteket terveztünk, melyekben a diffúziós folyamat dominál, nincs reakció a folyamatban résztvevő anyagok között, így az üregképződésért –amennyiben végbemegy–, csak a résztvevő atomok diffúziója felelős. Mivel az Ag/Au és Ag/Pd kétalkotós rendszerek gyakorlatilag ideális szilárdoldatot alkotnak, szilárdtest reakcióról nem lehet szó, A kísérletekben az üregek képződését így „tisztán” a Kirkendall-effektussal, azaz a saját (intrinszik) diffúziós áramok közötti különbséggel magyaráztunk. Ezeket a rendszereket vizsgálva készítettünk 20-30nm átmérőjű mag(Ag)/héj(Au/Pd) szerkezetű félgömböket zafír felületre. Izotermikus hőkezeléssel követtük a félgömbökben végbemenő üregképződés és üregnövekedés kinetikáját. A mérések során vizsgáltuk a folyamat hőmérsékletfüggését, valamint a keletkezett üregek és a kiindulási részecskék mérete, valamint összetétele közötti összefüggéseket is. Sikertült igazolni Gusak [16] és Murch [17] kutatócsoportjainak elméleti jóslatait mind az üregek képződésére, mind azok összehúzódására vonatkozólag.

Új tudományos eredmények

1. Felületi és határfelületi szegregáció nano szerkezetű anyagokban

1.1. TÉZIS: Szegregáció és fázisszeparáció, nano szerkezetű anyagokban

A kétalkotós (A-B) fázisszeparálódó rendszerekben végzett szegregációs vizsgálatok során meghatároztam az erősen és gyengén szegregálódó rendszerekben kialakuló fázisok morfológiáját. Megállapítottam, hogy erősen szegregálódó rendszerekben szegregáció, míg gyengén szegregálódó rendszerek esetén szegregáció és de-szegregáció egyaránt megfigyelhető. Kimutattam, hogy a kialakuló szemcsék belsejében mérhető összetétel megegyezik a megfelelő térfogati anyag oldékonysági határának koncentrációjával. Arra is rávilágítottam, hogy nano szerkezetű anyagokban a szemcsékben kialakuló koncentráció-eloszlást a szemcsét alkotó atomok szegregációs hajlama határozza meg [T1.1, T1.2, T1.3, T1.4].

1.2. TÉZIS: Szemcseméret stabilizáció, fázisszeparálódó nano szerkezetű anyagokban

A Weismüller által McLean közelítésben kapott eredményeket általánosítottam Fowler-Guggenheim izoterma esetére. Megmutattam, hogy a felületi/szemcsehatár hányad növelésével egy ugyanolyan elsőrendű fázisátalakulás megy végbe (nagy fedettségű állapotból kis fedettségű állapotba), mintha a hőmérsékletet emelnénk. Azt találtam továbbá, hogy a szegregáció stabilizálhatja a szemcseméretet, de Fowler-Guggenheim közelítésben ugyanaz a szemcseméret két különböző (kis és nagy) fedettséghez és hőmérséklethez is tartozhat. Emellett egy bizonyos felületi/szemcsehatár hányad alatt csak kis felületi fedettség mellett alakulhat ki stabil nano szemcseszerkezet. A számításokat kiterjesztve levezettem egy analitikai összefüggést a stabilizált szemcseméret és az ehhez tartozó hőmérséklet között [T1.5, T1.6].

2. Szilárdtest reakció többalkotós ötvözetekben

2.1. TÉZIS: Nitrogén diffúzió Ni alapú fémötvözetekben

Megmutattam, hogy nikkal alapú fémötvözetben az oldott atomok (Cr, Ti) precipitációja a nitrogén fugacitásának függvényében nemcsak a felületen, hanem a térfogatban is végbemegy. Bebizonyítottam, hogy a nitrogén saját koncentrációprofilján felfelé, úgynevezett „hegyre fel” diffúzióval jut az anyag belsejébe. A nitrogén kémiai aktivitásának megfelelő beállításával alkalmazható volt Wagner belső precipitációs reakcióra használatos analízise, melynek segítségével meghatároztam a nitrogén nikkalbéli mobilitását. Kimutattam, hogy reakciófrontnál kiváló oldott atomok szemikohere ns nitridált részecskék formájában jelennek meg az anyagban, valamint, hogy a kiválások létrejöttét kísérő térfogatváltozás mechanikai feszültség kialakulásához vezet a reakciófrontnál, ami a többségi Ni atomok szabad felületre történő diffúziójával relaxál [T2.1, T2.2, T2.3].

2.3. TÉZIS: Mintázatképződés szilárdtest-reakció során

Fe₃Si-Zn, Co₂Si-Zn és Ni₅₀Co₂₀Fe₃₀-Mg rendszereken végzett kísérleti eredményeinkre alapozva a mintázatképződés egy lehetséges fenomenologikus értelmezését adtam. Mivel a diffúziós zónában a folyamat során több mint egy Kirkendall sík jöhet létre rámutattam, hogy ezen speciális helyeket a szilárdtest-reakció során létrejövő fázis szemcséi, mint inert részecskék jelölik ki, térbeli mintázatot alkotva [T2.4, T2.5, T2.6]¹.

3. Kölcsönös diffúziós vizsgálatok

3.1. TÉZIS: Diffúziós együtthatók vizsgálata háromalkotós fémes rendszerekben

Cu-Ni-Fe rendszerben hajtottam végre olyan kölcsönös diffúziós kísérletet 1000°C-on, ahol három különböző diffúziós párban mért diffúziós utvonat, az izoterma ugyanazon pontján keresztezte egymást. A három mintában mért diffúziós profilból három független kölcsönös diffúziós együttható halmazt számítottam ki a metszésponthoz tartozó összetételnél. A mérés alapján megmutattam, hogy a háromalkotós szilárd oldat esetén kiszámítható négy koncentrációfüggő kölcsönös diffúziós együttható értékei oly mértékben szórnak, hogy tudományos tartalmuk megkérdőjelezhető. Amennyiben a kölcsönös együtthatókból az ún. redukált mátrix formalizmust használva kiszámítjuk a három komponens trésszer együtthatóját is, a bizonytalanság tovább nő. Ezen alapos méréssorozat bemutatásával az volt a célunk, hogy felhívjuk a tudományos közösség figyelmét arra, hogy a háromalkotós diffúziós kísérletekből meghatározható diffúziós együtthatók értékének eddig ismert módon történő mérése igen nagy bizonytalansággal fogadható csak el [T3.1].

3.2. TÉZIS: Alumínium trésszer diffúziós együttható meghatározása Ni₃Al-ban

Új módszert dolgoztam ki a kisebbségi komponens trésszer diffúziós együtthatójának meghatározására a nyomjelzéses technika és a kölcsönös diffúziós kísérletek kombinálásával. Kísérletileg kimutattam, hogy a Ni₃(Al,Ge) kvázi-binér rendszerben a többségi (Ni) komponens trésszer diffúziós együtthatója exponenciális függvénye az ötvözet germánium koncentrációjának. A mérések alapján elsőként adtam kvantitatív becslést a más módon nehezen meghatározható alumínium diffúziós együtthatójának értékére [T3. 2, T3.3]. Kölcsönös diffúziós módszert dolgoztam ki és alkalmaztam az alumínium trésszer diffúziós együtthatójának meghatározására az egyik legtöbbet kutatott szerkezeti anyagban, a Ni₃Al-ban (γ' fázis). A kísérlet során diffúziós párként használt kétfázisú anyagok (Ni₆₅Al₃₅/Ni₈₅Al₁₅) között lejátszódó szilárdtest reakcióban az egyetlen keletkező fázis a γ' szuperötvözet. A méréssorozat alapján elsőként adtam meg az alumínium trésszer diffúziós együtthatóját:

$$D_{\text{Al}} = 5.05 \times 10^7 \left(\begin{matrix} +2.28 \times 10^{-6} \\ -1.117 \times 10^{-7} \end{matrix} \right) \exp \left[\frac{-243 \pm 16 \text{ kJ/mol}}{RT} \right] m^2 \text{sec.}$$

¹ Ezek az eredmények M. Rijnders PhD értekezésében is szerepelnek, akinek tutora voltam PhD munkája során

Eredményeim alátámasztják azt az elméleti megközelítést, mely szerint az fcc L_{12} típusú anyagokban a kisebbségi atomok diffúziója úgy történik, hogy a kisebbségi (Al) atomok a többségi (Ni) atomok alrácsát használják diffúziós ugrásaik során [T3.4].

4. Kirkendall effektus

4.1. TÉZIS: Stabil és instabil Kirkendall síkok:

Kísérletileg igazoltuk azt a fenomenologikus megközelítésen alapuló állítást, hogy a kölcsönös diffúzió során keletkező Kirkendall sík nem szükségképp egyedi [T4.1, T4.3, T4.4]. A reakcióban résztvevő komponensek diffúziós együtthatóitól függően több Kirkendall sík is kialakulhat. Az Au-Zn kétalkotós rendszerben, demonstráltam, hogy a kiinduló Au-Zn ötvözet összetételétől függően a mintában egy vagy két stabil, illetve egy instabil Kirkendall sík is keletkezhet [T4.2]. A folyamatot nano skálán számítógépes szimulációval is vizsgáltam. Megmutattam, hogy mivel ezen a skálán a vakancia források és nyelők távolsága összemérhető a minta méretével, a Kirkendall effektushoz vezető szokásos vakancia elnyelődési folyamatok nem működnek [T4.5]².

4.2. TÉZIS: Nanoméretű mag-héj szerkezetek vizsgálata:

Ag/Au és Ag/Pd kétalkotós rendszerekben kísérletileg elsőként igazoltam, hogy tisztán Kirkendall effektus révén is kialakulhat üreges szerkezet. Megmutattam, hogy a képződött porózus nano részecske nem stabil, hanem a keletkezés hőmérsékletével megegyező hőmérsékleten történő hőkezelés során a porozitás megszűnik. Kísérletileg igazoltam, hogy az effektív pórusugár és a részecske kiindulási mérete között lineáris az összefüggés. A folyamat hőmérsékletfüggésének vizsgálata során megállapítottam, hogy az üreges szerkezet kialakulásához, illetve zsugorodásához szükséges időket a folyamatban résztvevő komponensek diffúziós együtthatóinak aránya szabja meg. [T4.6, T4.7, T4.8]³.

² Ezek az eredmények M.J.H. van Dal PhD értekezésében is szerepelnek, akinek tutora voltam PhD munkája során

³ Ezek az eredmények Glodán Györgyi PhD értekezésében is szerepelnek, akinek témavezetője voltam PhD munkája során

A tézispontokhoz kapcsolódó közlemények listája

1. tézis

[T1.1] C. Cserhádi, D. L. Beke, I. A. Szabó:

Segregation and phase separation in thin films Nanostructured Materials **10/2** 195-204 (1998)

[T1.2] C. Cserhádi, D. L. Beke, I. A. Szabó:

Segregation, phase separation and grain boundary diffusion in thin films Defect and Diffusion Forum **156** 121 (1998)

[T1.3] C. Cserhádi, I.A. Szabó, D.L. Beke:

Size effects in surface segregation Journal of Applied Physics **83/6** 3021-3027 (1998)

[T1.4] D.L. Beke, C. Cserhádi, Z. Erdélyi, I.A. Szabó:

Chap. Segregation in Nanostructures Nanoclusters and Nanocrystals (2003) American Scientific Publishers, California, USA Editor: H.S. Nalwa

[T1.5] D.L. Beke, C. Cserhádi, I.A. Szabó:

Segregation inhibited grain coarsening in nanocrystalline alloys Journal of Applied Physics **95/9** 4996-5001 (2004)

[T1.6] D.L. Beke, Z. Erdélyi, I.A. Szabó, C. Cserhádi:

Nanoscale effects in Diffusion Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials Vol. **19** (2004) 107-128

2. tézis

[T2.1] A.A. Kodentsov, J.H. Gulpen, C. Cserhádi, J.K. Kivilahti, F.J.J. van Loo:

High temperature nitridation of Ni-Cr alloys Metallurgical and Materials Transactions **27A** 59-69 (1996)

[T2.2] A.A. Kodentsov, M.J.H. van Dal, C. Cserhádi, J.K. Kivilahti, F.J.J. van Loo:

On Nitrogen Diffusion during the Internal Nitridation of Ni-Based Alloys Defect and Diffusion Forum **143-147** 1619-1624 (1997)

[T2.3] A.A. Kodentsov, M.J.H. van Dal, C. Cserhádi, L. Daróczi, F.J.J. van Loo:

Permeation of nitrogen in solid nickel and deformation phenomena accompanying internal nitridation Acta Materialia **47/11** 3169-3180 (1999)

[T2.4] M.R. Rijnders, A.A. Kodentsov, C. Cserhádi, J. van den Akker, F.J.J. van Loo:

Periodic Layer Formation during Solid State Reactions Defect and Diffusion Forum **129-130** 253-266 (1996)

[T2.5] A.A. Kodentsov, M.J.H. van Dal, C. Cserhádi, A.M. Gusak, F.J.J. van Loo:

Patterning in Reactive Diffusion Defect and Diffusion Forum **194-199** 1491-1502 (2001)

[T2.6] Y. Gong, Y. Chen, D. Liu, Y. Zhang, C. Cserhádi, A. Csik:

Investigation of periodical-layered structure during solid state reactions of Zn/Cu_xTi_y system ACTA Metallurgica Sinica **52:(3)** 349-354. (2016)

3. tézis

[T3.1] C. Cserhádi, Ü. Ugaste, M. J. H. van Dal, N.J.H.G.M. Lousberg, A.A. Kodentsov, F.J.J. van Loo: *On the relation between interdiffusion and tracer diffusion coefficients in multicomponent solid solutions* Defect and Diffusion Forum **194-199** 189-194 (2000)

[T3.2] C. Cserhádi, I.A. Szabó, G. Erdélyi, Zs. Csepeli:
Interdiffusion and ^{63}Ni Tracer Diffusion in $\text{Ni}_3(\text{AlGe})$ Compounds: Estimation of Al Diffusivity Defect and Diffusion Forum **143-147** 263-268 (1997)

[T3.3] C. Cserhádi, I.A. Szabó, Zs. Márton, G. Erdélyi:
Tracer diffusion of ^{63}Ni in $\text{Ni}_3(\text{Al, Ge})$ ternary intermetallic compound, Intermetallics **10** 887-892 (2002)

[T3.4] C. Cserhádi, A. Paul, A.A. Kodentsov, M.J.H. van Dal, F.J.J. van Loo:
Intrinsic diffusion in Ni_3Al system Intermetallics **11** 291-297 (2003)

4. tézis

[T4.1] M.J.H. van Dal, A.M. Gusak, C. Cserhádi, A.A. Kodentsov, F.J.J. van Loo:
Microstructural Stability of the Kirkendall plane in Solid-State Diffusion Physical Review Letters **86/15** 3352-3355 (2001)

[T4.2] M.J.H. van Dal, A.M. Gusak, C. Cserhádi, A.A. Kodentsov, F.J.J. van Loo:
Spatio-temporal instabilities of the Kirkendall marker planes during interdiffusion in β' -AuZn Philosophical Magazine A **82 N5** 943-954 (2002)

[T4.3] I.A. Szabó, G. Opposits, C. Cserhádi, D.L. Beke:
The Effect of Stresses on the Selection of the Kirkendall Marker Plane Defect and Diffusion Forum **216-217** 47-52 (2003)

[T4.4] A.A. Kodentsov, A. Paul, M.J.H. van Dal, C. Cserhádi, A.M. Gusak, F.J.J. van Loo:
On the spatial stability and bifurcation of the Kirkendall plane during solid-state interdiffusion Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences **33**: 210-233. (2008)

[T4.5] J.Tomán, C. Cserhádi, Y. Iguchi, Z. Jánosfalvi, Z. Erdélyi:
Investigation of the role of vacancy sources and sinks on the Kirkendall-effect on the nanoscale Thin Solid Films **591**: 363-367. (2015)

[T4.6] G. Glodán, C. Cserhádi, I. Beszeda, D.L. Beke:
Production of hollow hemisphere shells by pure Kirkendall porosity formation in Au/Ag system Applied Physics Letters **97:(11)** 113109-1-113109-3. (2010)

[T4.7] G. Glodán, C. Cserhádi, D.L. Beke:
Temperature-dependent formation and shrinkage of hollow shells in hemispherical Ag/Pd nanoparticles Philosophical Magazine **92:(31)** 3806-3812. (2012)

[T4.8] C.Cserhádi, G. Glodán, D.L. Beke:
Hollow Hemisphere Shell Formation by pure Kirkendall Porosity Diffusion Foundations **1**: 61-73. (2014)

Irodalomjegyzék

-
- [1] J. Weismüller. *Nanostruct. Mater.*, **3**:261 (1993)
 - [2] R. Kirchheim. *Acta Mater.*, **50**:413, 2002.
 - [3] G.Martin, *Phys. Rev. B*, **41**:2279, (1990)
 - [4] C. Cserhádi and D.L. Beke H. Bakker. *Surface Science*, **1**:193 (1993)
 - [5] A.A. Kodentsov, J.K. Kivilahti, and F.J.J. van Loo. *High Temp. Mater. Sci.*, **34**:137 (1995)
 - [6] J.H. Swisher. *Oxidation of Metals and Alloys*, ed. D.L. Douglass. ASM, Metals Park, OH, page 235 (1971)
 - [7] Kazimierz Osinski. The influence of Aluminium and Silicon on the reaction between iron and zinc. PhD thesis, Eindhoven University of Technology Eindhoven, The Netherlands, (1983).
 - [8] Marco Raymond Rijnders. Periodic Layer Formation During Solid State Reactions. PhD thesis, Technische Universiteit Eindhoven, (1996)
 - [9] H. Mehrer. *Diffusion in solids metals and alloys. Landolt Börnstein*, vol. III/26. Springer (1990)
 - [10] K.J. Rönkä, A.A. Kodentsov, P.J.J. van Loon, J.J. Kivilahti, and F.J.J. van Loo. *Metall. Trans A*, **27A**:2229 (1996)
 - [11] J. F. Cornet and D. Calais. *J. Phys. Chem. Solids.*, **33**:1675–1684 (1972)
 - [12] F. J. J. van Loo, G. F. Bastin, and G. D. Rieck. *Sci. Sint.*, **11**:9–27 (1979)
 - [13] J. Philibert. *Atom Movements, Diffusion and Mass Transport in Solids*. Les Editions de Physique, Les Ulis, France, 1991.
 - [14] Y. Yin, R.M. Rioux, C.K. Erdonmez, S. Hughes, G.A. Somorjai, and A.P. Alivisatos. *Science*, **304**:711, 2004.
 - [15] R. Nakamura, J.G. Lee, D. Tokozakura, H. Mori, and H. Nakajima. *Mater. Lett.*, **61**:1060, 2007.
 - [16] A.M. Gusak, T.V. Zaporozhets, K.N. Tu, and U. Gösele. *Phil. Mag.*, **85**:4445 (2005)
 - [17] I.V. Belova and G.E. Murch. *J of Phase Eq. and Diff.*, **26**:430 (2005)
 - [18] B.Ya. Pines, *J.Tech.Phys (orosz nyelven)* **22**:1908 (1952)
 - [19] K. Osinski, A.W. Vriend, G.F. Bastin, and F.J.J. van Loo. *Z.Metallkunde*, **73**:258 (1982)
 - [20] A.A. Kodentsov, M.J.H. van Dal, and F.J.J. van Loo. *Interfacial Science in Ceramic Joining*, ed. A. Bellosi, T. Kosmac and A.P. Tomsia., page 15, 1998.
 - [21] C. Wagner. *Z. Elektrochem.*, 63:772, 1959.
 - [22] G.F. Bastin. *Diffusie in het systeem titaan-nikkel*. PhD thesis, Eindhoven University of Technology Eindhoven, The Netherlands (1972)
 - [23] T. Shimozaki, Y. Goda, Y. Wakamatsu, M. Onishi. *Defect and Diffusion Forum*, **95-98**:629 (1993)