

Felületi és határfelületi diffúziós folyamatok kristályos anyagokban

MTA Doktori Értekezés

CSERHÁTI CSABA

2019. február 7.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
1.1. Átlagtér modell	1
1.2. Felületi szegregáció	2
1.3. Determinisztikus kinetikai egyenletek	5
1.4. A diffúzió elmélete	7
1.4.1. A diffúzió kontinuum elmélete: Fick diffúziós törvényei	7
1.4.2. A diszkrét Fick egyenlet	8
1.4.3. Diffúzió és drift; a Nerst-Einstein egyenlet	9
1.4.4. Kölcsönös diffúziós probléma	12
1.4.5. A diffúzió fenomenologikus elmélete	16
1.4.6. Kirkendall effektus	19
1.4.7. A Boltzmann-Matano eljárás	20
2. Felületi és határfelületi szegregáció nanoszerkezetű anyagokban	23
2.1. Bevezetés	23
2.2. Szemcseméret stabilizáció fázisszeperálódó nano szerkezetű anyagokban	26
2.2.1. Diszkusszió	30
2.3. Szegregáció gátolt szemcsenövekedés kétalkotós nanokristályos ötvözetekben	30
2.3.1. Diszkusszió	35
2.4. Szegregáció és fázisszeperáció nanoszerkezetű anyagokban	35
2.4.1. Diszkusszió	39
3. Szilárdtest reakció többalkotós ötvözetekben	42
3.1. Nitrogén diffúzió Ni alapú fémötvözetekben	44
3.1.1. Bevezetés	44
3.1.2. Kiválasztott kísérletek nagy nitrogén nyomáson	45
3.1.3. A Ni-Cr ötvözet nitridálódása 1398 K hőmérsékleten	50
3.1.4. Nitrogén diffúziója a Ni-Cr ötvözet 1398 K -en történő nitridálódása során	50
3.1.5. Kiválasztott kísérletek $NH_3 + H_2$ keverékben	53
3.1.6. Nitrogén transzport nikkelen	57
3.1.7. A belső precipitációs folyamat mechanizmusáról	58
3.1.8. Diszkusszió	61
3.2. Mintázatképződés szilárdtest-reakció során	62
3.2.1. Bevezetés	62
3.2.2. Kísérletek	63
3.2.3. Eredmények	63
3.2.4. Diszkusszió	67
4. Kölcsönös diffúziós vizsgálatok	69
4.1. Diffúziós együtthatók vizsgálata háromalkotós fémes rendszerekben	69
4.1.1. Bevezetés	69
4.1.2. Elmélet	69
4.1.3. Kísérletek	72
4.1.4. Eredmények	73

4.1.5.	Diszkusszió	75
4.2.	Al trésszer-diffúziós együttható meghatározása Ni_3Al -ban	75
4.2.1.	Bevezetés	75
4.2.2.	Kölcsönös diffúziós mérések Ni_3Al/Ni_3Ge háromalkotós rendszerben	76
4.2.3.	^{63}Ni trésszer-diffúziós együttható mérése $Ni_{75}(Al_xGe_{25-x})$ háromalkotós rendszerben	78
4.2.4.	Intrinszik diffúzió Ni_3Al -ban	82
4.2.5.	Diszkusszió	88
5.	Kirkendall effektus	90
5.1.	Stabil és instabil Kirkendall-síkok	90
5.1.1.	Bevezetés	90
5.1.2.	Kísérletek	91
5.1.3.	Eredmények	93
5.1.4.	Diszkusszió	98
5.2.	Vakancia források/nyelők és a Kirkendall effektus	100
5.2.1.	Bevezetés	100
5.2.2.	Eredmények	101
5.2.3.	Diszkusszió	103
5.3.	Nano méretű mag-héj szerkezetek vizsgálata	103
5.3.1.	Bevezetés	103
5.3.2.	Kísérletek	105
5.3.3.	Eredmények	106
5.3.4.	Diszkusszió	110
6.	Függelék	113
6.1.	A Függelék	113
6.2.	B Függelék	114

Jelmagyarázat

z_l, z_v	laterális és vertikális koordinációs szám
Z	koordinációs szám; $Z = z_l + 2z_v$
n_{iA}	az A típusú atomok száma az i -edik atomi síkon
N_A	az A típusú atomok száma a rendszerben
c_i	az A típusú atomok atomtörtje az i -edik atomi síkon
N	az összes atomi hely száma a rendszerben
m	a felülettel párhuzamos atomi síkok száma a filmben
ξ	felületi hányad ($2/m$)
c_s	az A típusú atomok atomtörtje a felületi rétegben
T	abszolút hőmérséklet
k	Boltzmann állandó
V_{AA}, V_{BB}, V_{AB}	legközelebbi szomszéd párkölsönhatási energiák
V	rendeződési energia
$J_{i,i+1}$	az A atomok nettó árama az i -edik és az $i + 1$ -edik rácssík közt
$\Gamma_{i,i+1}$	az A atomok ugrási frekvenciája az i -edik és az $i + 1$ -edik rácssík közt
μ_i^0	a tiszta i -típusú anyag sztenderd ($298\text{K } 10^5\text{Pa}$) kémiai potenciálja
μ_i	az i -edik komponens kémiai potenciálja
γ_i	az i -edik komponens termodinamikai aktivitási együtthatója
a_i	az i -edik komponens termodinamikai aktivitása
Φ_i	az i -edik komponens termodinamikai faktora
X_i	az i -típusú atomok atom, vagy móltörtje N_A/N
C_i	az i -típusú komponens koncentrációja (mol/m^3)
j_i	az i -edik komponens atomi áramsűrűsége ($\text{mol}/\text{m}^3/\text{s}$)
x	helykoordináta (m)
D_{RND}^*	a véletlen bolyongásból (Brown-mozgás) származó diffúziós együttható
D^*	trészer diffúziós együttható
D_i	az i -edik komponens öndiffúziós együtthatója (m^2/s)
$\bar{D}$	saját (intrinszik) diffúziós együttható
$\tilde{D}$, vagy $\tilde{D}_D$	Darken-féle kölcsönös diffúziós együttható
$\tilde{D}_{NP}$	Nerst-Planck-féle kölcsönös diffúziós együttható
x_M	Matano-sík pozíciója
x_K	Kirkendall-sík pozíciója
v_K	a Kirkendall-sík sebessége
V_m	átlagos moláris térfogat (mol/m^3)
V_i	az i -edik komponens parciális moláris térfogata (mol/m^3)
W	vakanciaszél
R_i	általános termodinamikai erő
J_i	általános áram
L_{ki}	Onsager-féle fenomenológikus együtthatók
LM	fénymikroszkóp
SEM	pásztázó elektronmikroszkóp
TEM	transzmissziós elektronmikroszkóp
EPMA	elektronsugaras mikroanalízis
SE	szekunder elektron
BSE	visszaszórt elektron
BFI	világos látóterű kép
DFI	sötét látóterű kép
SAD	határolt területű elektron diffrakció
CBED	konvergens sugaras elektron diffrakció

Előszó

Amikor két különböző szilárd anyagot egymással érintkezésbe hozunk, akkor azok kölcsönösen keverednek egymással. Ezt a folyamatot diffúciónak nevezzük. Ilyenkor a kiindulási anyagoktól, a hőmérséklettől és a hőkezelési idő hosszától függően a kezdeti állapottól eltérő, új koncentrációeloszlás jön létre. Amennyiben ismerjük a diffúzióban részt vevő atomok mozgékonyosságát, illetve annak koncentrációtól és hőmérséklettől való függését, a hőkezelés hatására kialakuló új koncentrációeloszlás előre megjósolható. Ezek az adatok leginkább kétalkotós rendszerekben ismertek, ennél több komponens esetén nagyon hiányosak. Az adatok és folyamatok ismeretének hiányosságai talán még hangsúlyosabbak, szabad felületek, vagy kémiai és szerkezetileg különböző anyagokat elválasztó határok közelében. A diffúziós adatok ismeretének fontosságára néhány példát sorolok fel:

- Fémekben (metallurgiában) számtalan olyan diffúzió vezérelt folyamat működik, amely meghatározza az anyag szerkezetét, így annak tulajdonságait: homogenizáció, nem-martenzites fázisátalakulás, precipitáció, oxidáció, szinterelés.
- Bevonat készítés, forrasztás, hegesztés esetén ismerni kell, hogy az alapanyag és az alkalmazott anyag között az adott hőmérsékleten milyen kölcsönhatás eredményeképpen alakul ki a kötés.
- A diffúziós adatok információt szolgáltatnak alapvető fizikai és termodinamikai jelenségekről, mint a ponthibák, vagy a különböző komponensek termodinamikai aktivitása.

A jelenségek megértéséhez mindezen felül nagyon fontos figyelembe venni, hogy a minta méretének csökkenése számos olyan történéshez vezet, melyek mind a folyamat egyensúlyi állapotára, mind annak időbeli lefolyására, kinetikájára is hatással vannak. Mivel az atomok átrendeződése diffúzióval megy végbe, a folyamat kinetikája tükrözi a diffúzió jellegzetességeit, vagy utalhat kevert folyamatokra, mint pl. a felületi, vagy térfogati szegregáció. Diffúziós szempontból az is lényeges, hogy mivel az atomok vándorlásához kristályhibák (fémek esetében pl. leggyakrabban üres rácshelyek) szükségesek, az atomok mozgékonyága több nagyságrenddel kisebb a térfogatban, mint a határokon.

A tiszta fémek és ötvözetek tulajdonságai erősen függenek felületük szerkezetétől, szennyezettségétől és összetételétől. Egy ötvözet esetén a felületi, vagy szemcsehatár réteg összetétele általában különbözik a térfogattól (ez a felületi szegregáció).

Jelen értekezésben be kívánom mutatni munkásságom azon vizsgálatait és eredményeit, melyeket különböző anyagok érintkezési felületénél, vagy annak közelében lejátszódó atomi mozgási folyamatokhoz – felületi szegregáció, kölcsönös diffúzió, szilárdtest-reakció – kapcsolódóan végeztem. Az érintkezési felület, vagy kontaktus alatt egyaránt értem a szabad felületet mint vákuum/anyag határfelületet, de a kémiai és/vagy szerkezetileg különböző anyagokat elválasztó határokat, interfészeket is. A jelenségeket mikro, vagy nanoskálán vizsgáltam, esetenként ugyanazt a jelenséget mindkét mérettartományban. Az eredmények újdonsága és értéke a problémák egyedi megközelítésében és a szisztematikusan elvégzett kísérleti munkában rejlik.

Munkám során egyaránt végeztem kísérleti és elméleti munkát. A számítógépes szimulációk javarészt a felületi szegregáció jelenségének, illetve a méretek csökkenéséből

származó tulajdonságok megértését szolgálta. A kísérleti vizsgálatok során pedig inkább elméleti eredményekre támaszkodva terveztünk méréseket elméletileg megjósolt jelenségek igazolására. Esetenként természetesen az elméleti, vagy számítógépes szimulációs eszköztárat hívtuk segítségül a kísérleti eredmények értelmezéséhez. Számos adatgyűjtő, adatfeldolgozó szoftvert is készítettem a mérések illetve a kiértékelések támogatására. A felületi és határfelületi szegregációval kapcsolatos elméleti és számítógépes szimulációs kutatásokat alapvetően a Debreceni Egyetem Szilárdtest Fizikai Tanszékén és az Amszterdami Egyetem Van der Waals-Zeeman Laboratóriumában végeztem, míg a kísérleti vizsgálatok során a legmeghatározóbb partner az Eindhoveni Műszaki Egyetem Anyagtudományi Tanszéke volt.

1 Bevezetés

A nano méretű struktúrák egyre intenzívebb alkalmazása miatt kiemelt fontosságú ismerni milyen hatása van a krisztallitok méretének ezen anyagok fizikai és műszaki jellemzőire. Fontos tudni, hogy a kis mérettel megnövekvő felület/térfogat arány hogyan befolyásolja a nanoszerkezetű anyagok mechanikai, termikus, elektromos, mágneses, optikai és kémiai tulajdonságait. Ennek egyik aspektusa az, hogy pl. ötvözetek esetében a méret csökkenése milyen hatással van a szabad, vagy határfelületek közelében lévő atomok egyensúlyi elrendeződésére. Egészen biztos, hogy egy méret alatt, a diffúzió, vagy szegregáció által befolyásolt tartományok átfednek, ami méreteffektusokhoz vezet. Ennek megjelenése különböző lehet, csökkenhet például a rendszerben meglévő kémiai rend, megváltozhat az oldékonysági határ, így a rendszer fázisdiagramja, vagy akár az egész rendszer egyensúlya oly módon, hogy az új elrendeződés következtében fázis-, vagy szemcseméret-stabilizáció is létrejöhet a nanotartományban.

1.1. Átlagtér modell

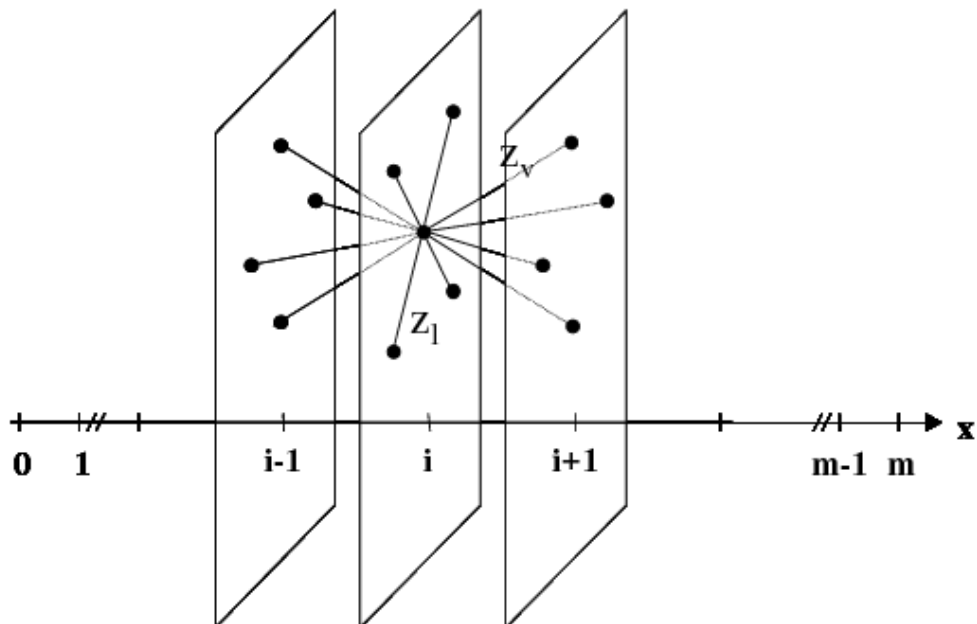
A vékony filmben lejátszódó diffúziós folyamatot AB reguláris szilárd oldat egydimenziós multiréteg modellje segítségével vizsgáltam. A modell egy m db atomi rétegből álló film, ahol a rétegek a távolsága állandó, z_l és z_v pedig a síkbeli (laterális) és a síkra merőleges, (vertikális) koordinációs számok, valamint $Z = z_l + 2z_v$ (például egy fcc kristályrács $[100]$ kristálytani irányban $z_l = 4, z_v = 4$) (ld. 1.1 ábra). Természetesen az első és az utolsó rácssíknak csak az egyik oldalon vannak szomszédjai. Az első síknak a másodikon, az utolsónak az utolsó előttin. A legközelebbi szomszédok száma ezeken a síkokon Z helyett $z_l + z_v$. A lemez két felületén tehát szabad kötések vannak, emiatt, a modellt felvágott kötés modellnek is hívják. Legyen n az atomi helyek száma minden atomi síkon, n_{iA} pedig az A atomok száma az i -edik atomi síkon. Ekkor $c_i = n_{iA}/n$ az A atomok hányada az i -edik síkon, $X = N_A/N$ pedig az A atomok átlagos atomtörtje a teljes filmben (ahol N_A és N az A atomok, illetve az összes atomi hely száma a rendszerben).

A két szabad felülettel rendelkező film egy atomjára jutó szabadenergiáját ezután legközelebbi szomszéd, Bragg-Williams közelítésben [1] a következőképpen írható fel [2,3]:

$$\begin{aligned}
 f = & \frac{Z}{2} V_{BB}(1 - X) + \frac{Z}{2} V_{AA}X + ZVX - \frac{\xi}{2} V z_l \sum_{i=1}^m c_i^2 \\
 & - \frac{\xi}{2} z_v \left[V_{BB}(1 - c_s) + V_{AA}c_s + 2Vc_s + 2V \sum_{i=1}^{m-1} c_i c_{i-1} \right] \\
 & + \frac{\xi}{2} kT \sum_{i=1}^m \left[c_i \ln c_i + (1 - c_i) \ln(1 - c_i) \right],
 \end{aligned} \tag{1.1}$$

ahol c_s a felületi réteg összetétele, $\xi = 2/m$ a felületi hányad, T a hőmérséklet, k pedig a Boltzmann-állandó. V_{AA}, V_{BB} és V_{AB} a legközelebbi szomszéd $A - A$, $B - B$ és $A - B$ atomok közti párkölcsönhatási energiák ($V_{AA}, V_{BB}, V_{AB} < 0$). Defináljuk még a

$$V = V_{AB} - \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2} \tag{1.2}$$



1.1. ábra. Rác síkok és legközelebbi szomszédok az m -atomi rétegből álló filmben. z_l és z_v a laterális és a vertikális koordinációs számok. Az első és az utolsó rác síknak csak az egyik oldalon vannak szomszédjai, a lemez két felületén tehát szabad kötések vannak, ezért a modellt felvágott kötés modellnek is hívják.

úgynevezett rendeződési energiát, vagy reguláris szilárd oldat paramétert. Ha V előjele negatív, a rendszer rendeződésre hajlamos, mivel ebben az esetben, az $A - B$ párok számának növekedése csökkenti a rendszer szabadenergiáját, míg ha a V előjele pozitív, akkor a rendszer a szétválást preferálja, mert ebben az esetben a teljes szabadenergiát az azonos atomok közti $A - A$ és $B - B$ kötések számának növekedése csökkenti.

1.2. Felületi szegregáció

Amennyiben a rendszer atomjainak szabad felülethez közeli elrendeződését, azaz a film szegregációs tulajdonságait akarjuk vizsgálni, az (1.1) energia-kifejezés minimumát kell keresnünk az alábbi anyagmegmaradási feltétel figyelembevételével:

$$\Phi = \sum_{i=1}^m c_i - mX = 0. \quad (1.3)$$

A megoldandó egyenlet tehát egy feltételes szélsőértékszámítási feladat:

$$\frac{\partial f}{\partial c_i} - \lambda \frac{\partial \Phi}{\partial c_i} = 0. \quad (1.4)$$

A kifejezésben λ a Lagrange féle multiplikátor. A deriválást elvégezve a következő egyenletrendszerhez jutunk:

$$-\frac{z_l}{2}4Vc_i - \frac{Z - z_l}{2}2V(c_{i+1} + c_{i-1}) + kT \ln \frac{c_i}{1 - c_i} - \lambda m = 0 \quad (1.5)$$

$$1 < i < m$$

$$-\frac{z_l}{2}4Vc_1 - \frac{Z - z_l}{2}(P_o + 2Vc_2) + kT \ln \frac{c_1}{1 - c_1} - \lambda m = 0$$

$$i = 1$$

$$-\frac{z_l}{2}4Vc_m - \frac{Z - z_l}{2}(P_o + 2Vc_{m-1}) + kT \ln \frac{c_m}{1 - c_m} - \lambda m = 0$$

$$i = m$$

ahol a

$$P_o = \frac{1}{2}(V_{AA} - V_{BB}) + V$$

jelölést használtam. Látható, hogy a felvágott kötések miatt a felületi rétegekre kapott egyenletek különböznek a többitől. A fenti egyenleteket összegezve:

$$-\lambda m = \frac{Z - z_l}{m}2V\left(\frac{P_o}{2V} + mX - \frac{c_1 + c_m}{2}\right) + \frac{z_l}{2}4VX$$

$$- \frac{kT}{m} \sum_{i=1}^m \ln \frac{c_i}{1 - c_i} \quad (1.6)$$

és ezt (1.5)-be visszaírva, a felületi szegregáció általános egyenleteihez jutunk:

$$\begin{aligned}
& \frac{z_l}{2}4V(c_i - X) + \frac{Z - z_l}{2}2V[(c_{i+1} + c_{i-1}) \\
& - \frac{2}{m} \left(\frac{P_o}{2V} + mX - \frac{c_1 + c_m}{2} \right)] \\
& = kT \left(\ln \frac{c_i}{1 - c_i} - \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \ln \frac{c_i}{1 - c_i} \right)
\end{aligned} \tag{1.7}$$

$$1 < i < m$$

$$\begin{aligned}
& \frac{z_l}{2}4V(c_1 - X) + \frac{Z - z_l}{2}2V \left[\left(\frac{P_o}{2V} + c_2 \right) \right. \\
& - \left. \frac{2}{m} \left(\frac{P_o}{2V} + mX - \frac{c_1 + c_m}{2} \right) \right] \\
& = kT \left(\ln \frac{c_1}{1 - c_1} - \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \ln \frac{c_i}{1 - c_i} \right)
\end{aligned}$$

$$i = 1$$

$$\begin{aligned}
& \frac{z_l}{2}4V(c_m - X) + \frac{Z - z_l}{2}2V \left[\left(\frac{P_o}{2V} + c_{m-1} \right) \right. \\
& - \left. \frac{2}{m} \left(\frac{P_o}{2V} + mX - \frac{c_1 + c_m}{2} \right) \right] \\
& = kT \left(\ln \frac{c_m}{1 - c_m} - \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \ln \frac{c_i}{1 - c_i} \right)
\end{aligned}$$

$$i = m.$$

Az egyenletrendszer bemenő paraméterei a párkölcsönhatási energiák V_{AA}, V_{BB} és V , a koordinációs számok, melyek a felülettel párhuzamos atomi síkok kristálytani irányát adják meg, az ötvözet összetételét megadó X átlagos összetétel, a T abszolút hőmérséklet és a lemez kristálysíkjainak számát megadó, a lemez vastagságát jellemző m paraméter. A minimalizálás eredményeképp kapott (1.7) egyenletrendszer megoldását adó koncentrációprofil mutatja meg az atomok elrendeződését a rendszer egyensúlyi állapotában.

Érdemes megemlíteni, hogy a kapott egyenletrendszer gyakorlatilag azonos a Legrand és kutatócsoportja [4] által használt egyenletekkel. A különbség az, hogy míg ők munkájukban félvégtelen mintával dolgoztak, nálunk a kristálysíkok száma véges, azaz lehetőségünk van arra, hogy megvizsgáljuk, milyen hatással van a lemez vastagságának (azaz a szemcseméretnek) változtatása a kialakuló egyensúlyi koncentrációeloszlásra.

A (1.5) egyenletekből a λ Lagrange féle multiplikátor fizikai jelentése is látható. A kifejezést átalakítva:

$$\begin{aligned}
& -\frac{2V}{kT} [Zc_i + z_v(c_{i+1} + c_{i-1} - 2c_i)] + \ln \frac{c_i}{1 - c_i} \\
& = \frac{\lambda m}{kT} = \mu_i \\
& 2 < i < m
\end{aligned} \tag{1.8}$$

valamint a felületre, ($i=1$) kiszámítva:

$$-\frac{2V}{kT}[Zc_1 + z_v(\frac{P_o}{2V} + c_2 - 2c_1)] + \ln \frac{c_1}{1 - c_1} \quad (1.9)$$

$$= \frac{\lambda m}{kT} = \mu_1.$$

Az m -edik rétegre vonatkozó egyenlet alakilag ugyanilyen, csak c_1 -et kell c_m -re cserélni. Az egyensúlyi koncentrácioprofil tehát ez az egyenletrendszer adja meg. A fent definiált μ_i , a koncentráció függvénye minden atomi síkon. Egyensúly esetén μ_i értéke független attól, mely kristálysíkon számoljuk ki.

$$\mu_i = \mu.$$

Az így előállított függvényt ezért jogosan nevezhetjük kémiai potenciálnak a hagyományos termodinamikai megnevezés analógiájára. Valójában a filmben lévő tiszta A és tiszta B anyagok kémiai potenciáljának különbsége. Az elnevezés jogosságát beláthatjuk, ha az (1.8) kifejezést homogén térfogati anyagra vonatkoztatjuk, ahol $c_i = c$. Eszerint:

$$\mu = -\frac{2V}{kT}Zc + \ln \frac{c}{1 - c}, \quad (1.10)$$

ami – ahogy fentebb már írtam –, a filmben lévő tiszta A és tiszta B anyagok kémiai potenciáljának különbsége [5].

Az atomi elrendeződés leírásához fentebb bemutatott egyszerű eljárás során a teljes energiát a kötések összeszámlálásával kapjuk meg, figyelembe véve, hogy a felületen felvágott, szabad kötések vannak. A módszer lényegében egy átlagtérközelítésben elvégzett ISING-modell számítás [4,6] ahol a kölcsönhatási paraméterek a párkölcsönhatási energiák, melyeket bizonyos empirikus szabályok alkalmazásával a kohéziós energiákból számíthatunk [7]. Pontosabb közelítésekkel is találkozhatunk az irodalomban, például a beágyazott atom modellben (embedded atom modell [8]) az atomok méretkülönbségéből adódó rácsrelaxációkat is számításba lehet venni. Felvetődött, hogy átmeneti fémek esetében, a d elektronpályák kölcsönhatása miatt a rendszer teljes energiája nem írható fel egyszerűen a párkölcsönhatási energiák használatával, ebből a célból fejlesztették ki a TBIM módszert (Tight Biding Ising modell) [4], amely a rendszer szabadenergiáját egy effektív Hamilton függvény segítségével írja le. Ezekben az elméletekben az energetikai paraméterek becslése pontosabb, bár jóval bonyolultabb, de így alkalmasak konkrét kísérleti eredmények reprodukálására (pl. fázisdiagram számításokra [9]).

1.3. Determinisztikus kinetikai egyenletek

Ha nemcsak az egyensúlyi állapotra, hanem arra is kíváncsiak vagyunk milyen úton jut el a rendszer az egyensúlyba, azaz milyen a rendszer kinetikája, akkor ugyanezen keretek között (legközelebbi szomszéd kölcsönhatás, Bragg-Williams közelítés [1]), az úgynevezett determinisztikus kinetikus egyenleteket kell használnunk [3,10], melyek megadják hogyan változik pl. az A atomok koncentrációja az i -edik atomi síkon:

$$\frac{dc_i}{dt} = J_{i-1,i} - J_{i,i+1}. \quad (1.11)$$

A modellben a diffúziós folyamat a szomszédos rácssíkokon lévő atomok direkt helycseréjével valósul meg. A fenti egyenletben pl. $J_{i,i+1}$ az A atomok nettó árama az

i -edik és az $i + 1$ -edik sík között (az áramsűrűség, $j_{i,i+1} = J_{i,i+1}/q$, ahol q a minta felülete a diffúzió irányára merőlegesen):

$$J_{i,i+1} = z_v [c_i(1 - c_{i+1})\Gamma_{i,i+1} - c_{i+1}(1 - c_i)\Gamma_{i+1,i}], \quad (1.12)$$

ahol c_i -k a korábbiakhoz hasonlóan az A atomok atomtörtjei a különböző atomi síkokon. A kifejezésben szereplő ugrási frekvenciák, pl. a $\Gamma_{i,i+1}$, az A atomok ugrási frekvenciája az i -edik rétegről az $i + 1$ -edikre. Ezek alapján az (1.11) egyenlet a következő formát ölti:

$$\begin{aligned} \frac{dc_i}{dt} = -z_v [& c_i(1 - c_{i-1})\Gamma_{i,i-1} - (1 - c_i)c_{i-1}\Gamma_{i-1,i} \\ & + c_i(1 - c_{i+1})\Gamma_{i,i+1} - (1 - c_i)c_{i+1}\Gamma_{i+1,i}]. \end{aligned} \quad (1.13)$$

Az egyenletben szereplő ugrási frekvenciák hőmérsékletfüggése a szokásos Arrhenius-típusú:

$$\Gamma_{i,i+1} = \nu \cdot \exp\left(-\frac{E_{i,i+1}}{kT}\right). \quad (1.14)$$

Itt ν az ún. próbálkozási frekvencia, $E_{i,i+1}$ az atomok helycseréjének aktivációs energiája, az az energia, ami ahhoz kell, hogy az i -edik síkban lévő A atom és az $i + 1$ -edik síkban lévő B atom legközelebbi szomszéd kötéseit felszakítsuk és az atomokat az E_o energiájú ún. nyeregponthelyzetbe vigyük. A felületi síkon lévő atomok helycseréje alkalmával természetesen figyelembe kell vennünk, hogy ezen részecskék kötéseinek egy része szabad, felvágott kötés.

Az aktivációs energiát úgy kell megválasztani, hogy az egyenlet állandósult (steady-state) állapotban, azaz $dc_i/dt = 0$ esetén az egyensúlyi állapotot adja vissza. Mivel a rendszer zárt, az utóbbi feltétel azt is jelenti, hogy $J_{i,i+1} = 0$ minden i -re, amiből a következő feltételt kapjuk:

$$\frac{c_1(1 - c_{i+1})}{c_{i+1}(1 - c_i)} = \frac{\Gamma_{i+1,i}}{\Gamma_{i,i+1}}. \quad (1.15)$$

Az egyensúly fenti feltételét több energiaválasztás elégíti ki [11], ezek közül az általam használt a következő [10]:

$$\begin{aligned} E_{i,i+1} = E_o - [& z_v(c_i + c_{i+2}) + z_l c_{i+1}] (V_{AB} - V_{BB}) \\ & + [z_v(c_{i-1} + c_{i+1}) + z_l c_i] (V_{AB} - V_{AA}) \\ & - Z(V_{AB} + V_{BB}) \end{aligned} \quad (1.16)$$

$$i = 2, \dots, m - 1$$

$$\begin{aligned} E_{1,2} = E_o - [& z_v(c_1 + c_3) + z_l c_2] (V_{AB} - V_{BB}) \\ & + [z_v c_2 + z_l c_1] (V_{AB} - V_{AA}) - ZV_{BB} - (z_l + z_v) V_{AB}. \end{aligned} \quad (1.17)$$

Az (1.17) kifejezés a felületen lévő atomok aktivációs energiája (hasonló kifejezés írható fel az $(m - 1) - m$ rétegek közt), az (1.16) pedig a (két) felülettől különböző rétegben lévő atomokra vonatkozó összefüggés. Fontos megjegyezni, hogy a fenti kifejezés a $Z(V_{AB} + V_{BB})$ tagban különbözik a G.Martin [3] által használt energiakifejezéstől. Azzal ellentétben ugyanis az általam használt összefüggésben nem sérül a $c_i \rightarrow 1 - c_i$ invariancia, vagyis mindegy, hogy az A , vagy a B atomokra írjuk-e fel az egyenleteket.

1.4. A diffúzió elmélete

1.4.1. A diffúzió kontinuum elmélete: Fick diffúziós törvényei

A diffúzió jelenségének matematikai leírását elsőként Fick adta meg [12, 13]. Vegyünk egy rendszert, amiben különböző részecskék (atomok, ionok, pont hibák, stb.) lehetnek. Tegyük fel, hogy a rendszerben lévő különböző atomok koncentrációja térben csak egy irányban változik és ez a változás időfüggetlen, stacionárius. Jelölje a koncentrációt $C_i(x)$, ami az egységnyi térfogatban lévő részecskék mennyiségét jelenti ($[C_i] = \text{mol}/\text{m}^3$). Stacionárius esetben az i -edik komponens áramsűrűsége (j_i), arányos koncentrációjának gradiensevel:

$$j_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}, \quad (1.18)$$

ahol C_i az i -edik összetevő koncentrációja, D_i és j_i ugyanezen komponens öndiffúziós együtthatója és diffúziós áramsűrűsége [m^2/s], illetve [$\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$] egységben ¹. A fenti törvényt Fick I. törvényének nevezik, ami a hővezetés Fourier, illetve az elektromos vezetés Ohm törvényével analóg törvényszerűséget ír le.

A részecskék valamilyen irányú fluxusát nemcsak a koncentráció gradiense, hanem külső hajtóerők is befolyásolhatják. Amennyiben pl. elektromosan töltött részecskékről van szó (pl. elektronok, ionok), a mozgást mindenképp befolyásolja, ha külső elektromos erőteret alkalmazunk. Ez esetben, az anyagban a hajtóerőre reagáló részecskéknek lesz egy átlagsebessége $\langle v_i \rangle$, amelyből származó áram növeli a koncentrációgradiens miatt létrejövő áramot:

$$j_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} + \langle v_i \rangle C_i. \quad (1.19)$$

A jobb oldal első tagját *diffúziós*, míg a másodikat *drift* tagnak nevezik. A megkülönböztetésnek, mint látni fogjuk gyakorlati jelentősége van, mivel könnyedén hozható összefüggésbe kísérleti megfigyelésekkel.

Időfüggő esetben, amikor a koncentráció és az áram a minta minden egyes pontjában időről-időre változik, az (1.18) egyenletet az anyagmegmaradást leíró kontinuitási egyenlettel kell kombinálnunk:

$$\frac{\partial j_i}{\partial x} = -\frac{\partial C_i}{\partial t}. \quad (1.20)$$

Az (1.19) egyenletet ebbe beírva a következőt kapjuk:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (\langle v_i \rangle C_i). \quad (1.21)$$

Az általános diffúziós egyenlet tehát egy másodrendű parciális differenciálegyenlet, ami általában nem oldható meg analitikusan ha pl. D és/vagy v koncentrációfüggő. Az egyenlet és a megoldás leegyszerűsödik, amennyiben a fenti két mennyiség koncentrációfüggetlen:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - \langle v \rangle \frac{\partial C_i}{\partial x}. \quad (1.22)$$

A drift tagot is elhagyva kapjuk a szokásosan Fick II törvényének nevezett összefüggést:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}. \quad (1.23)$$

A fenti két egyenletnek meghatározott kezdő és határfeltételek esetén létezik analitikus megoldása [14–16], de (1.21) általában csak numerikusan oldható meg még akkor is, ha a drift-tagot elhanyagoljuk.

¹A j áramsűrűség elnevezése az angol nyelvű irodalomban "diffusion flux". A dolgozatban a továbbiakban az egyszerűség kedvéért a diffúziós áram és a diffúziós fluxus elnevezéseket fogom felváltva használni, de ezek alatt mindig a diffúziós áramsűrűséget, azaz az egységnyi felületen egységnyi idő alatt átáramlott részecskék mennyiségét értem.

Megoldás Boltzmann transzformációval

Az (1.21) másodrendű parciális differenciálegyenlet megoldásának egyik módszere, az ún. Boltzmann transzformáció alkalmazása [15]. Hanyagoljuk el az egyenletben a drift-tagot és vezessük be a $\lambda = x/\sqrt{t}$ változót. Ez a változótranszformáció persze csak akkor tehető meg, ha a kezdő és peremfeltételek mindegyike csak λ függvénye. Mivel:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{d}{d\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{d}{d\lambda}, \quad (1.24)$$

valamint

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{d}{d\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial t} = -\frac{\lambda}{2t} \frac{d}{d\lambda}, \quad (1.25)$$

a változó transzformációval a másodrendű parciális differenciálegyenlet közönséges másodrendű differenciálegyenletté szelődül:

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{dC_i}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left(D_i \frac{dC_i}{d\lambda} \right). \quad (1.26)$$

Amennyiben a diffúziós együtthatók koncentrációfüggetlenek, az egyenlet tovább egyszerűsödik:

$$\lambda \frac{dC_i}{d\lambda} = -2D_i \frac{d^2 C_i}{d\lambda^2}, \quad (1.27)$$

aminek megoldása formálisan:

$$C_i(\lambda) = A + B \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{\lambda}{2} \sqrt{D_i}\right), \quad (1.28)$$

ahol az A és B állandókat a kezdő és határfeltételek határozzák meg.

1.4.2. A diszkrét Fick egyenlet

A korábban felírt determinisztikus kinetikai egyenletek formalizmusa alkalmas arra, hogy kapcsolatot találjunk a Fick-féle diffúziós egyenlettel. A (1.13) egyenlet speciális eseteként tekintsünk egy 50 %-os összetételű térfogati ideális szilárd oldatot ($V = 0$). Ekkor a (1.16) aktiválási energiával felírt ugrási frekvenciák minden rétegben azonosak:

$$\Gamma_a = \nu \exp\left(-\frac{E_o - Z(V_{AA} + V_{BB})}{kT}\right), \quad (1.29)$$

Vezessük be a következő jelölést:

$$D = z_v a^2 \Gamma_a \quad (1.30)$$

ahol a a rácsparaméter. Az ugrási frekvenciát (1.13)-ba írva, feltéve hogy $V_{AA} = V_{BB}$, a klasszikus (1.23) Fick egyenletet kapjuk meg diszkrét alakban, koncentrációfüggetlen diffúziós együttható esetére:

$$\frac{dc_i}{dt} = D \frac{c_{i+1} - 2c_i + c_{i-1}}{a^2}.$$

Innen látható, hogy az (1.30) egyenletben bevezetett D jelölés, diffúziós együttható jelentésű mennyiség. A diszkrét és kontinuum egyenletek megfeleltetésére számos, az itt mutatott egyszerű eljárásnál jóval összetettebb, kimerítőbb levezetéssel találkozhatunk a téma irodalmában [11, 17, 18]. Ezen vizsgálatok során kidolgozott eljárásokat jó eredménnyel használták kísérleti eredmények illesztésére. Az ilyen irányú kutatások a modellek folyamatos továbbfejlesztése mellett rávilágítanak a fenomenologikus mennyiségek atomisztikus jelentésére is.

A diszkrét és/vagy kontinuum egyenletek alkalmazásának kérdése elsősorban a méretek csökkenésével merül fel. Ha valamely dimenziójában nanoméretű objektumokat vizsgálunk, szem előtt kell tartanunk, hogy a diszkrét és kontinuum egyenletek megoldásai mely hossz, vagy mérettartományban feleltethetők meg egymásnak. Ezzel kapcsolatban számos tankönyvben és folyóiratban találunk megközelítéseket [19–22]. A módszerek és a kapott eredmények ugyan részleteikben különböznek, azonban abban csaknem mindegyik egyetért, hogy ha a méretek nagyobbak, mint 3 - 50 nm -ami kb. 6-100 rácscellaméretű távolságnak felel meg-, akkor a diszkrét és a kontinuum megközelítés azonos eredményre vezet, míg e méret alatt a diszkrét egyenletek alkalmazása javasolt.

Munkám során csak érintőlegesen foglalkoztam a fentebb vázolt problémával, szem előtt tartva a terület szakértőinek eredményeit. Mivel azonban a dolgozatban összefoglalt eredmények egy része a kis méretek miatt a diszkrét, másik része pedig a kontinuum egyenletek alkalmazását követeli meg, fontosnak tartottam – hacsak érintőlegesen is – felvillantani milyen máig kutatott problémák színesítik a területen dolgozó kutató és oktató munkatársaim munkáját.

1.4.3. Diffúzió és drift; a Nerst-Einstein egyenlet

Ha a koncentrációgradiensből és a külső hajtóerőből származó hatások egyenlők és ellentétes irányúak, állandósult, "steady-state" állapot alakul ki. Ekkor a külső hajtóerő miatt létrejövő és a koncentrációgradiens miatt kialakuló áramok kiegyenlítik egymást:

$$j_i = 0 \rightarrow D_i \frac{dC_i}{dx} = \langle v_i \rangle C_i. \quad (1.31)$$

Tegyük fel, hogy a külső hajtóerő valamilyen potenciálból származik, vagyis $F_i = -d\phi_i/dx$. Amennyiben a rendszer részecskéi egymással nem, csak a külső erőterrel hatnak kölcsön (pl. elektromos tér), akkor termodinamikai egyensúlyban a részecskék eloszlása a Boltzmann eloszlást követi [23, 24]:

$$C_i(x) = \text{áll.} \cdot \exp \left[-\frac{\phi_i(x)}{kT} \right], \quad (1.32)$$

ahol k a Boltzmann állandó, T az abszolút hőmérséklet. Ezt felhasználva:

$$\frac{dC_i}{dx} = -\frac{C_i}{kT} \frac{d\phi_i}{dx} = \frac{C_i F_i}{kT}, \quad (1.33)$$

amit behelyettesítve az (1.31) egyenletbe kapjuk az ún. Nerst-Einstein egyenletet, ami összefüggést teremt a drift és a külső hajtóerő közt:

$$\frac{\langle v_i \rangle}{D_i} = \frac{F_i}{kT}. \quad (1.34)$$

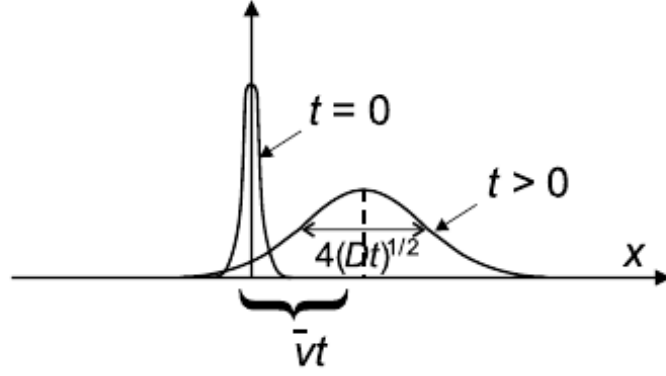
Ezt beírva a korábban felírt (1.19) egyenletbe, a részecskék árama így módosul:

$$j_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{F_i D_i}{kT} C_i. \quad (1.35)$$

A kifejezés első tagja a koncentrációprofil koncentrációgradiens miatti változását, míg a második tag az egész profil eltolódását eredményezi. Erre példa a 1.2 ábra, ahol az eredetileg Gauss eloszlású koncentrációprofil a hőkezelés során egyrészt kiszélesedik a diffúziós mozgás miatt, másrészt eltolódik a drift miatt.

Átírva a fenti egyenletet:

$$j_i = -D_i \left[1 - \frac{C_i}{kT} \frac{F_i}{\partial C_i / \partial x} \right] \frac{\partial C_i}{\partial x} = -\bar{D}_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (1.36)$$



1.2. ábra. A diffúzió és drift sematikus illusztrációja vékonyfilm forrás esetén [25]. A kezdeti Gauss eloszlású koncentrációprofil a diffúzió miatt kiszélesedik, a 'drift' miatt pedig v sebességgel eltolódik.

formába, természetes módon definiáltuk a $\bar{D}_i$ saját diffúziós együtthatót², ami láthatóan jellemzi mind a koncentrációgradiens, mind a drift miatti részecske mozgást. Amennyiben a külső hajtóerő értéke zérus, a saját diffúziós együttható értéke megegyezik az öndiffúziós együttható értékével. Látható, hogy a saját diffúziós együttható bevezetésével a diffúziós egyenlet alakja külső hajtóerő estében is változatlan marad, mindössze D_i helyett $\bar{D}_i$ -t kell írjunk

Vegyük példaként azt az esetet, amikor a külső hajtóerő a termodinamikai hajtóerő, ami nem ideális szilárd oldatban a termodinamikai aktivitási együttható gradiensevel arányos [15]:

$$F_i = -kT \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x}. \quad (1.37)$$

Beírva ezt a fenti (1.36) egyenletbe, a részecskeáram a következő formában írható:

$$\begin{aligned} j_i &= -D_i \left[1 + \frac{C_i}{\partial C_i / \partial x} \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x} \right] \frac{\partial C_i}{\partial x} \\ &= -D_i \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \right] \frac{\partial C_i}{\partial x}. \end{aligned} \quad (1.38)$$

Az egyenletben a saját diffúziós együttható:

$$\bar{D}_i = D_i \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \right] = D_i \Phi_i \quad (1.39)$$

alakú, ahol a

$$\Phi_i = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i}$$

mennyiséget *termodinamikai faktornak* nevezzük. Fontos, hogy mind az öndiffúziós együttható, mind a termodinamikai faktor koncentrációfüggő.

A termodinamikai aktivitás definíciója [26] alapján:

$$\mu_i = \mu_i^o + kT \ln(X_i \gamma_i). \quad (1.40)$$

A fenti definícióban μ_i^o a tiszta i anyag sztenderd – 298 K hőmérsékleten és 10^5 Pa nyomáshoz tartozó– kémiai potenciálja, γ_i az aktivitási együttható, X_i pedig az i

²A saját diffúziós együttható mellett az intrinszik diffúziós együttható elnevezés is elterjedt és ekvivalens módon használt mind a magyar, mind a nemzetközi irodalomban.

komponens atom-, vagy móltörtje (az összes atom hányad része i -típusú atom $X_i = N_i/N_{tot}$). Megjegyezzük, hogy $X_i\gamma_i = a_i$ -t kémiai aktivitásnak nevezzük. A kifejezést (1.38)-be írva látható, a diffúziós áram és a kémiai potenciál közötti összefüggés:

$$j_i = -D_i \frac{X_i}{kT} \frac{\partial \mu_i}{\partial x}, \quad (1.41)$$

vagyis külső termodinamikai hajtóerő jelenlétében a diffúziós áramsűrűség a kémiai potenciál gradiensevel arányos.

Itt érdemes megemlíteni, hogy kétalkotós rendszerek esetében a Gibbs-Duhem reláció miatt $\Phi_A = \Phi_B = \Phi$; egymással korlátlanul keveredő rendszereknél $\Phi = 1$, rendeződő rendszerek (pl. intermetallikus fázisok) esetében $\Phi > 1$, illetve fázisszeperálódó rendszerben $\Phi < 1$, de értéke akár negatív is lehet. Ez utóbbi esetben $\bar{D}_i$ is negatív. Ekkor jön létre az ún. hegyre fel diffúzió, amikor a diffundáló komponens a saját koncentrációgradiensével ellenkező irányba, azon "felfelé" diffundál. Kétalkotós rendszerekben ez az állapotábra spinodális tartományán belül játszódhat le, de a jelenség jellemzően három vagy többalkotós rendszerekben figyelhető meg.

Meg kell említenem, hogy a fentiekben tárgyalt kifejezés csak jó közelítéssel írja le a valóságos folyamatot. A diffúzió mikroszkópikus elméletéből –amit itt nem célunk részleteiben tárgyalni– kiderül, hogy a származtatás során néhány tényezőt figyelmen kívül hagytunk.

Elhanyagoltuk, hogy nem ideális többkomponensű rendszerekben az egyes komponensek diffúziós áramai csatoltak, nem teljesen függetlenek a többi komponens áramaitól. Ennek egyik oka az ún. korrelációs effektus [15,27,28], ami azt írja le, hogy a rácson történő atomi diffúzió nem teljesen véletlenszerű, a különböző atomok ugrásait mind a kristálysírac lokális geometriája, mind a legközelebbi szomszédok milyensége befolyásolja. Öndiffúzió során pl. egy tiszta A anyagban vizsgáljuk az A -típusú atom diffúzióját. A gyakorlatban a mérés úgy történik, hogy megjelölünk egy atomot, vagy atomok egy kis csoportját és ezeknek a mozgását figyeljük. A jelölés történhet pl. úgy, hogy ugyanazon anyag radioaktív izotópját használjuk a megfigyeléshez. Ebben az esetben a jelölő atomot trészertomonnak nevezik, az így mért diffúziós együtthatót pedig trészertomondiffúziós együtthatónak hívják. A saját A és a trészertomondiffúziós együtthatója az A mátrixban pedig pont a korrelációs effektusok miatt lesz eltérő:

$$D_{A^*}^A = f_o D_A^A,$$

vagy általánosabban:

$$D^* = f_o D_{RND},$$

ahol D_{RND} a véletlen bolyongásból (a fenti példában a jelöletlen A atomokéból) származó diffúziós együttható, f_o pedig az ún. korrelációs faktor. Ez írja le, hogy valódi kristályokban vakancia mechanizmus esetén a diffundáló trészertomondiffúziós együttható követő ugrásainak valószínűségei hogyan függnek a megelőző ugrások irányától.

Vakanciamechanizmus esetén emellett figyelembe kell még vennünk az R.Manning nevével fémjelzett vakanciaszélnek [14, 27] nevezett effektust is, amely pl. kétalkotós rendszer esetén, a lassabb komponens irányával megegyező irányú. Amennyiben a vakanciaszél iránya ellentétes valamely komponens (pl. A komponens) áramának irányával, azt erősíti, vagyis növeli $\bar{D}_A$ értékét, ugyanakkor csökkenti a másik, lassabb komponens diffúziós áramát, csökkentve $\bar{D}_B$ -t [14, 15, 27]. Mindezeket figyelembe véve, az intrinszik diffúziós együtthatót:

$$\bar{D}_i = D_i \Phi_i W_i, \quad (1.42)$$

alakban kell felírni, ahol W_i a vakanciaszél, ami tartalmazza a korrelációs effektusokat is.

1.4.4. Kölcsönös diffúziós probléma

A legtöbb gyakorlati problémánál az összetétel nagy koncentrációtartományban változik, és a diffúziós együttható összetételtől való függése nem hanyagolható el. Ilyen például a kölcsönös diffúzió folyamat kétalkotós (A/B) diffúziós párban. A kísérlet során a két anyagot kontaktusba hozzuk és hőkezeljük. A hőkezelés hatására diffúziós áram indul meg mindkét irányban, melyek nem szükségszerűen egyformák. Az áramok különbözősége azt jelenti, hogy a diffúziós zónában lévő bármely síkon keresztül – így az eredeti határfelületen keresztül is –, egy eredő térfogatáram folyik, vagyis a folyamat során a határfelület egyik oldalára több anyag kerül, mint a másikra. Ennek következményeképp a mintában inhomogén mechanikai feszültségtér épül fel, mivel a határfelület egyik oldalán a minta kitágul, míg a másikon összehúzódik. A felépülő feszültség egyrészt befolyásolja a diffúziós áramokat, másrészt valamilyen módon, pl. plasztikus deformációval [29], extrém esetben törések, repedések létrejöttével [30,31] relaxál. Amennyiben a relaxáció ideje jóval kisebb, mint a kölcsönös diffúziós kísérlet teljes időtartama, akkor a kialakult feszültségek diffúziós áramra gyakorolt hatása elhanyagolható. Meg kell említeni, hogy a diffúziós áramok különbsége helyről helyre folytonosan változik, a minta szélén (az eredeti határfelülettől messze) pedig biztosan nullára csökken, ugyanis ott mindkét atomi áram értéke zérus. Amennyiben a diffúzió vakancia mechanizmussal történik és feltesszük, hogy a folyamat során az egységnyi térfogatra jutó rácshelyek megmaradnak, akkor a következő egyenlettel bevezethetjük a vakanciák áramát:

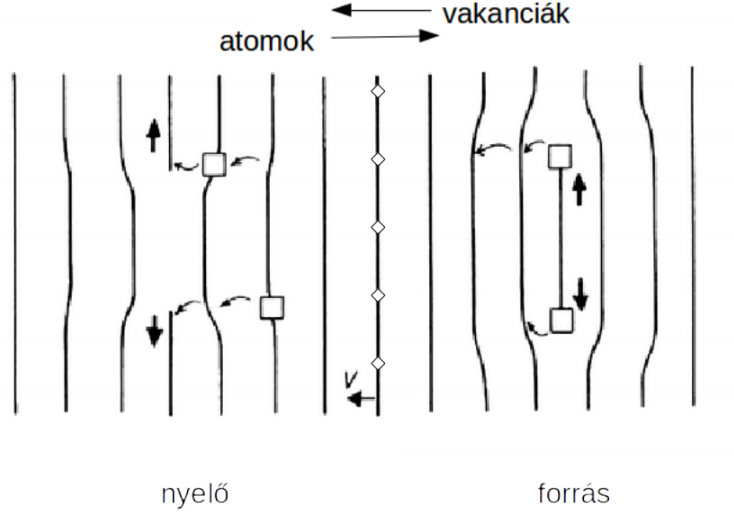
$$\vec{j}_v + \vec{j}_A + \vec{j}_B = 0 \quad (1.43)$$

Az egyenletben a vektor-jelek csak az áramok irányának figyelembevételére utalnak, a vizsgált probléma továbbra is egydimenziós. Mivel az egyenletben szereplő vakanciaáram

$$|\vec{j}_v| = |\vec{j}_A| - |\vec{j}_B| = \Delta j$$

a minta hosszában (a diffúzió irányában) nem megmaradó mennyiség, a minta bizonyos részein vakanciáknak kell keletkeznie, máshol pedig vakanciáknak kell elnyelődnie. A keletkezés-elnyelődés pl. a diffúzió irányára merőleges atomi síkok, éldiszlokációk mozgásával történhet. Ahol vakanciák keletkeznek, ott atomsíkok épülnek fel, míg a másik oldalon atomsíkok "húzódnak" ki, tűnnek el mint ahogyan az az 1.3 sematikus ábrán látható. A folyamat kísérletileg könnyen megfigyelhető, ha az eredeti kontaktust megjelöljük olyan anyaggal, ami biztosan nem vesz részt a diffúzióban. A kölcsönös diffúziós folyamat eredményeképp ezek az inert-jelek elmozdulnak a minta végéhez képest, mégpedig – a fenti kvalitatív magyarázat szerint – a gyorsabban diffundáló komponens irányába. A jelenséget Kirkendall effektusnak nevezzük.

A magyarázathoz a már eddig használt, a kristályrácshoz rögzített koordináta-rendszeren kívül egy újabb vonatkoztatási rendszert is be kell vezetnünk, mégpedig azt amelyben a mérések történnek, vagyis a minta végéhez rögzített koordináta-rendszert. Ebben a rendszerben mérjük a koncentrácioprofilokat, valamint a fentebb említett Kirkendall jelek elmozdulását is. Ebben a koordináta-rendszerben $C_A + C_B = \text{állandó}$, vagyis a két koncentrácioprofil egyforma, csak ellentétes lefolyású. A folyamat így egyetlen paraméterrel, a $\tilde{D}$ kölcsönös diffúziós együtthatóval jellemezhető, ami a Fick egyenletből számítható ki, bármelyik koncentrácioprofil felhasználásával. A minta végéhez rögzített koordináta-rendszert laboratóriumi rendszernek is szokás nevezni. Ebben felírva a két komponens diffúziós áramát:



1.3. ábra. Kölsönös diffúzió esetén a vakanciák keletkezése-elnyelődése éldiszlokációk mozgásával történhet. Ahol atomsíkok épülnek fel ott vakanciák keletkeznek, ahol atomsíkok tűnnek el, ott a vakanciák elnyelődnek. A négyzetek a vakanciákat reprezentálják. Az ábrán markerekkel megjelölt sík a vakancia nyelők irányába mozog v sebességgel.

$$\begin{aligned} j_A^\circ &= -\tilde{D} \frac{\partial C_A}{\partial x} \\ j_B^\circ &= -\tilde{D} \frac{\partial C_B}{\partial x}, \end{aligned} \quad (1.44)$$

ahol az anyagmegmaradás miatt ($C_A + C_B = \text{áll.}$) a mintában minden helyen:

$$j_A^\circ + j_B^\circ = 0. \quad (1.45)$$

Darken [32] klasszikus megközelítését alkalmazva a két vonatkoztatási rendszer közt az alábbi összefüggés teremt kapcsolatot:

$$\begin{aligned} j_A^\circ &= j_A + C_A v \\ j_B^\circ &= j_B + C_B v. \end{aligned} \quad (1.46)$$

Az (1.45) feltétel valamint az saját diffúziós együttható (1.36) definíciójának felhasználásával:

$$v = (\bar{D}_A - \bar{D}_B) \frac{\partial X_A}{\partial x}, \quad (1.47)$$

ahol $X_A = C_A / (C_A + C_B)$, az A komponens atom, vagy móltörtje. Beírva ezt az eredményt az (1.46) egyenletbe:

$$\begin{aligned} j_A^\circ &= -\bar{D}_A \frac{\partial C_A}{\partial x} + \frac{C_A}{C_A + C_B} (\bar{D}_A - \bar{D}_B) \frac{\partial C_A}{\partial x} \\ &= -\tilde{D}_D \frac{\partial C_A}{\partial x}, \end{aligned} \quad (1.48)$$

ahol

$$\tilde{D}_D = X_B \bar{D}_A + X_A \bar{D}_B, \quad (1.49)$$

az ún. Darken féle kölcsönös diffúziós együttható, ami az (1.42) kifejezés felhasználásával felírható részletesebb formában:

$$\tilde{D}_D = (X_B D_A + X_A D_B) \Phi W. \quad (1.50)$$

A (1.47) és (1.49) egyenletekből álló egyenletrendszert *Darken-egyenleteknek*, a $\tilde{D}_D$ együtthatót *Darken-együtthatónak* nevezik. A pontosabb (1.50) kifejezésben szereplő W vakanciaszél értéke kicsi, köbös struktúrákban 1-hez közeli – pl. fcc szerkezetben $W < 1.07$, ha $D_A/D_B < 3$ [14, 27] –, így kísérletileg nehezen kimutatható, a kiértékelések során általában el szokták hanyagolni. A termodinamikai faktor hatása jóval nagyobb, 1/2 és 3 körüli értékek is előfordulnak, ami a modern mérési módszerekkel jól detektálható különbséget eredményez.

Az eddig követett gondolatmenet során feltételeztük, hogy a vakanciák keletkezése és elnyelődése közt eltelt idő jóval rövidebb, mint a kölcsönös diffúziós kísérlet teljes időtartama. Amennyiben nem ez a helyzet, azaz a vakancia források és nyelők nem elég gyorsak a folyamat teljes idejéhez képest, a vakanciák árama zérus lesz és az ún. Nerst-Planck tartományba kerülünk. Ez akkor fordulhat elő, ha a diffúzió során felépülő feszültség nem tud elég gyorsan relaxálni, vagyis a Fick törvényben a drift tagban szereplő hajtóerő jelentőssé válik diffúziós taghoz képest. Tekintsük példaként a mechanikai feszültség miatt felépülő hajtóerőt:

$$F = -V_m \frac{\partial p}{\partial x},$$

ahol V_m az átlagos móltérfogat, p pedig az indukált feszültegtérben keletkező nyomás. A drift taggal kiegészített diffúziós áramokat a rácshoz rögzített vonatkoztatási rendszerben – amit Kirkendall vonatkoztatási rendszernek is hívnak – két komponens esetére felírva:

$$\begin{aligned} j_A &= -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} - C_A V_m \frac{D_A}{kT} \frac{\partial p}{\partial x} \\ j_B &= -D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} - C_B V_m \frac{D_B}{kT} \frac{\partial p}{\partial x}. \end{aligned}$$

A lassú relaxáció miatt a vakanciaáram zérus, vagyis $j_A + j_B = 0$. Ezt felírva, kifejezhető a nyomás gradiense:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -\frac{kT}{V_m} \frac{D_A - D_B}{C_A D_A + C_B D_B} \frac{\partial C_A}{\partial x}, \quad (1.51)$$

amit visszaírva pl. j_A -ba kapjuk:

$$j_A = -\frac{D_A D_B}{X_A D_A + X_B D_B} \frac{\partial C_A}{\partial x}. \quad (1.52)$$

Ezzel egy újabb kölcsönös diffúziós együtthatót definiáltunk a következő alakban:

$$\tilde{D} = \frac{D_A D_B}{X_A D_A + X_B D_B}. \quad (1.53)$$

Nem ideális szilárd oldat esetén, a korábbiakhoz hasonlóan itt is figyelembe kell vennünk a termodinamikai faktort, azaz:

$$\tilde{D} = \frac{D_A D_B}{X_A D_A + X_B D_B} \Phi \equiv \tilde{D}_{NP}. \quad (1.54)$$

Az így definiált $\tilde{D}_{NP}$ kölcsönös diffúziós együtthatót *Nerst-Planck együtthatónak* nevezzük.

A Darken és a Nerst-Planck együtthatók

A fenti származtatásból látható, hogy míg Nerst-Planck limitben a diffúzió sebességét a lassabb, addig a Darken közelítésben a gyorsabb komponens öndiffúziós együtthatója határozza meg. A két modell a diffúziós folyamat két határesetét írja le.

A Darken közelítés során feltételeztük, hogy a rendszerben lévő vakancia források és nyelők elegendően effektívek ahhoz, hogy mindenhol egyensúlyi vakancia koncentrációt tartsanak fenn. Ekkor a két komponens eltérő atomi áramát a vakanciák árama kompenzálja.

Nerst-Planck határesetben a vakancia források és nyelők nem elég effektívek, az eltérő atomi áramok következtében nem-egyensúlyi vakancia-koncentráció jön létre [33–35].

Ezen felül, a két kölcsönös diffúziós együttható más-más hossz és időtartományban érvényes [36]. A Darken együttható olyan folyamatot ír le, ahol a diffúziós folyamat t ideje jóval hosszabb a vakanciák átlagos τ_v életidejénél, ami a keletkezésük és az elnyelődésük közt eltelt idő:

$$t \gg \frac{\tau_v}{C_v},$$

ahol C_v a vakancia koncentráció. Ez másképpen fogalmazva azt jelenti, hogy a vakancia források és nyelők közti távolság jóval kisebb, mint a diffúziós zóna szélessége:

$$\sqrt{\tilde{D}_D t} \gg \sqrt{D_v \tau_v}.$$

A kifejezésekben D_v a vakanciák diffúziós együtthatója. A másik határesetben a diffúziós folyamat nagyon rövid ideig és rövid távolságon játszódik le:

$$t \ll \frac{\tau_v}{C_v},$$

illetve a diffúziós hosszakkal kifejezve:

$$\sqrt{\tilde{D}_{NP} t} \ll \sqrt{D_v \tau_v},$$

vagyis a diffúziós zóna szélessége jóval kisebb, mint a vakancia források és nyelők közti távolság.

Úgy is fogalmazhatunk, hogy a Darken névhez köthető megközelítés makroszkopikus mintákon, hosszú ideig zajló méréseknél, míg a Nerst-Planck közelítés rövid idejű, nanoskálán végzett kísérletek esetén alkalmazható [25].

Változó atomi térfogat

Kölcsönös diffúzió esetén két alkotót feltételezve, egyszerű termodinamikai összefüggések alapján származtatható a következő összefüggés [37, 38]:

$$V_m^2 dC_A - V_B dX_A = 0 \quad (1.55)$$

ahol V_i az i -edik komponens ($i = A$ vagy B) parciális moláris térfogata, V_m a moláris térfogat, X_i pedig az i -edik komponens atomtörtje ³. Ekkor az egyes komponensek intrinszik diffúziós árama így írható:

$$J_A = -\bar{D}_A \frac{V_B}{V_m^2} \frac{\partial X_A}{\partial x} \quad \text{és} \quad J_B = -\bar{D}_B \frac{V_A}{V_m^2} \frac{\partial X_B}{\partial x}. \quad (1.56)$$

³A kifejezés származtatását ld. a 6.1 függelékben.

A korábban használt Darkeni eljárást követve a Kirkendall sebességre, illetve a kölcsönös diffúziós együtthatóra a következő kifejezéseket kapjuk:

$$v = V_B(\bar{D}_B - \bar{D}_A) \frac{\partial C_B}{\partial x} \quad (1.57)$$

$$\tilde{D} = (C_B V_B \bar{D}_A + C_A V_A \bar{D}_B) W. \quad (1.58)$$

A számítás során felhasználtuk, hogy $C_i = X_i/V_m$; ($i = A$ vagy B), valamint, hogy $X_A + X_B = 1$.

1.4.5. A diffúzió fenomenologikus elmélete

Az előző alfejezetekben a diffúzió Fick-féle törvényszerűségeit más fizikai folyamatok analógiájaként vezettük be. Hozzávettük a drift tagot is anélkül, hogy pontosan meghatároztuk volna a hajtóerők mibenlétét. Azért, hogy ezeket tisztázzuk, a korábbiaktól eltérő megközelítést kell alkalmaznunk.

Mivel a diffúzió alapvetően irreverzibilis folyamat, az irreverzibilis folyamatok termodinamikája adhatja a jelenség általánosab leírását. Az irreverzibilis folyamatokat jellemző fizikai mennyiség az irreverzibilis entrópia produkció és annak sebessége. Ezen két mennyiség kiszámítása az elmélet egyik legfontosabb eredménye. A számítások egyrészt ismert mechanikai törvényszerűségeken alapulnak, másrészt azon a feltételezésen, hogy a rendszer jellemző termodinamikai paraméterei (pl. hőmérséklet, entrópia, belső energia stb.) lokálisan közel vannak a termodinamikai egyensúlyhoz és ezen lokális egyensúlyi értékek közt a szokásos termodinamikai egyenletek érvényesek. Az entrópia produkció sebességét de Groot és Mazur [39–42] adta meg folyadékok esetére. Szilárd testekre, ahol a rendszer komponensei közé kell számítanunk pl. a vakanciákat, vagy az intersticiós atomokat is, ugyanez Howard és Lidiard [43] szerint a következő formában írható fel:

$$\sigma = \sum_{k=1}^n \vec{j}_k \cdot \vec{R}_k + \vec{j}_q \cdot \vec{R}_q. \quad (1.59)$$

A rendszer különböző komponenseit k jelöli, $\vec{j}_k$ ugyanezen komponensek árama a tömegközépponthoz rögzített koordinátarendszerben (egységnyi felületen egységnyi idő alatt áthaladó atomok, vakanciák stb. száma), $\vec{j}_q$ pedig a hőáram. Az általánosított termodinamikai erők $\vec{R}_k$ és $\vec{R}_q$ az ezen áramok létrehozásához hozzájáruló inhomogenitások mértékét adják meg. Ha pl. $\vec{R}_k$ a k komponens atomjaira ható külső erő (pl. elektrosztatikus potenciálból származó erő), μ_k pedig ugyanezen komponens kémiai potenciálja, akkor:

$$\vec{R}_k = \vec{F}_k - T \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right). \quad (1.60)$$

Az $\vec{R}_q$ erő csak a hőmérséklet függvénye:

$$\vec{R}_q = -\frac{1}{T} \nabla T. \quad (1.61)$$

Ha az áramokat az általános erőkkel akarjuk kifejezni, akkor figyelembe kell vennünk, hogy ha az összes $\vec{R}_k$ általános erő nulla, akkor (1.59) miatt az entrópiaprodukció sebessége is $\sigma = 0$, vagyis a rendszerben nincsenek irreverzibilis folyamatok, nem folynak áramok. Ezen kívül, mivel a kiindulási feltétel szerint a rendszer nincs túl messze az egyensúlyi állapottól, lineáris függést tételezünk fel. Ekkor [41–43]:

$$j_k = \sum_{i=1}^n L_{ki} R_i + L_{kq} R_q \quad (1.62)$$

$$j_q = \sum_{i=1}^n L_{qi} R_i + L_{qq} R_q, \quad (1.63)$$

ahol az egyszerűség kedvéért elhagytuk a vektor-jelölést (az összegzés ezek szerint minden koordinátára és minden komponensre értendő).

A fenti egyenletek alkalmazásának legfontosabb kitétele, hogy amennyiben nincs mágneses tér, az L fenomenologikus mátrix szimmetrikus. Ez az ún. Onsager elmélet [40–42]:

$$L_{ik} = L_{ki}. \quad (1.64)$$

Az L_{ik} együtthatókat fenomenologikus együtthatóknak nevezzük, melyek függetlenek az általános erőktől. A diagonálisban szereplő együtthatók fizikailag az atomi mobilitást, az elektromos, vagy termikus vezetőképességet stb. jelentik. A nem-diagonális elemek az ún. keresztteffektusokat írják le, mint pl. a termomigráció, a Soret-, a Dufor-, vagy a Thomson effektus.

Izoterm diffúzió (fémekben)

Két különböző A és B anyag kölcsönös diffúzióját tárgyaljuk, vakancia mechanizmust feltételezve. Állandó hőmérsékleten $R_q = 0$. Feltételezzük, hogy a vakanciák mindenütt termikus egyensúlyban vannak, így $\mu_v = 0$ és az (1.60) kifejezés miatt $R_v = 0$. A fenomenologikus egyenletek ezek után a következőképpen írhatók fel:

$$j_A = L_{AA} R_A + L_{AB} R_B \quad (1.65)$$

$$j_B = L_{BA} R_A + L_{BB} R_B, \quad (1.66)$$

ahol az áramok a kristályrácshoz rögzített koordinátarendszerben értendők. Mivel a hőmérséklet állandó és a rendszer mechanikai egyensúlyban van, érvényes a Gibbs-Duhem reláció, azaz:

$$X_A R_A + X_B R_B = 0, \quad (1.67)$$

ahol X_A és X_B az A és B atomok atomtörtje. A fenti két egyenletből a következőt kapjuk:

$$j_A = \left(L_{AA} - \frac{X_A}{X_B} L_{AB} \right) R_A. \quad (1.68)$$

Az A anyag kémiai potenciálja a következő formában írható:

$$\mu_A = \mu_A^o(T, P) + kT \ln(X_A \gamma_A), \quad (1.69)$$

ahol γ_A az ún. aktivitási együttható. Felhasználva az utóbbi és az (1.60) egyenleteket, a műveletek elvégzése után az áramokra a következő kifejezéseket kapjuk:

$$j_A = -kT \left(\frac{L_{AA}}{X_A} - \frac{L_{AB}}{X_B} \right) \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln X_A} \right) \nabla X_A \quad (1.70)$$

$$j_B = -kT \left(\frac{L_{BB}}{X_B} - \frac{L_{BA}}{X_A} \right) \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln X_B} \right) \nabla X_B, \quad (1.71)$$

melyek formailag Fick törvényével (1.18) egyeznek meg, amennyiben a *saját diffúziós együtthatókat* a következőképpen definiáljuk:

$$\bar{D}_A = -kTV_m \left(\frac{L_{AA}}{X_A} - \frac{L_{AB}}{X_B} \right) \Phi \quad (1.72)$$

$$\bar{D}_B = -kTV_m \left(\frac{L_{BB}}{X_B} - \frac{L_{BA}}{X_A} \right) \Phi. \quad (1.73)$$

Az egyenletben szereplő V_m a moláris térfogat, $\Phi = 1 + \partial \ln \gamma_i / \partial \ln X_i$ a termodinamikai faktor, ami a Gibbs-Duhem reláció miatt mindkét komponensre megegyezik. A kifejezést átrendezve, valamint felhasználva, hogy $X_i = V_m C_i$, pl. D_A -ra a következőt kapjuk:

$$\bar{D}_A = -kTV_m \frac{L_{AA}}{X_A} \left(1 - \frac{L_{AB}}{L_{AA}} \frac{X_A}{X_B} \right) \Phi \quad (1.74)$$

$$= -kT \frac{L_{AA}}{C_A} \left(1 - \frac{L_{AB}}{L_{AA}} \frac{C_A}{C_B} \right) \Phi = D_A W_A \Phi, \quad (1.75)$$

ahol $D_A = -kTL_{AA}/C_A$ az öndiffúziós együttható, a második tényező, a W_A faktor ami az A és B komponens anyag-áramait kapcsolja össze, ez a kereszttag írja le a fentebb már említett korrelációs effektust, illetve a Manning [14, 27] által bevezetett vakanciaszelet.

A j_A és j_B atomi áramokat a lokális rácshoz rendelt koordinátarendszerben definiáltuk. Általában $j_A + j_B \neq 0$, vagyis a j_v vakanciaáram nem nulla, még akkor sem, ha $R_v = 0$. Mivel a kísérletekben az egyes komponensek koncentrációja nem állandó, így $\nabla j_v \neq 0$. Ez azt jelenti, hogy a vakanciák bizonyos tartományokban eltűnnek –ami történhet pl. a korábban már említett módon, diszlokációkúszással–, de ugyanígy keletkezhetnek is. Ha ez történik, azok a tartományok ahol a diffúziós áram nagy, elmozdulnak azokhoz a tartományokhoz képest, ahol az kicsi. A koncentrációeloszlást a kísérletek során a minta végéhez képest mérjük. Ezt a minta végéhez rögzített koordinátarendszert – ahogyan már korábban is írtam – laboratóriumi rendszernek is nevezik. A két koordinátarendszer áramait összekapcsoló egyenletek [43]:

$$j_A^\circ = j_A - X_A(j_A + j_B) \quad (1.76)$$

$$j_B^\circ = j_B - X_B(j_A + j_B), \quad (1.77)$$

melyek csak akkor igazak, ha a diffúzió során nem keletkeznek a mintában pórusok, vagy nem jelennek meg a minta felületén kitéremkedések, bemélyedések. Ebben az ideális esetben, az atomok nettó áramát az egész rács ellenkező irányú elmozdulása egyenlíti ki, ami a jól ismert Kirkendall effektus. Ilyenkor pl. az A komponens árama a minta végéhez rögzített, laboratóriumi vonatkoztatási rendszerben:

$$j_A^\circ = -(C_A \bar{D}_B + C_B \bar{D}_A) V_m \nabla C_A \equiv -\tilde{D} V_m \nabla C_A. \quad (1.78)$$

A kifejezésben szereplő $\tilde{D}$ a korábban már ismerttetett (1.50) Darken-féle kölcsönös diffúziós együttható, ami a fejezetben bemutatottak szerint tartalmazza mind a keresztteffektusok miatt fellépő Manning-féle vakanciaszelet [14, 27], mind pedig a termodinamikai faktort.

A saját diffúziós együtthatók különbsége is mérhető, amennyiben a Kirkendall kísérletnek megfelelően inert markereket helyezünk el a mintában és mérjük azok relatív elmozdulását a minta végéhez képest. A Kirkendall jelek sebessége ahhoz a mintarészhez viszonyítva, ahol a koncentrációnak még nulla a gradiense:

$$v = (j_A + j_B) V_m = -(\bar{D}_A - \bar{D}_B) \nabla X_A = -(\bar{D}_A - \bar{D}_B) V_m \nabla C_A, \quad (1.79)$$

ahol újra megkaptuk a korábban más módon már származtatott (1.47) kifejezést.

1.4.6. Kirkendall effektus

A jelenség – ahogy fentebb már említettem –, a kölcsönös diffúzió során az atomi áramok különbsége miatt lép fel. A kísérlet eredetileg Ernest Kirkendall nevéhez fűződik, aki a réz és sárgarézt közti kölcsönös diffúziót vizsgálta [44–46]. A mintáit úgy készítette, hogy sárgarézt rúdra kb. 2.5 mm rezt galvanizált. A galvanizálás előtt, 130 μm vastagságú Mo huzalokat feszített a rúd hosszában, hogy megjelölje az eredeti határfelületet (a Mo atomok – mivel sem a Cu-ben, sem a Zn-ben nem oldódnak –, nem vesznek részt a diffúzióban). A mintáit ezután 785 °C-on hőkezelt különböző ideig (általában néhány száz órás hőkezelést végezett). A hőkezelések után a minta keresztmetszetét vizsgálta és mérte az egymással szemben lévő Mo-huzalok egymástól való távolságát. Azt tapasztalta, hogy a Mo-huzalok a hőkezelés idejének négyzetgyökével arányosan a minta közepe felé mozdultak. Kirkendall kísérlete szerint tehát a Zn atomok sokkal gyorsabban diffundáltak kifelé, mint a Cu atomok a minta közepe felé, emiatt a belső sárgarézt mag "összehúzódt", vagyis a Mo huzalok a minta közepe felé mozdultak el. A 1.4.4 fejezetben használt Darkentől származó leírást használva, mivel a Mo huzalok nem vesznek részt a kölcsönös diffúzióban úgy tekinthetjük, hogy ezek jelölik ki az úgynevezett *kristályrács*hoz rögzített vonatkoztatási rendszert, ami a minta végéhez rögzített, *laboratóriumi*, vagy más néven *Matano* rendszerhez képest elmozdult. Az elmozdulás sebességét így az (1.47) egyenlet adja, míg az elmozdulás nagysága újra a $\lambda = x/\sqrt{t}$ változó bevezetésével, azaz a Boltzmann transzformációval kapható meg ((1.24) egyenlet). Ekkor persze $X_A, \bar{D}_A, \bar{D}_B$ mind a λ függvénye:

$$\begin{aligned}\frac{\partial x}{\partial t} &= \frac{1}{\sqrt{t}}(\bar{D}_A - \bar{D}_B) \frac{dX_A}{d\lambda} \\ &= \frac{1}{2\sqrt{t}} G(\lambda)\end{aligned}\quad (1.80)$$

ahol $G(\lambda) = 2(\bar{D}_A - \bar{D}_B)dX_A/d\lambda$. Ha $G(\lambda)$ ismert, akkor ez alapján bármely olyan sík helyzete, vagy sebessége kiszámolható, amelynek ismerjük a helyzetét kezdetben. A legegyszerűbb ilyen sík a diffúziós párok illesztési felülete, melynek helyzetét jelöljük x_M -el. Kirkendall kísérlete után vizsgáljuk meg azt a *Kirkendall sík*nak nevezett, a diffúzió irányára merőleges felületet, amely a folyamat kezdetétől az idő négyzetgyökével arányosan, azaz az idővel parabolikusan tolódik el:

$$x_K = m \cdot \sqrt{t} + b \quad \text{valamint} \quad v_K = \frac{m}{2\sqrt{t}}.$$

Összevetve ezt az (1.80) egyenlettel, látható, hogy $G(\lambda) = m$. Mivel azonban m állandó, így $G(\lambda)$, λ és X_A is állandó kell legyen. Vagyis a kezdőfeltételek miatt $b = x_M = 0$, mivel az érintkezés határfelülete az egyetlen olyan sík, amely a folyamat legelejétől fogva érintett a diffúzióban. Ez a sík tehát – amit a kontakt felületre tett Kirkendall-jelek tűznek ki –, egyrészt $\sqrt{t}$ -vel arányosan tolódik el, másrészt időben állandó a koncentrációja, aminek értékét az $G(\lambda) = \lambda$ egyenlet határozza meg. Ki kell hangsúlyozni, hogy ez az egyetlen olyan felület, amely a folyamat kezdetétől fogva mozog. A markerekkel kijelölt Kirkendall-sík sebessége tehát a fentiek miatt:

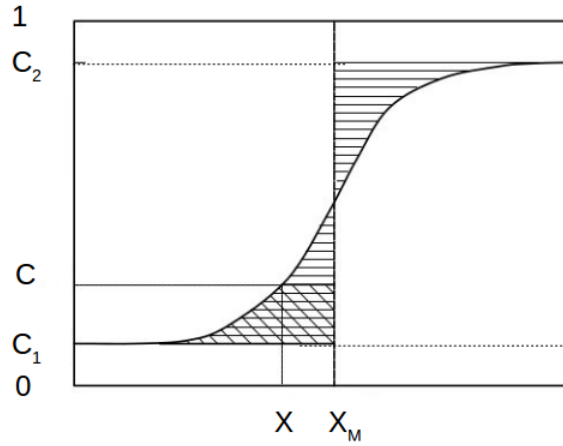
$$v_K = \frac{dx_K}{dt} = \frac{m}{2} \frac{1}{\sqrt{t}} = \frac{x_K}{2t}. \quad (1.81)$$

Ernest Kirkendall 1947-ben elvégzett kísérletei óta bebizonyosodott, hogy a jelenség meglehetősen általános, különösen a helyettesítéses ötvözetekben végbemenő kölcsönös diffúziós folyamatok esetén. Felfedezése nagyban hozzájárult a szilárdtestekben lejátszódó

diffúzió vakancia-mechanizmussal történő magyarázatához. Érdekes megemlíteni, hogy a Kirkendall effektusnak több megjelenési formája van, melyek közül csak az egyik a Kirkendall-jelek eltolódása. Fellephet emellett porozitás, sőt üregképződés is. Fentebb már említettük a mechanikai feszültség kialakulását [47, 48] és ennek következtében az anyag, akár makroszkopikus skálán történő deformálódását is [29]. Ezek a diffúzió indukált folyamatok fontos szerepet játszanak különböző szerkezeti és használati anyagokban, úgymint bevonatok, forrasztási és hegesztési kötések, valamint vékonyfilm szerkezetek, nanostruktúrák esetén.

1.4.7. A Boltzmann-Matano eljárás

Láttuk, hogy ha a Fick II. törvényét leíró egyenletet Boltzmann transzformáljuk, akkor a másodrendű parciális differenciálegyenletből egy nemlineáris közönséges differenciálegyenletet kapunk. Ennek segítségével kísérletileg pl. elektronsugaras mikroanalízissel mért koncentrácioprofilokból határozhatunk meg koncentrációfüggő diffúziós együtthatókat a megfelelő határfeltételek beállításával.



1.4. ábra. Boltzmann-Matano módszer sematikus ábrázolása kétalkotós diffúziós párra. A kiindulási összetételek C_1 és C_2 a minta egyik illetve másik végén, x_m a Matano-sík helyét jelöli.

Kétalkotós rendszerben vegyünk egy diffúziós párt, amit két félvégteles darabból rakunk össze. Ekkor az egyenlet (és a kísérlet) kezdőfeltételei az $x = 0$ helyen a következők:

$$t = 0 \begin{cases} x < 0 & \text{ha } C = C_1 \\ x > 0 & \text{ha } C = C_2 \end{cases} \quad (1.82)$$

(1.4 ábra) ahol jelölje C az A összetevő koncentrációját. Ilyenkor leginkább grafikus, vagy numerikus módszereket alkalmaznak, nevezetesen a Boltzmann-Matano eljárást. Ahhoz, hogy a $\tilde{D}$ diffúziós együtthatót meghatározzuk egy adott λ -nál, az (1.26) egyenletet kell integrálni a megfelelő koncentrációértékek között:

$$-\frac{1}{2} \int_{C_1}^C \lambda dC = \tilde{D} \frac{dC}{d\lambda} \Big|_C - \tilde{D} \frac{dC}{d\lambda} \Big|_{C_1} = \tilde{D} \frac{dC}{d\lambda} \Big|_C. \quad (1.83)$$

C_1 -et azon a tartományon érdemes választani, amit a diffúziós folyamat még nem érintett. Ekkor:

$$\tilde{D}(C) = -\frac{1}{2} \frac{\int_{C_1}^C \lambda dC}{(dC/d\lambda)_C}, \quad (1.84)$$

illetve az eredeti változókra való vissza-transzformáció után:

$$\tilde{D}(C) = -\frac{1}{2t} \frac{\int_{C_1}^C x dC}{(dC/dx)_C}. \quad (1.85)$$

Ez az ún. Boltzmann-Matano egyenlet, aminek segítségével a $\tilde{D}$ kölcsönös diffúziós együttható a teljes koncentrációtartományban kiszámítható. A kezdő és határfeltételek a λ függvényei. Kölcsönös diffúziónál lényeges az origó megállapítása. Ha ugyanis az (1.83) egyenletben C_1 és C_2 közt integrálunk az egyenlet jobb oldala nulla lesz:

$$\int_{C_1}^{C_2} \lambda dC = 0, \quad (1.86)$$

ami felhasználható az x (vagy λ) tengely origójának meghatározásához. Ezt hagyományosan *Matano-síknak* is nevezik. Ez az a sík, amelyen keresztül ugyanakkora anyagmennyiség halad át pozitív és negatív irányban (a vízszintes vonalakkal jelölt területek az 1.4 ábrán).

Vegyük figyelembe, hogy a folyamat kezdetén a diffundáló komponensek koncentrációja C_1 és C_2 volt. Tegyük fel, hogy $C_1 < C_2$. Ekkor a Matano-sík helyét az anyagmegmaradás definiálja:

$$\int_{-\infty}^{x_M} [C(x) - C_1] dx = \int_{x_M}^{\infty} [C_2 - C(x)] dx,$$

ahol a bal oldalon lévő integrállal a kisebb koncentrációjú tartományba érkező, a jobb oldalon lévővel pedig a nagyobb koncentrációjú helyről távozó anyagmennyiséget számítjuk. Helyettesítéses integrállal a következőt kapjuk:

$$(C_2 - C_1)x_M + \int_{C_1}^{C_M} x dC + \int_{C_M}^{C_2} x dC = 0,$$

ahol C_M a koncentráció értéke a Matano-síkon. Ha a Matano-síkot választjuk a vonatkoztatási rendszer origójának, a fenti egyenlet első tagja zérus lesz és így kapjuk a Matano-sík meghatározásának módszerét:

$$\int_{C_1}^{C_M} x dC + \int_{C_M}^{C_2} x dC = 0.$$

A gyakorlatban a $\tilde{D}$ meghatározásához először a *Matano-síkot*, majd az (1.85) egyenletben szereplő integrál értékét kell meghatározni (ld. a ferde vonalakkal jelölt területet az 1.4 ábrán), azután a $C(x)$ görbe érintőjének meredekségét a kérdéses pontban. A módszerrel kapcsolatban lényeges, hogy csak "elég nagy méretű" rendszerben működik, ami azt jelenti, hogy a minta jóval nagyobb kell legyen, mint a diffúziós folyamat során kialakult diffúziós zóna mérete. Fontos még megemlíteni, hogy a koncentrációprofil széleihez közeledve a $\tilde{D}$ hibája igen nagy lesz, mivel a Matano-síktól távol mind az integrál, mind a gradiens kicsivé válik.

Azt, hogy a folyamat valóban diffúzió vezérelt úgy ellenőrizhetjük le, hogy közös ábrán rajzoljuk fel az ugyanazon a hőmérsékleten, de különböző hőkezelési időknél mért koncentrációprofilokat a λ függvényében. A fentebb vázolt gondolatmenet szerint ugyanis ekkor a mért koncentrációprofiloknak egymással fedésbe kell kerülniük.

A kölcsönös diffúziós kísérletben tehát meghatározható a kölcsönös diffúziós együttható a teljes koncentrációtartományban. Emellett, ha az eredeti határfelületet inert-részecskékkel jelöljük meg, meghatározhatjuk a Kirkendall-sík helyzetét és sebességét is a folyamat során. Ezekből az adatokból, az (1.47), (1.49) és (1.81) egyenletek felhasználásával kiszámíthatók az intrinszik diffúziós együtthatók a Kirkendall-síkon, de csak egyetlenegy, a síknak megfelelő koncentráció értéknél:

$$D(x_K) = \frac{1}{2t} \left(\frac{\partial x}{\partial C} \right)_{x_K} \frac{1}{C_2 - C_1} \left[C_2 \int_{-\infty}^{x_K} (C - C_1) dx - C_1 \int_{x_K}^{\infty} (C_2 - C) dx \right],$$

ahol C_1 és C_2 a kiindulási anyagok nominális összetételét jelentik, vagyis azon részek összetételét, ahová még nem ért el a diffúziós folyamat. Bizonyos esetekben hasznos, ha a mérések kiértékelésénél az intrinszik diffúziós együtthatók hányadosát is kiszámítjuk [49]:

$$\frac{D_A}{D_B} = \frac{V_A}{V_B} \left[\frac{X_A^2 \int_{-\infty}^{x_K} (X_A - X_A^1) dx - X_A^1 \int_{x_K}^{\infty} (X_A^2 - X_A) dx}{-X_B^2 \int_{-\infty}^{x_K} (X_A - X_A^1) dx + X_B^1 \int_{x_K}^{\infty} (X_A^2 - X_A) dx} \right], \quad (1.87)$$

ahol X_i^1 és X_i^2 ugyancsak a kiindulási anyagok nominális összetételét jelentik, atomtört egységben.

A kísérletek során gyakori, hogy a diffúziós pár térfogata változik a kölcsönös diffúziós folyamatban. Ez akkor fordulhat elő ha az A-B ötvözet moláris térfogata nem számítható ki egyszerűen a Vegard-szabállyal. A nem-ideális szilárd oldatok eltérést mutatnak ettől a szabálytól. Ha a kölcsönös diffúziós kísérletben ilyen ötvözet keletkezik, akkor megváltozik a minta térfogata. Pozitív eltérés esetén a minta kitágul, negatív eltérés esetén pedig összehúzódik. Ekkor a parciális moláris térfogatok és a teljes moláris térfogat között a következő összefüggés áll fenn:

$$V_m = V_A X_A + V_B X_B. \quad (1.88)$$

A parciális moláris térfogatok ($V_i = \partial V_m / \partial X_i$, ahol $i = A$ vagy B) grafikusan határozhatók meg, mint a megfelelő koncentrációnál számolt érintő egyenes tengelymetszetei a tiszta A és tiszta B oldalon. Fontos szem előtt tartani, hogy a Boltzmann-Matano módszer ebben az esetben nem alkalmazható. A problémára Sauer és Freise [50], később den Broeder [51] adott megoldást.

2 Felületi és határfelületi szegregáció nanoszerkezetű anyagokban

2.1. Bevezetés

Egyszerű megfontolásokból nyilvánvaló, hogy amikor a részecske vagy lemez mérete egy bizonyos határ alatt van, a felületi szegregáció által zavart régiók átfedhetnek. Ez és a szegregációs komponensek véges mennyisége mérethatásokhoz vezet, amely megnyilvánulhat a kémiai rend átlagos csökkenésében [10], az oldhatósági határ megváltozásában [52, 53], vagy egy kétkomponensű rendszerben az oldékonysági határ alatti fázisok elrendeződésében [54, 55]. Bár ezeket a jelenségeket teljesen meg lehet érteni a felületi szegregáció 1.1 fejezetben tárgyalt többrétegű modelljét használva, néha hasznos lehet az ún. egyrétegű határeset alkalmazása, amikor a legfelső réteg kivételével minden réteg összetétele ugyanaz. Ebben az egyrétegű határesetben a méreteffektusok kizárólag a felület+térfogat rendszerben érvényes anyagmegmaradás törvénye miatt következnek be.

Ezt alkalmazzák ún. Langmuir–McLean közelítésben [56–58], amikor is a szegregáló atomok közti kölcsönhatást elhanyagolják. A referált munkákban egyrészt azzal foglalkoztak, hogy a szemcseméret hogyan befolyásolja a szegregációs izotermát [56, 58], másrészt megmutatták, hogy a rendszer Gibbs-féle szabadenergiája úgy függ a szemcsemérettől, hogy annak minimuma a nanokristályos tartományba eshet [57].

Munkám során a szegregáció és fázisszeparáció problémakörére alkalmaztam az 1.1 fejezetben leírt többrétegű modellt. Annak egyrétegű, de Fowler-Guggenheim típusú közelítésével a szemcseméret stabilizációjának módjait írtam le, illetve néhány speciális esetben megadtam a stabil szemcsék szemcsehatár hányadának hőmérsékletfüggését is. A következő alfejezetben összefoglalt eredmények a [54, 59–63] közleményekben találhatók meg részletesebben.

Klasszikus határesetek; A szegregáló rendszerek osztályozása

Vizsgáljuk meg az 1.1 fejezetben bemutatott többrétegű modell egyrétegű határesetét amikor minden réteg összetétele egyforma, kivéve a legfelső atomi réteget, azaz $c_1 = c_m$, valamint $c_i = c_b = (mX - 2c_1)/(m - 2)$, ha $i \neq 1$. Ekkor az (1.8) és (1.9) egyenletek a következőképpen módosulnak:

$$\begin{aligned} & kT\left(1 - \frac{2}{m}\right) \ln \left[\frac{c_1}{1 - c_1} \frac{1 - X - \frac{2}{m}(1 + c_1)}{X - \frac{2}{m}(1 - c_1)} \right] \\ &= \frac{P_o z_v (1 - \frac{2}{m})}{2} + 2V z_l (c_1 - X) - \frac{z_v}{1 - \frac{2}{m}} 2V \left[X - \frac{4}{m}(X - c_1) \right]. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Térfogati (vastag) mintában ahol a vastagság $m \rightarrow \infty$, így $2/m \ll 1$ mindez tovább egyszerűsödik:

$$\begin{aligned}
\frac{c_1}{1-c_1} \frac{1-X}{X} &= \exp \frac{z_v P_o}{kT} \exp \left\{ \frac{2V}{kT} [z_l(c_1 - X) - z_v X] \right\} \\
&= \exp \left[\frac{z_v(V_{AA} - V_{BB})}{2kT} \right] \\
&\times \exp \left\{ \frac{2V}{kT} \left[z_l(c_1 - X) - z_v \left(X - \frac{1}{2} \right) \right] \right\}
\end{aligned} \tag{2.2}$$

vagy,

$$\frac{c_1}{1-c_1} = \frac{X}{1-X} K(T) F(T, X, c_1), \tag{2.3}$$

ami az ismert Fowler-Guggenheim típusú szegregációs kifejezés [64]. Hagyományosan a kifejezés jobb oldalán szereplő K függvény exponensében lévő energiatagot szokás szegregációs energiának hívni, ami:

$$E_s = \frac{z_v}{2} (V_{AA} - V_{BB}) = -\frac{1}{n_o} (\sigma_A - \sigma_B). \tag{2.4}$$

Innen látható, hogy E_s az A és B anyagok felületi energiájának különbségével arányos. σ_A például azt a többlet energiát jelenti, ami akkor keletkezik, amikor az A atomokból álló térfogati anyagot ketté vágjuk:

$$\sigma_A = -\frac{1}{n_o} \frac{z_v}{2} V_{AA}, \tag{2.5}$$

ahol n_o az egységnyi felületre jutó atomok száma.

A (2.2) egyenletben szereplő második exponenciális tényezőben szereplő V paraméter előjelétől és nagyságától függően különböző ötvöződési és szegregációs viselkedéseket különböztethetünk meg [38]

- Ha $V = 0$, azaz $F(T, X, c_1) = 1$, ideális szilárd oldatról beszélünk. Ekkor az ún. Langmuir-McLean kifejezést kapjuk [65]:

$$c_1 = \frac{X K(T)}{1 + X[K(T) - 1]}. \tag{2.6}$$

McLean eredeti feltételezése szerint ekkor a felületen lévő atomok közt nincs kölcsönhatás, a minta félvégtelen ($1/m \ll 1$), a rendszer zárt. Ha $\sigma_B > \sigma_A$, akkor $E_s > 0$ és $K(T) > 1$ (azaz az A atomok szegregálnak a szabad, vagy határfelületen). Ha az oldat rendkívül híg ($X \ll 1$), akkor az ún. Henry törvényt kapjuk vissza ($c_1 = K(T)X$). A McLean egyenlet megmagyarázza azokat a kézenfekvő elvárásokat, hogy a felületi szegregációs hajlam állandó hőmérsékleten a térfogati koncentráció növekedésével, illetve adott térfogati koncentrációnál a hőmérséklet csökkenésével növekszik. Ugyancsak leírja a felület szaturációját vagyis azt, amikor minden felületi atomi helyet szegregáló atom foglal el ($c_1 = 1$).

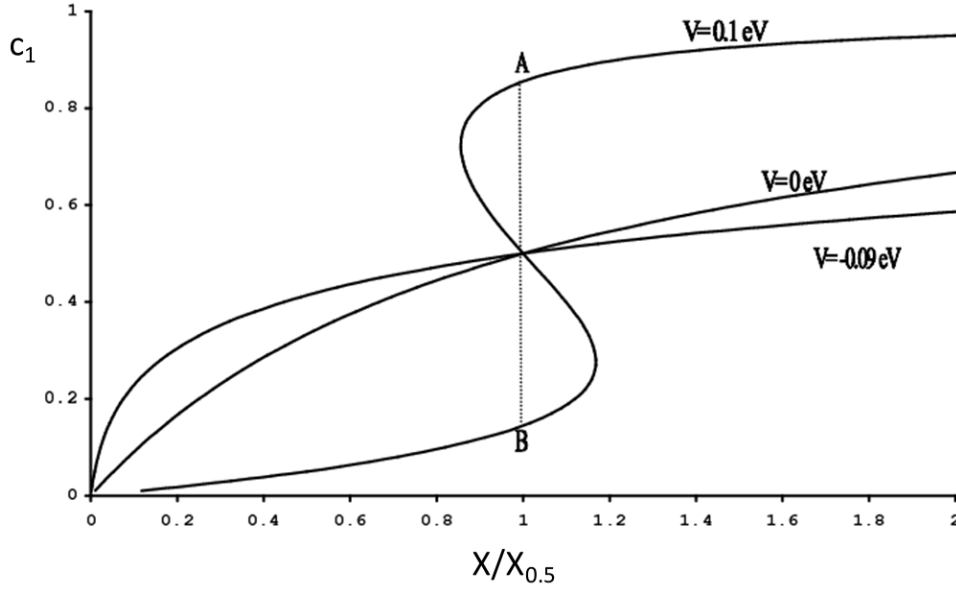
- Ha $V \neq 0$ (nem ideális szilárd oldat), de az oldat híg ($X \ll 1$),

$$F(T, c_1) = \exp \left[\frac{2V}{kT} \left(z_l c_1 - \frac{z_v}{2} \right) \right] \tag{2.7}$$

és

$$X = \frac{c_1}{1-c_1} K(T)^{-1} F(T, c_1)^{-1}, \tag{2.8}$$

amiből könnyen megkapható az ún. Fowler-Guggenheim kifejezés [64], amennyiben a fenti egyenletet osztjuk ugyanezen kifejezés $c_1 = 1/2$ felületi szegregációs összetételénél vett értékével. V negatív értékénél (rendeződésre való hajlam) a szegregációs tendencia csökken, míg nagy pozitív értékek esetén (ami erős fázisszeparációs hajlamot jelent) növekszik és a szegregációs izoterma (a konstans hőmérsékleten meghatározott $c_1(X)$ függvényt hívjuk így) S-alakúvá válik. Ez azt jelenti, hogy a kétalkotós mintában létezik egy bizonyos átlagos összetétel, melynél két különböző felületi fázis van egyensúlyban (ld. az A-B vonalat a 2.1 ábrán).



2.1. ábra. Fowler–Guggenheim izotermák reguláris szilárd oldat közelítésben különböző V értékekre. Az A–B vonal a felületi fázisátalakulás összetételét mutatja.

Vegyük észre, hogy a (2.2) egyenlet egy implicit egyenlet c_1 -re. Szegregációról beszélünk, ha $c_1 < X$ és deszegregációról, ha $c_1 > X$. Az egyenlet szerint a szegregációs, vagy deszegregációs tulajdonság a térfogati összetételtől is függ. Könnyen belátható, hogy kell legyen egy olyan térfogati összetétel, amelynél sem szegregáció, sem deszegregáció nem történik, azaz $c_1 = X = c_h$. Ekkor a (2.2) egyenlet bal oldala eggyel egyenlő, azaz:

$$c_h = \frac{1}{2} + \frac{V_{AA} - V_{BB}}{4V}. \quad (2.9)$$

Világos, hogy ez az összetétel csak olyan rendszerben létezhet, ahol a fenti (2.9) kifejezés második tagja $1/2$ -nél kisebb (azaz $c_h < 1$). Az ilyen típusú rendszereket a továbbiakban *gyengén szegregáló rendszer*-nek fogjuk hívni. (Ha $X < c_h$ akkor szegregáció, ha $X > c_h$, akkor deszegregáció történik.) Azokat a rendszereket, melyekben $c_h \geq 1$, *erősen szegregálódó rendszer*-nek fogjuk hívni; ekkor az A atomok szegregálnak a teljes összetétel tartományban [54, 59, 62].

A c_h paraméterhez hasonlóan bevezetjük a T_h hőmérsékletet is, mint a kétalkotós szilárd oldat oldhatósági görbéjén a c_h -hoz tartozó hőmérséklet. T_m -el jelöljük az oldhatósági határ maximumához tartozó hőmérsékletet. Fázisszeparálódó rendszerekben az várható,

hogy a minta egyensúlyi koncentrácioprofilja függ attól, hogy a számítások során a minta hőmérséklete T_h alatt, vagy felett van.

Érdemes megjegyezni, hogy a fenti osztályozás rendeződő ötvözetek ($V < 0$) esetén is használható, de figyelembe kell venni, hogy a rendeződési hőmérséklet alatti hőmérsékleteken végzendő számítások során a rendszer szabadenergiája egy újabb paramétertől, az ún. hosszútávú rend paramétertől is függeni fog.

Az irodalomban különböző ajánlások vannak a szegregáló rendszerek osztályozására, de abban a dologban a területtel foglalkozók mind egyetértenek, hogy az osztályozás alapját, mint az általunk használt c_h paraméter esetében is a:

$$\frac{V}{V_{AA} - V_{BB}}$$

hányados képezi [54, 66–69].

2.2. Szemcseméret stabilizáció fázisszeparálódó nano szerkezetű anyagokban

Bevezetve a $\xi = 2/m$ felületi hányadot és $c_s = c_1$ -t, mint a felületen lévő A atomok atomtörtjét, a 1.1 alfejezetben átlagtér közelítésben felírt egy atomra jutó szabadenergia átírható a következő módon [2, 3]:

$$\begin{aligned} f &= \frac{Z}{2}V_{BB}(1-X) + \frac{Z}{2}V_{AA}X + ZVX - \frac{\xi}{2}V_zl \sum_{i=1}^m c_i^2 \\ &- \frac{\xi}{2}z_v \left[V_{BB}(1-c_s) + V_{AA}c_s + 2Vc_s + 2V \sum_{i=1}^{m-1} c_i c_{i+1} \right] \\ &+ \frac{\xi}{2}kT \sum_{i=1}^m [c_i \ln c_i + (1-c_i) \ln (1-c_i)] . \end{aligned} \quad (2.10)$$

A film szabadenergiája ezután egyrétegű modellben kifejezhető a fenti (2.10) egyenletből:

$$\begin{aligned} f &= \frac{Z}{2}V_{BB}(1-X) + \frac{Z}{2}V_{AA}X - \frac{\xi z_v}{2}[c_s V_{AA} + (1-c_s)V_{BB}] \\ &+ V[ZX - \xi c_s z_v - \xi z_l(c_s^2 + \frac{1-\xi}{\xi}c_b^2) - z_v \xi(2c_s c_b + \frac{2-3\xi}{\xi}c_b^2)] \\ &+ kT\{\xi[c_s \ln c_s + (1-c_s) \ln (1-c_s)] \\ &+ (1-\xi)[c_b \ln c_b + (1-c_b) \ln (1-c_b)]\} , \end{aligned} \quad (2.11)$$

ahol c_b a térfogati rétegek összetétele, ami az anyagmegmaradás miatt:

$$c_b = \frac{X - \xi c_s}{1 - \xi} . \quad (2.12)$$

módon írható fel. Az így felírt szabadenergia függvénye a felületi hányadnak (ξ), a felületi koncentrációnak (c_s), a minta átlagos összetételének (X), a hőmérsékletnek és a párkölcsönhatási paramétereknek (V_{AA}, V_{BB}, V). Zárt rendszert véve, megengedve az anyag átrendeződését, megtalálható a szabadenergia minimuma c_s -re vonatkozólag.

$$\frac{\partial f}{\partial c_s} = 0, \quad (2.13)$$

ahonnan származtatható a Fowler-Guggenheim típusú szegregációs egyenlet implicit formája [61]:

$$\frac{V}{kT} = -\frac{\lambda\gamma(\xi, c_s, X)}{\alpha(\xi) + \lambda\beta(\xi, c_s, X)} \quad (2.14)$$

ahol a kifejezésben szereplő függvények:

$$\alpha(\xi) = \frac{\xi z_v}{2} ,$$

$$\begin{aligned} \beta(\xi, c_s, X) &= \frac{\xi}{(1-\xi)^2} [2z_l(1-\xi)(X-c_s) \\ &- z_v(1-2\xi)(1-2X) - \xi^2 z_v(1-2c_s)] , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \gamma(\xi, c_s, X) &= -\xi \left[\ln(1-c_s) - \ln c_s + \ln \left(\frac{X-\xi c_s}{1-\xi} \right) \right. \\ &- \left. \ln \left(\frac{1-\xi-X+\xi c_s}{1-\xi} \right) \right] \\ &= -\xi \ln \left[\frac{(1-c_s)c_b}{c_s(1-c_b)} \right] , \end{aligned}$$

$$\lambda = \frac{V}{V_{BB} - V_{AA}} .$$

A (2.14) egyenletből megkapható mind a $c_s(X)$, mind a $c_s(T)$ függvény, amennyiben a ξ és T , illetve a ξ és X mennyiségeket tekintjük változóknak (λ és V ilyenkor állandó). Meg kell jegyezni, hogy a (2.14) egyenlet a klasszikus Fowler-Guggenheim kifejezést a $\xi = 2/m \sim 1/d$ változón keresztül kibővíti a méretfüggéssel, így megvizsgálhattuk hogyan változnak a felületi szegregációs görbék, valamint a felület fedettsége a film vastagságának függvényében.

A számítások alapjait egyetemi doktori munkám során végeztem el [70]. Ennek folytatásaként terjesztettem ki, fejlesztettem tovább az ott megkezdett vizsgálatokat.

Amennyiben a filmvastagság változását is megengedjük, a termodinamikai egyensúly megtalálásához az előző (2.13) egyenlettel szimultán kielégítendő feltételt is figyelembe kell vennünk, ami így írható:

$$\frac{\partial f}{\partial \xi} = 0 , \quad (2.15)$$

ezzel a következő kifejezéshez jutunk [61, 62]:

$$\frac{V_{BB}}{V} = \frac{2}{z_v} \left[\frac{\epsilon(c_s)}{\lambda} + \phi(\xi, c_s, X) + \frac{kT}{V} \eta(\xi, c_s, X) \right] , \quad (2.16)$$

ahol

$$\epsilon(c_s) = \frac{c_s z_v}{2} ,$$

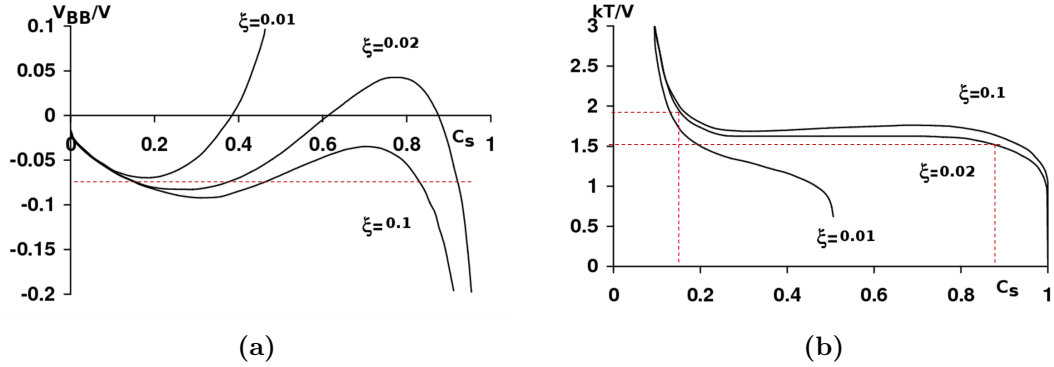
$$\begin{aligned} \phi(\xi, c_s, X) &= -\frac{1}{(1-\xi)^3} \{ z_l(1-\xi)(X-c_s)^2 \\ &+ z_v(1-3\xi)[X^2 + c_s(1-2X)] \\ &+ \xi^2 c_s z_v(1-c_s)(3-\xi) \} , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\eta(\xi, c_s, X) &= c_s \ln c_s + (1 - c_s) \ln(1 - c_s) \\
&- c_s \ln \left(\frac{X - \xi c_s}{1 - \xi} \right) \\
&- (1 - c_s) \ln \left(\frac{1 - \xi - X + \xi c_s}{1 - \xi} \right) \\
&= c_s \ln \left(\frac{c_s}{c_b} \right) + (1 - c_s) \ln \left(\frac{1 - c_s}{1 - c_b} \right).
\end{aligned}$$

Korábban McLean közelítésben megmutatták [57], hogy kétalkotós homogén szilárd oldatban a felületi szegregáció önmagában is stabilizálhatja a szemcsék méretét a nanokristályos tartományban. A továbbiakban egy grafikus módszert mutatok be [61], melyet az általánosabb, Fowler-Guggenheim közelítésben elvégzett vizsgálatok során fejlesztettem ki.

Behelyettesítve a (2.14) egyenletből V -t a (2.16) egyenletbe, a korábban felírt mindkét feltétel ((2.13) és (2.15)) egyszerre teljesül. A kapott implicit összefüggésben rögzítsük önkényesen a $\lambda = 1$ értéket, valamint az átlagos összetételt pl. $X = 0.05$ -ra.

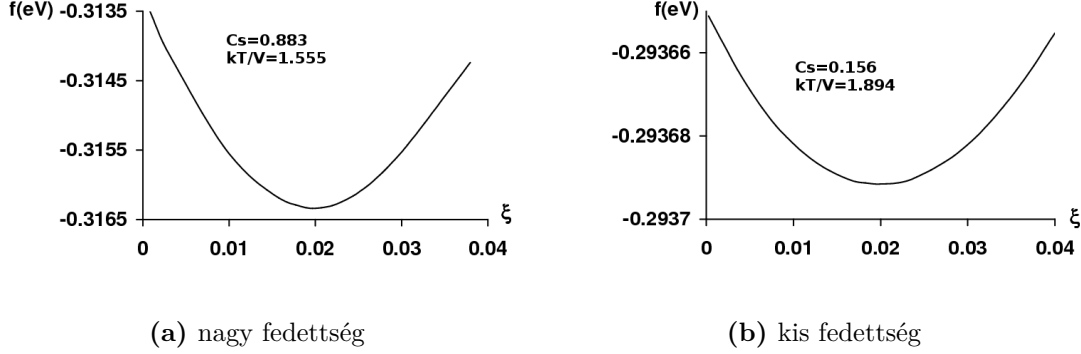
A 2.2a ábrán a (2.16) egyenlet jobb oldalát rajzoltam fel a felületi összetétel (c_s) függvényében három különböző ξ értéknél. Ugyanezekkel a paraméterekkel rajzoltam fel a $c_s(kT/V)$ görbe inverzét a 2.2b ábrára.



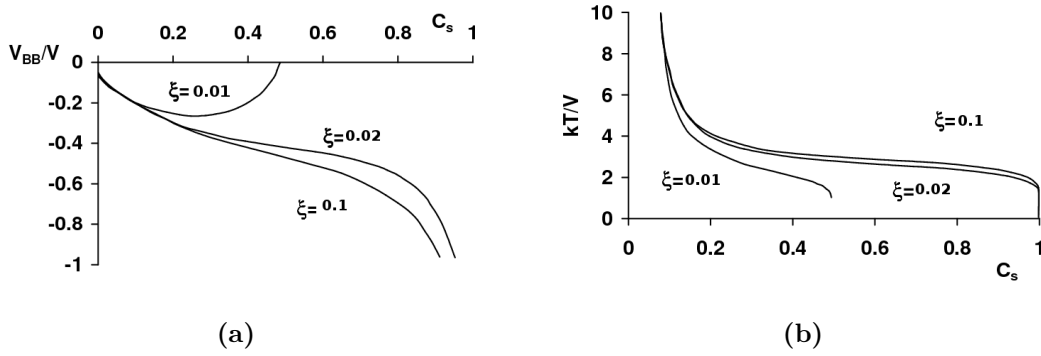
2.2. ábra. (a) Az (2.16) egyenlet jobb oldala a felületi összetétel függvényében $\lambda = 1$ és $X = 0.05$ esetén három különböző ξ felületi hányadra kiszámolva (0.01; 0.02; 0.1). A (b) ábrán a $c_s(kT/V)$ függvény inverze látható ugyanazon paraméterekkel [61].

A 2.2a ábrán egy adott rendszert egy vízszintes vonal, egy adott V_{BB}/V érték reprezentál. A vonal görbével való metszéspontjai adják azokat az összetartozó felületi hányad (ξ) és felületi koncentráció (c_s) értékeket, melyek esetén a rendszer termodinamikai egyensúlyban van. Az egyensúlyhoz tartozó hőmérséklet a 2.2b ábráról olvasható le. Vegyük pl. a $\xi = 0.02$ felületi hányadhoz tartozó görbét, ami $m = 100$ atomi réteget jelent, vagyis ha a rácsávolságot $a = 0.5$ nm-nek vesszük, körülbelül $d = m \cdot a = 50$ nm-es filmvastagságot. $V_{BB}/V = -0.075$ -nél a vízszintes egyenes ezt a görbét három pontban metszi el. Minden egyes metszéspont megad a vízszintes tengelyen egy felületi koncentrációt. A korábbiak alapján azonban csak a legnagyobb és a legkisebb összetételhez tartozó felületi fedettség lehet egyensúlyban a felületi fázisátalakulás hőmérsékletén, vagyis csak ezt a két értéket kell figyelembe vennünk, ami az ábra alapján $c_s^1 = 0.883$ nagy és $c_s^2 = 0.156$ kis felületi fedettség. Érdeemes megjegyezni, hogy pl. a $\xi = 0.1$ -hez tartozó görbét az egyenes nem metszi, ami azt jelenti, hogy ilyen nagy felületi hányaddal (filmvastagság, esetleg szemcseméret) a felületi szegregáció nem képes stabilizálni az anyagot. Ezután mindkét metszéspontra meghatározható a V/kT érték a 2.2b ábrából (1.555, illetve 1.894) és a két metszéspont paramétereinek figyelembevételével felrajzolhatóak a megfelelő szabadenergia

görbék a felületi hányad (ξ) függvényében (ld. 2.3 ábrákat). Ahogyan azt vártuk, mindkét görbén minimum látható a $1/\xi = 50$ felületi hányadnál. Könnyen megmutatható, hogy a görbék jellegzetességét a λ paraméter nem befolyásolja számottevően. A 2.4 ábrán $\lambda = -1$ értéknél rajzoljuk fel ugyanezeket a görbéket. Látható, hogy bár a metszéspontok száma megváltozott, a görbék alakja hasonló a 2.3 ábrán bemutatottakhoz.



2.3. ábra. A rendszer Gibbs-féle szabadenergiája $\lambda=1$ és $V_{BB}/V=-0.075$ értéknél a nagy (a) és a kis (b) felületi fedettségre [61].



2.4. ábra. Ugyanaz az ábrázolás, mint a 2.2 ábrán, de $\lambda = -1$ értékkel számolva. Látható, hogy a görbék alakja hasonló a 2.2 ábrán feltüntetettekhez [61].

A görbék jellegzetességeit tekintve további következtetéseket vonhatunk le [61, 62]:

- A McLean közelítésben történt becsléshez [57] hasonlóan elmondhatjuk, hogy létezik minimum a Gibbs-féle szabadenergia görbén a szemcsehatárhányad ξ (vagy szemcseméret d) függvényében.
- Amennyiben egy meghatározott felületi hányaddal (szemcsemérettel) ξ akarjuk stabilizálni az anyagot, a 2.2(a) és 2.2(b) ábrák igen hasznosak. A 2.2(a) ábráról a megfelelő felületi koncentráció(k) (c_s) olvashatók le, az a hőmérséklet pedig, ahol ez a felületi hányad ezzel a felületi koncentrációval megvalósul, a 2.2(a) ábráról tudható meg.
- Felületi fázisszeparáció esetén (S-alakú szegregációs görbe), a rendszer párkölcsönhatási potenciáljaitól függően az a ξ , amelynél a szabadenergia görbének minimuma van, két különböző $c_s - T$ paraméterpárnál is megvalósulhat (ld. 2.2 ábra). Vagyis egy adott összetételű anyagot a felületi szegregáció kétféleképpen is stabilizálhat a nanokristályos mérettartományban. Nagy fedettséggel alacsony, vagy kis fedettséggel magasabb hőmérsékleten.
- Nagy $|V_{BB}/V|$ esetén a minimum csak nagy felületi fedettséggel valósulhat meg.

- Egy adott rendszernél létezik a ξ felületi hányadnak egy felső határa (azaz a filmvastagságnak, szemcseméretnek egy alsó határa), amely felett ilyen minimum nem létezhet.
- Egy meghatározott felületi hányad alatt a minimum csak kis fedettségénél lehetséges.

2.2.1. Diszkusszió

Fowler-Guggenheim megközelítésben azt kaptuk, hogy kapcsolat van a felületi hányad és a felületi szegregáció között. Habár a modellt vékony filmre alkottuk és alkalmaztuk, úgy gondoljuk, hogy amennyiben a filmvastagságot a szemcsemérettel helyettesítjük, a kapott eredmények kvalitatíve a polikristályos anyagokra is ugyanúgy igazak.

A számítások során azt találtuk, hogy a felületi hányad hasonló szerepet játszik, mint a klasszikus Flower-Guggenheim közelítésben [64] a film átlagos összetétele, vagy a hőmérséklet. Ez azt jelenti, hogy létezik egy kritikus felületi hányad, amelynél a $C_s(T)$ függvény S-alakúvá válik. Amennyiben a rendszerben két felületi fázis létezik, azaz van felületi fázisátalakulási hőmérséklet, akkor a felületi hányad növelésével (filmvastagság, vagy szemcseméret csökkentésével) a görbe monotonná válik, vagyis eltűnik a felületi fázisátalakulás. Ez azt jelenti, hogy a szemcseméret adott hőmérsékleten történő csökkentésével a felületi fázisokat elválasztó oldékonysági határ egyre keskenyebb lesz, majd teljesen el is tűnik [61].

Az 2.2 ábrák úgy is olvashatók, hogy létezik olyan hőmérséklet melyen egy adott felületi hányad két különböző felületi fedettséggel is létezhet. Erre vonatkozólag legújabban Amram és Schuh [71] közölt kísérleti bizonyítékot. Magnézium szegregációját tanulmányozták vasban és többek között azt figyelték meg, hogy a szemcseméret két különböző átlagos Mg összetételnél (2 és 20 at.% Mg) mutat minimumot. Méréseik szerint a hőmérséklet emelésével a minimális szemcseméret növekszik, ami ugyancsak összhangban van a 2.2 ábrákon reprezentált eredményeinkkel.

Fontos kérdés az is, hogy a szegregáció hogyan, milyen mechanizmussal befolyásolhatja a szemcsenövekedést. Weismüller [57] McLean-féle megközelítése után mi is azt kaptuk, hogy a rendszer szabadenergiáját leíró görbén bizonyos – nanotartományba eső – méretnél létezhet minimum. Szerintünk ugyanaz a minimum két különböző felületi fedettségénél és hőmérsékleten is létezhet. Számításaink azt mutatják, hogy ráadásul van olyan szemcseméret, amely csak alacsony felületi fedettséggel érhető el. A szabadenergia görbén létező minimum azt mutatja, hogy kell legyen egy olyan hajtóerő, ami a rendszert a csökkenő szemcseméret irányába kényszeríti, de a szemcsék spontán aprózódását kísérletileg soha nem figyelték meg. Véleményünk szerint a szemcsehatárhányad növekedése nem feltétlenül ezen a módon kell végbemenjen. Valószínűbb, hogy inkább a létező szemcsehatárok mozgásával, hullámosodásával – melyet 'faceting'-nek is neveznek – valósul meg, így a szemcsék aprózódása a mozgó, vagy hullámosodó szemcsehatárok találkozásával történhet. Erre vonatkozólag számos kísérleti bizonyíték létezik, pl. a [72, 73] munkákban megmutatták, hogy a bizmut szegregációja rézben a réz szemcsehatárainak elmozdulását – faceting – eredményezi. Ugyanerről számoltak be a [74] munkában, nevezetesen, ha a bizmutot kivonják a rendszerből, az eredetileg hullámos szemcsehatárok kiegyenesednek. A jelenség ráadásul reverzibilis, ugyanis bizmut hozzáadásával a határok újra hullámossá válnak.

2.3. Szegregáció gátolt szemcsenövekedés kétalkotós nanokristályos ötvözetekben

Láttuk, hogy lehetséges szegregáció indukált szemcseméret stabilizáció a nano mérettartományában. A lehetőség mögött az az egyszerű energetikai megfontolás húzódik,

hogy egyrészt a szemcseméret csökkenésével növekszik a felületi hányad, ami növeli a rendszer energiáját, ugyanakkor a nagyobb felületre – megfelelő összetétel esetén – több nagy felületi energiájú atom szegregálhat, ami így csökkenti a rendszer szabadenergiáját.

Langmuir-McLean közelítésben, híg ötvözetekre [57] megmutatták, hogy ez a minimum tényleg létezhet a nanométeres tartományban. Hasonló megközelítéseket alkalmazva a [75] munkában egy egyszerű formulát is megadtak az egyensúlyi szemcseméret hőmérsékletfüggésére abban az esetben, ha a szemcsehatárok teljesen telítettek, azaz $c_s = 1$.

A következő oldalakon megmutatom, hogy az előző alfejezetben bemutatott általánosabb Fowler-Guggenheim megközelítést használva, származtatható egy viszonylag egyszerű formula, amely a [75] munkában leírtaktól általánosabb esetekben is használható. A kifejezést jóságát [75]-hez hasonlóan kísérleti adatok illesztésével támasztom alá [63].

Alapegyenlet

A fejezet bevezetőjében levezetett (2.14) és (2.16) egyenleteket átalakítva a következő két kifejezést kapjuk:

$$\frac{E_s - V\beta/\xi}{kT} = \ln \left[\frac{c_s(1 - c_b)}{c_b(1 - c_s)} \right] = \ln \left[\frac{c_s(1 - \xi - X) + \xi c_s^2}{X - c_s(\xi + X) + \xi c_s^2} \right], \quad (2.17)$$

ahol felhasználtuk a (2.12) anyagmegmaradást leíró egyenletet, valamint az E_s szegregációs energiát, mely definíció szerint $E_s = z_v(V_{AA} - V_{BB})/2$, valamint

$$\begin{aligned} \frac{\gamma_B - c_s E_s + V\phi}{kT} &= (1 - c_s) \ln \left[\frac{c_s(1 - c_b)}{c_b(1 - c_s)} \right] - \ln \left(\frac{c_s}{c_b} \right) \\ &= c_s \ln \left[\frac{X - \xi_o c_s}{(1 - \xi_o) c_s} \right] - (1 - c_s) \ln(1 - c_s) + (1 - c_s) \ln \left[1 - \frac{X - \xi_o c_s}{1 - \xi_o} \right], \end{aligned} \quad (2.18)$$

ahol ξ_o az f szabadenergia minimumához tartozó felületi hányad, a $\gamma_B = -z_v V_{BB}/2$ pedig az egy atomra jutó felületi energia eV egységben.

Újra felhívom a figyelmet, hogy az (2.17) egyenlet a Fowler-Guggenheim egyenlet egy általánosabb formája. Amennyiben $\xi \rightarrow 0$, a (2.2) egyenlet alapján a (2.17) bal oldalán szereplő tört számlálója:

$$E_s - 2V[z_l(c_s - X) - z_v(X - 1/2)],$$

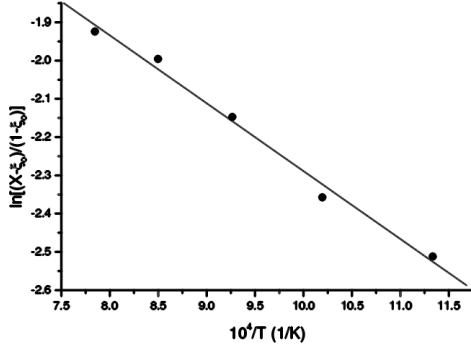
ami a félvégtelen, egy szabad felülettel rendelkező rendszer szegregációs energiája [62].

Kombinálva a (2.17) és (2.18) egyenleteket, a következő összefüggést kapjuk:

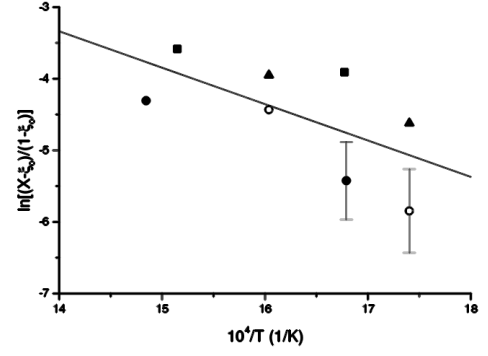
$$\begin{aligned} \frac{\gamma_B - E_s + (V\beta/\xi_o)(1 - c_s) + V\phi}{kT} &= \ln \left(\frac{X/c_s - \xi_o}{1 - \xi_o} \right) \\ &= \ln \left(\frac{c_b}{c_s} \right). \end{aligned} \quad (2.19)$$

A (2.17) egyenletet c_s -re megoldva és a megoldást a fenti egyenletbe írva, egy implicit $\xi_o(T)$ kifejezést kaphatunk. Ahelyett azonban hogy ezt tennénk, vizsgáljuk meg mi az eredménye annak, ha a [75] közleményben használt egyszerűbb, McLean közelítésben vizsgált kísérleti adatokat az általunk javasolt (2.19) kifejezéssel illesztjük meg. Követve a [75] munkában használt feltételeket, tegyük fel, hogy a szabad felületek (vagy szemcsehatárok) teljesen telítettek, azaz $c_s=1$. Beírva ezt a (2.19) egyenletbe [63]:

$$\frac{\gamma_B - E_s + V\phi}{kT} = \ln c_b = \ln \left(\frac{X - \xi_o}{1 - \xi_o} \right), \quad (2.20)$$



2.5. ábra. $\ln[(X - \xi_o)/(1 - \xi_o)]$ az $1/T$ függvényében a RuAl(Fe) rendszerre [76] ($\delta=0.25\text{nm}$).



2.6. ábra. $\ln[(X - \xi_o)/(1 - \xi_o)]$ az $1/T$ függvényében a Ni(P) kétalkotós rendszerben: $\circ$ 2.3 at%P [77], $\blacktriangle$ 2.8 at%P [77], $\bullet$ 3.6 at%P [78] és $\blacksquare$ 5.8 at%P [78]; $\delta=0.1\text{ nm}$.

ahol

$$\phi = -\frac{(1-X)^2}{(1-\xi)^3} [z_l(1-\xi) + z_v(1-3\xi)] .$$

Ideális, híg szilárd oldat és telített felület ($V = 0$, $X \ll 0$, $c_s=1$)

A legegyszerűbb eset: legyen $V = 0$, azaz ideális szilárd oldat, valamint legyen híg az ötvözet (vagyis $X \ll 0$) és legyen teljesen telített a felület (azaz $c_s=1$). Az (2.20) egyenlet szerint vizsgáljuk meg az $\ln(X - \xi_o)/(1 - \xi_o)$ kifejezést az $1/T$ függvényében. Fontos megjegyezni, hogy a kifejezés származtatásakor a híg ötvözet ($X \ll 0$) megszorítást nem alkalmaztuk, ezért az egyenlet széles összetétel tartományban használható. A számolás kísérleti adatokkal való összevetése során feltételeztük, hogy a kialakult szemcsék gömb alakúak, vagyis az egyensúlyi szemcsehatár hányad a $\xi_o = 3\delta/g_o$ szorzattal számolható, ahol δ a szemcsehatár vastagsága, g_o pedig az egyensúlyi szemcseméret. A szemcsehatár vastagságát becsülhetjük a szemcsehatáron lévő szegregált anyag felületi sűrűségének (Γ_{oA}) és móltérfogatának V_M szorzatával.

A (2.20) kifejezést a 2.5 ábrán rajzoltuk fel a RuAl(Fe) [76] rendszerre kapott kísérleti adatokkal [63]. A mérések során golyós malommal őrltek RuAl ötvözetet, melyben az őrlés után esetenként 15 at% vasat is találtak. A megfelelő paraméterek számításához a következő adatokat vettük alapul: $\delta=0.25\text{ nm}$, amihez $\Gamma_{oA} = 2.5 \times 10^{-5}\text{ mól/m}^2$ és $V_M = 10^{-5}\text{ m}^3/\text{mól}$ vasra [75]. A Γ_{oA} értéke a rendszer szorosan pakolt (111) rácssíkjának 1 monoréteg vassal való teljes fedettségét jelenti. Ezt az értéket véve kapjuk a legnagyobb δ szemcsehatár vastagságot. Az ábra jól mutatja az egyenlet két oldala közti lineáris összefüggést, melyből $Q = \gamma_B - E_s = -15\text{ kJ/mól}$ adódik.

Egy másik kísérletben nanokristályos Ni(P) ötvözetet állítottak elő galvanizálással [77–79], a kiindulási szemcseméret 5-10 nm volt. A szemcseméret változását kísérletileg vizsgálták a hőmérséklet függvényében. Ezekre az adatokra is felrajzoltuk az $\ln(X - \xi_o)/(1 - \xi_o)$ kifejezést az $1/T$ függvényében (2.6 ábra [63]). Az ábrázolás során $\delta=0.1\text{ nm}$ szemcsehatár vastagságot tételeztünk fel ($\Gamma_{oA} = 1.5 \times 10^{-5}\text{ mól/m}^2$ és $V_M = 6.6 \times 10^{-6}\text{ m}^3/\text{mól}$ nikkelre [75] alapján). Itt is látható a lineáris összefüggés, habár a mérési pontok hibája jóval nagyobb. Az ábrán különböző összetételhez tartozó mérési pontokat tüntettem fel, ennek ellenére azok (a mérés bizonytalanságán belül) egyetlen egyenesre illeszkednek. Az egyenes meredeksége $Q = \gamma_B - E_s = -42 \pm 20\text{ kJ/mól}$.

nak adódik. Az ábrán feltüntetett hibajelet a g_o egyensúlyi szemcseméret 1 nm-es bizonytalanságából számoltam. Érdemes megjegyezni, hogy csak a McLean közelítést használva híg ötvözetet feltételezve nem sikerült az ábrán szereplő mérési pontokat megilleszteni [75]. Fontos kiemelni, hogy a legnagyobb szemcsemértehez tartozó pont, melyet $X=2.3$ at% összetételhez tartozik, nem került fel az ábrára, mivel ennél az értéknél az $X - \xi_o$ értéke negatív, ami nem írható be a (2.20) egyenletbe.

Vegyük észre, hogy a $c_s = 1$ feltétel miatt a (2.20) egyenlet csak korlátozott érvényességű, ugyanis nem alkalmazható nagy ξ_o értékekre (pl. $\xi_o > X$). Ez valójában a minta véges méretének következménye, ugyanis ha növekszik a felületi hányad (csökken a filmvastagság, vagy a szemcseméret), a rendszerben nincs annyi oldatban lévő anyag, amennyi elegendő ahhoz, hogy a szabad (vagy határ) felületeket teljesen beborítsa [61]. Ekkor érdekesebb az általánosabb (2.19) egyenletet használni, ahol X helyett az X/c_s hányados szerepel.

Habár a fenti gondolatmenettel azt mutattam be, hogy az oldott atomok felületi szegregációja stabilizálhatja a szemcseméretet, fontos kiemelni, hogy a jelenségnek számos más oka lehet. A RuAl(Fe) rendszerben pl. [76], a szemcseméret stabilizációját az ún. "solute drag" jelenséggel magyarázták, aminek lényege, hogy a határokra szegregált szennyező (oldott) atomok megakadályozzák a szemcsehatár mozgását, így a szemcse növekedését. Ezen felül érdemes megjegyezni, hogy ez egy rendeződő ötvözet, aminek alapját a CsCl-szerkezetű rendezett köbös RuAl fázis alkotja. Egyedül a RuAl(Fe) kvázikétkétkötéses ötvözet tekinthető csaknem ideális szilárd oldatnak. Amennyiben – követve a [75, 76] munkák szerzőit – mi is így tekintünk erre a rendszerre, akkor a 2.5 ábra bizonyítja a (2.20) egyenlet alkalmazhatóságát $V = 0$, vagy $V\phi \cong \text{const.}$ esetre. Ami a Ni(P) rendszert illeti, a $V = 0$ közelítés meglehetősen durva, ugyanis ez egy ismert fázisszeparálódó rendszer [77, 79]. Ez okozhatja a 2.5 ábrán a pontok nagy szórását. Ezt a rendszert egy ennél kevésbé megszorító, pl. $V \neq 0$ közelítésben érdemes tárgyalni.

Itt érdemes kitérni arra, hogy a felvágott kötés módszerben kapott (2.20) egyenletben $V = 0$ -nál az egyenlet bal oldalának számlálóját az alapmátrix felületi energiája: $\gamma_B - E_s = \gamma_A$. Emiatt:

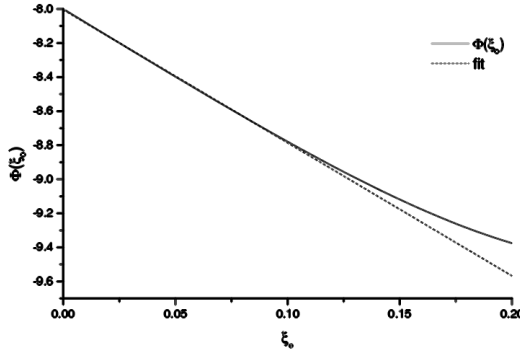
$$\gamma_B - E_s < 0$$

negatív kellene legyen, ami a kötési energiák definíciója miatt sohasem teljesülhet. Ebben az esetben tehát nem történhet szegregáció gátolt szemcsenövekedés, ami ellentmond a kísérletekben tapasztaltaknak [78]. Ugyanakkor valószínűbb megközelítésekben [80–82] a fenti egyenlet mégis igaz lehet: ismert pl., hogy a felületi energiának $\gamma_i = -z_v V_{ii}/2$ becslése túlságosan nagy E_s értéket ad [83], mivel ilyenkor nem vesszük figyelembe pl. a felületi réteg szerkezeti relaxációját. Finomabb megközelítésben a felvágott kötések mellett figyelembe veszik a felületre kerülő atomok eltérő méretéből adódó hatásokat is [82, 84], melyek az itt tárgyaltakkal együtt, a fenti ellentmondás feloldásához vezetnek, ugyanakkor megmutatják a modell korlátait is.

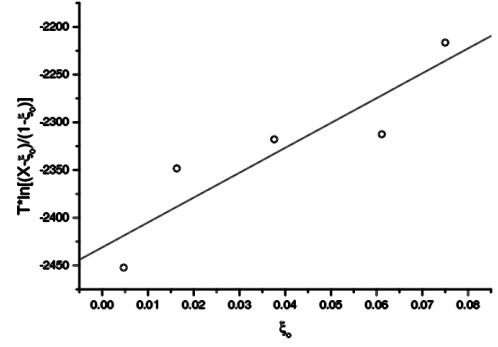
Nem ideális szilárd oldat, de telített felület ($V \neq 0$, $c_s=1$)

Az alcímben jelölt feltevésekkel, a (2.20) egyenlet bal oldala ϕ -n keresztül függ a ξ_o szemcsehatárhányadtól, a 2.7 ábrán mutatom be ezt a függést fcc szerkezetre ($z_v = z_l = 4$) és $X \ll 1$ híg ötvözetre [63]. Amint az az ábrán látszik, a görbe egy viszonylag széles mérettartományban ($0 < \xi_o < 0.1$) egyenessel illeszthető: $\phi = -8 \cdot (1 + \xi_o) \cdot (1 - X)^2$. Ezt felhasználva a (2.20) egyenlet átírható:

$$T \ln \frac{X - \xi_o}{1 - \xi_o} = \frac{\gamma_B - E_s - 8V(1 - X)^2}{k} - \frac{8V(1 - X)^2}{k} \xi_o. \quad (2.21)$$



2.7. ábra. A $\phi(\xi_o)$ függvény képe fcc szerkezetre, $z_l = z_v = 4$, $X \ll 1$ híg ötvözetre.



2.8. ábra. $T \ln[(X - \xi_o)/(1 - \xi_o)]$ az ξ_o függvényében a RuAl(Fe) kvázibinér rendszerre (a mérési adatok a [76] munkából valók).

A fenti kifejezést a RuAl(Fe) rendszerre vonatkozólag a 2.8 ábra mutatja [63]. Látható, hogy az egyenes meredeksége ebben az ábrázolásban pozitív, ami a kifejezés használatának korlátozott voltára utal. Ezt az ábrát is a maximális szemcsehatár vastagsággal számítottuk. Amennyiben ettől kisebb értéket használunk, az egyenes meredeksége növekszik. Másrészt viszont, ha az X átlagos összetétel értékét kisebbnek vesszük, feltételezve pl., hogy a Fe egy része kiválik és csak a maradék szegregál a határokon, akkor a meredekség csökken. $X=12\text{at}\%$ átlagos összetétellel számolva – ami azt jelenti, hogy a Fe tartalom kb. 20%-a vált ki –, a meredekség közel nulla, ami mutatja, hogy milyen érzékeny az ilyen fajta ábrázolás az átlagos összetételre.

A 2.9 ábrán a Ni(P) rendszerre vonatkozó mérési adatokat ábrázoltuk a (2.21) egyenlet alapján [63]. Az adatokat összetétel szerint összeskáláztuk, azaz a $[T/(1 - X)^2] \ln[(X - \xi_o)/(1 - \xi_o)]$ kifejezést ábrázoltuk a ξ_o szemcsehatárhányad függvényében. Látható, hogy az $X=2.3, 2.8$ és 3.6 at% foszfor összetételhez tartozó pontok a várakozásnak megfelelően jól illeszthetők egy negatív meredekségű egyenessel, azonban az 5.8 at% összetételnél kapott mérési adat nem követi ezt a tendenciát. Ennek oka lehet, a mérési pontok bizonytalansága, vagy a Ni_3P fázis precipitálódása [75]. Ismeretes ugyanis, hogy 700 K-en megjelenik ez a fázis, a kérdéses pontot pedig 660 K-en mérték [77, 78, 85]. Kis mértékű kiválást feltételezve, ha az átlagos összeételt $X=4.5$ at%-nak vesszük, akkor a mérési adatokat átszámolva a 2.9 ábrán feltüntetett üres négyzeteket kapjuk. Az egyenes illesztéséhez ezeket a pontokat nem használtuk fel.

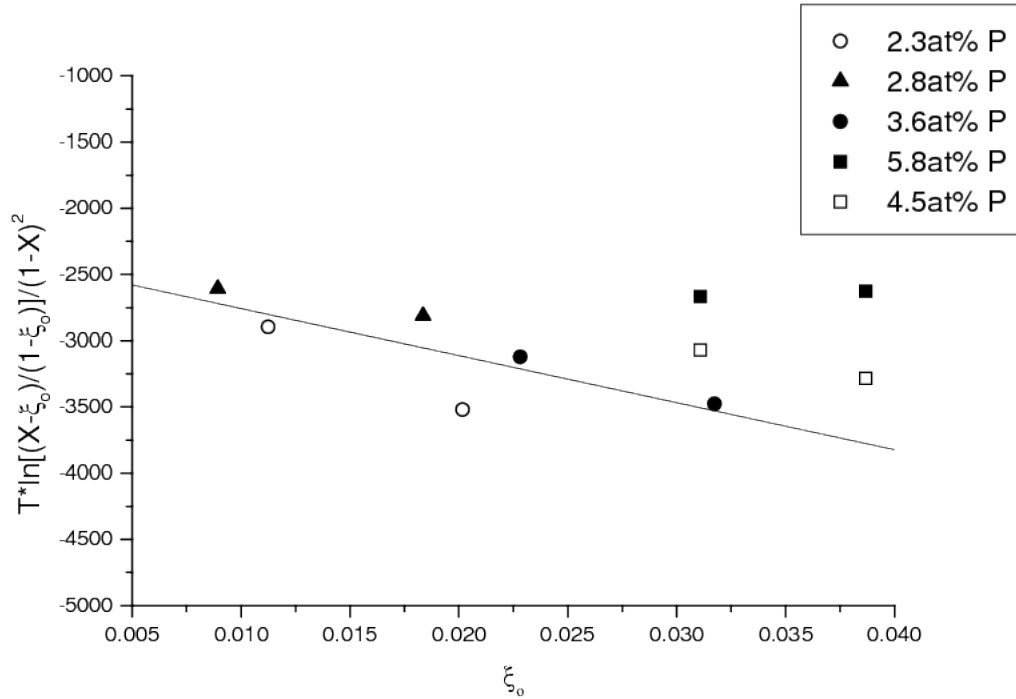
Érdekes még kitérni arra, hogy a (2.20) egyenletben fázisszeparálódó ($V > 0$) rendszereknél a:

$$\gamma_B - E_s + V\phi < 0$$

feltétel könnyen kielégíthető, mivel $\phi < 0$. Haladottabb vizsgálatok [84] szerint pl. V értéke más lehet a térfogatban és más a felületen. Az is előfordulhat, hogy $V = 0$, de $V_{\text{felület}} \neq 0$. Az elmélet ilyen fonomításai azonban nem befolyásolják számottevően az itt használt megközelítés használhatóságát.

Nem ideális szilárd oldat és nem telített felület ($V \neq 0$, $c_s \neq 1$)

Az esetet részben a 2.2 fejezetben taglaltam [61], de annak bonyolultsága miatt nem tettünk kísérletet arra, hogy itt is egy egyszerű analitikus összefüggést találjunk a szemcsehatárhányad (szemcseméret) hőmérsékletfüggésének leírására.



2.9. ábra. $[T/(1 - X)^2] \ln[(X - \xi_o)/(1 - \xi_o)]$ a ξ_o szemcsehatárhányad függvényében a Ni(P) kétalkotós rendszerben $\delta=0.1\text{nm}$ -es szemcsehatárszélességet feltételezve: $\circ$ 2.3at%P [77], $\blacktriangle$ 2.8at%P [77], $\bullet$ 3.6at%P [78] és $\blacksquare$ 5.8at%P [78]. A $\square$ esetében 4.5at%-os összetétellel számoltunk 5.8at% helyett (ld. a szövegben). Az egyenes illesztés során a négyzeteket nem vettük figyelembe.

2.3.1. Diskusszió

Az utóbbi alfejezetben – Kirchheim [75] munkájának általánosításaként – bemutattam, hogy az 1.1 fejezetben részletezett statisztikai modell egyrétegű határesetét használva egy viszonylag egyszerű analitikai kifejezés kapható, ami jól leírja a szemcsehatár-szegregáció által stabilizált szemcsehatárhányad (szemcseméret) hőmérsékletfüggését. A javasolt (2.20) és (2.21) kifejezések használatának egyik fő korlátja, hogy azokat telített szemcsehatárookra írtuk fel, ami a fejezet korábbi megállapításai szerint is csak bizonyos speciális esetben valósulhat meg. Mindemellett bemutattam, hogy a RuAl(Fe) és a Ni(P) rendszerekben kapott kísérleti eredmények ezekkel az egyenletekkel jól leírhatók.

2.4. Szegregáció és fázisszeparáció nanoszerkezetű anyagokban

A szegregációt az eddigiekben homogén nanorészecskékben vizsgáltuk. A legtöbb esetben azonban fázisszeparáció az anyag térfogatában és a felületén is történhet. Ez a probléma, mint az a terület irodalmából is látszik, bonyolultságának köszönhetően számos kutatási lehetőséget kínál. Több vizsgálat történt rendeződő és fázisszeparálódó rendszerben [4, 86] térfogati anyagban, poli-, vagy nanokristályos anyagban [57], illetve vékony filmekben is [10, 87].

Korábban vizsgálatokat főként híg ötvözetek esetére végeztek, vagy a fázisdiagram egyfázisú tartományára szorítkoztak. Ha azonban a csökkenő szemcseméret oldékonyságra való hatását akarjuk tanulmányozni, könnyen beláthatjuk, hogy együtt kell kezelnünk a szegregációt és a fázisszeparációt. Számos új jelenséget figyelhetünk meg, ha az eddigiekben is használt többretegű modellt alkalmazzuk a problémára. Meg lehet pl. mutatni, hogy a felületi szegregáció a kétfázisú vékonyfilm rendszer egyensúlyi

morfológiáját is befolyásolhatja [54, 59, 62].

A szabad felületet ismét a felvágott kötés modellel vesszük vigyelembe [54, 59]. Ahhoz, hogy a rendszer átlagos összetételét a kétalkotós fázisdiagram kétfázisú tartományában tarthassuk, a μ kémiai potenciál értékét kell a termodinamikai egyensúlynak megfelelően rögzítenünk. Ez azt jelenti, hogy most a rendszer nagykanonikus sokaságát kell minimalizálnunk az atomi rétegek összetételére vonatkozólag [54]:

$$\Omega(\vec{c}) = f(\vec{c}) - \mu X = f(\vec{c}) - \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m c_i \mu. \quad (2.22)$$

Érdemes megjegyezni, hogy a μ kémiai potenciál a filmben lévő tiszta A és tiszta B anyagok kémiai potenciáljának különbségét jelenti.

Mivel az Ω a film vastagságának is függvénye, így ebben az esetben is vizsgálhatjuk a filmvastagság változásának hatását. A minimumnak megfelelő koncentrácioprofil iterációs eljárással a [88] munkában található variációs elvet alkalmazva kerestük. Az Ω potenciál minimumát akkor érjük el, ha a

$$B_i(\vec{c}) = \frac{\partial f}{\partial c_i} - \frac{1}{m} \mu \quad (2.23)$$

kifejezés minden rétegben nullává válik. Legyen $\vec{c}^t$ az a koncentrációeloszlás, ami csak első rendben különbözik az egyensúlyi $\vec{c}$ eloszlástól. Az egyensúlyi koncentrációeloszlás variációs becslését a következő formula adja [88]:

$$\begin{aligned} \langle c_i(\vec{c}) \rangle_{var} &= c_i(\vec{c}^t) + \sum_{j=1}^m \lambda_{ij}^t B_j(\vec{c}^t). \\ i &= 1, \dots, m \end{aligned} \quad (2.24)$$

A λ_{ij}^t multiplikátorok értékét meghatározza az a feltétel, hogy a becslés első variációja nulla kell legyen:

$$\delta c_{ik} = \frac{\partial c_i}{\partial c_k} + \sum_{j=1}^m \lambda_{ij} \frac{\partial B_j(\vec{c})}{\partial c_k} = 0. \quad (2.25)$$

Ebből a kifejezésből kapjuk, hogy:

$$\lambda_{ij} = - \sum_{k=1}^m \left[\frac{\partial B_j(\vec{c})}{\partial c_k} \right]^{-1} \frac{\partial c_i}{\partial c_k}. \quad (2.26)$$

Válasszuk λ_{ij}^t -t a következőképp:

$$\lambda_{ij}^t = - \sum_{k=1}^m \left[\frac{\partial B_j(\vec{c})}{\partial c_k} \Big|_{\vec{c}^t} \right]^{-1} \frac{\partial c_i}{\partial c_k} \Big|_{\vec{c}^t}. \quad (2.27)$$

Behelyettesítve ezt a λ_{ij}^t értéket a (2.24) egyenletbe, a variációs becslést kapjuk. Ezt a kifejezést felhasználva iterációval találhatjuk meg a koncentráció egyensúlyi eloszlását a filmben.

Az iterációs eljárást a Wolfram Mathematica szoftvercsomagban implementáltam. A szükséges mennyiségeket, mint pl. a szabadenergia első és második deriváltját az iteráció előtt számítottam ki. Ezekből a mennyiségekből származtattam a $B_i(\vec{c})$ feltételeket, valamint a λ_{ij} Lagrange multiplikátorokat [54].

A numerikus számítások során a kiinduló állapot egy homogén koncentrációeloszlású film volt, ezután a (2.27) egyenletből kiszámítottuk a λ_{ij}^t értékeket, amit a (2.24) egyenletbe írva egy új, módosított koncentrácioprofil kaptunk. Ezt addig ismételtük, míg az egymást

követő iterációs lépésekben kiszámított szabadenergia értékének változása kisebb volt mint 10^{-15} eV. A módszer alkalmazásával az iteráció a rendszer egyensúlyi állapotához vezet [88].

A térfogati rendszer egyensúlyi fázisdiagramját a szokásos közös érintő módszerrel határoztam meg a homogén térfogati anyag szabadenergiájából:

$$F(X) = \frac{Z}{2}[XV_{AA} + (1 - X)V_{BB} + 2X(1 - X)V] + kT[X \ln X + (1 - X) \ln (1 - X)], \quad (2.28)$$

ugyancsak a fentebb leírt iterációs eljárással. Az eljáráshoz persze szükség van a térfogati rendszer μ kémiai potenciáljára. Ebben a megközelítésben a kémiai potenciál független a hőmérséklettől így azt a szokásos közös érintők módszerével határoztuk meg:

$$\mu = \frac{Z}{2}(V_{AA} - V_{BB}). \quad (2.29)$$

A számolások eredményeit két csoportban tárgyalom. Egy *erősen szegregáló* Ag-Cu típusú kétalkotós rendszerben, ahol a paraméterek: $V_{AA} = -2.95$ eV, $V_{BB} = -3.49$ eV, $V = 0.0344$ eV [7,89]. Ezek a párkölcsönhatási paraméterek $c_h > 1$ értéket jelentenek, ami azt is jelenti, hogy a teljes kétfázisú tartomány T_h felett kell legyen.

Azért, hogy könnyen összehasonlítható legyen a két rendszer, a *gyengén szegregáló* rendszer paraméterei a fentitől csak az egyik legközelebbi szomszéd kölcsönhatási potenciálban térnek el: $V_{AA} = -2.95$ eV, $V_{BB} = -2.99$ eV, $V = 0.0344$ eV. Ezek a párkölcsönhatási paraméterek $c_h < 1$ értékhez vezetnek.

A számításokat 21 atomi rétegből álló filmre végeztem el.

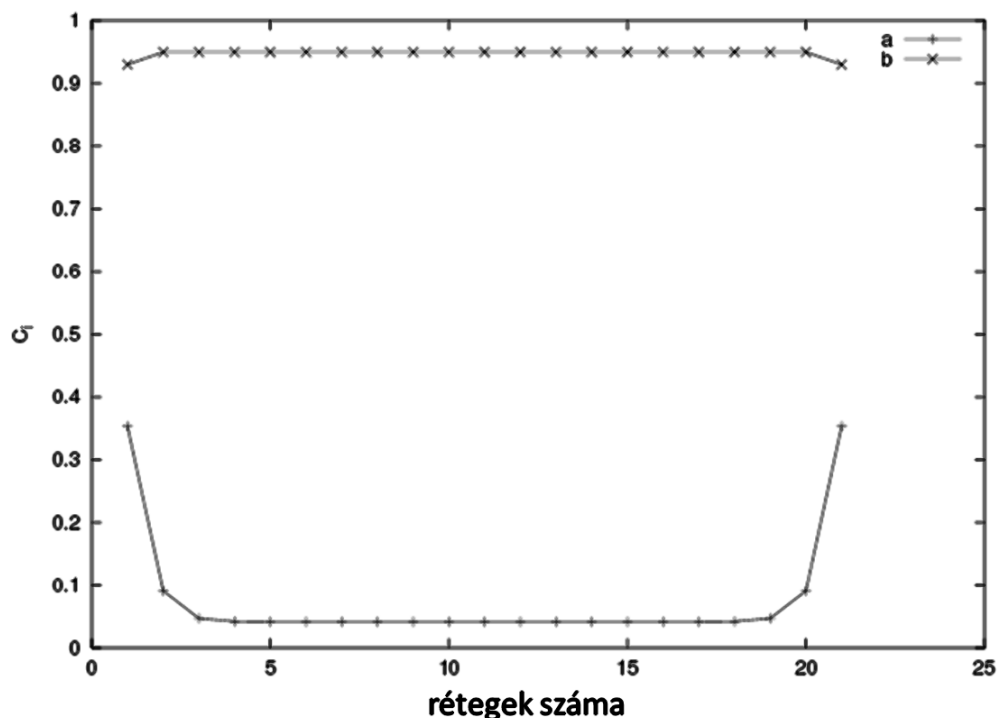
Gyengén szegregáló rendszerek

Megfigyeltük, hogy gyengén szegregáló rendszerekben a film egyensúlyi állapota függ a kiindulási állapottól:

- Amennyiben kiindulási állapotban $c_i = 0.001$, az egyensúlyi állapot olyan, hogy az A atomok szegregálnak a felületen vagyis az A atomok koncentrációja az első atomi rétegben a legnagyobb és rétegről rétegre csökken egészen addig, amíg az összetétel eléri a középső atomi réteg összetételét. (ld. 2.10 ábra).
- Ha azonban kiindulási állapotban minden réteg koncentrációja $c_i = 0.999$, ami az egyensúlyi fázisdiagram nagy koncentrációjú oldala, az A atomok deszegregációját figyelhetjük meg, azaz az A atomok koncentrációja az első atomi rétegben a legkisebb és rétegről rétegre növekszik egészen addig, amíg az összetétel eléri a középső atomi réteg összetételét (ld. 2.10 ábra).

Ha a film elég vastag, mindkét esetben igaz, hogy a középső réteg(ek) összetétele megegyezik a térfogati anyag oldhatósági határa alapján várt egyensúlyi összetétellel.

Vizsgáltam a gyengén szegregáló rendszerben kialakuló egyensúlyi állapot hőmérsékletfüggését is. A 2.11 ábrán feltüntettem a 21 rétegű film egyensúlyi állapotában a középső és a felületi réteg összetételét a térfogati anyag egyensúlyi fázisdiagramján. A folytonos vonal mutatja a térfogati anyag oldékonysági határát, a különböző szimbólumok pedig filmre kapott oldékonysági adatok. A körök és csillagok a $c_i = 0.001$ állapotból induló film felületi és középső rétegében termodinamikai egyensúlyban kialakult összetételt mutatják. Látható, hogy a középső réteg összetétele az A-ban szegény fázis összetételének felel meg. A felületi koncentráció a hőmérséklet emelésével gyorsan növekszik és pontosan a T_h hőmérsékleten éri el az A-ban gazdag fázis összetételét.



2.10. ábra. 21 atomi rétegű gyengén szegregáló rendszerből álló vékony film egyensúlyi koncentrációprofilja $T=1200$ K hőmérsékleten. A két profilhoz két eltérő kiindulási feltételből jutottunk el: (a) $c_i = 0.001$ és (b) $c_i = 0.999$. Az egyensúlyi állapotok az A atomok szegregációját illetve de-szegregációját mutatják. A legbelső, központi atomi réteg összetétele mindkét esetben az egyensúlyi fázisdiagram oldékonysági határának megfelelő koncentráció [54, 62].

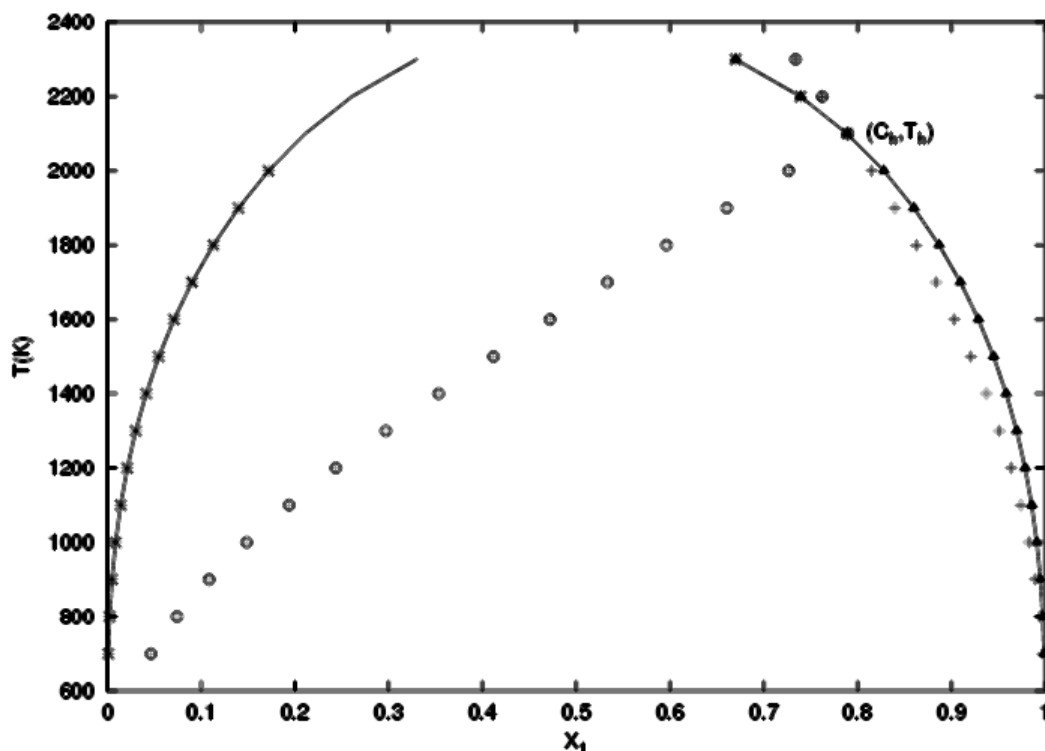
A keresztek és háromszögek a $c_i = 0.999$ állapotból induló film felületi és középső rétegében termodinamikai egyensúlyban kialakult összetételt mutatják. A középső réteg összetétele az A-ban gazdag térfogati fázis összetételének felel meg, míg a felületi réteg összetétele ettől kisebb (az A-atomok deszegregálnak) egészen a (c_h, T_h) pontig. Az ábrából az is leolvasható, hogy a T_h hőmérséklet felett kiindulási állapottól függetlenül ugyanazt a felületi koncentrációt, vagyis az A-atomok szegregációját kapjuk.

Tehát a hőmérsékletet T_h fölé emelve, de még mindig a T_m olvadáspont alatt maradva, az egyensúlyi állapot nem függ a kiindulási állapottól, az csak a $T < T_h$ esetén áll fenn és kvalitatíve a következőkben tárgyalásra kerülő erősen szegregáló rendszerekhez hasonló viselkedést mutat.

Erősen szegregálódó rendszerek

Az ilyen típusú rendszereknél is igaz, hogy a végső, egyensúlyi állapot függ a kiinduló állapottól. Az egyensúly beálltakor a két egyensúlyi fázis ugyanis a kezdőállapottól függően más-más arányban lesz jelen.

- Ha kezdetben $c_i = 0.9999$, az egyensúlyi profilban a középső réteg összetétele az A-ban gazdag fázisnak megfelelő lesz (ld. 2.12 ábra *a*-val jelzett vonalát), míg a felületre az A atomok szegregálódnak.
- Ugyanakkor ha $c_i = 0.0001$ a kiinduló állapot, egy olyan koncentrációeloszlás alakul ki, mint ami a 2.12 ábra *b*-vel jelzett vonala mutat. A szabad felületre az A atomok szegregálnak. A film közepének összetétele az A-ban szegény fázis összetételével egyezik meg, míg a felület alatt van egy 3-4 atomi rétegből álló tartomány, amely a



2.11. ábra. Gyengén szegregáló kétalkotós rendszer fázisdiagramja. A vonal a térfogati anyag oldhatósági határát ábrázolja. A körök az A atomok egyensúlyi összetételét reprezentálják a felületen, míg a csillagok a "térfogatban" (középső réteg) $c_i=0.001$ állapotból indulva. A keresztek és háromszögek ugyanezt jelentik, de $c_i=0.999$ kezdőállapotból kiinduló rendszerre [54,62].

térfogati fázisdiagramon az A-ban gazdag fázisnak feleltethető meg. Ez azt jelenti, hogy az A-ban gazdag fázis befedi az A-ban szegény fázist, melyeket egy 5-7 atomi réteg vastagságú fázishatár választ el egymástól.

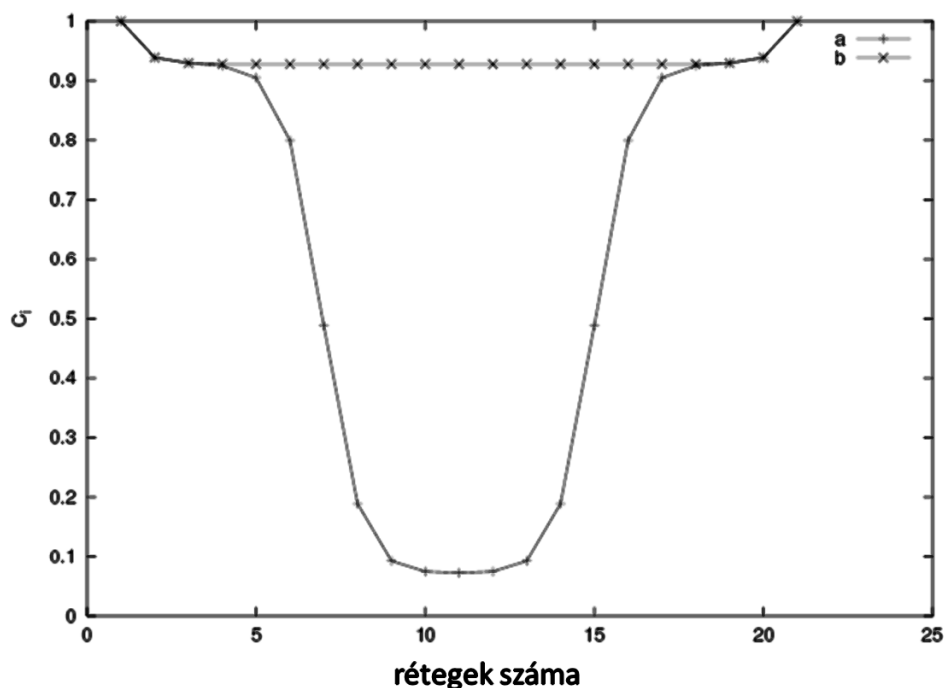
Ebben az utóbbi esetben a numerikus számítások némi instabilitást mutattak abban az értelemben, hogy az iteráció különböző egyensúlyi eloszlásokhoz vezetett (ld. 2.12 ábra), de az A-ban szegény és A-ban gazdag fázisok összetétele ugyanaz maradt. A bizonytalanság azonban érhető, hiszen az alapfeltevés szerint a film vehet fel anyagot a környezetéből, így a film átlagos összetétele nincs egyértelműen definiálva.

2.4.1. Diszkusszió

A gyengén szegregáló rendszerek esetén mint láttuk, létezik egy olyan hőmérséklet, melyen a film minden atomi rétegének c_h koncentrációja megegyezik. A térfogati rendszer egyensúlyi fázisdiagramja segítségével meghatározható ez a T_h hőmérséklet, ahol ez a homogén egyensúlyi állapot létezik.

Láttuk, hogy ha a hőmérséklet T_h alatt van és a film átlagos összetétele a kétfázisú tartományban van, akkor két különböző egyensúlyi állapotot találtunk. Az A-ban szegény fázisban normál szegregációs viselkedést tapasztaltunk, míg az A-ban gazdag fázisban a felületen a B-atomok vannak többségben. Az utóbbi eset azzal magyarázható, hogy a fázisszeperáció erősebb, mint a szegregációs hajlam, így az A és B atomok felületi energiái közti kis különbség miatt a szeperációs folyamat elsöpri a szegregációt, vagyis a B atomok szegregálódnak a felületre.

Mivel azonban a számolások során rögzítettük a kémiai potenciált, a fenti bekezdésben leírt két egyensúlyi állapot egymással is egyensúlyban kell legyen, vagyis a filmben együtt



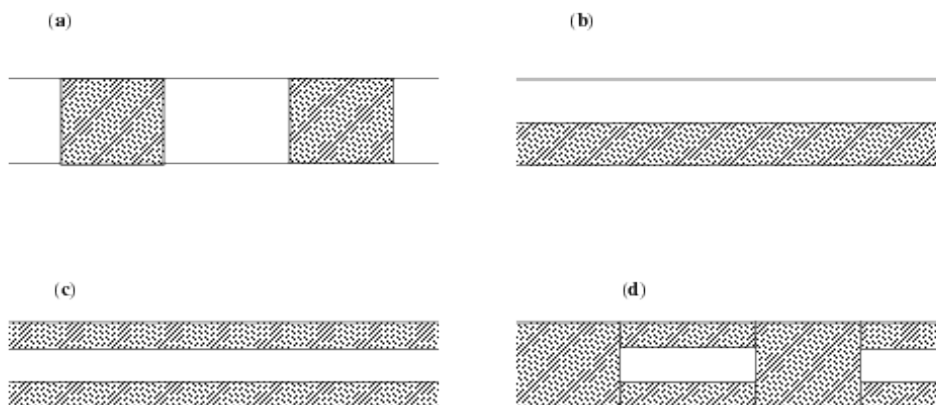
2.12. ábra. 21 atomi rétegű erősen szegregáló rendszerből álló vékony film egyensúlyi koncentrációprofilja $T=1400$ K hőmérsékleten. A két profilhoz két eltérő kiindulási feltételből jutottunk el: (a) $c_i = 0.0001$ és (b) $c_i = 0.9999$. Az (a) esetben a két fázist egy 5-7 atomi rétegből álló fázishatár választja el [54, 62].

létezhetnek, a film más-más tartományaiban. Ezeket a lehetséges egyensúlyi állapotokat mutatja sematikusán a 2.13 ábra. Két morfológiát rajzoltam fel: a 2.13a ábra egy oszlopos, míg a 2.13b ábra egy lehetséges réteges szerkezetet ábrázol. Az utóbbi morfológiát megkaphatjuk a számolásokból, ha kiinduló állapotnak egy lépcsős koncentrációprofilat választunk. A 2.14 ábra mutatja egy ilyen számolás eredményét. Az ábra szerint a két fázist egy kb. 4 atomi réteg vastagságú fázishatár választja el egymástól. Meg kell azonban jegyezni, hogy ez egy metastabil állapot, melynek nagyobb a szabadenergiája, mint a 2.10 ábrán látható eloszlásoknak.

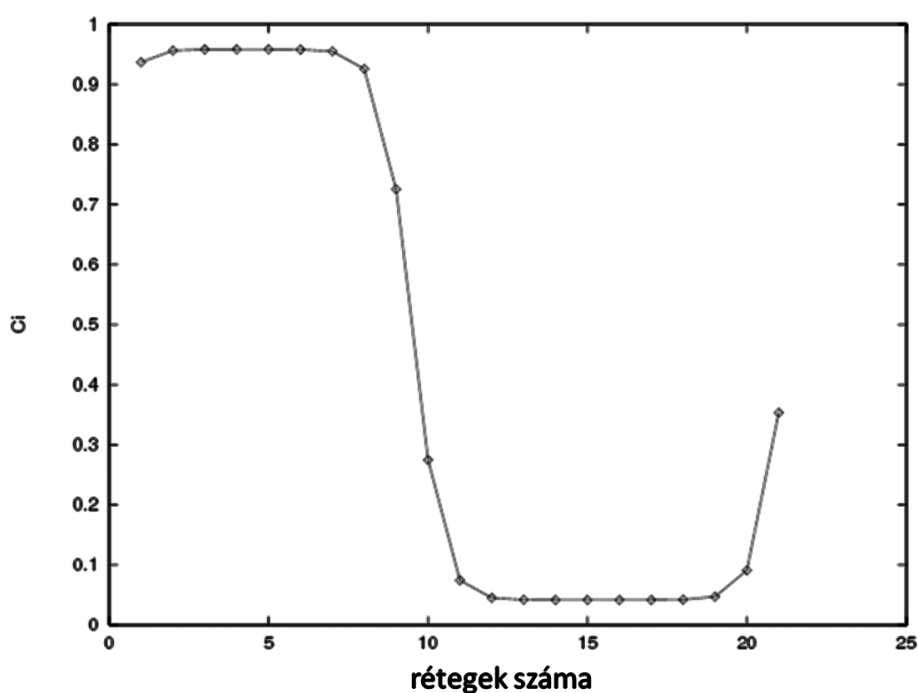
Ha a hőmérséklet nagyobb mint T_h , a gyengén és az erősen szegregáló rendszerek hasonlóan viselkednek, mindig az A-atomok szegregálnak a szabad felületen. Egyensúlyban ilyenkor az A-ban szegény fázis nem lehet a minta felületén, az mindig egy A-ban gazdag fázis alatt kell legyen eltemetve. Ennek az az oka, hogy fenti számítások alapján az A-ban szegény fázis felületi koncentrációja nagyobb, mint az A-ban gazdag fázis térfogati egyensúlyi koncentrációja, ami a 2.13c ábrán látható réteges morfológiát eredményezi.

A másik lehetséges egyensúlyi elrendezés az egyfázisú állapot, az A-atomok szegregálásával. Ez a két egyensúlyi állapot azonban ugyanazok okok miatt, mint fentebb szintén egyensúlyban lehet egymással és a 2.13d ábrán látható réteges szerkezetet alkothatja.

Amikor számbavesszük a lehetséges morfológiákat, nem szabad elfeledkeznünk arról az extra energiáról, amit a fázishatárok hoznak a rendszerbe. A kialakuló egyensúlyi morfológiát ilyenkor befolyásolja az a törekvés, hogy a rendszer amennyire csak lehet csökkentse a határfelületeket, vagyis ez a hajtóerő határozza meg, hogy a kialakuló egyensúlyi állapot réteges, vagy oszlopos szerkezetű lesz-e.



2.13. ábra. A számolt fázisdiagram és koncentrációprofilok alapján a következő egyensúlyi morfológiák képzelhetők el: gyengén szegregáló rendszer esetén (a) oszlopos szerkezetet ábrázol T_h alatti hőmérsékleten; (b) ugyanezen rendszer réteges elrendeződését mutatja; (c) erősen szegregálódó rendszer egy lehetséges réteges egyensúlyi morfológiáját ábrázolja; (d) ugyanezen rendszer egy másik lehetséges elrendeződése [54,60,62].



2.14. ábra. Gyengén szegregáló rendszer egyensúlyi koncentrációprofilja, ahová egy lépcsős kiindulási prfilból jutott el a rendszer. Két fázis tart egyensúlyt, melyeket négy atomi réteg vastagságú határ választ el egymástól. A két fázis összetétele megegyezik a térfogati anyag fázisdiagramján szereplő oldhatósági határnak megfelelő értékkel. A film A-ban szegény oldalán szegregáció, míg az A-ban gazdag oldalon de-szegregáció látható [54,60,62].

3 Szilárdtest reakció többalkotós ötvözetekben

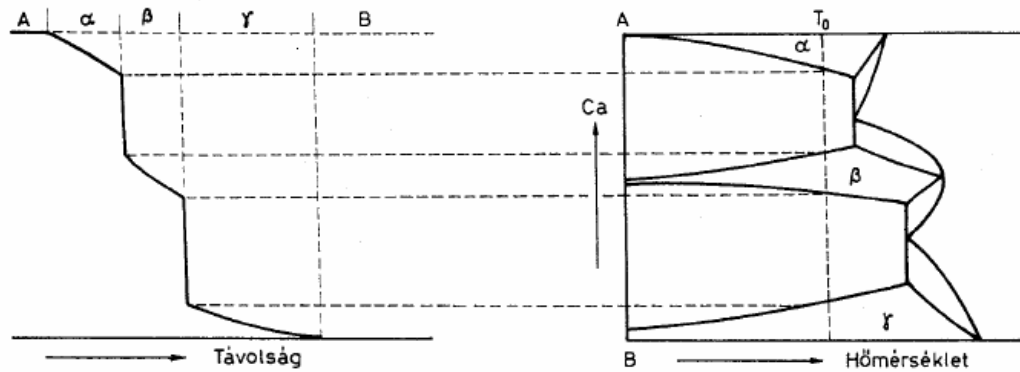
Láthattuk, hogy ha két szilárd testet egymással érintkezésbe hozunk megfelelően magas hőmérsékleten, de még az olvadáspontjuk alatt, szilárd fázisú kölcsönös diffúzió történik. A kiindulási anyagok természetétől, a hőmérséklettől és a hőkezelési időtől függően a diffundáló komponensek egy új koncentrációeloszlása valósul meg. Ha a kiindulási anyagok korlátlanul oldódnak egymásba a hőkezelés hőmérsékletén, akkor a létrejött koncentrációprofil sima, szakadások nélküli. Ha csak részlegesen oldódnak, vagy egymással reagálva új fázisokat alakítanak ki, a profilon lépcsők jelennek meg, melyek szoros kapcsolatban vannak a rendszer egyensúlyi fázisdiagramjával. A 3.1 ábra egy A-B kétalkotós rendszert mutat, amelyben, β szilárd intermetallikus fázis létezik az α és γ szilárd oldatok mellett [49]. Az A-B diffúziós pár T_o hőmérsékleten történő, megfelelően hosszú hőkezelése után a komponensek egy koncentrációeloszlása épül fel, melyet az A összetevőre rajzoltam fel. A kialakuló koncentrációprofil pontos menetét a keveredést jellemző kölcsönös diffúziós együttható, illetve annak koncentrációfüggése, valamint az határozza meg, hogy a diffúziós profilon megjelenő fázishatárok (α/β , β/γ) összetételének egyezniük kell az egyensúlyi fázisdiagramon feltüntetett fázishatárok összetételével. A kétalkotós többfázisú diffúziós párok morfológiája egyszerű termodinamikai törvényekből, nevezetesen a Gibbs-féle fázisszabály alapján származtatható [38,90]:

$$F + Sz = K + 2,$$

ahol F a fázisok, K a komponensek, Sz pedig a szabadsági fokok, azaz a szabadon választható intenzív paraméterek száma. Eszerint egy kétalkotós diffúziós mintában csak egyfázisú tartományok jöhetnek létre, ugyanis három szabadsági fokra lenne szükség ahhoz, hogy rögzítsük a nyomást, a hőmérsékletet és változzon a koncentráció. Kétfázisú tartományok nem jöhetnek létre, mivel ha a kísérleti körülmények rögzítik a nyomást és a hőmérsékletet, akkor ott ahol két fázis egyensúlyban van egymással, a szabadsági fokok száma nulla. Ez azt jelenti, hogy, nincs lehetőség a koncentráció változására, nem alakulhatnak ki kétfázisú kevert rétegek (kiválások, vagy hullámos határfelületek), a fázisok egyensúlyban csak adott koncentrációhoz tartozó sík határfelületek mentén érintkezhetnek.

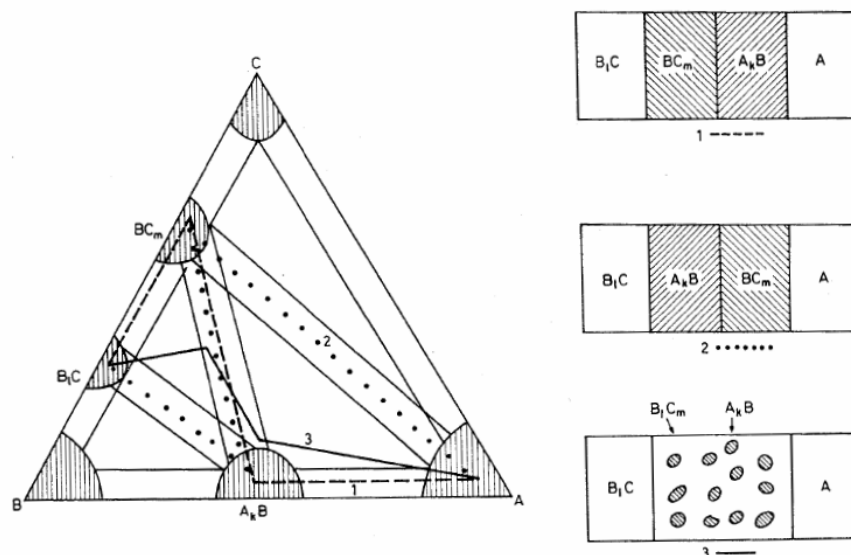
A meglehetősen sokat vizsgált kétalkotós rendszerekhez képest, a három- és többalkotós rendszerek bonyolultabbak, jóval érdekesebbek és kevésbé vizsgáltak. A keveredést jellemző együtthatók jelentése is jóval bonyolultabb, ahogyan azt a következő fejezetben látni fogjuk.

Háromalkotós rendszerben a fenti fázisszabály szerint a hőmérséklet és a nyomás rögzítése esetén egyfázisú tartományban két komponens, kétfázisú tartományban pedig egy komponens koncentrációja változhat. Ilyen módon háromalkotós rendszerben létrejöhetnek kétfázisú tartományok is. Az ilyen diffúziós párokban kialakuló koncentrációeloszlást a háromalkotós ötvözetek fázisdiagramjának izoterm keresztmetszetén egy görbével szokás ábrázolni. Ezt a görbét, melyet „diffúziós út”-nak hívunk, a diffúziós zónában mért koncentrációk rajzolják fel a fenti diagramra. A görbe alakja sokféleképp eltérhet a két kiindulási koncentrációt összekötő egyenestől, de az anyagmegmaradás miatt, a diffúziós útnak legalább egyszer metszenie kell a kiindulási



3.1. ábra. Az A-B hipotetikus fázisdiagram és az A-B diffúziós párban T_0 hőmérsékleten kialakult koncentrácioprofil közti kapcsolat [49, 91].

anyagokat összekötő egyenes szakaszt. A természet a hőkezelés során kiválaszt egy diffúziós utat, de kizárólag a fázisdiagram ismerete alapján ezt nem lehet előre meghatározni, ugyanis elvileg végtelen sok út lehetséges. A diffúziós út előrejelzéséhez a fázisdiagramon kívül további termodinamikai és kinetikai adatokra is szükségünk van.



3.2. ábra. A-B-C háromalkotós rendszer fázisdiagramja T_0 hőmérsékleten és három lehetséges mikroszerkezet kialakulása a B_1C -A hipotetikus diffúziós párban. A fázisdiagramon feltüntettem az egyes szerkezeteknek megfelelő diffúziós utakat is [91].

A 3.2 ábrán egy hipotetikus A-B-C rendszer fázisdiagramjának izoterm keresztmetszete látható. A diagram egyfázisú területeket és egyensúlyi vonalakkal (konódákkal) jelzett kétfázisú tartományokat ábrázol. Ha az A anyagot kontaktusba hozzuk a B/C ötvözzel (hordozó a továbbiakban) a fázisdiagramnak megfelelő hőmérsékleten, a kialakuló koncentrácioprofilét ábrázolhatjuk az 1-es, a 2-es vagy a 3-as diffúziós úttal, vagy minden más olyan görbével, amely kielégíti a anyagmegmaradást. Attól függően, hogy melyik utat választjuk, a fázishatárokon más lehet az összetétel és más a kialakult diffúziós zóna morfológiája. Például az 1. és 2. diffúziós út esetén éles határfelületekkel elválasztott réteges szerkezet alakul ki. Ebben az esetben a diffúziós út a kétfázisú tartományokon az egyensúlyi konódákkal párhuzamosan halad. A 3. út esetén a kialakult morfológia kétfázisú kiválasztott tartományt tartalmaz, ilyen esetben a diffúziós út metszi a kétfázisú tartomány konódáit.

3.1. Nitrogén diffúzió Ni alapú fémötvözetekben

3.1.1. Bevezetés

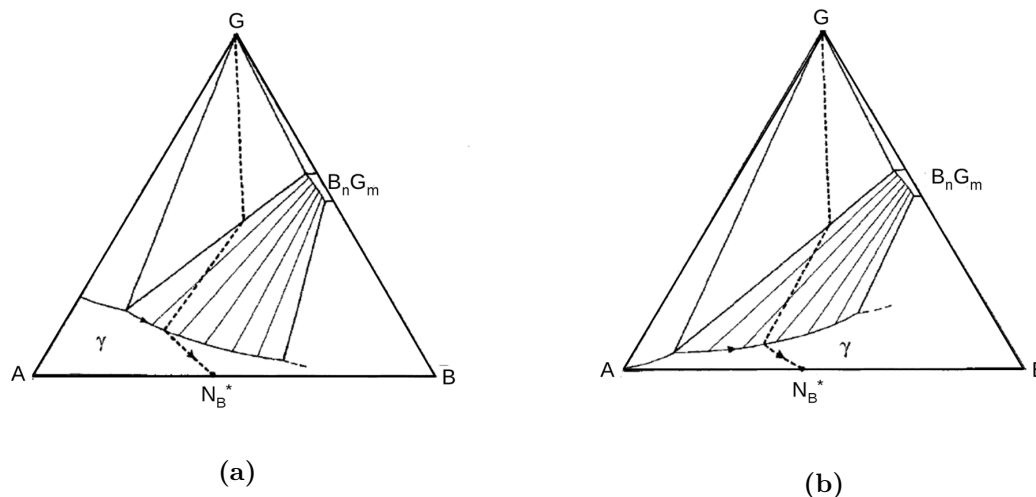
A következő alfejezetben leírt mérésekhez a nikkell alapú ötvözetek és a nitrogén tartalmú kerámiák között kialakítandó kötések létrehozására irányuló törekvések vezettek. Azt találták, hogy amikor Si_3N_4 kerámia és a nikkell között diffúziós kötést akartak kialakítani, nitrogén keletkezett a határfelületnél. A folyamat során a keletkezett nitrogén bizonyos nyomást/fugacitást ér el, ami meghatározza az érintkezési felület mikroszerkezetét, egyúttal befolyásolja a kötés minőségét is [92].

A szilárdtest-reakció során keletkezett nitrogénnek el kellene tűnnie az érintkezési felületről vagy annak felszíne mentén, vagy a diffúzió során kialakult repedéseken, pórusokon keresztül, vagy rácsközi (intersticiós) diffúzióval a Ni-alapú szilárd oldatba történő beoldódás révén [93]. A kétfajta szilárdtest közt kialakuló kötés létrejöttének megértése miatt ismerni kell a nikkell áteresztőképességét nitrogénre [94], de erre vonatkozólag nincs elegendő megbízható adat. A leginkább elfogadott mérésben ^{15}N izotópot implantáltak prolikristályos Ni-be és meghatározták a N diffúziós együtthatóját 150-350 °C hőmérséklet tartományban [95]. A mérések kiértékelése során azonban nem tudták figyelembe venni az implantáció során a mintába került kristályhibák hatását. Számos mérés történt, melyekben a nitrogén nikkellbeli oldhatóságát akarták meghatározni úgy, hogy N_2 , vagy NH_3 -atmoszférában hőkezelték mintákat, de a mérési adatok nagy bizonytalansága miatt ezek az eredmények megkérdőjelezhetők [96,97].

Szilárd anyagok gázokra vonatkozó áteresztőképességét gyakran belső precipitációs reakció során határozzák meg. Ekkor a mintát abban a gázban G (pl. C, N, O) hőkezeljük, melynek az áthatolóképességére kíváncsiak vagyunk [98,99]. A minta valamilyen homogén A-B kétalkotós szilárd oldat. A hőkezelés során szelektív oxidáció, nitridáció stb. megy végbe, ha a használt G gáz termodinamikai aktivitása elég nagy ahhoz, hogy reakcióba lépjen a B-atomokkal (oldott anyag), de ahhoz nem, hogy az A-atomokkal (mátrix) is. A gáz pl. kölcsönhathat a kisebbségi B-atomokkal a minta felületén egy felületi oxid, nitrid stb. réteget létrehozva, de előfordulhat, hogy a gázatomok elegendő mélyre diffundálnak az A-mátrix anyagba és az ötvözet belsejében a B oxid, nitrid stb. vegyületfázisa válik ki. Hogy egyik, vagy másik folyamat, vagy a kettő keveréke megy-e végbe a folyamat során, az a gázatomok termodinamikai aktivitásától, az oldott B-anyag A(B) ötvözetben meghatározott aktivitásától, valamint a G gázatomok és a B-atomok A(B)-beli relatív diffúziójától függ.

Szemléltessük az ötvözet mátrixában oldott B atomoknak a G gázatomok diffúziójára való hatását az A-B-G háromalkotós fázisdiagramon egy virtuális diffúziós úttal, amit a G aktív elem és az A-B ötvözet közt rajzolunk fel. Az 3.3 ábrán látható izotermák szttenderd, $p^\ominus = 1$ bar külső gáznyomásra vonatkoznak. A nyomás meghatározza a $\gamma + B_nG_m + G$ fázisegyensúlyt, valamint az G gáz mátrixbeli oldhatóságát is. Mivel azonban a szilárd fázisokra a termodinamikai egyensúlyt a külső gáznyomás nem különösebben befolyásolja, a diagram minden egyéb tartománya nyomástól függetlenül ugyanaz.

Amennyiben három komponens kölcsönhatásokat is figyelembe veszünk, két lehetőség is van. Az első a 3.3a ábra mutatja, ahol a bediffundáló G elem oldhatósága a γ szilárd oldatban növekvő B-tartalommal csökken. Ez azt jelenti, hogy a belső kiválási reakció során a mátrix diffúziós zónájában a reakciófront felé csökken az G móltörtje és aktivitása is. A penetráló G atomok diffúziója folyamatos a teljes precipitációs zónán keresztül. Más a helyzet, ha az G oldhatósága növekszik növekvő B tartalommal, mint azt a 3.3b ábra mutatja. Ekkor ugyanis az G gázatomok A-B szilárd oldatba való behatolása hegyre fel diffúzióval történik a precipitációs zónát alkotó A-fő komponensű alapmátrixon keresztül a reakciófront felé, mint azt az ábrán látható nyíl is jelzi. Ekkor az F koncentrációja a precipitációs front irányában növekszik, kémiai aktivitása (fugacitása) azonban csökken.



3.3. ábra. Virtuális diffúziós utak az A-B-G háromalkotós állapotábrán. Az oldott B anyag a bediffundáló G gázzal B_nG_m ötvözetet alkot. A G oldékonysága a γ szilárd oldatban (a) csökken illetve (b) növekszik a B tartalom növekedtével [100].

Ezt a gondolatmenetet követve vizsgáltuk a Ni-alapú ötvözetek belső nitridálódását, hogy meghatározzuk a nitrogén nikkelbeli áthatolóképességét [101–103]. A kísérletsorozatban a nagynyomású hőkezeléseket, a transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) vizsgálatokat, valamint a pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) és elektronsugaras röntgenanalízises méréseket végeztem. A TEM-el és SEM-el készült felvételek kiértékelése mellett a folyamat(ok) magyarázatában is részt vettem.

3.1.2. Kiválásos kísérletek nagy nitrogén nyomáson

Nagy tisztaságú Ni (99.98 %), Cr (99.95 %) és Ti (99.97 %) kiindulási anyagokat használtunk az ötvözetek előállításához. Ni-Cr és (5.0-32.0 at% Cr), és Ni-Ti (5 at% Ti) ötvözeteket állítottunk elő ívolvasztásos technikával Ar-atmoszférában. Az előállítás során az öntecseket több alkalommal átolvasztottuk, hogy az alapanyagok minél jobban keveredjenek egymással. Az öntecseket hidegalakítással 1.5 mm vastagságúra hengereltük, majd kb. 8x8 mm-es lemezeket vágunk ki belőlük. A kivágott mintadarabokat rekristallizáló és homogenizáló hőkezelésnek vetettük alá, 1373 K-en 100 h-ig Ar+10 vol% H_2 ($H_2O \leq 5$ ppm) 10^5 Pa nyomású keverékében. A hőkezelés után az átlagos szemcseméretet metallográfiai csiszolaton fénymikroszkóppal 100-150 μm -nek mértük.

Az ötvözetek nitridáló hőkezelését különböző kemencékben végeztük. 10^5 Pa-ig átfolyó rendszerű csőkemencében, melyben a N_2 gáz nyomását a hőkezelés során a megfelelő nyomáson tudtuk tartani. Ezt a kemencét használva a minta gyors hűtése, kvencselése is könnyen kivitelezhető volt. A hőmérsékletet ± 3 K pontossággal szabályoztuk. A 10^7 Pa-on történő hőkezeléseket nagynyomású szinterelő kemencében végeztük, itt a hőmérsékletet optikai pirométerrel mértük és ± 5 K pontossággal tudtuk szabályozni. Ennél nagyobb nyomások esetén speciális nagynyomású berendezést alkalmaztunk [104], melyben $9 \cdot 10^7$ Pa és $6 \cdot 10^8$ Pa nyomásértékeken hőkezeltünk. A nyomást piezorezisztív manganin (86 % Cu, 2 % Mn, 12 % Ni) ellenállással mértük, és $\pm 10^6$ Pa pontossággal tartottuk. A hőmérsékletet ± 2 K pontossággal kontrolláltuk.

A nitridáló hőkezeléseket egyrészt tiszta nitrogéngázban ($O_2 \leq 10$ ppm, $H_2O \leq 10$ ppm) végeztük, később átfolyó, dinamikus $NH_3 + H_2$, 10^5 Pa nyomású keverékben. Mind az ammónia, mind a hidrogén nagy tisztaságú volt ($O_2 \leq 2$ ppm, $H_2O \leq 5$ ppm, illetve $H_2O \leq 10$ ppm). A gázáramot és a keverék arányát a hőkezelések során kalibrált

áramlásmérő segítségével folyamatosan kontrolláltuk. A gázáram 70 l/h, a keverék aránya pedig 15 vol%NH₃ és 85 vol%H₂ volt. A hőkezelések előtt a kemencék terét tiszta N₂ gázzal (O₂ ≤ 10 ppm, H₂O ≤ 10 ppm) többször átöblítettük. A hőkezelések végén a hűlési sebesség ≈600 K/h volt.

A nitridáló hőkezelések után a minták felületét fénymikroszkóppal és pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) vizsgáltuk meg. Röntgen diffrakciós méréseket hengeres texturakamerában végeztünk [105] CuKα (1.5418 Å) röntgensugárzással. A mintákat ezután a nitridált felületre merőlegesen feltártuk és sztenderd metallográfiai eljárással keresztcsiszolatot készítettünk. A csiszolatokat optikai mikroszkóppal, SEM-el és elektronsugaras mikroanalízissel (EPMA) vizsgáltunk. A precipitációs zóna szélességét egy mikrométer-asztallal felszerelt fénymikroszkóp segítségével mértük.

A nitridált zónát transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) is vizsgáltuk. A mintákat mechanikus csiszolás és polírozás után kis szögű Ar-ionsugaras vékonyító malomban vékonyítottuk átvilágítható vastagságúra. Felülnézeti és keresztcsiszolatok is készültek.

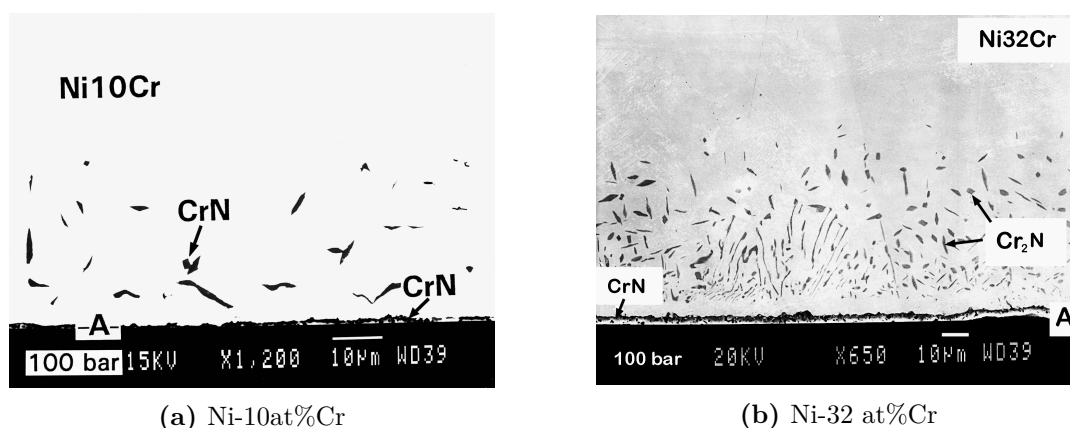
Eredmények

A diffúziós zóna 10⁷ Pa nyomáson történt nitridálás után (1398 K; N₂)

A különböző összetételű (10 at% - 32 at%) Ni-Cr ötvözetek nitridálása után létrejövő diffúziós zóna mikroszerkezetét mutatja a 3.4 ábra. A SEM felvételeken a Ni-Cr ötvözetek mellett egy vékony CrN réteg látható a felületen, amint azt a 3.4b ábrán jelöltük. A nitridált zóna jellemzője, hogy a felületi nitrid réteg alatt egy precipitációktól mentes tartomány található.

A belső precipitátumok típusai, a kiindulási ötvözet Cr-tartalmától függően, ötvözetenként eltérő, köbös CrN, vagy hexagonális Cr₂N fázisok. Elektrondiffrakciós vizsgálatokkal sikerült CrN kiválásokat kimutatni a 22 at%Cr tartalmú ötvözetben kialakult diffúziós zónában (Fm3m, a = 0.4148 nm), illetve Cr₂N részecskéket a 28 at%-nál nagyobb Cr tartalmú ötvözetekben (P31m, a=0.481 nm, c=0.4484 nm). A TEM vizsgálatokhoz a mintát a belső precipitációs zóna közepéből vettük.

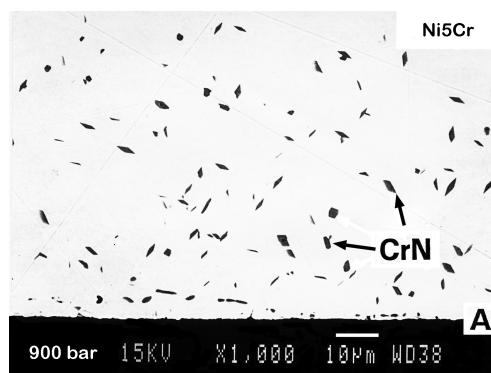
Meg kell jegyeznünk, hogy a minták sarkainál az összetételtől függetlenül, mindkét fázis kiválásait megfigyeltük. A szilárd oldat Cr tartalma a háromfázisú tartomány határán (CrN, Cr₂N és Ni-Cr szilárd oldat) 23.8±0.5 at%-nak adódott.



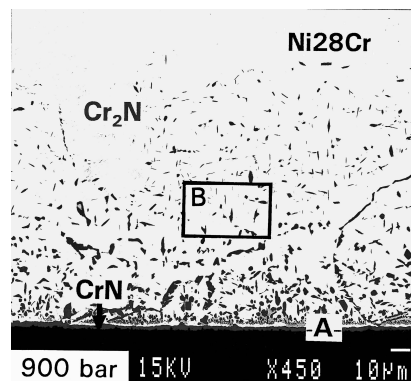
3.4. ábra. Különböző összetételű Ni-Cr ötvözetek diffúziós zónájának szekunderelektron képe. Az ötvözetek nitridálása 1398 K hőmérsékleten 10⁷ Pa N₂ atmoszférában történt 4 h-n keresztül (A a fém-gáz határfelületet jelzi) [101, 102].

A diffúziós zóna $9 \cdot 10^7$ Pa nyomáson történt nitridálás után (1398 K; N_2)

Növekvő N_2 nyomással a belső nitridálási folyamat egyre hangsúlyosabb lesz, amit a 3.5 ábrán mutatok be. Kizárólag belső nitridálódás történik az 5 at% Cr-tartalmú ötvözetben. A diffúziós zónában számos izolált CrN kiválást látni. A precipitátumok alakjából arra is következtethetünk, hogy a részecskék az alpmátrixhoz képest meghatározott orientációban növekedtek (ld. 3.5 ábra).

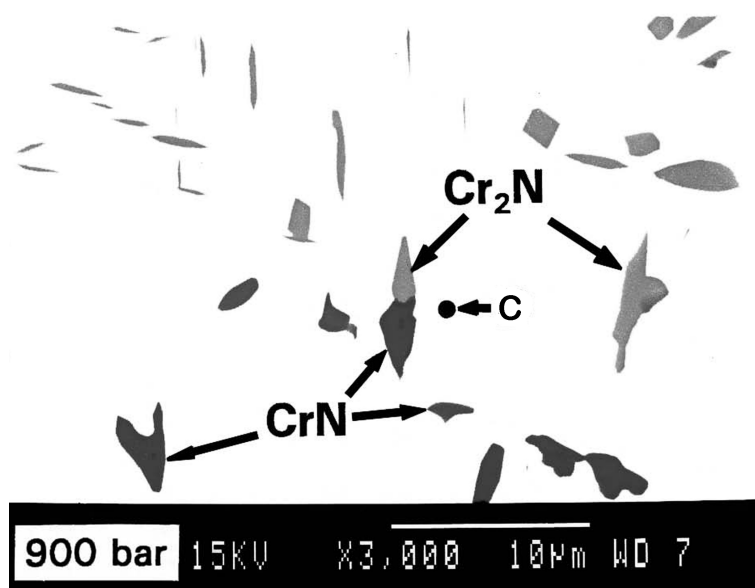


(a) Ni-5 at%Cr



(b) Ni-28 at%Cr

3.5. ábra. Különböző Ni-Cr ötvözetek diffúziós zónájának szekunderelektron képe. Az ötvözetek nitridálása 1398 K hőmérsékleten $9 \cdot 10^7$ Pa N_2 atmoszférában történt 4 h-n keresztül (A a fém-gáz határfelületet jelzi) [101,102].



3.6. ábra. Visszaszórtelektron kép mutatja a nitridált zónában a CrN-Cr₂N átmenetet. A kép a 3.5b ábra B-vel jelölt tartományának nagyítása [101,102].

Nagyobb Cr tartalmú ötvözetek esetén is kialakul a kisebb nyomáson megfigyelt felületi nitridált réteg, valamint a vékony, kiválásmentes zóna a felületi réteg és a belső nitridált réteg között. A belső nitridált réteg felülethez legközelebbi tartományában nagyméretű szögletes részecskéket láthatunk, mélyebben pedig a szemcsékben és azok határain is találunk kiválásokat. A felvételek alapján látszik, hogy a szemcsehatárok mentén a precipitációs front mögötti tartományban is vannak részecskék. Ezen kísérleti paraméterek esetén a nitridált zóna reakciófrontja nem volt egyenes, így a reakció kinetikájának

vizsgálatára ez a mérésorozat alkalmatlan volt.

28 at% Cr tartalom felett mind a CrN, mind a Cr₂N részecskék kialakultak a diffúziós zónában. Ezen kísérleti körülmények között a nitridált zónában végbemegy az átmenet a köbös CrN fázisból a hexagonális szerkezetű Cr₂N-be. A szilárd oldat Cr tartalmát a háromfázisú tartomány határán (CrN, Cr₂N és Ni-Cr szilárd oldat; C pont a 3.6 ábrán) szintén mértük, az eredményeket a 3.1 táblázat tartalmazza.

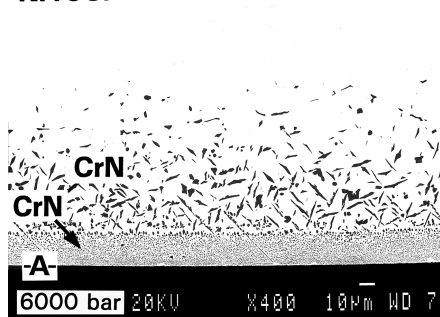
3.1. táblázat. Az egyensúlyi NiCr szilárd oldat összetétele a három egyensúlyi fázis határán. Az 1398 K-en $9 \cdot 10^7$ Pa nyomáson N₂ atmoszférában hőkezelt mintában kialakult diffúziós zónában a Ni-Cr szilárd oldat, a CrN és a Cr₂N fázisokkal tart egyensúlyt [101, 102].

kiindulási összetétel at%	hőkezelési idő $t(h)$	átlagos Cr tartalom a Ni-Cr szilárd oldatban at%
Ni-28Cr	4	24.0 ± 0.4
	9	24.2 ± 0.5
	16	24.4 ± 0.5
Ni-32Cr	4	24.3 ± 0.4
	9	24.1 ± 0.3
	16	24.5 ± 0.5

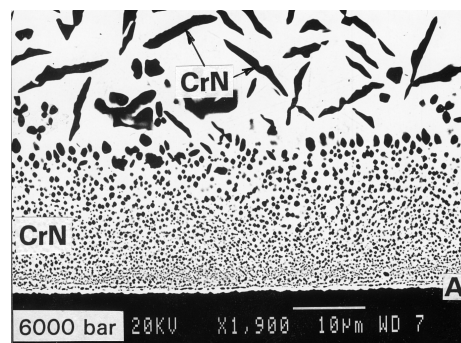
A diffúziós zóna $6 \cdot 10^8$ Pa nyomáson történt nitridálás után (1398 K; N₂)

Ennél a nagy nyomásnál 15 at% Cr tartalomig csak belső nitridálódást figyeltünk meg (ld. a 3.7 ábrát), a felülethez közeli réteg nem jelent meg. A fém-gáz felülethez legközelebbi kiválások kicsik és kerekdedek, míg a reakciófronthoz közeledve feldurvulnak.

Ni15Cr



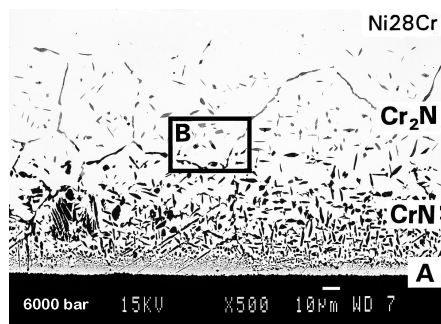
(a)



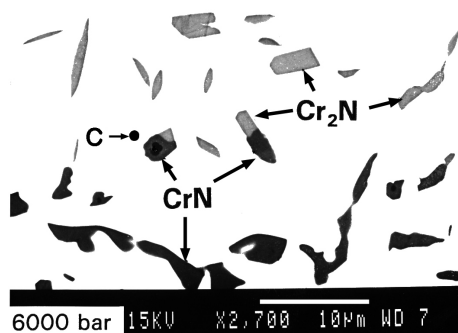
(b)

3.7. ábra. Ni-15 at%Cr ötvözet nitridálás utáni visszaszórtelektron képe. A hőkezelés $6 \cdot 10^8$ Pa N₂ atmoszférában történt 4 h-n keresztül 1398 K hőmérsékleten (A a fém-gáz határfelületet jelzi). (a) áttekintő kép (b) különböző morfológiájú precipitátumok [101, 102].

Növelve az ötvözet krómtartalmát, 15-22 at% közt a felületen kialakul egy CrN réteg, valamint a belső precipitátumok is létrejönnek. A kisebb króm tartalmú alapanyaghoz hasonlóan a felülethez közeli precipitátumok kicsik és kerekdedek, míg a reakciófronthoz közeledve feldurvulnak és ún. Widmanstätten mintázat alakul ki nagyméretű szögletes precipitátumokkal, amint az a 3.8 ábrán is látható. A felülettől távol lemezalakú részecskék figyelhetők meg a szemcsék belsejében. A reakciófront ebben az esetben sem volt elég éles ahhoz, hogy annak helyzetéből kinetikai megfontolásokat tehetünk volna.

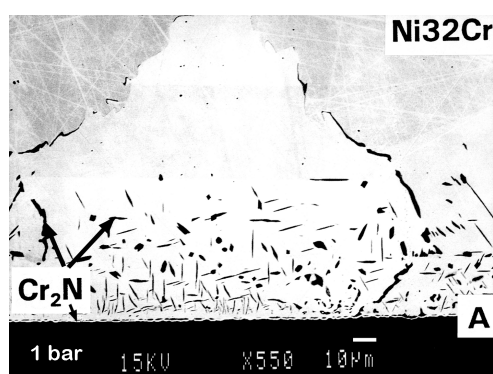


(a)

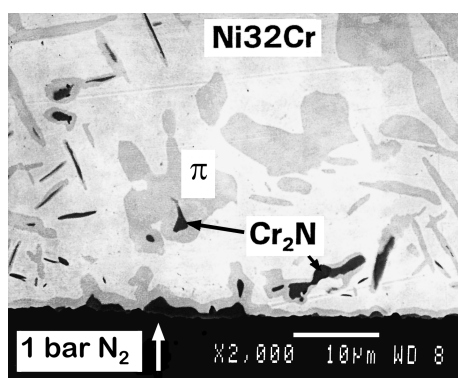


(b)

3.8. ábra. Ni-28 at%Cr ötvözet nitridálás utáni visszaszórtelektron képe. A hőkezelés $6 \cdot 10^8$ Pa N_2 atmoszférában történt 4 h-n keresztül 1398 K hőmérsékleten (A a fém-gáz határfelületet jelzi). (a) áttekintő kép (b) a B-vel jelölt terület nagyított képe, a CrN-Cr₂N átmenetet mutatja [101, 102].



3.9. ábra. Ni-32 at%Cr ötvözet mikroszerkezetének szekunderelektron képe. A mintát 1398 K hőmérsékleten, 10^5 Pa N_2 atmoszférában 16 h-n keresztül nitridáltuk. A hőkezelés végén a mintát kb. 600 K/h sebességgel hűtöttük. keresztül (A a fém-gáz határfelületet jelzi) [101, 102].



3.10. ábra. Ni-32 at%Cr ötvözet mikroszerkezetének visszaszórtelektron képén a keletkezett háromalkotós π -fázis látható. A mintát 1398 K hőmérsékleten, 10^5 Pa N_2 atmoszférában 16 h-n keresztül nitridáltuk. A hőkezelés végén a mintát kb. 75-300 K/h sebességgel hűtöttük. keresztül (A a fém-gáz határfelületet jelzi) [101, 102].

28 at% Cr tartalom felett itt is megfigyelhető volt a CrN részecskék Cr₂N-é való átalakulása (ld. 3.8b ábra). A szilárd oldat Cr tartalma a háromfázisú tartomány határán 24.3 ± 0.3 at% és 24.6 ± 0.5 volt a 28 at%, illetve a 32 at%-os kiindulási Cr tartalmú minták esetében is.

A diffúziós zóna 10^5 Pa nyomáson történt nitridálás után (1398 K; N_2)

Ilyen kísérleti körülmények közt a 28 at%-nál több Cr-ot tartalmazó mintákban csak Cr₂N-precipitátumokat találtunk, amennyiben a hőkezelés után gyorsan (kb. 500-600 K/h) hűtöttük a mintát. A szemcsék belsejében, de a szemcsehatárokon is láthatók voltak részecskék. Egy ilyen körülmények közt kezelt minta keresztcsiszolatának SEM képe látható a 3.9 ábrán.

Érdekes, hogy csökkentve a hűtési sebességet (kb. 300 K/h), a Ni-Cr szilárd oldatban háromalkotós Ni-Cr-N fázis alakult ki. Korábbi megfigyelések szerint [106, 107] ez a fázis peritektikus reakció révén keletkezik. Erre utal, hogy a 32 at% Cr tartalmú ötvözetet hőkezelve és igen lassan (75-300 K/h) hűtve a 3.10 ábrán látható mikroszerkezetet kapjuk. A kép azt mutatja, amint a háromalkotós π fázis kéregként fogja körbe a

Cr_2N precipitátumot bizonyítva, hogy a hűlés során peritektikus reakció megy végbe a Ni-Cr szilárd oldat és a Cr_2N között. Ugyanilyen körülmények közt tovább hőkezelve a mintát a háromalkotós fázis eltűnik. Amennyiben a hőkezelést alacsonyabb hőmérsékleten (1273 K) végezzük, a π fázis a gyorsítás/kvencselés után is megmarad. Eredményeink konzisztensek korábbi kísérleti adatokkal [106,107], valamint termodinamikai becslésekkel [108]. Mindkét megközelítés azt mutatta, hogy a háromalkotós fázis 1273 K alatt létezik, magasabb hőmérsékleten azonban instabillá válik. A fázis összetételét – a korábbi irodalomban megjelent mérési adatoktól ($\text{Cr}_{13}\text{Ni}_7\text{N}_4$ [106]) eltérően – $\text{Cr}_{10}\text{Ni}_7\text{N}_3$ -nak mértük. Az eltérés magyarázható a háromalkotós fázis vélhetően szélesebb egyensúlyi homogenitási tartományával.

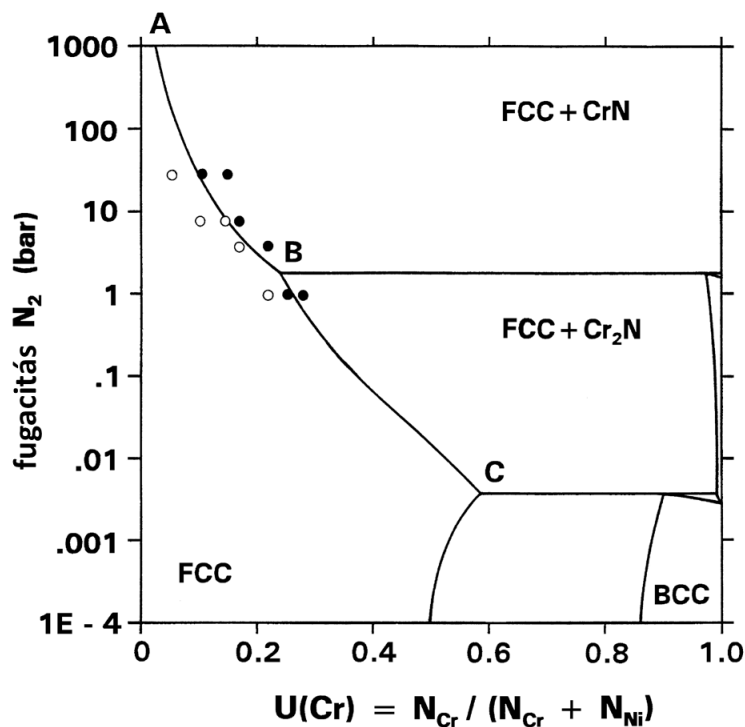
3.1.3. A Ni-Cr ötvözet nitridálódása 1398 K hőmérsékleten

A fenti mérési eredményeink alapján pontosítottuk a Ni-Cr-N rendszer egyensúlyi fázisdiagramját. A mérési adataink felhasználásával a Thermo-Calc adatbank és szoftver segítségével végeztük el a kiegészítéseket [101, 102]. Azokra a fázisokra, melyekben a nitrogén oldódik, interstíciós szilárd oldat modellt használtunk, két alrácst feltételezve. Ahhoz, hogy a számítások során kapott eredmények összhangba kerüljenek a kísérleteinkben kapottakkal, a Ni és a N atomok közti kölcsönhatási paraméter értékét kellett megváltoztatni -10.5 kJ/mol-ra. A króm nitridek 1398 K -en különböző Ni-Cr ötvözetekben meghatározott stabilitási diagramját mutatja a 3.11 ábra, a nitrogén fugacitásának függvényében. A nitrogén fugacitás-értékek –mint a fémek atom (mól) törtjének függvénye–, kiszámítása során feltételeztük, hogy a szilárd fázisok átlagos moláris térfogata független a rendszerben jelenlévő gáznyomástól. Az ábra felhasználásával meghatározható, hogy adott nitrogén fugacitás értéken mely nitrid fázis keletkezik a felületen. Az AB vonal pl. egy háromfázisú tartományt jelöl, melyben a CrN fázis egyensúlyban van a Ni-Cr szilárd oldattal és a gázzal, meghatározott Cr koncentrációnál és N_2 fugacitásnál. A BC vonal szintén háromfázisú tartományt jelöl, ahol a $\text{Cr}_2\text{N}+\text{Cr-Ni}+\text{N}_2$ tart egymással egyensúlyt, a B pont pedig négy fázis egyensúlyát mutatja.

A termodinamikai számítások helyességének igazolásához további kísérleteket végeztünk. A 3.11 ábrán szereplő BC vonal helyességét pl. úgy ellenőriztük, hogy relatíve nagy (22.0-32.0 at%) krómtartalmú Ni-Cr ötvözetet hőkezeltünk 10^5 Pa N_2 nyomáson 1398 K -en 9 h-ig. Ezen kísérleti körülmények közt, 25 at%-os Cr tartalomnál a hexagonális Cr_2N fázis keletkezett a fém felületén. Az elvégzett kísérletek eredményeit mutatják a 3.11 ábrán látható mérési pontok (körök és korongok). A nagy nyomáson (nagy N_2 fugacitásnál) elvégzett kísérleti eredmények is beilleszthetők a diagramba. Az 5 at% összetételű ötvözetet 1398 K -en $9 \cdot 10^7$ Pa nyomáson hőkezelve csak a belső nitridálódás nyomait láttuk, nem volt felületi nitridált réteg, másrészt a diffúziós zóna egyes részein a CrN részecskék egyensúlyban voltak a Ni-Cr szilárd oldattal és a N_2 gázzal (ld. 3.5 ábra). A CrN részecskékkal egyensúlyban lévő Ni-Cr szilárd oldat összetételét megbecsülhetjük, ha extrapoláljuk a diffúziós zónában mért Cr koncentrációprofil a fém-gáz határfelületre. Az extrapolálás eredményeképp a felületi Cr tartalom 2.8 at%. A 3.11 ábrát használva $\approx 10^8$ Pa N_2 fugacitásnál a fázisok 2.8 at% Cr-tartalommal tartanak egyensúlyt. A hőkezelés során alkalmazott $9 \cdot 10^7$ Pa nyomású N_2 fugacitása egyébként $10.7 \cdot 10^8$ Pa-nak adódik a Peng-Robinson állapotegyenlet alapján kiszámítva [109]. Általában elmondható, hogy a termodinamikai számítások eredményei jó egyezésben vannak a méréseinkkel.

3.1.4. Nitrogén diffúziója a Ni-Cr ötvözet 1398 K -en történő nitridálódása során

A Ni-Cr ötvözetek nitridációs tulajdonságait 1398 K -en az ötvözet krómtartalma mellett a N_2 fugacitása határozza meg. A nitrogén aktivitása a fém felületétől folyamatosan



3.11. ábra. Króm-nitridek stabilitási diagramja különböző Ni-Cr ötvözetekben a N_2 fugacitásának függvényében 1398 K -en. A vonalak a Thermo-Calc-al számoltak, a pontok kísérleti adatok. (● – króm nitrid a felületen (XRD-vel ellenőrizve); ○ – nincs nitrid a felületen) [101].

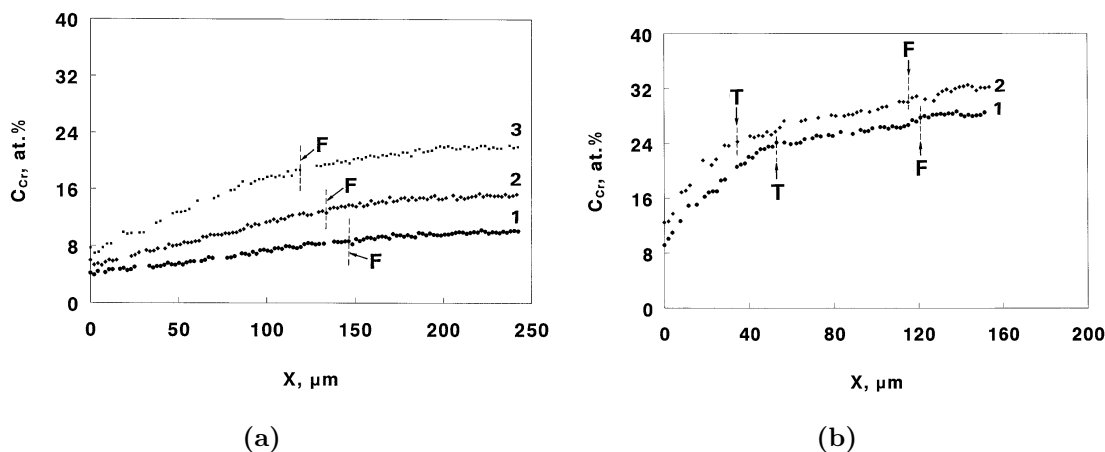
csökken a precipitációs zóna irányában. A reakciófronton túli szemcsehatárokon kialakuló precipitátumok egyrészt preferált nukleációs helyek, másrészt a szemcsehatárokon több króm lehet, mint a szemcse belsejében, amennyiben a Cr szegregálódik a Ni szemcsehatáraitra.

A belső nitridálódásnak alapvetően két határeset fordulhat elő. Az első esetben a kialakuló precipitátumok termodinamikailag rendkívül stabilak. Ezt a határesetet először Wagner [110] írta le, elméletét később pontosították [111, 112]. Ebben az elméletben a reakciós zónában kialakult precipitátumok mennyisége állandó, és precipitáció kizárólag a reakciófronton történhet. A precipitálódott ötvözet oldékonysága az alpmátrixban nagyon kicsi, így gyakorlatilag a teljes oldott anyag kiválik az ötvözetből. A bediffundáló G gáz – esetünkben N_2 – koncentrációja és aktivitása a reakciófronton közel nullára csökken.

A másik határeset során a kialakult precipitátumok kevésbé stabilak. Ekkor a kiválások folyamatosan keletkeznek a diffúziós zónában. A diffundáló elem (N_2) koncentrációja és így aktivitása a reakciófronton nem csökken nullára, hanem a precipitációs zóna határán túlra is behatol, emellett az oldott anyag sem válik ki teljes egészében.

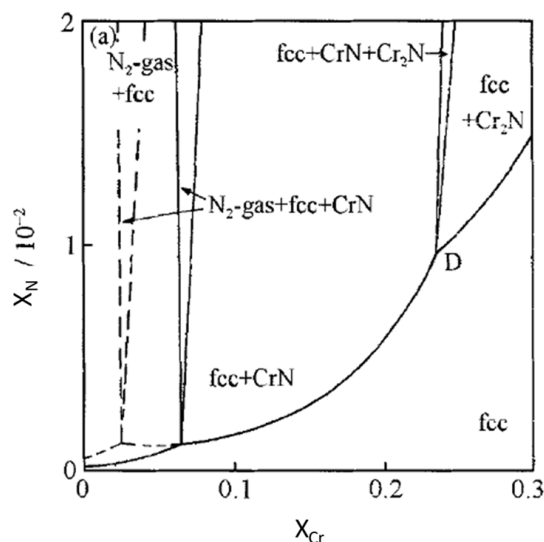
A hőkezelt mintáinkban meglehetősen nagy Cr koncentrációt mértünk a precipitátumok közelében a Ni mátrixban, ami arra utal, hogy nem nitridálódott az összes króm. A 3.12 ábrán láthatjuk a Cr nitridált zónán keresztül mért koncentrációprofilját. Az ábra a profil azon darabjait mutatja, ahol a mérés során a profil nem metszett precipitátumokat. Mivel a Cr szemmel láthatóan nem vált ki teljes egészében, ebből arra következtethetünk, hogy a nitrogén a hőkezelés során nem a tiszta nikkelen, hanem a Ni-Cr szilárd oldatban diffundál. A Cr és N atomok közti kölcsönhatást így mindenképp figyelembe kell venni mind a diffúzió, mind a kémiai aktivitások számítása során.

A korábban említett Thermo-Calc programmal nemcsak a stabilitási diagram, hanem a különböző nitrogén nyomásokon érvényes Ni-Cr-N háromalkotós egyensúlyi fázisdiagram is kiszámítható (1398 K , 10^7 Pa, 10^8 Pa) 3.13 ábra. A kiszámított fázisdiagramokat



3.12. ábra. A króm koncentrációprofilja különböző Ni-Cr ötvözetekben, azok 1398 K hőmérsékleten és $9 \cdot 10^7$ Pa nyomású N_2 gázban történt nitridálása után: (a) **1**–Ni-10 at%Cr, **2**–Ni-15 at%Cr, és **3**–Ni-22 at%Cr 9h hőkezelési idő; illetve (b) **1**–Ni-28 at%Cr és **2**–Ni-32 at%Cr 4h hőkezelési idő. A kísérleti görbék a profil olyan darabjait reprezentálják, ahol az elektronnyaláb nem érint nitrid-részecskéket. (F a reakciófront, T azt a síkot jelöli a diffúziós zónában, ahol a $CrN \rightarrow Cr_2N$ transzformáció végbemegy) [101,102].

kísérletileg nem tudtuk teljes egészében ellenőrizni, mivel a szilárd oldatban a nitrogén koncentráció az általunk használt analitikai módszer detektálási határa alatt volt. Ami az egyéb fázisokat, azok összetételét és egyensúlyát illeti, a számolt fázisdiagramok jól egyeznek a mért adatokkal. Erre példa a 3.13 ábrán a D pont, ahol a szilárd oldat tart egyensúlyt a CrN és a Cr_2N fázisokkal. A szilárd oldat számított Cr tartalma 24.1 at%, ami jó egyezésben van a kísérletekben mért adatokkal (ld. a C pontbeli Cr tartalom a 3.6 és 3.8b ábrákon).



3.13. ábra. A Ni-Cr-N háromalkotós rendszer izoterm egyensúlyi fázisdiagramja 1398 K hőmérsékleten, különböző N_2 nyomáson: folytonos vonal 10^7 Pa, szaggatott vonal 10^8 Pa [101,102].

A fázisdiagram azon vonalain, ahol a Ni-Cr szilárd oldat egyensúlyban van mind a CrN, mind a Cr_2N fázisokkal, a nitrogén és a króm atomtörtjei függetlenek a N_2 nyomásától. A vonalakat három különböző nyomásra számítottuk ki [101]. A kiszámított

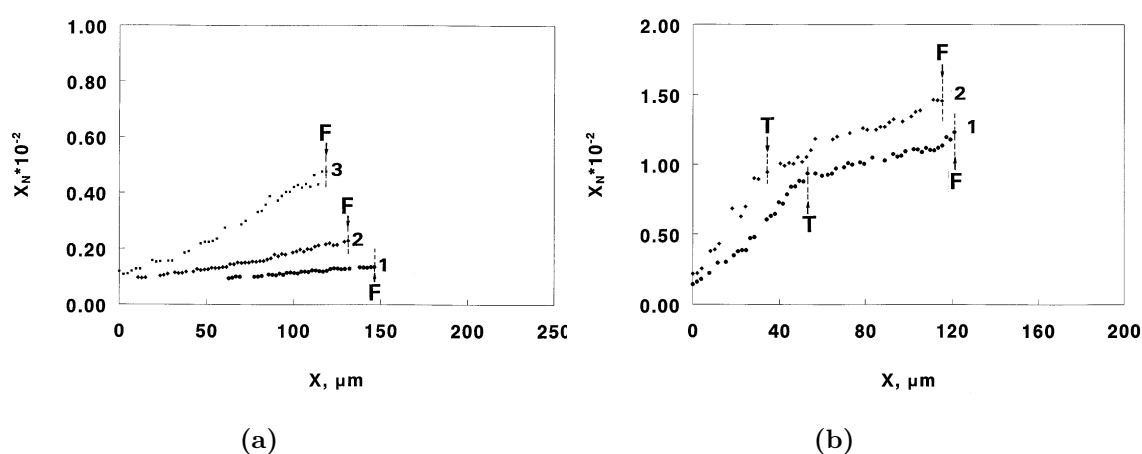
fázisdiagramokon ezt fázishatárt minden esetben a következő kifejezés írja le:

$$\ln X_N = 12.66 \cdot X_{Cr} - 7.71 \quad (\text{ha } 0.06 < X_{Cr} < 0.241).$$

hasonlóan a szilárd oldat és a Cr_2N precipitátumok közti egyensúlyt a

$$\ln X_N = 7.646 \cdot X_{Cr} - 6.47 \quad (\text{ha } 0.241 < X_{Cr})$$

kifejezés írja le, ahol X_N és X_{Cr} a nitrogén és a króm atomtörtjei. Ezek alapján a diffúziós zónában, a Ni-Cr szilárd oldatban mért Cr koncentrációprofilok a teljes tartományban átkonvertálhatók nitrogén koncentráció profilokká. A 3.14b ábrák mutatják az eredményt. A profilok alapján látható, hogy a nitrogén a saját koncentrációprofilján felfelé, ún. hegyre fel diffúzióval mozog a precipitációs front irányába. Fontos, hogy eközben az aktivitása ugyanebbe az irányba csökken. A front mögött nagy távolságban a nitrogén atomtörtje nullára csökken.



3.14. ábra. A nitrogén koncentrációprofilja a precipitációs zónában a Ni-Cr szilárd oldatban, különböző Ni-Cr ötvözetekben, azok 1398 K hőmérsékleten és $9 \cdot 10^7$ Pa nyomású N_2 gázban történt nitridálása után: (a) a diffúziós zóna CrN precipitátumokat tartalmazó tartománya: **1**–Ni-10 at%Cr, **2**–Ni-15 at%Cr, és **3**–Ni-22 at%Cr. (b) diffúziós zóna azon tartománya, ahol a $\text{CrN} \rightarrow \text{Cr}_2\text{N}$ transzformáció végbemegy (**T**-síkk): **1**–Ni-28 at%Cr és **2**–Ni-32 at%Cr; (**F** a reakciófront) [101, 102].

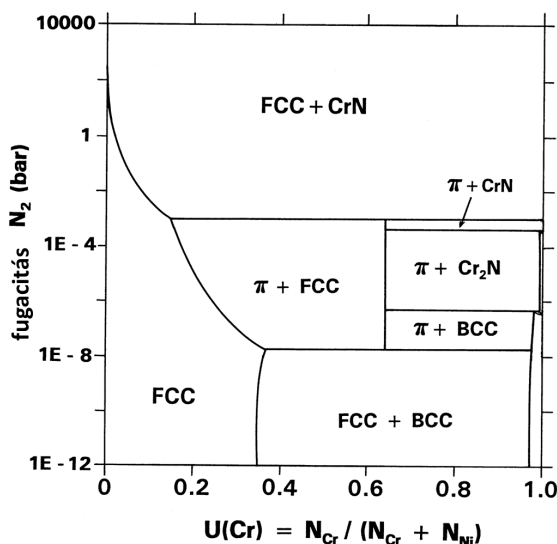
A mérési és számolási eredmények egyrészt azt mutatják, hogy a króm nem precipitálódott ki teljesen az ötvözetben, másrészt az erős Cr-N kölcsönhatás miatt a nitrogén hegyre fel diffúzióval mozog a reakciófront felé. Az eredmények alapján nem használható a jelenség leírására elfogadott Wagner-analízis [110, 111], hiszen annak egyik feltétele, hogy a penetráló gáz összetétele és aktivitása is csökkenjen a precipitációs front felé haladva. A folyamat kinetikájára vonatkozóan ezekből a mérésekből tehát nem vonhatunk le következtetéseket. A számított fázisdiagramok alapján azonban elmondható, hogy a hőmérséklet csökkentésével és a gáz nyomásának növekedésével az fcc/CrN fázishatár egyre laposabb lesz, vagyis a nitrogén Ni-mátrixban való oldékonyságára az ötvözet krómtartalmának nincs különösebb hatása. A Thermo-Calc programmal végzett számítások szerint, a gáz nyomásának (aktivitásának) növelése oda vezet, hogy a folyamat során a teljes nitridált zónában elsődlegesen precipitáció játszódjon le, ne pedig a precipitálódott részecskék durvulása.

3.1.5. Kiválósos kísérletek $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ keverékben

Ahhoz, hogy meghatározhassuk a nitrogén nikkeldiffúziós együtthatóját, olyan kísérleteket kellett tervezni, melyben teljesülnek a Wagner-analízis feltételei. A fentebb

taglalt mérésekből és számításokból úgy tűnik, a kísérletek során a nitrogén fugacitása nem volt elég nagy ahhoz, hogy a króm teljes egészében nitridálódjon. Megmutatták [113,114], hogy a gáz/fém határfelületen igen nagy nitrogén aktivitás érhető el, ha a hőkezelést $NH_3 + H_2$ keverékben végezzük. A gáz aktivitását a keverékarány, a hőmérséklet és az átfolyási sebesség határozza meg.

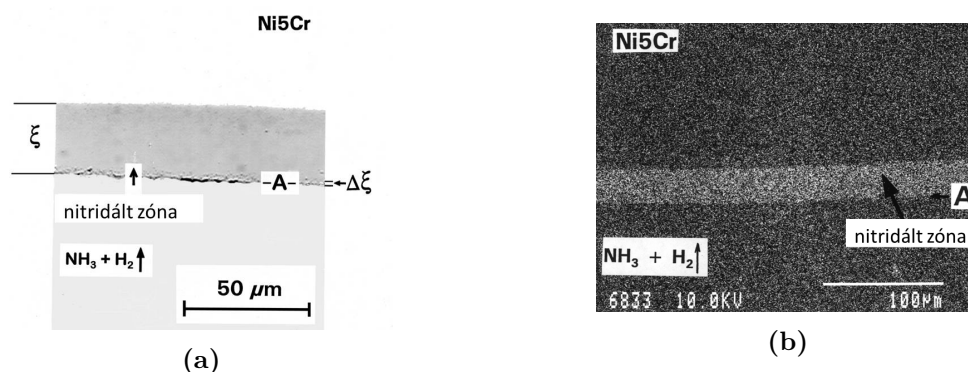
Eredmények



3.15. ábra. A nitrid fázisok különböző Ni-Cr ötvözetekben számolt stabilitási diagramja 973 K-en a nitrogén fugacitásának függvényében. ((π háromalkotós fázis) [115].

További nitridáló hőkezeléseket ezért ilyen atmoszférában végeztünk Ni /5 at% Cr tartalmú ötvözeteken 873 K , 903 K , 938 K és 973 K hőmérsékleten különböző ideig, a leghosszabb hőkezelési idő 221 h volt [103]. A korábbi 1393 K-en végzett mérések során számolt stabilitási diagramot 973 K-re átszámítva (3.15 ábra) [115] köbös CrN részecskék kiválását vártuk, határozott reakciófronttal. Látható az ábrából, hogy a CrN az egyetlen termodinamikailag stabil fázis, ami az adott körülmények közt keletkezhet. A 3.16 ábra a 973 K-en nitridált ötvözet diffúziós zónájának képét mutatja. Az ábra (b)-részén a diffúziós zónáról készült, nitrogén elemeloszlási térkép látható, melyet a NK_α röntgenvonalával készítettünk. A kép szerint a nitrogén egy markáns vonallal határolt tartományban található. Ebben a nitridált rétegben röntgen diffrakcióval köbös-CrN kiválásokat azonosítottunk. A diffúziós zónában az egyedi precipitátumokat azonban sem optikai, sem pásztázó elektronmikroszkóppal nem sikerült feloldanunk, ehhez transzmissziós elektronmikroszkópos méréseket kellett végeznünk. A 3.17 ábrán a precipitációs zónáról készült világos látóterű kép látható. A mintát 973 K-en 49 h-n keresztül hőkezeltük az átfolyó gázkeverékben. A kép a Ni [110] kristálytani iránya mentén készült. Ezen leképezési körülmények közt apró (40-50 nm) CrN részecskék láthatóak, melyek belsejében 13.4 Å rácstávolságú Moiré ábra figyelhető meg. Konvergens sugaras elektrondiffrakcióval (CBED) végzett mérés megmutatta, hogy a Moiré ábra a CrN precipitátumok és a Ni alpmátrix $\langle 111 \rangle$ irányú síkjairól történő reflexiók interferenciájának következménye [113] ($\langle 111 \rangle_{Ni} \parallel \langle 111 \rangle_{CrN}$). Energia diszperzív röntgenspektrométerrel (EDS) végzett mérés azt is bizonyította, hogy a mátrixban nincs Cr, vagyis a nitridálás során az összes króm köbös CrN részecskéként precipitálódott ki.

A Ti tartalmú Ni ötvözetet ugyanilyen körülmények közt és ideig hőkezelve, a 3.18 ábrán látható mikroszerkezetet tártuk fel [103]. A Moiré rács periodicitása 9.95 Å, mely a kis



3.16. ábra. (a) 973 K -en $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ gázkeverékben 49 h-n át hőkezelt Ni-5 at%Cr ötvözet fénymikroszkópos képe; (b) N elemeloszlási térképe a diffúziós zónában (**A** a fém-gáz határfelületet mutatja) [103].

(<10nm) méretű TiN részecskék és a Ni alapmátrixon történő elhajlás szuperpozíciójának eredménye. Az ábra inzertjében a kétfázisú területről, [051] irányból készült szelektált területű diffrakciós ábra látható. A diffrakciós pontok mellett látható kétszeres diffrakciós pontok ("double diffraction") elhelyezkedéséből arra következtethetünk, hogy az alapmátrix <100> iránya és a TiN precipitátumok <100> iránya egymással párhuzamos ($\langle 100 \rangle_{\text{Ni}} \parallel \langle 100 \rangle_{\text{TiN}}$). Ezen a mintán nem történt koncentrációmérés, de a Cr-tartalmú ötvözethez hasonlóan itt is az várható, hogy az ötvözet teljes titán tartalma TiN formájában kivált a nitridálás hatására. Ez azért is jogos feltételezés, mert a TiN termodinamikailag sokkal stabilabb, mint a CrN [7].

Ismert, hogy 973 K-en mind a Cr, mind a Ti gyakorlatilag nem mozog a Ni alapú szilárd oldatokban [115, 116]. Az elektronsugaras mikroanalízissel mért koncentrációprofil konstans Cr koncentrációt mutat a teljes mintában, a nitridált zónában és a reakciófronton túl is.

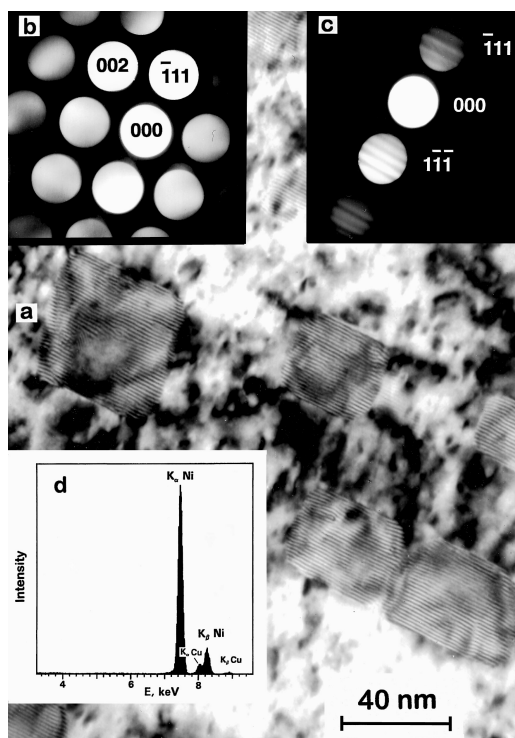
A gázkeverékben végzett hőkezelések során nem figyeltünk meg kiválásokat a reakciófronton túl sem a szemcsehatárokon, sem máshol. A nitridált zóna szélessége ξ így ábrázolható a hőkezelési idő négyzetgyökének függvényében. Az eredményeket a 3.19 ábrán mutatom be. Látható, hogy a zóna szélessége a hőkezelési idő négyzetgyökével arányos minden esetben, ami diffúzió kontrollált folyamatra utal. Az egyenesek meredekségét ($k_p = \xi^2/2t$) a 3.2 táblázatban tüntettem fel. A diffúziós kontroll azt is jelenti, hogy a nitrogén gáz felvétele a fém szabad felületén nagyon gyorsan történik, vagyis a nitrogén koncentrációja a fém felületén X_N^* , megegyezik az alap Ni-mátrix oldhatósági határával. Egyrészt feltesszük, hogy a nitrogén diffúziós együtthatója állandó a diffúziós zónában, valamint hogy az interstíciósan oldott nitrogén koncentrációja a nitridált rétegben lineárisan változik.

3.2. táblázat. Ni 5 at%Cr és Ni 1.5 at%Ti ötvözetek belső nitridálása során Kísérletileg meghatározott növekedési együtthatók. A nitridálás $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ gázkeverékben végeztük dinamikus atmoszférában, 70 l/h áramlási sebesség mellett. A gázkeverék 15 vol% NH_3 -át tartalmazott [103].

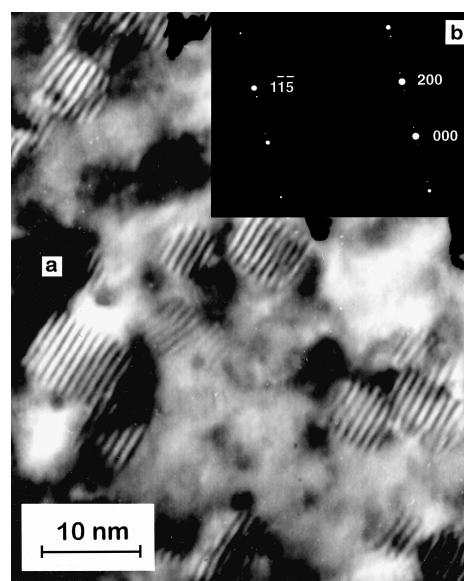
Ötvözet	$k_p(\text{m}^2/\text{sec})$			
	873 K	903 K	938 K	973 K
Ni 5 at%Cr	$(1.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-16}$	$(3.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-16}$	$(1.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-15}$	$(3.4 \pm 0.5) \cdot 10^{-15}$
Ni 1.5 at%Ti	$6.2 \cdot 10^{-16}^a$	$(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-15}$	$(3.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-15}$	$(9.2 \pm 0.9) \cdot 10^{-15}$

^aAz adat mellett a mérések kis száma miatt nem jelenítettem meg statisztikus hibát.

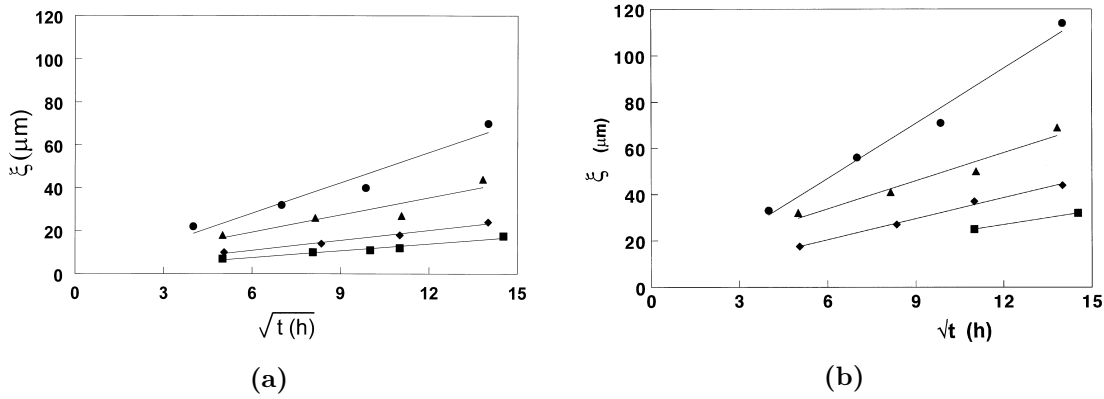
Ilyen körülmények és feltételezések mellett mind a CrN, mind a TiN precipitátumok esetében alkalmazható a Wagner-féle elmélet [110, 111] a folyamat kinetikájának



3.17. ábra. (a) Világos látóterű TEM kép Ni-5 at%Cr ötvözet nitridált zónájáról. A hőkezelés paraméterei: 973 K , $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ gázkeverék, 49h. A kép az fcc Ni-mátrix $[110]$ irányából készült. (b) A CBED diffrakciós kép a mátrix $[110]$ irányát mutatja. (c) A minta ugyanazon orientációjánál készített CBED kép a minta Moiré ábrákat mutató szemcséjéről, mely az alpmátrix és a CrN fázis rácsain létrejövő interferencia eredménye. (d) A képen látható mátrixanyagból felvett karakterisztikus röntgenspektrum [103]. (A Cu csúcs a kéttengelyű mintatartó anyagából származik.)



3.18. ábra. (a) Világos látóterű TEM kép Ni-1.5 at%Ti ötvözet nitridált zónájáról. A hőkezelés paraméterei: 973 K , $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ gázkeverék, 49 h. A Moiré ábrák ebben az esetben is az alpmátrix és a TiN fázis rácsain létrejövő interferencia eredménye. (b) A kép az fcc Ni-mátrix $[05\bar{1}]$ irányból készült szelektált területű diffrakciós ábráját mutatja. Az ábrán az $\langle 100 \rangle$ irányban látható dupla diffrakciós pontok a TiN részecskéktől származnak, mivel $\langle 100 \rangle_{\text{Ni}} \parallel \langle 100 \rangle_{\text{TiN}}$ [103].



3.19. ábra. Az NH_3+H_2 gázkeverékben hőkezelt ötvözetek belső precipitációs zónájának vastagság változása a hőkezelési idő négyzetgyökének függvényében: (a) Ni-5 at%Cr és (b) Ni-1.5at.%Ti. (●:973 K ; ▲:938 K ; ◆:903 K ; ■:873 K) [103]

vizsgálatára. A zóna vastagsága –ahogy láttuk–, az idő parabolikus függvénye, így:

$$\xi^2 = \frac{2 \cdot X_N^* D_N}{X_B} \cdot t = 2k_p t \quad (3.1)$$

ahol X_B az oldott anyag (Cr, vagy Ti) atomtörtje a kiindulási anyagban.

3.1.6. Nitrogén transzport nikkelen

A fenti egyenlet alapján számítható az $X_N^* D_N$ szorzat, melyet behatolási együtthatónak is nevezünk. Ez a mennyiség azonban csak az adott kísérleti körülmények közt meghatározott, mivel az interstíciós nitrogén oldhatósági határa nikkelen függ a fém gázzal érintkező felületén fennálló nitrogén fugacitásától. Korábban már említettem, hogy amennyiben a gázkeverék aránya, a gázáram, valamint a kísérletek során használt minták mérete és alakja ugyanaz, a nitrogén fugacitását a hőmérséklet határozza meg. Célszerű lenne tehát minden mérési hőmérsékleten egy sztenderd N_2 parciális nyomáshoz (fugacitáshoz) tartozó behatolási tényezőt meghatároznunk. A Sievert törvény alapján [117] egy kétatomos gáz oldhatósága – amennyiben a beoldódó gáz koncentrációja kicsi, ami a nitrogén nikkelenbe való oldódására mindenképp igaz – fugacitásának négyzetgyökével arányos. Feltéve, hogy a nitrogén aktivitása a nikkelen Henry típusú, a sztenderd behatolási együttható:

$$X_N^\ominus \cdot D_N = \left(\frac{f_{\text{N}_2}}{p^\ominus} \right)^{-1/2} \cdot X_N^* \cdot D_N,$$

ahol f_{N_2} a nitrogén fugacitása az adott kísérleti körülmények közt a gáz/fém határfelületen, $X_N^\ominus$ pedig a nitrogén oldékonysága nikkelen sztenderd $p^\ominus$ nyomáson (általában 10^5 Pa). A probléma továbbiakban tehát a nitrogén fugacitásának meghatározása. A [114] munkában foglaltak alapján elmondható, hogy a méréseinkben használt körülmények közt a fém/gáz felületen jelenlévő effektív nitrogén fugacitását a gázkeverék összetevőinek aránya határozza meg, ami az ötvözet felületén lokális egyensúlyt feltételezve:

$$f_{\text{N}_2} = K^\ominus \frac{f_{\text{NH}_3}^2}{f_{\text{H}_2}^3} \cdot (p^\ominus)^2.$$

Itt f_{NH_3} és f_{H_2} az ammónia és a hidrogén fugacitása a gázkeverékben a fém felületénél sztenderd $p^\ominus$ nyomáson, $K^\ominus$ pedig az ammónia disszociációs állandója, amely meghatározható a megfelelő termodinamikai adatokból, pl. [118].

Az (3.1) egyenletből kiszámított szorzat (a nitrogén oldékonyságának és a diffúziós együtthatónak a szorzata) $X_N^* D_N$ ezután átkonvertálható a sztenderd $p^\ominus$ nyomáshoz tartozó behatolási együtthatóvá ($X_N^\ominus D_N$) felhasználva a Sievert törvényt [117]. A számított fugacitás értékeket a 3.3 táblázatban tüntettem fel.

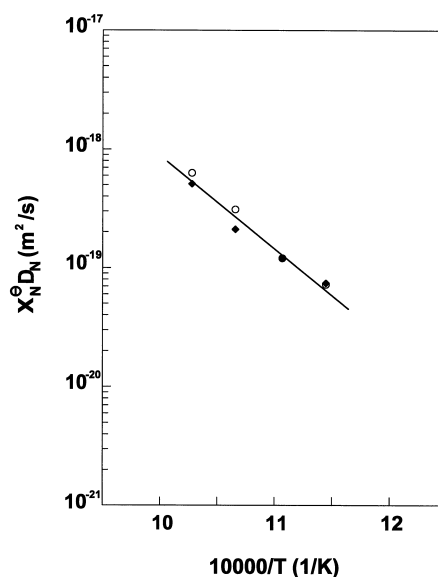
3.3. táblázat. A N_2 fugacitás értékei a mérés során használt 15vol% $NH_3:H_2$ gázkeverékben és a Ni-alapú ötvözetben [117]. A kísérletileg meghatározott és a sztenderd nyomásnál számolt nitrogén behatolási együtthatók értékei 873 K -973 K közti hőmérsékleteken [103].

T(K)	f_{N_2} (Pa)	$X_N^* \cdot D_N (m^2/sec)$		$X_N^\ominus \cdot D_N (m^2/sec)$	
		Ni 5 at%Cr	Ni 1.5 at%Ti	Ni 5 at%Cr	Ni 1.5 at%Ti
873	15534	$(9.0 \pm 1.5) \cdot 10^{-18}$	$9.3 \cdot 10^{-18}$	$(7.2 \pm 1.2) \cdot 10^{-20}$	$7.4 \cdot 10^{-20}$
903	25533	$(2.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-17}$	$(2.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-17}$	$(1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-19}$	$(1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-19}$
938	44125	$(6.5 \pm 2.0) \cdot 10^{-17}$	$(4.5 \pm 0.6) \cdot 10^{-17}$	$(3.1 \pm 0.9) \cdot 10^{-19}$	$(2.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-19}$
973	73312	$(1.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-16}$	$(1.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-16}$	$(6.3 \pm 0.9) \cdot 10^{-19}$	$(5.1 \pm 0.5) \cdot 10^{-19}$

A 3.20 ábrán a táblázatban feltüntetett behatolási együtthatókat ábrázoltuk a reciprok hőmérséklet függvényében. A pontokra illesztett Arrhenius görbét a következő egyenlet írja le:

$$X_N^\ominus D_N = 3.1 \cdot 10^{-11} \exp\left(-\frac{145495}{RT}\right) [m/sec],$$

ahol R a gázállandó, T pedig az abszolút hőmérséklet.



3.20. ábra. Nitrogén behatolási együtthatói nikkelen ($X_N^\ominus \cdot D_N$) 10^5 Pa N_2 nyomáson Ni-5 at%Cr (○) és Ni-1.5 at%Ti (◆) ötvözetekben [103] történt mérések alapján.

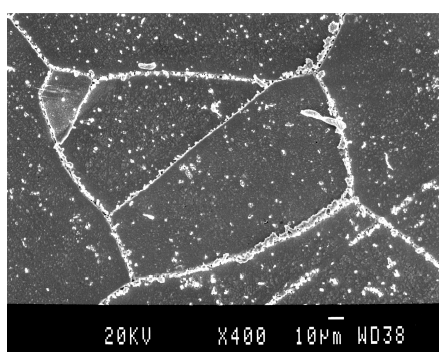
3.1.7. A belső precipitációs folyamat mechanizmusáról

A belső precipitációs folyamat mindenképp térfogatváltozással jár. A teljes térfogatváltozás $Ni_{0.95}Cr_{0.05}$ összetételű szilárd oldatból kiindulva 2.6 % relatív térfogatváltozásnak becsülhető a precipitációs reakció egyenletéből:

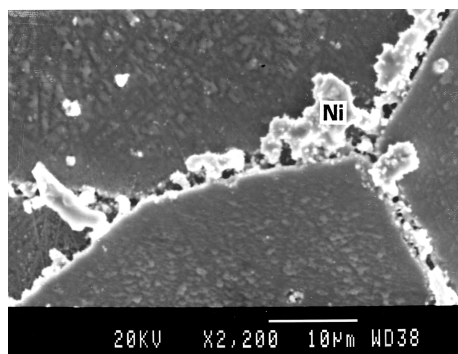


A lokális térfogatváltozás azonban ennél sokkal nagyobb. Egy mól $Cr_{0.5}N_{0.5}$ (5.35 cm^3) precipitátum 10 mól $Ni_{0.95}Cr_{0.05}$ és 9 mól Ni térfogatának különbsége, azaz 3.59 cm^3 ötvözetet helyettesít 5.35 cm^3 nitrid, ami 49 %-os lokális térfogatváltozást jelent (a Ni (6.58 cm^3) és Ni-Cr (6.61 cm^3) szilárd oldat moláris térfogatára pl. a [119, 120] összefoglalókban, a CrN-re vonatkozólag a JCPDS adatbázisban (No.11-65) található adatokat).

A nagy térfogatváltozás következményeként a nyomó feszültség hatása alatt lévő reakciófront és a feszültségmentes szabad gáz/fém határfelület között kialakul egy feszültség gradiens. A létrejövő feszültség nem növekedhet sokáig, valamilyen módon relaxálnia kell, aminek egyik lehetséges módja pl. az alpmátrix anyagának transzportja a belső precipitációs front felől a szabad felületre egyfajta 'creep', vagyis kúszási folyamat révén.



(a)



(b)

3.21. ábra. Szekunderelektron képek a 973 K -en 196 h-n keresztül NH_3+H_2 gázkeverékben hőkezelt Ni-5 at%Cr ötvözetéről: (a) áttekintő nézet, (b) kinagyított képrészlet, amely a szemcsehatárok mentén kitüremkedő Ni csomókat mutatja. Érdeemes megjegyezni, hogy a nitridált ötvözet felületét teljes egészében gyakorlatilag tiszta nikkelfedi [103].

A méréseinkben azt találtuk, hogy a feszültség relaxációja főképp a nikkelfelületre történő transzportjával valósul meg. Ezt igazolják a minták felületéről készült SEM képek, mint pl. a 3.21 ábra, ahol erre utaló felületi képződmények láthatók. A szemcsehatárok mentén és a szemcsék felületén gyakorlatilag tiszta nikkelfelületet találtunk, melyben nyoma sincs az ötvözőanyagoknak. Ezek a nikkelfelületi csomók kizárólag a szemcsék felületén keletkeztek a nitridáló hőkezelés hatására. A felület tüzetesebb vizsgálata arra is rámutatott, hogy a nitridált ötvözetet egy vékony nikkelfelület borítja, ami már a minta keresztcsiszolatát mutató 3.16 ábrán is látható (ld. a $\Delta\xi$ -vel jelölt tartományt). A morfológia arra enged következtetni, hogy ez a Ni réteg a szemcséből kisajtolódott nikkelfelület csomók összenövéséből jöhetett létre. A felületen a szemcsehatárok találkozási pontjainál kis nyílásokat, és csúszásra utaló jeleket is találtunk. Ki kell emelnünk, hogy a belső nitridációs front a keresztcsiszolatokról készült képek tanúsága szerint egyenes. Sem a felületi csúszások, sem a szemcsehatárok mentén megjelenő kis kihajlások nem befolyásolják mérhető módon a folyamat kinetikáját. Egyszerű lenne, ha azt mondhatnánk, hogy a nikkelfelületi csomók a nitridálási kísérletek során végbemenő szemcsehatár-csúszás következtében jönnek létre, de ez nem magyarázat a szemcsék szabad felületén látható tiszta nikkelfelület keletkezésére. A felsorolt kísérleti tények inkább arra utalnak, hogy a precipitációs zónán keresztül folyó nikkelfelület transzport diffúziós kúszással mehet végbe.

Elképzelhető ugyanis, hogy a precipitációs folyamat következtében kialakuló nyomófeszültség hatására a reakció-front közelében lokálisan csökken a vakancia koncentráció, így vakancia koncentráció gradiens épül fel a reakció front és a gyakorlatilag feszültségmentes gáz/fém határfelület között. Ennek következtében vakanciaáram indul a

felületről befelé, az ellenkező irányban pedig a nikkelt atomok diffundálnak. Ez a folyamat a klasszikus Nabarro-Herring kúszás, azaz a térfogati diffúzió vezérelt kúszás jelensége [15].

Jobban megvizsgálva a 3.16 ábrát, láthatjuk, hogy a minta felületét borító Ni réteg vastagsága kb. $1\ \mu\text{m}$, míg a precipitációs zóna vastagsága $35\ \mu\text{m}$. Követve Guruswamy [121], a térfogati diffúzió vezérelt kúszási folyamattal kapcsolatos következtetéseit, becslést tehetünk a diffúziós növekedés együttthatójának felső határára. Feltesszük, hogy a precipitációs front közelében felépülő mechanikai feszültség akkora, hogy a mátrixban a vakancia koncentráció (C_v) elhanyagolható az egyensúlyi értékhez (C_v°) képest, vagyis $C_n - C_v \approx C_v^\circ$. Lokális egyensúlyt feltételezve a precipitációs zónában, a vakanciák, illetve a nikkelt diffúziós áramát a következőképp írhatjuk:

$$j_v = -\frac{D_v \cdot C_v^\circ}{V_v \cdot \xi} = -j_{Ni},$$

ahol ξ a precipitációs zóna szélessége, V_v a vakanciák moláris térfogata, amit az egyszerűség kedvéért a nikkelt moláris térfogatával megegyezőnek tekintünk. A nikkelt trésszer diffúziós együttthatója a diffúzió atomisztikus megközelítéséből következően [15] $D_v \cdot C_v^\circ = D_v^*$, így a fenti egyenlet így módosul:

$$j_{Ni} = -\frac{D_{Ni}^*}{V_{Ni} \cdot \xi}. \quad (3.2)$$

Másrésről viszont a nikkelt diffúziós árama kvázi egyensúlyban:

$$j_{Ni} = \frac{1}{S} \cdot \frac{dn_{Ni}}{dt} = \frac{1}{V_{Ni}} \cdot \frac{d(\Delta\xi)}{dt},$$

ahol S a felületen lévő nikkelt réteg keresztmetszete, $\Delta\xi$ a vastagsága, n_{Ni} pedig a rétegbe érkező nikkelt atomok száma.

Feltehetjük, hogy felületre érkező nikkelt teljes térfogata a reakció során bekövetkező relatív térfogatváltozással arányos, így a nikkelt diffúziós árama kifejezhető:

$$j_{Ni} = \frac{1}{V_{Ni}} \cdot \frac{\Delta V}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{0.026}{V_{Ni}} \cdot \frac{d\xi}{dt}, \quad (3.3)$$

ΔV a precipitáció során bekövetkező térfogatváltozás, V pedig a diffúziós zóna teljes térfogata. A (3.2) és (3.3) egyenleteket kombinálva:

$$\frac{D_{Ni}^\circ}{\xi} = 0.026 \cdot \frac{d\xi}{dt},$$

vagy, mivel a parabolikus növekedési együtttható definíciója $k_p = \xi \cdot d\xi/dt$, azt kapjuk, hogy:

$$D_{Ni}^\circ = 0.026 \cdot k_p. \quad (3.4)$$

A nikkelt trésszer diffúziós adatát felhasználva [25, 122, 123]:

$$D_{Ni}^\circ = 1.9 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{279\,833}{RT}\right) [m^2/s],$$

amivel a k_p növekedési együttthatóra $973\ \text{K}$ -en $7.0 \cdot 10^{-18}\ \text{m}^2/\text{s}$ értéket kapunk. Ez csaknem három nagyságrenddel kisebb, mint a kísérleteinkben kapott értékek (ld. 3.2 táblázatot), vagyis a térfogati diffúziós kúszás önmagában nem magyarázza a felületre történő nikkelt transzportot még azzal az extrém feltételezéssel sem, hogy a reakciófronton elhanyagoltuk a vakancia koncentrációt.

A feszültség relaxációjára egy másik megoldás lehet, az ún. diszlokáció-mag menti diffúzióval kontrollált kúszás ¹ [121]. Ekkor a (3.4) egyenletet a diszlokációsűrűséggel (ρ [$1/m^2$]) és a nikkel diszlokáció menti diffúziós együtthatójával (D_p) kell felírunk:

$$D_p(Ni) \cdot \rho = 0.026 \cdot k_p. \quad (3.5)$$

A fenti egyenletben $D_p = D_c \cdot a^2$ ahol a^2 a a diffúzió során figyelembe vehető effektív diszlokációmag keresztmetszet, mely mentén az átlagos diffúziós együttható D_c . Nikkel éldiszlokáció menti diffúziós együtthatójára található mérési adat [25, 123, 124]:

$$D_c = 1.6 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{20482}{T}\right) [m^2/sec].$$

A diszlokációmag élhosszúságának $a=5 \times 10^{-10}$ m-t feltételezve [123] és a 973 K - en meghatározott növekedési együttható értékét behelyettesítve a (3.5) egyenletbe, a diszlokációsűrűségre $\approx 3 \times 10^{15} m^{-2}$ értéket kapunk. Ez az érték abba a nagyságrendbe esik, ami Guruswamy [121] szerint szükséges ahhoz, hogy a diszlokáció-mag menti diffúzióval kontrollált kúszási mechanizmus működhessen. A becslésből kapott diszlokációsűrűség mindamellett elég nagy, még hideg alakítás során sem érhető el ekkora. Hogyan jöhet létre és hogyan tartható fenn ez a nagy diszlokációsűrűség a hőkezelt nikkel ötvözetben? A megoldás az lehet [121], hogy a belső precipitátumok közelében létrejövő nagy térfogatváltozás a mátrix deformációjával, csúszásával relaxál. Ez természetesen növeli a diszlokációsűrűséget, melyet a kis méretű precipitátumok ráadásul stabilizálnak. A 3.17 és 3.18 ábrák alapján azonban arra is következtethetünk, hogy a nitridált zóna mátrixában lévő nagy diszlokációsűrűség forrásai lehetnek a precipitátum/anyafázis határfelületek.

Az anyafázis és a nitridált részecskék (NF) illeszkedő síkjai közti eltérés ugyanis:

$$\delta = 2 \frac{d_{NF} - d_{Ni}}{d_{NF} + d_{Ni}}.$$

A számításaink szerint ≈ 16.3 % az eltérés a CrN és Ni közt $\langle 111 \rangle$ irányban, míg 18.5 % a TiN precipitátumok és az anyafázis közti eltérés az $\langle 100 \rangle$ kristálytani irányban. Mindkét eltérés túl nagy ahhoz, hogy azt csupán deformációval magyarázni lehetne, ennek egy részét a határfelületen kialakuló ún. "misfit" diszlokációk kell hogy felvegyék. A TEM vizsgálatok során talált nitridált részecskék méretéből és egymástól való távolságából arra következtethetünk, hogy ez a nagy diszlokációsűrűség valóban létrejöhet és stabilizálódhat a nitridált zónában, vagyis a diszlokáció-mag menti diffúzióval kontrollált kúszási mechanizmus működhethet. A hőkezelt ötvözetben a nagy diszlokációsűrűséget a parányi, egymáshoz közeli precipitálódott részecskék stabilizálják és a diszlokációkat a részecskék nagy valószínűséggel a szabad felülethez rögzítik. Ahogy a belső nitridálódási reakció előrehalad, úgy bővül mélységében a diszlokációhálózat, kialakítva így a Ni atomok számára a szükséges, a fém/gáz határfelületre vezető diffúziós utat [103].

3.1.8. Diskusszió

Amennyiben a belső precipitációs reakció során keletkezett kiválásokatt alkotó fázis stabil, termodinamikai megfontolások alapján megjósolható a különböző atomok eloszlása rendszerben. Igaz ez az ún. hegyre fel diffúzióra ("up-hill") is, amikor a mintába diffundáló anyag atomjai, a minta mátrixán keresztül, a precipitációs front felé, a saját koncentrációgradiensükön felfelé diffundálnak. Ebben az esetben azonban nem alkalmazható Wagner elmélete a diffúziós együttható meghatározására. Megfelelő kísérleti körülményeket létrehozva azonban, nevezetesen az oldott anyag koncentrációjának, a hőmérsékletnek, vagy a behatoló elem kémiai aktivitásának megfelelő beállításával a

¹A szakirodalomban erre a folyamatra "pipe diffusion controlled creep" néven hivatkoznak.

legtöbb esetben kielégíthetők Wagner analízisének feltételei. Ezt demonstráltuk a fenti Ni-Cr ötvözetben.

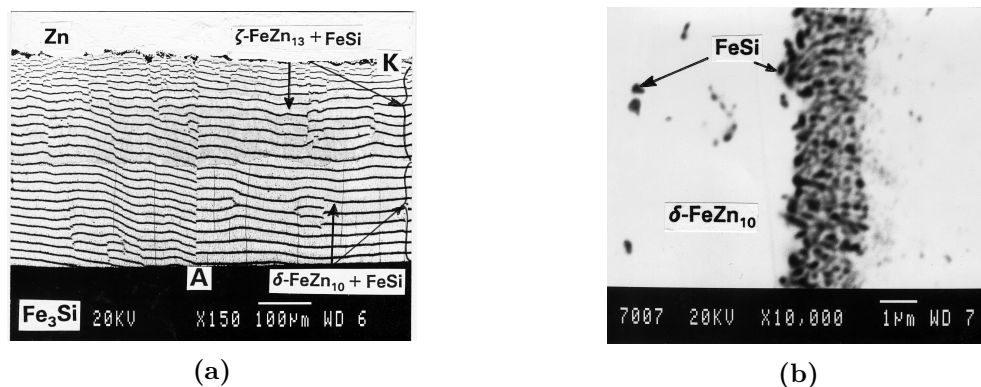
A híg Ni-Cr ötvözetben nagy nitrogén fugacitás hatására végbemenő belső precipitációs reakció során bekövetkezett térfogatváltozás, mechanikai feszültség kialakulásához vezet a reakciófront közelében. A feszültség relaxációja elsősorban a Ni alapanyag szabad felületre történő diffúziójával történik. Azt állítjuk, hogy a folyamat az ún. diszlokáció-mag menti diffúzió mechanizmussal megy végbe. Az állítás alátámasztására megmutattuk, hogy a reakció során keletkező CrN precipitátumok szemikohereus határfelületén nagy diszlokációsűrűség alakul ki.

3.2. Mintázatképződés szilárdtest-reakció során

3.2.1. Bevezetés

A 3. fejezet bevezetésében láttuk, hogy három alkotó esetén a diffúziós út előrejelzéséhez nem elegendő a fázisdiagram ismerete, hanem ismernünk kell a diffúziós együtthatókat is. Egyes esetekben azonban ez sem elegendő. Kirkaldy [125] számtalan példát mutat három és többalkotós rendszerekre, melyekben szilárdtest-reakció eredményeképp periodikus kiváláskép jelenik meg a diffúziós zónában. Ezen reakciók egy csoportjában úgynevezett Liesegang-gyűrűk [126] képződnek, melyekre az jellemző, hogy a reakció előrehaladtával a gyűrűk közötti távolság növekszik.

Más természetű periodikus reakcióréteget találtak a három- és többalkotós diffúziós párokban úgymint: Fe₃Si-Zn [127], Co₂Si-Zn [128], SiC-Ni [129], SiC-Pt [130], GaAs-Co [131] és Ni₅₀Co₂₀Fe₃₀-Mg [132, 133]. Ezekben a rendszerekben rendszerint két reakciótermék keveréke formál periodikus réteges szerkezetet a kiindulási anyagok között kialakult diffúziós zónában (3.22a ábra) és az összetétel is periodikusan változik. Általában a kétféle kétfázisú tartomány csak a fázisok térfogatarányában tér el egymástól úgy, hogy mindkét esetben ugyanaz a fázis a folytonos (3.22b ábra).



3.22. ábra. Visszaszórtelektron képek: (a) Fe₃Si-Zn diffúziós pár áttekintő képe 663 K, 121h hőkezelés után. (b) az (a) képen látható sötét sáv nagyított képe a kétfázisú szerkezetet mutatja (K a Kirkendall-síkot jelzi) [128, 128, 134].

A vizsgálatok alapján az mondható, hogy a hordozót alkotó elemek minden esetben csaknem mozdulatlanok. A legnagyobb szerepet játszó komponens mindig a leggyorsabban diffundáló elem (Zn, Mg, Ni), 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 (FeSi, FeCo, C).

A szerkezet hasonló a Liesegang-gyűrűk [126] szerkezetéhez, de vannak alapvető különbségek. Az egyik legfontosabb az, hogy ezekben a rendszerekben az új réteg rögtön a hordozón (B₁C) keletkezik, mint pl. a Fe₃Si-Zn esetében, vagy az első rétegben, mint

a $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{20}\text{Fe}_{30}\text{-Mg}$ rendszerben. Másik jelentős eltérés, hogy míg esetünkben a rétegek közötti távolságok állandók ($\Delta x_n = \text{állandó}$), a Liesegang-gyűrűk esetében ez a távolság a Jablczynski összefüggésnek megfelelően ($x_n/x_{n-1} = \text{állandó}$) növekszik.

Az alfejezetben bemutatásra kerülő mérések jórészt a [91, 135, 136] munkákban leírtakat tartalmazzák ².

3.2.2. Kísérletek

A kísérletekben az ún. diffúziós pár technikát alkalmaztuk. Az ötvözeteket nagy tisztaságú alapanyagokból készítettük ívolvasztással. Az öntecseket az ívolvasztás során legalább háromszor átolvasztottuk, hogy az ötvözetek minél homogénebbek legyenek. Rekrisztallizáló és szemcsenövelő hőkezeléseket is végeztünk. A diffúziós pár elemeit sztenderd metallográfiai eljárással csiszoltuk, majd egészen $0.25\ \mu\text{m}$ -ig políroztuk. A polikristályos darabokat ultrahangos mosóban etil-alkoholban tisztítottuk. A diffúziós párokat külső egytengelyű nyomás alatt (kb. 5 MPa) vákuumban hőkezeltük ($\approx 5 \cdot 10^{-5}$ Pa) különböző ideig és különböző hőmérsékleten. A hőkezeléseket Mg ill Zn tartalmú minták esetén Ar illetve He atmoszférában végeztük. A hőkezelések során a hőmérsékletet $\pm 2\ ^\circ\text{C}$ -os pontossággal szabályoztuk. A hőkezelt mintákat a szokásos metallográfiai előkészítés után fény és pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM), elektronsugaras mikroanalízissel (EPMA), valamint transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) vizsgáltuk. A mintákat mind a diffúzió irányával párhuzamos, mind arra merőleges irányban feltártuk.

3.2.3. Eredmények

$\text{Fe}_3\text{Si-Zn}$

Ennek a rendszernek a vizsgálatában közvetlenül nem vettem részt, mégis fontosnak tartom rövid tárgyalását, ugyanis ez volt az a motiváló kísérletsorozat ami további, más rendszerekben végzett mérések kiindulópontjául szolgált.

A mérések célja eredetileg az volt, hogy megvizsgálják milyen hatása van a szilíciumnak a vas és acél, cinkkel történő galvanizálása után végbemenő szilárdtest reakcióra [128]. A Si tartalmat 0-25 at% közti tartományban fokozatosan emelték (25 at% a Si oldékonysági határa 668 K-en (395°C) Fe-ban). Ha a Si tartalom 0.4 at% alatt volt, a diffúziós zóna morfológiája ugyanolyan volt, mint a tiszta Fe/Zn diffúziós pár esetén. 2.3 at%-összetételnél kis méretű kiválások, precipitátumok jelentek meg a ζ (FeZn_{13}) fázisban. 9 at%-nál kétfázisú ($\zeta + \delta$; $\text{FeZn}_{13} + \text{FeZn}_{10}$) zóna alakult ki az Fe(Si) oldalon és FeSi kiválásokat találtak a Zn határfelülethez legközelebbi tartományban. 17.9 at%-nál a teljes zóna tele volt precipitátumokkal, 23.2 at%-nál a periodikus szerkezet kezdeményeit, míg 25 at%-nál a keletkező fázisok periodikus rendjét figyelték meg. A 3.22a ábrán egy ilyen minta morfológiája látható. A darabot 663 K -en 96 órán keresztül hőkezelték. A diffúzió során kialakult reakcióréteg két fő alkotóból, a ζ (FeZn_{13}) és δ (FeZn_{10}) fázisokból áll, melyekben FeSi precipitátumok alkotnak vékony szalagokat. A szalagok több száz mikrométer hosszan folytonosak $1.5\text{-}2\ \mu\text{m}$ vastagok és egymástól átlagosan $16\ \mu\text{m}$ távolságban vannak. Ettől kis mértékben eltérő távolságokat is találtak, melyet a Fe_3Si hordozó (ami valójában DO_3 szerkezetű rendezett Fe(Si) szilárd oldat) eltérő orientációjú szemcséinek tulajdonítottak. A 3.22b ábrán nagyobb nagyításban az is látható, hogy a sávokat elválasztó vékony csíkok a mártixba beágyazott részecskék. Ilyen precipitátumokat a szélesebb sávokban is látni. Meg kell jegyezni még, hogy 663 K -en, ahol a hőkezelések történtek, a teljes rétegvastagság, valamint a rétegek száma is az idő parabolikus függvénye volt, ami diffúzió kontrollált folyamatra utal [127, 128]. A Kirkendall

²Ezen eredmények egy része Marco Rijnders PhD értekezésében is szerepelnek, akinek tutora voltam a PhD munkája során az Eindhoveni Műszaki Egyetemen (TUE).

síkot jól látható üregsor jelöli ki a Zn/ ζ határfelület közelében mutatva, hogy a ζ fázisban a Zn a leggyorsabban diffundáló komponens.

Történtek mérések magasabb hőmérsékleten is, a cink olvadáspontja felett 723 K - en, ahol ugyancsak periodikus szerkezetet kaptak, vagyis a cink halmazállapota nem befolyásolta a morfológia kialakulását [127, 128]

Co₂Si-Zn

Meglepő mintázatot kaptunk Co₂Si/Zn diffúziós pár feltárásakor 663 K -en történő hőkezelés után [135, 137] (ld. 3.23 ábra). A diffúziós zóna a diffúzió irányával párhuzamosan cellákra tagozódik. Minden cellában megfigyelhető a CoSi, γ_1 (CoZn₈) és γ_2 (CoZn₁₃) fázisokat tartalmazó szerkezet, de cellánként más-más morfológiával. Legtöbb helyen periodikus szerkezetet láthatunk cellánként nagyon különböző hullámhosszal, de olyan cellák is vannak, melyekben a periodicitás ugyan fellelhető, de a mintázat elmosódott. A fekete "szalagok" kétfázisú tartományok, CoSi precipitátumok γ_1 illetve γ_2 anyafázisban, amint az a 3.23 a és b ábrán is látható. A fekete vonalak közti zónákban nem találtunk CoSi részecskéket SEM-al.

Ahogy fentebb írtam, a periodicitás hullámhossza celláról cellára változik, 4-20 μm közti értékeket mértünk. A kis hullámhosszú cellák a legvastagabbak, vagyis a növekedés itt a leggyorsabb. A cink oldalon a teljes diffúziós zóna hosszában egy vékony csík látható, valószínűleg ez a legelőször keletkezett reakciótermék. A SEM felvételek alapján azt állíthatjuk, hogy a különböző cellák a Co₂Si alapanyag különböző szemcséihez rendelhetők, azaz a periodicitás változása összefüggésbe hozható a kobalt-diszlicid alapanyag szemcséinek orientációjával. Meg kell azonban jegyezni, hogy ilyen irányú szisztematikus vizsgálatokat sem akkor, sem azóta nem végeztek. A jelenség egyébként jóval hangsúlyosabb, mint azt a Fe(Si)/Zn rendszerben tapasztalták.

Érdekes megfigyelni a diffúzió irányára merőlegesen feltárt képet is (3.23c ábra), amely újabb kérdéseket vet fel. A képen a γ_2 mátrixba ágyazódott CoSi precipitátumokat látjuk furcsa mintázatot alkotva. A CoSi részecskék mintegy kidekorálják a kiindulási anyagban a rekrisztallizáló hőkezelés során kialakuló makroszkopikus diszlokációhurkokat. Ez a mintázat nem minden szemcsére jellemző, a részecskék leggyakrabban rendezetlen, kaotikus módon oszlanak el a mátrixban.

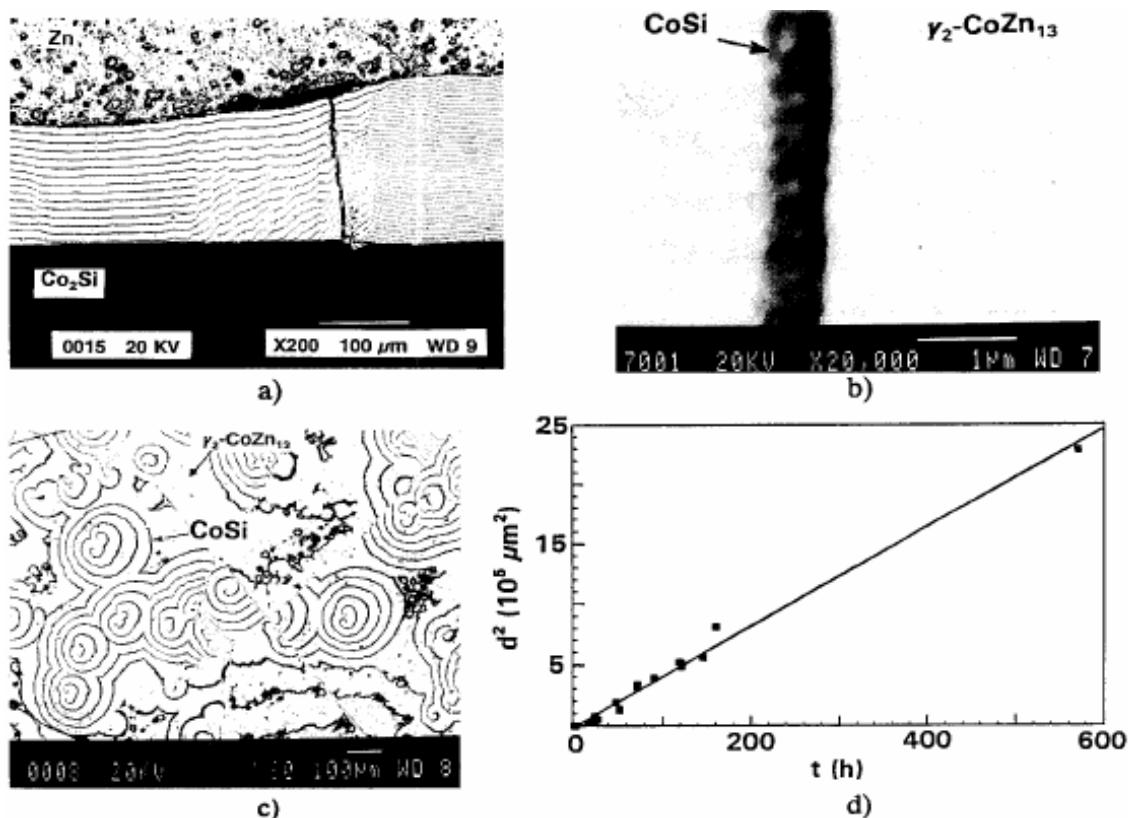
A reakcióréteg növekedésének sebessége celláról cellára változik. A növekedés sebességét a legvastagabb – legrövidebb periódusú (4 μm) – cella méretének változását mérve jellemeztük, ezt mutatja a 3.23d ábra. A réteg vastagsága a hőkezelési idő parabolikus függvénye, ami ebben az esetben is diffúzió kontrollált növekedésre utal.

Ni₅₀Co₂₀Fe₃₀-Mg

Ezt a négyalkotós rendszert 733 K hőmérsékleten vizsgáltuk [91, 134] és ahogy azt a 3.24 ábra mutatja, ebben az esetben is periodikus morfológiát találtunk. A kétfázisú sávok $\approx 3 \mu\text{m}$ vastagok és egymástól $\approx 7 \mu\text{m}$ távolságra vannak. Az ábra tanúsága szerint a sávok közt is sok precipitátum található.

A teljes reakcióréteg vastagsága az idő parabolikus függvénye 733 K -en, amint azt a 3.26 ábra mutatja, vagyis a reakció ebben az esetben is diffúzió kontrollált. A Kirkendall-sík a Mg₂Ni fázisban a Mg₂Ni/Mg határfelülethez közel (ld. 3.24a ábra) látható, vagyis a Mg a leggyorsabb komponens a Mg₂Ni fázisban, habár a Ni atomok diffúziója is jelentős. A Kirkendall-sík Mg felőli oldalán nincsenek Fe-Co precipitátumok.

A 3.24b ábrát nézve azt figyelhetjük meg, hogy a periodikus szerkezet a Fe-Co rétegek ismétlődő leválása révén jön létre. A hasadás a Ni₅₀Co₂₀Fe₃₀ oldalon történik meg, az ábra alapján az mondhatjuk, hogy akkor, amikor a Fe-Co réteg elér egy kritikus vastagságot. Ezen az oldalon egy relatíve vastag, néhány mikrométeres kétfázisú réteg fedi a kiindulási

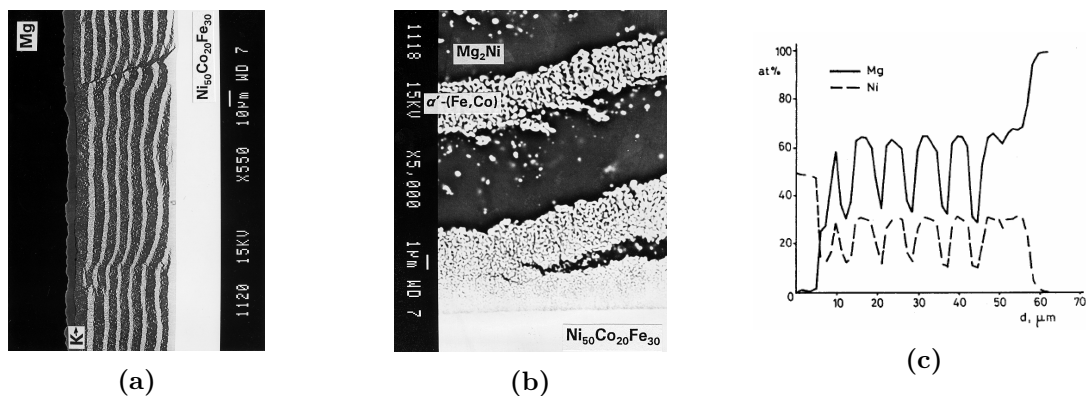


3.23. ábra. Visszaszórt elektron kép Co₂Si-Zn diffúziós pár reakciónájáról 663 K , 28 h, He-ban történt hőkezelés után. (a) áttekintő kép, (b) a kétfázisú (CoSi + γ₂) tartomány morfológiája, (c) a reakcióréteg morfológiája a diffúzió irányára merőlegesen készített keresztcsiszolaton (d) a diffúziós zóna vastagságának időfüggése [135].

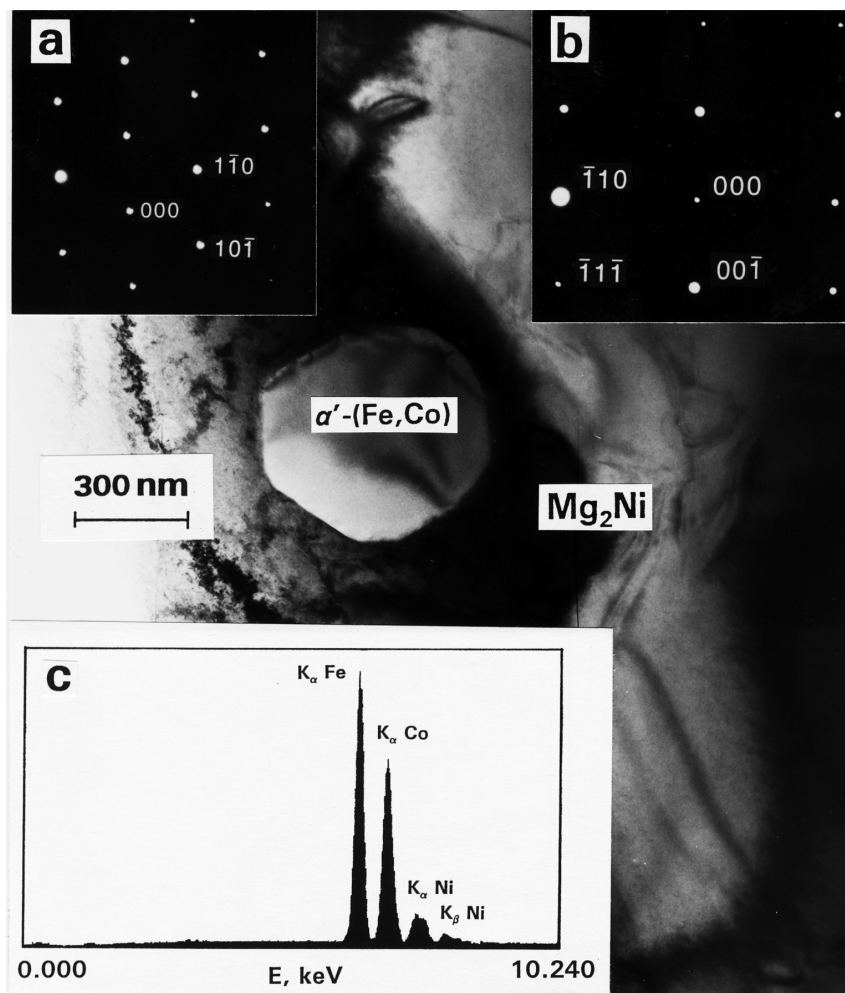
ötvözetet. Az is látható, hogy a Fe-Co sávok a Mg oldalhoz közeledve egyre darabosabbak, egyre lazábbak, átjárhatóbbak lesznek.

A kísérletsorozatban változtattuk a Ni-Co-Fe ötvözet összetételét is [133]. Az összetétel változása jelentősen befolyásolta a morfológiát. Amíg pl. a Ni₆₀Co₂₀Fe₂₀ ötvözet esetén megfigyelhető a periodikus szerkezet, a Ni₄₀Co₂₀Fe₄₀ összetétel kevesebb, míg a Ni₆₀Co₁₀Fe₃₀ és Ni₄₀Co₃₀Fe₃₀ összetételénél egyáltalán nem keletkezik periodikus morfológia. A két utóbbi esetben precipitátumokat tartalmazó kétfázisú reakcióréteg keletkezik, azonban a reakcióréteg vastagsága minden esetben a hőkezelési idő parabolikus függvénye. A vizsgálat során használt ötvözeteket a 773 K -en mért Fe-Co-Ni háromalkotós fázisdiagramon [138, 139] pontokkal ábrázoltam a 3.27 ábrán.)

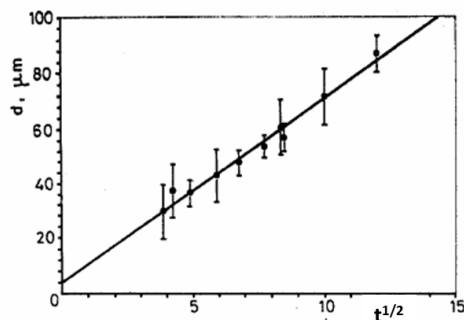
Meg kell még említeni, hogy ebben a mérésorozatban sikerült nagyobb felbontásban is megvizsgálni a 733 K -en 72 h, Ar atmoszférában hőkezelt Ni₅₀Co₂₀Fe₃₀/Mg diffúziós párban keletkezett diffúziós zónát. Amellett, hogy SEM-el és EPMA-val végeztünk méréseket, transzmissziós elektronmikroszkóppal is sikerült megvizsgálunk. A 3.24b ábrán látható kétfázisú tartományon végzett TEM analízis mérési eredményeit reprezentáló kép látható a 3.25 ábrán. A mintáról készült karakterisztikus röntgen spektrumot és a precipitátumokról készült határolt területű diffrakciós képet is feltüntettem. Ezek alapján elmondható, hogy a hexagonális Mg₂Ni fázisban kialakult precipitátumok nem tartalmaznak Mg-ot, a precipitátumokat Fe-Co(Ni) szilárd oldat alkotja B2 rendezett szerkezettel. Talán érdemes kiemelni, hogy periodikus szerkezetekről sem ez előtt, sem pedig ezen vizsgálat óta nem készült transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálat. Ismereteim szerint ez az első és egyetlen ilyen mérés [133, 135].



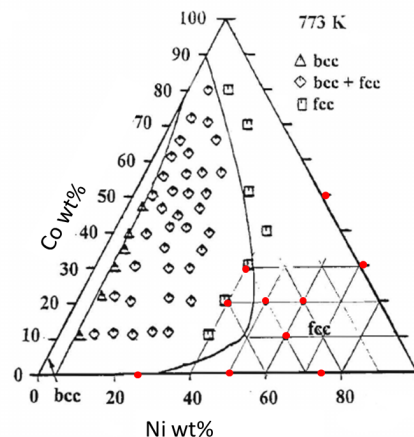
3.24. ábra. Visszaszórt elektron kép $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{20}\text{Fe}_{30}$ -Mg diffúziós pár reakciózónájáról 733 K , 72 h, Ar-ban történt hőkezelés után. (a) áttekintő kép, (b) a diffúziós zóna morfológiája az alap-ötvözet határához közel (**K** a Kirkendall síkot jelöli), (c) A mintában mért jellegzetes koncentrácioprofil [91].



3.25. ábra. BFI és SAD kép a periodikus zónában keletkezett kiválásról. A szerkezet $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{20}\text{Fe}_{30}$ -Mg diffúziós pár hőkezelése során alakult ki (733 K ; 72 h; Ar). (a) [111], (b) [100] kristálytani irányok a köbös Fe-Co(Ni) B2 szerkezetű rendezett szilárd oldatról készült SAD felvételek. (c) a kiválásról készült karakterisztikus röntgen spektrum. Figyeljük meg, hogy a részecskében nem detektáltunk Mg-ot [133, 135]!



3.26. ábra. A rétegvastagság időbeli változása a $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{20}\text{Fe}_{30}$ -Mg diffúziós pár 733 K -en történő hőkezelése során [133,135].



3.27. ábra. Ni-Co-Fe izoterm fázisdiagram (773 K) [138]. A folytonos vonalak számolt bcc-fcc fázishatárok, a négyzetek, rombuszok és háromszögek kísérleti mérések a fázisdiagram pontosításához [139]. A teli piros körök a fejezetben leírt kísérletsorozatban használt ötvözeteket reprezentálják [133, 135].

3.2.4. Diskusszió

Tekintsük át részletesen a legjellegzetesebb, feltehetően általános kísérleti tényeket. A fejezet elsősorban a Co-Si-Zn, Ni-Co-Fe-Mg és Ni-Si-Zn rendszereken végzett kísérleti vizsgálataink alapján készült, felhasználva az irodalomban található egyéb mérési eredményeket. A mérések során a hordozó valamilyen ötvözet volt (Co_2Si , $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{20}\text{Fe}_{30}$, Ni_3Si_2), a pár másik fele pedig tiszta fém (Zn, Mg, Zn). Ezen rendszerek feltehetően általános termodinamikai és kinetikai jellegzetességei a következők:

- Jellegzetes a 3.2 ábrán mutatott fázisdiagram. Az A és C gyakorlatilag nem oldódik egymásban.
- Az A komponens mobilitása nagy a B-hez képest ($M_A \gg M_B$).
- A a leggyorsabban diffundáló komponens a rendszerben, jóval gyorsabb mint B, ugyanakkor C csaknem mozdulatlan.
- A vizsgált rendszerekben a diffúziós zóna vastagsága a hőkezelési idő négyzetgyökével változott (3.26 ábra). Ez azt jelenti, hogy a jelenség diffúzió vezérelt folyamat. A képződött rétegek közötti távolság állandó, de — mint ahogy a Co-Si-Zn rendszer esetében is megfigyelhető — a rétegek közötti távolság függ a hordozó (ez esetben a Co_2Si -ötvözet) szemcséinek orientációjától, a különböző orientációjú szemcséken a képződött rétegek közötti távolság más és más.
- A 3.24a és 3.24c ábra a $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{20}\text{Fe}_{30}$ -Mg rendszer diffúziós zónájának jellegzetes morfológiáját és koncentrácioprofilját mutatja. A koncentráció jellegzetes oszcillációt mutat. Ez azt jelenti, hogy a diffundáló komponens saját koncentrációgradiensén fölfelé diffundál, azaz hegyre fel diffúzió történik. A periodikus rétegek mindig kétfázisú tartományok (3.22b ábra).
- A diffúziós zóna két szélén mindig csak az egyik fázis van jelen, a másik sohasem, amint az pl. a 3.24 ábrán is látható.

- A legutóbbi vizsgálatoknak megfelelően, ha a reakcióréteget a diffúzió irányára merőlegesen tárjuk fel, akkor a 3.23c ábrán látható morfológiát figyelhetjük meg [14]. A mintázat legtisztábban a hordozó felületéhez legközelebb mutatható ki. Ilyen mintázatot a $\text{Co}_2\text{Si}/\text{Zn}$ és a $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{20}\text{Fe}_{30}\text{-Mg}$ rendszerekben is megfigyeltünk. A mintázat már fénymikroszkóppal is jól látható.
- A folyamat a reakciótermékek $[\text{BC}_m + \text{A}_k\text{B}]$ és $[\text{A}_k\text{B} + \text{BC}_m]$ periodikus növekedése (3.2 ábra). A fázisok sorrendje érzékelteti a térfogatarányokat, de mindig az A_kB a folytonos fázis, ebben gyorsabb a diffúzió.

Mindeddig nem született kielégítő magyarázat, amely minden tekintetben leírná a folyamatot. Csak néhány olyan mikroszkopikus leírás van, amelyben próbálkoztak azzal, hogy megmagyarázzák a fenti rendszerekben történeteket. Osinski [128] kvalitatív modellje szerint a diffúzió során kialakuló fázisok közötti határfelületen feszültségek épülnek fel, mint pl. a Fe_3Si - Zn rendszerben a Fe_3Si és az FeSi között, vagy a SiC - Ni rendszerben a SiC és a C között. Ezen feszültség hatására a fázisok nem nőhetnek tovább egy bizonyos vastagságnál. A kritikus vastagság elérésekor a kialakult fázis felszakad a hordozóról és a kialakult mikrorepedést a leggyorsabban diffundáló komponens — a Zn , illetve a Ni — tölti fel gyors térfogati és felületi diffúzióval. Ezután a reakció kezdődhet előről a hordozó felületén. Ebben az esetben a hordozó mindig csak az egyik fázissal érintkezhet, a másikkal sohasem. Ezen magyarázat szerint, ha külső egytengelyű, vagy hidrosztatikus nyomást alkalmazunk, az hatással kell, hogy legyen a kialakult réteges szerkezet periódushosszára (két sáv közötti távolságra): Dunaev próbálkozott ezen effektus kimutatásával, nagy hidrosztatikai nyomás alkalmazásával, de nem kapott reprodukálható eredményt.

Kao és Chang [140] elmélete az új fázis kialakulása és növekedése közben a leggyorsabban diffundáló komponens kémiai aktivitásának változásán alapul. Leírásuk nem tartalmazza azt a lehetőséget, hogy két fázis keveréke alkosson egy réteget, holott az eddigi rendszerekben megfigyeltek alapján ez kísérleti tény. Modelljük matematikai leírása pedig csak az első réteg kialakulását magyarázza.

Dunaev és Zverkov [132] speciálisan a $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{20}\text{Fe}_{30}\text{-Mg}$ rendszer esetére javasolt mechanizmusa szerint a diffúziós zónában koncentráció fluktuációk jönnek létre, mely végeredményben a periodikus sávok kialakulásához vezet. Kísérleteink szerint azonban a fázisok nem a reakciós zónában keletkeznek, hiszen a felvételek alapján biztos állítható, hogy a precipitátumok a hordozó/reakcióréteg határfelületén keletkeznek. Emellett azt is állítják, hogy a sávok egyfázisú tartományok, melyek egy négyalkotós Mg-Ni-Co-Fe fázisból alakulnak ki. A fent bemutatott SEM és TEM vizsgálatok eredményei azonban ellentmondanak a szerzők által javasolt képnek.

Az általunk javasolt Kirkendall effektuson alapuló mechanizmus leírásához szükség van a 5.1 alfejezetben leírtakra, így azt az ott tárgyaltak ismeretében, annak az alfejezetnek a végén foglalom össze [136].

4 Kölcsönös diffúziós vizsgálatok

4.1. Diffúziós együtthatók vizsgálata háromalkotós fémes rendszerekben

4.1.1. Bevezetés

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 (ld. a 6.2 Függelék is). Háromalkotós diffúziós kísérletek során az egyes komponensek összetételét nemcsak a hagyományos $C_i(x)$ koncentrációprofil formában szokás ábrázolni, hanem rendszerint a három összetevő koncentrációját együtt ábrázolják a háromalkotós izoterm fázisdiagramon, ez alkotja a 3. fejezetben említett *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 [15, 25, 125, 141]. Ha két független mérésben kapott diffúziós útvonal metszi egymást, a metszéspontban a három komponens összetétele egyenként megegyezik. A kölcsönös diffúziós együtthatók ennél a közös metszésponthoz tartozó koncentrációnál számíthatók ki. A kölcsönös és a trésszer diffúziós együtthatók között a diffúzió fenomenologikus elmélete teremt összefüggést. Általában az ún. redukált-mátrix formalizmust használják, ami szerint pl. az i -edik komponens árama csak ugyanezen komponens kémiai potenciáljának gradiensétől függ. Ebben az esetben a négy kölcsönös diffúziós együttható és a három trésszer együttható között a megfelelő termodinamikai faktorkok teremtenek kapcsolatot ¹.

Cu-Ni-Fe rendszerben terveztünk kísérleteket 1273 K-en három független diffúziós párban [142]. A mérések tervezése során arra törekedtünk, hogy a három független minta diffúziós útvonalai egy pontban messék egymást.

A kísérletekkel alapvetően két kérdésre kerestük a választ [142]:

- Igaz-e, hogy az ilyen módon kísérletileg meghatározott kölcsönös diffúziós együtthatók anyagi állandók?
- A trésszer együtthatókra kapott adatok alapján állítható-e, hogy helyes a redukált-mátrix formalizmus használata?

4.1.2. Elmélet

Ha a folyamat közben nem változik a moláris térfogat (érvényes a Vegard-szabály), Fick I. törvényét háromalkotós diffúzió esetére alkalmazva a kölcsönös diffúziós áramokat a következőképpen írhatjuk:

¹A kifejezések származtatását a 6.2 Függelékben adom meg.

$$\begin{aligned}
j_1^o &= -\frac{\tilde{D}_{11}^3}{V_m} \frac{\partial X_1}{\partial x} - \frac{\tilde{D}_{12}^3}{V_m} \frac{\partial X_2}{\partial x} \\
j_2^o &= -\frac{\tilde{D}_{21}^3}{V_m} \frac{\partial X_1}{\partial x} - \frac{\tilde{D}_{22}^3}{V_m} \frac{\partial X_2}{\partial x} \\
j_3^o &= -j_1^o - j_2^o,
\end{aligned} \tag{4.1}$$

ahol j_i^o -k a kölcsönös diffúziós áramok, $\partial X_i/\partial x$ ($i = 1, 2$) a koncentráció gradiense, ahol az X_i koncentrációkat atomtört egységben értjük, V_m konstans móltérfogat és $\tilde{D}_{ij}^3$ ($i, j = 1, 2$) a négy fő és a kereszt kölcsönös diffúziós együttható a laboratóriumi (a minta végéhez rögzített, ún. laboratóriumi, vagy Matano) vonatkoztatási rendszerben. A felső index a konvenciók alapján azt az anyagot jelöli, amiben a másik kettő oldott anyagként viselkedik, vagyis az alaplátra utal. A kölcsönös diffúziós együtthatók mátrixa pozitív definit kell legyen [125]:

$$\begin{aligned}
\tilde{D}_{11}^3 \tilde{D}_{22}^3 - \tilde{D}_{21}^3 \tilde{D}_{12}^3 &> 0 \\
\tilde{D}_{12}^3 \tilde{D}_{21}^3 &> 0.
\end{aligned} \tag{4.2}$$

A kölcsönös diffúziós együtthatók meghatározásához két különböző diffúziós párra van szükség, melyek diffúziós útvonalai a háromalkotós állapotábrán egy pontban metszik egymást. Az egyes komponensek kölcsönös diffúziós árama meghatározható a kísérletek során mért diffúziós profilokból minden koncentrációnál (Boltzmann-Matano eljárás, ld. 1.4.7 fejezet):

$$j_i^o = \frac{1}{2tV_m} \int_{X_i^- \text{ vagy } X_i^+}^{X_i(x)} (x - x_o) dX_i, \tag{4.3}$$

ahol t a hőkezelési idő, X_i^- vagy X_i^+ az összetétel a minta végeinél, x_o pedig a Matano-sík helyét jelöli. Felhasználva a (4.1) és (4.3) egyenleteket, kiszámíthatók a $\tilde{D}_{ij}^3$ kölcsönös együtthatók annál az összetételnél, ahol a diffúziós útvonalak metszik egymást a háromalkotós fázisdiagramon.

A 1.4.5 alfejezetben ismertetett Onsager formalizmust alkalmazva, a j_i intrinszik diffúziós áramok összefüggésbe hozhatók az egyes komponensek tréser diffúziós együtthatóival. Az ott leírtak alapján háromalkotós rendszerben az Onsager-féle fenomenológikus együtthatók egy 3x3-as mátrixot alkotnak. A tapasztalatok alapján feltehető, hogy helyettesítéses ötvözetben a fématomok vakanciamechanizmussal diffundálnak. Amennyiben a vakanciakonzentráció a rendszerben egyensúlyi, valamint elhanyagolhatóak a vakanciaszél és a korrelációs effektusok, akkor a fenomenológikus mátrixnak csak a diagonális elemei különböznek nullától. Ebben az esetben a rácshoz rögzített koordinátarendszerben az intrinszik diffúziós áramok a következőképpen írhatók fel:

$$j_i = L_{ii} \frac{\partial \mu_i}{\partial x}, \tag{4.4}$$

ahol μ_i az i -edik komponens kémiai potenciálja. A fenomenológikus együtthatók a tréser-diffúziós együtthatókkal a következőképpen függnek össze [143–145]:

$$L_{ii} = \frac{D_i^* X_i}{RTV_m}, \tag{4.5}$$

itt az L_{ii} -k a fenomenologikus mátrix diagonális elemei, D_i^* pedig az i -edik komponens trészer diffúziós együtthatója. Ez utóbbi két egyenletet felhasználva, mivel $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i$ (γ_i a kémiai aktivitás), kapjuk:

$$j_i = L_{ii} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} = -\frac{D_i^* X_i}{V_m} \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x} \quad (4.6)$$

Ez utóbbi egyenletet, valamint az (4.1) összefüggést felhasználva kapjuk ²:

$$\begin{aligned} I. \quad \tilde{D}_{11}^3 &= [D_1^* + X_1(D_3^* - D_1^*)]\Phi_{11} + X_2(D_3^* - D_2^*)\Phi_{21} \\ II. \quad \tilde{D}_{12}^3 &= [D_1^* + X_1(D_3^* - D_1^*)]\frac{X_1}{X_2}\Phi_{12} + X_1(D_3^* - D_2^*)\Phi_{22} \\ III. \quad \tilde{D}_{21}^3 &= [D_2^* + X_2(D_3^* - D_2^*)]\frac{X_2}{X_1}\Phi_{21} + X_2(D_3^* - D_1^*)\Phi_{11} \\ IV. \quad \tilde{D}_{22}^3 &= [D_2^* + X_2(D_3^* - D_2^*)]\Phi_{22} + X_1(D_3^* - D_1^*)\Phi_{12}. \end{aligned} \quad (4.7)$$

A fenti kifejezésekben szereplő Φ_{ij} -k a termodinamikai faktorok (melyek a kémiai potenciálok gradienseivel vannak kapcsolatban, ld. a 6.2 Függelék), D_i^* és X_i az i -edik komponens trészer diffúziós együtthatója, illetve atomtörtje. Látható, hogy a négy kölcsönös diffúziós együttható a három trészer-együttható függvénye. Ebből következik, hogy egy háromalkotós rendszerben a négy mérhető $\tilde{D}_{ij}^3$ kölcsönös diffúziós együtthatóból csak három független.

A fenti megközelítés azt is mutatja, hogy amennyiben ismertek a termodinamikai adatok, a kölcsönös együtthatókból kiszámítható mindhárom trészer diffúziós együttható [145].

Természetesen felmerül a kérdés, hogy mennyiben korrekt a fent vázolt redukált-mátrix formalizmus, azaz helyes-e elhanyagolnunk a kereszttagokat a diffúziós folyamat során. Ahhoz, hogy ezt megválaszolhassuk, megpróbálhatjuk analitikusan kifejezni a kölcsönös diffúziós együtthatókat a teljes rendszerből úgy, hogy csak anyagi állandóktól függjenek. Ha ezt választjuk, felmerül az a probléma, hogy a nem diagonális tagok milyen mérhető fizikai paraméterekkel hozhatók kapcsolatba.

A másik lehetőség az, hogy olyan kölcsönös diffúziós kísérletet kell elvégezni, amelyben ellenőrizhető a fenti feltételezés helyessége. A kísérletet úgy kell megtervezni, hogy három diffúziós útvonal metssze egymást ugyanabban a pontban a háromalkotós állapotábrán. Így lehetőség van arra, hogy összehasonlítsuk a bármely két útvonal kiválasztásával kiszámított $\tilde{D}_{ij}$ kölcsönös diffúziós együtthatókat. Ennek a lehetőségnek a nehézsége a megfelelő kísérletben rejlik, ugyanis kell egy kis szerencse is ahhoz, hogy három független diffúziós pár diffúziós útvonalainak legyen egy közös pontja. Az ilyen kísérlet mindkét, a fejezet elején feltett kérdésre választ kell hogy adjon, vagyis hogy a kölcsönös együtthatók anyagi állandók-e, illetve el lehet-e hanyagolni a nem diagonális elemeket. Ha anyagi állandók, akkor a három diffúziós útvonal összes lehetséges párosítása esetén egymáshoz nagyon közeli kölcsönös diffúziós együttható értékeket kell kapjunk. Amennyiben a kereszttagok elhanyagolása megengedhető, a különböző kölcsönös együtthatókból kiszámított tracer-diffúziós együtthatóknak is meg kell egyezniük (hibahatáron belül). Ez utóbbi kérdés mögött az a korábban már taglalt megközelítés van, miszerint a diffúzió során felléphet az ún. vakancia-szél [14]. Mivel a három különböző diffúziós párban a vakanciák árama más és más, elképzelhető, hogy a három független diffúziós párban fellépő vakancia-szél hatás, befolyásolja a fenti meg gondolással számított együtthatók értékét. Érdekes lenne megvizsgálni, hogy az elhanyagolt kereszttagok ekvivalensek-e a Manning analízisében szereplő vakancia-széllel. Ekkor ugyanis az intrinszik áramot ki kell egészíteni

²Az összefüggés pontos származtatását a 6.2 Függelékben adom meg.

egy erre utaló taggal:

$$j_i = -\frac{D_i^* X_i}{V_m} \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x} + W X_i D_i^* \sum_{k=1}^3 j_k, \quad (4.8)$$

ahol a W vakancia-szél faktor anyagi állandó, pl. *fcc* szilárd oldat esetén [14, 27]

$$W = \frac{2}{9.15 \sum_{j=1}^3 X_j D_j^*}.$$

Ez az egyenletrendszer ezután nemcsak a diffúziós utak metszéspontjában, hanem minden egyes háromalkotós diffúziós pár Kirkendall síkjánál is megoldható, mivel ott:

$$j_v = -\sum_{k=1}^3 j_k = \frac{\Delta x}{2V_m t},$$

ahol j_v a vakancia áram, Δx pedig a Kirkendall eltolódás a laboratóriumi vonatkoztatási rendszerben.

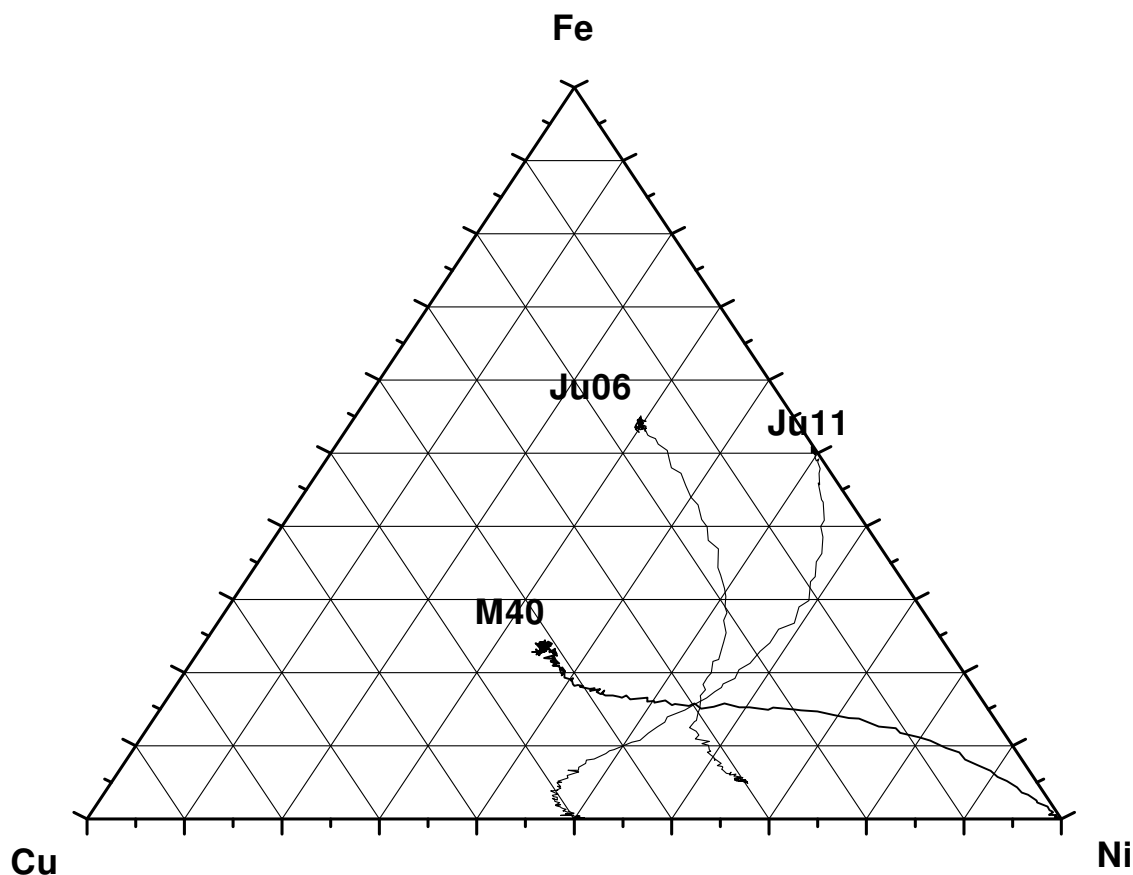
4.1.3. Kísérletek

Kiindulási anyagként tiszta Cu (99.99 %), Fe (99.98 %) és Ni (99.98 %) lemezeket használtunk (Goodfellow), melyekből ívolvasztással (arc-melting) különböző összetételű két és háromalkotós ötvözeteket állítottunk elő. Az előállítás során az öntecseket több alkalommal átolvasztottuk, hogy az alapanyagok minél jobban keveredjenek egymással. Az előállítást egy homogenizáló hőkezelés követte, melynek során a 8-10mm átmérőjű ellipszoid alakú öntecseket vákuumozott (≈ 1 Pa nyomású) kvarc ampullákban hőkezeltük 950 °C-on, 48 órán keresztül. Ezután 2-3 mm vastag korongokat vágunk ki az öntecsekből, melyek felületét egymással párhuzamosra csiszoltunk. A korongok egyik felületét sztenderd metallográfiai eljárással csiszoltuk, políroztuk (egészen 0.5 μm -ig), majd diffúziós párokat készítettünk belőlük. A mintákat ezután külső egytengelyű nyomás alatt (kb. 2 MPa), vákuumkemencében hőkezeltük ($\sim 10^{-5}$ bar, 1100 °C-on) különböző ideig. Az összenyomást a jó és mielőbbi kontaktus kialakulása miatt alkalmaztuk. A kiindulási ötvözetek összetételét az alábbi 4.1 táblázatban foglaltam össze. A hőkezelés után a mintákat műgyantába ágyasztuk, és keresztmetszeti csiszolatot készítettünk belőlük (újra a szokásos metallográfiát követve), majd megvizsgáltuk fény mikroszkóp (LM), pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) és elektronsugaras mikroanalízis (EPMA) módszerekkel. A mért diffúziós útvonalakat a Cu-Fe-Ni háromalkotós állapotábrán ábrázoltam (4.1 Ábra).

4.1. táblázat. Az ötvözetek kiindulási összetételei és az ezekből kialakított 1000 °C-on hőkezelt diffúziós párok.

	Cu at%	Ni at%	Fe at%
A	0	50	50
B	50	50	0
C	30	65	05
D	17	30	53
E	41	36	23
F	0	100	0

Ju11	A	B	196 h
Ju06	C	D	196 h
M40	E	F	100 h



4.1. ábra. A mért diffúziós útvonalak a CuNiFe háromalkotós állapotdiagramon at% egységben [142].

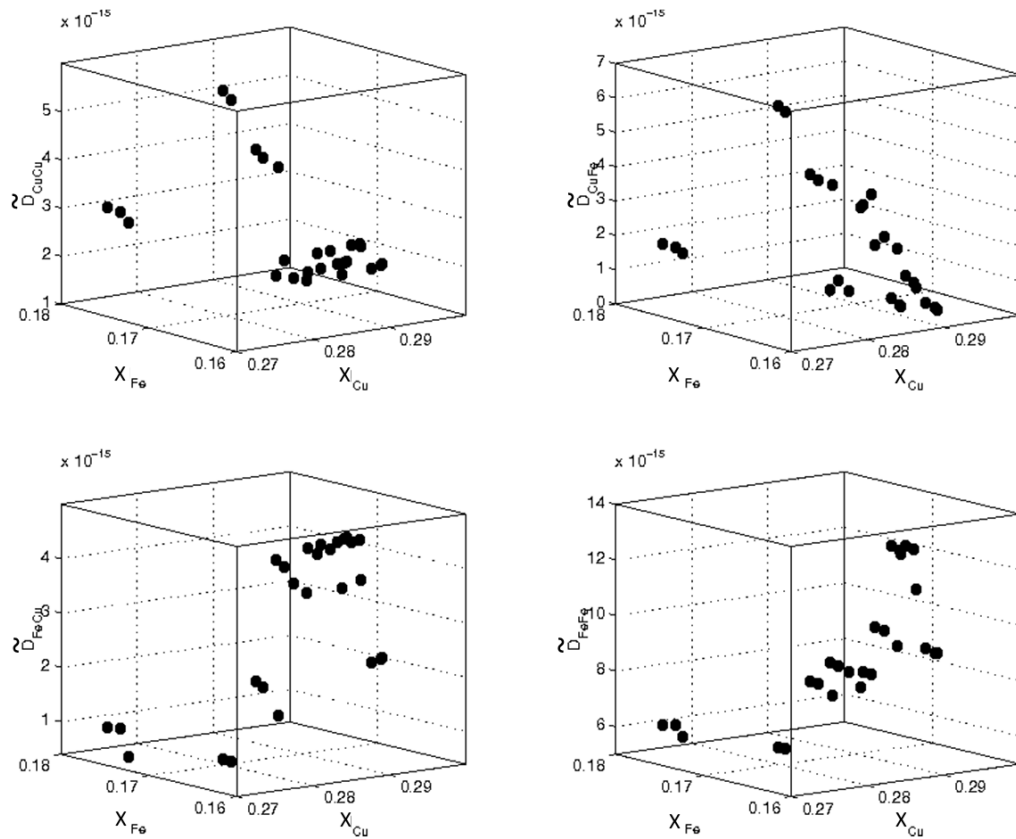
Amint azt az ábra mutatja, a három diffúziós útvonal egy pontban metszi egymást. A metszéspont összetétele (at%): $X_{Fe}=16$, $X_{Cu}=29$, $X_{Ni}=55$.

A háromalkotós CuNiFe rendszerben a keveredés során végbemenő térfogatváltozás elhanyagolható [146]. A számítások során állandó ($V_m = 6.9 \text{ cm}^3/\text{mól}$) atomi térfogatot használtam. A homogenizáló hőkezelés során kialakult szemcsék mérete akkora ($\sim 100 \mu\text{m}$), hogy a szemcsehatár menti diffúzió járuléka elhanyagolható volt a teljes diffúziós tázónában.

4.1.4. Eredmények

A három diffúziós útvonal megközelítőleg egy pontban metszi egymást, az eltérés a mérések szerint kevesebb mint 1 at% (ld. 4.1 ábra). Minden mintán három-három független vonal menti analízist végeztünk. A kölcsönös diffúziós együtthatók mátrixát mind a kilenc diffúziós útból kiszámítottuk (összesen 27 mátrix), mégpedig úgy, hogy a metszéspontban a mért diffúziós profilokból meghatároztuk minden komponens kölcsönös diffúziós áramát a (4.3) egyenlet alapján, majd az együtthatókat a (4.1) egyenletből számítottuk ki. A kapott 27 kölcsönös diffúziós mátrixból 26 volt pozitív definit [125], így a további vizsgálatokhoz ezeket használtuk. A mérések során a Ni-t tekintettük alapmátrixnak (a 3-as a D_{ij}^3 kitevőben erre vonatkozik), mivel ennek a komponensnek a legnagyobb a koncentrációja a metszéspontban. Az összes kiszámított kölcsönös együtthatót feltüntettem a 4.2 ábrán.

A három különböző diffúziós párnak megfelelően a 4.2 táblázat három adatsorozatot mutat. A 4.2 ábrán szereplő együtthatók átlagát és hibáját is feltüntettem. Látható, hogy



4.2. ábra. A 26 pozitív definit kölcsönös diffúziós együttható mátrixának grafikus reprezentációja m^2/sec egységben [142].

a kölcsönös diffúziós együtthatók értéke a különböző mintákban akár fél nagyságrenddel is eltér.

4.2. táblázat. A kiszámított kölcsönös diffúziós együtthatók m^2/sec egységben [142]

$1 \rightarrow Cu; 2 \rightarrow Fe$	$\tilde{D}_{11}^3 \cdot 10^{-15}$	$\tilde{D}_{12}^3 \cdot 10^{-15}$	$\tilde{D}_{21}^3 \cdot 10^{-15}$	$\tilde{D}_{22}^3 \cdot 10^{-15}$
M40-Ju11	2.19 ± 0.20	0.52 ± 0.36	3.71 ± 1.06	11.35 ± 1.79
M40-Ju06	2.14 ± 0.22	2.31 ± 1.04	4.18 ± 0.33	9.01 ± 0.71
Ju11-Ju06	4.10 ± 1.06	3.36 ± 1.81	1.30 ± 1.19	6.58 ± 1.01

Mint azt az első, bevezető fejezetben említettem, az ilyen típusú mérések legnagyobb hibája abból származik, hogy az alkalmazott Boltzmann-Matano analízisben a koncentráció-gradiens meghatározása meglehetősen bizonytalan. A kapott érték egyrészt függ a mérési adatok bizonytalanságától, valamint a kiértékeléshez használt illesztési módszertől. Nagy valószínűséggel ezek legfőbb okai a kapott eredmények szórásának.

A kölcsönös diffúziós együtthatókból a (4.7) egyenlet alapján kiszámítható minden egyes komponens trésszer diffúziós együtthatója is. A szükséges termodinamikai faktorokat a [145] publikációban megjelent aktivitásdiagramok alapján számítottuk. Mivel a (4.7) egyenletek közül bármely három független, minden lehetséges variációt felhasználtunk a trésszer együtthatók kiszámításához. A számítások során azonban a legtöbb együttható

esetén nagy különbségeket kaptunk, egyes esetekben még az együtthatók nagyság szerinti sorrendje is különböző volt.

4.1.5. Diszkusszió

A mérések kiértékelése után biztos, hogy függetlenül attól hogy az ezen a módon meghatározott, a vakanciaáramtól független kölcsönös diffúziós együtthatók anyagi állandók-e vagy sem, mért értékeik olyan nagy mértékben szórnak, ami megkérdőjelezi tudományos jelentésértalmukat. Fontos megjegyezni, hogy mindezt a kísérletek gondos tervezése és kivitelezése ellenére állítjuk.

Ami a trésszer együtthatókat illeti, a következtetések még nehezebbek. A számítások során kapott nagy bizonytalanság oka lehet pl. a $\tilde{D}_{ij}^3$ kölcsönös együtthatók nagy szórása, ami a számolás során még nagyobb hibát indukál a D_i^* -trésszer együtthatók értékében de, a Φ_{ij} termodinamikai faktorokat is becsült adatsorokból számoltuk [145], így nem lehetünk biztosak azok pontosságában. Felemerül az is, hogy a kapott abszurd számértékek az alapkoncepció, azaz a redukált-mátrix formalizmus hibájára utalnak, vagyis a kereszttagok elhanyagolása vezet ekkora bizonytalansághoz. Mindenesetre az így elvégzett kísérletekből kapott eredmények még a leggondosabb kivitelezés esetén is akkora hibával rendelkeznek, melyek alapján nem lehet helytálló következtetéseket levonni.

Minden bizonnyal szokatlan egy ilyen eredmény bemutatása egy dolgozatban. Ugyanakkor, ahogy fejezet bevezetőjében utaltam rá, a kölcsönös diffúziós együtthatók meghatározására háromalkotós ötvözetekben minden manapság elterjedten használt szakkönyv [15, 25, 125, 141] azt az eljárást ajánlja, melyben mindössze két egymást metsző diffúziós útvonalra van szükség.

A fentebb bemutatott, három független diffúziós út felhasználásával kapott mérések és azok kiértékelésével kapott eredmények legfőbb tanulsága ezzel szemben az, hogy a tankönyvekben ajánlott módszerrel végzett vizsgálatok eredményeit igen óvatosan kell fogadni, mert azok számértékei a leggondosabb kivitelezés mellett is óriási mérési bizonytalansággal lehetnek terhelve. Megállapításaink fontosságát mutatja, hogy annak ellenére, hogy a munka nem a terület legrangosabb folyóiratában jelent meg, a publikációra vonatkozó nemzetközi érdeklődés jelentősnek mondható.

4.2. Al trésszer-diffúziós együttható meghatározása Ni_3Al -ban

4.2.1. Bevezetés

A nikkel alapú intermetallikus fázisok műszaki és technológiai, de alapkutatási szempontból is fontos anyagok. Lényeges az ilyen típusú anyagok mechanikai tulajdonságainak ismerete és hangolhatósága. Különös figyelmet érdemelnek a nikkel alumíniummal képzett intermetallikus fázisai, melyek közül különlegesen nagy szilárdsága és korrózióállósága miatt, a Ni_3Al fázis (a Ni-Al kétalkotós fázisdiagramon a γ' fázis) az egyik legérdekesebb. Az anyag kémiai és mechanikai tulajdonságait meghatározóan befolyásolja a vegyületfázis mikroszerkezete, aminek kialakulásában fontos szerepe van számtalan diffúziós folyamatnak, mint pl. a diffúzió során végbemenő szilárdtest reakcióknak, az anyag újrakristályosodásának, valamint a szemcsenövekedésnek. Az anyagtranszport ismerete az ilyen anyagok gyártása, de a magas hőmérsékleten történő alkalmazása (ezeket az anyagokat előszeretettel alkalmazzák turbinalapátként) szempontjából is alapvető fontosságú. A Ni_3Al kölcsönös és trésszer-diffúziós adatait több publikációban [123, 147, 148], foglalták össze, trésszer mérések azonban csak a Ni diffúziós együtthatójára korlátozódnak, mivel a hiányzik a méréshez megfelelően hosszú felezési idejű Al izotóp. Larikov [149] publikálta az egyetlen fellelhető mérési adatot és megállapította, hogy az alumínium trésszer-diffúziós együtthatója megegyezik

a nikkellel. Az a tény azonban, hogy a nikkellel mért adatai jócskán eltérnek más laboratóriumokban mért értékektől [123, 147, 148], megkérdőjelezi az alumíniumra kapott adatainak helyességét.

A következő alfejezetben bemutatok néhány kölcsönös diffúziós mérésen alapuló általunk kifejlesztett módszert, melynek segítségével sikerült meghatározni az alumínium Ni_3Al -beli trésszer-diffúziós együtthatóját anélkül, hogy ténylegesen alumínium izotópot használtunk volna [150–152].

4.2.2. Kölcsönös diffúziós mérések $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{Ni}_3\text{Ge}$ háromalkotós rendszerben

Kevés olyan A_3B -típusú vegyületfázis van, ahol mindkét komponens trésszer-diffúziós együtthatója ismert. Az egyik ezek közül a Ni_3Ge [153], melyben a kisebbségi Ge atomok kb. 20-30-szor lassabban diffundálnak, mint a többségi Ni atomok. Ez az eredmény összhangban van az ún. Cu_3Au szabállyal [154], ami szerint az L1_2 szerkezetű anyagokban a kisebbségi atomok diffúziója a lassabb.

A különbség kvalitatív magyarázata a kristályszerkezetben rejlik. Az L1_2 szerkezet a lapcentrált köbös (fcc) szerkezetből származtatható, a többségi Ni atomok az elemi cellát alkotó kocka lapjainak közepén lévő atomi helyeket (α -alrács), míg a kisebbségi Al, vagy Ge atomok a kocka csúcsait (β -alrács) foglalják el. A többségi atomok α alrácsa tehát folytonos, vagyis az itt helyet foglaló atomok legközelebbi szomszédjában van többségi atom, így az a saját alrácsán könnyedén diffundál. A kisebbségi atomok legközelebbi szomszédjai azonban mind többségi atomok, vagyis ezek (vakancia mechanizmust feltételezve) nem diffundálhatnak a saját alrácsukon, mozgásukhoz a többségi atomok alrácsát kell használniuk.

Megszokott eljárás trésszer-diffúziós méréseknél, hogy a kérdéses atomok diffúziós együtthatóját úgy határozzák meg, hogy azt trésszer-atomként egy, az eredetihez hasonló tulajdonságú atommal helyettesítik, vagyis alapjában véve szennyező diffúziót mérnek. Az Al-Ge-Ni háromalkotós fázisdiagram szerint [155] a Ge előszeretettel helyettesíti az Al-ot annak alrácsán, vagyis ezzel a módszerrel megmérhetőnek tűnik az Al trésszer-diffúziós együtthatója. Megmutatták azonban, hogy a Ge ugyancsak szívesen foglal el atomi helyeket a Ni alrácsán [156], vagyis a Ge szennyező diffúzió mérése nem következtethetünk közvetlenül az Al együtthatójára.

Kölcsönös diffúziós kísérletet terveztünk ezért $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{Ni}_3\text{Ge}$ háromalkotós rendszerben [150]. Bár az atomi komponensek száma három, a Ni koncentráció nem változik a diffúziós párban, azaz a rendszer kvázi-binérnek tekinthető, vagyis a $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{Ni}_3\text{Ge}$ komplett szilárd oldatot alkot [155]. Ez a sztöchiometriai kényszer nagyban egyszerűsíti a leírást. A rendszerben négy komponens van: Ni, Ge, Al atomok és vakanciák, melyeket A, B, C és v-vel jelölünk. A fentiek szerint Ni koncentrációjának gradiensét elhanyagolhatjuk, mivel a sztöchiometrikus összetételtől, legfeljebb nagyon kis eltérések lehetnek ($C_A = \text{állandó}$), vagyis minden összetétel változás leírható pl. C_B -vel ($C_C = C - C_A - C_B$). Fontos megjegyezni, hogy a folyamat során az atomi térfogat ($V_m = 1/C$) nem változik [120]. Írjuk fel a komponensek áramát a rácshoz rögzített vonatkoztatási rendszerben a megfelelő $\bar{D}_B$ és $\bar{D}_C$ intrinszik diffúziós együtthatókkal:

$$\begin{aligned} j_B &= -\bar{D}_B \frac{\partial C_B}{\partial x}, \\ j_C &= -\bar{D}_C \frac{\partial C_C}{\partial x} = \bar{D}_C \frac{\partial C_B}{\partial x}. \end{aligned} \quad (4.9)$$

A vakanciaáram léte, valamint az, hogy az A atomok nem mozognak saját alrácsukon a következő kényszert jelenti az áramokra nézve:

$$\begin{aligned} j_A + j_B + j_C + j_v &= 0, \\ j_A &= 3j_B + 3j_C \end{aligned} \quad (4.10)$$

Mivel a Ni és a Ge trézer-diffúziós állandói az irodalomból ismertek, a Kirkendall síkhoz tartozó összetételnél meghatározhatjuk az Al trézer-diffúziós együtthatóját.

A diffúziós együtthatók kapcsolatához használjuk az (1.41) egyenletet:

$$j_i = -D_i \frac{X_i}{kT} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (i = A, B, C), \quad (4.11)$$

valamint a Gibbs-Duhem relációt:

$$\sum_{i=1}^n X_i \nabla \mu_i = 0. \quad (4.12)$$

Ezeket összeírva kapjuk:

$$\frac{j_A}{D_A^*} + \frac{j_B}{D_B^*} + \frac{j_C}{D_C^*} = 0. \quad (4.13)$$

Az utóbbi (4.13), valamint az (4.9) és (4.10) egyenletek felhasználásával egy általános összefüggést kapunk kvázi-binér rendszerben az intrinszik és a trézer-diffúziós együtthatók között, amiből a D_C^* együtthatót kifejezve:

$$D_C^* = \frac{D_A^*}{3 \left[\frac{\bar{D}_B}{D_C} - 1 \right] + \frac{D_A^*}{D_B^*} \frac{\bar{D}_B}{D_C}}. \quad (4.14)$$

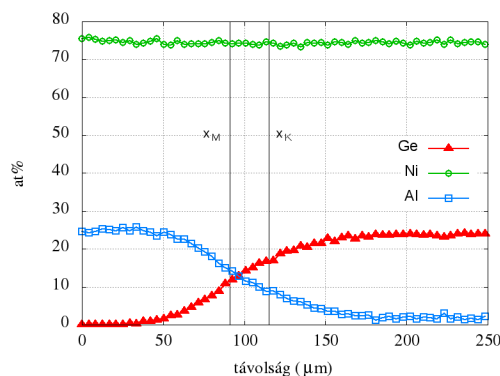
Eszerint, ha ismerjük az intrinszik diffúziós együtthatókat egy koncentrációnál, valamint két komponens trézer-diffúziós együtthatóját, kiszámítható a harmadik komponens trézer-együtthatója ugyanannál az összetételnél [150].

Kísérlet

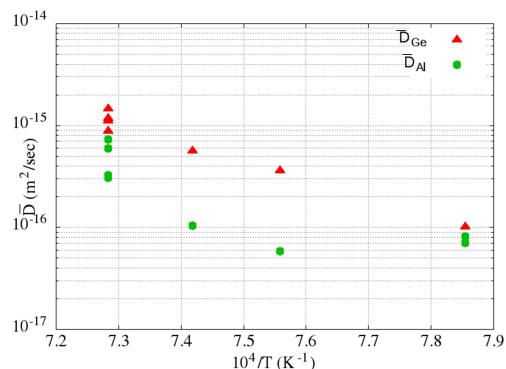
A méréshez nagy tisztaságú alapanyagokból (Ni: 99.995 %, Goodfellow, Ge: 99.9999 %, AlfaProduct, Al: 99.999 %, Goodfellow) ívolvasztással Ni_3Al és Ni_3Ge ötvözeteket készítettünk. Az elkészült öntecseket homogenizáló hőkezelésnek vetettük alá (kvarc ampullában 1 Pa nyomáson, 1373 K hőmérsékleten, 96 h-ig). A mintákat az előző alfejezetben részletezett módon készítettük el és elő. A különbség mindössze annyi, hogy ennél a kísérletnél szendvics-geometriát használtunk, ahol a Ni_3Ge került középre, emellett a kiindulási határfelületeket Kirkendall-jelként használt, $7 \mu\text{m}$ átmérőjű inert grafit szálakkal jelöltük meg. A mintákat ezután külső egytengelyű nyomás alatt (kb. 2 MPa), vákuumkemencében hőkezeltük ($\sim 10^{-4}$ bar) különböző hőmérsékleten és ideig. A hőkezelés során a hőmérsékletet Pt-Pt(Rh) termoelem használatával ± 2 K pontossággal mértük és szabályoztuk. A hőkezelés után a mintákat az előző alfejezetben leírt módon készítettük elő LM és SEM vizsgálatokhoz. A koncentrácioprofilokat EPMA analízissel mértük, az egyes komponensek koncentrációját tiszta elem etalonok használatával határoztuk meg. Az elkészült bináris ötvözetek mért összetétele: $\text{Ni}_{75.45}\text{Al}_{24.55}$, illetve $\text{Ni}_{74.96}\text{Ge}_{25.04}$ volt, az összetétel hibája ± 0.5 at%.

Eredmények

A koncentrácioprofilokat a 1.4.1 fejezetben ismertetett Boltzmann-Matano módszerrel értékeltük ki. Az eredményeket a 4.3 táblázatban foglaltam össze. Az 4.3 ábra egy tipikus koncentrácioprofil mutat. A Kirkendall jelölők síkja (x_K) a Ni_3Ge irányába mozdult el, ami azt jelenti, hogy ebben a kvázi-bináris rendszerben a Ge gyorsabban diffundál, mint az Al. A Kirkendall síkon az összetételt 18 at% Ge-nak



4.3. ábra. Tipikus koncentrácioprofil (T=1373 K, t=360 h). x_M a Matano, x_K a Kirkendall síkot jelöli [150].



4.4. ábra. Az Al és a Ge saját diffúziós együtthatója a reciprok hőmérséklet függvényében [150].

mértem. A Kirkendall sík helyén nemcsak a kölcsönös, hanem az intrinszik diffúziós együtthatókat is meghatároztam. A mérési eredményeket 4.3 táblázat mellett a 4.4 ábrán is feltüntettem. Az Arrhenius viselkedéstől való eltérés kísérleti hiba, melynek oka javarészt a legalacsonyabb hőmérsékleten hőkezelt minta Kirkendall-síkjának pontatlan meghatározásából adódott.

4.3. táblázat. A kölcsönös diffúziós mérések eredményei. $x_K - x_M$ a Kirkendall sík elmozdulását, L a diffúziós zóna teljes szélességét jelenti; $D_r = \bar{D}_{Ge}/\bar{D}_{Al}$.

$T(K)$	$t(h)$	$x_K - x_M$ (μm)	$\bar{D}(x_K)$ $10^{-16}(m^2/s)$	D_r	$\bar{D}_{Al}$ $10^{-16}(m^2/s)$	$\bar{D}_{Ge}$ $10^{-16}(m^2/s)$	L (μm)
1273	600	2.8 ± 4.05	0.85	1.44	0.70	1.01	278.8
1273	600	3 ± 2.85	0.92	1.25	0.81	1.01	273.3
1323	400	10.7 ± 2.8	1.2	4.35	0.58	2.56	276
1348	225	12.01 ± 3.05	2.24	5.34	1.04	5.56	207
1373	196	5.5 ± 3.85	8.72	1.5	7.24	10.96	275.8
1373	225	9.7 ± 3.95	8.19	1.97	5.9	11.67	277.9
1373	256	11.8 ± 2.75	5.28	2.72	3.22	8.77	189.1
1100	360	23.3 ± 4.2	6.19	4.76	3.04	14.53	248.4

A (4.14) egyenlet szerint, hogy ha az alumínium trészter-diffúziós együtthatóját a Kirkendall-síknak megfelelő $Ni_{75}Al_7Ge_{18}$ összetételnél akarjuk kiszámítani, ismernünk kell ugyanitt D_{Ni}^* és D_{Ge}^* értékeit.

4.2.3. ^{63}Ni trészter-diffúziós együttható mérése $Ni_{75}(Al_xGe_{25-x})$ háromalkotós rendszerben

Ezekkel a kísérletekkel a fentebb részletezett kölcsönös diffúziós mérésorozatban kapott adatokat felhasználva becslést adtunk az Al diffúziós együtthatójára, másrészt megadtuk, hogyan befolyásolja a többségi Ni atomok diffúziós együtthatóját az, ha a kisebbségi Al atomokat Ge-ra cseréljük. Ahogy már fentebb írtam, a csere bármilyen arányban elvégezhető, mert a rendszer háromalkotós fázisdiagramja szerint az $L1_2$ szerkezet a teljes koncentrációtartományban megmarad [155] és a Ge az Al helyét foglalja el, amint azt a $Ni_{75}(Al_xGe_{25-x})$ ötvözetben fokozatosan Ge-ra cseréljük.

Általánosan elfogadott, hogy a többségi atomok alrács vakancia mechanizmussal diffundálnak az $L1_2$ szerkezetben. Ekkor a diffúziós együttható:

$$D_{Ni}^* = \frac{2}{3} a^2 C_{V_\alpha} \omega_o f_o$$

ahol a a rácsparaméter, C_{V_α} a vakancia koncentráció a többségi (Ni) atomok alrácsán, ω_o a vakanciák ugrási frekvenciája, f_o pedig a korrelációs faktor [157, 158]. Háromalkotós ötvözetben az első három tényező lehet összetételfüggő. A krisztallográfiai adatokból [120] arra lehet következtetni, hogy a rácsállandó változása elhanyagolható az ötvözés során, így csak a vakancia koncentráció, illetve az ugrási frekvencia változhat. Ez a két faktor adhat hozzájárulást a diffúziós együttható változásához. Az egyik a – vakanciakoncentráción keresztül – az aktivációs energia képződési, míg a másik – az ugrási frekvencián keresztül – a migrációs tényezőjéhez. A migrációs tényező a nyeregponti energia megváltozása miatt módosul. A legegyszerűbb megközelítésben használjunk lineáris interpolációt a Ni_3Al és a Ni_3Ge migrációs energiája közt. A migrációs energia így a relatív Ge koncentrációval arányos:

$$E_x^M = E_{Ni_3Al}^M + \frac{25-x}{25} (E_{Ni_3Ge}^M - E_{Ni_3Al}^M).$$

Az alumínium atomok germániumra cserélésével változik a rendszer szabad energiája, egyrészt mivel megváltoznak a kötési energiák, másrészt mert változik a rendszer rendezettségének foka. Mindkét faktor befolyásolja a vakanciák képződési energiáját, illetve a vakanciák eloszlását a két alrácson. Elméleti megfontolások azt mutatják [148, 159], hogy az aktivációs energia lineárisan függ az ötvözet összetételétől, ami egyaránt származik a vakancia képződésével illetve a vakancia migrációjával kapcsolatos tényezőktől. Mindebből következik, hogy a Ni diffúziós együtthatója exponenciálisan kell függjön a Ge koncentrációjától.

Kísérlet

Két és háromalkotós $Ni_{75}(Al_x Ge_{25-x})$ ötvözeteket készítettünk ívolvasztásos módszerrel nagy tisztaságú alapanyagokból (Ni 99.995 %, Goodfellow; Ge 99.9999 %, AlfaProduct; Al 99.999 %, Goodfellow). A kiindulási ötvözetek összetételét elektronsugaras mikroanalízissel ellenőriztük (hullámhossz diszperzív spektrométer WDS). A mért összetételeket a 4.4 táblázatban összegeztem. Az elkészült öntecseket homogenizáló hőkezelésnek vetettük alá (kvarc ampullában 10^{-4} Pa nyomáson, 1373 K hőmérsékleten, 100 h-ig). A hőkezelés során a szemcseméretet is stabilizáltuk, az átlagos méret 2 mm volt. A ^{63}Ni nyomjelzőt $NiCl_2$ oldatból galvanizálással vittük fel a mechanikusan 0.5 μm -ig polírozott, 10x6x3 mm méretű, téglatest alakú mintadarabok felületére. A mintadarabokat ezúttal Ar-atmoszférában, kvarc ampullába zártuk és különböző hőmérsékleten (1183.8 K, 1282.5 K és 1373 K) csőkemencében hőkezeltük. A hőmérsékletet **K**-típusú termoelemmel mértük és szabályoztuk ± 1 K-fok pontossággal. A kemence fűtési és hűlési idejét korrekcióba vettük.

A diffúziós behatolási görbéket egymás utáni rétegek lecsiszolásával határoztuk meg. A csiszolás elkezdése előtt egy kb. $a = 10\sqrt{Dt}$ vastag réteget csiszoltunk le azokról a felületekről, melyeket nem elektropolíroztunk ^{63}Ni -al. Erre azért volt szükség, hogy elkerüljük a felületi diffúzióból adódó hibákat. A diffúziós hőkezelés során ugyanis a minta felületére juttatott nyomjelző anyag gyors felületi diffúzióval a szabad felületen eljut a téglatest oldallapjaira is, ahonnan bediffundál a mintába. Ezeket a részeket kell lecsiszolni, hogy a mérés során csak a minta homlokfelületéről bediffundált anyagmennyiséget mérhessük.

A minta eredeti felületével párhuzamosan, egymást követő lépésekben, precíziós csiszoló berendezés segítségével vékony rétegeket csiszoltunk le. Nagy pontosságú mikromérlegen

4.4. táblázat. A kiindulási anyagok elektronsugaras mikroanalízissel mért összetétele. A méréseket hullámhossz diszperzív spektrométerrel (WDS) végeztük tiszta elem etalonok használatával.

Mintaszám	Ni(at%)	Al(at%)	Ge(at%)
I	74.89	25.11	0
II	74.7	20.17	5.13
III	75.03	9.96	15.01
IV	74.67	6.97	18.36
V	75.14	0	24.86

(Sartorius M3P, leolvasási pontosság 0.001 mg) lemértük a minta tömegét, hogy így meghatározzuk a lecsiszolt anyagmennyiséget, illetve a lecsiszolt réteg vastagságát (az anyag sűrűségét a szokásos térfogat és tömegmérés módszerével határoztuk meg). Minden egyes csiszolási lépés után, egy ablak nélküli **p-i-n**-típusú *Si* fotodióda segítségével mértük a minta β , maradék aktivitását, amiből meghatározható volt a diffúziós behatolási görbe [25].

Eredmények

A kísérlet geometriáját úgy terveztük, hogy a kiértékelés során a Fick II diffúziós egyenlet pillanat forrásra vonatkozó, Gauss-típusú megoldását használhassuk [15]:

$$C(x, t) = \frac{C_o}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (4.15)$$

ahol $C(x, t)$ a trészerelem koncentrációja t -hőkezelési idő után a felülettől x mélységben, C_o pedig a ^{63}Ni trészerelem atomok felületi koncentrációja kezdetben, a hőkezelés előtt.

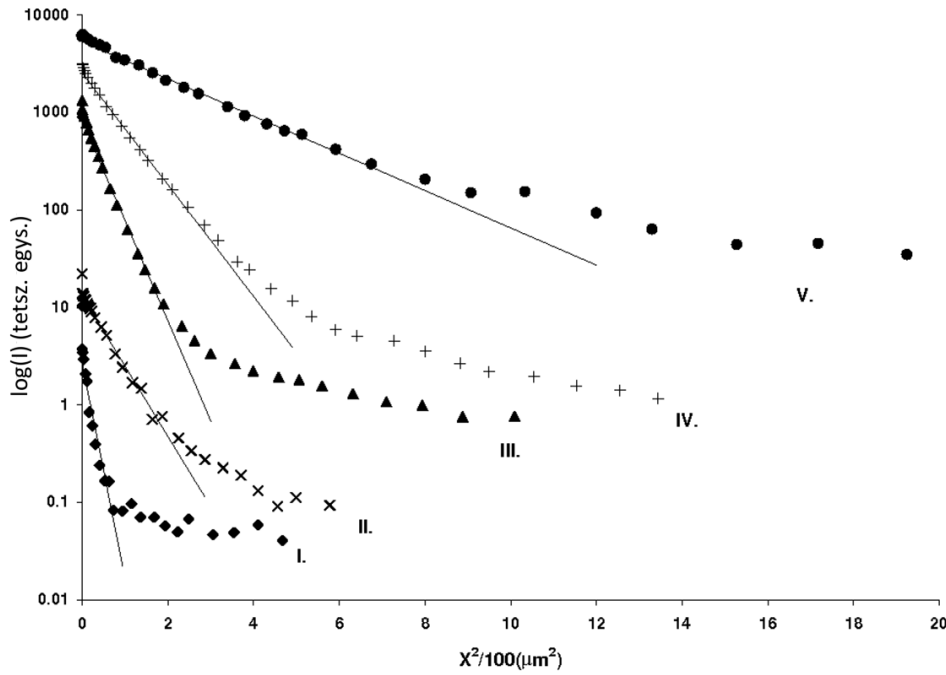
A mért behatolási görbék két három nagyságrenden keresztül lineárisak voltak, ahogyan az a 4.5 ábrán látható. Az ábrára a különböző összetételű ötvözetek behatolási görbéit rajzoltuk fel. A görbék elejét a fenti, Gauss-típusú megoldással illesztettük. A görbék hátsó, görbült része a szemcsehatárok menti gyors diffúzió eredménye. A méréssorozatban csak az első, lineáris tartományt értékeltük ki, mivel ez származik a térfogati diffúziótól. Megjegyezzük, hogy a diffúziós profilok alakja nem szokatlan, pl. Hoshino [160] is nagy szemcsehatár-járulékot talált.

4.5. táblázat. A behatolási görbékéből számított ^{63}Ni trészerelem-diffúziós együtthatók (m^2/s egységben) [151]. A római számok a 4.4 táblázatban megadott összetételekre utalnak.

T(K)	I	II	III	IV	V
1183.8	1.90×10^{-17}	5.82×10^{-17}	2.93×10^{-16}	5.26×10^{-16}	1.87×10^{-15}
1282.5	1.88×10^{-16}	5.66×10^{-16}	2.85×10^{-15}	4.2×10^{-15}	1.2×10^{-14}
1373	9.64×10^{-16}	3.34×10^{-15}	1.63×10^{-14}	2.50×10^{-14}	3.74×10^{-14}

Az illesztésekből számolt ^{63}Ni trészerelem-diffúziós adatokat a 4.5 táblázatban tüntettem fel. A kapott diffúziós adatokat a hőmérséklet-összetétel "sík" feletti 2-paraméteres exponenciális függvényvel illesztettem, melyet a következő kifejezés ad meg [151]:

$$D_{Ni}^* = 1.59 \cdot 10^{-4} \exp\left[-\frac{291523 \text{ J/mol} - (25 - x) \cdot 1743 \text{ J/mol}}{RT}\right] (\text{m}^2/\text{s}). \quad (4.16)$$



4.5. ábra. ^{63}Ni behatolási görbék $\text{Ni}_{75}(\text{Al}_x\text{Ge}_{25-x})$ háromalkotós ötvözetben, melyet 1173 K-en hőkezeltünk különböző ideig. A római számok az ötvözetek kiindulási összetételére utalnak (ld. a 4.4 táblázatot) [151].

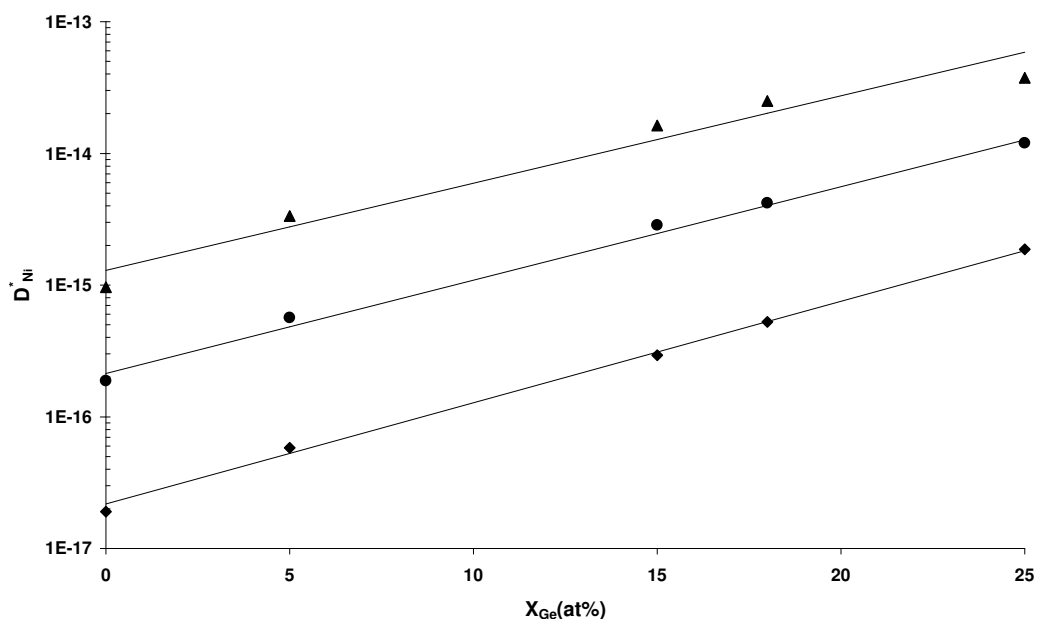
A kifejezésben $25-x$ a Ge koncentrációja (atomtört egységben). A Ni trésszer-diffúziós együtthatójának összetétel és hőmérsékletfüggését a fenti kifejezéssel leírt felület metszetei adják. Megjegyezzük, hogy hasonló módon jártak el a [16, 161] munkákban is. A 4.6 ábrán a D_{Ni}^* -t a Ge koncentráció, míg a 4.7 ábrán a hőmérséklet függvényében ábrázoltam. Látható, hogy a Ni diffuzivitása a növekvő Ge koncentrációval minden hőmérsékleten exponenciálisan növekszik, valamint az is nyilvánvaló, hogy minden összetételnél Arrhenius-típusú hőmérsékletfüggést mutat.

A mérések alapján kapott aktivációs energia értékek (291.5 kJ/mol Ni_3Al -ra és 248 kJ/mol Ni_3Ge -ra) jól egyeznek az irodalomban közölt adatokkal [123]. A 4.8 ábrára a tiszta Ni_3Al -ra (●), illetve a tiszta Ni_3Ge -ra (▲) kapott saját mérési eredményeinket az irodalomban közölt adatokkal együtt rajzoltam fel. Látható, hogy a méréseink jó egyezésben vannak a más laboratóriumokban mért adatokkal [147, 153, 162, 163].

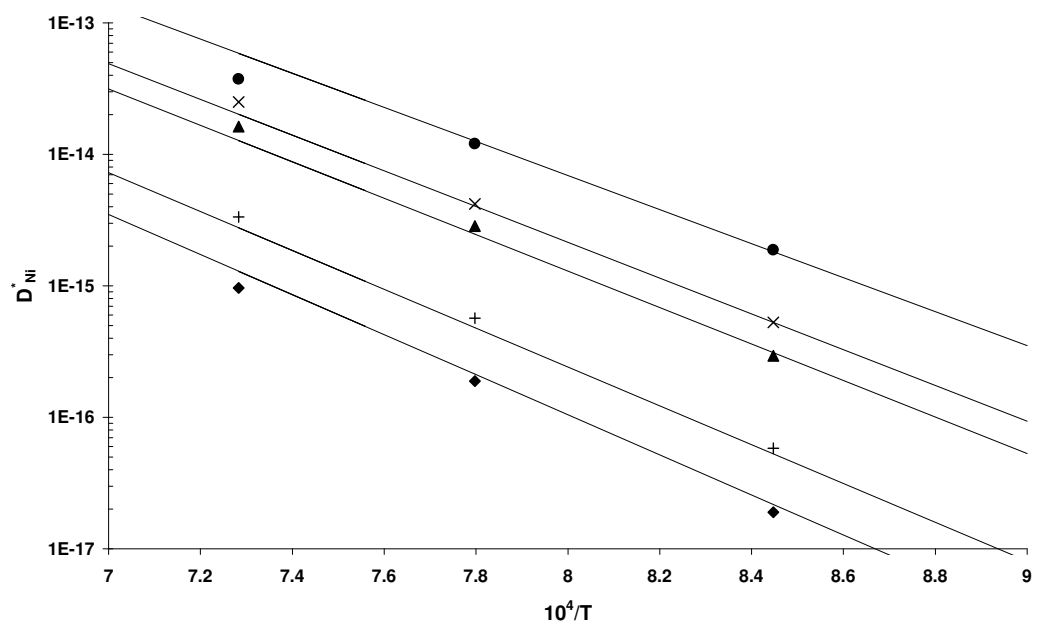
A méréssorozatban a Ni trésszer-diffúziós együtthatóját határoztuk meg $\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{Ge}_{25-x}$ összetételű háromalkotós ötvözetben. Megmutattuk, hogy a többségi komponens diffúziós együtthatója exponenciálisan függ az ötvözet Ge tartalmától. Ez arra utal – egyezésben a korábbi elméleti megfontolásokkal [148, 159] –, hogy a Ni alrácson az effektív aktivációs energia, ami tartalmazza a vakancia képződési és migrációs energiáját is, a Ge tartalom lineáris függvénye

Felhasználva ezeket a mérési adatokat, valamint azt, hogy az irodalmi adatok alapján [153, 160], a Ge trésszer-diffúziós adatai gyakorlatilag megegyeznek Ni_3Al -ban és Ni_3Ge -ban 1273 K-en, kiszámítható az Al trésszer-diffúziós együtthatója a (4.14) egyenlet alapján [151]:

$$D_{\text{Al}}^* = 8.29 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s} \quad 1273 \text{ K-en} \quad \text{Ni}_{75}\text{Al}_7\text{Ge}_{18}\text{-ban}$$



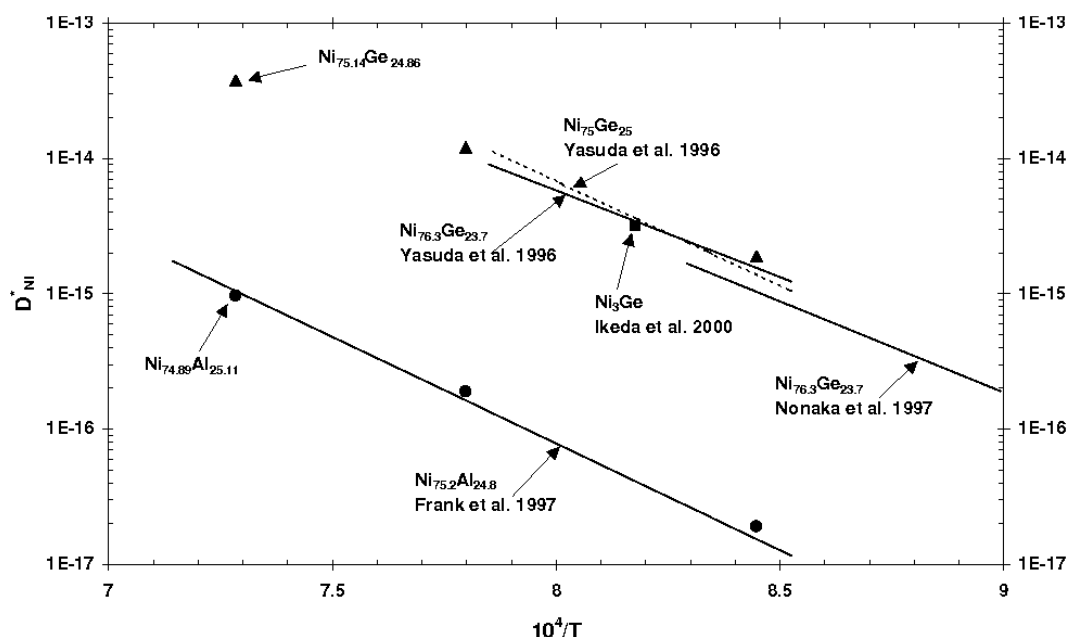
4.6. ábra. A ^{63}Ni trészter-diffúziós együtthatójának összetétel függése a háromalkotós $\text{Ni}_{75}(\text{Al}_x\text{Ge}_{25-x})$ ötvözetben három különböző hőmérsékleten ($\blacktriangle$ 1373 K, $\bullet$ 1283 K, $\blacklozenge$ 1184 K) [151].



4.7. ábra. A ^{63}Ni trészter-diffúziós együtthatójának hőmérséklet függése a háromalkotós $\text{Ni}_{75}(\text{Al}_x\text{Ge}_{25-x})$ ötvözetben különböző összetételnél ($\blacklozenge$ 0 at%Ge, $+$ 5 at%Ge, $\blacktriangle$ 15 at%Ge, $\times$ 18 at%Ge, $\bullet$ 25 at%Ge). [151]

4.2.4. Intrinszik diffúzió Ni_3Al -ban

Habár a fenti mérésorozattal elsőként adtunk becslést az alumínium trészter-diffúziós együtthatójára Ni_3Al ötvözetben, azt csak 18%-ban Ge-al szennyezett háromalkotós ötvözetben történt mérések alapján és csak egyetlen hőmérsékleten tudtuk megtenni. Mivel a kérdés továbbra is fennállt olyan méréseket terveztünk, melyekben kölcsönös diffúziós mérésekben határozhatjuk meg az Al öndiffúziós együtthatóját. Kísérleteket terveztünk Ni-Al kétalkotós rendszerben olyan kétfázisú kiindulási ötvözetek között, melyek a kétalkotós Ni-Al fázisdiagramon, a Ni_3Al fázis két oldalán vannak, így egyik



4.8. ábra. Az ebben a mérésben [151], tiszta Ni_3Al -ban (●) és tiszta Ni_3Ge -ban (▲) különböző hőmérsékleten meghatározott ^{63}Ni trézer-diffúziós együtthatókat ábrázoltuk irodalmi adatokkal együtt [147, 153, 162, 163].

komponensként már tartalmazzák a Ni_3Al -ot. ³

Kísérlet

Alapanyagként tiszta Ni-t (99.995 %) és Al-ot (99.999 %) (Goodfellow) használtunk, melyekből ívolvasztással készítettünk négy különböző ötvözetet két független kölcsönös diffúziós méréshez: **A**: $Ni_{65}Al_{35}/Ni_{85}Al_{15}$ és **B**: $Ni_{72}Al_{28}/Ni_{78}Al_{22}$. Az öntecseket az ívolvasztás során legalább háromszor átolvasztottuk, hogy az ötvözetek minél homogénebbek legyenek. Rekrisztallizáló és szemcsenövelő hőkezelést végeztünk 1273 K-on 48 h-n keresztül. A diffúziós pár elemeit sztenderd metallográfiai eljárással csiszoltuk, majd egészen $0.25 \mu m$ -ig políroztuk. A darabokat ultrahangos mosóban etil-alkoholban tisztítottuk. A diffúziós párok felületére Kirkendall-jelként $0.3 \mu m$ átmérőjű ThO_2 port vittünk fel. A diffúziós párokat külső egytengelyű nyomás alatt (kb. 5 MPa), vákuumkemencében hőkezeltük ($\sim 5 \cdot 10^{-7}$ mbar) különböző ideig és különböző hőmérsékleten. A hőkezelések során a hőmérsékletet ± 2 K-os pontossággal szabályoztuk. A hőkezelések részleteit a 4.6 táblázatban foglaltam össze. A hőkezelt mintákat a szokásos metallográfiai előkészítés után fény és pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM), valamint elektronsugaras mikroanalízissel vizsgáltuk (EPMA).

Eredmények

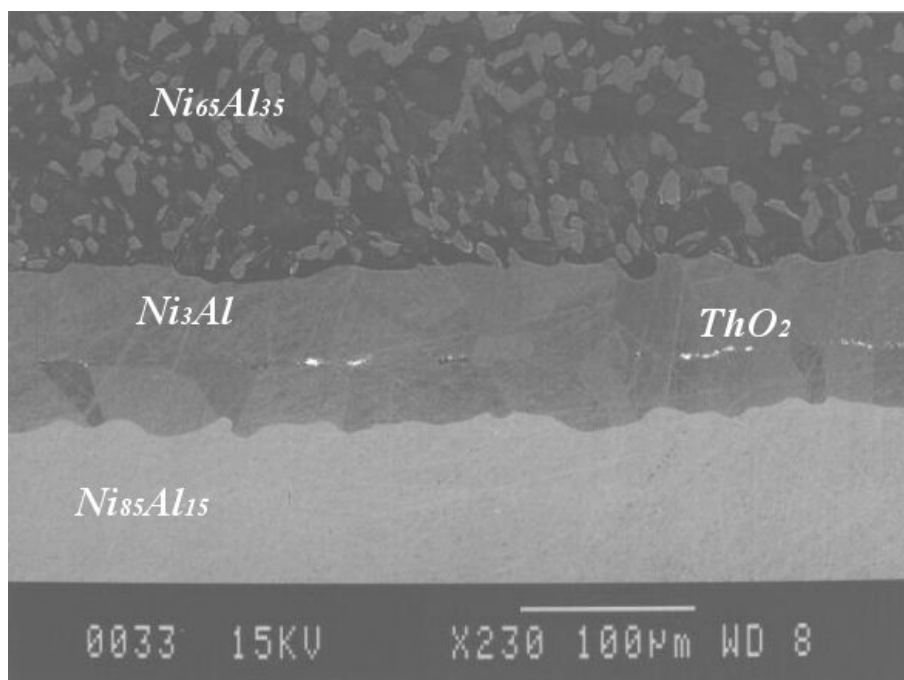
Egy hőkezelt diffúziós pár tipikus képe látható a 4.9 ábrán. Látszik, hogy a kiindulási anyagok kétfázisú ötvözetek, melyek a végső reakciótermék (Ni_3Al) precipitátumait tartalmazzák. A kiindulási anyagok és a reakció során kialakult Ni_3Al fázis közti határfelület hullámos, ami a kétfázisú kiindulási anyagok heterogén szerkezetével magyarázható. A növekvő reakciótermék határfelületei mindkét oldalon bekebelezik a kiindulási anyagokban lévő precipitátumokat, ami miatt a határfelület hullámossá válik. Emiatt nehéz pontosan meghatározni a kialakult fázis vastagságát, valamint a Kirkendall-sík helyét, annak ellenére, hogy azt a ThO_2 részecskék szépen kijelölik a visszaszórt elektron-

³Az irodalomban az ilyen diffúziós párokat "incremental diffusion couple"-nak nevezik.

4.6. táblázat. A kísérleti körülmények, a minta összetétele a Kirkendall-síknál ($X_{Ni}(K)$), valamint az intrinszik diffúziós együtthatók számolt hányadosa.

minta	T(K)	idő(h)	$X_{Ni}(K)(at\%)$	D_{Ni}/D_{Al}
A	1173	400	74.63	2.33
A	1223	196	74.96	4.35
A	1248	196	75.06	5.51
A	1273	196	74.45	4.01
A	1273	196	74.51	5.42
A	1323	392	74.88	6.94
A	1323	98	74.75	4.17
B	1373	196	74.88	6.63
B	1373	196	75.26	2.43
B	1373	196	73.87	2.43
B	1473	196	75.99	3.41

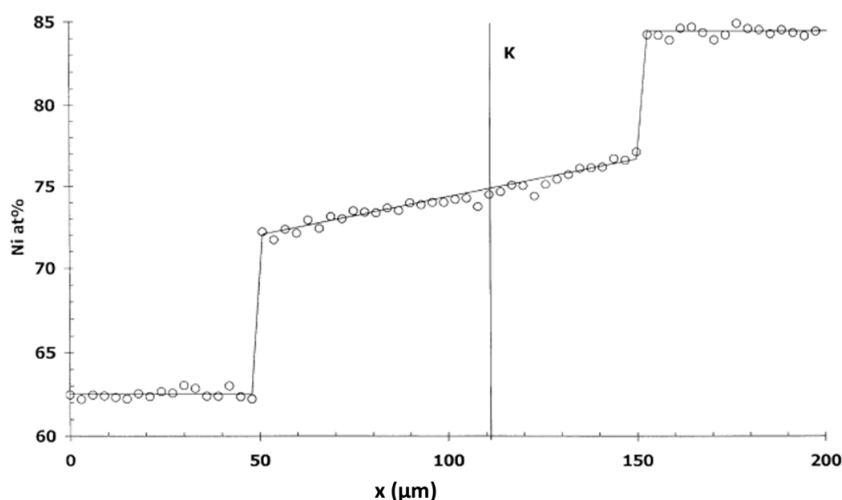
képen. A 4.9 ábrán szintén jól látható, hogy a Kirkendall-sík két oldalán a kialakult Ni_3Al fázis kristallitjai eltérőek. Ennek magyarázata az, hogy a két oldalon különböznek a nukleációs helyek [49].



4.9. ábra. A diffúziós zóna visszaszórt elektron képe. A mintát 1273 K-en hőkezeltük 196 h-ig. A Kirkendall jelek (fehér ThO_2 részecskék) a kialakult Ni_3Al fázisban láthatók [152].

A hullámos határfelület okozta nehézségeket úgy küszöböltük ki, hogy a szabálytalan határfelületek kontúrjára, valamint az eredeti határfelületet kijelölő Kirkendall-síkra számítógépes képfeldolgozás segítségével polinomot illesztettük és így határoztuk meg a reakciótermék területét az eredeti határfelület mindkét oldalán. A két terület összegéből kiszámíthattuk a fázis átlagos vastagságát, a hányadosukból pedig a Kirkendall sík helyét. A reakciótermék vastagsága és a Kirkendall-sík helye a minta keresztmetszetén folyamatosan változik. Ahhoz, hogy elvégezhessük a Boltzmann-Matano analízist,

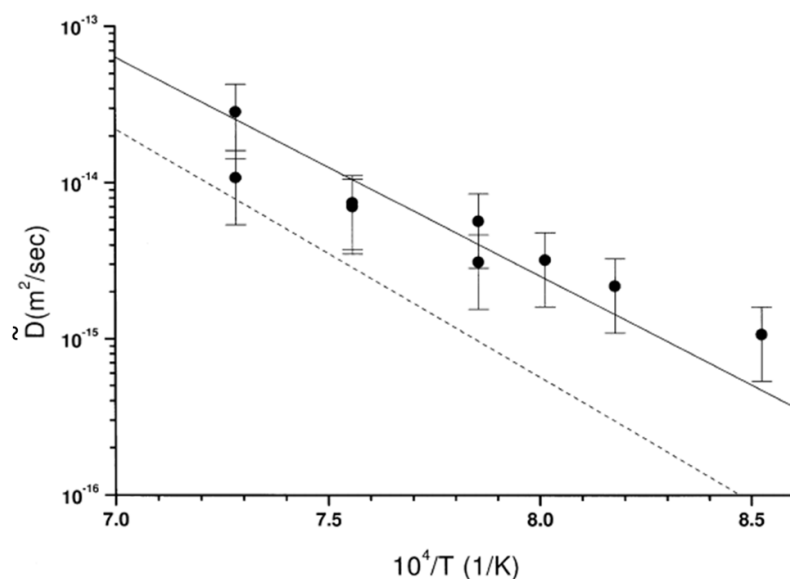
koncentrácioprofil kell mérni és meg kell határozni a koncentrációugrást a γ' fázis mindkét oldalán. A 4.10 ábra egy tipikus koncentrácioprofil mutat, ahol a Kirkendall sík helyét is berajzoltuk. Amint azt az ábra mutatja, a Kirkendall jelek (hibahatáron belül 1-2 at%) éppen a Ni_3Al sztöchiometrikus összetételénél vannak. A mért profilt a SEM képekből meghatározott átlagos fázisszélességre skáláztuk (4.10 ábra). A fázisnövekedés időfüggését két különböző hőmérsékleten is elvégeztük (1173 K és 1323 K). A mérések szerint a fázis időben parabolikus növekedést mutat, vagyis a folyamat diffúzió vezérelt. Janssen [164] megmutatta, hogy 1273 K alatt, a diffúzió jórészt szemcsehatár-diffúzióval játszódik le. A fény és elektronmikroszkópos megfigyeléseink szerint (ld. 4.9 ábra) azonban kijelenthetjük, hogy a mérések során a növekvő fázis szemcséi összemérhetőek a teljes rétegvastagsággal, másrészt a fázis határfelületén sehol nem találtunk olyan nyúlványokat, melyek szemcsehatár diffúzióra utalnának. Mindez azt jelenti, hogy a szemcsehatárok járuléka ezen a hőmérsékleten elenyésző a térfogati diffúzióhoz képest.



4.10. ábra. Egy tipikus koncentrácioprofil (1273 K, 196 h). A profilt a keletkezett Ni_3Al fázis képfeldolgozás útján meghatározott átlagos szélességre normáltuk. A **K**-val jelzett vonal a Kirkendall sík helyét mutatja.

A szokásos Boltzmann-Matano analízist használtam a kölcsönös diffúziós együttható kiszámítására a Kirkendall-síknál. Egy hőmérsékleten (1373 K, ld. 4.6 táblázat) három független hőkezelést hajtottunk végre, hogy megbecsülhessük a méréseink hibáját (átlagtól való maximális eltérés). A sztöchiometrikus összetételénél kiszámított kölcsönös diffúziós együtthatókat ábrázoltam a reciprok hőmérséklet függvényében a 4.11 ábrán. Ugyanitt feltüntettem néhány, az irodalomban hozzáférhető adatot is [164,165]. Mindkét eredményt hasonló mérések után kapták, de míg Janssen [164] makroszkópikus $\text{Ni}_{55}\text{Al}_{45}/\text{Ni}$ diffúziós párt használt, addig Watanabe [165] $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{Ni}$ rendszerben határozta meg a diffúziós együtthatót analitikai elektronmikroszkópos mérésekben. A mi kísérleteink mérési körülményei Janssen méréseihez hasonlatosak, mivel a kiindulási anyagaink összetétele különbözött a reakciótermék összetételétől. Ez magyarázhatja, hogy az eredményeink a Janssen által mért együtthatókhoz vannak közelebb.

Ha jobban megvizsgáljuk a 4.10 ábrán feltüntetett koncentrácioprofil, láthatjuk, hogy a Ni_3Al fázis összetétele a Ni-ben gazdag és az Al-ban gazdag oldalon is eltér az általánosan elfogadott Ni-Al kétalkotós fázisdiagramban foglaltaktól [166]. Azért, hogy ellenőrizzük mi a valódi egyensúlyi összetétel, egy másik kísérletsorozatban ismert összetételű kétfázisú ötvözeteket hőkezeltünk hosszú ideig ugyanabban a hőmérséklet tartományban, melyben a diffúziós hőkezeléseket is végeztük. Azt találtuk, hogy az diffúziós kísérletek során mért



4.11. ábra. Az ábra a mérés során, a Kirkendall-síknál lévő (ld. 4.10), sztöchiometrikus összetételnél meghatározott kölcsönös diffúziós együtthatókat mutatja Arrhenius típusú ábrázolásban. Az ábrán feltüntettem az irodalomban hozzáférhető mérési eredményeket is (●-el a saját méréseinket, a folytonos vonal Janssen [164], a szaggatott vonal pedig Watanabe [165] méréseinek eredményei).

összetétel a γ' fázis mindkét oldalán megegyezik a hosszú ideig hőntartott ötvözetekben mért összetétellel. A méréseink eredményeit a 4.8 táblázatban foglaltam össze. Az egyensúlyi fázisra vonatkozó eredményeink tehát eltérnek a manapság legnépszerűbb, kétalkotós fázisdiagramok gyűjteményeként ismert kézikönyv [166] adataitól, de érdemes megjegyezni, hogy nagyon jól egyeznek egy az M.Hansen és K.Anderko nevekkel fémjelzett, már-már elfeledett fázisdiagramgyűjteményben közzétett Ni-Al fázisdiagram adataival [167].

4.7. táblázat. A Ni-Al fázisdiagram újramért darabja. A adatokat a Ni at%-ban tüntettem fel [152].

Hőmérséklet (K)	$NiAl$ (β)	Ni_3Al (γ')		$Ni_{szilárdoldat}$
		Al-ban gazdag oldal	Ni-ben gazdag oldal	
1523	$62.52^{+0.6}_{-0.3}$	$73.46^{+0.5}_{-0.6}$	$76.89^{+0.7}_{-0.3}$	$85.22^{+0.2}_{-0.4}$
1373	$63.19^{+0.5}_{-0.7}$	$72.43^{+0.4}_{-0.3}$	$77.24^{+0.3}_{-0.4}$	$84.24^{+0.5}_{-0.5}$
1323	$63.02^{+0.3}_{-0.3}$	$72.49^{+0.5}_{-0.4}$	$77.38^{+0.5}_{-0.3}$	$84.86^{+0.6}_{-0.5}$
1273	$62.48^{+0.4}_{-0.4}$	$72.57^{+0.4}_{-0.4}$	$77.19^{+0.6}_{-0.3}$	$85.16^{+0.5}_{-0.8}$

Az Al diffúziós együtthatója

Láttuk, hogy a kölcsönös diffúziós együttható jól meghatározza a diffúziós folyamatban résztvevő komponensek elrendeződését, de valójában semmit nem mond az egyedi komponensek diffúziós jellemzőiről. Erről információt az első, bevezető fejezetben definiált

($\bar{D}_i$) saját (intrinszik), illetve trézer-diffúziós együttható hordoz. Az előbbi a Fick I. törvénye alapján közvetlenül leírja a komponensek diffúziós áramát a rácshoz rögzített koordináta-rendszerben [15]:

$$J_A = -\bar{D}_A \frac{\partial C_A}{\partial x} = -\frac{\bar{D}_A V_B}{V_m^2} \frac{\partial X_A}{\partial x}, \quad (4.17)$$

ahol a korábbiakhoz hasonlóan X_A és V_A az A komponens atomtörtje, illetve parciális moláris térfogata, V_m a móltérfogat, C_A pedig a koncentráció mol/m^3 egységben. Mivel inert ThO_2 részecskékként jelöltük meg az eredeti határfelületet, ezen a helyen mindkét komponens intrinszik együtthatója kiszámítható. A végső cél, azaz az Al trézer-diffúziós együtthatójának meghatározása miatt fontosabb meghatározni az intrinszik együtthatók arányát ezen az x_K helyen az első fejezetben leírt módon (ld. (1.87) egyenletet):

$$\frac{\bar{D}_A}{\bar{D}_B} = \frac{V_A}{V_B} \left[\frac{X_A^+ \int_{-\infty}^{x_K} (X_A - X_A^-) dx - X_A^- \int_{x_K}^{\infty} (X_A^+ - X_A) dx}{-X_B^+ \int_{-\infty}^{x_K} (X_A - X_A^-) dx + X_B^- \int_{x_K}^{\infty} (X_A^+ - X_A) dx} \right], \quad (4.18)$$

ahol X_i^+ és X_i^- a kiindulási anyagok nominális összetételét jelentik, vagyis az összetétel ott, ahol még nem történt diffúzió (ld. 4.10 ábrát). A V_m móltérfogatot állandónak vehetjük fel a sztöchiometrikus Ni_3Al ötvözetben, így az arányok kiszámítását az (1.87) egyenlet alapján területszámításra vezettük vissza. A V_A/V_B hányadost nehéz volna meghatározni egy intermetallikus ötvözetben, így a mérés során valójában a 4.6 táblázatban is feltüntetett $(\bar{D}_A V_B)/(\bar{D}_B V_A)$ mennyiséget határoztuk meg.

Az intrinszik diffúziós együtthatót az 1.4.1 fejezetben tárgyalt öndiffúziós együtthatóval az ún. Darken-Manning formula kapcsolja össze [15, 27]:

$$\bar{D}_A = D_A^* \left[\frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln X_A} \right] (1 + W_A) \frac{V_m}{V_B}.$$

A fenti kifejezésben a_i az i -edik komponens kémiai aktivitása, $\partial \ln a_i / \partial \ln X_i$ a termodinamikai faktor, W_i pedig a vakancia-szél faktor (ld. 1.4.1 fejezet). Ha a két intrinszik diffúziós együttható hányadosát vesszük, azonnal látható lesz a módszer előnye. Ekkor ugyanis termodinamikai faktorok kiesnek, mivel termodinamikai egyensúlyban a két komponens termodinamikai faktora egyenlő, marad tehát:

$$\frac{\bar{D}_A}{\bar{D}_B} = \frac{V_A}{V_B} \frac{D_A^* (1 + W_A)}{D_B^* (1 - W_B)}. \quad (4.19)$$

Az W_i vakancia-szél faktor [27] (ld. az 1.4.1 fejezetet) azt mutatja meg, hogyan befolyásolja az eredő vakanciaáram a különböző komponensek diffúzitását. Az 1.4.5 alfejezetben leírtak szerint ez az Onsager féle fenomenologikus mátrix nem diagonális elemeinek, azaz a kereszt effektusoknak az ismeretét tételezi fel [15, 168]:

$$W_A = \frac{2X_A(D_A^* - D_B^*)}{M_o(X_A D_A^* + X_B D_B^*)}; \quad W_B = \frac{2X_B(D_A^* - D_B^*)}{M_o(X_A D_A^* + X_B D_B^*)}. \quad (4.20)$$

Az egyenletben a korrelációs effektusokat az M_o konstanssal vesszük figyelembe. Mannig elmélete elvileg véletlen szilárd oldat esetre készült, de számítások megmutatták [147, 148], hogy az elmélet alkalmazható erre az esetre is, ahol a kisebbségi atomok diffúziója – a feltételezésünk szerint – a többségi atomok alrácsán, közönséges vakancia mechanizmussal történik. Ezt a mechanizmust feltételezve, a számolás során $M_o = 4.43$ értéket használtunk [147]. Mivel a Ni trézer-diffúziós együtthatóját az előző fejezetben vázolt mérésben meghatároztuk, kiszámítható az Al öndiffúziós együtthatója. Felhasználva (4.19) és (4.20)

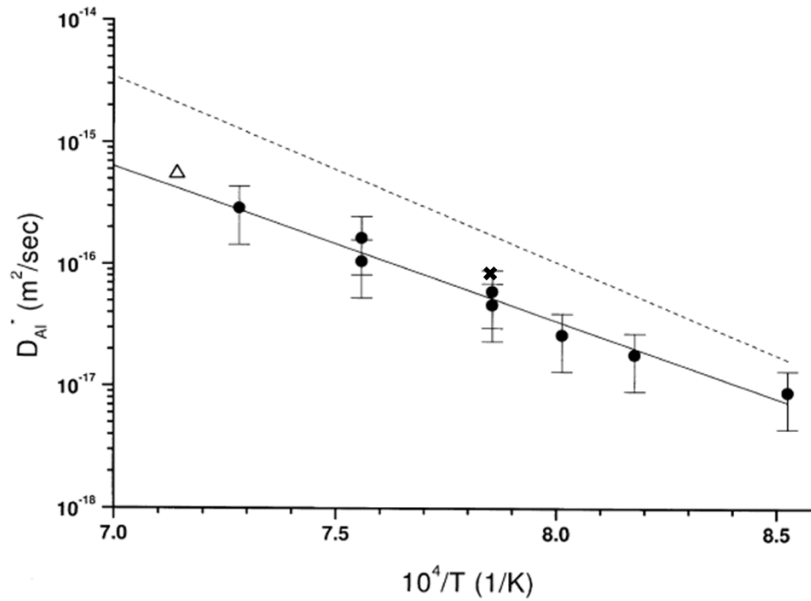
egyenleteket, egy másodfokú kifejezést kapunk, melyből meghatározható az Al trézer-diffúziós együtthatója a Kirkendall-síknál, azaz 75 at% Ni-nél (ld. a 4.6 táblázatot). A kapott együtthatókat Arrhenius ábrázolásban mutatom be a 4.12 ábrán. Az ábrán feltüntettem a számításokhoz használt, a 4.2.3 fejezetben meghatározott Ni trézer-diffúziós együtthatót, valamint Ikeda [147] egyfázisú kölcsönös diffúziós kísérletében kapott adatot. Érdeemes megjegyezni, hogy ez utóbbi kísérletben amellett, hogy a kísérleti körülmények eltérőek voltak, a szerzőknek a számítások során a termodinamikai faktor értékére is szükség volt.

Az aktivációs energia és a pre-exponenciális faktor értékét az adatok illesztéséből kaptuk [152]:

$$D_{Al}^* = 5.05 \cdot 10^{-7} \left({}^{+2.28 \cdot 10^{-6}}_{-1.117 \cdot 10^{-7}} \right) \exp \left[\frac{243310 \pm 15946 \text{ J/mol}}{RT} \right] \text{ m}^2/\text{s}$$

Összehasonlításképp a korábbi mérésben meghatározott Ni trézer adat (ld. a 4.2.3 fejezetet) [151]

$$D_{Ni}^* = 1.592 \cdot 10^{-4} \exp \left[\frac{291523 \pm 9481 \text{ J/mol}}{RT} \right] \text{ m}^2/\text{s}$$



4.12. ábra. Az Al trézer-diffúziós együtthatók Arrhenius típusú ábrázolásban. Összehasonlításképpen szaggatott vonallal, az ugyanezen mérésben a Ni trézer-együtthatóra kapott adatainkat is feltüntettem az ábrán. A Δ Ikeda [147] mérésében kapott eredményt mutatja. Az ábrán x-el tüntettem fel a kölcsönös diffúziós mérésben meghatározott Al-együtthatót [152].

Az ábrára rajzoltam még a $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{Ni}_3\text{Ge}$ kölcsönös diffúziós mérésből kapott trézer diffúziós adatot is. Látható, hogy az a mérés is jól illeszkedik a bemutatott technikával meghatározott adatsorba, ami újabb adalék arra vonatkozólag, hogy a kisebbségi atomok a többségi atomok alrácsát használják a diffúzió során. Úgy tűnik, a kisebbségi atomokat nem zavarja egymás jelenléte, minketten a többségi Ni atomok alrácsát használva diffundálnak.

4.2.5. Diskusszió

Összehasonlítva a Ni öndiffúziós együtthatóját tiszta Ni-ben és Ni_3Al -ban, azok gyakorlatilag egybeesnek [169]. Ez azt mutatja, hogy a Ni diffúziója a saját α alrácsán

történik, legközelebbi szomszéd vakancia mechanizmussal. Az Al atom a saját alrácán csak úgy diffundálhatna, ha második legközelebbi szomszéd ugrást végezne. Sokkal kedvezőbb azonban, ha az Al az α alrácsra ugrik és az azon az alrácon lévő termikusan gerjesztett vakanciákat használva diffundál. Ezt mind elméleti, mind kísérleti munkák alátámasztják [148, 170]. Termikus egyensúlyban az Al atomok csak kis hányada kerülhet az α alrácsra, mert így csökkenne az L_{12} rendszer rendparamétere. Másrészt, ha már ott van, az, hogy ezen az alrácon legközelebbi szomszéd vakancia mechanizmussal diffundál, nem változtatja meg a rendszer átlagos rendparaméterét. Ebben az értelemben az Al úgy diffundál a Ni alrácán, mint egy szennyező atom, így a trézer-diffúziós együttható kifejezésére használható az *fcc* szerkezeteknél megszokott ún. öt-frekvencia modell [156]:

$$D_{Al}^* = \frac{2}{3} a'^2 C_V'^\alpha \frac{\omega_4'}{\omega_3'} \omega_2' f_i' p_\alpha. \quad (4.21)$$

A kifejezésben a $2/3$ az L_{12} szerkezetre jellemző geometriai faktor, a' a rácsparaméter, $C_V'^\alpha$ annak a valószínűsége, hogy egy α rácshely üres, ω_2' egy α rácshelyen lévő vakancia és egy idegen (Al) atom közti kicserélődési frekvencia, ω_3' és ω_4' egy vakancia-idegen atompár disszociatív és asszociatív ugrásainak frekvenciája, f_i' az Al *fcc* rácson történő szennyező diffúziójához tartozó korrelációs faktor, p_α pedig annak a valószínűsége, hogy az Al az α alrácon van. Ez utóbbi tényező csökkenti a kisebbségi atomok diffúziós együtthatóját, mivel ez tartalmazza az idegen (Al) atomok hányadát az α (Ni) alrácon.

A kísérleti eredményeink szerint Ni_3Al -ban az alumínium diffúzióra kísérletileg meghatározott aktivációs energia [152] összemérhető a Ni aktivációs energiájával, ami a fenti gondolatmenet alapján nem meglepő, ugyanis ha mindkét komponens ugyanazt az alrácot használja, mindkettő számára egyformán "könnyű" a diffúzió. Az eredmények azonban azt is mutatják, hogy az Al mégis 2-5-ször lassabban diffundál, mint a Ni. Ennek oka, hogy az Al trézer diffúziós együttható D_o pre-exponenciális faktora több nagyságrenddel kisebb, mint a nikkelé. Úgy gondoljuk, hogy a kis pre-exponenciális faktort a p_α valószínűség kis értéke magyarázza (ld. a (4.21) egyenletet). A tapasztalatok szerint ugyanis a Ni_3Al szinte egészen az olvadáspontjáig ($T_m=1668$ K) rendezett marad, vagyis kicsi a valószínűsége annak, hogy az Al a "rossz" α alrácsra kerüljön. Ebből viszont az következik, hogy a p_α betöltési valószínűség kicsi abban a hőmérséklet-tartományban, ahol a kísérleteket végeztük.

4.8. táblázat. A Ni-Al fázisdiagram újramért darabja. A adatokat a Ni at%-ban tüntettem fel [152].

Hőmérséklet (K)	$NiAl$ (β)	Ni_3Al (γ')		$Ni_{szilárdoldat}$
		Al-ban gazdag oldal	Ni-ben gazdag oldal	
1523	$62.52^{+0.6}_{-0.3}$	$73.46^{+0.5}_{-0.6}$	$76.89^{+0.7}_{-0.3}$	$85.22^{+0.2}_{-0.4}$
1373	$63.19^{+0.5}_{-0.7}$	$72.43^{+0.4}_{-0.3}$	$77.24^{+0.3}_{-0.4}$	$84.24^{+0.5}_{-0.5}$
1323	$63.02^{+0.3}_{-0.3}$	$72.49^{+0.5}_{-0.4}$	$77.38^{+0.5}_{-0.3}$	$84.86^{+0.6}_{-0.5}$
1273	$62.48^{+0.4}_{-0.4}$	$72.57^{+0.4}_{-0.4}$	$77.19^{+0.6}_{-0.3}$	$85.16^{+0.5}_{-0.8}$

5 Kirkendall effektus

A jelenség 1947-ben történt felfedezése, valamint az azt követő Darken-től származó magyarázata óta a Kirkendall effektus meghatározó szerepet játszott a szilárd testekben lejátszódó diffúziós folyamatok elméletének fejlődésében [46, 143]. Abban az időben a jelenséget úgy definiálták, mint az a folyamat, melyben az érintkezési felületre helyezett semleges/inert jelek, elmozdulnak a diffúziós pár végéhez képest.

A Kirkendall effektus megértése nemcsak a kölcsönös diffúzió elméletének pontosítása miatt fontos, hanem számos technológiai folyamat esetén gyakorlati jelentőséggel is bír. Elég csak a fém-fém, fém-kerámia kötésekre, kötő, vagy bevonó rétegekre, forrasztási, hegesztési kötésekre, vagy vékony-réteg szerkezetekre gondolnunk [171–176].

A jelenség oka az az eredő vakanciaáram, ami az atomi áramok különbsége miatt lép fel. A rácshoz rögzített vonatkoztatási rendszerben ennek iránya ellentétes a gyorsabb komponens áramának irányával. Az atomi áramok különbözősége egy eredő térfogatáramot is eredményez, ami a diffúziós zónában feszültségtér kialakulásához vezet, a minta egyik oldalán összehúzódná, míg a másikon tágulni szeretne. Ezek hatása akár makroszkopikus skálán is megjelenhet [29]. Egyéb mechanikai feszültségforrások is lehetnek, ha pl. a diffundáló komponensek atomi (moláris) térfogata különböző, vagy ha a diffúzió során új fázis keletkezik, melynek fajtérfogata eltér az eredeti komponensekétől [177]. Ezen feszültségek relaxációjának eredménye a Kirkendall eltolódás. Ha a folyamat gyors és teljes, akkor a diffúziót a Darken féle kölcsönös diffúziós együtthatóval írhatjuk le (ld. az (1.49) egyenletet), vagyis a keveredést a gyorsabb komponens diffúziós együtthatója szabja meg (ld. a 1.4.4 fejezetet). Ha azonban a vakancia források és nyelők nem elég hatékonyak, előfordulhat, hogy a gyorsabb komponens oldalán a vakanciák túltelítődnek, és "kikondenzálva" pórusok alakulnak ki. Ezek a pórusok persze vakancia-nyelőként funkcionálnak, csökkentve így a Kirkendall eltolódás mértékét. Fontos megjegyezni, hogy a fentebb említett diffúziós feszültségek (előjelüknek megfelelően) fokozhatják, vagy gátolhatják a pórusok kialakulását, méretének változását. A pórusok létrejötte a Kirkendall effektus egyik jellegzetes megjelenési formája [15], melyet Frenkel effektusnak is neveznek [178, 179].

5.1. Stabil és instabil Kirkendall-síkok

5.1.1. Bevezetés

Meg kell jegyeznünk, hogy annak ellenére, hogy a Kirkendall effektust, valamint annak velejáró jelenségeit igen nagy számú, gondosan megtervezett és elvégzett kísérletben kutatták, a jelenséget és annak leírását egyetemi kurzusokon oktatják, a szilárdtest diffúzió szokásos magyarázatait összevetve kiderül, hogy a Kirkendall effektus leírása korántsem teljes [14–16, 25, 125, 141, 180].

Ebben a fejezetben a jelenség egy olyan vonatkozásáról fogok beszámolni, mely elsősorban a Kirkendall-sík stabilitását, valamint a kölcsönös diffúziós zóna morfológiájának kialakulását érinti. Kizárólag térfogati diffúzió vezérelt folyamatról lesz szó. Az első fejezetben taglalt klasszikus kontinuum elmélet felhasználásával be fogom mutatni, hogy egy kölcsönös diffúziós rendszerben a Kirkendall-sík lehet stabil, instabil, valamint meghatározott körülmények között két, vagy több Kirkendall-sík is kialakulhat a diffúziós zónában. A jelenséget a kétalkotós Au/Zn rendszerben mérték

alapján demonstrálom. A fejezetben taglalt kísérletek és fenomenologikus megfontolások a [181–185] publikációkban jelentek meg ¹.

Korábbi mérések tiszta Au és γ' -AuZn₂ (64at%Zn) fázis közt kialakuló β' -AuZn B2 rendezett fázis vizsgálata során, a Kirkendall-jelek különös viselkedését mutatták [186]. Az eredeti határfelületen elhelyezett kb. 5mm vastagságú volfrám huzalokat, a szerzők a hőkezelés során keletkező β' -AuZn rendezett fázisban két különböző helyen találták meg. Nem ismerték fel azonban ennek jelentőségét és a továbbiakban nem is végeztek a kérdés tisztázására vonatkozó vizsgálatokat.

A Kirkendall-sebesség és a Kirkendall-sík

Tudjuk, hogy egy A/B diffúziós párban a Kirkendall effektust leginkább a kontaktfelületre elhelyezett Kirkendall-jelek hőkezelés során történő elmozdulásával szemléltethetjük. Ha nemcsak a két anyagot elválasztó felületet jelöljük meg, hanem olyan kísérletet végzünk el, melyben mindkét alapanyag vékony fóliákból áll, akkor a fóliák közé inert részecskéket rakva nemcsak az eredeti határfelületre rakott jeleket, hanem a teljes diffúziós zóna jelzett síkjainak mozgását is nyomon követhetjük a hőkezelés során [187]. A jelek sebessége a két komponens intrinszik diffúziós együtthatóinak különbségétől és a diffúziós folyamatban kialakuló koncentráció gradiens adott síkon mérhető értékétől függ (ld. a (1.57) egyenletet):

$$v = V_B(\bar{D}_B - \bar{D}_A)\frac{\partial C_B}{\partial x},$$

ahol $\bar{D}_A$ és $\bar{D}_B$ a két komponens intrinszik diffúziós együtthatója, V_B a B komponens parciális moláris térfogata, C_B ugyanezen komponens koncentrációja (mol/m³ vagy kg/m³), x pedig a pozíció. Alapvető fontosságú az a tény, hogy térfogati diffúzió kontrollált folyamatokban csak azok a jelek tolódnak el az egész folyamat során a hőkezelési idővel parabolikusan, melyeket a folyamat kezdetén a két anyag kontaktusánál helyeznek el. Ezeknek a sebessége (ld. (1.81) egyenlet):

$$v_K = \frac{dx}{dt} = \frac{x_K - x_o}{2t} = \frac{x_K}{2t},$$

ahol x_K és $x_o(=0)$ a Kirkendall-sík helyzete t -idő elteltével, illetve a hőkezelés kezdetekor. A fenti két egyenlet alapján a Kirkendall-sík grafikusán megtalálható, ha ábrázoljuk a folyamat elején elhelyezett diffúziós jelek sebességét. A Kirkendall-sík helye a $2 \cdot t \cdot v(x)$ függvény és a $2 \cdot t \cdot v_K = x_K$ egyenes metszéspontjánál lesz. Ahhoz azonban, hogy az egyenest felrajzolhassuk, tudnunk kell hol helyezkednek el a Kirkendall-jelek a hőkezelés kezdetekor. Amennyiben a folyamat során nem lép fel térfogatváltozás, akkor a nullhelyzetet a bevezető fejezetben leírt Boltzmann-Matano módszerrel határozhatjuk meg, ha azonban a komponensek parciális moláris térfogata koncentrációfüggő, akkor az ún. Sauer-Friese módszert kell követni [50].

5.1.2. Kísérletek

A vizsgálatok során az ún. diffúziós pár technikát alkalmaztuk [182]. A kiindulási ötvözeteket alumíniumoxid tégelyben olvasztottuk átfolyó Ar atmoszférában ZnCl₂ és NaCl 3:1 tömegarányú keverékét használva folyasztószerként. Az öntecseket mechanikai módszerrel korong alakúra formáltuk, majd 773 K-on hőkezeltük Ar+5 %H₂ gáz keverékében ~48 óráig. A kontaktfelületeket csiszoltuk, políroztuk egészen 0.25 μ m-ig, a polírozott felületeket etilalkoholban ultrahangosan tisztítottuk, majd száraz levegőn

¹Az itt összefoglalt eredmények Mark J.H. van Dal PhD értekezésében is szerepelnek. Mark van Dal-nak tutora voltam PhD munkája során az Eindhoveni Műszaki Egyetemen (TUE).

szárítottuk. A hőkezelés előtt a kontaktfelületre felvittük az inert jelölőket. A diffúziós párokat speciális acél szorítóba fogva 773 K-on hőkezeltük Ar+5 %H₂ gáz keverékében csökevényben. A kísérletek során a hőmérsékletet ± 1.5 K pontossággal szabályoztuk.

A jelenség megfigyelését lehetővé tévő jelölő kiválasztása nem egyszerű, ugyanis számos feltételnek kell megfelelnie. A markereknek kémiaiilag közömbösnek kell lennie, nem reagálhatnak sem a kiindulási anyagokkal, sem a kialakuló intermetallikus fázisokkal. A hőkezelések során termodinamikailag stabilnak kell maradniuk, a hőkezelés után pedig egyértelműen azonosíthatónak kell lenniük. Egy következő fontos kérdés a jelölők mérete. Ha a részecskék túl nagyok, gátolhatják a diffúziót, ha pedig túlságosan kicsik, akkor a folyamat során mozgó szemcsehatárok magukkal ragadhatják őket [73, 188]. Ilyenkor az is előfordulhat, hogy a részecskéket a mozgó szemcsehatár kisöpri a szemcséből és részecskementes zónát hagy maga mögött.

A vizsgált fémek rendszereiben a thórium dioxid (ThO₂) ideális jelölőanyagként bizonyult, mivel termodinamikailag stabil és kémiaiilag is közömbös a diffúziós zónában lévő anyagokkal szemben. Fontos, hogy nagy átlagos rendszáma miatt a pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálatok során könnyen azonosíthatóak, különösen visszaszórt elektron (BSE) képen [181, 182, 184]. Az oxid por szemcséinek mérete ~ 0.5 és $1 \mu\text{m}$ közt volt, melyet acetonban diszpergáltunk mielőtt az érintkezési felületre raktuk. Ezzel a módszerrel maximum $5 \mu\text{m}$ -es ThO₂ agglomerátumokat sikerült elhelyeznünk, többé-kevésbé egyenletesen, a sík felületen. A kísérletek során nem találtunk arra utaló jeleket, hogy a részecskék méretét, vagy elhelyezkedését befolyásolta volna a diffúziós zónában jelen lévő, vagy kialakult szemcsehatárok mozgása, vagyis a részecskék túl nagyok voltak ahhoz, hogy a mozgó szemcsehatárok magukkal ragadhassák őket.

A diffúziós minták keresztmetszetét a szokásos metallográfiai eljárással készítettük elő fénymikroszkópos, SEM és EPMA vizsgálatokhoz. A kialakult diffúziós zónában a diffúzió irányával párhuzamosan EPMA-val mértük a kialakult koncentrációprofilokat, valamint a ThO₂ jelek hőkezelés során bekövetkezett elmozdulását. A Kirkendall-sebességek meghatározásához szükség van az intrinszik együtthatók ismeretére, melyet kísérletileg meghatározhatunk mi magunk, vagy kézikönyvekre hagyatkozhatunk. Kísérletileg kevés olyan eljárás van, melyből az intrinszik együtthatók a teljes diffúziós tartományban meghatározhatók. Az egyik ilyen az a fentebb említett technika, melynek során a diffúziós pár mindkét eleme vékony fóliákból áll. A fóliák közé inert jeleket elhelyezve, majd azokat egymásra rétegezve áll elő a diffúziós "pár". A hőkezelés után feltárva a minta keresztmetszetét, a fóliák kezdeti vastagságának ismeretében meghatározható minden egyes jel elmozdulása, az elmozdulásokból pedig kiszámítható [189–191] a Kirkendall-sebességprofil:

$$v = \frac{1}{2t} \left(y - x_o \frac{dy}{dx_o} \right), \quad (5.1)$$

ahol x_o a jelek eredeti helyzete, y pedig a jelek eltolódásának mértéke x_o -hoz képest. A fenti egyenletből látható, hogy a kontaktfelületre ($x_o = 0$) helyezett Kirkendall-jelek helyzetét a $v_K = y/2t$ egyenlet határozza meg minden időpillanatban. Az intrinszik diffúziós együtthatók ezután a következő kifejezés alapján számíthatók [191]:

$$\frac{\bar{D}_A}{\bar{D}_B} = \frac{1 + QC_A}{1 - QC_B(V_B/V_A)} \quad \text{ahol} \quad Q = \frac{v}{\bar{D}(dC_A/dx)}.$$

A kifejezésben $\bar{D}$ a kölcsönös diffúziós együttható, ami a mért koncentrációprofilból határozható meg.

Érdemes még kiemelni, hogy kétalkotós rendszerekben a Kirkendall-sík általában nem esik egybe sem a legnagyobb Kirkendall-sebességnek megfelelő síkkal, sem a legnagyobb Kirkendall eltolódást szenvedett síkkal. Egy és csakis egy esetben fordulhat ez elő,

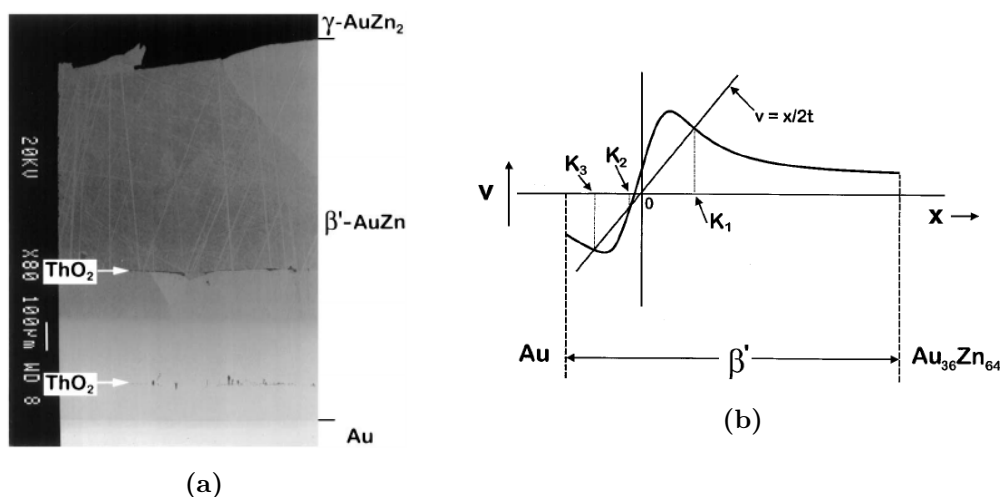
mégpedig akkor, ha $\bar{D}_A/\bar{D}_B = \text{állandó}$, ami azt jelenti, hogy a mindkét komponens intrinszik diffúziós áramának extrémuma van [185,187].

Az Au/Zn rendszerről tudjuk, hogy a β' rendezett fázis (B2; CsCl szerkezet) széles összetétel tartományban létezik (pl. 773 K-en kb. 38.0-57.0 at% Zn) [192], valamint mindkét komponens diffúziós együtthatója erősen összetételfüggő. Öndiffúziós (rádiótrészer) mérési adatok szerint, [193] az Au a gyorsabban diffundáló komponens a β' -fázis Au-ban gazdagabb oldalán, míg a Zn a gyorsabb a Zn-ben gazdag oldalon. Eszerint a β' -fázisban a Kirkendall-sebesség előjelet vált (ld. az (1.57) egyenletet).

5.1.3. Eredmények

Az 5.1a ábrán a 773 K-en hőkezelt Au/ γ' -AuZn₂ (64 at% Zn) diffúziós párban létrejött diffúziós zóna SEM képe látható. Az eredeti határfelületre rakott, jelölőként használt ThO₂ részecskék a hőkezelés során átrendeződtek, két jól elkülönülő sort alkotva. A kialakult két Kirkendall-sík eltérő sebességgel mozog a keletkezett β' -AuZn fázisban [182].

A visszaszórtelektron kép másik érdekessége, hogy a keletkezett rétegben közel 50-50 at%-os összetételnél nagy kontrasztváltozás látható, ami a kölcsönös diffúzió során a β' -AuZn fázisban kialakuló meredek koncentrációgradiensre utal. A nagy összetétel változás oka az, hogy a keletkezett, közel sztöchiometrikus összetételű B2-szerkezetű fázisban a diffúzió lassú, mivel ennél az összetételnél a legnagyobb a keletkezett AuZn fázis rendezettsége [193,194]. Ez az a hely, ahol $\bar{D}_{Au} \approx \bar{D}_{Zn}$, illetve $v = 0$.



5.1. ábra. (a) BSE kép a diffúziós zónáról. (b) az 773 K-en 17.25 h-ig Ar+5%H₂ atmoszférában hőkezelt Au-Au₃₆Zn₆₄ (γ' -AuZn₂) diffúziós párban keletkezett β' -AuZn fázisban kiszámolt Kirkendall-sebességtér. A sebességeloszlás görbét a $v = x/2t$ egyenes a K₁, K₂ és K₃ helyen metszi. A metszéspontokból csak kettő, a K₁ és K₃ felel meg stabil Kirkendall-síknak. Az $x = 0$ hely a Matano-síkot jelzi [182].

A kialakult zónában a Kirkendall sebességtérét vázlatosan a 5.1b ábrán mutatom. A görbét a Matano- és a két Kirkendall-sík, valamint a $v = 0$ sebességhez tartozó kontrasztátmenet fázishatárokhöz képest viszonyított helyzete alapján vázoltam fel. A 5.1.1 alfejezetben vázolt gondolatmenet alapján előfordulhat, hogy a sebességgörbét a $v = x/2t$ egyenes akár – ahogyan az az ábrán is látható – három helyen is metssze. Ez azt jelenti, hogy a diffúziós zónában három olyan sík létezik, ami a hőkezelési idővel parabolikusan tolódik el, azaz három Kirkendall-sík létezik. Ez kísérleti szempontból azt jelenti, hogy hőkezelés után az eredeti határfelületre rakott markereket a K₁, K₂ és K₃ metszéspontoknak megfelelően három jól elkülönülő sorban kellene látnunk a β' rendezett intermetallikus fázisban.

Fenomenologikus szempontból, a diffúziós zóna adott helyén, határozottan elkülönülő Kirkendall-jelek azt sugallják, hogy ezek az időkben állandó koncentrációjú helyek úgy viselkednek, mint egy-egy "attraktor", melyek vonzzák a környezetében lévő jelölőket/markereket. A kölcsönös diffúzió során ezek a "vonzó" helyek gyűjtik össze a környezetükben lévő markereket, vagyis ezeken a helyeken, illetve ezek közvetlen közelében a Kirkendall-sebesség hely szerinti gradiense negatív kell legyen. Ha ugyanis valamilyen helyi zavar, perturbáció miatt egy-egy marker részecske a Kirkendall-sík elé kerül, akkor a sebessége csökken, ha pedig mögé, akkor a sebessége növekszik, míg végül a jelölők az "attraktoron", a vonzó Kirkendall-síkon gyűlnek össze.

Követve ezt az érvelést, a Kirkendall-sík stabil, ha a Kirkendall-sebességgörbe és a $v = x/2t$ egyenes metszéspontjában a sebesség gradiense negatív és instabil, amennyiben a metszéspontban a sebesség gradiense pozitív. Eszerint a 5.1b ábrán mutatott esetben a három közül csak két Kirkendall-sík, a K_1 és a K_3 ragadja magával a markereket a kölcsönös diffúziós folyamat kezdetétől, ezek a stabil Kirkendall-síkok, a K_2 sík – ahol a sebességgradiens pozitív – pedig instabil, ezen a helyen nem is várhatunk jelölő részecskéket.

Megállapítottuk tehát, hogy a sík instabil, ha a sebesség hely szerinti gradiense pozitív [181]:

$$\left. \frac{\partial v}{\partial x} \right|_{x_K} > 0. \quad (5.2)$$

Mivel térfogati diffúzió kontrollált folyamatról van szó, használhatjuk az első fejezetben leírt Boltzmann transzformációt, a $\lambda = x/\sqrt{t}$ változó bevezetésével. A (1.57) egyenlet felhasználásával a fenti (5.2) egyenlet így módosul:

$$\frac{d}{d\lambda} \left[(\bar{D}_B - \bar{D}_A) V_B \frac{dC_B}{d\lambda} \right]_{\lambda_K} > 0, \quad (5.3)$$

ahol λ_K a Kirkendall-síknak megfelelő érték. Használjuk a fenti egyenlőtlenséget, valamint a Fick II. törvény alábbi, az (1.26) egyenletben kapott transzformált alakját:

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{dC_B}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left(\tilde{D} \frac{dC_B}{d\lambda} \right),$$

ahol $\tilde{D}$ a Darkeni kölcsönös diffúziós együttható. Behelyettesítés után a következő kifejezést kapjuk:

$$\frac{d}{d\lambda} \left(\frac{\bar{D}_B - \bar{D}_A}{\tilde{D}} V_B \right) \tilde{D} \frac{dC_B}{d\lambda} \Big|_{\lambda_K} + \frac{\bar{D}_B - \bar{D}_A}{\tilde{D}} V_B \frac{d}{d\lambda} \left(\tilde{D} \frac{dC_B}{d\lambda} \right)_{\lambda_K} > 0. \quad (5.4)$$

További átalakítás után:

$$\frac{d}{dC_B} \left(\frac{\bar{D}_B - \bar{D}_A}{\tilde{D}} V_B \right) \Big|_{C_K} \tilde{D} \left(\frac{dC_B}{d\lambda} \right)_{\lambda_K}^2 - \frac{\lambda_K}{2} \frac{dC_B}{d\lambda} \Big|_{\lambda_K} \frac{\bar{D}_B - \bar{D}_A}{\tilde{D}} V_B > 0, \quad (5.5)$$

ahol C_K a Kirkendall-síkon mért koncentráció. A Kirkendall-sík pozíciójában ($x = x_K$) az (1.57) és (1.81) egyenletek jobb oldalai egymással egyenlőek:

$$\frac{\lambda_K}{2} = (\bar{D}_B - \bar{D}_A) V_B \frac{\partial C_B}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda_K}.$$

Behelyettesítve ezt az (5.5) egyenletbe:

$$\tilde{D} \left(\frac{dC_B}{d\lambda} \right)^2 \left[\frac{d}{dC_B} \left(\frac{\bar{D}_B - \bar{D}_A}{\tilde{D}} V_B \right) - \left(\frac{\bar{D}_B - \bar{D}_A}{\tilde{D}} V_B \right)^2 \right] > 0.$$

A műveletek elvégzése után a következő kifejezést kapjuk [182]:

$$\frac{d}{dC_B} \left[\frac{\tilde{D}}{(\bar{D}_B - \bar{D}_A)V_B} \right] < -1. \quad (5.6)$$

Használjuk az (1.49) egyenlettel definiált Darkeni kölcsönös diffúziós együtthatót a következő formában:

$$\tilde{D} = C_A V_A \bar{D}_B + C_B V_B \bar{D}_A.$$

Átalakítva az (5.6) egyenletet:

$$\frac{d}{dC_B} \left[\frac{C_A V_A / V_B + C_B r_{AB}}{1 - r_{AB}} \right] < -1,$$

ahol bevezettük az $r_{AB} = \bar{D}_A / \bar{D}_B$ jelölést. Tegyük fel az egyszerűség kedvéért, hogy $V_A = V_B = V_m$, ekkor a fenti (5.6) instabilitási kritérium tovább egyszerűsödik [182]:

$$\frac{d}{dX_B} \left(\frac{\bar{D}_A}{\bar{D}_B} \right) \Big|_{X_K} < 0,$$

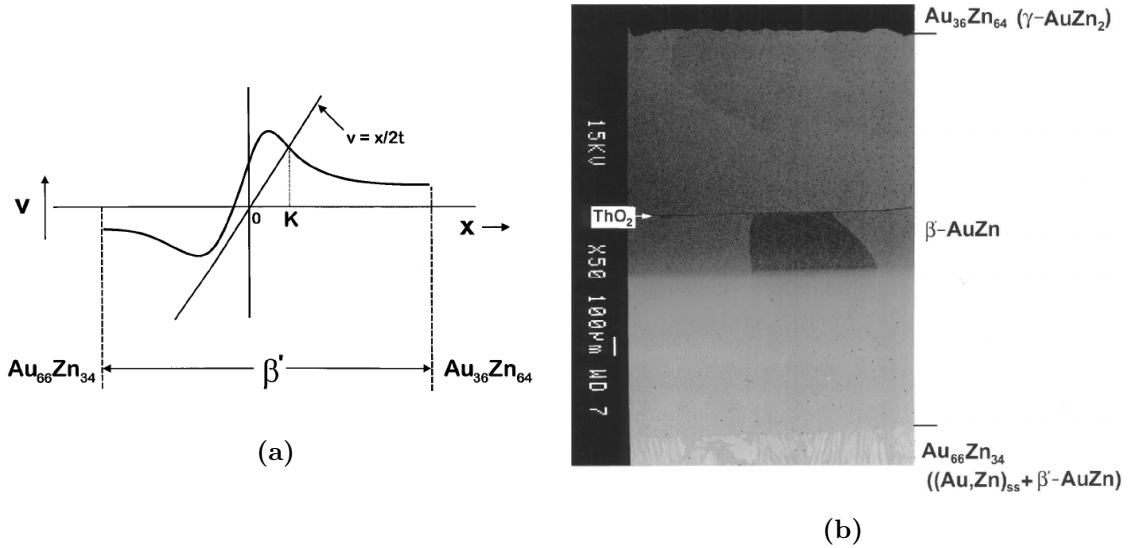
itt X_B a B komponens atomtörtje. Tehát, ha a grafikus meghatározás során valamely összetétel tartományban várható Kirkendall-sík, ott meg kell vizsgálni, hogy az A és B komponens intrinszik diffúziós együtthatóinak hányadosa hogyan változik a növekvő B koncentráció irányában. Ha a hányados csökken, akkor a Kirkendall-sík biztosan instabil lesz ².

Fontos, hogy a metszéspontok számát nemcsak a görbe alakja, hanem a Matano-sík helye ($x = 0$) is befolyásolja. Ha pl. a tiszta Au-hoz kis mennyiségben Zn-et adunk, a görbe alakja nem változik, de eltolódik az x-tengely mentén, mivel a Matano-sík is eltolódik a Zn-ben dúsabb oldal felé. Ekkor a $v = x/2t$ egyenes csak egyszer metszi a sebességgörbét, mint ahogyan az az 5.2a ábrán látható. Az is nyilvánvaló, hogy a stabil Kirkendall-sík a diffúziós termék Zn-ben dúsabb oldalán várható. Erre látunk példát az 5.2b ábrán, ahol diffúziós pár egyik fele az $\text{Au}_{36}\text{Zn}_{64}$ összetételű γ' fázis, míg a másik oldal az $\text{Au}_{66}\text{Zn}_{34}$ kétfázisú ötvözet. A mintát 773 K-en hőkezeltük. A kétfázisú ötvözet a 48 órás homogenizáló hőkezelés után telített Au-Zn szilárd oldatot és β' intermetallikus fázis tartalmazott. Ezen az ábrán is látható a kontraszt ugrásszerű változása, melynek oka ugyanaz, mint a korábbi minta esetében. Ahogy várható volt, a ThO_2 részecskék egy egyenes vonal mentén helyezkednek el a β' intermetallikus fázis Zn-ben gazdagabb részében (K pont az 5.2a ábrán).

Ugyanezt a gondolatmenetet használva, ha a sebességteret leíró görbe a minta Au-ban dúsabb oldala felé mozdul, akkor mivel a Matano-sík az Au oldal felé tolódik, a metszéspont is az Au-ban dúsabb oldalon lesz, ide várható egy stabil Kirkendall-sík megjelenése (ld. 5.3a ábra). Ennek kísérleti bizonyítéka látható a 5.3b ábrán. Tiszta Au és homogenizált $\text{Au}_{40}\text{Zn}_{60}$ összetételű kétfázisú ötvözetet használtunk diffúziós párként. Az ötvözet γ (AuZn_2) anyafázisba ágyazott β' precipitátumokból állt. A várakozásnak megfelelően a képen egy stabil Kirkendall-sík látható, mégpedig az Au-ban dúsabb oldalon.

Utolsó lehetőségként azt kell megvizsgálunk, amikor a Kirkendall-sebességet leíró görbe és a $v = x/2t$ egyenes metszéspontja a pozitív gradiensű részre esik. Ilyenkor instabil Kirkendall-sík megjelenése várható (5.4c ábra). Ebben az esetben nincs olyan "attraktor", mely vonzaná a jelölő részecskéket, vagyis nincs jól definiált Kirkendall-sík. Erre az esetre mutat példát az 5.4a ábra, melyben a diffúziós párt homogenizált $\text{Au}_{40}\text{Zn}_{60}$ összetételű kétfázisú ötvözet, valamint $\text{Au}_{70}\text{Zn}_{30}$ összetételű szilárd oldat alkotta. A mintát ebben az

²Az itt felsorolt stabilitási kritériumok csak a Kirkendall-síknál, illetve a Kirkendall-síkhoz tartozó X_K összetételnél érvényesek.



5.2. ábra. (a) 773 K-en 17 h-ig Ar+5 % H₂ atmoszférában hőkezelt γ' -AuZn₂ (Au₃₆Zn₆₄) és a kétfázisú Au₆₆Zn₃₄ ((Au,Zn) szilárd oldat + β' -AuZn) ötvözet alkotta diffúziós párban keletkezett β' -AuZn fázisban kiszámolt Kirkendall-sebességgörbe. A sebességeloszlás görbét a $v = x/2t$ egyenes csak egyszer metszi, a reakcióréteg Zn-ben gazdag oldalán. (b) BSE kép a diffúziós zónáról. [182]

esetben is 773 K-en hőkezeltük átfolyó Ar + 5 at% H₂ atmoszférában, a hőkezelési idő 6 h volt. Az előző példakkal ellentétben a keletkezett intermetallikus fázisban nem látunk olyan határozott vonalat, mely a Kirkendall-síkra utalna. Nagyobb nagyításban azonban, ott ahol az instabil Kirkendall-síknak lennie kell, észrevehetőek a diffúziós zónában lévő ThO₂ részecskék, melyek a diffúzió irányában térben egyenletesen szétszórva helyezkednek el (ld. 5.4b ábra). Olyan, mintha a rendszer elfeledkezett volna arról, hol volt az eredeti érintkezési-felület.

Hasonlóan meggyőző példákat mutattak be Au/Ni és Fe/Pd szilárd-oldat rendszerekben. Az Au/Ni diffúziós párban a sebességteret leíró görbének az egyenessel való metszéspontjánál negatív a görbe meredeksége, a Fe/Pd rendszerben azonban a metszéspontnál gradiens pozitív, és így ott instabil Kirkendall-sík várható. A kísérletek mindkét rendszerben igazolták az előrejelzéseket [181, 195].

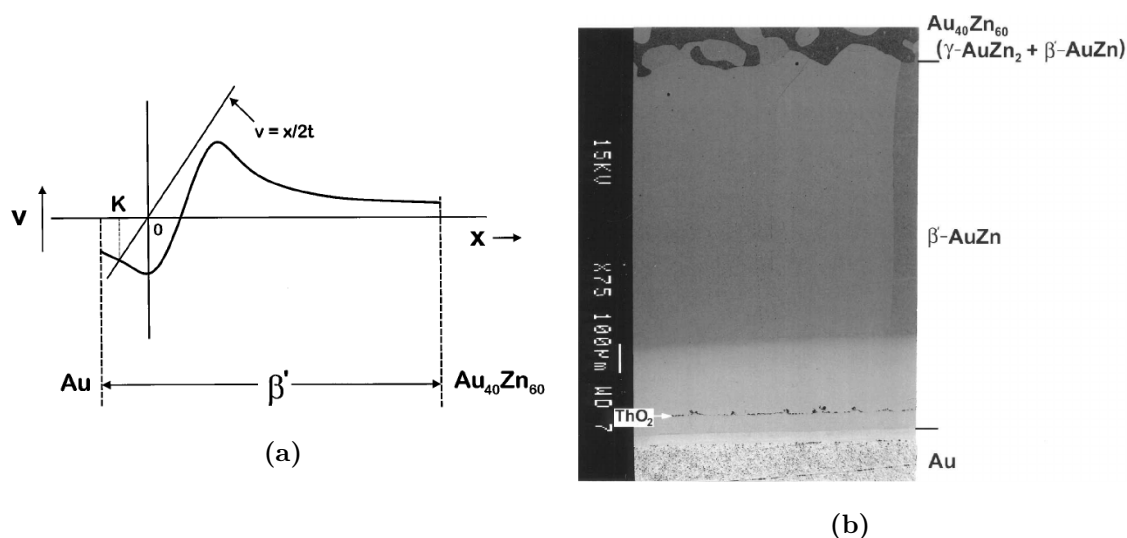
Egynél több Kirkendall-sík nemcsak akkor jelenik meg, ha a reakciótermék egyfázisú tartomány. A 5.5a ábrán egy olyan minta SEM képe látható, melyben a kölcsönös diffúziós kísérletben több fázis is keletkezik [181]. A diffúziós zóna Ti/Ni diffúziós pár 1123 K-en 196 h-ig tartó hőkezelése során jött létre. Három intermetallikus fázis növekedett: TiNi₃, TiNi és Ti₂Ni. A hőkezelés után két Kirkendall-síkot látni. A korábban bemutatott grafikus módszer itt is alkalmazható (ld. 5.5b ábra), bár a Kirkendall-sebesség kiszámolása módosul [187, 197]:

$$v = \frac{(\bar{D}_A/\bar{D}_B) - 1}{(\bar{D}_A/\bar{D}_B)N_B + N_A} \left(\frac{\tilde{D}_{int}}{\Delta x} \right),$$

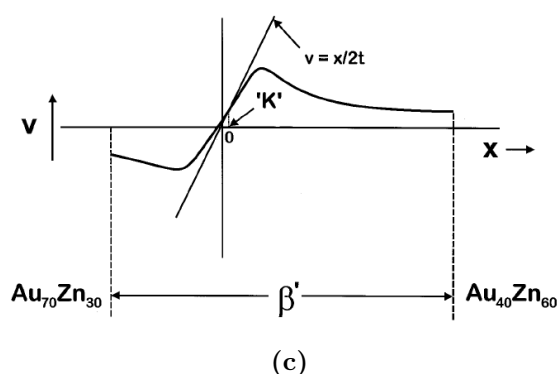
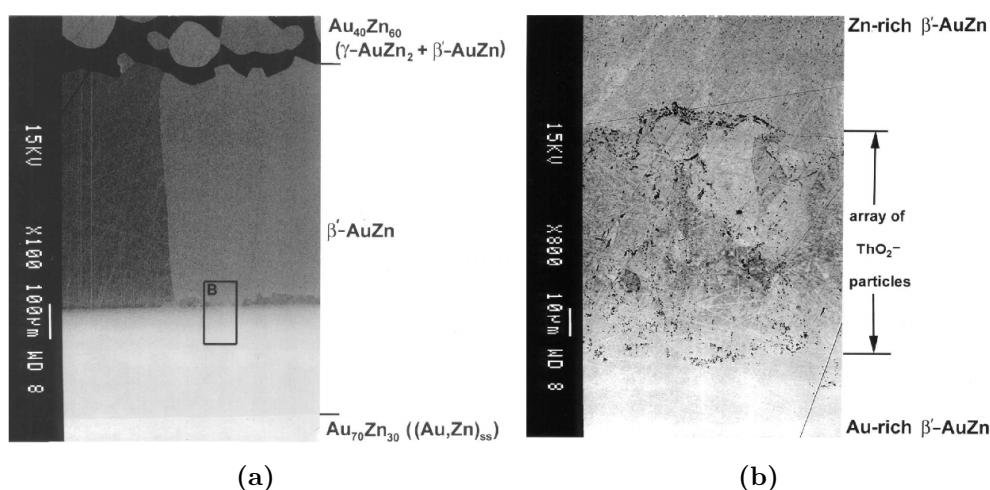
ahol Δx a fázis vastagsága, $\tilde{D}_{int}$ pedig a keletkezett vonalfázis ún. integrális diffúziós együtthatója [49, 198]³.

A Ti/Ni diffúziós pár diffúziós zónájának sebességterét mutatja a 5.5b ábra. A $v = x/2t$ egyenes két helyen metszi a görbét, eszerint két Kirkendall-sík várható, egy a TiNi és egy

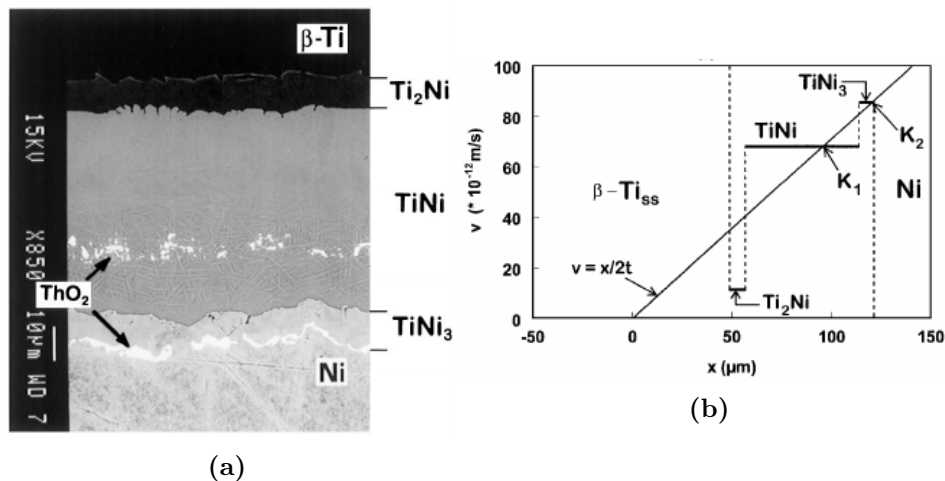
³Anennyiben a szilárdtest reakció során keskeny koncentrációtartományban létező. ún. vonalfázis keletkezik, az integrális diffúziós együtthatót ($\tilde{D}_{int}$) szokás bevezetni a komponensek eloszlásának leírásához a reakció során kialakult tartományban [199]. Az állandó, definíció szerint a kölcsönös diffúziós együttható integrálja a fázis határai (X_1 és X_2) közt: $\tilde{D}_{int} = \int_{X_1}^{X_2} \bar{D} dX$.



5.3. ábra. (a) 773 K-en 17.5 h-ig Ar+5 % H₂ atmoszférában hőkezelt Au és Au₄₀Zn₆₀ (γ' AuZn₂ + β' -AuZn) kétfázisú ötvözet alkotta diffúziós párban keletkezett β' -AuZn fázisban kiszámolt Kirkendall-sebességgörbe. A sebességeloszlás görbét a $v = x/2t$ egyenes csak egyszer metszi, a reakcióréteg Au-ban gazdag oldalán. (b) BSE kép a diffúziós zónáról. [182]



5.4. ábra. (a) 773 K-en 17.5 h-ig Ar+5 % H₂ atmoszférában hőkezelt Au₇₀Zn₃₀ és Au₄₀Zn₆₀ alkotta diffúziós pár mikroszerkezete BSE képen. (b) Az (a)-n B-vel jelölt tartomány nagyított képe. (c) A diffúzió során keletkezett β' -AuZn fázisra kiszámolt Kirkendall-sebességgörbe. A sebességeloszlás görbét a $v = x/2t$ egyenes a K-pontban metszi, ahol a Kirkendall-sebesség gradiense pozitív. Az ehhez tartozó Kirkendall-sík instabil, ezt bizonyítja, hogy a kölcsönös diffúzió során az eredeti határfelületre rakott ThO₂ Kirkendall-jelek szétszóródtak. [182]



5.5. ábra. (a) A Ti/Ni diffúziós párról készült BSE-kép. A mintát 1123 K hőmérsékleten 196 h-ig hőkezeltük. A kiindulási anyagok közé ThO₂ részecskéket helyeztünk (a β-Ti szilárd oldat nagyon vastag, ezért a képen nem látható az α-Ti kiindulási anyag). (b) A Kiszámított Kirkendall-sebességgörbe. Az $x=0$ itt is a Matano-síkot, ebben az esetben a kiindulási kontaktus helyét jelöli. A Kirkendall-sebesség a β-Ti szilárd oldatban 10^{-9} m/s-nak adódott. [181, 184]

a TiNi₃ fázisban. A 5.5a képen a ThO₂ részecskék által kijelölt síkokat éppen a grafikus módszer által jósolt helyen találjuk.

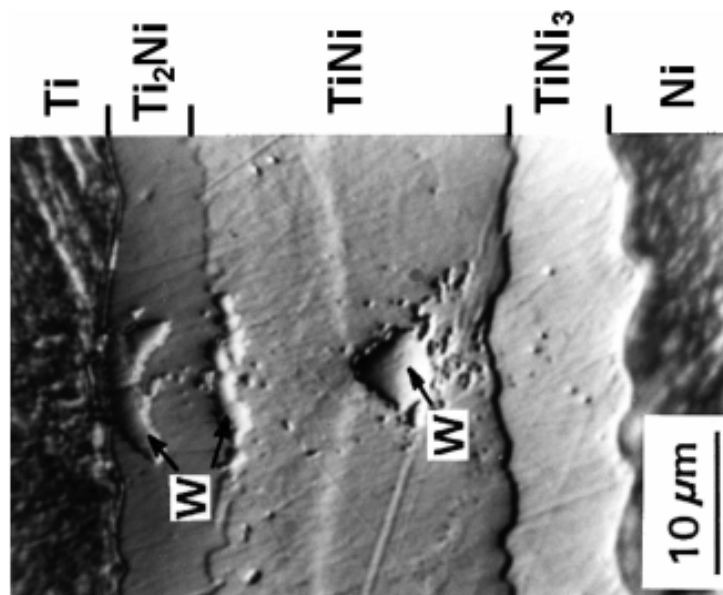
5.1.4. Diszkusszió

Számos kétalkotós rendszerben találtak egynél több Kirkendall-síkot, vagyis a jelenség nem egyedi [187, 195–197, 200]. Érdekességgépp megjegyzem, hogy a Ti/Al rendszerben három stabil Kirkendall-sík is keletkezhet [184, 200]. A bemutatott két példa és a megjelent nagyszámú publikáció egyértelműen bizonyítja, hogy diffúzió kontrollált szilárdtest reakciók során egynél több Kirkendall-sík is megjelenhet. Egy és többfázisú kiindulási anyagok közt végbemenő kölcsönös diffúzió során több stabil sík is létezhet, de olyan esetet is láttunk, hogy nem keletkezett határozott Kirkendall-sík, amit instabil, vagy virtuális Kirkendall-síknak neveztek. Fontos de nem tisztázott kérdés, hogy ez utóbbi esetben mi és hogyan befolyásolja a marker részecskék térbeli eloszlását. Megjegyezem, hogy bár folynak számítógépes szimulációs vizsgálatok [185, 201], mindez ideig nem javasoltak olyan atomi szintű mechanizmust, ami magyarázná az inert részecskék kölcsönös diffúzió során tapasztalt viselkedését.

Érdekes kérdés, hogy miért nem fedezték fel korábban kísérletileg ezt a jelenséget, annak ellenére, hogy szinte minden kölcsönös diffúziós mérés során használják a Kirkendall effektust pl. intrinszik együtthatók meghatározására. A kérdésre egyrészt az lehet a válasz, hogy a legtöbb esetben valószínűleg nem használtak megfelelő markereket. A késelelem oka az is lehetett, hogy a terület tudományos közössége tényként fogadta el a Kirkendall-sík stabilitását és egyediségét, mivel ez az a folyamat, aminek kapcsán bebizonyosodott, hogy a kristályos szilárdtestekben végbemenő diffúzió egyik lehetséges és meghatározó mechanizmusa a vakancia-mechanizmus.

Meg kell azonban jegyezni, hogy több olyan kísérleti eredmény is született, amely nem támasztotta alá teljes mértékben az általánosan elfogadott nézetet. Ezek közül két számomra meghatározó mérésorozatot említek meg.

Az első munkában [196, 202] a Ti/Ni rendszerben végzett kölcsönös diffúziós vizsgálatok során 10 μm-vastagságú volfrám huzalt használtak Kirkendall-jelként. 1023 K-en 72 h órás hőkezelés után (vákuumban) azt tapasztalták, hogy a volfrám huzal hosszában elhasadt és a darabjait egymástól viszonylag nagy (≈ 20 μm) távolságban találták meg a SEM-



5.6. ábra. Ti-Ni diffúziós pár hőkezelése során az eredeti határfelületre helyezett, eredetileg $10\ \mu\text{m}$ átmérőjű, kör keresztmetszetű, Kirkendall-jelként használt volfrám huzal a hőkezelés során deformálódott és el is tört. A hőkezelés paraméterei: $1023\ \text{K}$, $72\ \text{h}$, vákuum (fénymikroszkópos felvétel) [196].

felvételeken. A huzalok ilyen elhasadása teljesen érthetetlen volt, hiszen a rendszerben a volfrám minden szempontból megfelelő markernek tűnt. A szerzők azt a következtetést vonták le, hogy egyik volfrám darab sem reprezentálja a Kirkendall-síkot.

A második mérésorozatban [186] az Au/Zn kétalkotós rendszerben látták a markerek szokatlan viselkedését. $773\ \text{K}$ -en hőkezelték Au/ γ (AuZn₂, 64 at%Zn) diffúziós párt, $5\ \mu\text{m}$ vastagságú volfrám markereket használva. A hőkezelés után a minta keresztmetszetének vizsgálata során a volfrám markerek mellett, egy másik helyen, az előkészítés során az eredeti határfelületre került polírozóanyagot is megtalálták a reakciótermékben. A jelenségre nem adtak magyarázatot, következtetést nem vontak le.

Amint a fejezetben bemutatam, ha ugyanezekben a rendszerekben kis méretű ThO₂ részecskéket használunk jelölőként, azok határozott sorokba rendeződnek (ld. 5.5b ábra). Felhasználva Bastin [202] Ti/Ni rendszerben mért diffúziós adatait, megkonstruálható a sebességtér (ld. 5.5a ábra) és a grafikus módszert használva magyarázható a volfrám jel viselkedése. Mint azt bemutatam, az Au/Zn rendszer önmagában alkalmas volt a jelenség csaknem minden megjelenési formájának bemutatására (egy, két stabil, illetve instabil Kirkendall-sík.)

A fejezetben leírt kutatási eredmények jelentősége az, hogy új aspektusát adják ennek a jól ismert jelenségnek, emellett pedig technológiai szempontból is lényeges üzenetet hordoznak, mivel minden olyan alkalmazásban, ahol két anyag közt diffúziós kötést alkalmaznak (kompozit anyagok, vékony filmek, mikroelektronikai eszközök stb.), fellép a Kirkendall effektus. A megjelenő stabil Kirkendall-síkok fokozottan problémás helyek, mivel az ilyen mikroszerkezeti hibák környékén az anyag gyengébb, külső mechanikai, vagy hőhatásra is eltörhet [181–185]. Úgy gondoljuk, hogy a jelenség alkalmas lehet a periodikus szerkezet kialakulásának magyarázatára is.

A periodikus szerkezet kialakulásáról

Kétalkotós kétfázisú rendszerek esetében megmutatták [203], hogy az egyes fázisokban a különböző komponensek intrinszik diffúziós együtthatóinak értékétől, valamint az

érintkező felületek összetételétől függően a fázisokat elválasztó határfelület könnyen kelthet illetve nyelhet el vakanciákat. Általánosságban elmondható, hogy a diffúzió vezérelt fázisátalakulás során a határfelületnek több egymással összefüggő szerepe van [203]:

- lokálisan befolyásolja a vakancia egyensúlyt
- hatással van a helyi koncentrációugrásra
- kíséri a határfelület két oldalán a kristályszerkezet változását

Láttuk, hogy a periodikus szerkezetet mutató rendszerekben igaz, hogy az egyik komponens (Zn,Mg) jóval gyorsabb abban a fázisban, melyben a periodikus rétegszerkezet kialakult. A leggyorsabb komponens reakciófront irányába mutató diffúziós árama azt is jelenti, hogy ezzel ellentétes irányban egy ugyanekkora vakanciaáram folyik. Eszerint a reakciófront, mint határfelület vakancia forrásként működik. Jól ismert [15], hogy ha a vakanciakoncentráció akár $\approx 1\%$ -al eltér az egyensúlyi koncentrációtól, akkor diszlokációkúszás indul meg az anyagban.

Saját kísérleteinkben és az irodalomban található mérésekben is azt látjuk, hogy a periodikus szerkezetet mutató rendszerekben az alpmátrix egy rendezett intermetallikus fázis, melyben a precipitálódott részecskék egy másik kristályrendszerhez tartoznak [135, 136, 204], pl. a Mg_2Ni mátrix hexagonális, míg a sávokat alkotó részecskék köbös, B2 szerkezetű Fe-Co(Ni) szilárd oldatot alkotnak. A részecskék természetesen termodinamikai egyensúlyban vannak a mátrixszal és úgy tekinthetők, mint olyan inert jelölők, melyek "in-situ" keletkeznek a diffúziós zónában a fázis(ok) növekedése közben. Ezt bizonyítják pl. a $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Zn}$ rendszerben tapasztaltak, nevezetesen az, hogy a sávok a δ/ζ intermetallikus fázisok határfelületének mindkét oldalán ugyanabban a formában találhatók meg.

A fejezetben foglaltak alapján mondhatjuk, hogy a folyamat során így keletkezett inert jelölők sávja a Kirkendall effektus miatt, az 5.6 ábrán látható Ti-Ni diffúziós párban tapasztaltakkal analóg módon felhasad. A Pt/SiC rendszerben megfigyeltek alapján feltesszük, hogy létezik egy olyan határfelület, amelynek egyik oldalán az egyik, míg a másik oldalán a másik diffúzióban résztvevő komponens a gyorsabb [136]. A folyamat során ez a határfelület a saját (intrinszik) anyagáramok egyensúlya miatt vakancia forrásként kell működjön. A komponensek különböző fázisbeli eltérő diffúziós együtthatói miatt mind az alpmátrix, mind a diffúzió során létrejött fázisok irányába folyik vakanciaáram. A keletkezett precipitátumok egy része eszerint az (5.6) egyenletnek megfelelően hátramarad, míg mások összetömörülve létrehozzák a precipitátumok sávját, kialakítva így a periódikus mintázatot [136].

A térben és időben periódikus mintázat megjelenésének előrejelzése szilárdtest reakció során ezen magyarázat alapján sem megoldott. Ismerve azonban a kérdéses rendszer állapotábráját, valamint a komponensek diffúziós adatait, jó eséllyel jelezhetjük előre a jelenséget. A fázisdiagram speciális topológiája, melyben a kétfázisú reakciótermék egyensúlyban van legalább a két komponensből álló kiindulási anyaggal, a tapasztalatok alapján feltétlenül szükséges a periódikus mintázat kialakulásához. Egy másik szükséges feltétel a komponensek diffúziós együtthatójának nagy különbsége a keletkező fázisokban. Ennek következménye ugyanis a reakció síkon, vagy annak közelében kialakuló vakanciaáramok divergenciája, amely a Kirkendall-jelek felhasadásához vezet.

5.2. Vakancia források/nyelők és a Kirkendall effektus

5.2.1. Bevezetés

A Kirkendall-síkok stabilitását vizsgáltuk számítógépes szimulációs módszerrel nanométeres méretskálán [185]. Egydimenziós véges térfogat módszert fejlesztettünk

ki Erdélyi [205] munkája alapján. A szimulációval modelleztük a fentebb említett multi-fóliás kísérletet [187]. A sík mintát $n=2000$ szeletre osztottuk, ahol minden egyes szelet egy fóliát reprezentál a fenti kísérletnek megfelelően. A szimuláció során minden iterációs ciklusban kiszámítottuk a szomszédos szeletek közti diffúziós áramokat, melyből a szeletek összetételét és vastagságának változását is meghatároztuk. A számításokban a szeletek falai játsszák a Kirkendall-jelek szerepét. A cellafalak helyzetéből megkaptuk a jelek eltolódási görbét, melyből az (5.1) egyenlet alapján számítottuk ki a Kirkendall-sebességprofil. Fontos megjegyezni, hogy az egyenlet származtatása során a Boltzmann transzformációt használták, vagyis folyamat időben parabolikus jellegét tételezték fel.

A modellszámítás során a rendszerbe vakancia forrásokat és nyelőket építettünk be, vagyis az egyes szeletekben a vakanciakoncentráció nemcsak a különböző atomi áramok miatt változhatott, hanem a források és nyelők aktivitása miatt is. A diffúziót leíró Fick II. törvényben ezt legegyszerűbben az anyagmegmaradást leíró kontinuitási egyenleten keresztül vehetjük figyelembe:

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} = -V_m(\nabla j_i + X_i S_v),$$

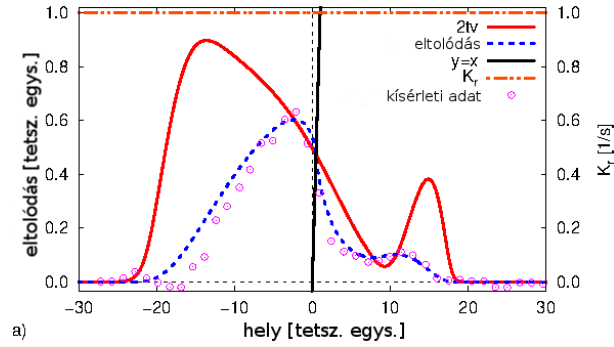
ahol S_v [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$] a vakancia forrás tag, vagyis az egységnyi térfogatban egységnyi idő alatt keletkező vakanciák száma, V_m pedig az atomi térfogat, amit a modellben a vakancia térfogattal egyenlőnek vettünk. S_v -t a következőképpen definiáltuk:

$$S_v \cdot V_m = K_r(X_v^o - X_v),$$

vagyis a vakanciák atomtörtjének keletkezés/elnyelődés miatti változása. S_v arányos vakancia koncentráció egyensúlyi értéktől való eltéréssel. K_r [1/s], egy arányossági tényező, ami a források és nyelők aktivitását mutatja. Lényeges, hogy K_r értéke a források és nyelők eloszlásának megfelelően helyről helyre változhat.

5.2.2. Eredmények

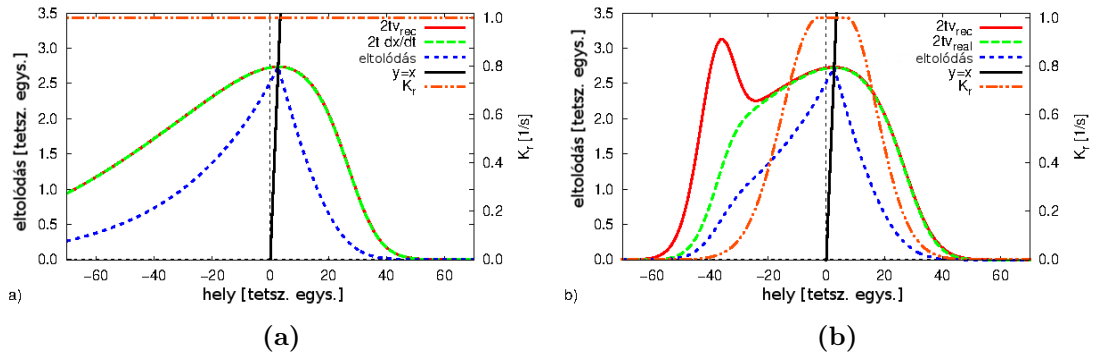
A modell jóságának ellenőrzésére mindenekelőtt a [187] munkában szereplő kísérletet szimuláltuk. A saját diffúziós együtthatókat koncentrációfüggőeknek tekintetük, de az együtthatók hányadosa ($\bar{D}_A/\bar{D}_B = \text{áll.}$) állandó volt a teljes összetétel tartományban. A kölcsönös diffúziós együtthatót a szokásos módon vettük figyelembe ($\bar{D}_D = X_B \bar{D}_A + X_A \bar{D}_B$). A számításokban a fenti munkában közölt diffúziós együtthatókat használtuk. A szimuláció során feltételeztük, hogy a források és nyelők a minta minden szeletében elegendően aktívak ahhoz, hogy a mintában a teljes folyamat során biztosítsák az egyensúlyi vakancia koncentrációt. Az 5.7 ábrán szaggatott vonallal ábrázoltam a szimulációból kapott eltolódási görbét, folytonos vonallal pedig a Kirkendall-sebesség eloszlását rétegről rétegre. Az egyenes vonal a $2tv_K = x_K$ egyenletet reprezentálja. Az ábrán feltüntettem a multi-fóliás kísérletből meghatározott Kirkendall-jel eltolódásokat is. A számított eltolódási, valamint a sebesség eloszlási görbe is jól egyezik a [187] munkában szereplő eredményekkel. A vizsgálatokat ezután olyan modellrendszerre végeztük el, melyben mindkét komponens diffúziós együtthatója exponenciálisan függ a koncentrációtól ($D_i = D_{io} \exp(mD_i)$), de az együtthatók hányadosa állandó ($D_A/D_B = \text{áll.}$). Az 5.8a ábra mutatja a szimuláció eredményét abban az esetben, amikor a vakancia források és nyelők a minta teljes hosszában egyformán aktívak, azaz a vakancia koncentráció a minta minden szeletében megegyezik az egyensúlyi vakancia koncentrációval. Az ábra mutatja az eltolódási (kék szaggatott vonal), valamint a sebességprofil (piros, folytonos vonal). Az $y = x$ egyenes és a sebességprofil metszete jelöli ki az eredeti érintkezési felületre helyezett markerek helyét a folyamat végén. Az 5.8b ábrán ugyanezeket a görbéket rajzoltam fel más forrás/nyelő eloszlást feltételezve. Ahogyan azt a bevezetőben írtam, a K_r



5.7. ábra. A modell ellenőrzése céljából Ni/Pd rendszerben végrehajtott szimuláció eredménye [185]. Az ábra magyarázata a szövegben.

paraméter a mintában helyről helyre változhat. Ez utóbbi esetben azt tételeztük fel, hogy a vakancia források és nyelők csak az eredeti határfelület közvetlen közelében elég aktívak ahhoz, hogy az egyensúlyi vakanciakoncentrációt fenntartsák, ettől távolodva aktivitásuk Gauss eloszlást követve nullára csökken (ld. a piros pontozott vonalat). A feltételezés olyan szempontból jogos, hogy a kontaktfelületen jóval több a szennyező, valamint a felületi egyenetlenség, melyek vakancia forrásként, vagy nyelőként viselkedhetnek, mint a térfogatban.

Ahogy az a klasszikus megközelítésekből következik [15], amennyiben a diffúziós együtthatók hányadosa állandó, a sebességprofil és az eltolódási görbe maximuma egybeesik a Kirkendall-sík helyével mindkét forrás/nyelő eloszlás esetében (ld. az 5.8 ábrákat). Másrészt azonban az 5.8b ábrát tekintve láthatjuk, hogy az ábrázolt sebességprofil lokális maximuma ugyan valóban a Kirkendall-síknál van, de a görbe globális maximuma ettől balra helyezkedik el. A maximum azt jelenti, hogy habár az eredeti határfelületre helyezett markerek stabil Kirkendall-síkot alkotnak, az eredeti határfelülettől balra elhelyezett jelölők egy másik felületen gyűlnek össze ott, ahol a sebességprofil gradiense negatív. Eszerint multi-fóliás kísérlet során előfordulhat olyan eset, hogy a stabil Kirkendall-sík mellett más olyan hely, vagy helyek lehetnek a mintában, melyek vonzzák a mintában elhelyezett jelölőket, illetve általánosabban a minta anyagában lévő, a diffúzióban részt nem vevő szennyezőket. Vagyis gyakorlati szempontból legalább két olyan hely keletkezik a diffúziós folyamat során, amely mechanikailag gyengítheti a mintát.



5.8. ábra. Ideális szilárd oldat esetén (a) mutatja az eltolódási (kék szaggatott), az (5.1) egyenlet alapján számított sebességeloszlási profilt (piros folytonos), a közvetlen cellafal eltolódásból számított sebességprofilt (zöld szaggatott [201]), valamint a vakanciakoncentrációt (piros pontozott) reprezentáló vonalat egyenletes forrás/nyelő aktivitás esetén [185]. A (b) ábrán ugyanezek a görbék láthatók Gauss eloszlású forrás/nyelő aktivitás esetére [185].

A Kirkendall-sebességprofil közvetlenül a cellafalak eltolódásából is kiszámítható (dx/dt) (Az 5.8 ábrán zölddel húzott vonal) [201]. Az 5.8a ábrán a két különböző számítási módszerrel kapott sebességprofil megegyezik, mivel itt a források és nyelők aktivitása a minta egészében megegyezett ($K_r = 1$ mindenütt), vagyis a vakanciakoncentráció az egész filmben egyensúlyi volt, ami parabolikus kinetikához vezetett. Amennyiben a vakancia koncentráció a források és nyelők térbeli eloszlása miatt inhomogénné válik (Gauss eloszlás), a kinetika nem lesz parabolikus. A közvetlen számításból kapott sebességprofil ebben az 5.8b ábrán mutatott esetben jelentősen eltér a korábbtól. Az eltérés oka az, hogy míg az első esetben a sebességeloszlási görbét a folyamat időben parabolikus viselkedését feltételező (5.1) egyenlet alapján számítottuk, a második esetben direkt módon, a szimuláció során kapott cellafal eltolódásból, azaz ez utóbbi esetben semmilyen feltételezést nem tettünk a folyamat kinetikájára vonatkozólag. Jól látható, hogy ezen a görbén csak egy maximum van, nevezetesen az, ahol stabil Kirkendall-sík alakul ki.

5.2.3. Diszkusszió

Kölcsönös diffúziót vizsgáltuk nanométeres méretskálán. A [205] munka alapján egydimenziós véges térfogat módszert fejlesztettünk ki az ún. multi-fóliás kísérlet [187] modellezésére. A Kirkendall eltolódást vizsgáltuk egymásban korlátlanul és részlegesen oldódó rendszerekben, ahol az egyes komponensek diffúziós együtthatói összetételüktől függően is voltak. A számításokat két, térben eltérő vakancia forrás/nyelő eloszlásban végeztük (egyenletes és Gauss eloszlás).

A szimulációk során reprodukáltuk a korábban Ni/Pd rendszerben elvégzett kísérletben kapott eltolódási és sebességeloszlási görbéket [187]. Megmutattuk, hogy a vakancia források és nyelők eloszlásának változtatása hogyan befolyásolja a Kirkendall-sebesség eloszlását a mintában. Láttuk, hogy amennyiben – makroszkópikus minták esetében tapasztaltak alapján – parabolikus diffúziós kinetikát tételezünk fel, a cellafalakon (fóliák felületén) elhelyezett Kirkendall-jelölők nemcsak a stabil Kirkendall-síkon gyűlhetnek össze, hanem attól eltérő helyeken is ott, ahol a sebességprofil gradiense negatív [185]. Úgy gondoljuk, hogy a vakancia források és nyelők egyenletes eloszlástól való eltérése elsősorban a nanométeres tartományában lehet lényeges. A diffúziós folyamatok kezdetét nanométeres méretskálán vizsgálva mi magunk is több kísérletben tapasztaltunk eltérést a parabolikus kinetikától [206–208], azaz jobb, ha a cellafalak eltolódásából közvetlenül határozzuk meg a Kirkendall-sebességprofil. Ezt elvégezve munkatársaim megmutatták [201], hogy a kétféle módon számított sebességprofil jelentősen eltér egymástól. A direkt számításból kapott görbén csak egyetlen maximum található, vagyis *kis méretskálán és rövid időknél* csak egy olyan hely létezik a mintában, ami a Kirkendall-jelek számára attraktorként működik, míg makroszkópikus minták esetén, ahol a hosszú hőkezelési idő miatt a folyamat kinetikája már biztosan a parabolikus kinetikát követi, várhatunk ettől eltérő eredményt.

5.3. Nano méretű mag-héj szerkezetek vizsgálata

5.3.1. Bevezetés

A kölcsönös diffúziós kísérleteket hagyományosan ún. szendvics geometriában végzik, amikor az összetevőket egymással párhuzamos sík lapok választják el egymástól. Ebben a geometriában a kialakuló feszültségek könnyen relaxálhatnak pl. a mintának a diffúzió irányával megegyező irányú deformálódásával, a szabad végeinek elmozdulásával. Amennyiben azonban henger, vagy gömbszimmetrikus, ún. zárt geometriájú mintát készítünk, ahol a két komponens egymáshoz képest koncentrikusan helyezkedik el, a

feszültségek relaxációja nem mehet végbe ugyanilyen módon. A diffúzió során a mechanikai feszültségek kialakulása és relaxációja az ilyen típusú mintákban erősen függ a minta alakjától, méretétől és pl. hengeres, vagy gömbi geometriában a folyamat erős sugárfüggése várható [177, 205, 209, 210]. Az effektus akkora is lehet, hogy a diffúziós folyamat átmehet a Nerst-Planck határesetbe (ld. a 1.4.4 alfejezetet), amikor a diffúziós keveredési folyamatot a lassabb komponens vezérli [177, 209]. A nano méretek tartományában ezen felül azzal is számolni kell, hogy a vakancia források és nyelők közti távolságok összemérhetővé válnak a minta méreteivel, ami azt jelenti, hogy a szokásos vakancia keltési és elnyelési mechanizmusok nem működnek. A vakanciák nem tudnak elnyelődni a mintában (pl. diszlokáció mozgással, vagyis a feszültségek sem tudnak relaxálni), a folyamat vagy átfordul a Nerst-Planck együtthatóval leírható diffúzióba, vagy a vakanciák másképpen nyelődnek el, pl. a szemcsehatárokon, szemcsehatárok metszéspontjainál, az ún. hármas határnál ("triple junction") válnak ki. Az így létrejött üregek révén, az anyagban új felületek keletkeznek, növelve ezzel a minta energiáját (ún. Gibbs-Thomson effektus). Nano méretű mintáknál természetesen ez az utóbbi jelenség sokkal fontosabb járulék a minta teljes energiájában, mint makroszkopikus minták esetében.

Ezzel a pár mondattal érzékeltetni szerettem volna, hogy a pórusok keletkezésének és elnyelődésének részletei korántsem egyszerűek, továbbá rá akartam mutatni, hogy mi indokolja, hogy mindmáig komoly elméleti és kísérleti munka folyik a nano méretű rendszerekben lejátszódó diffúziós jelenség(ek) részleteinek vizsgálatában [211–219].

Gömbi és hengeres elrendezésben mikrométeres skálán végeztek kísérletet Be-Ni mag-héj struktúrájú részecskékben [211], valamint Cd-Ni kétalkotós rendszerben [30, 31, 178, 212]. Az utóbbi kísérletekben Ni-el bevont Cd-huzal hőkezelése során lyukas intermetallikus fázisból álló cső keletkezett, míg az előbbiben BeNi ötvözetből álló gömbhéj jött létre.

Az utóbbi időben számos törekvés történt hasonló üreges héjszerkezet kialakítására a nanométeres mérettartományban [213–219]. Ezekben a kísérletekben fém nanorészecskéket hőkezelték agresszív oxigén, vagy kénes atmoszférában és oxid illetve szulfid nano héjakat kaptak. Azt is megfigyelték, hogy a fém (Al,Cu,Zn) nanogömböcskéket állandó hőmérsékleten hőkezelve, a kialakuló oxid réteg egy kezdeti gyors növekedés után egy maximális vastagságot elérve nem növekszik tovább [217]. Az üreges nanogömbök keletkezésének mechanizmusára a Kirkendall-porozitás analógiájaként tekintettek.

Elméleti megfontolásokban megmutatták, hogy a kísérletekben keletkezett nanohéj szerkezetek a többlet felületi energia miatt instabilak kell legyenek [220]. 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 jelenség mellett az elméleti számolások és számítógépes szimulációk azt is megmutatták, hogy a kétalkotós nanogömbök zsugorodását befolyásolja az ún. inverz Kirkendall effektus is [221–223]. Ennek a jelenségnek a magyarázatánál is lényeges, hogy a két alkotó mobilitása nagyon eltérő, emiatt a gyorsabb komponens a belső határhoz közel szegregálódik, felépítve így egy olyan koncentrációgradienst, ami visszafojtja a kifelé irányuló vakanciaáramot. A két jelenség együttes eredménye az lesz, hogy a nanohéj zsugorodása lelassul. Ni és Cu oxid részecskékben kísérletileg is megmutatták, [224], hogy a nanohéjak zsugorodni kezdenek. Fontos megjegyeznünk, hogy a zsugorodást csak a keletkezés hőmérsékleténél magasabb hőmérsékleten sikerült megfigyelni. Az is bebizonyosodott [225], hogy a Gibbs-Thomson effektus nemcsak a részecskék zsugorodásánál, hanem a kialakulásuk során is fontos szerepet játszik, mivel a formálódó kis görbületes sugarú üregek azonnal ellentétes irányú vakanciaáramot keltenek, csökkentve így a nanohéj növekedésének ütemét.

A számításokat [179, 226–228] kétalkotós szilárd oldatra végezték, a teljes koncentráció-

tartományát figyelembe véve. A diffúzió során kialakuló feszültségtérrel egyik munkában sem számoltak. Megmutatták, hogy állandó hőmérsékleten a nano héj kialakulása egy relatíve gyors növekedési fázissal kezdődik, ami a maximális üregméret kialakulásáig tart. Ezt egy jóval lassabb zsugorodási folyamat követi, melynek végén az üreg teljesen eltűnik. A számítások megmutatták, hogy:

- kialakulhatnak üregek a hengeres, vagy gömbi geometriájú mintákban
- a héjszerkezet kialakulását a gyorsabban diffundáló komponens határozza meg (Darken eset)
- a kialakult nanohéj struktúra nem stabil, az üregek zsugorodnak
- a zsugorodási fázist a lassabb komponens diffúziója kontrollálja (Nerst-Planck eset)
- a kialakuló üreg sugara és a henger, vagy gömb alakú részecske sugara közt lineáris összefüggés áll fenn, amely összefüggésben az egyenes meredekségének koncentrációfüggésére is becslést adtak [229]

Kísérleti eredmények a fenti elméleti jóslások igazolására nem léteztek. Ahogy írtam, egészen sokáig (~2010) csak olyan rendszereket vizsgáltak, melyekben kémiai reakció hatására alakult ki a héjszerkezet, a jelenség magyarázata során pedig rendre elhanyagolták, hogy a vegyületfázis kialakulása fajtérfogat változáshoz, így mechanikai feszültségek felépüléséhez vezethetnek, amely hatással lehet az üregek képződésére.

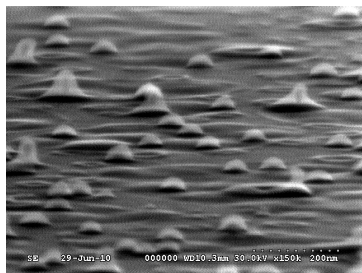
Ezek után olyan kísérleteket terveztünk és végeztünk, melyekben a jelenség fentebb felsorolt okai és következményei közül a legtöbbet kizárhatjuk. Olyan kétalkotós rendszereket választottunk, melyekben a domináns effektus az irányított vakanciaáram és minden egyéb, feszültség felépüléséhez vezető folyamat hatása elhanyagolható. A továbbiakban azt a kísérleti munkát mutatom be, melyeket csaknem ideális Ag/Au és Ag/Pd kétalkotós rendszerekben végeztünk [230–232]. Az *ideális* jelző azt jelenti, hogy a szilárd oldat a teljes koncentráció-tartományban létezik.

A fenti két rendszerben az üregképződést csaknem kizárólag a különböző nagyságú és irányú intrinszik atomi áramoknak tulajdoníthatjuk, azaz *tiszta* Kirkendall-üregképződés várható. A két rendszer annyiban tér el egymástól, amennyiben a résztvevő komponensek olvadáspontja különböző. Az Au/Pd rendszerben a komponensek olvadáspontja távolabb van egymástól, mint az Ag/Au rendszerben, ami azt jelenti, hogy az intrinszik diffúziós együtthatók hányadosa az Ag/Pd rendszerben nagyobb, mint az Ag/Au-esetén⁴.

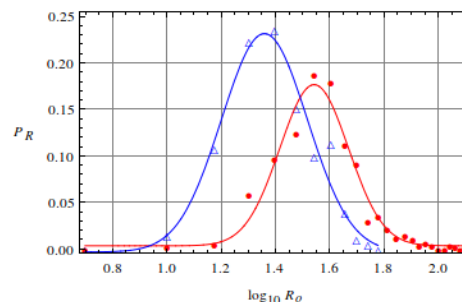
5.3.2. Kísérletek

Folytonos, 10 nm vastag Ag réteget készítettünk vákuumpárológatással, polírozott, <0001> orientációjú, 5x5 mm-es zafír felületen (CrysTec GmbH). A leválasztás során a vákuum 10^{-6} Pa volt. Az így elkészített mintát 6 h-n át hőkezeltük 973 K hőmérsékleten dinamikus gázáramban (5 % H₂+95 % Ar). A hőkezelés során a folytonos film felszakadozott, és egyedi, átlagosan 40 nm átmérőjű ezüst félgömbök alakultak ki a zafír felületén (ld. 5.9 ábra). Az így kialakított felületre a következő lépésben vékony (10-20 nm) Au, illetve Pd réteget párologtattunk. A második réteg vastagságát az első lépésben kialakult félgömbök átlagos átmérőjének függvényében határoztuk meg, így alakítottuk ki a struktúra átlagos összetételét. Az így megtervezett mag-héj szerkezet összetétele megközelítőleg 50 at%-50 at% volt, mérete pedig 30 nm és 170 nm között változott. Pásztázó elektronmikroszkópos (SEM; Hitachi S4300-CFE) képek alapján meghatározva a legtöbb félgömb átmérője a 35-90 nm-es tartományba esett. Az Ag/Pd rendszerben

⁴Ezek az eredmények Glodán Györgyi PhD dolgozatában is szerepelnek, akinek témavezetője voltam PhD munkája során.



5.9. ábra. Ag félgömbök Al_2O_3 hordozó felületén. A részecskék átlagos átmérője $\approx 40\text{nm}$.



5.10. ábra. A $\text{Pd}(\text{Ag})$ részecskék méreteinek különböző tartományokba való esésének valószínűsége (P_R) a sugárintervallumok logaritmusának függvényében ($\lg(R_o)$), a háromszögek $c_{\text{Ag}}=0.54$, a körök $c_{\text{Ag}}=0.67$ sorozathoz tartozó gyakoriságok.

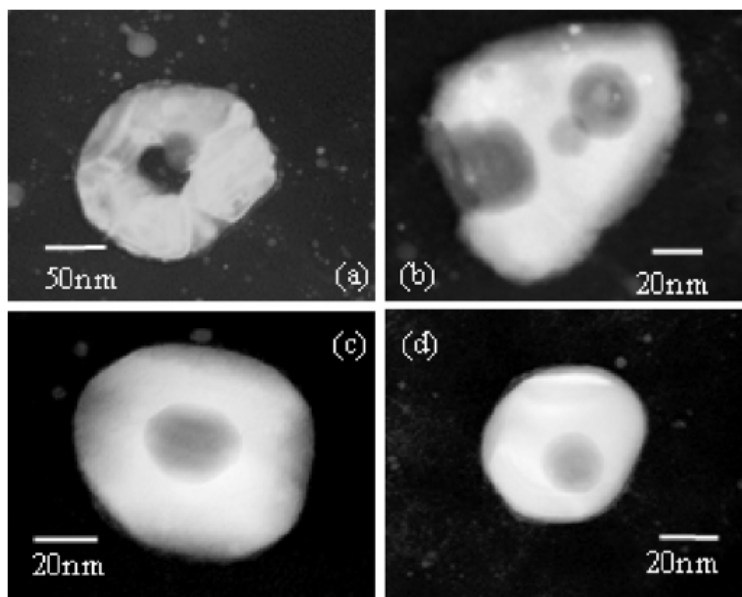
sikerült különböző átlagos méretű Ag nano-gyöngyöket készítenünk. A Pd párologtatás után a félgömbök átlagos R_o sugara $\sim 35\text{ nm}$, illetve $\sim 23\text{ nm}$ volt ⁵, körülbelül 35 %-os szórással. A részecskék mérete lognormális eloszlást követett (ld. 5.10 ábra). A mintakészítést 10, 20, 30, 60, 120 és 180 percig tartó hőkezelés követte, 703 K, 723 K és 743 K hőmérsékleteken ugyanolyan összetételű dinamikus gázatmoszférában, mint amit az Ag félgömbök kialakítása során használtunk. A hőkezelés után a szigetes film félgömbjeit leszedtük a hordozóról, mégpedig egy, a transzmissziós elektronmikroszkópos minta előkészítésnél ismert, replika technikához hasonló módszerrel. A hőkezelt minta felületére kollódium oldatot (nitrocellulóz alkoholos oldata) csepegtettünk. A képződött szerves film megszilárdulása után ezt a lépést többször ismételtük addig, amíg a kollódium-réteg elég vastag lett ahhoz, hogy megfoghassuk és letéphessük a felületről. A zafr felületén lévő nano-részecskék az eljárás során beágyazódnak a szerves kollódiumba, így annak eltávolításával a nano-részecskéket is leszedjük a felületről. A letépett vastag filmet egy amorf szénréteggel bevont TEM-mintatartó rácsra helyeztük, majd több lépésben amil-acetáttal kioldottuk a megszilárdult kollódiumot. A folyamat végén a nanorészecskék az amorf szénhártyára kerültek, melyeket ezután transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM; JEOL 2000FX-II) vizsgáltunk. A vizsgálatok során nagyszámú felülnézeti képet készítettünk a különböző ideig hőkezelt mintákról. A képeken sztenderd képfeldolgozási eljárások alkalmazásával mértük a szigetek és a lyukak méretét nm^2 egységben [230].

5.3.3. Eredmények

A 5.11 ábra mutatja a 743 K hőmérsékleten különböző ideig hőkezelt Ag/Au pórusos nano-héjakat. Látható, hogy az üregek relatív térfogata először növekszik, és egy maximális méretet elérve (kb. 30 perc hőkezelés után) fokozatosan csökken, hasonlóan a számítógépes szimulációkban kapott eredményekhez [179, 205].

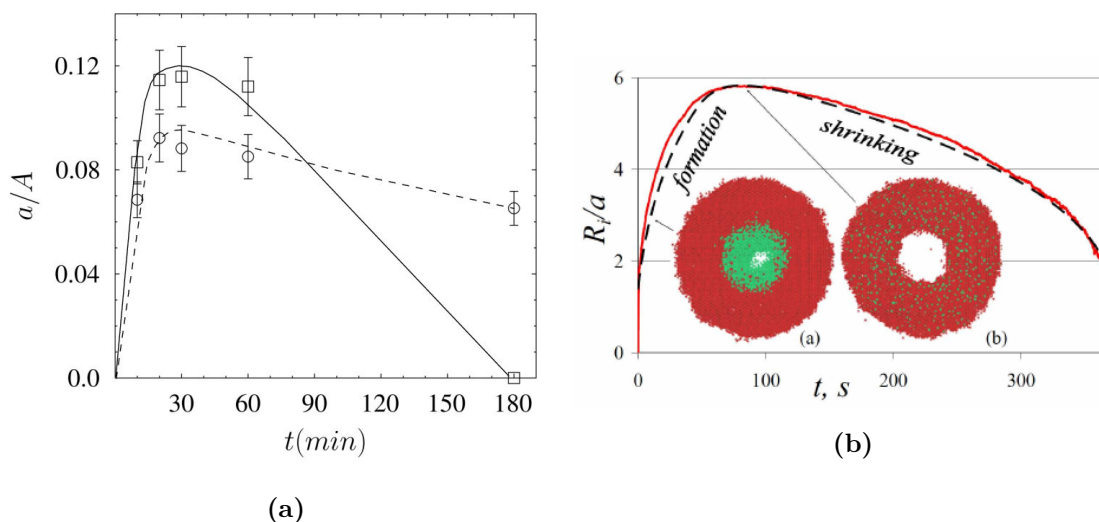
Érdekes megfigyelni, hogy a kialakulási szakaszban a részecske belsejében több pórus is kialakul (5.11b ábra), ami szintén összhangban van a szimulációs eredményekkel, miszerint az üregek kialakulása több pórus szimultán nukleációjával kezdődik [221]. Ahogyan az az 5.11a ábrán látható, a részecskében szemcsehatárok is azonosíthatóak, melyek jelenléte nyilvánvalóan segítheti a pórusok keletkezését és növekedését, ugyanis a szemcsehatárok mentén a diffúzió jóval gyorsabb, mint a térfogatban. Rajzoljuk fel a pórusok és a részecskék területének hányadosát a hőkezelési idő függvényében, amint azt a [228]

⁵A $\sim 35\text{ nm}$ átlagos sugárral rendelkező mintára 1.sorozat, a $\sim 23\text{ nm}$ átlagos sugárral rendelkező mintára 2.sorozat néven fogok hivatkozni



5.11. ábra. AgAu nano-héjak, melyek 743 K-en (a) 10 perc, (b) 20 perc, (c) 30 perc és (d) 60 perc hőkezelés során alakultak ki [230].

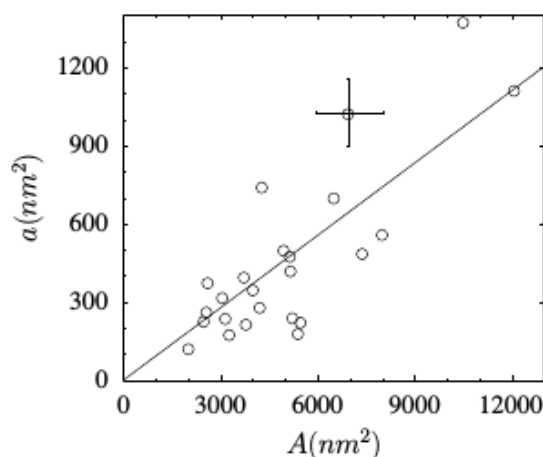
munkában is tették. Ez az ábrázolás azért előnyös, mert kísérleteinkben a részecskék nem egyforma méretűek voltak, hanem a kiindulási méreteknek egy meghatározott méreteloszlása van. Ha a részecskében több pórust találtunk, azok területét összeadva, a részecskéhez egy effektív pórusméretet rendeltünk és az ábrázolás során ezt használtuk. A 5.12a ábrán mutatom a kísérletek során kapott görbét, ami az elméleti munkákban publikált eredményekhez (ld. 5.12b ábra) [179, 226] nagyon hasonló lefutást mutat.



5.12. ábra. (a) A pórusok relatív területe a hőkezelési idő függvényében Ag/Au pórusos nano-héjakban 743 K ($\square$) és 723 K ($\circ$) hőmérsékleteken [230, 232]. (b) Nano-héj kialakulása és összeomlása, a folytonos vonal Monte-Carlo szimulációból, a szaggatott vonal a fenomenologikus modellből kapott görbe ([179] 6. ábrája).

Az ábrán minden pont 20-30 mérés átlagát illetve mérési bizonytalanságát reprezentálja. Látható, hogy az üregek mérete függ a hőmérséklettől. Alacsonyabb hőmérsékleten az átlagos pórusméret kisebb. Az ábra azt is mutatja, hogy 743 K-en 3 h hőkezelés után az üregek teljesen eltűnnek, de 723 K-en a zsugorodási folyamat lassabb. Ugyancsak látható,

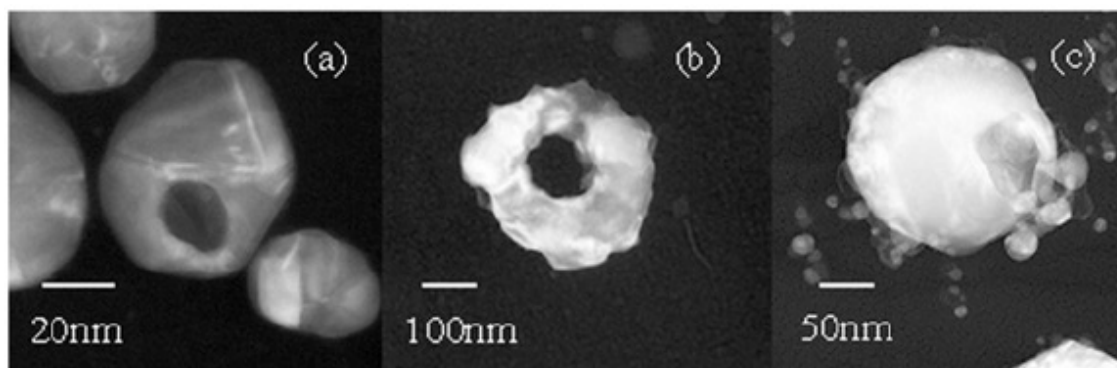
hogy a növekedési szakasz mindkét hőmérsékleten sokkal gyorsabb, mint a zsugorodási. Az adatokra húzott burkológörbének mindkét esetben maximuma van. A szélsőértékhez tartozó hőkezelési időt *átmeneti idő*-nek (t_{cr} "crossower time") neveztük el. Ez definíció szerint az a karakterisztikus idő, amelynél a pórusok mérete (sugara, területe, térfogata) a növekedési szakaszból a zsugorodási szakaszba fordul, tehát az adott rendszerben elérhető maximális üregmérethez tartozó hőkezelési idő. Az elmélettel való összehasonlítás miatt érdemes még felrajzolni a pórusok területét a részecskék területének függvényében. Az 5.13 ábrán látható a mérések eredménye ebben az ábrázolásban. A pontok a 723 K-en, t_{cr} ideig hőkezelt részecskékhez tartozó adatokat reprezentálják. Látható, hogy a relatíve nagy szórás ellenére a mérési pontok egyenessel illeszthetők (a meredekségek 0.12 és 0.09 rendre 743 K és 723 K hőmérsékleten).



5.13. ábra. Pórus terület a részecske terület függvényében 723 K-en, t_{cr} átmeneti időnél történt hőkezelés után [230].

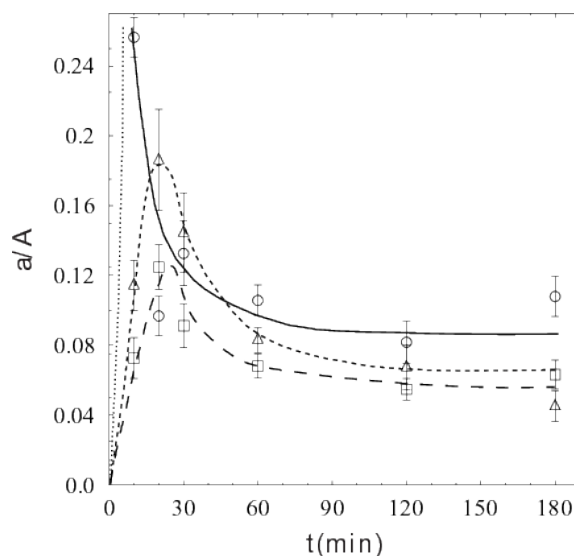
Hasonló méréseket végeztünk Ag/Pd rendszerben, melynek eredményeit a 5.14 ábrán mutatom be [231]. A képen Ag/Pd részecskéket látunk, melyeket 723 K-en hőkezeltünk különböző ideig. A kialakult pórusok kör és poligon keresztmetszetűek. A képek analízálása során, de a 5.14 ábrán is látszik, hogy a részecskékben sokkal kevesebb, általában 1-3 pórus alakult ki és növekedett, ellentétben az Ag/Au rendszerrel, ahol sok pórus keletkezett már a legalacsonyabb hőmérsékleten is. Ez a megfigyelés összhangban van a számítógépes szimulációs eredményekkel [221] és Co-szulfid héjszerkezetek létrehozásakor elvégzett kísérletek alkalmával is hasonló megfigyeléseket tettek [214]. A pórus sugarának (R_p) és a részecske sugarának (R_e) arányát ábrázoltam a hőkezelési idő függvényében az 5.15 ábrán. Az ábrára három különböző hőmérsékleten hőkezelt mintasorozat adatait rajzoltam fel.

Látható, hogy annak ellenére, hogy a vizsgált rendszerek diffúziós tulajdonságai különbözőek, a két rendszer hasonlóan viselkedik. Az ábrázolt görbék bizonyítják a [226, 229] elméleti számolások helyességét is. Meg kell azonban jegyeznem, hogy abban az időintervallumban, ahol a méréseket végeztük, hasonlóan az Ag/Au rendszerben végzett magasabb (743 K) hőmérsékleten végrehajtott mérésekhez, nem tapasztaltuk a pórusok teljes eltűnését [230]. Másrészt viszont, az Ag/Au rendszerrel ellentétben, nem vonhatunk le határozott következtetést a t_{cr} hőmérsékletfüggésével kapcsolatban. Míg a Ag/Au rendszerben a két különböző hőmérsékleten mért görbék maximuma csaknem egybeesett, itt a 5.15 ábra jól látható hőmérsékletfüggést mutat: t_{cr} csökkenő hőmérséklettel növekszik. A legmagasabb hőmérsékleten (743 K), a maximum nem is látható, a behúzott burkológörbe szerint kb. 10 perc hőkezelés után érünk el (szaggatott vonal a 5.15 ábrán). Ebben a rendszerben is igaz, hogy a részecskék mérete lognormális eloszlást követ (ld.



5.14. ábra. 723 K-en kialakult Ag/Pd nano-héjakról készült TEM képek [231, 232]; (a) 10 perc, (b) 30 perc és (c) 60 perc hőkezelési idő.

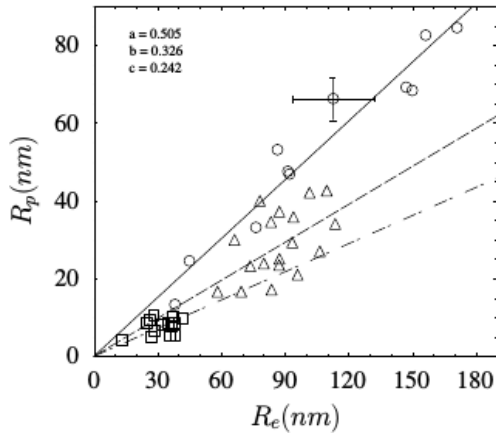
5.10 ábrát). Itt is ábrázoltam a pórusok méretét a részecske méret függvényében. A 5.16 ábrán a pórusugarat ábrázoltam a részecske sugarának függvényében különböző hőmérsékleten t_{cr} -nél, azaz a görbék maximumánál. Az elméleti számításokkal való könnyebb összehasonlítás végett, a pórus sugarát R_p -t a részecske aktuális külső sugarának R_e függvényében ábrázoltam t_{cr} -nél. Mindhárom hőmérsékleten lineáris összefüggést találtunk a [229] munkához hasonlóan. Látható, hogy a hőmérséklet növelésével az egyenesek meredeksége növekszik, ami azt jelenti, hogy ugyanolyan méretű nanorészecske, ugyanannyi ideig tartó hőkezelése esetén magasabb hőmérsékleten nagyobb lesz az effektív pórusméret [231].



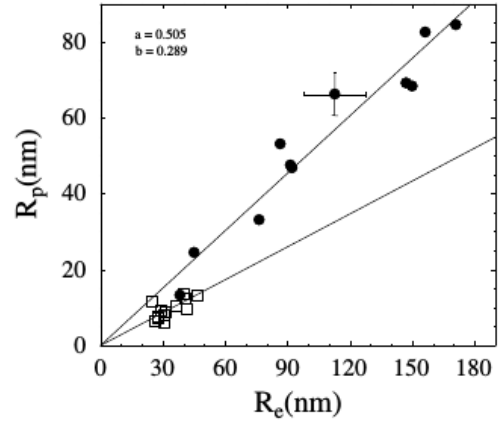
5.15. ábra. A pórusok relatív sugara Ag/Pd rendszerben a hőkezelési idő függvényében [231, 232]; 703 K ($\square$), 723 K ($\triangle$) és 743 K ($\circ$).

Amint azt a kísérleti részben írtam, a zafír felületén kialakított félgömb alakú Ag szigetek mérete mindig egy meghatározott méreteloszlást mutatott. Az Ag/Pd rendszerben ezen felül sikerült két különböző mintasorozatot készítenünk, melyeket ugyanaz a méreteloszlás, de különböző átlagos átmérő jellemzett. A két mintasorozatban a külső részecskeméret (R_e) 20 nm és 50 nm, valamint 40 nm és 150 nm között változott. Megvizsgáltuk, hogyan befolyásolja ez az $R_p(R_e)$ függvény meredekségét. A 5.17 ábra mutatja hogy a nagyobb részecskékhez tartozó egyenes meredeksége csaknem kétszerese a másikénak.

A két sorozat nano-részecskéinek átlagos összetétele különböző volt. A TEM mérések során elvégzett energiadiszperzív röntgenanalízis szerint a héjszerkezetek összetétele



5.16. ábra. Az R_p pólus sugár a részecske külső sugarának függvényében t_{cr} hőkezelési időnél; 703 K ($\square$), 723 K ($\triangle$) és 743 K ($\circ$) ($a=0.505$, $b=0.326$, $c=0.242$; a megfelelő egyenesek meredekségei) [231].



5.17. ábra. Az R_p pólus sugár az részecske külső sugarának függvényében 743 K-en történt hőkezelés után a két különböző kiindulási méretű mintacsoportra [231]; ($a=0.505$) a nagyobb ($\bullet$), ($b=0.289$) a kisebb ($\square$) kiindulási mérethez tartozó egyenesek meredekségei.

65 at%, illetve 55 at% Ag volt a nagyobb, illetve a kisebb részecskék esetén. A kisebb sugarú, kevesebb ezüstöt tartalmazó részecskék esetén az 5.17 ábra szerint – a számításokkal összhangban [229] – az egyenes meredeksége is kisebb.

5.3.4. Diszkusszió

A nanohéjak, vagy nanocsövek keletkezését a legtöbb kísérletben a Kirkendall-üregek képződésével magyarázták függetlenül attól, hogy azok szilárdtest reakció, vagy kölcsönös diffúzió során keletkeztek. A mag-héj (kezdetben az A anyag alkotja a magot, a B anyag a héjat) nanogömb kialakulását a kezdetben a szerkezet magját alkotó gyorsabb komponens diffúziós együtthatója irányítja [179, 213, 228, 233]. Ennek a komponensnek a radiális irányban való gyors kifelé történő diffúziója egy eredő j_v , a középpont felé mutató vakancia-áramot kelt [15]. Habár az üregek nukleációjának és növekedésének részletei komplikáltak lehetnek, elég ha csak a feszültségek kialakulására [214, 230], vagy nemegyensúlyi vakancia-eloszlásra [228], szemcsehatárok jelenlétére gondolunk, a legelfogadottabb nézet szerint az üreg növekedését a magban lévő anyag D_A diffúziós együtthatója kontrollálja. Megmutatták, hogy a héj kialakulásához szükséges t_g idő [214, 228]:

$$t_g \propto \frac{R_o^2}{D_A}, \quad (5.7)$$

ahol R_o a részecske mérete a hőkezelés kezdetekor.

Ahogy korábban már írtam, elméleti számítások szerint az így kialakult héjszerkezet nem maradhat stabil az ún. Gibbs-Thomson effektus miatt [220, 221]. A vakanciakoncentráció ekkor a héj belső oldalán nagyobb, mint kívül, ami egy kifelé folyó vakancia áramhoz, vagyis az üreg zsugorodásához vezet. Ugyanakkor az ún. inverz Kirkendall-effektus [221], lassítja az üreg zsugorodásának mértékét, ugyanis a kifelé folyó vakanciaáram a diffundáló komponensek egy ellentétes irányú, de egymástól különböző nagyságú atomi áramát kelti. A gyorsabb komponens ennek hatására az üreg belső felületére szegregál [221, 222] és az így létrejövő koncentrációgradiens csökkenti a kifelé irányuló vakancia-áramot, vagyis az üreg zsugorodását. Innen kezdve a zsugorodást a lassabb komponens diffúziós együtthatója

vezérli, ami a korábbiak szerint a Nerst-Planck határeset. Gusak és munkatársai [221] kiszámították a zsugorodáshoz szükséges időt, pontosabban megadták azt az időt, mely alatt az üreg mérete a kezdeti értékről (R_{oh}), annak e -ad részére csökken:

$$t_{shr} = \frac{kT}{\gamma\Omega} \frac{R_f^3}{D_A} \left[(1 - X_A) \frac{D_A}{D_B} + X_A \right], \quad (5.8)$$

ahol X_A az A atomok atomtörtje, R_f a részecske mérete a folyamat végén, γ a felületi feszültség, Ω az átlagos atomi térfogat, k a Boltzmann állandó, T pedig az abszolút hőmérséklet. Ha $D_A/D_B \gg 1$, akkor $t_{shr} \propto R_f^3/D_B$. Ezt felhasználva megbecsülhető a t_{cr} átmeneti idő az üregek zsugorodási illetve a növekedési idejének hányadosaként [231]:

$$t_{cr} \sim \frac{t_{shr}}{t_g} \sim \frac{D_A}{D_B} \frac{R_f^3}{R_o^2}. \quad (5.9)$$

Az anyagmegmaradás miatt feltehető, hogy $(R_f/R_o)^3 \approx 1$, amiből következően $R_f/R_o \approx 1$. Mivel $D_A \gg D_B$ és a lassabb komponens diffúziós aktivációs energiája nagyobb mint a gyorsé ($Q_A < Q_B$), így [231]:

$$t_{cr} \sim \exp \left[\frac{Q_B - Q_A}{kT} \right] \quad (5.10)$$

ha R_o állandó. Ez a kifejezés valóban megmagyarázza, hogy növekvő hőmérséklettel t_{cr} csökken, továbbá megerősíti azt az feltevést, mely szerint a növekedést a gyorsabb, míg a zsugorodást a lassabb diffúziós komponens kontrollálja.

A fenti gondolatmenetet folytatva, ha a diffundáló komponensek diffuzivitása nagyon eltér (pl. $D_A/D_B > 10^3$), akkor a teljes összezsugorodáshoz szükséges idő túlságosan hosszú lesz, illetve csak akkor figyelhető meg az üregek teljes eltűnése, ha a hőkezelést jelentősen magasabb hőmérsékleten végezzük el, mint ahol azok kialakultak. Ez a magyarázata a [224, 234] munkákban leírt, szilárdtestreakcióval keletkezett nanogömbök, illetve nanocsövek viselkedésének [231, 232].

Ha a $D_A/D_B \approx 1$ azaz a komponensek diffuzivitása közel egyforma, akkor a kialakuláshoz és a zsugorodáshoz szükséges t_g és t_{shr} idők nagyon közel esnek egymáshoz, így a két folyamat vizsgálható ugyanazon a hőmérsékleten, bár a t_{cr} átmeneti idő nem mutat jelentős hőmérsékletfüggést.

Olyan rendszerekben, ahol a diffúziós együtthatók hányadosa a fentiekben tárgyaltakhoz képest közbenső értékeket vesz fel, egyrészt megfigyelhető mind a növekedési, mind a zsugorodási szakasz ugyanazon a hőmérsékleten, másrészt követhető az átmeneti idő eltolódása a hőmérséklet változásának megfelelően. Az általunk végzett kísérletekben számadatokra lefordítva ez a következőket jelenti:

$$D_{Ag/Ag}/D_{Au/Ag} \approx 9, \text{ míg } D_{Ag/Ag}/D_{Pd/Ag} \approx 300$$

a vizsgált hőmérséklet tartományokban [123]⁶. A hányados természetesen összetétel függő lehet, például $D_{Ag/Au}/D_{Au/Au} \approx 2$ (sajnos nincs kísérleti adat $D_{Ag/Pd}$ -re).

Ezek alapján azt állíthatjuk, hogy az Ag/Au rendszerben a két szakasz nagyjából egyforma hosszú lehet, míg az Ag/Pd rendszerben eléggé különböznek egymástól ahhoz, hogy megfigyelhető legyen a t_{cr} átmeneti idő hőmérsékletfüggése [231, 232].

A számítások szerint [229] a t_{cr} -nél mért pórussugár R_p és a kezdeti részecskesugár R_o egymással lineáris kapcsolatban van. Gusak [221] megközelítéséből kiindulva kihasználjuk a térfogat megmaradást: $R_e^3 = R_o^3 + R_p^3$, felhasználva $R_o - R_p = \Delta R < R_o$ -t, felírható [231]:

$$R_e^3 \cong 2R_o^3 \left[1 - \left(\frac{3}{2} \frac{\Delta R}{R_o} \right) \cdot \left(1 - \frac{\Delta R}{R_o} \right) \right] \quad \text{vagyis} \quad R_e \sim R_o. \quad (5.11)$$

⁶A $D_{A/B}$ jelölés az A komponens szennyező diffúziós együtthatóját jelenti a B komponensben.

A mérési eredményeink megfelelő ábrázolásban (ld. 5.16 ábrát) bizonyítják a becslés helyességét, de emellett rámutatnak arra is, hogy az egyenes meredeksége a hőmérséklet növekedésével növekszik [231].

A 5.17 ábrán látható mérési eredmények [229] alapján a kiindulási nano-részecskék különböző összetételével magyarázhatók. Azt találták, hogy az $R_p(R_o)$ egyenes meredeksége a gyorsabb komponens összetételétől függ, a kisebb átlagos összetételű részecskék esetén a meredekség kisebb. Az ábra különböző kiindulási mag-méretű és így két különböző összetételű nano-részecskéken mért adatokat mutatja. A mérések során [231] energiadiszperzív röntgenanalízissel meghatároztuk a részecskék összetételét és azt kaptuk, hogy a nano-részecskék Ag tartalma 65 at% és 54 at% az 1. sorozatra, illetve a 2. sorozatra, így a méréseink megerősítették az elméleti [229] megközelítés helyességét, ugyanis a 2. sorozatra húzott egyenes meredeksége a kisebb.

Végül meg kell jegyezni, hogy ugyan a számolások és a fentebbi gondolatmenet során mindvégig gömbi geometriáról volt szó, a mérési eredményeket félgömb geometriában elvégzett kísérletek során szereztük. Úgy gondoljuk azonban, hogy a félgömbök és a hordozó közti határfelületen a diffúzió elég gyors ahhoz, hogy számottevően ne befolyásolja a vizsgált folyamat kinetikáját. Más szavakkal, feltételeztük, hogy a határfelületi diffúzió sokkal gyorsabb, mint térfogati diffúzió, így mind a növekedési, mind a zsugorodási szakaszt ez utóbbi folyamat kontrollálja. Kísérleti adatok nem állnak rendelkezésre a feltételezés jóságának igazolására, de tehetünk bizonyos becsléseket ismerve pl. az Ag határfelületi diffúziós együtthatóját az Ag/Al₂O₃ rendszerben, valamint az Ag öndiffúziós együtthatóját. Az előbbi 700 K hőmérsékleten $1.5 \cdot 10^{-12}$ m²/s (a szegregációs faktor értéke 1, azaz a határfelület teljesen telített Ag-el) [235], míg az utóbbi $4 \cdot 10^{-19}$ m²/s [123]. Ezek alapján jogos feltételezni, hogy az Ag/Al₂O₃ határfelületen is gyorsabb a határfelületi diffúzió, mint a térfogati (bár lehet, hogy nem 7 nagyságrend a különbség, mint a fenti példában).

6 Függelék

6.1. A Függelék

A kifejezések származtatásához induljunk ki néhány termodinamikából ismert definícióból [37, 38]

$$V_m = X_A V_A + X_B V_B \quad (\text{B1})$$

$$V_m C = 1 \quad (\text{B2})$$

$$dC = dC_A + dC_B \quad (\text{B3})$$

$$dC_A = C dX_A + X_A dC, \quad (\text{B4})$$

valamint a Gibbs-Duham relációból:

$$[X_A dV_A + X_B dV_B]_{T,P} = 0. \quad (\text{B5})$$

A fenti egyenletekben X_i az atomtört, C_i az egyes komponensek koncentrációja, C a molaritás, V_m a moláris térfogat, V_A és V_B pedig az A és B atomok parciális moláris térfogatát jelöli. Szorozzuk (B5)-öt C -vel. Mivel $CX_A = C_A$ és $CX_B = C_B$, ezért:

$$[C_A dV_A + C_B dV_B]_{T,P} = 0. \quad (6.1)$$

Sorozzuk most (B1)-et C -vel. Az egyenlet deriválása után a következőt kapjuk:

$$[C_A dV_A + C_B dV_B + V_A dC_A + V_B dC_B]_{T,P} = 0.$$

az első két tag a (6.1) egyenlet miatt nulla, ezért:

$$V_A dC_A + V_B dC_B = 0. \quad (6.2)$$

Behelyettesítve (B3)-at (B4)-be, a következőt kapjuk:

$$X_B dC_A = C dX_A + X_A dC_B. \quad (6.3)$$

Fejezzük ki dC_B -t (6.2)-ből és helyettesítsük be (6.3)-ba:

$$\begin{aligned} dC_B &= -\frac{V_A}{V_B} dC_A \\ X_B dC_A &= C dX_A - \frac{X_A V_A}{V_B} dC_A, \end{aligned}$$

ahonnan átrendezéssel kapjuk:

$$(X_A V_A + X_B V_B) dC_A = V_B C dX_A.$$

Használjuk a (B1) és (B2) egyenleteket:

$$\begin{aligned}
V_m dC_A &= V_B C dX_A \\
dC_A &= \frac{V_B}{V_m} C dX_A \\
dC_A &= V_B C^2 dX_A \quad \text{vagy} \quad V_m^2 dC_A = V_B dX_A.
\end{aligned} \tag{6.4}$$

6.2. B Függelék

Onsager alapfeltevése szerint [168] lineáris összefüggés áll fenn az intenzív mennyiségek áramai és a hajtóerők között:

$$j_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} R_j \quad (i = 1, 2, \dots, n). \tag{6.5}$$

A fenti kifejezésben $\mathbf{L}$ a konstans fenomenologikus állandók mátrixa, R_j -k a termodinamikai hajtóerőket, n pedig a komponensek számát jelöli.

Háromalkotós diffúzió esetén izoterm, izobár és külső erőterektől mentes esetben az áramok az intrinszik diffúziós áramok a rácshoz rögzített (ún. Kirkendall) vonatkoztatási rendszerben, a hajtóerők pedig az egyes komponensek kémiai potenciáljainak gradiense:

$$j_i = - \sum_{j=1}^3 L_{ij} \nabla \mu_j \quad (i = 1, 2, 3). \tag{6.6}$$

Látható, hogy bármely komponens árama függ az összes többi komponens kémiai potenciáljának gradiensétől. Habár ez a helyes formalizmus, szokás a redukált-mátrix formalizmust használni a Kirkendall vonatkoztatási rendszerben, ahol az $\mathbf{L}$ mátrix nem diagonális elemei nullák, vagyis elhanyagoljuk a keresztagokat, kereszteffektusokat [236]. A kémiai potenciál és az a_i kémiai aktivitási együttható között fennálló összefüggés miatt (1.40):

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial x} = \frac{RT}{X_i} \frac{\partial X_i}{\partial x} \left(1 + \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln X_i} \right).$$

Az i -komponens intrinszik diffúziós árama ekkor:

$$j_i = -L_{ii} \nabla \mu_i = -\frac{L_{ii} RT}{X_i} \left(1 + \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln X_i} \right) \frac{\partial X_i}{\partial x}.$$

Ezzel a kifejezéssel definiálható a Brown-féle véletlen bolyongásból adódó mozgások diffúziós együtthatója, azaz az öndiffúziós együttható. Ha a bevezetőben említett korrelációs effektusokat elhanyagoljuk, akkor ez megegyezik a trésszer diffúziós együtthatóval. Ebben a konkrét esetben ez megtehető, mivel a három komponens köbös szerkezetű szilárd oldatot alkot. A kristály izotróp tulajdonsága miatt az ugrási frekvenciák mindhárom irányban egyenlők. A trésszer együttható tehát a következőképp írható:

$$D_i^* = \frac{L_{ii} RT}{X_i}. \tag{6.7}$$

Az intrinszik diffúziós együttható pedig:

$$D_i = D_i^* \left(1 + \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln X_i} \right).$$

A laboratóriumi rendszerben definiált kölcsönös diffúziós áramok és a rácshoz rögzített vonatkoztatási rendszerben felírt intrinszik áramok közti összefüggés [237]:

$$\tilde{j}_i = j_i - X_i \sum_{j=1}^n j_j. \quad (6.8)$$

Felhasználva a (6.6) egyenletet és a Gibbs-Duhem relációt:

$$\sum_{i=1}^n X_i \nabla \mu_i = 0. \quad (6.9)$$

a (6.8) egyenletből a következőt kapjuk:

$$\begin{aligned} V_m \tilde{j}_1 &= - \left[(1 - X_1) L_{11} + \frac{X_1^2}{X_3} L_{33} \right] \frac{\partial \mu_1}{\partial x} - \left(-X_1 L_{22} + \frac{X_1 X_2}{X_3} L_{33} \right) \frac{\partial \mu_2}{\partial x} \\ V_m \tilde{j}_2 &= - \left(-X_2 L_{11} + \frac{X_1 X_2}{X_3} L_{33} \right) \frac{\partial \mu_1}{\partial x} - \left[(1 - X_2) L_{22} + \frac{X_2^2}{X_3} L_{33} \right] \frac{\partial \mu_2}{\partial x}. \end{aligned} \quad (6.10)$$

Mivel az Onsager mátrixnak csak a diagonális elemei különböznek nullától, így a fenomenologikus együtthatók és a trézer diffúziós együtthatók közt fennálló (6.7) egyenlet használhatjuk [15, 144]. Beírva azt (6.10)-be:

$$\begin{aligned} V_m \tilde{j}_1 &= - \frac{X_1}{RT} [D_1^* + X_1(D_3^* - D_1^*)] \frac{\partial \mu_1}{\partial x} - \frac{X_1 X_2}{RT} (D_3^* - D_2^*) \frac{\partial \mu_2}{\partial x} \\ V_m \tilde{j}_2 &= - \frac{X_1 X_2}{RT} (D_3^* - D_1^*) \frac{\partial \mu_1}{\partial x} - \frac{X_2}{RT} [D_2^* + X_2(D_3^* - D_2^*)] \frac{\partial \mu_2}{\partial x}. \end{aligned} \quad (6.11)$$

Összevetve a (6.11) és (4.1) egyenleteket kapjuk a kölcsönös és trézer együtthatók közti összefüggést:

$$\begin{aligned} \tilde{D}_{11}^3 &= [D_1^* + X_1(D_3^* - D_1^*)] \Phi_{11} + X_2(D_3^* - D_2^*) \Phi_{21} \\ \tilde{D}_{12}^3 &= [D_1^* + X_1(D_3^* - D_1^*)] \frac{X_1}{X_2} \Phi_{11} + X_1(D_3^* - D_2^*) \Phi_{22} \\ \tilde{D}_{21}^3 &= [D_2^* + X_2(D_3^* - D_2^*)] \frac{X_2}{X_1} \Phi_{21} + X_2(D_3^* - D_2^*) \Phi_{11} \\ \tilde{D}_{22}^3 &= [D_2^* + X_2(D_3^* - D_2^*)] \Phi_{22} + X_1(D_3^* - D_1^*) \Phi_{12} \end{aligned} \quad (6.12)$$

ahol

$$\begin{aligned} \Phi_{11} &= \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln X_1} \right)_{p,T,X_2} & \Phi_{12} &= \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln X_2} \right)_{p,T,X_1} \\ \Phi_{21} &= \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial \ln X_1} \right)_{p,T,X_2} & \Phi_{22} &= \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial \ln X_2} \right)_{p,T,X_1}, \end{aligned} \quad (6.13)$$

a termodinamikai faktorok, melyek közt a Gibbs-Duhem reláció teremt kapcsolatot:

$$\Phi_{21} = \frac{X_1}{1 - X_1} \left(\frac{1 - X_2}{X_2} \Phi_{12} + \Phi_{22} - \Phi_{11} \right)$$

Megjegyezzük, hogy nem tételeztük fel, hogy a kereszttagok egyenlőek. Felhasználva a kémiai aktivitás definícióját (1.40):

$$\begin{aligned}\tilde{j}_1 &= -\tilde{L}_{11}\frac{\partial(\mu_1 - \mu_3)}{\partial x} - \tilde{L}_{12}\frac{\partial(\mu_2 - \mu_3)}{\partial x} \\ \tilde{j}_2 &= -\tilde{L}_{21}\frac{\partial(\mu_1 - \mu_3)}{\partial x} - \tilde{L}_{22}\frac{\partial(\mu_2 - \mu_3)}{\partial x}\end{aligned}$$

valamint a Gibbs-Duhem relációt, a következőt kapjuk:

$$\begin{aligned}\tilde{L}_{11} &= (1 - X_1)^2 L_{11} + X_1^2 (L_{22} + L_{33}) \\ \tilde{L}_{22} &= (1 - X_2)^2 L_{22} + X_2^2 (L_{11} + L_{33}) \\ \tilde{L}_{12} = \tilde{L}_{21} &= -X_2(1 - X_1)L_{22} - X_1(1 - X_2)(L_{22} + X_1X_2L_{33}).\end{aligned}$$

Látható, hogy teljesül az Onsager összefüggés ($\tilde{L}_{12} = \tilde{L}_{21}$), ezért a teljes diffúziós folyamat leírásához csak három paraméterre van szükség. A négy kölcsönös együtthatóból ezek szerint csak három független. A következő egyenlettel mutatjuk meg milyen relációban van egymással a négy kölcsönös diffúziós együttható:

$$\begin{aligned}X_1\{\tilde{D}_{21}^3[X_1\Phi_{12} + (1 - X_1)\Phi_{22}] + \tilde{D}_{11}^3[X_2\Phi_{22} + (1 - X_2)\Phi_{12}]\} = \\ X_2\{\tilde{D}_{22}^3[X_1\Phi_{11} + (1 - X_1)\Phi_{21}] + \tilde{D}_{12}^3[X_2\Phi_{21} + (1 - X_2)\Phi_{11}]\}.\end{aligned}$$

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom elsőként Prof. Dr. Beke Dezső egyetemi tanárnak, akinek révén bekapcsolódhattam a Debreceni Egyetemen folyó anyagtudományi kutatásokba. Hallgató koromtól irányította, terelgette munkámat és fordította figyelmemet az újabb és érdekesebb kutatási területek felé.

Köszönöm Dr. Szabó Istvánnak, hogy tudásával, ötleteivel, segítette és előmozdította a felületi szegregáció területén végzett számítógépes szimulációs módszerek kidolgozását. Ugyancsak Ő inspirált számos kísérleti vizsgálat (pl. Ni_3Al -al végzett mérések) megvalósítására.

Dr. Erdélyi Gábornak és Dr. Gődény Imrének köszönöm, hogy bevezettek a klasszikus diffúziós nyomjelzéses módszer alapjaiba.

Dr. Daróczy Lajosnak köszönöm a megoldhatatlannak látszó technikai problémák leküzdése során nyújtott önzetlen segítségét, Harasztosi Lajos tanszéki mérnöknek pedig a folyamatos technikai és baráti támogatását.

Köszönöm társszerzőimnek, munkatársaimnak a sok éves együttműködést, akik közül külön kiemelném: Dr. Langer Gábort, Dr. Csik Attilát és Dr. Rajta Istvánt, valamint néhány fiatal kollégámat, akiknek a lelkesedése, kitartása engem is motivált: Dr. Daruka István, Dr. Balogh Zoltán, Dr. Huszánk Róbert, Dr. Glodán Györgyi, Dr. Jánosfalvi Zsuzsa, Tomán János és Juhász Laura.

Külön köszönet illeti Gargya Józsefnét, Bakóné Kósa Katalint, Kállai Editet, Jeney Györgynét, Szabados Sándornét és Kosztyu Mihálynét, a Szilárdtest Fizikai Tanszék jelenlegi és volt dolgozóit, a munkámat megkönnyítő folyamatos támogatásukért.

Külföldi munkám során meghatározó szerepet játszottak Prof. Hans Bakker az Amszterdami Egyetem és Prof. Frans van Loo az Eindhoveni Műszaki egyetem professzorai. Utóbbi helyen vezettek be a kölcsönös diffúziós vizsgálatok kísérleti alapjaiba, valamint fejleszthettem tovább elektronmikroszkópos ismereteimet. Posztdoktorként két évet töltöttem Eindhovenben, ahol Dr. Alexander Kodentsovban nemcsak önzetlen munkatársra, hanem mindmáig jó baráttra leltem. Itt is meg kell említenem az ösztönző fiatal kollégákat, akikkel kölcsönösen segítettük egymás munkáját. Közülük ki kell emelnem Dr. Marco Rijnderst, Dr. Mark van Dalt, Dr. Jan Gulpent és Dr. Alope Pault.

Nem felejtettem el köszönetemet kifejezni Prof. Dr. Erdélyi Zoltán egyetemi tanárnak, a Szilárdtest Fizika Tanszék jelenlegi vezetőjének, aki amellet, hogy sokat gondolkodtunk együtt az értekezésben nem taglalt szilárdtest-reakciókkal kapcsolatos kísérleti munkáink során is, bátorította az MTA doktori fokozatra való pályázásomat és segítséget nyújtott a pályázat elkészülésében. Kollégaként, munkahelyi vezetőként és barátként is nagy szerepe volt az itt ismerttetett munka létrejöttében.

Végül, de nem utolsó sorban, szavakkal ki nem fejezhető hálával tartozom családomnak, elsősorban feleségemnek Vecsei Ildikónak az áldozatos, folyamatos támogatásáért és ösztönzéséért.

Cserhádi Csaba

Irodalomjegyzék

- [1] T. Muto and Y. Takagi. *The Theory of Order-Disorder Transition in Alloys. Solid State Physics*, 290(3):345, 1954.
- [2] B. Ya. Pines. *J.Tech.Phys (orosz nyelven)*, 22:1908, 1952.
- [3] G. Martin. *Phys. Rev. B*, 41:2279, 1990.
- [4] B. Legrand, G. Tréglia, and F. Ducastelle. *Phys. Rev. B*, 41:4422, 1990.
- [5] G. Martin. in *Diffusion in Materials ed. by A.L. Laskar*, page 129, 1990.
- [6] F.L. Williams and D. Nason. *Surf.Sci.*, 45:377, 1974.
- [7] F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, and A.K. Niessen. *Cohesion in Metals, Transition Metals Alloys*. North-Holland, Amsterdam, 1998.
- [8] M. Lundberg. *Phys. Rev. B*, 25, 1982.
- [9] F. Masato and H. Hiroshi. *Met. Trans. A*, 20:649, 1989.
- [10] C. Cserháti and D.L. Beke H. Bakker. *Surface Science*, 1:193, 1993.
- [11] A. Senhaji, G. Tréglia, B. Legrand, N.T. Barrett, C. Guillot, and B. Villette. *Surf. Sci*, 274:297, 1992.
- [12] A.E. Fick. *Annalen der Physik und Chemie*, page 94, 1855.
- [13] A.E. Fick. *Phil. Mag.*, page 10, 1855.
- [14] John R. Manning. *Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals*. D. Van Nostrand Company, Inc., first edition, 1968.
- [15] J. Philibert. *Atom Movements, Diffusion and Mass Transport in Solids*. Les Editions de Physique, Les Ulis, France, 1991.
- [16] A.R. Allnatt and A.B. Lidiard. *Atomic Transport in Solids*. Cambridge University Press, Cambridge, first edition, 1995.
- [17] Richard Ghez. *Diffusion phenomena*. Kulwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2001.
- [18] Z. Erdélyi and D.L. Beke. *J. Mater Sci.*, 46:6465, 2011.
- [19] H.E. Cook, D. De Fontaine, and J.E. Hilliard. *Acta Metall.*, 17:765, 1969.
- [20] J.W. Cahn. *Acta Metall.*, 9:795, 1972.
- [21] H. Yamauchi and J.E. Hilliard. *Scripta Metall.*, 6:909, 1972.
- [22] Z. Erdélyi, D.L. Beke, P. Nemes, and G.A. Langer. *Phil. Mag. A*, 79:1775, 1999.
- [23] G.K. Batchelor. *J. Fluid Mech.*, 74:1, 1976.

- [24] G.E. Murch. *Phil. Mag. A*, 45(4):685, 1982.
- [25] H.Mehrer. *Diffusion in Solids*. Springer, first edition, 2007.
- [26] D. R. Gaskell. *Introduction to the Thermodynamics of Materials*. Taylor and Francis, third edition, 1995.
- [27] J.R. Manning. *Acta Met.*, 15:817, 1967.
- [28] H. Numakura, T. Yamada, M. Koiwa, I.A. Szabó, K. Hono, and T. Sakurai. *Defect and Diffusion Forum*, 95-98:869, 1993.
- [29] I.Daruka, I. A. Szabó, D. L. Beke, C. Cserhádi, A. A. Kodentsov, and F. J. J. van Loo. *Acta. Mater.*, 44:4981–4993, 1996.
- [30] Beke D, L, L. Kozéky L., I. Gődény, and F.J. Kedves. *Def. and Diff. Forum*, 66-69:1357, 1989.
- [31] L. Kozéky and D.L. Beke. *Def. and Diff. Forum*, 95-98:605, 1993.
- [32] L.S. Darken. *Atom movements*, pages 1–25, 1951.
- [33] A.V. Nazarov and K.P. Gurov. *Fizika Metallov Metallovedenie*, 37:496, 1974.
- [34] A.V. Nazarov and K.P. Gurov. *Fizika Metallov Metallovedenie*, 38:698, 1974.
- [35] A.V. Nazarov and K.P. Gurov. *Fizika Metallov Metallovedenie*, 45:855, 1978.
- [36] A.M. Gusak, S.V. Kornienko, and G.V. Lutsenko. *Int. Workshop on Diffusion and Stresses (DS 2006)*, 2006.
- [37] L.E. Trimble, D. Finn, and A. Cosgarea. *Acta Met.*, 13:501, 1965.
- [38] M. Hillert. *Phase Equilibria Phase Diagrams and Phase Transformations: Their Thermodynamiy Basics*. Cambridge University Press, 1998.
- [39] S-R. de Groot. *Thermodynamics of Irreversible Processes*. Amsterdam : North-Holland, 1952.
- [40] S-R. de Groot and P. Mazur. *Non-Equilibrium Thermodynamics*. Amsterdam : North-Holland, 1962.
- [41] Gyarmati István. *Nemegyensúlyi termodinamika*. Műszaki Könyvkiadó Budapest, 1967.
- [42] Fényes Imre. *Modern Fizikai Kisenciklopédia; VII. fejezet*. Gondolat Könyvkiadó Budapest, 1971.
- [43] R.E. Howard and A.B. Lidiard. Matter transport in solids. *Rep. Prog. Phys.*, 27:1161, 1964.
- [44] E. Kirkendall, L. Thomassen, and C. Upthegrove. *Trans. AIME*, 133:186–203, 1939.
- [45] E. O. Kirkendall. *Trans. AIME*, 147:104–110, 1942.
- [46] A. D. Smigelskas and E. O. Kirkendall. *Trans. AIME*, 171:133–142, 1947.
- [47] G.B. Stephenson. *Acta Metall.*, 36:2663, 1988.

- [48] International workshop on diffusion and stresses. *Defect and Diffusion Forum* (D.L. Beke, Z. Erdélyi, I.A. Szabó eds.), 2006.
- [49] F.J.J. van Loo. *Prog. Solid St. Chem.*, 20:47, 1990.
- [50] F. Sauer and V. Freise. *Z. Elektrochem*, 66:353, 1962.
- [51] F.J.A. den Broeder. *Scr. Metall.*, 3:321, 1969.
- [52] D.L. Beke, Z. Erdélyi, P. Bakos, C. Cserhádi, and I.A. Szabó. In *Proc. of the Int. Conf. on Solid-Solid Phase Transformations '99 (JIMIC-3)* (M. Koiwa, K. Otsuka, T. Miyazaki eds.), page 1297, 1999.
- [53] R. Kikuchi and L.Q. Chen. *Nanostruct. Mater.*, 5:257, 1995.
- [54] C. Cserhádi, I.A. Szabó, and D.L. Beke. *Nanostruct. Mater.*, 10:195, 1998.
- [55] A. Daiz-Ortiz, F. Agueilera-Granja, and J.L. Morán López. *Phys.Rev. B*, 53:6514, 1996.
- [56] S. Swaminarayan and D. J. Srolovitz. *Acta Mater.*, 44:2067, 1996.
- [57] J. Weismüller. *Nanostruct. Mater.*, 3:261, 1993.
- [58] K. Ishida. *J. Alloys Compounds*, 235:244, 1996.
- [59] D.L. Beke, C. Cserhádi, and I.A. Szabó. *Nanostruct. Mater.*, 9:665, 1997.
- [60] C. Cserhádi, D.L. Beke, and I.A. Szabó. *Defect and Diffusion Forum*, 156:121, 1998.
- [61] C. Cserhádi, I.A. Szabó, and D.L. Beke. *J. Appl. Phys.*, 83:3021, 1998.
- [62] D.L. Beke, C. Cserhádi, Z. Erdélyi, and I.A. Szabó. Segregation in nanostructures. In H.S. Nalwa, editor, *Nanoclusters and Nanocrystals*, chapter 7, page 211–257. American Scientific Publishers, North Lewis Way, Stevenson Ranch, CA, 2003.
- [63] D.L. Beke, C. Cserhádi, and I.A. Szabó. *Journal of Applied Physics*, 95/9:4996, 2004.
- [64] R.H. Fowler and E. Guggenheim. *Statistical Thermodynamics*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK, 1960.
- [65] D. McLean. *Grain Boundaries in Metals*. Oxford Univ. Press, 1957.
- [66] J.M. Montejano-Carrizales and J.L. Morán López. *Surf. Sci.*, 239:169, 1990.
- [67] J. L. Morán-López and L.M. Falicov. *Phys. Rev. B*, 18:2542, 1978.
- [68] G. Tréglia J. M. Roussel, A. Saúl and B. Legrand. *Phys. Rev. B*, 60:13890, 1999.
- [69] R. Pandit, M. Schick, and M. Wortis. *Phys. Rev. B*, 26:5112, 1982.
- [70] Cserhádi Csaba. *Felületi szegregáció kétalkotós ötvözetekben*. PhD thesis, Kossuth Lajos Tudományegyetem (Debreceni Egyetem elődje), 1995.
- [71] D. Amram and C.A. Schuh. *Acta Mater.*, 144:447, 2018.
- [72] A.M. Donald and L.W. Brown. *Acta Metall.*, 27:59, 1979.
- [73] M. Menyhárd, B. Blum, and C.J. McMahon Jr. *Acta Met.*, 37:549, 1989.
- [74] T.G. Ference and R.W. Baluffi. *Scripta Metall.*, 22:1929, 1988.

- [75] R. Kirchheim. *Acta Mater.*, 50:413, 2002.
- [76] K.W. Liu and F. Mücklich. *Acta Mater.*, 49:395, 2001.
- [77] K. Boyland, D. Ostrander, U. Erb, G. Palumbo, and K.T. Aust. *Scripta Metall. Mater.*, 25:2711, 1991.
- [78] B. Färber. *Mikrocharakterisierung nanokristalliner Nickel-Phosphor- und Eisen-Silber-Legierungen mit der Tomographischen Atomsonde*. PhD thesis, Universität Göttingen, 2000. <http://webdoc.sub.gwdg.de/diss/2000/faerber/index.htm>.
- [79] Y.Z. Zhang, Y.Y. Wu, and M.J. Yao. *J. Mater. Sci. Lett.*, 17:37, 1998.
- [80] F. Berthier, B. Legrand, and G. Teglia. *Acta Mater.*, 47:2705, 1999.
- [81] J. Creuze, F. Berthier, R. Tetot, B. Legrand, and G. Teglia. *Phys. Rev. B*, 62:2813, 2000.
- [82] R. Tetot J. Creuze, F. Berthier and B. Legrand. *Phys. Rev. B*, 61:14470, 2000.
- [83] J. M. Blakely. *Introduction to the Properties of Crystal Surfaces*. Oxford University Press, Oxford, 1973.
- [84] J. Cabane and F. Cabane. Equilibrium segregation in interfaces. In J. Nowotny, editor, *Interface Segregation and Related Processes in Materials*, pages 1–159. Trans Tech Publications, Zürich, 1991.
- [85] B. Färber, E. Candel, A. Menand, G. Schmitz, and R. Kircheim. *Acta Mater.*, 48:789, 2000.
- [86] Y. Teraoka and T. Sato. *Surf. Sci.*, 261:271, 1992.
- [87] E.M. Sosa-Hernández, F. Aguilera-Granja, and J.L. Morán-López. *Phys. Rev. B*, 52:5392, 1994.
- [88] A. R. P. Rau E. Gerjuoy and L. Spruch. *Rev. Modern Phys.*, page 55, 1983.
- [89] E. S. Machlin. *Acta Metall.*, 22:109, 1974.
- [90] R.A. Swalin. *Thermodynamics of Solids*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1972.
- [91] C. Cserháti, D.L. Beke, and M.R. Rijnders. *Magyar Kémiai Folyóirat*, 101(8):342, 1995.
- [92] Heikinheimo E, A.A. Kodentsov, J.A. van Beek, J.T. Klomp, and F.J.J. van Loo. *Acta Metall. Mater.*, 40:S111, 1992.
- [93] A.A. Kodentsov, J.K. Kivilahti, and F.J.J. van Loo. *High Temp. Mater. Sci.*, 34:137, 1995.
- [94] A.A. Kodentsov, M.J.H. van Dal, and F.J.J. van Loo. *Interfacial Science in Ceramic Joining*, ed. A. Bellosi, T. Kosmač and A.P. Tomsia., page 15, 1998.
- [95] R. Lappalainen and A. Anttila. *Appl. Phys. A*, 42:263, 1987.
- [96] E. T. Turkdogan and S. Ignatowicz. *The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, National Physics Laboratory Symposium No. 9. HMSO, London*, 2:Paper, No. 6C, 1959.

- [97] H. A. Wriedt and O. D. Gonzalez. *Trans. Am. Inst. Min. Engrs*, 221:532, 1961.
- [98] J.H. Swisher. *Oxidation of Metals and Alloys*, ed. D.L. Douglass. ASM, Metals Park, OH, page 235, 1971.
- [99] D.L. Douglass. *J.Met*, 11:77, 1991.
- [100] A.A. Kodentsov, J.K. Kivilahti, and F.J.J. van Loo. *Rare Metals*, 25:501, 2006.
- [101] A.A. Kodentsov, J.H. Gülpén, C. Cserhádi, J. van den Akker, and F.J.J. van Loo. *Mat.Trans.*, 27A:59, 1996.
- [102] A.A. Kodentsov, M.J.H. van Dal, C. Cserhádi, J.K. Kivilahti, and F.J.J. van Loo. *Defect and Diffusion Forum*, 143-147:1619, 1997.
- [103] A.A. Kodentsov, M.J.H. van Dal, C. Cserhádi, L. Daróczi, and F.J.J. van Loo. *Acta Materiala*, 47/11:3169, 1999.
- [104] G. Erdélyi, D.L. Beke, I. Gődény, L. Gergely, and F.J. Kedves. *DIMETA-82 Diffusion in Metals and Alloys*, [Proc. Int. Conf., Tihany, Hungary, Aug. 30-Sept. 3, 1982,], page 398, 1983.
- [105] C.A. Wallace and R.C.C. Ward. *J. appl. Crystallogr.*, 8:255, 1975.
- [106] M. Kikuchi, S. Wakita, and R. Tanaka. *Trans. Iron Steel Inst. Jpn*, 13:226, 1973.
- [107] N. Ono, M. Kajihara, and M. Kikuchi. *Metall. Trans. A*, 23A:1389, 1992.
- [108] K. Frisk. *A thermodynamic evaluation of the Cr-Fe-N system*. PhD thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, 1990.
- [109] S.I. Sandier. *Chemical and Engineering Thermodynamics*. John Wiley and Sons, New York, NY, p. 181 edition, 1989.
- [110] C. Wagner. *Z. Elektrochem.*, 63:772, 1959.
- [111] R.A. Rapp. *Corrosion*, 21:382, 1965.
- [112] J.L. Meijering. *Advances in Materials Science*, Herbert Herman, ed. Wiley-Interscience, New York, NY, pp. 1-81, 1971.
- [113] P.B. Hirsch, R.B. Nicholson, A. Howie, D.W. Pashley, and M.J. Whelan. *Electron Microscopy of Thin Crystals*. Butterworths, London, 1965.
- [114] E.J. Mittemeijer and M.A.J. Somers. *Surf. Eng.*, 13:483, 1997.
- [115] A.A. Kodentsov, M.J.H. van Dal, J.K. Kivilahti, and F.J.J. van Loo. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 102:1326, 1998.
- [116] K. Monma, H. Suto, and H.J. Oikawa. *Japan. Inst. Metals*, 28:188, 1964.
- [117] C.K. Gupta. *Chemical metallurgy: principles and practice*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
- [118] I. Barin and D. Knacke. *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. Springer, Berlin, 1973.
- [119] B. Nash. *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 7:466, 1986.

- [120] W.B. Pearson. *A Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys*. Pergamon Press, 1967.
- [121] S. Guruswamy, S.M. Park, J.P. Hirth, and R.A. Rapp. *Oxid. Metals*, 26:77, 1986.
- [122] A. R. Wazzan. *J. Appl. Phys.*, 36:3596, 1963.
- [123] H. Mehrer. *Diffusion in solids metals and alloys. Landolt Börnstein, vol. III/26*. Springer, 1990.
- [124] R.F. Canon and J.P. Stark. *J. Appl. Phys.*, 40:4366, 1969.
- [125] J.S. Kirkaldy and D.J. Young. *Diffusion in the Solid State*. The Institute of Metals, London, 1987.
- [126] R.E. Liesegang. *Natur. Wschr.*, 11:353, 1896.
- [127] K. Osinski, A.W. Vriend, G.F. Bastin, and F.J.J. van Loo. *Z.Metallkunde*, 73:258, 1982.
- [128] 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.
- [129] R.C.J. Sciepers, F.J.J. van Loo, and G. de With. *J. Am. Ceram. Soc.*, 71:C-284, 1988.
- [130] T.C. Chou. *J. Mater. Res*, 5:601, 1990.
- [131] F.Y. Shiau, Chang Y.A, and J.C. Lin. *Mater. Chem. Phys.*, 32:300, 1992.
- [132] S.F. Dunaev and S.A. Zverkov. *J. of Less Common Metals*, 153:143, 1989.
- [133] C. Cserháti. Periodic layer formation in the Ni-Co-Fe/Mg and Ni-Si/Zn systems. Technical report, Eindhoven University of Technology Eindhoven, The Netherlands, 1994.
- [134] Marco Raymond Rijnders. *Periodic Layer Formation During Solid State Reactions*. PhD thesis, Technische Universiteit Eindhoven, 1996.
- [135] M.R. Rijnders, A.A. Kodentsov, C. Cserháti, J. van den Akker, and F.J.J. van Loo. *Defect and Diffusion Forum*, 129-130:253, 1996.
- [136] A.A. Kodentsov, M.J.H. van Dal, C. Cserháti, A.M. Gusak, and F.J.J. van Loo. *Defect and Diffusion Forum*, 194-199:1491, 2001.
- [137] M.R. Rijnders and F.J.J. van Loo. *Scripta Met. Mat.*, 32:1931, 1995.
- [138] A.F. Guillermet. *CALPHAD*, 13:1-22, 1989.
- [139] W. Koster and W.D. Haehl. *Arch. Eisenhattenw.*, 40:569-574, 1969.
- [140] C.R. Kao and Y.A. Chang. *Acta Metall. Mater.*, 41:3463, 1993.
- [141] P.G. Shewmon. *Diffusion in Solids*. McGraw-Hill Book Company, USA, 1963.
- [142] C. Cserháti, Ü. Ugaste, M.J.H. van Dal, N.J.H.G.M. Lousberg, A.A. Kodentsov, and F.J.J. van Loo. *Defect and Diffusion Forum*, 194-199:189, 2000.
- [143] L.S. Darken. *Trans. AIME*, 175:184, 1948.

- [144] A.D. LeClaire. *Progress in Metal Physics*, 4:256, 1953.
- [145] 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.
- [146] P. Villars and L.C. Calvert. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. ASM, Metals Park, OH, 1985.
- [147] T. Ikeda, A. Almazouzi, H. Numakura, M. Koiwa, W. Sprengel, and H. Nakajima. *Acta Mater*, 46:5396, 1998.
- [148] H. Numakura, T. Ikeda, W. Koiwa, and A. Almazouzi. *Phil Mag A*, 77:887, 1998.
- [149] L.N. Larikov, V.V. Geichenko, and V.M. Falchenko. *Diffusion processes in ordered alloys [trans. from Russian by NBS and NSF]*. Amerind, New Delhi, 1981. p.117.
- [150] C. Cserháti, I.A. Szabó, G. Erdélyi, and Zs. Csepeli. *Defect and Diffusion Forum*, 143-147:263, 1997.
- [151] C. Cserháti, I.A. Szabó, Zs. Márton, and G. Erdélyi. *Intermetallics*, 10:887, 2002.
- [152] C. Cserháti, A. Paul, A.A. Kodentsov, M.J.H. van Dal, and F.J.J. van Loo. *Intermetallics*, 11:291, 2003.
- [153] H. Yasuda, H. Nakajima, and M. Koiwa. *Defect and Diffusion Forum*, 95-98:823, 1993.
- [154] F.M. d'Heurle and P. Gas. *J.Mater.Res*, 1:205, 1986.
- [155] S. Ochiai, Y. Oya, and T. Suzuki. *Acta Metall.*, 32:289, 1984.
- [156] H. Numakura, T. Yamada, M. Koiwa, I.A. Szabó, K. Hono, and T. Sakurai. *Defect and Diffusion Forum*, 95-98:869, 1993.
- [157] M. Koiwa and S. Ishioka. *Phil. Mag. A*, 48:1, 1983.
- [158] M. Koiwa and H. Numakura. *Defect and Diffusion Forum*, 143-147:209, 1997.
- [159] T. Ikeda. *Diffusion in Ni-based L1₂ type intermetallic compounds*. PhD thesis, University of Kyoto, Japan, 2000.
- [160] K. Hoshino, S. Rothman, and R. Averback. *Acta Metall*, 36:1271, 1988.
- [161] K.J. Rönkä, A.A. Kodentsov, J.J. Kivilahti, and F.J.J. van Loo. *Defect and Diffusion Forum*, 143-147:541, 1997.
- [162] K. Nonaka, T. Arayashiki, H. Nakajima, A. Almazouzi, T. Tanaka, T. Ikeda, and et al. *Defect and Diffusion Forum*, 143–147:269, 1997.
- [163] S. Frank, U. Södervall, and C. Herzig. *Defect and Diffusion Forum*, 143–147:245, 1997.
- [164] M.M.P. Janssen. *Met Trans*, 4:1623, 1973.
- [165] M. Watanabe, Z. Horita, and M. Nemoto. *Defect and Diffusion Forum*, 143–147:345, 1997.
- [166] T.B. Massalski. *Binary alloy phase diagrams*. ASM International, 1992.
- [167] M. Hansen and K. Anderko. *Constitution of binary alloys*. McGrawHill, 1958.

- [168] L. Onsager. *Phys. Rev.*, 38:2265, 1931.
- [169] H. Mehrer. *Mat Trans JIM*, 37:1252, 1996.
- [170] H. Numakura, T. Yamada, M. Koiwa, I.A. Szabó, K. Hono, and T. Sakurai. *Defect and Diffusion Forum*, 95-98:869, 1993.
- [171] K.N. Tu. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 15:147, 1985.
- [172] T. Okamoto. *ISIJ International*, 30:1033, 1990.
- [173] D.F. Susan and A.R. Marder. *Acta Mater.*, 49:1153, 2001.
- [174] J.C. Viala, M. Peronnet, F. Barbeau, F. Bosselet, and J. Bouix. *Composites: Part A*, 33:1417, 2002.
- [175] T. Laurila and J. Molarius. *Critical Rev. Solid St. Mat. Sci.*, 28:185, 2003.
- [176] T. Laurila, V. Vuorinen, and J.K. Kivilahti. *Mat. Sci. Eng. R*, 49:1, 2005.
- [177] D.L. Beke, I.A. Szabó, Z. Erdélyi, and G. Opposits. *Mater. Sci. Eng. A*, 4:387, 2004.
- [178] Y.E. Geguzin. *Diffusion Zone*. Nauka, Moscow, 1979.
- [179] A.M. Gusak and T.V. Zaporozhets. *J. Phys.: Condens. Matter*, 21:415303, 2009.
- [180] M.E. Glicksman. *Diffusion in Solids*. John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [181] M.J.H. van Dal, A.M. Gusak, C. Cserháti, A.A. Kodentsov, and F.J.J. van Loo. *Phys.Rev.Lett.*, 86:3352, 2001.
- [182] M.J.H. van Dal, A.M. Gusak, C. Cserháti, A.A. Kodentsov, and F.J.J. van Loo. *Phil. Mag. A*, 82(5):943, 2002.
- [183] I.A. Szabó, G. Opposits, C. Cserháti, and D.L. Beke. *Defect and Diffusion Forum*, 216-217:47, 2003.
- [184] A.A. Kodentsov, A. Paul, M.J.H. van Dal, C. Cserháti, A.M. Gusak, and F.J.J. van Loo. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 33:210, 2008.
- [185] J. Tomán, C. Cserháti, Y. Iguchi, Zs. Jánosfalvi, and Z. Erdélyi. *Thin Solid Films*, 591:363, 2015.
- [186] T. Shimozaki, Y. Goda, Y. Wakamatsu, and M. Onishi. *Defect and Diffusion Forum*, 95-98:629, 1993.
- [187] M.J.H. van Dal, M.C.L.P. Pleumeekers, A.A. Kodentsov, and F.J.J. van Loo. *Acta. Mater.*, 48:385–396, 2000.
- [188] M.F. Ashby and I.G. Palmer. *Acta Met.*, 15:420, 1967.
- [189] J. F. Cornet and D. Calais. *J. Phys. Chem. Solids.*, 33:1675–1684, 1972.
- [190] J. F. Cornet. *J. Phys. Chem. Solids.*, 35:1247–1252, 1974.
- [191] F. J. J. van Loo, G. F. Bastin, and G. D. Rieck. *Sci. Sint.*, 11:9–27, 1979.
- [192] H. Okamoto and T.B. Massalski. *Phase Diagrams of Binary Gold Alloys*. Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1988.

- [193] D. Gupta and D.S. Lieberman. *Phys. Rev. B*, 4:1070, 1971.
- [194] R. Hilgedieck and C. Herzig. *Z. Metallk.*, 74:38, 1983.
- [195] M.J.H. van Dal. *Microstructural stability of the Kirkendall plane*. PhD thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands, 2001.
- [196] G.F. Bastin and G.D. Rieck. *Met. Trans.*, 5:1817, 1974.
- [197] M.J.H. van Dal, M.C.L.P. Pleumeekers, A.A. Kodentsov, and F.J.J. van Loo. *J. Alloys Compd.*, 309:132, 2000.
- [198] Th. Heumann and G. Walther. *Z. Metallkd.*, 48:151, 1957.
- [199] C. Wagner. *Acta Metall.*, 17:99, 1969.
- [200] Alope Paul. *The Kirkendall Effect in Solid State Diffusion*. PhD thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands, 2004.
- [201] J. Tomán, Y. Iguchi, and B. Gajdics. *Defect Diff. Forum*, 369:36, 2016.
- [202] G.F. Bastin. *Diffusie in het systeem titaan-nikkel*. PhD thesis, Eindhoven University of Technology Eindhoven, The Netherlands, 1972.
- [203] F.J.J. van Loo, B. Pieraggi, and R.A. Rapp. *Acta Metall. Mater.*, 38:1769, 1990.
- [204] Y. Gong, Y. Chen, D. Liu, Y. Zhang, C. Cserhádi, and A. Csik. *Acta Metallurgica Sinica*, 52(3):349, 2016.
- [205] Z. Erdélyi and G. Schmitz. *Acta. Mater.*, 60:1807–1817, 2012.
- [206] Z. Erdélyi, C. Girardeaux, Z. Tőkei, D.L. Beke, C. Cserhádi, and A. Rolland. *Surf.Sci.*, 498(1-2):129, 2002.
- [207] C. Cserhádi, Z. Balogh, A. Csik, G.A. Langer, Z. Erdélyi, Gy. Glodán, G.L. Katona, D.L. Beke, I. Zizak, N. Darowski, E. Dudzik, and R. Feyerherm. *J. Appl. Phys.*, 104(2):024311, 2008.
- [208] Z. Erdélyi, C. Cserhádi, A. Csik, L. Daróczi, G.A. Langer, Z. Balogh, M. Varga, D.L. Beke, I. Zizak, and A. Erko. *XRay Spectrometry*, 38(4):338, 2009.
- [209] G. Schmitz, C.B. Ene, and C. Nowak. *Acta Mater.*, 57:2673, 2009.
- [210] Z. Erdélyi. *Nanoscale Diffusion and Solid State Reaction in Layered Structures: XRR, XRD, GIXRF, EXAFS, XSW*, In: Dao Ming Chua, Huang Fu Toh (ed.) *Synchrotron: Design, Properties and Applications*, pp. 115-132. Nova Science Publishers Inc., New York, 2012.
- [211] F. Aldinger. *Acta Met.*, 22:923, 1974.
- [212] Y.E. Geguzin, Y. Klinchuk, I. Yu, and L.N. Paritskaya. *Fiz. Met. Metalloved.*, 43:602, 1977.
- [213] Y. Yin, R.M. Rioux, C.K. Erdonmez, S. Hughes, G.A. Somorjai, and A.P. Alivisatos. *Science*, 304:711, 2004.
- [214] Y. Yin, C.K. Erdonmez, A. Cabot, S. Hughes, and A.P. Alivisatos. *Adv. Funct. Mater.*, 16:1389, 2006.

- [215] C.M. Wang, D.R. Baer, L.E. Thomas, J.E. Amonette, J. Antony, Y. Qiang, and G. Duscher. *J. Appl. Phys.*, 98:09430, 2005.
- [216] R. Nakamura, J.G. Lee, D. Tokozakura, H. Mori, and H. Nakajima. *Mater. Lett.*, 61:1060, 2007.
- [217] R. Nakamura, D. Tokozakura, H. Nakajima, J.G. Lee, and H. Mori. *J. Appl. Phys.*, 101:074303, 2007.
- [218] R. Nakamura, J.G. Lee, H. Mori, and H. Nakajima. *Phil. Mag.*, 88:257, 2008.
- [219] H. Nakajima and R. Nakamura. *J. of Nano Research*, 7:1, 2009.
- [220] K.N. Tu and U. Gösele. *Appl. Phys. Lett.*, 86:093111, 2005.
- [221] A.M. Gusak, T.V. Zaporozhets, K.N. Tu, and U. Gösele. *Phil. Mag.*, 85:4445, 2005.
- [222] I.V. Belova and G.E. Murch. *J of Phase Eq. and Diff.*, 26:430, 2005.
- [223] A.V. Evteev, E.V. Levchenko, I.V. Belova, and G.E. Murch. *Phil. Mag.*, 87:3787, 2007.
- [224] R. Nakamura, D. Tokozakura, J.G. Lee, H. Mori, and H. Nakajima. *Acta Mater.*, 56:5276, 2008.
- [225] A.M. Gusak and K.N. Tu. *Acta Mater.*, 57:3367, 2009.
- [226] A.V. Evteev, E.V. Levchenko, I.V. Belova, and G.E. Murch. *Phil. Mag.*, 88:1524, 2008.
- [227] A.V. Evteev, E.V. Levchenko, I.V. Belova, and G.E. Murch. *J. of Nano Research*, 7:11, 2009.
- [228] G.E. Murch, A.V. Evteev, E.V. Levchenko, and I.V. Belova. *Diffusion Fundamentals*, 11:1, 2009.
- [229] O.M. Podolyan and T.V. Zaporozhets. *Ukr. J. Phys.*, 56:929, 2011.
- [230] Gy. Glodán, C. Cserhádi, I. Beszeda, and D.L. Beke. *Appl. Phys. Lett.*, 97:113109, 2010.
- [231] Gy. Glodán, C. Cserhádi, and D.L. Beke. *Phil. Mag.*, 31:3806, 2012.
- [232] C. Cserhádi, Gy. Glodán, and D.L. Beke. *Diffusion Foundations*, 1:61, 2014.
- [233] H.J. Fan, M. Knez, R. Scholtz, D. Hesse, K. Nirelsch, M. Zacharias, and U. Gösele. *Nano Lett.*, 7:993, 2007.
- [234] R. Nakamura, G. Matsubayashi, H. Tsuchiya, S. Fujimoto, and H. Nakajima. *Acta Mater.*, 57:5046, 2009.
- [235] A. Haessner, M. Jurish, and W. Lange. *Z. Metallkunde*, 60:219, 1969.
- [236] J.E. Lane and J.S. Kirkaldy. *Canadian Journal of Physics*, Canadian Journal of Physics:1643, 1964.
- [237] F.J.J. van Loo, G.F. Bastin, and J.W.G.A. Vrolijk. *Metall. Trans A.*, 18A:801, 1987.
- [238] G.R. Laflamme and J.E. Mortal. *Acta Metall.*, 26:1791, 1978.