



Szilárdtest diffúzió és mechanikai feszültségek kapcsolata

Doktori (PhD) értekezés

Opposits Gábor

Debreceni Egyetem,
Természettudományi Kar
Debrecen, 2004

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem TTK *fizika tudományok* doktori iskolájának *szilárdtestfizika és anyagtudomány* programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem TTK doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 2004.

Opposits Gábor

Tanúsítom, hogy *Opposits Gábor* doktorjelölt 1997 - 2004 között a fent megnevezett doktori iskola *szilárdtestfizika és anyagtudomány* programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javasolom.

Debrecen, 2004.

Dr. Szabó István
témavezető

Tartalomjegyzék

Bevezetés	1
1.1 Kölcsonös diffúzió technológiai fontossága	1
1.2 Diffúzió, mint alapmechanizmus	1
1.3 Fick I. törvényének származtatása	2
1.4 Parciális (intrinsic, D_A , D_B) diffúziós együtthatók értelmezése	4
1.5 Fick II. törvényének származtatása	5
1.6 Kirkendall jelelmozdulás, azaz a rácssík torzulás mértéke	7
1.7 Feszültség hatások szerepe a félvezető technikában	9
1.8 Feszültség hatások tárgyalása a diffúzió leírásában, történeti sorrendben	10
1.9 Előzmények: feszültség okozta deformációra vonatkozó kísérletek	11
Célkitűzés	17
Kísérleti eredmények	19
3.1 Kísérleti célkitűzések	19
3.2 Deformáció - idő kapcsolat vizsgálata	19
3.2.1 A rendszer kiválasztása	19
3.2.2 Minta előállítás	21
3.2.3 Hőkezelések	22
3.2.4 Görbületi sugár mérése, kiértékelése, idő függése	22
3.2.5 A görbületi sugár hőmérséklet függése	25
3.2.6 Intrinsic diffúziós együtthatók különbségének koncentráció átlaga	25
3.2.7 Aktivációs energia	27
3.3 Feszültség atomi áramokra gyakorolt visszacsatolásának vizsgálata	28
3.3.1 Koncentráció profilok	28
3.3.2 Kölcsonös diffúziós együtthatók	31
3.4 Üregképződés diffúzióra gyakorolt hatása <i>Cu-Ni</i> rendszerben	32
Elméleti alapok	37
4.1 A diffúzióról általánosan	37
4.2 Labor és rácrendszer	38
4.3 Mechanikai feszültség diffúzióra gyakorolt hatása	39
4.4 Diffúzió és rugalmasságtan	40
Elméleti és számítógépi szimulációs eredmények	45
5.1 Diffúziós egyenlet határesetek elemzése	45
5.2 Numerikus szimuláció koncentráció függő diffúziós együtthatókra, mechanikai feszültségek hatása stabil, instabil Kirkendall síkokra	48
5.2.1 Szilárdoldat leírása számítógépi szimulációval	48
5.2.2 Mechanikai feszültség hatása a Kirkendall jelelmozdulásra	53
5.2.2.1 Kirkendall jelelmozdulás múltja és jelene	53
5.2.2.2 Marker mozgás skálázási tulajdonsága	53

5.2.2.3 Konstans parciális diffúziós együttható	55
5.2.2.4 Koncentráció függő diffúziós együttható: stabil és instabil Kirkendall síkok	56
5.3 Köztes fázis figyelembe vétele a numerikus modellben	58
5.3.1 Új fázis megjelenésével kapcsolatban felmerülő kérdések	58
5.3.2 Új köztes fázis létrejöttének körülményei, irodalmi bevezetés	58
5.3.3 Fázishatár mozgása két szilárdoldat és köztes fázis esetében	62
5.3.4 Új fázis növekedésének numerikus vizsgálata	65
Összefoglalás.....	69
Summary.....	73
Köszönetnyilvánítás	77
Irodalomjegyzék.....	79

Bevezetés

1.1 Kölcsönös diffúzió technológiai fontossága

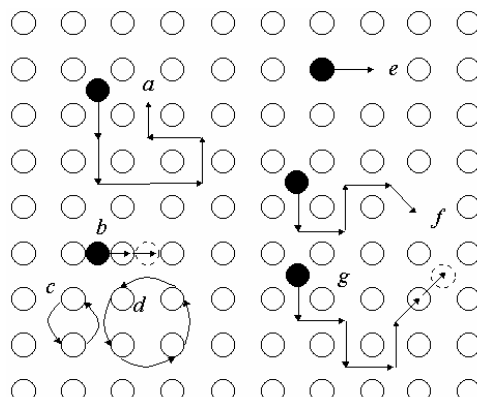
A szilárdtest diffúzió és reakció a technológiában sok területen fontos jelenség. A diffúzió indukálta folyamatok az anyagszerkezetek széles skáláját érinti, pl.: kompozit anyagok, hegesztett komponensek előállítása, réteg előállítás (coating), több rétegű vékony film mikroelektronikai eszközök gyártása.

A kettős rétegek hőkezelések során bekövetkező változásainak tanulmányozását a technikai fejlődés igényli, egyik ilyen példa a *Si* integrált áramkörök fémezése. Fémező anyagaként az *Al* és újabban *Cu* széles körben elterjedt, mind fémes vezetéként, mind pedig külső kontaktáló elemként. Az elektromigráció mellett az *Al*, *Cu* bediffundál a *Si*-ba, ami teljesen tönkretelheti a kontaktust. Ahhoz, hogy elkerüljék ezt a hatást, az fémet el kell választani a *Si*-tól egy energia korláttal (barrier), ez rendszerint átmeneti fémekből vagy azok vegyületeiből áll össze. Ilyen szerkezeteket egymásra párolgatott rétegekből állítanak elő, aminek kémiai potenciál gradiense van, ez hajtóerő a diffúzióra és reakcióra vonatkozóan [44]. Ezért érdekes tanulmányozni a különböző kettős rétegek viselkedését az őket ért hőhatás közben, pl. *Fe*, *Co* és szilicidek.

1.2 Diffúzió, mint alapmechanizmus

A szilárdtestbeli diffúziós jelenséggel fenomenológiailag analóg az egyéb halmazállapotú anyagokban megfigyelhető diffúziós folyamatok, pl.: gázok kölcsönös elkeveredése, vagy a folyadékok egymásban való feloldódása. E két halmazállapotban a konvektív áramlás jelentős szerephez jut, ezzel szemben szilárdtestekben az ideális rácson nem várható konvekció –eltekintve a plasztikus deformáció esetétől–. Másik nagy különbség, hogy amíg folyadékok, gázok esetében a diffúziós folyamatokban nem játszik jelentős szerepet a feszültség, addig a kristályos anyagban a feszültség, mint visszahatás nagymértékben jelentkezik. Szilárdtestekben lejátszódó keveredési (diffúziós) folyamatokat ugyanazok törvények írják le, nevezetesen *Fick I.* és *II.* törvénye. *Fick I.* törvénye kimondja, hogy a diffúziós áramok mindig a nagyobb koncentrációjú hely felől a kisebb koncentrációjú hely felé irányulnak. *Fick II.* törvénye, pedig az anyagmegmaradást fogalmazza meg. A diffúzió szilárdtestekben a következőképpen valósulhat meg:

- a) direkt intersticiális
- b) indirekt intersticios mozgás
- c) közvetlen kicserélődés
- d) gyűrű mechanizmus
- e) vakancia mechanizmus
- f) disszociációs mechanizmus
- g) kiütéses (kick out) mechanizmus



1.2.1. Ábra: Alapvető atomi diffúziós mechanizmusok

1.3 Fick I. törvényének származtatása

A termodinamika II. főtételeinek értelmében, ha a rendszer egyensúlyi állapotától való eltérése nem túl nagy, azaz az intenzív mennyiségek gradiensei nem túl nagyok, akkor az extenzív mennyiségek áramai az intenzívek gradienseivel lesznek arányosak. Vagyis az atomi áramok a termodinamikai hajtóerők lineáris kombinációjaként írhatók fel [20].

A továbbiakban feltételezzük, hogy a vakanciák mindenhol egyensúly közeli állapotban vannak jelen, nem bontva meg a rendszer egyensúlyi állapotát. Azaz nagy határfokú és sűrűn elhelyezkedő vakancia források és nyelők vannak az anyagban. Tehát egy kiszemelt térfogategységben a vakanciák számának időegységre eső megváltozása nulla. Rácsrendszerben ezt a következőképpen kell felírni:

$$\frac{Dn_v}{Dt} = 0 \quad (1.3.1)$$

A mérlegegyenletből ($Dn_v / Dt + n_v \vec{\nabla} \cdot \vec{v}_K = q_v$) következik, hogy:

$$n_v \vec{\nabla} \cdot \vec{v}_K = q_v \quad (1.3.2)$$

Ahol n_v : vakancia koncentráció, v_K : Kirkendall sebesség, q_v : forrás tag. A térfogategységbe folyó vakanciaáram nem nulla, de az ott működő nyelők az oda érkező valamennyi vakanciát elnyelik. Egyszóval a vakancia kémiai potenciálnak a gradiense elhanyagolható:

$$\vec{\nabla} \mu_v \approx 0, \text{ de } q_v \neq 0 \text{ és } \vec{J}_v \neq 0 \quad (1.3.4)$$

Kétkomponensű rendszer esetében az atomi áramokat a következőképpen lehet felírni a hajtóerőkkel kifejezve ha **grad** $\mu_v = 0$ és nincs más eredetű hajtóerő (**grad** $T = 0$, **grad** $p = 0$) [32,45]:

$$\begin{aligned}\bar{J}_A &= L_{AA}\bar{X}_A + L_{AB}\bar{X}_B \\ \bar{J}_B &= L_{BA}\bar{X}_A + L_{BB}\bar{X}_B\end{aligned}\quad (1.3.1)$$

itt $\bar{X}_A = -\text{grad}\mu_A$ a hajtóerő.

Termodinamikából ismert, hogy a szabadentalpia teljes derivált. A szabadentalpia megváltozását a következő alakban lehet felírni:

$$(dG)_{p,T} = \sum_i \mu_i dN_i \quad (1.3.5)$$

Ebből következik, hogy

$$\Rightarrow \sum_i d\mu_i N_i = 0 \text{ (Gibbs - Duhem rel.)} \Rightarrow \sum_i \frac{d\mu_i}{dx} \frac{N_i}{N} = 0 \Rightarrow \sum_i \bar{X}_i c_i = 0 \Rightarrow \bar{X}_B = -\frac{c_A}{c_B} \bar{X}_A$$

X_A mennyiségek felírhatók koncentrációkkal kifejezve. A kémiai potenciál definíciója:

$$\mu_A := \left(\frac{\partial G}{\partial N_A} \right)_{p,T} \quad (1.3.6)$$

$$\mu_A = \mu_A^0 + kT \ln(c_A \gamma_A) \quad (1.3.7)$$

γ_A az aktivitási együttható híg oldatokra $\gamma_A \rightarrow 1$, minél töményebb az oldat annál erősebb a szomszédokkal való kölcsönhatása egy részecskének és annál nagyobb energia szükséges a környezetből való kiszakításhoz, annál nagyobb a kémiai potenciál [27][28].

$$\begin{aligned}\bar{X}_A &= -\bar{\nabla}\mu_A = -kT \frac{1}{\gamma_A c_A} \{c_A \bar{\nabla}\gamma_A + \gamma_A \bar{\nabla}c_A\} = -kT \{ \bar{\nabla} \ln \gamma_A + \bar{\nabla} \ln c_A \} = \\ &= -kT \left\{ \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln c_A} \bar{\nabla} \ln c_A + \bar{\nabla} \ln c_A \right\} = -kT \left\{ \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln c_A} + 1 \right\} \bar{\nabla} \ln c_A\end{aligned}\quad (1.3.8)$$

$$\bar{J}_A = -c_A \left\{ \frac{L_{AA}}{c_A} - \frac{L_{AB}}{c_B} \right\} kT \left\{ 1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln c_A} \right\} \frac{\bar{\nabla} c_A}{c_A} \quad (1.3.9)$$

Ez már **Fick I.** alakú összefüggés. Az atomi áramsűrűség alakja a következő:

$$\boxed{\bar{J}_A = -D_A \bar{\nabla} n_A} \quad (1.3.10)$$

$$D_A = \frac{kT}{n} \left\{ \frac{L_{AA}}{c_A} - \frac{L_{AB}}{c_B} \right\} \left\{ 1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln c_A} \right\} \quad (1.3.11)$$

n a térfogat egységenkénti összes atomok száma ($n_A / n = c_A$).

Fick I. törvénye laborrendszerben (ld. még **I.4** fejezet)

$$\boxed{\bar{J}'_A = \bar{J}_A + n_A \bar{v}_K = -\tilde{D} \bar{\nabla} n_A} \quad (1.3.12)$$

Ahol (jelzett mennyiség - laborrendszer, jelöletlen - rácsrendszer):

$$\tilde{D} = c_B D_A + c_A D_B \quad (1.3.13)$$

a kölcsönös diffúziós együttható. Laborrendszerben igaz, hogy

$$J'_A = -J'_B \quad (1.3.14)$$

1.4 Parciális (intrinsic, D_A , D_B) diffúziós együtthatók értelmezése

A parciális diffúziós együtthatók, amelyeket először *Darken* vezetett be 1948-ban [10], meghatározhatók a mért koncentráció eloszlásokból és a Kirkendall sebességből. Mindhárom mennyiség (c_A , c_B , v_K) laborrendszerben értendő.

Egy diffúziós mintában kialakuló rácsrendszerbeli atomi áramokat, J_A és J_B -t a 1.4.1. *Ábra* szemlélteti.

$J_V = -(J_A + J_B)$ ahol J_V a vakanciaáram-sűrűség. Ha $D_B > D_A$ akkor a **B** típusú anyag felé áramlanak a vakanciák. Ha feltételezzük, hogy a folyamat során az anyag folytonossága nem szakad meg (nem keletkeznek üregek) akkor a **B** anyagban olyan mechanizmusnak kell működnie, amely az oda érkező vakanciákat folyamatosan elnyeli. Ezek a nyelők a diszlokációk, szemcsehatárok lehetnek. Ennek következtében a **B** oldalról az egyes rácssíkok folyamatosan eltűnnek az **A** oldalon, pedig kiépülnek [23]. A vakanciaáram-sűrűség felírható a következőképpen:

$$\bar{J}_v = \frac{\bar{v}_k}{\Omega} \quad (1.4.1)$$

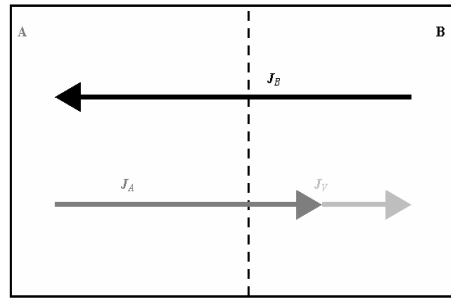
Ω az átlagos atomtérfogat:

$$\Omega = \frac{V}{N_A + N_B} = \frac{1}{n}; \Omega_i = \frac{1}{n_i} \quad (1.4.2)$$

v_K a rácssík elmozdulásának sebessége a laborrendszerhez képest (Kirkendall sebesség).

$$\bar{J}_v = \bar{v}_K n \quad (1.4.3)$$

Az atomi áramok (J'_A , J'_B) laborrendszerben a következők:



1.4.1. *Ábra:* Diffúziós párban kialakuló rácsrendszerbeli atomi áramok. A **B** oldali rácspann kitágulás az **A** oldaliban összehúzódás következik be.

$$\left. \begin{aligned} \bar{J}'_A &= \bar{J}_A + n_A \bar{v}_K \\ \bar{J}'_B &= \bar{J}_B + n_B \bar{v}_K \\ \bar{J}'_A &= \bar{J}'_B \end{aligned} \right\} \Rightarrow \bar{v}_K = \frac{-\bar{J}_A - \bar{J}_B}{n} \quad (1.4.4)$$

Mivel $\mathbf{J}'_A = \mathbf{J}'_B$, laborrendszerben nincs eredő elmozdulás. $c_A + c_B = 1$ és $\bar{\mathbf{v}}_{n_A} = -\bar{\mathbf{v}}_{n_B}$

$$\begin{aligned} \bar{J}'_A &= -D_A \bar{\nabla} n_A + n_A (D_A - D_B) \bar{\nabla} c_A = \\ &= -\bar{\nabla} n_A (D_A + c_A (D_B - D_A)) = \\ &= -(c_B D_A + c_A D_B) \bar{\nabla} n_A = \\ &= -\tilde{D} \bar{\nabla} n_A \end{aligned} \quad (1.4.5)$$

$$\tilde{D} = c_B D_A + c_A D_B \quad (1.4.6)$$

$$\bar{v}_K = (D_A - D_B) \bar{\nabla} c_A \quad (1.4.7)$$

A koncentráció eloszlásokból a koncentráció gradiens, a Boltzman-Matano módszer felhasználásával [23] a kölcsönös diffúziós együttható meghatározható, mérhető. A \tilde{D} , \bar{v}_K , $\bar{\nabla} c_i$ ismeretében adott koncentrációnál D_i -k meghatározhatók. A kölcsönös diffúziós együttható jellemzi a kezdeti koncentráció gradiensek eltűnésének sebességét. Ez az együttható azért fontos, mert segítségével a rácsbeli eseményekről részletesebb képet kapunk és anyaghoz rendelhető ez a mennyiség. Ha a parciális diffúziós együtthatók különbsége túlságosan nagy ($D_B - D_A \gg 0$) akkor a **B** oldalon a vakanciányelők képtelenek elnyelni a felgyülemlt vakanciákat így azok csoportosulva üregeket alkotnak a diffúziós zónában. Az anyag folytonosságának ilyen jellegű megszűnését nevezik üregesedésnek, Frenkel effektusnak vagy Kirkendall porozitásnak. Ekkor a fenti összefüggések is érvényüket veszítik és a Kirkendall sebesség értéke is kisebb lesz, mint azt a fenti képlet alapján várnánk [9,32,45].

1.5 Fick II. törvényének származtatása

Az anyagmegmaradást a kontinuitási egyenlet írja le: zárt térfogatbeli részecskeszám csak a felületen való ki, beáramló részecskék számától függ, ha feltételezzük, hogy a térfogaton belül nem keletkeznek, és nem semmisülnek meg részecskék. Ekkor rácsrendszerben igaz a következő:

$$\frac{dN}{dt} + \oint_{V^*} \bar{\mathbf{J}}_A \cdot d\vec{f} = 0 \quad (1.5.1)$$

V^* jelöli az időben változó zárt térfogatot a rácsrendszerben.

Ha az adott térfogaton belül keletkezhetnek és megsemmisülhetnek részecskék, akkor az előbbi egyenlet (1.5.1) jobb oldalán ezt jelezni kell az úgynevezett forrás taggal.

$$\frac{dN_A}{dt} + \oint_{V^*} \vec{J}_A d\vec{f} = q \quad (1.5.2)$$

A térfogatbeli részecskék száma a részecskeeloszlás térfogat integrálja.

$$N_A = \int n_A dv \quad (1.5.3)$$

Tehát:

$$\frac{dN_A}{dt} + \int_{V^*} \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_A dV = q \quad (1.5.4)$$

Felhasználásra került a Gauss-Osztrogradszkij tétel:

$$\oint_{F^*} \vec{j} d\vec{f} = \iiint_{V^*} \vec{\nabla} \cdot \vec{j} dV \quad (1.5.5)$$

A forrástagot elhanyagolva (nem képződik, és nem semmisül meg részecske):

$$\frac{d}{dt} \int_{V^*} n_A dV + \int_{V^*} \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_A dV = 0 \quad (1.5.6)$$

Ahol V^* tetszőleges a deformálható testre “tapadó” térfogat. A jelzett integrálban mind az integrandus, mind pedig az integrációs tartomány függ az időtől. Az ilyen integrál differenciálása a következőképpen végezhető el [26]:

$$\int_{V^*} \left(\frac{Dn_A}{Dt} + n_A \vec{\nabla} \cdot \vec{v}_K \right) dV, \quad \vec{v}_K \text{ a rácsrendszert leíró sebességtér a laborrendszerben}$$

(Kirkendall sebesség), V^* tetszőlegessége folytán a fenti egyenlőség csakis úgy teljesülhet, ha az integrandus nulla, azaz:

$$\frac{Dn_A}{Dt} + n_A \vec{\nabla} \cdot \vec{v}_K + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_A = 0 \quad (1.5.7)$$

Fick I. törvénye: az atomi áramok a koncentráció különbségek kiegyenlítésére törekszenek, a részecskéket a kisebb koncentrációjú hely felé szállítják, rácsrendszerben:

$$\vec{J}_A = -D_A \vec{\nabla} n_A \quad (1.5.8)$$

Ezt beírva az előző egyenletbe (1.5.7), adódik:

$$\frac{Dn_A}{Dt} + n_A \vec{\nabla} \cdot \vec{v}_K + \vec{\nabla} \cdot (-D_A \vec{\nabla} n_A) = 0 \quad (1.5.9)$$

Innen adódik **Fick II.** törvénye rácsrendszerben, konstans parciális diffúziós együtthatót feltételezve:

$$\boxed{\frac{Dn_A}{Dt} + n_A \vec{\nabla} \cdot \vec{v}_K = D_A \Delta n_A} \quad (1.5.10)$$

A szubsztanciális derivált helyére beírva a laborrendszerbeli deriváltat, kiegészítve a sebességteret és a részecskeeloszlás divergenciáját tartalmazó konvektív járulékkal,

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} + \vec{v}_K \cdot \vec{\nabla} n_A + n_A \vec{\nabla} \cdot \vec{v}_K = D_A \Delta n_A \quad (1.5.11)$$

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} + \vec{\nabla} (n_A \cdot \vec{v}_K) = D_A \Delta n_A \quad (1.5.12)$$

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = \vec{\nabla} (D_A \vec{\nabla} n_A - n_A \cdot \vec{v}_K) = \vec{\nabla} (-\vec{J}_A - n_A \cdot \vec{v}_K)^* = -\vec{\nabla} \vec{J}'_A = \tilde{D} \Delta n_A \quad (1.5.13)$$

(*: ld. 1.4 fejezetet) **Fick II.** törvénye laborrendszerben:

$$\boxed{\frac{\partial n_A}{\partial t} = \tilde{D} \Delta n_A} \quad (1.5.14)$$

1.6 Kirkendall jelelmozdulás, azaz a rácssík torzulás mértéke

Diffúzió során bekövetkező rácssík torzulást legegyszerűbben az ún. Kirkendall jelelmozdulással lehet megfigyelni. Ernst Kirkendall 1947-ben publikálta harmadik [46] és egyben utolsó cikkét a **Cink α -réz**-beli diffúziójával kapcsolatban. Ebben a cikkben bemutatott diffúziós kísérlet sárgaréz tömbből (30 wt.% **Cink** és 70 wt.% **Réz**ből állt) és elektrokémiai leválasztással felvitt tiszta **Réz**ből állt (minden oldalról kb. 2.5 mm vastagságban vette körbe a sárgaréz tömböt). Az elektrokémiai leválasztást megelőzően a sárgaréz tömb két sík felülete mentén hosszirányban inert **Molibdén** (130 μm vastag) huzalt préselt a tömbbe, azzal a céllal, hogy megjelölje a diffúziós pár kezdeti felületét.

Ezután a diffúziós párt

785 $^{\circ}\text{C}$ -on hőkezelték és a **Réz, Cink** atomok koncentráció

különbsége miatt

beindult a diffúzió.

Különböző idejű

hőkezelések után

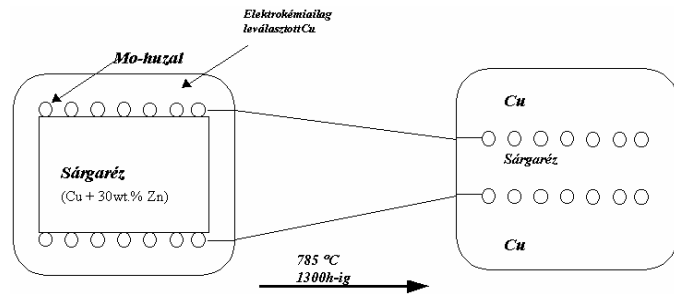
(tipikusan néhány

száz óra), a tömb

keresztmetszetét

feltárta és mérte a

Molibdén huzalok távolságát. Kirkendall azt találta, hogy a huzalok befelé mozognak az idővel parabolikusan. A diffúzió során bekövetkező térfogatváltozásokkal ez nem volt magyarázható. Következtetése:



1.6.1. Ábra: Kirkendall diffúziós pár kísérlete

„A nem oldódó *Mo* huzalok mozgása egyértelmű bizonyítéka annak, hogy az α -rész mint egész visszahúzódott, a cink atomok kidiffundálása révén”.

Más szavakkal Kirkendall kísérlete bizonyítja, hogy a **Zn** atomok sokkal gyorsabban diffundálnak kifelé, mint a **Cu** atomok befelé, így a belső **Cu** mag összehúzódik. Ez mutatkozik meg az inert **Mo** huzalok mozgásában.

Kirkendall következtetését nagy meglepetéssel fogadta a tudományos közvélemény. Az 1940-es évek előtt úgy gondolták, hogy a szilárdtest diffúzió vagy direkt kicserélődéssel vagy gyűrű mechanizmussal valósul meg (**1.2.1. Ábra**). Ami jelentette a fémekben, ötvözetekben mozgó atomok diffúziójának egyenlőségét.

Az a tény, hogy a szilárdtest diffúzióban lehetséges az egyes atomok különböző sebességű diffúziója teljesen megváltoztatta a szilárdtest diffúzió elméletét.

Mindemellett több, és több figyelmet fordítottak a szilárdtest diffúziós folyamatbeli inert marker mozgások viselkedésének tanulmányozására, kimutatva a Kirkendall effektus érvényességét és általánosságát. A jelenség felfedezése után tíz év alatt megfigyelték a Kirkendall effektust olyan bináris rendszerekben, mint: **Ag-Au**, **Ag-Pd**, **Ag-Zn**, **Al-Mg**, **Au-Ni**, **Cu-Ni**, **Cu-Sb**, **Cu-Zn**, **Fe-Ni**, **Fe-Si**, **Mo-Ti**, **U-Zr**.

A Kirkendall effektus bináris rendszerekre való elméleti leírását először Darken adta meg. Darken két, diffúziós együtthatót használt, hogy leírja a diffúziós folyamatot. Kimutatta, hogy két alapvető egyenlettel a Kirkendall effektus lehetővé teszi a parciális diffúziós együtthatók meghatározását.

Kirkendall megállapításának egy másik következménye, hogy az a diffúziós folyamat, amely mutatja ezt a jelenséget, nem működhet közvetlen kicserélődéssel vagy gyűrű mechanizmussal, mivel ebben az esetben az egyedi diffúziós együtthatóknak egyenlőknek kell lenniük. Később Seitz [47] mutatta ki atomisztikus szempontból, hogy a vakancia mechanizmussal létrejövő diffúzió vezet el a Darken-féle egyenletekig, ha feltételezzük, hogy a vakanciák koncentrációja termikus egyensúlyban van. A Kirkendall effektus létrejöttéhez szükséges, hogy a diffúziós zóna egyik oldalán vakanciák képződjenek a másikon, pedig megsemmisüljenek, úgyhogy a kialakult vakancia fluxus fenntartja a helyi egyensúlyt [48].

A Kirkendall effektus megnyilvánul nagyon sok jelenségben úgymint a diffúziós porozitás (Kirkendall üregek), belső feszültségek kialakulásában, és a minták makroszkopikus skálán való deformálódásában is.

Kristályrácsbeli atommozgási folyamatok során a kötött rács miatt mechanikai feszültségek ébrednek, amelyek az atomi áramokat befolyásolhatják. Ha új fázis is

létrejön a diffúziós zónában, akkor vagy egy hirtelen térfogat növekedés vagy térfogat csökkenés következik be. A dolgozatban vizsgáltam mind a kölcsönös szilárdoldat, mind az új fázis megjelenésével járó diffúziós folyamatokat.

1.7 Feszültségátadások szerepe a félvezető technikában

Az integrált áramkörök gyártása során keletkező sok hibás alkatrész keletkezése, nagyrészt a gyártás különböző fázisaiban keletkező feszültségeknek köszönhető [44]. Az áramköri elemek miniaturizálásával ezek a problémák sokkal hangsúlyosabbakká válnak, ahogyan a geometriai és anyagösszetétel egyre bonyolultabbá válik. Ezért szükséges, hogy megértsük a természetét és az eredetét ezeknek a feszültségeknek. Szintén kívánatos, hogy modellezni tudjuk ezeket a folyamatokat, hogy betekintést nyerjünk a folyamatok mélyebb összefüggéseibe, irányt mutatva a további technológiai fejlesztésekhez, ahol ezek a hatások csökkenthetők. A félvezető technikában előforduló feszültségátadások öt csoportba oszthatók.

1. **Hőkezelésből és rétegződési hibákból eredő feszültségek.** Ezek a feszültségek erednek abból, hogy a *Si* hordozón belül nem egységes a hőmérséklet eloszlás.
2. **Film feszültség és filmél keltette feszültségek.** Az integrált áramkörök nagyon nagy számú elemből épülnek fel, különböző rugalmasságtani és termikus paraméterekkel. Szilícium-dioxid, szilícium-nitrid és polikristályos szilícium, mint vékony filmek többszörösen átfednek a *Si* szubsztráton. Ezekben a filmekben kialakuló feszültségek erednek egyrészt a különböző hőtágulási együtthatókból, másrészt a filmnövesztési mechanizmusból. Ez utóbbit hívják belső feszültségeknek. A folyamatos filmek alacsony feszültségeket okoznak a szubsztrátban. A probléma mindig akkor jelentkezik, amikor a film vagy nem sík, vagy folytonossága megszakad, pl. ablakok, élek létrehozásakor. Ezek a szakadások nagy lokális feszültségeket okoznak a szubsztrátban.
3. **Beágyazott szerkezeti elemek okozta feszültségek.** Ilyen hibákat okoznak pl. az amorf *SiO₂*-ba ágyazott fémes vezetők, megszüntetve közben az oxid szigetelőképességét.
4. **Sík és nem sík termikus oxidbeli feszültségek.** A félvezető elemek létrehozása során az egyes lépésekben oxidnövesztés is szerepel. A növekvő oxid a különböző szerkezeti elemeken két dimenzióban növekszik, függőlegesen és vízszintesen. A térfogati hőtágulás, ami abból ered, hogy a *Si* átalakul *SiO₂*-dá, nem tekinthető úgy, mint egy sík mintán végbemenő egy irányú oxidövesztési eljárás. Számolni kell a *SiO₂* viszkozus folyásával. Egyébként a *Si* szubsztrát szükségszerűen plasztikus deformációt szenved diszlokációk keltésével. Ezen feszültség típus valóság-hű tárgyalása igen

összetett feladat, magába foglalva a viszkózus folyást, vagy plasztikus deformációt.

- 5. Deformáció és ‘misfit’ diszlokációk ‘dópolt’ rácsookban és heteroepitaxiális rétegekben.** Ez a feszültségtípus egy lokalizált tartomány és annak környező mátrixa, vagy egy epitaxiális film és szubsztrátja között jön létre, rácstorzulást okozva. A rácstorzulást okozhatja az, hogy a szennyező atomok más méretűek, mint a *Si* atomok vagy a növesztett heteroepitaxiális filmnek ugyanaz a rácsszerkezete, mint a szubsztrátnak csak más ráczállandóval. Ebben az esetben a deformáció tovább terjed a szennyező körül vagy az epitaxiális filmben. Amikor az eltárolt deformáció átlép egy bizonyos küszöböt misfit diszlokációk keletkeznek.

1.8 Feszültségátadások tárgyalása a diffúzió leírásában, történeti sorrendben

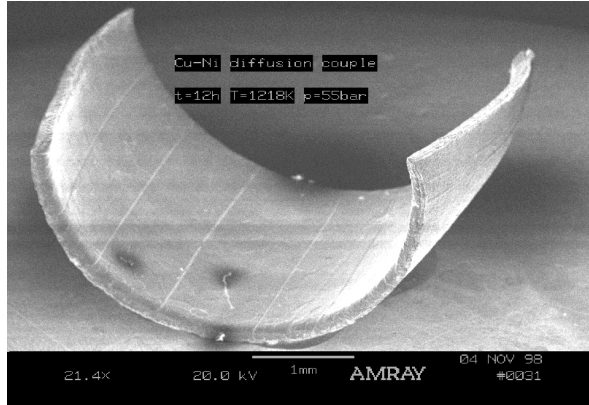
Kölcsönös diffúziós kísérletben a kontaktusba kerülő két anyag fizikai jellemzői lehetnek hasonlóak, ilyenkor a feszültségátadások kis mértékben jelentkeznek, vagy lehetnek nagyon különbözőek, ekkor erős feszültségátadásokkal számolhatunk.

A különböző parciális moláris térfogatok, valamint a különböző mozgékonyságok miatt diffúzió során egy eredő térfogat transzportot kapunk, ez megfelel egy nem egységes feszültségmentes deformációnak: a diffúziós minta egyik oldalán összehúzódások a másik oldalán kitágulás következik be. A feszültségmentes deformáció által létrehozott mechanikai feszültségteret nem vette figyelembe **Darken** a diffúzió klasszikus - róla elnevezett - **Darkeni** tárgyalásában [1]. **Darken** feltételezte, hogy a feszültség relaxáció gyors és teljes és csak a konvektív transzportot (Kirkendall elmozdulás) vette figyelembe a számolások során. **Darken** ezt a cikkét a 1948-ban közölte, csak a 70-es évek végén, ~30 évvel később kezdtek megjelenni azok a publikációk, ahol már figyelembe vették a mechanikai feszültségek atomi áramokra gyakorolt hatását is: **Larché & Cahn** [2,3,4,5] (1978). E témában úttörő munkának számított **Stephenson** immár klasszikusnak számító cikke [6] (1988). Elég vékony diffúziós pár esetén a diffúzió okozta mechanikai feszültségek makroszkopikus elváltozást okoznak: a minta egészében elgörbül. Ez az alapjelenség teszi lehetővé, hogy keressük a kapcsolatot a diffúzió és mechanikai hatások között. A kísérletről az irodalomban elsőként **Stevens & Powell** publikáltak [7] 1977-ben.

Hasonló gondolatmenetet követve indult el a Debreceni Egyetem Szilárdtest Fizika tanszékén e témában a kísérleti és elméleti kutatás. A vizsgált alapjelenség a diffúzió során bekövetkező makroszkopikus deformációk leírása, vagyis a görbült minta görbületi sugarának és a hőkezelési időnek az összefüggése [8] (1996). A kapott összefüggés a következő:

$$\frac{1}{R} = \frac{6(\bar{D}_1 - \bar{D}_2)}{l^3} t \quad (1.8.1)$$

Ahol R : görbületi sugár, t : idő, l : minta hossza, $\bar{D}_i = \int_{\rho_1(r_1,t)}^{\rho_1(r_2,t)} D_i d\rho_1$, $D_i = D_i^0 e^{-Q/kT}$, D_i^0 : pre-exponenciális együttható, Q : aktivációs energia, T : abszolút hőmérséklet, k : Boltzmann állandó, ρ : koncentráció.



1.8.1. Ábra: Cu-Ni diffúziós pár, fehér színű magas kontrasztot adó csíkok a W szálak ($t=12h$, $T=1280K$, $p=55bar$), Opposits et al., 1998, [9].

1.9 Előzmények: feszültség okozta deformációra vonatkozó kísérletek

a.) A fent említett jelenség tanulmányozását vékony diffúziós párral Stevens D.V. & Powell G.V. kezdeményezte **Au-Ag** rendszerben, 1977-ben [7]. Két esetet vizsgáltak; először engedték szabadon deformálódni a mintát, ekkor erős üregesedés volt megfigyelhető. Majd külső mechanikai kényszer segítségével megakadályozták a pórusképződést. Marker részecskének **2-3 μm** átmérőjű **Fe₂O₃**-ot használtak.

Stevens & Powell mérései szerint a Kirkendall marker elmozdulás lényegesen kisebb volt a görbült mintákban, mint a sík (mechanikailag kényszerített) minták esetében (1.9.2. Ábra). A marker mozgás időben parabolikus volt és a két eset közti összefüggésre a következőt találták:

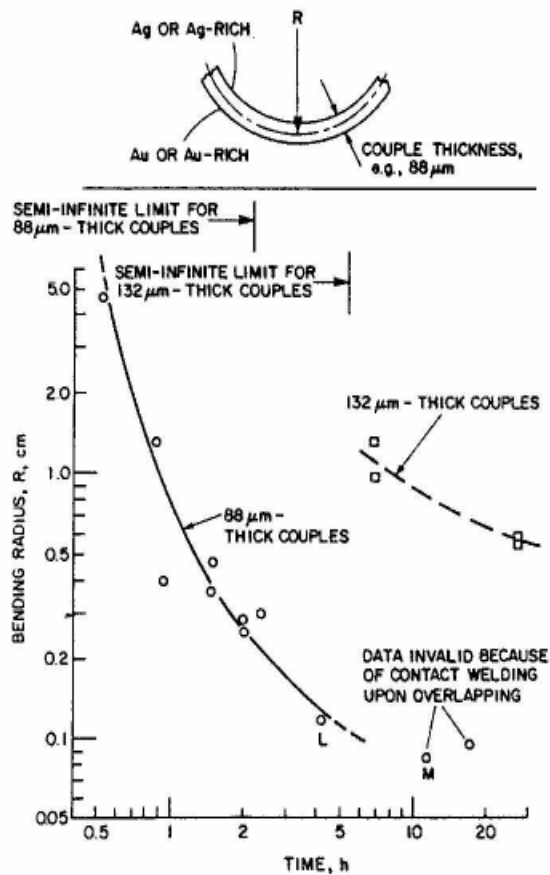
$$x_m^{sík} - x_m^{görbült} = 4\sqrt{t} \quad (1.9.1)$$

Mérték a deformálódott minták görbületi sugarát, valamint a kialakult koncentráció eloszlást. Öt különböző vastagságú mintát használtak fel méréseikhez, ezek diffúziós irányú vastagsága a következő volt: **88, 132, 163, 170** és **335 μm** . Az **Au-Ag** kontaktust összesütéssel valósították meg úgy, hogy az összesítés következtében kialakult diffúziós zóna keskeny volt. A hőkezeléseket **750 °C**-on végezték, mivel alacsonyabb hőmérsékleten a szemcsehatármenti diffúzió

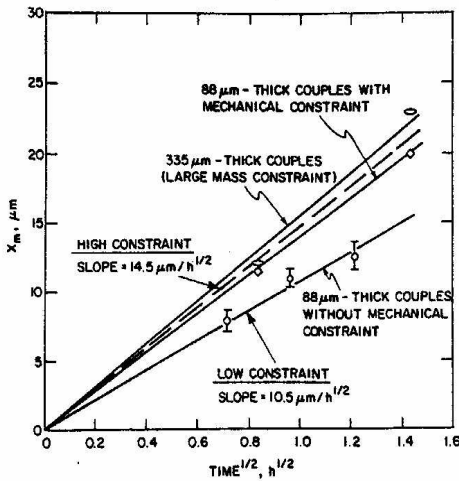
jelentőssé válik. Magasabb hőmérsékleten a jelenség olyan gyorsan zajlik, hogy a paraméterek kézben tarthatatlanok, 2 óra alatt a $88\mu\text{m}$ vastagságú minta esetében a zóna kitolódott a minta szélére.

A szerzők szerint a hőtágulásból eredő járuléék figyelmen kívül hagyható. A minták a diffúzióból eredő görbüléssel ellentétes irányban deformálódtak kezdetben, az idő előrehaladtával, ahogyan a diffúziós zóna kiszélesedett úgy a deformálódás iránya is megváltozott.

A görbületi sugár és az idő között egy nem lineáris összefüggést tapasztaltak (1.9.1. Ábra), ami ellentmondásban áll a későbbi elméleti [8] és kísérleti [9] eredményekkel.



1.9.1. Ábra: Görbületi sugár idő függése, Stevens & Powell, 1977, [7]

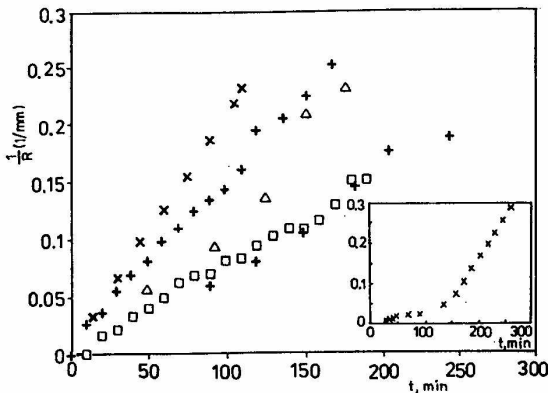


1.9.2. Ábra: Kirkendall marker elmozdulás idő függése, Stevens. & Powell, 1977, [7]



1.9.3. Ábra: Stevens & Powell kísérleteiben bekövetkezett deformációk, 1977, [7]

b.) Daruka és társai *Ti-Zr* rendszeren végeztek hasonló kísérletet 1996-ban, [8]. A folyamat szempontjából kedvező paraméterekkel rendelkezett a rendszer, vagyis kölcsönös szilárd oldatot képeztek az összetevők. A hőmérsékletet úgy választották meg, hogy új fázis nem alakult ki. A diffúziós együtthatók nem nagyon különböztek, ami biztosította, hogy vakanciák ne gyűlhessenek ki, üregeket képezve (Frenkel effektus, Kirkendall üregek, Porozitás).



1.9.4. Ábra: Görbületi sugár idő függése, Daruka et al., 1996, [8]

A hőkezelési időt úgy választották meg, hogy a diffúziós zóna ne érjen ki a minta szélére. Tipikusan 2-3 órás hőkezelés után a diffúziós zóna szélessége néhány száz

mikron, ami már összemérhető a minta vastagságával.

A méréseket sík (mechanikailag kényszerített) és görbülő (szabodon deformálódó) minták esetén is elvégezték, amelyekben összehasonlították a Kirkendall jeleltolódásokat és a koncentráció eloszlásokat.

A koncentráció eloszlásokat görbülő és sík minták esetén azonosnak találták hibahatáron belül, tehát ez nem függ a geometriától.

Mérések során a minták nem minden esetben deformálódtak ideális henger alakra. A hengeres görbülésre egy keresztirányú csavarodás is szuperponálódott, ami nagy mérései pontatlanságot eredményezett.

c.) D.L. Beke és társai új fázisok képződésének diffúzióra gyakorolt hatását vizsgálták **Al-Cu** rendszerben, 1989-ben [10]. Mérések során a minták üregesedését figyelték meg, továbbá megállapították, hogy ez a hatás nagy hidrosztatikai nyomással visszaszorítható. A diffúziós párt hengeres elrendezésben is vizsgálták. A *parabolikus törvénytől erős eltéréseket tapasztaltak* és ezek kisebb sugaraknál erősebben jelentkeztek, ekkor az új fázis a maghoz közelebb volt, itt a fázisok is lassabban növekedtek.

d.) Paritskaya és társai az **Al-Sb** diffúziós párral végeztek kísérleteket [49]. Az új **AlSb** fázis a diffúziós zónában keletkezett, kezdetben az **Sb** oldalon alakult ki kis szigetek formájában, később folytonossá vált. Az új fázis kialakulásakor hirtelen térfogatváltozás volt megfigyelhető **+24%**.

e.) Bogdanov és társai a **Cu-Zn** rendszerben azt tapasztalták [50], hogy a kialakuló ún. γ fázis (**Cu₅Zn₈**) növekedési sebessége követte a *parabolikus törvényt*, és mindig kisebb volt hengeres geometriában, mint sík diffúziós pár esetén.

d.) M.J.H. van Dal és társai [14], egy és több fázisú reakcióterméken belüli Kirkendall sík(ok) tér és időbeli stabilitását vizsgálták **β -AuZn**, **Ni-Ti**, **Co-Si** rendszerekben. A Kirkendall jelelmozdulás, annak ellenére, hogy vizsgálata a múlt század első felében kezdődött, mai napig nem tisztázott teljesen. Még mindig tartogat meglepetéseket, pl. egyszerre egy diffúziós mintán belül több Kirkendall sík is létezhet. Ezek közül az időben stabilak, mint egy attraktor összegyűjtik a környezetükben levő marker részecskéket, míg az időben instabil Kirkendall síkok közelében a marker részecskék szétszóródnak.

Egy korábbi japán kutatási jelentésben [11] felfigyeltek arra, hogy a **β -AuZn** intermetallikus fázisban az **5 μ m** vastag **W** huzal – ami a Kirkendall marker szerepét töltötte be – és a kezdeti felületen maradt csiszolási törmelék térbeli pozíciója eltért. Ezt a szembetűnő jelenséget azonban nem kezelték úgy, mint esetleg többszörös Kirkendall síkot, így nem is vizsgálták kritikusan.

Elméletileg azonban már feltűntek olyan közlemények, ahol leírtak olyan hipotetikus diffúziós párt, ahol több Kirkendall sík is jelen van egyszerre [12], [13]. Van Dal és társai markernek **0.5-5 μ m** átmérőjű **ThO₂** részecskéket használtak a hőkezeléseket **500 °C**-on végezték. A markerek mozgási sebességét a

laborrendszerhez más szóval a Matano rendszerhez képest a következő összefüggés adja meg:

$$v = V_B (D_B - D_A) \frac{\partial c_B}{\partial x} \quad (1.9.2)$$

Egy a diffúzió kontrollálta kölcsönhatás során, azok az inert markerek, amelyek a Kirkendall síkon helyezkednek el, konstans koncentrációnál maradnak, és időben parabolikusan mozognak. Ezek sebessége:

$$v_K = \frac{dx}{dt} = \frac{x_K}{2t} \quad (1.9.3)$$

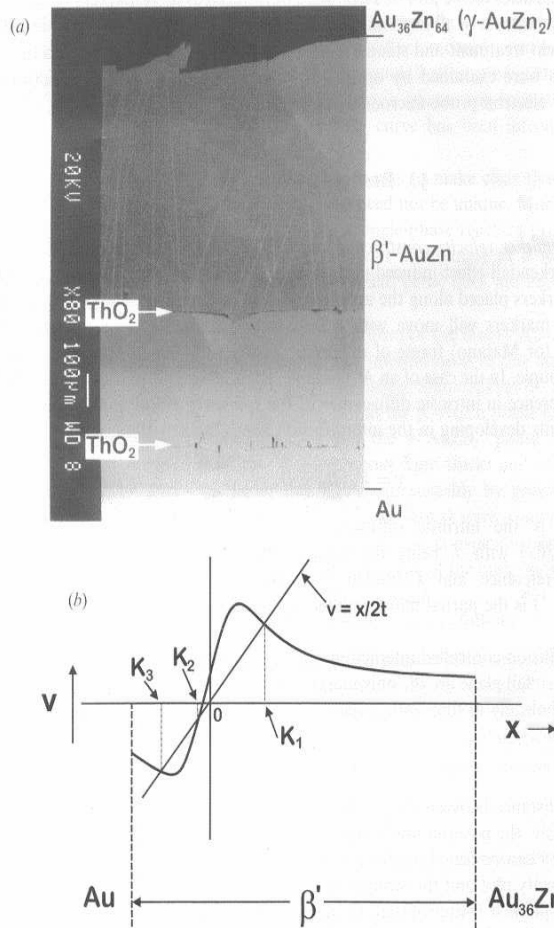
x_K a marker Matano síktól való távolsága. A Kirkendall sík pozíciója t diffúziós idő után megtalálható $x/2t$ egyenes és a marker sebesség görbe metszéspontjában. Érdeemes még megjegyezni: a β' rendezett fázis (**B2**, **CsCl** szerkezet) az **Au-Zn**-ben viszonylag széles koncentráció intervallumban létezik **38.0-57.0 at %**. Az *összetevők diffúziós együtthatója erősen koncentráció függő*. Tracer diffúziós mérésekkel kimutatták, hogy a β' fázis **Au** gazdag oldalán az **Au** a gyorsabb diffundáns, míg a **Zn** gazdag oldalon a **Zn**-nek nagyobb a mobilitása. Ebben az esetben a markerek mozgási sebessége a β' fázisban előjelet vált.

Két stabil Kirkendall sík jelenlétét mutatták ki az új β' -AuZn fázis termékben. A szerzők megadták a stabil síkok képződésének feltételét is. A Kirkendall sebesség-hely görbe gradiensének szükségszerűen negatívnak kell lennie az $x/2t$ egyenessel való metszéspontban.

Ekkor a sík előtti inert részecskék lelassulnak a sík mögöttiek, pedig felgyorsulnak. Tehát a sík, mint egy attraktor működik. Ellenkező esetben, ha a gradiens a metszéspontban pozitív a marker részecskék szétszóródnak. Ebből kiindulva némi algebra után eljutottak a következő instabilitási kritériumhoz:

$$\frac{d}{dN_B} \left(\frac{D_A}{D_B} \right)_{N_K} < 0 \quad (1.9.4)$$

Azaz a D_A/D_B arány, növekvő N_B koncentrációval csökken. A görbék metszéspontját nemcsak a görbék alakja, hanem a Matano sík helyzete is befolyásolja, pl. ha a tiszta **Au** oldalhoz **Zn**-et adunk a Matano sík a **Zn**-ben gazdag oldal felé tolódik el.



1.9.5. Ábra: Stabil és instabil Kirkendall síkok a β' - AuZn intermetallikus fázisban, $A=\text{Au}$, $B=\text{Zn}$, x -szel B kocenrációja növekszik, van Dal et al., 2001, [14]

Célkitűzés

Az Előzmények c. fejezetben (1.9) bemutatott, a diffúzióval, mint alapkutatással foglalkozó kísérleti munkák további kérdéseket vetnek fel, mind kísérleti mind elméleti oldalról nézve. E kérdések helyes felvetése és megválaszolása a jelen dolgozatnak a célja. Munkám során alkalmazott módszerek kísérletileg a diffúzió igényei szerint alakultak, amit a korábbi irodalomban bemutatott publikációk alapján terveztem meg és dolgoztam ki. Számolási technikában szintén a korábbi irodalmi, kísérleti eredmények voltak a mérvadók, a cél mindig az volt, hogy egy korábban mért eredményt számítógépes szinten reprodukálni lehessen, majd az anyagparaméterek finom változtatásával következtetni lehessen új eddig még nem mért jelenségekre is. A következő kérdések nyitottak:

Kísérleti célkitűzések

A kísérleti vizsgálatokat, a tanszéken kidolgozott módszerrel, a **Cu-Ni** rendszeren végeztem.

- A diffúzió anizotrop deformációt eredményez, vagyis az ideális hengeres alaktól (ld. 1.8.1. *Ábra*) eltérések tapasztalhatók, ez megnyilvánul abban, hogy a hengeres deformációra egy keresztirányú csavarodás szuperponálódik, továbbá a deformáció a minta szélein gömbsüveg alakú (ez utóbbi esetet nem lehetett kiküszöbölni). Közel ideális henger alakra deformálódás esetén, amit egy technikai trükkel valósítottam meg (a mintába **W** szálakat ágyaztam, amelyek keresztirányú merevítésként működtek), vagyis minimális hibával mérve, vékony diffúziós pár kísérletben a görbületi sugár és idő közötti kapcsolat lineáris-e?
- Ugyanebben a rendszerben a kialakuló mechanikai feszültségek hogyan hatnak vissza az atomi áramokra?
Az erős üregesedés befolyásolja-e a diffúzió előrehaladtát, a diffúziós zóna kiszélesedésének parabolikus összefüggéstől való eltérését?

Elméleti célkitűzések

- A diffúziót leíró analitikai modell továbbfejlesztése, elemzése, a különböző határesetek tárgyalása.
Új fázis megjelenésekor a fázis növekedést leíró analitikus egyenletek alapján milyen zárt forma kapható a számolások ellenőrzésére vonatkozóan?
Numerikus szimulációs vizsgálatok: új fázis kialakulásakor milyen nagyságrendű mechanikai feszültségre lehet számítani a zónán belül?
- Stabil és instabil Kirkendall jel kialakulásának vizsgálata koncentráció függő diffúziós együtthatók esetén. Feszültséghatások vizsgálata koncentrációfüggő diffúziós együtthatók esetében numerikus szimulációs számolások segítségével

Kísérleti eredmények

3.1 Kísérleti célkitűzések

A kísérleteket vékony diffúziós párokon végeztem, ahogyan azt az előző részben említett kutatók is megtették, pl.: Stevens D.V. & Powell G.V. [7], Daruka és társai [8], D.L. Beke és társai [10], M.J.H. van Dal és társai [14]. A mintákat magas hőmérsékleten hőkezelttem (~1000 °C) és vizsgáltam a diffúzió okozta változásokat mind makroszkopikus, mind mikroszkopikus szinten. A következő mennyiségek vizsgálatát tűztem ki célul:

Közvetlenül mérhető mennyiségek:

- Minta alakjának deformálódása az idő függvényében
- Görbületi sugár idő és hőmérséklet függése
- A diffúzió előrehaladtát jelző koncentráció eloszlásbeli kezdeti „lépcső” időbeli „szétkenődése”
- Kirkendall marker eltolódás
- Üregképződési folyamatok (Kirkendall üregek, Frenkel effektus, porozitás)

Leszármaztatható mennyiségek:

- A koncentráció eloszlások időbeli összeszálázhatósága – ez a mechanikai feszültségek atomi áramokra gyakorolt visszahatásáról ad felvilágosítást
- Kölcsönös (mutual) diffúziós együttható
- Egyedi (intrinsic) diffúziós együtthatók különbségének koncentráció átlaga
- Aktivációs energia

3.2 Deformáció - idő kapcsolat vizsgálata

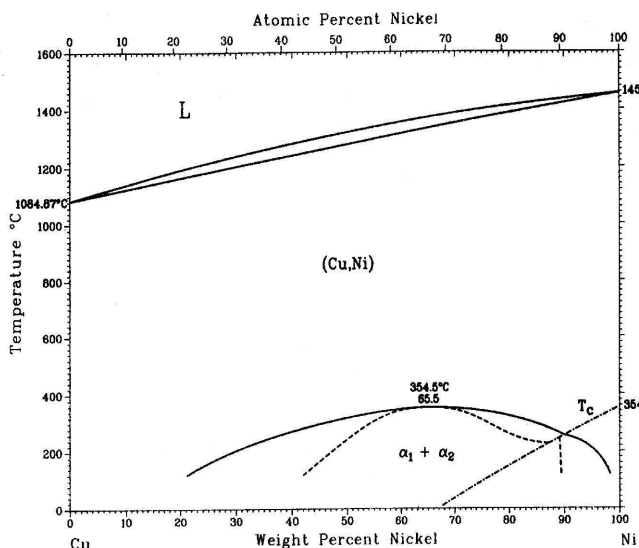
3.2.1 A rendszer kiválasztása

Ahhoz, hogy választ kapjunk a célkitűzések során megfogalmazott kérdésekre, a kísérletek megtervezésénél két szempontot kellett figyelembe venni:

- 1.) Ha el akarjuk kerülni az új fázis jelenléte által okozott olyan jellegű kérdéseket, ami nem az alapjelenségre vonatkozik, akkor az összetevők az adott hőmérsékleten alkossanak tökéletes szilárdoldatot. Új fázis jelenlétéről a szimulációs részben lesz szó.
- 2.) A diffúzió során ne képződjenek üregek.

Az első feltétel sok anyagpárra teljesül, pl.: **Cu-Ni, Ag-Au, Ti-V, Ti-Zr, Nb-Ta, Nb-Mo, Mo-Ta és Co-Ni**. A hőkezeléseket azon a hőmérsékleten kell végezni, ahol nem alakul ki új fázis, ez a fázisdiagramról leolvasható.

A második feltétel kielégíthető vagy úgy, hogy az intrinsic diffúziós együtthatók közel azonosak vagy hidrosztatikai nyomás alkalmazásával, amely gátolja az üregek kialakulását (100 atm. nyomás elegendő).



3.2.1.1. Ábra: Cu-Ni fázisdiagram [16]

Kíséreletekhez a **Cu-Ni** diffúziós párt használtam, mivel a mérések szempontjából kedvező **800-1000 °C**-os hőmérsékleti tartomány a rendelkezésre álló technikai eszközökkel könnyen elérhető.

A réz hőtágulási együtthatója $18 \cdot 10^{-6} 1/K$, a nikkelé $15 \cdot 10^{-6} 1/K$. A réz diffúziós együtthatója nagyobb, mint a nikkelé, vagyis diffúzió során a **Cu** atomok gyorsabb ütemben hagyják el a **Cu** oldalt, mint ahogyan a **Ni** atomok odaérkeznek tehát a **Cu** oldalon makroszkopikus összehúzódás a **Ni** oldalon kitágulás jön létre. Ez pontosan ellentétes azzal, amit hőtágulás eredményezne.

Felmerül a következő két kérdés:

- A folyamat során bekövetkező deformációt mennyiben jellemzi tisztán a diffúzió?

Mivel nem közvetlenül *in situ* történtek a mérések, ebből adódik, hogy miután a minta a forró zónából kikerült, lehűlt. Eközben mértem meg az alakparamétert. Hűtés közben a hőtágulás fordított jelensége lép fel (ami a rácsállandó csökkenéséből ered). Így szobahőmérsékleten a hőtágulásból eredő deformációval nem kell számolni, vagyis a diffúzióból eredő görbülés tisztán vizsgálható.

- A minta lehűlésekor maradhatott olyan jellegű deformáció is, amit a hőtágulás okozott? Ugyanis magas hőmérsékleten és lehűlés közben a minta szerkezeti átrendeződése folytán ez a jellegű deformáció nem tudott visszaalakulni, irreverzibilissé válhatott a hőtágulás?

A hőtágulás alacsony hőmérsékleten kis járulékot eredményez és tekinthető reverzibilisnek. Magas hőmérsékleten, pedig a diffúzió olyan erőteljesen jelentkezik, hogy a hőtágulásból eredő járulékot elnyomja.

3.2.2 Mintaelőállítás

A kísérletek megkezdése előtt fontos megtervezni, hogy milyen geometriai paraméterekkel rendelkező minta a legalkalmasabb a mérések elvégzéséhez. Ha a minta „vastag” akkor a tömegkényszer megakadályozza, hogy a diffúzió beindulása ellenére a minta makroszkopikusan deformálódjon. Így a várt hatás elmarad. Amennyiben a minta „vékony” a diffúzió olyan gyorsan megtörténik, hogy a rendszert jellemző paraméterek kézben-tarthatatlanok. Vagyis a diffúziós zóna túl gyorsan éri el a minta határait. A diffúziós zóna kiszélesedését, a jól ismert, diffúzió alapegyenletének is nevezett

$$d = \sqrt{\tilde{D} \cdot t} \quad (3.2.2.1)$$

összefüggésből lehet kiszámítani. \tilde{D} -t $10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ nagyságrendűnek választva, ami megfelel az átlagos esetnek a t időt pedig az emberi megfigyelőképesség határaiba esőnek választva: **10min...24h, $t=12\text{h}$** . Ezekkel a paraméterekkel a diffúziós zóna **70 μm** -nek, azaz **0.07mm**-nek adódik. Célszerű kétszer ilyen vastag mintát beszerezni vagy előállítani, vagyis diffúziós irányba a vastagság **0.15-0.2mm** legyen. A másik két irányban a geometriai méret lehet **5-10mm**.

A minták elektrokémiai leválasztással (galvanizálással) készültek. Galvanizált mintáknál a két összetevő közti kötést az atomok között ható adhéziós erő hozza létre. A Galván fürdő összetétele a következő volt [17]:

• $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	280...330	g/l
• $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	28...33	g/l
• H_3BO_3	30...40	g/l
• <i>Hőmérséklet</i>	50	°C
• <i>Áramsűrűség</i>	2...3	A/dm ²
• <i>Kapocsfeszültség</i>	3...4	V
• <i>pH</i>	4.5...5.2	
• <i>Anód-Katód felületi arány</i>	1:1	

A mintákba galvanizálás előtt **10 μm** átmérőjű **Wolfram** huzalokat préseltem be. A **Wolfram** szálak, mint markerek szolgáltak volna korábbi mérésekben, de túl nagyak bizonyultak (átlagos marker méret **2-3 μm** [7]). Amíg a huzalok markernek alkalmasnak voltak addig, mint merevítések (diffúziós irányra merőleges) a henger alakra deformálódást nagymértékben elősegítették. Mivel az egymással párhuzamosan elhelyezett huzalok tengelyük irányában nem engedték görbülni a mintát (**800°C**-tól **1000°C**-ig terjedő hőmérsékleti tartományban a **W** még elég merevnek bizonyult). Így a minta csak a huzalok tengelyére merőleges irányban görbülhetett, ami közel hengeres alakot eredményezett. Ez biztosította, hogy az

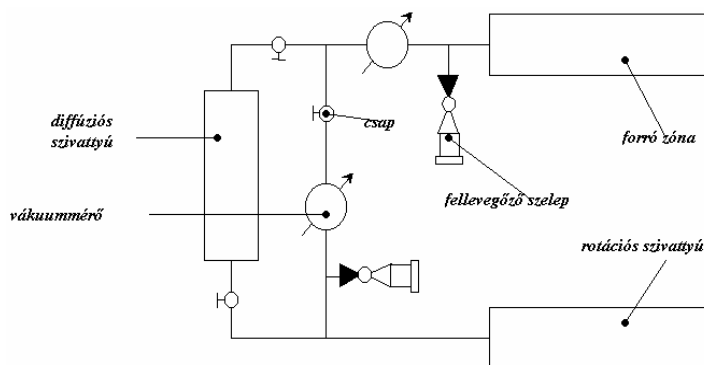
elmélettel való összevetés megbízható maradjon. Merevítés nélküli esetben a deformáció gömbsüveg alakú, amire egy keresztirányú deformáció is szuperponálódhat.

3.2.3 Hőkezelések

A mérések egy vákuumrendszerben kerültek kivitelezésre, $p=3 \cdot 10^{-6}$ Torr nyomáson. Az eszkozhöz egy, két termoelemes hőmérsékletszabályozó kapcsolódott. Az egyik termoelem a vákuumrendszeren belül a másik a vákuumrendszeren kívül helyezkedett el,

atmoszféranyomáson. A belső termoelemet nem használtam, mivel magas hőmérsékleten a **Cu** belediffundál a **Ni-CrNi** termopárba és meghamisítja a méréseket. Ezért a mérés megkezdése előtt a külső

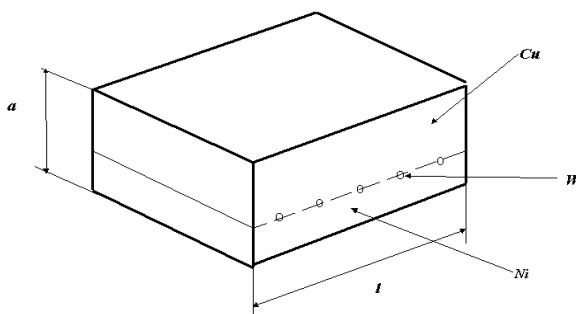
termoelemet a belső hőmérsékletéhez kalibráltam. A hőmérséklet értékeket a **Ni-CrNi** termoelem táblázatból kerestem vissza. A mérések során a rendelkezésre álló minták közül azokat válogattam ki, amelyekben a **Wolfram** szálak, ha nem is szigorúan, de megközelítőleg párhuzamosak voltak az egyik oldalélel és merőlegesek a másikra.



3.2.3.1. Ábra: Vákuumrendszer

3.2.4 Görbületi sugár mérése, kiértékelése, idő függése

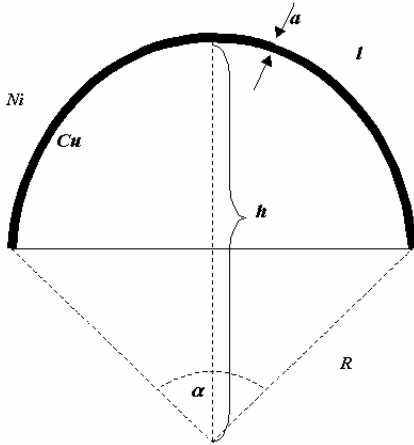
A méréseket négy különböző hőmérsékleten végeztem 12 órán keresztül, óránként felvéve az alakparamétert. A geometriai paramétert mindig szobahőmérsékleten vettem fel, miután a mintákat a forró zónában egy óráig tartottam. A deformálódott minták képei a 3.4.2-3.4.15 ábrákon láthatóak.



3.2.4.1. Ábra: Hőkezeletlen minta geometriai paraméterei

3.2.4.1. Táblázat: Hőkezeletlen minták geometriai adatai

	1	2	3	4	5	6	7	8
l [mm]	6,69	6,44	6,88	6,96	6,58	7,08	6,94	6,74
a [mm]	0,16	0,17	0,16	0,15	0,14	0,15	0,16	0,15



3.2.4.2. Ábra: A deformálódott minta geometriai paramétere

A mérések során először a minták hosszát és vastagságát mértem meg fénymikroszkóp ill. mikrométeróra segítségével, a mérési eredmények a 3.2.4.1. Táblázatban találhatóak.

A hőkezelések során minden egyes mintapár esetében a minták keresztmetszetében található körív (boltív) magassága került megmérésre. A magasság adatokból mindig levontam a minta vastagságát. E két paraméterből (hosszúság és körív magasság-vastagság) számoltam ki a diffúzió előrehaladtát jellemző görbületi sugár értékeket. Az ideális henger alakra deformálódás esetén a számolási eljárás a következő volt.

$$\left. \begin{aligned} l &= \alpha R \\ R \cos(\alpha / 2) + h &= R \end{aligned} \right\} \Rightarrow R \cos\left(\frac{l}{2R}\right) + h = R \quad (3.2.4.1)$$

E transzcendens egyenlet R megoldásait kerestem ismert h, l paraméterek esetén. A gyököket numerikus módszerrel közelítettem. Mivel a grafikus ábrázolás során a $\cos(l/x)$ függvény oszcillációja az origó felé nagyon besűrűsödik, és követhetatlenné válik, ezért végrehajtottam a következő változó transzformációt:

$$y = \frac{h}{R} \quad (3.2.4.2)$$

Az így kapott egyenlet új y gyökeit határoztam meg a *Newton*-féle gyökközelítő eljárással.

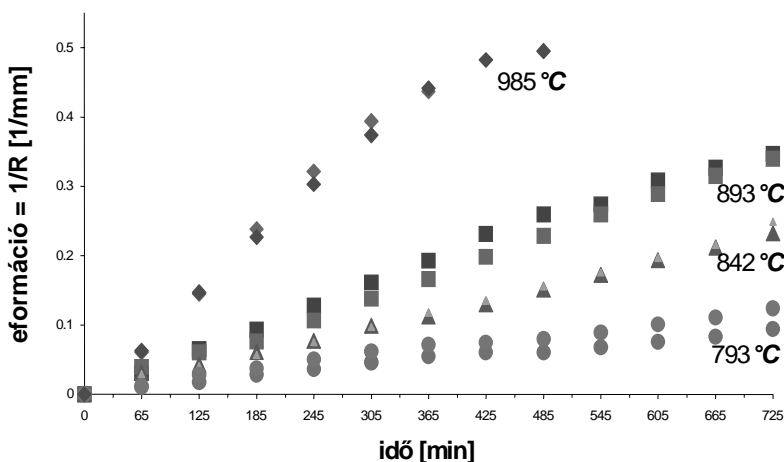
$$\begin{aligned} \cos\left(\frac{l}{2h} \frac{h}{R}\right) + \frac{h}{R} - 1 &= 0 \\ \cos\left(\frac{l}{2h} y\right) + y - 1 &= 0 \end{aligned} \quad (3.2.4.3)$$

Ebben az egyenletben a *cosinus* függvény argumentumában a változó már lineárisan szerepel, így kezelhetővé vált a grafikus ábrázolás problémája.

A módszer kiköti, hogy ismert legyen egy olyan intervallum, ahol a függvénynek egyetlen gyöke van (grafikus ábrázolással erre a kérdésre könnyen válasz adható). Továbbá a megadott intervallumban a függvénynek differenciálhatónak kell lennie és a differenciálhányadosnak különböznie kell nullától. Ez a fenti függvényre y -al mint független változóval bárhol igaz. Ezen kívül a módszer még kiköti azt is, hogy az iteráció kiindulópontja az intervallum azon végpontjának kell lennie, ahol a függvényértéknek és a második deriváltjának az előjele azonos. Ugyanis csak ebben az esetben fogja az eljárás közelíteni a gyököt. Az iteráció rekurziós összefüggése a következő [18].

$$y_{n+1} = y_n - \frac{f(y_n)}{f'(y_{n+1})} \quad (3.2.4.4)$$

Ha a gyök már kellő pontossággal ismert (tíz lépés már elegendő) akkor y_n -ből az R görbületi sugár könnyen kiszámolható a változótranszformációs összefüggés segítségével. Az algoritmus nagy előnye, hogy rendkívül egyszerű és könnyen programozható. A program egy *Casio Fx-7500 G* típusú kalkulátoron futott.



3.2.4.3. Ábra: A görbülés idő függése. Minden hőmérsékleten két mintával történt a mérés, a mintapárok jól kontrollálják egymást

A módszer már tíz lépés után a számológép szám-ábrázolási pontosságán belül nullát adott a függvényértékre a talált gyökheleynél (a gép a belső számításokat 13 digitos mantisszával és két digitos kitevővel végzi, a mantisszát tíz digitre kerekítve jeleníti meg).

A mért adatokból kiszámítva a minta görbületi sugarát az adott hőmérsékleten, összegyűjtve majd ábrázolva az adatokat, adódott a **3.2.4.3. Ábra**. Jól látható az elmélet alapján várható lineáris viselkedés.

3.2.5 A görbületi sugár hőmérséklet függése

A görbülés hőmérséklet függése a [8]-ban található összefüggés jobb oldalán, a diffúziós együtthatókon keresztül jelentkezik.

$$\frac{1}{R} = \frac{6(\overline{D}_1 - \overline{D}_2)}{l^3} t \quad (3.2.5.1)$$

Ahol, $\overline{D}_i = \int_{\rho_1(r_1, t)}^{\rho_1(r_2, t)} D_i d\rho_1$, $D_i = D_i^0 e^{-Q/kT}$, D_i^0 : pre exponenciális együttható, Q :

aktivációs energia, T : abszolút hőmérséklet, k : Boltzmann állandó, ρ : koncentráció.

Négy különböző hőmérsékleten végeztem a méréseket: 793°C ; 842°C ; 893°C ; 985°C . A 3.2.4.3. *Ábrán* jól látható, hogy mindegyik hőmérséklet értéken a görbülésnek az időtől való funkcionális függése azonos a várt eredménnyel (lineáris). Valamint az $1/R(t)$ meredekségének a hőmérséklettől való függésére szisztematikus növekedést kaptam a hőmérséklet növekedésével, amint az előbbi képletből várható.

3.2.6 Intrinsic diffúziós együtthatók különbségének koncentráció átlaga

A minták geometriai paramétereit szobahőmérsékleten mértem, így kiküszöbölhető volt a hőtágulásból erdő járulék. Érdeemes megjegyezni, hogy ha számba vennénk a hőtágulást, akkor is csupán kis mértékben – egy additív konstansban – járulna hozzá a teljes görbülethez állandó hőmérsékleten. Ezért nincs kihatással ez az effektus az $1/R(t)$ egyenes meredekségére. Legfeljebb a görbe tengelymetszetét változtathatná meg. Így a meredekségből származó minden mennyiség esetén a hőtágulásból eredő minden hatás kétszeresen is elhanyagolható.

A vizsgálatok során alkalmazott hőmérséklet mindig fölötté volt a fázisszeparációs hőmérsékletnek, ami az elméleti leírás egyik feltétele volt. [8,19]-ben eleve kizárták a leírásból az új fázisok kialakulását vagy a fázisszeparációt.

Ezek alapján összehasonlíthatóak a mérési eredmények az elmélet és a szimuláció illetve más mérések eredményével.

A görbülés-idő függvény meredekségének állandónak kell lennie, ahogyan azt a [8]-ban leírták. A 3.2.4.3. *Ábrán* látható, hogy a kontroll minták jól követik a mintákon mért görbülés értékeket. Köszönhető a W merevítéseknek, a mérési hiba minimális volt.

A görbülés-idő összefüggésből (3.2.5.1) következik, hogy a görbe meredekségének arányosnak kell lennie az intrinsic diffúziós együtthatók különbségének koncentrációátlagával.

$$\bar{D}_A - \bar{D}_B = \frac{l^3}{6Rt} \quad (3.2.6.1)$$

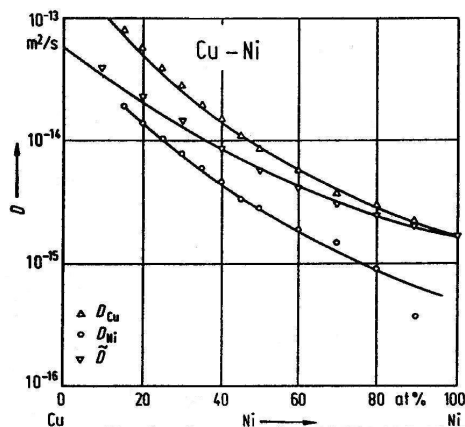
Ahol \bar{D}_A, \bar{D}_B : az intrinsic diffúziós együtthatók koncentrációátlaga

Miután a mérési eredményekből származó görbéről az elmélet alapján meghatároztam a $\bar{D}_A - \bar{D}_B$ értékeket, azok összevethetőek az irodalmi adatokkal [16].

3.2.6.1. Táblázat: Kísérleti és elméleti adatok összehasonlítása

T [°C]	Kísérlet és elmélet		Irodalmi adatok
	$\bar{D}_A - \bar{D}_B$ [m ² /s]		$\bar{D}_A - \bar{D}_B$ [m ² /s]
1000	-		3,145·10 ⁻¹⁴
985	1,24·10 ⁻¹⁴		-
893	4,90·10 ⁻¹⁵		-
842	3,27·10 ⁻¹⁵		-
793	1,78·10 ⁻¹⁵		-

Irodalmi adatot csak 1000°C-on volt található a legmagasabb hőmérsékletű mérés 15°C -al alacsonyabban (985°C) volt, ez 1,5%-os eltérést jelent a hőmérsékletben, diffúziós együtthatóban ($\sim e^{-Q/kT}$, $Q \sim 10^{-19} \text{J} (\sim 1-2 \text{eV})$, $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{J/K}$, $T \sim 1000 \text{K}$) pedig 0,03%-nál kisebb hibát jelent. A táblázatból jól látható, hogy a kísérlet és elmélet együtteséből származó adat valamint a hozzá hőmérsékletben közel eső irodalmi érték között nagyságrendi egyezés található. A 985°C-nál megfigyelhető kettes faktorbeli eltérés az irodalmi adattól szintén tapasztalható volt az aktivációs energia-számolásoknál (3.2.7 fejezet). Mivel mindkét mennyiség



3.2.6.1. Ábra: Diffúziós együtthatók Ni atomtört függése, Cu-Ni rendszerben, [16]

($\bar{D}_A - \bar{D}_B$ és az aktivációs energia) a görbülésből lett származtatva, azt pedig az üregképződés csökkentette. Az irodalmi adat a [16]-ban található grafikon numerikus integrálásával hajtottam végre a következőképpen.

$$\bar{D}_{Cu} - \bar{D}_{Ni} = \Omega \int_{\rho_{Ni}(\bar{r}_1, t)}^{\rho_{Ni}(\bar{r}_2, t)} (D_{Cu} - D_{Ni}) d\rho_{Ni} =$$

$$\Omega \int_{c_{Ni}(0\%, t)}^{c_{Ni}(100\%, t)} (D_{Cu} - D_{Ni}) dc_{Ni} \cdot \rho = 3,145 \cdot 10^{-14} \frac{m^2}{s}$$
(3.2.6.2)

Ahol, ρ_{Ni} : a nikkell moláris sűrűsége ($\rho_{Ni} = N_{Ni}/L \cdot V$) ez atomtörré váltható a $\rho_{Ni} = c_{Ni} \cdot \rho$ összefüggés segítségével ($\Omega = 1/\rho$). A különböző hőmérsékleteken végzett mérések azt mutatják, hogy az intrinsic diffúziós együtthatók különbségének koncentráció átlaga a hőmérséklet növekedésével monoton növekvő sorozatot ad. Ami várható is a diffúziós együtthatók Arrhenius típusú hőmérséklet függése miatt ($D = D_0 e^{-Q/kT}$) [20]. Ez a tendencia is alátámasztja, a mérések pontosságát.

3.2.7 Aktivációs energia

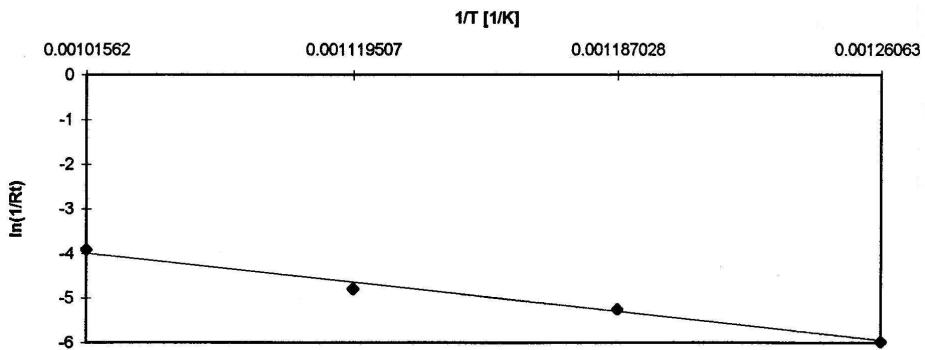
Vakanciamechanizmus esetén [32,45]:

$$D = D_0 e^{-E_m/kT} e^{-U_v/kT}$$
(3.2.7.1)

Ahol E_m : az atom elmozdulásához szükséges energia, ha a szomszédos rácshely üres. U_v : a vakancia keltéséhez szükséges energia. Az $E_m + U_v$ összeget nevezzük aktivációs energiának, és Q -val jelöljük.

A (3.2.6.1)-ből látható, hogy ha a görbület-idő egyenesek meredekségének logaritmusát ábrázoljuk az $1/T$ függvényében akkor az összefüggés szerint egyenest kell kapnunk (tekintettel arra, hogy a Cu illetve Ni aktivációs energiái közel azonosak -az eltérés 0,2 eV- ezért az Arrhenius féle összefüggésekbe egy átlagos aktivációs energia írható). Az így kapott egyenes meredekségéből az aktivációs energia meghatározható.

$$\ln\left(\frac{1}{Rt}\right) = -\frac{Q}{k} \frac{1}{T} + \ln(konst.)$$
(3.2.7.2)



3.2.7.1. Ábra: Aktivációs energia meghatározása $Cu-Ni$ esetén

3.2.7.1. Táblázat: Térfogati aktivációs energia értékek, (1 kJ/mol=0,01038eV) [21].

4.1 Szennyezéses diffúzió Ni csoportú fémekben				4.2 Szennyezéses diffúzió nemes fémekben			
Oldat	D^0 $10^{-4}m^2s^{-1}$	Q $kJmol^{-1}$ (eV)	Hőmérsékleti tartomány K	Oldat	D^0 $10^{-4}m^2s^{-1}$	Q $kJmol^{-1}$ (eV)	Hőmérsékleti tartomány K
Mátrix: Nikkel (Ni)				Mátrix: Réz (Cu)			
Cu	0.57	258.3 (2.68)	1327...1632	Ni	3.8	237.8 (2.47)	968...1334
Cu	0.724	255.4 (2.65)	1123...1323		1.7	231.5 (2.4)	1172...1340
	0.61	255.0 (2.64)	1080...1613		2.3	235.3 (2.44)	973...1323
					1.94	232.8 (2.42)	1128...1328
					076	225.0 (2.33)	613...950
4.3 Öndiffúzió Ni csoportú fémekben				4.4 Öndiffúzió nemes fémekben			
D^0 $10^{-4}m^2s^{-1}$	Q $kJmol^{-1}$ (eV)	Temperature range K		D^0 $10^{-4}m^2s^{-1}$	Q $kJmol^{-1}$ (eV)	Temperature range K	
Nikkel (Ni)				Réz (Cu)			
2.59(egykristály adatokból)	293.5 (3.04)	1173...1473		0.19	196.4 (2.03)	973...1263	
(polikristályos adatokból)	290 (3.0)			0.78	211.3 (2.19)	972...1334	
1.77	285.1 (2.96)	1253...1670		0.11	190.1 (1.97)	1003...1163	
1.33	280.8 (2.91)	815...1193		0.15 (⁶³ Cu adatokból)	193 (2.0)	1003...1123	
2.6	279.1 (2.89)	1103...1273		1.05 (⁶⁵ Cu adatokból)	210.3 (2.18)	845...1111	
				0.68	209.4 (2.17)	1078...1348	
				0.877	211.3 (2.19)	992...1355	

Az így kapott pontokra lineáris regresszió számítás alapján egyenest illesztettem. Az aktivációs energiára $Q=1,22eV$ értéket adódott. Amely fele az irodalomban fellelhető térfogati diffúziós értékek [21]. A csökkenés egyik oka lehetett, hogy a rendszer szemcsemérete elég kicsi volt ($\approx 10\mu m$) azaz a szemcsehatár menti diffúzió jelentős szerepet kapott a másik ok pedig az erős üregeződésben kereshető. Ugyanez a kettes faktorbeli csökkenés volt megfigyelhető az intrinsic diffúziós együtthatók különbsége koncentrációátlagának irodalomtól való eltéréseben (3.2.6 fejezet).

3.3 Feszültség atomi áramokra gyakorolt visszacsatolásának vizsgálata

3.3.1 Koncentráció profilok

A diffúzió előrehaladtát jellemző koncentrációprofilok kiértékelését AMRAY 1830i típusú pásztázó elektronmikroszkóppal végeztem. A mérések során az idő előrehaladtával az egyes profilok egyre inkább ellaposodtak. Azaz a koncentráció

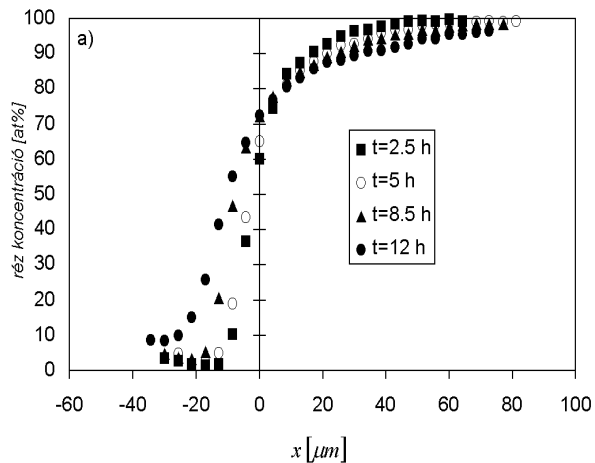
gradiens csökkent, ami végtelen hosszú idő esetén megfelel a tökéletes homogenizációnak. A mikroszkóp egyik kiegészítője egy EDAX röntgen analizátor, maximális felbontása $1\mu\text{m}^3$. A méréseket ennek a röntgen analizátornak a segítségével végeztem. A mérések során felhasználtam a mikroszkóp számítógépe által felkínált korrekciós eljárást is, ami a tömegszám, rendszám és a fluoreszcencia pontosabb becslésén alapul (ZAF korrekció). A korrekciós eljárás nélküli mérések eredményei nem illeszkedtek elég pontosan az irodalmi adatokra [22]. A mikroszkóp paraméterei a következők voltak.

A koncentráció profilokról látható, hogy követik a hibafüggvény (3.3.1.1. *Ábra*) menetét, $\left(\frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D t}}\right)\right)$ a *Fick II.* trv. megoldása).

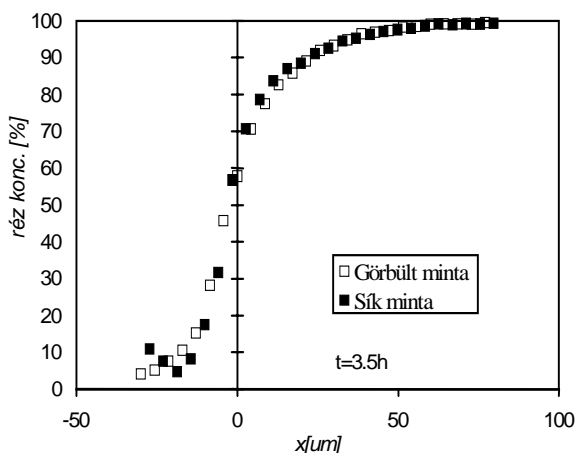
Továbbá látható, hogy a diffúziós zóna kiszélesedése a diffúziós zóna definíciója alapján, $(d=x(c=0,1)-x(c=0,9))$ legnagyobb értéket a 12 óráig hőkezelt mintában éri el, ahogyan azt várható is. Itt $d_{12}=55\mu\text{m}$. (ld. 3.3.1.1. *Táblázat*) a Réz koncentráció profilok *Nikkel* oldal felőli abnormális viselkedése, vagyis a monoton csökkenő tendenciától való eltérése azzal magyarázható, hogy a minta felületére kijutott Cu atomok reflektálódtak, vagy a mennyiségi analízis szemcsehatár mentén történt.

Felmerül a kérdés, hogy a kialakult feszültségtér befolyásolja-e a diffúziót? A koncentráció eloszlások segítségével lehet választ kapni erre a kérdésre.

Egyik válaszadási módszer, ha megvizsgáljuk a mechanikailag kényszerített (sík) és szabadon deformálódó mintákban kialakuló koncentráció profilokat. Ha azok hibahatáron belül azonosak, akkor a feszültségnek, mint visszacsatolásnak a szerepe elhanyagolható. Ahogyan az a 3.3.1.2. *Ábrán* is látszik a görbült és sík minták koncentráció profiljai azonosak, tehát *Darkeni* limitben vagyunk nincs feszültség visszacsatolás.



3.3.1.1. *Ábra:* Cu koncentráció eloszlás hely és idő függése. Görbült minták



3.3.1.2. Ábra: Cu koncentráció eloszlás hely és idő függése. Mechanikailag kényszerített (sík) illetve szabadon deformálódó minták

Másik módszer: ha a koncentráció profilok az időben összekálázhatóak, akkor a feszültségnek az atomi áramokra nincs visszahatása, vagyis a feszültség csökkenés (relaxáció) gyors és teljes. Összekálázás matematikai művelete alatt a profiloknak az x/\sqrt{t} szerinti ábrázolását értem laborrendszerben, az origó azonos a *Matano* síkkal.

3.3.1.1. Táblázat: Diffúziós zóna kiszélesedése.

Hőkezelési idő [h]	A diffúziós zóna kiszélesedése [μm]
2,5	25
5	32
8,5	40
12	55

Mivel a koncentráció profilokra adódó hibafüggvény argumentumában $x/\sqrt{t} * konst$ szerepel, ebből következik, ha a fenti értelemben ábrázoljuk a görbéket, azoknak együtt kellene futniuk. A $c(x,t)$ megoldások **Fick II.** törvényének alkalmazásából adódnak, ahol nincs feltételezve, hogy a diffúziós áramokra egyéb más keresztteffektusok hatnának. Ha tehát a görbék összekálázás után együtt futnak, akkor a valóságban is igaz, hogy az áramokban nem lépnek fel kereszttagok.

Ilyen kereszttag lehet például a feszültség gradiens [30].

$$\vec{J}_i = -D_i \vec{\nabla} n_i - L_i n_i \vec{\nabla} p \tag{3.3.1.1}$$

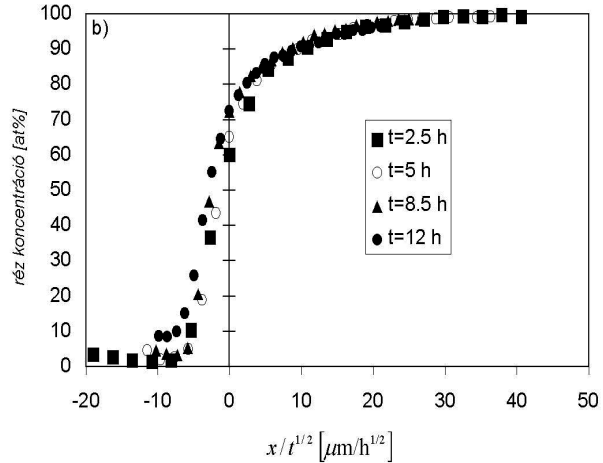
A feszültség gradiens okozta áramtag a diffúziós áramok közti különbséget igyekszik mindig kiegyenlíteni ha erre lehetősége van (*Nernst-Planck limit*).

Ahol, n_i : sűrűség, D_i : intrinsic diffúziós együttható, $L_i = D_i \rho \Omega_1 \Omega_2 / RT \Theta$, ahol Ω_i : moláris térfogat, R : gázállandó, T : abszolút hőmérséklet, Θ : Darken-féle termodinamikai faktor, ρ : moláris sűrűség, bináris rendszerekre: $\rho = \rho_1 + \rho_2$.

3.3.1.3. Ábráról látható, hogy a koncentráció profilok úgy viselkednek, ahogyan azt a **Fick II.** törvénye megszabja, vagyis valóban nem lépnek fel keresztjárulékok a mérések során. Ez az eredmény azért is fontos mert a [8]-ban található levezetésben ezt a járulékot elhanyagolták. Így az elmélet illeszthető a méréshez. Ez a hatás azzal magyarázható, hogy a kialakult feszültségek azonnal relaxálódtak növelve a plasztikus deformációt (**Darkeni limit**).

3.3.2 Kölcsönös diffúziós együtthatók

A kölcsönös diffúziós együttható az a mennyiség, amely a két komponens -azok keveredését- egyértelműen meghatározza. Ez a mennyiség az anyag végéhez rögzített koordináta rendszerben (laborrendszer) meghatározza a kezdeti koncentráció gradiensek eltűnési sebességét [23].



3.3.1.3. Ábra: Koncentráció eloszlások összeskálázhatósága. Görbült minták

A kölcsönös diffúziós együtthatók **Cu** atomtört függését a **Boltzmann-Matano (B-M)** módszerrel [23] grafikus úton határoztam meg. Ehhez először a **Matano** sík helyzetét kell meghatározni (amit a $\bar{J}'_A = -\bar{J}'_B$ feltétel ír elő) ezután a B-M módszer már alkalmazható.

3.3.2.1. Táblázat: Matano sík távolsága a minta felületétől

Hőkezelési idő [h]	Matano sík távolsága a Ni felülettől [μm]
2.5	31.8
5	27.4
8.5	29.6
12	35.1

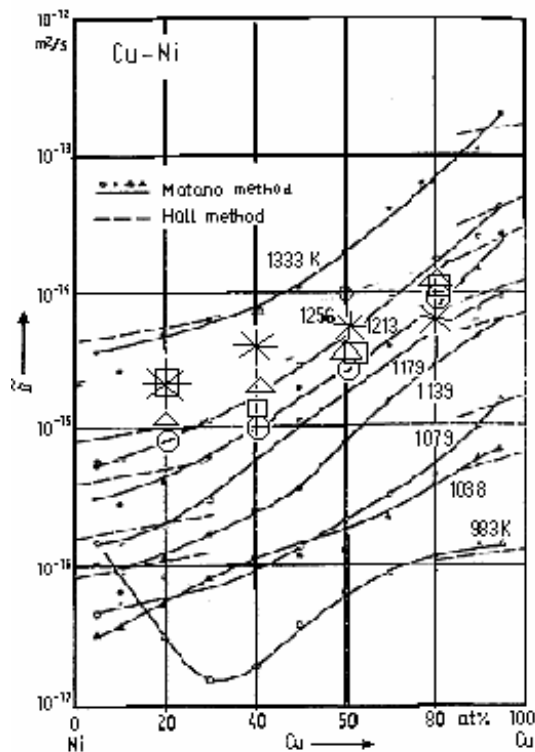
Ebből látható, hogy a **Matano** sík a minta szélétől átlagosan **30 μm** mélységben helyezkedik el. Ami pontosan meghatározza a galvanizált nikkelt réteg vastagságát. Ugyanis a **Matano** sík a laborrendszert jelöli ki és ez kezdetben a két összetevő érintkezési felületéhez kapcsolódott.

A számolás alapján kapható kölcsönös diffúziós együtthatók értékei (ld.: **3.3.2.2. Táblázatot**) jó egyezésben vannak az irodalmi adatokkal.

3.3.2.2. Táblázat: Kölcsönös diffúziós együttható Cu atomtört függése.

[h]	minta jele	L [μm]	$\tilde{D}(0,2)$	$\tilde{D}(0,4)$	$\tilde{D}(0,6)$	$\tilde{D}(0,8)$
			$[\frac{\text{m}^2}{\text{s}}] \cdot 10^{15}$	$[\frac{\text{m}^2}{\text{s}}] \cdot 10^{15}$	$[\frac{\text{m}^2}{\text{s}}] \cdot 10^{15}$	$[\frac{\text{m}^2}{\text{s}}] \cdot 10^{15}$
2,5	*	151,06	2,028	3,339	5,289	5,37
5	Δ	152,5	1,333	2,173	3,289	10,15
8,5	\circ	151,25	0,778	1,184	2,509	8,65
12	\square	165,4	1,545	1,548	3,2	8,569

Jól szemmel követhető a monoton növekvő tendencia (3.3.2.1. Ábra), amely a ZAF korrekció nélküli esetben ellentétesen jelentkezett (monoton csökkenő).



3.3.2.1. Ábra: Kölcsönös diffúziós együttható Cu atomtört függése.[16]

3.4 Üregképződés diffúzióra gyakorolt hatása Cu-Ni rendszerben

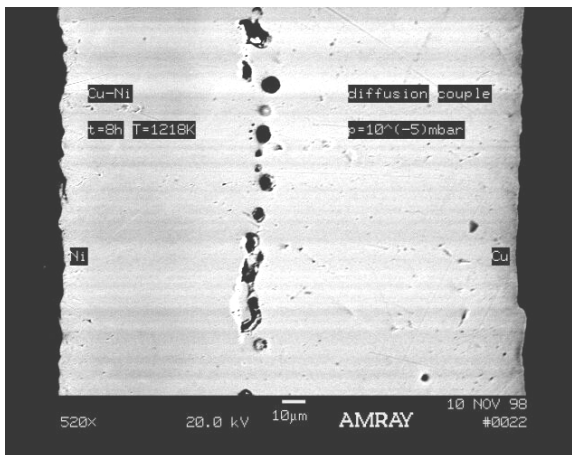
A minták üregesedése nagy mértékben függ a hőkezelési időtől, [10,24,25] amint az várható is az üregesedésre nagymértékben hajlamos Cu-Ni rendszerben. Hidrosztatikai nyomás segítségével megvizsgálható, hogy milyen szerep jut a

mérések során az üregképződésnek. Azaz, sokban rontja-e azt a feltételezést, ami a számításokban végig húzódott, ti. a vakanciákról feltettük, hogy végig, egyensúly közeli állapotban vannak, a mintában a vakanciakonzentráció homogén ($grad\mu, \approx 0$) így nincs kémiai eredetű hajtóerő a vakanciákra nézve.

A hidrosztatikai eredetű nyomás visszaszoríthatná az üregképződést, amelyek mint vakancia nyelők illetve források léphetnek fel.

Mivel a koncentráció profilok argumentumában $x/\sqrt{\tilde{D}t}$ szerepel [32], ebből következik, hogy ha x/\sqrt{t} szerint ábrázolva a görbék együtt haladnak, akkor a kölcsönös diffúziós együttható (\tilde{D}) nem függ az időtől, így az üregesedés mértékétől sem.

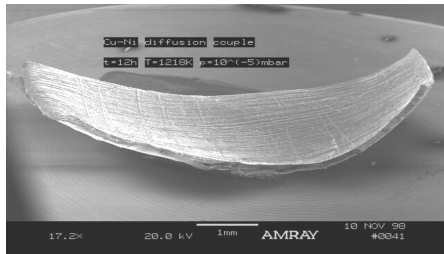
Mivel $D_{Cu} > D_{Ni}$ ezért az üregek a réz oldalon keletkeznek. Így a görbületi sugár értéke nagyobb lesz (görbülés kisebb) az ideális esethez képest és a görbülésből származtatott mennyiségekre is eltérés (csökkenés) várható az irodalomhoz képest.



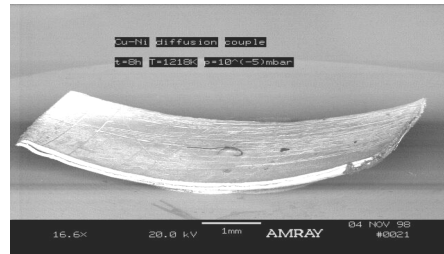
3.4.1. Ábra: Cu-Ni Diffúziós pár felüregesedése, $t=8h$, $T=945\text{ }^\circ\text{C}$, $p=10^{-5}\text{ mbar}$

Mind az intrinsic diffúziós együtthatók különbségének koncentráció átlaga mind az aktivációs energia az irodalomtól kettes faktorban tér el ugyanabban az irányban, ami a görbületi sugár, vagyis az üregesedés valamint a diffúziós zóna nem ideális helyzetére vezethető vissza. Az aktivációs energia-számolásoknál a rendszer kis szemcsemérete is közrejátszott az irodalomtól való eltérésekben.

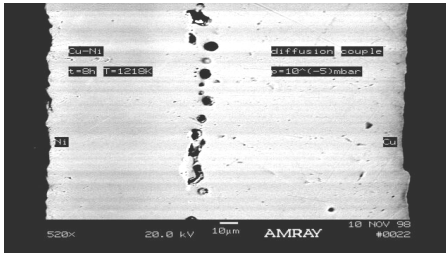
3.4.2. – 3.4.15. Ábrákon látható a hőkezelések során bekövetkező felüregesedés illetve a makroszkopikus deformálódás. A mérések vákuumban ($5 \cdot 10^{-5}\text{ mbar}$) illetve magas nyomáson (55bar) lettek elvégezve. Magas nyomáson az üregképződés visszaszorult.



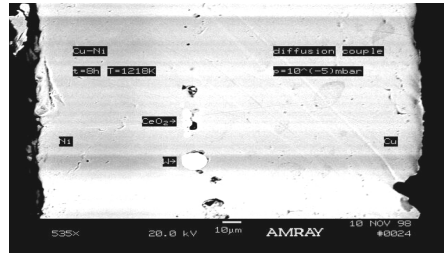
3.4.2. Ábra: Cu-Ni Diffúziós pár hőkezelve, $t=12h$, $T=1218K$, $p=10^{-5}$ mbar



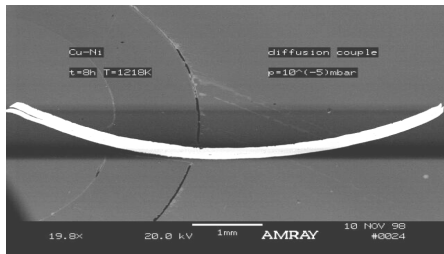
3.4.3. Ábra: Cu-Ni Diffúziós pár hőkezelve, $t=8h$, $T=1218K$, $p=10^{-5}$ mbar



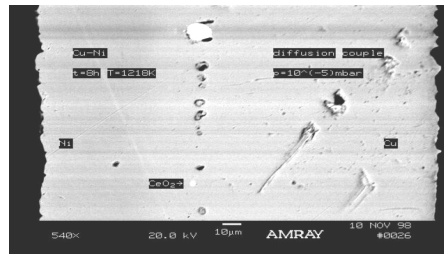
3.4.4. Ábra: Cu-Ni Diffúziós pár felüregesedése, $t=8h$, $T=1218K$, $p=10^{-5}$ mbar



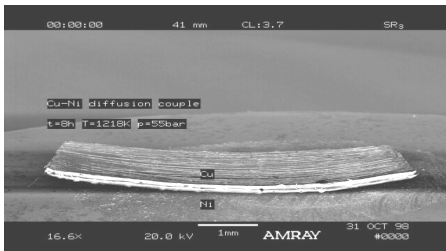
3.4.5. Ábra: Cu-Ni Diffúziós pár felüregesedése, $t=8h$, $T=1218K$, $p=10^{-5}$ mbar



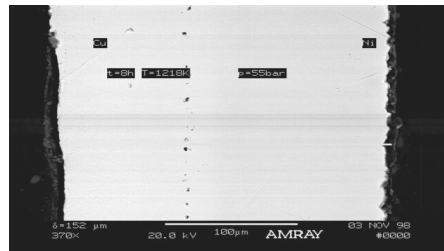
3.4.6. Ábra: Cu-Ni Diffúziós pár hőkezelve, $t=8h$, $T=1218K$, $p=10^{-5}$ mbar



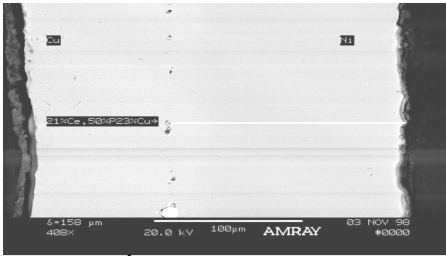
3.4.7. Ábra: Cu-Ni Diffúziós pár felüregesedése, $t=8h$, $T=1218K$, $p=10^{-5}$ mbar



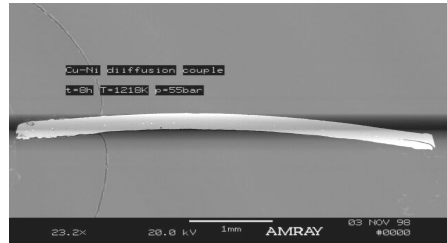
3.4.8. Ábra: Cu-Ni Diffúziós pár hőkezelve, $t=8h$, $T=1218K$, $p=55bar$



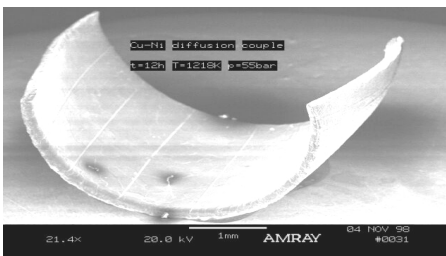
3.4.9. Ábra: Cu-Ni Diffúziós pár felüregesedése, $t=8h$, $T=1218K$, $p=55bar$



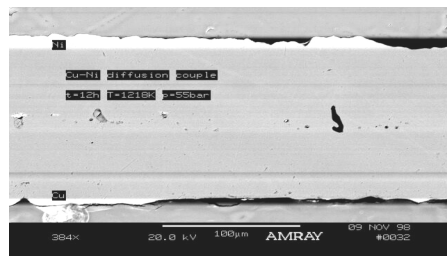
3.4.10. Ábra: Cu-Ni Diffúziós pár felüregesedése, $t=8h$, $T=1218K$, $p=55bar$



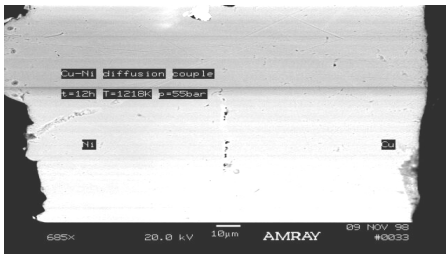
3.4.11. Ábra: Cu-Ni Diffúziós pár hőkezelve, $t=8h$, $T=1218K$, $p=55bar$



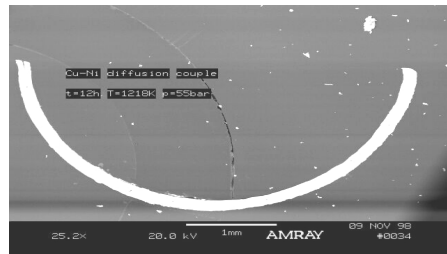
3.4.12. Ábra: Cu-Ni Diffúziós pár hőkezelve, $t=12h$, $T=1218K$, $p=55bar$



3.4.13. Ábra: Cu-Ni Diffúziós pár felüregesedése, $t=12h$, $T=1218K$, $p=55bar$



3.4.14. Ábra: Cu-Ni Diffúziós pár felüregesedése, $t=12h$, $T=1218K$, $p=55bar$



3.4.15. Ábra: Cu-Ni Diffúziós pár hőkezelve, $t=12h$, $T=1218K$, $p=55bar$

Elméleti alapok

4.1 A diffúzióról általánosan

A szilárdtestbeli diffúzió során egy térfogattranszport valósul meg. A diffúziós pár elemeinek eltérő atomi térfogata és mozgékonyasága odavezet, hogy az addig egységesnek mondható kristályrács megváltozik. Ez a jelenség nagyon sok esetben kívánatos, így lehet létrehozni, például megfelelő kötéseket különféle anyagok – pl.: fém-kerámia – között. Nagyon eltérő anyagparaméterek esetén a diffúziós pár egyik oldalán kitágulás (kisebb diffúziós együttható felőli oldalon) a másik oldalon összehúzódás (nagyobb diffúziós együttható felőli oldalon) következik be, ami maga után vonja, hogy a rács az új atomok alatt torzul és mechanikai eredetű feszültségek alakulnak ki. Következésképpen valamilyen alakparaméter megváltozik: pl. a Kirkendall jeleltolódás megnövekszik sík (mechanikailag kényszerített) minták esetén vagy a minta makroszkopikusan deformálódik. Ha a rendszer hajlandóságot mutat egy új struktúra kialakítására –intermetallid, ezek a szerkezetek határozott rács tulajdonsággal rendelkeznek és csak egy nagyon szűk koncentráció tartományban léteznek– akkor az addig két eltérő rács közé beékelődött harmadik struktúra merőben megváltoztatja a diffúziós viszonyokat. Ebben az esetben nagyon érdekes kérdéseket lehet feltenni, pl.: Hogyan nukleálódik az új fázis? Milyen feltételek teljesülése szükséges ehhez?

Az anyagtranszport miatt kialakult mechanikai feszültségeket három részre szokás felbontani [6]:

Feszültségmentes deformáció (*Stress Free Strain*), ez a fajta deformáció, tisztán térfogat transzport miatt valósul meg.

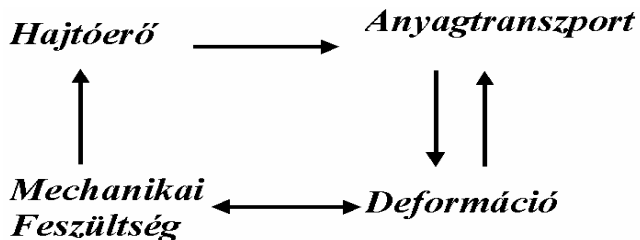
Rugalmas deformáció (*Elastic Deformation*), a deformációnak az a része, amely eredményezi a mechanikai feszültség kialakulását a *Hooke* törvényen keresztül.

Plasztikus deformáció (*Plastic Deformation*), a kialakult mechanikai feszültség hatására létrejövő térfogatváltozás mentes deformáció, amely elősegíti a feszültség csökkenést (relaxációt). Ez a fajta relaxáció lehet gyors (*Darkeni limit*) vagy lassú (*Nernst-Planck limit*).

A diffúziós mintában kialakuló jelenségekről a következő ábra ad áttekintést (4.1.1 Ábra)

Az óramutató járásával egyezően a következő jelenségek figyelhetőek meg:

A koncentráció-különbségből eredő hajtóerő atomi mozgást, anyagtranszportot eredményez. Az



4.1.1. Ábra: Diffúzió, feszültség és deformáció közti összefüggés I.A. Szabó, I. Daruka and D.L. Beke, 1996 [15].

anyagtranszport miatt rugalmas és maradandó deformáció lép fel. A deformáció globális mechanikai feszültséget eredményez a mintában A mechanikai feszültség visszahat a hajtóerőre, ha a feszültség relaxáció lassú (*Nernst-Planck limit*).

Óramutató irányával ellentétesen két további további esettel kell számolni: A mechanikai feszültség plasztikusan csökkenhet (relaxálódhat). A plasztikus deformáció konvektív anyagtranszportot hoz létre.

Szilárdtest diffúzióban előfordul, hogy a mechanikai járulékok miatt a vakanciaegyensúly felborul. Azaz a vakancia források és nyelők (diszlokációk, szemcsehatárok és üregek) nem egyforma intenzitással működnek. Ha azonban ragaszkodunk korábbi feltételezéshez, hogy ti. ezek a források és nyelők nagy hatásfokkal működnek és sűrűn helyezkednek el akkor a vakanciakoncentráció az egyensúlyhoz közeli értékű, azaz ($\text{grad } \mu_v \approx 0$), ez a feltétel a számítások során érvényben lesz. Továbbá feltételezzük a számolás során azt is, hogy üregek nem keletkeznek vagyis feltételezzük, hogy az anyag folytonossága nem szakad meg.

4.2 Labor és rácsrendszer

A diffúzió mechanizmusának matematikai tárgyalásakor kétféle vonatkoztatási rendszer használatos:

- Matano sík által kijelölt laborrendszer, helyzetét a Boltzman-Matano módszerrel lehet megállapítani [32]
- Kirkendall sík által meghatározott rácssík rendszer, mindenkori helyzetét a Kirkendall marker sík határozza meg

Bármilyen „ a ” mennyiség időderiváltja labor és rácsrendszerben a következő [6]:

$$\frac{\partial a}{\partial t} \equiv \frac{\partial a}{\partial t} \Big|_{\vec{r}'=\text{állandó}} \quad (4.2.1)$$

$$\frac{Da}{Dt} = \frac{\partial a}{\partial t} \Big|_{\vec{r}=\text{állandó}} \quad (4.2.2)$$

Utóbbi az úgynevezett szubsztanciális derivált, ami kifejezi az „ a ” mennyiség időbeli változását egy olyan vonatkoztatási rendszerben, ami időben mozog, \mathbf{r}' illetve \mathbf{r} labor illetve rácsrendszerben értendő.

A mozgó vonatkoztatási rendszer minden pontja a rá jellemző sebességgel mozog, kialakítva egy vektorteret, amit sebességtérnek nevezünk, ennek definíciója:

$$\vec{v} = \frac{D\vec{r}}{Dt} \quad (4.2.3)$$

A kétféle időderiváltat és vonatkoztatási rendszert összekapcsolja a következő kifejezés [26]

$$\frac{Da}{Dt} = \frac{\partial a}{\partial t} + \bar{v} \bar{\nabla} a \quad (4.2.4)$$

A kontinuitási egyenletnek, (amely leírja az anyagmegmaradást, vagyis a diffúzió során nem képződik, és nem semmisül meg az anyag) labor illetve rácsrendszerbeli alakja [26]:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (\bar{J}_i + n_i \bar{v}_K) = 0 \quad (4.2.5)$$

$$\frac{Dn_i}{Dt} + \bar{\nabla} \cdot \bar{J}_i + n_i \bar{\nabla} \cdot \bar{v}_K = 0 \quad (4.2.6)$$

n_i : sűrűség, v_K : Kirkendall sebesség, J_i : i típusú atomi áram rácsrendszerben. Az összefüggések felírásakor felhasználásra került egy vektormennyiség skalár szorosának gradienseire vonatkozó összefüggés:

$$\bar{\nabla}(n\bar{v}) = n\bar{\nabla} \cdot \bar{v} + \bar{\nabla}n \cdot \bar{v} \quad (4.2.7)$$

4.3 Mechanikai feszültség diffúzióra gyakorolt hatása

A diffúzió során az anyagban feszültségek épülhetnek fel, amelyek részlegesen csökkenhetnek (relaxálódhatnak) a minta deformálódása által. Ez a deformáció lehet rugalmas vagy maradandó. A feszültségek felépülésének három oka ismeretes.

- Eltérő intrinsic diffúziós együtthatók, $D_A \neq D_B$
- Eltérő atomi térfogatok $\Omega_A \neq \Omega_B$
- A folyamat során új fázisok kialakulása a diffúziós zónában, amelynek nagyobb vagy kisebb a térfogata, mint az eredeti anyagnak

Az így felépült feszültségek visszahathatnak az atomi áramokra. Ha feltételezzük, hogy az intenzív mennyiségek közül csak a kémiai potenciálnak van gradiense és azok sem túlságosan nagyok akkor az áramok a rácsrendszerben így írhatók fel [29].

$$\bar{J}_i = \sum_l \lambda_{i,l} \bar{\nabla} \mu_l = \frac{1}{\Omega} \sum_l L_{i,l} \bar{X}_l \quad (4.3.1)$$

A feszültség egyrészt a $\lambda_{i,l}$ másrészt a μ_l -eken keresztül hat vissza az áramsűrűségekre.

Ha a nyomás hidrosztatikai eredetű és csak a $\lambda_{i,l}$ -eken keresztüli függést valósul meg akkor a következő összefüggés, érvényes a diffúziós együtthatókra

$$D_i = D_i^0 \exp\left(-\frac{Q_i}{kT}\right) \exp\left(-\frac{V_i p_i}{kT}\right) \quad (4.3.2)$$

Ahol Q_i az i . anyagra vonatkozó $p=0$ nyomáshoz tartozó aktivációs energia és V_i az elemi diffúziós lépés során bekövetkező térfogatváltozás, az i . összetevő aktivációs térfogata [23], p_i ugyanezen összetevőre ható hidrosztatikai eredetű nyomás [29].

Ha a μ_i -eken keresztüli függést tekintjük, akkor második kereszteffektusként hat a feszültség (nyomás) az áramokra.

$$\mu_i = \mu_i(c_1, \dots, c_{l-1}, p) \tag{4.3.3}$$

$$\bar{J}_i = \sum_l \lambda_{i,l} \left\{ \sum_j \frac{\partial \mu_l}{\partial c_j} \bar{\nabla} c_j + \frac{\partial \mu_l}{\partial p} \bar{\nabla} p \right\} \tag{4.3.4}$$

A feszültség, atomi áramokra való visszacsatolását a következő összefüggés írja le [6].

$$\bar{J}_i = -D_i \bar{\nabla} \rho_i - L_i \rho_i \bar{\nabla} p \tag{4.3.5}$$

D_i : az intrinsic diffúziós együttható, $L_i = D_i \rho \Omega_1 \Omega_2 / RT \Theta$ kereszttag, R , T a gázállandó és hőmérséklet, Θ a Darken-féle termodinamikai faktor. Bináris rendszerekben $\rho = \rho_1 + \rho_2$, $D_1 = M_1 RT \Theta / \rho \Omega_2$, $c_i = \rho_i / \rho$ és M_1 a mozgékonyság.

A feszültség gradiens mindig a diffúziós áramok közti különbségek csökkentésére törekszik.

4.4 Diffúzió és rugalmasságtan

A teljes deformációs tenzor három tagból a feszültségmentes, plasztikus és a rugalmas deformációs tenzorokból épül fel [6].

$$\hat{\epsilon}^T = \hat{\epsilon}^{SF} + \hat{\epsilon}^P + \hat{\epsilon}^E \tag{4.4.1}$$

A deformációs tenzor komponenseinek jelentése:

- **Feszültségmentes (Stress Free) deformációs tenzor, ϵ^{SF}**

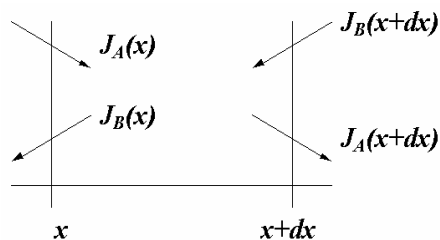
A térfogat transzporthoz kapcsolódik, nem jelent erős megszorítást az a feltételezés, hogy ez a fajta deformáció izotróp. Vagyis azon a távolság skálán, ahol a diffúzió végbemegy a rácshely források és nyelők sűrűn és izotróp módon helyezkednek el. A feszültségmentes deformációs tenzor rácssíkrendszerbeli időderiváltja a következő [8]:

$$\frac{De^{SF}}{Dt} = -\frac{1}{3} (\Omega_A \bar{\nabla} \cdot \bar{J}_A + \Omega_B \bar{\nabla} \cdot \bar{J}_B) \tag{4.4.2}$$

Itt $e^{SF} = \text{trace}(\hat{\epsilon}^{SF} / 3)$. Ezen deformációs tenzor spurja megadja az egy iterációs lépésen belüli diffúzió által okozott relatív térfogatváltozást. Tehát $e^{SF} = (dV/V) * 1/3$

Az x és $x+dx$ közti elemi cellán belüli térfogatváltozás t idő alatt (t az iterációs lépés elejétől értendő, dx infinitezimálisan kicsi):

$$dV = \{J_A(x) - J_A(x+dx)\} At \Omega_A + \{J_B(x) - J_B(x+dx)\} At \Omega_B \tag{4.4.3}$$



Az A anyag esetében x -nél pozitív előjellel kell figyelembe venni az áramtagot, mivel befolyó áramról van szó és az előjel pozitív. B esetben az $x+dx$ -nél levő áramtagot negatív előjellel kell figyelembe venni, mivel B áram iránya negatív

$$\frac{1}{3} \frac{dV}{V} = -(\bar{\nabla} \cdot \bar{J}_A \Omega_A + \bar{\nabla} \cdot \bar{J}_B \Omega_B) t \frac{1}{3} = \varepsilon^{SF} \quad (4.4.4)$$

$$\frac{De^{SF}}{Dt} = -\frac{1}{3} (\bar{\nabla} \cdot \bar{J}_A \Omega_A + \bar{\nabla} \cdot \bar{J}_B \Omega_B) \quad (4.4.5)$$

Ezzel a formulával kiszámítható az egy lépés - Δt idő - alatti feszültségmentes deformáció $\Delta \varepsilon^{SF}$, amit akumuláltatni kell ahhoz, hogy megkapjuk a t időpillanatbeli értéket.

Az így bekövetkező elemi cellán belüli térfogatváltozás a rákövetkező lépésben mechanikai feszültséget eredményez. A feszültség egy része relaxálódik plasztikusan, diszlokáció kúszással, csökkentve az elemi cellán belüli nyomást. Illetve a feszültség másik része rugalmas deformáció formájában raktározódik, ami reverzibilis módon ismét feszültséggé alakulhat.

- **Plasztikus deformációs tenzor, ε^P**

A plasztikus deformáció létehez elengedhetetlen, vakancia források és nyelők jelenléte az anyagban, vagyis szükségesek a rácsbeli hibák. Tehát a plasztikus deformáció e források és nyelők közti lokális atomi áramokhoz kötődik, lecsökkentve az elemi cellán belüli nyomást, anélkül, hogy a teljes térfogat megváltozna. Ezáltal a diffúzió irányú deformáció arra merőlegessé, illetve a diffúzió irányára merőleges, diffúzió irányúvá konvertálódhat. A plasztikus deformáció leírásához viszkózus kúszási modell alkalmazható (Newtoni folyadék modell). Ezen deformációs tenzor legegyszerűbb konstrukciója, amely kielégíti azt az igényt, hogy a térfogatváltozás, vagyis a tenzor spurja azonosan zérus legyen rácsrendszerben a következő [6]:

$$\frac{D\varepsilon_{i,j}^P}{Dt} = \frac{1}{2\eta} \left\{ \sigma_{i,j} - \frac{1}{3} \delta_{i,j} \sum_i \sigma_{i,i} \right\} \quad (4.4.6)$$

η a viszkozitási együttható. Ezzel a formulával kiszámítható az egy lépés - Δt idő - alatti plasztikus deformáció $\Delta \varepsilon^P$, amit akumuláltatni kell ahhoz, hogy megkapjuk a t időpillanatbeli értéket.

A feszültség relaxáció egy másik lehetséges irreverzibilis módja a diszlokáció csúszás. Ez akkor következik be, ha a feszültség tenzor off-diagonális elemei, vagyis a nyírási feszültség komponensek meghaladnak egy bizonyos kritikus nyírási feszültség szintet. Ez egy levágási feszültség szinttel figyelembe vehető, felhasználva a Tresca féle folyási modellt [8].

- **Rugalmas deformációs tenzor, ε^e**

A rugalmas deformáció reverzibilis módon tárolja a mechanikai feszültség egy részét, ezáltal csökkentve az elemi cellán belüli feszültség szintet. A Hooke

törvény, amely a deformáció és feszültség közti egyértelmű kapcsolatot megadja a következő [43]:

$$\sigma_{i,j} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \left\{ (1-2\nu)\varepsilon_{i,j}^e + \nu\delta_{i,j} \sum_i \varepsilon_{i,i}^e \right\} \quad (4.4.7)$$

Ebből az ε^e egy egyszerű spur képzéssel könnyen kifejezhető.

$$\frac{(1+\nu)(1-2\nu)}{E} Sp\hat{\sigma} = (1-2\nu)\varepsilon_{ii}^e + 3\nu v_{ii}^e = (1+\nu)\varepsilon_{ii}^e \quad (4.4.8)$$

$$\varepsilon_{ii}^e = \frac{1-2\nu}{E} \sigma_{ii} \quad (4.4.9)$$

$$\hat{\varepsilon}^e = \frac{(1+\nu)(1-2\nu)}{E} \hat{\sigma} - \nu \frac{(1-2\nu)}{E} \sigma_{ii} \hat{I} \quad (4.4.10)$$

$$\varepsilon_{i,j}^e = \frac{1}{E} \left\{ (1+\nu)\sigma_{i,j} - \nu\delta_{i,j} \sum_i \sigma_{i,i} \right\} \quad (4.4.11)$$

Itt E a Young modulus, ν a Poisson szám.

• **Teljes deformációs tenzor ε^T**

A teljes deformációs tenzor nyoma és a sebességtér közti összefüggés a következő képlettel vehető figyelembe [26]:

$$\frac{De^T}{Dt} = \frac{1}{3} \bar{\nabla} \cdot \bar{v} \quad (4.4.12)$$

$$\hat{\varepsilon}^T = \hat{\varepsilon}^{SF} + \hat{\varepsilon}^P + \hat{\varepsilon}^e \quad (4.4.13)$$

$$e^T = \text{trace}(\hat{\varepsilon}^T/3) e^{SF} = 1/3 \cdot dV/V \quad e^P = 0 \quad (4.4.14)$$

$$e^e = \frac{1-2\nu}{E} \sigma_{ii}/3 = -\frac{1-2\nu}{E} p \quad (4.4.15)$$

$$\boxed{\bar{\nabla} \cdot \bar{v} = 3 \frac{De^T}{Dt} = -(\Omega_A \bar{\nabla} \cdot \bar{J}_A + \Omega_B \bar{\nabla} \cdot \bar{J}_B) + 0 - 3 \left(\frac{1-2\nu}{E} \frac{Dp}{Dt} \right)} \quad (4.4.16)$$

A kontinuitási egyenlet a következő alakot ölti:

$$\frac{D\rho_A}{Dt} + \bar{\nabla} \cdot \bar{J}_A + \rho_A \bar{\nabla} \cdot \bar{v} = 0 \quad (4.4.17)$$

$$\frac{D\rho_A}{Dt} = \rho_A (\bar{\nabla} \cdot \bar{J}_A \Omega_A + \bar{\nabla} \cdot \bar{J}_B \Omega_B) + 3\rho_A \frac{1-2\nu}{E} \frac{Dp}{Dt} - \bar{\nabla} \cdot \bar{J}_A \quad (4.4.18)$$

A Vegard törvény alakja a következő:

$$\rho_A \Omega_A + \rho_B \Omega_B = 1 \quad (4.4.19)$$

Az előző egyenletet folytatva:

$$\begin{aligned}
 &= \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_A \rho_A \Omega_A - \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_A \rho_B \Omega_B - \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_A \rho_A \Omega_A + \\
 &\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_B \rho_A \Omega_B + 3\rho_A \frac{1-2\nu}{E} \frac{Dp}{Dt}
 \end{aligned} \tag{4.4.20}$$

$$\boxed{\frac{D\rho_A}{Dt} = \Omega_B (\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_B \rho_A - \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_A \rho_B) + 3\rho_A \frac{1-2\nu}{E} \frac{Dp}{Dt}} \tag{4.4.21}$$

A feszültségeloszlást a helyi mechanikai egyensúlyi feltétel határozza meg, - feladatnak megfelelő határfeltételekkel- térfogati erők hiányában a következő alakú:

$$\sum_j \frac{\partial \sigma_{i,j}}{\partial x_j} = 0 \quad i = 1,2,3 \quad \text{vagy}$$

$$\boxed{\text{div} \hat{\sigma} = 0} \tag{4.4.22}$$

Egydimenziós diffúzió esetén egy félig végtelen izotróp rendszerben nyomás idő deriváltja a következő [6]:

$$\frac{Dp}{Dt} = -\frac{2E}{9(1-\nu)} \left(\Omega_1 \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_1 + \Omega_2 \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_2 + \frac{3p}{4\eta} \right) \tag{4.4.23}$$

Elméleti és számítógépi szimulációs eredmények

5.1 Diffúziós egyenlet határesetek elemzése

Diffúziós párokban illetve multiréteges szerkezetekben lejátszódó folyamatok megértéséhez célszerű az előző fejezetben felírt egyenletek lehetséges határeseteit elemezni. A diffúziós együttható, feszültségrelaxáció ideje és a kúszási sebesség nagyságától függően a következő határesetek valósulhatnak meg:

Darken limit

Ebben a határesetben a távolságskála ($L = \sqrt{Dt}$) -ahol a diffúzió bekövetkezik-elegendően nagy ahhoz, hogy a plasztikus deformáció relaxációs időállandója és a vakancia képződés, megsemmisülés időállandója kicsi legyen a diffúzió időállandójához képest. Ebben az esetben $\eta \rightarrow 0$ (kúszási sebesség nagy) a relaxáció gyors és teljes. A lassúbb komponens transzportálódhat deformációval. A nagyobb diffúziós együtthatójú anyag diffuzivitása vezérli a folyamatot, így ez a komponens sebesség limitáló az interdiffúzióra vonatkozóan.

Nernst-Planck limit

A távolságskála kicsi a plasztikus deformáció relaxációs és a vakancia képződés, megsemmisülés időállandójához képest. $\eta \rightarrow \infty$ (alacsony kúszási sebesség). Ebben az esetben a kifejlődött feszültség elmosza az atomi áramok közti különbséget. A folyamat gyorsan, rövid idő alatt lezajlik. A konvektív transzport elhanyagolható. Ha a komponensek hasonló moláris térfogattal rendelkeznek, de különböző mobilitással a felépült belső feszültség meggátolja a gyorsabb komponens diffúzióját és a lassúbb komponensre egy ellen diffúziót hoz létre. A kisebb diffúziós együtthatójú anyag diffuzivitása vezérli a folyamatot, itt ez a komponens a sebesség limitáló tényező az interdiffúzióra vonatkozóan.

Plasztikus deformáció, mint sebesség korlátozó tényező az interdiffúzióban

A két szélső eset között a diffúzió plasztikus deformáció által sebesség limitált lehet. η véges értékeket vesz fel, a nagy gradiensek miatt az atomi áramok nagyon nagyok lehetnek és a plasztikus deformáció sebesség limitáló tényező lehet az interdiffúzióra vonatkozóan. Ebben az esetben G.B. Stephenson azt találta, hogy az összes – diffúzió által szállított – anyagmennyiség, magyarul a diffúziós zóna kiszélesedése az időben, lineárisan növekszik. Ellentétben a parabolikus időfüggéssel ($t^{1/2}$), amit akkor kapunk, amikor az interdiffúzió valamelyik diffúziós együttható által sebesség limitált.

A diffúziós folyamat elején – végtelen, sík minta feszültségmentes állapotából kiindulva – létezik egy karakterisztikus idő, ami alatt a feszültségtér felépül és eléri a rendszer a kvázi stabil állapotát (τ_{0ss} , quasi steady state). Például amorf,

koncentráció modulált $Ni-Zr$ rendszerben, ahol a Ni diffuzivitása nagyságrendekkel nagyobb mint a Zr -é, a folyamat elején egy nagyon gyors állapotban a Ni diffuzivitása a domináns. Ez az effektív diffúziós együttható meghaladhatja a Darkeni limitbeli értékét is, mivel a diffúzióknak ezen a szintjén a feszültség gradiens – a meredek csökkenésének határán kívül, ez gyakorlatilag a koncentráció csökkenés zónájának szélessége is – erősíti a diffúziót. τ_{QSS} idő eltelte után a feszültség szaturál e zónán kívül és a maradék feszültség gradiens (a koncentráció gradienssel ellentétes hajtóerőt képvisel) az atomi áramok megszűnését eredményezik: $J_i \approx 0$, $i=A,B$. Ez egy egyensúlyi állapot lenne, ha a Zr diffúziója vagy a plasztikus folyás nem lenne lehetséges. Egyikük képes relaxáltatni a feszültséget, lehetővé téve így az interdiffúzió folytatódását. Az amorf $Ni-Zr$ rendszerben a nagy diffúziós asszimmetria miatt, a plasztikus folyás miatti feszültség relaxáció elvezet egy időben exponenciális feszültség relaxációhoz karakterisztikus ideje: $\tau_p = 6(1-\nu)\eta/E$, (ld. 4.4.23 egyenlet megoldását) és a koncentráció a $J_i \approx 0$ feltétellel összhangban változik, vagyis nagyon lassan. Ez egy példa arra az esetre, amikor a plasztikus deformáció vezérli a keveredést.

Olyan rendszerekben, ahol a diffúziós együtthatók között nem nagy a különbség, vagy amikor τ_p kisebb (gyors plasztikus deformáció) a Nernst-Planck limit – a folyamatot a lassúbb diffuzivitású komponens határozza meg – valósul meg mielőtt a feszültség relaxáció egy átmeneti állapoton keresztül – a plasztikus deformáció kontrollálta tartományon keresztül – juttatja a rendszert a Darkeni limitbe.

A 5.1.1. Ábra jelöléseiben τ_H a teljes homogenizációs idő, ν a Kirkendall sebesség, ν_D a Darkeni limitbeli Kirkendall sebesség, amikor a feszültség relaxáció gyors és teljes ekkor valószínűleg maximummal rendelkezik és zéró, amikor nincs feszültség relaxáció és az atomi áramok közti eredeti különbséget a feszültség gradiens kiegyenlíti.

A diffúzió kezdeti szakaszán – $t < \tau_{QSS}$ – a diffúzióval egyirányú deformációk hozzájárulnak a Kirkendall jelelmozduláshoz, míg a diffúzió irányára merőleges feszültségmentes deformációk nem konvertálódnak át diffúzió irányúvá. Ekkor $\nu_K = \nu_D/3$ ez csak akkor érvényes, ha $t \ll \tau_{QSS}$ és a feszültségtér még csak a zóna közepén fejlődött ki (mind a feszültség mind a koncentrációkban meredek változás, nagy gradiensek tapasztalhatók) $\nu_K \approx 0$. Ezen a zónán kívül egy további Kirkendall elmozdulás keletkezik a lassan változó feszültség gradiens által indukált atomi áramok miatt.

$t > \tau_p$ esetben a diffúzió irányára merőleges feszültségmentes deformációk a plasztikus deformáció révén diffúzió irányúvá konvertálódnak, növelve a Kirkendall elmozdulást. Ez az eset megvalósul olyan kísérletekben, ahol masszív fémes diffúziós párokat használnak fel, itt a Darkeni reláció rendszerint teljesül.

A Fick törvény által leírt diffúziótól eltérő viselkedés a plasztikus deformáció által limitált esetben lehetséges, vagy ha a fenti határesetek közti átmenetek valósulnak meg a folyamat során. Ebben az esetben a Boltzmann transzformáció nem alkalmazható ($x/t^{0.5}$ változó transzformációra a koncentráció profilok nem lesznek invariánsak különböző időpontokban) és a Kirkendall elmozdulás időfüggése sem lesz parabolikus.

A multirétegekkel kapcsolatos irodalombeli kísérletek többsége nagy diffúziós asszimetriával rendelkező diffúziós párokon lettek elvégezve, ahol a modulációs hossz változása alkalmas paraméter arra, hogy a rendszer egyik tartományból a másikba jusson. Amíg τ_{QSS} modulációs-hossz függő addig τ_p nem. A kutatásokat amorf rendszereken végezték el, amelyek mentesek a mikroszerkezeti hatások komplikációitól összehasonlítva a kristályos anyagokkal.

A diffúziós rendszer lehetséges időfejlődésére a következő osztályozást lehet megadni:

- Ha $\tau_p < t$, vagyis a rendszer elérte kvázi egyensúlyi állapotát és a kialakult feszültségtér relaxálódott. Ekkor: $\tilde{D}_{eff} = \tilde{D}$. Ez megfelel a **Darkeni limit**nek. $v_{Kirk.} = v_D$
- Ha $t < \tau_{QSS}$, vagyis a rendszer még nem érte el kvázi egyensúlyi állapotát a kialakult feszültség nem relaxálódott. Ekkor: $\tilde{D}_{eff} \geq \tilde{D}$. Ez megfelel a **Nernst-Planck limit**nek, $v_{Kirk.} = 0$.
- Ha $\tau_{QSS} < t < \tau_p$, vagyis a rendszer elérte kvázi egyensúlyi állapotát, a kialakult feszültségtér még nem relaxálódott teljes mértékben. Ekkor: $\tilde{D}_{eff} = \tilde{D}_p$, amit a plasztikus folyással kontrollált feszültség relaxáció határoz meg. A sebesség limitáló tényező a plasztikus deformáció. $v_{Kirk.} = 0$.

A kvázi egyensúlyi állapot időállandója néhány ezer szekundum is lehet [42].

$\eta \rightarrow 0$ **Darkeni** limit Nagyobb diffúziós együttható dominál, Hosszú időskála, itt a boltzmann transzformáció működik: konc. profilok $x/t^{0.5}$ változó transzformációra invariánsak

$\eta \rightarrow \infty$ **Nernst-Planck** limit, Kisebb diffúziós együttható dominál, rövid időskála

$\eta = véges$ **Plasztikus** deformáció kontrollálta tranzienst állapot



5.1.1. Ábra: Diffúziós minta időfejlődésének osztályozása (t : futó paraméter, diffúziós idő)

5.2 Numerikus szimuláció koncentráció függő diffúziós együtthatókra, mechanikai feszültségek hatása stabil, instabil Kirkendall síkokra

5.2.1 Szilárdoldat leírása számítógépi szimulációval

A rendszert leíró csatolt differenciálegyenletek bonyolultsága miatt a numerikus megoldás sokkal ígéretesebbnek tűnik, összehasonlítva az analitikus megoldással. Analitikus megoldások bizonyos határesetekben vagy erős linearizációval adhatók csak meg [6, 30, 31].

A differenciálegyenleteket véges differencia módszerrel oldottam meg. A modell egy dimenziós volt, vagyis a mintát a diffúziós irány körüli elforgatásra invariánsnak tekintettem. Diffúziós irányban a mintát 100 egyenlő cellára osztottam. Minden elemi cella határán felvettem egy atomi áramot mindkét alkotóelemre és minden cella közepéhez hozzárendeltem egy a cellára jellemző koncentráció értéket. A modell alkalmas volt a szilárd oldat leírására és az új köztes fázis megjelenése utáni események tárgyalására. A fázis nukleációs folyamatának nyomkövetésétől eltekintem, minden fázis már a szimuláció kezdetén is jelen van.

A számolási recept és a számoláshoz felhasznált összefüggések a következők voltak:

Fick I. és **Fick II.** törvénye rácsrendszerben:

$$\vec{J}_A = -D_A \vec{\nabla} n_A, \quad \frac{Dn_A}{Dt} + n_A \vec{\nabla} \cdot \vec{v}_K = D_A \Delta n_A \quad (5.2.1.1)$$

Feszültségmentes deformáció rácsbeli idő deriváltja:

$$\frac{De^{SF}}{Dt} = -\frac{1}{3} (\Omega_A \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_A + \Omega_B \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_B) \quad (5.2.1.2)$$

Plasztikus deformáció rácsbeli idő deriváltja:

$$\frac{D\varepsilon_{i,j}^P}{Dt} = \frac{1}{2\eta} \left\{ \sigma_{i,j} - \frac{1}{3} \delta_{i,j} \sum_i \sigma_{i,i} \right\} \quad (5.2.1.3)$$

Teljes deformációt leró összefüggés: $\hat{\varepsilon}^T = \hat{\varepsilon}^{SF} + \hat{\varepsilon}^P + \hat{\varepsilon}^e$. A diffúziós irányra merőlegesen a mintában deformáció nem alakult ki (a mintát síknak tételeztem fel). Diffúziós irányú deformáció pedig azonos a **Kirkendall** jelelmozdulással.

$$x_{Kirk.} = \int_0^x \varepsilon_{xx}^T dx \quad (5.2.1.4)$$

A deformációs tenzor szimmetrikus: $\varepsilon = \varepsilon^+$, ekkor a létezik ortogonális vagy ortogonalizálható sajátvektor rendszer. Sajátvektor rendszerben ε diagonális:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx}^T & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx}^{SF} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{yy}^{SF} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz}^{SF} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx}^P & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{yy}^P & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz}^P \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx}^e & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{yy}^e & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz}^e \end{pmatrix}$$

Hooke törvény:

$$\sigma_{i,j} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \left\{ (1-2\nu)\varepsilon_{i,j}^e + \nu\delta_{i,j} \sum_i \varepsilon_{i,i}^e \right\} \quad (5.2.1.5)$$

A modellben leírt sík mintában a diffúziós irányba mechanikai feszültség felépülést nem engedtem meg, ami azonos a $\sigma_{xx}=0$ feltétellel. Diffúziós irányban a feszültségmentes deformációval létrejött anyag többlet, hiány által generált feszültség egy része plasztikus deformációval relaxál illetve rugalmas deformáció formájában tárolódik. A másik két irány ekvivalens, vagyis a feszültségmentes deformáció okozta anyag többlet, hiány egy része plasztikus deformációval diffúziós irányú elmozdulással konvertálódott ($\varepsilon_{yy}^T = \varepsilon_{zz}^T = 0$), így amikor a relaxáció gyors, a konvektív áramok párhuzamosak maradnak a diffúziós iránnyal, és a klasszikus leírás helyreállítható, növelve a Kirkendall jelelmozdulást, más része, pedig rugalmas deformációval tárolódott:

$$\sigma_{yy} = \sigma_{zz} \quad (5.2.1.6)$$

$$\varepsilon_{yy}^e = \varepsilon_{zz}^e \quad (5.2.1.7)$$

Ekkor Hooke törvénye:

$$\sigma_{xx} = 0 = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \left\{ (1-2\nu)\varepsilon_{xx}^e + \nu\varepsilon_{xx}^e + 2\nu\varepsilon_{yy}^e \right\}$$

Ebből:

$$\varepsilon_{xx} = -\frac{2\nu}{1-\nu} \varepsilon_{yy}^e \quad (5.2.1.8)$$

Összefoglalva az eddigieket:

Egy iterációs lépésen belül bekövetkező, feszültségmentes és plasztikus deformációbeli változás, Δt idő alatt:

$$\left. \begin{array}{l} 1. \text{ lépés} \\ \Delta \bar{\varepsilon}^{SF} = \begin{pmatrix} \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V} \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{akkumuláltatva}} \bar{\varepsilon}^{SF}; \\ \Delta \bar{\varepsilon}^P = \frac{1}{2\eta} \begin{pmatrix} -\frac{2}{3} \sigma_{yy} \Delta t & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3} \sigma_{yy} \Delta t & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{3} \sigma_{yy} \Delta t \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{akkumulált atva}} \bar{\varepsilon}^P \end{array} \right\} \begin{array}{l} t=0\text{-kor a } \sigma \\ \text{minden} \\ \text{komponens} \\ \text{e azonosan} \\ \text{zéró} \end{array}$$

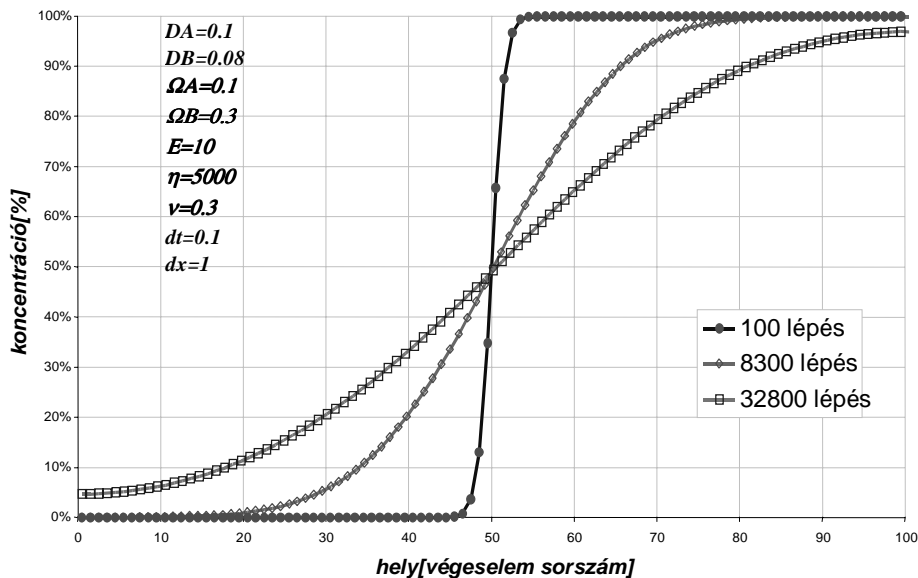
$$\left. \begin{array}{l} 2. \text{ lépés} \\ \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx}^e & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{yy}^e & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz}^e \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx}^T & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx}^{SF} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{yy}^{SF} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz}^{SF} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx}^P & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{yy}^P & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz}^P \end{pmatrix} \\ \bar{\varepsilon}^e = \begin{pmatrix} \frac{-2\nu}{1-\nu} (-\varepsilon_{yy}^{SF} - \varepsilon_{yy}^P) & 0 & 0 \\ 0 & -\varepsilon_{yy}^{SF} - \varepsilon_{yy}^P & 0 \\ 0 & 0 & -\varepsilon_{zz}^{SF} - \varepsilon_{zz}^P \end{pmatrix} \end{array} \right\}$$

A rugalmas deformációs tenzorból Hooke törvényén keresztül megkaptam a feszültség tenzort: Mivel $\sigma_{xx}=0$ ebből σ_{yy} -ra a következő összefüggést kaptam:

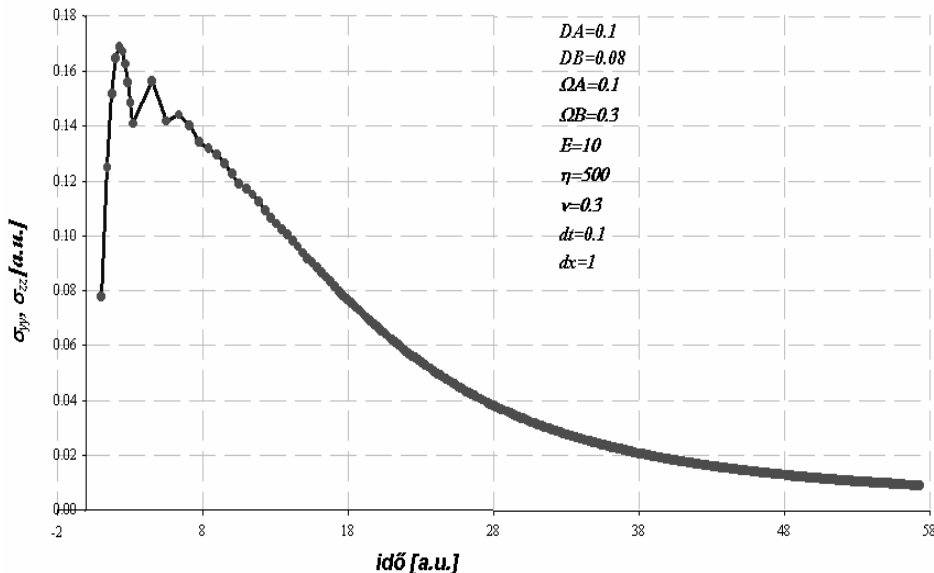
$$\left. \begin{aligned}
 & \sigma_{yy} = \frac{E}{(1-\nu)(1-2\nu)} (\varepsilon_{yy}^e - 2\nu\varepsilon_{yy}^e + \nu\varepsilon_{xx}^e + 2\nu\varepsilon_{yy}^e) = \\
 & = \frac{E}{(1-\nu)(1-2\nu)} \left(\frac{-2\nu^2}{1-\nu} \varepsilon_{yy}^e + \varepsilon_{yy}^e \right) \\
 \bar{\sigma} = & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \left(1 - \frac{2\nu^2}{1-\nu} \right) \varepsilon_{yy}^e & 0 \\ 0 & 0 & \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \left(1 - \frac{2\nu^2}{1-\nu} \right) \varepsilon_{yy}^e \end{pmatrix}
 \end{aligned} \right\} \text{3. lépés}$$

Ha már van számolt értéke a feszültség tenzornak, akkor a plasztikus deformáció infinitezimális megváltozása, mint a feszültség függvénye számolható és azt akumuláltatva kaptam meg a plasztikus deformációs tenzort.

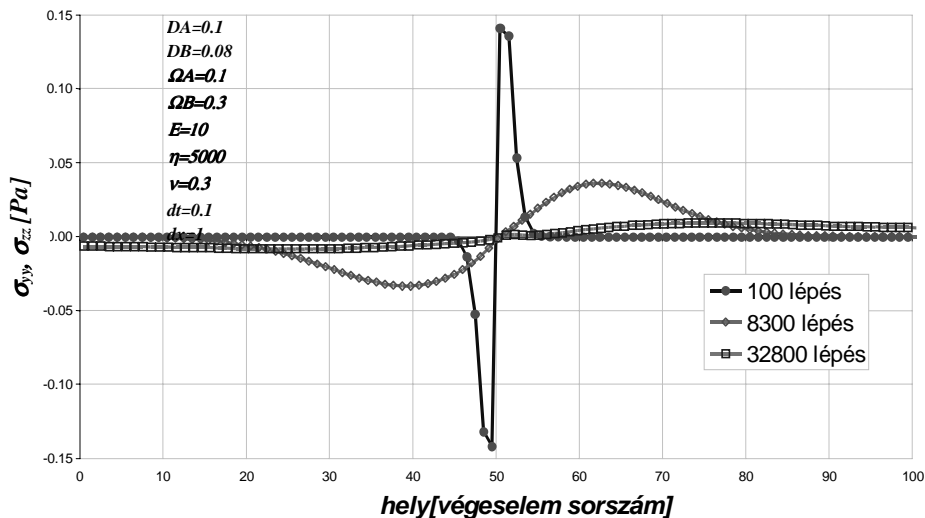
Ezzel a modellel a szilárdoldat esete szimulálható, az eredmények a következők voltak:



5.2.1.1. Ábra: A diffúziós zóna kiszélesedése az idő függvényében.



5.2.1.3. *Ábra:* A diffúziós irányra merőleges mechanikai feszültség komponens maximumának relaxációja az idő függvényében.



5.2.1.2. *Ábra:* A diffúziós irányra merőleges mechanikai feszültség komponensek kifejlődése az idő függvényében. A feszültség maximumok kifejlődnek a diffúziós zóna két oldalán, ahol a legaktívabb a vakancia abszorpció és emisszió.

5.2.2 Mechanikai feszültség hatása a Kirkendall jelelmozdulásra

5.2.2.1 Kirkendall jelelmozdulás múltja és jelene

Ahogy Darken kimutatta a Kirkendall elmozdulás az eredő vakanciaáram következménye, a vakancia emisszió és abszorpció eredményezi az egyik oldal összezsugorodását a másik oldal kitágulását. Szükségszerűen bekövetkezik a plasztikus és elasztikus deformáció is. A számolások során gyakran feltételezik, hogy a vakancia koncentráció egyensúlyi és a feszültség relaxáció gyors. E két feltétel kiküszöbölésére alig van példa az irodalomban. Az inert markerekről általában feltételezik, hogy nem mozognak a környező mátrixhoz képest, de ez nem szükségszerűen igaz. A mechanikai feszültség eloszlás hozzájárulhat a marker mozgáshoz. Újabban L. Höglund és J. Ågren végzett numerikus szimulációkat a Kirkendall jelelmozdulásra vonatkozóan [34], kísérletileg van Dal és társai igazolták a többszörös síkok jelenlétét [35]. A következőkben egy a diffúzió indukálta feszültség hatás, Kirkendall elmozdulásra gyakorolt hatását mutatom be számítógépi szimuláción keresztül.

Korábbi számolásaim során konstans parciális diffúziós együtthatókat tételeztem fel, ez egy eléggé speciális eset, ekkor a Kirkendall sík a sebesség eloszlás maximumának felel meg [32]. Most koncentrációfüggő diffúziós együtthatókat használok, ami elvezet a stabil, instabil síkok jelenlétéhez.

A marker mozgás skálázhatóságát is tanulmányoztam, ez számos okból fontos: A diffúziós együtthatók koncentrációfüggésének meghatározásához szükséges a teljes diffúziós zóna menti marker sebesség eloszlás ismerete. Ha a skálázhatóság teljesül, akkor egyetlen hőkezelésből meghatározható a sebesség eloszlás, ami nagyban leegyszerűsíti a kísérleteket. Továbbá ha a Kirkendall sík stabilitásáról gondolkodunk, számításba kell venni a kezdeti marker pozícióbeli szórásokat. Ezek a hatások legjobban a skála invariancia tulajdonsággal írhatók le.

5.2.2.2 Marker mozgás skálázási tulajdonsága

A kölcsönös diffúziós együttható és a parciális diffúziós együtthatók kapcsolata a következő (ld. **I.4** fejezet):

$$\tilde{D} = c_B D_A + c_A D_B \quad (5.2.2.2.1)$$

A kölcsönös és parciális együtthatók is koncentrációfüggők. Az x helyen a Kirkendall sebesség (ld. **I.4** fejezet):

$$\bar{v}_K = (D_A - D_B) \bar{\nabla} c_A \quad (5.2.2.2.2)$$

A diffúziós egyenlet megoldásában x/\sqrt{t} szerepel bevezetve ezt az új változót, $\lambda = x/\sqrt{t}$. Bármelyik rácssíkra:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{1}{\sqrt{t}} (D_A - D_B) \frac{dc_A}{d\lambda} = \frac{1}{2\sqrt{t}} F(\lambda) \quad (5.2.2.2.3)$$

F a redukált sebesség.

$$F(\lambda) = 2(D_A - D_B) \frac{dc_A}{d\lambda} \quad (5.2.2.2.4)$$

$$\frac{\partial x}{\partial \sqrt{t}} = F(\lambda), \text{ mert } \frac{\partial \sqrt{t}}{\partial t} = \frac{1}{2\sqrt{t}}, \quad (5.2.2.2.5)$$

Ennek az egyenletnek a megoldása [32]:

$$(x - x_0) / \sqrt{t} = \varphi_0(x_0 / \sqrt{t}) \text{ alakú.} \quad (5.2.2.2.6)$$

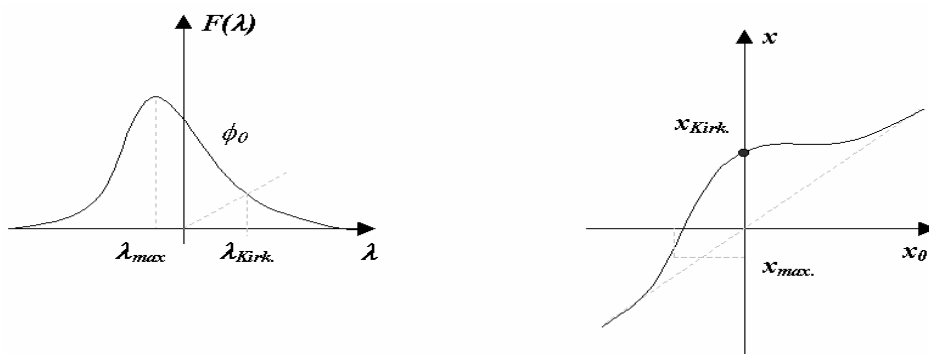
Ez a redukált sebesség eloszlás

Itt x_0 a kezdeti marker pozíció. Ennek az ábrázolásnak nagy előnye, hogy időben állandó, köszönhető a redukált változónak. Ezt a szimulációból is lehet majd látni, valamint a szimuláció lehetőséget ad arra is, hogy vizsgáljuk a feszültség hatást erre a görbére vonatkozóan.

Ugyanakkor, ha az origót az interfésznél rögzítettük, a kezdeti interfész, vagyis a Kirkendall sík mozgására igaz, hogy:

$$\frac{\partial x}{\partial \sqrt{t}} = \lambda \quad (5.2.2.2.7)$$

Tehát $F(\lambda) = \lambda$ identikus, kiválasztja a Kirkendall síkot a redukált sebesség



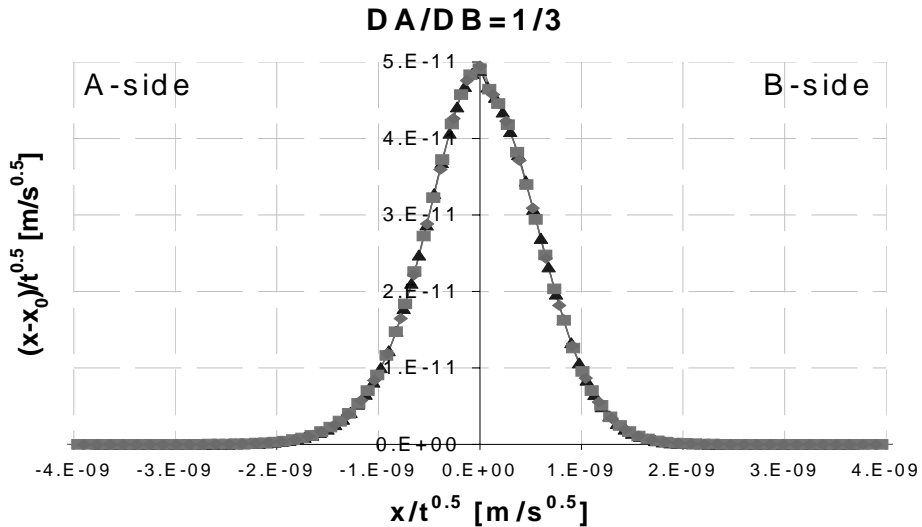
5.2.2.2.1. Ábra: Redukált sebesség görbe (bal) és Kirkendall sebesség görbe.

grafikonból.

Másik lehetséges definíciója a Kirkendall síknak az, hogy a széles koncentráció tartományban felvett Kirkendall sebesség görbének, mint az x függvénye és az $x/2t$ egyenesnek megkeressük a metszéspontját [36].

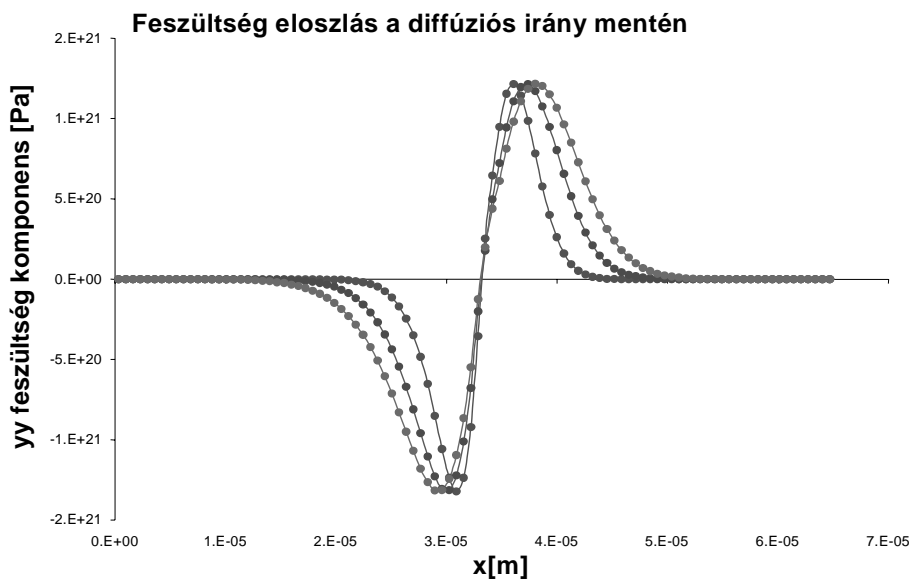
5.2.2.3 Konstans parciális diffúziós együttható

Ebben az esetben megmutatható, hogy a Kirkendall sík megfelel a maximális marker elmozdulásnak. A redukált marker elmozdulást a **5.2.2.3.1. Ábra** mutatja. Látható, hogy a szimuláció teljesíti a skálázási tulajdonságot.



5.2.2.3.1. Ábra: Redukált marker elmozdulási görbe (számítógépes szimuláció). A különböző időkhöz tartozó görbék egybeesnek, $D_A/D_B=1/3$.

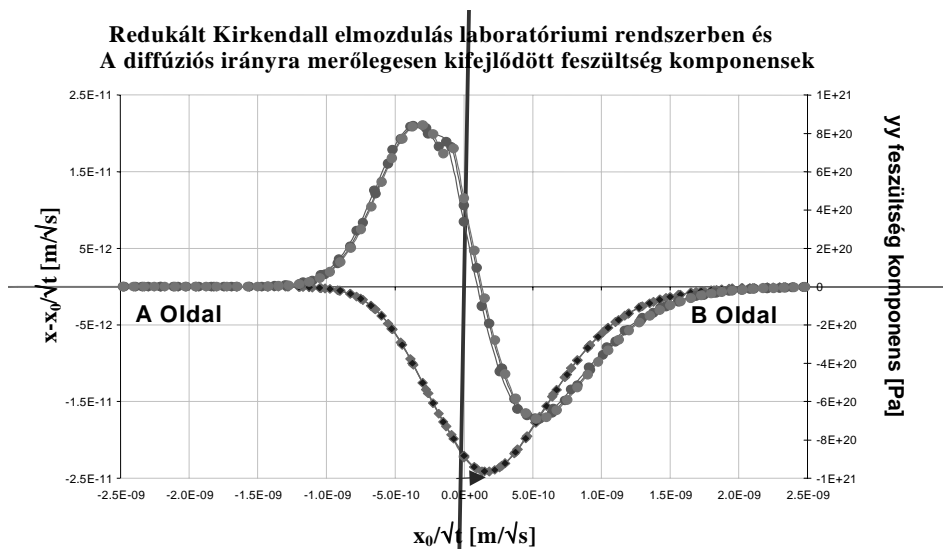
Eben az esetben a feszültség eloszlási görbék a következők:



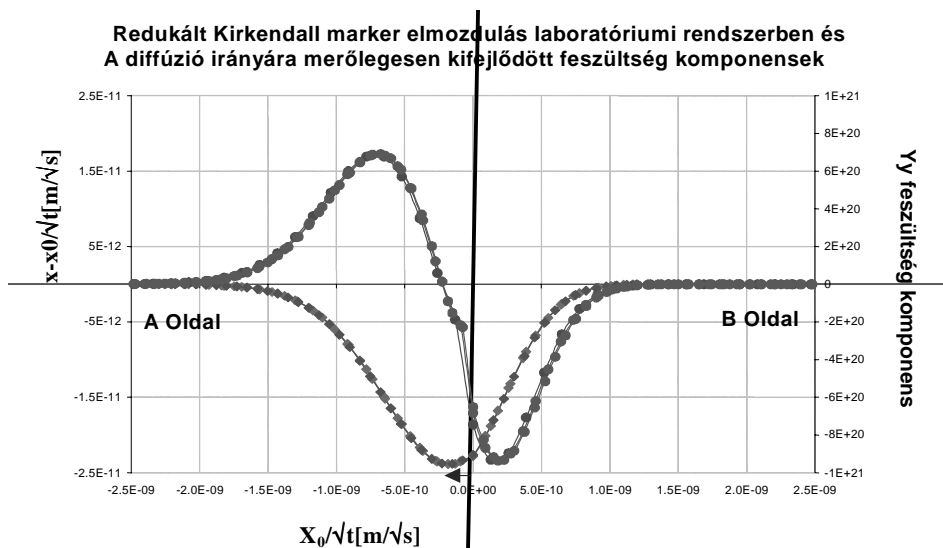
5.2.2.3.2. Ábra: Feszültség eloszlás $D_A/D_B=1/3$ esetben

5.2.2.4 Koncentráció függő diffúziós együttható: stabil és instabil Kirkendall síkok

A Kirkendall elmozdulás maximuma elmozdulhat előre vagy hátra az origóhoz képest, a parciális diffúziós együtthatók helyes megválasztása esetén. A parciális diffúziós együtthatók koncentráció függésére egy exponenciális függést tételeztem fel a szimulációban. A következő ábrák mutatják a marker elmozdulást és a feszültség eloszlást, arra az esetre, amikor a maximális sebességű hely megelőzi, illetve lemarad a Kirkendall síkhoz képest. Ez a két eset megfelel a stabil és instabil Kirkendall síkoknak és feszültség eloszlásoknak.



5.2.2.4.1. Ábra: Redukált marker elmozdulások és feszültség komponensek (diffúzió irányára merőlegesen) instabil Kirkendall sík esetén, ld. Au-Zn esetén kísérételeg felvett 1.9.5 Ábrát.



5.2.2.4.2. Ábra: Redukált marker elmozdulások és feszültség komponensek (diffúzió irányára merőlegesen) stabil Kirkendall sík esetén, ld. Au-Zn esetén kísérételeg felvett 1.9.5 Ábrát.

Konstans parciális diffúziós együtthatók esetén a Kirkendall sík megfelelt a maximális Kirkendall marker elmozdulásnak és zérus mechanikai feszültségnek.

Ha a diffúziós együtthatók aránya változik a maximális marker eltolódás mindig megfelel a zéró feszültségnek. Ez megfelel annak a ténynek, hogy a maximumnál a Kirkendall elmozdulás gradiense és így a diffúzió indukálta deformáció is zérus.

Stabil Kirkendall síkokra negatív, instabil síkokra pozitív feszültség szintet találtam a Kirkendall marker síknál nagy feszültség gradiensekkel. Ezekben az esetekben a nem oldódó markerek mozgását a feszültségtér nagyban befolyásolja. Ez a hatás függ a mátrix és részecske rugalmas együtthatóinak különbségétől és magától a marker részecskétől. A környező mátrixhoz képest nagyobb Young modulusszal rendelkező részecskék esetén, a rugalmas energia lecsökken, ha a részecskék kimozdulnak a feszültség tartományból.

5.3 Köztes fázis figyelembe vétele a numerikus modellben

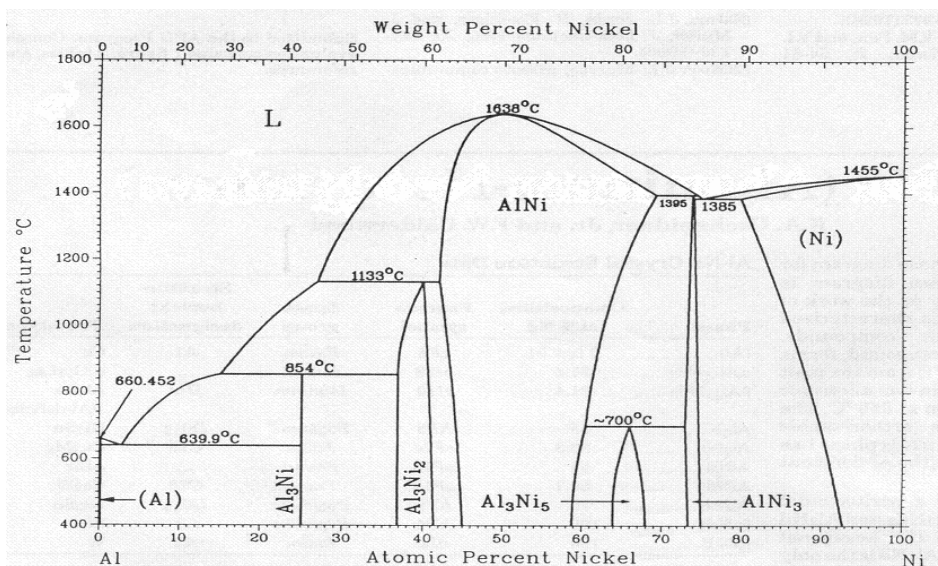
5.3.1 Új fázis megjelenésével kapcsolatban felmerülő kérdések

Az irodalmi adatokkal jó egyezésben levő szilárdoldat modellt [8], egy új elemmel bővíttem: új köztes fázis megjelenése a diffúziós zónában. Ehhez a következőket kell fontolóra venni.

- Milyen körülmények között találkozunk köztes fázissal?
- Milyen jellemzői vannak a köztes fázisnak?

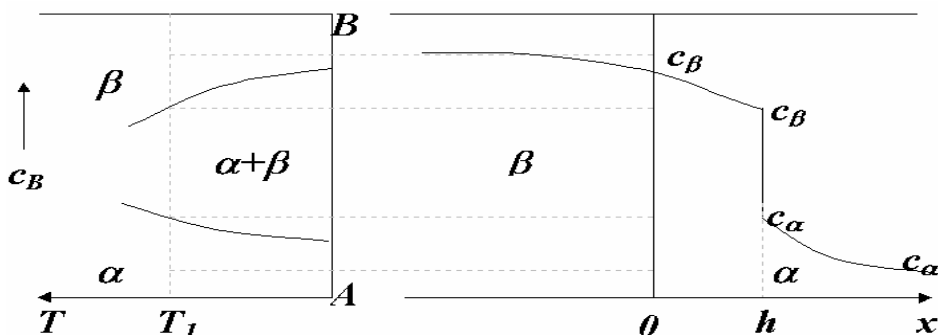
5.3.2 Új köztes fázis létrejöttének körülményei, irodalmi bevezetés

A kölcsönös diffúzió során keletkező, sokszor rideg köztes fázisok és üregek az így készült alkatrészek súlyos károsodásához, töréséhez vezetnek. Ezért is fontos a nagy hőmérsékleten használt kettős anyagokban lejátszódó kölcsönös diffúziós folyamatok megismerése.



5.3.2.1. *Ábra: Al-Ni fázisdiagram, pl. 500 °C-nál 4 db köztes fázist figyelhetünk meg jól meghatározott sztöchiometriával: Al₃Ni, Al₃Ni₂, Al₃Ni₅ és AlNi₃. E fázisokra jellemző, hogy csak egy szűk koncentráció tartományban léteznek, ahol a koncentráció változása nem sérti a sztöchiometriát.*

Új fázis akkor jelenik meg a diffúziós párban, amikor a kölcsönös diffúziós párt olyan *A* és *B* anyag alkotja, amelyek szilárd fázisban korlátlanul nem oldják egymást, hanem jól meghatározott kémiai összetételi aránynál belőlük más rácsszerkezetű új fázis keletkezik.



5.3.2.2. *Ábra: Két szomszédos fázissal (α, β) egyensúlyt tartó kevert fázis ($\alpha + \beta$) T_1 hőmérsékleten, azonos a 5.3.2.3/a Ábrával. Pl.: 43% Ni atom százaléknál levő kevert fázis tart egyensúlyt az Al₃Ni₂ és AlNi meghatározott sztöchiometriájú fázisokkal 500 °C-on.*

Az új fázisnak a diffúziós zónában történő növekedését alapvetően a diffúziós folyamatok határozzák meg, azaz a fázishatárokon az atomok különösebb akadály nélkül átépülnek az új fázis kristályrácsába. A diffúzió e körülmények közti leírásakor **Fick I.** és **II.** törvénye érvényes.

Gurov és munkatársai megmutatták [29], hogy ha a közti fázisban a koncentráció lineárisan változik a hely függvényében, akkor a fázison belüli koncentráció gradiensek eltűnési sebességét jellemző kölcsönös diffúziós együttható a következő alakú:

$$\tilde{D}_i = \frac{1}{2t \cdot \Delta c_i} \sum_{j=1}^k \varepsilon_{ij} h_i h_j, (i = 1..k) \quad (5.3.2.1)$$

itt k a fázisok száma, Δc_i az i . fázis határain levő koncentrációk különbsége, t a hőkezelési idő h_i , illetve h_j a köztes fázisok vastagsága. Az ε_{ij} mennyiségeket a Δc_i , illetve az egyes fázisokra jellemző c_i sztöchiometriai összetétel értékek segítségével lehet kiszámítani.

A fenti összefüggésből látható, hogy több egyidejűleg növekvő fázis esetén is, a fázis rétegvastagsága az idő függvényében parabolikus, azaz:

$$h_i = K_i \sqrt{t} \quad (5.3.2.2)$$

Ha a folyamat során keletkező mechanikai feszültségek nem tudnak a rács deformáció segítségével relaxálódni, akkor a felépülő feszültségtér a parabolikus összefüggéstől való eltérést eredményezhet. Egyetlen köztes fázis esetén, amikor csak a kölcsönös diffúziós együtthatón keresztüli függést tételezzük fel:

$$h_i^2 = \frac{2}{\varepsilon_{ii}} \Delta c_i \tilde{D}_i t \quad (5.3.2.3)$$

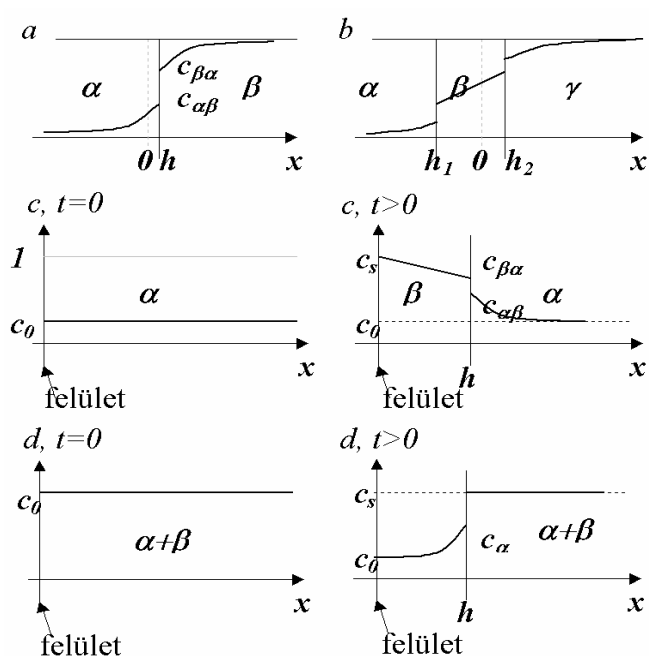
A kölcsönös diffúziós együtthatók hőmérséklet és nyomásfüggését a következő képlettel vehetjük figyelembe:

$$\tilde{D}_i = D_i^0 \exp\left(-\tilde{Q}_i / kT\right) \exp\left(-\frac{\tilde{V}_i p_i}{kT}\right) \quad (5.3.2.4)$$

itt \tilde{Q}_i, \tilde{V}_i az effektív kölcsönös diffúziós aktivációs energia, illetve térfogat, p_i pedig a fázisra ható hidrosztatikai típusú nyomás. Ekkor,

$$h_i^2 / t = K_i^2 \Big|_{p_i=0} \exp\left(-\frac{\tilde{V}_i p_i}{kT}\right) \quad (5.3.2.5)$$

A baloldal logaritmusát ábrázolva az idő függvényében, az új fázisra ható belső feszültségnek a hőkezelési időtől való függését kapjuk. Továbbá látható, hogy ha a nyomás pozitív ($p = -\sigma_{ii}/3$) (nyomó feszültség) a parabolikus növekedésnél lassabb növekedési kinetikát, míg húzó feszültség esetén (negatív p) gyorsabbat kapunk.



5.3.2.3. Ábra: Többfázisú diffúzió: a.) két szilárd oldat, b.) két szilárd oldat köztes fázissal, c.) második fázis növekedése a felülettől befelé, d.) kétfázisú ötvözet, egyik komponens párolgásával.

A koncentráció tartomány gyakran túlnyúlik két, esetleg több fázison is, ezt szemlélteti a **5.3.2.3./ a,b Ábra**. Ugyanaz az effektus határozza meg a felületnél bekövetkező új fázis megjelenését: pl. kémiai reakció következtében: oxidáció, szulfidizáció, stb...**5.3.2.3./c Ábra** vagy egy kétkomponensű ötvözetből az egyik alkotóelem elpárolgásakor **5.3.2.3./d Ábra**.

Feltételezve, hogy az interdiffúziós együtthatók minden fázisban konstansok, az egyes fázisokon belüli koncentrációkat hibafüggvénnyel írhatjuk le.

$$c_i = A_i + B_i \operatorname{erf}\left(x / 2\sqrt{D_i t}\right) \quad (5.3.2.6)$$

Az interfész konstans koncentrációjú felület, gyors és teljes feszültség relaxáció esetén az időben parabolikusan mozog.

$$h = 2\gamma\sqrt{D_i t} \quad (5.3.2.7)$$

A diffúzióban résztvevő komponensek teljes anyagmennyisége nem változik meg, az egyik alkotóelemre felírhatjuk az anyagmegmaradást (**5.3.2.3./a Ábra**):

$$M = \int_{-\infty}^{\infty} c(x,t) dx = \int_{-\infty}^{h^-} c(x,t) dx + \int_{h^+}^{+\infty} c(x,t) dx \quad (5.3.2.8)$$

$$\begin{aligned}
 dM / dt &= \int_{-\infty}^{h^-} \frac{\partial c}{\partial t} dx + \frac{dh}{dt} c(h^-, t) + \int_{h^+}^{\infty} \frac{\partial c}{\partial t} dx - \frac{dh}{dt} c(h^+, t) = \\
 &= - \int_{-\infty}^{h^-} \frac{\partial J}{\partial x} dx - \int_{h^+}^{\infty} \frac{\partial J}{\partial x} dx + \frac{dh}{dt} \{c(h^-, t) - c(h^+, t)\}
 \end{aligned}
 \tag{5.3.2.9}$$

Egy végtelen közeg esetén $J(\pm \infty) = 0$. Ekkor

$$dM / dt = J(h^+) - J(h^-) + \frac{dh}{dt} \{c(h^-, t) - c(h^+, t)\} = 0
 \tag{5.3.2.10}$$

Az 5.3.2.3./a *Ábra* jelölésével:

$$\boxed{\frac{dh}{dt} (c_{\alpha\beta} - c_{\beta\alpha}) = \left(D_{\beta} \frac{\partial c_{\beta}}{\partial x} \right) \Big|_{h^+} - \left(D_{\alpha} \frac{\partial c_{\alpha}}{\partial x} \right) \Big|_{h^-}}
 \tag{5.3.2.8}$$

5.3.3 Fázishatár mozgása két szilárdoldat és köztes fázis esetében

A 5.3.2.3./b *Ábra* esetén a fázisnövekedési kinetikát a következőképpen írtam fel, felhasználtam a [32]-ben használt alapgondolatot.

Alapegyenletek és alapösszefüggések:

$$\varphi_1 = \frac{D_{\alpha}}{D_{\beta}}
 \tag{5.3.3.1}$$

$$\varphi_2 = \frac{D_{\gamma}}{D_{\beta}}$$

$$erf(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt
 \tag{5.3.3.2}$$

$$\frac{derf(z)}{dz} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-z^2}$$

$$h_1 = 2\gamma_1 \sqrt{D^{\alpha} t} = 2\gamma_1 \sqrt{D^{\beta} t} \cdot \sqrt{\varphi_1}
 \tag{5.3.3.3}$$

$$h_2 = 2\gamma_2 \sqrt{D^{\gamma} t} = 2\gamma_2 \sqrt{D^{\beta} t} \cdot \sqrt{\varphi_2}$$

Ekkor az anyag-megmaradási törvény (5.3.2.8) a következő alakú:

$$(c_{\alpha\beta}^B - c_{\beta\alpha}^B) \frac{dh_1}{dt} = D_\beta \left. \frac{\partial c_\beta^B}{\partial x} \right|_{h_1^+} - D_\alpha \left. \frac{\partial c_\alpha^B}{\partial x} \right|_{h_1^-} \quad (5.3.3.4)$$

$$(c_{\beta\gamma}^B - c_{\gamma\beta}^B) \frac{dh_2}{dt} = D_\gamma \left. \frac{\partial c_\gamma^B}{\partial x} \right|_{h_2^+} - D_\beta \left. \frac{\partial c_\beta^B}{\partial x} \right|_{h_2^-} \quad (5.3.3.5)$$

(5.3.3.4) & (5.3.3.5)-ből: $\Delta h = h_2 - h_1 = 2(\gamma_2 \sqrt{\varphi_2} - \gamma_1 \sqrt{\varphi_1}) \sqrt{D^\beta t}$

A koncentráció görbék a hibafüggvényt (5.3.2.6 és 5.3.3.2) követik:

$$c_\alpha^B = \frac{c_{\alpha\beta}^B}{1 + \operatorname{erf} \gamma_1} + \frac{c_{\beta\alpha}^B}{1 + \operatorname{erf} \gamma_1} \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_\alpha t}} \right); \quad / x = h_1 - \text{nél } c_\alpha^B|_{h_1} = c_{\alpha\beta}^B$$

$$c_\beta^B = c_{\beta\alpha}^B \frac{\operatorname{erf}(\gamma_2 \sqrt{\varphi_2}) - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D^\beta t}} \right)}{\operatorname{erf}(\gamma_2 \sqrt{\varphi_2}) - \operatorname{erf}(\gamma_1 \sqrt{\varphi_1})} + c_{\beta\gamma}^B \frac{\operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D^\beta t}} \right) - \operatorname{erf}(\gamma_1 \sqrt{\varphi_1})}{\operatorname{erf}(\gamma_2 \sqrt{\varphi_2}) - \operatorname{erf}(\gamma_1 \sqrt{\varphi_1})};$$

$$/c_\beta^B|_{h_1} = c_{\beta\alpha}^B; c_\beta^B|_{h_2} = c_{\beta\gamma}^B$$

$$c_\gamma^B = \frac{c_{\gamma\beta}^B - \operatorname{erf}(\gamma_2)}{1 - \operatorname{erf}(\gamma_2)} + \frac{1 - c_{\gamma\beta}^B}{1 - \operatorname{erf}(\gamma_2)} \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D^\gamma t}} \right); \quad /c_\gamma^B|_{h_2} = c_{\gamma\beta}^B$$

Ezekből következnek:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial c_\beta^B}{\partial x} \right|_{h_1^+} &= c_{\beta\alpha}^B \frac{1}{\operatorname{erf}(\gamma_2 \sqrt{\varphi_2}) - \operatorname{erf}(\gamma_1 \sqrt{\varphi_1})} \cdot \frac{-2}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{x^2}{4D^\beta t}} \Big|_{h_1^+} \cdot \frac{1}{2\sqrt{D^\beta t}} + \\ &+ c_{\beta\gamma}^B \frac{1}{\operatorname{erf}(\gamma_2 \sqrt{\varphi_2}) - \operatorname{erf}(\gamma_1 \sqrt{\varphi_1})} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{x^2}{4D^\beta t}} \Big|_{h_1^+} \cdot \frac{1}{2\sqrt{D^\beta t}} = \\ &= \frac{-c_{\beta\alpha}^B}{\operatorname{erf}(\gamma_2 \sqrt{\varphi_2}) - \operatorname{erf}(\gamma_1 \sqrt{\varphi_1})} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi D^\beta t}} \cdot e^{-\gamma_1^2 \varphi_1} + \frac{c_{\beta\gamma}^B}{\operatorname{erf}(\gamma_2 \sqrt{\varphi_2}) - \operatorname{erf}(\gamma_1 \sqrt{\varphi_1})} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi D^\beta t}} \cdot e^{-\gamma_1^2 \varphi_1} \end{aligned}$$

$$\left. \frac{\partial c_\alpha^B}{\partial x} \right|_{h_1^-} = \frac{c_{\alpha\beta}^B}{1 + \operatorname{erf}(\gamma_1)} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{x^2}{4D^\alpha t}} \Big|_{h_1^-} \cdot \frac{1}{2\sqrt{D^\alpha t}} = \frac{c_{\alpha\beta}^B}{1 + \operatorname{erf}(\gamma_1)} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi D^\alpha t}} \cdot e^{-\gamma_1^2}$$

$$\left. \frac{\partial c_\gamma^B}{\partial x} \right|_{h_2^+} = \frac{1 - c_{\gamma\beta}^B}{1 - \operatorname{erf}(\gamma_2)} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{x^2}{4D^\gamma t}} \Big|_{h_2^+} \cdot \frac{1}{2\sqrt{D^\gamma t}} = \frac{1 - c_{\gamma\beta}^B}{1 - \operatorname{erf}(\gamma_2)} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi D^\gamma t}} \cdot e^{-\gamma_2^2}$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial c_\beta^B}{\partial x} \right|_{h_2^-} &= c_{\beta\alpha}^B \frac{1}{\operatorname{erf}(\gamma_2\sqrt{\varphi_2}) - \operatorname{erf}(\gamma_1\sqrt{\varphi_1})} \cdot \frac{-2}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{x^2}{4D^\beta t}} \Big|_{h_2^-} \cdot \frac{1}{2\sqrt{D^\beta t}} + \\ &+ c_{\beta\gamma}^B \frac{1}{\operatorname{erf}(\gamma_2\sqrt{\varphi_2}) - \operatorname{erf}(\gamma_1\sqrt{\varphi_1})} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{x^2}{4D^\beta t}} \Big|_{h_2^-} \cdot \frac{1}{2\sqrt{D^\beta t}} = \\ &= \frac{-c_{\beta\alpha}^B}{\operatorname{erf}(\gamma_2\sqrt{\varphi_2}) - \operatorname{erf}(\gamma_1\sqrt{\varphi_1})} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi D^\beta t}} \cdot e^{-\gamma_2^2 \varphi_2} + \frac{c_{\beta\gamma}^B}{\operatorname{erf}(\gamma_2\sqrt{\varphi_2}) - \operatorname{erf}(\gamma_1\sqrt{\varphi_1})} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi D^\beta t}} \cdot e^{-\gamma_2^2 \varphi_2} \end{aligned}$$

Ekkor az anyag-megmaradási (5.3.3.4 és 5.3.3.5) törvény:

$$(1.) \left\{ \begin{aligned} \gamma_1 \sqrt{\frac{D^\beta}{t}} \sqrt{\varphi_1} (c_{\alpha\beta}^B - c_{\beta\alpha}^B) &= D_\beta \frac{-c_{\beta\alpha}^B}{\operatorname{erf}(\gamma_2\sqrt{\varphi_2}) - \operatorname{erf}(\gamma_1\sqrt{\varphi_1})} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi D^\beta t}} \cdot e^{-\gamma_1^2 \varphi_1} + \\ &+ D_\beta \frac{c_{\beta\gamma}^B}{\operatorname{erf}(\gamma_2\sqrt{\varphi_2}) - \operatorname{erf}(\gamma_1\sqrt{\varphi_1})} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi D^\beta t}} \cdot e^{-\gamma_1^2 \varphi_1} - \\ &- D_\alpha \frac{c_{\alpha\beta}^B}{1 + \operatorname{erf}(\gamma_1)} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi D^\alpha t}} \cdot e^{-\gamma_1^2} \end{aligned} \right.$$

$$(2.) \left\{ \begin{aligned} \gamma_2 \sqrt{\frac{D^\beta}{t}} \sqrt{\varphi_2} (c_{\beta\gamma}^B - c_{\gamma\beta}^B) &= D_\gamma \frac{1 - c_{\gamma\beta}^B}{1 - \operatorname{erf}(\gamma_2)} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi D^\gamma t}} \cdot e^{-\gamma_2^2} + \\ &+ D_\beta \frac{c_{\beta\alpha}^B}{\operatorname{erf}(\gamma_2\sqrt{\varphi_2}) - \operatorname{erf}(\gamma_1\sqrt{\varphi_1})} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi D^\beta t}} \cdot e^{-\gamma_2^2 \varphi_2} - \\ &- D_\beta \frac{c_{\beta\gamma}^B}{\operatorname{erf}(\gamma_2\sqrt{\varphi_2}) - \operatorname{erf}(\gamma_1\sqrt{\varphi_1})} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi D^\beta t}} \cdot e^{-\gamma_2^2 \varphi_2} \end{aligned} \right.$$

(1.)-t $\sqrt{D^\alpha}$ -val, (2.)-t $\sqrt{D^\gamma}$ -val elosztva

$$(1'.) \left\{ \begin{aligned} \gamma_1 (c_{\alpha\beta}^B - c_{\beta\alpha}^B) &= \frac{1}{\sqrt{\varphi_1}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{-c_{\beta\alpha}^B}{\operatorname{erf}(\gamma_2\sqrt{\varphi_2}) - \operatorname{erf}(\gamma_1\sqrt{\varphi_1})} \cdot e^{-\gamma_1^2 \varphi_1} + \\ &+ \frac{1}{\sqrt{\varphi_1}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{c_{\beta\gamma}^B}{\operatorname{erf}(\gamma_2\sqrt{\varphi_2}) - \operatorname{erf}(\gamma_1\sqrt{\varphi_1})} \cdot e^{-\gamma_1^2 \varphi_1} - \\ &- \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{c_{\alpha\beta}^B}{1 + \operatorname{erf}(\gamma_1)} \cdot e^{-\gamma_1^2} \end{aligned} \right.$$

$$(2.') \left\{ \begin{aligned} \gamma_2 (c_{\beta\gamma}^B - c_{\gamma\beta}^B) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1 - c_{\gamma\beta}^B}{1 - \operatorname{erf}(\gamma_2)} \cdot e^{-\gamma_2^2} + \\ &+ \frac{1}{\sqrt{\varphi_2}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{c_{\beta\alpha}^B}{\operatorname{erf}(\gamma_2 \sqrt{\varphi_2}) - \operatorname{erf}(\gamma_1 \sqrt{\varphi_1})} \cdot e^{-\gamma_2^2 \varphi_2} - \\ &- \frac{1}{\sqrt{\varphi_2}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{c_{\beta\gamma}^B}{\operatorname{erf}(\gamma_2 \sqrt{\varphi_2}) - \operatorname{erf}(\gamma_1 \sqrt{\varphi_1})} \cdot e^{-\gamma_2^2 \varphi_2} \end{aligned} \right.$$

Ekkor a következő két ismeretlenes egyenletrendszerhez jutunk:

$$\gamma_1 = \frac{1}{\sqrt{\varphi_1}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{c_{\beta\gamma}^B - c_{\beta\alpha}^B}{c_{\alpha\beta}^B - c_{\beta\alpha}^B} \frac{e^{-\gamma_1^2 \varphi_1}}{\operatorname{erf}(\gamma_2 \sqrt{\varphi_2}) - \operatorname{erf}(\gamma_1 \sqrt{\varphi_1})} - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{c_{\alpha\beta}^B}{c_{\alpha\beta}^B - c_{\beta\alpha}^B} \frac{e^{-\gamma_1^2}}{1 + \operatorname{erf}(\gamma_1)} \quad (5.3.3.6)$$

$$\gamma_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1 - c_{\gamma\beta}^B}{c_{\beta\gamma}^B - c_{\gamma\beta}^B} \frac{e^{-\gamma_2^2}}{1 - \operatorname{erf}(\gamma_2)} + \frac{1}{\sqrt{\varphi_2}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{c_{\beta\alpha}^B - c_{\beta\gamma}^B}{c_{\beta\gamma}^B - c_{\gamma\beta}^B} \frac{e^{-\gamma_2^2 \varphi_2}}{\operatorname{erf}(\gamma_2 \sqrt{\varphi_2}) - \operatorname{erf}(\gamma_1 \sqrt{\varphi_1})} \quad (5.3.3.7)$$

Ez az egyenletrendszer γ_1, γ_2 -re, illetve φ_1, φ_2 -re egy implicit összefüggés:

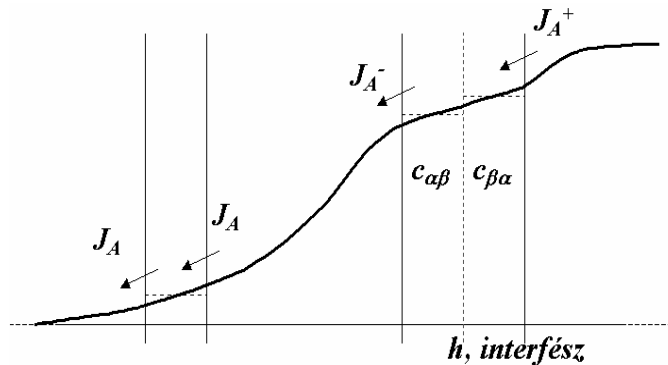
$$f(\gamma_1, \gamma_2, \varphi_1, \varphi_2) = 0 \quad (5.3.3.8)$$

Ismerve a határfelületi koncentrációkat (pl. fázisdiagram segítségével) és az egyes fázisokon belüli diffúziós együtthatókat, illetve azok arányát, γ_2/γ_1 növekedési paraméter meghatározható.

5.3.4 Új fázis növekedésének numerikus vizsgálata

A fázishatárra jellemző koncentrációbeli szakadást úgy vettem figyelembe, hogy a határ jobb és bal oldalán levő cellát egynek tekintetem, amely tartalmazta az interfészt.

Minden iterációs lépés elején a mintát egy „spline” technikával újra mintavételeztem. Ez lehetővé tette azt, hogy elkerüljem egyes cellák túlzott mértékű megnövekedését, illetve azt, hogy a



kitüntetett cellabeli interface kikerüljön az őt tartalmazó cellából. Vagyis a koncentráció profilokon minden lépésben ekvidisztáns mintavételezést hajtottam végre.

- Ezután kiszámoltam a ki és befolyó áramokból a koncentráció profilokat.
- Majd Fick I alapján kiszámoltam a cellafalakon levő atomi áramokat.
- Ezután a fázishatár mozgását számoltam ki az anyag-megmaradási egyenletből:

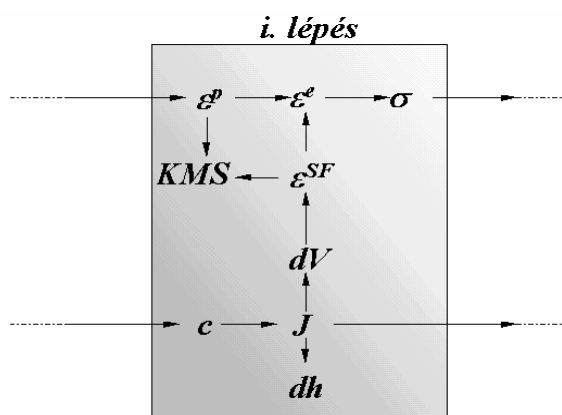
$$\frac{dh}{dt} = \frac{-\bar{J}_A^+ + \bar{J}_A^-}{c_{\alpha\beta} - c_{\beta\alpha}} \quad (5.3.4.1)$$

Következő lépésben a rugalmasságtani mennyiségeket számoltam ki.

- Feszültségmentes deformációt számoltam ki az atomi áramok biztosította térfogatváltozásból
- Majd a plasztikus deformációt határoztam meg a feszültség értékekből
- Rugalmas deformáció számolása
- Mechanikai feszültség komponensek meghatározása
- A feszültségmentes deformáció és plasztikus deformáció biztosította a maradandó alakváltozást így a Kirkendall jelelmozdulást tudtam kiszámolni. Ebben a lépésben határoztam meg az új cellahatárokat
- A maradandó alakváltozás közben a cellabeli koncentrációértéknek is módosulnia kellett, ezért egy koncentráció helyreállító ciklust hajtottam végre minden cellán

Következő lépésben kiszámítottam a fázishatár mozgásából eredő réteg-vastagság növekedést (Darkeni limitben időben parabolikus a mozgás).

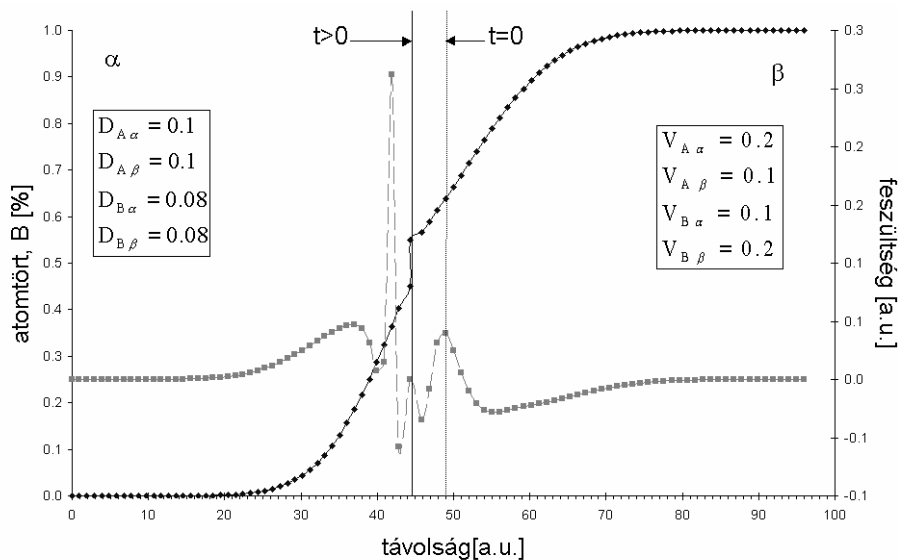
Végül pedig az anyag-megmaradást ellenőriztem azzal a céllal, hogy nem csúszott-e hiba a számolásokba az esetleges számábrázolási pontatlan-



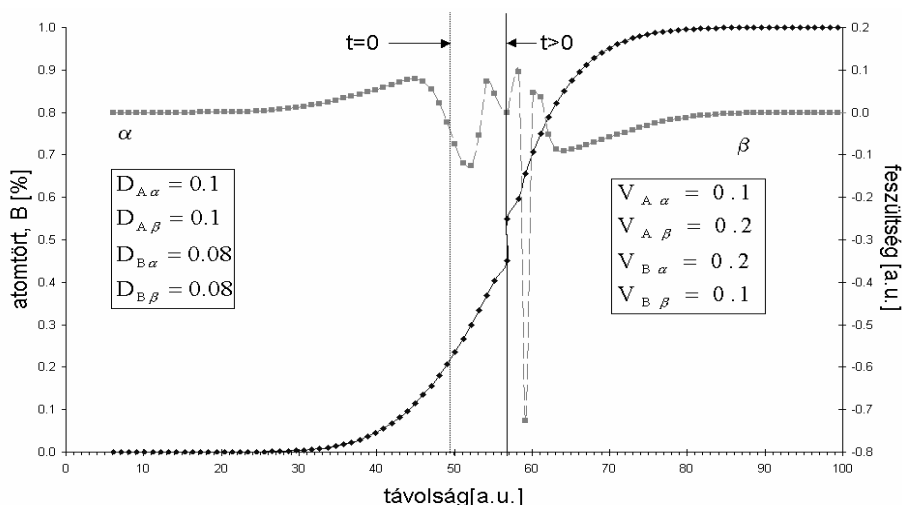
5.3.4.1. Ábra: A szimulációs számolás ciklusmagja.

ságoknál. Ezt elkerülendő mindenhol dimenziótlan mennyiségeket használtam. A fázisnövekedési modell leírásakor feltettem, hogy a fázishatárok inkoherensek (rácshelyek száma változhat), azaz a fázistranszformáció önmaga nem indukál feszültségmentes deformációt a diffúziós irányra merőlegesen. Minden egyes fázisra a fázishatáron levő feltételek az előzőek szerint lettek felírva. A mozgó határnál a koncentrációkat konstansnak vettem, míg a minta két végénél az áram zérus. A véges differencia módszer során mindent rácsrendszerben írtam fel és az egy iterációra eső időt úgy választottam meg, hogy alatta legyen a stabilitási feltételnek minden egyes fázisban. A kezdő koncentráció profilok a háromfázisú rendszerben a következők voltak: a két szélső fázisban a koncentrációk konstansak a köztes fázisban pedig lineárisan változott.

A következő ábrákon megfigyelhető az atomi térfogatok felcserélődéséből adódó, effektív atomi transzport irányának megváltozása, és az ebből származó, határmozgási irány megfordulása. Figyelemre méltó, hogy a fázisnövekedés iránya megfordult. A fázishatártól távol a feszültség profilok követik a szilárdoldatra jellemző viselkedést (ld. 5.2.1.2. *Ábra*). A fázisnövekedés következtében a mozgó határ előtt nagy mértékű, lokális mechanikai jellegű feszültség felhalmozódás volt megfigyelhető.

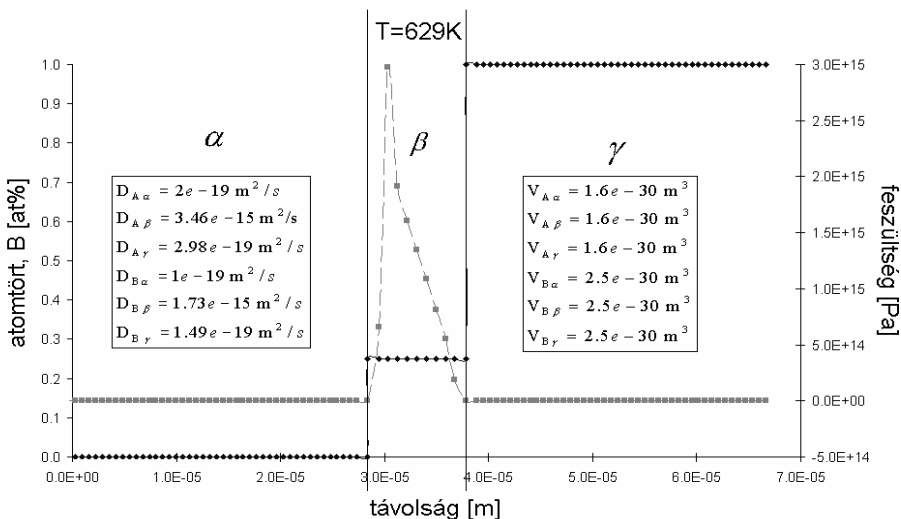


5.3.4.2. *Ábra*: Koncentráció és feszültség profil két fázisban. $t=0$ jelöli a kezdeti interface-t.



5.3.4.3. Ábra: Az atomi térfogatok felcserélésével adódó koncentráció és feszültség profilok a két fázisban. $t=0$ jelöli a kezdeti interface-t

A következő ábrán a Ni/NiAl₃/Al-ban lejátszódó kölcsönös diffúzióknak megfelelő paraméterekkel végrehajtott számolási eredmény látható.



5.3.4.4. Ábra: Koncentráció és feszültség profilok három fázis esetén.

Az irodalomban fellelhető a feladatnak egy másik megközelítése is: a fázishatárokat koncentrációfüggő diffúziós együtthatókon keresztül kezelték [41]. A nagy diffúziós együtthatóbeli különbség elvezetett egy meredek diffúziós profilhoz, ami megfelelt egy látszólagos fázishatárnak, ezzel a trükkkel tudták kezelni a fázisnövekedést és fogyást.

Összefoglalás

A diffúziós jelenségek kutatása a múlt században kezdődött el jelentős mértékben. Korábban is foglalkoztatta a tudósokat ez a jelenség, de alapvetően a kérdésselvetések a szobahőmérsékleten gyorsan lejátszódó diffúziós jelenségekkel kapcsolatban merültek fel, úgymint a gázok és folyadékok diffúziója.

A szilárdtest diffúzió egyik alapkísérletét a múlt század első felében, 1947-ben Ernest Kirkendall amerikai kutató végezte. Kísérletének következménye megváltoztatta a szilárdtest diffúzióról alkotott elképzelést: a diffúzió vakancia mechanizmussal is végbemehet.

Ez irányú kutatások előrevetítették a diffúzióknak, mint alapjelenségnek a nagymértékű ipari alkalmazásokkal való kapcsolatát. Ezekben az években kezdődött el a számítástechnika robbanásszerű fejlődése, ami maga után vonta a minél gyorsabb, kisebb és nagyobb kapacitású hardverelemek fejlesztését. A miniatürizálásnak ezen a szintjén a diffúziós folyamatok nagy pontosságú irányítására van szükség.

Dolgozatom első felében a szilárdtest diffúzió és mechanikai eredetű feszültségek kapcsolatát vizsgáltam kísérletileg. Munkám második felében a diffúziót számítógépi szimulálással vizsgáltam.

Kísérletileg a *Cu-Ni* diffúziós párt választottam ki, és megfigyeltem a mintában végbemenő diffúzió okozta deformációt.

- A minták ideális henger alakra deformálódtak, a kontroll minták nagyon jól követték az eredeti minta alakparaméterének megváltozását. Így lehetővé vált az elmélettel való összevetés. A mérés nagy pontosságát elősegítette a mintába ágyazott *Wolfram* szálak ($\varnothing=10\mu\text{m}$) keresztirányú merevítése, ami biztosította a hengeres alakra deformálódást. A görbülés-idő görbe pontjainak szórása kicsi volt [8]-hoz képest

A görbülés-idő összefüggés lineárisnak adódott, ahogyan az elmélet alapján várható is volt [8, 37]. Ez a lineáris összefüggés [7]-ben egyáltalán nem teljesült.

A kísérletekből meghatározott intrinszc diffúziós együtthatók koncentráció átlaga a teljes diffúziós zónára nézve nagyságrendi egyezésben volt az irodalmi adattal [9, 37]. Az eltérés oka a *Cu* oldali erős üregesedés lehetett, ha nincs üregeképződés a görbülés mértéke nagyobb így a számolt érték is növekszik.

Az aktivációs energia a görbülés hőmérséklet függéséből számolható. Az $\frac{1}{R}(T) = m(T) \cdot t$ összefüggésre kvalitatíve helyes összefüggést kaptam. A számolt aktivációs energiabeli eltérés szintén az üregesedésre vezethető vissza. Fontos megjegyezni, hogy mind az intrinsic diffúziós együtthatók különbségének koncentráció átlaga mind az aktivációs energia az irodalomtól kettes faktorban tér el ugyanabban az irányban, ami a görbületi sugár, üregek okozta növekedéséből, a zóna nem ideális helyzetéből valamint az aktivációs energiánál a kis szemcseméretből is származik.

Állításként levonható, hogy a *Cu/Ni* diffúziós rendszerben a görbülés-idő összefüggés lineáris, és eltekintve az üregesedéstől helyes értékek adódnak a diffúziós együtthatókra illetve az aktivációs energiára.

- A *Cu/Ni* rendszerben a diffúziós zónában kifejlődött feszültségek relaxációja gyors és teljes (Darkeni limit). Így a mechanikai feszültség, mint az atomi áramokra vonatkozó visszacsatolás nem jelentkezik [9, 37]. Ez igazolást nyert azáltal, hogy a mechanikailag szabadon deformálódó illetve mechanikai kényszer alatt álló minták koncentráció profiljai hibahatáron belül azonosnak adódtak.

Kísérletileg a következőképpen is igazolható ez az állítás: ha a koncentráció profilok Boltzmann transzformáció (c az x/\sqrt{t} függvényében ábrázolva) után együtt futnak, akkor nincs feszültség visszacsatolás az atomi áramokban. Transzformáció után a koncentráció profilok azonosnak adódtak.

A Boltzmann transzformáció érzékeny a diffúziós zóna időbeli kiterjedésének parabolikus törvénytől való eltérésére, amit *Cu/Ni* rendszerre jellemző erős üregeképződés (a diffúziós keresztmetszet lecsökkenése) módosíthat. A koncentráció profilok azonosságából arra következtethetünk, hogy az üregeképződés ezt az összefüggést nem befolyásolja [9].

A kölcsönös diffúziós együtthatóra a koncentráció függvényében, az irodalommal egyező értékek adódtak. Fontos megjegyezni, hogy ebben az esetben a kiértékelés nem a minta görbületi sugarából történt, mint az intrinsic diffúziós együtthatók különbségének koncentráció átlagánál illetve az aktivációs energiánál. Azonban még ebben az esetben is módosíthatja az eredményeket az üregeképződés, mint ahogyan ez történt az említett esetekben. Az üregeképződés jelentősége ebben az esetben nem a görbület megváltozásában jelentkezik, hanem a diffúziós keresztmetszetet csökkenésében. Ezt ellenőrizhetjük azáltal, hogy alkalmazzuk a Boltzmann transzformációt. Korábban említésre került, hogy e transzformáció hatására a

koncentráció profilok együtt futnak, tehát a kölcsönös diffúziós együttható sem függ az időtől, így az üregesedés mértékétől sem.

Állításként levonható, hogy a Cu/Ni rendszerben a feszültség relaxáció gyors és teljes, így nincs az atomi áramokra való visszacsatolása, valamint a kölcsönös diffúziós együttható értékét nem befolyásolja az üregesedés.

- Az irodalomban nemrégén megjelent egy merőben új eredmény a Kirkendall síkok természetére vonatkozóan, amely új irányban bővíti a Kirkendall jel mozgásáról alkotott elképzeléseket. A Kirkendall síkok lehetnek stabilak, instabilak egyszerre lehet belőlük több is a diffúziós zónában vagy éppen egy sincs belőlük. Az elmélet kísérleti igazolása illetve megalapozását a [14, 33, 35, 36]-ban találhatjuk meg.

A numerikus modellt tovább fejlesztettem koncentráció függő diffúziós együtthatók esetére. Ezzel a módosított modellel a stabil és instabil Kirkendall jelelmozdulás már numerikusan is követhetővé vált [39].

A modellel vizsgáltam a diffúziós egyenlet idő és távolság, skála-független megoldást. Ennek segítségével a Kirkendall jel mozgása követhetővé vált és a skálázással szemben állandónak bizonyult.

Konstans diffúziós esetben a Kirkendall sík megfelelt a maximális sebességű hely elmozdulásának [39].

A következő lépésben a diffúziós együtthatók koncentrációfüggésére egy egyszerű exponenciális összefüggést tételeztem fel. A diffúziós együtthatók koncentráció függésének helyes megválasztásával a maximális sebességű hely előre illetve hátra mozdulása következett be a Kirkendall jel pozíciójához képest, ami megfelelt az instabil illetve stabil Kirkendall jelnek [39].

Következtetésként levonható, hogy a diffúziós együtthatók koncentrációfüggése erősen befolyásolja a Kirkendall jel stabilitását. Meghatároztam a feszültségeloszlást stabil és instabil Kirkendall sík esetére is.

- A diffúziós és feszültség hatásokat leíró analitikus egyenletek alapján elemeztem a vékony diffúziós párokban és multiréteges filmekben lezajló relaxációs folyamat határeseteit és azok kapcsolatát. Három jól elkülöníthető határeset vehető figyelembe: Darkeni limit (gyorsabb komponens a diffúzió-limitáló), Nernst-Planck limit (lassúbb komponens a diffúzió-limitáló tényező) és a plasztikus deformáció okozta határeset, ahol a plasztikus deformáció szabja meg a folyamatot [30]. Ez utóbbi esetben a diffúzió parabolikus összefüggésétől erős eltéréseket tapasztalhatunk.

A fázisnövekedés analitikus egyenletei alapján levezettem azokat az egyenleteket, amelyek a numerikus számítások ellenőrzésére alkalmazhatóak. Ismerte a terminális alkotóelemek és a köztes fázis diffúziós együtthatóit valamint a határfelületi koncentrációkat (fázis diagramból) az új fázisnövekedési együtthatója meghatározható.

A továbbiakban a vizsgálódást numerikus számítógépi modellel végeztem. A numerikus modell lehetővé tette több fázis egyidejű jelenlétének vizsgálatát [38]. A modellt rácsrendszerben véges differencia módszerrel valósítottam meg.

Egyetlen fázis esetén a modell visszaadta a korábbi irodalomban megtalálható eredményt [8, 37, 38].

Megfigyelhető volt továbbá, hogy az interface előtt a fázisnövekedési irányban mindig nagy mennyiségű lokális mechanikai eredetű feszültség halmozódott fel.

Három fázis esetére egy a valóságban is kialakuló köztes fázist vizsgáltam a $Ni / NiAl_3 / Al$ rendszerben. Ebben az esetben, a köztes fázisban kialakuló mechanikai feszültség GPa nagyságrendet jóval meghaladta, tehát az új fázis növekedésekor óriási mechanikai feszültségek alakulnak ki a határfelületeken.

Állításként levonható, hogy a diffúziós folyamatokban a diffúzió vagy sebesség limitált (teljesül a parabolikus összefüggés a diffúziós hossz és idő között) vagy plasztikus deformáció limitált (az előbbi összefüggés lineáris). Új fázis kialakulásakor, annak növekedési üteme a fázisokon belüli diffúziós együtthatókból és határfelületi koncentrációkból meghatározható. A fázisnövekedés irányában mindig nagy mennyiségű mechanikai feszültség halmozódik fel, ami a GPa nagyságrendet meghaladja.

Summary

The research of diffusion phenomena grew to huge dimension in the last century. Scientists were interested in this topic earlier, but the appeared questions were related to the diffusion phenomena, which took place rapidly at room temperature, eg.: diffusion of gases and fluids.

Ernest Kirkendall carried out one of the base experiments of solid-state diffusion in the first half of last century (1947). The corollary of his experiment changed the idea of solid-state diffusion: the diffusion can also take place by vacancy mechanism.

Investigations of this topic established the relation between the diffusion as a basic phenomenon and the industrial applications in large scale. Revolutionary development of computer technology begun in that years, which involved the development of faster, smaller and higher capacity hardware. High precision in control of diffusion process is needed at this level of micro technology.

I have examined the relation between solid-state diffusion and mechanical stresses experimentally. Then I have investigated the diffusion by computer simulation in the 2nd part of my work.

In my experiments I have chose the *Copper-Nickel* diffusion couple, and I observed the diffusion caused deformation in the sample.

- The deformation of the samples was an ideally cylindrical, the deformation of the control samples followed the original samples' deformation. So the comparison of the experiment and the theory could be performed. The high precision of measurements was helped by the embedded Tungsten wires ($\varnothing=10\mu\text{m}$), which ensured the ideal cylindrical shape deformation. The scatterings of the bending-time curve points were small compared to the [8].

It turned out, that the bending – time relation is linear, as was predicted by the theory [8, 37]. This linear relation didn't take place in [7] at all.

The measured concentration average of intrinsic diffusion coefficient was in good agreement with the data from literature in the whole diffusion zone [9, 37].

The reason of the deviation was the strong void formation in the *Copper* side in all probability. If there were no void formation, the bending and the calculated value would be higher.

The activation energy can be calculated from the bending – time relation.

I measured the $\frac{1}{R}(T) = m(T) \cdot t$ relation in my experiments and the results

were good by qualitative. The deviation between the calculated activation energy and the literature can be attributed to the void formation.

It's important to note that the concentration average of intrinsic diffusion coefficient and the activation energy deviates from the literature in a factor 2, in the same direction. Which origins from the void formation induced bending radius increasing, the non ideal position of the diffusion zone and finally in the case of activation energy can be originated from the small grain size, as well.

Consequence 1.: The bending – time relation is linear in *Copper-Nickel* thin sheet diffusion couple. Apart from the void formation, right values can be measured for the diffusion coefficient and the activation energy.

- The relaxation of stress – developed in the diffusion zone – is fast and complete in *Copper – Nickel* system (Darken limit). So the mechanical stress doesn't play role of feedback effect to the atomic currents [9,37]. It is proven by the fact, that the concentration profile of mechanically constrained samples and non-constrained samples are the same in the order of error limit.

This statement can be proven by experimentally as follows: if the concentration profiles were the same after the Boltzmann transformation (c is represented as the function of x/\sqrt{t}), then there is no stress feedback in the atomic currents. Performing this transformation the concentration profiles were the same.

The Boltzmann transformation is sensitive to the diffusion zone expansion's deviation from the parabolic law, which can be modified by the strong void formation (diffusional cross section reduction) in *Copper – Nickel* system. We can deduce that the void formation doesn't influence this relation from the concentration profiles' similarity [9].

The calculated mutual diffusion coefficient vs. concentration was in good agreement with the literature. It's important to note, that the evaluation wasn't concluded from the sample's bending radius such as in the case of concentration average of intrinsic diffusion coefficient and activation energy. However, in this case the void formation can also modify the results, such as happened in the above mentioned cases. The importance of void formation isn't the bending radius changing, but the diffusional cross section reduction. It can be verified by the usage of Boltzmann transformation. It was mentioned earlier, that the concentration profiles were the same after this

transformation, so the mutual diffusion coefficient doesn't depend neither on time nor on the magnitude of void formation.

Consequence 2.: Stress relaxation is fast and complete in the Copper – Nickel thin sheet diffusion couple, so there is no stress feedback to the atomic currents, and the mutual diffusion coefficient is not influenced by the void formation.

- A new result emerged in the topic of Kirkendall plane's nature in the literature nowadays, which augments our knowledge about Kirkendall planes' moving in a new direction. Kirkendall planes may be stable, unstable and there may be more than one in the diffusion zone or there is no Kirkendall plane at all. The experimental evidence of theory or rather the principles can be found in [14,33,35,36].

I have developed the numerical model for case of concentration dependant diffusion coefficient. The stable and unstable Kirkendall planes' moving became traceable with this improved model [39].

I have examined the scale independent solution of the time and distance dependent diffusion equation. By this technique the Kirkendall plane's moving became traceable and it was invariable against scaling.

In the case of constant diffusion coefficient the Kirkendall plane corresponded to the location of the marker position with the highest velocity. [39].

In the following I have supposed a simple exponential dependence for the concentration dependent diffusion coefficient. By choosing a proper concentration dependence of the diffusion coefficient, the location of the maximal velocity moved forward / backward compared to the position of the Kirkendall plane, which corresponded to the unstable / stable Kirkendall plane. [39].

Consequence 3.: The stability of the Kirkendall plane is influenced by the concentration dependence of the diffusion coefficient, very much. I have determined the stress distribution in the case of stable and unstable Kirkendall plane as well.

- I have analyzed the borderline cases of the relaxation process and it's relation by means of the analytical equations of stress effect in thin sheet diffusion couples and in multi layered films. There are three well-defined limits: Darken limit (diffusion is limited by the faster component), Nernst-Planck limit (diffusion is limited by the slower component) and the plastic

deformation induced limit, where the plastic deformation controls the relaxation process [30]. In the last case strong deviation from the parabolic law of the diffusion zone expansion can be experienced.

I have deduced the equations of the verification method of the numerical calculation by means of the analytical equation of phase growing (*Sekereka et al.*). Knowing the diffusion coefficients of the two terminal constituents and the new phase, moreover the concentrations at the interfaces (from phase diagram) the phase growth coefficient of the new phase can be calculated.

I have continued my observations by numerical model. This numerical model could be allowed the examination of more phases at the same time [38]. I have carried out the model by means of final difference method. In case of one phase, the model gave back the others' earlier published results [8,37,38].

In the direction of phase growing before the interface mechanical stress accumulated locally in large scale.

In the case of three phases I have examined a new phase, which comes into being in a real experiment *Ni / NiAl3 / Al*. In this case the stress, developed in the new phase much exceeds the magnitude of GPa, so in case of new phase growing mechanical stresses developed at the interfaces in large scale.

Consequence 4.: The diffusion is either limited by Darken or Nernst-Planck limit (the parabolic law is true for the diffusion length and diffusion time) or the plastic deformation limited (preceding relation is linear). In case of new phase nucleation, the growth rate of new phase can be determined from the diffusion coefficient of each phase and from the concentration at the interfaces. In the direction of phase growing, mechanical stress is accumulated in large scale, which exceeds the magnitude of GPa.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet fejezem ki Dr. Szabó Istvánnak a dolgozat elméleti, számítógépes szimulációkban nyújtott segítségével és azért az ösztönzésért, ami nélkül nem fejeződött volna be ez a munka.

Köszönet illeti Dr. Beke Dezsőt, hogy a munka hosszabb megszakítása után, támogatásával biztosította a dolgozat elkészülését.

Végül köszönettel tartozok a kísérleti munkában nyújtott segítségért Dr. Szabó Sándornak és a tanszéki dolgozóknak.

Irodalomjegyzék

- [1] L.S. Darken, *Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng.* **175**, 184 (1948).
- [2] F.C. Larché and J.W. Cahn, *Acta metall.* **21**, 1051 (1973).
- [3] F.C. Larché and J.W. Cahn, *Acta metall.* **26**, 53 (1978).
- [4] F.C. Larché and J.W. Cahn, *Acta metall.* **30**, 1835 (1982).
- [5] F.C. Larché and J.W. Cahn, *Acta metall.* **33**, 331 (1985).
- [6] G.B. Stephenson, *Acta metall.* **36**, 2663 (1988).
- [7] D.W. Stevens and G.W. Powel, *Met. Trans.* **8A**, 1531 (1977).
- [8] I. Daruka, I.A. Szabó, D.L. Beke, Cs. Cserháti, A. Kodentsov and F.J. van Loo, *Acta Mater.* **44**, 4981 (1996).
- [9] G. Opposits, S. Szabó, D.L. Beke, Z. Guba and I.A. Szabó, *Scripta Mat.* **39**, 977-983 (1998).
- [10] D.L. Beke, L. Kozéky, I. Gődény, F.J. Kedves, *Defect and Diffusion Forum*, **66-69**, 1357 (1989)
- [11] Shimozaki, T., Goda, Y., Wakamatsu, Y., and Onishi., M., *Defect Diffusion Forum*, **95-98**, 629. (1993).
- [12] J.F. Cornet and D. Calais, *J. Phys. Chem. Solids*, **33**, 1675 (1972).
- [13] F.J.J van Loo, B. Pieraggi and R.A. Rapp, *Acta metall. mater.* **38**, 530 (1990).
- [14] M.J.H. van Dal, A.M. Gusak, C s. Cserháti, A.A. Kodentsov, and F.J.J. van Loo, *Phil. Mag. A.* **82**, No.5, 943-954 (2002).
- [15] I.A. Szabó, I. Daruka and D.L. Beke: *Defect and Diffusion Forum*, **129-130**, 127 (1996).
- [16] Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, **26**, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona (1990).
- [17] Bártfai B., Bártfai M., *Galvanizálók Zsebkönyve*, Műszaki Könyvkiadó, Bp. (1971).
- [18] Bárczy B., *Differenciálszámítás*, Műszaki Könyvkiadó, Bp. (1982).
- [19] Daruka I., *TDK dolgozat*, KLTE, Debrecen (1993).
- [20] D.L. Beke, *Key Engineering Materials*, **103**, 51 (1995).
- [21] C.J. Smithells, *Metals Reference Book*, Fourth Edition, London (1967).
- [22] Guba Z., *Diplomamunka*, KLTE, Debrecen (1996).
- [23] Giber J. és társai, *Szilárdtestfizikai Feladatok és Számítások*, Műszaki Könyvkiadó, Bp. (1982).
- [24] Szabó S., *TDK dolgozat*, KLTE, Debrecen (1990).
- [25] D.L. Beke, *Defect and Diffusion Forum*, **129-130**, 9 (1996)
- [26] Bába Á., *Mechanika II.*, Tankönyvkiadó, Bp. (1990).
- [27] Budó Á., *Kísérleti Fizika II.*, Tankönyvkiadó, Bp. (1991).
- [28] P.W. Atkins, *Fizikai Kémia I.*, Tankönyvkiadó, Bp. (1992).
- [29] F. Kedves, D.L. Beke, *Fizika 1978*, Gondolat, Bp., 193 (1979).
- [30] D.L. Beke, Why Diffusion and Stresses, *Defect and Diffusion Forum*, **129-130**, (1996)

- [31] G.B. Stephenson, *Diffusion and Defect Forum*, **95-95**, 507 (1993)
- [32] J. Philibert, *Atomic Movements, Diffusion and Mass Transport in Solids*, Les Edition de Physique, Paris (1991).
- [33] M.J.H. van Dal, A.M. Gusak, C. Cserhati, A.A. Kodentsov and F.J.J. van Loo: *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2252 (2001).
- [34] L. Höglund and J. Ågren: *Acta mater*, **49** 1311 (2001).
- [35] M. J. H van Dal, M. C. L. P. Pleumeekers, A. A. Kodentsov and F. J. J. van Loo: *Acta mater.* **48**, 385 (2000).
- [36] Marcus J.H. van Dal, *Microstructural stability of the Kirkendall plane*, Technische Universiteit Eindhoven, (2001).
- [37] D.L. Beke, G. Opposits, I.A. Szabo, *Stress Induced Phenomena on metallization*, Editors: O. Kraft, E. Artz, C.A. Volkert, P.S. Ho, H. Okabayashi, AIP Conference proceedings 491, Melville, New York pp 77-88 (1999).
- [38] I.A. Szabo, G. Opposits and D.L. Beke, *Defect and Diffusion Forum*, **194-199**, 1431-1436 (2001).
- [39] I.A. Szabó, G. Opposits and D.L. Beke, *The effect of stresses on the selection of the Kirkendall marker plane*, *Defect and Diffusion Forum*, **216-2**: 47-51, (2002)
- [40] I.A. Szabó, G. Opposits and D.L. Beke, *Stress in mutual diffusion*, *Defect and Diffusion Forum*, **216-2**: 13-18, (2002)
- [41] V.H. Garcia, P.M. Mors and C. Scherer, *Acta Mater.*, **48**, 1201 (2000).
- [42] A.L. Greer, *Defect and Diffusion Forum*, **129-130**, 163-180 (1996).
- [43] Landau-Lifsic, *Elméleti Fizika*, Tankönyvkiadó, Bp. (1990).
- [44] S. M. Hu, Stress-related problems in silicon technology, *J. Appl. Phys.*, **70** (6), R53 (1991).
- [45] Allnatt, A.R., Lidiard, A.B.: *Atomic Transport in Solids*, Cambridge University Press, Cambridge, (1993)
- [46] A.D. Smigelskas and E.O. Kirkendall, *Trans. AIME*, **171**, 130 (1947)
- [47] F. Seitz, *Phys. Rev.*, **74**, 1513 (1948)
- [48] Ya. Geguzin, M.A. Krivoglaz, *Migration of Macroscopic Inclusions in Solids*, Consultants Bureau (a Division of Plenum Publ.), New York, p75 (1973)
- [49] L.N. Paritskaya, V.V. Bogdanov, *Fiz. Metall. And Metalloved*, **51**, 376 (1981)
- [50] V.V. Bogdanov, L.N. Paritskaya, M.V. Yermolenko, *Metallophys.*, **12(5)**, 98 (1990)

Szilárdtest diffúzió és mechanikai feszültségek kapcsolata

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében a fizika tudományágban

Írta: Opposits Gábor, okleveles fizikus

Készült a Debreceni Egyetem fizika tudományok doktori iskola szilárdtestfizika és anyagtudomány programja keretében

Témavezető: Dr. Szabó István

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: Dr.

tagok: Dr.

Dr.

A doktori szigorlat időpontja: 200...

Az értekezés bírálói:

Dr.

Dr.

A bíráló bizottság:

elnök: Dr.

tagok: Dr.

Dr.

Dr.

Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 200...