

**KERPÉLY ANTAL ANYAGTUDOMÁNYOK
ÉS TECHNOLÓGIÁK DOKTORI ISKOLA**



Miskolci Egyetem

Műszaki Anyagtudományi Kar

Fémteni, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet

Cu-alapú nano-multiréteges rendszer fejlesztése és vizsgálata

Tézisfüzet

Szerző:

Czagány Máté

Okl. kohómérnök

Tudományos vezetők:

Prof. Dr. Baumli Péter, egyetemi tanár

Prof. Dr. Kaptay György, egyetemi tanár, az MTA levelező tagja

Miskolc

2022

1. Bevezetés

A nanoszerkezetű anyagok napjainkban egyre nagyobb figyelmet kapnak mind az anyagtudománnyal foglalkozó kutatók körében, mind a különböző ipari alkalmazások területén. Ezt elsősorban a hagyományos, durvaszemcsés mikroszerkezettel rendelkező anyagoktól eltérő tulajdonságaiknak köszönhetik, így például a nagyobb szakítószilárdság, alacsonyabb vagy akár magasabb olvadáspont. Ezen eltérő tulajdonságokat az anyag szerkezetében nagy mennyiségben jelenlévő belső határfelületek (fázis-, szemcsehatárok) eredményezik, mely határfelületeken lévő atomok, molekulák eltérően viselkednek a szerkezet belsejében elhelyezkedő atomokhoz, molekulákhoz képest.

Nano-multiréteges szerkezet különböző anyagminőségű, 100 nm vastagság alatti rétegek egymásra építésével hozható létre. A nano-multirétegeket több ipari területen is előszeretettel alkalmazzák, így legismertebben a kopással szembeni felületvédelemben, a mikroelektronika, illetve az optika területén.

A közelmúlta tehető a nano-multirétegek alkalmazásának egy újszerű megközelítése a kötéstechológia területén. Ezen multirétegek néhány nanométer vastag fém rétegekből állnak, melyeket valamilyen a fém számára inert, többnyire kerámia rétegekkel választanak el egymástól, egy speciális nanokompozitot kialakítva. Ez a koncepció magában foglalja a különböző nano-effektusok fellépésének lehetőségét, így a csökkentett olvadáspontot, illetve a megnövekedett atomi mobilitást a belső határfelületek mentén. A szakirodalom alapján erre a célra fejlesztett, illetve vizsgált fém/kerámia rendszerek jellemzően az Ag, Cu, Ag-Cu és Al-Si alapú nano-multirétegeket foglalják magukban.

A kutatómunkám során rézalapú (Cu) nano-multiréteg fejlesztését tűztem ki célul, figyelembe véve, hogy a Cu az ipari alkalmazások során előszeretettel alkalmazott forrasztóanyag. A Cu számára elválasztó réteggént egy amorf szerkezetű alumínium-oxinitrid (Al-O-N) kerámia szolgált, a multiréteget pedig 42CrMo4 minőségű acél felületén hoztam létre. Figyelembe véve, hogy az irodalomban nem található információ a Cu/Al-O-N rendszert jellemző nedvesítésről, így első lépésként vizsgáltam a Cu/Al-O-N/42CrMo4 acél rendszer nedvesítési viselkedését. Az ezt követő céлом pedig a kialakított Cu/Al-O-N nano-multiréteg termikus stabilitásának, viselkedésének a vizsgálata volt, szem előtt tartva az olvadáspont-csökkenés lehetőségének a vizsgálatát is.

2. Tudáshiány, célkitűzések

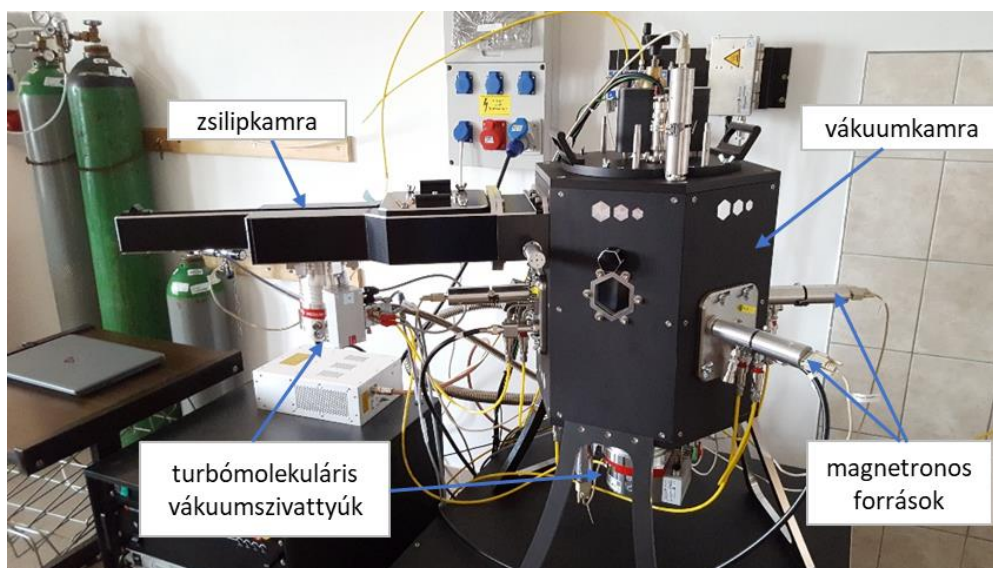
Az irodalom feltérképezése alapján az alábbi pontokban foglalom össze az általam fellelhető szakirodalomban felfedezett, a kutatási témámat érintő tudáshiányt, mely tudáshiány új tudással való kitöltése a disszertációm célkitűzéseit jelenti:

1. A Cu/kerámia rendszereket illetően az irodalom foglalkozik a Cu/AlN, illetve Cu/Al₂O₃ rendszerek nedvesítési viselkedésének jellemzésével, ugyanakkor az alumínium-oxinitrid (Al-O-N) kerámia esetében nem található ezzel kapcsolatos információ az irodalomban. Az irodalomban vizsgált kerámiák ezenfelül mindegyik esetben tömbi anyagok, így érdemes lehet megvizsgálni azt az esetet, melynek során a kerámia szubmikron vastagságú réteggé kerül kialakításra.
2. A szakirodalom több példát is említ felületi oxidréteggel borított szilárd fémek felületén megolvasztott másik fém/fémötvözet nedvesítésvizsgálatával kapcsolatban, mely esetekben a fémolvadék és az oxidréteg fázis inverzió megy keresztül. Az eredmények alapján a fázis inverzió mögött álló mechanizmusok a rendszer sajátosságai miatt azonban eltérőek, illetve a fellelt tanulmányok sok esetben nem vizsgálják teljeskörűen, pontosan milyen mechanizmussal juthat a fémolvadék az oxidréteg alá, így célszerű a saját rendszerem nedvesítési viselkedése mögötti mechanizmusok feltárása.
3. A fém/kerámia nano-multirétegek fejlesztésével foglalkozó irodalom kiter a Cu-alapú multirétegek szerkezetének, termikus stabilitásának, illetve a multirétegen belül végbemenő változások vizsgálatára. Ezen rendszerek között viszont nem vizsgálták az Al-O-N elválasztó réteg lehetőségét, illetve a nagyobb rétegszámú (>100) Cu/kerámia multiréteg termikus viselkedését.
4. A fém/kerámia nano-multirétegeket vizsgáló tanulmányok jellemzően alacsonyabb ($\leq 500-750^\circ\text{C}$) hőmérsékleteken vizsgálják a multiréteg stabilitásának változását, célszerű tehát a magasabb hőmérséklet-tartományban végbemenő folyamatokat is felderíteni.
5. A szakirodalomban fellelhető nanoszerkezetek olvadáspontjának változását vizsgáló tanulmányok jellemzően a különálló, vagy valamilyen mátrixanyagba ágyazott nanoszemcsék esetével foglalkoznak. Az általam kialakított Cu/Al-O-N nano-multiréteges rendszerben elérhető olvadáspont-csökkenés lehetőségének vizsgálata így újszerű eredményeket jelenthet a tudomány számára.

3. Elvégzett kísérletek és vizsgálatok

3.1 Az Al-O-N kerámiabevonat, illetve a Cu/Al-O-N nano-multiréteg kialakítása

A nedvesítési kísérletekhez alkalmazott Al-O-N kerámiaréteg kialakítása, illetve a nano-multiréteg leválasztása is 42CrMo4-es jelű (1.7225) acél hordozó (szubsztrát) felületére történt. A nano-multiréteget ezen kívül a DSC vizsgálathoz α -Al₂O₃ lapkák (Leitz Wetzlar) felületére is leválasztottam. Az Al-O-N kerámiaréteg, illetve a Cu/Al-O-N nano-multiréteg kialakítása magnetron porlasztás (PVD) módszerével történt a Fémteni, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet laboratóriumában található PVD (Korvus Ltd.) berendezésben (1. ábra).



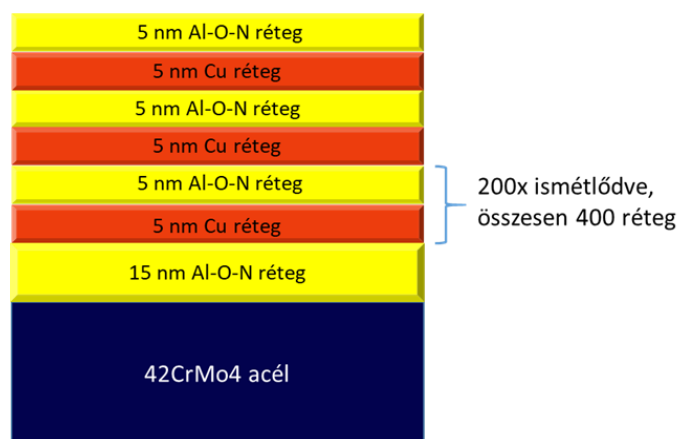
1. ábra Az Al-O-N kerámiaréteg, illetve a Cu/Al-O-N nano-multiréteg kialakításához alkalmazott PVD berendezés

Az Al-O-N réteg kialakítása nagy tisztaságú Al target (99,999%, SRC Metals Co., Ltd) alkalmazásával, reaktív porlasztás módszerével történt 4 különböző vastagságban: 50, 170, 340 illetve 680 nm. A bevonat kialakításához az Ar munkagáz mellett N₂ illetve O₂ reaktív gázokat is bevezettem a rendszerbe. Az Al target felületi feltöltődésének elkerülése érdekében rádiófrekvenciás áramforrást (RF) alkalmaztam (1. táblázat). A nano-multiréteg Al-O-N kerámiarétegeinek kialakítása ugyanezen paraméterek alkalmazásával történt, a Cu rétegek pedig nagy tisztaságú Cu (99,999%, SRC Metals Co., Ltd) target alkalmazásával lettek kialakítva. A Cu rétegek leválasztásához egyenáramú áramforrást alkalmaztam (DC), míg a kerámiarétegek esetében rádiófrekvenciás áramforrást (1. táblázat). A rétegek kialakítás során a mintatartó hőmérséklete 30-40°C között volt, így a bevonandó minták hőmérséklete is.

1. táblázat Az Al-O-N kerámia réteg, illetve a Cu/Al-O-N nano-multiréteg kialakításához használt kísérleti paraméterek

Kísérleti paraméterek	Megfelelő bevonatra vonatkozó értékek		
	Al-O-N réteg	Cu/Al-O-N nano-multiréteg	
		Cu	Al-O-N
Áramforrás	RF	DC	RF
Üzemi nyomás (mbar)	$7,6 \times 10^{-3}$	5×10^{-3}	$7,5 \times 10^{-3}$
Ar gázáram (s-cm ³ /perc)	90	90	90
N ₂ és O ₂ gázáram (s-cm ³ /perc)	20	-	20
Áramerősség (mA)	-	110	-
Feszültség (V)	-	620	-
Teljesítmény (W)	150	68	150

A multiréteg szerkezeti kialakítását tekintve az alábbi módon épült fel: első lépésként egy 15 nm vastag Al-O-N kerámia védőréteget hoztam létre a hordozók felületén, melynek célja az acél szubsztrát és az első Cu réteg közötti esetleges kölcsönhatások elkerülése volt. Ezt követte a 200-szor ismétlődő ~5-5 nm vastag Cu illetve Al-O-N kerámia réteg, melyek egymás után periodikusan ismétlődtek (2. ábra).

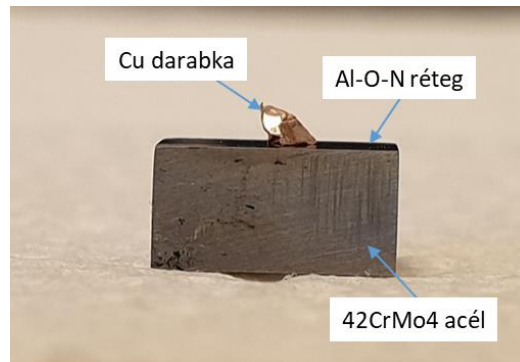


2. ábra Cu/Al-O-N nano-multiréteg szerkezeti felépítésének sematikus ábrája

3.2 Párolgási és nedvesítési kísérletek

A Cu-olvadék párolgási sebességének meghatározása két különböző részecskeméretű α -Al₂O₃ lapka felületén történt. A párolgási kísérletek a Fémteni, Képlékenylakítási és Nanotechnológiai Intézet Nanotechnológiai laboratóriumában található CCD kamerával felszerelt vízszintes vákuumozható csökemencében történtek $1090 \pm 5^\circ\text{C}$ -ra történő hevítéssel, majd 15 percen keresztüli hőtartás alkalmazásával $(8 \pm 3) \times 10^{-8}$ bar nyomáson. A kísérletekhez $5 \pm 0,5$ mg tömegű Cu darabkát helyeztem a kerámialap felületére, majd a szükséges vákuumszint elérését követően hevítettem fel őket a szükséges hőmérsékletre. A nedvesítési kísérletekhez szintén $5 \pm 0,5$ mg tömegű Cu darabkákat helyeztem a különböző vastagságú (50, 170, 340, 680 nm) Al-O-N kerámia réteggel bevont 42CrMo4 jelű acélok felületére (3. ábra). A

nedvesítési kísérletek $1090 \pm 5^\circ\text{C}$ -on, 2 perces hőntartás alkalmazásával $(1,4 \pm 0,6) \times 10^{-7}$ bar nyomástartományban lettek elvégezve.



3. ábra Nedvesítési kísérlet összeállítása: Cu darabka a 170 nm vastag Al-O-N réteggel bevont 42CrMo4-es acél felületén

3.3 Kísérleti eredmények kiértékelése

A Cu-olvadék nedvesítési viselkedését, illetve párolgásának folyamatát a csökemence CCD kamerájával rögzítettem 1 képkocka/mp sebességgel. A Cu-olvadék peremszögének, szabad felületének (vákuum közeggel érintkező felület) illetve látható térfogatának meghatározása ImageJ képelemző szoftver segítségével történt. A meghatározott peremszögek 5-5 mérés eredményének átlagolásával születtek, míg a számított felület, illetve térfogat értékek 3-3 mérés átlagolásának eredményei.

3.4 Cu/Al-O-N nano-multiréteg termikus viselkedésének vizsgálata

A Cu/Al-O-N nano-multiréteg termikus viselkedésének vizsgálata $200 \dots 1000^\circ\text{C}$ közötti tartományban végzett hőntartási kísérletek segítségével történt, 10 perces hőntartás alkalmazásával $(7 \pm 2) \times 10^{-8}$ bar nyomáson. A nano-multiréteg termikus viselkedésének további vizsgálata differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) alkalmazásával történt a bevont $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ lapkák alkalmazásával, 10^{-7} bar nagyságrendű vákuumban, $10^\circ\text{C}/\text{perc}$ fűtési sebességgel 1250°C -ig történő hevítéssel.

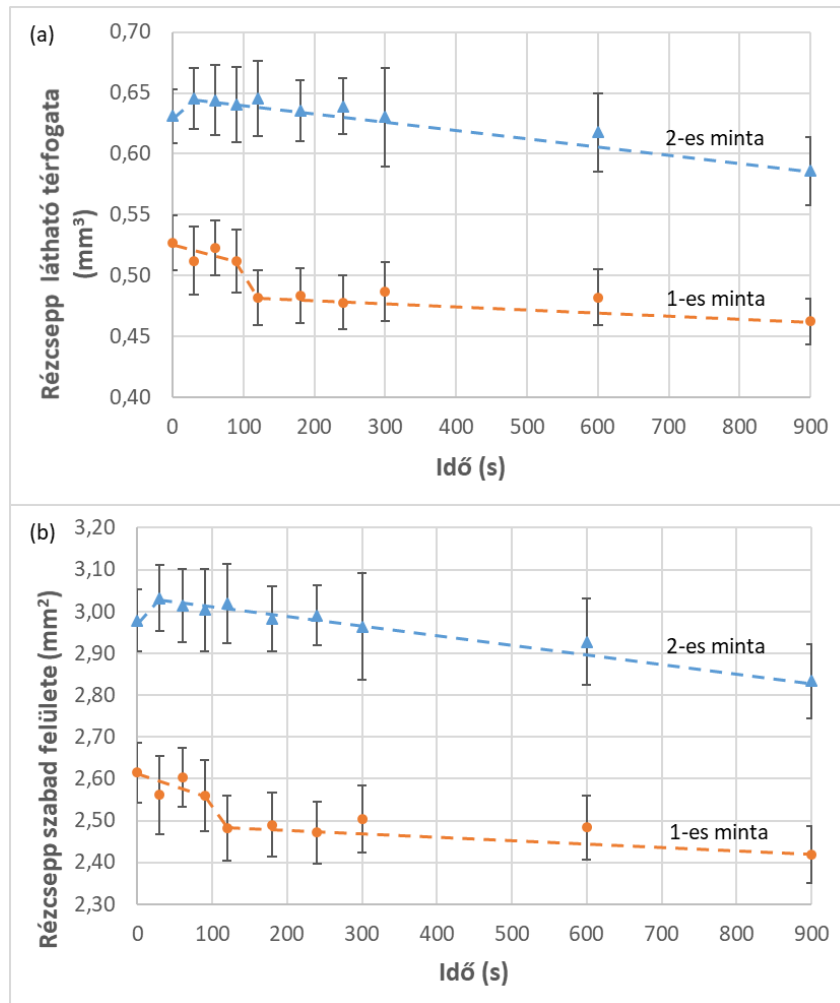
3.5 Mikro-, és fázisszerkezet vizsgálat

A nedvesített minták, illetve a nano-multiréteg felületi morfológiájának, illetve keresztmetszetének vizsgálata plazma fókuszált ionsugaras pásztázó elektronmikroszkópia (PFIB-SEM), téremissziós pásztázó elektronmikroszkóp (SEM), illetve transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM) segítségével történt. A nano-multiréteg fázisszerkezetének vizsgálata, illetve a fázisszerkezet hevítés hatására végbemenő változásának vizsgálata röntgendiffrakció (XRD), illetve nagy hőmérsékletű in-situ röntgendiffrakció (HT-XRD) alkalmazásával történt, ez utóbbi esetben Ar védőgázban.

4. Kísérleti eredmények

4.1 Cu/Al-O-N/42CrMo4 acél rendszer nedvesítési viselkedése

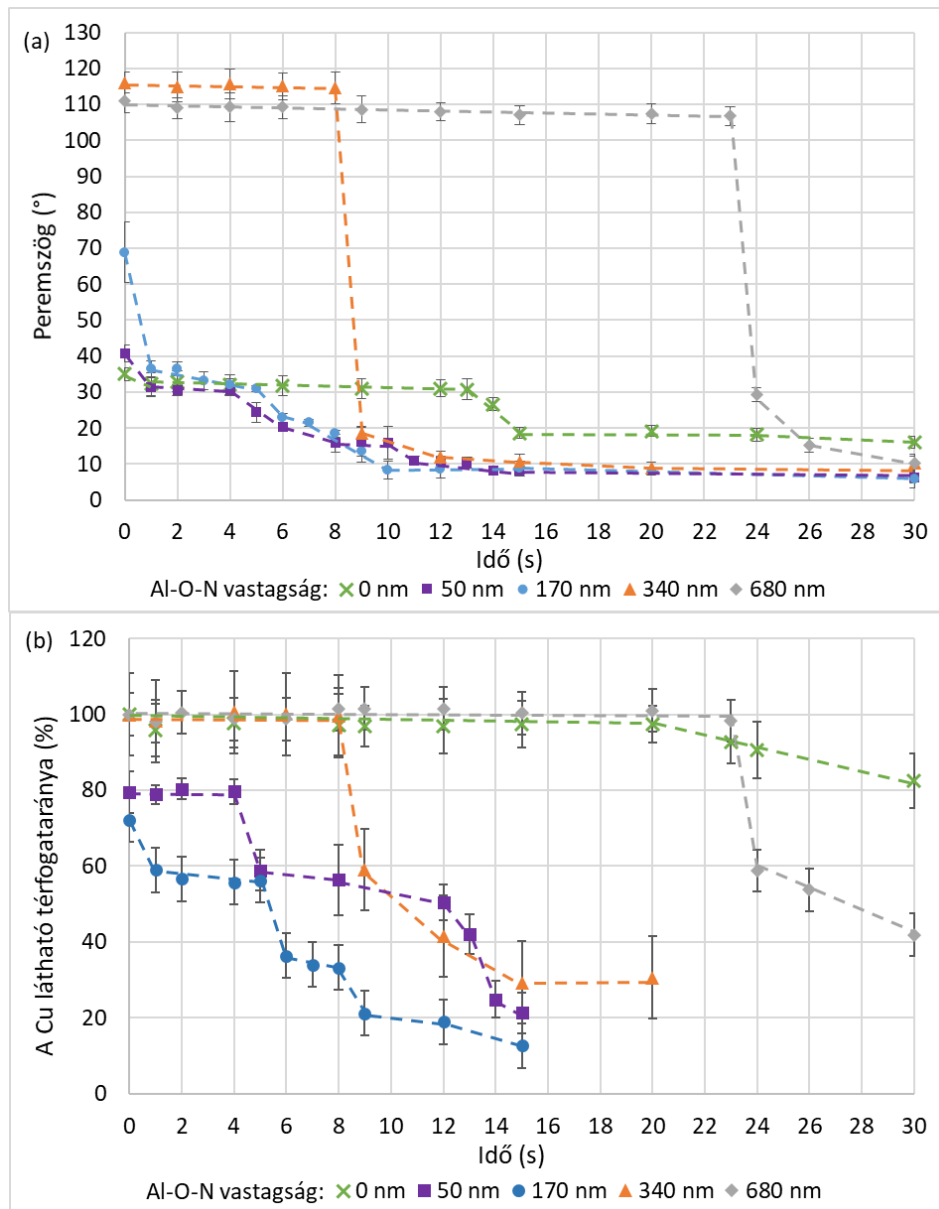
A Cu párolgási sebességének meghatározása a Cu olvadékcsepp látható térfogatának, illetve szabad felületének időbeli változása alapján történt (4. ábra). Az 1-es minta esetében $- 27 \pm 10$ nm/s, a második minta esetében $- 22 \pm 8$ nm/s sebesség volt meghatározható, a két érték átlagolása után pedig a Cu-csepp párolgási sebessége: $- 25 \pm 11$ nm/s.



4. ábra A Cu olvadékcsepp (a) látható térfogatának, illetve (b) szabad felületének változása az idő függvényében a Cu olvadásának kezdetétől mérve, 1-es minta nagyobb részecskeméretű, 2-es minta kisebb részecskeméretű Al_2O_3 lapka felületén meghatározva

A Cu-csepp peremszögének, illetve látható térfogatának időbeli változása az 5. ábrán látható. A bevonat nélküli acél felületén a Cu-olvadék már az olvadás pillanatában elterül $35 \pm 2^\circ$ -os peremszöget kialakítva, majd 30 mp-et követően $16 \pm 2^\circ$ -os peremszögértéket ér el. A vastagabb, 340 illetve 680 nm vastagságú kerámiarétegek esetében a Cu-csepp már nem nedvesíti a felületet, az 50, illetve 170 nm vastag kerámiarétegek felületén az olvadás pillanatában mért peremszög pedig az acél szubsztrát felületén, illetve a vastagabb

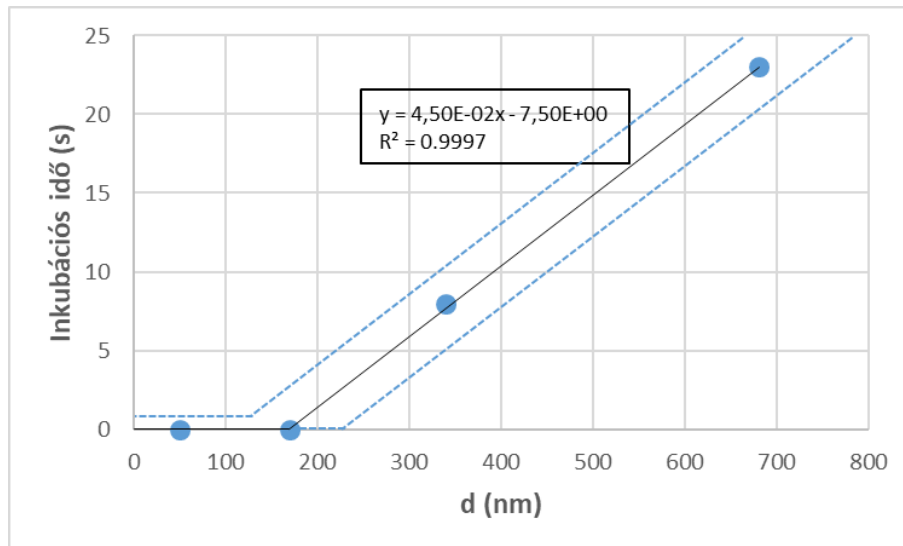
kerámiarétegek felületén mért értékek között helyezkedik el. Az 5. ábra alapján definiálható a nem-nedvesítés/nedvesítés átmenetéhez kapcsolódó inkubációs idő, tehát az az időtartam, ami a Cu-csepp peremszögének 90° alá csökkenéséhez szükséges.



5. ábra 42CrMo4-es acél felületére leválasztott Al-O-N kerámiaréteg felületén lévő Cu (a) peremszögének változása az idő függvényében, (b) a Cu olvadékcsepp látható térfogatának változása az idő függvényében, az olvadás pillanatától kezdődően

A 6. ábra alapján látható, hogy az inkubációs idő értéke egy kritikus kerámiaréteg vastagság (a görbe egyenletéből számítva: $7,5/0,045 = 170 \pm 60$ nm) alatt nulla, míg ezen érték fölött az inkubációs idő lineárisan függ a réteg vastagságától. Ez arra enged következtetni, hogy a 340, illetve 680 nm-es rétegvastagság esetén valamilyen konstans lineáris sebességgel rendelkező folyamat vezet a nem-nedvesítés/nedvesítés átmenethez, miközben az ennél kisebb

rétegvastagság esetén erre nincs szükség. Az 50, illetve 170 nm-es kerámiavastagság esetében megfigyelhető továbbá egy második inkubációs idő is (5. ábra), feltételezhető, hogy ez a második inkubációs idő a vastagabb kerámiarétegek esetében is jelen van, csak nem látható az első inkubációs idő hossza miatt.



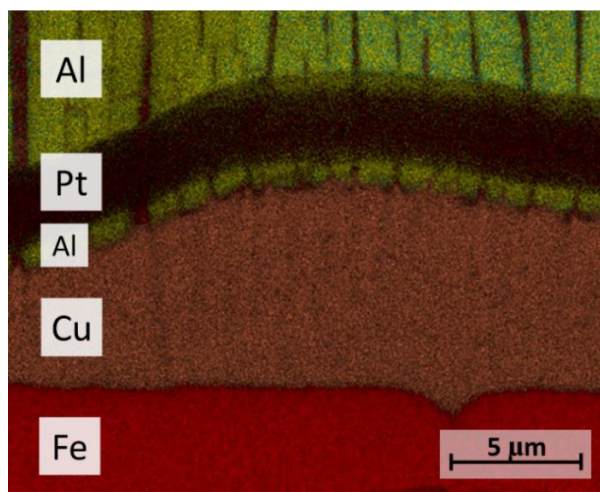
6. ábra A nem-nedvesítés/nedvesítés átmenet mért inkubációs ideje az Al-O-N kerámiaréteg vastagságának függvényében

A nedvesítésvizsgálatot követően a keresztmetszetről készített elemtérképes vizsgálat alapján látható (7. ábra), hogy a Cu valójában a kerámiaréteg alá áramlott, és az acél felületén terül el. Megfigyelhető a kerámiaréteg felületének feltöredezett, repedésekkel teli szerkezete, ezen repedések segítették elő a Cu-nek a kerámiaréteg alá áramlását.

Megállapítható tehát, hogy a Cu olvadását követő 30 mp alatt a kiinduló acél/kerámia/Cu rendszer fázisinverzió útján acél/Cu/kerámia rendszerré alakult 680 nm, illetve az alatti kerámiavastagság esetén. A Young-Dupré egyenlet segítségével meghatározható a Cu/kerámia illetve Cu/acél határfelületet jellemző adhéziós energia értéke:

$$W = \sigma_{l/g} \cdot (1 + \cos \theta) \quad (1)$$

ahol $\sigma_{l/g} = 1,29 \text{ J/m}^2$ [1, 2] a Cu-olvadék felületi feszültsége az alkalmazott hőmérsékleten. A kerámiaréteg (115°), illetve az acél felületén mért (16°) peremszöget alkalmazva a két adhéziós energia közötti különbség $W_{Cu/ker} - W_{Cu/acél} = -1,78 \text{ J/m}^2$, ami a fázisinverzió mögött álló hajtóerő.



7. ábra 680 nm vastag Al-O-N kerámia réteggel bevont 42CrMo4 acél minta keresztmetszetéről készített PFIB-SEM felvétel a nedvesítésvizsgálatot követően

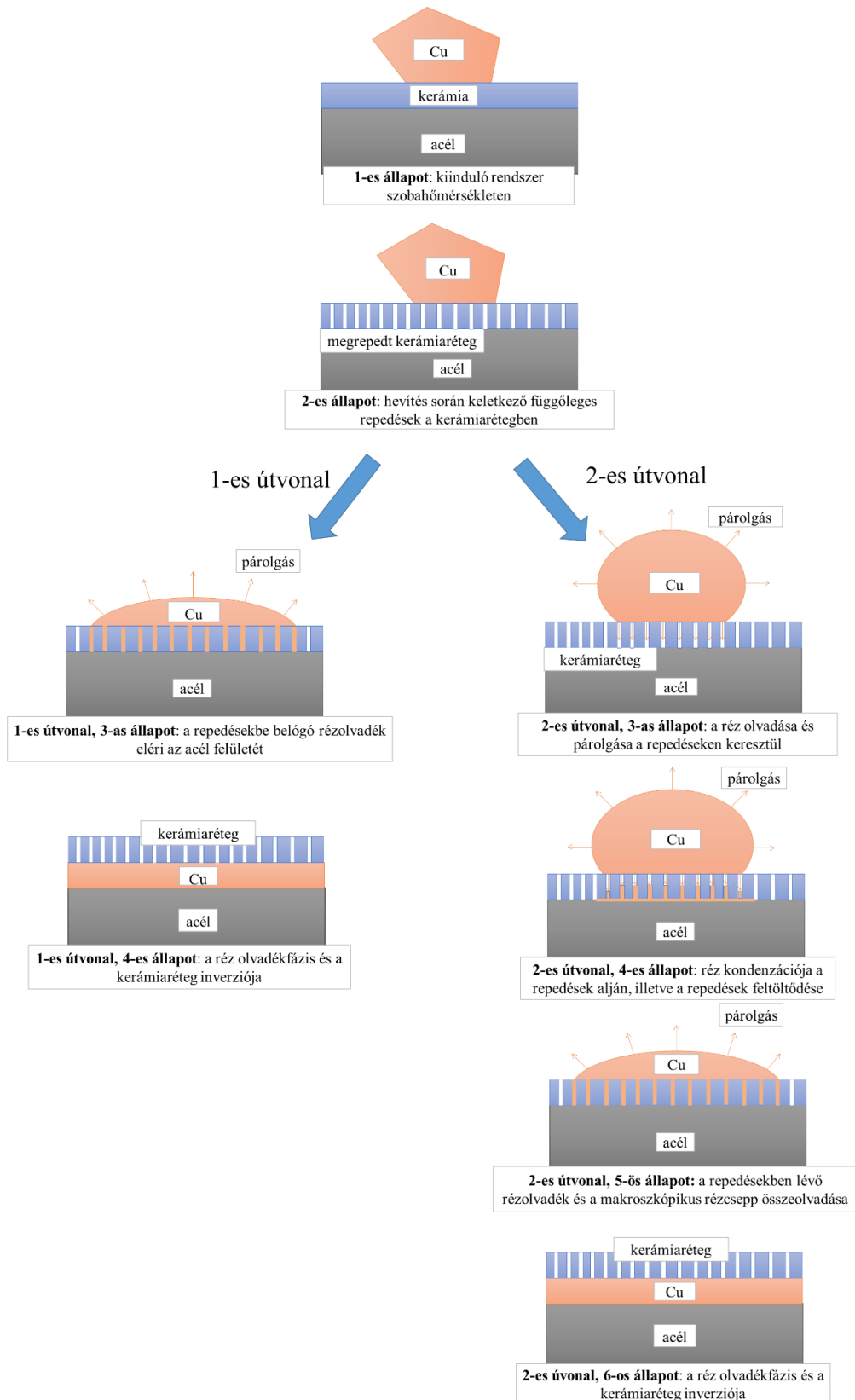
4.2 A nedvesítési viselkedés mögött álló mechanizmusok

A megfigyeléseim alapján a végbement fázis inverzió legelső lépése repedések keletkezése a kerámia réteg szekezetében, melyek kialakulásának oka az acél szubsztrát, illetve az Al-O-N kerámia réteg fázisainak eltérő hőtágulási együtthatója: $\alpha_{\text{acél}} \approx 12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [3], $\alpha_{\text{AlON}} \approx 4,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [4], $\alpha_{\text{AlN}} \approx 5,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [5], $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} \approx 8,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [6].

A Cu olvadását követően egy rosszul nedvesítő csepp alakot ($\Theta > 90^\circ$) vesz fel a kerámia réteg felületén (5. ábra). A rossz nedvesítés következtében nem valószínű, hogy a csepp a kerámia réteg repedéseibe be tudna penetrálni, ugyanakkor az egyes repedésekbe belógva elérheti a dezoxidált acél felületét, melyet jól nedvesít (8. ábra, 1-es útvonal, 3-as állapot). Ez a mechanizmus magyarázatot adhat arra, hogyan tud a Cu rendkívül rövid idő alatt nedvesítő csepp alakot felvenni, illetve a kerámia réteg alatt megjelenni az 50, illetve 170 nm-es kerámia vastagság esetén. Az a mélység, amelyet a Cu-olvadék a repedésekbe belógva elérhet a következőképpen számolható:

$$\Delta h = \frac{d}{2} \cdot \left[\frac{1}{\sin(\Theta_{\text{Cu/ker}} - 90)} - \sqrt{\frac{1}{\sin^2(\Theta_{\text{Cu/ker}} - 90)} - 1} \right] \quad (2)$$

Az egyenletbe behelyettesítve $\Theta_{\text{Cu/ker}} = 115^\circ$ értékét, $\Delta h = 0,111 \cdot d$ kifejezést eredményez, ahol d a repedések szélessége. Az egyes kerámia vastagság esetén elérhető maximális belógási mélység értékét a 2. táblázat utolsó oszlopában tüntetem fel. Látható, hogy az 50, illetve 170 nm-es kerámia vastagság beleesik a hozzátartozó Δh tartományba, a Cu-csepp tehát ezen vastagságok esetén a repedésekbe belógva eléri az acél felületét, így nincs szükség inkubációs időre a nedvesítés állapotának eléréséhez (5. ábra).

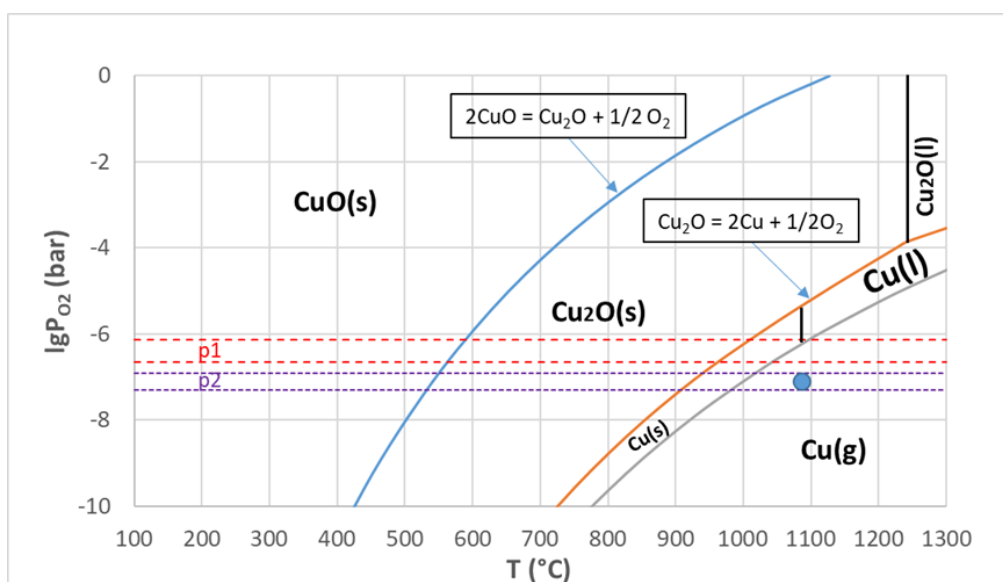


8. ábra A nedvesítési kísérlet során végbemenő feltételezett folyamatok. Az 1-es útvonál a megfelelően nagy repedésvastagság és/vagy megfelelően kis kerámiaréteg vastagságra vonatkozik, míg a 2-es útvonál a megfelelően kis repedésvastagság és/vagy megfelelően nagy kerámiavastagság esetén érvényes

2. táblázat A 42CrMo4-es acél felületére leválasztott Al-O-N kerámiarétegekben kialakult repedések mért szélessége, ImageJ képelemző szoftver segítségével meghatározva

Al-O-N kerámiaréteg vastagság (nm)	Repedések mért szélessége (nm)	Δh (nm), (2) egyenlet
50	90...1010	10...112
170	40...1930	4,4...214
340	40...1990	4,4...221
680	50...2100	5,6...233

A Cu-olvadék a szerkesztett fázisdiagram alapján (9. ábra) a magas hőmérséklet, illetve az alkalmazott vákuum hatására párologni kezd a felülete mentén, beleértve a kerámiaréteggel alkotott határfelületét is. Feltételezésem szerint a fázisinverzió folyamata a vastagabb (340, 680 nm) kerámiarétegek esetében párolgás-kondenzáció útján mehet végbe (8. ábra, 2-es útvonal, 4-es állapot). A mechanizmus két párhuzamos folyamatból áll, egyrészt a Cu párolog lefelé a repedéseken keresztül, majd az acél felületén lekondenzál, másrészt a lekondenzált Cu-olvadék magassága folyamatosan nő a repedéseken belül (8. ábra, 2-es útvonal, 5-ös állapot), majd összeköttetésbe kerül a kerámiaréteg felületén nyugvó makroszkópikus Cu-cseppel. Az így kialakult Cu-olvadék-csatornán keresztül a Cu pedig már szabadon a kerámiaréteg alá áramolhat. A 6. ábra lineárisan növekvő szakaszának meredekségéből (0,045 s/nm), meghatározható a vastagabb kerámiarétegek repedéseinek Cu-olvadék által történő feltöltődési sebessége: 22 ± 8 nm/s, ami egybeesik a Cu meghatározott párolgási sebességével: 25 ± 11 nm/s. A két érték közeli egyezése alátámasztja a mechanizmus érvényességét.



9. ábra Cu-O rendszer számított fázisdiagramja [7]adatai alapján, p1 tartomány: Cu/Al-O-N nano-multiréteg DSC vizsgálata, p2 tartomány: a nedvesítési kísérlet, illetve a nano-multiréteg hőntartási kísérleteinek nyomástartománya, kékekkel jelölt pont: nedvesítési kísérlet munkapontja

A Cu-olvadék szétterüléséhez továbbá fontos feltétel még, hogy az olvadék el tudja választani a kerámiaréteget az acél felületétől. A Cu-olvadék felhajtóereje (F_{fel}) nem tudja legyőzni a vele szemben ható erőket: a feltöredezett kerámialemezekre ható gravitációs (F_g), illetve a kerámia/acél közötti adhéziós erőt (F_a):

$$F_g = \rho_{lemez} \cdot V_{lemez} \cdot g = (3,6...5662) \times 10^{-14} \text{ N} \quad (2a)$$

$$F_a = W_{acél/ker} \cdot K_{lemez} = (2,4...23,4) \times 10^{-6} \text{ N} \quad (2b)$$

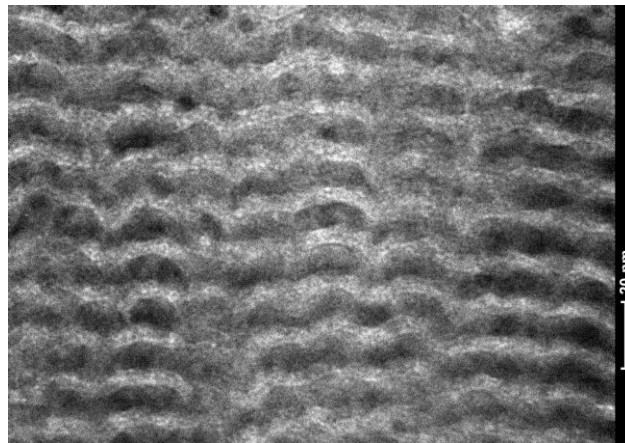
$$F_{fel} = -\rho_{Cu\ o.p} \cdot V_{lemez} \cdot g = -(7,9...12274) \times 10^{-14} \text{ N} \quad (2c)$$

Ahhoz tehát, hogy a Cu-olvadék el tudja választani a kerámiaréteget az acél felületétől szükséges a kerámiaréteg alá, a kerámia/acél határfelületre penetrálnia. Nagy valószínűség szerint ezt a folyamatot jelzi a kisebb kerámiaréteg vastagságok esetén megfigyelhető 2. inkubációs idő, ami a nagyobb rétegvastagságok esetén egybeesik az első inkubációs idővel.

4.3 Cu/Al-O-N nano-multiréteg szerkezete, termikus vizsgálata

Cu/Al-O-N nano-multiréteg morfológiai és mikroszerkezeti jellemzői

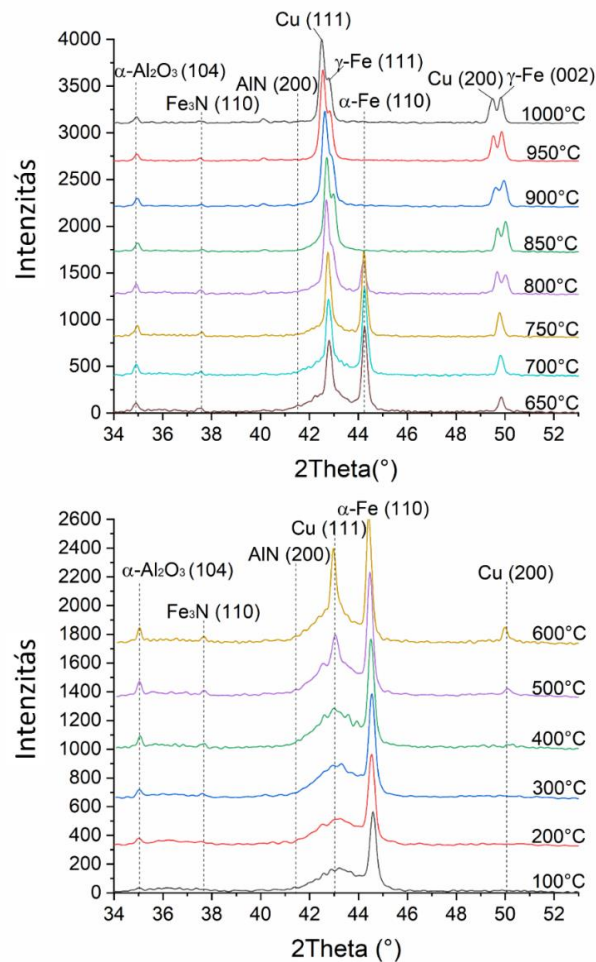
A multiréteg keresztmetszetéről készült TEM felvétel alapján (10. ábra) mérhetővé vált az egyes rétegek valódi vastagsága, a Cu rétegek 6,7 nm, míg a kerámiarétegek 4,8 nm átlagvastagsággal rendelkeznek.



10. ábra Cu/Al-O-N multiréteg keresztmetszetéről készített TEM felvétel

A nano-multiréteg az XRD vizsgálat alapján nanokristályos Cu, AlN, illetve α -Al₂O₃ fázisokból áll. A multiréteg fázisszerkezetének hevítés hatására végbemenő változása a 11. ábrán látható. A Cu (111) csúcs intenzitása 400°C-tól kezd el láthatóan nőni, a reflexió tehát egyre karakterisztikusabb jelleget ölt, ami a Cu nanokristallitok durvulására utal. Megfigyelhető ugyanakkor továbbra is a csúcs mellett a görbe kiszélesedett válla is, tehát a Cu egy része továbbra is nanokristályos szerkezetű. A hőmérséklet növelésével megfigyelhető az

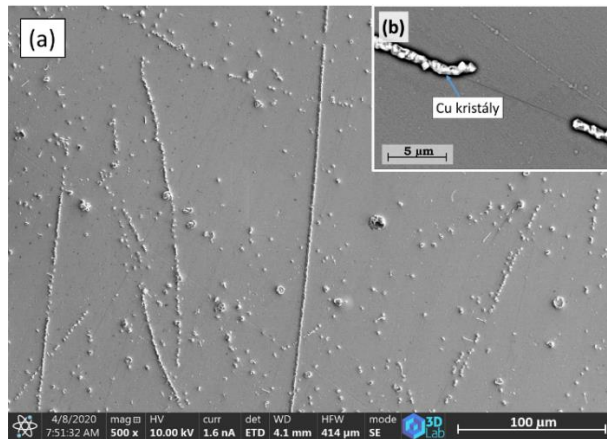
α - Al_2O_3 (104) csúcs intenzitásának növekedése is, miközben az AlN (200) reflexió intenzitása csökken. Ennek legkézenfekvőbb magyarázata, az AlN fázis átalakulása Al_2O_3 fázissá a hőmérséklet növekedésének következtében, ami egy termodinamikailag kedvező folyamat.



11. ábra $42\text{CrMo}4$ acél felületén kialakított $\text{Cu}/\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ nano-multiréteg HT-XRD spektruma

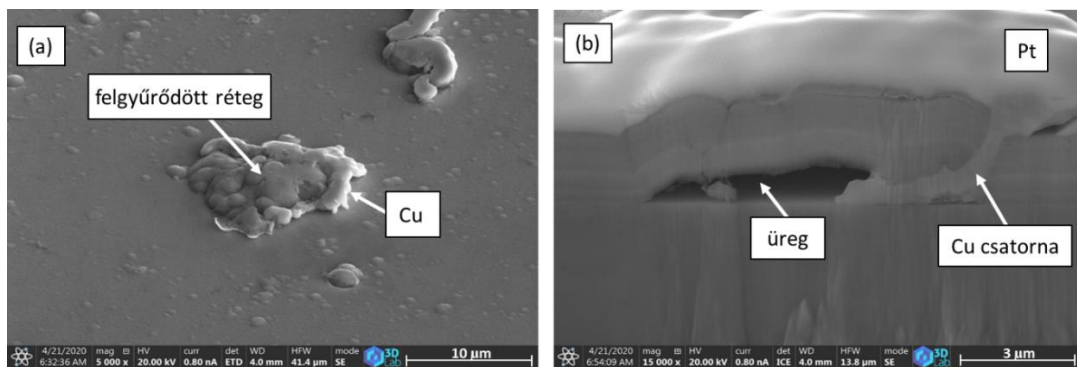
A nano-multiréteg mikroszerkezeti változása 750°C alatt

250°C-tól kezdődően a multiréteg legfelső kerámiarétegeinek repedéseiben megfigyelhető volt a világosabb árnyalatú Cu , 450°C-os hőntartást követően pedig már különböző vonalszerűen rendeződött Cu -kristályok láthatóak a multiréteg felületén (12a ábra). Megállapítható tehát, hogy a Cu nanorétegek egy része a multiréteg felületén jelent meg, és mikroméretű kristályokká alakult. A Cu -kristályok szabályos egyenes vonalakba rendeződése a multiréteg felületén kialakult repedésekkel magyarázható (12b ábra), a Cu ezen repedéseken keresztül jutott a multiréteg felületére.



12. ábra Cu/Al-O-N nano-multiréteg felületéről készített PFIB-SEM felvételek 450°C-os hűntartást követően, különböző nagyításban

A lineárisan rendeződött Cu-kristályok mellett különálló felületi kiemelkedések is megfigyelhetőek voltak a multiréteg felületén (13a ábra), mely kiemelkedések mellett is látható a Cu. A multiréteg felületébe történő bemetszés után láthatóvá vált a vizsgálandó terület keresztmetszete (13b ábra). Egy kb. 1 µm magas és 6,5 µm hosszú üreg keresztmetszete figyelhető meg a felületi kiemelkedés alatt, mely üregben Cu-dúsulás alakult ki (továbbiakban: rézzel teli üreg). A rézzel teli üreg képződése mögötti hajtóerő nagy valószínűség szerint az eredendően nano-vastagságú Cu-rétegek (6,7 nm) határfelületi energiájának csökkentése a durvulás által, illetve a Cu és az Al-O-N kerámia fázis közötti rossz nedvesítés, amit a saját kísérleteim is igazoltak (5. ábra).



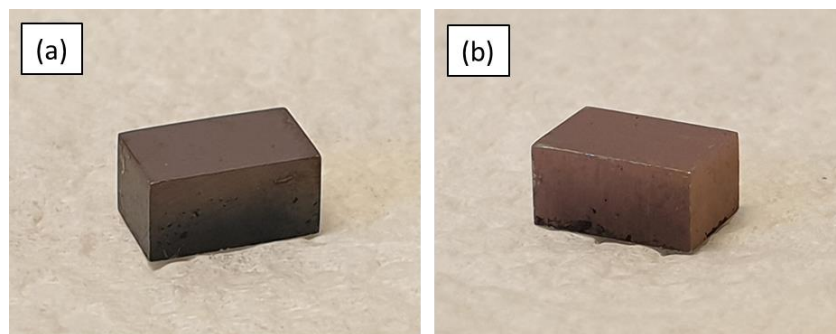
13. ábra Cu/Al-O-N nano-multiréteg felületének felgyűrődése 450°C-on hűntartást követően, (b) Xe ionsugaras bemetszéssel kialakított keresztmetszet a felgyűrődésnél

A hőkezelést követően a multiréteggel bevont acélminta optikai megjelenése világosabb árnyalatúvá vált (14. ábra), a kísérlet vöröses rézszínt eredményezett a bevonatnak. A szobahőmérsékleten stabil CuO színe fekete, tehát a Cu-kristályok felületén nem alakult ki vastagabb oxidréteg. Ismert, hogy a felületi oxidréteg megváltoztathatja a fém látható színét [10], viszont csak egy adott kritikus vastagságérték felett. A következő egyenlettel [11]

meghatározható az a minimum rézoxid rétegvastagság, amely a CuO/Cu₂O törésmutatójának értékét $2,7 \pm 0,1$ -nek tekintve [6] biztosítja a minimum 400 nm destruktív interferencia értékét:

$$\lambda_{dest} = \frac{2 \times n_{CuO/Cu_2O} \times d_{CuO/Cu_2O}}{m - 0,5} \quad (3)$$

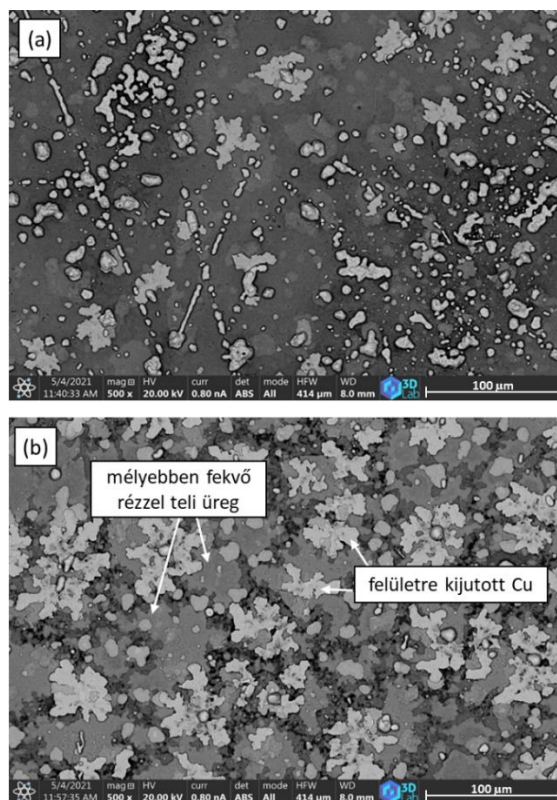
ahol λ_{dest} (m) a destruktív interferencia hullámhossza, d_{CuO/Cu_2O} (m) a Cu-oxid rétegvastagsága, n_{CuO/Cu_2O} (dimenzió nélküli) a Cu-oxid törésmutatója, m (dimenzió nélküli) pedig az interferencia sorrendje ($m=1, 2, \dots$). A 400 nm az emberi szem által látható fény minimális hullámhossza, amit behelyettesítve a Cu-oxid réteg vastagsága 37 nm, tehát a kialakult oxidréteg vastagsága 37 nm alatti. A Cu ($7,09 \text{ cm}^3/\text{mol}$), CuO ($12,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$) illetve Cu₂O ($23,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$) moláris térfogatának értékeiből meghatározható, hogy a Cu-kristály eloxidált rétegének eredeti vastagsága 11 nm alatti.



14. ábra Cu/Al-O-N nano-multiréteggel bevont 42CrMo4 acél minta (a) hőntartás előtti állapotban, (b) 650°C-os hőntartást követően

4.4 A nano-multiréteg 750°C feletti termikus viselkedése

750°C-tól kezdődően már a multiréteg felületének vizsgálata során is megfigyelhetővé váltak a rétegszerkezeten belül kialakult rézzel teli üregek. További hevítés hatására (850-1000°C) pedig egyre nőtt a rézzel teli üregek aránya a multiréteg szerkezetében (15. ábra). A világosabb árnyalatú Cu a legtöbb esetben már ki is jutott a felületre, 1000°C-on pedig már alig látható a kisebb hőmérsékleteken jellemző facettált megjelenésű Cu, döntően a Cu-dúsulások figyelhetőek meg. Képelemzés segítségével meghatároztam a multiréteg felületére kijutott Cu arányát a kialakult Cu-dúsulások teljes mennyiségéhez viszonyítva (3. táblázat). Látható, hogy a durvult Cu mennyiségének 32-38%-a jutott ki a felületre.



15. ábra Cu/Al-O-N NML felületéről készített PFIB-SEM felvételek (a) 850°C, (b) 1000°C-os hőntartást követően

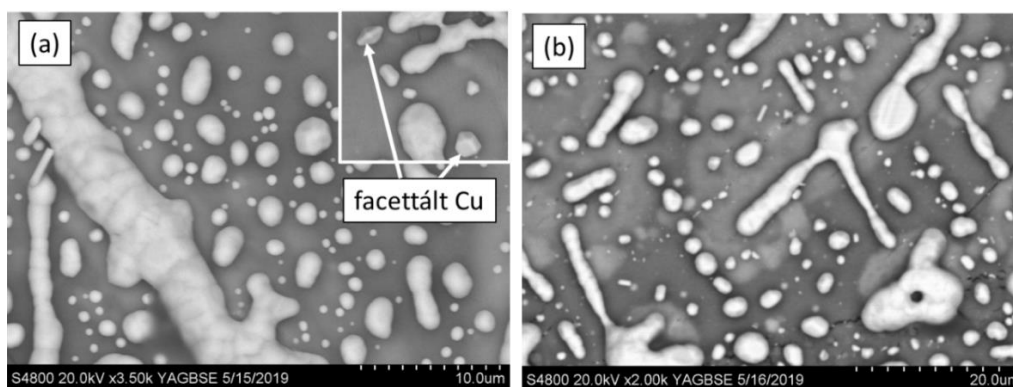
3. táblázat Cu/Al-O-N NML felületére kijuttott Cu százalékos aránya a durvult Cu teljes mennyiségéhez viszonyítva, ImageJ képelemző szoftver segítségével meghatározva

	Hőmérséklet (°C)		
	850	950	1000
$\frac{A_{Cu\text{ fel.}^*}}{A_{Cu\text{ durv.}^{**}}} \cdot 100$ (%)	38±6	32±1	35±3

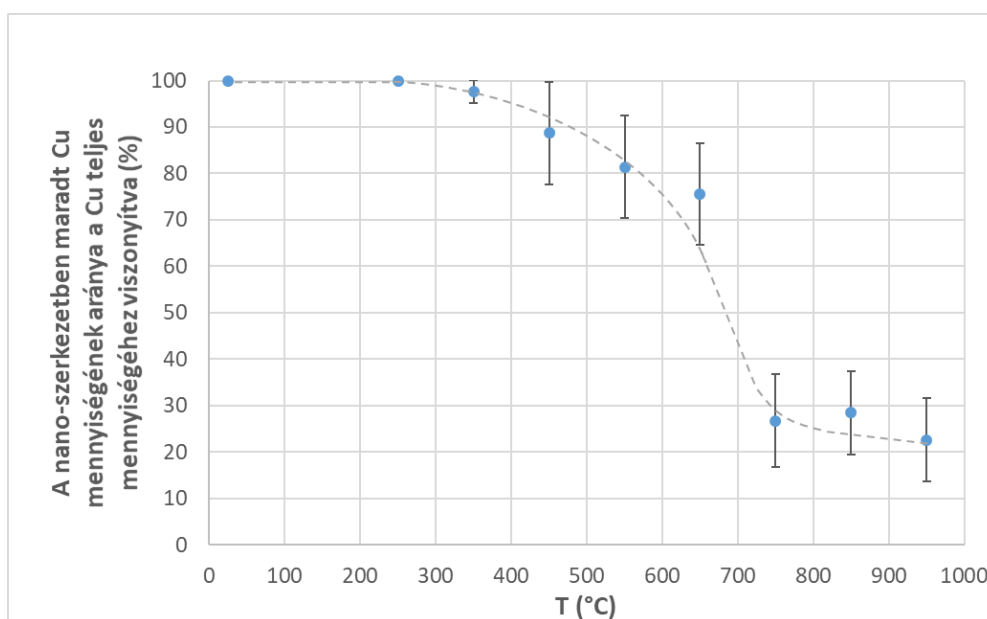
*a nano-multiréteg felületére kijuttott Cu területaránya

**a nano-multirétegben kialakult rézdúsulások területaránya

Magasabb hőmérsékleten megfigyelhető továbbá, hogy a 250-750°C között keletkezett facettált megjelenésű Cu-kristályok 850°C-ot elérve kezdenek egyre inkább lekerekedni (16. ábra). Ennek alapján a 750-850°C közötti tartományban lehetne a Cu olvadását feltételezni, viszont ismert, hogy a mikroméretű Cu-kristályok a standard olvadáspont alatt (1085°C) még nem olvadhatnak meg. A Cu-kristályok facettált→lekerekedett átalakulása ugyanakkor szilárd fázisú diffúzió útján is végbemehet, a kristály fajlagos felületének csökkentése érdekében. Ezenkívül megfigyeltem, hogy a Cu egy része továbbra is a kerámia rétegek között maradt, valószínűleg nanoszerkezetben (17. ábra) az XRD mérés eredményével összhangban (11. ábra).



16. ábra Cu/Al-O-N NML felületéről készített SEM felvételek (a) 850°C, (b) 950°C-os hőtartást követően

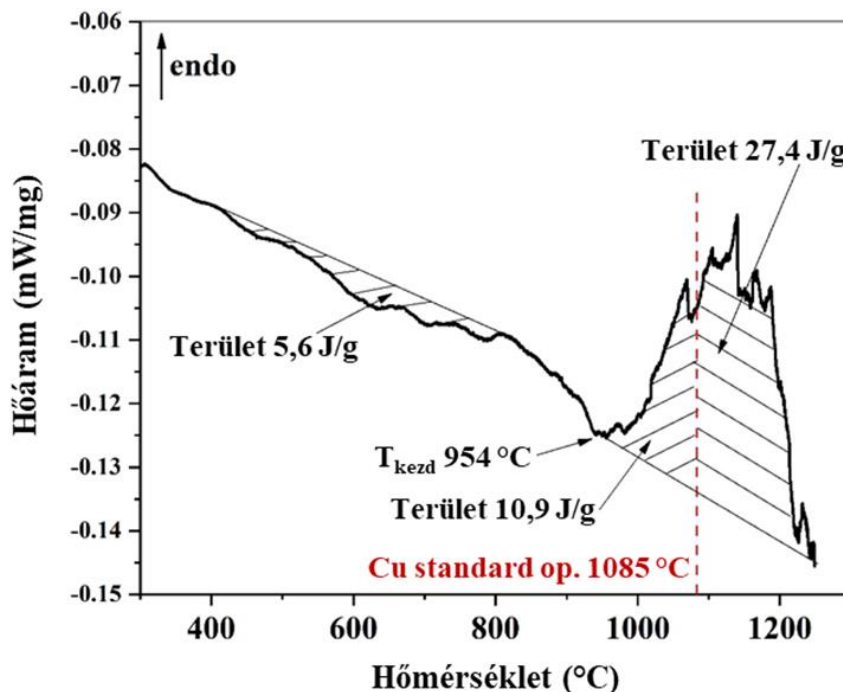


17. ábra A Cu/Al-O-N nano-multirétegen belül maradt Cu mennyiségének aránya a Cu teljes mennyiségéhez képest

4.5 Cu/Al-O-N nano-multiréteg termikus viselkedését jellemző hőeffektusok

A Cu/Al-O-N nano-multiréteg DSC vizsgálatának eredményét a 18. ábra szemlélteti. A 400-800°C közötti tartományban egy meglehetősen széles, kis intenzitású exoterm folyamat volt mérhető, melyet egy szintén szélesebb, de nagyobb intenzitású endoterm csúcs követ a 954...1250°C közötti hőmérséklettartományban. Az exoterm folyamat kezdete egybeesik a röntgendiffrakciós mérés során megfigyelt (11. ábra) Cu nanokristallitok durvulásának kezdetével. A mért minta össztömegéből a felszabaduló hőeffektus átszámítható -0,857 J-ra. A multiréteges szerkezetben lévő Cu fajlagos felülete a következőképp számolható: az Al_2O_3 minták bevont oldalának összfelülete ($\sim 132 \text{ mm}^2$) megszorozva a Cu rétegek számával (200), 2-vel az egyes Cu-rétegek alsó és felső felülete miatt, további 2-vel a rétegek hullámos szerkezetét figyelembe véve, és végül 0,75-tel a Cu ténylegesen duvult arányával (17. ábra),

eredményül $0,0792 \text{ m}^2$ -t kapok, ami a durvuláson átesett Cu kiindulási felülete. A szilárd Cu durvulása során a lehetséges maximális hőveszteség [13]-hoz hasonlóan számolva: $2,50 \text{ J/m}^2$. A durvulásból származó maximális exoterm hőmennyiség így: $0,198 \text{ J}$, ami a $0,857 \text{ J}$ -nak csak kb. 23%-a, így további folyamat/folyamatok is lehetnek még a mért exoterm effektus mögött.



18. ábra $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ lapka felületére leválasztott Cu/Al-O-N nano-multiréteg DSC vizsgálatának eredménye ($10^\circ\text{C}/\text{perc}$ fűtési sebesség, függőleges szaggatott vonal a makroszkópikus Cu olvadáspontja)

A 18. ábrán látható exoterm csúcs hőmérséklettartományában az oxidációs hő a CuO esetén $-127 \pm 10 \text{ kJ/mol-Cu}$, a Cu_2O esetében pedig $-61 \pm 3 \text{ kJ/mol-Cu}$ [7]. A multiréteg felületére kijutott Cu teljes mennyisége a következőképp számolható: 132 mm^2 megszorozva a Cu rétegek átlagos vastagságával ($6,7 \text{ nm}$), 200-zal a Cu rétegek számával, valamint $0,75 \cdot 0,38$ -cal (17. ábra, 3. táblázat), illetve elosztva $7,09 \text{ cm}^3/\text{mol}$ -al [3] a Cu moláris térfogatával az eredmény: $6,79 \times 10^{-6} \text{ mol}$. Az oxidációs hő lehetséges tartománya így: $-0,39 \dots -0,93 \text{ J}$. A durvulásból származó hőmennyiség mellett a még hiányzó hőmennyiség: $-0,857 + 0,198 = -0,659 \text{ J}$, ami az oxidációs hő 71...169 %-a. A 12. b ábra alapján a Cu kristály megközelítőleg kocka alakú rendelkezik, melynek átlagos oldalhossza $1 \mu\text{m}$. Egy ilyen kockaalakú kristály anyagmennyiségének 71%-a kb. 400 nm vastag felületi oxidrétegnek felel meg, viszont a felületi oxidréteg vastagsága a vizsgálataim alapján 11 nm alatti kell legyen. Így tehát a Cu oxidációs hője maximum $0,02 \text{ J}$, a durvulás és az oxidáció folyamata tehát még nem elégíti ki a mért exoterm hőmennyiséget. A multiréteg hevítése során lejátszódó exoterm folyamat még az AlN fázis Al_2O_3 -dá alakulása, amit a HT-XRD vizsgálat is megerősített. A reakciót kísérő

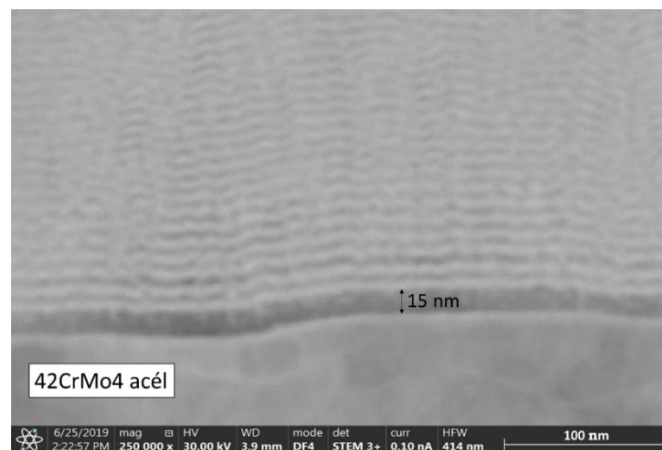
standard hőmennyiség az exoterm folyamat hőmérséklettartományában kb. -490 ± 10 kJ/mol-AlN. Azt feltételezve, hogy a kerámia rétegek teljes mértékben AlN fázisból állnak, az AlN kezdeti mennyisége a következőképp számolható: 132 mm^2 (az NML egyik oldalának felülete) szorozva 200-zal, a kerámia rétegek számával, illetve 4,2 nm-rel a kerámia rétegek átlagos vastagságával majd elosztva $12,8 \text{ cm}^3/\text{mol}$ -al az AlN moláris térfogatával az eredmény: $8,66 \times 10^{-6}$ mol. Az AlN oxidációjából származó exoterm effektus így $-4,24$ J, mely jelentősen nagyobb, mint a még hiányzó $-0,639$ J, tehát az AlN 15%-ának oxidációja is elegendő az exoterm folyamat még hiányzó mennyiségének biztosítására.

Az endoterm folyamat kezdete 954°C , ami alacsonyabb hőmérséklet, mint a Cu-kristályok felületi oxidrétegének a disszociációjának kezdete (980°C , 9. ábra alapján). Továbbá alacsonyabb hőmérséklet, mint a Cu szublimációjának kezdete (1060°C , 19. ábra alapján). Ebből adódóan véleményem szerint az endoterm folyamat $954\dots 980^\circ\text{C}$ közötti tartományban mért kisebb csúcsa a még nanoszerkezetben, a kerámia rétegek között maradt Cu olvadását jelzi, a Cu olvadáspont-csökkenésének (MPD) következtében. A Cu olvadáshője $9,68$ kJ/mol [7], mely értéket ha megszorozom a még továbbra is nanoszerkezetben maradt Cu mennyiségével, ami $1,79 \times 10^{-5} \text{ mol} * 0,25 = 4,48 * 10^{-6} \text{ mol}$, az eredmény $0,04$ J. A második endoterm folyamat, a multiréteg felületére kijutott Cu felületi oxidrétegének a disszociációja 980°C -tól kezdődik. A Cu oxidációja során felszabaduló hőmennyiség $-0,02$ J volt, tehát a Cu_2O disszociációs hője $0,02$ J. Az endoterm folyamat első szakaszában a Cu szublimációs hője ~ 330 kJ/mol [7], amit a multiréteg felületére kijutott Cu mennyiségével megszorozva ($1,79 \times 10^{-5}$ mol), az eredmény $5,91$ J. Ez a hőmennyiség fedezi a még fennmaradó hőmennyiséget: $5,86 - 0,06 = 5,8$ J.

TÉZISEK

Bevezetés

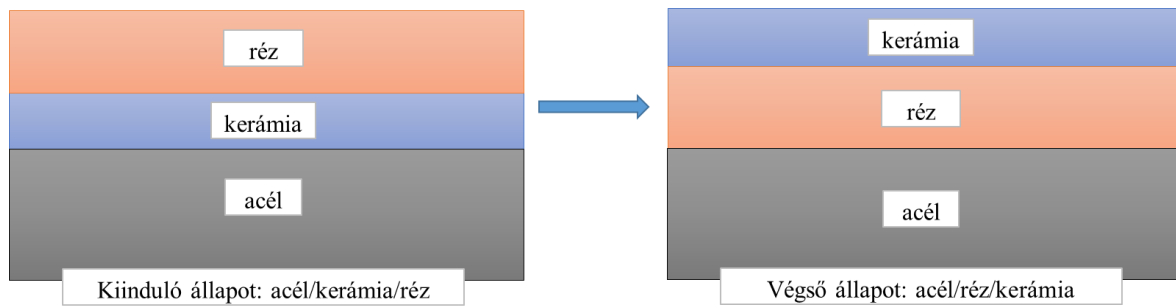
A téziseim 42CrMo4-es jelű acél mintadarabok, illetve α -Al₂O₃ lapkák felületén magnetron porlasztással kialakított szubmikron vastagságú Al-O-N kerámia réteg, illetve Cu/Al-O-N nano-multiréteg alkalmazásával végzett kísérletek eredményeit foglalják össze. Mindkét esetben Ar munkagáz alkalmazásával, $p < 5 \times 10^{-8}$ bar kiinduló nyomáson történt a rétegek előállítása. Az egyedülálló kerámia rétegek, illetve a nano-multiréteg kerámia rétegeinek kialakítása Al target (99,999%) használatával, N₂ illetve O₂ reaktív gázok bevezetésével, rádiófrekvenciás áramforrást alkalmazva történt. A multiréteg Cu rétegeinek kialakítása pedig Cu target (99,999%) használatával, egyenáramú áramforrást (DC) alkalmazva ment végbe. A Cu/Al-O-N nano-multiréteg szerkezeti kialakítását tekintve az alábbi módon épült fel: első lépésként egy 15 nm vastag Al-O-N kerámia réteg lett a hordozók felületén kialakítva, majd 200-szor ismétlődő ~5-5 nm vastagságú Cu, illetve Al-O-N kerámia rétegek váltakoztak egymást követően periodikusan ismétlődve egy Al-O-N réteggel bezáróan (A. ábra). Az Al-O-N kerámia réteggel bevont 42CrMo4-es acél felületén elvégzett nedvesítés vizsgálatok kísérleti paramétereinek hatására (magas hőmérséklet: 1090±5°C, alkalmazott vákuum: $1,4 \pm 0,6 \times 10^{-7}$ bar, illetve az acél karbontartalma) az acél felülete dezoxidálódott [14].



A. ábra 42CrMo4 acél felületén kialakított Cu/Al-O-N nano-multiréteg keresztmetszetéről készített PFIB-SEM felvétel, világos rétegek: Cu, sötét rétegek: Al-O-N

1. Tézis

A különböző vastagságú (50, 170, 340, 680 nm) Al-O-N kerámia réteggel bevont 42CrMo4-es acél felületére helyezett $5 \pm 0,5$ mg tömegű Cu $(1,4 \pm 0,6) \times 10^{-7}$ bar nyomáson, 1090±5°C-ig történő hevítésével, majd 2 perces hűtő tartásával végzett nedvesítés vizsgálat után az alábbi megállapításokat teszem:



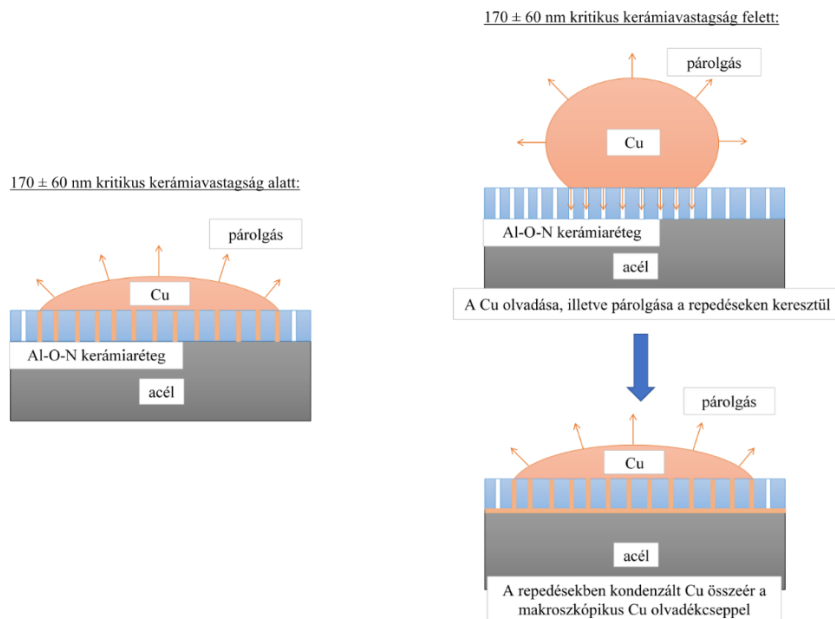
B. ábra A vizsgált rendszer fáziselrendezése a kiinduló-, illetve végző állapotban

1.a A kiinduló acél/kerámia/réz konfigurációjú rendszer a Cu olvadását követő 30 mp-en belül acél/réz/kerámia konfigurációjúvá alakult fázisinverzió útján (B. ábra). Modellezéssel meghatároztam, hogy a fázisinverziót kísérő Gibbs-energia változás, tehát a folyamat hajtóereje $-1,78 \text{ J/m}^2$. Ennek oka a spontán dezoxidálódott acélfelület Cu-olvadék általi jó nedvesíthetősége ($\Theta = 16 \pm 2^\circ$), szemben a kerámiafelület rossz nedvesíthetőségével ($\Theta = 113 \pm 5^\circ$).

1.b A nedvesítési kísérlet után megfigyeltem, hogy az Al-O-N kerámia réteg $100 \dots 500 \text{ }\mu\text{m}$ átmérőjű lemezekre töredezett, mely lemezekben belül $0,04 \dots 2,1 \text{ }\mu\text{m}$ vastag repedések találhatóak. A repedések megjelenésének oka az acélhordozó kerámia rétegtől nagyobb mértékű hőtágulása ($\alpha_{\text{acél}} \approx 12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{AlON}} \approx 4,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{AlN}} \approx 5,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} \approx 8,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), melynek következtében a kerámia rétegben húzófeszültség ébred, ami a repedések megjelenését eredményezi.

2. Tézis

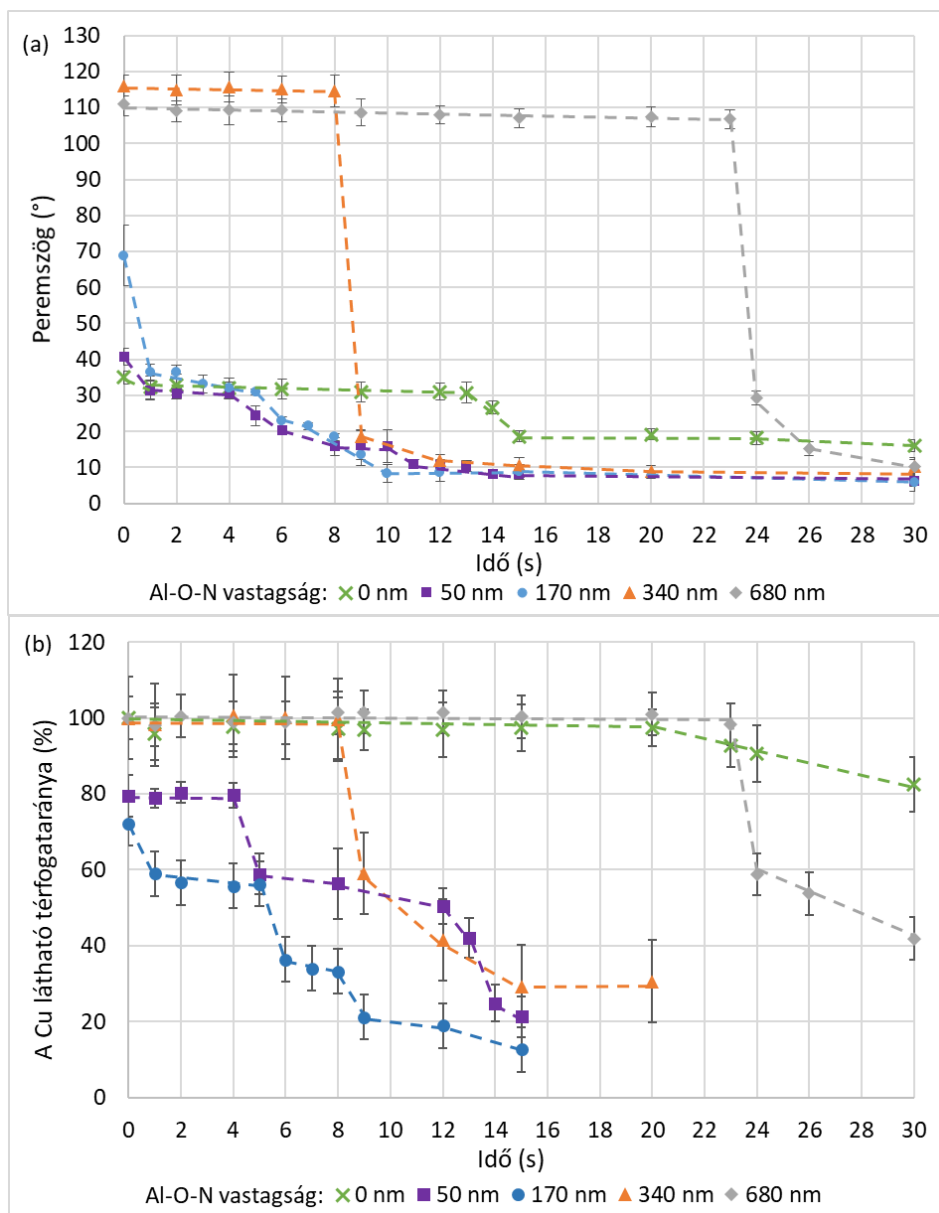
Modellezés alapján meghatároztam a 42CrMo4-es acél felületére leválasztott különböző vastagságú (50, 170, 340, 680 nm) Al-O-N kerámia réteg felületére helyezett $5 \pm 0,5 \text{ mg}$ tömegű Cu $(1,4 \pm 0,6) \times 10^{-7} \text{ bar}$ nyomáson elvégzett olvasztása során megfigyelt fázisinverzió mögött álló mechanizmusokat, melyek a következők:



C. ábra A vizsgált rendszer nedvesítési viselkedése a kritikus kerámiaréteg-vastagság függvényében

2.a Abban az esetben, ha az Al-O-N kerámiaréteg vastagsága 170 ± 60 nm kritikus vastagságérték alatti, úgy a kerámiaréteg felületén elhelyezkedő Cu látszólagos peremszöge az olvadás pillanatában: $\Theta < 90^\circ$. Ennek oka, hogy a Cu-olvadék a kerámiaréteg megfelelően széles repedéseibe belógva eléri a dezoxidálódott acél felületét (C. ábra), ezáltal egy nedvesítő cseppalakot öltve.

2.b A 170 ± 60 nm-nél nagyobb kerámiavastagság esetében a Cu az olvadás pillanatában nem nedvesíti a kerámiaréteg felületét, majd egy meghatározott inkubációs idő eltelte után szétterül a felületen (D. ábra). Meghatároztam, hogy ez az inkubációs idő a Cu-csepp felületéről elpárolgó, majd a repedések alján, a dezoxidálódott acél felületén kondenzáló Cu atomok által a repedések feltöltéséhez szükséges idő. A meghatározott repedésfeltöltési sebesség 22 ± 8 nm/s, mely jó egyezést mutat az általam kísérletileg meghatározott Cu párolgási sebességével (25 ± 11 nm/s) ezáltal bizonyítva, hogy a Cu-olvadék a kerámiaréteg repedéseit a párolgás-kondenzáció mechanizmusával tölti fel ezen kerámiavastagságok esetében.

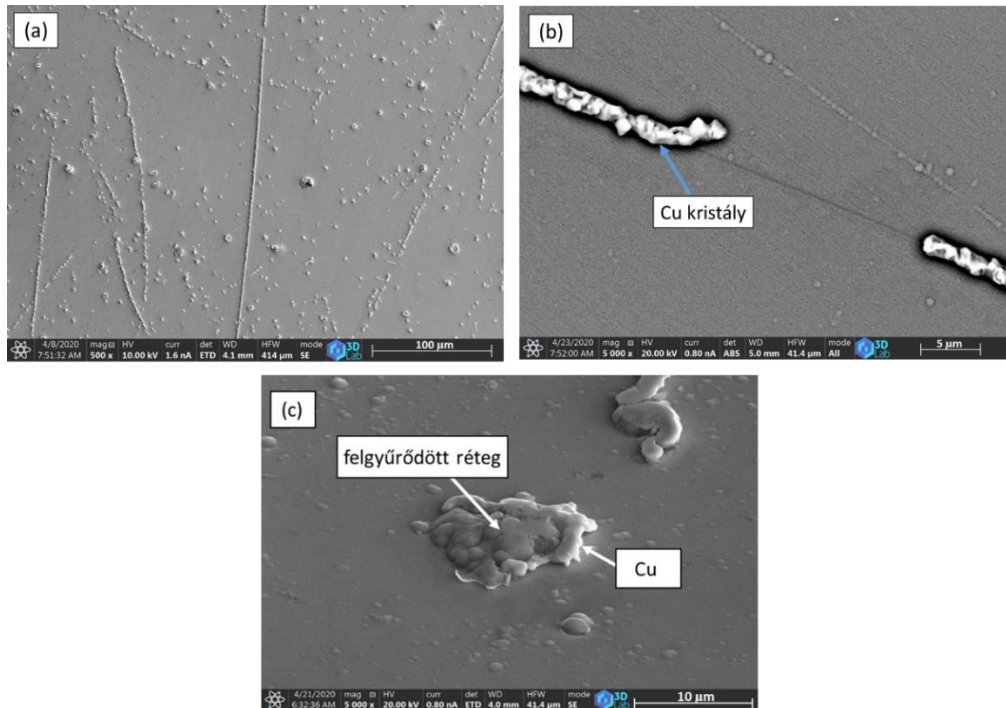


D. ábra 42CrMo4-es acél felületére leválasztott Al-O-N kerámiaréteg felületén lévő réz (a) peremszögének változása az idő függvényében, (b) a Cu olvadékcsepp látható térfogatának változása az idő függvényében, az olvadás pillanatától kezdődően

2.c Meghatároztam, hogy az Al-O-N kerámiaréteg repedéseiben megjelenő Cu-olvadék felhajtóereje nem tudja legyőzni a vele szemben fellépő, a kerámiaréteget az acél felületéhez rögzítő adhéziós erőt. Ennek következtében a kerámiaréteg acél felülettől történő elválásához a Cu-olvadék kerámia/acél határfelületre történő penetrációjára van szükség, ami egy második inkubációs idő megjelenését eredményezi. Ez az inkubációs idő a 170 ± 60 nm feletti vastagsággal rendelkező kerámiaréteg esetében egybeesik (időben átlapolódik) a nála hosszabb ideig tartó, nem-nedvesítés/nedvesítés átmenethez szükséges inkubációs idővel, így a két idő esetükben nem különíthető el egymástól (D. ábra).

3. Tézis

A 42CrMo4-es acélok felületén előállított Cu/Al-O-N nano-multiréteg $(7 \pm 2) \times 10^{-8}$ bar nyomáson, 200...650°C közötti tartományban történő hevítése, illetve az adott hőmérsékleten 10 percig alkalmazott hűntartás hatására az alábbiakat figyeltem meg:

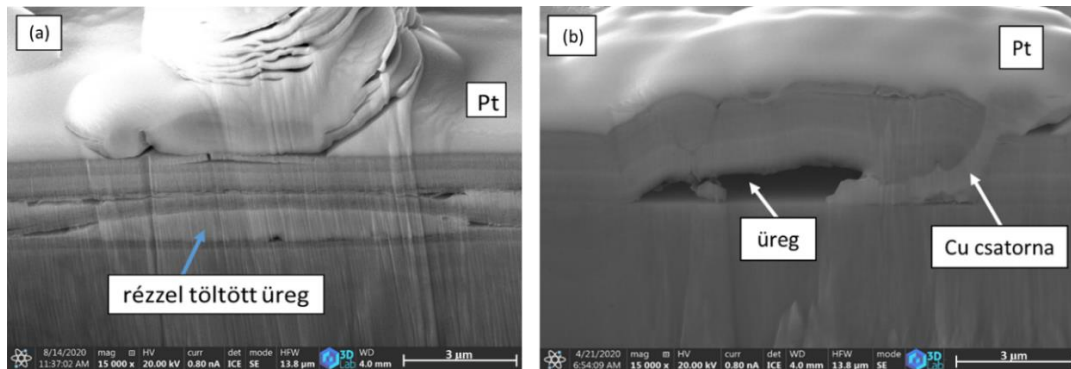


E. ábra Cu/Al-O-N nano-multiréteg felületéről készített PFIB-SEM felvételek 450°C-os hűntartást követően

3.a A Cu/Al-O-N nano-multiréteg felületén, melynek legfelső rétege egy Al-O-N kerámia réteg, 250°C-tól kezdődően facettált kristályok formájában megjelenik a Cu, melyek mérete néhány 100 nanométertől néhány mikrométeres nagyságrendig változik. Alapvetően kétféle formációban figyelhető meg a Cu a felületen: egyrészt szabályos egyenes vonalakba rendeződve, illetve a felületen rendezetlenül elszórtan (E. ábra, a).

3.b A Cu vonalszerű megjelenésének magyarázatát a multiréteg felületén megfigyelhető szabályos egyenes repedések adják, melyek a kerámia rétegekben alakultak ki a Cu, illetve a kerámia réteg eltérő mértékű hőtágulásának következtében ($\alpha_{Cu} = 16,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{AlON} \approx 4,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{AlN} \approx 5,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{Al_2O_3} \approx 8,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). A nagyobb mértékben táguló Cu a kerámia rétegek megrepedését, valamint a Cu-nek a multiréteg felületére történő áramlását eredményezte a repedéseken keresztül. (E. ábra, b).

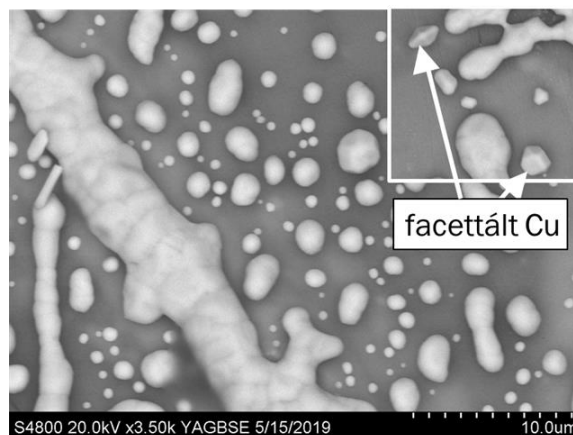
3.c A multiréteg felületén elszórtan megjelent Cu a multiréteg felgyűrődéseinek közelében volt megfigyelhető (E. ábra, c). Megállapítottam, hogy a felgyűrődést az alatta található, a rétegszerkezeten belül kialakult néhány mikrométer nagyságú, rézzel töltött üreg megjelenése okozza (F. ábra, a). Az üregekben található rézdúsulások kialakulásának oka, az eredendően 6,7 nm vastagságú Cu rétegek nagy határfelületi energiával rendelkező Cu/kerámia határfelületének a csökkentése. A Cu-nak a kialakult üregekből a multiréteg felületére történő áramlása az üreget határoló kerámia rétegek repedésein keresztül történt (E. ábra, b).



F. ábra 42CrMo4-es acél felületére leválasztott Cu/Al-O-N nano-multiréteg keresztmetszetéről készített PFIB-SEM felvételek: (a) 650°C-os hűntartás után, (b) 450°C-os hűntartást követően

4. Tézis

A Cu/Al-O-N nano-multiréteg $(7 \pm 2) \times 10^{-8}$ bar nyomáson, 750...1000°C közötti tartományban történő hűntartási kísérletei alapján a következő megállapításokat teszem:

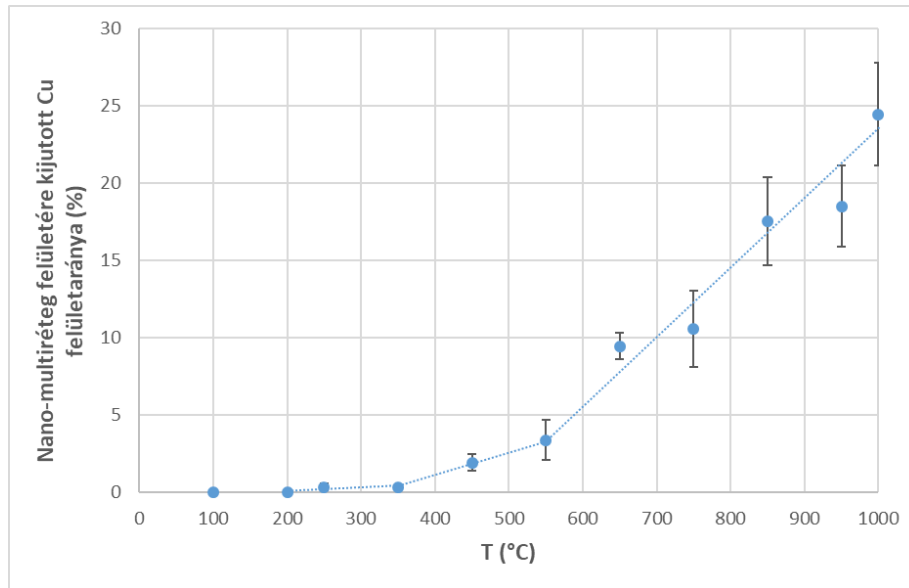


G. ábra Cu/Al-O-N NML felületéről készített SEM felvétel 850°C-os hűntartást követően

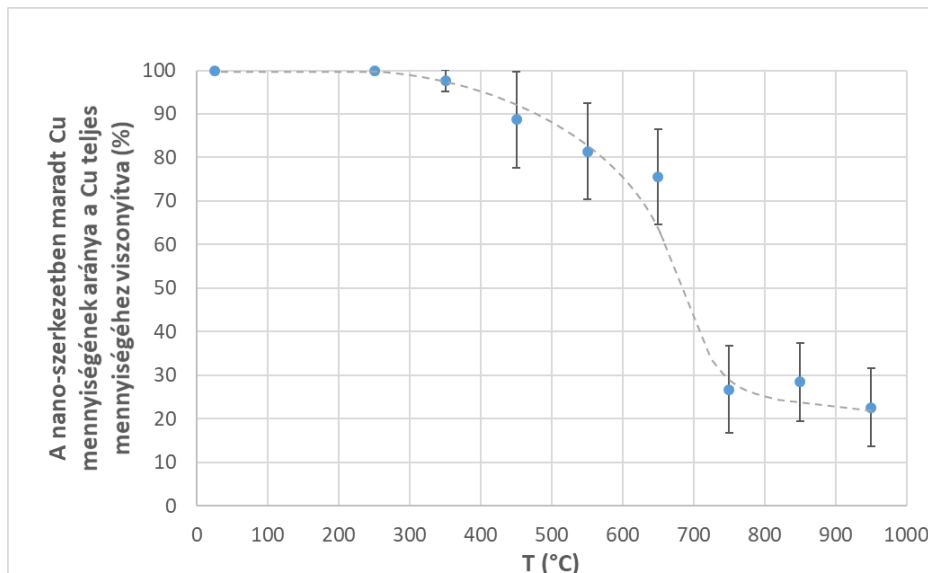
4.a A multiréteg felületén 250°C-tól megfigyelhető facettált Cu-kristályok 850°C-tól kezdődően egyre inkább lekerekednek, gömbsüveg alakot vesznek fel (G. ábra), melyek olvadása méretükből adódóan (>100 nm) a vizsgált hőmérséklet-tartományban még nem mehet végbe. Ennek alapján megállapítom, hogy a megfigyelt folyamat szilárd fázisú diffúzió

mechanizmusával történik a Cu-kristályok fajlagos felületének csökkentésére irányuló hajtóerő következtében.

4.b A hőntartás hőmérsékletének növelésével nő a Cu/Al-O-N nano-multiréteg Cu-kristályokkal lefedett felületaránya (H. ábra), melynek oka a felületen megjelenő Cu mennyiségének a növekedése. A hőmérséklet növelésének egy másik következménye a multirétegen belül maradt nanoszerkezetű Cu mennyiségének a csökkenése (I. ábra).



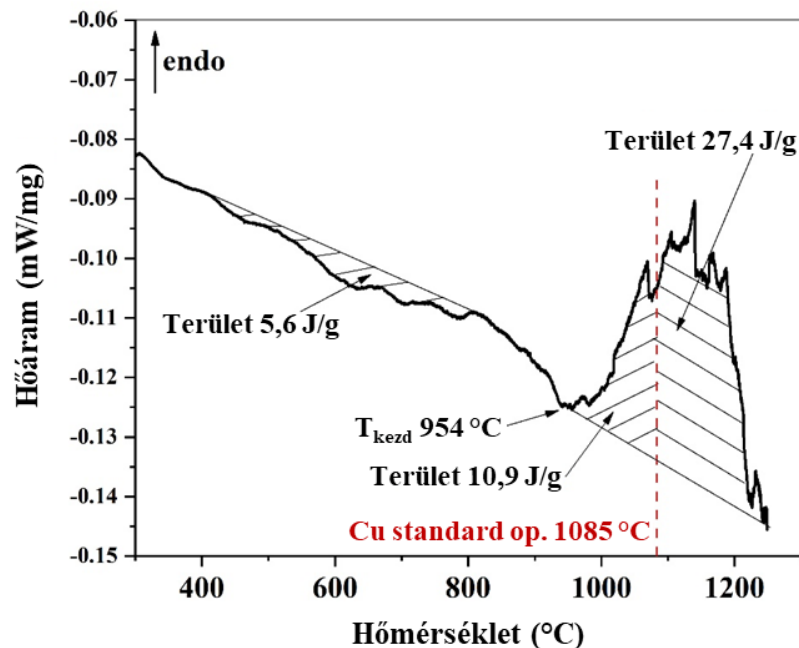
H. ábra A Cu/Al-O-N nano-multiréteg felületére kijutott Cu felületarányának hőmérsékletfüggése, ImageJ képelemző szoftver segítségével meghatározva



I. ábra A Cu/Al-O-N nano-multirétegen belül maradt Cu mennyiségének aránya a Cu teljes mennyiségéhez képest

5. Tézis

DSC vizsgálat alapján, 10^{-7} bar nagyságrendű nyomáson, $10^\circ\text{C}/\text{perc}$ fűtési sebesség alkalmazásával meghatároztam az $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ szubsztrát felületére leválasztott Cu/Al-O-N nano-multiréteg hevítését jellemző hőmennyiségeket, illetve a mögötte álló folyamatokat (J. ábra) az alábbiak szerint:



J. ábra $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ minta felületére leválasztott Cu/Al-O-N nano-multiréteg DSC görbéje

5.a Megfigyeltem, hogy a $400\text{-}800^\circ\text{C}$ között mért exoterm folyamat kezdete egybeesik az XRD mérés során beazonosított Cu kiterjedt durvulásának kezdetével. Modellezés segítségével meghatároztam, hogy a Cu durvulása mellett párhuzamosan zajlik a felületre kijutott Cu-kristályok felületi oxidációja, illetve a kerámierétegek AlN fázisainak átalakulása Al_2O_3 fázissá.

5.b A $954\text{-}1250^\circ\text{C}$ között mért nagyobb intenzitású endoterm folyamat kezdőhőmérséklete a vizsgált nyomástartományban alacsonyabb, mint a felületi Cu-oxid (Cu_2O) disszociációjának kezdete (980°C), illetve alacsonyabb, mint a Cu szublimációjának kezdő hőmérséklete (1060°C). Ennek alapján megállapítom, hogy a $954\text{-}980^\circ\text{C}$ közötti tartományban a még nanoszerkezetben maradt Cu olvadása mérhető, a nano-vastagságból eredő olvadáspont-csökkenés eredményeként. A $980\text{-}1250^\circ\text{C}$ között mért endoterm változás pedig kiegészül a Cu_2O disszociációjából, illetve a Cu szublimációjából származó hőmennyiségekkel.

Összefoglalás

A Cu/Al-O-N/42CrMo4 acél rendszer nedvesítésvizsgálata során az acél/kerámia/Cu rendszer két felső fázisa helyet cserélt egymással, tehát fázis inverzió ment keresztül. A fázis inverziót kísérő Gibbs-energia változás kb. $-1,78 \text{ J/m}^2$, melynek hajtóereje a dezoxidált acél felületének jó nedvesítése a Cu-olvadék által, szemben a Cu és a kerámia réteg közötti rossz nedvesítéssel. A $170 \pm 60 \text{ nm}$ -nél kisebb vastagságú kerámia rétegek esetében a réteg repedéseibe belógó Cu-olvadék egyes repedések esetén eléri az acél felületét, ezáltal nedvesíti a felületet. Abban az esetben, ha a kerámia réteg vastagsága $170 \pm 60 \text{ nm}$ -nél nagyobb, úgy a felületet nem nedvesítő Cu-olvadék csak egy meghatározott inkubációs idő eltelte után kezd a réteg alá áramolni, illetve az acél felületén elterülni mely inkubációs idő alatt a Cu a párolgás-kondenzáció mechanizmusával tölti fel a kerámia réteg repedéseit.

A Cu/Al-O-N nano-multiréteg termikus viselkedésének vizsgálata során 400°C -tól kezdődően volt megfigyelhető a Cu nanokristallitok kiterjedt durvulási folyamata. A Cu multirétegen belüli migrációja a vizsgálatok alapján a Cu szilárd állapotában történik, melynek eredményeként mikrométerű rézzel teli üregek képződnek a multirétegen belül. A növekvő hőmérséklet, illetve a Cu és a kerámia réteg hőtágulási együtthatóinak különbsége következtében a kerámia rétegek megrepednek, mely repedéseken keresztül a Cu 250°C -tól kezdődően a multiréteg felületére áramlik, mikrométerű facettált kristályokat képezve. 850°C -tól kezdődően megfigyelhető volt a multiréteg felületére kijutott Cu-kristályok lekerekedése, ami méretükből adódóan ($> 1 \mu\text{m}$) nem olvadáspont csökkenés eredményeként, hanem a kristályfelület menti szilárd fázisú diffúzió útján megy végbe, a Cu-kristályok fajlagos felületének csökkentése érdekében. DSC mérés segítségével meghatározhatóak voltak a hevítés hatására végbemenő exoterm folyamatok: a nanoszerkezetű Cu-rétegek durvulása, valamint a felületre kijutott Cu-kristályok, illetve a kerámia réteg AlN fázisának oxidációja. Meghatározhatóak voltak továbbá a multirétegben zajló endoterm változások is: 980°C -tól kezdődően a Cu-kristályok felületén kialakult Cu_2O disszociációja, 1060°C -tól kezdődően pedig a Cu szublimációja. Az ettől alacsonyabb hőmérsékleten ($954\text{-}980^\circ\text{C}$) mért endoterm hőváltozás mögött pedig a még nanoszerkezetben maradt Cu olvadása áll, egy 131°C -os olvadáspont-csökkenés eredményeként.

Summary

As a result of the wettability investigation of Cu/Al-O-N/42CrMO4 steel system, phase inversion of the two top phases of steel/ceramic/Cu system took place. The phase inversion is accompanied by a Gibbs-energy change of about -1.78 J/m^2 , driven by good wettability of the deoxidized steel surface by liquid Cu, in contrary to poor wetting between Cu and the ceramic layer. In the case when the thickness of the ceramic layer is below $170 \pm 60 \text{ nm}$, the Cu droplet hanging down into the cracks of the ceramic can reach the solid steel surface at the bottom of at least some of the cracks, thus forming a wetting shape. When the thickness of the ceramic layer is larger than $170 \pm 60 \text{ nm}$, liquid Cu starts to flow down under the ceramic layer and spread on the surface of steel only after a certain incubation time. During this time Cu fills the cracks of the ceramic layer by the evaporation-condensation mechanism.

The thermal behaviour of Cu/Al-O-N nano-multilayer revealed the extensive coarsening of Cu nanocrystallites starting from 400°C . The underlying process was the solid-state migration of Cu within the multilayer. As a result, Cu formed micron-sized reservoirs within the multilayer. Due to the increasing temperature and the mismatch between the thermal expansion coefficient of Cu and the ceramic layers, the ceramic layer cracked, and Cu appeared on the surface of the multilayer through the cracks at and above 250°C , in the form of faceted micron-sized crystals. Starting from 850°C , the rounding of Cu crystals situated on the surface of the multilayer could be observed. Due to their size ($> 1\mu\text{m}$), the underlying mechanism is not melting point depression, rather solid-state diffusion along the surface of the crystals, in order to reduce the specific surface area of the crystals. With the use of DSC measurement, the following exothermic processes were determined during heating: the coarsening of the nano-confined Cu layers, the oxidation of Cu crystals situated on the top surface of the multilayer and the oxidation of the AlN phase of the ceramic layer. Endothermic changes of the multilayer were also determined: starting from 980°C the dissociation of Cu_2O formed on the surface of the Cu crystals, and from 1060°C the sublimation of Cu. While the endothermic heat-change measured at lower temperatures ($954\text{-}980^\circ\text{C}$) is due to the melting of the still nano-confined Cu as a result of a melting point depression of 131°C .

Irodalomjegyzék

- [1] G. Kaptay, A coherent set of model equations for various surface and interface energies in systems with liquid and solid metals and alloys, *Adv. Colloid Interface Sci.* 283 (2020) 102212.
- [2] J. Brillo, I. Egry, Surface tension of nickel, copper, iron and their binary alloys, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 2213–2216.
- [3] J. Emsley, *The Elements*, Clarendon Press, Oxford, 1989.
- [4] Wahl, J. M., T.M. Hartnett, L.M. Goldman, R. Twedt, C. Warner, Recent advances in ALON optical ceramic., *Wind. Dome Technol. Mater.* IX. 5786 (2005) 71–82.
- [5] G. Samsonov, I. Vinickii, *Refractory compounds (in Russian)*, Moskva Metallurgii, 1976.
- [6] G. Samsonov, *Physico-chemical properties of oxides (in Russian)*, Moskva Metallurgii, 1978.
- [7] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, Second edi, VCh, Weinheim, 1993.
- [8] G. Kaptay, E. Báder, Ion-dipole Adhesion Energy Model for Wettability of Oxide Ceramics by Non-reactive Liquid Metals, *Trans. JWRI (Joining Weld. Res. Institute)*. 30 (2001) 55–60.
- [9] M.J. Assael, A.E. Kalyva, K.D. Antoniadis, R. Michael Banish, I. Egry, J. Wu, E. Kaschnitz, W.A. Wakeham, Reference Data for the Density and Viscosity of Liquid Copper and Liquid Tin, *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 39 (2010) 033105.
- [10] G. Ábrahám, ed., *Optics*, McGraw-Hill, Budapest, 1998.
- [11] G. Levai, M. Godzsák, T.I. Török, J. Hakl, V. Takáts, A. Csik, K. Vad, G. Kaptay, Designing the Color of Hot-Dip Galvanized Steel Sheet Through Destructive Light Interference Using a Zn-Ti Liquid Metallic Bath, *Metall. Mater. Trans. A*. 47 (2016) 3580–3596.
- [12] G. Kaptay, The chemical (not mechanical) paradigm of thermodynamics of colloid and interface science, *Adv. Colloid Interface Sci.* 256 (2018) 163–192.
- [13] A. Yakymovych, G. Kaptay, A. Roshanghias, H. Flandorfer, H. Ipser, Enthalpy Effect of Adding Cobalt to Liquid Sn-3.8Ag-0.7Cu Lead-Free Solder Alloy: Difference between Bulk and Nanosized Cobalt, *J. Phys. Chem. C*. 120 (2016) 1881–1890.
- [14] D. Varanasi, K.E. Aldawoudi, P. Baumli, D. Koncz-Horvath, G. Kaptay, Non-wetting to Wetting Transition Temperatures of Liquid Tin on Surfaces of Different Steel Samples Corresponding to their Spontaneous Deoxidation, *Arch. Metall. Mater.* 66 (2021) 469–476.

PhD témához kapcsolódó publikációk

P1. M. Czagány, D. Varanasi, A. Sycheva, D. Janovszky, D. Koncz-Horváth, F. Kristaly, P. Baumli, G. Kaptay. Synthesis, characterisation and thermal behaviour of Cu-based nano-multilayer. *J Mater Sci* 56, 7823–7839 (2021).

P2. Czagány Máté, Koncz-Horváth Dániel, Baumli Péter. Cu/AlN-Al₂O₃ nano-multiréteg mikroszerkezetének vizsgálata. *Anyagok Világa, (Materials Word)* 1, 6-11 (2021).

P3. M. Czagány, D. Koncz-Horváth, P. Baumli, G. Kaptay. Spontaneous inversion of the submicron ceramic layer deposited on steel and the copper droplet positioned on their top (case of ceramic poorly wetted by liquid Cu). *J Mater Sci* 57, 1648–1668 (2022).

Egyéb, nem a PhD témához kapcsolódó publikációk

P1. M. Czagány, P. Baumli, G. Kaptay. The influence of the phosphorous content and heat treatment on the nano-microstructure, thickness and micro-hardness of electroless Ni-P coatings on steel. *Appl Surf Sci*, 423, 160-169. (2017)

P2. L. Somlyai-Sipos, M. Czagány, D. Janovszky, P. Baumli. Synthesis and Investigation of Nickel Nanoparticles. *Proceedings of the 5th World Congress on New Technologies (NewTech'19)* Lisbon, Portugal. Paper No. ICNFA 118. August, 2019.

P3. M. Czagany, P. Baumli. Effect of pH on the characteristics of electroless Ni-P coatings. *J. Min. Metall. Sect. B-Metall.* 53 (3) B, 327-332. (2017)

P4. M. Czagány, P. Baumli: Effect of surfactants on the behavior of the Ni-P bath and on the formation of electroless Ni-P-TiC composite coatings, *Surface and Coatings Technology*, 361, 42-49. (2019)

P5. M. Czagány, P. Baumli. Effect of tin addition on the properties of electroless Ni-P coatings. *Materials Science and Engineering*, 5, (1), 50-62. (2020)

P6. Á. Haimhoffer, F. Fenyvesi, I. Lekli, M. Béresová, I. Bak, M. Czagány, G. Vasvári, I. Bácskay, J. Tóth, I. Budai. Preparation of Acyclovir-Containing Solid Foam by Ultrasonic Batch Technology. *Pharmaceutics* 13, 1571. (2021)