

Bírálóí vélemény Cserháti Csaba
„Felületi és határfelületi diffúziós folyamatok kristályos anyagokban”
című MTA doktori értekezéséről

I. Általános szempontok

A benyújtott doktori értekezés témája különféle szilárd kristályos rendszerekben zajló diffúziós folyamatok vizsgálata mind numerikus, mind kísérleti módszerekkel. A dolgozat 112 sűrűn gépelt oldalon foglalja össze az eredményeket. A bevezetés (1. fejezet) alapos, de terjedelmében mértéktartó, így a 2.-5. fejezetek sok érdemi eredményt tartalmaznak. A dolgozatot néhány oldalas függelék és 238 szakirodalmi hivatkozásból álló irodalomjegyzék zárja. A tézisek a dolgozatnak nem részei, azokat kizárólag a téziszűzet tartalmazza.

A szerkesztés tetszetős, az ábrák megfelelően támasztják alá a szöveges mondanivalót. A nyelvi megformálás igen jól sikerült, a szöveg –olykor igen nehéz szakmai mondanivalója ellenére– könnyen értelmezhető. Elütést csak mutatóba találni a szövegben, és az egyéb hibák sem jelentősek.¹ Nyelvi szempontból az egyedüli pongyolaságnak a polírozás megadási módját találom, ahol nem lehet a leírásból megállapítani, hogy (véltetően) a polírozószer szemcseméretéről vagy az elért végső felületi érdességről van-e szó. Kíváncsú lett volna a tizedespontok helyett a magyar nyelvnek megfelelő tizedesvesszők használata (legalább a szövegben, ha a közleményekből átvett ábrákon erre nem is volt mód). A dolgozat olvasásában csak néhány ábra vagy ezek belső jelzéseinek viszonylag kis mérete okoz gondot, de mindez betudható annak, hogy ezek közleményekből változatlan formában kerültek átemelésre.

II. Áttekintő szakmai értékelés

A dolgozat a diffúzió és szegregáció témakörén belül is igen széles területet ölel fel. A paletta a numerikus szimulációktól a különféle kísérleti módszerekig terjedő metodikai együttest foglal magába. Ahol ez lehetséges, a vizsgált témakör kvantitatív alátámasztása is megtörténik, ami a munka kifejezett érdemei közé tartozik. A választott módszerek relevánsak, a kitűzött problémák tudományos megközelítésére alkalmasak, és alkalmazásuk többnyire eredményes is. Kiemelendő, hogy számos kísérleti módszer meglehetősen speciális, a hétköznapi kísérleti gyakorlathoz képest egyedi eszközökre épül (például magas hőmérsékleten és ultranagy nyomáson végrehajtott hőkezelések vagy izotóp helyettesítési technikák). Ugyanakkor a már-már rutinszerű módszerek között is találunk olyat, ami a kiértékelés dolgában szokatlan helyzet elé állítja a kutatót. Erre példának a transzmissziós elektronmikroszkópi vizsgálatok némelyikét lehet felhozni. Összességében a dolgozat érdekékként könyvelhető el mind az érintett problémák, mind az alkalmazott módszerek sokszínűsége.

¹ A nyelvi hibák viszonylag kis jelentőségűek, így ezeket csak lábjegyzetben jelzem, elkerülendő a bírálat fő tartalmi elemeivel történő összemosást:

(i) Visszatérő központosítási hiba a felsorolásban szereplő „vagy” kötőszó előtt feleslegesen használt vessző (A magyar helyesírás szabályai 247. § d, pont).

(ii) A személynévvel kapcsolatos fizikai jelenségek megnevezésében a Jelölt nem követi a szakmai helyesírási ajánlást (lásd: <https://doktar.titkarsag.mta.hu/helyesiras/szotar-2015.pdf>). Ennek értelmében a különböző személyek nevét „-” jel választja el, majd ezeket a jelenség megnevezésével „-” jel köti össze. Néhány példa a hibákra: Fick-egyenlet (8. old.), Nernst–Einstein-egyenlet (9. old.), Boltzmann–Matano-módszer (22. old.), Kirkendall-effektus (5. fejezetben) stb.

(iii) Néhány példa véltető elírásokra: 28. oldal: a szövegben 0,1 helyett 0,01; 44. oldal utolsó előtti sora: F helyett inkább G kellene; 49. oldal: a 3.9 és 3.10 ábrafeliratok végén szükségtelen szó maradt; 81. oldal: utolsó előtti bekezdés végén az írásjel hiányzik; 91. oldal 5. sor: mm helyett μm ; 100. oldal: „periódikus” (hosszú magánhangzó)

A tézisek 22 közleményre épülnek, amelyek a dolgozat témájában vagy ahhoz igen közeli területek kutatása során születtek. Ezek a tézisek állításainak megalapozására alkalmasak, egyes kifogásokat a megfelelő tézisek tárgyalásánál később említek. A 22 közleményből a Jelölt 8-nak első szerzője, a levelező szerzői szerep mindössze 4 esetben azonosítható egyértelműen, de a Jelölt számos más közlemény esetén is utal arra az értekezésben, hogy az eredmények elérésében érdemi része volt (pl. témavezetőként). A közlemények megjelenési helye az adott terület szakirodalmát tekintve releváns, noha szokatlanul nagy számban találunk a téziseket megalapozó közlemények között konferencia cikkeket. Az egyes fő fejezetek téziseit megalapozó cikkekre kapott független hivatkozások száma 50-80 közötti, ami az eredmények ismertsége tekintetében meggyőző.

A szakterület szakirodalmának alapos feldolgozását a Jelölt láthatóan elvégezte, és a nem saját hivatkozások adatait is bőségesen felhasználta a kapott eredmények kvalitatív és kvantitatív értékeléséhez.

III. Tartalmi megjegyzések és kérdések a fő fejezetek és téziscsoportok szerint

III. 1. Felületi és határfelületi szegregáció nanoszerkezetű anyagokban (2. fejezet; 1.1 és 1.2 tézisek)

A fejezet első része egy olyan modellel foglalkozik (ez az általánosított Fowler–Guggenheim izoterma), amelyben felületi szegregáció történhet. A számítások megmutatták, hogy különböző felületi koncentrációval jellemezhető állapotok létezhetnek, melyeknek létezése részben a hőmérséklet függvénye, illetve ugyanazon tömbi összetételhez két, egymással egyensúlyban lévő felületi összetétel is tartozhat. Utóbbi jelenséget kívánja jellemezni a 2.1 ábra, amelynek abszcisszáján egy relatív mennyiséget látunk, u.i. az 50%-os felületi összetételhez tartozó tömbi összetételre normált móltörtet. Kíváncsi lett volna, hogy az adatokat nem csupán relatív skálán, de a móltörtek tényleges értéke mellett is láthassuk, ami egyúttal a tényleges koncentrációk közötti kapcsolatot is bemutatta volna.

A szerző szegregációról beszél, ha a kiválasztott A–B kétalkotós rendszerben az A komponens által elfoglalt felületi hányad nagyobb, mint az A komponens móltörtje, és deszegregációról, ha kisebb. Utóbbi eset igazából nem jelent szegregációtól mentes állapotot, hiszen felfogható úgy is, mint a másik, B komponens felületi szegregációja. A deszegregáció inkább homogenizálódást jelenthetne, amiről itt viszont nincs szó. Sajnos, az eredmények tárgyalása során kimaradt az az általánosságot biztosító megjegyzés, ami a kölcsönhatási energiák viszonyát pontosítaná (nevezetesen, hogy $V_{AA} < V_{BB}$), ez szüntetné meg azt az érzetet, hogy az A komponens kiválasztása tetszőleges.

A sík atomi rétegeket tartalmazó modellt a szerző később a szemcseméretre vonatkozóan általánosítja. Ezzel kapcsolatban kérdésként merül el, hogy:

K1. Az alkalmazott modellnél kulcsparaméterként lett figyelembe véve a laterális és vertikális koordinációs szám. Mivel valós anyagban a kristályszemcséket különféle kristálylapok határolhatják, a megfelelő határoló felületekkel párhuzamos és arra merőleges síkokban az atomi elrendeződés eltérhet a modellben alkalmazott feltételektől, így a z_v és z_l koordinációs számok sem feltétlenül azonosak. Milyen hatással lehet ez a modell alapján nanokristályos tömbi anyagokra vonatkozó általánosításra?

Az 1.2 tézispontban összefoglalt, a fenti vizsgálatokra vonatkozó állításokat új eredménynek fogadom el. Ugyanakkor meg kell jegyezni, hogy a tézispont alátámasztására a téziszüzetben hivatkozásként szereplő T1.6 közlemény az értekezés irodalomjegyzékéből hiányzik, így annak tartalma az értekezésben nincs kimerítően kifejtve.

A 2. fejezet második fele a szegregációra való hajlam függvényében vizsgálja a rétegek (szemcsék) felületi szegregációs folyamatait. Az alkalmazott modellből kapott egyenletek megoldása jelzi, hogy a tömbi összetétel függvényében különféle felületi szegregációs jelenségek léphetnek fel, azaz a kiválasztott komponens felületi feldúsulása és elszegényedése is végbemehet. A fenti folyamatokat a Jelölt világos összefüggésbe állítja a tömbi anyag fázisdiagramján a korlátozott elegyedésű tartományt jelző határvonalakkal. A szöveg jelzi, hogy az egyes felületi állapotok annak függvényében alakulhatnak ki, hogy milyen a kiindulási állapot összetétele. Ugyanakkor a kiindulási állapotra vonatkozó feltételek egyáltalán nem érthetőek. Míg a fejezet bevezetésében a Jelölt maga is utal az anyagmegmaradás szükségességére, a két kiválasztott kiindulási koncentrációhoz (c_i : 0,001 és 0,999) bemutatott összetételi diagramon (2.10 ábra) a görbék végig $c_i > 0,001$ és $c_i < 0,999$ értékekhez tartoznak. Ha nincs a környezettel anyagforgalom, azt várnánk, hogy a szegregáció esetén a felületi és tömbi koncentráció értékek az átlagot közrefogják. Ugyanígy nem világos, hogy miféle kiindulási állapotra utal a Jelölt a 2.11 és 2.12 ábrák esetén is, ahol a fentihez hasonló ellentmondások látszanak fennállni. A 39. oldal második bekezdésének a végén a Jelölt már arra utal, hogy a rendszer folytat anyagforgalmat a környezetével. Ha azonban a kialakuló állapotok a kiindulási állapotnak a függvényei, joggal feltételezhető, hogy az anyagforgalom módja és az egyéb peremfeltételek is befolyásolhatják a kialakuló végállapotokat. Emiatt:

K2. Kérem a Jelöltet, hogy pontosan írja le a kezdeti és egyensúlyi koncentráció-viszonyokat a felületi szegregációs jelenségekkel kapcsolatban, tegye egyértelművé a rendszer zárt vagy nyílt jellegét, és utóbbi esetben adja meg az anyagforgalom által jelentett követelményeket. Ugyancsak kérem, hogy az anyagmegmaradással kapcsolatos kérdéseket tisztázza.

A fentiekhez kapcsolódó T1.1 tézispont tartalmilag elfogadható, de az első mondat megfogalmazása véleményem szerint nem kellően körültekintő. A tézispont szegregációs vizsgálatokról beszél, aminek alapján az olvasó valós fizikai rendszerekre asszociálhat, szemben azzal, hogy a leírások egy modell viselkedéséről adnak számot. Tényleges fizikai rendszerben mért adatokkal ebben a részben nem találkozunk. A kialakuló felületi morfológia ennek megfelelően szintén nem valós rendszeren végzett észlelés eredménye. Megfontolásra ajánlom a tézispont első mondatának újrafogalmazását annak megfelelően, hogy az utaljon az alkalmazott modell kereteire, illetve a kialakuló fázisok tényleges morfológiája helyett a modellfeltételek szerinti szabadenergia-minimumnak megfelelő fázisrendeződésre.

III. 2. Szilárdtest reakciók többalkotós ötvözetekben (3. fejezet; 2.1 és 2.2 tézisek)

A fejezet első alfejezete a nikkel–króm ötvözetek nitrogénfelnyelésével kapcsolatos jelenségekört öleli fel. A Jelölt megmutatja, hogy az ötvözetbe bejutó nitrogén króm-nitrid kiválásokhoz vezet, melyeknek összetétele és a kiválások morfológiája levezethető a kísérleti körülményekből. A Jelölt hitelt érdemlően igazolja, hogy a nitrogén bejutása az ötvözet szabad felülete irányából uphill („hegyre fel”) diffúzióval történik, és megmutatja, hogy a nitrogén koncentrációgradiense és kémiai potenciáljának gradiense milyen okból lesz egymással ellentétes irányú. Néhány kisebb jelentőségű megjegyzés ehhez a részhez:

– A 42-43. oldalon található leírás a kétalkotós rendszerek diffúziós folyamatairól akkor szigorúan igaz, ha a fázisok megjelenése vagy eltűnése pontosan megfelel a termodinamikai egyensúlyi diagramoknak, a gócképződéssel járó aktiválási energia zérus, és a rendszer összenergiájában a határfelületi energiák elhanyagolhatóak. Ez részben azt is jelenti, hogy a határfelületeken nincs olyan szegregált réteg, amivel az előző fejezet foglalkozott.

– A Jelölt a fugacitás fogalmát váltakozva használja hol gázokra, hol a szilárd anyagban megjelenő, elemi állapotban gáz halmazállapotú komponens aktivitására. A fogalom definíciója szerint² csak az előbbi a helyes, utóbbira aktivitást, kémiai potenciált vagy egyszerűen koncentrációt lehetne alkalmazni (még ha mérni ezeket nem is volna lehetséges az adott fázisban).

– A diffundáló komponensre mint kétatomos gázra utalni megtévesztő, hiszen a fémekben nitrogén atomok diffundálnak, nem molekulák (51. oldal közepe).

A 3.1 és 3.2 ábrák szemléletesen mutatják a diffúzió lefolyásának lehetséges útjait két-, illetve háromkomponensű rendszerekben, amit jól egészít ki a 3.3 ábra. Utóbbival kapcsolatban kérdés, hogy:

K3. A 3.3. ábra két diagramján a fő különbség a γ fázis határát jelző vonal meredeksége a háromszögdiagram A–B élére mint tengelyre vonatkoztatva. A két ábra azonban abban is különbözik, hogy a γ fázis tartalmazhatja-e egyáltalán a G komponenset; az (a) ábra szerint igen, a (b) ábra szerint nem, és ekkor határvonal az A csúcsba tart, a G komponens teljes oldhatatlanságára utalva az A komponensben. Szándékos volt-e ez a különbségtétel, illetve összefügg-e ez a γ fázist határoló tartomány alakulásával az A–B arány változásakor?

A kísérleti eredmények között több esetben is szerepel, hogy a Ni–Cr ötvözet felületén króm-nitrid réteg alakul ki. Ez további kérdéseket vet fel:

K4. Króm ötvözetek (pl. rozsdamentes acél) esetén ismert, hogy a felületükön jól homogenizált ötvözet esetén is krómra nézve dús oxidréteg alakul ki akár szobahőmérsékleten is. Megtörténhet-e ez a nikkel–króm ötvözeteknél is? Elképzelhető-e, hogy a felületen kialakuló króm-nitrid réteg a kísérlet kezdetén is jelen lévő oxidréteg átalakulásából származik? Ez esetben ugyanis a felület alatti réteg természetes módon krómra nézve szegényebb, és így a króm-nitrid fázis képződéséhez is hiányzik a fémes komponens. Ellenőrizték-e a kiindulási ötvözet felülethez közeli mélységi összetételét a nitridálást megelőzően?

A 3.1.6 alfejezet az ammónia–hidrogén gázkeverékben történő nitridálással foglalkozik, aminek segítségével a tiszta nitrogénes kezeléssel sokkal intenzívebb nitridképződés érhető el. Nem vonva kétségbe a kísérleti eredményeket, jelezni kell, hogy a Sievert-törvényre alapozó elemzés alapjaiban hibás. A Sievert-törvény ugyanis egyensúlyi összefüggés, míg a nitrogénelnyelés ebben a rendszerben egyensúlytól igen távoli dinamikus folyamat, amelyet egyensúlyi összefüggésekkel nem lehet értelmezni. A paradoxon ott tűnhetett volna fel, hogy az ammónia bomlásának egyensúlyi állandóját felhasználó számítás légköri nyomásnál kisebb egyensúlyi N_2 nyomáshoz vezet (3.3 táblázat). Ha így van, miért lenne effektívebb a folyamat 973 K hőmérsékleten kis nitrogén nyomáson, szemben a korábban ismertetett, közel 1400 K-en és 6000 bar nyomáson végrehajtott kezelésekhöz képest? Ugyancsak árulkodó, hogy a nyomás megadása helyett az 54. oldal első bekezdésének végén az áramlási sebesség meghatározó mivoltát hangsúlyozza a Jelölt, holott egyensúlyi körülmények között ennek nem szabadna hogy jelentősége legyen. A pontos értelmezéshez szükséges elemzést annak hosszadalmas mivolta miatt függelékben adom meg. Nyilvánvaló, hogy mivel a behatolási együttható kifejezésében (lásd az 57. oldal nem számozott egyenleteit) szerepel az egyensúlyi közelítésben számolt nitrogén nyomás, annak értékei nem lehetnek helyesek, így ez a számítás nem tekinthető megalapozottnak.

Az ammónia–hidrogén gázkeverékben végzett nitrogénezés következtében fellépő jelenségek a bíráló véleménye szerint nem állíthatók teljes analógiába a korábban részletezett és tisztán nitrogén

² Lásd pl.: Erdey-Grúz Tibor: A fizikai kémia alapjai, (4. kiadás), Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1972., 193-194. old.; dr. Harmatha András: Termodinamika műszakiaknak, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1982., 207-208. old.; Berecz Endre: Fizikai kémia (2. kiadás), Tankönyvkiadó, Budapest, 1988., 31. és 16. old.; P. W. Atkins, Fizikai kémia I. Egyensúly, Tankönyvkiadó, Budapest, 1992., 5.3 fejezet, 122-126. old.

gázban végzett vizsgálatokkal. Ennek oka, hogy a nikkelen a hidrogén oldódik, méghozzá a hőmérséklet emelkedésével növekvő mértékben³, így a szilárd rendszer eggyel több komponenst tartalmaz. Az egyensúlyi hidrogén oldhatóság nikkelen 273 és 973 K között két nagyságrendnél többet változik, az értekezésben bemutatott vizsgálatok hőmérsékletén az egyensúlyi koncentráció tiszta nikkelen néhány század atomszázalék (megjegyezve, hogy a hidrogén belépés sem szükségképpen egyensúlyi folyamat, hanem a fém hidrogénnel /is/ túltelítődhet, lásd a függelék). Ugyanakkor az egyensúlyi nitrogén koncentrációt nikkelen a szakirodalom csak nikkelen olvadási esetén adja meg nullától különböző értéknek; valószínűleg ezért utal a Jelölt maga is arra a 3.12 ábra grafikonjai kapcsán, hogy a felületre extrapolálva a kísérleti görbéket azoknak az origóba kellene tartaniuk. A dinamikus körülmények között a fémbe oldott hidrogén koncentrációja így összemérhető is lehet a nitrogénével, ha ugyan nem nagyobb annál. A hidrogén elnyelése ugyancsak rácsexpanszióhoz vezet, aminek hatására az összes komponens diffúziósebessége megnőhet. Ez –a dolgozatban elemzett szerkezeti tényezőkhöz túl– ugyancsak hozzájárulhat a felszínre történő nikkelen diffúzióhoz. A fentiek értelmében

K5. Kérem a Jelöltet, válaszában elemezze a hidrogén lehetséges hatását a nikkelen–króm ötvözetek ammónia–hidrogén gázkeverékben végrehajtott kezelésére.

A fent felsorolt kifogások a 2.1 tételben megfogalmazott állításokat nem érintik, azokra nézve periférikus jelenségkörre vonatkoznak, így a 2.1 tétel új eredményként fogadható el.

A 3.2 alfejezet szilárd fázisban diffúzió során létrejövő mintázatképződéssel foglalkozik. A vizsgált rendszerek száma összesen 3, amiknek közös vonásai a 67. oldalon vannak összefoglalva. A jelölések feloldása nélkül elég nehezen követhető, hogy melyik összetétel mellett melyik komponens felel meg a 3.2 ábrán A, B és C jelzésű komponenseknek. Még nehezebb követni az érvelést a négyalkotós Ni–Co–Fe–Mg rendszer esetén.

Noha az értekezésben felsorolt adatok együttesen elegendően a 2.2 tételponthoz foglaltak elfogadásához, nem mehetünk el amellett, hogy a tételponthoz alátámasztására felsorolt T2.6 közlemény említése irreleváns. Az adott közlemény az 5. fejezetben mintegy mellékesen említve szerepel mindössze egy alkalommal, és az abban vizsgált anyagi rendszert (Zn/CuTi) az értekezés 3. fejezete egyáltalán nem tárgyalja (sőt, még csak nem is említi).

III. 3. Kölcsönös diffúziós vizsgálatok (4. fejezet; 3.1 és 3.2 tételisek)

A 4.1 alfejezet tartalmazza annak a kísérletsornak a leírását, amely a Ni–Fe–Cu rendszerre jellemző diffúziós együtthatók meghatározását célozta. A szakirodalmi előzményeket ez a kísérlet sorában haladta meg, hogy nem két, hanem három diffúziós út egyetlen metszéspontjára vonatkozóan végzi el a diffúziós együtthatók kiszámítását, ezzel megnövelve az összehasonlítható mérési eredmények számát.

A kísérlettervezéssel kapcsolatban a Jelölt megjegyzi, hogy erre alkalmas rendszereket nem könnyű kiválasztani, illetve a megfelelő összetételek kiválasztásához „kell egy kis szerencse” (71. oldal utolsó bekezdése). Vélhető, hogy a szerencsére történő spekulációnál azért alaposabb kísérlettervezés előzte meg a méréseket, ezért

K6. Kérem a Jelöltet, mutassa be, milyen stratégia alapján választotta az értekezésben megadott mintákat a vizsgálatokhoz.

A kísérleti leírás szerint a mintákat 20 bar egytengelyű nyomás alatt hőkezelték. Felmerül ennek kapcsán a kérdés, hogy

³ Lásd pl.: Y. Ebisuzaki et al., *J. Chem. Phys.* **46** (1967) 1378-1381; X. Y. Wu et al., *Scr. Mater.* **36** (1997) 227-231; <https://www.rebresearch.com/H2sol2.htm>

K7. Az egytengelyű nyomás a vizsgálat hőmérsékletén vezetett-e a nyomás irányában zsugorodáshoz és a keresztirányú méretek növekedéséhez olyan mértékben, ami esetleg befolyásolhatta az anyagtranszport folyamatokat?

Ebben az esetben ugyanis csak a minta középtengelye közelében lévő zónáról jelenthető ki, hogy az anyagtranszport folyamatok iránya a kezdeti koncentráció-gradienssel (és a külső nyomóerővel) szigorúan párhuzamos, másutt viszont az arra merőleges irányba való kiterjedésnél az egyes komponensek transzportja nem feltétlenül azonos sebességű. (Hasonló kérdés a 4. fejezet további vizsgálatainak kapcsán is felmerülhet.)

A kísérletek kiértékelése megmutatta, hogy noha egyes esetekben az egy adott kísérletből származtatott diffúziós együtthatók értékének relatív hibája az elfogadható 10-15%-os sávban van, ez más kísérletekre már nem igaz, és különösen a különböző minták elemzéséből származtatott adatok esnek egymástól igen távol. Ennek kapcsán a Jelölt rámutat, hogy a trésszer diffúziós együtthatókat kiszámítva a hiba még tovább nő, ugyanakkor ilyen adatot a dolgozat nem mutat be. Ezért:

K8. Kérem a Jelöltet, szemléltesse röviden azt, hogy a trésszer diffúziós együtthatók milyen nagyságrendű hibával terheltek.

A 3.1 tézispontot elfogadom, mert bár ez nem jelenít meg a korábbi eredményekhez képest új mért mennyiséget vagy jelenség leírást, tudományos alapossággal mutat rá a kutatásban elfogadott eljárások korlátaira, ezzel hozzájárul a tudományos módszerek továbbfejlődéséhez.

A 4.2 alfejezet részletesen bemutatja a Ni–Al rendszerben az Ni_3Al névleges összetételű fázist behatároló koncentrációjú mintákon végzett vizsgálatokat. A kísérleti leírások kifejezetten alaposan megtervezett és kivitelezett, olykor nagy leleményt igénylő vizsgálatokra utalnak, olyannyira, hogy még a Ni–Al fázisdiagramra vonatkozó következtetés levonására is adódott lehetőség a diffúzióra vonatkozó adatok kimérésén túl. Az erre vonatkozó 3.2. tézispontot új eredménynek fogadom el.

IV. 4. A Kirkendall-effektussal kapcsolatos kutatások (5. fejezet; 4.1 és 4.2 tézisek)

Az 5.1. alfejezet a Kirkendall-síkok stabilitásával kapcsolatos kísérleti vizsgálatokat, míg az 5.2 alfejezet a kapcsolódó számítógépes szimulációkat mutatja be. A kísérleti rész példákat hoz fel a Kirkendall-síkok lehetséges számának megfelelő rendszerekre, köztük az instabil Kirkendall-síkot tartalmazó rendszerre is. Ezzel kapcsolatos kérdés:

K9. A Kirkendall-sík instabilitásának alátámasztására bemutatott 5.4.b, ábra azt jelzi, hogy a jelzőként használt inert mikrorészecskék a teljes diffúziós tartományban szétszóródnak, ahol a mátrix összetétel a két határösszetétel közé esik. Általánosnak tekinthető-e ez a viselkedés?

A szimulációkat bemutató 5.2 fejezetet viszonylag szűkszavúnak találom:

K10. A végeelem-módszer leírása ugyan érthető, ezt követően azonban az eredmények grafikus bemutatásáig túl nagy ugrás vezet. A leírásból számomra nem vált világossá, hogy a folyamat időbeni lefolyásával a vonatkozó közlemény szerzői foglalkoztak-e, a bemutatott ábrák a diffúziós folyamat milyen előrehaladásához tartoznak és a bemutatott görbék milyen sajátágaikban változnak a folyamat előrehaladtával. Kérem a Jelöltet, röviden világítsa meg a fenti kérdéskört.

A fentiek ellenére a 4.1 tézispontot elfogadom, véleményem szerint az megfelelően ötvözi a kísérleti és numerikus szimulációk egyébként összhangban lévő eredményeit.

Az 5.3 alfejezet témája az üregképződés mag–héj szerkezetű nanorészecskékben (hordozón nyugvó félgömbökben). A Jelölt által elvégzett munka kétféle összetevő-párra vonatkozik (Ag/Au és Ag/Pd). A bemutatott adatok meggyőzően támasztják alá a belső üreg kialakulásához, majd az

üreges szerkezet zsugorodásához vezető folyamatokat, továbbá ezeknek a diffúziós együttthatók viszonyától való függését. Az erre vonatkozó 4.2 tézispontot új eredménynek ismerem el.

VI. Összefoglalás

Jelen értekezés nagyszámú kísérleti adatot felvonultató mű, amely mögött nemcsak sokrétű kísérleti tevékenység és elvi értelmezési törekvés áll, de a Jelölt kitér a jelenségek gyakorlati vonatkozásaira is. Az értekezésben foglalt kutatási eredmények mértékadóak, publikációkkal kellően alátámasztottak, és ezekben a Jelölt szerepe többnyire jól azonosítható. A tézisekben foglalt állításokat összességében elfogadom (egy helyen a pontosabb megfogalmazásra tett javaslatot és két helyen a vonatkozó közleményekkel kapcsolatos kifogást korábban már jeleztem).

A fentiek alapján javaslom az értekezés nyilvános vitára való kitűzését és sikeres védelem esetén az MTA doktora cím odaítélését.

Budapest, 2020. március 9.



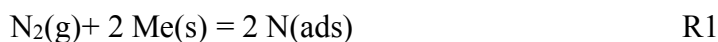
Péter László

Függelék:

A nitrogén elnyeléséről (az értekezés 3.1 fejezetéhez kapcsolódóan)

A, Nitrogén elnyelése tiszta nitrogéngázból

A nitrogén elnyelődésének kinetikai értelmezéséhez az alábbi folyamatokat kell figyelembe vennünk:



A fenti reakcióegyenletekben a (g) jelölés a gázfázisra utal, Me(s) a szabad felületi fématom, N(ads) a felületen adszorbeált nitrogénatom, N(abs, $x=0$) pedig a fémbe abszorbeált nitrogénatom a felülettől nulla távolságban, azaz lényegében közvetlenül a felületi fématomok alatt.

Legyen θ a felület relatív borítottsága a N(ads) részecskével, akkor az Me(s) relatív borítottság értéke $1 - \theta$. Ekkor a két fenti folyamatnak megfelelő kinetikai egyenletek:

$$k_1 p (1 - \theta)^2 = k_{-1} \theta^2 \quad \text{E1}$$

$$k_2 \theta = k_{-2} c_0 (1 - \theta) \quad \text{E2}$$

Az egyensúly miatt itt c_0 , azaz a felületre extrapolált fémbe oldott nitrogén koncentráció helyett egyszerűen c is írható lenne, de a későbbiek miatt érdemes megtartani ezt a jelölést. Ugyanezen okból nem kellett a gázfázisban megkülönböztetni a nitrogén parciális nyomását annak nyomásától bárhol a rendszerben. Az E2 egyenlet mindkét oldalát négyzetre emelve és a két egyenletet egymással elosztva megkapjuk, hogy

$$c_0 = (k_1 / k_{-1})^{1/2} (k_2 / k_{-2}) p^{1/2} \quad \text{E3}$$

ami a Sievert-törvénnyel analóg, azaz annak kinetikai úton történő kifejezése, és az állandók összevonása adja a folyamatra a Sievert-konstanst. A levezetés ugyanakkor megmutatja, hogy a gáz elnyelés köztitermékeken keresztül történik. Az egyensúlyi relatív borítottság ugyancsak kifejezhető, ha az E3 egyenletet E2-be visszahelyettesítjük:

$$\theta = [1 + (k_{-1} / k_1 p)^{1/2}]^{-1} \quad \text{E4}$$

A relatív felületi borítottság természetesen az egyensúlyi koncentrációval is kifejezhető, ha az E3 és E1 egyenletekből a nyomást küsszöböljük ki.

B, Nitrogén elnyelése ammónia–hidrogén gázelegyből

Az ammónia szintézisét vas katalizátor mellett végzik. A hidrogén egyensúlyi oldhatósága vasban kisebb, mint nikkelen. A nikkelen más folyamatokhoz ugyancsak alkalmas hidrogénező katalizátornak.

Az ammónia bomlása gázfázisban viszonylag lassú folyamat ahhoz képest, amilyen körülményeket a fémfelület biztosít a reakcióhoz. Így a nikkelen(ötvözet) jelenléte az ammóniát is tartalmazó gázkeverékben katalitikus hatást fejt ki. A gázáramlási sebesség épp azért válik a folyamatban fontossá, mert a kiindulási anyagoknak el kell jutniuk a fém felületéhez, illetve a termékeknek el kell távozniuk onnan.

A folyamat nemegyensúlyi körülmények között például a következőképpen írható fel:

$\text{NH}_3(\text{g}) = \text{NH}_3(\text{g},0)$	R3 (transzport)
$\text{NH}_3(\text{g},0) + \text{Me}(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{ads})$	R4 (adszorpció)
$\text{NH}_3(\text{ads}) + \text{Me}(\text{s}) = \text{N}(\text{ads}) + \text{H}(\text{ads}) + \text{H}_2(\text{g},0)$	R5 (bomlás)
(e folyamat esetleg több lépésre is szétbontható)	
$2 \text{N}(\text{ads}) = \text{N}_2(\text{g},0) + 2 \text{Me}(\text{s})$	R6 (nitrogén rekombináció)
$\text{N}(\text{ads}) = \text{N}(\text{abs}, x=0)$	R7 (nitrogén belépés, u.a. mint R2)
$2 \text{H}(\text{ads}) = \text{H}_2(\text{g},0) + 2 \text{Me}(\text{s})$	R8 (hidrogén rekombináció)
$\text{H}(\text{ads}) = \text{H}(\text{abs}, x=0)$	R9 (hidrogén belépés)

A felírásból látható, hogy az R3 reakció kizárólag a komponens transzportjára vonatkozik, így a rendszer érzékeny lesz az anyagellátásra a konvekción és a komponens gázfázisban fennálló koncentráció-gradiensén keresztül. Az R6 és R7 reakciók (de ugyanúgy az R8 és R9) versengő párhuzamos folyamatok, míg az azokat megelőző lépések sorosak.

Anyagismeret alapján feltételezhető, hogy az R6 reakció lényegében irreverzibilis, azaz az adszorbeált nitrogénatomoknak az elbomló ammónia a szinte kizárólagos forrása. Ez alapján az is kijelenthető, hogy a gázfázisú egyensúly:



nem áll be, és a tényleges nitrogén nyomás a katalizátor felületétől távol messze elmarad az egyensúlyi számításból kapható eredménytől. Másképp fogalmazva, az R10 reakció sebessége kicsi az R4-R6 soros reakcióegyüttes sebességéhez képest.

Az ammónia–hidrogén elegyben végzett nitridálás nagy sebessége jelzi, hogy a nitrogén elnyelő képesség kimagasló a nitrogénben végzett kezelésekkkel összehasonlítva. Az azonban tévedés, hogy a nitrogén forrás ugyanúgy nitrogén molekulákból állna, mint a nitrogéngázban végzett kezeléskor. Ellenkezőleg, *a folyamat kulcsa a felületen adszorbeált atomos nitrogén, aminek felületi borítottsága a folyamatos bomlás mellett akár nagyságrendileg is meghaladhatja azt az értéket, ami tiszta nitrogénnel egyensúlyba hozva egyáltalán elérhető.* Hasonló állítás tehető a hidrogénről is, lévén az adszorbeált hidrogénatom is megjelenhet a folyamatban köztitermékként.

Meg kell jegyezni azt is, hogy az ilyen dinamikus folyamatokhoz tévesen szoktak gáz fugacitást rendelni. Esetünkben az ekvivalens nitrogén fugacitás azzal a nitrogéngáz nyomással lenne kapcsolatban, amellyel a katalizátort egyensúlyba hozva ugyanaz a köztitermék felületi koncentráció (borítottság) áll be, mint a dinamikus rendszerben. Elképzelhető azonban, hogy a dinamikus rendszerben elért $\text{N}(\text{ads})$ borítottság semmilyen nagy egyensúlyi N_2 nyomás mellett nem elérhető. Így abba a csapdába kerülünk, hogy nem egyensúlyi folyamatot próbálunk egy virtuális egyensúlyi paraméterrel jellemezni.

Elgondolkodtató, hogy a hidrogéngáznak az elegyben mi a szerepe, hiszen az $\text{N}(\text{ads})$ részecskék képződésében nem játszik szerepet. Elképzelhető, hogy a konstans hidrogén koncentráció kiküszöböli azt a bizonytalanságot, amit a katalizátor felülete közelében változó (és az ammónia bomlása által is nagyban befolyásolt) hidrogén nyomás okozhat.