

Válasz Dr. Péter László bírálói véleményére

Köszönöm Bírálómnak, Dr. Péter Lászlónak az MTA doktorának értekezésem gondos átolvasását és bírálatát, örülök, hogy a dolgozatban foglaltakat könnyen olvashatónak találta. A bírálatában feltett kérdéseire és megjegyzéseire a következőkben válaszolok.

A metallográfiai mintaelőkészítés során általában a csiszoló/polírozószer szemcseméretét szokás használni, a felület érdességét konvencionális mikroszkópos módszereknél nem adjuk meg. A tizedesvesszők használata egy magyar nyelven íródott dolgozatban valóban kívánatos lett volna, ezzel teljes mértékben egyetértek, a hibáért elnézést kérek. Ami az elírásokat illeti, megint egyetértek a bírálóval. A 28. oldalon a „Érdemes megjegyezni, hogy pl. a $\xi = 0.1$ -hez tartozó görbét...” kezdetű mondat helyesen „Érdemes megjegyezni, hogy pl. a $\xi = 0.01$ -hez tartozó görbét...” hangzik. A 44. oldal utolsó sora: „Ekkor az F koncentrációja a precipitációs front irányában növekszik...” helyesen „Ekkor a G koncentrációja a precipitációs front irányában növekszik...”. A 3.9 és 3.10 ábra szövegével kapcsolatos megjegyzés is helyes. A 91. oldalon az 5mm helyett helyesen 5 μ m-t kellett volna írnom. Habár igyekeztem követni a magyar helyesírás szabályait, valamint a szakma helyesírási ajánlásait, ennek ellenére a többszöri újraolvasás után is maradtak sajtóhibák a dolgozatban, emiatt kérem bírálóm megértését.

Bírálóm észrevételezi, hogy a tézisek alapjául szolgáló közlemények közt viszonylag nagy számban találhatók konferencia cikkek. Ezek a Defect and Diffusion Forum c. referált folyóiratban jelentek meg, amely a diffúzióval foglalkozó kutatói közösség 4, újabban 3 évente megrendezésre kerülő DIMAT (Diffusion in Materials) konferenciájának publikációs felülete. Az itt megjelent referált munkákat a területtel foglalkozó kutatók előszeretettel olvassák és hivatkozzák, ez a magyarázata a DDF-beli publikációk nagy számának.

2. fejezet Felületi és határfelületi szegregáció nanoszerkezetű anyagokban

Bírálóm 2.1 ábrára vonatkozó megjegyzésével kapcsolatban azt mondhatom, hogy valóban jobb lett volna abszolút skálán ábrázolni az adatokat, viszont a szakirodalomban a relatív megjelenítés az elfogadott^{1,2}, emiatt követtem én is ezt az ábrázolási módot.

A szegregáció-deszegregáció ilyen megkülönböztetése valóban csak akkor értelmes, ha a $V_{AA} < V_{BB}$ feltétel nevesítve van, ezt a fejezet expliciten nem tartalmazza.

Kérdés:

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?

Változtatva a koordinációs számokat, azaz a szabad felület orientációját, más-más egyensúlyi atomi elrendeződést kapunk. A modell nem elég komplex ahhoz, hogy kantitativ becsléseket adjon három dimeziós objektumok határfelületéről, ahhoz azonban elég jó, hogy áttekintést nyújtson a lehetséges

1 J. Cabane and F. Cabane. Equilibrium segregation in interfaces. In J. Nowotny, editor, Interface Segregation and Related Processes in Materials, pages 1–159. Trans Tech Publications, Zürich, 1991.

2 P.A. Dowben, A. Miller: Surface Segregation Phenomena by CRC Press, 1990.

egyensúlyi állapotokról, megmutassa milyen lehet a határfelület közelében a komponensek egyensúlyi koncentrációeloszlása. A válasz tehát az, hogy ugyan pontos leírást nem kapunk egy ilyen egyszerű megközelítésből, kvalitatív becslésre azonban mindenképpen alkalmas. Egyébként az eredmények ha minden részletében nem is, de alapvetően megegyeznek a modell továbbfejlesztéséből kialakult 3 dimenziós SKMF (Stochastic Kinetic Mean Field Model) modell eredményeivel^{3,4,5}.

Kérdés:

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.

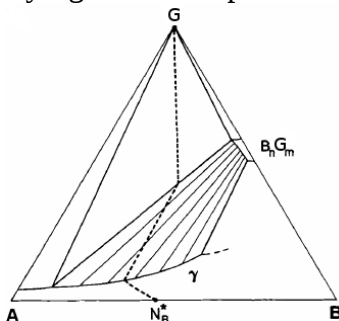
A szegregációs jelenséget ebben az alfejezetben olyan kétalkotós anyagokban vizsgáltam, melyekben nem az alkotók részarányát, hanem a kémiai potenciált rögzítettem úgy, hogy a rendszer a kétalkotós fázisdiagram kétfázisú tartományában maradjon. Ilyenkor megengedjük a koncentráció változását, a minta a környezetével nyílt kapcsolatban van. Emiatt fordult az elő, hogy a végállapotban a minta átlagos összetétele eltért a kiindulási összetételtől. Ebben az esetben tehát a rendszer nagykanonikus sokaságát kell minimalizálnunk az atomi rétegek összetételére vonatkozólag. Mivel ez a film vastagságának is függvénye, vizsgálható a filmvastagság változtatásának hatása is. A minimumnak megfelelő koncentrációprofil iterációs eljárással, egy variációs elvet alkalmazva kerestük meg.

3. fejezet Szilárdtest reakciók többalkotós ötvözetekben

Kérdés:

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 komponenst; 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 kérdésben említett ábrával a háromalkotós állapotábrán a hegyre fel diffúziót akartam szemléltetni. A fázishatár A-nál való viselkedése ezt nem befolyásolja, a különbségtétel nem volt szándékos, ez önmagában nem magyarázza a γ fázis határának alakulását. A jelenség ugyanúgy magyarázható akkor is ha a G oldékonysága az A komponensben nem nulla (ld. az alábbi ábrát).



3 Tomán, J., Schmitz, G., Erdélyi, Z.: *Linear-parabolic transition in reactive diffusion: a concept of kinetic modelling* Comput. Mater. Sci. **138** 183-191, (2017)

4 Zaporozhets, T., Taranovskyy, A., Jáger, G., Gusak, A., Erdélyi, Z., Tomán, J.: *The effect of introducing stochasticity to kinetic mean-field calculations: Comparison with lattice kinetic Monte Carlo in case of regular solid solutions* Comput. Mater. Sci. **171** (171), 1-7, (2020)

5 <http://skmf.eu/>

A fugacitás fogalmát a disszertációban a gáz halmazállapotú komponens kémiai aktivitásának jelölésére használtam megkülönböztetve azt a szilárd halmazállapotú komponensektől. Mivel a fogalmat csak a szilárd anyag felületén lévő gáz illetve a szilárd anyagban jelenlévő, elemi állapotban gáz halmazállapotú komponens aktivitására értettem, nem gondoltam, hogy ez félreértést okozhat.

A szilárd anyagba diffundáló komponens valóban nem a N₂ molekula, ez tévesen szerepel az 51. oldalon.

Kérdés:

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 Bíráló által felvetett problémát a kísérletek során úgy próbáltuk elkerülni, hogy a nagy tisztaságú alapanyagokból ívolvasztással előállított ötvözetekből kivágott mintadarabok rekrisztallizáló és homogenizáló hőkezelését (1373 K-en 100 h) Ar+10 vol%H₂ (H₂O ≤5 ppm) 10⁵ Pa nyomású gázkeverékben végeztük el. Ez a gázkeverék a tapasztalataink szerint megóvjá a mintát a felületi oxidréteg kialakulásától. Mindemellett a Bírálónak igaza van, valóban keletkezhet oxid film a minta felületén miközben az előhőkezelő kemencéből átrakjuk azt a hőkezelő kemencébe. Az így keletkezett oxid film azonban legfeljebb néhány nanométer vastag lehet, ezért nem várható a króm kiürülése a felület közelében. Fontosnak tartom megjegyezni, hogy a nitridáló hőkezelések után a minta felületét minden esetben röntgen diffrakciós méréssel (hengeres textúrakamerával) ellenőriztünk és nem tapasztaltunk oxidációra utaló fázisképződést.

Ami az ammónia bomlásából számított nitrogén nyomást illeti, M.Katsura⁶ alapján a következőket tudom mondani.

Több helyen találkozni azzal, hogy az NH₃ kinetikailag kedvezőbb nitridáló szer mint a N₂. Két lényeges dolgot kell megemlíteni: az NH₃ használata lerövidíti a reakcióidőt, valamint a nitrid lényegesen alacsonyabb hőmérsékleten képződik. Az a tény, hogy a vas, molibdén vagy urán nagyobb nitrogéntartalmú nitridjei csak áramló NH₃ vagy NH₃-H₂ gázkeverék alkalmazásával állíthatók elő, arra utalhat, hogy az áramló gáz/gázkeverék rendkívül magas nitrogén aktivitással rendelkezik. Ha az NH₃ elég nagy sebességgel áramlik egy meleg zónán keresztül, az NH₃ disszociációja bizonyos mértékben lefojtható. Más szavakkal, olyan állapotot lehet létrehozni, ahol az $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ disszociációs egyensúlyt nem érik el. Ebben a helyzetben az NH₃-t instabil állapotúnak kell tekinteni a disszociációs egyensúly szempontjából és az áramló NH₃ nagy nitrogén aktivitása épp ennek az instabilitásnak lehet a következménye. Az áramló NH₃ nitrogén aktivitását a következőképp számíthatjuk ki:

Az instabil NH₃ nitrogén aktivitásának kiszámítására gyakran használták a

$$K_p = \frac{(p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}})^2}{(p_{\text{N}_2}^{\text{eq}})(p_{\text{H}_2}^{\text{eq}})^3}$$

relációt, amely a három gáz $p_{NH_3}^{eq}$, $p_{N_2}^{eq}$ és $p_{H_2}^{eq}$ egyensúlyi parciális nyomásait kapcsolja össze az egyensúlyi állandóval. Kétséges lehet, hogy az így származtatott K_p egyensúlyi állandót felhasználhatjuk-e az instabil gázkeverék esetén, mivel a K_p értékét egy adott hőmérsékleten a a gázok egyensúlyi parciális nyomásai határozzák meg. A kemence legmelegebb tartományán keresztül áramló NH_3 -ból keletkező instabil NH_3 , H_2 és N_2 gázkeverék nitridáló vagy hidridáló szerként is működhet, így a gázkeveréknek nagy nitrogén- és hidrogén aktivitása is lehet, amely a keverék növekvő instabilitásával tovább növekedhet. Amikor a fém érintkezik az NH_3 -al, a következő három reakció játszódhat le:



Az (A) reakciót, ami az NH_3 disszociációja, a fém katalizálja. A (B) és (C) reakciók a nitrid és hidrid kialakulását írják le.

Termodinamikai egyensúlyban mindhárom gáz megtalálható a keverékben, és ezek parciális nyomását egyértelműen meghatározza az (A) folyamat adott hőmérséklethez és nyomáshoz tartozó egyensúlyi állandója. Amennyiben fém is van az atmoszférában, az (A) folyamattal párhuzamosan végbemehet mind az a (B), mind a (C) folyamat. Ilyen körülmények közt az NH_3 nitridáló, vagy hidridáló szerként viselkedhet attól függően, hogy a (B), vagy a (C) folyamat preferált. Az ammónia nitrogén aktivitása megegyezik az N_2 aktivitásával, ugyanakkor az NH_3 hidrogén aktivitása pedig a H_2 -ével, mivel termodinamikai egyensúly áll fenn a gáz fázisban. Előállítható azonban egy olyan állapot, ahol a disszociációs egyensúly nem áll fenn, pl. drasztikus módon lecsökkentjük az ammónia disszociációját úgy, hogy azt nagy sebességgel áramoltatjuk. Esetünkben a gáz áthalad a mintát tartalmazó kemencén, ahol a hőmérsékleteloszlás olyan, hogy a hőmérséklet a cső közepén (ahol a minta van) a legnagyobb és a két vége felé csökken. Noha az NH_3 gáz áramlása révén a disszociáció mértéke az egyensúlyi disszociációs fok alá kényszeríthető, a disszociáció teljes elnyomása lehetetlen. A termikus disszociáció mértéke számos kísérleti tényezőtől függ, úgymint a legmelegebb zóna hőmérséklete, a hőmérséklet eloszlása, a kiindulási gázkeverék ammóniatartalma, a gáz áramlási sebessége, a reaktor falának felületi tulajdonságai, a minta, valamint az egész rendszer geometriája. Az áramlási sebesség csökkenésével a disszociáció foka az egyensúlyi értékhez közelít. Ez alapján érdemes az egyensúlytól eltérő összetételű gázkeverékkel, valamint az áramlási sebesség változtatásával kísérletezni. Ha pl. a fém hajlamos a nitrid képződésére, akkor a (B) nitridációs reakció az NH_3 katalitikus bomlásával párhuzamosan folyik. Így egy olyan állandósult állapot érhető el, amelyben az NH_3 , H_2 és N_2 gázok parciális nyomása, valamint a nitrid összetétele egyenként meghatározottak és időben állandók. Meg kell jegyezni azonban, hogy ez nem jelenti a gázfázis egyensúlyát, hanem csak azt, hogy a lokális egyensúly áll fenn a gáz és a nitrid fázis között. Vagyis az (A) reakciót a gáz áramlásával egy nemegyensúlyi állapotba kényszerítjük, míg a (B) reakció a megfelelő sebességgel megy végbe elérve az egyensúlyi állapotot, amikor is a nitrid aktivitása megegyezik a gázkeverék nitrogén aktivitásával. Ezt a részleges egyensúlyt a következőképp írhatjuk le:

$$2\mu(NH_3) = 2\mu(N \text{ a nitridben}) + 3\mu(H_2) \quad (1)$$

ahol μ a kémiai potenciált jelöli

$$\mu(NH_3) = \Delta G_f^\circ(NH_3) + RT \ln(p_{NH_3}) \quad (2)$$

$$\mu(H_2) = RT \ln(p_{H_2}) \quad (3)$$

A fenti egyenletekben a nyomás atmoszférában értendő, $\Delta G_f^\circ(NH_3)$ az ammónia sztenderd képződési energiája, vagyis a három komponens 1 atm-ánál érvényes szabadenergiáinak különbsége:

$$\Delta G_f^\circ(NH_3) - \frac{1}{2}\Delta G_f^\circ(N_2) - \frac{3}{2}\Delta G_f^\circ(H_2) \quad .$$

A (2) és (3) egyenletet az (1)-be írva:

$$\mu(N) = \Delta G_f^\circ(NH_3) + RT \ln \left(\frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{3/2}} \right) \quad (4)$$

Ahogy a forró zónán átáramlik az ammónia, NH_3 , H_2 és N_2 gázokból álló instabil gázkeverék keletkezik. Ebben az esetben az ammónia nyomása nagyobb, mint az egyensúlyi érték, a hidrogén és a nitrogén nyomása pedig kisebb. A korábbiaknak megfelelően a gáz fázis nitrogénjének kémiai potenciálja a lokális egyensúly miatt megegyezik a nitrid $\mu(N)$ kémiai potenciáljával. Látható, hogy ez csak a $p_{NH_3}/p_{H_2}^{3/2}$ hányadostól függ és független a keverékben jelenlévő nitrogén nyomásától. A (4) egyenlet alapján, ha ez a hányados növekszik, akkor növekszik a $\mu(N)$ is. Eszerint a nitrogén kémiai potenciálja egy ilyen instabil keverékben sokkal nagyobb lehet, mint az 1 atm nyomású N_2 kémiai potenciálja, vagy mint az egyensúlyi gázkeverékben lévő nitrogén kémiai potenciálja. A kémiai potenciál és az aktivitás közti összefüggés:

$$\mu(N) = RT \ln(a_N) \quad (5)$$

A (4) és (5) egyenletek alapján:

$$a_N = \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{3/2}} \exp \left(\frac{\Delta G_f^\circ(NH_3)}{RT} \right) \quad (6)$$

Mivel a képződési szabadenergia összefügg a reakció egyensúlyi állandójával:

$$\Delta G_f^\circ(NH_3) = -RT \ln(K_p) \quad , \quad (7)$$

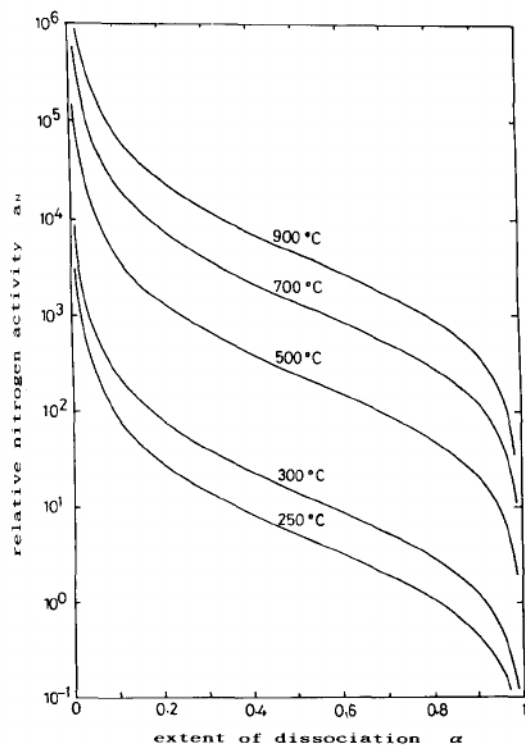
a nitrogén aktivitása felírható:

$$a_N = \frac{1}{K_p} \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{3/2}} \quad (8)$$

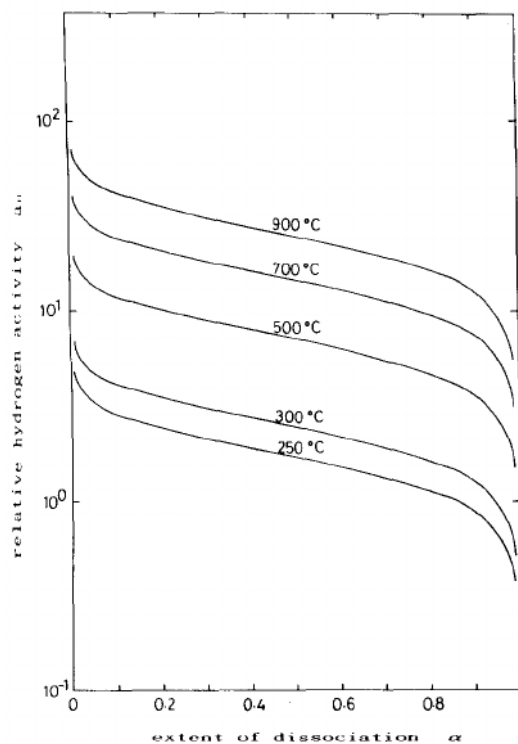
A fémhidrid képződésre érvényes kifejezéshez hasonló módon juthatunk:

$$a_H = \left(\frac{1}{K_p} \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2}} \right)^{1/3} \quad (9)$$

Fontos megjegyezni, hogy a hidrogén aktivitása itt is csak a $p_{\text{NH}_3}^{1/2}/p_{\text{N}_2}^{1/6}$ hányadostól függ, azaz a p_{H_2} nyomásnak nincs hozzájárulása a hidrogén aktivitáshoz. A M.Katsura ⁴ munkájában szereplő 1 és 2 ábrák a relatív nitrogén és hidrogén aktivitást mutatják a disszociáció fokának függvényében különböző hőmérsékleteken. A gázkeverék hidrogéntartalmának növelésével az egyensúlyt a nitrogén aktivitásának növelése, illetve a hidrogén aktivitásának csökkenése irányába toltuk el.



1. Ábra: A relatív nitrogén aktivitás a disszociáció fokának függvényében különböző hőmérsékleteken.

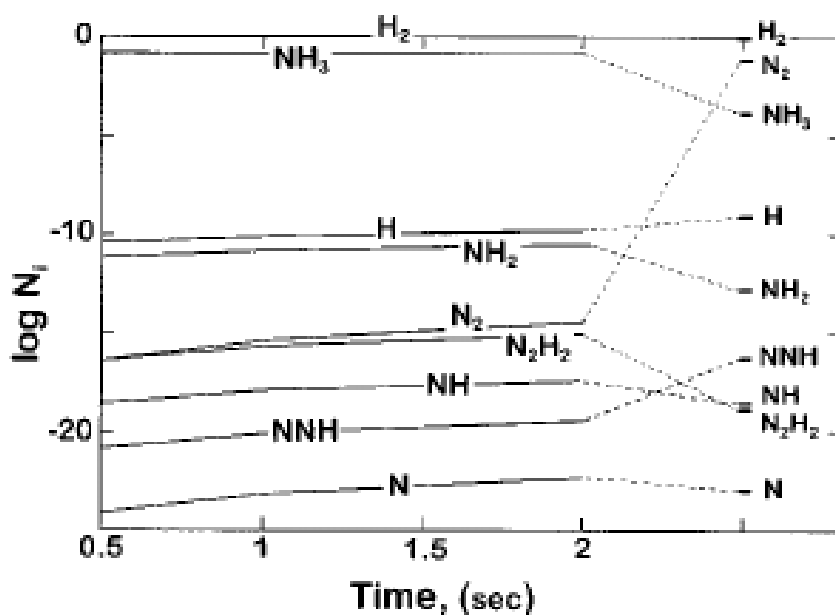


2. Ábra: A relatív hidrogén aktivitás a disszociáció fokának függvényében különböző hőmérsékleteken.

A gázkeverékben lévő ammónia disszociációja során keletkező különféle termékek jellegének és mennyiségének meghatározása céljából szerzőtársaim a reaktor gáz-fázis összetételének időfüggését szimulálták a valóságos kemence elrendezés figyelembevételével. A szimulációhoz a SENKIN számítógépes programot használták⁷. Első közelítésben elhanyagolták a reaktor falának hatását, valamint feltételezték, hogy nem történik diffúzió, csak a gáz áramlik a kemencén keresztül, valamint a gáz-fázis a kemencébe érve azonnal eléri a nitridálós kísérlet hőmérsékletét. Ezek a feltételezések azért tűnnek elfogadhatónak, mert a különféle bomlástermékek koncentrációja csak keveset változik a gáz reakcióterben való tartózkodási ideje alatt (ld. a 3. ábrát). A számítások során használt reakciósebességek az ammónia pirolízisével kapcsolatos publikációból származnak⁸. A 3. ábrán bemutatott eredmények megmutatják hogy 2 másodperc után 700 °C hőmérsékleten és 1 bar nyomáson a gáz fázis messze van a termodinamikai egyensúlytól. Látható, hogy a kísérletben használt körülmények közt a NH_3 termikus bomlása elhanyagolható. A számítások szerint ez csak 1200 °C felett válik jelentőssé.

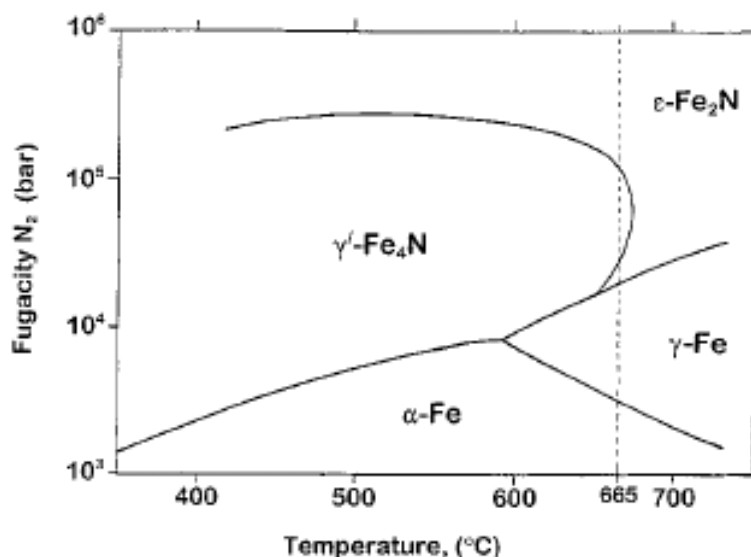
⁷ Lutz, A. E., Kee, R. J. and Miller, J. A., SENKIN: A Fortran Program for Predicting Homogeneous Gas Phase Chemical Kinetics. Sandia National Laboratories, 1988, Report SAND 87-8248.

⁸ Davidson, D. F., Kohse-Hoëinghaus, K., Chang, A. Y. and Hanson, R. K., Int. J. Chem. Kinet., 1990, 22, 513.



3. Ábra: A gázfázis különböző bomlástermékeinek móltörtje ($\log N_i$) (1bar nyomáson) a gázkeveréknek a kemence forró (700°C) zónájában tartózkodás idejének függvényében (Az összehasonlítás kedvéért 700°C 1bar nyomásra megadták az egyensúlyi összetételt; az ábra jobb oldala). A pontozott vonalak kötik össze ezeket a mérések során alkalmazott kísérleti körülményekkel.

A Ni-tartalmú ötvözetek NH₃-tartalmú atmoszférában történő nitridálása során alkalmazandó minimális nitrogén fugacitás indirekt módon is megbecsülhető, nevezetesen tiszta vas ugyanolyan körülmények közti nitridálásával. A Ni-alapú ötvözetekkel ellentétben a vas nitridálását intenzíven tanulmányozták. A rendszer szilárd fázisainak termodinamikai stabilitása a Fe-N rendszerben az úgynevezett Lehrer-diagram segítségével szemléltethető (4. ábra⁹).



4. Ábra: A Fe-N kétalkotós rendszer szilárd fázisainak stabilitási diagramja, az ún. Lehrer-diagram (a nitrogén fugacitása a hőmérséklet függvényében).

Ezen az ábrán a fázishatárok a megfelelő kondenzált fázisok közötti egyensúlyt mutatják a kétalkotós rendszerben egy meghatározott hőmérséklet és nitrogén fugacitás mellett. Például tiszta vas nitridálása után egy viszonylag vastag (100 μm) γ' -Fe₄N réteget figyeltek meg a felületen. 665°C-on 191 óra hőkezelés után – ugyanabban a kemencében, mint amit a dolgozatban leírt kísérletek során használtunk – átfolyó NH₃ + H₂ (15 térfogat%)-gázkeverékben. A 4. ábrán látható diagram alapján ez a nitrogén-fugacitás a 30 000 és 105 000 bar közötti tartományt jelenti, míg a dolgozat 57. oldalának legalsó számozatlan egyenlete alapján kiszámított érték 44 125 bar (3.3 Táblázat). Ha a kapott minimális $f_{N_2} = 30.000$ bar fugacitás értéke helyett, a termodinamikailag számított értéket használjuk, akkor a 3.1.6 fejezet első jelöletlen egyenlete alapján számított sztenderd permeabilitások közt csak egy 1.2 faktoros különbség van.

Kérdés:

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

Bírálómnak tökéletesen igaza van a hidrogén viselkedését illetően. A hidrogén oldódik mind a nikkelben, mind annak ötvözeteiben. A hidrogén az ötvözet felületén adszorbeálódik, majd azt követően abszorpciós folyamat révén atomosan diffundál az anyagba. A Ni-Cr ötvözetben interstíciós helyeket kell elfoglaljon, mivel a Fe ötvözeteiben is ezt teszi. A hidrogén jól oldódik az fcc szerkezetben, ahol elemi cellánként 12 interstíciós hely van (4 octahedral és 8 tetrahedral), azaz a minta minden atomjára 3 interstíciós hely jut. Meglehet, hogy a hidrogén az interstíciós helyeket elfoglalva megnehezíti a nitrogén bejutását, de ahhoz, hogy interstíciós helyek a folyamatos hidrogén beoldódás miatt telítődjenek, a szabad interstíciós helyek nagy részét el kell foglalja, ellenkező esetben, pl. az interstíciós helyek felének elfoglalása még biztosan nem lenne hatással a nitrogén diffúziójára. Ha mégis ez történne, természetesen nehezebb lenne a nitrogén diffúziója, mivel nincs olyan rácsközi hely, ahol az végbemehetne. Eszerint azonban a diffúzió, valamint a reakció le kellene lassuljon. A kísérleteinkben nem tapasztaltuk ilyen viselkedést. A mérések során a reakciófront a diffúzió törvényének megfelelően a hőkezelési idő négyzetgyökével haladt előre. Amennyiben a nitrogén beoldódása és diffúziója időben csökkenne, a közel 200h-s hőkezelések során a Fick-törvénytől való eltérést kellett volna tapasztalnunk.

Az interstíciós helyek elfoglalása mellett a hidrogén „kikondenzálódhat” a szemcsehatár hármaspontokon, a diszlokációk környezetében, ezáltal rontva az anyag mechanikai tulajdonságait. Az elvégzett elektronmikroszkópos vizsgálatok nem mutatták az anyag károsodását. A fenti számítás szerint a hidrogén aktivitását csökkenteni tudtuk a gázkeverék arányának és az áramlási sebesség beállításával.

4. fejezet Kölcsönös diffúziós vizsgálatok

Kérdés:

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

A megfelelő mintaválasztáshoz a „szerencse” valóban nem a legjobb kifejezés. Az eindhoveni laborban, ahol ezt a munkát végeztem korábban számos vizsgálatot folytattak a Ni-Fe-Cu rendszerben^{10,11}, melynek során nagyszámú diffúziós utat határoztak meg. Ezen tapasztalatok, valamint a diffúziós utak alapvető törvényszerűségeinek^{12,13} ismeretében választott néhány minta közül került ki a dolgozatban bemutatott mérésorozat.

Kérdés: *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?*

A kölcsönös diffúziós technikában az egytengelyű nyomást elsősorban a jó kontaktus létrejötte miatt alkalmazzuk. A használt nyomás 0.05-5Mpa közti érték lehet az alkalmazott technikától és a minta geometriától függően. Az irodalomban általában nem számolnak be olyan esetről, amikor a folyamat során fellépett volna hossz, illetve kereszt irányú alakváltozás. Az alkalmazott egytengelyű nyomás pedig jóval kisebb annál, hogy hatása legyen a bármely diffúziós komponens diffúziós együtthatójára. A kísérleteket úgy tervezzük, hogy a használt hőmérsékletek és hőkezelési idők alatt a mintákon ne történjen alakváltozás. A hőmérséklet és/vagy a hőkezelési idő növelése vezethet ugyan folyáshoz, ami befolyásolhatja a tengely irányú transzportfolyamatot. Van néhány olyan közlemény, amelyben beszámolnak mérhető alakváltozásról¹⁴, de az összenyomás hatására létrejövő feszültséggel arányos vakanciaáram anyagtranszportra való hatása igen komplex folyamat, amire vonatkozólag nincsenek irodalmi adatok.

Kérdés: *Kérem a Jelöltet, szemléltesse röviden azt, hogy a trézer diffúziós együtthatók milyen nagyságrendű hibával terheltek.*

Az 1.Táblázatban, valamint a 4. ábrán tüntettem fel a dolgozatban közölt kölcsönös együtthatókból kiszámított trézer diffúziós együtthatókat. Az ábrán a nagy méretű szimbólumok kétalkotós ötvözetekben mért Arrhenius függvényekből számolt trézerdiffúziós adatok¹⁵. Látható mekkora az adatok szórása, hiszen a trézer együtthatók egymáshoz viszonyított relációi sem ugyanazok, nem beszélve az értelmetlen negatív értékekről. Ahogy azt a dolgozatban is taglaltam, az okok forrása lehet a kölcsönös együtthatók nagy szórása, ami még nagyobb hibát eredményez a

10 K.J. Rönka, A.A. Kodentsov, P.J.J. Van Loon, J.K. Kivilahti, F.J.J. van Loo: *Thermodynamic and Kinetic Study of Diffusion Paths in the System Cu-Fe-Ni*; Met.Mat.Trans. A 27A, 2229 (1996)

11 Ü. Ügaste, A.A. Kodentsov, F.J.J. van Loo: *Interdiffusion and Kirkendall-Effect in the Fe-Ni-Cu System*; Solid State Phenomena Vol 72 (2000) pp 117-122

12 K.S. Kirkaldy and D.J. Young: *Diffusion in the Condensed State*, Institute of Metals: London, UK, 1987, pp. 382–90.

13 J.E.Morral: *Diffusion Path Theorems for Ternary Diffusion Couples*; Met. Mat. Trans. A 43A pp. 3462-3470

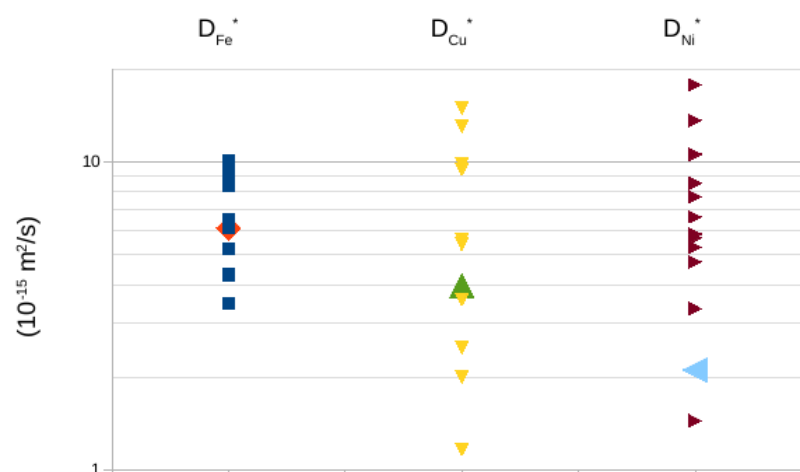
14 M.J.H. van Dal, M.C.L.P. Pleumeekers, A.A. Kodentsov and F.J.J. van Loo, *Intrinsic diffusion and Kirkendall effect in Ni-Pd and Fe-Pd solid solutions*, Acta mater. 48 (2000) 385.

15 H. Meher (Ed.): *Diffusion in Solid Metals and Alloys* Landolt-Börnstein, New Series, Springer-Verlag, Berlin, 1990, v. 26, pp.258-63.

D_i^* értékében. Mivel a termodinamikai tényezők becsült adatokból származnak, nem lehetünk biztosak abban, hogy az adatok helytállóak.

M40-Ju11	D_{Fe}^*	D_{Cu}^*	D_{Ni}^*
I. II. III.	10,08	5,42	5,84
I. II. IV.	9,54	5,64	5,30
I. IV. III.	8,79	3,59	7,73
IV. II. III.	9,01	2,5	6,64
M40-Ju06	D_{Fe}^*	D_{Cu}^*	D_{Ni}^*
I. II. III.	8,37	1,17	10,61
I. II. IV.	6,31	2,01	8,55
I. IV. III.	3,47	-5,83	17,83
IV. II. III.	4,3	-10,00	13,67
Ju06-Ju11	D_{Fe}^*	D_{Cu}^*	D_{Ni}^*
I. II. III.	4,28	9,89	4,75
I. II. IV.	5,22	9,50	5,69
I. IV. III.	6,52	13,08	1,45
IV. II. III.	6,14	14,99	3,35

1. Táblázat: A kiszámolt trésszer diffúziós együtthatók. Az értékek $10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ egységben szerepelnek. Az első oszlopban szereplő római számok azt mutatják, mely egyenletek felhasználásával történt a számítás (ld 4.7 egyenlet).



5. Ábra: Az 1. Táblázatban szereplő trésszer diffúziós együtthatók. A nagy szimbólumok a metszéspontban érvényes összetételhez tartozó irodalomban fellelhető adatok¹².

5. fejezet A Kirkendall-effektus

Kérdés: 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 kísérletben a diffúziós pár egyik tagja homogenizált $\text{Au}_{40}\text{Zn}_{60}$ összetételű kétfázisú ötvözet (γ' - AuZn_2 + β' - AuZn), valamint $\text{Au}_{70}\text{Zn}_{30}$ összetételű szilárd oldat alkotta. A szilárdtest reakció eredményeképp a diffúziós zónában a β' - AuZn fázis nőtt, melynek teljes vastagsága meghaladta az 1mm-t (5.4.a ábra). A folyamat során keletkezett intermetallikus fázisban nem látunk olyan határozott vonalat, mely a Kirkendall-síkra utalna. Nagyobb nagyításban azonban, észrevehetőek a diffúziós zónában lévő ThO_2 részecskék, melyek a diffúzió irányában térben egyenletesen szétszórva helyezkednek el (5.4.b ábra). Vagyis a jelölő részecskék nem a teljes tartományban szóródtak szét, hanem csak az eredeti határfelület közvetlen közelében.

Kérdés: A végeselem-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 sajátságaikban változnak a folyamat előrehaladtával. Kérem a Jelöltet, röviden világítsa meg a fenti kérdéskört.

Bírálóm hiányérzete a folyamat kinetikájának tárgyalását illetően teljesen jogos, a dolgozatból valóban nem derül ki egyértelműen, hogy diffúzió mely szakaszában készültek az ábrák és milyen azok időbeli változása. Ami ez utóbbit illeti, a szimuláció kezdetét követő rövid idő, azaz néhány futási ciklus után kialakuló koncentrációprofilból és cellafal eltolódásából már meghatározható volt görbék alakja, ami a diffúziós front előrehaladásával nem változik számottevően, csak a szélességük növekszik. A dolgozatban közölt ábrák a diffúziós folyamat egy olyan előrehaladott szakaszát reprezentálják, amikor a koncentráció profil már közel ért a minta felületéhez (~100 réteg), de azt még nem érte el, azaz nem jelentkeztek a véges mintaméretből származó bonyodalmak.

Debrecen, 2020. június 22.

Cserhádi Csaba