

dc_619_12

**Klaszterjelenségek átmenetifém alapú, nem egyensúlyi
ötvözetek tulajdonságaiban és átalakulásaiban**

Akadémiai doktori értekezés

Tézisfüzet

Készítette:

Dr. Lovas Antal

műszaki tudomány kandidátusa

Budapest
2013.

Bevezetés

A kondenzált anyagok fizikájában a „klaszter” kevés számú atomot tartalmazó halmazt jelent, amelyek tartósan vagy ideiglenesen összetartoznak valamely megfigyelési folyamat során [1]. A klaszterek fizikai tulajdonságainak jellemzése viszonylag egyszerű, ha az atomhalmaznak szabad felülete van (vákuum), tehát *nincs direkt kapcsolata más kondenzált közeggel. Tulajdonságai így egyszerűen vizsgálhatók* (pl. összetartó erők nagysága, természete). *Legfontosabb jellegzetesséjük, hogy tulajdonságaik méretfüggők* [2], átmenetet képeznek az alkotó atomok egyedi tulajdonságai és a megfelelő tömbi anyag hagyományos, a termodinamikai fázisfogalomhoz rendelt tulajdonságai között. Ennek megfelelően termodinamikai szempontból metastabilak. E dolgozat olyan klaszter-jelenségekkel foglalkozik, amelyek gyorsűtéssel előállított ötvözetekben (fémüvegekben) keletkeznek az előállítási folyamat, vagy valamilyen reakció eredményeként. *A kétféle ötvözetcsaládban megfigyelhető jelenségek a lágymágneses, nem egyensúlyi ötvözetek tulajdonságaihoz és a hidrogénoldódás problémaköréhez sorolhatók.* A jelenségek egységes értelmezésére tesztek kísérletet.

A címben szereplő „klaszterjelenségek” kifejezés arra utal, hogy számos tulajdonság megértéséhez, értelmezéséhez a leggyakoribb anyagszerkezeti fogalmaknak (pl. a hosszú távú kristályos rend hiánya, kémiai rövid távú rend, stb.) kizárólagos alkalmazása nem elegendő. *Szerkezetvizsgáló módszerekkel nem mindig azonosítható fizikai tulajdonság-változásokról van szó a dolgozatban. Szerkezeti vonatkozásaikra gyakran csak indirekt módon, valamely tulajdonság megváltozásából következtethetünk. A kísérleti eredmények részletes értelmezésével is foglalkozik a dolgozat.*

Az irodalmi háttér:

- a termodinamikai egyensúlytól való eltérés mértéke és ennek megnyilvánulási formái.
- az üvegállapot keletkezése: a túlűtött olvadék és az üvegállapot viszonya.
- szerkezeti relaxáció üvegállapotban és az üvegállapot megszűnéséhez vezető reakciók típusai, különös tekintettel az amorf-nanokristályos átalakulásra.
- az endoterm és exoterm típusú hidrogénoldódás fémüvegekben, és ezek anyagszerkezeti hatásai.

Néhány eredmény bemutatásának sorrendje:

1. Klaszterjelenségek az amorf Fe-B alapú fémüvegek (mágneses) tulajdonságaiban, és az ötvözőhatásokban
2. Az amorf nanokristályos átalakulás nukleációja mint klaszterjelenség
3. Klaszterjelenségek a fémüvegek termikus előéletében és szerkezeti relaxációjában
4. Klaszterjelenségek a hidrogén abszorpció-deszorpció mechanizmusában.

Irodalmi összefoglaló

Eltérés a termodinamikai egyensúlytól: az eltérés mértéke és megnyilvánulása

A vizsgált anyagok – fémüvegek és nanokristályos ötvözetek – nem egyensúlyi rendszerek. Termodinamikai jellemzésük a stabil állapothoz képesti többlet energiájukkal (excess energy) lehetséges (1. táblázat) [3]. Látható, hogy a legnagyobb többlet energiája a túltelített oldat jellegű metastabilitási formáknak van. Kisebb többlet energia származik abból, ha változatlan összetétel mellett a hosszú távú kristályos rend felborul, és amorf állapot keletkezik (entrópiatöbblet), vagy ha egy intermetallikus vegyület kristályszerkezete nem felel meg az adott hőmérsékletnek (metastabil allotróp módosulatok). Ekkor tehát a többlet energia forrása ill. megszűnése egy adott kristályszerkezet megváltozásával, vagy a kristálytani rendezettség felborulásával kapcsolatos.

1. táblázat Metastabilitási formák osztályozása
a többlet energia ill. a megjelenési forma alapján [3]

A METASTABIL ÁLLAPOT JELLEGE	PÉLDÁK	TÖBBLET ENERGIA (RT _m)	TÖBBLET ENERGIA (J/mol)
ÖSSZETÉTELLEL KAPCSOLATOS	TÚLTELÍTETT OLDATOK	≤ 1	10
SZERKEZETTEL KAPCSOLATOS	TÚLHŰTÖTT OLVADÉKOK, AMORF FÉMEK ÉS INTERMETALLIKUS FÁZISOK	≤ 0.5	5
MORFOLÓGIAI VAGY TOPOLOGIAI TERMÉSZETŰ	NAGY FELÜLETŰ, NANO-MÉRETŰ FÁZISDISZPERZIÓK	≤ 0.1	1

A dolgozat eredményeinek alapjául szolgáló fémüvegek és nanokristályos ötvözetek többkomponensűek. A morfológiai ill. szerkezeti metastabilitáson kívül (kristályos rend teljes vagy részleges hiánya) a kémiai összetétel szempontjából is metastabilak. Többletenergiájuk így az 5-10 kJ/mól tartományba esik, amint ezt a kristályosodási entalpia értékei is mutatják [4,5]

Az üvegállapot kialakulása

Az üvegek képződés termodinamikai és kinetikai háttere

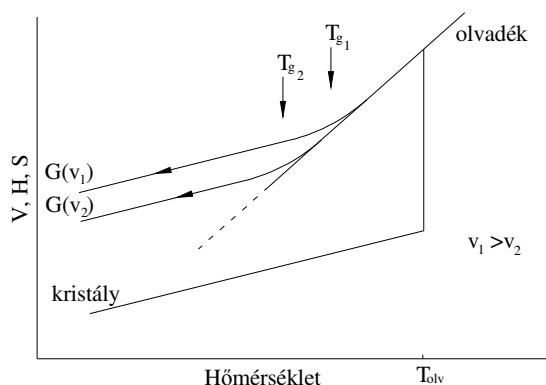
Az üvegek olvadékok befagyásával keletkeznek. Szerkezeti szempontból az olvadékokra emlékeztetnek (kristályos rendet jellemző periodikus atomi elrendeződés hiánya), mechanikai tulajdonságaikat tekintve azonban szilárd anyagként viselkednek. A két fázis viszonyában a viszkozitás ($\eta(T)$) hőmérséklettől függő értéke teremti meg az összekötő fogalmi kapcsolatot. Olvadáspont felett a fémes olvadékok viszkozitása 1-2 p nagyságrendű. Megszilárduláskor a viszkozitás már 10^{14} p. Amíg azonban a kristályosodáskor a viszkozitás egy határfelület mentén, törésszerűen változik és éri el ezt a 14 nagyságrendnyi különbséget, addig az üvegtálatalkulási hőmérséklet környezetében a viszkozitás gyors, de folytonos növekedésével az

olvadék teljes tömegében közelíti meg a szilárd testekre jellemző viszkozitási értéket. Tehát nem határfelület mentén, hanem a túlhűlt olvadék egész térfogatában játszódik le ez a változás.

A vizsgált üvegállapotú ötvözetek összetételük és üvegképzési hajlamaik tekintetében igen eltérőek. Emiatt – valamint a jelenségek értelmezése okán is – figyelmet fordítottam az üvegképződés jelenségére. E tekintetben fontos kérdés, hogy milyen kapcsolata van az üvegállapotnak a túlhűtött olvadékkal, amelyből keletkezik. Az üvegképződés (üvegátalakulás) jelenségét ezért termodinamikai és kinetikai szempontból is áttekintettem munkámban.

A túlhűtött olvadék és az üvegállapot viszonya

Az üvegállapot és a túlhűtött olvadékállapot között az üvegátalakulás folyamata jelenti az átmenetet. Az üvegátalakulás kinetikai jelenség. Az egyensúlyi állapotból történő kiesés folyamataként jelenik meg, amikor a kristályos fázisok képződéséhez szükséges csíráképződés elmarad. Ez akkor történik meg, ha az olvadék túlhűlése bizonyos mértéket meghalad (ez sok esetben az olvadáspont kétharmada körüli hőmérsékletet jelent: $2/3T_m$). Szemben a kristályosodással, amelyet az entalpia, entrópia és a fajtérfogat törésszerű változása jellemez, az üvegátalakulásnál az említett állapotfüggvényekben (ill. -jelzőben) nincs törésszerű változás. Az üvegátalakulás hőmérsékletének környezetében ugyan mindegyiknek a változása gyors, de folyamatos. Emiatt nem is tekinthető igazi értelemben fázis-átalakulásnak [6], nem rendelhető egyetlen hőmérséklethez mint a kristályosodás, hanem a hűtési sebességgel változik (általában $3-4^\circ\text{C}$ -ot egy nagyságrendnyi hűtési sebesség növekedéssel). Ennek megfelelően a különböző hűtési sebességgel előállított üvegek fajtérfogata, hőtartalma, entrópiája és ebből következően számos makroszkópos fizikai tulajdonsága is eltérő lehet [7]. Az üvegállapot tehát befagyott szabad térfogattal és energiátöbblettel rendelkezik a megfelelő összetételű kristályos anyaghoz (ötvözethez) képest (1. sz. ábra).



1. ábra A térfogat (V), entalpia (H) és entrópia (S) hőmérsékletfüggése a kristályos és az üvegátalakulás során. $G(v_1)$ és $G(v_2)$, a $v_1 > v_2$ sebességgel hűtött olvadékokra vonatkozó üvegátalakulásokat, ill. üvegállapotokat ábrázolják

A kristályos fázisok nukleációjának és csíranövekedésének elkerülhetőségében nagy szerepet játszik az olvadék viszkozitása, ill. annak hőmérsékletfüggése ($\eta(T)$) a túlhűlt olvadékban. Ebből a szempontból az olvadékok széles skáláját különböztethetjük meg. A jelentősen

túlhűthető folyadék vagy olvadékfázisok viszkozitása a 1010 p értéket is elérheti nagymértékű túlhűlés esetén [8]. A túlhűthetőség tényén túl azonban két alapvető típusra különülnek el az olvadékok attól függően, hogy az $\eta(T)$ konkrétan milyen függvénnyel írható le, és ez a matematikai leírás milyen hőmérséklettartományban érvényes. Az $\eta(T)$ jellege az olvadékban érvényesülő kötőerők természetétől és az atomi koordinációs környezettől függ. Kétféle $\eta(T)$ függvénytípus jellemzi az üvegképző olvadékok viszkozitásának hőmérsékletfüggését a túlhűlés során:

a. *Arrheniusz jellegű: ($\eta = A \exp [E/(T-T_0)]$)*

Ez a hőmérsékletfüggés az ún. erős (strong) olvadékokra jellemző. Ezekben tetraéderesen koordinált, irányított kötések vannak. Tipikus példák az SiO_2 -alapú olvadékok (szilikát-üvegek olvadékai). Egyetlen fő kötéstípus jellemzi őket, állandó aktiválási energiával változik a viszkozitás a túlhűlés teljes hőmérséklettartományában. Alapvető atomi folyamatként a Si-O kötések felszakadását és rekombinációját tételezik fel az atomi mozgások és a viszkozitás változásának háttereként [6].

b. *A Vogel–Tammann–Fulcher jellegű egyenlettel leírható $\eta(T)$ -függést mutató olvadékokat ún. gyenge (fragile) típusúaknak nevezi az irodalom: ($\eta = \eta_0 \exp[B/(T-T_0)]$)*

A „strong–fragile” kifejezések arra utalnak, hogy az olvadék szerkezete mennyire változik a hőmérséklettel. A „fragile” olvadékokat zömmel „nem irányított” atomi kötések jellemzik. Az üvegképzési hajlamuk viszonylag gyenge. A dolgozatban tárgyalt üvegtövezetek olvadékai ilyenek.

Középtávú rendeződés a fémüvegekben

A rövidtávú renden kívül számos szerkezeti információ utal arra, hogy 1-2nm-es vagy ennél nagyobb kiterjedésű strukturáltság is létezik a fémüvegekben. Ezek az információk nagyfelbontású elektronmikroszkópiával mutathatók ki. [9]. Az ilyen struktúrákat középtávú rendeződésnek (medium range ordering, MRO) nevezi az irodalom. Bakai [10] tett kísérletet a szerkezeti jelenségek keletkezésének mélyebb értelmezésére.

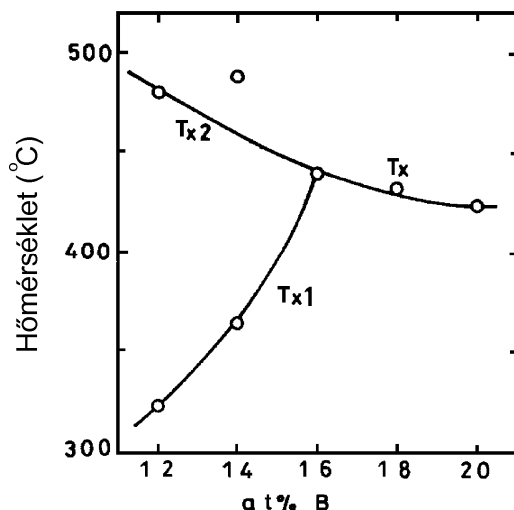
Szerkezeti relaxáció fémüvegekben és ennek néhány megnyilvánulása [11]

A vizsgált klaszterjelenségek második megnyilvánulási területe a fémüvegekben lezajló szerkezeti relaxációhoz kötődik. A dolgozat eredményei között néhány mágneses tulajdonság (mint pl. az amorf Curie-hőmérséklet, koercitív erő, H_c) változásához kapcsolódó jelenség ismertetése és újszerű értelmezésére szerepel. A vizsgált klaszterjelenségek másik csoportja az amorf–nanokristályos átalakulás kezdeti fázisához kapcsolódik.

A dolgozatban szereplő Fe(Si) alapú, „FINEMET”-típusú fémüveget kétlépcsős kristályosodási mechanizmus jellemzi. [32-34]. A folyamat a hypo-eutektikus, két lépcsős kristályosodás mechanizmusát követi:

- I. $\text{am-FeB} \rightarrow \alpha\text{-Fe} + \text{am}'\text{-Fe}_{75}\text{B}_{25}$ (megváltozott összetételű amorf fázis)
- II. $\text{am}'\text{-Fe}_{75}\text{B}_{25} \rightarrow \text{Fe}_3\text{B}$

A bomlási folyamatban a primer α -Fe kiválását jelzi az első kristályosodási lépcső (2. sz. ábra). A második kristályosodási lépésben Fe_3B intermetallikus vegyület keletkezik. A két csúcs távolsága az összetételtől, és az előállításakor alkalmazott hűtési sebességtől is függ [7]. A 2. ábra mutatja, hogy a két kristályosodási csúcs hőmérséklete a B-tartalom függvényében hogyan változik.



2. ábra A Fe-B biner fémüveg ötvözetek kristályosodási mechanizmusának összetétel-függése (A T_{x1} vonal a primer α -Fe kristályosodásának hőmérsékletét, a T_{x2} a maradék amorf fázisét jelöli.) [13, 1s, 14]

Lényeges elem, hogy a két egymást követő kristályosodási lépcső termikusan külön eseményként jelentkezik, Ennek *alapvető jelentősége van a FINEMET-típusú, amorf-nanokristályos átalakulást leíró reakciók értelmezésében.*

A Hidrogén oldódása nem egyensúlyi ötvözetekben

A vizsgált klaszterjelenségek megnyilvánulásának harmadik csoportja a hidrogén-abszorpcióval ill. -deszorpcióval kapcsolatos. A jelenségek egy része reverzibilis abban az értelemben, hogy a tulajdonságokban megfigyelhető változások túlnyomóan a fémes mátrixban oldott H atomok jelenlétéhez kötöttek, vagyis a spontán deszorpció után az eredeti állapot áll vissza (endoterm rendszerek)

Az oldott hidrogén "vegyértékállapota" az exoterm rendszerekben megváltozik, és az oldódási folyamat az oldó fémes közeg kémiai és topológiai átrendeződését is okozza.

Az eredmények ismertetésében ezért nagy szerepet kap a kísérleti eredmények értelmezése kapcsolatos eredmények értelmezése, különös tekintettel az alábbi kérdések megválaszolására:

1. Miként értelmezhető a klaszterszerkezet szerepe a FeB hipoeutektikus ötvözetek néhány mágneses jellemzőjében (mint pl. telítési mágnesszettség és az amorf Curie-hőmérséklet koncentrációfüggésében), a kristályosodási folyamat lépéseiben, a primer kristályosodás mechanizmusában, ill. miként érthető meg ennek alapján a FINEMET típusú

dc_619_12

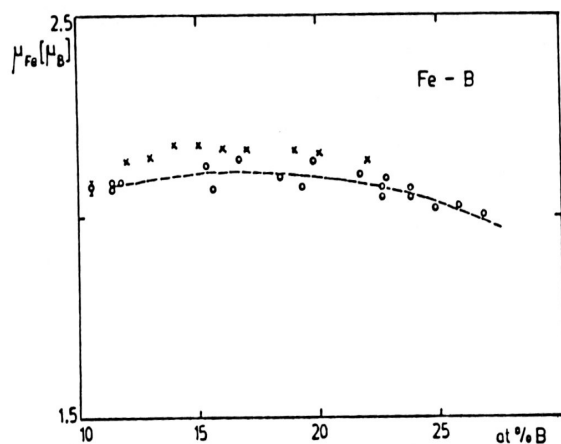
ötvözetekben kialakuló nukleációs mechanizmus és a lágymágneses tulajdonságok alakulása?

2. Miként értelmezhető a befagyott klaszterszerkezet alapján Fe ill. Fe-Ni-alapú fémüvegekben az irreverzibilis és reverzibilis Curie-hőmérséklet relaxáció, ill. a gyorsítási sebesség változásának függvényében tapasztalt Curie-hőmérséklet eltolódása?
3. Miként érthetők meg a Fe és Fe-Ni-alapú fémüvegekben az oldott hidrogén okozta lágymágneses változások, valamint a Curie-hőmérséklet megváltozása?
4. Hogyan értelmezhetők az oldott hidrogén által okozott mikrofázis-szeeparációk amorf állapotban belül, ill. a rövid és középtávú kiterjedéssel rendelkező klaszterszerkezetben hogyan magyarázhatók az oldott H okozta lokális összetétel-változások Ni-Zr-Cu-alapú fémüvegekben?

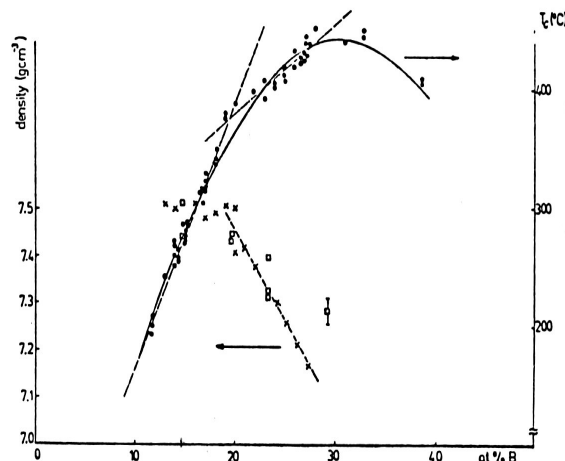
Néhány kísérleti eredmény bemutatása

Klaszterjelenségek a Fe-B-alapú fémüvegek tulajdonságaiban és az ötvöző-hatásokban.

- a. A telítési mágnesezettség és a Curie-hőmérséklet anomális koncentrációfüggése hipoeutektikus Fe-B ötvözetekben és az ötvöző-hatások mechanizmusában



3. ábra Az egy Fe-atomra eső mágneses momentum értéke Fe-B fémüvegekben a B-tartalom függvényében [2s]



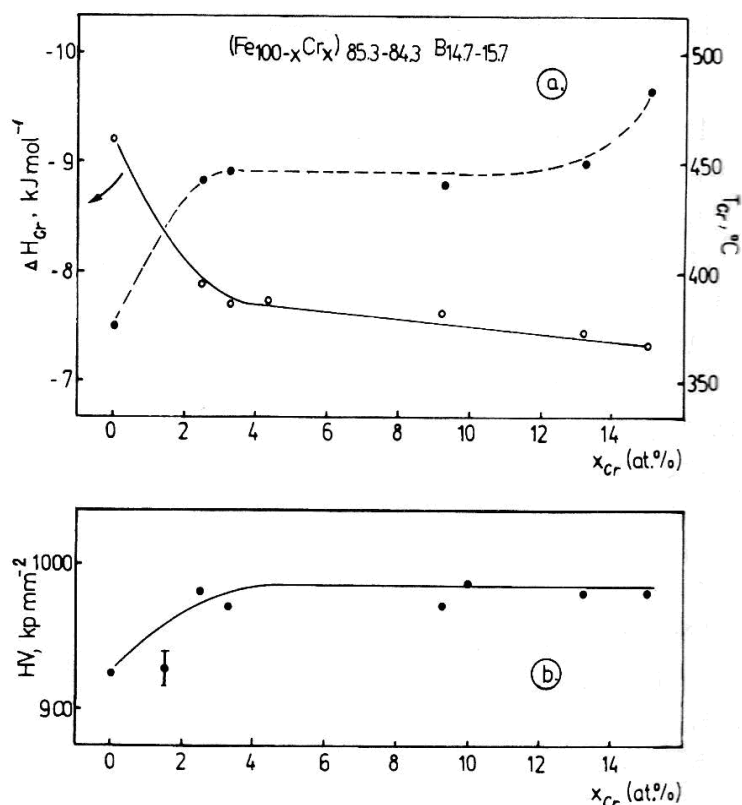
4. ábra Az amorf Curie-hőmérséklet és a sűrűség változása a B-tartalommal Fe-B biner fémüvegekben [2s]

Az ábrák szerint (3. és 4. ábra) növekvő B-tartalommal a hipoeutektikus tartományban csökken az egy Fe atomra jutó mágneses momentum nagysága és a Fe atomok közötti ferromágneses csatolás erőssége, ami olyan Fe-klaszterek megjelenésére utal, amelyekben az atomok lokális atomi térfogata kisebb az átlagos, egy atomra jutó szabad térfogathoz képest. Ennek megfelelően, a Bethe-Slater-összefüggés értelmében, a ferromágneses csatolás gyengülését tapasztaltuk.

- b. A Fe-B-alapú fémüvegek klaszteres felépítésére utaló ötvözőhatások [3s]

A 17. ábrák a hipoeutektikus Fe-B ötvözetekben (példaként) a Fe mátrixatomok fokozatos cseréjének hatását mutatják a kristályosodási hőmérséklet (T_{cr}), entalpia (ΔH_{cr}) és a keménység (HV) változásában. Hasonló változást mutat a Cr atomokkal történő csere az amorf Curie-hőmérsékletre is.

Az üvegállapot homogén kontinuum jellegével, valamint az egy atomra jutó szabad térfogat homogén eloszlására vonatkozó leegyszerűsített képpel ez ellentmondásban van. A felsorolt tulajdonságok változásának törésszerű, rejtett szerkezetátalakulásra utaló jellege rajzolódik ki ezekből az eredményekből. Ennek alapján speciális ötvözőhatást kell feltételeznünk a hipoeutektikus tartományban. Az ötvözőhatásnak ez a klasztertartományokra lokalizált jellege szerepet játszik a FINEMET típusú nanokristályos ötvözetek kristályosodási mechanizmusának tudatos tervezésében.



5. ábra A Fe mátrix fém Cr-mal történő cseréjének hatása a Cr-tartalom függvényében a termikusstabilitásra (T_{cr}), a teljes kristályosodási entalpiára (ΔH_{cr}), valamint a mikro-keménységre (HV) 14.7-15.7 %-os B-tartalmú ötvözetekben [3s]

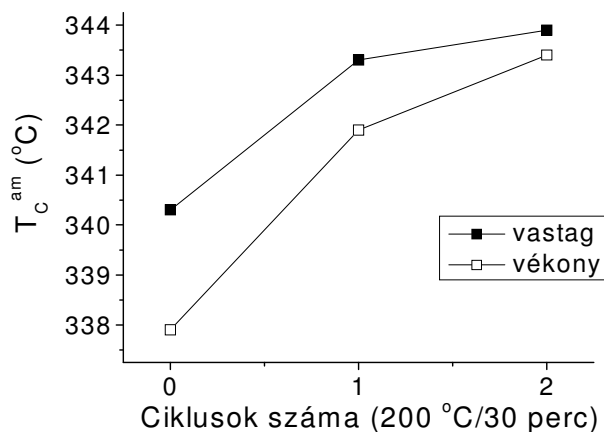
c. Az amorf-nanokristályos átalakulás fémtani háttere FINEMET-típusú féművegekben

A Fe-B biner hipoeutektikus ötvözetek kristályosodási mechanizmusa, mint az amorf-nanokristályos átalakulás alaptípusa [4s, 5s] (A Cu nukleációt elősegítő szerepe, a nukleáció mechanizmusa, mint klaszterjelenség.)

A Cu atomok szelektív (klaszter szintű) beépülése okozza hogy a primer kristályosodási lépcső nukleációjának aktiválási energiája lecsökken. Ezzel lehetővé válik az ipari méretű hőkezelések technológiájának kidolgozása. A nukleációs mechanizmus döntő szerepet játszik néhány lágymágneses tulajdonságok kedvező alakulásában is. (koercitív erő és a hiszterézis veszteség csökkenése) [9s, 10s]

d. A Curie-hőmérséklet változása a hűtési sebességgel és relaxációs folyamatokban

A 20. ábrán a „vastag” és a „vékony” féműveg szalag a lassú, ill. gyors hűlési sebességgel előállított mintákat jelöli [14s]. Egyértelműen kisebb T_c^{am} tartozik a nagyobb hűtési sebességgel előállított mintákhoz. Figyelemre méltó, hogy a hűtési sebesség eltéréséből adódó különbségek változása az ismétlődő (ciklikus) hőkezelések során. A T_c^{am} változási iránya a „fázis- emlékezők” elve alapján értelmezhető.



6. ábra Gyorsan és lassan hűtött (vékony és vastag) $Fe_{40}Ni_{40}(SiB)_{20}$ fémüveg szalagok Curie-hőmérsékletének összehasonlítása [14s]

Endoterm és exoterm hidrogén-oldódással kapcsolatos klaszterjelenségek[15]

- Az endoterm típusú H -oldódáskor az oldott hidrogén mennyisége a fémüvegben csekély, de az oldódás okozta belső feszültség növekedés jelentős (koercitív erő növekedés). A feszültségnövekedés ugyanakkor átmeneti jellegű, és a spontán deszorpció során túlnyomórészt megszűnik. Az oldott hidrogén feszültség növelő hatása relaxációs hőkezeléseket követően már nem mutatható ki. [19s]
- Exoterm típusú hidrogén oldódáskor -az oldott hidrogén okozta- nanométeres kiterjedésű fázisszeparációk mutathatók ki amorf állapotban $Ni_{61-X}Zr_{33}Cu_X$ fémüveg rendszerben (térfogati klaszterjelenségek) E szerkezeti jegyek fokozatos megjelenése jelzi ezekben a H -tároló ötvözet típusokban a tárolási kapacitás folyamatos csökkenését ciklikus feltöltések során.(öregedés) . [26s]

Tézisek

I. A Fe-B hypo-eutektikus ötvözetek telítési mágnesezettségének, Curie hőmérsékletének valamint néhány ötvöző hatásának (Cr és Ni) anomális koncentrációfüggését mutattam ki és értelmeztem az olvadékból öröklődő klaszterszerkezet (fázis- emlékezések) elvének segítségével.

I.a Számos független mérés alapján elsőként mutattam meg az irodalomban, hogy az amorf Curie hőmérséklet anomális koncentrációfüggést mutat a Fe-B hypo-eutektikus

tartományban. Ezt az eredményt számos független irodalmi közlemény is igazolta. [1s, 2s]

I.b Az anomális koncentrációfüggést a gyorsított olvadékból öröklődő kétféle (vegyület és szilárd oldat jellegű) klasztertípus jelenlétével értelmeztem. A szilárd oldat jellegű klaszter-környezetben fcc-bcc kevert szimmetriájú (ezzel gyenge ferromágneses csatolást képviselő) Fe atomok helyezkednek el, amelyeknek fluktuáló lokális térfogatára vezethető vissza az anomális viselkedés. A feltételezett klasztertípusok, mint atomi környezetek fenomenológiai szempontból megfelelnek az irodalomban definiált „n” és „p” típusú hibáknak. Az összenyomott (fcc jellegű) környezetekben a ferromágneses és az egy Fe-atomra jutó mágneses momentum kisebb, és a ferromágneses csatolás gyengébb. [1s, 2s]

I.c. Az átmenetifém ötvözőelemek hatásának koncentrációfüggését vizsgálva a hypo-eutektikus Fe-B ötvözetekben (Fe matrix atomok Cr-mal, ill. Ni-lel történő helyettesítése) megállapítottam, hogy a keménység és a kristályosodási entalpia változása már néhány at% Cr tartalom esetén is telítési értékhez tart. Ugyancsak anomális viselkedést mutat a termofeszültség változása. A felsorolt anomáliák rejtett szerkezetváltozásra utalnak amorf állapoton belül. [3s,4s,7s]

E jelenségek nem értelmezhetők az általánosan elfogadott homogén szerkezeti kép alapján, az átlagos elektronsűrűség (e/a) ötvözéssel történő változásának következményeként.

II. A FINEMET típusú ötvözetekben lezajló amorf-nanokristályos átalakulás mechanizmusát értelmeztem a biner hypo-eutektikus Fe-B ötvözet kétlépcsős kristályosodása alapján. [4s,5s]

II.a Megállapítottam, hogy *ez a mechanizmus az amorf-nanokristályos átalakulás őstípusa*, az alkalmazott Cu, Nb valamint Si ötvözők a két kristályosodási lépcső hőmérsékletének kellő mértékű elkülönülését, valamint a kellő üvegképző hajlamot (Si, B) biztosítják. [4s,]

II.b Az első (primer) kristályosodási lépcső során hőkezelődnek ki az amorf mátrixból a koercitív erő és a hiszterézisveszteség jelentős részét okozó ún. γ -centrumok (az átlagosnál nagyobb lokális sűrűségű, gyenge ferromágneses csatolású Fe-atomokat tartalmazó atomi környezetek), amelyek akadályozzák az átmágnesezési folyamatot. A koercitív erő és a kis frekvenciás veszteség ezért már a nano-kristályos fázis kialakulását megelőzően (a nukleációs folyamat eredményeként) jelentősen lecsökken. [4s-11s]

II.c. Az első kristályosodási lépést jelentő primer kristályosodás nukleációs folyamata lényegileg eutektoidos jellegű, benne a Cu mikro-ötvöző szerepe az, hogy destabilizálja a gyorsítéskor keletkező γ -centrumokat, így azok már kis aktiválási energiával bcc környezetekké alakulnak át. (Fcc-bcc jellegű, dilatációval járó kristályos csírák keletkezése.) [4s-6s]

III. Megmutattam, hogy a H-abszorpció során bekövetkező belső feszültség növekedésnek az olvadékból befagyasztott (fcc szimmetriájú) γ -centrumok a hordozói. Ezek okozzák a feszültségre érzékeny mágneses jellemzők (pl. koercitív erő, permeabilitás stb) átmeneti megváltozását. [19s]

III.a A kizárólag Fe-mátrixú, FINEMET típusú, valamint biner és terner Fe-B alapú fémüvegekben az oldott hidrogén hatása zömmel reverzibilis. Amint az oldott hidrogén a mátrixból eltávozik, a feszültség-érzékeny mágneses tulajdonságok az eredeti állapotukra állnak vissza.[19s, 21s]

III.b Amint a γ -centrumok hőkezelés hatására az amorf mátrixban összeomlanak, a FINEMET típusú gyorsított ötvözetek H abszorpcióra történő érzékenysége is megszűnik. Ez a folyamat már nanokristályos szemcserendszer kifejlődése előtt elkezdődik, abban a hőmérséklet tartományban, amelyben a lágymágneses jellemzők is javulnak. Ezzel bizonyítottam, hogy ugyanazon környezetek felelősek a H befogásáért, amelyek a feszültség növekedést keltik gyorsított állapotban.

IV. Az amorf Curie-hőmérséklet szerkezeti relaxáció során történő változásait vizsgálva megállapítottam, hogy

IV.a FeNi alapú fémüvegek Curie hőmérséklete izoterm hőkezelések során nem mutat monoton növekedést a hőkezelési idő függvényében, amint ezt korábban általánosnak tartották, hanem – az összetételtől függő – szingularitások jelennek meg a hőkezelések hőmérsékletétől függően. [15s]

IV.b Nincs általánosan érvényes inverz kapcsolat az izoterm hőkezelések hőmérséklete és az amorf állapot u.n. „egyensúlyi” Curie hőmérséklete között, hanem növekedését vagy csökkenését egy – az összetételtől függő – hőmérsékleti határérték szabja meg. Ez a hőmérsékleti határ a gyorsítéskor befagyasztott klaszterszerkezettől (fcc/bcc jellegű rövid távú környezetek arányától) függ. [15s]

IV.c Az irreverzibilis Curie-hőmérséklet növekedést az fcc-bcc jellegű klaszterek (fázis- emlékezők) egymásba alakulásával értelmeztem.

V. Alacsony hőmérsékletű (-198 °C) kezelés hatását vizsgáltam Fe-B ill Fe(Ni)B alapú ötvözeteken, ami alapján megállapítottam, hogy ezek a „termikus kezelések” maradandó változást okoznak az amorf Curie hőmérsékletben és néhány feszültségre érzékeny mágneses jellemzőben (koercitív erő, permeabilitás), és az utólagos H oldódás mértékére is hatással vannak. [20s]

V.a Az alacsony hőmérsékletű hevertetés hatásának nagysága és előjele az amorf Curie hőmérsékletre összetétel specifikus, de függvénye a gyorsítési folyamatban érvényesülő hűlési sebességnek is:

Fe alapú fémüvegekben a (-198 °C) -on történő hevertetés a Curie hőmérsékletet növeli, míg a Fe(Ni) alapúakban csökkentő hatást fejt ki. Ez a hatás többszöri, ciklikus meghatározás során is megmarad, annak ellenére, hogy az amorf T_C^{am} több száz °C; tehát az alacsony hőmérsékletű hevertetés stabil szerkezeti lenyomatot képez az üvegállapotban.

V.b A T_C^{am} változását az összetétel (Ni tartalom) és a fázisemlékezők elve alapján értelmeztem

VI. Kísérleti úton szétválasztottam a hidrogén oldódásának hatásából származó, és a T_C^{am} mérési folyamatból adódó relaxációs hatásokat FeCrB ötvözetekben. [23s]

VI.a A Bethe-Slater összefüggés fizikai tartalma alapján egységes értelmezést adtam számos amorf ötvözetben a gyorshűtés sebességének változásából adódó, valamint az oldott hidrogén okozta T_C^{am} változásokra, alkalmazva a fázisemlékezések elvét. [27s]

VII. Nanométeres kiterjedésű klaszterszerkezetre utaló tulajdonságokat mutattam ki a viszkozitás hőmérséklet-függése és a szuszeptibilitás nyomásfüggése alapján FeNi alapú fémüvegekben. [16s, 17s]

VII.a Két üvegátalakulási hőmérséklet jelenlétére utaló törést mutattam ki FeNiSiB fémüvegek viszkozitásának hőmérsékletfüggésében, amelynek alapján az amorf állapotban belüli mikrofázis szeparációra utaló szerkezeti rendeződésre következtettem. Ez a megfigyelés egyezésben van a korábbi szerkezetvizsgálatok eredményeivel, amelyek szerint ugyanilyen összetételű fémüvegekben a középtávú rendeződést elektronmikroszkópos szerkezetvizsgálatokkal ugyancsak kimutatták.

VII.b FeNi alapú fémüveg szalagok szuszeptibilitásának hidrosztatikus nyomásfüggését vizsgálva azt találtam, hogy a különböző hűtési sebességgel készült fémüvegszalagok közül csak a lassú hűtéssel előállított minták mutattak számottevő nyomásfüggést. Ez az eredmény kvalitatív egyezést mutat az ugyanezen mintákon végzett entalpia-relaxációs, valamint a Curie-hőmérséklet relaxációs mérések eredményével.

VIII. Hidrogén által keltett mikrofázis szeparációt mutattam ki NiZr és NiCuZr fémüvegeknél ciklikus telítési folyamatok után. [24s, 26s]

VIII.a A hidrogén oldódása nanométeres tartományokon koncentráció fluktuációkat okoz az amorf közegben, egyes tartományokban a Cu atomok feldúsulása mutatható ki, egyidejűen a reverzibilisen oldódó hidrogén mennyisége csökken jeléül annak, hogy *a hidrogén a kémiai rövid távú rendet megváltoztatva spinodális jellegű bomlást eredményez az amorf matrixban.* A kémiai és topológiai rövid távú környezet-változást a Miedema által javasolt atomi cella modell segítségével értelmeztem.

A tézisfüzetben hivatkozott irodalom

- [1] Panel Report on „Research opportunities on clusters and cluster-assembled materials, J. Mater. Res. Vol.4, No.3, 747 (1989)
- [2] Siegel W.S., Cluster Assembly of Nanophase Materials in Materials Science and Technology (Ed: R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer) vol.15, p.584
- [3] Turnbull D., Metall. Trans. 12B, (1981) 217
- [4] Lovas A., Kisdi-Koszó É., Konczos G., Potocky L., and Vértesy G., Phil. Mag. B 61 (1990) 549
- [5] Lovas A., Proc. Sci.(anniversary) Conf. of Faculty of Electrical Eng. Techn. Univ. Kosice, 1999 (ISBN 80 88964-18-0)
- [6] Debenedetti P.G., Stillinger F.H., Nature 410 /8 (2001) 259
- [7] Lovas A., Kisdi-Koszó É., Potocky L., and Novák L., J. Mater. Sci. 22 1535 (1987)

- [8] Götze W., Z. für Physikalische Chemie Neue Folge 156, (1988) 3-22
- [9]. Piller J., Haasen P Acta Met. 30, (1982)1.
- [10] Bakai, A. S.: The polycluster concept of amorphous solids, in Glassy Metals nIOII. Ed. H. Beck and H.J. Güntherodt Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 211 (1994)
- [11] Greer A.L. *Structural Relaxation and Atomic Transport in Amorphous Alloys* in Rapidly Solidified Alloys ch.10. ed. H. Liebermann, Marcel Dekker, Inc. New York, Basel, Hong Kong
- [12] Herzer G., Handbook of Magnetic Materials ed. Buschow K.H.J. v.10, chapt. 3. 1997, p.415 Elsevier Science, Amsterdam
- [13] T. Kemény, I. Vincze, B. Fogarassy, S. Araj: Structure and crystallization of Fe-B metallic glasses. *Phys. Rev. B, Vol. 20, No. 2* (1979). 476-488
- [14] Köster U., Herold U., "Glassy Metals I. Eds. Güntherodt H. J. and Beck H. p.225 (Springer Verlag, Heidelberg) 1981
- [15] Fast, J.D.: Interaction of Metals and Gases Vol. 1. Thermodynamics and Phase Relations, Philips Technical Library, 1965

A tézisekkel kapcsolatos közlemények

- 1s. Hargitai Cs., **Lovas A.**, Third International Conference on soft magnetic Materials (SMM3) Bratislava, 1977 Sept 14-16 , Proceedings Part 2.p.564 (Organized by Czechoslovak Mathematicians and Physicist)
- 2s. **Lovas A.**, Kisdi-Koszó É., Varga L.K., Kovác J., Key Engineering Materials 81-83, (1993), 607-612
- 3s. **Lovas A.**, Kiss L.F., Sommer F., J. Non-Cryst. Solids **192-193**, (1995), p. 608-611
- 4s. **Lovas A.**, Kiss L. F., Varga B., Kamasa P., Balogh I., Bakonyi I., J. Phys. IV (France) 8. Pr2/ 298 (1998)
- 5s. Kisdi-Koszó É., and **Lovas A.**, Key Eng. Mater. 81-83, 209., (1993)
- 6s. Varga B., **Lovas A.**, Ze F., Gu X.J, Lu K, Mat. Sci. Eng. A 286 (2000), pp.193-196
- 7s. **Lovas A.**, Kiss L.F, Sommer F., Zsoldos E, RQ9 (Rapidly Quenched Metastable Materials, Supplement, p. 329-332 Bratislava, Slovakia 81996) Ed. P.Duhaj, P.Mrafko, P.Svec
- 8s. **Lovas A.**, Vázquez M., Acta Electronica et Informatica No. 3. v.2. 86-91.(2002)
- 9s. **Lovas A.**, Kiss L.F., Balogh I., J. Magn. Magn. Mater. 215-216, 463. (2000)
- 10s. **Lovas A.**, Kiss L.F., Varga B., Kamasa P., Varga I., Pogány L., Mater. Sci. Forum 373-376, 225 (2001)
- 11s. **Lovas A.**, Varga B., Czechoslovak Journal of Physics 52, 155 (2002)
- 12s. Juhász R., Cziráki Á., Kiss L., **Lovas A.**, Mater. Sci. Eng. A **375-377** (2004) 1057-1061
- 13s. Tarnóczy T., **Lovas A.**, Kopasz C., Mat. Sci. Eng. 97 (1988) 509-513

- 14s. Bán K., **Lovas A.**, Kováč J., Novák L., 23th International Colloquium of Advanced Manufacturing and Repair Technologies in Vehicle Industry, May 10-12, Kollm, Germany, 2006, ISSN 1433-4135
- 15s. Bán K., Kovác J., Novák L., **Lovas A.**, Acta Electronica et Informatica **No3. v.2** (2002) 48-51
- 16s. Russew K., Stojanova L, **Lovas A.**, Konczos G., Mater. Sci. Eng. A133 (1991) 532-534
- 17s. Vlasov A.V., Vinokurova L.I., Pardavi-Horvath M., **Lovas A.**, J. Magn Magn Mater **41**,116-118 (1984)
- 18s. **Lovas A.**, Bán K., Kovác J., Zagyi B., Czechoslovak Journal of Physics 54 (2004), (2004), D 89-92
- 19s. Novák L., **Lovas A.**, Kiss L.F, Change in soft magnetic properties of Fe-Based metallic glasses during hydrogen absorption and desorption, Journal of Applied Physics 98, 043904 (2005)
- 20s. Bán K., **Lovas A.**, Novák L, Csach K., Czechoslovak Journal of Physics, vol.54 (2004) Suppl.D,137-140
- 21s. Novák L., Stancákova A., **Lovas A.**, Bán K., Czechoslovak Journal of Physics vol.54,(2004) Suppl. D, 201-204
- 22s. Kovalaková M., Novák L., **Lovas A.**, Kovác J., , Czechoslovak Journal of Physics vol.54,(2004) Suppl. D, 149-152
- 23s. Novak L., Bán K., Jozef Kovač J, **Lovas A.**, J. Magn. Magn. Mater. 304 (2006) e669–e671
- 24s. Garaguly J., **Lovas A.**, Cziráki Á., Reybold M., Takács J., Wetzig K., Reversible and irreversible hydrogen absorption in Ni_{67-x}Cu_xZr₃₃ glasses monitored by in situ resistivity measurements Materials
- 25s. Garaguly J., **Lovas A.**, Tompa K., Takács J.: Electrical resistance change during hydrogen charging and discharging in Ni_{67-x}Cu_xZr₃₃ glassy alloys Journal of Alloys and Compounds 253-254 (1997) pp. 114-117
- 26s. Nagy I., Bakonyi I., **Lovas A.** Tóth-Kádár E, Tompa K, Hossó M., Cziráki Á, Fogarassy B, J. of Less-Common Metals, **167** (1991) 283-303
- 27s. **Lovas A.**, Novák L., Kovác J., Balla S., Similarities and differences between the glass forming mechanism in polymer and metallic liquids közlésre elfogadva The Open Macromolecules Journal-ban. (2010)