

Dr. Arató Péter (MTA doktor)
Úrnak

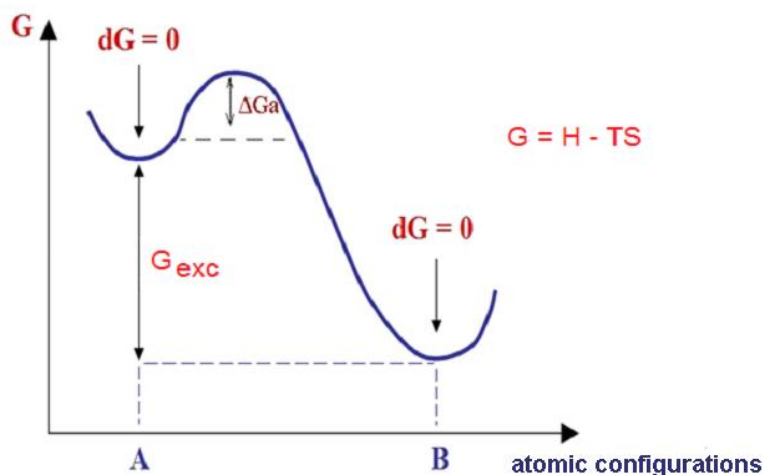
Válasz Lovas Antal által benyújtott Akadémiai doktori értekezés bírálatára.

Tisztelt Bíráló!

Megköszönöm a dolgozatom értékelésében nyújtott kritikai véleményét. Mindenekelőtt a bírálat elején feltett kérdéseire válaszolok.

1. Kérdés: „A nanokristályos ötvözetek felhasználásuk állapotában sem teljesen egyensúlyi fázisokból állnak. Hogyan függ össze a termodinamikai egyensúly a felhasználással?”

A metastabil állapotot a termodinamikailag stabil állapottól az 1. ábra sematikus ábrázolásmódja szerint egy szabadenergia többlet különbözteti meg (G_{exc}). A látszólag stabil állapot (metastabil) a ΔG_a aktiválási energiával kerülhet a ténylegesen stabil állapotba (B atomi konfigurációkkal jellemzett állapot). A metastabilitást tehát jellemezhetjük a többlet energiával és az aktiválási energia nagyságával. Az aktiválási energia lényeges velejárója a metastabil állapot jellemzésének. Ez annyit jelent, hogy a metastabil állapot spontán nem alakul át a stabil állapottá. Mind az G_{exc} , mind pedig a ΔG_a nagysága rendszer-specifikus. Önmagában a metastabilitás nem jellemzi közvetlenül a felhasználhatóságot: jó példa a gyémánt és a grafit, mint a karbon allotrópjai; Normál nyomáson, szobahőmérséklet és ≈ 700 °C hőmérséklet-tartományában a gyémánt metastabil, mégsem alakul át, csak ≈ 700 °C hőmérséklet fölött a stabil grafit-módosulattá. Az alkalmazást (forgácsoló szerszámélek kialakítása) azonban ez nem hiúsítja meg.



1 ábra A szabadenergia alakulásának sematikus ábrája az atomi konfigurációk függvényében: egyensúlyi helyzetet jelöl a $dG=0$ állapot, amely azonban metastabil állapotot is jelölhet.

Az 1. ábrán látható sematizmus azonban nem részletezi a metastabilitások tényleges formáit. Erre szolgál az 1. táblázat.

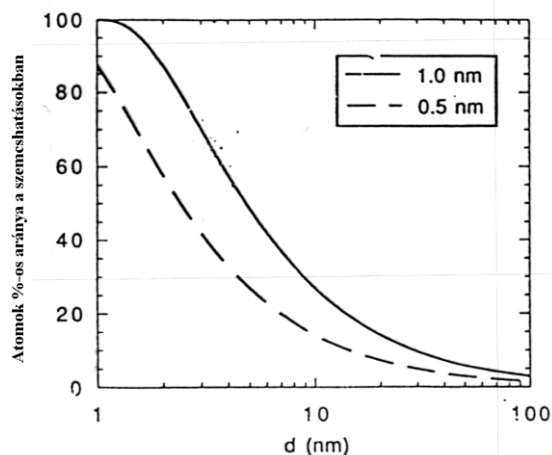
Nature of metastability	Examples	Excess energy (RT_m)	Excess energy ($\sim kJ/mol$)
COMPOSITIONAL	Supersaturated solutions	≤ 1	10
STRUCTURAL	Intermetallics Undercooled liquids Amorphous	≤ 0.5	5
MORPHOLOGICAL and TOPOLOGICAL	Nanocrystall. Interphase dispersion	≤ 0.1	1

1. táblázat (disszertáció, [20])

Az 1. táblázat szerint a metastabilitás eredete kapcsolatos lehet az összetétellel (pl. túltelített oldat) a szerkezettel (pl. allotróp módosulatok), vagy a fajlagos felület nagyságával (ebbe a kategóriába esnek a nanométeres kiterjedésű szemcséket tartalmazó fázisok). Legnagyobb a G_{exc} akkor, ha valamely fázis összetétele nem egyensúlyi (pl. túltelített oldatok).

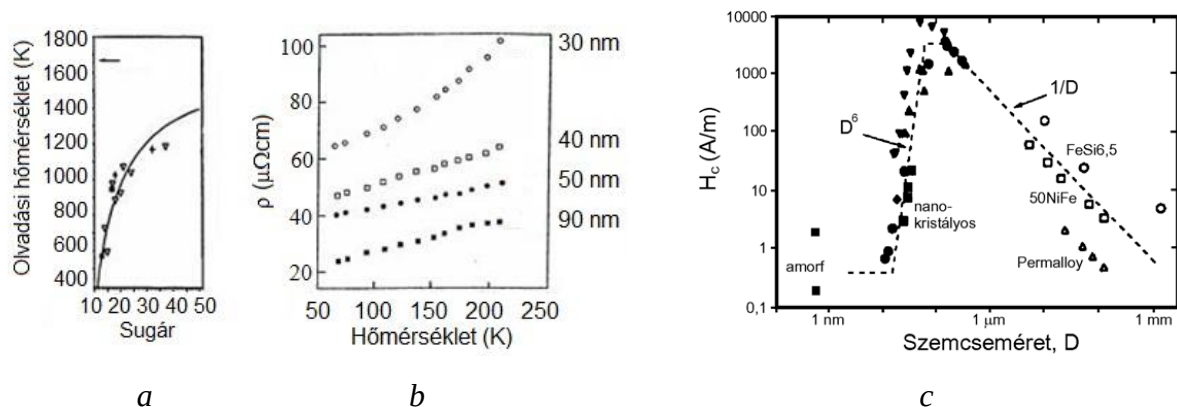
A dolgozatban tárgyalt nanokristályos ötvözetek részben a szemcsék mérete, részben a nanokristályosodási folyamatban át nem alakult, maradék (de megváltozott összetételű) amorf fázis jelenlétével is kapcsolatosak, tehát kétféle metastabilitási forma is jelen van ezekben az ötvözetekben.

A topológiai metastabilitás lényegére a 2. ábrán feltüntetett modell-számítási eredmény mutat rá. Nyilvánvaló, hogy a nanoméres kiterjedésű szemcsék metastabilitásáról a határfelület környezetében helyet foglaló atomok nagy száma miatt beszélhetünk, ezeknek az atomoknak ugyanis a koordinációs környezete nem egyensúlyi. Ezzel a metastabilitási formával azonban nem jár szükségképpen együtt az összetétellel kapcsolatos metastabilitás.



2. ábra A határrétegben helyet foglaló atomok százalékos aránya a szemcseméret változással

Tágabb értelemben ugyanis minden felület ill. határfelület metastabil. A tömbi fázistulajdonságokra azonban ennek csak akkor van hatása, ha a határfelület nagysága egy kritikus méret-tartományt meghalad, ami miatt a tulajdonságok „méretfüggőek” lesznek. Ez látható a 3/a,b és c ábrákon. Olyan tipikusan makroszkópos jellemzők is drámai változást mutatnak ilyen esetben, mint pl. az olvadáspont, az elektromos ellenállás (vagy más transzport tulajdonságok) vagy azok hőmérsékletfüggései.



3 ábra (a) CdS részecskék olvadáspontjának méretfüggése; (b) Különböző méretű szemcséből álló FeSiB nanokristályos ötvözetek elektromos ellenállásának hőmérsékletfüggése; (c) A koercitív erő változása a szemcsemérettel különböző lágymágneses ötvözetekben

A 3/c ábrán a lágymágneses tulajdonságokban is láthatjuk az alkotó szemcsék „méretfüggésének” jelentőségét. A gyors változás itt is a nanométeres szemcseméret-tartományban lép fel. Azt mondhatjuk tehát, hogy a nanométeres kiterjedésű tartományok azért játszanak döntő szerepet a kondenzált fázisokban, mert itt látható a makroszkópos fázisfogalomhoz kötött, ill. definiált fizikai vagy kémiai tulajdonságok gyors változása, különleges tulajdonságok megjelenése.

2. kérdés „Az üvegtörzshajlam, a klaszter és kritikus csíra fogalmi között a poliklaszter koncepció teremt kapcsolatot: Mi ez a koncepció?

A poliklaszter koncepció lényege, hogy az üvegtörzshajlamokban a kristályanisotropia hiányából következő makroszkóposan homogén kontinuum jelleg valamint a diffrakciós módszerekkel is kimutatható rövidtávú renden kívül, az olvadékból befagyasztott olyan atom-csoportosulások létezése is tulajdonság-alkotó tényező, amelyeknek lokális összetétele, vagy szimmetriája nem egyezik meg a kristályos csíra összetételével. Az ilyen atomcsoportosulásokat nevezzük klasztereknek, amelyeknek mérete a rövidtávú rend tartományától kezdve a több tíz nanométeres tartományig terjedhet. A klaszterek (fluktuációk) és az üvegtörzshajlam kapcsolata abban a tényben ragadható meg, hogy a klaszterek lokális összetétele meg kell változzon ahhoz, hogy a kristályos állapot kezdetét jelentő kritikus csíra kialakulhasson.

A tézisek tudományos kijelentései és viszonyuk a korábbi (1992-ben védett kandidátusi disszertáció) tudományos eredményeihez:

Előrebocsátom, hogy sajnálatos szerkesztési hibát követtem el amiatt, hogy az irodalmi hivatkozásban, ill. a tézisekhez tartozó publikációk vonatkozásában, valamint az egyes tézispontokhoz rendelésében nem következetes az elkülönülés, továbbá a hivatkozások nem pontosak, vagy esetenként hiányosak.

Melyek azok a publikációk és tézis-kijelentések, amelyek egyértelműen 1992 után keletkeztek?

A tézisekkel kapcsolatos közlemények jegyzéke a következő:

(itt megjelöltem az impakt faktorokat is)

1. Hargitai Cs., **Lovas A.**, SMM3 Bratislava, p.564
2. **Lovas A.**, Kisdi-Koszó É., Varga L.K., Kovác J., Key Engineering Materials 81-83, (1993), 607-612
3. **Lovas A.**, Kiss L.F., Sommer F., J. Non-Cryst. Solids **192-193**, (1995), p. 608-611 **1.16 if**
4. **Lovas A.**, Kiss L. F., Varga B., Kamasa P., Balogh I., Bakonyi I., J. Phys. IV (France) 8. Pr2/298 (1998)
5. Kisdi-Koszó É., and **Lovas A.**, Key Eng. Mater. 81-83, 209., (1993)
6. **A. Lovas**, L.F.Kiss, F.Sommer, E Zsoldos, RQ9 (Rapidly Quenched Metastable Materials, Supplement, p. 329-332 Bratislava, Slovakia 81996) Ed. P.Duhaj, P.Mrafko, P.Svec
7. **A. Lovas**, M.Vázquez, Acta Electronica et Informatica No. 3. v.2. 86-91.(2002)
8. **Lovas A.**, Kiss L.F., Balogh I., J. Magn. Magn. Mater. 215-216, 463. (2000) **1.82 if**
9. **Lovas A.**, Kiss L.F., Varga B., Kamasa P., Varga I., Pogány L., Mater. Sci. Forum 373-376, 225 (2001)
10. **Lovas A.**, Varga B., Czechoslovak Journal of Physics 52, 155 (2002) **0.42 if**
11. Juhász R., Cziráki Á., Kiss L., **Lovas A.**, Mater. Sci. Eng. A **375-377** (2004) 1057-1061
12. T. Tarnóczyi, **A. Lovas**, C. Kopasz, Mat. Sci. Eng. 97 (1988) 509-513
13. Bán, K., **A. Lovas**, J. Kováč, L. Novák: 23th International Colloquium of Advanced Manufacturing and Repair Technologies in Vehicle Industry, May 10-12, Kollm, Germany, 2006, ISSN 1433-4135
14. A.V. Vlasov, L.I. Vinokurova, M. Pardavi-Horvath, **A. Lovas**, J. Magn Magn Mater **41**,116-118 (1984) **1.82 if**
15. Bán K., Kovác J., Novák L., **Lovas A.**, Acta Electronica et Informatica **No3. v.2** (2002) 48-51
16. **A. Lovas**, K.Bán, J.Kováč, B.Zagyi, Czechoslovak Journal of Physics 54 (2004), (2004), D 89-92 **0.42 i.f**
17. K. Russew, L.Stojanova, **A. Lovas**, G. Konczos, Mater. Sci. Eng. A133 (1991) 532-534
18. Novák, **A. Lovas**, L.F. Kiss, Change in soft magnetic properties of Fe-based metallic glasses during hydrogen absorption and desorption, Journal of Applied Physics 98, 043904 (2005) **2.21 i.f**
20. K. Bán, **A. Lovas**, L. Novák, K. Csach, Czechoslovak Journal of Physics, vol.54 (2004) Suppl.D,137-140 **0.42 i.f**

21. L. Novák, A. Stancáková, **A. Lovas**, K. Bán, Czechoslovak Journal of Physics vol.54,(2004) Suppl. D, 201-204 **0.42 i.f.**
23. Ladislav Novak, _ Krisztian Ban, Jozef Kovac̃, **Antal Lovas** Journal of Magnetism and Magnetic Materials 304 (2006) e669–e671 **1.82 i.f**
24. J. Garaguly, **A. Lovas**, Á. Cziráki, M. Reybold, J. Takács, K. Wetzig: Reversible and irreversible hydrogen absorption in $\text{Ni}_{67-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{33}$ glasses monitored by in situ resistivity measurements Materials
25. J. Garaguly, **A. Lovas**, K. Tompa, J. Takács: Electrical resistance change during hydrogen charging and discharging in $\text{Ni}_{67-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{33}$ glassy alloys Journal of Alloys and Compounds 253-254 (1997) pp. 114-117 **2.16 i.f**
26. I. Nagy, I. Bakonyi, **A. Lovas** E.Tóth-Kádár, K.Tompa, M. Hossó, Á. Cziráki, B. Fogarassy, J. of Less-Common Metals, **167** (1991) 283-303

Látható, hogy az 1, 12, 14 és 17, 25 publikációk kivételével a közlemények a kandidátusi disszertáció megvédése után (1992) jelentek meg. Az említett 5 publikáció mennyisége, aránya nem haladja meg azt a megengedett keretet, amelyet a doktori eljárás előír.

Ez utóbbi közlemények felhasználása sem egyszerű beemelését jelentett a korábbi munkákból, hanem olyan kísérleti eredmények idézéséről van szó, amelyek alapul szolgálnak a címben megfogalmazott koncepció kifejtésére, vagyis a dolgozat célkitűzésének felelnek meg, tehát kiolvasható belőlük a fémüvegek klaszteres felépítését igazoló állítás.

Tézisekkel kapcsolatos kérdésekre adott válaszok

I tézispont

Opponens véleménye:

„A vonatkozó közlemények: 1s, 2s, 3s,4s, 7s. A tézis az 1s-en alapul, ez a publikáció 1977-ben jelent meg. A 3s, 4s, 7s újdonság tartalma csekély.

Milyen ötvözőtartalom hatása tekinthető normálisnak? A tézist nem fogadom el.

Válasz: A tézis nem az 1s publikáción alapul!. Igaz ugyan, hogy a tézishez rendelt 1s publikáció 1977-ből származik, azonban ebben a publikációban nem szerepel a klaszter-szerkezet lényegéről szóló kifejtés. Itt csak kísérleti eredményeket ismertettem. Legfőképpen nem szerepel benne az a magyarázat, hogy miként értelmezhető a biner hypo-eutektikus ötvözetekben az amorf Curie-hőmérséklet és mágnesezettség anomális koncentrációfüggése? Egyébként sem használta a szerző a nevezett publikációt, mint saját tézis-hivatkozó publikációját a kandidátusi disszertációban (lásd melléklet)

A klaszter-felépítésre vonatkozó elképzelést először csak a 2s publikációban írtam le

Az **Ic** alponthan megállapítottam, hogy hypo-eutektikus Fe-B ötvözetekben a Fe atom Cr-al történő cseréje nem követi a homogén elektronszerkezeti kép alapján elvárt, az átlagos elektronkoncentráció (e/a) változása alapján várható monoton tulajdonság változást. Ugyancsak kimutattam a kristályosodási hőmérséklet és kristályosodási entalpia antikorreálalt változását és törésszerű változását 3-4 at% Cr tartalom környékén.

Az eredménynek végleg semmi köze az 1s publikáció tartalmához. A tézis utolsó mondatában világosan leírtam, hogy „normális”-nak nevezett hatásról abban az értelemben

beszélhetnénk, ha a homogén szerkezeti és elektronszerkezeti kép alapján változnának a tulajdonságok. Éppen ez nem teljesül a kísérleti eredmények tükrében.

Itt reflektálok a bíráló azon megjegyzésére is, hogy a helyenként hiányolja az impaktos publikációt! Az 1s publikáció ugyan nem impaktos, mégis 17 hivatkozása van! Ezt a kategorizálást csak a későbbben vezették be, mint a tudományos munkát minősítő kritériumot.

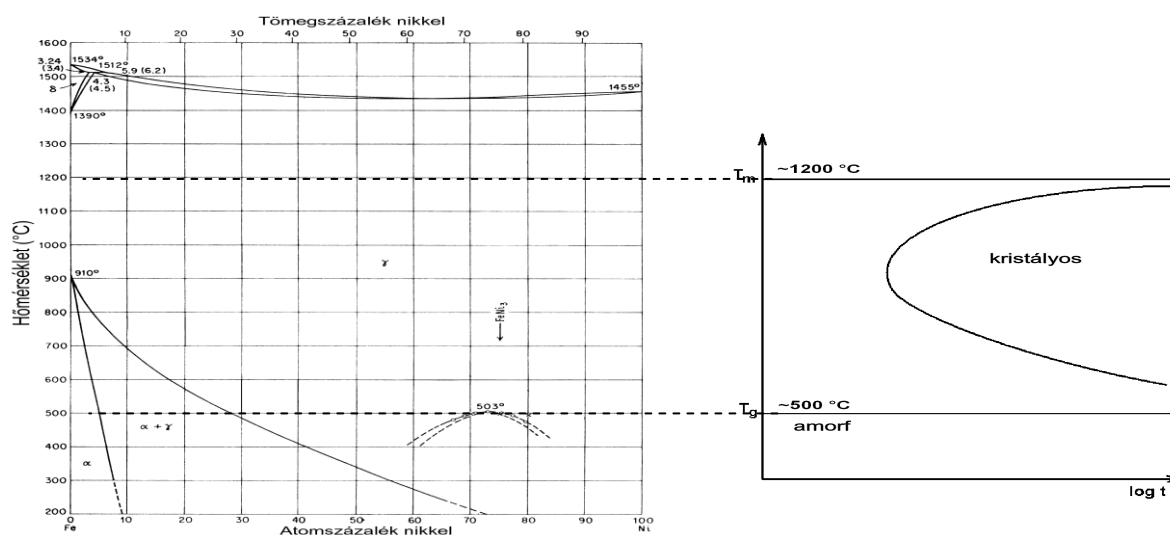
Ismételten hangsúlyozom, hogy a dolgozat célkitűzése nem a kísérleti eredmények egyszerű összegezése. Nagy hangsúlyt helyeztem a kísérleti eredmények értelmezésére. Magukat a kísérleteket (az anyagminták elkészítésén kívül) egyébként sem magam végeztem. A publikációk több társszerző közös alkotásai, amelyekben a dolgozat szerzője a kísérleti módszerek megválasztását, a koncepció megalkotását és az eredmények értékelését, nem utolsó sorban a publikációk megírását vállalta és végezte. (A pályázó 15 éves egyetemi oktatói tevékenysége során 9, sikeresen megvédett PhD cselekménynek volt témavezetője)

III/b tézis alpont: Úgy tudom, hogy nem kritérium minden tézis alponthoz publikációt rendelni. Ennek az alpontnak hasonló a kijelentése tartalmilag, mint a II tézisponté, csak itt kiterjesztettem az u.n. γ -centrumok aktív szerepét a H-oldódás atomi mechanizmusának értelmezésére.

IV. tézis: Opponens véleménye: „vonatkozó közlemény 15s. Nincs impakt faktorrall rendelkező publikáció, a tézist nem fogadom el”

Válasz: A szabályzat szerint nem kritérium, hogy az egyes tézispontokhoz rendelt publikációk impakt faktorosak legyenek (15s) de ide tartozik még a 14s publikáció is, bár ez sem impaktos.

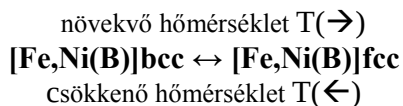
A tézisek tartalmának megértését egyébként elősegítheti az alábbi okfejtés:



58.ábra A Fe–Ni egyensúlyi diagram és a $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ összetételű üvegfém üvegátalakulását sematikusan ábrázoló TTT diagram
(A T_g hőmérsékletet közel azonosnak tekinthetjük a T_{krist} -tel) [15s]

A disszertáció 58. ábrája a Fe-Ni egyensúlyi fázisdiagram lényeges átalakulásait mutatja, illetve szemlélteti a $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ amorf ötvözet olvadáspontját, valamint az üvegátalakulási hőmérsékletét ábrázoló vízszinteseket. (az olvadási és a kristályosodási hőmérsékletek saját kísérleti adatataim).

Látható, hogy az üvegátalakulási hőmérséklet (T_g) környezetében az egyensúlyi rendszer már kétfázisú (fcc és bcc). Az érvelés alapja az, hogy a túlhűlt olvadékban ez a kétféle szimmetriájú klaszter tendenciaszerűen megjelenik. Nagyobb hőmérsékleten inkább az fcc, kisebb hőmérsékleten inkább a bcc jellegű klaszterek túlsúlya a domináns a fázisdiagram jellegéből következően. Ezt mutatja az alábbi reakcióséma:



A klaszter-arány bedermedése természetesen a T_g -en történik, a T_c^{am} viszont 350 °C körül van, ami lényegesen kisebb, mint a minta Curie-hőmérséklete. Amikor tehát a T_c^{am} -et mérjük, (különösen a hevítési folyamat első szakaszában) ebben a hőmérséklet tartományban nyilván a bcc jellegű környezetek jelentik a stabilabb konfigurációkat, ezért rövidtávú atomi szimmetria-váltásokkal az erősebb ferromágneses csatolású környezetek száma növekszik egy ideig, vagyis a T_c^{am} növekedni fog (lásd a fenti reakció-sémát). Ez a folyamat jelenti tehát az irreverzibilis Curie-hőmérséklet változást. Nagyobb hőmérsékleteken hőkezelve, (de még mindig a T_g alatt!) az egyensúlyi állapotot az fcc környezetek határozzák meg, ezekben a ferromágneses csatolás erőssége kisebb, így kisebb T_c^{am} -et mérünk. Jól mutatja ezt a tendenciát a disszertáció 63. ábrája is, ahol a minta Curie-hőmérsékletét fűtési és hűtési módban egyaránt meghatároztuk: látható hogy a mérések során (önmagában a méréssel járó hőkezelés hatására a T_c^{am} felfelé tolódik.

Hasonló logikával érthető meg az a tény, hogy a gyorsítási folyamatban alkalmazott hűtési sebesség változtatásával miért csökken a T_c^{am} a hűtési sebesség növekedésével? (56, 57. ábrák, valamint az irodalmi összefoglalóban szereplő 25. ábra)

V. tézis: Opponens véleménye: „vonatkozó közlemény 20s. Nincs impakt faktorról rendelkező publikáció, a tézist nem fogadom el.”

Válasz: Az eredmények az utóbbi 10 évben felfedezett új jelenséggel, az alacsony hőmérsékleten hevertetett lágymágneses ötvözetekben megjelenő stabil, szerkezeti lenyomatok kimutatásával foglalkozik (ide tartozik még **18s**, melynek impaktfaktora 0.42)

VI tézis: Kísérleti úton szétválasztottam a hidrogén oldódásának hatásából származó és a T_c^{am} mérési folyamatból adódó relaxációs hatásokat Fe-CrB ötvözetekben.

VI/a tézis alpont: A Bethe-Slater összefüggést követve egységes értelmezést adtam számos amorf ötvözetben a gyorsítás sebességének változásából valamint az oldott hidrogén okozta T_c^{am} változásokra, alkalmazva a fázisemlékezések elvét

Opponens véleménye: A főtézist elfogadom, a **VI/a** altézist nem, mert a 27s nem jelent meg

Válasz: A 27s időközben megjelent, paraméterei a következők: *A. Lovas, L. Novák, J. Kovac, and S. Balla, Similarities and Differences between the Glass Forming Mechanism in Polimers and Metallic liquids, The Open Macromolecules Journal, 2010, 4, 37-43*
(Megjegyzés: másolási tévedés történt a 2009-ben beadott pályázatból!)

VII. tézis *Opponensi vélemény:* vonatkozó közlemények, 16s, 17s. A közlemény dátuma korábbi, mint a kandidátusi védés.

Válasz: Az eredmények beemelése a szabályzat szerint megengedett. A mérési eredmények értelmezése a jelen dolgozatban történt meg (17s: impaktos!)

VIII. tézis: Hidrogén által keltett mikro-fázisszeeparációt mutattam ki NiZr és NiCuZr fémüvegekben ciklikus telítési folyamatok után

VIII. a A hidrogén oldódása nanométeres tartományokon koncentráció-fluktuációkat okoz az amorf közegben, egyes tartományokban a Cu-atomok feldúsulása mutatható ki, egyidejűleg a reverzibilisen oldódó hidrogén mennyisége csökken, jelölve annak, hogy a hidrogén a kémiai rövidtávú rendet megváltoztatva spinodális jellegű bomlást eredményez az amorf mátrixban.

VIII. b A kémiai és topológiai rövidtávú környezetváltozás kvalitatív értelmezését adtam meg a Miedema által javasolt atomi cella modell alapján.

Opponensi vélemény: A közlemények dátuma szerint az eredmény korábban született, mint a kandidátusi védés. **A tézist nem fogadom el.**

Válasz: A tézispontokhoz tartozó alábbi két publikáció 1997 évből származik, **tehát nem a kandidátusi védés előtti munka: (24s, 25s, 26s)**

J. Garaguly, **A. Lovas**, Á. Cziráki, M. Reybold, J. Takács, K. Wetzig: Reversible and irreversible hydrogen absorption in $\text{Ni}_{67-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{33}$ glasses monitored by in situ resistivity measurements Materials Science and Engineering A226-228 (1997) 938-942

J. Garaguly, **A. Lovas**, K. Tompa, J. Takács: Electrical resistance change during hydrogen charging and discharging in $\text{Ni}_{67-x}\text{Cu}_x\text{Zr}_{33}$ glassy alloys Journal of Alloys and Compounds 253-254 (1997) pp. 114-117 (impaktos publikáció!)

A fenti publikációkban került leírásra a H-abszorpció nyomonkövetése in-situ ellenállásmérésekkel, továbbá a H által keltett mikro-fázis-szeeparáció kimutatására. (az egyik publikáció impaktos!)

Az alábbi, tézispontokhoz rendelt publikáció valóban korábbi eredetű, de a szerző ezt nem használta még fel, tematikailag pedig a H által keltett szerkezeti átalakulás témájához tartozik (lásd: melléklet)

Nagy, I. Bakonyi, **A. Lovas**, E. Tóth-Kádár, K. Tompa, M. Hossó, Á. Cziráki, B. Fogarassy, J. of Less-Common Metals, **167** (1991) 283-303

Végezetül még egyszer megköszönöm a Bíráló munkáját.

Budapest, 2014. április 26.

Üdvözlettel:

.....
Lovas Antal
műszaki tudományok kandidátusa
címzetes egyetemi tanár