

Dr. Radnóczy György MTA doktora
Úrnak

Válasz Lovas Antal által benyújtott Akadémiai doktori értekezés bírálatára.

Tisztelt Bíráló!

Megköszönöm a dolgozat bírálatában részletesen kifejtett kritikai véleményét, amely a kivételesen alapos elolvasást tükrözi. Nem csupán a formai és szerkesztési hiányosságokra hívta fel figyelmemet, hanem részletesen megfogalmazta a tartalmi kérdések vonatkozásában is a kérdéseit. E bevezető mondatok nem udvariassági fordulatok. Néhány megjegyzését a jelenleg készülő összefoglaló publikációmban is hasznosítani tudom. Mindenekelőtt a koncepcionális kérdéseire adom meg válaszaimat, lehetőleg tömbösítve, egy-egy problémakör köré csoportosítva. Csak ezek után reflektálok a formai kifogásaira.

Válasz az általános megjegyzésekre

A dolgozat az utóbbi 15 év kísérleti munkáinak összegezése, de ez nem jelenti az eredmények egyszerű, tényszerű felsorolását. Ilyen jellegű lehetne pl. a dolgozat, ha a szerző egy bővített tézisfüzet formájában nyújtotta volna be pályázatát. Ehelyett, – amint azt a bevezetőben is leírtam – egységes értelmezést kívántam adni a kísérleti eredményekhez. Ennek megfelelően nagy hangsúlyt helyeztem az eredmények értelmezésére. A vonatkozó közlemények zömmel szerzői kollektívák munkái, több fizikai tulajdonságot és kísérleti módszert érintenek. A vonatkozó közlemények időbeni megjelenésük, és az alkalmazott mérési módszereinek tekintetében is nagy változatosságot mutatnak. Főként ezzel magyarázható, hogy az eredmények konkrét publikációkból kerültek átmásolásra. Stílusbeli, vagy grafikai különbözőségük homogenizálása időben is kivihetetlen szerkesztői feladat elé állította volna a dolgozat szerzőjét.

A dolgozat kiindulási koncepciói között két fogalom játszik alapvető szerepet: a „klaszter” és a „relaxáció”. Mindkettő az üvegképződés jelenségével kapcsolatban kerül értelmezésre.

Mindenekelőtt a klaszterjelenség (a dolgozat címében is szereplő) fogalom értelmezésére térek ki.

A „klaszter” fogalmát napjainkban gyakran használják a gazdasági életben is: többnyire adott üzleti, vagy termelési célok elérésére történő (pl. pénzügyi, piacpolitikai stb.) szövetkezést (tehát gazdasági kapcsolat) jelent a gazdasági élet egységei, szereplői között. A fogalom tartalmilag tehát széles, többféle tevékenységre kiterjedhet. Jellegzetessége éppen az időlegesség és a közös cselekvési tér határainak lazasága.

Ez a fogalmi rugalmasság jellemzi a fizikában, kémiában, vagy az anyagtudományban alkalmazott „klaszter” szót is. Legáltalánosabban definíció szerint: klaszter az atomoknak olyan halmaza, amelyek a megfigyelés ideje alatt valamilyen szempontból összetartoznak. A megfigyelés ideje esetünkben maga a mérési folyamat. Kondenzált anyagokban az összetartozás leggyakrabban kötési kapcsolatot jelent, de eredet, vagy méret szerint is megkülönböztethetjük a klasztereket.

Méret, vagy eredet szerint a klaszterek tulajdonságai nagymértékben különbözhetnek: (pl. gőzök kondenzációja során, vagy az olvadákokban keletkező, ultra-nagy sebességgel befagyasztott, szabad felülettel nem rendelkező klaszterek tulajdonságai lényeges eltérést mutatnak. Egy dologban azonban közösek: méreteiknél fogva metastabil képződmények.

Nanométeres kiterjedésűek, hasonlóan, mint a kristályos fázisok kritikus csírái a megfelelő ötvözetben.

Metastabilitásuk következménye, hogy a hőkezelési folyamatokban, vagy akár valamely mágneses tulajdonság meghatározása során (pl. Curie-hőmérséklet mérése, ami legtöbbször a hőmérséklet növelését jelenti) átalakulnak, vagy megsemmisülhetnek.

Amint fent említettem, a klasztereknek, mint metastabil képződménynek fő jellemzője a tulajdonságaik méretfüggése. E méretfüggés univerzális, bármilyen eredetű klaszter-együttesről van szó. Példaként erre mutattam rá a 2/a és 2/b ábrákon, ahol a szilárd fémek fázisokra jellemző egyik legalapvetőbb tulajdonság, az ionizációs energia is megváltozik a klaszter méretével. A 2/b ábra pedig arra világít rá, hogy pusztán a mérethatások miatt – a nanométeres méret-tartományban – a fő kémiai kötéstípusok is megváltozhatnak (pl. a gyémántra jellemző sp³ hibridállapot fokozatosan átalakul a grafitra jellemző kötésállapottá, pusztán mérethatások miatt). Éppen ez az érdekes univerzalitás a feltett kérdéssel kapcsolatban. A kritikus méretű csíra kialakulása sem jelenti a makroszkópos (fázisfogalom által megkövetelt) tulajdonságok megjelenését. Csak a növekedés képességet jelölik meg termodinamikai kritériumként.

Dolgozatomban a klaszterek szerkezet- és tulajdonságformáló szerepét vizsgáltam, és jelenlétük feltételezésével bizonyos folyamatokat, átalakulásokat is értelmeztem.

Eredet szempontjából kétféle klasztertípussal foglalkoztam:

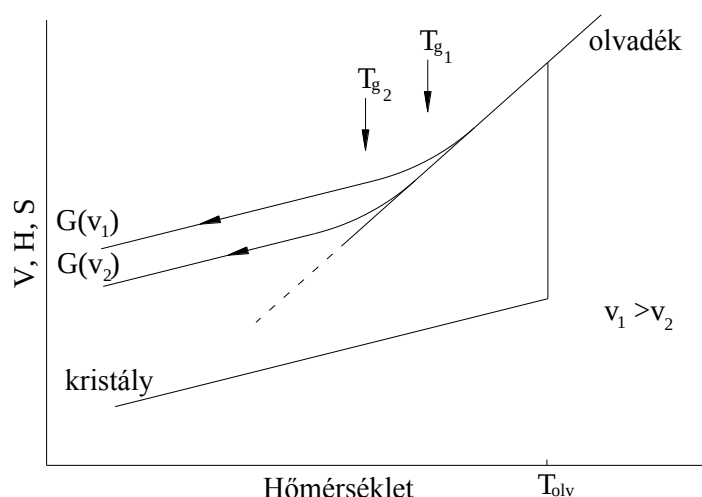
Az egyik típus az olvadék szerkezetének, ill. a szerkezet hőmérséklettel történő változásának következménye, a jelenlévő eltérő kötéstípusok (kovalens, fémek) miatt alakulnak ki gyorsűtés során, bizonyos hőmérséklet-tartományban. A fizikai tulajdonságok és átalakulások vizsgálata során ezeket összefoglalóan „fázis-émlékezések” -nek neveztem.

A másik klaszter-típus H-oldódás hatására alakul ki, rendszerint 100-200 °C-os hőkezelések során. Ezek a klaszterek 10-20 nanométeres kiterjedésűek, és mikro-fázisszeperációknak is nevezi az irodalom. Ez utóbbiak nagyfelbontású elektronmikroszkópos vizsgálattal jól megfigyelhetők.

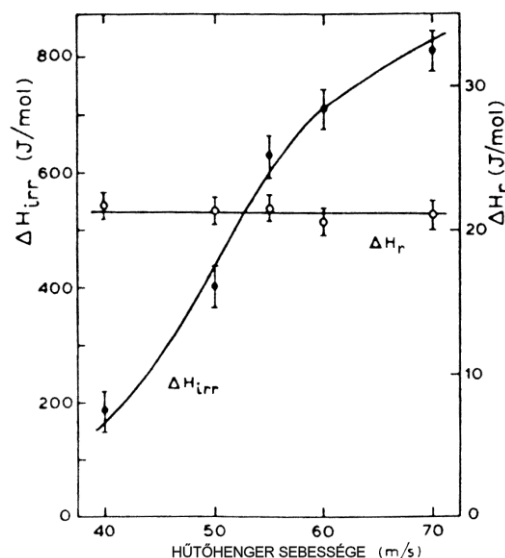
A klaszterek szerkezetformáló szerepét Bakai [16] univerzális jelenségként tárgyalta. Munkái elméleti, termodinamikai megfontolásokon alapulnak. A gyakorlati szempontból fontos fizikai tulajdonságokkal, valamint a metallurgiai háttérrel történő kapcsolat megteremtése jelentette dolgozatom fő vállalkozását. E kapcsolatok kifejtésére, indoklására külön-külön is kitértem az egyes jelenségek ismertetése során. Feltehetően ezért érzékeli a bíráló a dolgozatot mozaikszerűnek.

A másik alapvető fogalom a „relaxáció”.

Termodinamikai szempontból a relaxáció minden esetben az egyensúlyra törekvő folyamatát jelenti. A klaszterszerkezet eredetének vonatkozásában (az olvadékszerkezetben lejátszódó atomi szintű folyamatokra való tekintettel) azonban ezt a fogalmat ma általánosabban használják, mint azt korábban, a féművek hőkezelése során megfigyelt jelenségek értelmezése kapcsán tették (az üvegátalakulási hőmérséklet alatt megfigyelt tulajdonság változások). E kérdéskör megvilágítására idéztem dolgozatom irodalmi összefoglalójában az alábbi ábrákat is:



5.a. ábra A fajtérfogat, entalpia és entrópia hőmérséklet-függése 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

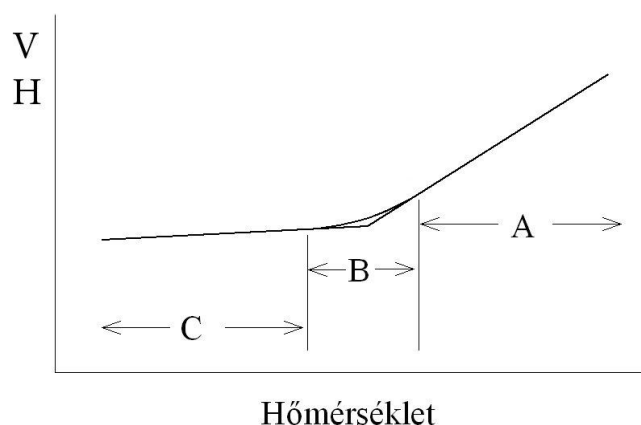


17. ábra Reverzibilis (ΔH_r) és irreverzibilis (ΔH_{irr}) entalpia relaxáció az előállításakor alkalmazott hűtési sebesség függvényében $Fe_{82.5}B_{17.5}$ összetételű mintánál. [60]

Az 5/a ábra az üvegátalakulás jelenségét ábrázolja (T_{g1} , T_{g2}). Látható, hogy a nagyobb sebességgel (v_1) hűtött olvadék nagyobb hőmérsékleten esik ki a termodinamikai egyensúlyból, ennek következtében hőtartalma, entrópiája és fajtérfogata is nagyobb, mint a lassabban hűtött olvadéké. Jól mutatja ezt a különbséget az 17. ábra, ahol a hűtési sebesség függvényében ábrázolták az irreverzibilis és reverzibilis entalpia-relaxációt.

Ebből látható, hogy a többlet entalpia és entrópia tekintélyes része az üvegátalakulás hőmérséklet-tartományában fagy be.

Az üvegátalakulás lényegi kijelentése tehát, hogy nem határozott hőmérsékleten, hanem hőmérséklettartományban történik meg. E tartományon belül, a szóban forgó termodinamikai állapotfüggvények gyorsan, de folyamatosan változnak, és a rendszer a termodinamikai egyensúlyból kiesik.

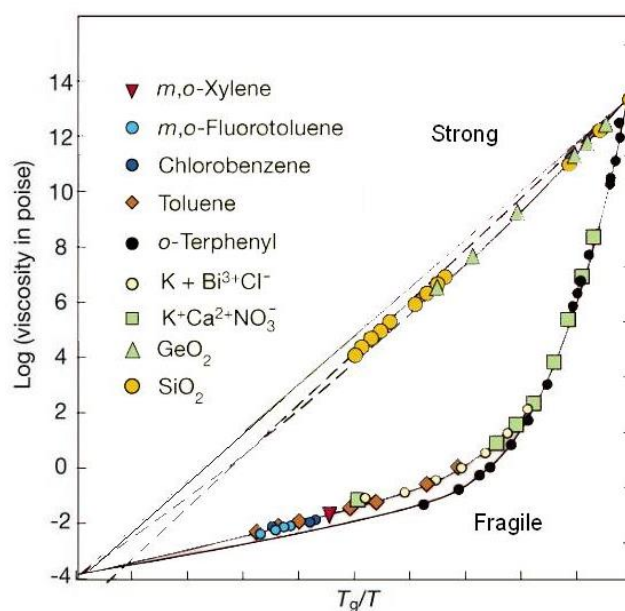


4. ábra Az üvegátalakulás fenomenológiáját összefoglaló ábra: „A” hőmérséklettartomány a belső egyensúly állapotát, „B” a relaxációs események tartományát, „C” a teljesen befagyott állapot hőmérséklet-tartományát jelöli [25]

A jelenségkörnek részletesebb elemzése látható a 4. ábrán, amely már rávilágít a túlhűtött olvadék és a fokozatosan befagyó rendszer termodinamikai különbségére is: Három tartományt különböztethető meg itt: az „A” tartományt az jellemzi, hogy a hőelvonás (beavatkozás, megfigyelés!) időtartománya sokkal nagyobb, mint az atomi translációs mozgások elemi lépéseinek időtartama, ezért a konfigurációs entrópia változása maximális, vagyis a hűlés során szabadenergia minimumokon halad át a rendszer. Ekkor nevezik ergodikusnak. Magát a folyamatot, ami az energiaminimum eléréséhez vezet, relaxációnak hívjuk.

A növekvő túlhűlés során azonban az atomi mozgások elemi lépései lelassulnak, és a hőmérsékletváltoztatás (a hőelvonás) sebességéhez közelítenek. Ekkor érünk a „B” tartományba, ahol már a megfigyelés, vagyis a makroszkópos beavatkozás ideje alatt is érzékelhető átrendeződés (vagyis a relaxációs folyamat) zajlik. A rendszer, mikroszkópos szinten itt már nem tudja lekövetni a hőmérséklet változása által megkövetelt szabadenergia minimumot és fokozatosan befagy („C” állapot). Itt kell megjegyezni újból, hogy ebben az állapotban végrehajtott termikus beavatkozásokat (amelyek rendszerint „hosszú idejű” hőkezelések) nevezik gyakorlati szempontból szerkezeti relaxációnak. Ezekben a folyamatokban beszélünk a tulajdonság formálásának lehetőségéről (tailoring), amelyeknek nagy szerepük van a lágymágneses jellemzők optimalizálásában.

Ami a 12. oldal 6. ábráját illeti, azt hiszem, világosan leírtam, hogy az ábra a túlhűlő olvadékok viszkozitásának változását ábrázolja (logaritmikus léptékben) a T_g -vel normált hőmérséklet függvényében. Két olvadék-alaptípusról van szó: az egyikre tipikus példa a szilícium-dioxid (SiO_2) olvadék. Ebben egyetlen fő (kovalens) kötéstípus van, ennek megfelelően a viszkozitás hőmérsékletfüggése az egész hőmérséklet-tartományon belül egyetlen aktiválási energiával közelíthető: ez az u.n. Arrheniusz-jellegű viselkedés. Hasonló viselkedést mutatnak egyébként más, kovalens oxidok is. Az irodalom az ilyen olvadékokat jellemzi „strong” (erős) jelzővel, amivel arra utalnak, hogy az olvadék szerkezetében (rövidtávú atomi koordinációs környezet) nincs változás az olvadék túlhűlése során, miközben a viszkozitás változik [30]. Az atomok translációs mobilitását biztosító mechanizmus (Stokes-Einstein összefüggés) a Si-O kötések hőmérséklettől függő, felszakadási és rekombinációs gyakorisága következtében teljesül. Az ilyen olvadéktípusok üveggépző hajlama igen nagy, úgyhogy olvadékból a kristályos állapot elérése jelent nehézséget.



6. ábra A „strong” és „fragile” üvegekőpző olvadékok viszkozitás-hőmérsékletfüggé-sének összehasonlítása túlhűtött olvadékál-lapotban [30]

A fenti típustól gyökeresen eltérő viselkedést mutatnak az u.n. „fragile” olvadékok, amelyekben a viszkozitás hőmérséklet függése nem írható le egyetlen aktiválási energiával a túlhűlés során (u.n. Vogel–Tammann–Fulcher-közelítés). Ezeknek az üvegekőpző hajlama kicsi. Tipikusan ebbe a kategóriába sorolhatók a fémese, üvegekőpző olvadékok. Az üvegekőpződéshez itt nagy hűtési sebesség szükséges (10^5 – 10^6 K/sec). Megjegyeznem, hogy az egyébként fémese olvadékok üvegekőpző hajlama is széles tartományban változhat, amint ezt a sokkomponensű, u.n. „bulk amorphous” rendszerek felfedezése óta tudjuk. Az üvegekőpző hajlam itt megközelíti a kovalens olvadékokét. A dolgozat 7. ábráján ilyen (Arrhenius-jellegű) viszkozitás-változásra is láthatunk példát.

Az u.n. „fragile” olvadéktípusokban figyelhető meg túlhűlés folyamán a klaszterekre történő szétesés. Ez térben is elkülönülő atomhalmazok megjelenését jelenti a túlhűlés növekedésével. Az egyes klasztertípusokban a relaxáció (az egyensúlyi állapot irányában történő átrendeződés) is különböző sebességgel zajlik. A térben is elkülönülő atomcsoportokban az atomi mozgások dinamikája tehát eltérő [36]. A jelenséget több komponensű, polimer-olvadékokban mutatták ki először. A lokálisan eltérő atomi mobilitás okát az eltérő kötéstípusokban látják (pl. kovalens és másodlagos kötések). Ezt a gondolatot vittem tovább dolgozatomban, kiterjesztve az üvegekőpző fémese olvadékokra is annak okán, hogy az általam vizsgált fémese olvadékokban is legalább két, vagy többféle kötéstípus és szimmetria különül el (az egyensúlyi kristályos fázisok között ugyanis átmenetifém boridok, szilicidek és szilárd oldatok egyaránt megtalálhatók).

A dolgozatban szereplő ötvözetekre, ill. olvadékaikra a fenti klaszter-fogalom jól alkalmazható.

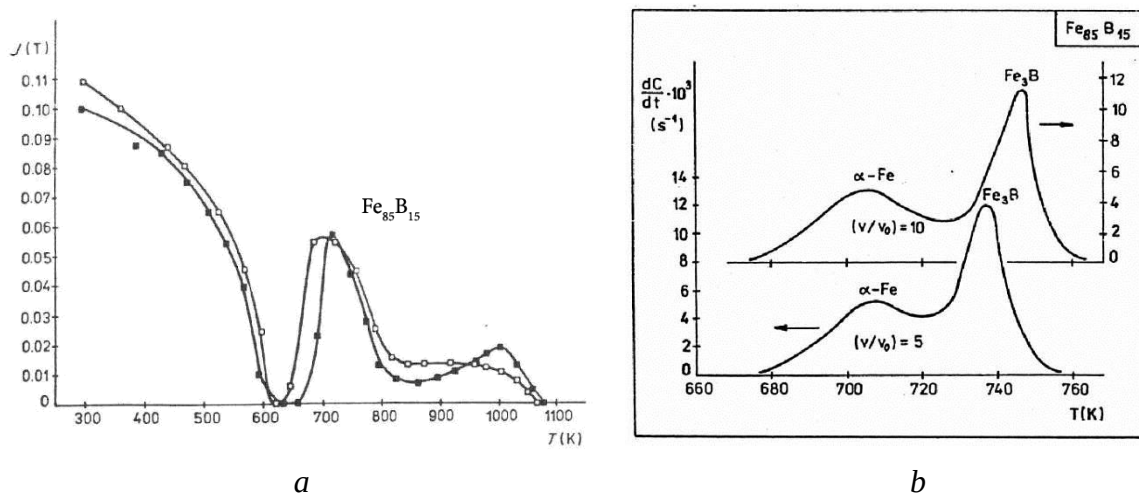
A bíráló a 34. oldalra vonatkozóan írja: „A 26. ábrát nem használja” stb.

Az ábrát igenis használom, éppen az ábra fölötti bekezdésben utalok rá, pontosan azért, hogy a FINEMET típusú ötvözetekben a kettős nukleációs mechanizmusra vonatkozóan elképzelésemet kifejtsem. (összefoglalása a II tézispontban!)

34. oldal: A 26/a,b ábrák a biner Fe-B hypo-eutektikus ötvözet kristályosodási folyamatát ábrázolják termomágneses és DSC mérések során. Mindkét mérés közös jellemzője, hogy a minta hőmérsékletét állandó sebességgel növeljük, miközben folyamatosan mérjük a minta mágnesezettségét (26/a ábra) ill. a kristályosodási folyamatban észlelhető hőfelszabadulást. (26/b ábra). Eszerint tehát az x tengelyen az idő függvényében regisztrált hőmérséklet látható. Ami a két fizikai mennyiség hőmérséklet szerinti változását illeti, meg kell jegyezni, hogy a mérések helye és időpontja is lényegesen különböző. Lényeges ezen kívül, hogy a két fizikai mennyiség változása az egyes hőmérsékleti tartományokban – (természetükből következően) – eltérő érzékenységgel követhetők nyomon. *A két mérés összehasonlításához az alábbi értelmezést fűzöm:*

A mágneses mérésekből levonható információk: szobahőmérséklet és kb. 600K között az amorf minta ferromágneses, de mágnesezettsége folyamatosan csökken és a Curie-hőmérsékleten 0 értéket ér el. A Curie-hőmérsékleten azonban az amorf állapot termikus bomlása még nem kezdődik el (ennél az összetételnél), vagyis a mágnesezettség egy ideig még 0 értéken marad.

Ha a minta termikus bomlása (kristályosodása) elkezdődik, a hőmérséklet függvényében mérhető mágnesezettség változása attól függ, hogy a kristályosodáskor keletkező fázisok (keletkezésük hőmérsékletén) ferromágnesesek-e, ill. képződésük milyen sebességgel zajlik?



26 ábra (a) Biner, hypo-eutektikus $Fe_{85}B_{15}$ ötvözet kristályosodását ábrázoló termomágneses görbék különböző hűtési sebességgű, azonos összetételű hypo-eutektikus $Fe_{85}B_{15}$ fémüveg esetében.

A **(b)** ábrán látható DSC termogramon a bomlási folyamatban a primer α -Fe kiválását jelzi az első kristályosodási lépés. A második kristályosodási lépésben Fe_3B intermetallikus vegyület keletkezik. (A két csúcs távolsága nemcsak összetételtől, hanem az előállításkor alkalmazott hűtési sebességtől is függ [27])

Mínthogy hypo-eutektikus Fe-B ötvözetéről van szó ($Fe_{85}B_{15}$), a kétlépcsős kristályosodáskor keletkező primer termék, az α -Fe (ferrit) még ferromágneses (ennek a fázisnak Curie-hőmérséklete ugyanis ≈ 1040 K)

A bomlási folyamat első felében keletkező második kristályos fázis a Fe_3B . Keletkezésének hőmérsékletén ez ugyancsak ferromágneses, (Curie hőmérséklete kb 800 K) ez utóbbi fázis azonban metastabil, és csak a FeB amorf ötvözetek kristályosodási folyamataiban figyelhető meg, ezért nincs is feltüntetve az egyensúlyi fázisdiagramokon [6].

A termomágneses görbe második maximumát az $\text{Fe}_3\text{B} \rightarrow \alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$ reakció lezajlásának tulajdonítja az irodalom. Az Fe_2B ugyanis, miként az $\alpha\text{-Fe}$, még ebben a hőmérséklet-tartományban is ferromágneses (disszertációban a 34 old. III. reakció). Meg kell jegyezni azonban, hogy ez utóbbi reakció termikusan alig mutatható ki, ezért a 26/b ábrán látható DSC termogramokon ezt a folyamatot már nem ábrázolják.

A 26. ábrák közös kijelentése hogy mind a termomágneses, mind a DSC termogramok alakjára hatással van az olvadék gyorshűtésekor alkalmazott hűtési sebesség, amelyet relatív léptékben ($v/v_0 = 5$, ill. 10) a (b) ábrán tüntettem fel.

Másik fontos kijelentése az ábráknak, hogy csökkenő B-tartalommal, a hypo-eutektikus tartományban az első és második kristályosodási lépcső fokozódóan elkülönül (a dolgozatban 27. ábra). Ez utóbbi jelenség képezi alapját a FINEMET típusú ötvözetek kifejlesztésének. Az alábbiakban ezt részletezem:

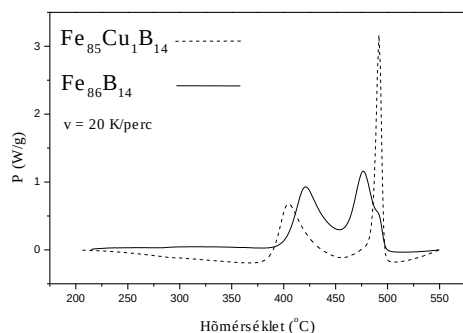
A dolgozat 34. oldalán látható reakciósémák, valamint a 36. oldal reakciósémáinak összehasonlítása alapján nyilvánvaló, hogy a FINEMET ötvözetekben lezajló amorfnanokristályos átalakulás őstípusa a hypo-eutektikus Fe-B ötvözet kristályos átalakulásának első lépcsője, vagyis az $\alpha\text{-Fe}$ kiválását eredményező primer reakció. E reakciónak le kell zajlania mielőtt a második kristályosodási lépcsőben keletkező mágnesesen kemény boridok képződése elkezdődne. Ehhez a két kristályosodási lépcsőnek biztonságosan el kell különülnie. Hasznos útmutatásul szolgál ehhez a már idézett 27. ábra: a két kristályosodási lépcső annál inkább elkülönül a hőmérsékleti skálán, minél kisebb a fémüveg B-tartalma. Problémát jelent azonban, hogy a szükséges mértékű elkülönüléshez a B-tartalom csökkentése nem elegendő, mivel az üvegeképző hajlam is jelentősen lecsökken kis B-tartalom esetén, ezzel az alapanyagul szolgáló amorf ötvözet üzemi méretű előállíthatósága megghiúsul. További adalékanyagokat alkalmaznak ezért az amorf prekursor-ötvözet gyárthatóságának, és a nano-kristályosító hőkezelés technikai biztonságának növelésére (üvegeképző hajlamot növelő és a primer $\alpha\text{-Fe}$ nukleációját elősegítő komponensek adagolása). Közismert adalékanyagok:

- Cu: nukleációt elősegítő komponens
- Nb: a Tx_2 borid fázis megjelenésének hőmérsékletét növeli, A Si (a B-al együttesen) üvegeképző hajlamot növelő komponens.

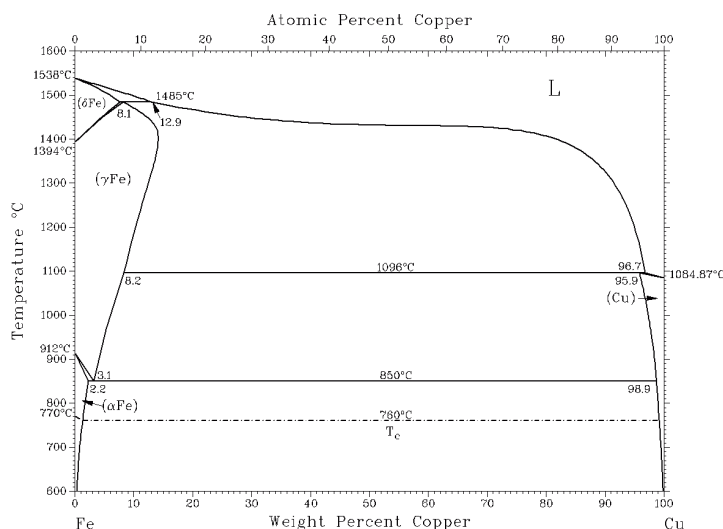
Az adalékanyagok szerepének vizsgálata témakörben elsősorban a Cu-nukleációt elősegítő hatásának mechanizmusával foglalkoztam, mert ez tekinthető a célkitűzéseimben megnevezett „klaszterjelenségnek”: A nukleációt elősegítő hatás lényege az első kristályosodási lépcső hőmérsékletének csökkentése, vagyis a kritikus csíra megjelenéséhez szükséges termikus aktiválás csökkentése. A dolgozat 47. ábrája jól mutatja a Cu kristályosodási lépcsők elkülönülésére kifejtett hatását. Ez a hatás a konkrét B-tartalomtól független jelenségnek bizonyul (hypo-eutektikus tartományról van szó!).

A Cu hatásmechanizmusának szerepét az alábbi érvelés alapján érthetjük meg:

Az alább látható fázisdiagram szerint a Cu oldékonysága a γ mezőben (fcc!) jelentékeny, míg a kis hőmérsékleten stabil α -fázisban (bcc!) (különösen 4-500 °C tartományban, tehát ott, ahol a nanokristályosító hőkezeléseket végzik) már elhanyagolható.



a



b

47. ábra (a) A $Fe_{86}B_{14}$ és $Fe_{85}Cu_1B_{14}$ fémüvegek kristályosodásának DSC termogramja (a Cu ötvöző hatása a kristályosodási lépcsők közötti hőmérséklet különbség növekszik) [141]

(b) A Fe-Cu ötvözetrendszer fázisdiagramja

Az olvadékból történő gyorsűtés során γ -jellegű környezetek dermednek bele az amorf matrixba. Azt is mondhatjuk, hogy a bekvencselt Cu-atomok γ szimmetriájú-környezeteket létesítenek maguk körül, ezek azonban mágneses szempontból feszültségcentrumokat jelentenek (a koercitív erőt növelik!) Ezek a környezetek ugyanakkor metastabilak is, hiszen kis hőmérsékleten a Fe mátrix bcc módosulata a termodinamikailag stabil fázis.

Termikus aktiválással ezek a γ -centrumok (klaszterek) eutektoidos reakcióval α -Fe és Cu-nukleuszokra bomlanak le, ezzel a stabil fázisok csíráit hozzák létre. A két nukleuszból (most már heterogén nukleációval!), nyilván az α -Fe szemcsék növekednek nagyobb sebességgel, (többségi matrix-atomok!) ugyanakkor ezekből a Cu-atomok – oldékonysági okokból – már kiszorulnak. A vázolt elképzelést alátámasztja az a kísérleti tény, hogy a koercitív erő már jóval a nanokristályos Fe-szemcsék kifejlődése alatti hőmérsékleteken lényegesen lecsökken [5,6 :tézisekhez tartozó publikációk] Így válik érthetővé hogy Cu atomok kilépnek a kristályosodási folyamatból.

Kísérleti eredmények és értelmezésük

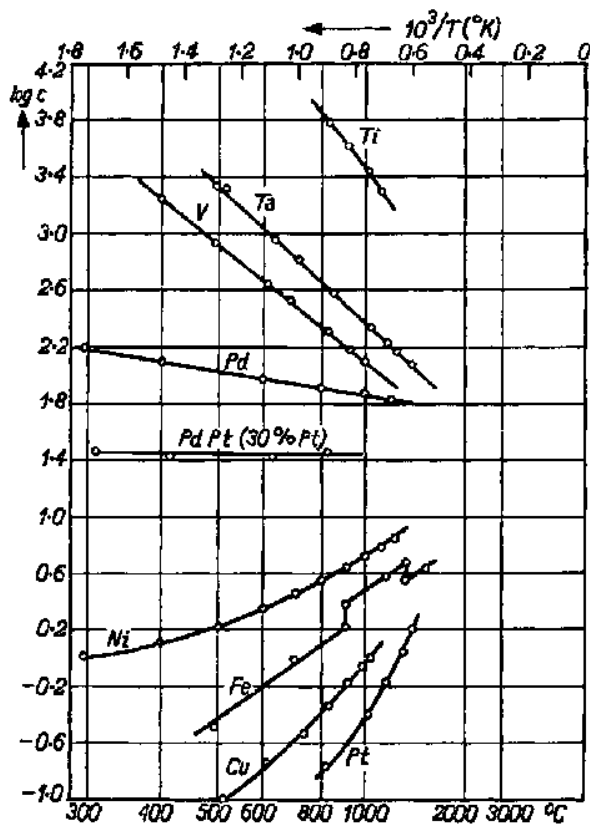
Miért ezeket az anyagrendszereket választotta.....?

A ötvözetek kiválasztását több szempont is motiválta:

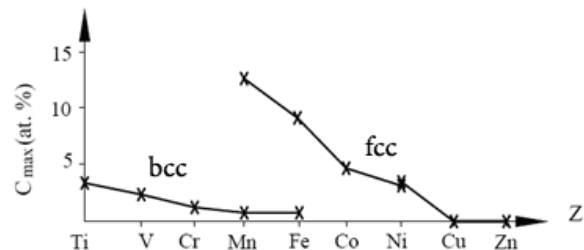
- mindenekelőtt az, hogy a vizsgált jelenségek szempontjából a Fe-alapú amorf ötvözetek a leginkább alkalmasak az u.n „fázisemlékezések” típusú klaszterszerkezetek kialakulásához, így a bevezetésben is megfogalmazott célkitűzésnek (egységes értelmezés) leginkább megfelelnek.

Az előzőekben már említettem, hogy a klaszterek keletkezésének metallurgiai hátterében a Fe allotróp módosulatai (γ - és α -Fe) jelentős szerepet játszanak. Különösen jelentőssé válik ez a tulajdonság, ha az ötvözőelemek eltérő oldékonyságát is szemügyre vesszük a szóban forgó allotróp módosulatokban.

Erre a tényre jól rávilágítanak a dolgozat (33, 34.) ábrái. Jelentőségük kiemelkedő az acél metallurgiájában is. (pl edzhetőség, edzési folyamatok mechanizmusa stb)



33. ábra



34. ábra

33. ábra Különböző fémek hidrogénoldó képessége (ill. egyensúlyi H-tartalma) a hőmérséklet függvényében [91]

34. ábra A 3d átmenetifémek maximális karbonoldó képességének összehasonlítása a bcc és fcc módosulatokban

Bár a 34. ábra a karbon maximális oldhatóságáról ad információt, üzenete világosan utal más metalloidek oldékonyságára is. (pl. H, N oldékonysága a Fe fcc módosulatában jelentősen nagyobb, mint a bcc módosulatban. Közismert, ugyanakkor az is, hogy ennek nem csupán kristálytani, hanem elektronszerkezeti okai is vannak. (a 34. ábrán látható ugyanis, hogy d-elektronpályák növekvő feltöltődésével, az fcc típusú u.n. 3d átmenetifémekben is fokozatosan

csökken az oldékonyság). Ismételten felhívom a figyelmet arra, hogy a H oldékonysága is nagyobb a Fe fcc módosulatában (33. ábra). Ennek szerepe a γ -centrumok és az oldott hidrogén közötti kölcsönhatás vonatkozásában lényeges. A dolgozat irodalmi összefoglalójában ezt kifejtettem.

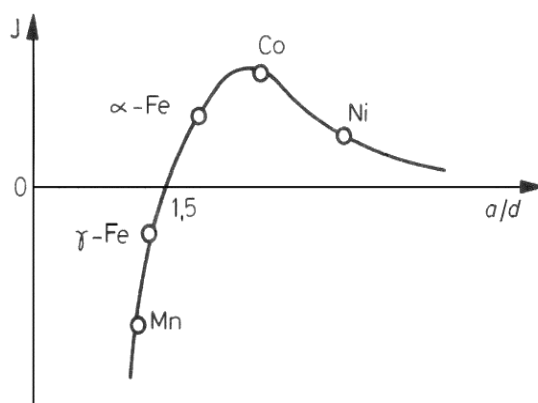
Az ötvözetek kiválasztásának másik motivációját a gyakorlati alkalmazás jelenti. A Fe-alapú fémüvegek (FeSiB), kisveszteségű hálózati transzformátorok (lágymágneses) alapanyagai. Ugyancsak Fe alapúak a már előzőekben ismertetett FINEMET nanokristályos prekursor-ötvözetek (a dolgozat 1. ábrája)

A nanokristályosító hőkezelések technológiájának hazai kidolgozásában a szerzőnek szerepe volt. (lásd: Varga B PhD munkája és a csatlakozó közlemények).

Néhány kiegészítő értelmezés az ábrákhoz és a klaszterszerkezet kialakulásához.

Ami az eutektikus összetételre vonatkozó „pontatlanság”-ot illeti, a szakmai közélet természetesnek tartja, hogy csakis a Fe-hoz közeli eutektikumról lehet szó, hiszen lágymágneses anyagokról és ezek alkalmazásáról már a dolgozat bevezetőjében is utaltam. A 44/a és b kifogásolt ábrákon szereplő összetételi értékekből ugyancsak nyilvánvaló, hogy melyik eutektikumról van szó.

Az ábrákon egyébként valóban nem következetes a hőmérséklet jelölése. Az egyikben K, a másikon $^{\circ}\text{C}$ ban adtam meg a hőmérsékletet. Itt ismét a különböző időben és társszerzőkkel megjelent publikációkból történő, sajnálatos ábra-beemelésről van szó. A b ábrán látható számok egyébként különböző forrásmunkákból történő hivatkozást jelölnek. A forrásmunkák eltérő eredete egyébként növeli annak a kijelentésnek bizonyító erejét, amely szerint a Curie-hőmérséklet (a várakozással ellentétben!) csökken a Fe-tartalom növekedésével. Ennek az ellentmondásnak feloldására éppen a klaszterszerkezeten alapuló érvelés nyújt lehetőséget. Amikor „ γ ” centrumokról beszélünk, nem „nano-kristályos” méretű, kristályos fáziscsírák befagyására gondolunk, hanem a topológiai rend helyi megváltozásáról van szó. Ezekben a klaszterekben a Fe-atomok atomi térfogata helyileg kisebb, mint a matrix többi részében. Az ilyen rendkívül kis sűrűségváltozások ugyanakkor nem mutathatók ki makroszkópos módszerekkel. Elméleti következtetések vannak viszont arra vonatkozóan, hogy miként kell viselkednie mágneses szempontból a Fe-atomoknak az ilyen környezetben. Erre vonatkozó megfontolásokat tartalmaz az u.n. Bethe-Slater görbe, amely megadja kicserélődési integrál (J) változását az atomok közötti (normált) távolság függvényében:



42. ábra A Bethe–Slater-görbe, amely megadja a kicserélődési integrál (J) értékét az atomok közötti távolság (a) és a d hég sugarának (d) függvényében [120]

Látható a 42. ábra alapján, hogy a ferromágnesség megjelenése szorosan összefügg az atomok közötti távolsággal. A J értéke gyorsan változik (előjelet is váltva!). Az előjel váltás megfelel a Fe

α és γ módosulatainak megfelelő makroszkópos mágneses viselkedésnek, vagyis annak, hogy a Fe lokális, atomi térfogat változásával (az atomi térfogat csökkenésével) a ferromágneses csatolás helyileg akár meg is szűnhet (γ -Fe). Ennek az elméleti meggondolásnak helyességét alátámasztják azok a makroszkópos mérések, amelyek szerint az α -Fe Curie-hőmérséklete (ami függvénykapcsolatban van a J kicserélődési integrállal) a *makroszkópos hidrosztatikus nyomás növelésével csökkenthető*, míg a Ni esetében a T_{Curie} növekszik a hidrosztatikus nyomás hatására.

Az olvadék gyorsűtésének lényegéből következik, hogy nagy hőmérsékleten (a túlűtött olvadékfázisban, vagyis a T_g fölött) nagy számban keletkeznek olyan klaszterek, amelyekben a Fe atomok atomi térfogata kicsi, ill. közel áll a γ -Fe-ra jellemző tömörebb illeszkedéshez, ill. szimmetriához. A befagyott szerkezetben a γ -Fe $\leftrightarrow$ α -Fe típusú, rövidtávú átrendeződés csak termikus aktiválás hatására történhet meg. Ez a folyamat a fémüveg relaxációs hőkezelése során folyamatosan történik meg a hőmérséklet növelésével, de ugyanez játszódik le akár a Curie-hőmérséklet mérésével járó felfűtési folyamatban is. Ennek az lesz a következménye, hogy a T_c^{am} irreverzibilisen növekszik, mert ebben a hőmérséklet-tartományban termodinamikailag az α -Fe típusú környezetek ill. szimmetriák a stabilak. Ennek az irreverzibilis változásnak a termikus alátámasztását mutatja a 17. ábra, amely szerint az irreverzibilis relaxáció során felszabaduló u.n. relaxációs entalpia nagymértékben függ az olvadék gyorsűtése során alkalmazott hűtési sebességtől.

Összefoglalva, a fenti (fázis- emlékezés) típusú klaszterek jelenlétére nem közvetlen szerkezetvizsgálatból jutottam, hanem, számos mágneses tulajdonság elemzése és értelmezése révén, e következtetéseket azonban Mössbauer-vizsgálatok is megerősítik.

A 48 a,b ábrákon nincs felcserélés a Cr-tartalomban: éppen azt akartam megmutatni, hogy változatlan B-tartalom mellett, a Fe-matrixfém fokozatos lecserélésével nincs monoton változása sem a termofeszültségnek, sem pedig az amorf Curie-hőmérsékletnek, noha az egyszerű elektronszerkezeti modell alapján ezt várnánk. Ehelyett, egészen kis Cr-tartalmak esetén pozitív irányban tolódik el a termofeszültség, változása ellenkező irányba fordul a tiszta binner Fe-B hoz képest. Ugyancsak törés mutatkozik a Curie hőmérsékletben (hypo-eutektikus ötvözet) a Cr-tartalom függvényében.

Azért kell feltételeznünk az amorf állapotban belüli „rejtett” szerkezetváltást, mert az általánosan elfogadott elméleti meggondolásokból következő homogén, egyfázisú szerkezeti kép az egy atomra eső d-elektronszám, (e_d/a) folytonos változásából következően monoton változást jósol mind a mágneses, mind a termikus tulajdonságokban. Tehát nem egyszerűen csak tényként tárgyalom az ábrákon látható ötvözőhatást, hanem annak megmutatására is, hogy az általánosan elfogadott elméleti meggondolásokkal ellentétben a vizsgált jellemzők nem mutatnak monoton változást.

Tény ugyanakkor, hogy e változásokat jelenleg csak kvalitatív módon tudjuk szerkezetváltozáshoz (klaszter-szerkezet) hozzárendelni. Ilyen értelemben beszélek „rejtett” szerkezetváltozásról.

Hangsúlyozom, hogy a változások több tulajdonságban azonos koncentrációtartományban következnek be (kristályosodási hőmérséklet, energia, keménység) (47/a, 48/a ábrák).

Összegezve: állításom az, hogy az üvegállapot homogén-kontínium elképzelésén alapuló, akár szerkezeti, akár elektronszerkezeti képhez kötődő leírások nem nyújtanak lehetőséget több fizikai tulajdonság összetétel-függésének értelmezéséhez. A tulajdonságokban mutatkozó „anomáliák”, így indokoltá tették a már ismertetett klaszter-felépítés feltételezését.

A 60-61 oldal kérdései ismét az amorf–nanokristályos átalakulás kezdő (nukleációs) jelenségeivel kapcsolatosak:

Erre vonatkozóan ismételten hangsúlyozom, hogy a Cu szerepe a kettős nukleációs mechanizmusban van, aminek lényege az fcc jellegű környezetek eutektoidos bomlása. Ebben az értelmezésben a klaszter nem más, mint fcc szilárd oldathoz közeli szimmetriájú, kb. nanométeres kiterjedésű olvadékállapotból származó, bekvenselt atomhalmaz, amely szobahőmérséklet közelében már metastabil. Ezek a centrumok alakulnak át csatolt mechanizmussal kristályos α -ferrit és Cu nukleuszokká. Hasonló jellegű ez a mechanizmus a szénacélokból megfigyelhető ausztenit-perlites átalakuláshoz. Ami a diffúzió irányát, annak termodinamikai hátterét illeti, azt nem a koncentrációk, hanem a kémiai potenciálok irányítják. Ennek megfelelően, adott hőmérsékleten nem szükségszerűen a homogén szilárd oldat a stabilabb fázis.

A mechanizmus igazolására diffrakciós evidenciákat a jelen dolgozat nem tartalmaz, a szerző nem tűzte ki célul, mivel e területen nem járatos. A Cu „katalizáló” szerepét viszont a 47. ábra is bemutatja. (DSC vizsgálat, 141 publ.). Nyilvánvaló, hogy Cu-nek, hatása a kristályosodás két fő lépcsőjének elkülönítésében kap szerepet, így teret enged a nanokristályos Fe(Si)-fázis kialakulásának anélkül, hogy mágneselesen kemény boridok is képződnének.

A bíráló többször is kifogásolta a kísérleti evidenciák hiányát a γ -centrumok (fázis emlékezők) alapján az indirekt érvelést elégtelennek tartja.

Ezzel kapcsolatban több dolgot le kell szögezniem:

1. A dolgozatban szereplő kísérleti eredmények publikált kísérleti tények, amelyeket ugyan lehet vitatni, de zömükben önmagukban is megálló, lektorált folyóiratokban közölt eredmények
2. csak direkt, diffrakciós bizonyítékok ilyen méretű (nanométeres kiterjedésű) szerkezeti tényezők kimutatása tudomásom szerint igen nagy költségigényű, atomi felbontású mikroszkópos technikát igényelne. Ezek nem álltak rendelkezésemre.
3. A dolgozatot célkitűzésében megfogalmazott értelmezést ugyanakkor számos indirekt bizonyíték támasztja alá, melyek az alábbiak:
 - A lágymágneses féművegek hőkezelése során tapasztalható koercitív erő csökkenés, még az amorf állapotban. Ez a megfigyelés egyezésben van az irodalommal. Saját eredmények közül erre utalnak pl. a már említett 5. táblázat adatai: 400 °C hőkezelés hatására a H_c már közel azonos a nanokristályos állapotról jellemző értékkel. Ilyen hőmérsékleten pedig még kifejtett nanokristályos szerkezetről nem beszélhetünk. Erre viszont direkt, diffrakciós evidenciák is vannak. Hasonló következtetések vonhatók le a veszteség csökkenéséből is: pl. 350°C-os izoterm hőkezelés több mint 50%-al csökkenti a veszteséget, noha ezen a hőmérsékleten bizonyíthatóan csak feszültség-relaxáció zajlik. (52. sz. ábra, 132 hivatkozás)
 - A hidrogén abszorpciója a relaxált (hőkezelt, de nem nanokristályosított) FINEMET mintában gyakorlatilag megszűnik. E jelenség a H-atomok által preferált rövidtávú (fcc) környezetekbe történő befogásával magyarázható. Amint az előzőekben már említettem, ezek a környezetek relaxációs hőkezelések hatására leépülnek. (19. saját publ.)

Mi lehet az a szerkezetváltozás, amit direkt diffrakciós módszerekkel nem lehet nyomon követni?

Válaszom: van ilyen szerkezetváltozás: pl. kristályos, híg szilárd oldatokban (főleg atomi szintű szerkezetváltozásra gondolok.) Pl. oldott atomok környezetében a méretkülönbség és

az elektronszerkezet helyi megváltozása miatt lokális feszültségtér keletkezik. Vagy: pl. fémüvegekben a szerkezeti relaxáció hatására a diffrakciós gyűrű szélessége megváltozik, (rendszerint csökken) azonban ebből **kvantitatív következtetések nehezen vonhatók le**.

A szerkezeti relaxáció jelenségek köre és a fázisemlékezések viszonya

(a következő reflexiók a T_c^{am} mérésekből származó információkkal és azok értelmezésével kapcsolatosak.)

Mindenekelőtt a T_c^{am} mérés pontosságára, ill. a mérés technikai kivitelezésének kapcsolatából levonható következtetésekre reflektálók.

A mérések az u.n. FONER-típusú magnetométerben történtek, amelyben a mintát egy ellenállás fűtésű kályhába helyezték el és programozható sebességű fűtést alkalmazva határozták meg a Curie-hőmérsékletet.

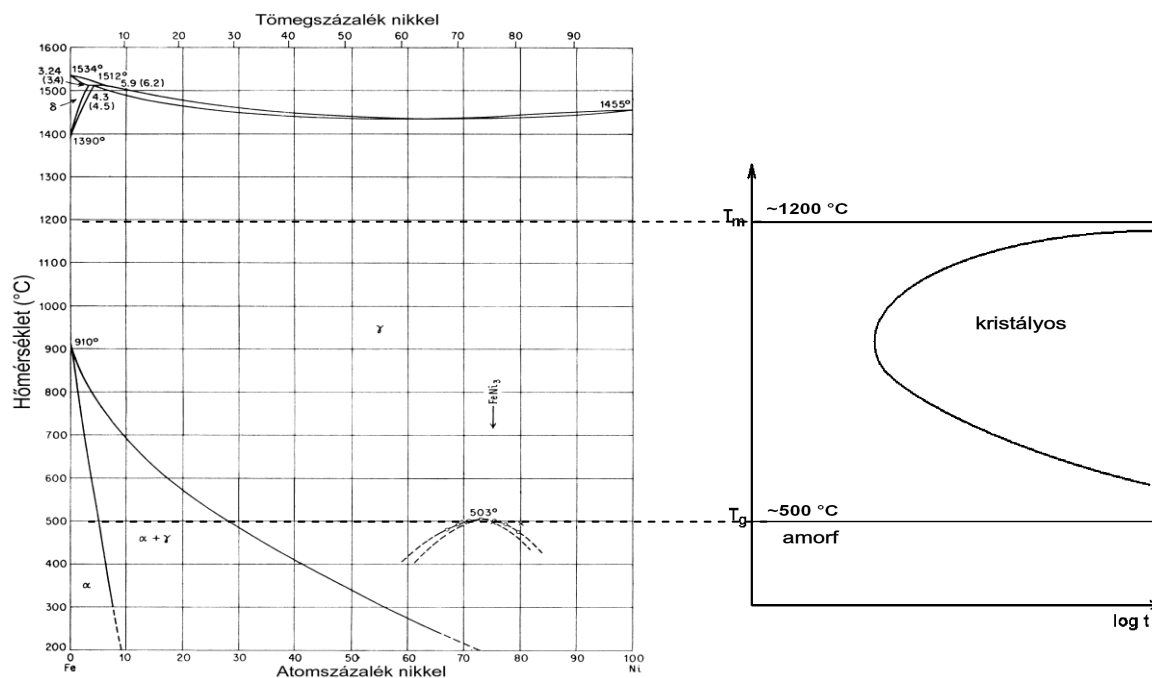
A termomágneses görbére illesztett egyenes és a T tengely metszéspontját fogadták el a T_c^{am} -nek (ez egyébként megegyezés kérdése, a lényeg, hogy minden esetben azonos elvek alapján történjen a mérés kivitelezése és kiértékelése). A mérés pontossága szempontjából lényeges szerepe van a felfűtés sebességének is, mivel az – hőátadási okok miatt – nem lehet túl gyors. Ugyanakkor, *a T_c^{am} környezetében már relaxáció is történhet a mintában, ami szintén T_c^{am} változást eredményezhet, ezért minden mérést ugyanolyan felfűtési programmal kell végezni.* Lényeges lehet a minta pozicionálása is. *A tapasztalat szerint akkor legpontosabb a mérés, ha a mintát (ismételt, reprodukciós mérések során) nem vesszük ki a berendezésből, és így ismételjük meg a mérést. Ilyen esetben a T_c^{am} 1°C-on belüli szórással meghatározható. Etalon anyagként azonos súlyú és geometriájú Ni-fóliát használnak, mert abban nincs szerkezetváltozás, ami a Curie-hőmérséklet befolyásolná.*

Annak bemutatására, hogy miként hat a mintában lezajló szerkezet (vagy feszültség állapot) változás, méréseket végeztünk Fe-Ni ötvözeteken (54-55 ábrák), ahol gyorsított, de egyébként kristályos mintákon T_c meghatározásokat végeztünk oly módon, hogy a mintát a Curie-hőmérséklet fölé hevítve, hűtési módban is megmértük a Curie-hőmérsékletet. Tudjuk, hogy ezekben a mintákban $\alpha \leftrightarrow \gamma$ átalakulás is lezajlik a T_c -hez közeli hőmérséklet-tartományában, ezért az ábrákon látható jelenség, miszerint a T_c a hőmérsékletváltozás irányától is függ, világosan bizonyítja, hogy amennyiben a háttérben fázisátalakulás is zajlik, a T_c itt nem valós, hanem fázisviszonyokat is tükröző állapotot mutat.

Ezzel a méréssorozattal arra akartunk példát mutatni, hogy milyen problémák merülnek fel a T_c méréssel kapcsolatban, ha a mérés közben szerkezetváltozás is lezajlik. Bizonyos mértékben ez történik ugyanis a fémüvegek Curie-hőmérsékletének mérésekor is, noha itt csak szerkezeti relaxáció fordulhat elő mérés során. Abból adódóan tehát, hogy a mérés periódikus megismétlésének hatására milyen irányba mozdul el a T_c^{am} , a relaxációs folyamat tényére és mikroszkópos atomi mechanizmusára is következtethetünk.

A fent említett tájékozódó mérések így segítséget nyújtottak a fémüvegek T_c^{am} relaxációja során lezajló atomi szintű elmozdulások értelmezéséhez.

Ezek után rátérek néhány, a bíráló által feltett kérdések tényleges tárgyalására.

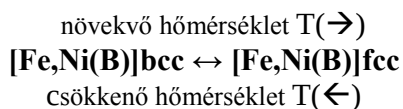


58. ábra A Fe–Ni egyensúlyi diagram és a $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ összetételű üvegfém üvegátalakulását sematikusán ábrázoló TTT diagram
(A T_g hőmérsékletet közel azonosnak tekinthetjük a T_{krist} -tel) [168]

Hőkezelések hatására, a T_c^{am} megváltozik, de hatással lehet rá magával a méréssel járó hevítési folyamat is, tehát maga a mérési folyamat is változtathatja a T_c^{am} értékét. A mérésnek, mint termikus beavatkozásnak a hatására tehát a T_c^{am} fölfelé is, vagy akár lefelé is elmozdulhat attól függően, hogy milyen hőmérsékleten hőkezelünk, vagy mérjük magát a T_c^{am} -et. A változás iránya attól függ, hogy milyen hőmérsékletre hevítjük fel a mintát, és ezzel milyen irányban befolyásoljuk az üvegátalakulási hőmérsékleten befagyasztott klaszterszerkezetet. Más szóval: egy mérési folyamatban meghatározott T_c^{am} értéke tükrözi az előző teljes termikus előéletet.

Magát a jelenséget már Egami is közölte [66], de atomi szintű szerkezetmagyarázatot nem fűzött a jelenséghez. Az általam publikált értelmezés éppen a már többször idézett és vitatott γ -centrumok (fázis- emlékezők) segítségével történik. Az érvelést nagymértékben elősegíti a disszertáció 58 ábrája, amelyet fentebb, ismét bemutatok. A Fe–Ni egyensúlyi fázisdiagram lényeges átalakulásait láthatjuk itt, összekötve a $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ amorf ötvözet olvadáspontját, valamint az üvegátalakulási hőmérsékletét ábrázoló vízszintesekkel (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). Feltehető tehát, hogy az olvadéokban 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} pedig 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, vagyis a T_c^{am} növekedni fog (lásd a fenti reakció-sémát). Nagyobb hőmérsékleteken hőkezelve, (de még mindig a T_g alatt!) az egyensúly egyre inkább az fcc-jellegű környezetek irányába tolódik el, így ezek határozzák meg a csatolás erősségét, 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 gyors hűtési 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)

Az oldott hidrogén hatása endoterm és exoterm jellegű oldódási folyamatokban

Kétféle módszerrel történt hidrogén bevitelről van szó a dolgozatban: elektrolitikus módszerrel és gáz fázisból történtek a H-oldási kísérletek. Ami a fémüvegekben az oldódási szabadentalpia változás előjelét illeti, azt a domináns módon az alapfém kémiai jellege határozza meg (dolgozatban 3. táblázat). Jól érthető ennek alapján, hogy miért különülnek el tendenciájukban egymástól a fémek, a H-oldódás hőmérsékletfüggését, ill. az oldott H mennyiségét illetően. Ezt mutatja a dolgozatban 34. ábra. A hőmérséklettel növekvő oldódás azt mutatja, hogy az oldódási hő vagy 0, vagy gyengén pozitív, és az oldódás tényével járó teljes szabadentalpia változás TS tagja, vagyis az entrópiaváltozás jelenti az oldódás hajtóerejét. Ezekben a fémekben ill. a belőlük készült (többnyire mágneses) ötvözetekben nincs, vagy nagyon csekély a matrix atomok és H-atomok között a kémiai kölcsönhatás, ezért az oldódási folyamatot követő hőmérséklet csökkenésével, az oldott H spontán módon eltávozik a fémes matrixból. A H atomok preferáltan foglalnak helyet a geometriailag kedvező környezetekben és tartózkodási idejük alatt feszültségnövelő hatást fejtenek ki, ami a feszültségre érzékeny mágneses jellemzőkben meg is nyilvánul (pl: koercitív erő)(75, 76 ábrák). Minthogy a H diffúziósebessége szobahőmérséklet környezetében minimum 10 nagyságrenddel nagyobb, mint a matrix-atomok visszarendeződésének sebessége (öndiffúzió), a H teljes deszorpciója után (ami néhányszor 10 óra) a H által okozott feszültségállapot-növekedés egy része még mindig kimutatható a mágneses tulajdonságokban. Minthogy a feszültségállapot megváltozása csak a relaxálatlan fémüvegeken volt kimutatható, kézenfekvő a magyarázat, hogy jelentősen hozzájárulnak a H-atomok befogásához azok a feszültségcentrumok, amelyek egyébként is felelősek a koercitív erő növekedéséért az amorf állapotban. Ezek pedig a már többször tárgyalt γ -centrumok.

Különösen tanulságosak azok a kísérletek, amelyek az abszorbeált H-atomok T_c^{am} -re gyakorolt hatásának kimutatására irányultak. Itt a kísérleti nehézséget a már említett – mérési folyamattal járó – relaxációs jelenségek és a H jelenlétéből következő hatások elkülönítése jelentette. Az erre vonatkozó eredmények a dolgozat 80-81 ábráin kerültek ismertetésre.

Lényegesen különböznek az előzőektől azok a fémüveg-rendszerek, amelyekben legalább egy, jelentékeny stabilitású hidridet képző komponens is van. Ilyenek a vizsgált Ni-Zr-Cu üvegötvözetek is. Ezek vizsgálatára azért került sor, mert potenciális H-tárolók kifejlesztésére láttak bennük lehetőséget. Minthogy a komponensek és a H közötti affinitás igen eltérő, a ciklikus feltöltés és deszorpció során a H fokozatosan átrendezi a rövidtávú rendet (a 33 ábrából leolvasható trendnek megfelelően!). A ciklikus deszorpció-abszorpció során mikro-fázisszeperáció alakul ki az ötvözetben még amorf állapotban, és ennek szerkezeti következményeit láthatjuk a 93. ábrán. Az ábrán (SAD felvételek) látható, hogy az eredetileg egyetlen – az amorf szerkezetre tipikus – diffúz diffrakciós gyűrű fokozatosan két diffrakciós gyűrűvé alakul át, jelezvén az amorf szerkezetben kialakult kémiai rendeződést (kémiai reakció indukált) mikro-fázisszeperációt.

Összefoglalás

Első pont: elnézést kérek, rossz fogalmazás

Helyesen: átmenetifém ötvözőelemek hatásmechanizmusának értelmezésében

A tézisekhez megadott közlemények felsorolása:

Sajnos, igaza van, hogy a tézisekre vonatkozó irodalom csak a vastag betűs nyomtatásban különbözik a hivatkozásoktól, ill. azok az irodalmi hivatkozások között is szerepelnek esetenként. Így számbavételük nehézségeket okoz. Ennek ellenére: 154 = **12 (saját eredmények között hivatkozom)**

Tézispontok

1. tézispont

„anomális viselkedés” nem definiált. Igaz ugyan, hogy elvben a téziseknek a disszertáció nélkül is érthetőnek kell lennie, azonban egyetlen bővített mondatban ez igen nehezen fogalmazható meg. Nem véletlen, hogy a tézispont mondanivalóját több alponthoz fejtettem ki, amely kijelentések több, független módszerrel mért fizikai tulajdonság változására vonatkoznak.

Ami az Egami- és Bethe–Slater-összefüggésre vonatkozó hivatkozást illeti, a szerző nem állította hogy ezek saját eredményei, hanem a mágneses tulajdonságok általa meghatározott változását akként értelmezi, hogy ezek egyezésben vannak a két szerző állításaival, fenomenologiai megállapításaival. Tehát értelmezésről van szó: itt nem látom, hogy miért tulajdonítottam volna el a két szerző eredményeit. Ami a Bethe–Slater-összefüggést illeti, itt a hivatkozás jellege még nyilvánvalóbb: az idézett közleménynek eredeti kijelentésében semmi köze sincs az amorf állapothoz (fémüvegekhez), amelyeket több évtizeddel később fedeztek fel, mint a hivatkozott összefüggést.

Ami a c. pont kijelentését illeti, ismét hangsúlyozom, hogy több, párhuzamosan elkészített ötvözetrendszerrel van szó a 47, 48 ábrákon. Bár az összetétel meghatározásnak is vannak hibái, a tendenciajellegű változások mind a kristályosodási entalpiában, mind a kristályosodási hőmérsékletben világosan kirajzolódnak. Ráadásul antikorrelált változásokról van szó a kristályosodási entalpiában és a kristályosodási hőmérsékletben, ami nem lehet véletlen. A tendenciajellegű antikorrelált kapcsolat létezését a két tulajdonság között Fe-B ötvözetekben, már a dolgozat 77 hivatkozásában is megállapították, így ez az eredmény alátámasztja a 47. és 48. ábra kijelentéseit.

A tézispont utolsó mondata egyébként rávilágít, hogy milyen értelemben beszél a szerző az anomális viselkedésről:

„Ennek alapján megállapítottam, hogy a tulajdonságok nem értelmezhetők az általánosan elfogadott homogén szerkezeti képből az átlagos elektronsűrűség (e/a) ötvözéssel történő változásának következményeként.”

Nem látom ezek után, hogy miért volnának pontatlanok a tézis kijelentése?

2. tézispont

b. pont: A szerző válaszában korábbi részében már meggyőzően bizonyította kijelentését. Ennek tényszerűen indokolható oldékonysági okai vannak (47. ábra és a mellékelt Fe-Cu fázisdiagram)

c. pont: Válaszom ugyanaz: a 47. ábra világosan mutatja a Cu adagolásának eredményét: ugyanaz a primer kristályosodási folyamat kristályos csíráinak (a.Fe) aktiválási energiájának csökkentéséről van szó.

4/c tézispont

Valóban nem teljesen pontos a fogalmazás: helyesen:

Az irreverzibilis Curie-hőmérséklet növekedését a kvencseléskor befagyott fcc-jellegű klaszterek (fázis- emlékezések) fcc $\rightarrow$ bcc irányú átalakulásával értelmeztem.

7/a tézispont

Utolsó mondata: **Köszönöm a figyelem felhívását!** A hivatkozott saját publikáció valóban nem igazolja a kijelentést. A megfelelő szerkezetvizsgálati hivatkozások [47,48,49]

8. tézispont

(A bíráló nem fogadta el)

A tézis eredeti megfogalmazása:

Hidrogén által keltett mikro-fázisszeparációt mutattam ki Ni-Zr és Ni-Cu-Zr 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 jelöl 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.

Válasz:

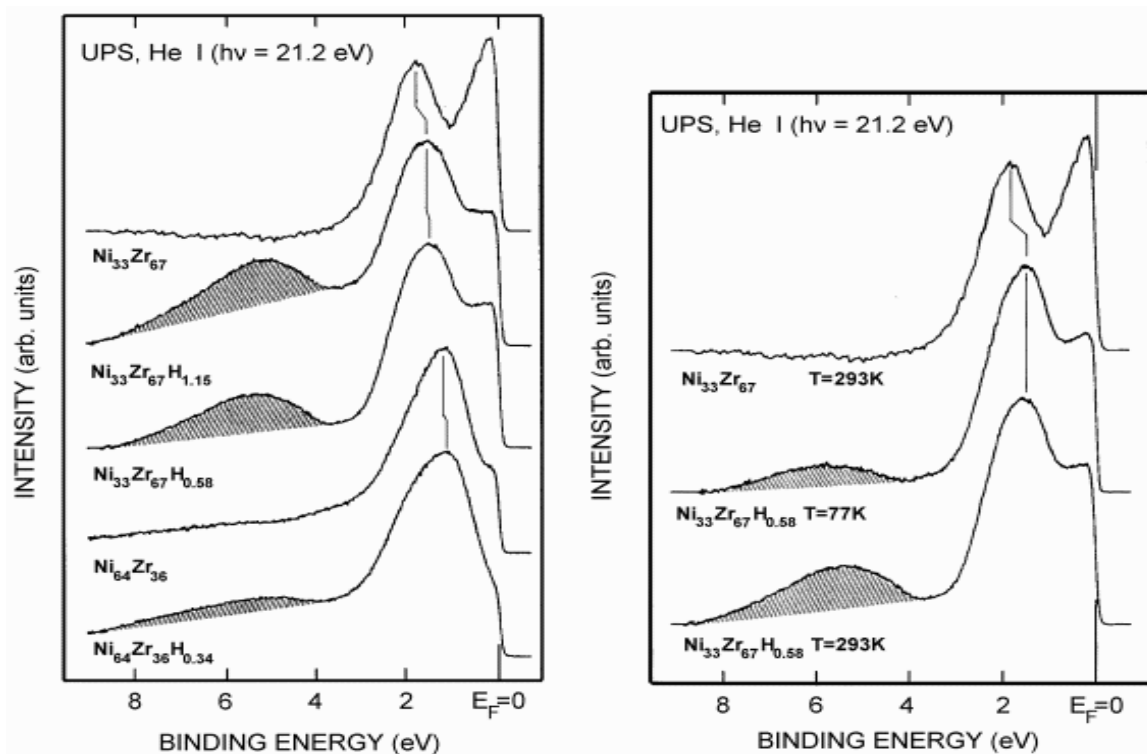
A szerző szerint a VIII tézispont a dolgozat legkoherensebb – és talán – legdokumentáltabb tézispontja. A megfelelő publikációk:

- 24 194 J. Garaguly, **A. Lovas**, Á. Cziráki, M. Reybold, J. Takács, K. Wetzig Mater. Sci. Eng. A (1997) 938-942
- 25 (195) J. Garaguly, **A. Lovas**, K. Tompa, J. Takács: Electrical resistance change during hydrogen charging and discharging in Ni₆₇-xCu_xZr₃₃ glassy alloys Journal of Alloys and Compounds 253-254 (1997) pp. 114-117, Bemutatásra került az Int. Symp. on Metal-Hydrogen Systems; (Les Diablerets, Aug. 25-30, 1996) konferencián
- 26 (198)- 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 (tézispontokhoz nem rendelt publikáció)

201 I. Bakonyi, E. Tóth-Kádár, I. Nagy, J. Tóth, K. Tompa, A. Lovas, Zeitschrift für Phys. Chem Bd 183, s 87-91 (1994) 1109-1113 (tézispontokhoz nem rendelt, de tematikusan szorosan idetartozó publikáció)

Az oldott H által keltett irreverzibilis elektromos ellenállás-változást több (biner és terner) amorf ötvözetben kimutattam. Ez kísérletileg teljesen egyértelmű és dokumentált állítás (lásd pl. disszertáció 92. ábrája, ahol látható módon az R/R_0 normált ellenállás nagyobb értékről indul, mint az első telítés során).

A hidrogén által keltett ellenállás-növekedéshez az irodalomból egyértelmű, kísérletileg igazolt elektronszerkezeti változás rendelhető hozzá, amint ezt a 41. ábra igazolja.



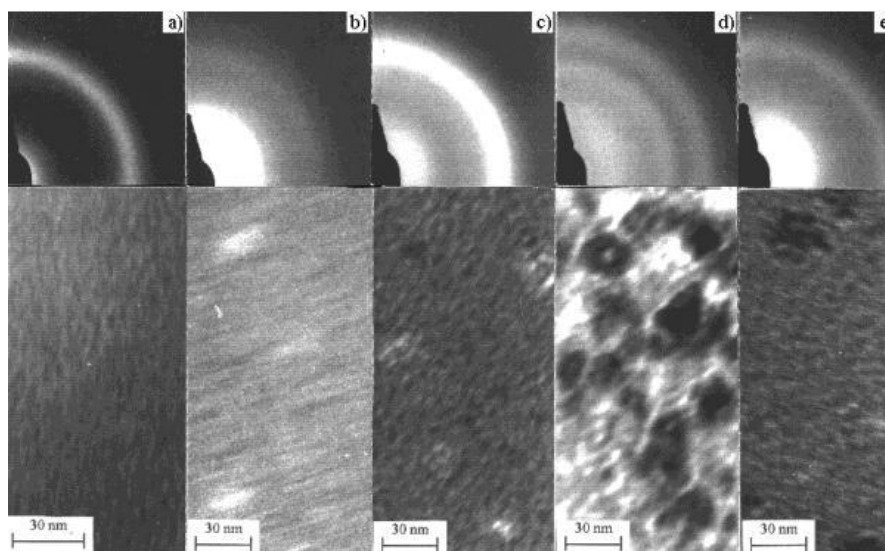
41. ábra Hidrogénezetlen és hidrogénezett biner Ni-Zr amorf ötvözetek UPS spektrumai. Az egyes görbék azonos csúcsmagasságra vannak normálva [101]

Az ellenállás-növekedés elektronszerkezeti oka az, hogy az oldott hidrogén az ötvözet hidridképző komponensének d-elektronjaival kötést létesít, emiatt ezek az elektronok (a Fermi-felület környezetében a d-elektronokról, mint a vezetésért felelős töltéshordozókról van szó) sűrűsége lecsökken. Ezzel egyidejűleg a nagyobb kötési energiájú elektronállapotok száma növekszik (sraffozott területek a 41. ábrán). Ebből egyértelmű, hogy a hidrogén atomok, oldódásuk során nem egyszerűen térkitöltő szerepet játszanak hanem ötvözőként viselkednek, kémiai kötést létesítenek. Az exoterm oldódási mechanizmusnak éppen az a termodinamikai jelentése, hogy a reakciópartnerek elektronrendszere egymással kölcsönhatásba kerül.

A hidrogén által keltett rövidtávú atomi átrendeződést mutatja az is, hogy ismételt telítési kísérletek során, a telítési idő már a második ciklusban is lényegesen lerövidül, jelölül annak, hogy az általam „térfogati aktiválás”-nak nevezett folyamatban már megváltozott kémiai

környezeteken haladnak át az oldott H-atomok, vagyis a H-diffúzió elemi lépéseinek ideje lerövidül (a dolgozat 91. ábrája).

A kémiai reakció ebben az esetben szelektív, vagyis az ötvözet komponensei közül csak a Zr-atomok reakciójáról beszélhetünk (ami következik a 90. ábra szelleméből). Analóg a jelenség, mint például a különböző fémek oxidjainak eltérő képződéshője (89. ábra [199]), vagyis reaktív gázok, reakciójuk során bizonyítottan a matrix-atomok térbeni átrendeződését okozzák. Az ismételt H-abszorpció-deszorpció eredményeként tehát az amorf matrix bizonyos esetekben újrarendeződik. Ennek következtében fordulhat az elő, hogy a fémüveg-matrixot jellemző diffúz gyűrű fokozatosan átalakul (a d-jelű mintán kettős diffúz gyűrűvé alakul át).



93. ábra. A telítési ciklusszám növekedésével előrehaladó klaszteresedési folyamat figyelhető meg amorf állapoton belül. A sötét színű klaszterekben a Cu komponens dúsul fel a SAD (Selected Area Electron Diffraction) vizsgálatok szerint a ciklikus telítési folyamat során

Meg kell jegyezni, hogy az ábra a 92. ábrán jelölt kezelések alapján válik érthetővé.

A következőkben a formai megjegyzéseire térek ki (melléklet)

1. A mellékletben összefoglalt nyomtatási és nyelvi észrevételeit köszönettel fogadom. Minden megjegyzése helytálló.

Külön kitérek viszont az ábrák jelölésével kapcsolatos megjegyzéseire. Az irodalmi összefoglalóban idézett ábrák tekintélyes részét közvetlenül az irodalomból emeltem be a szövegbe. Az ábrák többnyire angol nyelvűek, ezeken az átjelölések rendkívül nagy munkát jelentett volna.

Ilyen pl. a 6. ábra, amely ugyancsak irodalomból került átemelésre. Az X tengelyen valóban nincsenek rajta a mérőszámok. Köszönöm az észrevételt. Célja az üvegképző olvadékok két jellegzetes csoportjának elkülönítése. Az üvegátalakulási hőmérséklettel normált relatív hőmérsékleti skálán látható a kétféle olvadéktípus viszkozitásának hőmérsékletfüggése. Az Arrheniusz típusú T-függés, amely állandó aktiválási energiát tételez fel az „olvadáspont” és szobahőmérséklet között (E az 1. sz. egyenletben).

$$\eta = A \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (1)$$

(E - aktiválási energia, η - viszkozitás, A - állandó)

Ezzel szemben, a 2. egyenletben, a T-től függő viszkozitást (η) a η_0 referenciaérték és a B konstans segítségével írják le, és a képletben szereplő T_0 nem más, mint az a referencia-hőmérséklet.

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{(T - T_0)}\right) \quad (2)$$

18. oldal: 12. ábra: X tengelye nem hőmérsékletet jelöl, hanem az olvadási hőmérséklethez kapcsolódó viszonzszámot (relatív hőmérsékletet).

22 oldal: 8 képlet: „a” és „b” dimenzió nélküli paraméterek, amelyek olvadék/szilárd felület közötti hatásfelületi energiával függnek össze (köszönöm az észrevételt).

22. oldal: ábraszámozás hibás, köszönöm az észrevételt.

25. oldal: 14 képlet: B – állandó

27. oldal: C_f a gyors hűtéskor befagyott szabad térfogatra jellemző, atomi térfogat nagyságrendjébe eső u.n. folyási hiba, amely csak áttételes kapcsolatban van a makroszkóposan mérhető viszkozitással.

29 oldal: T_a – a hőkezelés hőmérséklete, T_c helyesen: T_c^{am} – az amorf Curie hőmérséklet, T_c^∞ – a gyakorlatilag végtelenül hosszú hőkezelési időhöz tartozó Curie-hőmérséklet.

46. oldal 25. egyenlet:

$$\Delta Z_a = 1.2 \cdot (1 - c_a) \cdot \Delta \Phi^* \quad (3)$$

ΔZ_a - atomi szintű töltésátvitel, $\Delta \Phi$ - kilépési munka.

50. oldal: „így ez a jelleg” mondat helyesen: így ez a kötés-jelleg határozza meg a rövidtávú topológiai rendet is.

64 oldal: szerepet kap, helyesen: szerepe van.

73 oldal: megjegyzése: ***Külön köszönöm az észrevételt***, mert a mondat tartalma így valóban értelemzavaró: valóban a 69. sz. ábrára gondoltam, ugyanis ezen látható az amorf állapot stabilitására utaló termogram. Egy gépelési hibáról van szó!

76. oldal: valóban rossz az ábraszám hivatkozása: A 64. ábráról van szó.

82. oldal: Külön megköszönöm, hogy a szövegben szereplő 67-70 téves ábrahivatkozásra felhívta figyelmemet.

A két-azonos ábraszámozás nyilván zavaró tévedés, az eltérő időskálázás oka, hogy nem azonos publikációból származnak.

Kérdés: lehetséges, hogy a T_c -mérés hibája ezeken az ábrákon 1 °C?

Válasz: Valóban 1 °C körül van a mérések hibája, de ez csak azért lehetséges, mert a minták a berendezésben maradnak és azonos felfűtési program szerint történnek az egymást követő mérések. Csak ebben az esetben tudjuk a termikus előélet hatását kimutatni ugyanazon összetételű mintában. Az előzőekben ezt a kérdést már elemeztem.

99. oldal: a 89. és 90. ábrák rossz számozásért elnézést kérek, de az egységek eltérése az eltérő irodalmi hivatkozásból származik. Minthogy pontos számszerű következtetést nem vonok belőlük le, csak tendenciákat aránytalanul nagy munka lett volna a képződési energiák egységesítése, az ábrázolás pontatlansága sem teszi indokolttá a két skála egységesítését.

100 oldal: 91 ábra: köszönöm az észrevételt. Az ábraszöveg helyesen: A telítési

Az I. táblázat adatai és az összetételi metastabilitást jellemző értékek közötti ellentmondás. *Saját és más irodalmi mérési eredmények szerint is a kJ/mól a helyes nagyságrendi érték. A táblázat fejlécében megadott érték elírás következménye, és a magyar nyelvű átírásból származó tévedés.*

198. hivatkozás helyesen: 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

17. hivatkozás helyesen: Kappes M.M., Schumacher E.J., Z. für Physikalische Chemie Neue Folge **156**, 23-40 (1988)

21. hivatkozás helyesen: H Gleiter, Nanostructured Materials Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. Acta Materialia 48 (2000) pp.:1-29.

Végezetül: ismételten megköszönöm dolgozatom gondos, kritikus elolvasását, és a hasznos megjegyzéseket, amelyek (remélhetően) további munkám során is segítséget nyújthatnak.

Budapest, 2014. április 26.

Üdvözlettel:

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