

SZABÓ ATTILA – VERŐ BALÁZS – LOVAS ANTAL

## A Hume-Rothery-szabályoktól a nagyentrópiájú ötvözetekig

*Kétalkotós egyensúlyi ötvözetrendszerekben a szilárd állapotbeli korlátlan oldhatóság feltételrendszerét a Hume-Rothery-szabályok adják meg. A négy szabálynak együttesen kell teljesülnie ahhoz, hogy a teljes koncentrációtartományban szilárd oldat képződhessen. Ezt a feltételt csak nagyon kevés rendszer teljesíti. Így komoly meglepetést okozott Cantor 2004-ben tett felismerése, miszerint sokalkotós rendszer fázisviszonyait vizsgálva megállapította, hogy a szövetben olyan szilárd oldat jellegű fázis képződött, amelyet legalább öt, megegyező atomszázalékos összetételben jelenlévő komponens alkotott. Kézenfekvőnek tűnt, hogy ennek a fázisnak a stabilitását a keveredési entrópia  $\Delta S_{mix}$  nagy értéke biztosítja. További kutatások során azonban kitudott, hogy a keveredési entrópia nagy értéke önmagában nem elegendő az ilyen szilárd oldat jellegű fázis stabilitásának megjelenéséhez. Ezután a figyelem a szabadentalpia-változást leíró klasszikus termodinamikai összefüggés  $\Delta H$  jellegét és abszolút értékét meghatározó tényezőkre irányult. Ez a felismerés egyértelműen elvezetett a Pauling által bevezetett elektronegativitás fogalmának mélyebb fizikai elemzéséhez. A kétalkotós szilárd oldatok komponensei közötti elektronegativitás-különbség ugyanis támpontot nyújt a két komponens közötti kötés jellegére. Az úgynevezett szabadelektron-moddal vagy -közelítéssel a szilárd állapotbeli oldhatóság határértéke is értelmezhető kétalkotós rendszerekben. A Pauling-féle tapasztalati összefüggés együttes alkalmazásával a sokkomponensű, és így a nagy entrópiájú ötvözetekben megjelenő szilárd oldat stabilitására nézve is előrejelzést adhatunk. A szabadelektron-közelítés ugyanakkor a szilárd oldatok vezető-képességének az ötvözőfém jellegétől függő változására is magyarázatot ad.*

### Bevezetés

A színesfémek és ötvözetek kutatásában az utolsó fél évszázad erőfeszítéseinek egy része annak megértésére irányult, hogy a makroszkópos, és sokszor már gyakorlati alkalmazásban lévő anyagok tulajdonságai milyen mechanizmussal alakulnak ki a szubmikroszkópos szerkezetből. A fenomenológus termodinamika például egzakt leírását adja azoknak az átalakulásoknak, amelyeket a fémkohászat és feldolgozóipar már másfél évszázad óta sikeresen használ (ide soroljuk például a fázisátalakulások és megszilárdulás kinetikáját). Ez idáig nem tisztázott azonban, hogy az egyes kémiai elemek kölcsönös oldódásának, illetve az oldódás mértékének milyen elektronszerkezeti háttere van.

A különböző kötéstípusok együttes jelenléte egy anyagtipuson belül ma már közismert jelenség. Az anyagtudomány jelenlegi ismereti szintje régen túllépte a korábbi leegyszerűsítő osztályozást, miszerint kovalens, ionos, illetve fémes kötések szerint osztályozhatjuk az anyagokat. Az említett kötési alaptípusok csak határeseteknek tekinthetők, határozottan kimutatható számos szerves anyagban a többféle kötéstípus együttes jelenléte. Példa erre a grafit, amelyben

rácssíkokon belül a kovalencia, a síkok között a van der Waals jellegű másodlagos kötés érvényesül. Hidratált vagy szolvatált ionok jelenléte ionos oldatokban, a fémorganikus vegyületek vagy a komplex vegyületek leírására is külön elméletek születtek (ilyen pl. a kristálytér- vagy ligandumtér-elméletek). Ezeknek az elméleteknek a spektroszkópiai igazolása is sikerrel járt az elmúlt évtizedek során.

Szemben a fenti példákkal a fémes rendszerekben, a fémes jelleg elektronszerkezeti magyarázata még napjainkban is túlhangsúlyozott, aminek kétségtelen fő oka, hogy a fémes kötésekre alkalmazott ún. szabadelektron-modell sikeresen leírja a legfontosabb makroszkópos tulajdonságokat, mint például a hővezetés és elektromos vezetőképesség vagy a képlékeny alakíthatóság,

Ennek ellenére a fémes rendszerekben is felmerült annak igénye a 20. század közepétől, hogy az ötvözetekben általánosan megfigyelhető – összetételtől függő – oldhatósági határokat értelmezni tudják, vagy például a jó hő- és elektromos vezetőképesség, illetve mechanikai jellemzők ellentétesen változó tendenciájának szerkezeti okait megértsék.

A fémes rendszerekben is megfigyelhető szerkezetváltozások hátterének megalkotása Hume-Rothery nevéhez fűződik, aki két fém közötti kölcsönös oldhatóság értelmezésére a róla elnevezett félempirikus szabályokat megalkotta. E szabályok alkalmazhatóságának korlátaival és továbbfejlesztésének lépéseivel foglalkozunk a jelen közleményben.

*Szabó Attila DE Műszaki Intézet Gépészeti Tanszék, életrajzát 2018/1. számunkban közzöltük.*

*Dr. Verő Balázs szakmai életrajzát jelen lapszám 42. oldalán közzöltük.*

*Lovas Antal BME Gépjárműtechnológia Tanszék, életrajzát 2018/1. számunkban közzöltük.*

## A Hume-Rothery-szabályok eredeti és fejlesztett megfogalmazásai [1]

A korlátlan, atomi szintű elegyedés feltételei a következők:

- az atomi méretkülönbségek ne haladják meg a 15%-ot,
  - azonos kristályszerkezetben kristályosodjon a két atomi partner,
  - a két atomi fajtának elektronegativitása ne különbözzön lényegesen,
  - a teljes oldhatóság akkor fordul elő, ha az oldó és az oldott anyag vegyértéke azonos. A kisebb vegyértékű fém nagyobb valószínűséggel oldódik egy nagyobb vegyértékű fémbe.
- Az atomi átmérő különbségét Hume-Rothery nyilván fémes atomi átmérőre (Wigner-Zeitz cellaméretben definiált átmérő) határozta meg. A fémes átmérő azonban maga is változhat aszerint, hogy milyen kémiai vagy fizikai környezetben van a szóban forgó atom (pl. allotróp módosulat).
  - Az azonos kristályszerkezetben történő kristályosodás követelményének nagyobb a prediktív ereje.
  - A felsorolt kritériumok közül az elektronegativitás értelmezése szorult leginkább felülvizsgálatra. Ennek oka a fémes rendszerekben létrejövő elektron-delokalizáció. Ez ténylegesen akkor derül ki, ha az elektronegativitás fogalmát a fémekre alkalmazzuk. Pauling [2] az elektronegativitást ugyanis kétatomos kovalens, egyszeres kötést tartalmazó molekulákra definiálta a következő módon:

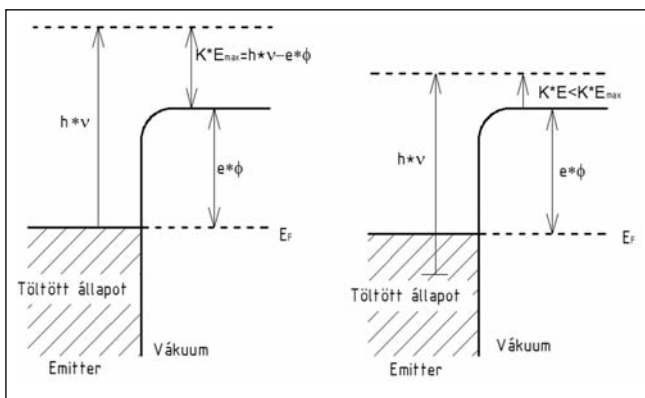
Ha az A és B atomok között létrejött egyszeres kötés disszociációs energiája ( $D_{A-B}$ ) nagyobb, mint akár az A–A vagy B–B kötési energiák mértani közepe, akkor a tapasztalat szerint az A–B kötés önként létrejön az  $A_2 + B_2 = 2AB$  reakció szerint, és akkor a

$$\Delta = D_{A-B} - \sqrt{D_{A-A} \cdot D_{B-B}} \quad (1)$$

egyenletben igaz, hogy  $\Delta > 0$ .  
Belátható ezért, hogy

$$X_A - X_B = k \cdot \sqrt{\Delta} \quad (2)$$

A H-re, mint referenciaértékre megállapított  $\Delta = 2.1$  alapján a fémekre vonatkozó elektronegativitás-értékek tendenciájukban tükrözik a fémek kémiai viselkedését, vagyis a kovalens molekulák disszociációs energiájára történő visz-



1. ábra. A  $\nu$  frekvenciájú foton gerjesztésével elektronemisszió a Fermi-felületről, ill. a vezetési sáv mélyebb rétegéből [3]

szervezetése tendenciájában helyesen jelzi a periódusos rendszer elemeinek, (az atomoknak) vegyértékelektronokat vonzó képességét.

Fizikai tartalmát tekintve a kötés felbontásához szükséges (disszociációs) energia közel áll a fémeknél is alkalmazható (és kísérletileg is igazolt), a fényelektromos jelenségből származtatható ionizációs energiához, hiszen a beeső fény a fémek külső (vegyérték) sávjából löki ki az elektronokat. Ugyancsak ezek a vegyértékelektronok hozzák létre a kémiai kötések a fématomok között. Ez a fizikai jelenség látható az 1. ábrán.

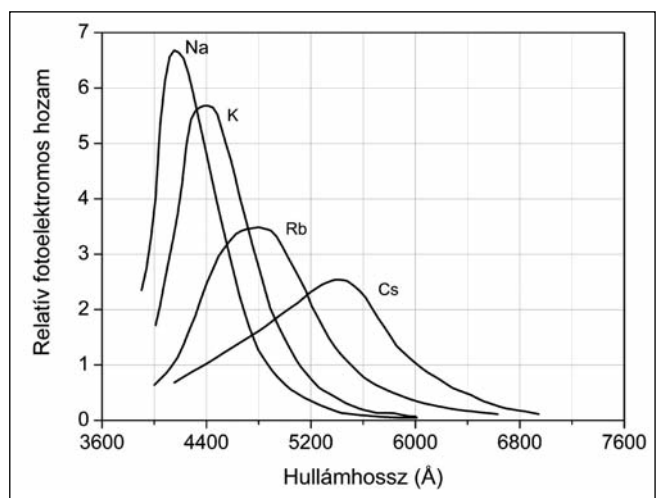
A fém felszínére  $h \cdot \nu$  energiájú foton érkezik és az  $E_F$  Fermi-energia szintjéről  $K \cdot E_{\max}$  kinetikus energiájú elektront lök ki a fémből. Ez a kinetikus energia a foton  $h \cdot \nu$  energiájának és a fémből való kiléptetés  $e \cdot \Phi$  ionizációs energiájának a különbsége.

$$\frac{1}{2} m v^2 = h \cdot \nu - e \cdot \Phi \quad (3)$$

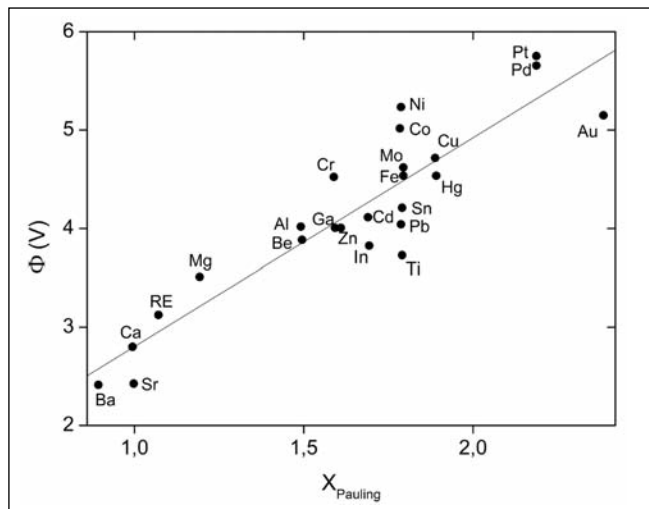
Látható az is, hogy a kiléptetett fotoelektronok nemcsak a Fermi-energia szintjéről, hanem a vegyértéksáv mélyebb nívóiról is löknek ki elektronokat, emiatt a kinetikus energiának egy karakterisztikus sebességeloszlása van, a beeső fény frekvenciájának függvényében maximumot mutat a fényelektromos áram. Ezt látjuk a 2. ábrán. Az alkálifémek esetében a maximumok helye az alkálifémek oszlopa mentén a nagyobb hullámhosszak felé tolódik, ami megfelel annak, hogy a csökkenő elektronegativitásnak megfelelően csökken az ionizációs energia.

Tudjuk ugyanis, hogy a Pauling-féle elektronegativitás is csökkenő tendenciát prognosztizál a periódusos rendszer egy adott oszlopán belül. Számos fém (Pauling-féle) elektronegativitásának és a megfelelő fémes elemre meghatározott  $e \cdot \Phi$  kilépési munkának összehasonlítását látjuk összegezve a 3. ábrán. Az eredmények megfelelnek annak a tapasztalatnak is, hogy az alkáli- és alkáliföldfémek elektronegativitása, ill. ennek megfelelően a kilépési munkája is jóval kisebb, mint pl. 3d átmenetifémeké. (Fe, Cr, Co, Ni).

Fémes kötés – ennek megfelelően – olyan elemek között jön létre, amelyeknek elektronegativitása kicsi  $\Delta < 2.1$ . Ez az érték, mint látjuk, elég széles tartományban mozoghat



2. ábra. A fényelektromos áram intenzitásának hullámhosszfüggése [3]

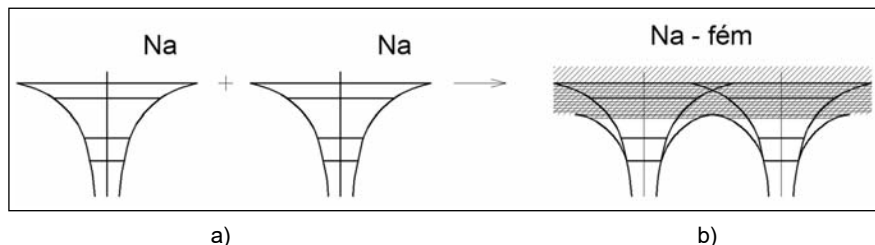


■ 3. ábra. Fémes elemek kilépési munkája a Pauling-féle elektronegativitás függvényében [4]

(lásd: 3. ábra). Ha az elektronegativitás-különbség két fémes elem között nagy, akkor nem jön létre kölcsönös oldhatóság, vagy az oldhatóság korlátozott, annak ellenére, hogy mindkét elem „fém”-nek minősíthető a Pauling-féle elektronegativitás szerint. Erre sok példát találunk az ötvözetek körében. Hangsúlyozni kell azt is, hogy nem minden elektron vesz részt a közös elektronfelhő kialakításában, csak a vegyértékelektronok. Ezek külön sávba (a vegyértéksávba) tömörülnek. Példaként ennek kialakulását mutatja nátrium esetén a 4. ábra. Az egyes elektrontípusokhoz tartozó energiasávok egymástól történő elkülönülése változó lehet (lásd pl. 3d átmenetifémek, ahol a d pályák részben átlapolódnak a külső s-elektronokkal). Lényeges azonban, hogy a tipikusan fémes tulajdonságok kialakulásában (jó elektromos és hővezető képesség) a legfelső (vezetési, vegyérték) sávban elhelyezkedő elektronok vesznek részt (4. ábra).

#### Néhány fizikai tulajdonság és az elektronszerkezet kapcsolata: a szabadelektron-közéltés értelmezésében [5]

A fémes tulajdonságok egyszerű leírásához lényeges alapfogalom a szabadelektron-közéltés. Ennek alapfeltevése, hogy a vegyértékelektronok viselkedését úgy tekintjük, mintha egymással kölcsönhatásban nem álló gázatomok lennének, amelyek a fémekben szabadon mozognak anélkül,



■ 4. ábra. Kollektív elektronokból kialakuló sáv szerkezet. Különálló (a) és fémes kötésben résztvevő (b) nátriumionokhoz kapcsolódó vegyértékelektronok energianívói. A függőleges tengelyen az energia felfelé nő, a vízszintes tengely a nátriumatomok közötti távolságot érzékelteti. A (b) ábrán a két vízszintes vonal a vegyértéksávot, a fent satírozott rész pedig a vezetési sávot jelöli, melyben az elektronok energiája folytonosan változik, ezért elmozdulásuk a sávon belül gyakorlatilag akadálymentes

hogy a származási helyüket reprezentáló iontörzsszel kitüntetett viszonyban lennének. Az energiasávba történő kiszélesedés leginkább a vegyértékelektronokat érinti, ahogyan ezt a 4. ábrán is láthatjuk.

Ez az energiasáv-kiszélesedés – ami a vegyértékelektronok kölcsönhatásából ered – a belső, iontörzsekhez tartozó elektronokra kevéssé érvényes. Ez utóbbiaknál határozott, diszkrét energiaállapotról beszélhetünk a szilárd (vagy akár olvadék jellegű) kondenzált anyagokban. Mivel a törzselektronok elektronnívóit a vegyértékállapot megváltozása csak kevéssé érinti (így pl. vegyület keletkezése, az olvadék megszilárdulása, vagy az allotróp módosulatok változásai), ezen elektronnívók nagy energiájú sugárzással történő gerjesztése (pl. röntgensugárzás) felhasználható az elemek azonosítására (karakterisztikus röntgensugárzás).

A következőkben azt vizsgáljuk, hogy a fémek milyen tulajdonságaiban tükröződik leginkább az elektronszerkeztükre alkalmazott szabadelektron-modell.

#### Az elektronemisszió (fényelektromos jelenségek)

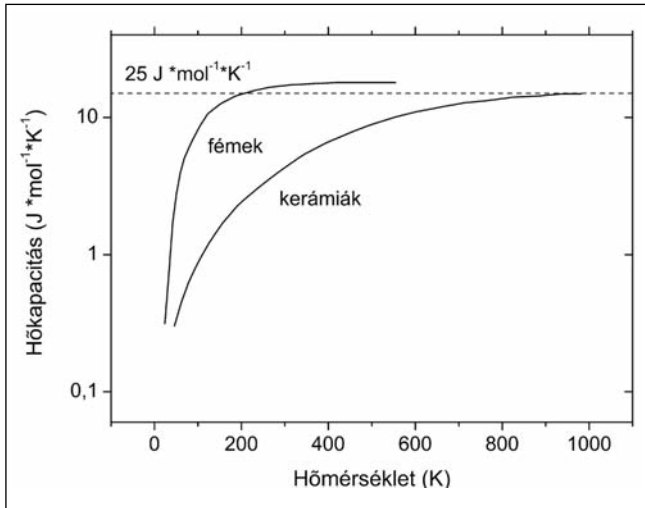
Az elektronegativitás fogalmának ismertetése alapján tudjuk, hogy a fémek elektronegativitása kicsi, a mag vonzóereje a vegyértékelektronokra csekély, emiatt a Fermi-szint közelében lévő elektronok kis energiával kiléptethetők. Ha ez a kilépés hő hatására történik (izzítás), termikus elektronokról beszélünk. Ezeket külső elektromos térrel felgyorsítva, azoknak az anódba ütközésével hozhatjuk létre az ún. fékezési röntgensugárzást. Az elektromos tér hatására történő kilépést nevezzük téremisszióknak. A fény hatására létrejövő emissziót azért tárgyaljuk, mert ez rávilágít arra az ismert tényre, hogy maguk a fémek is nagymértékben különböznek egymástól. Az előzők során már ismertetett fényelektromos jelenséget *Einstein* magyarázta meg a kvantummechanika alapfogalmaival:

$$h \cdot f = W_{ki} + E_m \quad (4)$$

ahol  $h$  a Planck-állandó,  $f$  a frekvencia a fotoelektromos hatás bekövetkeztekor,  $W_{ki}$  a kilépési munka, azaz a minimális energia, amely szükséges az elektron eltávolításához az atomos kötésből, és  $E_m$  az észlelt legnagyobb mozgási energia.

Az elektronszerkezet rövid ismertetése már rávilágít arra, hogy a vezetési sávban rendeződő elektronokat nagymértékű mozgékonyság jellemzi, vagyis a külső elektromos tér és növekvő hőmérséklet-gradiens hatására könnyen elmozdulnak. Ez az alapja a fémek jó elektromos és hővezető képességének. Erre utalnak az 1. táblázat adatai és az 5. ábra.

A táblázat alapján hangsúlyozni kell, hogy a fémes tulajdonságú elemek elektromos vezetőképessége  $1-6 \times 10^7$  S/m, egy nagyságrenden belül van. Ezzel szemben a nem fémes karakterű (félvezető) elemeket minimálisan 10 nagyságrenddel kisebb vezetőképesség jellemzi.



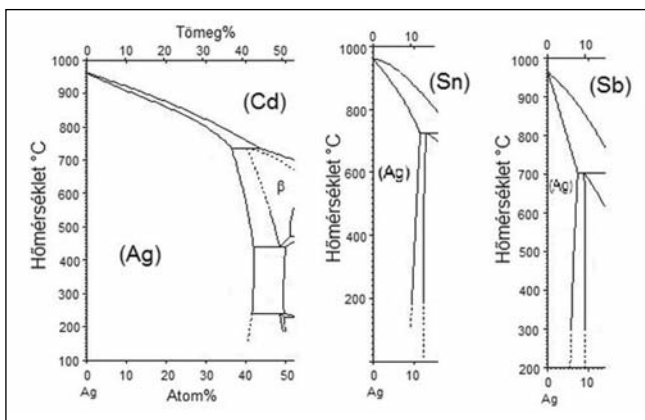
■ 5. ábra. A fémekre és kerámiákra jellemző hőkapacitás hőmérsékletfüggésének összehasonlítása

1. táblázat. Néhány nagy tisztaságú fém, ill. ötvözet, valamint néhány kerámia jellegű anyag elektromos vezetőképességének összehasonlítása

Anyag	Elektromos vezetőképesség, $\rho$ S/m
Ezüst	$6,3 \times 10^7$
Réz (OFHC)	$5,85 \times 10^7$
Réz + 2% Be	$2 \times 10^7$
Arany	$4,25 \times 10^7$
Alumínium	$3,5 \times 10^7$
Alumínium + 1% Mn	$2,31 \times 10^7$
Sárgaréz	$1,56 \times 10^7$
Wolfrám	$1,82 \times 10^7$
Vas	$1,07 \times 10^7$
Nikkel	$1,03 \times 10^7$
Grafit	$10^5$
Szilícium	$5 \times 10^{-4}$
Bakelit	$2-3 \times 10^{-11}$
Boroszilikát üveg	$1-2 \times 10^{-15}$
Csillám	$10^{-11} - 10^{-15}$
Polietilén	$10^{-15} - 10^{-17}$

ötözés hatására (tehát idegen atomok kristályszerkezetbe vagy interstíciós helyekre történő beépülésével) az elektromos vezetőképesség romlik.

A táblázatból az is nyilvánvaló, hogy a vezetőképesség fémek esetében egyértelműen a tisztaság mértékével, valamint a már vázolt elektronszerkezettel áll összefüggésben. A legjobb vezetőképességet a lezárt elektronhéjjal rendelkező fémek mutatják, ezeknek külső vegyértékhéján tisztán „s” jellegű elektronok vannak. Szemben az „s” jellegű héjjal, a „d” elektronok jelenléte (átmeneti fémek) az elektromos vezetőképességet rontja (pl. Ni, Fe). Öt-



■ 6. ábra. Néhány Ag-alapú fázisdiagram részletei az oldhatóság bemutatására ( $\alpha$ -fázis kiterjedése)

A fémekre jellemző a vegyértéksáv nagymértékű termikus gerjeszthetősége is. Emiatt az elektronrendszer „mobilitását” ugyancsak jelző elektronfajhő eltérő hőmérsékletfüggést mutat a fémekben és a kerámiákban. A fémes kötések esetében a fajhő már kb. 200 K-tól nagyobb hőmérsékleteken telítésbe megy, vagyis nem változik a hőmérséklet növelésével. Ellentétben a kovalens kötések tartalmazó kerámiákkal, ahol ez a telítés csak több száz K tartományában figyelhető meg (5. ábra).

**Az elektronszerkezet változása ötvözetképződés során, (fémes, idegen atomok elektronszerkezetre gyakorolt hatása szilárd oldatok képződésekor): az oldhatóság értelmezése elektronszerkezeti alapon [7]**

A fémes tulajdonságú ötvözőatomok, amelyek az alapfémbe helyettesítéses (szubsztitúciós) mechanizmussal épülnek be, a vezetési elektronjaikat leadják az oldó fém vegyértékelektronjainak vezetési sávjába, így közös vegyértéksáv alakul ki. Az oldott atomok eltérő számú vegyértékelektronjaikat leadva a vezetési sávba, elektrosztatikus zavart keltenek az alapfémbe, a keletkező környezettől eltérő pozitív magtöltések miatt. A környező elektronok ugyanis ezeket a töltéseket leárménykolják egy oszcilláló elektronsűrűségű felhő formájában. Ez lokális zavart jelent az elektromos vezetésben, ami több atomi koordinációra is kiterjedhet (10-100 atomra kiterjed). Nyilvánvaló ebből, hogy az atomosan oldott, fémes komponens az elektromos vezetőképességet jelentősen ronthatja, és ez a hatás – első közelítésben – a partneratomok vegyértékkülönbségétől függ, hiszen magának az elektromos vezetőképességet biztosító sávnak az energiaállapotát zavarja meg.

A tiszta fémek elektronszerkezetének rövid ismertetése, valamint a fentiekben vázolt elektronszerkezet-változás már rávilágít arra is, hogy milyen lehet a vezetési sáv elektronsűrűségének megváltozása szilárd oldatok képződése során. Minthogy a vezetőképességet egyértelműen a vezetési elektronszerkezet határozza meg, az ötvözés nyilvánvalóan ennek megváltoztatásával fejti ki hatását. Ez a mechanizmus a 6. ábrán látható módon érthető meg.

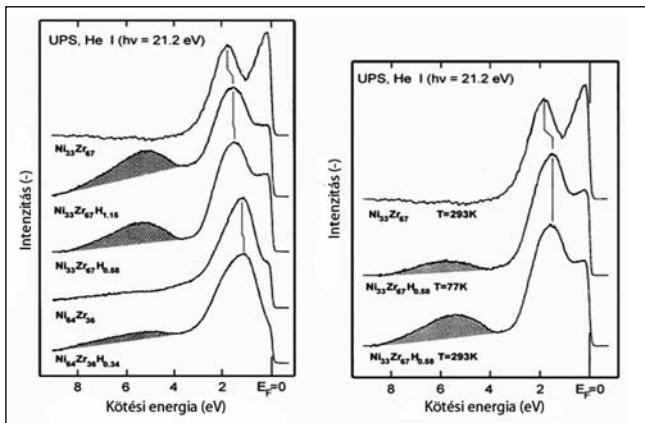
Erre látunk példát a 6. ábrán, ahol a tiszta Ag-be Cd-ot, Sn-t, illetve Sb-t ötvöztek. A megfelelő fázisdiagram részletei láthatók itt. Feltűnő, hogy a második komponens oldhatósága annak megfelelően csökken, hogy növekvő számú elektron került az Ag „s” sávjába az oldódás során, ezzel a vezetési sáv telítődik, így az alapfém nem képes több fém-atomot oldani, vagyis fázisátalakulásnak kell történnie, ha az oldott atomok koncentrációját növeljük. Ezzel tehát megjelenik az oldhatósági határ új, a sáv szerkezet (a vezetési sávban elhelyezhető maximális elektronszám) alapuló értelmezése: egy kritikus  $e/a$  (elektron/atom) arány meghaladásával a sáv szerkezet térben átrendeződik, vagyis fázisátalakulás történik egy kritikus összetétel meghaladásával. Az ötvözőatomok és a vegyértéksáv (vezetési sáv) elektronjainak kölcsönhatása játszódnak le az ötvözet képződése során, és ennek következménye a partneratomok tulajdonságaitól függő oldhatósági határ, amit a Hume-Rothery-szabályok fenomenologikusan atomi átmérőbeni, illetve elektronegativitás különbözőséggel magyaráznak.

Az ötvözetképződés (így a szilárd oldatok képződése is)

önként végbemenő folyamat, vagyis a szabadenergia csökkenésével jár. Ez azáltal valósul meg, hogy elektron-elektron kölcsönhatás lép fel az ötvöző (oldott) atom és a mátrix vegyértékelektronjai között. Az oldódási folyamat során az oldó fém Fermi-szintjéhez közeli energiájú elektronok lépnek kölcsönhatásba az oldott atomokkal. Emiatt a Fermi-szint közelében lévő elektronok koncentrációja csökken, mivel ezeknek egy része nagyobb kötési energiájú állapotba kerül. Erre látunk szemléletes példát a 7. ábrán. (H-abszorpció elektronszerkezeti háttere NiZr amorf ötvözetben.)

Direkt kötés létesül az ötvözet Zr-atomok 4d elektronjai és a H-atomok s elektronjai között, így a d elektronok egy része mélyebb energianívókra kerül. UPS-vizsgálatok adják a jelenségnek kísérleti bizonyítékát (a „d” elektronállapotokat jelző energiaszintek eltűnnek az ötvözet Fermi-szintjének közeléből). Ez a kísérleti eredmény egyezésben van azzal a megfigyeléssel, hogy a H-oldódása (szilárd oldat képződése) az elektromos vezetőképesség csökkenésével jár amiatt, hogy a Zr „d” elektronjait a hidrogénkötések a vezetési sávból elvonják. Ez a megfigyelés szemléletesen mutatja, hogy az atomi szinten az ötvözetképződés (így a szilárd oldatok képződése is) ún. töltésselődést jelent. Ezt nevezik „charge transfer” jelenségnek, amely mint önként végbemenő folyamat, a szabadenergia csökkenésével jár, és megjelenik a negatív  $\Delta H$ -ban. Ennek alapja tehát az ötvöző (oldott) atomok és a mátrix fém elektronjai között létrejövő kölcsönhatás.

Ez a jelenség szemléletesen megnyilvánul abban is, hogy az atomi szinten oldott idegen atomok az elektromos vezetőképességet rontják. Ilyen mérések alapján sikerült pl. nyomon követni a hidrogén diffúzióját bizonyos amorf ötvözetekben.



■ 7. ábra. Hidrogénezetlen és hidrogénezett biner Ni-Zr amorf ötvözetek UPS-spektrumai. (Az egyes görbék azonos csúcsságasságra vannak normálva) [8]

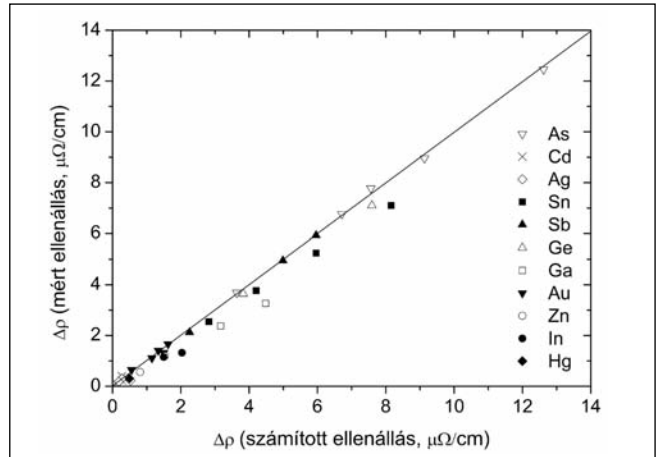
**Elektromos vezetőképesség-változás és az oldott atomok vegyértékelektronjainak típusa közötti kapcsolat [9]**

Mint hogy az oldott atomok egyedileg fejtik ki hatásukat, meg kell különböztetnünk azokat az oldott atomokat és alapfémeket, amelyek csak „s-p” típusú elektronokkal vesznek részt a kölcsönhatásban azoktól, amelyeknek vegyértékelektronjai között d-jellegűek is vannak. Az első típushoz tartoznak a Cu-, Ag-, Au-, Al-alapú szilárd oldatok. Ezekben az

oldott atomok által okozott ellenállásnövekedést jól leírja az ún. Linde-szabály:

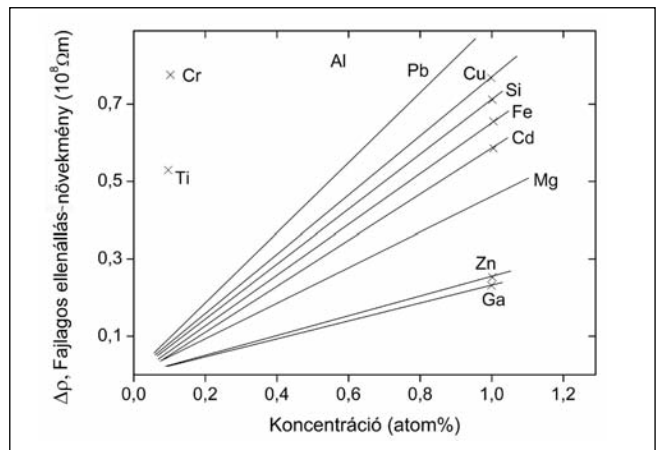
$$\Delta\rho = \left\{ k_2 + k_1 (Z_\beta - Z_\alpha)^2 \right\} A \tag{5}$$

ahol  $\Delta\rho$  a megfigyelt ellenállás-növekedés,  $k_2$ ,  $k_1$  állandók egy perióduson belül, amelyből az oldott atomot választjuk,  $Z_\beta$  és  $Z_\alpha$  az alapfém és az oldott atomok valenciaállapota,  $A$  az oldott atomok koncentrációja (at%-ban).



■ 8. ábra. A Linde-szabály kielégítő teljesülése: ahol az 1. formula alapján számolt és a megfelelő kísérleti eredményeket hasonlították össze

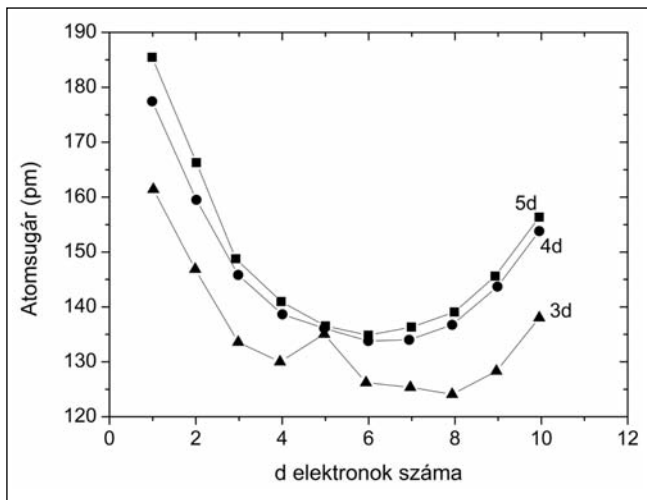
Az idézett Linde-szabály és a vonatkozó eltérések együtt láthatók a 9. ábrán is, amely az oldott fémek fajlagos ellenállás-növelő hatását mutatja Al-ban.



■ 9. ábra. Oldott atomok által okozott ellenállás-növekedés Al alapfémekben [10]

Látható, hogy az alapfémhez közeli („s-p” vegyértékelektronokat tartalmazó) szubsztitúciós ötvözők ellenállás-növelő hatása csekély (Zn, Mg, Ga). Ha az oldott atomok vegyértéksávjában „d” elektronok is vannak (Cr, Ti), akkor a Linde-szabály nem teljesül, és csekély mennyiségű ötvöző is nagy fajlagos ellenállás-növekedést okoz.

Az átmenetifémekre jellemző, hogy azonos perióduson belül a rendszám növekedésével az elektronok nem a külső „s” héjra épülnek be, hanem e helyett a „d” héj töltődik fel. Emiatt az atomsugár jellemzően csökken a „d” elektronok számának növekedésével (10. ábra).



■ 10. ábra. Az atomsugár változása a rendszám növekedésével az átmenetifémek sorában [11]

### A töltésátvitel és képződéshő ötvözes során

Ötvözes során, tehát már szilárd oldatok képződésekor is, kölcsönösen változnak a partner atomok méretei annak megfelelően, hogy mennyire különböző elektronegativitású partnerek találkoznak. Ez a kölcsönös méretváltozás tulajdonképpen annak eredménye, hogy a nagyobb elektronegativitású partner felé tolódnak el a vegyértékelektronok. Ezt a töltéseltolódást (charge transfer) hőeffektus kíséri, mint minden egyensúlyra vezető folyamatot. Különösen jelentékeny térfogati átrendeződés várható az átmenetifémek esetén, ha az ötvözetbe nagy elektronegativitású partner kerül (Si, B, C).

A Miedeme [4] által javasolt félempirikus formula az elektronegativitási skála általánosabb értelmezésére nyújt lehetőséget az átmenetifém-alapú ötvözetekben. Ugyanakkor a kísérletileg is meghatározható képződéshő és az elektron-szerkezet ötvözetképződés során történő átrendeződése között is kapcsolatot teremt. Ennek az átrendeződésnek értelmében ugyanis az ötvözes során atomi szintű töltésátvitelről ( $\Delta Z_a$ ) beszélhetünk, ami szilárd fázisban a Wigner–Seitz-cella falának eltolódásaként értelmezhető, vagyis az atomi térfogatok relatív megváltozásáról van szó az ötvözesi folyamat eredményeként már szilárd oldatok keletkezésekor is:

$$\Delta Z_a = 1,2 \cdot (1 - c_a) \cdot \Delta\Phi \quad (6)$$

A formula alapján várható, hogy az átmenetifémek betöltetlen „d” elektronpályái nagy szerepet játszhatnak az elektron-eltolódási folyamatokban, ami rövidtávú szerkezetváltást is eredményezhet. Ilyen – lokális stabilizációt okozó – klaszteresedés, vagyis rövidtávú (nanométeres dimenziójú asszociátumok kialakulása) szerepet játszhat nagy entrópiájú ötvözetek stabilizációjában is, mint ahogy ezt kimutatták korábban az üvegtérfogatos hajlam kialakulásakor is.

A klaszteres szerkezet kialakulását több komponensű olvadékokban termodinamikai megfontolások alapján is igazolta Predel [12]:

$$\Delta H = \Delta H_{reg} + \Delta H_{össz} A_j B_j \quad (7)$$

Eszerint  $\Delta H$  a teljes elegyedési entalpia,  $\Delta H_{reg} + \Delta H_{össz} A_j B_j$  pedig a reguláris oldatmodellből, illetve a klaszterek képződéséből származó extra stabilizáció, ami már olvadékalapotban kialakul.

### Megfontolások a nagy entrópiájú ötvözetek keletkezésének metallurgiai háttéréről

A nagy entrópiájú ötvözetek kutatása 2004 körül kezdődött el [13]. Képződésüknek elméleti háttere azonban még napjainkban sem kidolgozott. Annak ellenére van ez így, hogy az összes alapelv szerepét vizsgálat alatt tartják, amelyek pl. a fémek közötti kölcsönös oldhatóság alapelveit kutatták az elmúlt évtizedek során. Így pl. a metallurgiai megfontolásokat bevetették, beleértve a HR-szabályokat, a Miedema-féle félempirikus közelítéseket [14], ill. a fázisdiagramok elméleti szerkesztési módszereit is.

A legkevésbé érthetőek az egyfázisú szerkezet kialakulásának feltételei. Jelenleg nincs erre elfogadható magyarázat. Az a vélemény alakult ki, hogy a több komponens jelenlétéből következő nagy keverési (konfigurációs) entrópia önmagában nem ad kielégítő magyarázatot a keletkezésük okára, vagyis egyetlen elv alapján nem érthető meg a nagy entrópiájú ötvözetek (High Entropy Alloys) képződése. Feltehetően több szempont figyelembevételére van szükség itt is. Így pl. szükségesnek látszik a képződéshő nagyságán kívül annak figyelembevétele, hogy milyen típusú elemek jelenléte esetén várható az egyfázisú, nagy entrópiájú ötvözetek keletkezése.

Célszerűnek látszik pl. annak vizsgálata, hogy miért előnyös az átmenetifém-komponensek jelenléte ebből a szempontból. Lehetséges, hogy az átmenetifém-kontrakciónak szerepe van ebben (lásd 10. ábra).

Érdemes megvizsgálni azt is, hogy milyen kapcsolat van a multikomponensű, (ún. bulk amorphous alloys) képződési mechanizmusa (a nagy üvegtérfogatos hajlam szerepe) és az HEA egyfázisú jellegének kifejlődése között (a nagy üvegtérfogatos hajlam ugyancsak kapcsolatban van a több komponens jelenlétével).

### Összefoglalás

A félempirikus Hume-Rothery-szabályok eredeti megfogalmazásukban csekély prediktív erővel rendelkeznek az ötvözetek fázisviszonyainak leírásában. Leginkább kétséges az elektronegativitás különbözőségére való hivatkozás, mivel ezt a fogalmat Pauling kovalens, egyszeri kötést tartalmazó molekulák disszociációs energiái alapján alkotta meg.

1. Az elektronegativitás fogalma ugyanakkor jelentékenyen kiteljesedett, és fémek számára is alkalmazható lett azáltal, hogy Miedema egyértelmű kapcsolatot teremtett a fémek kilépési munkája és a Pauling-féle elektronegativitás között.
2. A fémeknél és fémes szilárd oldatokban alkalmazott kilépési munka, illetve a töltéseltolódás, valamint a képződéshő között egyértelmű kapcsolat áll fenn.
3. Az átmenetifémekben tapasztalható nagymértékű d-elektronpálya üredezés és töltéseltolódás ötvözetkészítéskor nagy valószínűséggel döntő jelentőségű a nagy entrópiájú egyfázisú ötvözetek stabilizációjában.

4. Ugyancsak egyfázisúságot stabilizáló tényező lehet 3d átmenetifémekből álló nagy entrópiájú ötvözetek képződésében a d-pályák betöltetlensége miatt fellépő atomi kontrakció.

### Köszönetnyilvánítás

A közleményben bemutatott kutatást az Új Széchenyi Terv keretében az EFOP-3.6.2-16-2017-00016 projekt részeként hajtották végre. A projekt befejezését az Európai Unió és az Európai Szociális Alap társfinanszírozza.

### Irodalom

- [1] *W. Hume-Rothery*: Electrons, Atoms, Metals and Alloys. Dover Publications, 1963, Dover, New York. ASIN: B0006AYT4W
- [2] *L. Pauling*: The Nature of the Chemical Bond. Cornell University Press, 1960, Ithaca, ISBN: 0-8014-0333-2.
- [3] *W. G. Moffatt*: The Structure and Properties of Materials. IV. kötet, Electronic Properties, John Wiley and Sons Inc., 1970, New York, London, Sydney.
- [4] *A. R. Miedema, F. R. de Boer, P. F. de Chatel*: Empirical description of the role of electronegativity in alloy formation. J. Phys. F: Metal Phys. 3 kötet, 1973, 1558–1576.
- [5] *A. G. Guy*: Fémfizika, Műszaki Könyvkiadó, 1978, Budapest. ISBN 963 1021238
- [6] *Ch. Kittel*: Bevezetés a Szilárdtest-fizikába, Műszaki Könyvkiadó, 1981, Budapest. ISBN 963 10 3256 6
- [7] *Lovas Antal*: Járműanyagok, Typotex Kiadó, 2012, Budapest. ISBN 978 963 279 6284
- [8] *R. Zehring, P. Oelhafen, H.-J. Güntherodt, Y. Yamada and U. Mizutani*: Electronic structure of hydrogenated amorphous Ni-Zr alloys. Mat. Sci. Eng., 99 kötet, 1988, 253–256.
- [9] *A. T. Robinson, J. E. Dorn*: Effect of alloying elements on the electrical resistivity of aluminium alloys. AIME Transactions, 1961. június, Journal of Metals, 451.
- [10] *Prohászka János*: Bevezetés az anyagtudományba I., Tankönyvkiadó, 1988, Budapest. ISBN 9631806723
- [11] *Greenwood, Norman N. Eamshaw, Alan*: Chemistry of the Elements (2nd ed.). Butterworth-Heinemann, 1997. ISBN 978 07 5063 3659
- [12] *Lovas Antal*: Klaszterjelenségek átmenetifém alapú nem egyensúlyi ötvözetek tulajdonságaiban és átalakulásaiban, Akadémiai doktori értekezés, 2009, Budapest.
- [13] *B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, A. J. B. Vincent*: Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. Materials Science and Engineering: A, 375–377. kötet, 2004, 213–218, ISSN 0921-5093
- [14] *A. R. Miedema, R. Boom, F. R. De Boer*: On the heat of formation of solid alloys. Journal of the Less Common Metals, 41. kötet, 1975, 283–298.

LEVELES BORBÁLA – KEMÉNY ALEXANDRA – ORBULOV IMRE NORBERT

## Alumínium mátrixú bimodális fémhabok gyártása és vizsgálata

**A fémhabokat az autóiparban egyre nagyobb körben használják nagy fajlagos energiaelnyelő képességük és relatív kis tömegük miatt. A fémhabok olyan anyagok, amelyek meghatározott részben porozitást tartalmaznak, valamint öntött fém mátrixanyagot. Szintaktikus fémhaboknál a második fázis – amely a sűrűség csökkentéséért felelős – gömbhéjak vagy zárt falú porózus anyagok bevitelével jön létre. A kutatásunk során bimodális fémhabokat gyártottunk, ahol két különböző átmérőjű kerámia gömbhéjat alkalmaztunk töltőanyagként. A gömbhéjak alapanyaga nagy tisztaságú alumínium-oxid kerámia, névleges átmérőjük  $\varnothing d_1 = 7$  mm és  $\varnothing d_2 = 2,4$  mm. A fémhabokban 1:1; 2:1 és 4:1 térfogatarányban helyeztük el a két különböző méretű gömbhéjat, amelyet keverés után egyenletes eloszlásúnak tekinthetünk. Az így létrehozott anyag befoglaló térfogatának ~ 69-73%-át töltik ki gömbhéjak a keverési aránytól függően, amelyek közé kis nyomással Al99,5 alumíniumot infiltráltunk, így létrehozva a cellás szerkezetű anyagot. A gyártási paraméterek nagy hatással vannak az elkészült fémhab tulajdonságaira, ezért különböző előhevítési és olvadék-hőmérséklettel, infiltráló nyomással és idővel kísérleteztünk a megfelelő nedvesítés és kitöltés elérése érdekében. A gyártott mintákat makroképek és mikroszkópos felvételek alapján értékeltük.**

### 1. Bevezetés

Habos anyagok a természetben egy nagyobb szerkezet stabilitásnövelése végett jöttek létre. Célszerűen a természetben a tömeg csökkentésére és egyidejűleg a szilárdság fenntartására, növelésére irányult a szelekció. A fémhabokat a luxusautó-iparban, űrtechnikában és tengerészetben egyre nagyobb körben használják nagy fajlagos energiaelnyelő-képességük és relatív kis tömegük miatt. A szintaktikus fémhabok olyan cellás szerkezetű anyagok, amelyeknek mátrixanyaga fém, második fázisa pedig egy

kisebb sűrűségű töltőanyag, általában porózus vagy üreges (minden esetben levegőt tartalmazó) anyag. A kutatásunk során bimodális fémhabot gyártottunk, ahol két különböző átmérőjű kerámia-gömbhéjat alkalmaztunk töltőanyagként.

A szakirodalom a fémhabokat a hibridek osztályába sorolja a kompozitok, szendvicsszerkezetű és rácsos anyagok közé. Azokat a speciális fémhabokat, ahol a cellákat a második fázis hozza létre, az anyagon belüli elhelyezkedésük pedig homogénnek tekinthető, illetve méretük közel azonos, szintaktikus fémhaboknak nevezzük. Ezek mátrix-