



A Polikristályos Megszilárdulás Fázismező Elméleti Modellezése

Gránásy László

MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont, H-1525 Budapest, P. O. Box 49, Hungary



Bemutató előadás, nyílt osztályülés,
MTA Fizikai Tudományok Osztálya, 2018 December 12

Bemutakozás: Kutatási témáim

1979 – 95 Amorf ötvözetek előállítása és termikus stabilitásának vizsgálata/modellezése
(diploma, egyetemi doktori- és kandidátusi disszertációk)

1985 – 86 Oxidüvegek viszkozitásának mérése (Monbusho-ösztöndíj, Tohoku Uni., Sendai, Japán)

1995 – 2000 Fullerén származékok fázisátmeneteinek vizsgálata

1992 – Nukleációs (csíráképződési) folyamatok elméleti vizsgálata (MTA doktori disszertáció):

- **diffúz határfelületi modell kidolgozása** (1992-1993, Humboldt-ösztöndíj, DLR, Köln)
- **fürt-dinamikai számolások** (1995-2002)
- **kontinuum modellek** (Cahn-Hilliard, TDGL, klasszikus sűrűségfüggvény-elmélet, 1996-)

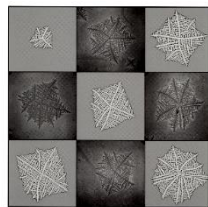
2001– Komplex megszilárdulási folyamatok térelméleti modellezése:

- **a polikristályos megszilárdulás FM elméletének kidolgozása** (Pusztai Tamással)
- **kvantitatív FM elmélet valós ötvözetekre** (Pusztai Tamással)
- **molekuláris FM elmélet** (Tegze Györggyel, Tóth Gyulával, és Podmaniczky Frigyessel)

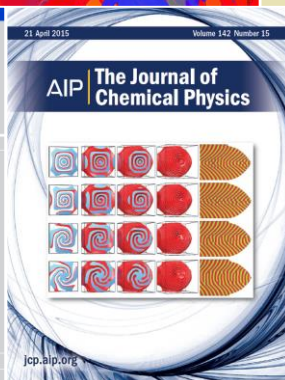
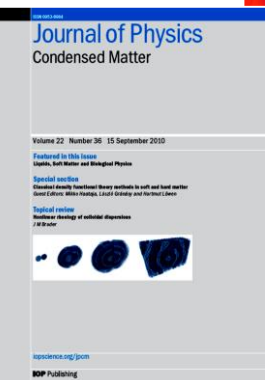
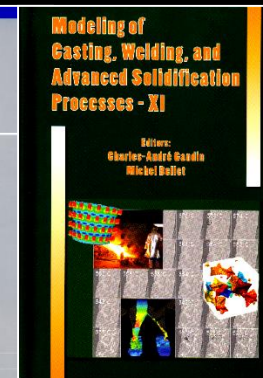
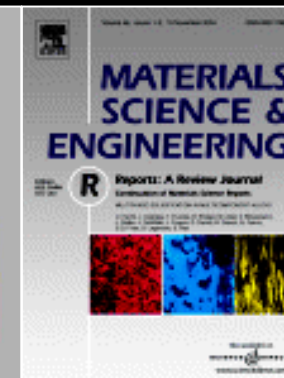
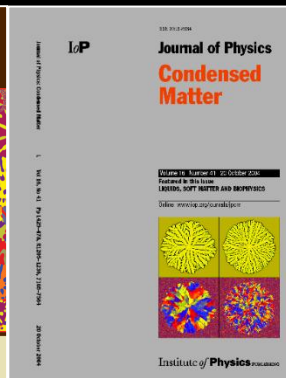
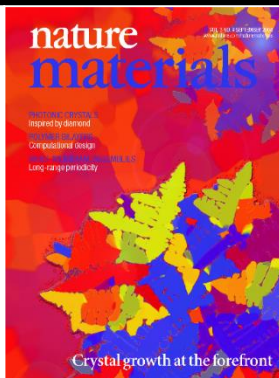
Komplex megszilárdulási folyamatokhoz kapcsolódó eredmények címlapokon

A. Tudományos publikáció címlapok:

CRYSTALLISATION
2003

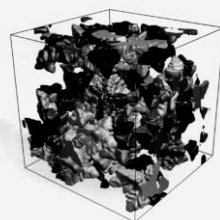


Edited by:
P.F. James, R.J. Hand and M. R. Ingpen



B. Ismeretterjesztés:

fizikai szemle



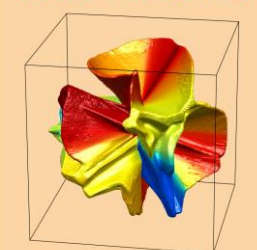
2006/12

fizikai szemle



2017/12

fizikai szemle



2018/7-8

I. Bevezetés:

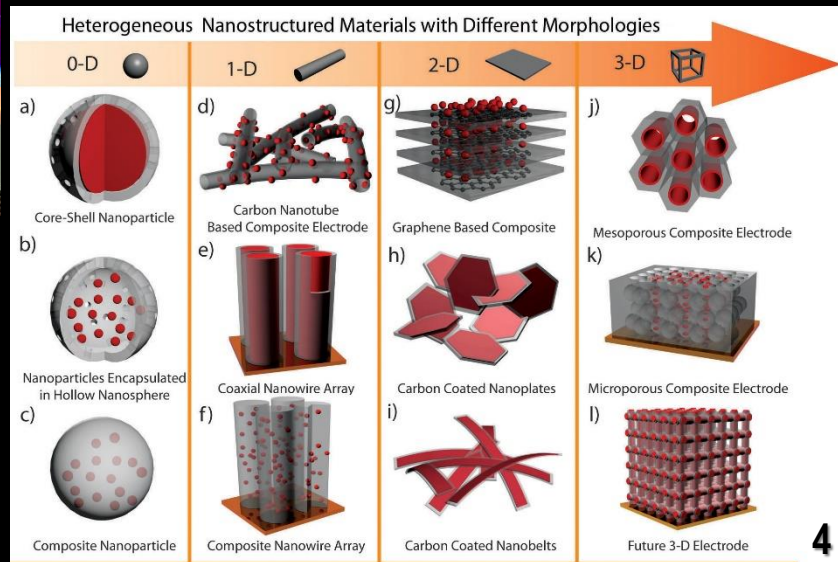
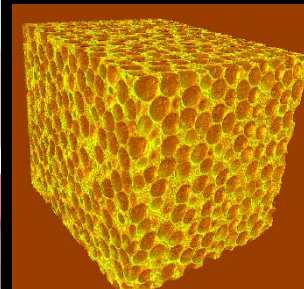
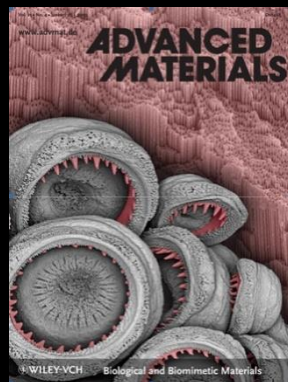
Anyagtudomány / számítógépes anyagtudomány & polikristályos anyagok

A. Anyagtudomány dióhéjban:

Célja: Anyagok megismerése, új anyagok tervezése és előállítása

Néhány érdekes példa:

- biomimetikus anyagok
- hőálló kerámiák
- hőálló ötvözetek
- fémhabok
- tömbi fémüvegek
- kompozit anyagok
- 1-3d-ben nano-struktúrált-anyagok



A. Anyagtudomány dióhéjban:

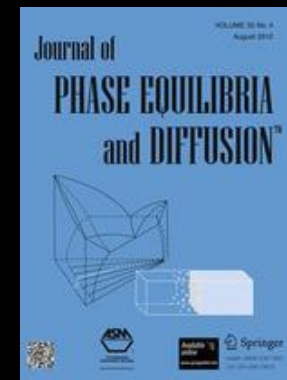
Célja: Anyagok megismerése, új anyagok tervezése és előállítása

– kémia és fizika (és újabban a biológia) határterülete; a fémtanból nőtt ki, és a technikai civilizációnk alapja

1. Adatbázisok: termodinamika (fázisdiagramok, szabadenergia, felületi szabadenergia), diffúziós együttható, stb.

2. Modellek: kvantum fizika/-kémia, termodinamika, statisztikus fizika, szilárdtestfizika, fizikai kémia, stb.

3. Számítástechnika + numerikus módszerek: hihetetlen gyors fejlődése



B. Számítógépes Anyagtudomány:

a modern anyagtudomány fejlődésének motorja.

Célja: Megértse és megjósolja az anyagok viselkedését

(Eszközei: mikro-, mezo- és makroskálájú modellek:

ab initio, DFT, **CDFT**, MD, PFC, CA, **FME**, CFD, stb.)

C. Polikristályos anyagok:



Jégvirág



Gin



American Pale Ale

Nagyszámú kristályszemcséből állnak; méret-, alak-, és összetétel eloszlásuk, az ún. “mikroszerkezet” határozza meg tulajdonságaikat.

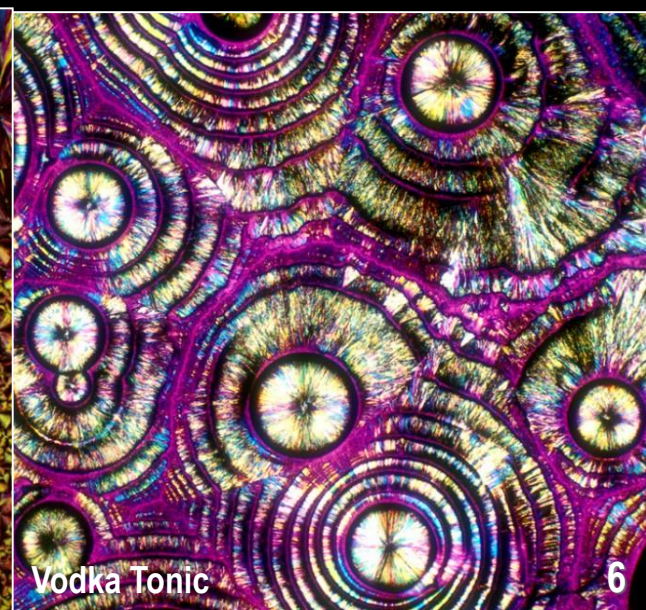
Hasonló morfológiák igen eltérő anyagokban!

Példák:

- technikai ötvözetek
- kerámiák
- polimerek
- ásványok
- gyógyszerek
- élelmiszerek
- csontok, fogak
- vesekő
- amiloid plakkok az agyban
Alzheimer-kór esetén
- koleszterin lerakódás az érfalakon



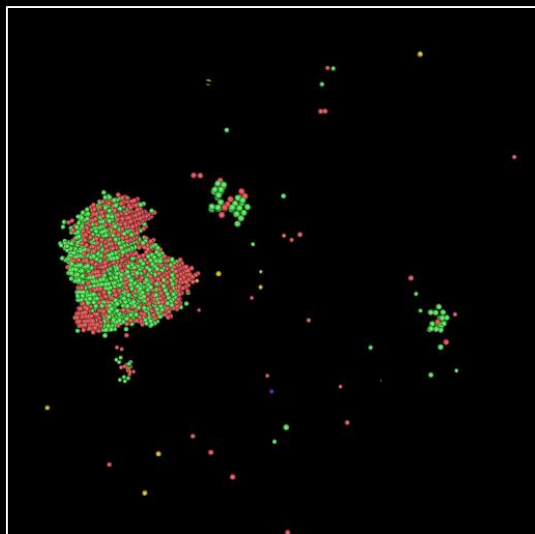
Dirty Martini



Vodka Tonic

A mikroszerkezetet létrehozó folyamatok: Nukleáció (kristálycsíra képződés), növekedés és szemcsedurvulás

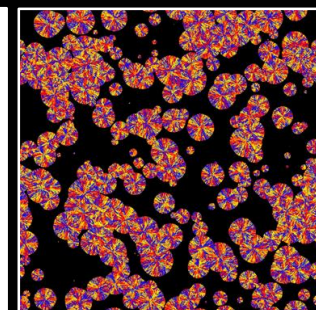
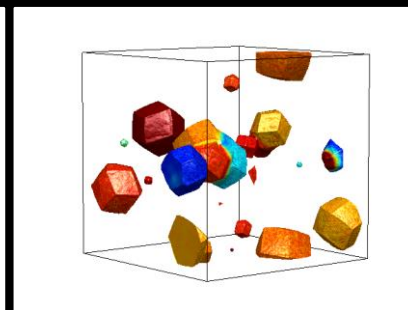
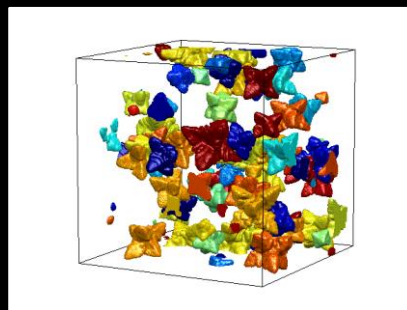
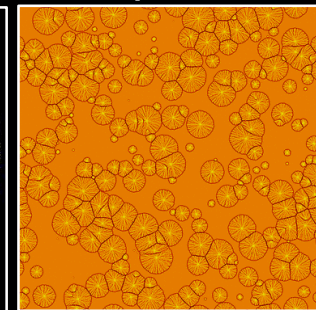
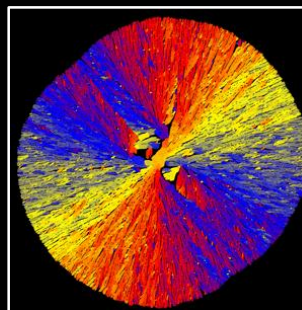
1. Nukleáció: ~ 10 nm



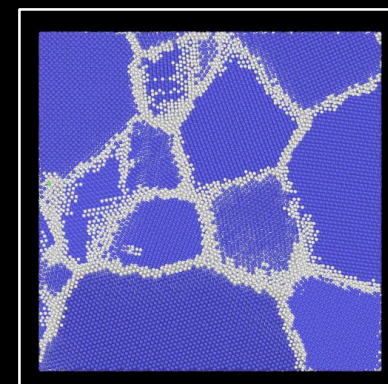
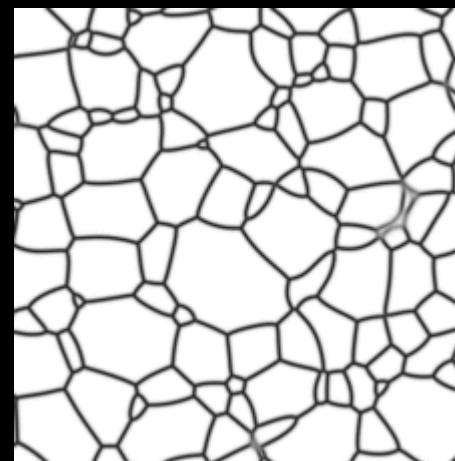
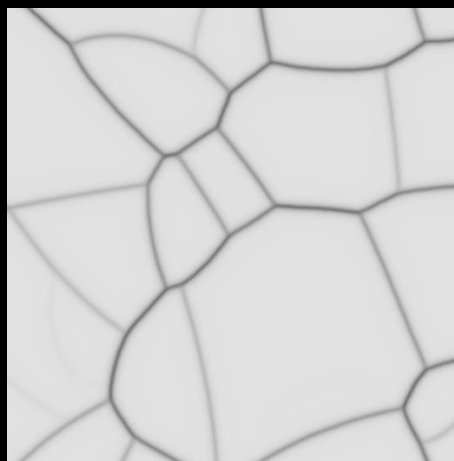
2. Növekedés: 10 nm – mm



Felület-vezérelt: $v \propto 1/\mu$ pl., tiszta fémek
Diffúzió-vezérelt: $v \propto t^{-1/2}$ pl., kolloidok



3. Szemcsedurvulás: 10 nm – mm

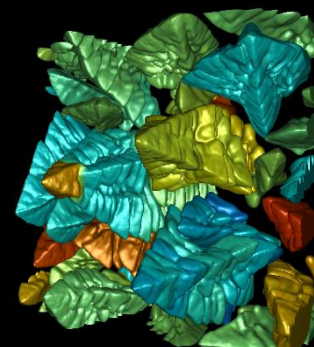
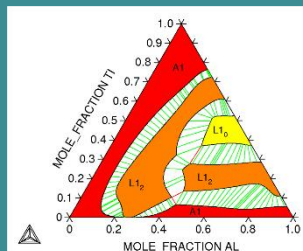


II. Számítógépes anyagtudomány: Polikristályos mikroszerkezetek modellezése

- Matematikai modell: fázismező elmélet / molekuláris fázismező elmélet
- Numerikus megoldás: véges diff., spektrális, ...
- Bemenő adatok: szabadenergiák, diffúziós együtthatók, felületi energiák, anizotrópiák
- Számítástechnika: CPU/GPU fűtők v. szuperszámítógépek

Modell

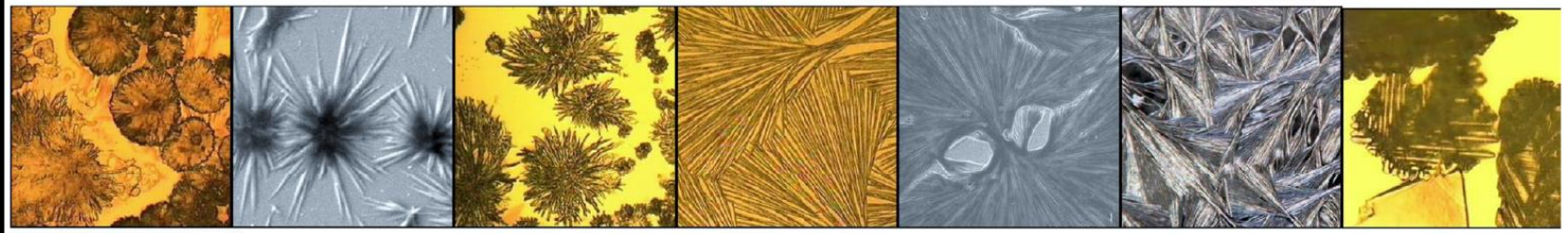
Numerikus megoldó



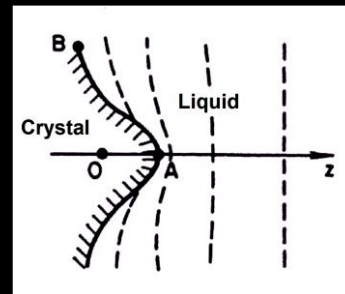
Mikroszerkezet

Néhány esetben (fémötvözetekre):
Tudásalapú Anyagtervezés
Alkalmazható-e más anyagcsaládokra???

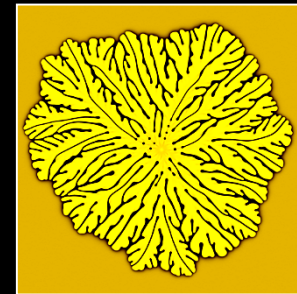
A. Mit kell tudnia a modellnek?



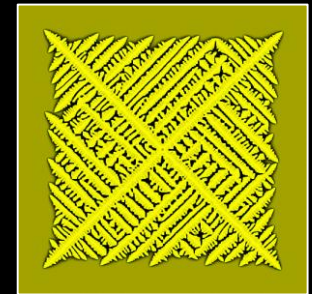
1. Diffúziós instabilitások:



Mullins-Sekerka
instabilitás



izotrop



anizotrop

2. Nukleáció

- *növekedési centrumoké*
 - homogén
 - heterogén (idegen részecskék v. falak jelenlétében)
- *új szemcsék a növekedési fronton* (Front Menti Nukleáció = FMN)
 - heterogén (részecske-indukált)
 - homogén

pl. adott elágazási szöggel

B. Kristályosodási modellek hierarchája:

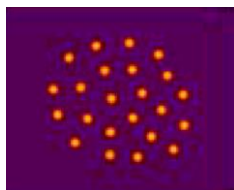


részecskék

Newton egyenletek
Langevin egyenletek
Smoluchowski egyenletek



közelítések a szabadenergia
funcionálra

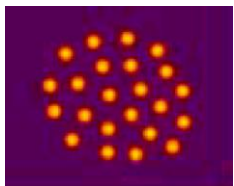


részecske sűrűség

Klasszikus sűrűség
funcionál elmélet
(CDFT, 1979 –)



gradiens sorfejtés

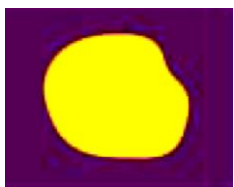


redukált részecske sűrűség

Molekuláris fázismező
elmélet (PFC, 2002 –)



coarse graining



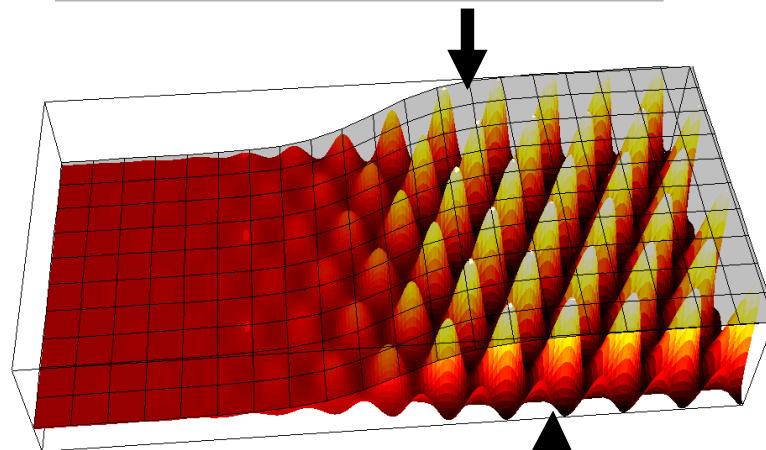
lokálisan átlagolt
(coarse grained)
rendparaméter

Fázismező (FM) elmélet
(1978/1985 – ; OM: 1998 –)

mikro-

mezo-

Konvenconális fázismező elmélet:
Szerkezeti rendparaméter, fázismező: $\phi(r, t)$



Molekuláris fázismező elmélet:
Redukált részecske sűrűség: $\psi(r, t)$

B. Kristályosodási modellek hierarchiája:

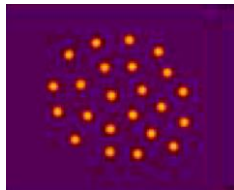


Newton egyenletek
Langevin egyenletek
Smoluchowski egyenletek

részecskék



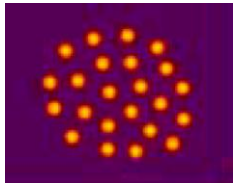
közelítések a szabadenergia
funcionálra



részecske sűrűség



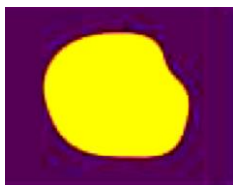
gradiens sorfejtés



redukált részecske sűrűség



coarse graining



lokálisan átlagolt
(coarse grained)
rendparaméter

Molekuláris fázismező
elmélet (PFC, 2002 –)

Fázismező (FM) elmélet
(1978/1985 – ; OM: 1998 –)

mikro-

mezo-

A. Molekuláris FM elmélet: (Phase-Field Crystal = PFC)

Brazowskii/
Swift-Hohenberg
szabadenergia:

$$\Delta F = \int d\mathbf{r} \left\{ \frac{\psi}{2} \left[-\varepsilon + (1 + \nabla^2)^2 \right] \psi + \frac{\psi^4}{4} \right\}$$

1. Diffúziós dinamika:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \nabla \cdot \left\{ M_\psi \nabla \frac{\delta F}{\delta \psi} + \zeta_j \right\}$$

2. Hidrodinamikai
sűrűség relaxáció:

Nemlineáris fluktuáló
hidrodinamika +

$$\nabla \cdot \hat{\mathbf{R}} = -\rho_0 \nabla \cdot \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho}$$

B. Konvencionális FM elmélet orientációs mezővel: (általánosított TDGL elmélet: fázis-, koncentráció-, orientációs mező)

Szabadenergia:

$$F = \int d^3\mathbf{r} f(\phi, c, \theta, \dots, \nabla \phi, \nabla c, \nabla \theta, \dots)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -M_\phi \frac{\delta F}{\delta \phi} + \zeta_\phi$$

$$\langle \zeta_\phi(\mathbf{r}, t), \zeta_\phi(\mathbf{r}', t') \rangle = 2M_\phi kT \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t')$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \left\{ M_c \nabla \frac{\delta F}{\delta c} + \zeta_j \right\}$$

$$\langle \zeta_j(\mathbf{r}, t), \zeta_j(\mathbf{r}', t') \rangle = 2M_c kT \nabla^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t')$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -M_\theta \frac{\delta F}{\delta \theta} + \zeta_\theta$$

$$\langle \zeta_\theta(\mathbf{r}, t), \zeta_\theta(\mathbf{r}', t') \rangle = 2M_\theta kT \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t')$$

1. Diffúziós instabilitások: ✓

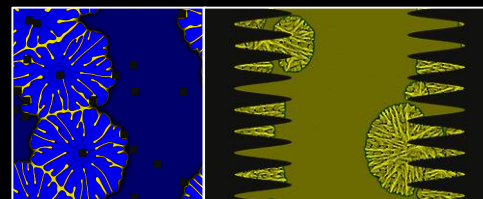
- A front menti nukleáció beépítése tette lehetővé a szferolitok, kristálykévék, és rendezetlen dendritok leírását.
- Előttünk nem foglalkoztak ilyen komplexitású mikroszerkezetek matematikai modellezésével

2. Növekedési centrumok nukleációja

- homogén (ME + zaj) Gránásy et al. *PRL* 2002 (128 hiv.)

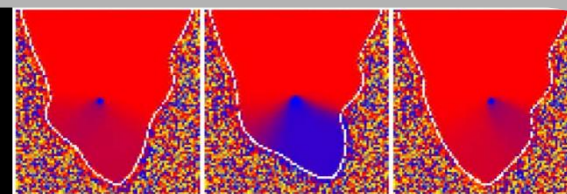


- heterogén (ME + zaj + határfeltétel) Gránásy et al. *PRL* 2007 (91 hiv.)

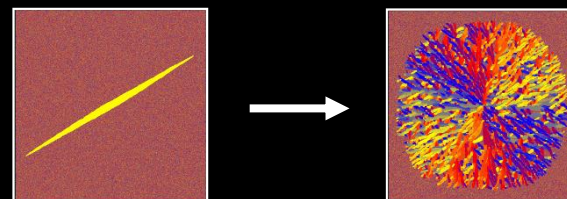


3. Front menti nukleáció (FMN)

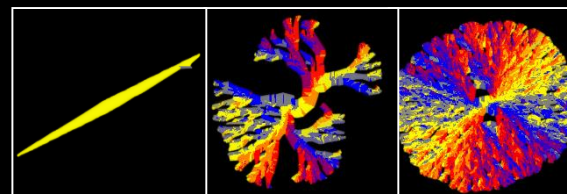
- heterogén (részecske-indukált csúcs-eltérítés) Gránásy et al. *Nature Mater.* 2003 (98 hiv.)



- homogén I. (alacsony M_0 miatt fellépő orientációs hibák) Gránásy et al. *Nature Mater.* 2004 (258 hiv.)



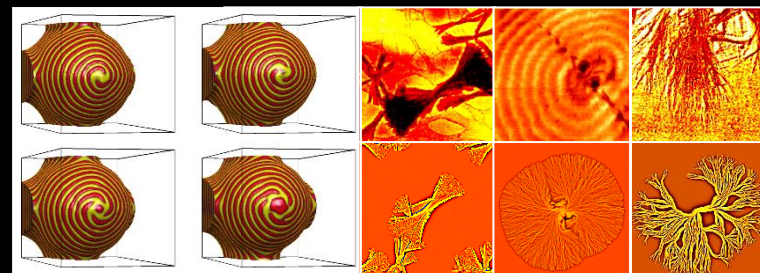
- homogén II. (preferált elágazás alacsonyenergiás szemcsehatárok irányában) Gránásy et al. *PRE* 2005 (278 hiv.)



III. Főbb kutatási irányok

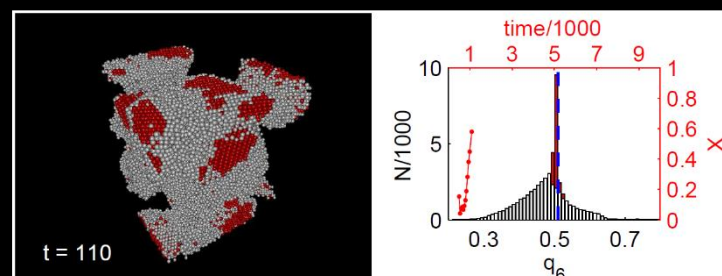
1. Komplex megszilárdulási formák modellezése:

Phys. Rev. Lett. 1999, 2002, 2007 (IF ~ 7)
 Nature Mater. 2003, 2004 (IF = 10,8; 13,5)
 Mater. Sci. Eng. Rep. 2004 (IF = 14,2)
 Adv. Mater. 2018 (IF = 22,0)



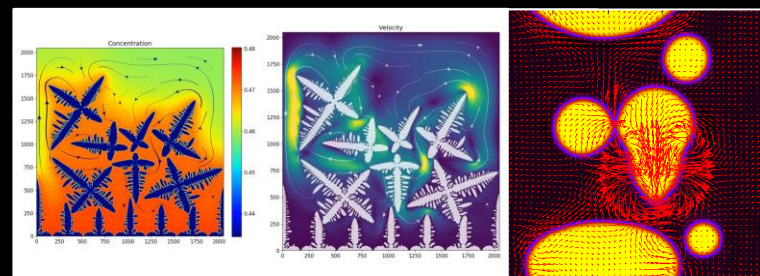
2. Nukleáció molekuláris szintű vizsgálata:

PRL 2009, 2011, 2011, 2011, 2012 (IF ~ 7)
 Adv. Phys. 2012 (IF = 34,3)
 Chem. Soc. Rev. 2014 (IF = 33,4)
 Nature Phys. 2014 (IF = 20,6)



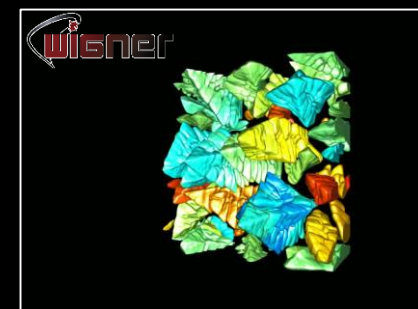
3. Több-fázisú áramlás modellezése:

MSEA 2005; JPCM 2014; (ESA Prodex/PECS szerződések)



4. A kifejlesztett modellek alkalmazása nemzetközi projektekben:

- mágneses ötvözetek optimalizálása fázisszelekcióval (ESA Prodex/PECS)
- ólommentes önkenő csapágyanyagok fejlesztése (ESA Prodex)
- magasabb hőmérsékleten működő tubinalapát anyag (EU FP 6)
- in-situ kompozitok, részecske front kölcsönhatás (ESA Prodex/PECS)
- meta-anyagok előállítás eutektikus megszilárdulással (EU FP7)
- lézeres additív előállítás modellezése (3D nyomtatás) (EU M-ERA.NET)

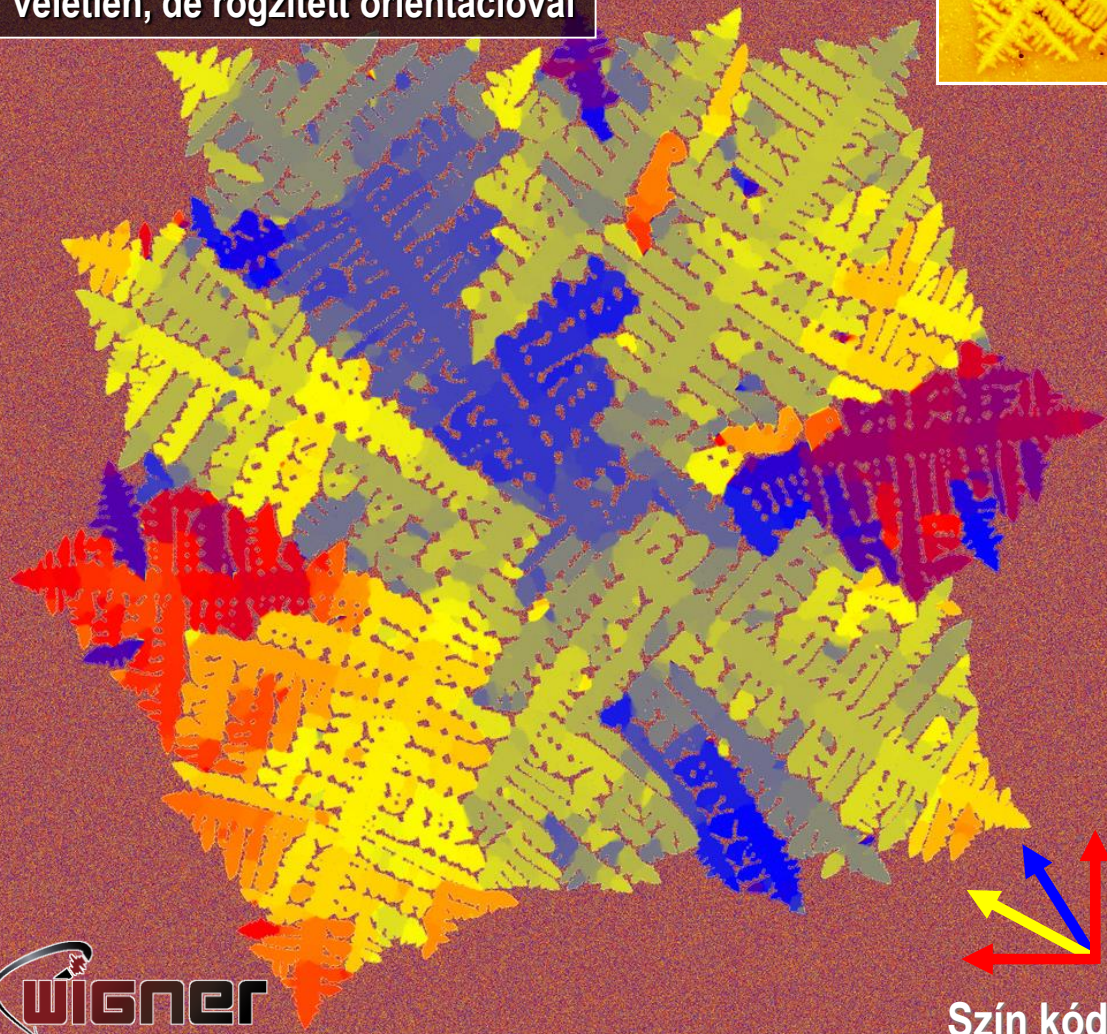


IV. Érdekes eredmények:

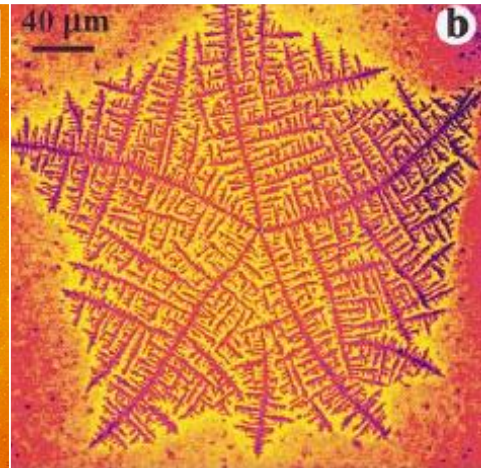
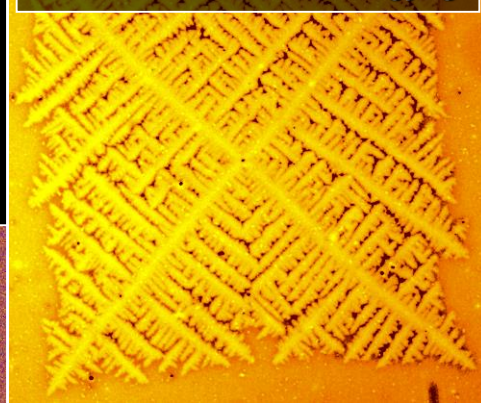
A. Dendrit vs. részecskék

Gránásy et al. *Nature Mater.* 2003

Idegen részecskék:
véletlen, de rögzített orientációval



Kísérlet: PEO/PMMA + agyag



Ferreiro et al. *PRE* 2002

Szimuláció: 3000 × 3000 rácson



B. Polikristályos szferolitok

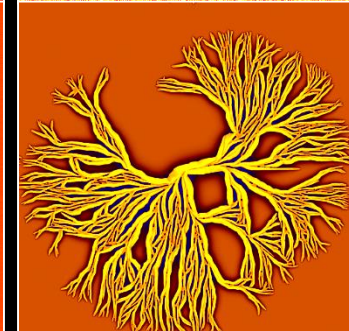
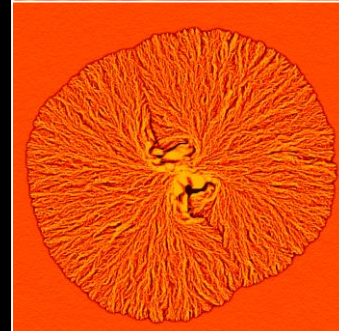
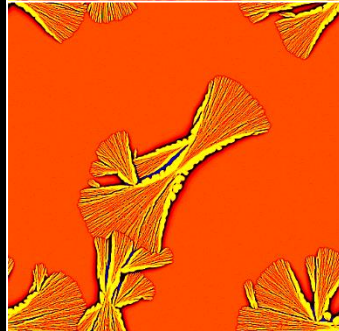
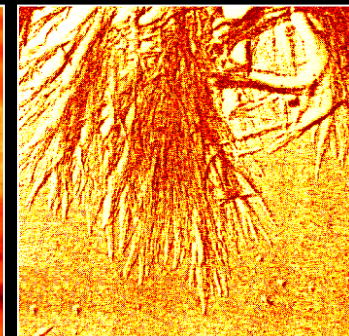
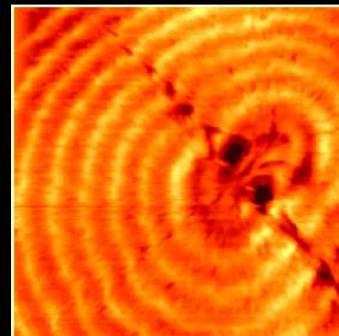
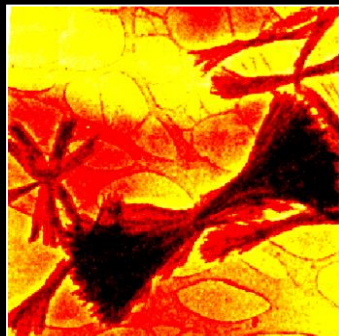
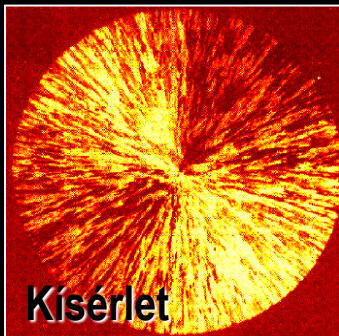
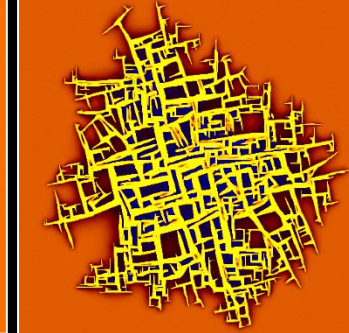
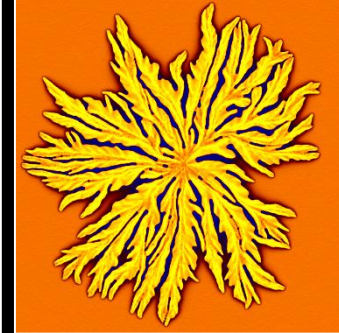
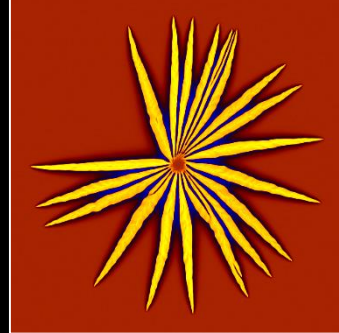
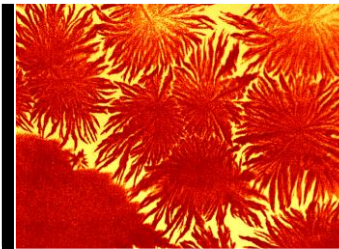
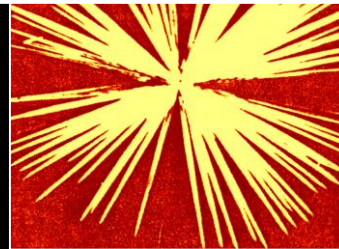
Gránásy et al. *Nature Mater.* 2004; Gránásy et al. *Phys. Rev. E* 2005, Gránásy et al. *MMTA* 2014

Szferolit: gömb v. körszerű
részben v. teljesen
polikristályos alakzat

Igen gyakori:

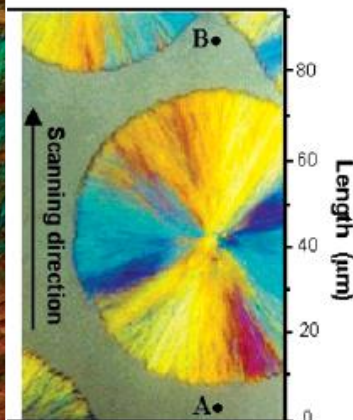
- Se
- öntöttvas (grafit szferolit)
- polimerek/biopolimerek
- fém-/oxidüvegekben
- eutektikus rendszerek
- vesekő
- koleszterin
- inzulin
- csokoládé

Morfológiai
változatosság leírása
néhány
modell paraméterrel:
(*anizotropiák, elágazási
szög, MS gödör mélysége a
szemcsehatár energiában*)

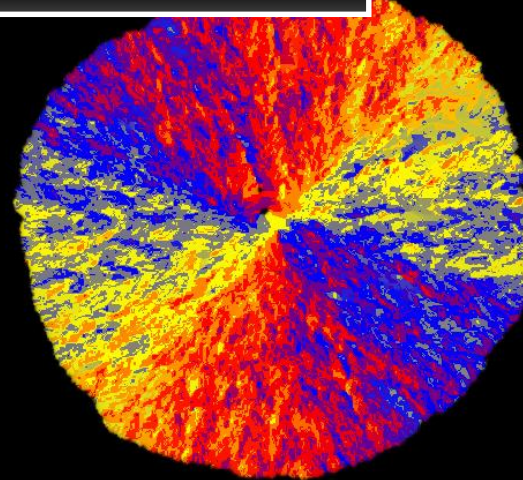


Összehasonlítás a kísérleti orientációs mezővel:

Polarizált transzmissziós
optikai mikroszkóp



Fázismező szimuláció:



Kérdés: Mi az új orientációk megjelenésének mikro-mechanizmusa???

V. Legújabb eredmények (2017 – 2018):

A. Front menti nukleáció a molekuláris FM modellben

Publikáció: Podmaniczky ... Gránásy *Phys. Rev. E* 2017

Redukált részecske sűrűség

Orientációs térkép

Voronoi térkép

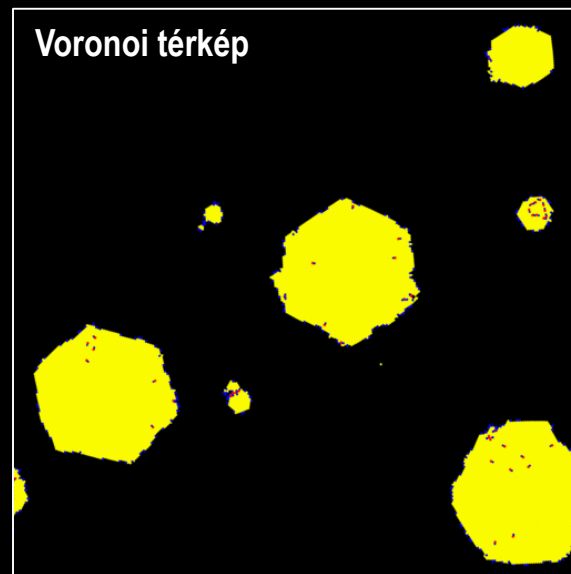
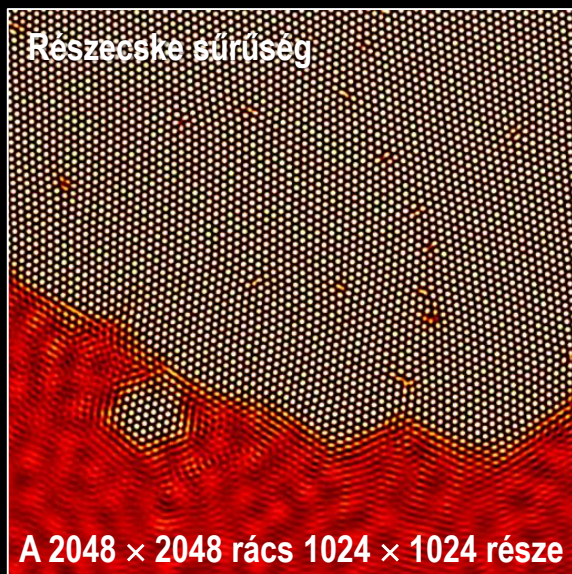
$|g_6|$

A molekuláris FM szimulációkban két mechanizmus figyelhető meg az új orientációk megjelenésére:

- Nukleáció a front előtt
- Diszlokációk képződése felületi mélyedésekben (cusp-okban)

Nukleáció sűrűség hullámok interferenciájával a front előtt

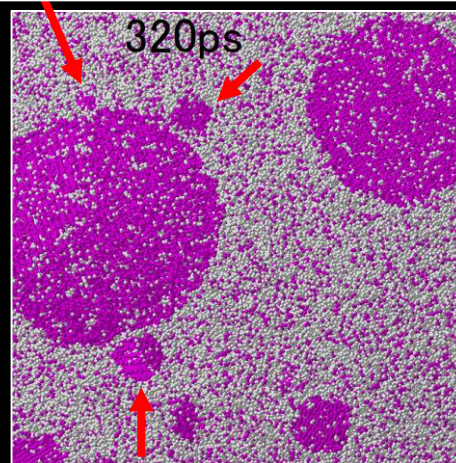
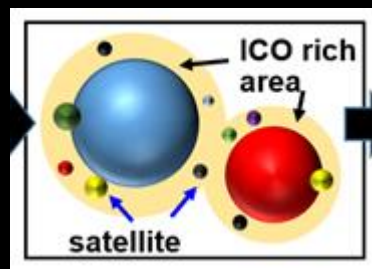
[molekuláris FM (PFC) modell]: Podmaniczky ... Gránásy *Phys. Rev. E* 2017



Front előtti nukleáció \Rightarrow A nukleáció valószínűbb a kristályok közelében, mint a tömbi folyadékban

MD 1 milliárd Fe atomra: Shibuta et al. *Nature Comm.* 2017

Szatellit szemcsék:
(vörös nyilak)



B. Kétlépcsős nukleáció a molekuláris FM modellben Fe esetén

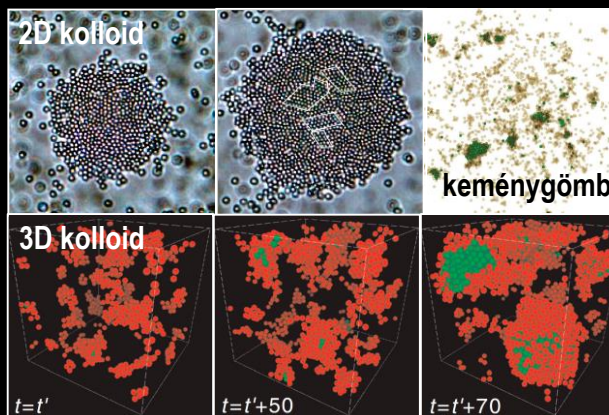
Publikáció: Podmaniczky ... Gránásy J. *Cryst. Growth* 2017

Motiváció:

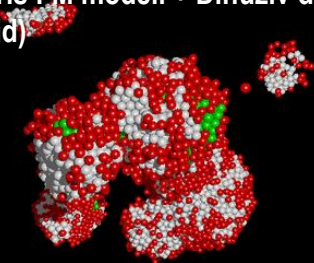
Amorf prekursor segítheti a kristály nukleációt:

- 2D és 3D kolloid szuszpenziókban
- Keménygömb rendszer (MC)
- Molekuláris FM modell, diffúzív din. (kolloid)
- MRCO = középtávú kristályszerű rend

Atomos/molekuláris folyadékokban?



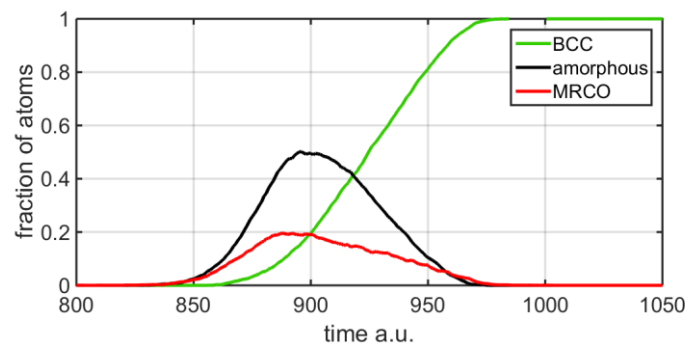
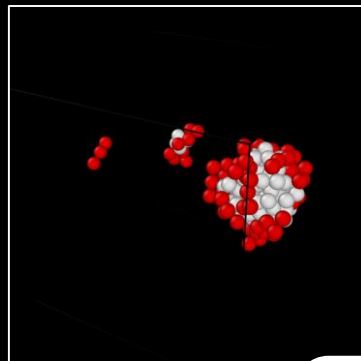
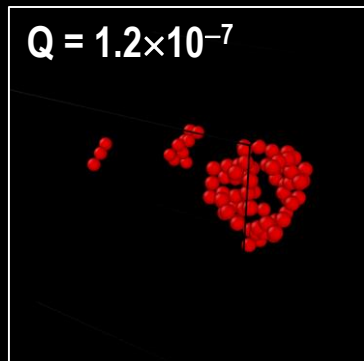
Molekuláris FM modell + Diffúzív dinamika (3D kolloid)



Kristály
MRCO
Amorf

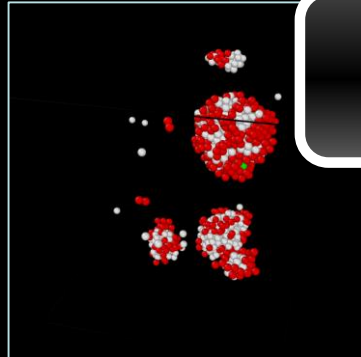
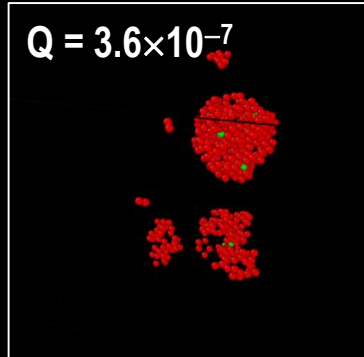
Tóth et al. *Phys. Rev. Lett.* 2011
Gránásy et al. *Chem. Soc. Rev.* 2014

Molekuláris FM modell + fluktuáló nem-lineáris hidrodinamika: → Linearizált hidrodinamika, Fe: Podmaniczky et al.

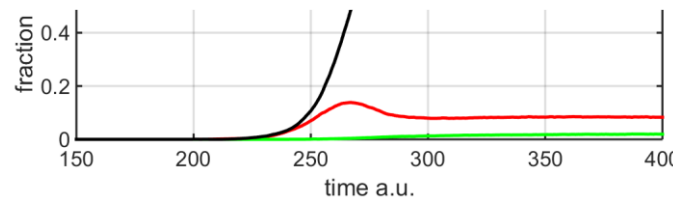


$$Q = d\varepsilon/dt$$

BCC: $\overline{q_6} > 0.4$
MRCO: $\overline{q_6} \in [0.28, 0.4]$
Amorf: $\overline{q_6} < 0.28$



Fémes folyadékokban is kétlépcsős a kristály nukleáció:
Amorf prekursor + MRCO → Kristályos fázis



C: Biológiai kristályosodási jelenségek vizsgálata (KKP-17)

(Együttműködések: I. Zlotnikov, B CUBE – Center for Molecular Bioengineering, Technical University Dresden;

P. Gilbert, Dept. Physics, University of Wisconsin, Madison, USA)

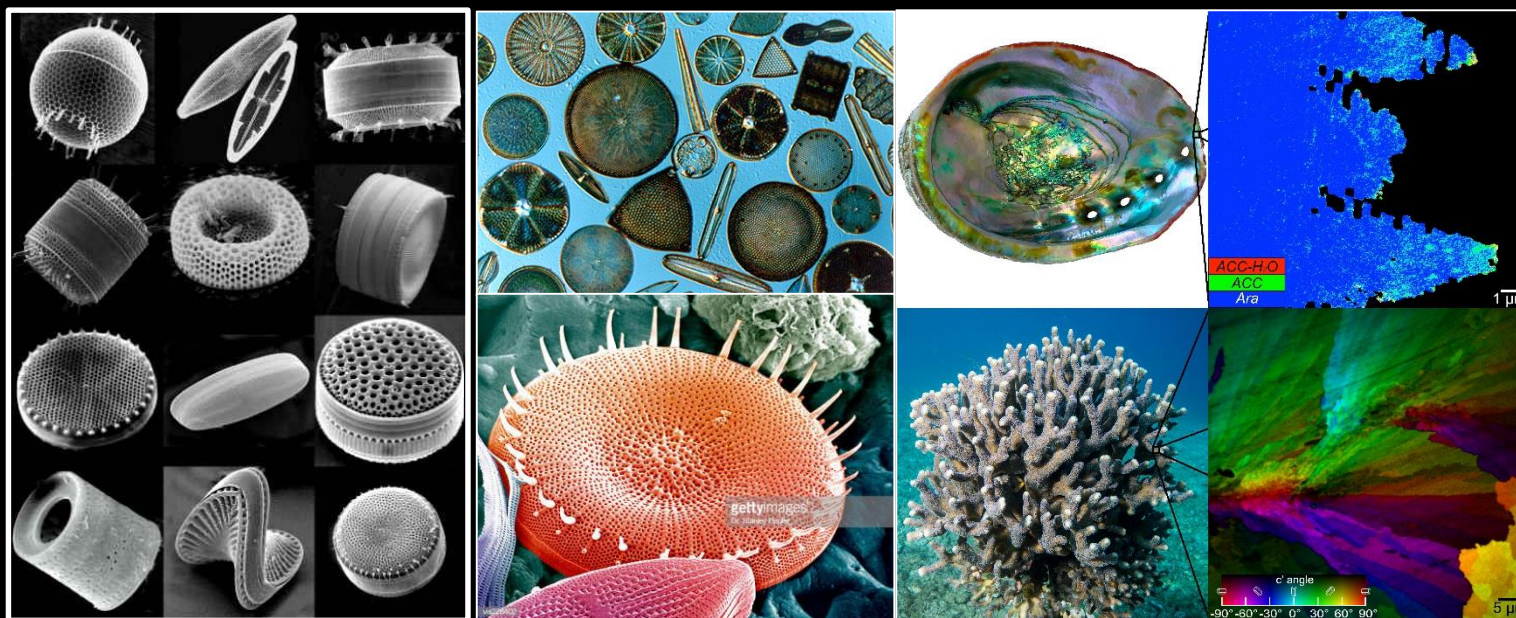
Publikáció: Schoeppler, Gránásy et al. *Adv. Mater.* 2018

Biomineralizáció: hierarchikusan strukturált szerves-szervetlen kompozitok létrejötte biológiai rendszerekben, mint pl.:

- csontok, fogak
- vesekő
- koleszterin lerakódása az érfalon
- kovamoszatok váza
- kagylóhéj
- korallok (szferolitok szerkezet)
- stb.

UNIVERZALITÁS?

Milyen mértékig alkalmazható a fázismező elmélet a biológiai kristályosodás leírására?



Szferolitok

C: Biológiai kristályosodási jelenségek vizsgálata (KKP-17)

(Együttműködések: I. Zlotnikov, B CUBE – Center for Molecular Bioengineering, Technical University Dresden;

P. Gilbert, Dept. Physics, University of Wisconsin, Madison, USA)

Publikáció: Schoeppler, Gránásy et al. *Adv. Mater.* 2018

Biomineralizáció: hierarchikusan strukturált szerves-szervetlen kompozitok létrejötte biológiai rendszerekben, mint pl.:

- csontok, fogak
- vesekő
- koleszterin lerakódása az érfalon
- kovamoszatok váza
- kagylóhéj
- korallok (szferolitos szerkezet)
- stb.

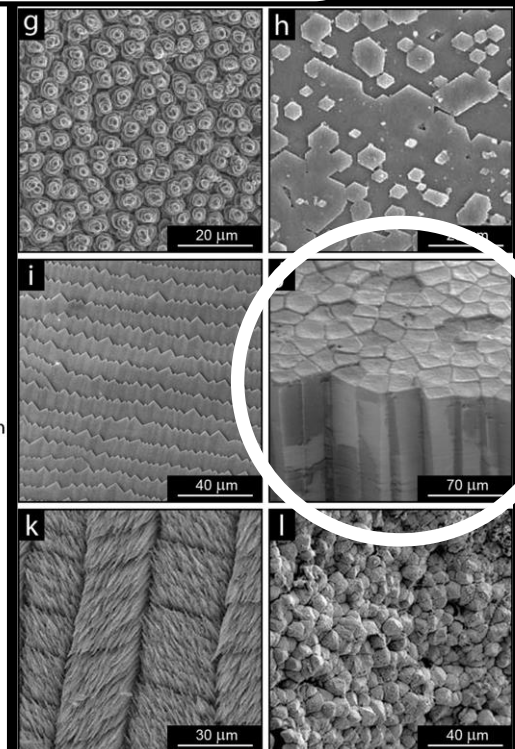
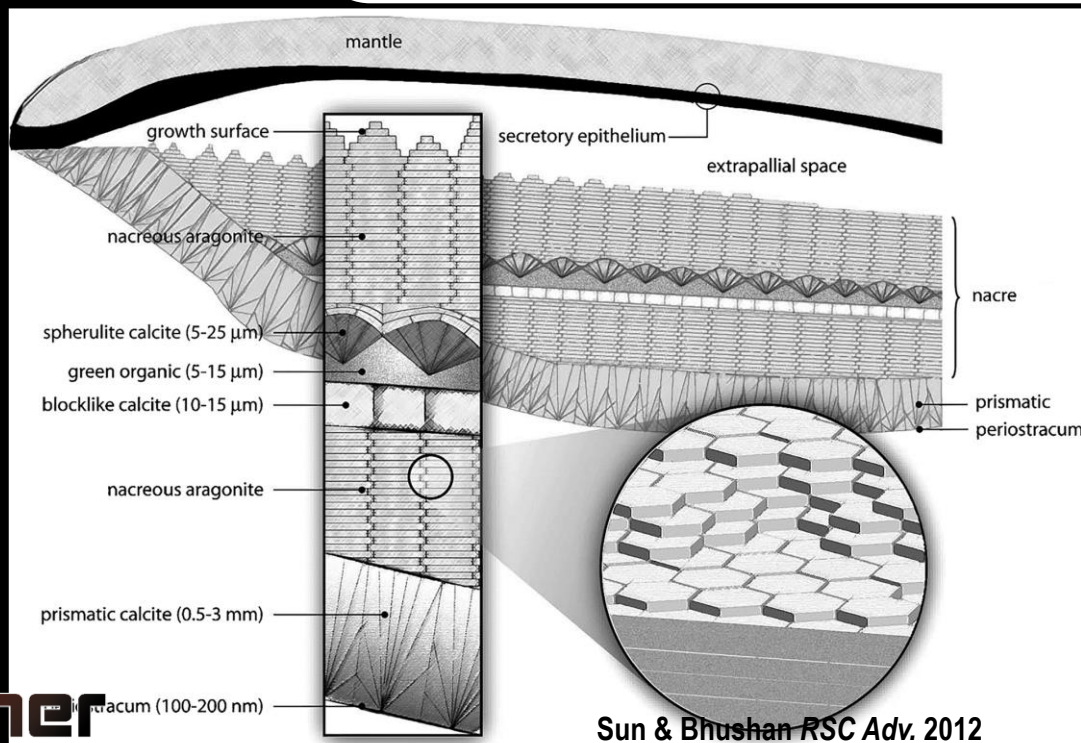
Kezdjük valami viszonylag egyszerűvel:

Kagylóhéj képződése?

Az élőlény közvetve szabályozza a folyamatot a kristályosodási front előtti (extrapallialis) tartomány összetételének változtatásával.

Miért érdekes? Mikroszerkezete miatt meglepően ellenálló kompozit ...

Szobahőmérsékleten működő környezetbarát technológia kompozitok előállítására?

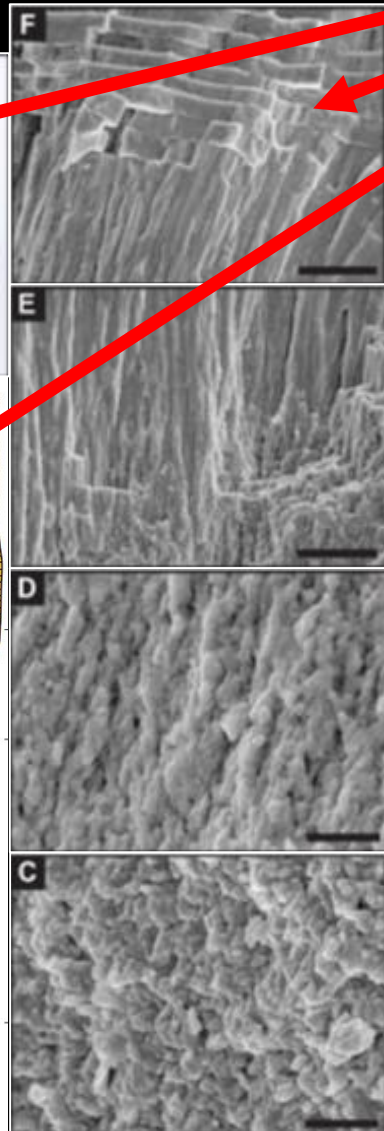
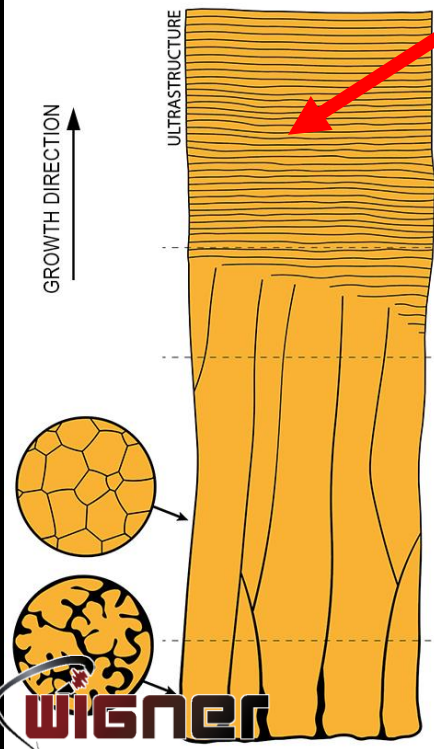


Sun & Bhushan *RSC Adv.* 2012

1. Kagylóhéj mikroszerkezetének modellezése: Schoeppler, Gránásy et al. Adv. Mater. 2018

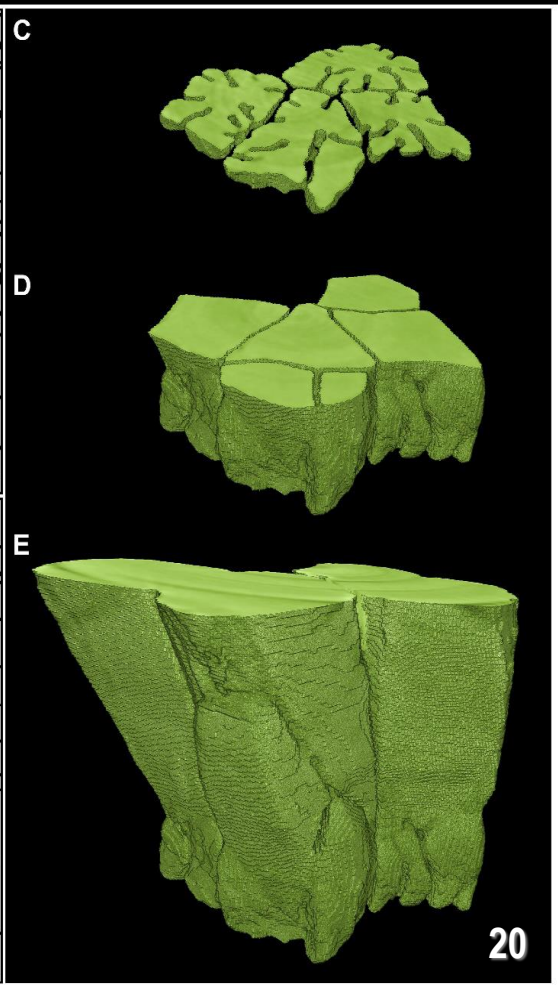
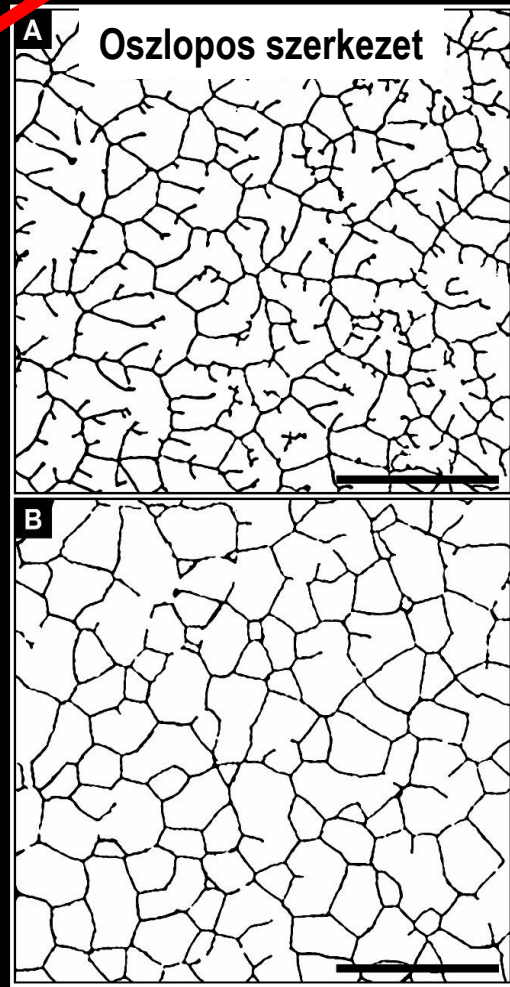
Mikroszerkezet (kísérlet):

Unio Pictorum



Gyöngyház

I. Zlotnikov et al. (TUD) SEM/szinkrotron röntgen mikrotomográfia (ESRF)



EBSD vs. Fázismező elméleti szimuláció

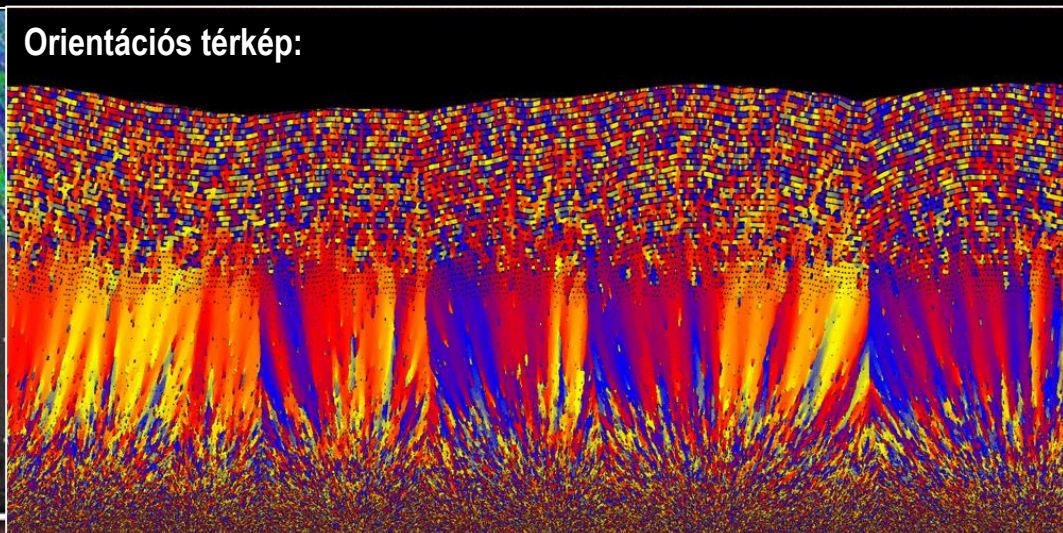
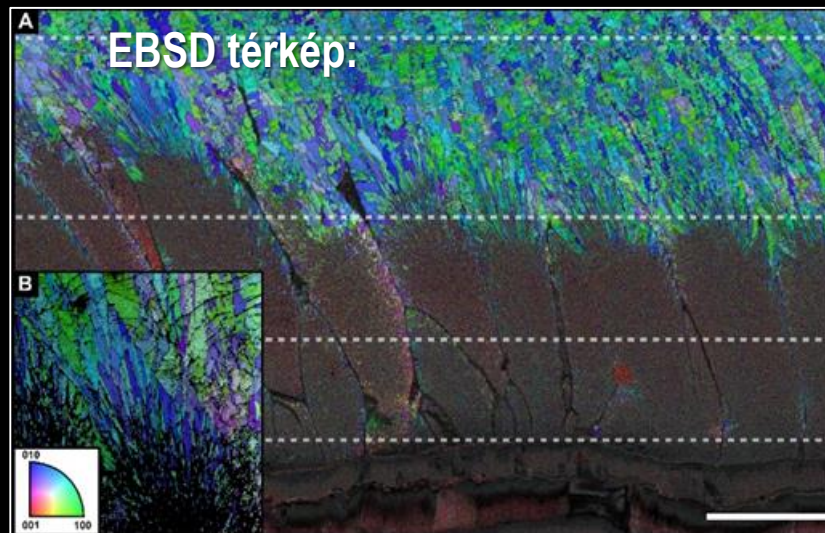
Binér fázismező modell:

- CC + kitin alapú szerves anyag
- ideális/reguláris oldat, elhanyagolható anizotrópia
- exponenciálisan csökkenő túltelítés

Schoeppler, Gránásy et al. *Adv. Mater.* 2018

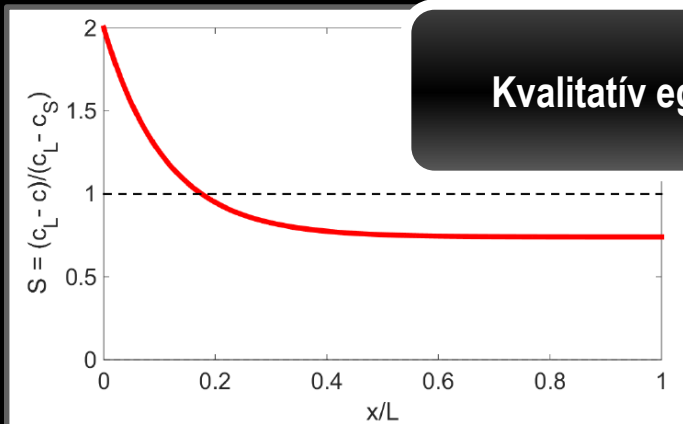
EBSD térkép:

Orientációs térkép:



EBSD térkép

Összetétel térkép:



Kvalitatív egyezés kísérlet és szimuláció között

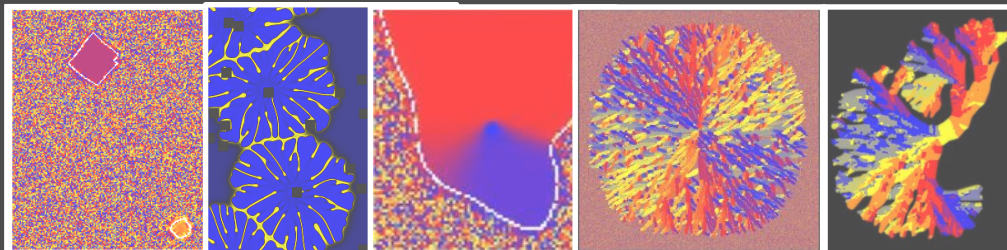
Túltelítés-pozíció kapcsolat



V. Összefoglaló:

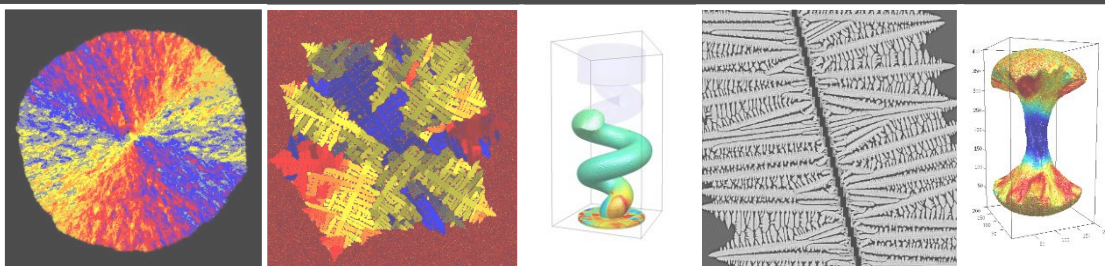
I. Nukleáció + orientációs mező esetén:

- Homogén/heterogén
- Front menti nukleáció (FMT):
 - részecske indukált
 - homogén módusok



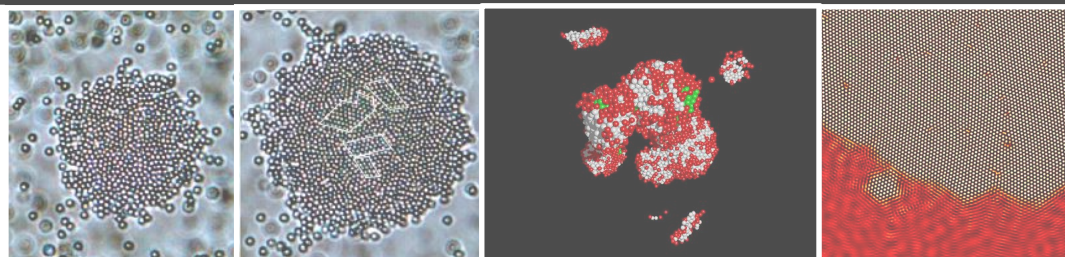
II. Nukleáció és mikroszerkezet:

- Komplex polikristályos alakzatok leírása
 - szferolitok, rendezetlen dendritek,
 - fraktálszerű aggregátumok, stb.
- Ipari célú anyagfejlesztés támogatása



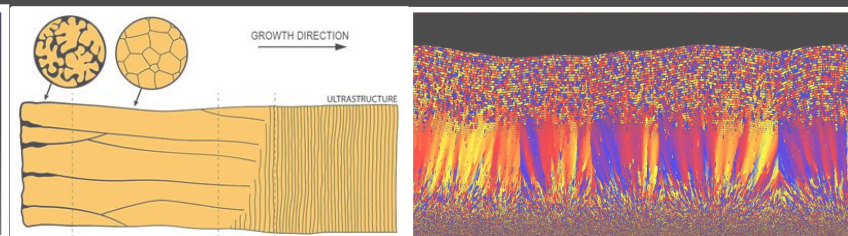
III. Molekuláris fázismező elmélet:

- Amorf prekursor kolloidban/egyszerű folyadékban
- Front menti nukleáció mikroszópikus mechanizmusai
 - front előtti nukleáció
 - diszlokáció nukleáció cusp-ban



IV. A kagylóhéj/korall-váz mikroszerkezete:

- Kagylóhéj: Vátozó hajtóerő \Rightarrow morfológiai átmenet
- Kvalitatív egyezés kísérlet és szimuláció közt
- Korall: Apró kristályok kéződésére lehetséges magyarázat





Podmaniczky Frigyes

Tegze György

Korbuly Bálint

Pusztai Tamás

Rátkai László

Gránásy László

Tóth Gyula

Köszönetnyilvánítás

Középiskolai fizika tanárnőmnek: Széplaki Jenőnének[†]

Egyetemi oktatóimnak: Tél Tamásnak, Rácz Zoltánnak, Sasvári Lászlónak, Kondor Imrének, ...
Tichy Gézának és Szabó Györgynek, ...
Zawadowski Alfrédnak[†] és Mihály Lászlónak (szilárdtest-fizika speci)

Témavezetőimnek: Kemény Tamásnak és Lovas Antalnak

Az MTA SZFKI/Wigner FK SZFI Szerkezeti Kutatócsoport tagjainak: Faigel Gyulának, Tegze Miklósnak,
Bortel Gábornak, Oszlányi Gábornak, Kamarás Katalinnak és Pekker Sándornak ...

Jelenlegi és korábbi munkatársaimnak: Pusztai Tamásnak, Tóth Gyulának, Tegze Györgynek,
Podmaniczky Frigyesnek és Börzsönyi Tamásnak ...

Külföldi munkatársaimnak: James A. Warrennek, Jack F. Douglasnak, David W. Oxtobynak

Az MTA SZFKI/Wigner FK SZFI Elméleti Osztály kutatóinak: Iglói Ferencnek, Sütő Andrásnak,
Sólyom Jenőnek és Tüttő Istvánnak

A volt MTA SZFKI és az MTA Wigner SZFI igazgatóinak: Kroó Norbertnek, Kollár Jánosnak[†],
Buka Ágnesnek és Czitrovsky Aladárnak

Az MTA Wigner FK főigazgatójának: Lévai Péternek

Az MTA SZFKI/Wigner FK kutatóközösségének

Ajánlóimnak: Bíró Lászlónak, Domokos Péternek, Faigel Gyulának, Kamarás Katalinnak,
Kroó Norbertnek, Lévai Péternek, Mihály Györgynek, Rácz Zoltánnak,
Sólyom Jenőnek és Vincze Imrének