

# Polikristályos megszilárdulási formák és szemcsedurvulás leírása a fázismező elmélet keretében

Doktori értekezés tézisei

**Korbuly Bálint**

Magyar Tudományos Akadémia

Wigner Fizikai Kutatóközpont

Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet

Témavezető: Dr. Gránásy László, az MTA doktora



ELTE TTK Fizika Doktori Iskola

Iskolavezető: Prof. Dr. Tél Tamás, az MTA doktora

Anyagtudomány és szilárdtestfizika program

Programvezető: Prof. Dr. Groma István, az MTA doktora

Budapest

2018



## Bevezetés és célkitűzések

A szilárd anyagok jelentős része polikristályos szerkezetű, azaz nagyszámú kristályszemcséből áll. Ezen anyagok tulajdonságait nagyban meghatározza a mikroszerkezetük, vagyis a benne található kristályszemcsék méret-, összetétel- és alak eloszlása. Éppen ezért fontos kérdés annak meghatározása, hogy a mikroszerkezet miképpen alakul ki és hogyan befolyásolható. A megszilárdulás során kialakuló polikristályos szerkezeteket általában három osztályba lehet sorolni: (1) az egymáson felütköző globuláris, vagy dendrites kristályszemcsék alkotta szerkezet; (2) polikristályos növekedési forma, mely során a növekedési front mentén újabb és újabb kristálytani orientációk jelennek meg, mely pl. a szferolitok kialakulásához vezet; (3) az egymáson felütköző polikristályos növekedési formák.

A polikristályos anyagok mikroszerkezetét befolyásoló másik ismert és régóta kutatott jelenség a megszilárdulást követő szemcsedurvulási folyamat. Ennek során, főként a szemcsehatárokon felhalmozott többlet szabadenergiát csökkentendő, a rendszert alkotó kristályos szemcsék átlagos szemcsemérete növekszik méghozzá időben hatványfüggvény szerint, a szemcseméret eloszlás pedig időben önhasonló módon változik, vagyis az átlagos szemcsemérettel normált redukált szemcseméret eloszlás egy határeloszláshoz tart. A jelenséget, viszonylagos egyszerűsége ellenére, a bonyolult geometriai viszonyok miatt máig nem sikerült kielégítően leírni, az arra vonatkozó elméletek és szimulációk, valamint kísérleti eredmények sokszor ellentmondanak egymásnak.

A disszertációmban leírt munkám három témakör köré csoportosul. Az első a polikristályos megszilárdulási formák leírása az orientációs mezőn alapuló fázismező modellek segítségével. Ennek alapjául a munkám megkezdése előtt nem sokkal megjelent új orientációs mezős modell<sup>1</sup> szolgált. A céloom annak vizsgálata volt, hogy a polikristályos megszilárdulási jelenségek miként írhatók le az új modell keretében. A második témakör kiindulópontját egy szintén nemrég megjelent kísérleti összefoglaló cikk<sup>2</sup> szolgáltatta, amely megmutatta, hogy a kvázi-kétdimenziós vékony fém filmekben kialakuló mikroszerkezet egyik fő jellemzője a redukált szemcseméret eloszlás egy lognormális görbével leírható határeloszláshoz (LGSD= Limiting Grain Size Distribution) tart, valamint, hogy a fenti viselkedés független a fizikai paraméterek széles tartományban történő megváltoztatásától. A bemutatott lognormális eloszlás eltér a legtöbb elméleti és szimulációs jóslattól, mely eloszlást kizárólag egy atomisztikus elmélet, az ún. atomisztikus fázismező elmélet (PFC=Phase-Field Crys-

<sup>1</sup>Henry, Hervé, Jesper Mellenthin, and Mathis Plapp. "Orientation-field model for polycrystalline solidification with a singular coupling between order and orientation." *Physical Review B* 86.5 (2012): 054117.

<sup>2</sup>Barmak, K., et al. "Grain growth and the puzzle of its stagnation in thin films: The curious tale of a tail and an ear." *Progress in Materials Science* 58.7 (2013): 987-1055.

tal) írja le<sup>3</sup>. Míg a korábbi elméletek a jelenség jelentős leegyszerűsítésén lapultak, addig a PFC a kristály atomi felbontása révén a jelenségek széles skáláját veszi figyelembe. Célom ezért az volt, hogy megtaláljam azt a minimális modellt, amely már képes visszaadni a megfelelő LGSD-t. A harmadik témakörnél az orientációs mezőn alapuló fázismező modellekben megjelenő topológiai hibák problematikáját jártam körbe. Ennek kiindulópontját az az észrevétel adta, hogy orientációs mezős modellekkel leírt polikristályos szerkezetekben – pusztán a választott rendparaméter következtében – topológiai hibák jelenhetnek meg, amelyek nem megfelelően gondos kezelés esetén jelentősen befolyásolhatják a rendszer dinamikáját. Itt a jelenség mélyebb megértése és lehetséges megoldások vizsgálata volt a célom.

## Alkalmazott módszerek

A fázisátalakulások során kialakuló morfológiák, így a polikristályos mikroszerkezetek leírásának legkézenfekvőbb eszköze a fázismező elmélet. A fázismező elmélet skalár rendparaméteren, a fázismezőn alapszik, amely általános esetben tetszőleges fázisok leírására alkalmazható. Az általam vizsgált esetekben a fázismező a kristályos rendeződés, így a folyadék-szilárd átalakulás rendparamétere. A polikristályos rendszerek leírására a fázismezőt ki kell egészíteni egy, a lokális kristálytani orientációt megadó orientációs mezővel. Az így kapott leírási formát nevezzük orientációs mezőn alapuló fázismező elméletnek. A rendszer dinamikája egy Ginzburg-Landau típusú szabadenergia funkcionálon alapszik, amelyben a fázis- és orientációs mező további fizikai mennyiségekhez, mint pl. hőmérséklet, összetétel, stb. csatolódik. A rendparaméterek időfejlődését leíró mozgásegyenleteket a nem-egyensúlyi termodinamikából származtatott lineáris-válaszelmélet szerint kaphatjuk, amelyek így hagyományos variációs dinamikát követnek.

A polikristályos megszilárdulási formák leírásához a kétkomponensű rendszerek egyszerű ideális oldat modelljét, míg a szemcsedurvulási folyamathoz egy egyszerűbb, egykomponensű termodinamikát használtam.

A rendszer időfejlődését leíró nemlineáris differenciálegyenleteket négyzetrácson diszkrétizálva egyszerű véges differencia módszerrel oldottam meg explicit Euler időléptetéssel. A szimulációkat, a szükséges nagyobb erőforrás miatt CPU klasztereken, illetve grafikus kártyákon futtattam.

---

<sup>3</sup>Backofen, R., et al. "Capturing the complex physics behind universal grain size distributions in thin metallic films." *Acta Materialia* 64 (2014): 72-77.

## Tézispontok

1. A közelmúltban megjelent egy olyan új, orientációs mezőn alapuló fázismező modell, melyben az orientációs mezőre vonatkozó gradiens-négyzet tag a fázismező szinguláris függvényével szorozva jelenik meg a szabadenergia sűrűségben. Megmutattam, hogy ebben az új modellben az orientációs mobilitás megfelelő megválasztása mellett az orientációs mező kiterjeszhető a folyadék fázisra, ahol az térben és időben fluktuál, miközben az orientációs fluktuációk amplitúdója a folyadék szilárd határfelületen a szilárd fázis felé haladva zérusra csökken. Az így a folyadék fázisra is kiterjesztett orientációs mező segítségével megmutattam, hogy a modell képes a termikus fluktuációk indukálta nukleációs jelenségek, valamint a növekedési front menti nukleáció jelenségén keresztül a polikristályos megszilárdulási formák széles körének leírására. [P1]
2. Kétdimenziós polikristályos rendszerekben végbemenő szemcsedurvulási folyamatokat elsőként vizsgáltam orientációs mezőn alapuló fázismező modellek keretében. A Kobayashi és munkatársai [1] valamint a Mellenthin és munkatársai [2, 3] által javasolt orientációs mezőn alapuló fázismező modellek hasonló szemcseméret határeloszlásra vezetnek. Az utóbbi jó egyezést mutat a szemcseméret határeloszlásra vonatkozó szabadenergiát, ill. felületi szabadenergiát minimalizáló számítógépes modellekből kapott eredmények többségével, ám szignifikánsan eltér a kísérletekben, illetve az atomisztikus fázismező elméletben megfigyelt lognormális eloszlástól. [P1,P2]
3. Az orientációs mezőn alapuló fázismező elméletek segítségével megmutattam, hogy a szemcseméret határeloszlás kritikusan érzékeny a kisszögű szemcsehatárok detektálására a kiértékelés során. Fokozatosan változtatva a kiértékelés miszorientáció-felbontó képességét folytonos átmenetet tudtam képezni a korábbi modellekkel kapott szemcseméret határeloszlás és a kísérletekben tapasztalható közeli lognormális eloszlás között. A korábbi elméletek által jóslathoz hasonló eloszlást akkor kapunk, amennyiben a kisszögű szemcsehatárokat nagy pontossággal detektáljuk, a kísérleti eredményekhez közeli lognormális eloszlás viszont akkor várható, amennyiben a kiértékelés miszorientáció-felbontó képessége nem éri el a néhány fokot. [P1, P2]
4. Az orientációs mező lehetséges értékei egységkörre képezhetők le, és egy topológiailag

nem egyszeresen összefüggő halmazt képeznek. Ennek az alábbi következményeit tartam fel. (i) Tetszőleges orientációs viszony mellett két, egymásba folytonosan át nem alakítható szemcsehatár megoldás lehetséges. (ii) Amennyiben egy szemcsehatáron megjelenik egymás mellett a két eltérő megoldás, a találkozásuknál topológiai hiba keletkezik, melynek környezetében a mező gradiense divergál. (iii) Szemcsehatárok találkozásánál kialakuló hármass határpontokban megfelelő orientációs viszonyok esetén topológiai hibának kell fellépnie. (iv) A számítógépes szimulációk során megvalósuló polikristályos szerkezetek időfejlődését lényegesen befolyásolhatja a topológiai hibák jelenléte. [P3]

5. A nem-fizikai topológiai hibák kiküszöbölése érdekében új fázismező modelleket dolgoztam ki. Ezek a hagyományos skalár orientációs mező kiterjesztésén alapulnak. Egyik esetben az orientációs mezőt kiterjesztettem a három dimenziós egységgömb felszínére, míg a másikban Landau-de Gennes típusú potenciál mellett a két dimenziós síkra. Az így kiterjesztett orientációs rendparaméterek által felvehető értékek már egyszeresen összefüggő halmazt képeznek, így bennük, konstrukciójuknál fogva topológiai hibák nem képződhetnek. Demonstráltam, hogy ezen módszerek alkalmazásával a szokásos orientációs modellekben képződő topológiai hibák szemcsehatármozgásra gyakorolt nem-fizikai hatása valóban elkerülhető. [P3]

## Publikációk

- [P1]: B. Korbuly, T. Pusztai, G. I. Tóth, H. Henry, M. Plapp, L. Gránásy: "Orientation-field models for polycrystalline solidification: Grain coarsening and complex growth forms." *Journal of Crystal Growth* 457 (2017): 32-37.
- [P2]: B. Korbuly, T. Pusztai, H. Henry, M. Plapp, M. Apel, L. Gránásy: "Grain coarsening in two-dimensional phase-field models with an orientation field." *Physical Review E* 95.5 (2017): 053303.
- [P3]: B. Korbuly, M. Plapp, H. Henry, J.A. Warren, L. Gránásy, T. Pusztai: "Topological defects in two-dimensional orientation-field models for grain growth." *Physical Review E* 96.5 (2017): 052802.

**További publikációk:**

- [P4]: L. Gránásy, L. Rátkai, A. Szállás, B. Korbuly, G.I. Tóth, L. Környei, T. Pusztai (2014): „Phase-Field Modeling of Polycrystalline Solidification: From Needle Crystals to Spherulites—A Review”. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 45(4), 1694-1719.
- [P5]: N. Hendler, E. Mentovich, B. Korbuly, T. Pusztai, L. Gránásy, S. Richter (2015): „Growth control of peptide-nanotube spherulitic films: Experiments and simulations”. *Nano Research*, 8(11), 3630-3638.

# Irodalomjegyzék

- [1] Ryo Kobayashi, James A Warren, and W Craig Carter. A continuum model of grain boundaries. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 140(1):141150, 2000.
- [2] Hervé Henry, Jesper Mellenthin, and Mathis Plapp. Orientation-eld model for polycrystalline solidification with a singular coupling between order and orientati- on. *Physical Review B*, 86(5):054117, 2012.
- [3] Jesper Mellenthin, "Phase-Field Modelling of polycrystalline Solidification", Palaiseau, France, 2007