A polikristályos megszilárdulás fázismező modellje - nukleáció és növekedés

MTA doktori értekezés

Pusztai Tamás





Magyar Tudományos Akadémia Wigner Fizikai Kutatóközpont Szilárdtest-fizikai és Optikai Intézet

2013. április 30.

Tartalomjegyzék

Bevezetés A megszilárdulással kapcsolatos alapfolyamatok	3
	7
A fázismező modell alapjai	11
A fázismező értelmezése	11
Egyszerű, kétkomponensű fázismező modell	13
A Warren–Böttinger szabadenergia-sűrűség	14
A Folch–Plapp szabadenergia-sűrűség	16
A $p(\phi)$ és $g(\phi)$ függvények	17
Időfüggetlen megoldások: Euler–Lagrange egyenletek	18
Az egyensúlyi szilárd-folyadék határfelület	19
Időfüggő megoldások: mozgásegyenletek	22
Anizotrópia	23
Krisztallográfiai orientáció	25
Csíraképződés	29
Homogén csíraképződés	29
Heterogén csíraképződés	31
Felületek jellemzése a fázismező modellben	33
A használt modellek	35
A használt numerikus eljárások	36
"A" modell	37
"B" modell	40
"C" modell	43

A modellek összehasonlítása	45
Növekedés	49
A kétdimenziós polikristályos fázismező modell	51
"Szédelgő" dendritek	51
Orientációs kvencselés	56
Szferolitok	61
A háromdimenziós polikristályos fázismező modell	68
Az orientációs mező három dimenzióban	68
Kvaterniók	69
Orientációs különbség és szabadenergia-járulék	70
Mozgásegyenletek	73
Kristályszimmetriák	75
Alkalmazások	77
Egykristályok	78
Polikristályos megszilárdulás	79
Komplex polikristályos növekedési formák	80
Összefoglalás, tézispontok	85
A tézispontokhoz kapcsolódó publikációk	88
Köszönetnyilvánítás	91
Általános irodalomjegyzék	93
Egyéb hivatkozások	101
Címlapok	103

Bevezetés

A legtöbb technikai szempontból fontos anyag kristályos szerkezetű. A kristályos anyagok előállítása során fontos szerepet játszik az olvadék állapotból történő megszilárdulás valamilyen formája. A megszilárdulás *nukleációval (csíraképző-déssel)* kezdődik, és az ennek során kialakuló, kritikus méretet meghaladó heterofázisú fluktuációk, kristályszemcsék *növekedésével* folytatódik. A megszilárdulás ezen két fő lépése során alakul ki a fizikai tulajdonságokat nagyban meghatározó mikroszerkezet, azaz a több eltérő orientációjú kristályszemcséből felépülő *polikristályos anyagok* szemcséinek méret-, alak- és összetétel-eloszlása. Ettől függenek például a mechanikai és mágneses tulajdonságok, de a korrózióállóság is.

A mikroszerkezet kialakulásának megértése és kontrollálása tehát tudományos és gyakorlati szempontból is óriási jelentőségű. Bár az emberiség pl. a fémeszközök előállítása során több ezer éves tapasztalatra tett szert, a kialakult atomi- és mikorszerkezetek leírása, továbbá az előállítás során végbemenő folyamatok megértése nagyjából száz éve, az alapvető szerkezetkutatási módszerek felfedezésével (pl. röntgendiffrakció) kezdődött meg. Az azóta kifejlesztett elméleteknek és kísérleti technikáknak köszönhetően anyagtudományi ismereteink folyamatosan és gyorsan bővülnek. Az elméleti módszerek fejlődésének nagy lökést adott számítógépek sebességének legutóbbi időkben tapasztalható robbanásszerű növekedése. Olyan számításigényes feladatok váltak megoldhatóvá amelyekről ezt korábban elképzelni sem lehetett. Manapság már lehetséges egy adott ötvözet termodinamikai tulajdonságainak, fázisdiagramjának számítógépen történő meghatározása [CALPHAD módszerek, pl. THERMOCALC], az anyag elektronszerkezetének kiszámítása [kvantumkémiai programok, pl. VASP], vagy akár a megszilárdulási

folyamatok atomi szintű modellezése [molekuladinamika programok, pl. GRO-MACS].

A gyors fejlődés ellenére tennivaló akad még bőven, hiszen modern világunk kihívásaihoz egyre újabb és jobb anyagok kifejlesztése szükséges. Az energiafelhasználás, a környezetszennyezés és a CO₂ emisszió csökkentése érdekében járműveink tömegét csökkenteni kell, amelynek egyik módja az alkatrészekben hagyományosan használt acél kiváltása könnyebb, Al és Mg alapú ötvözetekkel ill. nanokompozit anyagokkal [IMPRESS, EXOMET]. Egy adott anyag mechanikai tulajdonságai általában javulnak, ha az azt felépítő kristályszemcsék méretét csökkentjük és eloszlásukat egyenletesebbé tesszük [EXOMET, GRADECET], amit esetenként a kristálycsírák képződését elősegítő idegen részecskék olvadékba juttatásával és egyenletes eloszlatásával segíthetünk elő [EXOMET, METCOMP]. Az egyre nagyobb mennyiségben előállított adataink tárolása manapság alapvetően merevlemezeken történik, amelyeknek a fejlődéséhez egyre jobb tulajdonságú mágnesek előállítása szükséges [MAGNEPHAS]. A miniatürizálás és egyes újabb elektronikai eszközök különleges optikai tulajdonságokkal bíró anyagokat igényelnek [ENSEMBLE].

Ezzel a közel sem teljes listával néhány nemzetközi projekten keresztül olyan példákat mutattam, ahol az adott cél egy új anyag ill. előállítási módszer kifejlesztésével érhető el. Ezekben a kutatásokban munkahelyemen, az MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont Szilárdtest-fizikai és Optikai Intézetében működő csoportunk tagjaként magam is részt vettem, ill. egyes projektek esetén témavezető is voltam. Hozzájárulásunk minden esetben egy adott megszilárdulási jelenséget leíró elmélet, modell kidolgozása, továbbfejlesztése, más modellekhez csatolása, valamint az adott feladatra történő alkalmazása volt. Az ilyen jellegű, többnyire jelentős számítási igénnyel bíró modellezési feladatokra tehát a fenti példákkal bizonyítottan valós igény van, így a megszilárdulási folyamatok megértése és leírása, a komplex, széles körben alkalmazható modellek létrehozása nem csak akadémiai, hanem gyakorlati szempontból is fontos.

A megszilárdulási folyamatok leírására többféle modell is használható. Az atomi szintű folyamatok jól modellezhetők *molekuladinamika* programokkal, amelyek az atomok vagy molekulák közti potenciál felhasználásával számot adnak a

rendszer összes atomjának helyéről és mozgásáról [1, 2]. Ebből a részletességből adódóan azonban a molekuladinamika erősen méret- és időlimitált; elsősorban nanoméretű objektumok, ill. nanoskálán végbemenő folyamatok, pl. szilárdfolyadék határfelület tulajdonságainak és a csíraképződés folyamatának modellezésére alkalmas. Szintén atomi felbontást nyújt a kb. egy évtizede bevezetett és azóta dinamikusan terjedő *atomisztikus fázismező elmélet* (ismertebb angol nevén Phase Field Crystal, azaz PFC elmélet) [3]. Ez a módszer – a molekuladinamikával ellentétben – már több nagyságrenddel hosszabb, diffúziós időskálán dolgozik, ugyanakkor még mindig atomi szintű felbontást ad. Ha atomok helyett kolloidrészecskékre alkalmazzák [4], akkor akár a mikrométeres ill. milliméteres tartományokat is elérhetővé teszi.

A polikristályos megszilárdulási formák leírása esetén az atomi szintű felbontás nem cél, sőt, a jellemzően mikrométer skálán kialakuló struktúrák hatékony leírásának érdekében kifejezetten kerülendő. Ilyenkor több atomra kiátlagolt mennyiségekkel, rendparaméterekkel dolgozhatunk. A megszilárdulási folyamatok mikrométeres skálán történő leírására kifejezetten alkalmasnak bizonyult a Fix [5], Langer [6] és mások [7, 8] által kidolgozott *fázismező elmélet*. Ez egy klasszikus térelméleti modell, amely az első- és másodrendű fázisátalakulások átlagtér elméletéből származik. A rendszer jellemzése megfelelően választott rendparaméterek segítségével történik, tulajdonságait a rendszer rendparamétereinek és azok gradienseinek segítségével felírt szabadenergiájából határozzuk meg. A fázismező elméletet sikeresen alkalmazták komplex megszilárdulási morfológiák leírására (dendritek [9, 10], celluláris frontok [9, 11], eutektikus lamellák [12], peritektikus szerkezetek [13]), de a polikristályos megszilárdulási formák általános kezeléséhez a modellből néhány alapvető mechanizmus még hiányzott.

A fázismező modellek már kezdetben is alkalmasak voltak a túlhűtött olvadékban termikus fluktuációk hatására kialakuló kristálycsírák modellezésére. A folyadéktartomány belsejében lezajló homogén csíraképződés [14, 15] mellett az idegen felületeken történő heterogén nukleációt is képesek voltak leírni, de csak a legegyszerűbb, 90°-os nedvesítési szögnek megfelelő, ún. no-flux határfeltétel használatával [16]. Más nedvesítési szögekkel jellemezhető felületek fázismező modellezése, azaz a gyakorlatban a homogénnál sokkal jelentősebb heterogén nukleáció

hangolása kutatásaim megkezdése előtt még nem volt megoldott.

Polikristályos szerkezetek képződhetnek több, eltérő orientációjú szilárd egykristály nukleációjával és növekedésével, de előfordulhat, hogy már a növekvő szilárd részecskén belül alakulnak ki a különböző orientációjú tartományok, azaz szemcsék [17, 18]. Az egy részecskén belüli polikristályos szerkezet kialakulásának mechanizmusa a *növekedési front menti nukleáció (NFN)*. Ennek során a megszilárdulási front mentén orientációs hibák fagynak be, azaz a növekedési front mentén a növekvő kristályétól különböző orientációjú új szemcse keletkezik.

A polikristályos anyagok modellezéséhez elengedhetetlenül szükséges a kristályorientáció jellemzése. Ezt a fázismező elméleten belül eleinte az egyes részecskékhez ill. orientációkhoz tartozó külön rendparaméterek bevezetésével oldották meg [19, 20, 21]. A komplex polikristályos megszilárdulási formák kialakulásának leírásához azonban alkalmasabb egy másik megközelítés, amely az *orientációs mező* bevezetésén alapszik [22, 23, 24]. Ennek az új rendparaméternek az értelmezése eleinte két dimenzióra és csak a szilárd fázisra korlátozódott. Az orientációs mező folyadékra történő kiterjesztése lehetővé tette a véletlen orientációjú kristálymagok képződésének konzisztens szimulációját [15]. Az így kiterjesztett modell képezte a disszertációmban bemutatott, polikristályos növekedéssel kapcsolatos munkáim alapját.

Dolgozatom témáját az így kidolgozott és később meglehetősen sikeresnek bizonyult polikristályos fázismező modell képezi. A mű négy fő részre tagolódik. Az első részben nagyon vázlatosan áttekintem azokat a mechanizmusokat, amelyek a mikroszerkezetek kialakulásában legfontosabb szerepet játszanak. A második részben ismertetem a fázismező elmélet alapjait ill. a felhasznált modelleket. A disszertációmhoz kapcsolódó munkáim eredményeit a következő két részben, a megszilárdulási folyamatok két fő lépése, a csíraképződés és a növekedés témák szerint tagolom: a harmadik részben a heterogén csíraképződés fázismező modellezésével kapcsolatos munkáimat mutatom be, a negyedik részben pedig a kétdimenziós orientációs mezőt tartalmazó modell alkalmazásával leírt növekedési mechanizmusokat és polikristályos szerkezeteket, majd az orientációs mező háromdimenziós kiterjesztésének módját és az így kapott háromdimenziós modell eredményeit ismertetem.

A megszilárdulással kapcsolatos alapfolyamatok

A megszilárdulás ill. fagyás, mint halmazállapot-változás egy olyan elsőrendű fázisátalakulás, amelynek során a túlhűtött folyadék fázisból szilárd fázis keletkezik. A megszilárdulás egy több anyagi és előállítási paraméter által befolyásolt, meglehetősen összetett folyamat, ahol a paraméterek kismértékű változása is jelentős hatással lehet a szilárd fázis növekedésének módjára és a kialakuló növekedési formákra. A megszilárdulás egyes folyamatainak ez a nagymértékű érzékenysége az egyik oka a természetben megfigyelhető megszilárdulási morfológiák hihetetlen változatosságára.

A megszilárdulási folyamatok első lépése a *csíraképződés*, vagy elterjedt idegen nevén *nukleáció*, amelynek során a rendszer heterofázisú fluktuációiból azok, amelyek meghaladnak egy kritikus méretet, nagy valószínűséggel további növekedésnek indulhatnak. Egy szilárd és folyadék fázisokat is tartalmazó rendszerben már kismértékben az olvadáspont alatt is a szilárd fázis növekedését figyelhetjük meg, míg egy kizárólag folyadékot tartalmazó rendszert akár jelentős mértékben is az olvadáspontja alá tudunk hűteni a szilárd fázis kialakulása nélkül. Ennek oka az, hogy a csíraképződéshez, azaz a kritikust meghaladó méretű szilárd részecskének a termikus fluktuációkkal adott időskálán történő létrejöttéhez egy kritikus vagy azt meghaladó túlhűtésre van szükség. A csíraképződés lehet *homogén* vagy *heterogén*, attól függően, hogy a folyamatban szerepet játszanak-e szennyezők, ill. egyéb inhomogenitások.

A szilárd fázis növekedése a folyadék atomjainak ill. molekuláinak szilárd fázis-



1. ábra. A Mullins-Sekerka instabilitás szemléltetése. Sík front növekedése esetén a szilárd fázisból kiszoruló oldott anyag a növekedési front előtt felhalmozódik, lassítva a további megszilárdulást (bal oldal). A függőleges szaggatott vonalak a fronttól mért távolsággal exponenciálisan lecsengő izokoncentrációs vonalakat mutatják. Ha azonban a sík fronton pl. a termikus fluktuációk hatására kialakul egy megfelelő hullámhosszú zavar (kapilláris hullámok), akkor mivel a hullámhegy mentén nagyobb szögben lehetséges az oldott anyag kibocsátása, ill. mivel a hullámhegy mentén a diffúziós határréteg elvékonyodik, a hullámhegy mentén a növekedés felgyorsul, azaz a sík frontot megbontó kezdeti zavar öngerjesztő módon tovább nő (jobb oldal) [6].

hoz kapcsolódásával, a kristályszerkezetbe történő beépülésével történik. A megszilárdulás során felszabaduló látens hő azonban felmelegíti a rendszert, ami a további növekedést fékezheti. Két- vagy többkomponensű oldatok esetén a megszilárdulási front mentén – a szilárd és a folyadék eltérő egyensúlyi összetétele miatt - a szilárd fázisból oldott anyag szorul ki, amely a felszabaduló látens hőhöz hasonlóan a további növekedést fékezi. A felszabaduló hő ill. oldott anyag távozása diffúzióval, ill. esetenként a folyadékban kialakuló áramlás segítségével történhet. A megszilárdulás azokon a helyeken gyorsabb, ahol a felszabaduló hő vagy oldott anyag elvezetése hatékonyabb. A sík fronthoz képest egy pozitív görbületű felületnél a szilárd anyagból felszabaduló hő ill. oldott anyag nagyobb térszögben távozhat, ezért az elvezetése hatékonyabban történhet (1. ábra). Így a pozitív görbületű felület növekedési sebessége meghaladhatja a sík frontét, ami a felület görbületét még tovább növeli. Az ezen a pozitív visszacsatoláson alapuló Mullins-Sekerka instabilitás [25, 26] alapvető jelentőségű a mintázatképződésben, ez a mechanizmus az alapja a növekedés során megfigyelhető ujjasodásnak, ill. a dendritek kialakulásának.



2. ábra. Az olvadáspontja alatt 0.115 K hőmérsékleten növesztett Xenon dendrit kontúrja. Az ábrán jól megfigyelhető a dendritcsúcs parabolikus formája, ill. az elsődleges és helyenként a másodlagos dendritágak kialakulása. [27].

A megszilárdulási front mentén kialakuló Mullins-Sekerka instabilitás hatására az adott rendszer számára optimális hullámhosszú zavarok leggyorsabb növekedése, és így egy a rendszerre jellemző karakterisztikus hosszúság kialakulása figyelhető meg. Az így kialakuló ujjasodás tovább fejlődve a megszilárdulás körülményeitől függően félgömbszerű csúccsal jellemezhető *cellás* vagy parabolikus csúccsal jellemezhető *dendrites* növekedésre vezethet. A dendritek esetén legtöbb esetben elsődleges ill. további oldalágak megjelenése is megfigyelhető, amely hópehelyill. karácsonyfaszerű formák kialakulását eredményezi (2. ábra). Mivel a dendrites vagy cellás megszilárdulás esetén a megszilárdulási sebességet egyre jobban csökkentő sík diffúziós határréteg nem épül fel, mindkét növekedési forma állandó sebességgel terjedhet.

A polikristályos szerkezetek kialakulása többféle módon történhet. Polikristályos szerkezetek alakulhatnak ki egykristály-szemcsék növekedésével és felütközésével (3. ábra, felső sor). Lehetséges azonban az is, hogy a polikristályos szerkezet, azaz a különböző orientációjú tartományok már a növekvő részecskén belül kialakulnak (3. ábra, alsó sor). Ez akkor következik be, ha a szilárd front előtt a folyadék atomjai ill. molekulái a megszilárdulás során már nem képesek pontosan a kristály szerkezetének megfelelően rendeződni. Ezzel a mechanizmussal a növekedési front mentén a kristálytól eltérő orientációjú kristályszemcsék keletkez-



3. ábra. Kompakt (a) ill. dendrites szerkezetű (b) egykristály szemcsék növekedésével és felütközésével kialakuló polikristályos szerkezetek [28, 29] ill. az NFN heterogén (c) és homogén (d,e) módjával kialakuló polikristályos szemcsék [30, 31, 32].

nek, ezért ezt a mechanizmust *növekedési front menti nukleációnak (NFN)* (angol nevén Growth Front Nucleation-nek) nevezzük. Az NFN bekövetkezhet idegen részecskékkel történő kölcsönhatás hatására, ill. egyes anyagokban az orientációs rendeződést szabályozó rotációs diffúziós állandó csökkenése miatt is. Az előbbit az NFN *heterogén*, az utóbbit az NFN *homogén* módjának hívjuk.

Az ebben a fejezetben felsorolt alapjelenségekkel megkíséreltem nagyon vázlatosan áttekinteni azokat a kísérletekben megfigyelhető, és esetleg már elméletileg is tárgyalt mechanizmusokat, amelyek a megszilárdulás folyamatára és a megszilárdulás során kialakuló mikroszerkezetekre jelentős hatással vannak. Ezek azok a jelenségek, amelyeket egy változatos növekedési formák kialakulását leíró modellnek kezelnie kell, így a dolgozatomban bemutatott fázismező modell fejlesztésekor is ezen mechanizmusok modellbe építését céloztam meg.

A fázismező modell alapjai

A fázismező értelmezése

A fázismező elmélet egy klasszikus térelméleti modell, melyet sikeresen alkalmaznak komplex megszilárdulási morfológiák (dendritek, celluláris frontok, eutektikus lamellák, stb.) leírására. A fázismező elmélet az első- és másodrendű fázisátalakulások átlagtér elméletéből származik, az anyag leírására rendparamétereket, és azok térbeli változásait használja. A rendparaméter általában valamilyen véges értéket vesz fel a rendezett fázisban, és eltűnik a rendezetlen fázisban. Elsőrendű fázisátalakulások során a magas hőmérsékleten stabil, rendezetlen fázist a fázisátalakulás hőmérséklete alá hűtve a rendezett fázis és a jelenlétét mutató rendparaméter nem folytonos módon jelenik meg, míg másodrendű fázisátalakulás során a rendparaméter változása folytonos. A rendszer szabadenergiáját a választott rendparaméter ill. rendparaméterek, és azok térbeli változása segítségével fejezzük ki. A fázisátalakulások átlagtér elmélete nem tartalmazza a termikus fluktuációkat, amelyek a molekulák mozgása miatt mindig jelen vannak, ezért azokat megfelelő tagok segítségével, utólag kell hozzáadni a rendszerhez.

A fázismező elmélet kialakulása Fix [5], Langer [33] és mások (Collins és Levine [7], Caginalp [8]) munkásságára vezethető vissza. Az anyag leírása egy nem megmaradó $\phi(\mathbf{r},t)$ szerkezeti rendparaméter, az ún. *fázismező* segítségével történik, amely a lokális kristályos rendet jellemzi ($\phi = 1$: kristály, $\phi = 0$: folyadék), de gyakran úgy tekintünk rá, mint a szilárd fázis térfogathányadára az adott helyen és időben (4. ábra).



4. ábra. Időátlagolt atomi sűrűségeloszlás egy folyadék-szilárd határréteget tartalmazó síkon (bal oldal), valamint a $\phi(\mathbf{r})$ struktúrális rendparaméter (szürke, átlátszó felület) egy lehetséges értelmezése, mint a sűrűség ingadozásának amplitúdója ill. a sűrűségmaximumok burkolója (jobb oldal).

A fázismező modellek több összefoglalója is hozzáférhető az irodalomban [34, 35, 36, 37, 38, 39]. Itt csak annyit kívánok felidézni, amennyi a dolgozat tárgyát képező heterogén nukleációs és polikristályos elmélet felépítéséhez feltétlenül szükséges.

A szerkezeti rendparaméterek mellett a rendszer jellemzésére – a vizsgálni kívánt jelenségtől függően – további rendparamétereket, mezőket használhatunk. Általános esetben egy n szilárd és egy folyadék fázist tartalmazó rendszer leírásához n struktúrális rendparaméter szükséges. Többkomponensű anyagok esetén a kémiai összetétel jellemzése egy vagy több c koncentrációs mező segítségével történik. Nem izoterm folyamatok esetén a T hőmérséklet mezőt is figyelembe kell vennünk.

A rendparaméterek és a rendszer leírásához szükséges egyéb mezők megválasztása után a következő lépés az inhomogén rendszer *F* szabadenergiájának kifejtése a rendparaméterek és egyéb mezők, ill. ezek gradiensei segítségével. A sorfejtésben csak azokat a térbeli deriváltakat tartjuk meg, amelyeket a rendszer szimmetriája megenged. Így a rendszer teljes szabadenergiája, mint a lokális szabadenergiasűrűség integrálja, a rendparaméterek és egyéb mezők funkcionáljaként állítható elő. Egy olyan rendszer esetén, amely csak a $\{\phi_i\}$ struktúrális rendparamétereket és a $\{c_i\}$ összetételeket tartalmazza,

$$F = \int \left[\sum_{i,j} a_{i,j} (\nabla \phi_i \nabla \phi_j) + \sum_{i,j} b_{i,j} (\nabla c_i \nabla c_j) + f(\{\phi_i\}, \{c_i\}) \right] dV, \qquad (1)$$

ahol az $f(\{\phi_i\}, \{c_i\})$ szabadenergia-sűrűség a tömbi folyadék és szilárd fázisoknak megfelelő két vagy több lokális minimummal rendelkezik. A mezők gradienseit tartalmazó tagok a határfelületek mentén kialakuló inhomogén állapotokat írják le.

Egyszerű, kétkomponensű fázismező modell

A céljainknak megfelelő, azaz elegendően nagy morfológiai változatosságot biztosító legegyszerűbb rendszer egy-egy kétalkotós folyadék és szilárd fázis tartalmaz. Így a rendszer leírásához egy $\phi(\mathbf{r})$ szilárd-folyadék szerkezeti rendparaméterre és egy $c(\mathbf{r})$ kémiai összetételre van szükség (a helyfüggés explicit jelölését a továbbiakban a legtöbb esetben elhagyom). A legegyszerűbb esetekben a szabadenergia ∇c függése is elhanyagolható, így az állandó térfogatú és hőmérsékletű, zárt rendszer teljes szabadenergiáját az

$$F[\phi(\mathbf{r}), c(\mathbf{r})] = \int I(\phi, \nabla \phi, c) \,\mathrm{d}V \tag{2}$$

lokális funkcionál adja meg, ahol az I teljes szabadenergia-sűrűség az

$$I(\phi, \nabla \phi, c) = \frac{\varepsilon^2}{2} (\nabla \phi)^2 + f(\phi, c)$$
(3)

módon egy inhomogén és egy homogén rendszert leíró tagból áll, ahol az ε^2 együttható az inhomogén és homogén tagok arányát szabályozza.

A homogén rendszer f tömbi szabadenergia-sűrűségének megválasztására több lehetőségünk van. A dolgozatban ezekből kettőt használok. A polikristályos növekedéssel kapcsolatos munkáim során a Warren–Böttinger formalizmust [36, 40], míg a heterogén nukleációval kapcsolatos munkáimban a Folch–Plapp-féle parabolikus szabadenergia közelítést [41, 42] alkalmazom.



5. ábra. A fázismező modellekben elterjedten használt szimmetrikus $p(\phi)$ és $g(\phi)$ függvények (11. és 12. egyenletek).

A Warren–Böttinger szabadenergia-sűrűség

A Warren–Böttinger modellben [36, 40] a szerkezeti rendparaméter értékének definíciója a konvencióval ellentétes, azaz $\phi = 0$ jelöli a tömbi szilárd (S), $\phi = 1$ pedig a tömbi folyadék (L) fázist, amelyek szabadenergiáját egy adott hőmérsékleten az $f_S(c)$ és $f_L(c)$ függvények adják meg. A modell szerint a $0 < \phi < 1$ átmeneti tartományokban az $f(\phi, c)$ lokális szabadenergia-sűrűség a c koncentrációjú szilárd és folyadék fázisok szabadenergiájának egy $p(\phi)$ függvénnyel (5. ábra, bal oldal) történő interpolálásával, majd egy a tömbi fázisoknál minimummal, köztük pedig egy w(c) nagyságú lokális maximummal rendelkező $g(\phi)$ függvény (5. ábra, jobb oldal) hozzáadásával állítható elő, azaz

$$f(\phi, c) = w(c)g(\phi) + p(\phi)f_{\rm L}(c) + [1 - p(\phi)]f_{\rm S}(c)$$
(4)

formában írható fel. Egy tipikus, (4) szerinti szabadenergia-felületet mutat a 6. ábra.

A tömbi szilárd és folyadék fázisok szabadenergia-sűrűség függvényének megadására több lehetőségünk is van. A termodinamikai leírás akkor a legpontosabb,

dc_338_11



6. ábra. A Warren–Böttinger modell tipikus $f(\phi, c)$ szabadenergia-felülete (4. egyenlet).

ha ezeket a függvényeket termodinamikai adatbázisokból [pl. THERMOCALC] nyerjük. Használhatunk azonban egyszerűsített modelleket is. Célunknak most a legegyszerűbb ideális oldat modell is megfelel, amely szerint az A és B komponensekből álló szilárd és folyadék oldatok $f_S(c)$ és $f_L(c)$ szabadenergiája

$$f_{S,L}(c) = (1-c)f_{S,L}^{A}(T) + cf_{S,L}^{B}(T) + \frac{RT}{V_{m}}[c\log c + (1-c)\log(1-c)], \quad (5)$$

ahol $f_{S,L}^{A,B}(T)$ a tiszta komponensek szilárd és folyadék fázisainak szabadenergiáit jelöli az adott *T* hőmérsékleten, a keverési entrópia tagban szereplő *R* és *V*_m pedig az univerzális gázállandó és az anyag állandónak vett moláris térfogata. A $g(\phi)$ függvény együtthatójaként szereplő w(c) függvényt a legegyszerűbb módon, a tiszta komponensekre vonatkozó értékek közti lineáris interpolációval adjuk meg, azaz

$$w(c) = (1 - c)w^{A} + cw^{B}.$$
(6)

Az energiaskála nullpontjának tetszőlegessége miatt az $f_{S,L}^{A,B}(T)$ szabadenergiák értéke közvetlenül nem, csak a $\Delta f^{A,B}(T) = f_L^{A,B}(T) - f_S^{A,B}(T)$ különbségeken keresztül számít, tehát a modellben élhetünk az $f_S^A(T) = f_S^B(T) = 0$ valamint az $f_S^{A,B}(T) = \Delta f^{A,B}(T)$ helyettesítésekkel. A tiszta komponensekre vonatkozó, fo-

lyadék és szilárd fázisok közötti szabadenergia-különbségekre pedig használhatjuk a kis túlhűtések esetén érvényes

$$\Delta f^{A,B}(T) \simeq L^{A,B} \frac{T_{M}^{A,B} - T}{T_{M}^{A,B}}$$
(7)

lineáris közelítést, ahol $T_{\rm M}^{\rm A,B}$ és $L^{\rm A,B}$ a tiszta A és B komponensek olvadáspontja és térfogategységre vetített olvadáshője. Ezzel a modell termodinamikai paramétereit mérhető fizikai mennyiségekhez kötöttük.

A Folch–Plapp szabadenergia-sűrűség

A Folch–Plapp modellben [41, 42] a szerkezeti rendparaméter értékének definíciója a konvenció szerinti, azaz $\phi = 0$ a folyadék, $\phi = 1$ pedig a szilárd fázist jelenti. A tömbi fázisok szabadenergia-függvényeit azonos meredekségű parabolákkal közelítjük, a csúcspontjuk helyét megadó többi paramétert pedig úgy határozzuk meg, hogy a közös érintő módszerrel származtatható fázisdiagram jól illeszkedjen a leírni kívánt ötvözet fázisdiagramjához. Ez az általunk vizsgált *T* hőmérsékletű izoterm esetben annyit követel meg, hogy a szabadenergia-függvények helyesen adják vissza az adott hőmérséklethez tartozó $c_{\rm S}(T)$ és $c_{\rm L}(T)$ egyensúlyi szolidusz és likvidusz koncentrációkat. Ha az

$$f_{\rm S}(c) = X \frac{1}{2} (c - \bar{c})^2 \tag{8}$$

és

$$f_{\rm L}(c) = X \frac{1}{2} (c - (\bar{c} + \Delta c(T))^2 + (c_s(T) - \bar{c}) \Delta c(T)$$
(9)

tömbi szabadenergiákból indulunk ki, ahol X a szabadenergia-skála, \bar{c} a szilárd fázist leíró parabola csúcsának megfelelő koncentráció és $\Delta c(T) = c_{\rm L}(T) - c_{\rm S}(T)$,

akkor ezekből a (4) alapján megkapjuk a Folch-Plapp modellben használt

$$f(\phi, c) = wg(\phi) + X \left[\frac{1}{2} [c - \bar{c} - \Delta c(T)(1 - p(\phi))]^2 + [c_s(T) - \bar{c}] \Delta c(T)(1 - p(\phi)) \right]$$
(10)

szabadenergia-sűrűséget. A Folch–Plapp modell összetételtől független felületi szabadenergiát feltételez, ezért itt a *w* együttható nem függ *c*-től.

A $p(\phi)$ és $g(\phi)$ függvények

A fázismező elméletekben többféle $p(\phi)$ és $g(\phi)$ függvény használata is szokásos, legelterjedtebb azonban a legegyszerűbb, 0-ban és 1-ben minimummal és közte maximummal rendelkező

$$g(\phi) = \phi^2 (1 - \phi)^2$$
(11)

és hozzá a

$$p(\phi) = \phi^3 (10 - 15\phi + 6\phi^2) \tag{12}$$

választás. Ezekkel a függvényekkel szemben két általánosan elterjedt kívánalom van. Fontos, hogy a tömbi fázisoknak megfelelő szabadenergia-minimumok a megszilárdulás hajtóerejétől függetlenül a $\phi = 1$ és $\phi = 0$ értékeknél maradjanak. Ez megkötést jelent $p(\phi)$ és $g(\phi)$ deriváltjaira 0-ban és 1-ben. Kívánatos továbbá, hogy teljesüljenek a $p(\phi) = 1 - p(1 - \phi)$ és a $g(\phi) = g(1 - \phi)$ szimmetriafeltételek, mert ekkor a modell – a vezető rendű hibatagok eltűnése miatt – akár a valóságosnál sokkal nagyobb szilárd-folyadék határrétegvastagságok esetén is jól közelíti a neki vékony határréréteg határesetben megfelelő éleshatár modellt. Ez utóbbi kívánalom a gyakorlati felhasználásokban fontos szerepet játszó, ún. kvantitatív fázismező-modellek [43, 44, 45, 46] esetén különösen fontos, amely modellek lehetővé teszik, hogy a szilárd-folyadék határréteg-vastagtagságok mellett számolva is pontosan írjuk le a megszilárdulás dinamikáját.

Lehetőség van arra is, hogy a $p(\phi)$ és $g(\phi)$ függvényeket fizikai alapokon, a kris-

tályszerkezet szimmetriáját kihasználva a Ginzburg-Landau elmélet segítségével származtassuk. Ezzel a módszerrel pl. tércentrált köbös (tck) szerkezet esetén a

 $g(\phi) = \phi^2 (1 - \phi)^2$ és $p(\phi) = \phi^3 (4 - 3\phi),$ (13)

ill. lapcentrált köbös (lck) szerkezetre a

$$g(\phi) = \phi^2 (1 - \phi^2)^2$$
 és $p(\phi) = \phi^4 (3 - 2\phi^2)$ (14)

összefüggéseket kapjuk [47].

A fázismező modellek segítségével megoldandó feladatok két nagy csoportra oszthatók. Ha valamilyen egyensúlyi állapotot keresünk (ilyenek pl. az egyensúlyi szilárd-folyadék határfelület vagy a kritikus méretű kristálycsíra, azaz a nukleusz), akkor a szabadenergia-funkcionál szélsőértékét kell meghatároznunk. Ha a rendszer dinamikájára vagyunk kíváncsiak, akkor a rendparaméterek időfejlődését kell a nekik megfelelő mozgásegyenletekkel leírnunk.

Időfüggetlen megoldások: Euler–Lagrange egyenletek

Ha a rendszerünk egy $\phi(\mathbf{r}), c(\mathbf{r})$ állapotban egyensúlyban van, akkor az $F[\phi, c]$ szabadenergia-funkcionálnak a $\phi(\mathbf{r}), c(\mathbf{r})$ helyen szélsőértéke van. Az egyensúlyi állapotok meghatározásához tehát az F funkcionálra vonatkozóan egy szélsőérték-számítási feladatot kell megoldanunk. Ennek során azonban figyelembe kell vennünk, hogy a c összetétel a teljes (zárt) rendszerre vonatkozóan megmaradó mennyiség. A variációszámítás szabályai szerint a szélsőérték szükséges feltétele az, hogy a kényszerfeltételt egy λ Lagrange-multiplikátorral megszorozva és az eredeti F funkcionálhoz hozzáadva kapott F^* funkcionálnak a ϕ és c szerinti

funkcionál-deriváltjai eltűnjenek, azaz az

$$F^* = F + \lambda \int c(\mathbf{r}) \,\mathrm{d}V,\tag{15}$$

ill. a (3) alapján ennek megfelelő

$$I^* = I + \lambda c(\mathbf{r}) \tag{16}$$

szabadenergia-sűrűség használatával felírt

$$\frac{\delta F^*}{\delta \phi} = \frac{\partial I^*}{\partial \phi} - \nabla \frac{\partial I^*}{\partial \nabla \phi} = 0 \tag{17}$$

$$\frac{\delta F^*}{\delta c} = \frac{\partial I^*}{\partial c} - \nabla \frac{\partial I^*}{\partial \nabla c} = 0$$
(18)

Euler–Lagrange egyenletek teljesüljenek, a problémához illeszkedő peremfeltételek mellett. A funkcionál-deriváltak eltűnése a véges dimenziós függvények szélsőérték-számításához hasonlóan azt fejezi ki, hogy a szélsőértékhelyen a funkcionál minden iránymenti deriváltja nulla. Az egyensúly feltétele tehát a

$$\frac{\partial f(\phi,c)}{\partial \phi} - \varepsilon^2 \nabla^2 \phi = 0 \tag{19}$$

$$\frac{\partial f(\phi, c)}{\partial c} = -\lambda \tag{20}$$

egyenletek teljesülése, így az F szabadenergia-funkcionál szélsőérték-problémájának megoldása két parciális differenciálegyenlet megoldására vezethető vissza.

Az egyensúlyi szilárd-folyadék határfelület

Egy végtelen kiterjedésű, sík, és a sík mentén homogén szilárd-folyadék határfelület egydimenziós problémaként kezelhető. Egy dimenzióban a $\phi(x)$ -re vonatkozó (19) Euler–Lagrange differenciálegyenlet helyett használhatjuk annak az integrális formáját,

$$\frac{\varepsilon^2}{2}\phi_x^2 = f(\phi, c) + C, \qquad (21)$$

ahol a *C* integrálási állandót a feladathoz illeszkedő határfeltételek alapján határozzuk meg. Mivel esetünkben a (2) szabadenergia-funkcionál nem függ ∇c -től, a c(x)-re vonatkozó (20) Euler–Lagrange egyenlet egy egyszerű egyenlet, amelynek megoldása egy formális $c(\phi)$ kapcsolatként írható fel. Ezt a kapcsolatot a (21)be visszaírva *c* kiküszöbölhető, azaz a feladat egyetlen, ϕ -re vonatkozó parciális differenciálegyenlet megoldására redukálható. Ez a $c(\phi)$ kapcsolat azonban általában nem fejezhető ki analitikusan. A Folch–Plapp modell esetén az egyszerű, parabolikus szabadenergia-sűrűség közelítés miatt ez megtehető, de egy általánosabb termodinamikai függvényeket használó Warren–Böttinger modell esetén erre nincs lehetőség. A Folch–Plapp modellel történő számolást tovább egyszerűsíti, hogy itt a felületi szabadenergia nem függ a koncentrációs mező értékétől, azt minden esetben csak az ε^2 és *w* paraméterek határozzák meg.

A Warren–Böttinger modell esetén az egyensúlyi szilárd-folyadék határfelület jellemzőit analitikusan általános esetben nem, csak az A és B tiszta komponensekre, a nekik megfelelő T_M^A és T_M^B olvadáspontokon határozhatjuk meg. Ilyenkor ugyanis csak a ϕ -re vonatkozó

$$\varepsilon^2 \phi'' = w^{A,B} g'(\phi) \tag{22}$$

Euler–Lagrange egyenletekkel kell foglalkoznunk. Ezeknek az egyenleteknek a megoldása a

$$\phi(x) = \frac{1}{2} \tanh\left(\frac{x}{2\delta^{A,B}}\right),\tag{23}$$

függvény, ahol a függvény által leírt határréteg vastagságát a

$$\delta^{A,B} = \sqrt{\frac{\varepsilon^2}{2w^{A,B}}}$$
(24)

paraméter jellemzi. A megoldást a (2) szerinti szabadenergia-funkcionálba visszahelyettesítve és az integrálást elvégezve megkapjuk a határfelület

$$\gamma^{A,B} = \sqrt{\frac{\varepsilon^2 w^{A,B}}{18}} \tag{25}$$

szabadenergiáját. A 24. és a 25. egyenletek alapján a modell ε^2 , w^A és w^B paraméterei a tiszta komponensek szilárd-folyadék határfelületeinek vastagságához és

felületi szabadenergiájához köthetők:

$$\varepsilon^2 = 6\gamma^{A,B}\delta^{A,B} \tag{26}$$

$$w^{\mathrm{A},\mathrm{B}} = 3\frac{\gamma^{\mathrm{A},\mathrm{B}}}{\delta^{\mathrm{A},\mathrm{B}}}.$$

Itt azonban észre kell vennünk, hogy a (26) szerint az A és B komponensekre vonatkozó felületi szabadenergia és határrétegvastagság értékek nem lehetnek teljesen függetlenek. Ez a gyakorlatban mégsem jelent problémát, mert kis határrétegvastagságok esetén a modell eredményei nem nagyon érzékenyek a $\delta^{A,B}$ értékek kis bizonytalanságára, azaz azok megválaszthatók a kívánt érték közelében úgy, hogy a (26) egyenlet is teljesüljön. A (26) és a (27) összefüggésekkel az időfüggetlen modell összes paraméterét mérhető fizikai mennyiségekkel fejeztük ki.

Fontos megjegyezni, hogy bár a Warren-Böttinger modell w^A és w^B paramétereit a két tiszta alkotó felületi szabadenergiájának felhasználásával számoltuk ki, majd a modellben ezen értékek között a (6) szerint lineárisan interpolálunk, ez nem jelenti azt, hogy az általános összetétel esetén kialakuló szilárd-folyadék határfelület szabadenergiája a tiszta alkotók felületi szabadenergiája közötti egyszerű, *c*-vel történő interpolációval megkapható. Általános esetben ugyanis a felületi szabadenergiához a c függő tagok miatt hozzáadódik egy ún. kémiai járulék is, ami a felület tényleges szabadenergiáját a (25)-höz képest növeli. Ez a növekedés kompenzálható ε^2 ill. $w^{A,B}$ megfelelő mértékű csökkentésével, de mivel a kémiai járulék nagysága a határréteg vastagságával nő, egy bizonyos határrétegvastagság felett ez a kompenzáció már nem lehetséges, hiszen a kémiai járulék önmaga eléri vagy meg is haladja a felületi szabadenergia beállítani kívánt értékét. A kémiai járulék tehát egy felső határt ad a használható határrétegvastagságra [48]. Ez a korlátozás nem kívánatos a kvantitatív modellek esetén, ahol a modellben használt határrétegvastagság már nem szükségszerűen a fizikai határrétegvastagsághoz kötött, és ahol a nagyobb méretskálákon lezajló folyamatok modellezése érdekében a fizikainál sokkal szélesebb határrétegek használata a cél. A korábban bemutatott Folch–Plapp szabadenergia használatával a felületi szabadenergiának nincs kémiai járuléka és így ez a felső határrégvastagság limit nem lép fel [42].

Időfüggő megoldások: mozgásegyenletek

Ha a rendszerünk nemegyensúlyi állapotban van, azaz ha a szabadenergiája nem szélsőérték, akkor az irreverzibilis termodinamika törvényei alapján úgy kell fejlődnie, hogy közben a szabadenergiája folyamatosan csökkenjen. Az időfejlődést tehát csak olyan mozgásegyenletek adhatják meg, amelyek garantálják a rendszer teljes szabadenergiájának monoton csökkenését. A legegyszerűbb ilyen mozgásegyenletek a (17) és a (18) szerinti variációs deriváltakkal, de a nem megmaradó (pl. ϕ) ill. a megmaradó (pl. c) rendparaméterekre különböző módon írhatók fel.

A nem-megmaradó rendparaméterek esetén a rendparaméter változási sebességét arányossá tesszük az adott állapotban vett funkcionál derivált mínusz egyszeresével,

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = -M_{\phi}(c)\frac{\delta F^{*}}{\delta\phi} + \xi_{\phi}(\mathbf{r},t) = M_{\phi}(c)\left[\varepsilon^{2}\nabla^{2}\phi - \frac{\partial f(\phi,c)}{\partial\phi}\right] + \xi_{\phi}(\mathbf{r},t), \quad (28)$$

ahol az arányossági tényező az időskálát definiáló $M_{\phi}(c)$ mobilitás. A termikus fluktuációkat a fluktuáció-disszipáció tételnek megfelelő statisztikus tulajdonságokkal rendelkező $\xi_{\phi}(\mathbf{r},t)$ véletlen taggal vehetjük figyelembe ([49], Model C).

A megmaradó rendparaméterek esetén a mozgásegyenletnek biztosítani kell a kontinuitást is, azaz *c* változási sebességének egyenlőnek kell lenni a funkcionál deriválttal arányosnak választott koncentrációsáram-sűrűség divergenciájának mínusz egyszeresével, amit a

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \left[M_c(\phi) \nabla \frac{\delta F^*}{\delta c} \right] + \nabla \xi_c(\mathbf{r}, t) = \nabla \left[M_c(\phi) \nabla \frac{\partial f(\phi, c)}{\partial \nabla c} \right] + \nabla \xi_c(\mathbf{r}, t) \quad (29)$$

alakú mozgásegyenlettel biztosítunk, ahol $M_c(\phi)$ a koncentrációs mezőhöz rendelt mobilitás. Az összetétel mező megmaradó jellege miatt itt a $\xi_c(\mathbf{r},t)$ termikus fluktuációk nem a koncentráció értékéhez, hanem a koncentrációs áramhoz adódnak hozzá ([49], Model C).

A nem-megmaradó c rendparaméterre vonatkozó (28) mozgásegyenletet szokás Allen-Cahn [50], míg a megmaradó ϕ rendparaméterre vonatkozó (29) mozgás-

egyenletet Cahn-Hilliard [51] mozgásegyenletnek is hívni.

A tiszta komponensek megszilárdulását leíró, állandó v sebességgel haladó egydimenziós szilárd-folyadék profil az ugyancsak v sebességgel haladó vonatkoztatási rendszerben időfüggetlen megoldásként állítható elő. A megoldásból az $M_{\phi}^{A,B}$ mobilitások a megfelelő $\mu^{A,B}$ kinetikus együtthatókhoz köthetők [36],

$$M_{\phi}^{A,B} = \frac{\mu^{A,B} T_{M}^{A,B}}{6\delta^{A,B} L^{A,B}},$$
(30)

amelyekből az oldatra érvényes mobilitásokat az

$$M_{\phi}(c) = (1 - c)M_{\phi}^{A} + (c)M_{\phi}^{B}, \qquad (31)$$

interpolációval számíthatjuk ki. Az összetétel mező $M_c(\phi, c)$ mobilitását a folyadék és szilárd fázisok diffúziós állandóiból határozhatjuk meg, megkövetelve hogy a *c*-re vonatkozó mozgásegyenlet a $\phi \equiv 0$ és $\phi \equiv 1$ esetekben adja vissza a szokásos diffúziós egyenletet a megfelelő D_S ill. D_L diffúziós állandókkal. Ez alapján ha az (5) ideális oldat termodinamikát használjuk, akkor az

$$M_{c}(\phi, c) = \frac{V_{m}}{RT}c(1-c)\left[p(\phi)D_{\rm S} + [1-p(\phi)]D_{\rm L}\right]$$
(32)

összefüggésre jutunk.

Anizotrópia

A kristály-folyadék határfelület energiája általában függ attól, hogy a határfelület síkja hogyan áll a kristályrácshoz viszonyítva. Ugyanez igaz a kinetikus együtthatóra is: a kristályrácshoz képest más-más irányban álló felületek esetén különböző növekedési sebességeket tapasztalhatunk. Ezek az eltérések esetenként nagyon kicsik lehetnek – fémeknél pl. a felületi szabadenergia értékének változása tipikusan 1-2%-on belüli –, de mégis nagyon fontosak, mert alapvető módon határozhatják meg, hogy a megszilárdulás során milyen növekedési forma alakul ki. A diffúziós instabilitások izotróp esetben csak a termikus fluktuációk keltette véletlen pertur-

bációk erősítésével eredményezhetnek anizotróp növekedést: ilyenkor rendezetlen, "moszatszerű" növekedési formák alakulnak ki; míg a kristály szimmetriáját tükröző anizotrópia esetén fluktuációk nélkül is anizotróp növekedést és az anizotrópiának megfelelő, rendezett, dendrites szerkezeteket figyelhetünk meg.

A fázismező modellekben tehát lehetőséget kell biztosítani arra, hogy a szilárdfolyadék felületi szabadenergia és a kinetikus együttható függjön a felület normálisától, azaz a fázismező gradiensének irányától. A felületi szabadenergia *n*-fogású anizotrópiáját az ε , a kinetikus együtthatóét pedig az M_{ϕ} paraméter irányfüggővé tételével, legegyszerűbben az

$$M_{\phi} \to M_{\phi} \eta (\nabla \phi)$$
 (33)

$$\varepsilon^2 \to \varepsilon^2 \eta^2 (\nabla \phi),$$
 (34)

módon egy $\eta(\nabla \phi)$ anizotrópiafüggvénnyel való beszorzásával biztosíthatjuk.

Egy *n*-fogású anizotrópiát biztosító függvényt kétdimenziós esetben legegyszerűbben az

$$\eta(\nabla\phi) = 1 + \eta_0 \cos(n\theta) \tag{35}$$

módon adhatunk meg, amely egy 1 középérték körüli η_0 amplitúdójú ingadozást ír le oly módon, hogy a felület és a kristályrács relatív orientációját jelentő θ szög minden körülfordulására *n* maximum és minimum jut. A kristályhoz rögzített koordinátarendszerben

$$\boldsymbol{\theta} = \arctan\left(\frac{\phi_y}{\phi_x}\right),\tag{36}$$

ahol $\nabla \phi = (\phi_x, \phi_y)$, azaz ϕ_x és ϕ_y a ϕ fázismező gradiensének *x* és *y* irányú komponensei.

Háromdimenziós esetben leggyakrabban az

$$\eta(\phi_x, \phi_y, \phi_z) = 1 + \eta_0 \left[4 \frac{\phi_x^4 + \phi_y^4 + \phi_z^4}{(\phi_x^2 + \phi_y^2 + \phi_z^2)^2} - 3 \right]$$
(37)

köbös szimmetriájú anizotrópiafüggvényt használjuk. A (37) tekinthető úgy is, mint egy ún. "kubic" harmonikusok szerinti sorfejtés első, nem konstans tagja [52]. Komplex növekedési formák leírása esetén a sorfejtés további tagjai is figyelembe vehetők [53]. Megjegyzendő, hogy a (37) háromdimenziós anizotrópiafüggvény $\phi_z = 0$ esetén kapott kétdimenziós változata ekvivalens a (35) szerinti kétdimenziós anizotrópiafüggvény n = 4, azaz négyfogású alakjával.

Krisztallográfiai orientáció

A polikristályos megszilárdulás leírásához meg kell tudnunk különböztetni az egyes kristályszemcséket, és tudnunk kell, hogy az egyes szemcsék hogyan állnak egymáshoz, ill. a rögzített laboratóriumi rendszerhez képest. Az első, különböző orientációjú szilárd részecskéket kezelő munkákban kétféle megközelítést használtak. A Chen és Yang [19] ill. Fan és Chen [20] által kidolgozott, az irodalomban folytonos mező modellnek nevezett leírás, valamint a Steinbach és munkatársai által kidolgozott multi-fázismező modell [21] közös vonása az, hogy a különböző krisztallográfiai orientációkat több nem-megmaradó rendparaméter felhasználásával jellemzik. A két módszer közötti alapvető különbség a rendparaméterek értelmezésében van. A folytonos mező modellben ezek a rendparaméterek egymástól függetlenek, míg a multi-fázismező modellben, ahol az egyes rendparaméterek az adott szemcse vagy orientáció térfogathányadaként értelmezhetők, a rendparaméterek összegének mindenhol egynek kell lenni. Egy másik fontos különbség az, hogy a folytonos mező modellben a szabadenergia minden rendparaméterre vonatkozóan rendelkezik egy minimummal, azokban a pontokban, ahol csak az adott rendparaméter értéke 1, az összes többi 0. Ezzel szemben a multi-fázismező modellben használt szabadenergiának egyetlen minimuma van, ott ahol minden rendparaméter 0. Azt, hogy az egyes szemcséken belül valamelyik rendparaméter értéke mégis 1, azt a rendparaméterek összegére megkövetelt, előbb említett feltétel kényszeríti ki. Az iménti különbségek ellenére – ha a modellek paraméterei azonos fizikai körülményeknek megfelelően vannak beállítva – a két modell szinte teljesen megegyező módon viselkedik [54].

A most bemutatott két módszer hátránya, hogy sok részecske ill. sokféle orientáció megkülönböztetése esetén nagyon sok rendparaméter használatára lehet szükség, ami a numerikus szimulációkat nagyban megnehezítheti. Kihasználva azonban azt, hogy a rendszer időfejlődésére egy adott helyen legfeljebb a közvetlen közelben található néhány szemcse lehet hatással, az egyszerre egy helyen kezelendő fázisok száma alig néhány darabra csökkenthető. A módszer így lényegesen hatékonyabbá tehető [55], és akár több száz ill. ezer részecske ill. különböző orientáció leírására is alkalmassá válhat. Továbbra is megmarad azonban a módszernek az a limitációja, hogy szemcseként csak tökéletesen rendezett egykristályokat képes kezelni, amorf szerkezetekre, vagy a növekvő kristályon belül kialakuló különböző orientációjú tartományok leírására nem alkalmas.

A kristályszemcsék orientációjának kezelése az előbbiekől alapvetően különböző módon az ún. orientációs mező bevezetésével is történhet. Ez az új mező minden pontban megadja a kristályrács orientációját a laboratóriumi referenciarendszerhez képest, azaz a lokális krisztallográfiai orientációt. Az orientációs mező alapján lehetőségünk van pl. az eltérő orientációjú tartományok, azaz az egyes kristályszemcsék közötti szemcsehatár-energiák figyelembe vételére, de ez szükséges ahhoz is, hogy az anizotrópiafüggvények számolásakor a szilárd-folyadék határfelület irányát a kristály lokális orientációjához viszonyítsuk. Az orientációs mező kezelésének alapjait Kobayashi és Warren dolgozták ki két dimenzióban. A szilárd fázison belül értelmeztek egy $\theta(\mathbf{r},t)$ függvényt [22, 23, 24], amely megadja az adott helyen a kristály valamelyik jellemző kristálysíkjának (ami két dimenzióban egy egyenes) egy rögzített referenciaállapothoz viszonyított szögét. Az orientációs mezőhöz kapcsolódóan definiáltak továbbá egy új, a (3) lokális szabadenergia-függvényhez adandó

$$f_{\rm ori}(|\nabla \theta|) = H|\nabla \theta| \tag{38}$$

szabadenergia-járulékot, ahol *H* a járulék kisszögű szemcsehatárok energiájával kapcsolatba hozható nagysága. A rendszer forgásinvarianciájának biztosítása miatt az orientációs járulék nem közvetlenül θ -tól, hanem csak az orientációk különbségétől, pontosabban $|\nabla \theta|$ -tól függ.

Az orientációs mező értelmezése Kobayshi és Warren első munkáiban csak a szilárd fázisra korlátozódott. A folyadék fázisra történő kiterjesztést Gránásy László kollégám tette meg [15]. A rendparaméter értéke a kristályon belül a lokális orientációtól függően 0 és 1 közötti értéket vehet fel, míg a folyadékban térben és időben fluktuál. A krisztallográfiai orientáció folyadékban történő értelmezésének alapja a folyadékon belüli, általában a szilárd fáziséhoz hasonló rövid távú rend, amelynek alapján egy kisméretű folyadékcella orientációja a kristályéhoz hasonlítható. Annak érdekében, hogy a folyadék fázis orientációs fluktuációi ne növeljék a tömbi folyadék $f_S(c,T)$ függvény által megadott szabadenergiáját, a (38) orientációs szabadenergia-járulék is módosításra került, az

$$f_{\text{ori}}(|\nabla \theta|) = H[1 - p(\phi)]|\nabla \theta|$$
(39)

függvényben alkalmazott $(1 - p(\phi))$ szorzó a folyadék fázis fluktuációi miatti többletjárulékot a szilárd-folyadék határfelületen keresztül haladva fokozatosan eltünteti.

Mivel az orientációs mező jellemzése egy nem-megmaradó θ rendparaméter segítségével történik, a rendparaméter mozgásegyenletét a (28)-nak megfelelő

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -M_{\theta}(\phi) \left[\frac{\delta F}{\delta \theta} + \xi_{\theta}(\mathbf{r}, t) \right] = M_{\theta}(\phi) \left[H \nabla \left([1 - p(\phi)] \frac{\nabla \theta}{|\nabla \theta|} \right) + \xi_{\theta}(\mathbf{r}, t) \right]$$
(40)

kifejezés adja meg. Az orientációs mező fluktuációinak amplitúdóját is befolyásoló orientációs mobilitást legkézenfekvőbb módon a

$$M_{\theta}(\phi) = M_{\theta}^{L} p(\phi) + M_{\theta}^{S} (1 - p(\phi))$$

$$\tag{41}$$

összefüggésel, a folyadékra és szilárdra jellemző M_{θ}^{L} és M_{θ}^{S} értékek közti interpoláció eredményeként választhatjuk meg. Azokban az esetekben, amikor a megszilárdulási folyamatoknak csak a kezdeti szakaszát, a mikroszerkezet kialakulását vizsgáljuk és a nagyobb időskálán lezajló, szilárd fázison belüli szemcsehatárdinamika leírása nem célunk, M_{θ}^{S} értékét nullának vehetjük. A dolgozat további

részében bemutatott munkák esetén ezzel a választással éltünk.

Csíraképződés

Csíraképződésnek, ill. nukleációnak azt az elsőrendű fázisátalakulások első lépéseként lezajló folyamatot nevezzük, amikor egy rendszerben a mindig jelen levő termikus fluktuációk hatására az egyik (metastabil) fázisban egy másik (stabil) fázis olyan összefüggő tartománya jelenik meg, amely aztán spontán növekedésnek indul. Amennyiben ez az anyag belsejében, szennyezők ill. egyéb inhomogenitások nélkül, véletlenszerű helyeken következik be, a jelenséget *homogén nukleációnak* hívjuk. A gyakorlatban azonban a csíraképződés szinte mindig kitüntetett helyeken, a mintában jelen levő szennyezőkön, a mintát határoló felületeken (pl. edény falán) ill. egyéb fázishatárokon történik. Ezekben az esetekben *heterogén nukleációról* beszélünk.

Disszertációm tárgyát a megszilárdulási folyamatok képezik, ezért a továbbiakban nukleáció alatt a szilárd csírák túlhűtött olvadékban történő megjelenését fogom érteni.

Homogén csíraképződés

A homogén csíraképződés legegyszerűbb, de a folyamat lényegét kvalitatív módon megragadó, ezért széles körben elterjedt modellje a *klasszikus nukleációs elmélet (Classical Nucleation Theory, CNT)* [56]. Ennek keretében felírjuk a túlhűtött folyadékban, egy attól éles határral elválasztott *r* sugarú gömb (3D) ill. kör (2D) alakú szilárd szemcse létrehozásához szükséges ΔF ún. képződési szabadenergiát, ami két tagból áll. Az első tag a fázishatár γ_{SL} (S: szilárd, L: folyadék)

felületi szabadenergiájával arányos felületi járulék, a második tag pedig a fázisok tömbi szabadenergia-sűrűségeinek $\Delta f = f_{\rm L} - f_{\rm S}$ különbségével arányos térfogati járulék, amelyekből 3 ill. 2 dimenzióban a

$$\Delta F_{3\mathrm{D}}(r) = 4r^2\pi\gamma_{\mathrm{SL}} - \frac{4}{3}r^3\pi\Delta f \quad \text{ill.} \quad \Delta F_{2\mathrm{D}}(r) = 2r\pi\gamma_{\mathrm{SL}} - r^2\pi\Delta f \qquad (42)$$

összefüggések adódnak. Kis r értékek esetén a pozitív előjelű felületi tag, nagy r értékek esetén a negatív előjelű térfogati tag dominál, a kettő összegeként egy r függvényében maximummal rendelkező függvényt kapunk. A maximum helyét megadó r^* értéknél nagyobb sugarú szilárd szemcsék a méretük további növelésével csökkenthetik szabadenergiájukat, azaz spontán növekedésre képesek, míg az r^* -nál kisebbek szemcsék ugyanilyen módon elbomlanak. Így az r^* értéket kritikus méretnek, az r^* sugarú gömböt ill. kört csírának vagy nukleusznak, a $W^* = \Delta F(r^*)$ értéket pedig a *nukleusz képződési szabadenergiájának* ill. *nukleációs gátmagasságnak* nevezzük, értéküket a

$$r_{3D}^* = \frac{2\gamma_{\rm SL}}{\Delta f}$$
 ill. $r_{2D}^* = \frac{\gamma_{\rm SL}}{\Delta f}$, (43)

$$W_{3D}^* = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3}{3\Delta f^2} \qquad \text{ill.} \qquad W_{2D}^* = \frac{\pi\gamma_{SL}^2}{\Delta f} \qquad (44)$$

összefüggések adják.

A csíraképződés, mint a megszilárdulási folyamatok első lépése során a termikus fluktuációk szerepe a további növekedésre képes, kritikus méretet elérő szilárd csírák létrehozása, azaz a rendszer átjuttatása a nukleációs gáton. A folyamat aktivációs voltának megfelelően a *J* nukleációs sebesség egy Arrhenius típusú összefüggéssel számolható,

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{W^*}{kT}\right),\tag{45}$$

ahol J_0 az ún. nukleációs prefaktor [57], amelynek a különböző paraméterektől, pl. a hőmérséklettől való függése az exponenciális W^* és T-függés mellett általában elhanyagolható. A nukleációs sebesség tehát elsősorban a nukleusz képződési szabadenergiájának és a termikus fluktuációk adott hőmérsékletre jellemző ener-

giájának hányadosától függ.

Heterogén csíraképződés

A heterogén csíraképződés folyamatát alapvetően befolyásolják a felület tulajdonságai, ill. a fázisok egymással és a felülettel való kölcsönhatásának részletei. A megszilárdulási folyamatokat tekintve pl. ha egy felület szerkezete olyan, hogy az elősegíti az atomi rendeződést a folyadékban, akkor ez a felület jelentősen segítheti az adott rendeződésnek megfelelő szilárd fázis megjelenését, azaz megkönnyítheti annak a nukleációját. A fázismező elmélettől, mivel az egy kontinuum elmélet, nem várhatjuk, hogy az ilyen atomi szintű kölcsönhatásokat direkt módon kezelje, de olyan esetekben, amikor a felületek kiterjedése jelentősen meghaladja az atomi távolságokat, remélhetjük, hogy a felületek jellemezhetők lesznek egy-két olyan paraméterrel, amelyek valamilyen módon a kisebb skálájú atomi kölcsönhatások átlagos hatásaként értelmezhetők.

A heterogén nukleáció klasszikus elméletében a falak és idegen felületek csíraképződést elősegítő ill. esetleges gátló hatásának leírása az ún. *nedvesítési szög* ill. *kontakt szög* segítségével történik. Ezt a sík és egyensúlyi szilárd-folyadék határfelület és a fal által bezárt ψ szöget a γ_{SL} szilárd-folyadék, a γ_{WL} fal-folyadék és a γ_{WS} fal-szilárd felületi szabadenergiák definiálják. A három fázis találkozásánál a mechanikai egyensúly megköveteli a $\gamma_{WL} = \gamma_{SL} \cos(\psi) + \gamma_{WS}$ fennállását, amiből ψ -re a

$$\cos(\psi) = \frac{\gamma_{\rm WL} - \gamma_{\rm WS}}{\gamma_{\rm SL}} \tag{46}$$

Young-egyenletet [58] adódik.

A heterogén nukleáció klasszikus gömbsüveg modelljében a 7. ábrán látható, idegen felületen kialakuló szilárd részecske képződéséhez szükséges ΔF szabadenergiából indulunk ki, amely – a homogén nukleációhoz hasonlóan – itt is a megfelelő

dc_338_11



7. ábra. A heterogén csíraképződés klasszikus gömbsüveg modelljének szemléltetése. Az idegen felület (vízszintes vonal) jelenlétében a nukleáció könnyebb mint a homogén esetben, mert a teljes gömb ill. kör alakú nukleuszból csak az ábrán látható szeletnek kell kialakulnia. A modell fő paramétere a ψ nedvesítési szög, ami a sík felületek (46) egyensúlyából lett meghatározva.

felületi és térfogati tagok összegeként áll elő,

$$\Delta F_{2D}(r, \psi) = 2r\psi\gamma_{SL} + 2r\sin\psi(\gamma_{SW} - \gamma_{LW}) - r^2\pi S_{2D}(\psi)\Delta f \qquad (47)$$

$$S_{\rm 2D}(\psi) = \frac{(\psi - \cos\psi\sin\psi)}{\pi} \tag{48}$$

ill.

$$\Delta F_{\rm 3D}(r,\psi) = 2r^2 \pi (1-\cos\psi)\gamma_{\rm SL} + r^2 \pi (1-\cos^2\psi)(\gamma_{\rm SW}-\gamma_{\rm LW}) \qquad (49)$$

$$-\frac{4}{3}r^3\pi S_{3\mathrm{D}}(\psi)\Delta f \tag{50}$$

$$S_{3\mathrm{D}}(\psi) = \frac{2 - 3\cos\psi + \cos^3\psi}{4},\tag{51}$$

ahol az $S_{2D}(\psi)$ és $S_{3D}(\psi)$ geometriai faktorok azt adják meg, hogy a 7. ábra szerinti gömb- ill. körszelet mekkora része a teljes gömbnek ill. körnek.

A fenti $\Delta F(r, \psi)$ kifejezések maximumához tartozó r^* értékek, azaz a 2D ill. 3D heterogén nukleuszok sugarai – ψ értékétől függetlenül – megegyeznek a 2D ill. 3D homogén nukleuszra kapott (43) szerinti értékekkel . A nukleuszok képződési szabadenergiájára a

$$W_{2D,het}^* = \Delta F_{2D}(r^*, \psi) = S_{2D}(\psi) W_{2D,hom}^*$$
(52)

$$W_{3D,het}^* = \Delta F_{3D}(r^*, \psi) = S_{3D}(\psi) W_{3D,hom}^*$$
(53)

kifejezések adódnak.

A heterogén nukleáció klasszikus gömbsüveg modelljének szemléletes eredmé-

nye tehát az, hogy a fal vagy idegen felület jelenléte esetén a termikus fluktuációknak nem a teljes r^* sugarú csírát, hanem annak csak a 7. ábrán látható $S(\psi)$ -szeres részét kell létrehoznia, és az ehhez tartozó képződési szabadenergia is $S(\psi)$ -szeres. Ez az $S(\psi)$ geometriai faktor vagy katalitikus potenciafaktor kis ψ , azaz nedvesítő esetben elég kicsi is lehet, aminek hatására a (45) alapján a nukleációs sebesség nagyságrendekkel is nőhet.

Felületek jellemzése a fázismező modellben

A fázismező modellben a szimulációs tartomány határának falak ill. felületek felelnek meg. Gyakran az inert részecskék kezelése is úgy történik, hogy fallal körbevéve kizárjuk őket a szimulációs tartományból. Kézenfekvő tehát, hogy a felületek tulajdonságait a határfeltételeken keresztül próbáljuk befolyásolni.

A legegyszerűbb kétkomponensű rendszert és a határfeltételek tulajdonságainak hangolhatóságát is biztosító (2) szabadenergia funkcionál a szokásos térfogati tagon túl – Cahn nyomán [59, 60] – tartalmaz egy felületi tagot is,

$$F[\phi(\mathbf{r}), c(\mathbf{r})] = \int \left[f(\phi, c) + \frac{\varepsilon^2}{2} (\nabla \phi)^2 \right] dV + \int Z(\phi) dS,$$
(54)

ahol $Z(\phi)$ az ún. *felületi függvény*.

A felületen képződő nukleusz a fenti szabadenergia funkcionál szélsőértéke, azaz a nukleuszt leíró $\phi(\mathbf{r})$ és $c(\mathbf{r})$ függvényt bármilyen, a határ- és mellékfeltételeknek eleget tevő $\rho(\mathbf{r})$ és $\chi(\mathbf{r})$ függvénnyel variáljuk, $F[\phi, c]$ variációja el kell hogy tűnjön, azaz teljesülnie kell a

$$F[\phi(\mathbf{r}) + \rho(\mathbf{r}), c(\mathbf{r}) + \chi(\mathbf{r})] - F[\phi(\mathbf{r}), c(\mathbf{r})] = 0$$
(55)

egyenletnek. Ez a feltétel a térfogati tag esetén a szokásos, (19) és (20) szerinti

$$\frac{\partial f(\phi,c)}{\partial \phi} - \varepsilon^2 \nabla^2 \phi = 0 \tag{56}$$

$$\frac{\partial f(\phi, c)}{\partial c} = \mu \tag{57}$$

Euler-Lagrange egyenletekre vezet, míg a felületi tagból a felület mentén megkövetelt

$$\left[Z'(\phi) - \varepsilon^2 \nabla \phi \cdot \mathbf{n}\right] \chi(\mathbf{r}) = 0 \tag{58}$$

összefüggés adódik, ahol **n** a felület normálvektora.

Ha olyan határfeltételt választunk, amely ϕ értékét rögzíti a felületen, azaz χ a felület mentén nulla, akkor (58) a felületi függvény megválasztásától függetlenül automatikusan teljesül. Ha ϕ értéke a peremen nem rögzített, azaz a χ függvényre a felületen sem tehetünk megkötést, akkor a szélsőérték további feltétele a

$$Z'(\phi) - \varepsilon^2 \nabla \phi \cdot \mathbf{n} = 0 \tag{59}$$

Euler-Lagrange egyenlet teljesülése a felületek mentén. Ez az egyenlet a felületi függvény $Z'(\phi)$ deriváltja és a ϕ struktúrális rendparaméter gradiensének felületre merőleges komponense között ír elő kapcsolatot, lehetőséget adva, hogy $Z(\phi)$ megfelelő megválasztásával befolyásoljuk ϕ eloszlását a felület mentén, azaz befolyásoljuk a felület tulajdonságait.

A fentiek alapján munkatársaimmal háromféle határfeltételt dolgoztunk ki. Egyik esetben a ϕ rendparaméter értékét rögzítettük a határfelületen ("B" modell). A második és harmadik esetben a rendparaméter gradiensének falra merőleges komponensére írtunk elő feltételt: azt vagy a legegyszerűbb módon egy adott értéken rögzítettük ("C" modell), vagy egy trükkösen megválasztott felületi függvénnyel úgy adtuk meg, hogy a modell visszaadja a klasszikus elméletben használt ψ nedvesítési szöget ("A" modell).

A továbbiakban ismertetem a javasolt modellek implementálását, megmutatom, hogy az adott modell milyen heterogén kristálycsírára vezetett és meghatározom a hozzá tartozó képződési szabadenergiát. Végül összehasonlítom a modellek eredményeit egymással és a heterogén nukleáció klasszikus elméletének jóslataival.
A használt modellek

A heterogén nukleáció vizsgálatához a legegyszerűbb binér fázismező modellt használtuk, amelyet az (54) szerinti szabadenergia funkcionál és a (10) szerinti, Folch és Plapp [41, 42] által bevezetett

$$f(\phi, c) = wg(\phi) + X \left[\frac{1}{2} [c - \bar{c} - \Delta c(T)(1 - p(\phi))]^2 + [c_s(T) - \bar{c}] \Delta c(T)(1 - p(\phi)) \right]$$
(60)

parabolikus tömbi szabadenergia-sűrűség függvény definiál, ahol $g(\phi)$ ill. $p(\phi)$ a szokásos w magasságú kétfenekű görbe ill. interpoláló függvény, X a kémiai járulék nagyságát megadó energiaskála, $c_{\rm S}(T)$ és $c_{\rm L}(T)$ a szolidusz és likvidusz összetételek, $\Delta c(T) = c_{\rm L}(T) - c_{\rm S}(T)$, \bar{c} pedig megadja a szilárd fázis szabadenergia-görbéjének minimumhelyét. Ennek a szadadenergiasűrűség-függvénynek az az előnye, hogy az egyszerű *c*-függés miatt az (57)-ből származó $c(\phi)$ kapcsolat analitikusan megadható, amivel az eredetileg kétrendparaméteres probléma megoldása egyetlen differenciálegyenlet megoldására redukálható. Az egyszerűsített termodinamika ellenére a modell a $c_{\rm S}(T)$ és $c_{\rm L}(T)$ függvényeken keresztül lehetővé teszi számos fázisdiagram reprodukálását. A (60) szerinti szabadenergiasűrűség további előnye, hogy a kémiai összetételnek nincs járuléka a felületi szabadenergiához, azaz a sík felület szabadenergiája az ε^2 és w paramétereken keresztül teljes mértékben kontrollálható.

A numerikus számolások elvégzéséhez rögzítenünk kell a modell paramétereit. A termodinamikát leíró, ill. a határréteg vastagságát és felületi szabadenergiáját meghatározó paramétereket úgy választottuk meg, hogy azok a lehető legjobban megfeleljenek egy 1574 K hőmérsékletű Cu-Ni ötvözetnek. Felületi szabadenergiaként a tiszta Cu és Ni adatainak (0.228 és 0.364 J/m²) átlagát, $\gamma_{SL} = 0.296 J/m^2$ t, a szilárd-folyadék határréteg vastagságának $d_{10\%-90\%} = \delta \log (0.9/0.1) = 1$ nmt vettünk, amiből a (26)-nak és a (27)-nek megfelelő, de a Folch–Plapp modellre

érvényes

$$\varepsilon^2 = 3\gamma_{\rm SL}\delta \tag{61}$$

$$w = 6\frac{\gamma_{\rm SL}}{\delta} \tag{62}$$

egyenletek felhasználásával $\varepsilon^2 = 4.038 \times 10^{-10} \text{ J/m}$ és $w = 3.899 \times 10^9 \text{ J/m}^3$ adódott. Ezen adatok használatával a modellt kvantitatívnak és szabad paraméterektől mentesnek tekinthetjük.

A használt numerikus eljárások

A javasolt határfeltételek kidolgozása után következő feladat az adott határfeltétellel jellemzett felület nukleációs tulajdonságainak feltérképezése volt. Ehhez a megfelelő Euler-Lagrange egyenletek megoldásával meg kellett határozni a körülményeknek megfelelő nukleuszt, azaz azt a $\phi(\mathbf{r})$ megoldást, ami a szabadenergiafunkcionál szélsőértékét adja. A kapott megoldást a szabadenergia-funkcionálba visszahelyettesítve kiértékelhető a kristálycsírát tartalmazó rendszer teljes szabadenergiája, amit a pontosan ugyanilyen körülményekhez tartozó, de csak folyadék fázist tartalmazó egyensúlyi (referencia-) rendszer teljes szabadenergiájához viszonyítva kiszámítható a nukleusz képződési szabadenergiája, azaz a nukleációs gátmagasság.

A keresett kristálycsírák falra merőleges tengely körüli forgásszimmetriáját kihasználva és a problémát a korábbiakban említett $c(\phi)$ összefüggéssel egy rendparaméteresre redukálva a ϕ -re vonatkozó Euler-Lagrange egyenletet hengerkoordinátákban írtam fel és oldottam meg. A megoldáshoz a MathWorks cég MAT-LAB programozási környezetét és annak a parciális differenciálegyenlet csomagját (PDE Toolbox) használtam fel. Ez a választás megkímélt egy általános megoldó megírásától és alapos tesztelésétől, de mégis biztosította a szükséges rugalmasságot a megoldandó egyenletek és a határfelületek megadásában.

A MATLAB PDE megoldója – más ilyen célú szoftverekhez ill. algoritmusokhoz hasonlóan – csak akkor konvergál a keresett megoldáshoz, ha az iterációt

egy hozzá "elég közeli" állapotból sikerül indítanunk. Ennek biztosítása sajnos nem egyszerű feladat, általában egy lépésben nem is lehetséges. Munkám során a következő procedúrát alkalmaztam. Indulásképpen a klasszikus nukleációs elmélet alapján az adott $S = (c_{\rm L} - c_{\infty})/(c_{\rm L} - c_{\rm S})$ túltelítéshez tartozó hajtóerőnek megfelelő sugarú, és a 90°-os nedvesítési szögnek megfelelően negyedkör alakú nukleuszt helyeztem a felületet reprezentáló egyenes és a forgástengely által meghatározott sarokba (hasonlóan a 8. ábra felső részének 4. paneljéhez). Az első megoldásokat ebből az állapotból indulva, a modellekben a 90°-os nedvesítésnek megfelelő paramétereket beállítva próbáltam meghatározni. Ez az eljárás mivel az így megadott kiinduló állapot mindegyik modell esetén elég jó közelítése a megoldásnak - minden esetben eredményre vezetett. A problémásabb, nem 90°-os nedvesítésnek megfelelő állapotokat pedig ebből a kezdeti megoldásból, a nedvesítést szabályozó kontrollparaméter kis lépésekben történő állításával, az előző lépés megoldásának az új lépés kezdeti állapotaként történő felhasználásával, több lépésben értem el. Ezzel a procedúrával a modell kontrollparamétereinek minden fizikailag értelmes értékére sikerült megkapnom a keresett nukleuszokat.

"A" modell

Ennek a modellnek a kifejlesztésekor a cél a heterogén nukleáció klasszikus elméleténél látott ψ nedvesítési szög közvetlen átvétele, azaz egy olyan ψ -től függő határfeltétel megfogalmazása volt, amely biztosítja, hogy a fázismező modell által leírt egyensúlyi sík szilárd-folyadék határfelület a fallal pontosan ψ szöget zárjon be.

Az alkalmazandó határfeltétel ill. a $Z(\phi)$ felületi függvény meghatározásához tehát a sík, egyensúlyi szilárd-folyadék határrétegből indultunk ki, amely a határrétegre merőleges irány mentén egy egydimenziós profillal jellemezhető. Így a határréteg minden pontjában teljesül az Euler-Lagrange egyenlet (21) szerinti integrális alakja, ami megadja ϕ (szilárd-folyadék határfelületre merőleges) gradiensének nagyságát ϕ függvényében. Ha egy olyan **n** normálvektorral jellemzett síkot tekintünk, amely ezzel a szilárd-folyadék határfelülettel ψ szöget zár be,

akkor ϕ gradiensének erre a síkra merőleges komponense

$$\nabla \phi \cdot \mathbf{n} = |\nabla \phi| \cos(\psi) = \sqrt{\frac{2\Delta f(\phi, c(\phi))}{\varepsilon^2}} \cos(\psi), \tag{63}$$

ami esetünkben a Folch–Plapp-féle parabolikus szabadenergia-sűrűség függvények használata miatt a

$$\nabla \phi \cdot \mathbf{n} = \sqrt{\frac{2w}{\varepsilon^2}} \phi(1 - \phi) \cos(\psi)$$
(64)

formára egyszerűsödik. Ha ebben a síkban egy olyan határfelületet helyezünk el, amely mentén határfeltételként pontosan ugyanezt az összefüggést írjuk elő, akkor a szilárd-folyadék határfelületre vonatkozó megoldás fal mögötti része akár el is hagyható, a megoldás fal előtti része változatlan marad. A (64) szerinti határfeltétel alkalmazásával tehát egy szándékainknak megfelelő, ψ nedvesítési szöget biztosító felületet adhatunk meg.

A nukleációs gátmagasság meghatározásához szükségünk lesz a teljes rendszer szabadenergiájának kiértékelésére, amihez szükséges a $Z(\phi)$ felületi függvény ismerete is. Ezt az (59) alapján a

$$Z'(\phi) = -\varepsilon^2 \nabla \phi \cdot \mathbf{n} = -6\gamma_{\mathbf{SL}} \phi (1 - \phi) \cos(\psi)$$
(65)

függvény integrálásával a

$$Z(\phi) = -\gamma_{\mathbf{SL}}(3x^2 - 2x^3)\cos(\psi) \tag{66}$$

formában, egy abszolút energiaskálát meghatározó integrálási állandó erejéig meghatározva kapjuk meg.

A határfeltétel (64) szerinti megadása után a feladat az adott *S* túltelítésnek megfelelő kezdeti koncentrációjú folyadékban különböző ψ nedvesítési szögekkel rendelkező felületeken képződő heterogén nukleuszok numerikus meghatározása volt. Ezt a korábbiakban ismertetett procedúra szerint a kontakt szög lehetséges értékeinek teljes $\psi = [0^\circ, 180^\circ]$ tartományára elvégeztem. A kapott eredményekből néhány a 8. ábrán látható. Ugyanezen az ábrán feltüntettem a különböző ψ



8. ábra. Fent: Heterogén nukleusz szerkezete S = 5 túltelítés és különböző ψ nedvesítési szögek mellett az "A" modell segítségével hengerszimmetrikus koordinátarendszerben meghatározva. Lent: Az "A" modell által jósolt képződési szabadenergia értékek (W) és a megfelelő homogén nukleusz képződési energiájának (W_{CNT}) hányadosa (piros karikák) és a klasszikus elméletből várt $S_{3D}(\psi)$ összefüggés (folytonos vonal).

értékekhez tartozó heterogén nukleuszok szabadenergiáinak és az klasszikus nukleációs elméletből a homogén nukleuszra kapott képződési szabadenergia arányát, ami kiváló egyezést mutat a klasszikus elmélet alapján várt (51) szerinti $S_{3D}(\psi)$ geometriai faktorral. A kiváló egyezés oka az, hogy modellünkkel – legalább is az egyensúlyi és sík szilárd-folyadék határfelületre – egzaktul reprodukáltuk a ψ nedvesítési szöget, továbbá az, hogy jelen esetben a határréteg vastagsága a nukleusz méretéhez képest elegendően kicsi, azaz véges határrétegvastagságból adódó korrekciók nem jelentősek.

"B" modell

Ebben a modellben a peremek mentén a $\phi = \phi_0$ határfeltételt írtuk elő. Ez az egyszerű Dirichlet-határfeltétel a numerikus eljárások során könnyen alkalmazható, ilyenkor a kapott megoldás kiértékelése ill. a klasszikus elmélethez hasonlítása, értelmezése igényel több figyelmet. A cél most is az, hogy a modellnek a kontrollparamétere által meghatározott nedvesítési tulajdonságait valamilyen módon a klasszikus elmélet ψ paraméteréhez kapcsoljuk. Ehhez az egyensúlyi felületek szabadenergiáinak meghatározásán keresztül vezet az út.

A "B" modell kontrollparamétere a fázismező értékét a határfelületen megadó ϕ_0 . Ha a folyadékkal érintkező felületen $\phi_0 > 0$, ill. a szilárddal érintkező felületen $\phi_0 < 1$ értéket írunk elő, akkor a felület mentén egy vékony határréteg alakul ki, amelyen keresztül a fázismező értéke a falon felvett ϕ_0 értékről indulva eléri a tömbi $\phi = 0$ ill. $\phi = 1$ értékeket. Ez a határréteg a megfelelő tömbi fázishoz képest többlet szabadenergiával rendelkezik, amely mint

$$\gamma_{\rm WL} = \sqrt{2\epsilon^2 w} \int_0^{\phi_0} \phi^2 (1-\phi)^2 = \gamma_{\rm SL} (3\phi_0^2 - 2\phi_0^3) \tag{67}$$

ill.

$$\gamma_{\rm WS} = \sqrt{2\epsilon^2 w} \int_{\phi_0}^1 \phi^2 (1-\phi)^2 = \gamma_{\rm SL} (1-3\phi_0^2 + 2\phi_0^3) \tag{68}$$

fal-folyadék ill. fal-szilárd felületi szabadenergia értelmezhető. Ezek a felületi szabadenergiák a (46) Young-egyenleten keresztül egy ψ nedvesítési szöget definiál-



9. ábra. Bal oldal: A "B" modellben határfeltételként a felületen előírt ϕ_0 és a vele ekvivalens ψ nedvesítési szög kapcsolata. Az összefüggés közel lineáris. Jobb oldal: A spinodális viselkedéshez tartozó kritikus túltelítés értéke a "B" modellben. Az numerikus számolásokban használt paraméterek mellett a $c_{\infty} > 0$ feltétel által meghatározott legnagyobb túltelítés értékét fekete vízszintes vonallal jelöltem. A vonal feletti tartomány tehát fizikailag nem elérhető.

nak, amelyre a

$$\cos(\psi) = 2\phi_0^2(3 - 2\phi_0) - 1 \tag{69}$$

összefüggés adódik. Ez az egyenlet egy oda-vissza egyértelmű kapcsolatot létesít ϕ_0 és ψ között, úgy, hogy a $\phi_0 = 0$ -hoz a $\psi = 180^\circ$ -ot, $\phi_0 = 1$ -hez a $\psi = 0^\circ$ -ot rendeli, és ezen két szélső érték között majdnem teljesen lineárisan interpolál (9. ábra, bal oldal).

A túlhűtött ill. túltelített, azaz a szilárd fázis kialakulására vonatkozóan hajtóerővel rendelkező rendszerekben előfordulhat, hogy a folyadék-fal felület mentén túl magas ϕ_0 értéket írunk elő, azaz a fal mentén olyan erős szilárd jellegű rendeződést okozunk, amelyhez már nagyobb szabadenergia csökkenés tartozik, mint a felület kialakulása, ill. a homogén folyadék fázis megzavarása miatti szabadenergia-többlet. Ilyenkor a nukleációs gát eltűnik, a szilárd fázis növekedése magától megindul, azaz a rendszer spinodális viselkedést mutat. A spinodális viselkedés kezdetéhez tartozó kritikus ϕ_0 értéket az *S* túltelítés határozza meg (9. ábra, jobb oldal).

Az analitikus vizsgálatokat követően a "B" modell esetén is meghatároztam a heterogén nukleuszokat a kontrollparaméter S = 5 mellett lehetséges értékeinek $\phi_0 = 0...0.75$ tartományára (10. ábra). Az adott paraméterek mellett a rendszer



10. ábra. Fent: Heterogén nukleusz szerkezete S = 5 és különböző ϕ_0 értékek mellett a "B" modell segítségével hengerszimmetrikus koordinátarendszerben meghatározva. A modell jellegzetessége a vékony határréteg a felület mentén. Lent: A "B" modell által jósolt képződési szabadenergia értékek (W) és a megfelelő homogén nukleusz képződési energiájának (W_{CNT}) hányadosa (piros karikák) és a klasszikus elméletből várt $S_{3D}(\psi(\phi_0))$ összefüggés (folytonos vonal).

spinodális pontja $\phi_0 \simeq 0.8$ -nál van. Ennél nagyobb ϕ_0 értékek esetén – a várakozásnak megfelelően – már nem is kaptam numerikus megoldást.

"C" modell

A javasolt harmadik modell esetén a ϕ rendparaméter gradiensének felületre merőleges komponensére a

$$\nabla \phi \cdot \mathbf{n} = \sqrt{\frac{2w}{\varepsilon^2}} h \tag{70}$$

összefüggést írjuk elő ahol *h* a modell kontrollparamétere. Ezzel a feltétellel egy egyszerű Neumann-határfeltételt definiáltunk. Első feladat itt is a modell kontroll paramétere és a klasszikus elmélet nedvesítési szöge közötti kapcsolat meghatározása, amit a "B" modellhez hasonlóan itt is csak közvetve, a különböző fázisok felületi szabadenergiáinak kiszámolásával, majd az eredményeknek a (46) Young-egyenletbe helyettesítésével tudunk megtenni.

A fallal érintkező egyensúlyi rendszer leírására most is az Euler-Lagrange egyenlet integrális alakját használhatjuk, amely a

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \pm \sqrt{\frac{2w}{\varepsilon^2}} \phi(1 - \phi) \tag{71}$$

módon kapcsolatot teremt ϕ és $\nabla \phi$ között. Így $\nabla \phi$ rögzítése egyben ϕ értékének fal mentén történő rögzítését is jelenti. A (70) és a (71) összevetésével a

$$\phi(1-\phi) = \pm h \tag{72}$$

egyenletet kapjuk, ami a struktúrális rendparaméter

$$\phi_{1,2,3,4} = \frac{1 \pm \sqrt{1 \pm 4h}}{2} \tag{73}$$

értékeit engedi meg a felületen. A négy lehetőség közül mindig azt kell választani, ami a rendszer legkisebb szabadenergiáját adja, azaz egy szilárd-fal rendszer

esetén a

$$\phi_{\rm S} = \frac{1 + \sqrt{1 - 4h}}{2} \tag{74}$$

míg egy folyadék-fal rendszer esetén a

$$\phi_{\rm L} = \frac{1 - \sqrt{1 + 4h}}{2} \tag{75}$$

megoldást kell vennünk.

Miután *h* a (74) és a (75) szerint meghatározza ϕ értékét a felületen, azaz a felületünk úgy tekinthető, mint egy a "B" modell szerinti, $\phi_0 = \phi_S$ ill. $\phi_0 = \phi_L$ határfeltétellel leírt felület, a felületi szabadenergiák kiszámolásakor felhasználhatjuk a "B" modell tárgyalásánál kapott (67) és (68) összefüggéseket. Itt azonban a felületi függvény járulékát is figyelembe kell vennünk, így végül a

$$\gamma_{\rm WL} = Z[\phi_0] + \gamma_{\rm SL} (3\phi_0^2 - 2\phi_0^3) \tag{76}$$

ill.

$$\gamma_{\rm WS} = Z[\phi_0] + \gamma_{\rm SL} (1 - 3\phi_0^2 + 2\phi_0^3) \tag{77}$$

összefüggésekre jutunk, amelyekbe a (74) és a (75) szerinti ϕ_0 értéket behelyettesítve a Young-egyenlet alapján a

$$\cos(\psi) = \frac{(1-4h)^{3/2} - (1+4h)^{3/2}}{2}$$
(78)

nedvesítési szöget kapjuk. Ez az összefüggés $h \simeq -0.1703$ esetén ad $\psi = 0^{\circ}$ -os és $h \simeq 0.1703$ esetén ad $\psi = 180^{\circ}$ -os nedvesítési szöget, a két szélső érték között pedig a 11. ábrán látható módon teremt kapcsolatot h és ψ között.

A "C" modell sajátossága, hogy bizonyos esetekben olyan ϕ_0 értékeket is eredményezhet a fal mentén, amelyek a [0,1] intervallumon kívül esnek. Ez azonban, mivel egy szerkezeti rendparaméterről és nem pl. a koncentrációról van szó, nem szükségszerűen jelent nemfizikai megoldást.

A "B" modellhez hasonlóan a "C" modell esetén is meghatározhatunk a kontroll paraméter függvényében egy kritikus túltelítést, amely fölött a nukleációs gát eltű-

dc_338_11



11. ábra. A "C" modellben határfeltételként a felületen előírt h és a vele ekvivalens ψ nedvesítési szög kapcsolata.

nik és a növekedés magától megindul, azaz ahol a rendszer spinodális viselkedést mutat. Ez a kritikus túltelítés azonban az itt használt, 1574 K-es Cu-Ni rendszernek megfelelő paraméterek esetén mindig a fizikailag elérhető legnagyobb, $c_{\infty} > 0$ feltétel által meghatározott $S_{\text{max}} = 6.9474$ túltelítés érték felett van, azaz a szimulációk során a spinodális viselkedésre nem kell számítanunk.

A "C" modell esetén is meghatároztam a heterogén nukleuszokat a *h* kontrollparaméter lehetséges értékeinek h = -0.1703...0.1703 tartományának néhány kiválasztott értéke mellett (12. ábra). A h = 0 eset egzaktul megfelel az "A" modell $\psi = 90^{\circ}$ esetének, így az ezeknek megfelelő megoldások megegyeznek. Ilyenkor nincs rendeződés a felületek mentén. A $h \neq 0$ esetekben azonban a "B" modellhez hasonlóan felületi rendeződést figyelhetünk meg. A numerikus megoldások során az analitikus számolásokból a $\psi = 0$ nedvesítési szöghöz tartozó h = -0.1703érték alatt is kaptam nukleusz jellegű megoldást. Ez azt mutatja, hogy a *h* paraméterről a ψ nedvesítési szögre való áttérés nem tökéletes, a klasszikus elmélet csak egy közelítő jellegű leírást adhat.

A modellek összehasonlítása

A három modell tárgyalásánál megmutattam, hogy azok milyen nukleációs tulajdonságokkal bírnak egy adott S túltelítés mellett, ha a kontaktszöget, ill. az annak megfelelő kontrollparamétert változtatjuk. Megvizsgáltam azt is, hogy egy adott nedvesítési szög mellett hogy viselkednek ezek a modellek, ha a kezdeti folyadék



12. ábra. Fent: Heterogén nukleusz szerkezete S = 5 és különböző *h* értékek mellett a "C" modell segítségével hengerszimmetrikus koordinátarendszerben meghatározva. A folyadéknak megfelelő tartomány elszíneződése azt mutatja, hogy a normál esetben $\phi = 0...1$ tartományra normált színskála az eredményekben megjelenő negatív értékek miatt eltolódik. Lent: A "C" modell által jósolt képződési szabadenergia értékek (W) és a megfelelő homogén nukleusz képződési energiájának (W_{CNT}) hányadosa (piros karikák) és a klasszikus elméletből várt $S_{3D}(\psi(\phi_0))$ összefüggés (folytonos vonal).

koncentrációját, azaz a túltelítést változtatjuk. A nedvesítési szög értékét 60°-nak választva meghatároztam az "A", "B" és "C" modellek nukleuszait, kiértékeltem az ezekhez tartozó képződési szabadenergiákat, majd a kapott értékeket az adott nedvesítési szöghöz és túltelítéshez tartozó klasszikus nukleusz képződési szabadenergiájával normáltam. Az eredményeket a 13. ábra mutatja.

Látható, hogy a három modell közül az "A" modell közelíti meg legjobban a klasszikus elmélet jóslatát. A "B" és "C" modellek jellegzetessége, hogy egy-egy adott túltelítés értéket elérve a nukleációs gátmagasság nullára csökken, azaz az ezeknél nagyobb túltelítések esetén a "B" és "C" modellek spinodális viselkedést mutatnak. Az ábra azt is jól mutatja, hogy az egyre kisebb túltelítések, azaz az egyre nagyobb méretű nukleuszok felé haladva mindhárom modell jóslata közeledik a klasszikus elméletéhez, és a nulla túltelítéshez tartozó végtelen méretre extrapolálva meg is egyeznek vele.

A három javasolt modell közül az "A" modell a klasszikus éleshatár modell diffúz határrétegű változatának tekinthető. Az itt alkalmazott határfeltétel tulajdonképpen a ψ nedvesítési szög geometriai kikényszerítése, ennek megfelelően a három modell közül leginkább az "A" modell feleltethető meg a klasszikus elméletnek. A "B" modell esetén a szerkezeti rendparaméter értékét rögzítjük a határfelületen. Ez a változat egy nemklasszikus megközelítésnek tekinthető. A felület mentén struktúrális rendeződést figyelhetünk meg, amely nagy hajtóerők (túltelítések) esetén spinodális viselkedésre is vezethet. A C modell is egy nemklasszikus megközelítés, amely a B modellhez hasonlóan felületi rendeződést és spinodális viselkedést okozhat. Ebben a modellben a felület mentén olyan $\phi < 0$ és $\phi > 1$ értékek is előfordulhatnak. Az "A" és "C" modellek a $\psi = 90^\circ$ és h = 0 esetekben teljesen ekvivalensek; ez az eset pontosan megfelel az általánosan elterjedt ún. "no flux" határfeltételnek. A B modell esetén ezt a 90°-os nedvesítési szöget a $\phi_0 = 0.5$ értékkel közelíthetjük.



13. ábra. Az "A" (piros), "B" (zöld) és "C" (kék) modellek által jósolt nukleációs gátmagasságok (W) a heterogén nukleáció klasszikus gömbsüveg modellből számított gátmagassággal (W_{SC}) normálva. A számolások $\psi = 60^{\circ}$ -os nedvesítési szög, ill. a "B" és "C" modellek esetén az ennek megfelelő $\phi_0 = 0.673648$ és h = -0.083733 kontrollparaméter értékek mellett történtek, az S túltelítés függvényében.

Növekedés

Az olvadáspontja alá hűtött folyadékban a megszilárdulás első lépéseként a termikus fluktuációk hatására – az esetlegesen jelen levő szennyezők ill. idegen felületek előző részben tárgyalt, nukleációt katalizáló hatása segítségével – létrejönnek a szilárd anyag első csírái. A kritikus méretet elérő ill. meghaladó kristálycsírák további növekedése esetén a rendszer szabadenergiája csökken, azaz ezek a részecskék már maguktól nőnek tovább. A növekedés részletei az anyag termikus és egyéb tulajdonságaitól, továbbá a megszilárdulás körülményeitől igen összetett módon függnek. A megszilárdulás során a növekedési formák kialakulásában mindig meghatározó szerepet játszik valamilyen megmaradó mennyiség (pl. energia, koncentráció) diffúziója ill. diffúziós instabilitásai. A fázismező modellek ezeket a főbb effektusokat már kezdettől fogva jól kezelték, ezért is válhattak a megszilárdulási folyamatok leírásának egyik leghatékonyabb módszerévé.

A korábbi modellek egyik hiányossága azonban az volt, hogy egyáltalán nem, vagy csak korlátozott módon voltak képesek a krisztallográfiai orientáció kezelésére, így nem tudták az orientációs rendezettség-rendezetlenség állapotait modellezni. A szilárd anyag végső szerkezetének kialakulása során ugyanis fontos szerepet játszik a növekedési front mentén lezajló, vagy éppen le nem zajló orientációs rendeződés, melynek hatására a növekvő részecske peremén új kristályszemcsék keletkezhetnek. Ezt a jelenséget *másodlagos* vagy *növekedési front menti nukleációnak* nevezzük. Az NFN nélkül megvalósuló, legtöbb esetben szimmetrikus dendrites szerkezettől az NFN hangsúlyos szerepe esetén kialakuló szferolitokig széles a skála, közöttük számos érdekes szerkezet figyelhető meg. Az orientációs

nak ígérkezett az NFN jelenségnek vizsgálatára és sikeresnek bizonyult az ennek következtében kialakuló szerkezetek modellezésében. A modell későbbi, háromdimenziós kiterjesztésével pedig a háromdimenziós szerkezetek is elérhetővé váltak.

A kétdimenziós polikristályos fázismező modell

Elsőként a kétdimenziós modellel, ill. a modell továbbfejlesztésével elért eredményeket ismertetem. A bemutatott munkák esetében a hangsúly a növekedési front menti nukleáción, azaz az orientációs rendeződés folyamatán van.

"Szédelgő dendritek"

Az idegen részecskék hatása a dendritesen növekvő kristályokra meglehetősen sokféle lehet. Amerikai kollégáink egy kristályos (polietilén-oxid, PEO) és egy amorf polimer (poli-metil-metakrilát, PMMA, közönséges nevén: plexi) olvadékának keverékéből készített vékony filmrétegben végzett megszilárdulási kísérletei azt mutatták [30, 61], hogy míg a tiszta PEO-PMMA keverékben szabályos dendritek nőnek, az olvadékban nagyszámú, apró, kristályos agyagszemcsét eloszlatva a növekedés rendezetlenné válik (14. ábra).

A jelenség lehetséges magyarázata a következő. Ahogy a növekvő dendrit eléri és körbenövi a szennyezőt, egy új, dendrit-szennyező határfelület alakul ki. Ennek a felületnek az energiája – többek között – függ a dendrit és a szennyező krisztallográfiai orientációjának egymáshoz való viszonyától. Ez az energia csökkenthető, ha a dendrit orientációja igazodik a szennyező orientációjához, azaz ha a dendrit csúcsában a krisztallográfiai orientáció a szennyező hatására, annak megfelelően megváltozik. Ez az orientációváltozás a dendrit csúcsában egy új dendritdendrit szemcsehatár létrehozásával jár, amihez többletenergia rendelhető. De mivel a szennyezővel való kölcsönhatás időpontjában ez az új szemcsehatárt jelentő felület még kicsi, az összesített energiamérleg még mindig az új szemcse létrehozása mellett szólhat. Így a szennyező a növekedési front mentén egy új szemcse keletkezését okozhatja.

Annak érdekében, hogy megértsük, hogyan is alakul ki a kísérletekben megfigyelt rendezetlenség, kvalitatív számítógépes szimulációkat hajtottunk végre. Mivel úgy gondoltuk, hogy a jelenség alapvetően a dendriteknek a szennyezőkkel való kölcsönhatásán múlik, és így a pontos anyagi és termodinamikai paraméte-



14. ábra. Mikroszkópos felvételek PEO-PMMA keverék szennyezők nélkül (bal oldal) és szennyezők jelenlétében (jobb oldal) történő megszilárdulásáról. A szennyezőkkel való kölcsönhatás következtében a dendrites szerkezet rendezetlenné válik [61].

rek kevésbé fontosak, a szimulációhoz a korábban kifejlesztett kétdimenziós polikristályos fázismező modellünket használtam, egyszerű ideális oldat termodinamikával és az ideális Cu-Ni oldatot 1574 K hőmérsékleten leíró paraméterekkel. A modell paramétereit (túltelítés, anizotrópia) úgy állítottunk be, hogy a szennyezők nélkül növesztett dendrit (15. ábra felső sorának bal oldala) minél jobban hasonlítson a kísérletileg megfigyelthez (14. ábra bal oldala).

A kísérletekben előforduló kristályos agyagszemcséket ún. orientációs pinning centrumok elhelyezésével modelleztem. Ez azt jelenti, hogy a szennyezőknek megfelelő, véletlenszerűen kiválasztott helyeken az orientációs mező értékét egy adott véletlen értéken rögzítettem.

Az orientációs pinning centrumok jelenlétében végzett szimulációk a kísérletekhez nagyon hasonló eredményekre vezettek. A szennyezők nélkül, szép, szabályos, négyfogású szimmetriával növekvő dendritek szennyezők jelenlétében rendezetlenné váltak (15. ábra). Az orientációs térképeken azt látjuk, hogy a szennyezők jelenlétében kialakult szerkezet már nem egykristály, a szilárd részecske több szemcsére töredezett fel.

A rendezetlenség ill. a polikristályos szerkezet kialakulási mechanizmusának megértése érdekében további, célzott szimulációkat végeztünk, amelyek során a dend-



15. ábra. Dendrites növekedés fázismező szimulációja tiszta anyagban (felső sor) és orientációs pinning centrumok jelenlétében (alsó sor). Az bal oldali ábrák a kémiai összetételt, a jobb oldali ábrák az orientációs térképet mutatják. Az orientációs térképen minden szín más krisztallográfiai orientációt jelent. A gyors növekedési irány függőlegeshez képesti 0°, 30°, 45°, 60° és 90°-os értékeihez a piros, kék, szürke, sárga és újra a piros színek tartoznak (négyfogású szimmetria). A nagyobb összefüggő, egyszínű tartományok tehát más-más orientációjú szemcséket jelentenek, amelyek iránya a szomszédos szemcséktől általában nem nagyon tér el. A kialakult szerkezet tehát gyengén polikristályos.

ritcsúcs és a szennyező közti kölcsönhatás részleteit vizsgáltuk. A növekvő dendritcsúcs előtt elhelyezett szennyező méretét, orientációját és pontos helyét változtatva figyeltük a szennyező által okozott hatás mértékét.

Először a szennyező (azaz az orientációs pinning centrum) méretét változtattuk. Azt tapasztaltuk, hogy ha a szennyező mérete egy kritikus értéknél kisebb, akkor nincs hatással a növekvő dendritre. Úgy tapasztaltuk, hogy ez a kritikus méret a dendritcsúcs sugarával arányosan változik, annak kb. negyede. A kritikusnál nagyobb méretű szemcsék esetén a dendrit-szemcse kölcsönhatás már érzékelhető, a szemcse körül és után a dendrit felveszi a szemcse orientációját, és ennek az új orientációnak megfelelő, megváltozott irányba nő tovább (16. ábra).

Következő lépésben a szennyező és a dendrit relatív orientációját változtattuk. Egyező orientációk mellett a szennyező nincs hatással a növekedésre, de az orientációs eltérés nagyságát növelve a szennyező eltérítő hatása is nő (17. ábra).

Végül pedig azt vizsgáltuk, hogy mi a hatása annak, ha a szennyező nem pont a dendrit tengelyének megfelelő vonalon, azaz a dendrit csúcsa előtt helyezkedik el. Azt tapasztaltuk, hogy már viszonylag kis oldalirányú eltérés esetén a kölcsönhatás megszűnik, azaz a szennyező hatástalanná válik. Ez a megfigyelés egyben magyarázatot is ad arra a tapasztalatra, hogy mind a kísérletekben, mind pedig a szimulációkban csak akkor látványos a szennyezők rendezetlenséget okozó hatása, ha meglehetősen nagy koncentrációban alkalmazzuk őket (19. ábra).

A szennyezők jelenlétében növekvő rendezetlen szerkezetek statisztikus hasonlóságának vizsgálata érdekében modellünkkel több szimulációt is végeztük, amelyek csak a szennyezők helyét és orientációját meghatározó véletlenszám-generátor inicializálásában tértek el. Az így nyert 32 szerkezetből kiválogattuk és (egy esetleges tükrözés ill. forgatás után) a 20. ábrán feltüntettük azokat, amelyek a legjobban hasonlítottak a rendelkezésünkre álló kísérleti felvételekhez. Az ábra szerint a szimulációk és a mikroszkópos felvételek között megfigyelhető hasonlóság meglepően jó.

Az orientációs pinning centrumokat tartalmazó polikristályos fázismező modellünk tehát különösen alkalmasnak bizonyult a szennyezők hatására kialakuló polikristályos szerkezet és rendezetlenség modellezésére. Ezt a szennyező részecskék



16. ábra. A szennyező méretének (balról jobbra: 1, 5, 13 és 45 pixel) hatása a dendritcsúcs eltérülésére. Kis méretek esetén nincs megfigyelhető effektus, ill. csak részleges a hatás, nagyobb méretek esetén a dendrit a szennyező orientációjának megfelelő irányba nő tovább.



17. ábra. A szennyező dendrithez viszonyított orientációjának (balról jobbra: 0° , 10° , 20° és 30°) hatása a dendritcsúcs eltérülésére. Az effektus a relatív orientáció nagyságával nő.



18. ábra. A "találati pontosság", azaz a szennyező a dendrit tengelyétől való távolságának (balról jobbra: -6, -3, 0 és 3 pixel) hatása a dendritcsúcs eltérülésére. Már egészen kis eltérés hatására az effektus megszűnik.



19. ábra. Dendritcsúcs és szennyező kölcsönhatását mutató, egymást követő pillanatokban készült optikai mikroszkópos felvételek. A kb. 1 μ m méretű agyag részecskét első ábrán piros nyíl mutatja. A növekedési irány megváltozását az utolsó, kissé felnagyított ábrán behúzott vonalak érzékeltetik.

és a dendritcsúcs, mint megszilárdulási front közötti kölcsönhatás okozza, azaz az idegen részecske a megszilárdulási front mentén egy új kristályszemcse nukleációját okozza. Ezért ezt a jelenséget a növekedési front menti nukleáció idegen részecskék hatására bekövetkező, azaz heterogén módjaként azonosítottuk.

Orientációs kvencselés

A növekedési front mentén történő nukleáció előző részben tárgyalt, idegen részecskék hatására bekövetkező, azaz heterogén módja nem lehet a polikristályos szerkezet kialakulásának egyetlen módja, hiszen a nagy orientációs rendezetlenséggel járó szferolitok kialakulását meg lehet figyelni olyan esetekben is, amikor nincs kimutatható mennyiségű szennyező a rendszerben.

Megfigyelések szerint szferolitok kialakulására leginkább erősen túlhűtött olvadékok esetén lehet számítani [17]. Az erősen túlhűtött olvadékok jellemző tulajdonsága az, hogy a rotációs (D_{rot}) és transzlációs (D_{tr}) diffúziós állandóik a hőmérséklet csökkentésével szétcsatolódnak, a D_{rot}/D_{tr} arány akár néhány nagyságrendet is csökken [62, 63]. Ez azt jelenti, hogy a molekulák egyre nagyobb és nagyobb utak megtételére képesek mire be tudnak fordulni egy megfelelő irányba.

A polikristályos fázismező modellünkben a megszilárdulás és az orientációs rendeződés időskáláit a megfelelő mozgásegyenletekben szereplő mobilitások adják



20. ábra. Szennyezők hatására kialakuló polikristályos, rendezetlen dendritek optikai mikroszkópos felvételei (barna panelek) ill. számítógépes szimulációja (sárga panelek). A számítógépes szimulációk csak a részecskék helyét és orientációját meghatározó véletlenszám-generátor inicializálásában térnek el.

meg. A modellnek a transzlációs diffúziós állandóval kapcsolatba hozható fázismező mobilitás ill. a rotációs diffúziós állandóval kapcsolatba hozható orientációs mobilitás szétcsatolása nem jelent gondot: az orientációs mobilitás csökkentésével jól modellezhetjük az rotációs diffúziós állandó csökkenését, ami elősegítheti a megszilárdulási front mentén az új szemcsék keletkezét azzal, hogy már nem teszi lehetővé a növekvő egykristály által megkövetelt tökéletes orientációs rendeződést.

A hipotézisünk ellenőrzése érdekében szimulációkat hajtottunk végre különböző M_{θ} orientációs mobilitás értékek mellett. A modell többi paraméterét – az előző részben tárgyaltak szerint – egy ideális Cu-Ni oldatnak megfelelő értékekre állítottuk be. Az eredményeket a 21. ábra jobb oldalának ábrasora szemlélteti. Azt tapasztaltuk, hogy az eleinte rendezett, dendrites egykristályszerkezet az orientációs mobilitás csökkentésével polikristályossá válik és egyre rendezetlenebb lesz. A megfigyelhető szerkezetek nagymértékű hasonlóságot mutatnak az egyre növekvő mennyiségű szennyező hozzáadásával keletkező egyre rendezetlenebb szerkezetekkel (21. ábra bal oldala). Úgy tűnik tehát, hogy a statikus (szennyezők) és dinamikus (csökkentett orientációs mobilitás) heterogenitások hatására ugyanolyan szerkezetek jöhetnek létre, azt sugallva, hogy a végső szerkezet szempontjából mellékes, hogy a növekedési front mentén az új szemcsék nukleációja pontosan hogyan, azaz heterogén módon (szennyezőkön) vagy homogén módon (szennyezők nélkül) következik be.

Az előző és a mostani fejezetben tehát az NFN két típusát, a szennyezők hatására bekövetkező heterogén módját, és a szennyezők nélkül, a csökkentett orientációs mobilitás hatására bekövetkező homogén módját azonosítottuk. Az NFN homogén és heterogén módjai hatására ugyanolyan jellegű mikroszerkezetek alakulhatnak ki, azaz a két NFN mód ebben a tekintetben egymás duálisai.

Az NFN két módjának hasonlóságára, ill. felcserélhetőségére mutat további példákat a 22. ábra, ahol azt láthatjuk, hogy a heterogén és homogén NFN segítségével mind az alacsony, mind pedig a nagy anizotrópiák esetén kialakuló rendezetlen szerkezetek nagyon hasonló módon állíthatók elő.



21. ábra. Rendezetlen, sűrűn elágazó polikristályos dendritek kialakulása a kristályos szennyezők mennyiségének növelésére (bal oldal) ill. az orientációs mobilitás csökkentésére (jobb oldal) hatására. A sárga hátterű képek az összetételtérképet, a téglaszínű háttérrel rendelkező képek az orientációs mezőt mutatják. A kémiai térkép esetén a sárga és sötétkék színek a szolidusz és likvidusz összetételnek felelnek meg. Az orientációs térkép színezése megegyezik a 15. ábra orientációs térképeivel. A bal oldali képeknek megfelelő szimulációkban az egy pixel méretű, véletlenszerű helyeken véletlen orientációval lerakott orientációs pinning centrumok száma fentről lefelé haladva: 0,50000,200000 és 800000, míg a jobb oldali ábrán az orientációs mobilitás értéke felső sornak megfelelő referencia értékhez képest 1,0.4,0.3 és 0.1. A szimulációk mérete 500×500 pixel.



22. ábra. Bal oldal: a rendezetlen, sűrűn elágazó, moszatszerű szerkezet egykristályként és polikristályként is kialakulhat. Egykristály szerkezetet akkor kapunk, ha a felületi szabadenergia is és a kinetikus együttható is izotróp vagy közel izotróp. Polikristályos szerkezetet úgy is kialakulhat, hogy szennyezőket (kb. 400000 egy pixel méretű orientációs pinning centrum) oszlatunk szét a mintában (középen), ill. úgy is, hogy az orientációs mobilitás értékét kb. 50-ed részére csökkentjük (alul). Jobb oldal: Egykristály tű, ill. polikristályos sűrűn elágazó szerkezetek, kialakulása. A felső ábra izotróp felületi szabadenergiával de nagy (99.5%) kétfogású kinetikus anizotrópiával készült. A középső ábrán az ehhez képest 250000 egy pixel méretű orientációs pinning centrum hozzáadásának, az alsó ábrán az orientációs mobilitás 5-ös faktorral való csökkentésének hatását láthatjuk.



23. ábra. Az első (bal oldali keret) és második (jobb oldali keret) kategóriába tartozó szferolitok szerkezete ill. kialakulása. Az első kategóriás szferolitok növekedése a középpontból közelítőleg sugárirányban történik. A második kategóriás szferolitok növekedése anizotróp egykristályként indul, de a növekedési irány folyamatos elhajlása miatt nagyobb méreteket elérve már gömb- ill. körszerű szerkezetet kapunk [64].

Szferolitok

Az előző két alfejezetben bemutatott mechanizmussal polikristályos szerkezetű szilárd szemcsék alakulnak ki. Ezek a szemcsék a növekedés során sok esetben gömb ill. körszerű formát vesznek fel, ezért ezeket az anyagokat szferolitoknak is szokták nevezni. A szferolitokat a növekedésük módja alapján két csoportba oszthatjuk (23. ábra). Az első kategóriába tartozó szferolitok a növekedési centrumból folyamatos sugárirányú növekedéssel képződnek. A második kategóriás szferolitok esetén a tűkristály alakú növekedési centrumból anizotróp, sok esetben szálas, kristályos "kévék" fejlődnek, amelyek növekedésük során folyamatos elágazásokkal szétterülve betöltik a rendelkezésre álló teret. Nagy méretek esetén ez utóbbi mechanizmus is gömbszerű alakot eredményez. Általánosabb értelemben nem csak az ilyen gömbszerű objektumokat, hanem a sűrűn elágazó polikristályos formákat is szokás szferolitoknak hívni. A környezetünkben előforduló szferolitok sokféleségét jól mutatja a 24. ábra.

A szferolitok kialakulásban döntő szerepe van a krisztallográfiai orientáció alakulásának a megszilárdulási front mentén. A végső szerkezet a kristályosodás által megkövetelt lokális rendeződés és a felület menti nukleációval keletkező új szemcsék miatt keletkező orientációs rendetlenség versengése során alakul ki. A rendezetlenség fontos szerepét jól mutatja az, hogy nagyobb méretskálákon gömbszerű, azaz izotróp forma jön létre. Az NFN előző két alfejezetben bemutatott módjai le-



24. ábra. A természetben előforduló különféle szferolitok. (a) sűrűn elágazó szferolit izotaktikus és ataktikus polipropilén elegyében [65], (b) tüskés szferolit malonsav-amid és borkősav keverékben [66], (c) elágazó szferolitok polipropilén filmben [67], (d) és (e) derékszögű elágazással növekvő szferolitok izotaktikus polipropilénben [64, 68], (f) szferolit tiszta szelénben [18], (g) kristálykévék piromellitikus dianhidrid és oxidianilin poliimid keverék rétegben [32], (h) második kategóriás szferolit vékony polibutén filmben, jól látható a jellegzetes két "szem" [69], (i) többszörös kévék, mint korai szferolitos formák híg n-alkán keverékben [70], (j) elágazó növekedés poliglicinben [71].

hetővé tették az első kategóriás szferolitok kialakulását. Most a fázismező modell egy olyan kiterjesztését mutatom be, amellyel lehetővé válik a NFN egy újabb módja, az adott szögű elágazás, amely a második kategóriás szferolitok növekedésére vezet.

Az adott szögű elágazást a modellben az orientációs mező szabadenergia járulékának módosításával érhetjük el. Ehhez egy olyan függvényt kell használnunk, amelynek a szokásos, nulla orientációs eltéréshez tartozó minimuma mellett a kívánt elágazás szögének megfelelő értéknél egy másik minimummal is rendelkezik (25. ábra). Természetesen ilyen függvény többféle módon is létrehozható, mi az orientációs szabadenergia

$$f_{\rm ori} = \frac{HT}{2\xi_0} (1 - p(\phi) \left[xF_0 + (1 - x)F_1 \right], \tag{79}$$

dc_338_11



25. ábra. Egy 30°-os elágazást biztosító orientációs szabadenergia függvény kétfogású szimmetria (k = 2) esetén.

két formailag hasonló függvényből való kikeverést választottuk, ahol

$$F_0 = \begin{cases} |\sin(2\pi m\xi_0 |\nabla \theta|)| & \text{ha } \xi_0 |\nabla \theta| < \frac{3}{4m} \\ 1 & \text{különben} \end{cases}$$
(80)

$$F_1 = \begin{cases} |\sin(2\pi n\xi_0 |\nabla \theta|)| & \text{ha } \xi_0 |\nabla \theta| < \frac{1}{4n} \\ 1 & \text{különben} \end{cases}$$
(81)

A fenti összefüggésben *H* az orientációs szabadenergia skáláját megadó paraméter, ξ_0 az orientációs mező korrelációs hossza, *x* az F_0 és F_1 járulékok relatív súlyát, azaz az *m* és *n* által meghatározott helyeken levő minimumok relatív mélységét szabályozza.

Egy a fenti összefüggések által definiált, tipikus orientációs szabadenergia-görbét mutat a 25. ábra. A folyadékban térben és időben fluktuáló orientációs mező a megszilárdulás során várhatóan a hozzá legközelebb eső szabadenergia-minimumhoz relaxál. Az ábra alapján azt várjuk, hogy azok az éppen megszilárduló folyadék cellák, amelyeknek az orientációja a növekvő kristály orientációjához képest legfeljebb 20°-kal tér el, a 0°-os abszolút minimumhoz, míg azok a cellák, amelyeknek az orientációs eltérése már 20° feletti, várhatóan a 30°-nál levő lokális minimumhoz igazodnak. A paraméterek hangolásával elérhető, hogy az



26. ábra. Második kategóriás szferolit növekedése S = 1 túltelítés és 30°-os elágazási szög mellett. A felső sor a kémiai, az alsó sor az orientációs térképet mutatja. Az orientációs térképen jól megfigyelhető, hogy a szimuláció során ténylegesen csak a 30°-os elágazások valósulnak meg, hiszen az orientációs térkép a fekete, folyadékot jelentő háttéren kívül csak 6 diszkrét színből áll (sárga, szürke, kék, lila, piros és narancssárga), amelyek megfelelnek a gyors növekedési irány 6 különböző állásának (0°, 30°, 60°, 90°, 120°, 150°).

egyéb, nem a minimumhoz tartozó értékek befagyása ne forduljon elő. Ez az új szabadenergia-járulék alapvetően az egykristályként való növekedést preferálja, de bizonyos valószínűséggel az adott szöggel eltérő orientáció megjelenését, azaz egy ilyen orientációjú szemcse nukleációját is megengedi. Ez az új szemcse már a saját orientációjának megfelelő, azaz 30°-kal eltérő irányban nő tovább, azaz egy 30°-os elágazás jön létre.

Az ily módon kibővített modellel megvizsgáltuk a második kategóriás szferolitok növesztésének lehetőségét. Ehhez a modellben az általánosan használt négyfogású szimmetriát kétfogásúra cseréltük. A megszilárdulás folyamatát a 26. ábra mutatja. Az eleinte erős kétfogású szimmetriával növekvő objektum az idő előrehaladtával a folyamatos 30°-os elágazások miatt egyre jobban szétterül, kristály-kévéket alkot, majd még tovább várva szinte teljesen szabályos kör alakot vesz fel. A megszilárdulás késői állapotaiban is jól felismerhető a második kategóriás szferolitok jellegzetessége, a szferolit magja közelében a két, nem kristályosodott tartomány, a két "szem".

Az adott szögű elágazások hatására kialakuló növekedési formák vizsgálatát több különböző elágazási szög esetén is megvizsgáltuk (27. ábra). A modell paraméte-



27. ábra. Polikristályos növekedési formák, amelyek 90°, 60°, 45° és 30°-os elágazási szögeket biztosító orientációs szabadenergia-függvények használatával alakultak ki. A felső sor a kémiai összetételt, az alsó sor az orientációs térképet mutatja. Az orientációs térképek az elágazások szögével összhangban (a folyadékot jelentő fekete hátteret nem számolva) rendre 2, 3, 4 és 6 különböző színt tartalmaznak, azaz a növekedés során ennyiféle különböző orientáció alakulhatott ki.

reinek megfelelő megválasztása esetén csak a szabadenergia-függvény által kedvezővé tett szögeknek megfelelő irányú elágazások valósulnak meg, ami a kialakuló szerkezetben és az egyes kristályszemcsék orientációján is jól látszik.

Miután meggyőződtünk arról, hogy a modell a szferolitok keletkezésének alapvető mechanizmusait jól kezeli, megpróbáltuk a paraméterek állításával a növekedést úgy befolyásolni, hogy a szimulációk végeredménye minél jobban hasonlítson a 24. ábrán mutatott, kísérletileg megfigyelt morfológiákra. A szimulációk eredményei a 29. ábrán láthatók. A hasonlóság a megfelelő kísérleti felvételekkel nagyon jónak mondható.

Összefoglalva tehát, a kétdimenziós polikristályos fázismező modellünk nagyon jól alkalmazhatónak bizonyult a komplex, polikristályos megszilárdulási morfológiák leírására. Azon túl, hogy a szerkezetek kialakulásában nagyon fontos szerepet játszó diffúziós instabilitásokat jól kezeli, lehetővé teszi az új kristályszemcsék növekedési front mentén történő nukleációját háromféle módon is: idegen szemcsék segítségével, az orientációs mobilitás csökkentésével és meghatározott szögű



28. ábra. A fázismező modell által jósolt polikristályos szerkezetek, 30° -os elágazási szöggel, a túltelítés (hajtóerő) függvényében. A felső sor az összetételtérképet, a középső sor a szemcsehatárokat, az aló sor az orientációs térképet mutatja. A túltelítés értékek balról jobbra haladva, S = 0.75, 0.85, 0.90, 0.95, 1.00 és 1.10. A hajtóerő növelésével az elágazási gyakoriság nő, és így az átlagos szemcseméret csökken.



29. ábra. Kétdimenziós szferolitok növekedése a polikristályos fázismező modellben. Figyeljük meg az ábra (a)-(j) szimulációinak morfológiai hasonlóságát a 24. ábra megfelelő felvételeivel.

elágazások indukálásával. Megmutattam, hogy modellünk az első és második kategóriás szferolitok leírására is alkalmas, és mindössze néhány állítható paraméter hangolásával komplex szerkezetű szferolitok egy széles skálájának valósághű leírását teszi lehetővé.

A háromdimenziós polikristályos fázismező modell

Az előző fejezetben bemutatott eredmények azt bizonyítják, hogy a kétdimenziós polikristályos fázismező modellünk nagy sikerrel alkalmazható komplex kétdimenziós morfológiák leírására. A valóságban előforduló szerkezetek nagy része azonban háromdimenziós, így természetes módon merül fel az igény a modell háromdimenziós kiterjesztésére.

Az orientációs mezőt tartalmazó polikristályos modell háromdimenziós változatának kidolgozása azonban nem triviális feladat. A struktúrális rendparaméter és az összetétel kezelésében nincs minőségi változás, de az orientációs mező esetén alapvető módosításokra van szükség. A nehézséget az okozza, hogy míg két dimenzióban a kristályok orientációja egyetlen skalárral jellemezhető, és két orientáció eltérése, azaz két irány különbsége egy egyszerű kivonás segítségével megkapható, három dimenzióban egy általános orientáció meghatározásához legalább három adat szükséges, és ezekből a két orientáció eltérése nem következik egyszerű módon.

Az itt vázolt nehézségek megoldásával Kobayashi-t és Warren-t [72] megelőzve a világon elsőként fejlesztettem ki egy olyan háromdimenziós fázismező elméletet, amely egy folytonos orientációs mező használatával lehetővé teszi a krisztallográfiai orientáció és ezáltal számos polikristályos szerkezet általános leírását. Ebben a fejezetben bemutatom a kidolgozott elméletet, és ismertetem a modellel elért eredményeket.

Az orientációs mező három dimenzióban

Ha egy testet egy referenciának tekintett orientációból egymás utáni forgatásokkal egy új orientációba juttatunk, akkor ezt az új orientációt egyértelműen meghatározza az az egyetlen – megfelelő tengely körüli megfelelő szögű – ekvivalens forgatás, amely a testet a referencia orientációból ugyanebbe az orientációba juttatja. Ha tehát van egy rögzített referenciánk, akkor egy orientáció megadása egyenértékű egy forgatás megadásával. A háromdimenziós forgatások leírására pedig

megfelelő matematikai eszközök állnak rendelkezésünkre.

A háromdimenziós forgatások legelterjedtebb módon a (θ, ϕ, ψ) Euler-szögekkel, három egymást követő forgatásként adhatók meg. Az első forgatás egy Descartesféle koordináta-rendszer *z* tengelye körül ϕ szöggel, a második a forgatással kapott új *x* tengely körül θ szöggel, a harmadik pedig az új *z* tengely körül ψ szöggel történik. Az így definiált Euler-szögeknek $\theta = 0$ és $\theta = \pi$ értékeknél szingularitásuk van, ami a velük való munkát meglehetősen nehézkessé teszi. Másik lehetőség a forgatásokat, mint 3D lineáris operátorokat mátrix formájukban megadni. Sokkal elegánsabbnak bizonyul azonban egy harmadik lehetőség, az ún. egységkvaterniók használata.

Kvaterniók

Az egységkvaterniók, azaz verzorok kényelmes matematikai jelölést biztosítanak a háromdimenziós forgatások leírására [73]. A kvaterniók matematikájának részletes és szabatos tárgyalása helyett csak a minket érdeklő, legfontosabb tulajdonságaikra térek ki.

A háromdimenziós forgatások szempontjából egy kvaternióra úgy tekinthetünk, mint egy $\mathbf{q} = (q_0, q_1, q_2, q_3)$ négydimenziós egységvektorra, amelyet egy $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$ egységvektorral megadott tengely körüli ψ szögű forgatás esetén a

$$q_{0} = \cos(\psi/2)$$

$$q_{1} = n_{x}\sin(\psi/2)$$

$$q_{2} = n_{y}\sin(\psi/2)$$

$$q_{3} = n_{z}\sin(\psi/2)$$
(82)

összefüggések definiálnak. Könnyen látható, hogy

$$\sum_{i=0}^{3} q_i^2 = 1,$$
(83)

azaz **q** valóban egységvektor, amelynek komponenseire tehát úgy is tekinthetünk mint egy 4D egységgömb felületén elhelyezkedő pont koordinátáira. A (82) defi-

nícióból azonnal látszik, hogy **q** és $-\mathbf{q}$ ugyanazt a forgatást írja le, továbbá, hogy egy $\mathbf{q} = (q_0, q_1, q_2, q_3)$ kvaternióval leírt forgatás inverzét a $\mathbf{q}^{-1} = (-q_0, q_1, q_2, q_3)$ módon állíthatjuk elő.

A kvaterniók és a 3D forgatások, mint lineáris operátorok közti kapcsolatot a **q** kvaterniónak megfelelő

$$M(\mathbf{q}) = \begin{pmatrix} q_0^2 + q_1^2 - q_2^2 - q_3^2 & 2(q_1q_2 - q_0q_3) & 2(q_1q_3 + q_0q_2) \\ 2(q_1q_2 + q_0q_3) & q_0^2 - q_1^2 + q_2^2 - q_3^2 & 2(q_2q_3 - q_0q_1) \\ 2(q_1q_3 - q_0q_2) & 2(q_2q_3 + q_0q_1) & q_0^2 - q_1^2 - q_2^2 + q_3^2 \end{pmatrix}$$
(84)

forgatási mátrix adja meg. Ismeretes, hogy a forgatás szögét a forgatási mátrix nyomából a

$$\cos(\boldsymbol{\psi}) = \frac{\operatorname{Tr}(\boldsymbol{M}(\mathbf{q})) - 1}{2},\tag{85}$$

kifejezéssel számolhatjuk ki.

Orientációs különbség és szabadenergia-járulék

A kétdimenziós polikristályos fázismező modellben az orientációs mezőből származó szabadenergia-járulék az orientációs mező gradiensének abszolút értékével, $|\nabla \theta|$ -val arányos. A gradiens számolásához szükségünk van két orientáció különbségének értelmezésére, amit legcélszerűbben a két orientáció fedésbe hozásához szükséges forgatás szögének nagyságaként definiálhatunk. Ennek kiszámolása két dimenzióban majdnem triviális, két szögváltozó különbségét kell a 2π periodicitás figyelembevételével meghatározni. Három dimenzióban ugyanez a feladat már lényegesen nehezebb.

Tekintsük az A és B, \mathbf{q}^A és \mathbf{q}^B kvaterniókkal megadott 3D orientációkat. A \mathbf{q}^A -ból \mathbf{q}^B -be forgatást két forgatás egymás utáni alkalmazásával adhatjuk meg. A \mathbf{q}^A orientációt először egy $M(\mathbf{q}^A)^{-1}$ forgatással visszavisszük a referencia rendszerbe, majd onnét egy $M(\mathbf{q}^B)$ forgatással továbbvisszük \mathbf{q}^B -be. A két forgatás eredménye az $M(\mathbf{q}^B)M(\mathbf{q}^A)^{-1}$ mátrixszorzatként írható fel. A két mátrixot a q_i^A és q_i^B kvaterniókomponensekkel a (84) szerint felírva, a mátrixszorzást elvégezve, majd az eredményt a (85)-be helyettesítve – a meglehetősen hosszas számolás részlete-


30. ábra. A \mathbf{q}^A és \mathbf{q}^B orientációk különbségének szemléltetése. Az ábra a 3D forgatásokat leíró kvaterniók, mint 4D egységvektorok által kijelölt egységgömbnek azt a 2D metszetét mutatja, amely tartalmazza a gömb középpontját és a kvaterniók végpontjait. A valós 3D térben a \mathbf{q}^A és \mathbf{q}^B orientációkat fedésbe hozó forgatás δ szöge éppen duplája a 4D térben \mathbf{q}^A és \mathbf{q}^B által bezárt szögnek ill. a neki megfelelő ívhossznak. A modellben ezt a $\delta/2$ ívhosszt a két pont Δ távolságával közelítjük.

inek mellőzésével – az eredő forgatás δ szögére a

$$\cos(\delta) = 1 - 2\Delta^2 + \frac{1}{2}\Delta^4 \tag{86}$$

összefüggés adódik, ahol

$$\Delta^2 = \sum_{i=0}^{3} (q_i^B - q_i^A)^2 = \sum_{i=0}^{3} (\Delta q_i)^2 = (\mathbf{q}^B - \mathbf{q}^A)^2$$
(87)

alapján Δ éppen a 4D egységgömbön \mathbf{q}^A és \mathbf{q}^B által kijelölt pontok euklédeszi távolsága. A (86)-ból egyszerű trigonometriai azonosságok alapján felírható

$$\sin(\delta/4) = \frac{\Delta}{2} \tag{88}$$

összefüggés alapján $\delta/2$ pedig éppen a \mathbf{q}^A és \mathbf{q}^B kvaterniók által bezárt szög (31. ábra). Örvendetes, hogy az orientációs különbség (δ) a kvaternióktól csak a különbségükön (Δ) keresztül függ, mert így az orientációs szabadenergia-járulé-kot – a kétdimenziós modellhez hasonlóan – az orientációs mező gradiense fogja meghatározni.

Az orientációs különbség a (86) ill. a (88) szerinti egzakt értékét egy frappáns kö-

zelítés felhasználásával még tovább egyszerűsíthetjük. Felismerhető, hogy a (86) egyenlet jobb oldala majdnem pontosan a $\cos(2\Delta)$ függvény negyedfokú Taylorpolinomja, ill. hogy a (88) egyenlet jobb oldala a $\sin(\Delta/2)$ függvény elsőfokú Taylor-polinomja. Kis szögek esetén tehát 2Δ az orientációs különbség δ szögének nagyon jó közelítését adja. Ezt a közelítést kihasználva a \mathbf{q}^B és \mathbf{q}^A kvaterniók által leírt orientációk különbségét a modell számára a

$$\delta \simeq 2\Delta = 2 \left(\sum_{i=0}^{3} (\Delta q_i)^2 \right)^{1/2}$$
(89)

kifejezéssel definiáljuk. Ez az egyszerű forma megengedi, hogy az orientációs szabadenergia-járulékot a kétdimenziós modellhez hasonlóan, egy egyszerű

$$|\nabla \theta| \to \left(\sum_{i=0}^{3} (\nabla q_i)^2\right)^{1/2} \tag{90}$$

cserével az

$$f_{\text{ori}}^{*}(\phi, \nabla q_{i}) = H(1 - p(\phi)) \left(\sum_{i=0}^{3} (\nabla q_{i})^{2}\right)^{1/2}$$
(91)

meglepően egyszerű formában adjuk meg, ahol *H* az orientációs járulék nagyságát szabályzó, a kisszögű szemcsehatárok energiájával kapcsolatba hozható paraméter, $p(\phi)$ pedig a szokásos interpoláló függvény, ami ezt az orientációs járulékot a szilárd fázisból a folyadék fázis felé haladva folyamatosan kikapcsolja.

Látható tehát, hogy a kvaterniók a háromdimenziós orientációs mező reprezentációjának egy szép, szemléletes és matematikailag elegáns módját adják. Érdemes végül arra is rácsodálkoznunk, hogy a kvaterniókomponensek a (82) szerinti aszimmetrikus definíció ellenére a legtöbb további kifejezésben teljesen egyenrangú szerepet játszanak. Ez magyarázhatja azt, hogy a 3D forgatások témájában a kvaterniókat szokás szimmetrikus Euler-paramétereknek is hívni.

Mozgásegyenletek

Az orientációs mező (91) szerinti szabadenergia-járuléka ϕ -től és a ∇q_i -ktől függ, így csak a fázismező és az orientációs mező időfejlődését befolyásolhatja. A fázismező mozgásegyenletét úgy kapjuk, hogy az orientációs járulék nélkül levezethető – itt nem részletezett – mozgásegyenlethez hozzáadjuk az orientációs járulékból származó

$$\dot{\phi}_{\text{ori}} = -M_{\phi} \frac{\partial f_{\text{ori}}}{\partial \phi} = M_{\phi} H p'(\phi) \left(\sum_{i=0}^{3} (\nabla q_i)^2\right)^{1/2}$$
(92)

tagot, ahol M_{ϕ} a fázismezőhöz rendelt mobilitás.

A $\mathbf{q} = (q_0, q_1, q_2, q_3)$ négy komponensből álló orientációs mező időfejlődésének leírása is a nem-megmaradó rendparaméterek esetén használt Allen–Cahn mozgásegyenletek segítségével történik. Nem szabad azonban megfeledkeznünk a forgatásokat leíró kvaterniók (83) szerinti normáltságáról, amit az időfejlődés során a mozgásegyenleteknek folyamatosan biztosítaniuk kell. Ezt a feltételt, mint kényszert a Lagrange-multiplikátoros módszerrel tudjuk figyelembe venni. A q_k kvaterniókomponensek mozgásegyenletét így nem a (91) szerint definiált f_{ori}^* , hanem abból a kényszerfeltétel hozzáadásával bővített

$$f_{\text{ori}}(\phi, q_i, \nabla q_i) = f_{\text{ori}}^*(\phi, \nabla q_i) + \lambda \left(1 - \sum_{i=0}^3 q_i^2\right)$$
(93)

függvényből kiindulva tudjuk levezetni, ahol λ az ismeretlen Lagrange-multiplikátor, és a "*" felső index az adott mennyiség kényszerfeltétel nélküli értékét jelöli.

A most elmondottak ellenére először határozzuk meg azokat a \dot{q}_k^* mozgásegyenleteket, amiket a kényszer figyelmen kívül hagyásával az $f_{\rm ori}^*(\phi, \nabla q_i)$ orientációs járulékból kapunk. A kapott eredmény felhasználásával a végső mozgásegyenlet jóval egyszerűbb formát ölt és nagyon szemléletes módon lesz magyarázható.

A kényszer nélküli mozgásegyenletek a szokásos variációs eljárás alapján a

$$\dot{q}_{k}^{*} = -M_{q} \left[\frac{\partial f_{\text{ori}}^{*}}{\partial q_{k}} - \nabla \frac{\partial f_{\text{ori}}^{*}}{\partial \nabla q_{k}} \right] = M_{q} \nabla \left[H(1 - p(\phi)) \frac{\nabla q_{k}}{\left(\sum_{i=0}^{3} (\nabla q_{i})^{2}\right)^{1/2}} \right]$$
(94)

módon adhatók meg, ahol M_q az orientációs rendeződés időskáláját meghatározó mobilitás. Ezek felhasználásával a kényszerfeltételt is teljesítő \dot{q}_k mozgásegyenletek a

$$\dot{q}_{k} = -M_{q} \left[\frac{\partial f_{\text{ori}}}{\partial q_{k}} - \nabla \frac{\partial f_{\text{ori}}}{\partial \nabla q_{k}} \right] = \dot{q}_{k}^{*} + M_{q} 2\lambda q_{k}$$
(95)

alakban fejezhetők ki, ahol már f_{ori} (93) szerinti alakját használtuk.

Következő lépés az ismeretlen λ multiplikátor meghatározása. Ehhez a (83) kényszer idő szerinti deriválásával kapható

$$\sum_{i=0}^{3} (q_i \dot{q}_i) = 0 \tag{96}$$

_

feltételből indulunk ki, amelybe a (95) szerinti \dot{q}_k -t behelyettesítve és a (83) feltételt kihasználva

$$\lambda = -\frac{1}{2M_q} \sum (q_i \dot{q}_i^*) \tag{97}$$

adódik. Ezt visszaírva a (95) mozgásegyenletbe, a kényszerfeltételt teljesítő végső mozgásegyenletek a

$$\dot{q}_k = \dot{q}_k^* - q_k \sum (q_i \dot{q}_i^*),$$
(98)

ill. még kompaktabb formában mint

$$\dot{\mathbf{q}} = \dot{\mathbf{q}^*} - \mathbf{q}(\mathbf{q}\dot{\mathbf{q}^*}) \tag{99}$$

adhatók meg. Fontos hangsúlyozni, hogy a (99) szerinti kompakt felírásban a szorzást négyelemű vektorok skalárszorzataként kell érteni, nem pedig a kvaterniókra érvényes, itt nem is tárgyalt speciális szabályok szerint.

Az utóbbi, 4D vektor alakban megadott mozgásegyenlet alapján a végeredmény nagyon szemléletes módon értelmezhető. Mint korábban láttuk, minden 3D orientációnak megfeleltethető egy pont a forgatásokat leíró kvaterniók, mint 4D egységvektorok által meghatározott 4D egységgömb felületén. Egy általános mozgásegyenlet, amely nem veszi figyelembe a (83) kényszert, a kezdeti **q** orientációt a **q*** irányban leviszi a 4D egységgömb felületéről. A (99) szerinti konstrukció ebből az általános **q*** vektorból levonja annak a gömb felületére merőleges komponensét, egy olyan tangenciális **q** irányt eredményezve, amely formálisan teljesíti a kényszer (96) szerinti megfogalmazását. Megjegyzendő azonban, hogy a kényszer még ezen a módon is csak infinitezimális elmozdulások esetén teljesíthető. A gyakorlatban bármilyen kicsi, de véges Δt időlépés esetén az érintő irányú **q** Δt elmozdulásvektor levisz a felületről. Ezt a hibát a véges felbontású numerikus eljárás következményeként kezelve, a szimuláció minden időlépésének végén a felületre történő visszavetítéssel korrigáljuk.

Végül meg kell említeni még egy problémát, amire a numerikus megoldások esetén ügyelni kell. Ez a probléma a modellben használt $\delta \simeq 2\Delta$ közelítés miatt lép fel. Mint már láttuk, a \mathbf{q}^A és $-\mathbf{q}^A$ kvaterniók, amik a 4D egységgömbnek átellenes pontjai, ugyanazt az orientációt jelentik. Így tehát egy \mathbf{q}^B orientációnak a távolsága mindkettőtől ugyanakkora kell hogy legyen. Ez a $(\mathbf{q}^B, \mathbf{q}^A)$ és $(\mathbf{q}^B, -\mathbf{q}^A)$ közötti $\delta/2$ és $\delta/2 - \pi$ ívhosszaknak megfelelő δ és $\delta - 2\pi$ valós forgásszögek esetén – a 2π periodicitást figyelembe véve – automatikusan teljesül, de a $(\mathbf{q}^B, \mathbf{q}^A)$ és $(\mathbf{q}^B, -\mathbf{q}^A)$ közötti Δ és $(4 - \Delta^2)^{1/2}$ távolságokkal számolva már jól láthatóan nem igaz. Ezt a hibát úgy küszöböljük ki, hogy a szimulációkban \mathbf{q}^B távolságát \mathbf{q}^A -tól és $-\mathbf{q}^A$ -tól is meghatározzuk, és a kettő közül a kisebbet választjuk. Ezzel az eljárással a $\delta \simeq 2\Delta$ kis szögek esetén pontos közelítés által okozott hibát általában is csökkentjük azzal, hogy két ekvivalens mennyiség közül a kisebb abszolút értékűvel dolgozunk (31. ábra).

Kristályszimmetriák

Az előző részben bemutatott orientációs mező és a levezetett mozgásegyenletek felhasználásával már egy működőképes, háromdimenziós krisztallográfiai orien-



31. ábra. A $(\mathbf{q}^B, \mathbf{q}^A)$ és $(\mathbf{q}^B, -\mathbf{q}^A)$ orientációk különbségének szemléltetése. Mivel \mathbf{q}^A és $-\mathbf{q}^A$ ugyanazt az orientációt jelenti a két különbségnek meg kell egyezni. Ez az egzakt kifejezésekkel számolva teljesül, hiszen $2 \cdot \delta/2$ ugyanakkora forgatást jelent, mint $2 \cdot (\delta/2 - \pi)$, de a közelítő kifejezésekkel számolva nem teljesül, hiszen $2 \cdot \Delta$ és $2 \cdot (4 - \Delta^2)^{1/2}$ nem ekvivalensek.



32. ábra. Köbös szimmetria figyelembe vétele két orientáció különbségének kiszámolásakor. A #1, #2 és #3 cellák lokális orientációját az \mathbf{R}_1 , \mathbf{R}_2 és \mathbf{R}_3 forgatások állítják elő a referencia orientációból. A #1 cella orientációjának különbsége a #2 celláétól kicsi, ilyenkor az orientációs különbség az $\mathbf{R}_1\mathbf{R}_2^{-1}$ forgatás szöge. A #3 cella orientációjának különbsége a #2 celláétól már túl nagy, ilyenkor az orientációs különbséget nem a #3, hanem a vele ekvivalens #3' orientációból kell számolni, azaz az orientációs különbség ilyenkor az $\mathbf{R}_1\mathbf{S}\mathbf{R}_3^{-1}$ forgatás szöge. Általános esetben a különbséget mindegyik **S** szimmetriaoperátor felhasználásával ki kell számolni, és a kapott eredményekből a legkisebbet kell választani.

tációt kezelő fázismező modellt kapunk. Ezzel egyelőre a forgási szimmetriával nem rendelkező, triklin kristályok növekedését lehet leírni. Magasabb szimmetriájú, pl. köbös kristályszerkezeteket a modell még nem jól kezeli, hiszen azok ekvivalens orientációit mind különbözőnek veszi. A modellt tehát meg alkalmassá kell tenni a kristályszimmetriák figyelembe vételére is.

A szimmetriákat legegyszerűbb módon az orientációs különbség számításakor vehetjük figyelembe. Ezt úgy tehetjük meg, hogy amikor a \mathbf{q}^B orientáció \mathbf{q}^A -tól való távolságát akarjuk meghatározni, akkor az orientációs különbséget nem csak \mathbf{q}^A ra, hanem az összes vele szimmetria-ekvivalens $\mathbf{q}^{A'}$ orientációra is kiszámoljuk, és ezek közül a legkisebbet választjuk (32. ábra). Ezzel tehát köbös esetben minden egyes $\mathbf{q}^B, \mathbf{q}^A$ orientációs különbség meghatározásához 24, sőt, az előzőekben tárgyalt $\mathbf{q}^A, -\mathbf{q}^A$ ekvivalencia miatt 48 orientációs különbséget kell kiszámolnunk.

A háromdimenziós orientációs mező kezelése tehát nem egyszerű feladat. Bár az orientációs szabadenergia-járulék nagyon hasonít a kétdimenziós megfelelőjéhez, a mozgásegyenletek formája és numerikus kezelése már lényegesen bonyolultabb és időigényesebb. Szemben a kétdimenziós esetben használt egyetlen skalármezővel, itt egy négydimenziós vektormező kezelésére van szükség, ahol az egységnyi norma feltételét is folyamatosan biztosítani kell. Az egy szimulációs cellára jutó számítási igényt még tovább növelik az esetleges kristályszimmetriák is, hiszen ezek kezelése az elvégzendő elemi orientációs különbségmeghatározások megsokszorozódásával jár. A helyzetet még tovább nehezíti az, hogy egy tipikus háromdimenziós szimulációban a harmadik térdimenzió menti kiterjedés miatt jelentősen nagyobb számú cellát kell használnunk, mint két dimenzióban.

Alkalmazások

Az előző alfejezetben bemutatott háromdimenziós polikristályos fázismező modellemet több különböző megszilárdulási morfológia leírására is sikeresen alkalmaztam. Elsőként a modell kétdimenziós változata által leírt morfológiák háromdimenziós megfelelőinek modellezését tűztem ki célul.



33. ábra. A háromdimenziós polikristályos fázismező modellel növesztett egyszerű egykristályszerkezetek. A szilárd részecske felületét a $\phi = 0.5$ feltétel definiálja. A bal oldali szimulációt köbös, a jobb oldali szimulációt tetragonális szimmetria feltételezésével hajtottam végre.

Egykristályok

A modell működését az egyik legegyszerűbb esettel, a szimulációs tartomány közepén elhelyezett, rögzített orientációjú, kritikus méretűnél nagyobb kristálycsírából induló egykristály növekedésének szimulációjával teszteltem (33. ábra). A modell főbb paramétereit a kétdimenziós modellből vettem át, amelyek egy ideális Cu-Ni oldat 1574 K hőmérsékleten történő megszilárdulásának feleltek meg. Az orientációs mobilitás értékét elegendően nagyra állítottam, így tökéletes orientációs rendeződést tapasztaltam. Két, eltérő szimmetriájú szerkezetet növesztettem. A bal oldali ábra egy tipikus köbös szerkezet 24, a jobb oldali ábra egy tetragonális szerkezet 8 forgatási szimmetriaoperátorának figyelembe vételével készült. Fontos, hogy a felületi szabadenergia és a fázismező mobilitás anizotrópiájának megválasztása is kompatibilis legyen a használt kristályszimmetriával. Ez azt jelenti, hogy pl. köbös esetben az a, b, c kristálytani tengelyek ekvivalenciája miatt ezen tengelyek mentén az anizotróp mennyiség értékeinek egyformáknak kell lenni, míg a tetragonális esetben a c tengely különbözősége miatt a c irányú értékek különbözhetnek.



34. ábra. Homogén nukleációval keletkező véletlen orientációjú dendritek növekedésének és felütközésének modellezése. A megszilárduló részecskék felülete a krisztallográfiai orientáció lokális értéke szerint lett színezve. A különböző színek különböző orientációt jelentenek. A szimulációs tartomány mérete $640 \times 640 \times 640$ voxel, amely a folyamat végére kb. 180 részecskét tartalmaz.

Polikristályos megszilárdulás

Következő lépésben a különálló részecskék homogén nukleációjával, növekedésével és felütközésével keletkező polikristályos szerkezetek kialakulását vizsgáltam. A homogén nukleációt köbös szimmetriájú és véletlen orientációjú kristálycsírák véletlenszerű időkben és helyeken történő elhelyezésével modelleztem. A szimulációhoz a Cu-Ni rendszer adatait használtam, a megszilárdulást 1574 K hőmérsékleten, $S = (c_L - c)/(c_L - c_S) = 0.75$ túltelítés mellett végeztem, ahol *c* a folyadék kezdeti összetétele, $c_S = 0.399112$ és $c_L = 0.466219$ pedig az egyensúlyi szolidusz és likvidusz koncentrációk. A szimuláció egy jellegzetes pillanatképét mutatja a 34. ábra. Látható, hogy az egykristály dendritek – a saját krisztallográfiai orientációjuknak megfelelően – más-más irányban nőnek. A megszilárdult hányad időfejlődését a Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov (JMAK) kinetika

$$X(t) = 1 - \exp(-(t/\tau)^{p})$$
(100)

kifejezése alapján analizáltam, ahol X az átalakult hányad, τ a folyamat időállandója, és p az ún. Avrami–Kolmogorov exponens. Ezt az összefüggést a szimuláció eredményére illesztve $p = 2.922 \pm 0.001$ exponens adódott, ami az elmélet által folytonos homogén nukleációval és háromdimenziós diffúziókontrollált növekedéssel adódó p = 2.5 és a háromdimenziós kinetikakontrollált (azaz állandó sebességű) növekedésre adódó p = 4 közé esik. Ez az eredmény tehát arra utal, hogy még nem minden részecske érte el azt a méretet, ahol már a dendritek állandó sebességű növekedése jellemző.

Komplex polikristályos növekedési formák

A kétdimenziós fázismező modell leglátványos sikereit az új kristályszemcsék növekedési felület menti nukleációjának (növekedési front menti nukleáció, NFN) kezelésével érte el. Mivel a háromdimenziós modell fizikailag ugyanazokon az alapokon nyugszik, mint az alapjául szolgáló kétdimenziós modell, várható hogy a két dimenzióban megismert komplex megszilárdulási formák három dimenzióban is előállíthatók. A következő lépés tehát az NFN két dimenzióban azonosított három módjának (heterogén, homogén, ill. meghatározott szögű elágazásokkal megvalósuló) reprodukciója volt.

Az első két szimulációsorozatban az NFN heterogén és homogén módját vizsgáltam (35. ábra). Mindkét esetben egy szabályos, dendrites köbös egykristályból indultam ki. Az első sorozat szimulációit (35. ábra, bal oszlop) egyre növekvő számú kristályos szennyező jelenlétében végeztem, amelyeket orientációs pinning centrumokkal, azaz rögzített orientációjú cellák létrehozásával modelleztem. Azt figyeltem meg, hogy a szennyezők számának növelésével a rendezetlenség nő, az egykristály dendrit polikristályossá válik és ennek következtében az eredetileg szabályos, dendrites alak egyre rendezetlenebb lesz.

A második szimulációsorozatban (35. ábra, jobb oszlop) a növekvő rendezetlenséget az orientációs mobilitás egyre nagyobb mértékű csökkentésével értem el. A mobilitás csökkentésével a megszilárduló folyadék már nem mindenhol tudta felvenni a szilárd kristály orientációját, aminek következtében a felületen orientációs hibák, azaz eltérő orientációjú szemcsék keletkeztek. A mobilitás csökkentésével



35. ábra. Az NFN heterogén (bal oldal) és homogén (jobb oldal) módja esetén is rendezetlen, polikristályos szerkezetek kialakulását figyelhetjük meg. Az egy voxel méretű szennyező részecskék száma a bal oldalon fentről lefelé haladva: 0, 12, 16 és 20 millió. Az orientációs mobilitást csökkentő szorzó a jobb oldalon fentről lefelé haladva: 1, 0.2, 0.15 és 0.1. A szimulációs tartományok mérete minden esetben $400 \times 400 \times 400$ voxel. A felület színezése a lokális orientáció szerint történik, a színek a referencia orientációból való forgatás szögét mutatják fokban (köbös szimmetria figyelembevételével), a színskála beosztása [0,10,...,60] fokos.



36. ábra. A tűkristálytól a második kategóriás szferolitokig. Az ábra azt a morfológiai átmenetet mutatja, amelyet a túltelítés (azaz a hajtóerő) fokozatos, balról jobbra történő növelésével kapunk. A szilárd fázis felszíne a lokális orientáció alapján lett színezve, a színek jelentése a 35. ábra szerinti.

az orientációs hibák befagyásának valószínűsége, azaz a rendezetlenség mértéke nő.

Megfigyelhető, hogy a két különböző mechanizmus következtében kialakuló szerkezetek nagyon hasonlóak. A rendezetlenség növekedésével a megszilárduló objektumok térkitöltése nő, alakjuk egyre gömbszerűbbé válik, azaz első kategóriás szferolitok alakulnak ki. A végső szerkezet szempontjából elsőrendű fontossága az új kristályszemcsék kialakulásának, azaz az NFN jelenségének van; sokkal kevésbé fontos annak a konkrét mechanizmusa, azaz hogy heterogén vagy homogén módon következik be. Ezek a szimulációk és megállapítások teljes összhangban vannak a kétdimenziós modellel szerzett tapasztalatokkal. A 35. ábra tulajdonképpen a 21. ábra háromdimenziós kvalitatív megfelelőjének tekinthető.

Az előző példák azt mutatják, hogy a háromdimenziós modell is képes az első kategóriás szferolitok növesztésére. A második kategóriás szferolitok növesztése más módon, egy tűkristályszerű, erősen anizotróp növekedési formából történő kiindulással lehetséges. Ehhez a modell paramétereit úgy választottam meg, hogy kis túltelítéseknél tűkristályt kapjak (36. ábra). A túltelítés fokozatos növelése mellett indított újabb szimulációkban az egyre növekvő megszilárdulási sebesség miatt az orientációs hibák befagyása egyre valószínűbb, amik a növekedési forma "borotvapamacs"-szerű, egyre nagyobb mértékű szétterülését okozzák. Ez a mechanizmus végül a növekedési forma záródását, és egy gömbszerű végállapotot eredményez.



37. ábra. Virágszerű szferolit a fázismező modellben, ill. szilika-karbonát [74] és szilikabárium karbonát [75] rendszerekben.

A háromdimenziós polikristályos fázismező modell természetesen nem csak a kétdimenziós eredmények reprodukálására alkalmas, bár a munkáim nagy része erre irányult. Azt, hogy a modell ennél többre képes, egy olyan háromdimenziós növekedési formával illusztrálom, amelynek nincs kétdimenziós megfelelője. A 37. ábra bal oldalán látható szimulációt egy viszonylag nagy méretű polikristályos csírából indítottam. A paraméterek és az anizotrópia megválasztása úgy történt, hogy a szimulációt egykristály magból indítva egy tűkristályt kaptunk volna. Az egzotikus forma kialakulására vezető mechanizmus részletei még nem tisztázottak. A növekedés a polikristályos csíra felületének azon részein indulhat meg látványosan, ahol a lokális krisztallográfiai orientációból adódó gyors növekedési irány nagyjából merőleges a felületre. Feltételezhető, hogy ha a felület két közeli tartományában a gyors növekedési irány csak kismértékben tér el, akkor a növekedési forma nem bomlik két tűkristályra, hanem köztük inkább egy falat ill. "gallért" hoz létre. Azt, hogy ilyen típusú szerkezet nem csak a szimulációkban létezik, bizonyítja a 37. ábrán látható, szilika-karbonát [74] és szilika-bárium karbonát [75] mintákról téremissziós pásztázó elektronmikroszkóppal készült felvétel.

Végül egy olyan szimuláció eredményét mutatom be, amelyik az eddig ismertetetteknél kb. 3 évvel később, több és nagyobb teljesítményű számítógép felhasználásával készült. A szimulációt nem az eddig tárgyalt Warren–Böttinger alapú modellel és közelítő Cu-Ni termodinamikával, hanem a Kim–Kim–Suzuki-féle kvantitatív fázismező modell [48] háromdimenziós orientációs mezővel kibővített változatával és CALPHAD formalizmusban megadott, pontos Al-Ti termodinamika [76] felhasználásával végeztem. A szimuláció az egyik sikeresen lezárult pro-



38. ábra. Oszloposról ekviaxiális növekedésre történő átmenet Al-Ti ötvözetben. Állandó hűtési sebesség mellett egy nagy hőmérsékleti gradienssel jellemezhető tartományban az oszlopos növekedési forma (bal oldal), míg egy kisebb hőmérsékleti gradienssel jellemezhető tartományban az ekviaxiális növekedési forma figyelhető meg.

jektünkhöz kötődik [IMPRESS], amelynek a feladata olyan nagyméretű, könnyű, de szilárd, Al-Ti alapú repülőgép-turbinalapát előállítása volt, amellyel a hagyományos acél alapú turbinalapátok kiválthatók lesznek. Ebben a projektben a mi feladatunk az Al-Ti ötvözetek megszilárdulása során kialakuló mikroszerkezetek modellezése, azon belül pl. az irányított megszilárdulása során fellépő, oszloposról ekviaxiális növekedésre történő átmenet (Columnar to Equiaxed Transition, CET) modellezése volt. A gyakorlatban a megszilárdulás általában az edény faláról az olvadék felé induló oszlopos dendrites növekedéssel indul (38. ábra, bal oldal). A megszilárdulási paraméterektől, elsősorban a megszilárdulás sebességétől és a lokális hőmérsékleti gradienstől függően új, ekviaxiális kristálycsírák képződhetnek a növekedési front előtt, amelyek a további növekedésükkel teljesen leblokkolhatják az oszloposan növekvő dendriteket (38. ábra, jobb oldal). A mikroszerkezet tehát a nukleáció és a növekedés versengésének végeredményeként alakul ki. A végtermék mechanikai tulajdonságai szempontjából kedvezőbb az ekviaxiális növekedéssel képződő, egyenletes eloszlású, kis szemcsékből felépülő szerkezet, ezért a CET folyamatának megértése és kontrollálása a gyakorlati felhasználás szempontjából alapvető jelentőségű.

Összefoglalás, tézispontok

Az értekezésben bemutatott munkám célja egy olyan modell létrehozása volt, amely lehetővé teszi a természetben előforduló komplex polikristályos alakzatok kialakulásának leírását. Ehhez a modellnek tartalmaznia kell a megszilárdulási folyamatok első két fő lépésének, a szilárd anyag nukleációjának és növekedésének főbb mechanizmusait. Munkámat arra a csoportunkban kifejlesztett kétdimenziós polikristályos fázismező modellre alapoztam, amely ezeknek a kívánalmaknak már részben eleget tett. A modell képes volt a homogén nukleáció kezelésére: az új részecskék a modellben bevezetett orientációs rendparaméternek köszönhetően már véletlen orientációval jöhettek létre, azaz a modell le tudta írni a különböző orientációjú kristályszemcsék növekedésével és felütközésével keletkező polikristályos anyagokat. A fázismező elmélet jól kezelte a diffúziós instabilitásokat, amelyek szerepe alapvető fontosságú a dendritek ill. egyéb mintázatok kialakulásában. Nem volt azonban még lehetőség a homogén nukleációnál a gyakorlatban sokkal dominánsabb heterogén nukleáció általános modellezésére. Hiányzott még azoknak a felületi nukleációs mechanizmusoknak a leírása is, amelyek során a polikristályos szerkezet már a növekvő részecskéken belül kialakul. A teljes általánosság érdekében szükséges volt az orientációs mező – és így az egész polikristályos modell - kiterjesztésére három térdimenzióra is.

Munkám során ezeket a modellből még hiányzó elemeket dolgoztam ki lépésről lépésre. Végeredményül egy olyan modellhez jutottam, amely különösen alkalmas számos, kísérletekben megfigyelhető komplex megszilárdulási forma leírására.

Az értekezés főbb tudományos eredményeit a következő tézispontokban foglalom össze:

- 1. Meghatározó szerepem volt egy olyan fázismező elmélet kidolgozásában, amely lehetővé teszi a különböző nedvesítési tulajdonságokkal rendelkező felületek kezelését és így a heterogén nukleáció általános modellezését. Ezt a határfeltételeken keresztül, egy alkalmas felületi függvény használatával ("A" modell), a fázismező felületi értékének rögzítésével ("B" modell) vagy a fázismező gradiensének felületre merőleges komponensének előírásával ("C" modell) értük el. A javasolt három határfeltétel nukleációs tulajdonságait a kritikus méretű kristálycsíra meghatározásával tanulmányoztam. Megoldottam a megfelelő Euler-Lagrange egyenleteket a három modell szerinti határfeltételek mellett, majd a megoldásokhoz tartozó képződési szabadenergiák kiértékelésével meghatároztam a nukleációs gátmagasságokat. A kapott eredményeket összehasonlítottam a heterogén nukleáció klasszikus elméletének eredményeivel. Megállapítottam, hogy az "A" modell a klasszikus elmélettel jó egyezést ad, míg a "B" és "C" modellek nemklasszikus viselkedést mutatnak. Az utóbbi két modell esetén megmutattam, hogy a kontroll paramétereik egy tartományában a nukleációs gát eltűnik, a felületeken a növekedés magától beindul, azaz a felület spinodális viselkedést mutat [PRL2007, JPCM2008, PRB2009].
- 2. A kétdimenziós polikristályos fázismező modellel polimer vékonyrétegek kristályos szennyezők jelenlétében történő megszilárdulását modelleztem úgy, hogy a szimulációs tartományban a szennyezőknek megfelelő, vélet-lenszerű eloszlású pontokban az orientációs mező értékét rögzítve *orientációt rögzítő (pinning) centrumokat* hoztam létre. Azt tapasztaltam, hogy a szennyezők jelenléte nélkül fejlődő, szabályos dendrites egykristályok helyett ilyenkor rendezetlen polikristályos formák, "*szédelgő" dendritek* nőnek. A szimulációs eredmények nagy hasonlóságot mutattak a munkát motiváló kísérletileg megfigyelt morfológiákkal. Azonosítottam a polikristályos növekedés és a rendezetlenség kialakulásának mechanizmusát: a dendritcsúcs és a rögzített orientációjú idegen részecske kölcsönhatása eredményeként a dendrit csúcsában egy új szemcsehatár ill. szemcse alakul ki, és a dendrit az új szemcsének megfelelő irányban nő tovább [NMAT2003, NMAT2004].

- 3. Megfigyeltem, hogy az 2. tézispontban leírt polikristályos, rendezetlen dendrites szerkezetet az orientációs mobilitás értékének csökkentésével tiszta anyagban is el lehet érni. A polikristályos szerkezet és a rendezetlenség kialakulásának módja az előző tézispontban tárgyalthoz hasonló: a növekedési front mentén új, megváltozott orientációjú szemcsék születnek, amelyek már nem az eredeti irányban nőnek tovább. A szemcsehatárok keletkezésének oka az, hogy a megszilárdulási front előtti rendezetlen folyadék a csökkentett orientációs mobilitás miatt már nem mindig képes a növekvő kristály orientációját felvenni, azaz a szerkezetbe orientációs hibák fagynak be. Mindkét mechanizmust *növekedési front mentén lezajló nukleációként (NFN)* azonosítottam, amelynek során nem új részecskék, hanem a részecske peremén új kristályszemcsék keletkeznek. Az előző tézispontban említett mechanizmust az idegen részecskék szerepe miatt az NFN heterogén, az ebben a tézispontban említett mechanizmust pedig az NFN homogén módjaként különböztettem meg [NMAT2004, JPCM2004].
- 4. A 3. tézispontban tárgyalt NFN egy újabb homogén módját állítottam elő az orientációs mező szabadenergia-járulékának módosításával oly módon, hogy abban egy előre meghatározott orientációs különbség értéknél lokális minimumot hoztam létre. Ezzel elértem, hogy az orientációs hibák nem véletlenszerűen, hanem szabályozott módon, a kitüntetett értéknek megfelelően fagynak be. Ezek az orientációs hibák a további növekedés során adott szögű elágazásokat okoznak. Az NFN különböző módjainak segítségével sikeresen modelleztem az első és második kategóriájú szferolitok, ill. egyéb polikristályos növekedési formák széles skáláját [JPCM2004, PRE2005, PM2006].
- 5. Kidolgoztam a háromdimenziós polikristályos fázismező elméletet. Az orientációs mező kezelésére nem a szokásos Euler-szögeket, hanem a matematikailag sokkal jobban kezelhető kvaterniókat használtam. Az orientációs mező szabadenergia-járulékának kifejezésekor egy ésszerű közelítés al-kalmazásával sikerült az egyenleteket ebben a kétdimenziósnál lényegesen bonyolultabb esetben is egyszerű formában megadnom. Így az irodalomban elsőként, egy rendkívül elegáns modellhez jutottam [EPL2005, MSEA2005,

JPCM2008].

6. A háromdimenziós polikristályos fázismező modellemmel sikeresen reprodukáltam a kétdimenziós modellnél megfigyelt növekedési formákat. Modelleztem több eltérő orientációval nukleált szemcse növekedését és felütközését. A kétdimenziós modellhez hasonlóan "szédelgő dendriteket" növesztettem orientációs pinning centrumok lerakásával ill. az orientációs mobilitás csökkentésével. Három dimenzióban is sikeresen növesztettem első és második kategóriás szferolitokat, továbbá nagy térbeli és időbeli méretskálán modelleztem az Al-Ti ötvözetben irányított megszilárdulás során fellépő, oszloposról ekviaxiális növekedésre történő átmenet (elterjedt angol nevén: Columnar to Equiaxed Transition, CET) jelenségét [EPL2005, JPCM2008].

A tézispontokhoz kapcsolódó publikációk

- [PRL2007] László Gránásy, Tamás Pusztai, David Saylor, James A. Warren."Phase Field Theory of Heterogeneous Crystal Nucleation". In: *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007), p. 035703.
- [JPCM2008] Tamás Pusztai, György Tegze, Gyula I. Tóth, László Környei, Gurvinder Bansel, Zhungyun Fan, László Gránásy. "Phase-field approach to polycrystalline solidification including heterogeneous and homogeneous nucleation". In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 20.40 (2008), p. 404205.
- [PRB2009] James A. Warren, Tamás Pusztai, László Környei, László Gránásy.
 "Phase field approach to heterogeneous crystal nucleation in alloys". In: *Phys. Rev. B* 79 (2009), p. 014204.
- [NMAT2003] László Gránásy, Tamás Pusztai, James A. Warren, Jack F. Douglas, Tamás Börzsönyi, Vincent Ferreiro. "Growth of 'dizzy dendrites' in a random field of foreign particles". In: *Nature Materials* 2.2 (2003), pp. 92–96.
- [NMAT2004] László Gránásy, Tamás Pusztai, Tamás Börzsönyi, James A. Warren, Jack F. Douglas. "A general mechanism of polycrystalline growth". In: *Nature Materials* 3.9 (2004), pp. 645–650.

- [JPCM2004] László Gránásy, Tamás Pusztai, James A. Warren. "Modelling polycrystalline solidification using phase field theory". In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 16.41 (2004), R1205.
 - [PRE2005] László Gránásy, Tamás Pusztai, György Tegze, James A. Warren, Jack F. Douglas. "Growth and form of spherulites". In: *Phys. Rev.* E 72 (2005), p. 011605.
 - [PM2006] L. Gránásy, T. Pusztai, T. Börzsönyi, G. I. Tóth, G. Tegze, J. A. Warren, J. F. Douglas. "Polycrystalline patterns in far-fromequilibrium freezing: a phase field study". In: *Philosophical Magazine* 86.24 (2006), pp. 3757–3778.
 - [EPL2005] T. Pusztai, G. Bortel, L. Gránásy. "Phase field theory of polycrystalline solidification in three dimensions". In: *EPL (Europhysics Letters)* 71.1 (2005), p. 131.
- [MSEA2005] T. Pusztai, G. Bortel, L. Gránásy. "Phase field modeling of polycrystalline freezing". In: *Materials Science and Engineering: A* 413– 414 (2005), pp. 412–417. ISSN: 0921-5093.

Köszönetnyilvánítás

Szakmai részről az első köszönet Gránásy Lászlót illeti, akivel lassan 15 éve napi szinten együtt dolgozom. Hálás vagyok neki, hogy megismertetett a fázismező elmélettel. Lelkesedésével és hihetetlen munkabírásával mércét és folyamatos húzóerőt jelentett, ami nagyban hozzájárult ahhoz, hogy jelenlegi eredményeimet elérhettem. Köszönöm neki, hogy ezen a témán együtt dolgozva lassan felépíthettük jelenlegi csoportunkat, amely nemzetközi szinten is nagy elismertségnek örvend.

Köszönet illeti Faigel Gyulát, aki az egyetemi éveim végén tudományos pályámon elindított és fél szemével azóta is követi munkámat. Köszönöm Kiss Zoltánnak (†2012), középiskolai fizikatanáromnak, hogy korán felkeltette az érdeklődésemet a fizika iránt.

Köszönöm a szűkebb csoportomba tartozó jelenlegi és volt kollégáimnak (a csoporthoz csatlakozás időrendi sorrendjében: Gránásy Lászlónak, Tegze Györgynek, Tóth Gyulának, Környei Lászlónak, Podmaniczky Frigyesnek, Rátkai Lászlónak, Szállás Attilának és Korbuly Bálintnak) a tudományos és nem-tudományos diszkussziókat, a segítséget és jó hangulatot. Ugyanezt köszönöm Faigel Gyulának, Tegze Miklósnak, Oszlányi Gábornak, Bortel Gábornak és Jurek Zoltánnak is, akikkel ugyan nem közös témán dolgozom, de mégis napi kapcsolatban állok.

Köszönet illeti az eddig nem említett, a csoportunkhoz nem tartozó társszerzőimet is, különösen James A. Warrent és Börzsönyi Tamást az együtt végzett munkáért, amelyből oly sok szép publikáció született.

Köszönöm Iglói Ferencnek, hogy a disszertációt elolvasva észrevételeivel és ér-

demi kritikáival hozzájárult annak jobbá tételéhez.

Köszönöm munkahelyem, az MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont Szilárdtestfizikai Intézete vezetésének, hogy a munkavégzés feltételeit biztosította. Hálás vagyok azért a pénzügyi támogatásért, amelyhez csoportunk a dolgozat végén felsorolt projekteken keresztül jutott, lehetővé téve annak a számítástechnikai háttérnek a felépítését, amelynek használatával a dolgozatban tárgyalt eredmények megszülethettek.

Egy ilyen több évet átölelő munka elkészültéhez természetesen nem csak szakmai, hanem biztos családi háttér is szükséges. Hálás vagyok családomnak, hogy ez megadatott nekem. Köszönöm szüleimnek, különösen édesanyámnak, hogy felnevelt és hagyott kibontakozni. Legvégül pedig, de a legkevésbé sem utolsó sorban, köszönöm feleségemnek, Annának, és lányaimnak Viktóriának, Emesének és Boglárkának, hogy vannak nekem, hogy elviselik a kutatók melletti időnként elég nehéz életet, és hogy nem engedik, hogy csak a munkával foglalkozva megfeledkezzek az élet egyéb szépségeiről.

Általános irodalomjegyzék

- B. J. Alder, T. E. Wainwright. "Studies in Molecular Dynamics. I. General Method". In: *J. Chem. Phys.* 31 (1959), p. 459.
- [2] A. Rahman. "Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon". In: *Phys. Rev.* 136 (1964), A405–A411.
- K. R. Elder, Mark Katakowski, Mikko Haataja, Martin Grant.
 "Modeling Elasticity in Crystal Growth". In: *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002), p. 245701.
- [4] Sven van Teeffelen, Rainer Backofen, Axel Voigt, Hartmut Löwen. "Derivation of the phase-field-crystal model for colloidal solidification". In: *Phys. Rev. E* 79 (2009), p. 051404.
- [5] G. J. Fix. In: *Free Boundary Problems: Theory and Applications*.
 Ed. by M. Primicerio A. Fasano. Vol. 79. Boston: Pitman, 1983, pp. 580–589.
- [6] J. S. Langer. "Instabilities and pattern formation in crystal growth". In: *Reviews of Modern Physics* 52.1 (1980), pp. 1–28.
- [7] J. B. Collins, H. Levine. "Diffuse interface model of diffusionlimited crystal growth". In: *Phys. Rev. B* 31 (1985), pp. 6119– 6122.
- [8] G. Caginalp. "Surface tension and supercooling in solidification theory". In: *Applications of field theory to statistical mechanics*. Ed. by L. Garrido. Berlin: Springer, 1984, pp. 216–226.

- [9] Ryo Kobayashi. "Modeling and numerical simulations of dendritic crystal growth". In: *Physica D* (1993), pp. 410–423.
- [10] A.A. Wheeler, B.T. Murray, R.J. Schaefer. "Computation of dendrites using a phase field model". In: *Physica D* 66 (1993), pp. 243–262.
- [11] Blas Echebarria, Roger Folch, Alain Karma, Mathis Plapp. "Quantitative phase-field model of alloy solidification". In: *Phys. Rev.* E 70 (2004), p. 061604.
- [12] Alain Karma. "Phase-field model of eutectic growth". In: *Phys. Rev. E* 49 (1994), pp. 2245–2250.
- [13] J. Tiaden, B. Nestler, H.J. Diepers, I. Steinbach. "The multiphasefield model with an integrated concept for modelling solute diffusion". In: *Physica D* 115 (1998), pp. 73–86.
- [14] A. Roy, J. M. Rickman, J. D. Gunton, K. R. Elder. "Simulation study of nucleation in a phase-field model with nonlocal interactions". In: *Phys. Rev. E* 57 (1998), pp. 2610–2617.
- [15] László Gránásy, Tamás Börzsönyi, Tamás Pusztai. "Nucleation and Bulk Crystallization in Binary Phase Field Theory". In: *Phys. Rev. Lett.* 88.20 (2002), p. 206105.
- [16] Mario Castro. "Phase-field approach to heterogeneous nucleation". In: *Phys. Rev. B* 67 (2003), p. 035412.
- [17] J. H. Magill. "Spherulites: A personal perspective". In: J.Mater. Sci. 36 (2001), pp. 3143–3164.
- [18] G. Ryschenkow, G. Faivre. In: J. Non-Cryst. Solids 87 (1988), p. 221.
- [19] L.-Q. Chen, W. Yang. "Computer simulation of the domain dynamics of a quenched system with a large number of nonconserved order parameters: The grain-growth kinetics". In: *Phys. Rev. B* 50 (1994), pp. 15752–15756.

- [20] D. Fan, L.-Q. Chen. "Computer simulation of grain growth using a continuum field model". In: *Acta Materialia* 45.2 (1997), pp. 611–622.
- [21] I. Steinbach, F. Pezzolla, B. Nestler, M. Seeßelberg, R. Prieler, G.J. Schmitz, J.L.L. Rezende. "A phase field concept for multiphase systems". In: *Physica D* 94.3 (1996), pp. 135–147.
- [22] R. Kobayashi, J. A. Warren, W. C. Carter. "Vector-valued phase field model for crystallization and grain boundary formation". In: *Physica D* 119.3-4 (1998), pp. 415–423.
- [23] R. Kobayashi, J. A. Warren, W. C. Carter. "A continuum model of grain boundaries". In: *Physica D* 140.1-2 (2000), pp. 141–150.
- [24] J. A. Warren, R. Kobayashi, W. C. Carter. "Modeling grain boundaries using a phase-field technique". In: J. Crystal Growth 211.1-4 (2000), pp. 18–20.
- [25] W.W. Mullins, R. F. Sekerka. "Morphological Stability of a Particle Growing by Diffusion or Heat Flow". In: J. Appl. Phys. 34 (1963), p. 323.
- [26] W.W. Mullins, R. F. Sekerka. "The Stability of a Planar Interface During Solidification of a Dilute Binary Alloy". In: *J. Appl. Phys.* 35 (1964), p. 444.
- [27] E. Hürlimann, R. Trittibach, U. Bisang, J. H. Bilgram. "Integral parameters of xenon dendrites". In: *Phys. Rev. A* 46.10 (1992), pp. 6579–6595.
- [28] K. Lee, W. Lösert. In: Personal communication ().
- [29] B. D. Nobel, P. F. James. In: Personal communication ().
- [30] Vincent Ferreiro, Jack F. Douglas, James A. Warren, Alamgir Karim. "Nonequilibrium pattern formation in the crystallization of polymer blend films". In: *Phys. Rev. E* 65 (2002), p. 042802.

- [31] G. Ryshchenkow, G. Faivre. In: J. Crystal Growth 87 (1988), p. 221.
- [32] J. R. Ojeda, D. C. Martin. In: *Macromolecules* 26 (1993), p. 6557.
- [33] J. S. Langer. "Models of pattern formation in first-order phase transitions". In: *Directions in Condensed Matter Physics*. Ed. by G. Grinstein, G. Mazenko. Vol. 165. Singapore: World Scientific, 1986.
- [34] W. J. Boettinger, S. R. Coriell, A. L. Greer, A. Karma, W. Kurz, M. Rappaz, R. Trivedi. "Solidification microstructures: recent developments, future directions". In: *Acta Materialia* 48.1 (2000), pp. 43–70.
- [35] M. Ode, S. G. Kim, T. Suzuki. "Recent advances in the phasefield model for solidification". In: *ISIJ Int.* 4 (2001), pp. 1076– 1082.
- [36] W. J. Boettinger, J. A. Warren, C. Beckermann, A. Karma. "Phase-Field Simulations of Solidification". In: *Annu. Rev. Mater. Res.* 32 (2002), pp. 163–194.
- [37] L.-Q. Chen. "Phase-field models for microstructure evolution". In: *Ann. Rev. Mater. Sci.* 32 (2002), pp. 113–140.
- [38] I. Steinbach. "Phase-field models in materials science". In: *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 17 (2009), p. 073001.
- [39] N. Provatas, K. Elder. *Phase-Field Methods in Materials Science* and Engineering. Wiley-VCH, 2010.
- [40] J. A. Warren, W. J. Boettinger. "Prediction of dendritic growth and microsegregation patterns in a binary alloy using the phasefield method". In: *Acta metall. mater.* 43.2 (1995), pp. 689–703.
- [41] R. Folch, M. Plapp. In: Phys. Rev. E 68 (2003), 010602(R).
- [42] R. Folch, M. Plapp. In: *Phys. Rev. E* 72 (2005), p. 011602.

- [43] A. Karma, W. J. Rappel. "Phase-field method for computationally efficient modelling of solidification with arbitrary interface kinetics". In: *Phys. Rev. E* 53.4 (1996), R3017–R3020.
- [44] A. Karma, W. J. Rappel. "Quantitative phase-field modelling of dendritic growth in two and three dimensions". In: *Phys. Rev. E* 57.4 (1998), pp. 4323–4349.
- [45] A. Karma. "Phase-field formulation for quantitative modelling of alloy solidification". In: *Phys. Rev. Lett.* 87.11 (2001), p. 115701.
- [46] S. G. Kim. "A phase-field model with antitrapping current for multicomponent alloys with arbitrary thermodynamic properties". In: *Acta Materialia* 55.13 (2007), pp. 4391–4399.
- [47] L. Gránásy, T. Pusztai. "Diffuse interface analysis of crystal nucleation in hard-sphere liquid". In: *The Journal of Chemical Physics* 117.22 (2002), pp. 10121–10124.
- [48] Seong Gyoon Kim, Won Tae Kim, Toshio Suzuki. "Phase-field model for binary alloys". In: *Phys. Rev. E* 60.6 (1999), pp. 7186– 7197.
- [49] P. C. Hohenberg, B. I. Halperin. "Theory of dynamic critical phenomena". In: *Reviews of Modern Physics* 49.3 (1977), pp. 435–479.
- [50] S. Allen, J. W. Cahn. "Ground State Structures in Ordered Binary Alloys with Second Neighbor Interactions". In: Acta Met. 20 (1972), p. 423.
- [51] J. W. Cahn, J. E. Hilliard. "Free energy of a nonuniform system.I. Interfacial free energy". In: J. Chem. Phys. 28 (1958), p. 258.
- [52] W.R. Fehlner, S.H. Vosko. "A product representation for cubic harmonics and special directions for the determination of the Fermi surface and related properties". In: *Canadian Journal of Physics* 54 (1976), pp. 2159–2168.

- [53] Tomorr Haxhimali, Alain Karma, Frederic Gonzales, Michel Rappaz. "Orientation selection in dendritic evolution". In: *Nature* 5.8 (2006), pp. 660–664.
- [54] Nele Moelans, Frank Wendler, Britta Nestler. "Comparative study of two phase-field models for grain growth". In: *Computational Materials Science* 46 (2009), pp. 479–490.
- [55] Liesbeth Vanherpe, Nele Moelans, Bart Blanpain, Stefan Vandewalle. "Bounding box algorithm for three-dimensional phasefield simulations of microstructural evolution in polycrystalline materials". In: *Phys. Rev. E* 76 (2007), p. 056702.
- [56] W. Kurz, D. J. Fisher. Fundamentals of Solidification. Trans Tech Publications, 1986.
- [57] K. F. Kelton. "Crystal nucleation in liquids and glasses". In: *Solid St. Phys.* 45 (1991), pp. 75–177.
- [58] T. Young. "An Essay on the Cohesion of Fluids". In: *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 95 (1805), pp. 65–87.
- [59] J. W. Cahn. In: J. Chem. Phys. 66 (1977), p. 3667.
- [60] M. R. Moldover, J. W. Cahn. In: Science 207 (1980), p. 1073.
- [61] Vincent Ferreiro, Jack F. Douglas, James Warren, Alamgir Karim. "Growth pulsations in symmetric dendritic crystallization in thin polymer blend films". In: *Phys. Rev. E* 65 (2002), p. 051606.
- [62] M. D. Ediger. "Spatially heterogeneous dynamics in supercooled liquids". In: Ann. Rev. Phys. Chem. 51 (2000), pp. 99–128.
- [63] I. Chang, H. Sillescu. "Heterogeneity at the glass transition: Translational and rotational self-diffusion". In: J. Phys. Chem. B 101 (1997), pp. 8794–8801.
- [64] F. Khoury. In: J. Res. Natl. Bur. Stand. A 70 (1966), p. 29.
- [65] H. D. Keith, F. J. Padden. "Spherulitic Crystallization from the Melt. I. Fractionation and Impurity Segregation and Their Influ-

ence on Crystalline Morphology". In: J. Appl. Phys. 35 (1964), p. 1270.

- [66] H. D. Keith, F. J. Padden. "A Phenomenological Theory of Spherulitic Crystallization". In: *J. Appl. Phys.* 34 (1963), p. 2409.
- [67] M. L. Walker, A. P. Smith, A. Karim.
- [68] B. Lotz, J. C. Wittmann. In: J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 24 (1986), p. 1541.
- [69] P. H. Geil. *Polymer Single Crystals*. Wiley, New York, 1963.
- [70] I. L. Hosier, D. C. Bassett, A. S. Vaughan. In: *Macromolecules* 33.8781 (2000).
- [71] F. J. Padden, H. D. Keith. "Crystalline Morphology of Synthetic Polypeptides". In: J. Appl. Phys. 36 (1965), p. 2987.
- [72] R. Kobayashi, J. A. Warren. "Modeling the formation and dynamics of polycrystals in 3D". In: *Physica A* 356.1 (2005), pp. 127–132.
- [73] Granino A. Korn, Theresa M. Korn. *Matematikai kézikönyv mű-szakiaknak*. Műszaki Könyvkiadó, 1975.
- [74] Stephen T Hyde, Anna M. Carnerup, Ann-Kristin Larsson, Andrew G Christy, Juan Manuel Garcia-Ruiz. "Self-assembly of carbonatesilica colloids: between living and non-living form". In: *Physica* A 339 (2004), pp. 24–33.
- [75] Matthias Kellermeier, Fabian Glaab, Anna M. Carnerup, Markus Drechsler, Benjamin Gossler, Stephen T. Hyde, Werner Kunz.
 "Additive-induced morphological tuning of self-assembled silica– barium carbonate crystal aggregates". In: *Journal of Crystal Growth* 311.8 (2009), pp. 2530–2541.
- [76] V. T. Witusiewicz, A. A. Bondar, U. Hecht, S. Rex, T. Ya. Velikanova. "The Al–B–Nb–Ti system I. Re-assessment of the constituent binary systems B–Nb and B–Ti on the basis of new expe-

rimental data". In: *Journal of Alloys and Compounds* 448 (2008), pp. 185–194.

Egyéb hivatkozások

- [CALPHAD] Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, http://www.calphad.org
- [THERMOCALC] Thermo-Calc Software, http://www.thermocalc.com
 - [VASP] Vienna Ab initio Simulation Package, http://www.vasp.at
 - [GROMACS] http://www.gromacs.org
 - [IMPRESS] EU FP6 Integrated Project, NMP3-CT-2004-500635, Intermetallic Materials Processing in Relation to Earth and Space Solidification, 2004–2009
 - [EXOMET] EU FP7 Large-Scale Integrating Collaborative Project, NMP-2011-LARGE-5-280421, *Physical processing of molten light alloys under the influence of external fields*, 2012–2016
 - [GRADECET] ESA MAP Project, (Gravity dependence of columnar to equiaxed transition in peritectic Ti-Al alloys, 2011-2013
 - [METCOMP] ESA MAP Project, Metastable Solidification of Composites: Novel Peritectic Structures and In-Situ Composites, 2005-2009
 - [MAGNEPHAS] ESA MAP Project, Nucleation and Phase Selection in Undercooled Melts: Magnetic Alloys of Industrial Relevance, 2005-2009, 2011-2013

[ENSEMBLE] EU FP7 Collaborative Project, NMP4-SL-2008-213669, Engineered self-organised multi-component structures with novel, controllable electromagnetic functionalities, 2008-2012

Címlapok

A dolgozat tárgyát képező munkák az alábbi nemzetközi és magyar tudományos ill. ismeretterjesztő publikációk címlapján jelentek meg:



Proc. Conf. Crystallization, Sheffield, 2003



Nature Materials, 2004



Journal of Metals, Minerals and Materials (JOM), 2004



Journal of Physics: Condensed Matter, 2004



Proc. MCWASP - IX, Opio, 2006



Fizikai Szemle, 2006