

# Spirális eutektikus dendritek fázismező modellezése

CÍMŰ DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

Rátkai László

Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet  
Wigner Fizikai Kutatóközpont  
Magyar Tudományos Akadémia

Témavezető: Dr. Pusztai Tamás, az MTA doktora



EÖTVÖS LORÁND TUDOMÁNYEGYETEM  
TERMÉSZETTUDOMÁNYI KAR

Fizika Doktori Iskola

Iskolavezető: Dr. Tél Tamás, egyetemi tanár

Anyagtudomány és Szilárdtestfizika Program

Programvezető: Dr. Groma István, egyetemi tanár

Budapest

2018



# Bevezetés és célkitűzés

Számos rendszer mutat egyszeres- vagy többszörös spirális mintázatot, mint például galaxisok<sup>1</sup>, trópusi ciklonok<sup>2</sup>, biológiai rendszerek<sup>3</sup>, magok a napraforgó virágjában<sup>4</sup>, oszcilláló kémiai reakciók<sup>5</sup>, helikális Liesegang rendszerek<sup>6</sup>, bizonyos molekulásugaras epitaxiával növesztett félvezető anyagok<sup>7</sup>, illetve binér-<sup>8</sup> és ternér (három komponensű) eutektikus rendszerek<sup>9</sup>.

Annak ellenére, hogy a spirálok kialakulásának mechanizmusa régóta kutatott terület, egyelőre nem érhető el egy általános magyarázat, aminek egyik oka az, hogy a spirálokat formáló fizikai jelenségek jelentősen eltérhetnek egymástól. Annyi azonban megállapítható, hogy a diffúzió és a fáziszeváparáció gyakran előfordul a spirális növekedést leíró modellekben. Ezek a modellek a hullámelmélettől<sup>10</sup> kezdve, a FitzHugh-Nagumo elméleten<sup>11</sup> és a reakció-diffúziós modelleken át<sup>6</sup>, a Ginzburg-Landau/fázismező<sup>12</sup> típusú modellekig terjednek.

A munkánk fő motivációját Akamatsu és munkatársai 2010-ben publikált<sup>9</sup> kísérleti eredményei adják: egy ternér eutektikus rendszerben, irányított megszilárdulás során két-fázisú spirális dendritek kialakulását figyelték meg, egy olyan látványos jelenséget, amire senki sem számított a kísérletileg és elméletileg is meglehetősen jól ismert eutektikus megszilárdulások területén. A spirális dendritek a két-fázisú eutektikus megszilárdulás és a Mullins-Sekerka típusú diffúziós instabilitás kölcsönhatásával jönnek létre. A diffúziós instabilitást a harmadik komponens feldúsulása okozza, aminek jóval kisebb az oldhatósága a szilárd fázisokban, mint a folyadékban.

A munkám célja egy olyan egyszerű fázismező modell kifejlesztése volt, amellyel reprodukálhatóak és részleteiben vizsgálhatóak ezek az egzotikus növekedési formák.

---

<sup>1</sup>E. A. Kessler, *Studies in History and Philosophy of Science Part A*, 38(2):477–491, 2007

<sup>2</sup>Wei, Kun and Jing, Zhong-liang and Li, Yuan-xiang and Liu, Su-liang, *Pattern Recognition Letters*, 32(6):761–770, 2011

<sup>3</sup>F. Siebert and C. J. Weijer, *Current Biology*, 5(8):937–943, 1995

<sup>4</sup>Mathai, A.M. and Davis, T. Anthony, *Mathematical Biosciences*, 20(1-2):117–133, 1974

<sup>5</sup>R. V. Suganthi, E. K. Girija, S. Narayana Kalkura, H. K. Varma, and A. Rajaram, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 20(S1):131–136, 2009

<sup>6</sup>S. Thomas, I. Lagzi, F. Molnár, and Z. Rácz, *Physical Review E*, 88(2):022141, 2013

<sup>7</sup>G. Springholz, A. Y. Ueta, N. Frank, and G. Bauer, *Applied Physics Letters*, 69(19):2822–2824, 1996

<sup>8</sup>R. Fullman and D. Wood, *Acta Metallurgica*, 2(2):188–193, 1954

<sup>9</sup>S. Akamatsu, M. Perrut, S. Bottin-Rousseau, and G. Faivre, *Phys. Rev. Lett.*, 104(5):056101, 2010

<sup>10</sup>A. Toomre, *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 15(1):437–478, 1977

<sup>11</sup>B. Vasiev, F. Siebert, and C. Weijer, *Physical Review Letters*, 78(12):2489–2492, 1997

<sup>12</sup>A. Karma and M. Plapp, *Physical Review Letters*, 81(20):4444–4447, 1998

## Alkalmazott módszer

A munkám során a fázismező elméletet alkalmaztam, amely egy sokoldalú, mikroszerkezetek szimulációjára kiválóan alkalmas modellezési eljárás. Széles körben alkalmazzák különféle jelenségek leírására, köztük számos megszilárdulási folyamatra is<sup>13</sup>. A módszer a fázisátmenetek leírására szolgáló Ginzburg-Landau/Cahn-Hilliard típusú klasszikus átlagtér elméletek<sup>14</sup> családjába tartozik. A módszerben a rendszer lokális állapotát több, térben és időben folytonos mező segítségével írjuk le. A rendszer teljes szabadenergiája ezen változók és gradienseik segítségével megalkotott szabadenergia funkcionállal írható le. A változók időfejlődését csatolt parciális differenciálegyenletek határozzák meg, amelyek a szabadenergia funkcionálból vezethetők le.

Ahhoz, hogy a két szilárd fázissal rendelkező, ternér eutektikus rendszert kezelni tudjam, a binér fázismező modellt kiterjesztettem három komponensű rendszerekre. A folyadék fázisra az ideális oldat modellt, a szilárd fázisokra pedig a reguláris oldat modellt alkalmaztam. A mozgásegyenleteket numerikusan oldottam meg; három dimenziós, párhuzamosított programokat fejlesztettem ki, amelyek CPU magok százait, illetve grafikus kártyákat is képesek voltak használni, ezáltal kellően nagy szimulációs dobozt lehetett alkalmazni. A program a véges differenciák módszerével oldotta meg az egyenleteket egyenletes felbontású rácsokon, explicit Euler időléptetési sémát alkalmazva. A kísérletekben alkalmazott irányított megszilárdulást egy lineáris hőmérséklet-profil adott sebességű húzásával modelleztem. Annak érdekében, hogy csökkentsem a számítási időt, illetve a memóriahasználatot, a szimulációs doboz követte a megszilárdulási frontot, ezáltal jelentősen kisebb szimulációs térfogatra volt szükség. A termikus fluktuációkat koncentrációs zaj hozzáadásával modelleztem, illetve úgy, hogy a szimulációt a két szilárd fázisból álló véletlen mintázatú kezdeti konfigurációval indítottam el.

A szimulációk többségét a csoport Wigner Fizikai Kutatóközpontban található CPU és GPU klaszterein végeztem, néhány nagyobb szimuláció pedig a japán Tohoku Egyetem (Sendai) szuperszámítógépén futtattam.

---

<sup>13</sup>W. J. Boettinger, J. A. Warren, C. Beckermann, and A. Karma, *Annual Review of Materials Research*, 32(1): 163–194, 2002

<sup>14</sup>V. L. Ginzburg and L. D. Landau, *J. Exptl. Theoret. Phys.*, 20:1064, 1950  
J. W. Cahn and J. E. Hilliard, *The Journal of Chemical Physics*, 28(2):258–267, 1958

## Tézisek

1. Az irányított megszilárdulás során nemrégiben megfigyelt kétfázisú spirális dendritek vizsgálatához létrehoztam egy ternér fázismező modellt, amelyben a folyadék fázist ideális oldat modellel, a szilárd fázist pedig reguláris oldat modellel írtam le. A modellen alapuló szimulációimmal elsőként reprodukáltam a kétfázisú spirális dendriteket. Azonosítottam azt a koncentráció- és húzási sebesség tartományt, ahol stabil dendritek keletkeznek. A húzási sebességet növelve a megszilárdulási front mintázata és morfológiája a következő sorozat szerint változtak: sík front rendezetlen lamellás mintázattal  $\rightarrow$  eutektikus kolóniák  $\rightarrow$  kétfázisú eutektikus dendritek rendezett mintázattal  $\rightarrow$  egyfázisú dendritek, ahol a három komponensből kettő már nem válik szét  $\rightarrow$  szétválás nélküli sík front. Megmutattam továbbá, hogy a kétfázisú spirális dendritek eutektikus hullámhossza a húzási sebesség függvényében követi a Jackson-Hunt skálázási törvényt. [P1, P3]
2. Megmutattam, hogy a kísérletekben megfigyelt egyszeresen spirálózó mintázat mellett, amely a dendrit belsejében helikális növekvő szerkezet következménye, a kétfázisú dendritek további eutektikus mintázatokkal is rendelkezhetnek. Ilyen például a céltábla mintázat, amely kétfázisú rétegzett szerkezetként jelentkezik a dendrit térfogatában, vagy a több spirálkarú mintázat, ami többszörös helikális szerkezetet következménye. Megállapítottam ezen eutektikus mintázatok növekedési mechanizmusait: a céltábla mintázatot a két szilárd fázis alternáló nukleációja hozza létre a csúcs közelében. Az egyszeres spirál esetében a két fázis egyszerre növekszik egymás körül forogva. A dupla spirálnál a két fázis felváltva növekszik a csúcs környékén. A megszilárdulási folyamat kettőnél több spirálkar esetén egyre összetettebbé válik. A folyamat két fő szakaszból áll: (a) nukleációval megjelenik az egyik szilárd fázis a másik tetején a csúcs közelében; (b) amikor már elegendően nagyra nőtt ez a fázis a csúcsonál, hozzácsatlakoznak a korábban meglévő spirálkarok. [P1, P2]
3. A kétfázisú dendritek alakjának jellemzésére két mennyiséget használtam: (a) a dendritek görbületi sugarát a csúcs közelében, a folyadék-szilárd határrétegen mértem meg, (b) a csúcstól távolabbi tartományt pedig egy hatványfüggvény-illesztés kitevőjével jellemeztem. Megmutattam, hogy az egyfázisú dendritekhez hasonlóan a kétfázisú dendritek görbületi sugara is gyökösen függ a folyadék-szilárd felületi

energiától, továbbá a görbületi sugár és dendrit alakját leíró hatványfüggvény kitevője is csökken növekvő kinetikus anizotrópia mellett. Megállapítottam, hogy ezek a mennyiségek lényegében függetlenek az eutektikus mintázattól. [P1, P3]

4. Megmutattam, hogy adott fizikai körülmények között többféle eutektikus mintázat jöhet létre. (cél tábla és spirális mintázatok, ahogy a második tézispontban jeleztem). A megvalósuló mintázat kiválasztódása sztochasztikus folyamat, amit a rendszerben jelen levő fluktuációk határoznak meg. A mintázat-kiválasztódást a spirálkarok számára vonatkozó eloszlásokkal jellemeztem. A spirálkarok várható száma növekszik a görbületi sugárral. [P1]
5. Nagyskálás szimulációk segítségével megmutattam, hogy modellünkben a stabil spirális mintázatok csak anizotrópia jelenlétében alakulnak ki. Izotróp rendszer esetén ugyanis a növekvő csúcsok dinamikusan felhasadnak, illetve megszűnnek, ami hasonlít az egyfázisú celluláris rendszerek kísérletekben és fázismező szimulációkban látott viselkedésére. Stabil dendrites szerkezet nélkül nem jöhet létre stabil spirális mintázat. [P1]
6. Megvizsgáltam a kétfázisú spirális dendritek viselkedését egyenlőtlen szilárd fázisarány mellett, amit a folyadék összetételének aszimmetrikus megválasztásával értem el. Kétféle módszert alkalmaztam; az elsőben egy stabil egyszeres spirálból indulva fokozatosan változtattam a beérkező folyadék két fő komponensének arányát. Ez idővel egy olyan spirális szerkezetet eredményezett, ahol a többségi fázis egy homogén csatornát hozott létre a dendrit tengelye mentén. A második módszerben a szimulációt egy homogén szemcsével indítottam a folyadék összetételére kezdettől fogva aszimmetrikus értéket megadva. Ez szintén stabil spirális dendriteket eredményezett, ahol a fázisarány változtatása a lamellák eltérő vastagságát eredményezte egy küszöbértékig. Amikor a fázisok térfogati aránya már jelentősen eltért egymástól, akkor a szabályos spirális szerkezet átalakult egy komplex alakzattá, ahol a kisebbségi fázis lamellái felszakadoztak, a réseket a többségi fázis töltötte ki, azonban a spirális mintázat továbbra is megmaradt. Ez a jelenség a binér eutektikus rendszerekben sík fronton megfigyelt rudas-lamellás átalakulás komplex helikális környezetben megvalósuló analógiájának tekinthető. [P3]

## Publikációk

A tézisek alapjául szolgáló publikációk:

- [P1] L. Rátkai, A. Szállás, T. Pusztai, T. Mohri, L. Gránásy, „Ternary eutectic dendrites: Pattern formation and scaling properties”, *Journal of Chemical Physics*, **142**:154501, 2015
- [P2] L. Gránásy, L. Rátkai, A. Szállás, B. Korbuly, Gy. Tóth, L. Környei, T. Pusztai, „Phase-Field Modeling of Polycrystalline Solidification: From Needle Crystals to Spherulites – A Review”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **45**:1694-1719, 2014
- [P3] T. Pusztai, L. Rátkai, A. Szállás, L. Gránásy, „Spiraling eutectic dendrites”, *Physical Review E*, **87**:032401, 2013

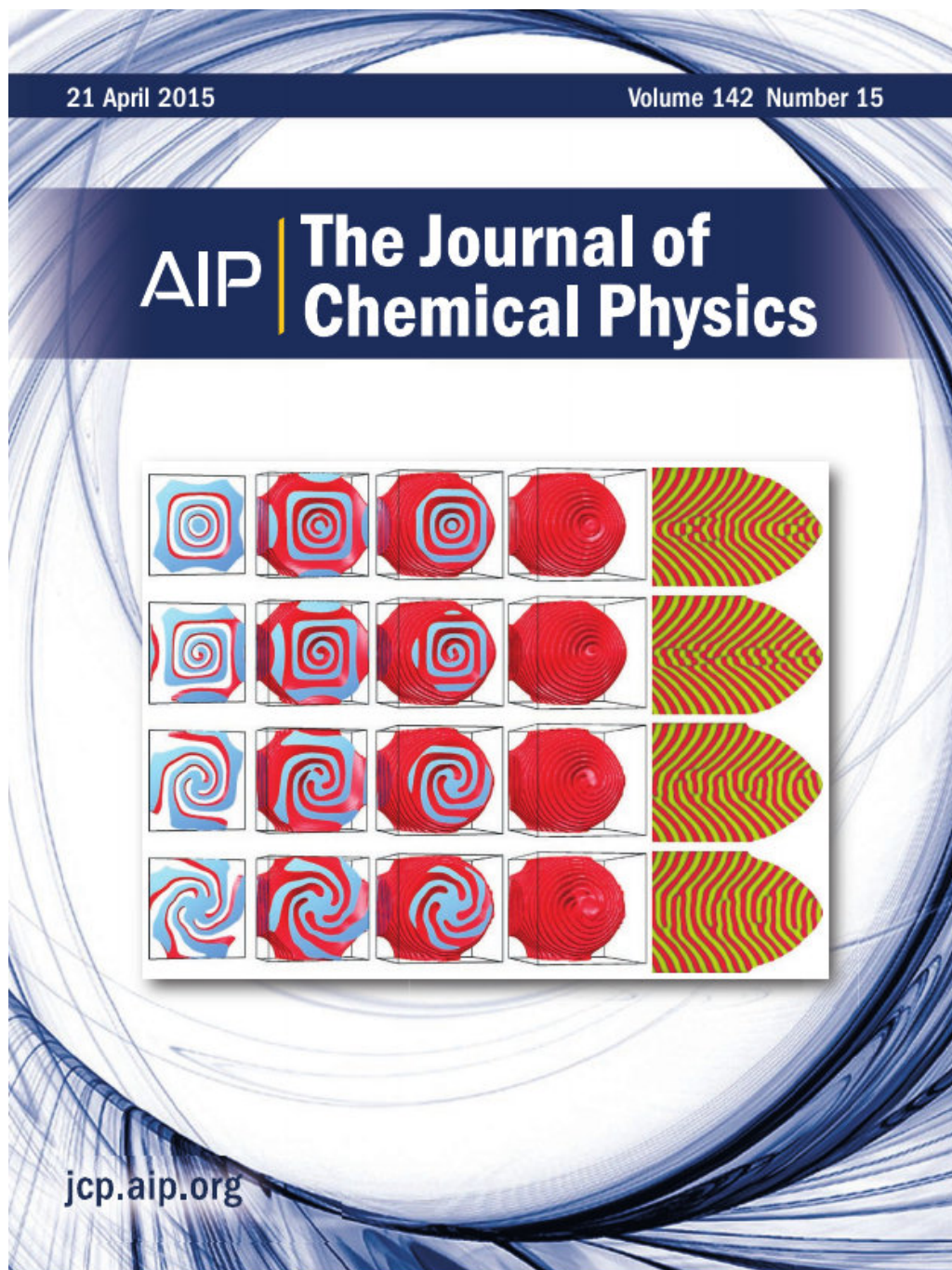
Magyar nyelven megjelent publikációk:

- [P4] Szállás A., Rátkai L., Pusztai T., Gránásy L., „Helikális mintázat eutektikus ötvözetekben”, [Helical patterns in eutectic alloys], *Fizikai Szemle*, **63**(10):333-337, 2013

További publikációk:

- L. Rátkai Gy. I. Tóth, T. Pusztai, L. Gránásy, „Phase-field modeling of eutectic structures on the nanoscale: the effect of anisotropy”, *Journal of Materials Science*, **52**:5544, 2017
- T. Pusztai, L. Rátkai, A. Szállás, L. Gránásy, „Phase-Field Modeling of Solidification in Light-Metal Matrix Nanocomposites”, *Magnesium Technology*, 2014
- L. Rátkai, I. Kaban, T. Wágner, J. Kolár, S. Valková, I. Voleská, B. Beuneu, P. Jóvári, „Silver environment and covalent network rearrangement in GeS<sub>3</sub>-Ag glasses”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **25**:454210, 2013
- L. Rátkai, C. Conseil, V. Nazabal, B. Bureau, I. Kaban, J. Bednarcik, B. Beuneu, P. Jóvári, „Microscopic origin of demixing in Ge<sub>20</sub>Se<sub>x</sub>Te<sub>80-x</sub> alloys”, *Journal of Alloys and Compounds*, **509**:5190-5194, 2011
- L. Rátkai, A.P. Gonçalves, G. Delaizir, C. Godart, I. Kaban, B. Beuneu, P. Jóvári, „The Cu and Te coordination environments in Cu-doped Ge-Te glasses”, *Solid State Communications*, **151**:1524-1527, 2011

Egy ábra a legutóbbi cikkből ([P1]: L. Rátkai, A. Szállás, T. Pusztai, T. Mohri, L. Gránásy, „Ternary eutectic dendrites: Pattern formation and scaling properties”, *Journal of Chemical Physics*, **142**:154501, 2015) az újság címlapján jelent meg.



**1. ábra.** Dendrit keresztmetszetek a céltábla mintázat illetve az egyszeres-, háromszoros- és ötszörös spirális mintázatoknál. A *Journal of Chemical Physics* **142**, 15, 2015 számú kiadvány címlapja.

<http://aip.scitation.org/toc/jcp/142/15>