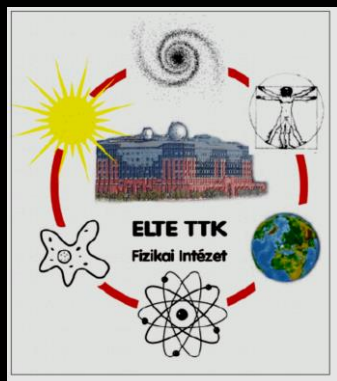




Kristályvirágok számítógépben

Gránásy László

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



“Az Atomoktól a Csillagokig” előadás sorozat,
15. évad (2019/2020) 6. előadás, 17:00, 2020. február 6.
Pázmány Péter sétány 1/A, Eötvös terem, 0.83



I. Bevezetés:

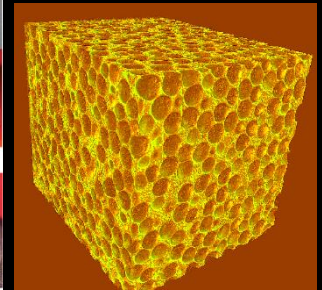
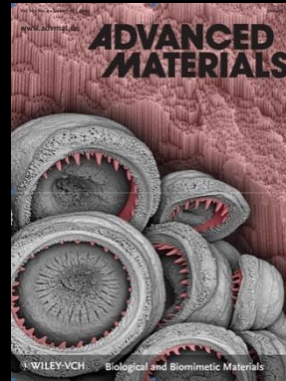
Anyagtudomány / számítógépes anyagtudomány & polikristályos anyagok

A. Anyagtudomány dióhéjban:

Célja: Anyagok megismerése, új anyagok tervezése és előállítása;
a kémia és fizika (és újabban a biológia) határterülete; a fémtanból nőtt ki,
és a technikai civilizációnk alapja

Néhány érdekes példa:

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



Heterogeneous Nanostructured Materials with Different Morphologies

0-D	1-D	2-D	3-D
a) Core-Shell Nanoparticle	d) Carbon Nanotube Based Composite Electrode	g) Graphene Based Composite	j) Mesoporous Composite Electrode
b) Nanoparticles Encapsulated in Hollow Nanosphere	e) Coaxial Nanowire Array	h) Carbon Coated Nanoplates	k) Microporous Composite Electrode
c) Composite Nanoparticle	f) Composite Nanowire Array	i) Carbon Coated Nanobelts	l) Future 3-D Electrode



I. Bevezetés:

Anyagtudomány / számítógépes anyagtudomány & polikristályos anyagok

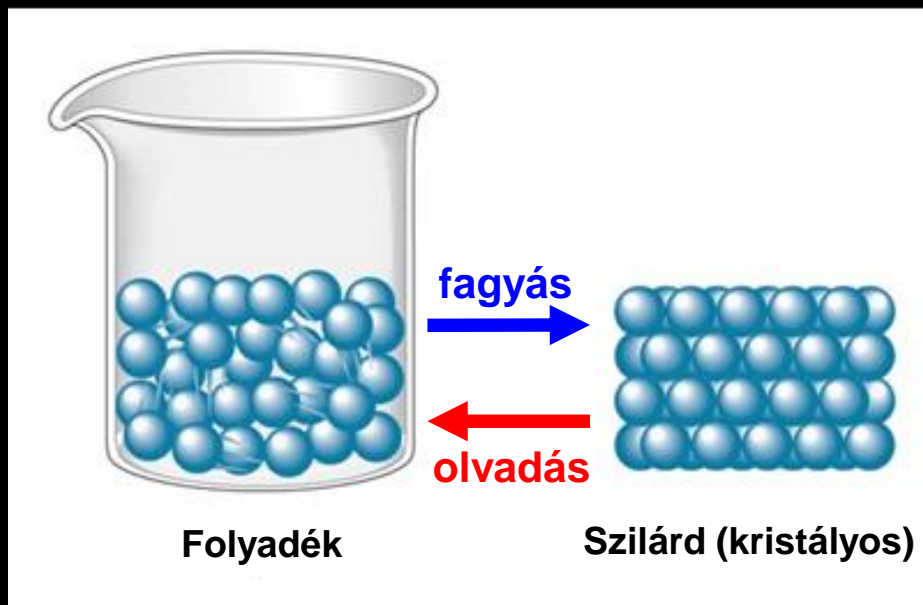
B. Számítógépes Anyagtudomány:

a modern anyagtudomány fejlődésének motorja.

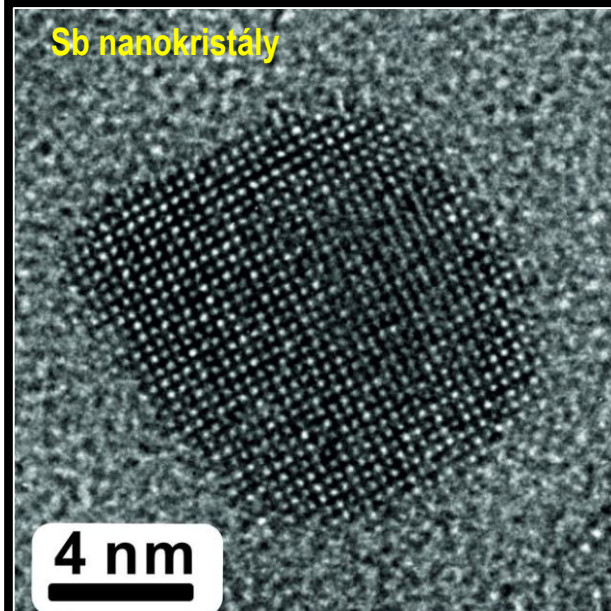
Célja: Megértse és megjósolja az anyagok viselkedését

(Eszközei: mikro-, mezo- és makroskálájú modellek:
ab initio, DFT, **CDFT**, MD, PFC, CA, **FME**, CFD, stb.)

C. Kristályos anyagok a természetben és a laboratóriumban:



Sb nanokristály



Szelenit (kalcium szulfát) óriás (~ 11 m, Ø ~ 1 m) kristályok (Naica, Mexikó),
(58 C°, ~100% páratartalom, ~500 000 év)

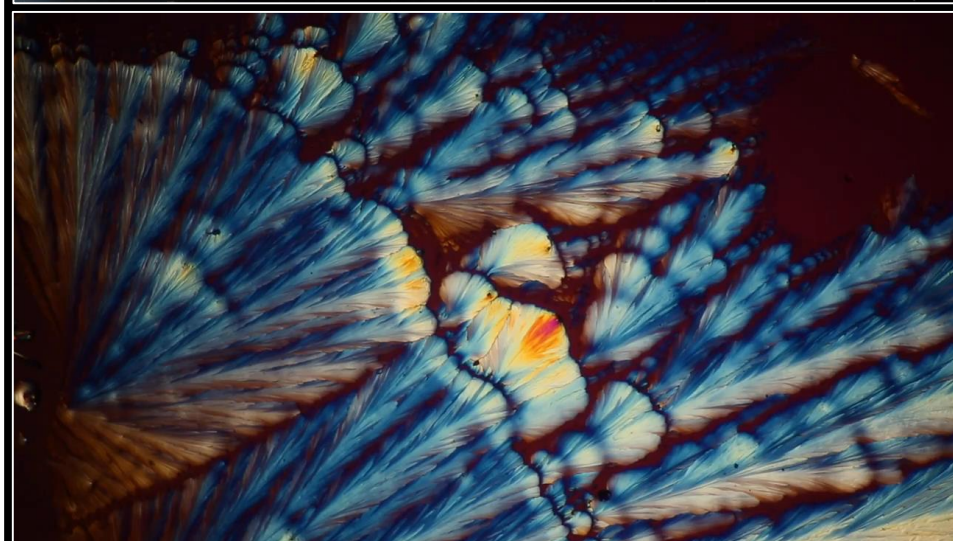
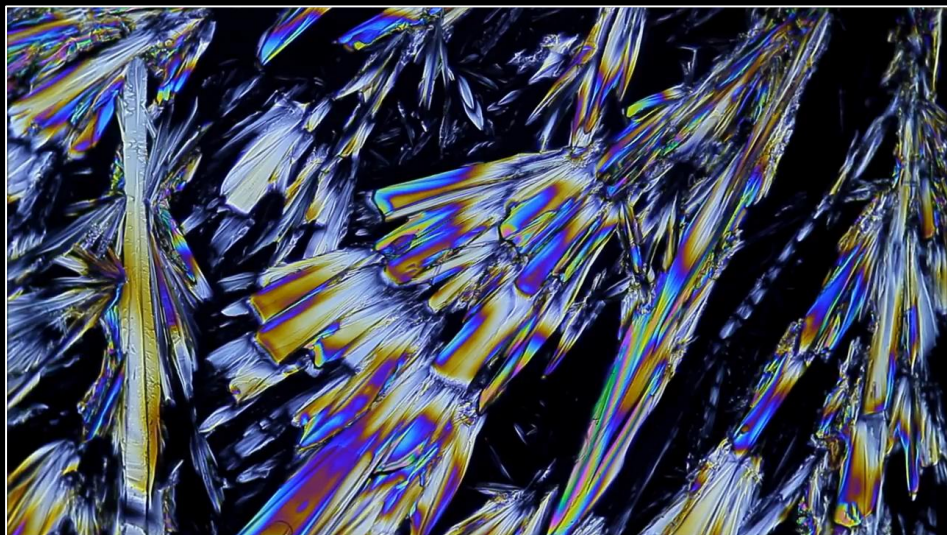


Kristályosodás: közönséges/polarizációs fénymikroszkópos felvételek:

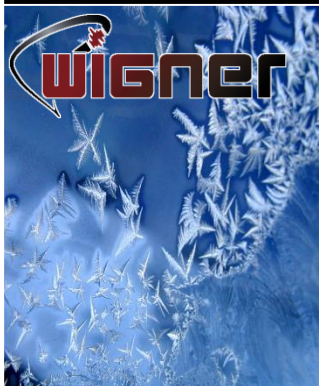
Víz/vígőz fagyása, átlátszó kettőtörő kristályok kiválása oldószerből

Alakzatok: Dendritek, elágazó tűkristályok, szferolitok, kristály-kévék

Jégvirágok



D. Polikristályos anyagok:



Jégvirág



Gin



American Pale Ale

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

Hasonló morfológiák igen eltérő anyagokban!

Példák:

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



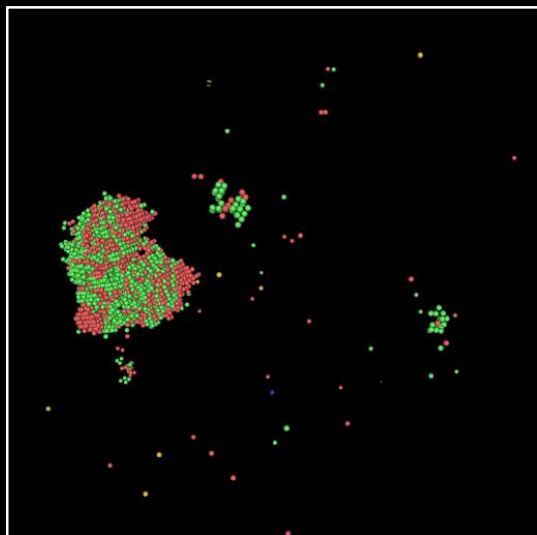
Dirty Martini



Vodka Tonic

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

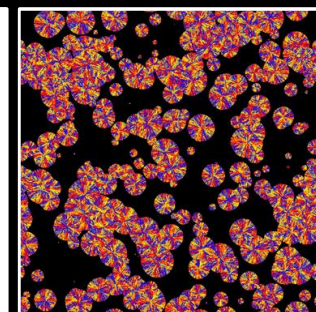
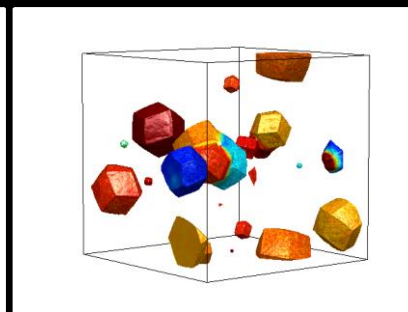
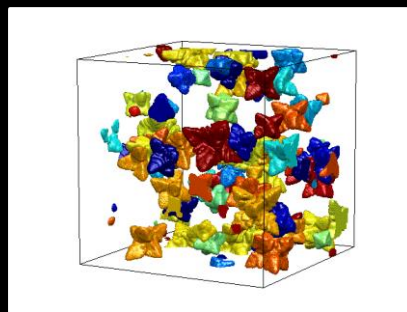
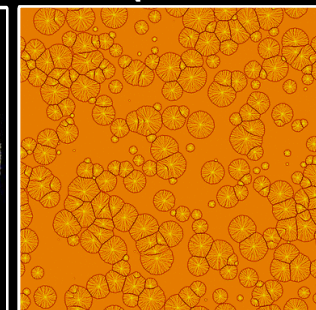
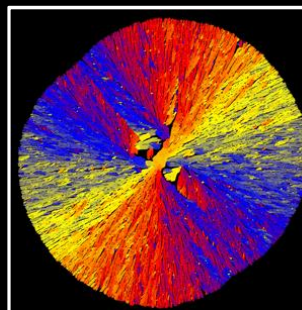
1. Nukleáció: ~ 10 nm



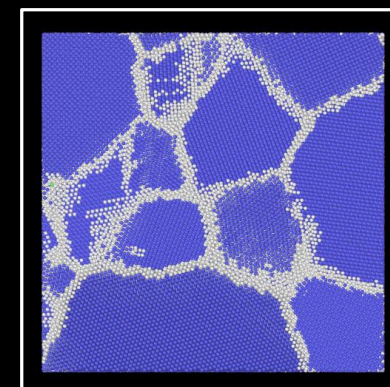
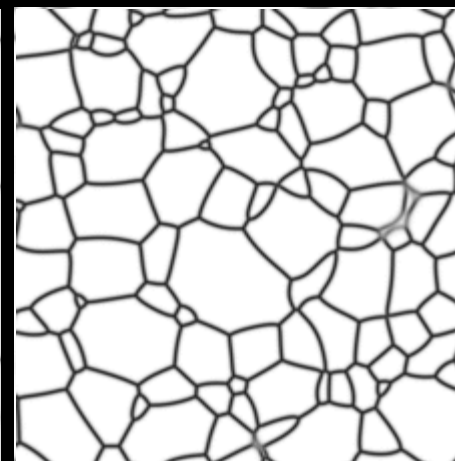
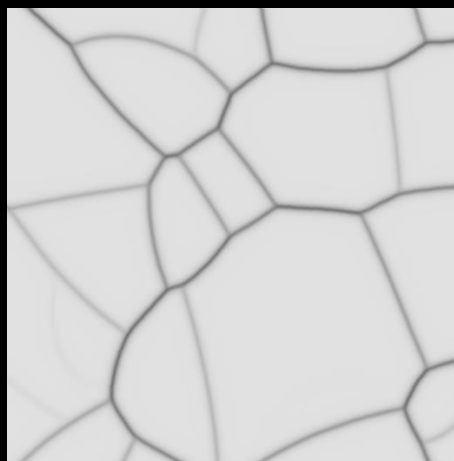
2. Növekedés: 10 nm – mm



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

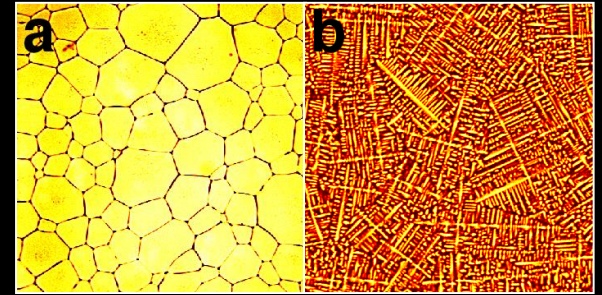


3. Szemcsedurvulás: 10 nm – mm

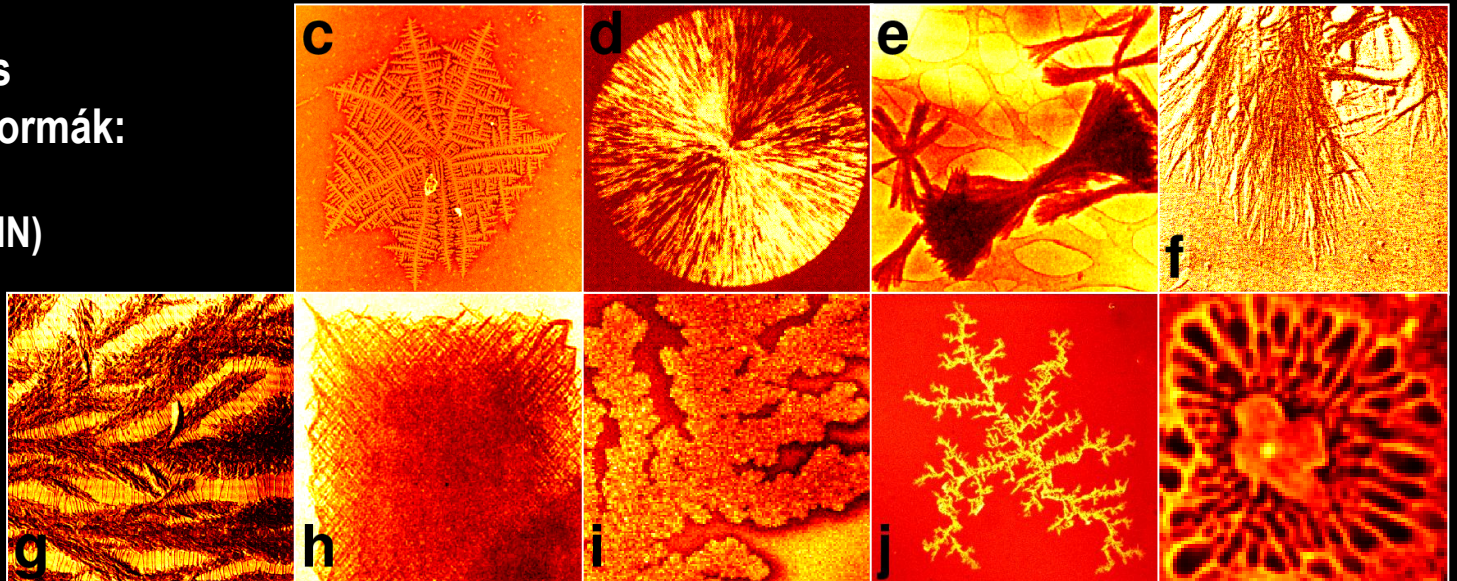


A polikristályos mikroszerkezetek osztályozása

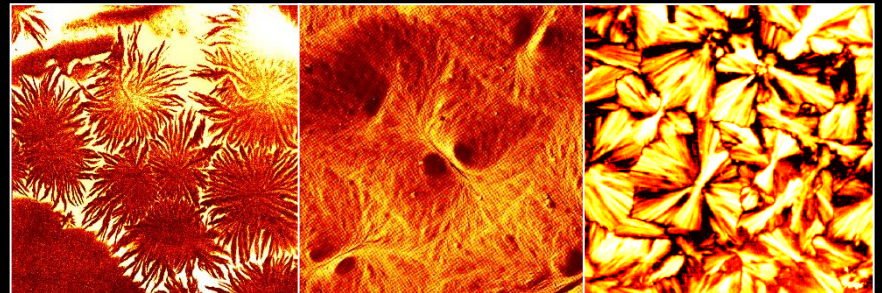
1. Ütköző egykristályok:



2. Polikristályos növekedési formák: (Front Menti Nukleáció = FMN)



3. Ütköző polikristályos részecskék:

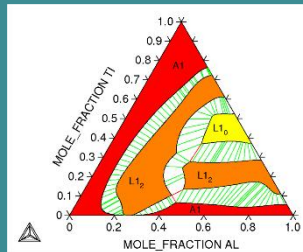


II. Számítógépes anyagtudomány: Polikristályos mikroszerkezetek modellezése

- **Matematikai modell:** fázismező elmélet / molekuláris fázismező elmélet (erősen nemlineáris sztochasztikus parciális differenciálegyenlet rendszerek)
- **Numerikus megoldás:** véges diff., spektrális, ...
- **Bemenő adatok:** szabadenergiák, diffúziós együtthatók, felületi energiák, anizotrópiák
- **Számítástechnika:** CPU/GPU fűtők v. szuperszámítógépek

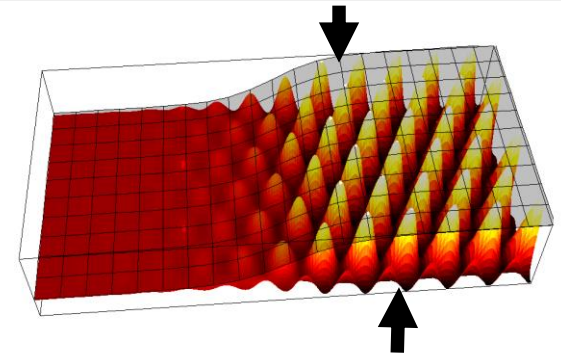
Modell

Numerikus megoldó



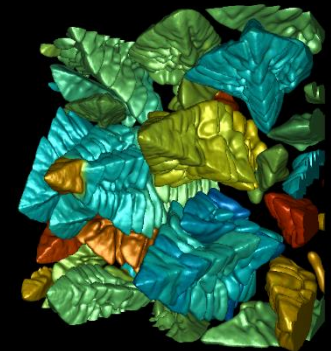
Konvenconális fázismező elmélet:

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



Molekuláris fázismező elmélet:

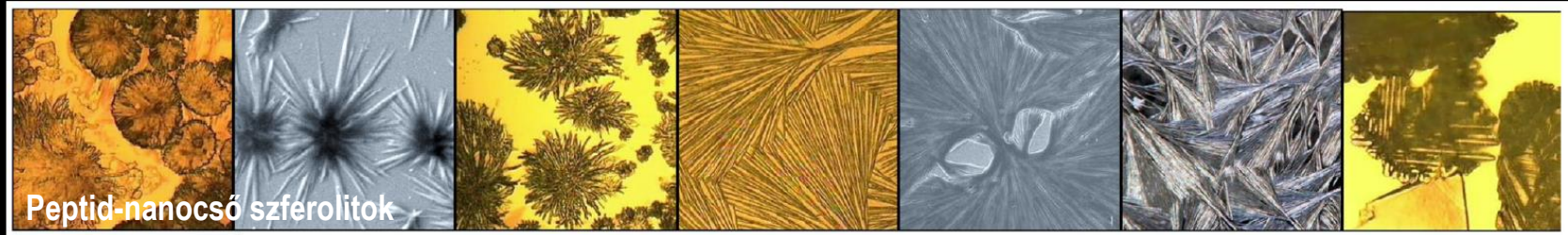
Redukált részecske sűrűség: $\psi(r, t)$



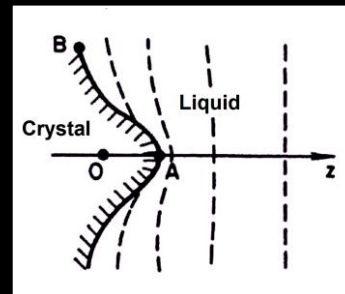
Mikroszerkezet

Néhány esetben (fémötvözetekre):
Tudásalapú Anyagtervezés

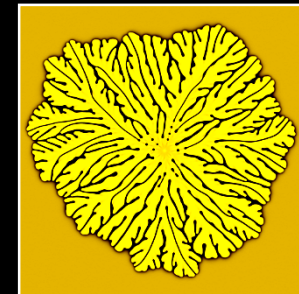
A. Mit kell tudnia a modellnek?



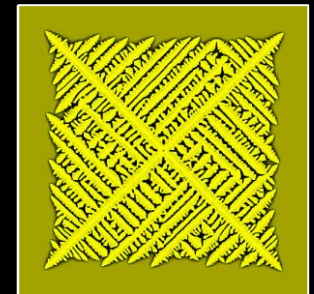
1. Diffúziós instabilitások:



Mullins-Sekerka
instabilitás



izotrop



anizotrop

2. Nukleáció

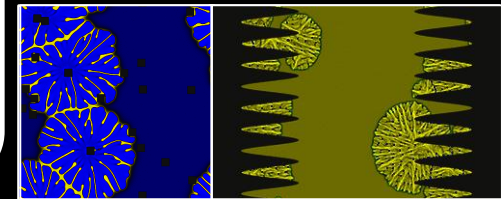
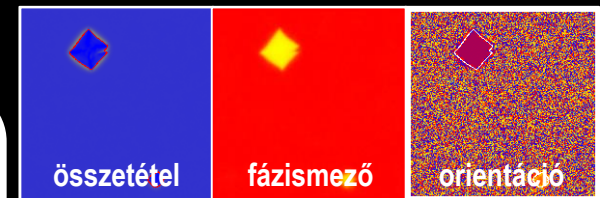
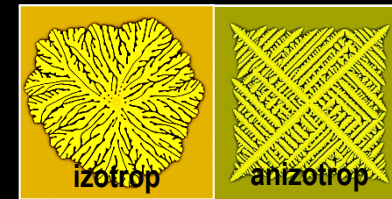
- *növekedési centrumoké*
 - homogén
 - heterogén (idegen részecskék v. falak jelenlétében)
- *új szemcsék a növekedési fronton* (Front Menti Nukleáció = FMN)
 - heterogén (részecske-indukált)
 - homogén

pl. adott elágazási szöggel

1. Diffúziós instabilitások:

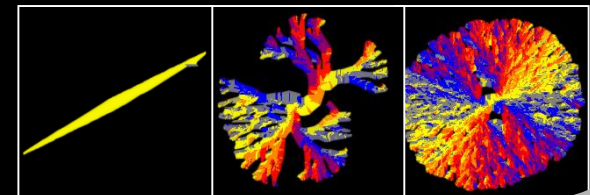
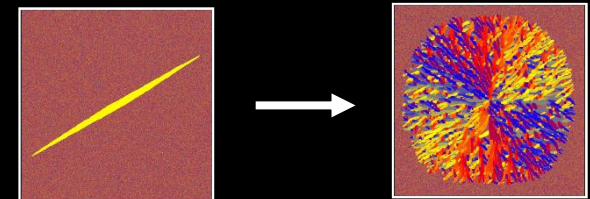
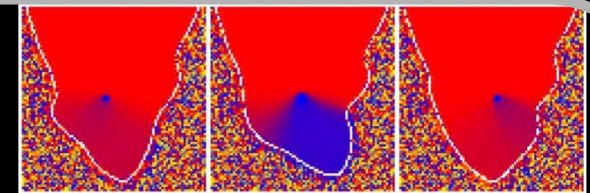
2. Növekedési centrumok nukleációja

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



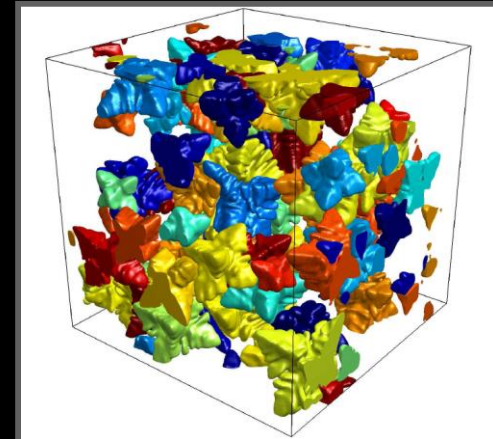
3. Front menti nukleáció (FMN)

- heterogén (részecske-indukált csúcs-eltérítés)
Gránásy et al. *Nature Mater.* 2003
- homogén I. (alacsony M_θ miatt fellépő orientációs hibák)
Gránásy et al. *Nature Mater.* 2004
- homogén II. (preferált elágazás alacsonyenergiás szemcsehatárok irányában)
Gránásy et al. *PRE* 2005



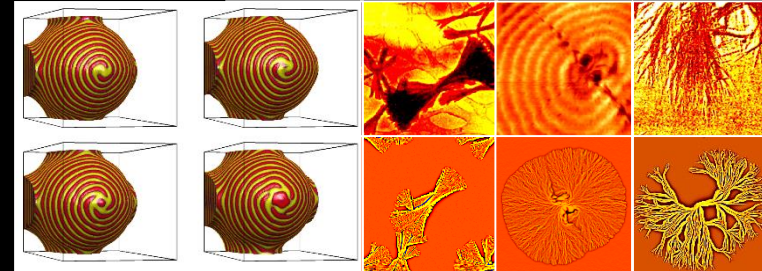
Bemenő adatok?

- Termodinamikai adatok (szabadenergia az összes fázisra)
- S-F felületi szabadenergia
- S-F határréteg vastagság
- Szemcsehatár energia
- Diffúziós együtthatók:
 - $M_\phi \propto D_{\text{transl}}$
 - $M_c \propto D_{\text{interdiffusion}}$
 - $M_\theta \propto D_{\text{rot}}$
- Szerkezettel kapcsolatos adatok:
 - a felületi és szemcsehatár energiák anizotrópiája
 - a mobilitások anizotrópiája

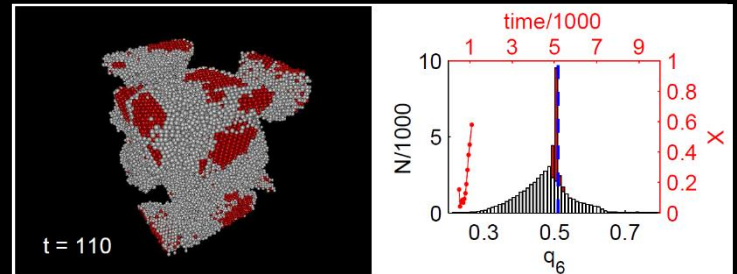


III. Főbb kutatási irányok

1. Komplex megszilárdulási formák modellezése:

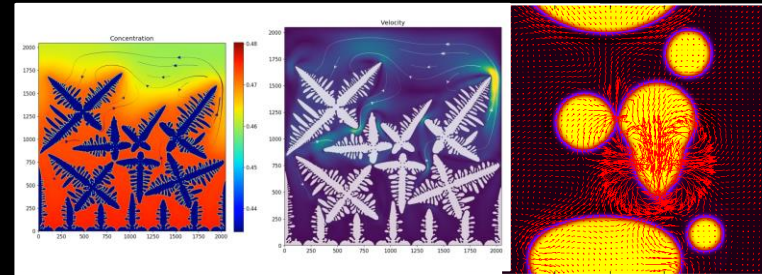


2. Nukleáció molekuláris szintű vizsgálata:



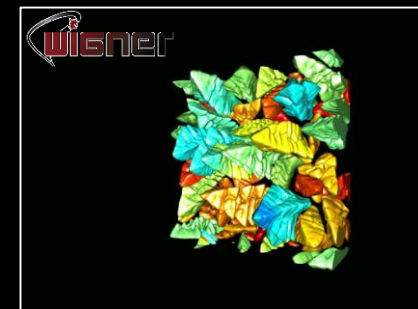
3. Több-fázisú áramlás modellezése:

ESA Prodex/PECS szerződések



4. A kifejlesztett modellek alkalmazása nemzetközi projektekben:

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



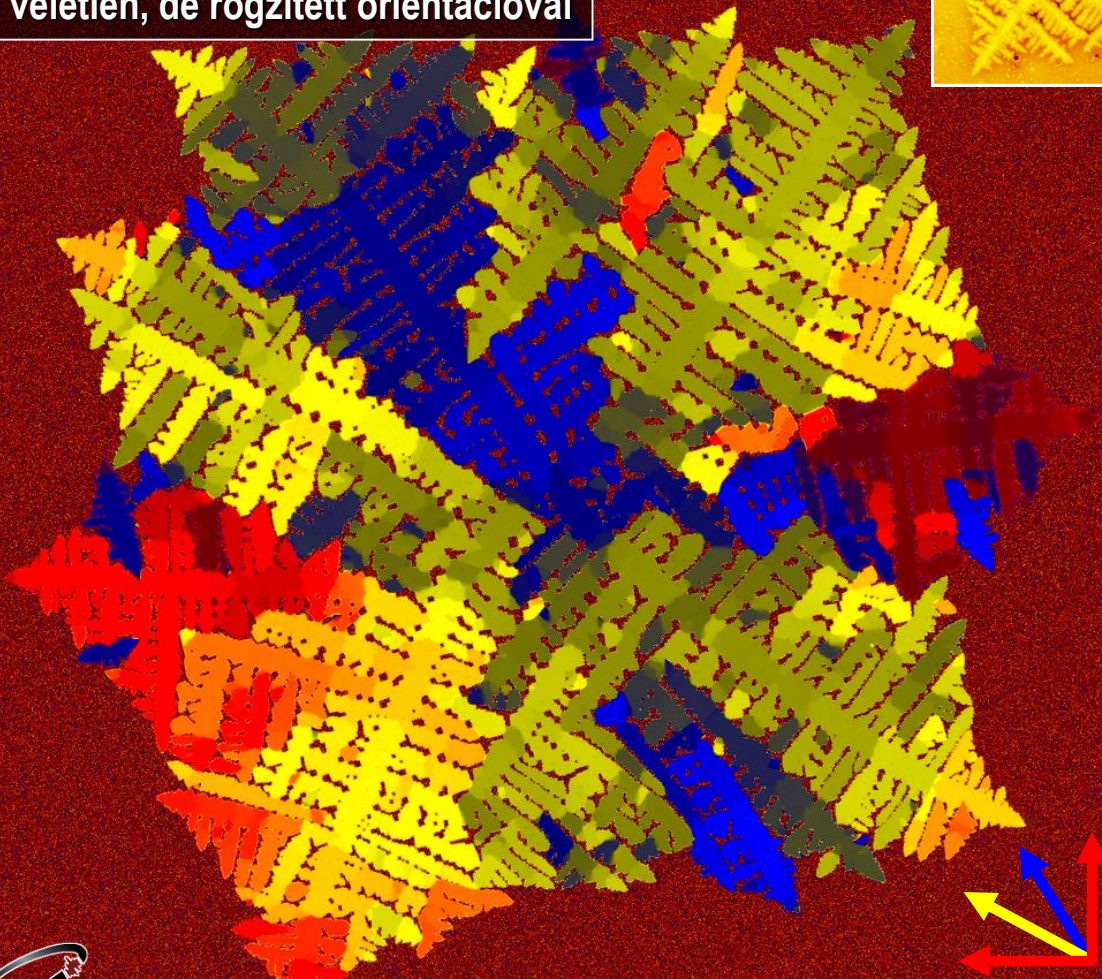
ESA website: "Space in videos"

IV. Érdekes alkalmazások:

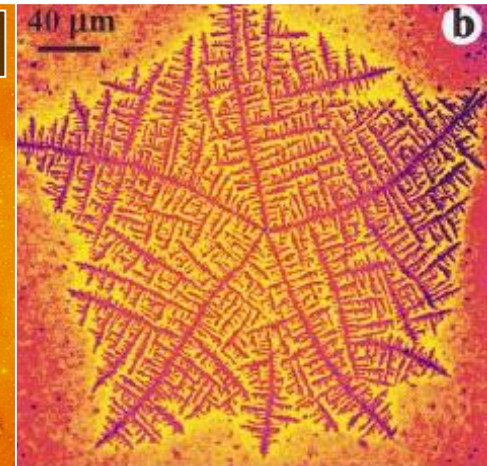
A. Dendrit vs. részecskék

Gránásy et al. *Nature Mater.* 2003

Idegen részecskék:
véletlen, de rögzített orientációval



Kísérlet: PEO/PMMA + agyag



Ferreiro et al. *PRE* 2002

Szimuláció: 3000 × 3000 rácson

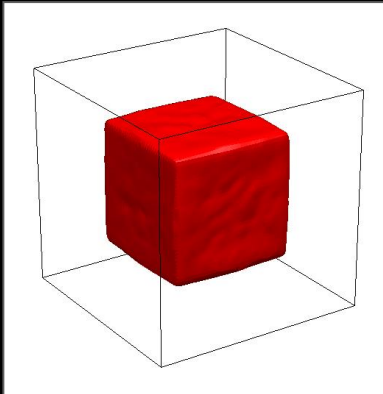


B. Poliédres kristályok:

A növekedési alakot a kinetikus egüttható és a felületi energia anizotrópiái határozzák meg
Egyszerű alakok: kocka, rombo-dodekaéder, csonkolt oktaéder)

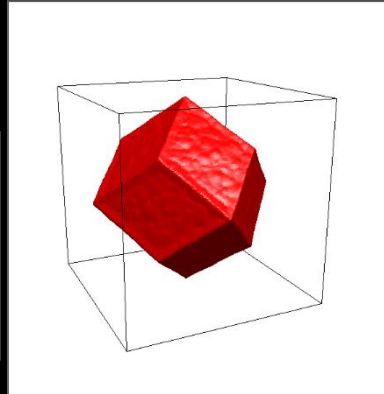
$$s(\mathbf{n}) = 1 + \varepsilon_1 \left(\sum_{i=1}^3 n_i^4 - \frac{3}{5} \right) + \varepsilon_2 \left(\sum_{i=1}^3 n_i^4 + 66n_1^2 n_2^2 n_3^2 - \frac{17}{7} \right)$$

Kősó (NaCl)



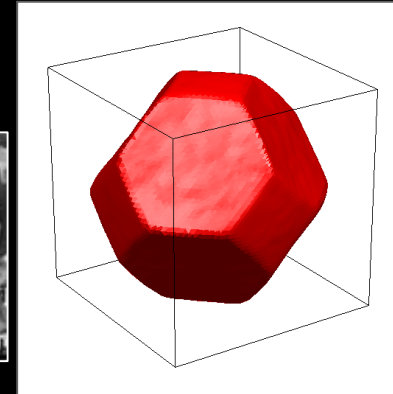
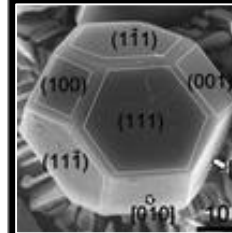
$$\varepsilon_1 = -1.5; \varepsilon_2 = 0.3$$

"Grossular"
 $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$



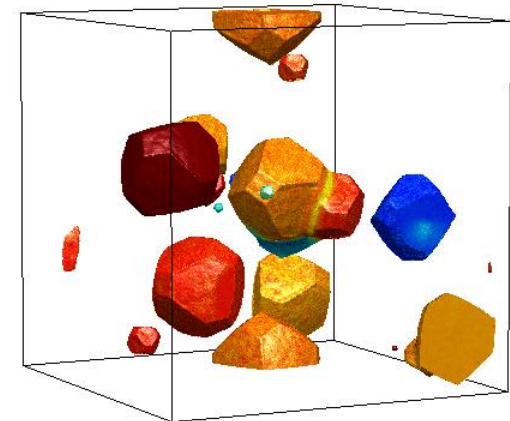
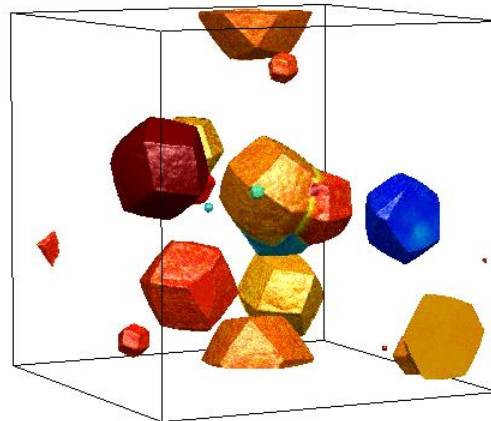
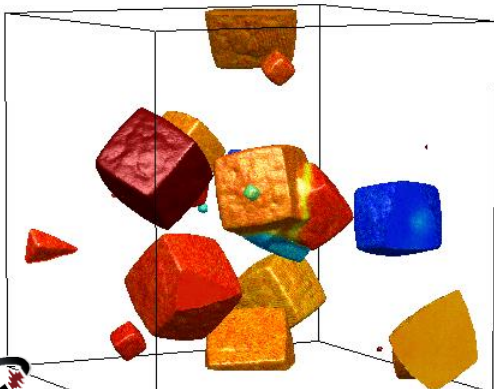
$$\varepsilon_1 = 0.0; \varepsilon_2 = 0.6$$

$\text{Al}_{80}(\text{Mg}_2\text{Si})+\text{Sb}$



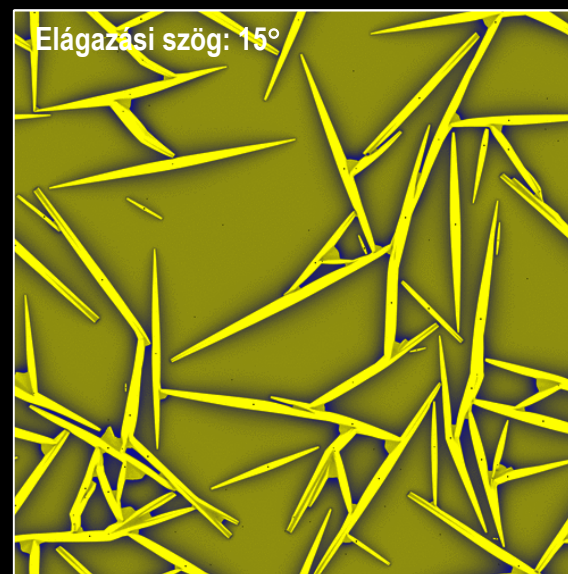
$$\varepsilon_1 = 0.0; \varepsilon_2 = -0.3$$

300×300×300 grid



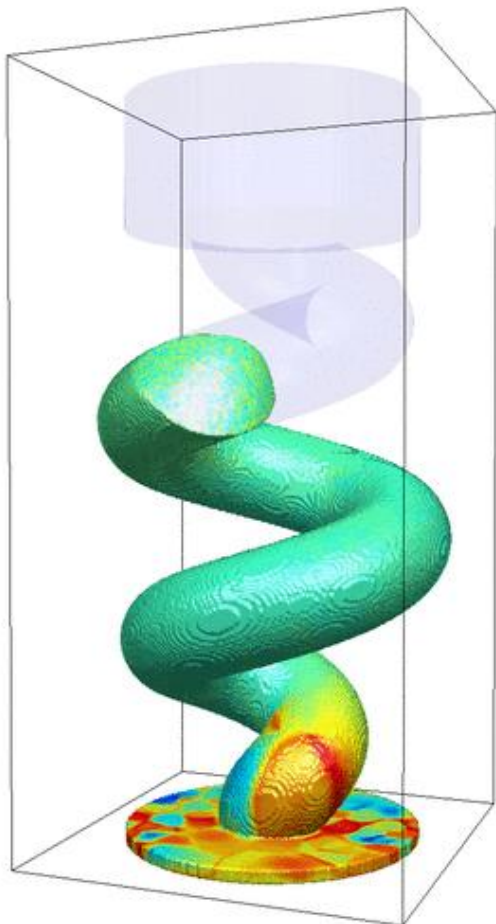
C. Tűkristályok:

Erős kétfogású kinetikus anizotrópia + erős négyfogású felületi energia anizotópia



D. Kristályosodás zárt térben:

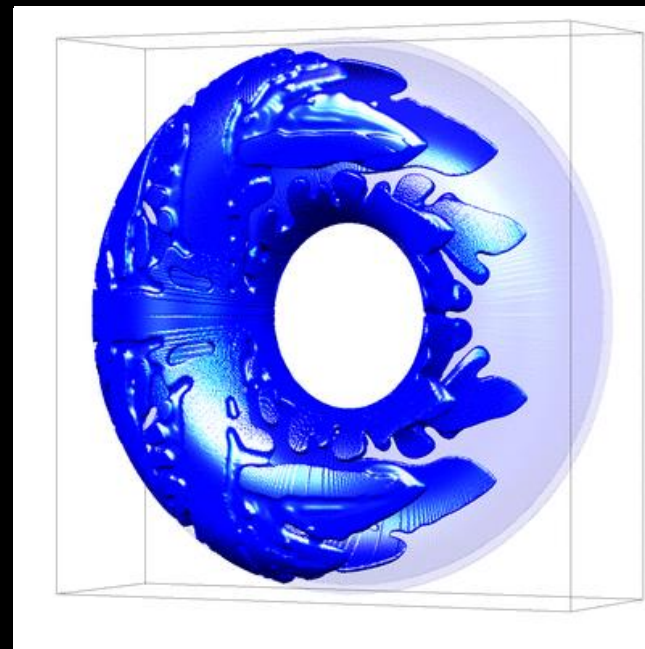
Orientáció szelektor ("Malacfarok")



IMPRESS

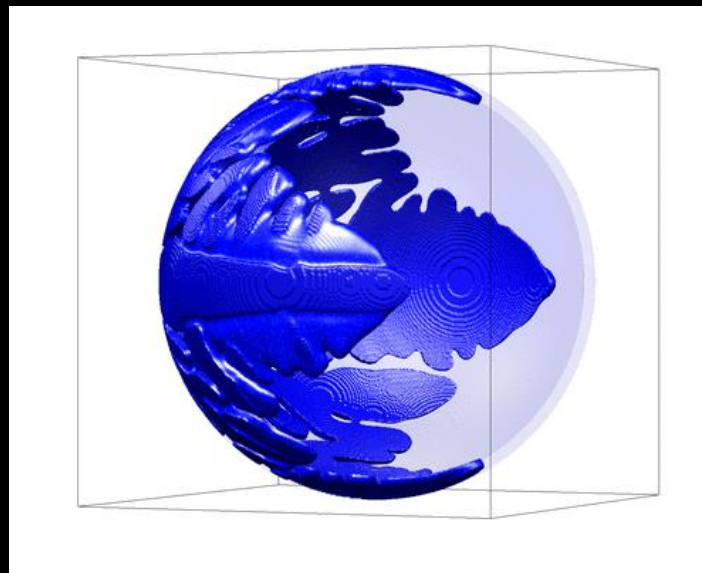
200×200×400 rács

Dendrit toroidális héjban



600×200×600 rács

Dendrit gömbhéjban



400×400×400 rács



WIGNER

E. Polikristályos szferolitok

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

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

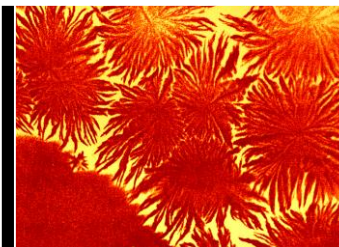
Igen gyakori:

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

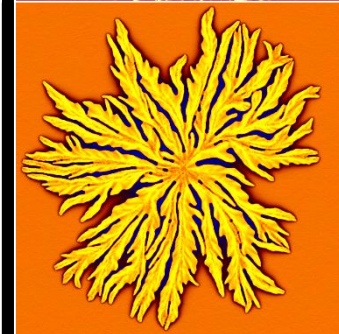
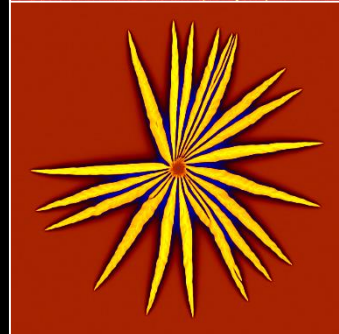
Morfológiai
változatosság leírása
néhány
modell paraméterrel:
(*anizotropiák, elágazási
szög, MS gödör mélysége a
szemcsehatár energiában*)



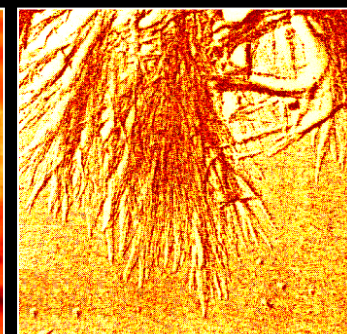
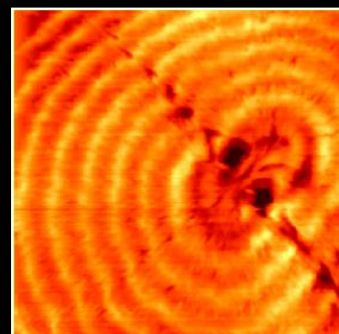
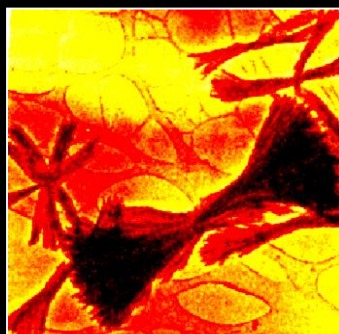
Kísérlet



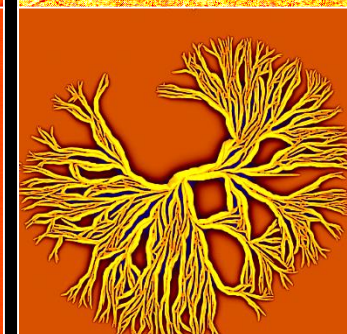
Szimuláció



Kísérlet

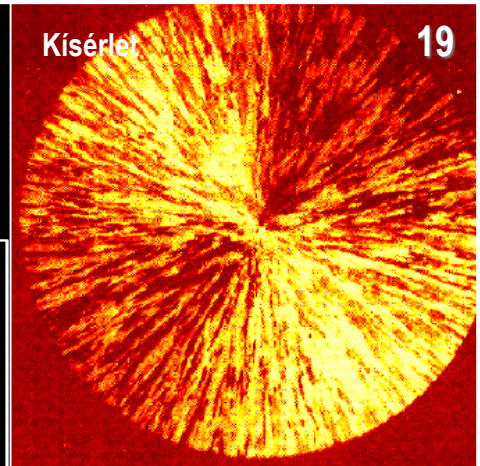
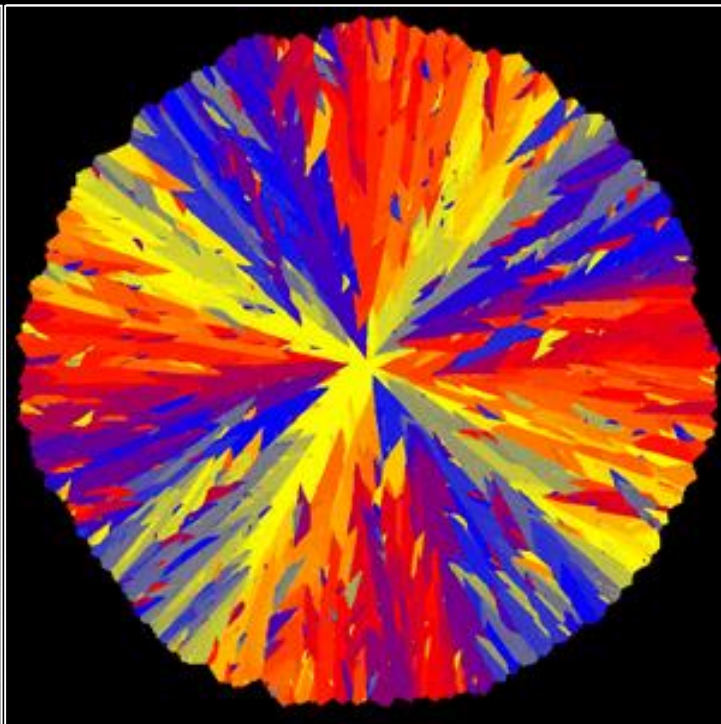
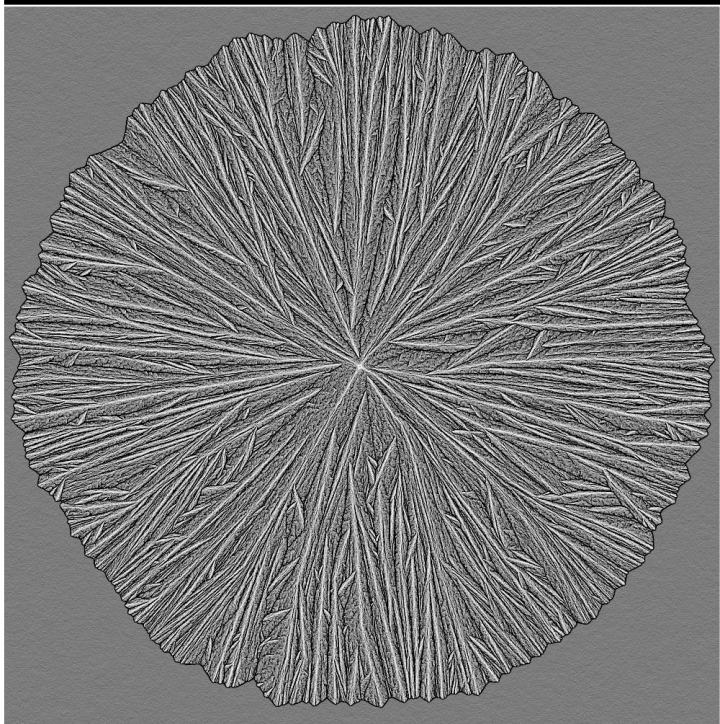


Szimuláció



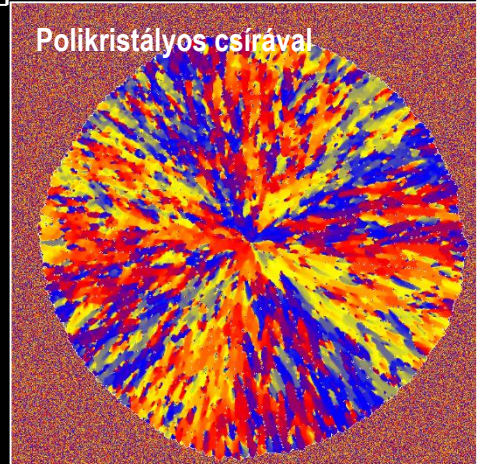
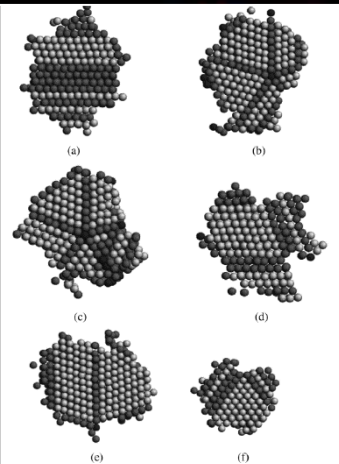
Szferolit kialakulása:

(a) Folyamatos átmenet egykristályból polikristályos szferolitba:

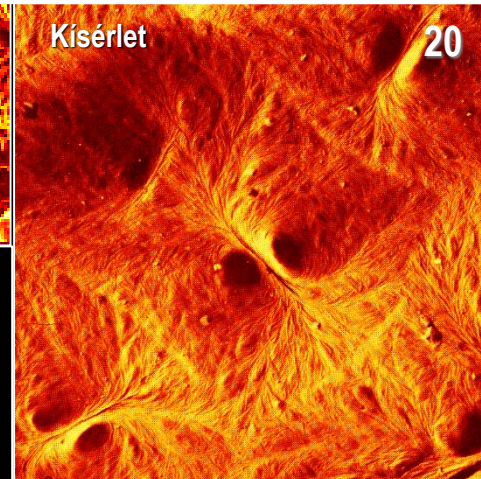


[e.g., *TMPS* = poly-(tertramethyl-*p*-silphenylene)-siloxane
Magill, J. Appl. Phys. (1964)]

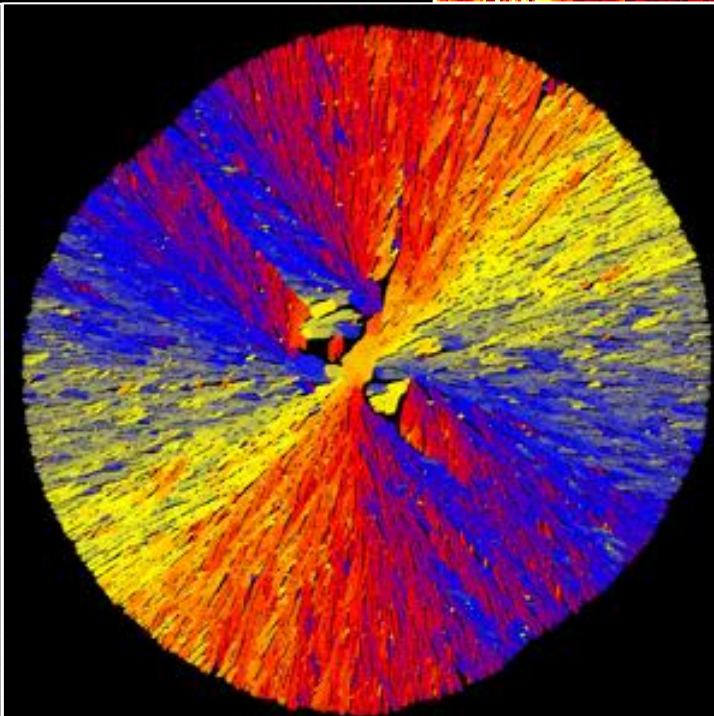
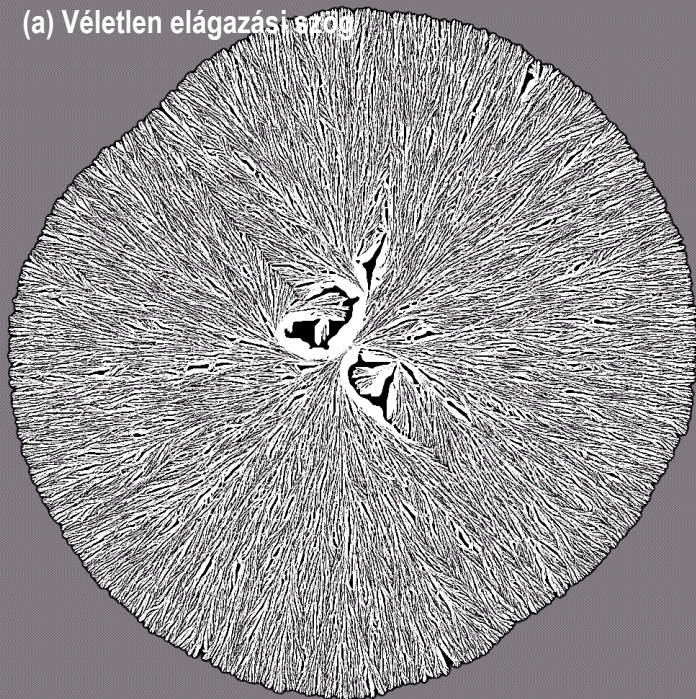
(b) Indulás polikristályos csírából



Szferolit kialakulása tűkristályból:



(a) Véletlen elágazási szög



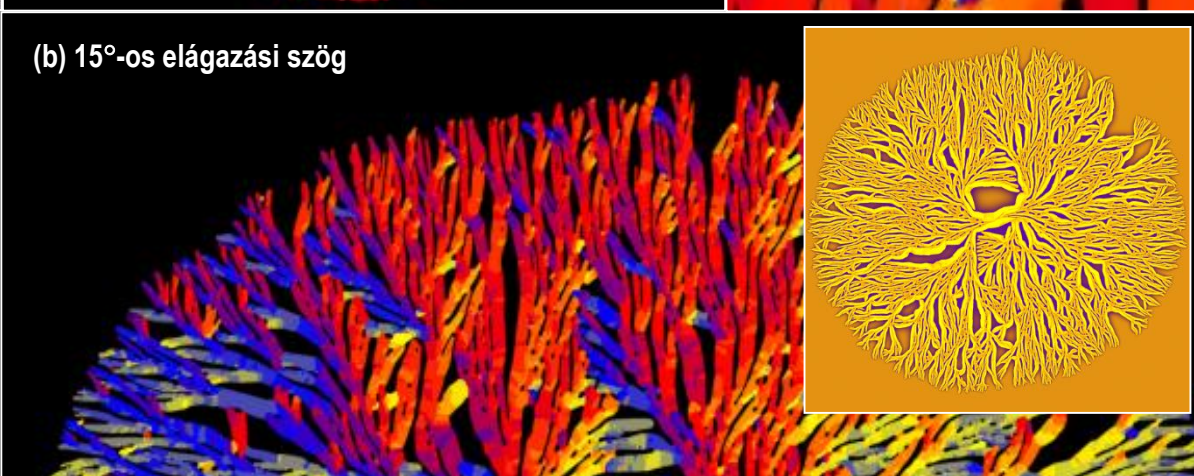
Véletlen elágazási szög



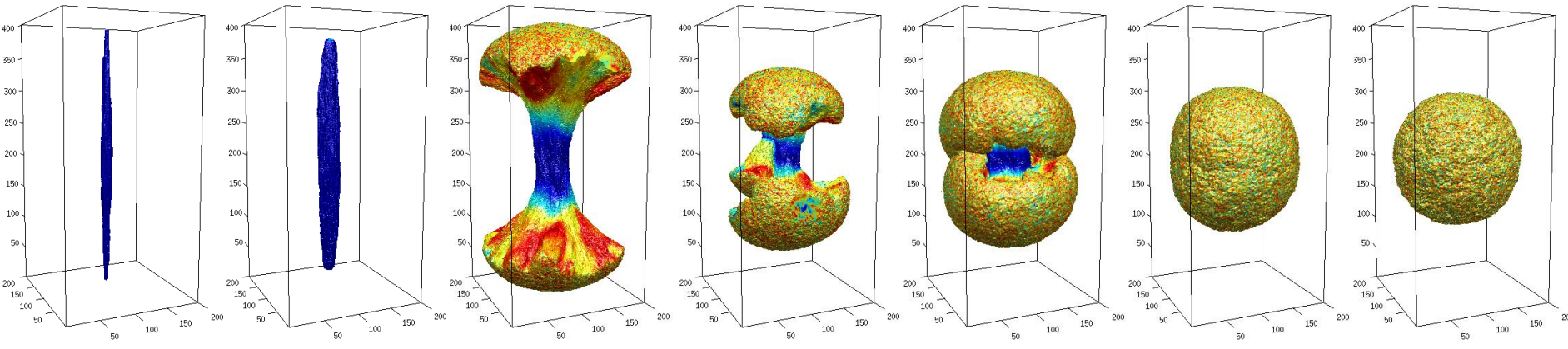
Elágazás:

- (a) véletlen szöggel
- (b) azonos szöggel

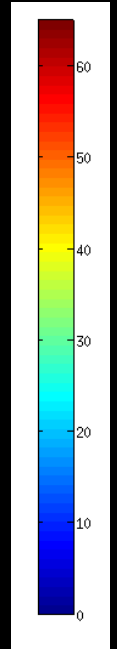
(b) 15°-os elágazási szög



Tűkristálytól a polikristályos szferolitig:



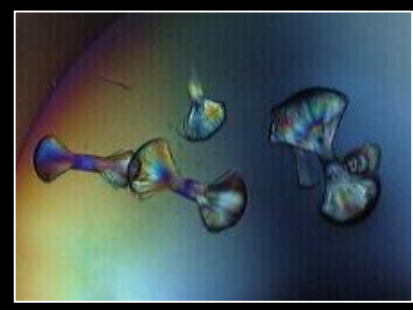
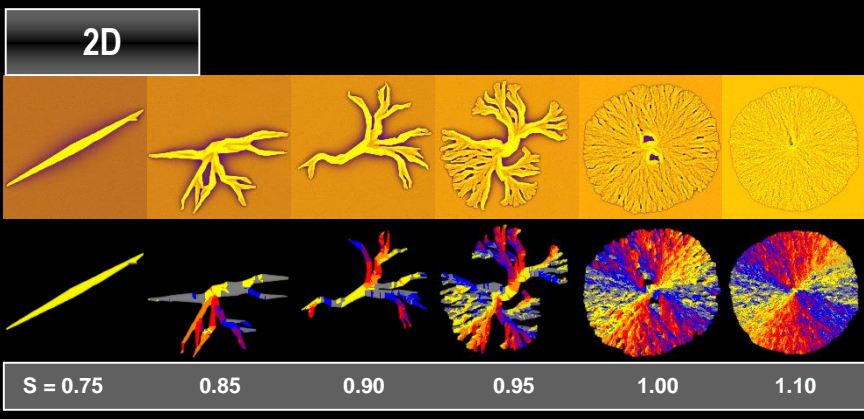
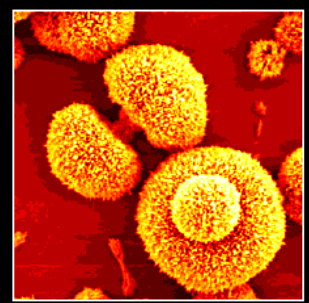
S = 1.5 1.8 1.9 1.95 2.0 2.1 2.2



Színezés: Inklináció a nukleált irányhoz képest fokban

200×200×400 rács

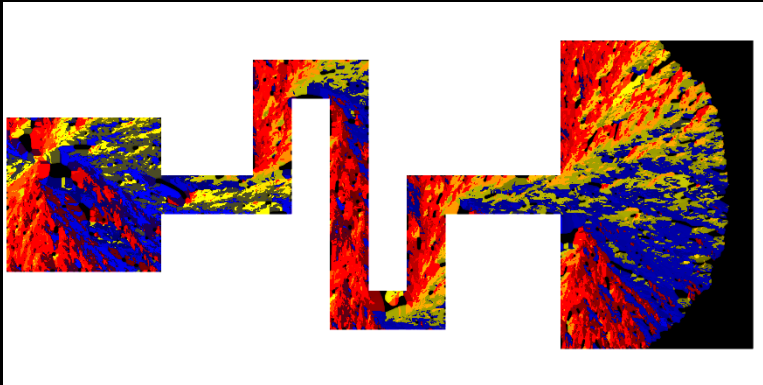
**Triklin kristály szimmetriák
Ellipszoidális kinetikus anizotrópia**



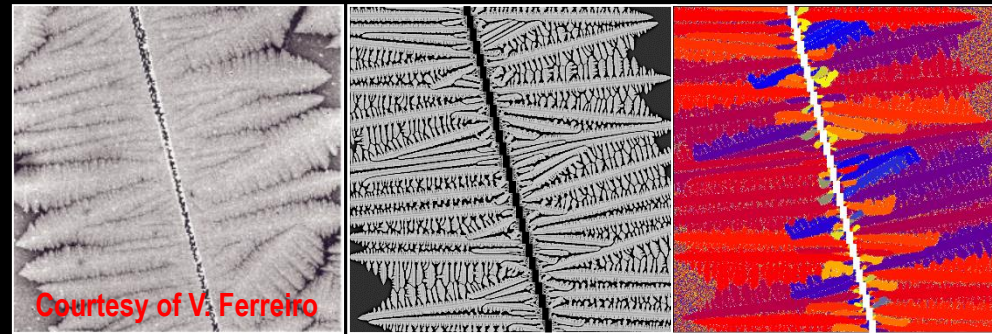
Kristályosodás manipulációja polimer rétegek esetén:

Csatorna, karcolás, lyukak:

Szferolitos növekedés csatornában:

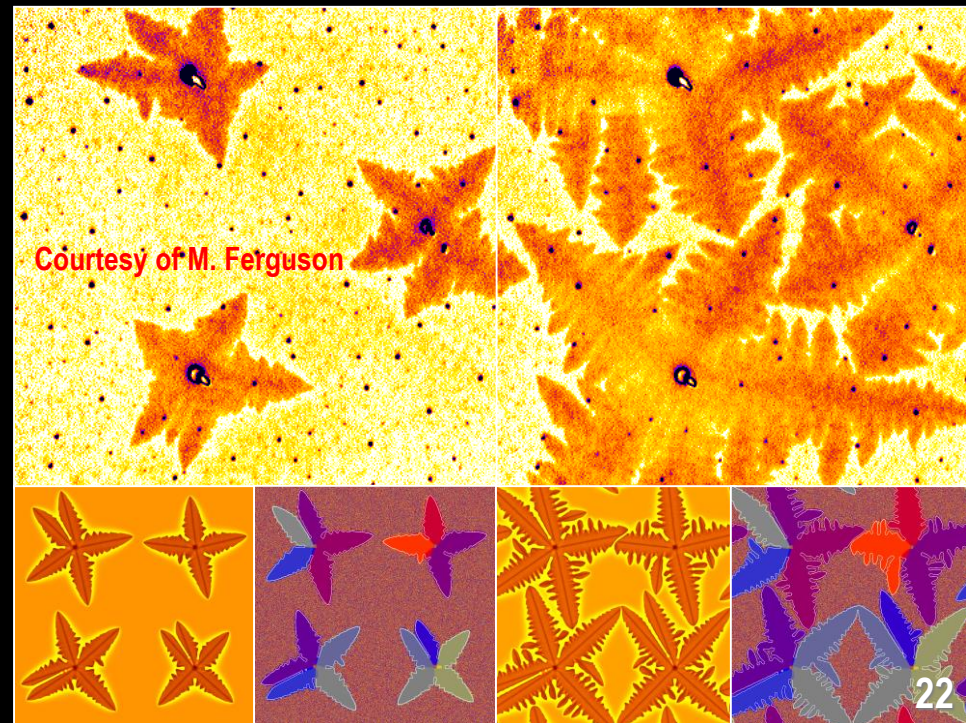


Kacolás hatása:



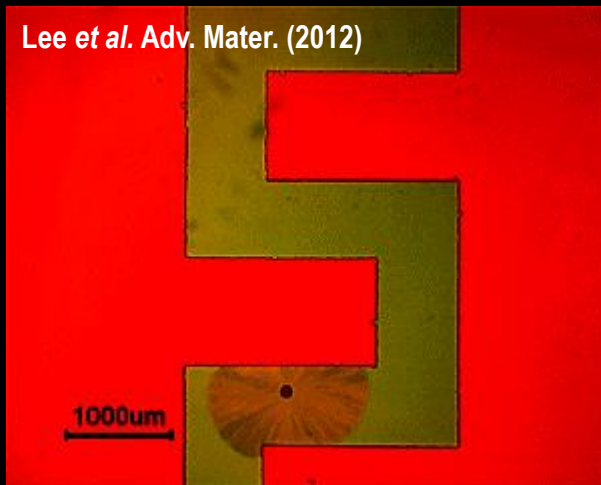
Courtesy of V. Ferreiro

Lyukak:



Courtesy of M. Ferguson

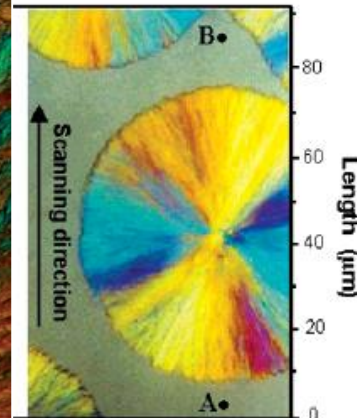
Lee et al. Adv. Mater. (2012)



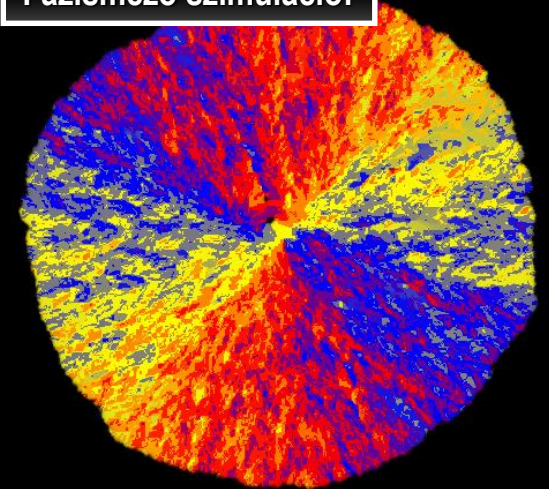
1000um

Összehasonlítás a kísérleti orientációs mezővel:

Polarizált transzmissziós
optikai mikroszkóp



Fázismező szimuláció:

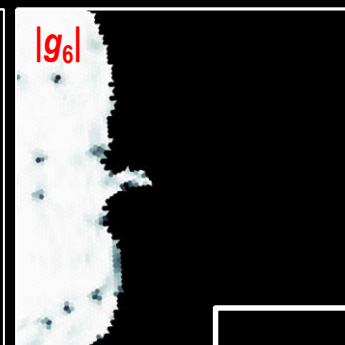
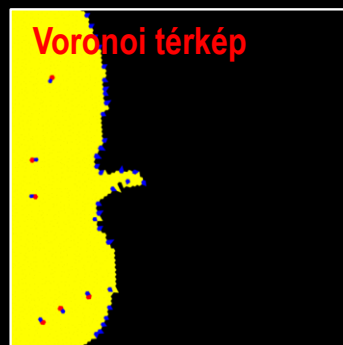
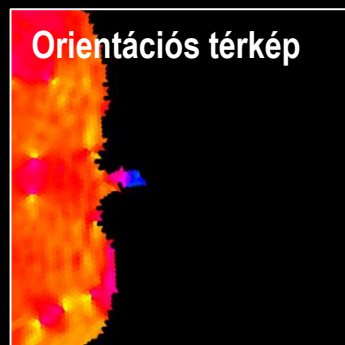


Kérdés: Mi az új orientációk megjelenésének mikro-mechanizmusa???

V. Újabb eredmények (2017 – 2020):

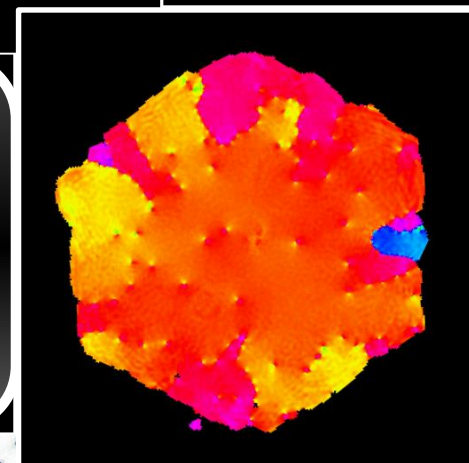
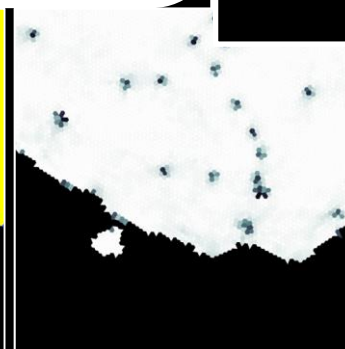
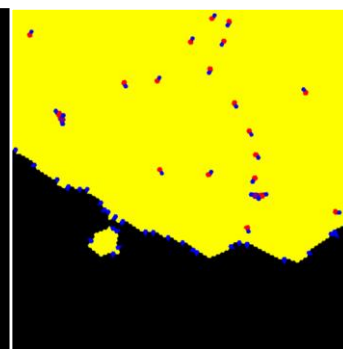
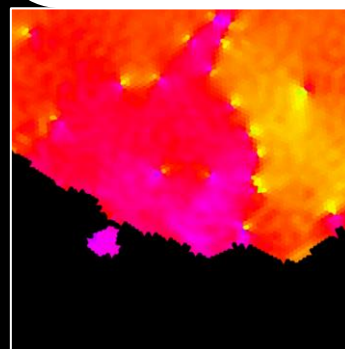
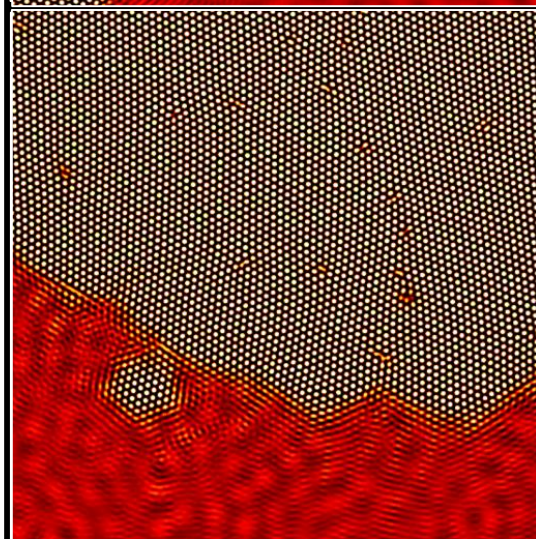
A. Front menti nukleáció a molekuláris FM modellben

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



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

- Nukleáció a front előtt
- Diszlokációk (rácshibák) képződése a felületi mélyedésekben



B: Biológiai kristályosodási jelenségek vizsgálata (KKP-17)

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

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

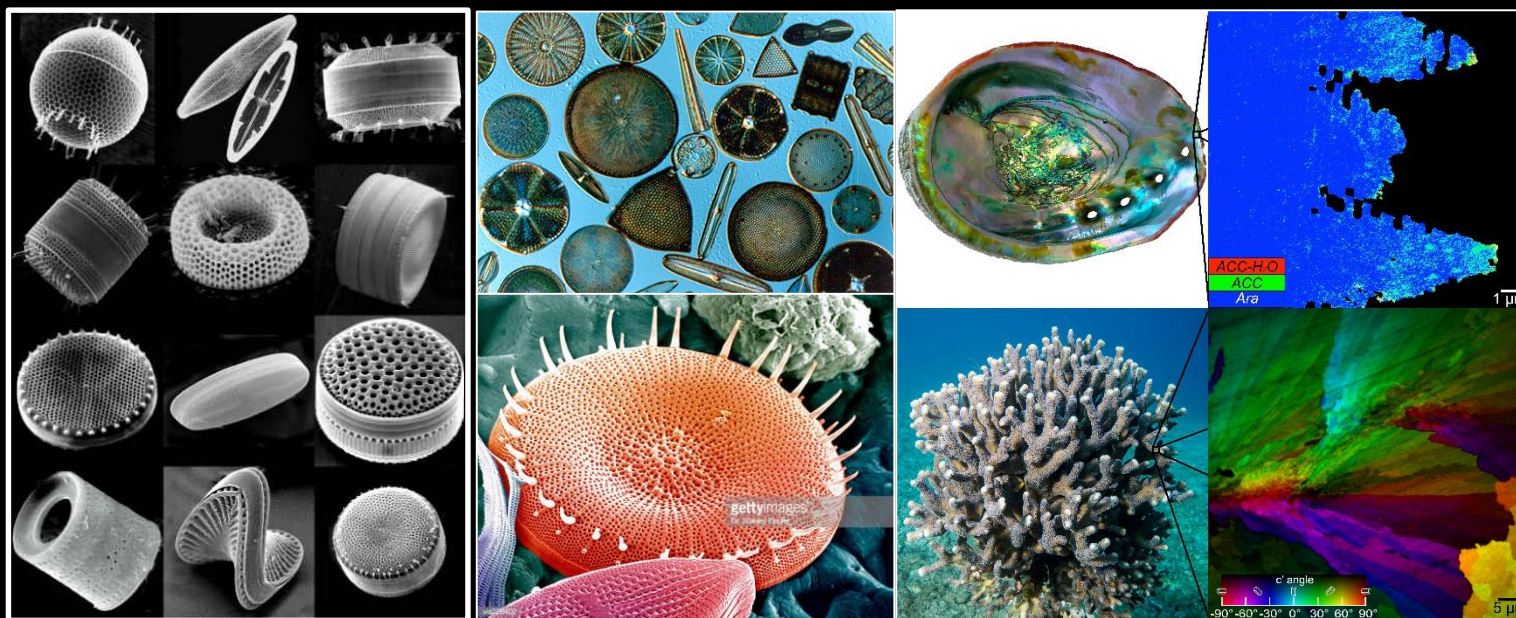
Publikáció: Schoeppler, Gránásy et al. *Adv. Mater.* 2018

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

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

UNIVERZALITÁS?

Milyen mértékig alkalmazható a fázismező elmélet a biológiai kristályosodás leírására?



Szferolitok

C: Biológiai kristályosodási jelenségek vizsgálata (KKP-17)

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

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

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

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

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

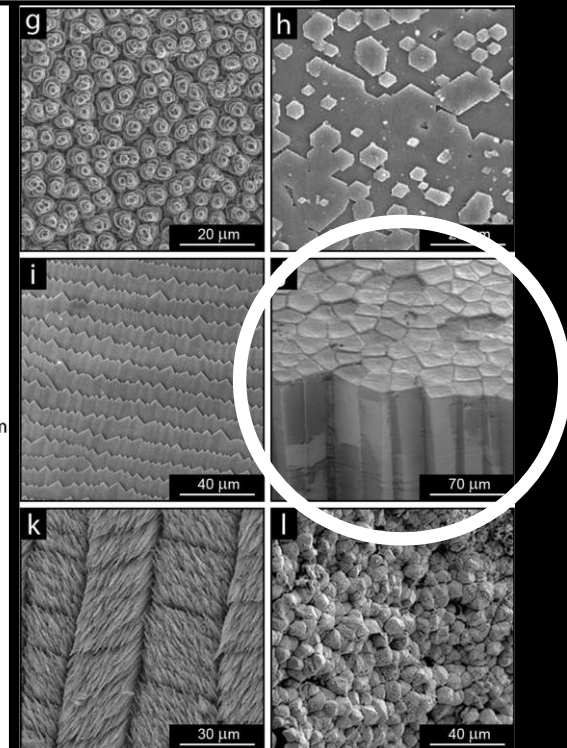
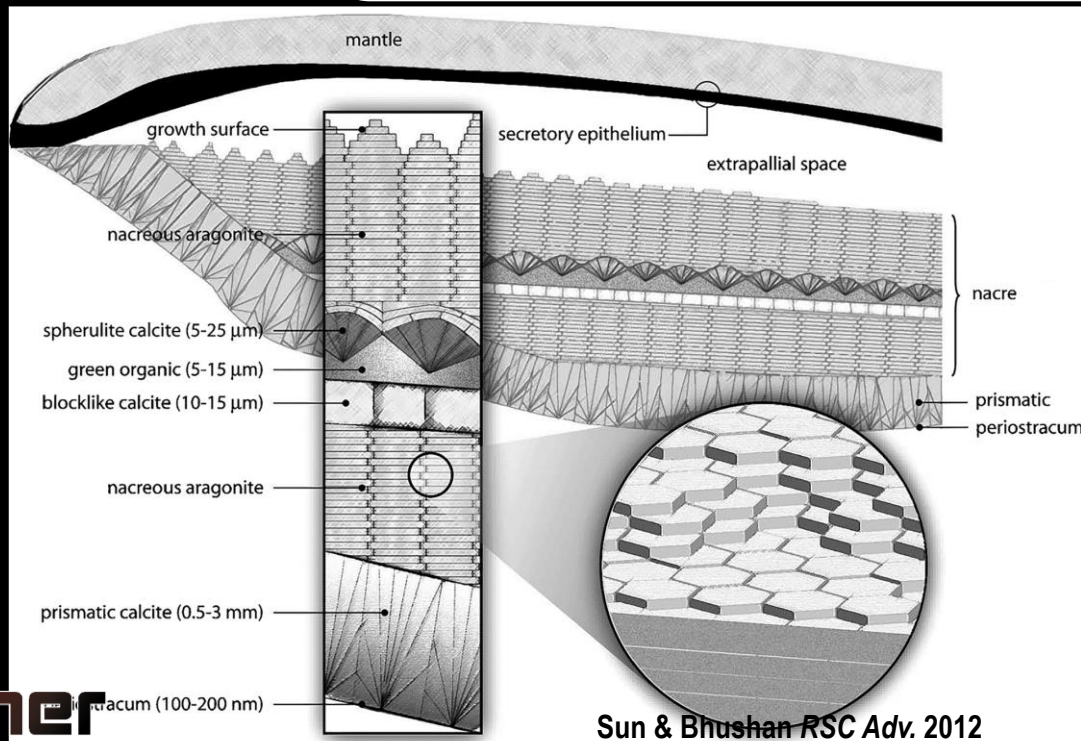
Kezdjük valami viszonylag egyszerűvel:

Kagylóhéj képződése?

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

Miért érdekes? Mikroszerkezete miatt meglepően ellenálló kompozit ...

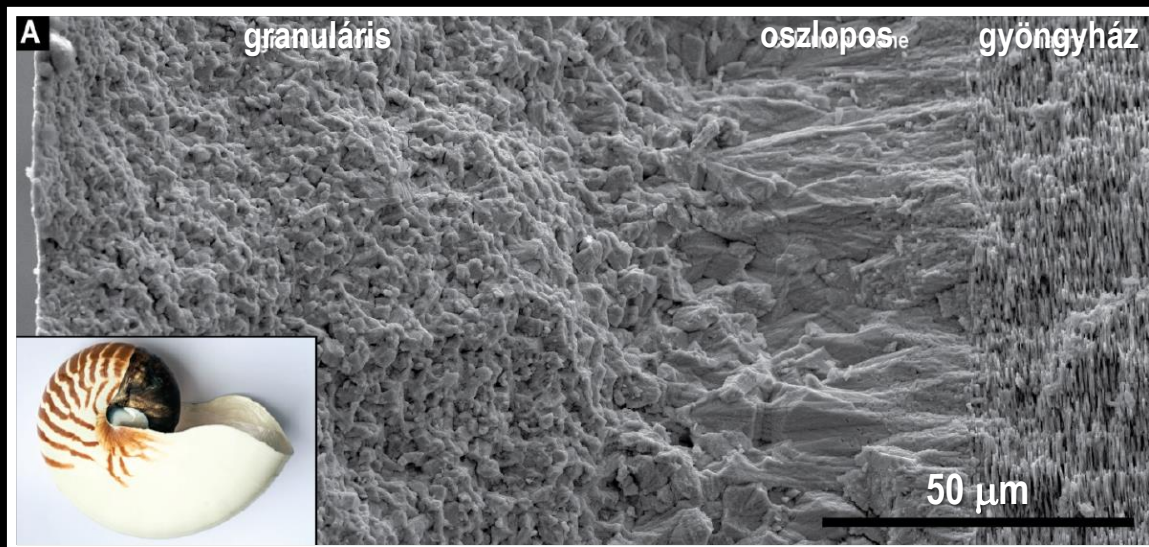
Szobahőmérsékleten működő környezetbarát technológia kompozitok előállítására?



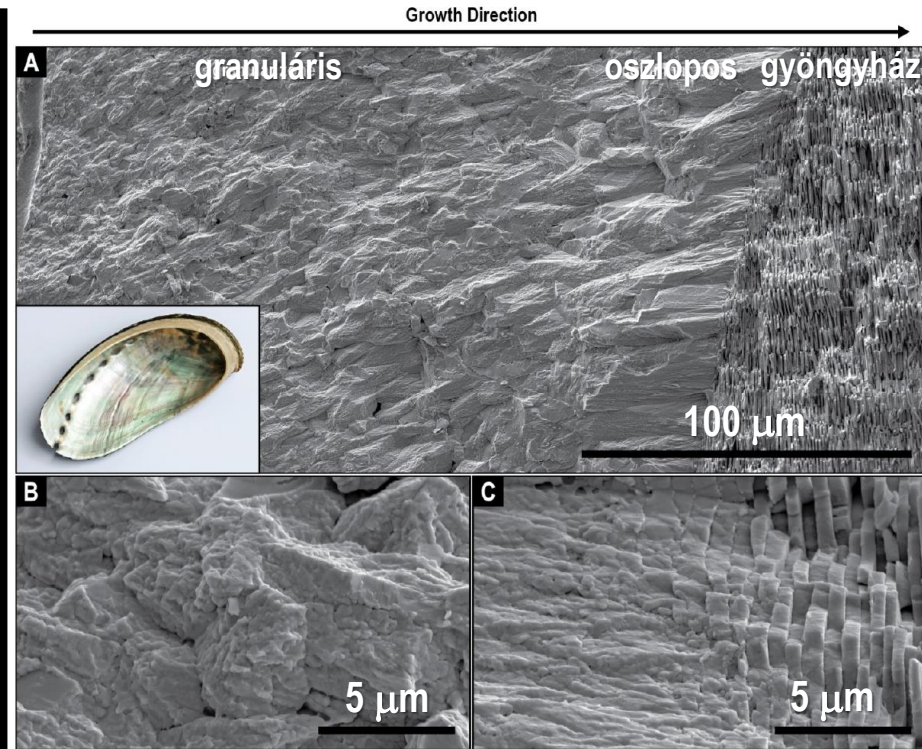
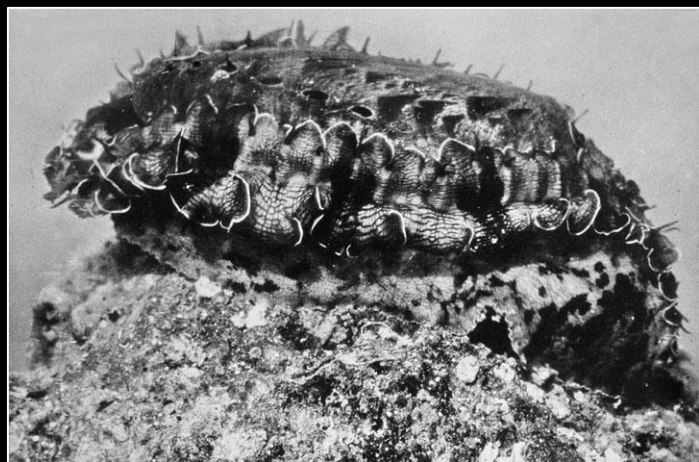
Sun & Bhushan *RSC Adv.* 2012

1. Puhatestűek héjának mikroszerkezete (fejlábúak & haslábúak):

Fejlábú: *Nautilus pompilius*

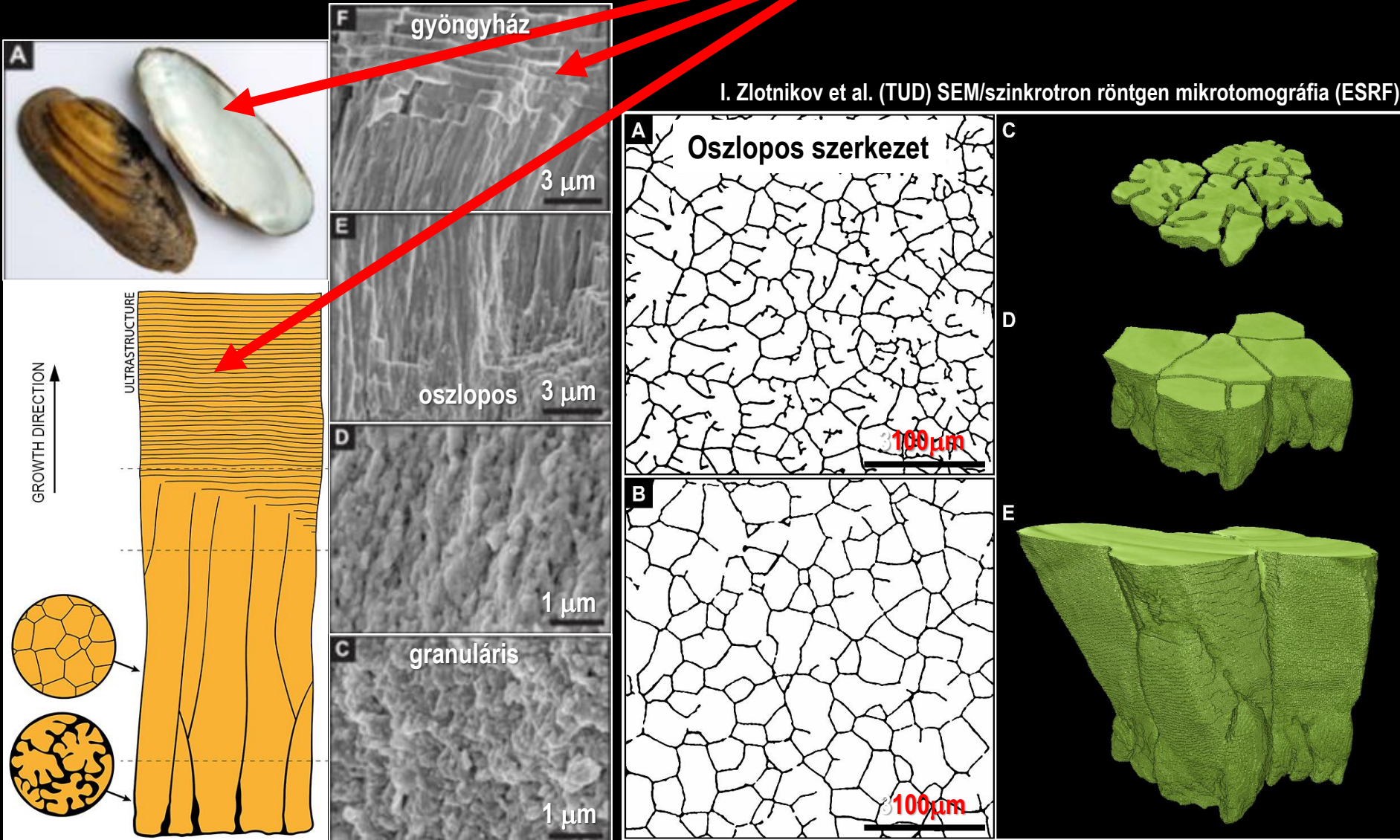


Haslábú (tengeri csiga): *Haliotis asinina*



Édesvízi kagyló: *Unio Pictorum*

Gyöngyház

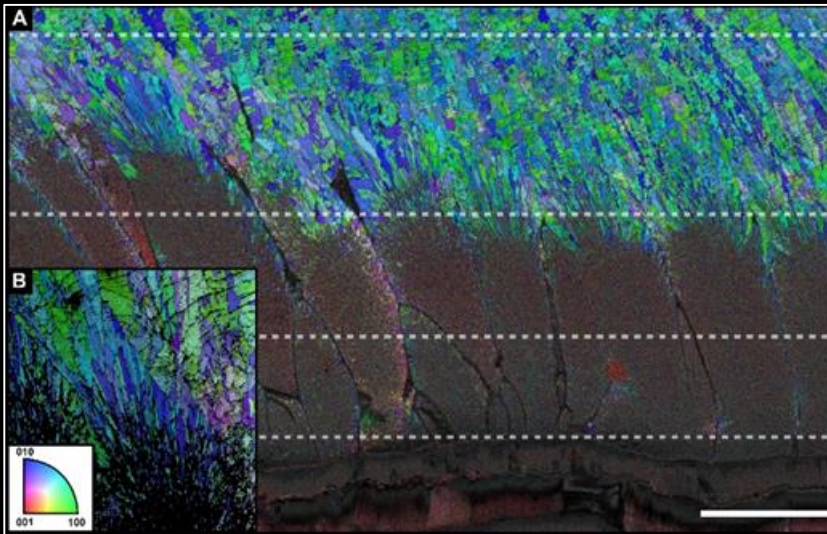


EBSD vs. Fázismező elméleti szimuláció

Binér fázismező modell:

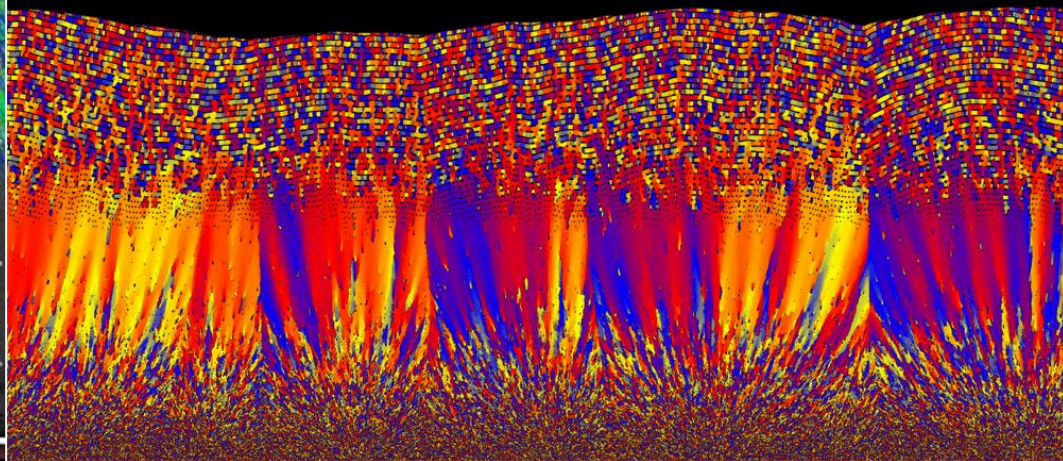
- CC + kitin alapú szerves anyag
- ideális/reguláris oldat, elhanyagolható anizotrópia
- exponenciálisan csökkenő túltelítés

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



EBSD térkép

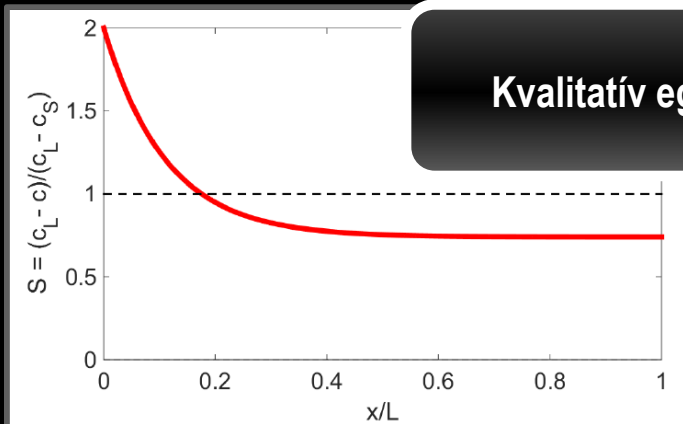
Orientációs térkép:



Összetétel térkép:



Kvalitatív egyezés kísérlet és szimuláció között

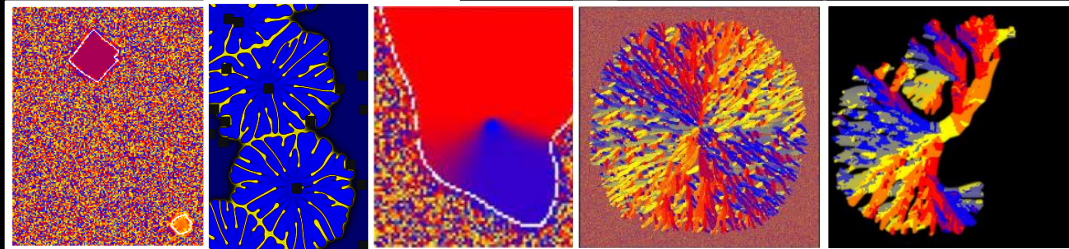


Túltelítés-pozíció kapcsolat

V. Összefoglaló:

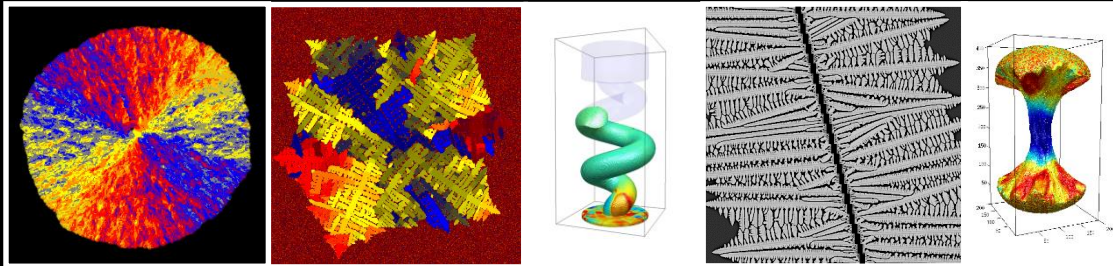
I. Nukleáció + orientációs mező esetén:

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



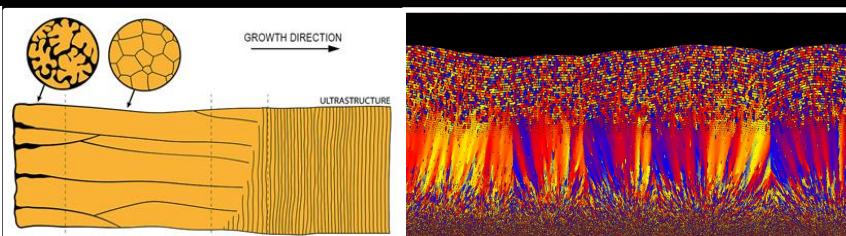
II. Nukleáció és mikroszerkezet:

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



III. Puhatestűek héjának mikroszerkezete:

- Vátozó hajtóerő \Rightarrow morfológiai átmenet
- Kvalitatív egyezés kísérlet és szimuláció közt



Kutatócsoportunkban lehetőség van TDK, BSc, MSc és PhD munkákra.

Kapcsolat: lásd weblapunkon: https://www.phasefield.hu/laszlo_granasy

A Számítógépes Anyagtudományi Csoport



Podmaniczky Frigyes

Tegze György

Korbuly Bálint

Pusztai Tamás

Rátkai László

Gránásy László

Tóth Gyula