

Phasenfeldmodellierung mehrphasiger Erstarrung

Von der Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

genemigte Dissertation
vorgelegt von

Diplom-Physikerin
Diplom-Mathematikerin
Britta Nestler

aus Aachen

Berichter: Universitätsprofessor Dr.-Ing. Dr.-Ing. E. h. Peter R. Sahn
Professor Dr. rer. nat. habil. Lorenz Ratke

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Juni 2000

Gießerei-Institut: Forschung, Entwicklung, Ergebnisse

Band 22

Britta Nestler

**Phasensfeldmodellierung
mehrphasiger Erstarrung**

D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Shaker Verlag
Aachen 2000

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Nestler, Britta:

Phasenfeldmodellierung mehrphasiger Erstarrung/

Britta Nestler. Aachen : Shaker, 2000

(Giesserei-Institut: Forschung, Entwicklung, Ergebnisse; Bd. 22)

Zugl.: Aachen, Techn. Hochsch., Diss., 2000

ISBN 3-8265-7747-7

Copyright Shaker Verlag 2000

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 3-8265-7747-7

ISSN 1435-6198

Shaker Verlag GmbH • Postfach 1290 • 52013 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

Danksagung

Die vorliegende Dissertation fertigte ich während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin des Gießerei Instituts der RWTH-Aachen in den Jahren 1997 - 2000 an.

Dem Institutsleiter, Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E. h. P. R. Sahn danke ich ganz besonders herzlich für seine Unterstützung und Förderung meiner Arbeiten und für den großen Freiraum bei der Durchführung verschiedener Forschungsvorhaben.

Herrn Prof. Dr. L. Ratke, Institut für Raumsimulation des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt in Köln danke ich sehr für das Interesse an den Ergebnissen meiner Arbeit und für die bereitwillige Übernahme des Korreferats. Die kooperative Bearbeitung eines vielversprechenden Projekts gemeinsam mit Herrn Prof. Dr. L. Ratke, Herrn Prof. Dr. A. A. Wheeler und Herrn Dr. C. Stöcker machte mir sehr viel Spaß.

Mit Herrn Prof. Dr. A. A. Wheeler, Department of Mathematical Studies, University of Southampton, United Kingdom verbindet mich eine langjährige, intensive und erfolgreiche Zusammenarbeit. Herrn Prof. Dr. A. A. Wheeler danke ich für zahlreiche anregende Diskussionen, für seine Aufmerksamkeit an meinen Forschungsvorschlägen und Ideen und für die Möglichkeit zu regelmäßigen Arbeitsaufenthalten an der University of Southampton.

Für die faire, kameradschaftliche und äußerst produktive Kooperation danke ich Herrn Dr. H. Garcke und Frau Dr. B. Stoth und für die Förderung unserer gemeinsamen Arbeiten Herrn Prof. Dr. W. Alt, Institut für Angewandte Mathematik der Universität Bonn.

Ein besonders lieber Dank richtet sich an die Damen des Gießerei Sekretariats für ihre stets geduldige und freundliche Hilfsbereitschaft. Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E. h. P. R. Sahn und allen Mitarbeitern des Gießerei Instituts danke ich für die freundliche und herzliche Arbeitsatmosphäre.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
1 Einleitung	1
2 Multi-Phasenfeldmodellierung	9
2.1 Formulierung einer allgemeinen Klasse von Multi-Phasenfeldmodellen	9
2.2 Herleitung der allgemeinen Reaktions-Diffusionsgleichungen	11
2.3 Ausdrücke für die freien Energien	13
3 Sharp Interface Asymptotik für das Multi-Phasenfeldmodell	17
3.1 ξ -Vektor und Spannungstensor Formalismus	18
3.2 Phasengrenzflächen	21
3.3 Multipelpunkte	23
3.4 Verallgemeinerung der Ergebnisse im asymptotischen Limes	28
4 Numerische Simulation isotroper Phasensysteme	31
4.1 Planare und gekrümmte Grenzflächen in Fest-Flüssig-Systemen	32
4.2 Kalibrierung der Parameter in den freien Energien	34
4.3 Evolution von Tripelpunkten und Stabilität von Quadrupelpunkten	40
4.4 Kornreifung und Kornwachstum	45
5 Numerische Simulation anisotroper Kornstrukturen	49
5.1 Formulierung glatter und kristalliner Anisotropien	50
5.2 Diskretisierung des Multi-Phasenfeldmodells	52
5.3 Dynamisches Verhalten anisotroper Phasengrenzen	54
5.4 Facettiert wachsende Grenzflächen	59
6 Modellierung von Kornwachstum in dünnen, metallischen Filmen	65
6.1 Motivation	66
6.2 Symmetrie und Energie von Korngrenzen	67

6.3	Simulation des Symmetrieverhaltens benachbarter Korngrenztripelpunkte	69
7	Erweitertes Multi-Phasenfeldmodell für eutektische und peritektische Legierungen	75
7.1	Entwicklung des thermodynamisch konsistenten Multi-Phasenfeldmodells	76
7.2	Konstruktion von Phasendiagrammen	79
7.3	Simulation eutektischer Erstarrung in einem Modellsystem	82
7.4	Simulation eutektischer Phasenübergänge im <i>Al – Si</i> System	95
7.5	Simulation peritektischer Phasenumwandlungen	97
8	Phasenfeldmodellierung monotektischer Erstarrung mit Konvektion	103
8.1	Monotektische Phasenfeldmodelle	104
8.2	Modellierung der Konvektion	113
8.3	Simulation monotektischer Erstarrung	115
9	Ausblick	121
	Literaturverzeichnis	125

Kurzfassung

Einleitung

Da der Erstarrungsvorgang bei der Herstellung von Werkstoffen einen entscheidenden Einfluß auf die Materialeigenschaften hat, ist die Kenntnis von der dynamischen Entwicklung der Phasengrenzen in Raum und Zeit während der Erstarrung von großem Interesse. In realen metallischen Legierungssystemen ist die Ausbildung der Mikrostruktur im Experiment in-situ nicht zu beobachten. Neben Versuchen mit transparenten, organischen Modellsubstanzen liefern vor allem Mikrostruktursimulationen entscheidende Aufschlüsse über die Entstehung der Gefügestruktur. Bei der Erstarrung treten in experimentellen Gefügen komplexe und vielseitige Wachstumsmorphologien auf.

Traditionell werden Phasenübergänge mathematisch durch freie Randwertprobleme beschrieben, bei denen eine Grenzfläche durch eine scharfe Oberfläche der Dicke Null dargestellt wird. Zur Realisierung der physikalischen Mechanismen bei der Beschreibung der Dynamik der Phasengrenzen müssen an den Oberflächen geeignete Randbedingungen vorgeschrieben werden. Zur Festlegung der Randbedingungen ist es erforderlich, die Geometrie der Phasengrenzen und deren Entwicklung mit der Zeit zu kennen. Dies führt bei der mathematischen Behandlung und numerischen Umsetzung eines solchen freien Randwertproblems zu erheblichen Schwierigkeiten, falls die Grenzflächen keine einfache Geometrie besitzen.

Gerade für die Behandlung der zeitlichen Entwicklung komplexer Oberflächengeometrien und Wachstumsmorphologien hat der Phasenfeldformalismus maßgebliche Erfolge erzielt und eine numerische Simulation vieler, experimentell beobachtbarer Strukturen überhaupt erst ermöglicht. Dadurch hat die Phasenfeldmethode in den letzten Jahren für die Modellierung der Erstarrung und der Mikrostrukturausbildung in einem breiten Anwendungsspektrum für eine Vielzahl von Systemen eine beachtliche Bedeutung erlangt. Die zahlreichen und sehr vielversprechenden Ergebnisse bei der Behandlung realistischer physikalischer Wachstumsphänomene legitimieren die Anwendung der Phasenfeldmethode auch zur Realisierung zukünftiger Forschungsziele auf dem Gebiet der Mikrostrukturmodellierung und lassen eine weitreichende Weiterentwicklung des

Konzeptes erwarten.

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer thermodynamisch konsistenten Multi-Phasenfeldmethode zur Modellierung und numerischen Simulation von Kornwachstum und von mehrphasiger Erstarrung in eutektischen, peritektischen und monotektischen Systemen. Dabei sind die zentralen Kernpunkte

- die Formulierung eines Multi-Phasenfeldmodells nach thermodynamischen Grundprinzipien und die Erweiterung des Modells zur Beschreibung der Phasenübergänge verschiedener Klassen mehrphasiger Legierungssysteme,
- die mathematische Betrachtung des *Sharp Interface* Limes für das Multi-Phasenfeldmodell mit der Herleitung der klassischen, physikalischen Gesetze an Phasengrenzen, Multipelpunkten und an Punkten des Gebietsrandes,
- die Implementierung des Multi-Phasenfeldmodells und die Anwendung des Modells zur numerischen Simulation von Korngrenzenbewegungen in polykristallinen Mikrostrukturen und von Erstarrungsmorphologien in Eutektika, Peritektika und Monotektika und
- die Bestätigung des Modells, der simulierten Gefügestrukturen und des simulierten Wachstumsverhaltens durch Vergleich mit den analytischen Resultaten aus der *Sharp Interface* Asymptotik, mit bekannten, klassischen Theorien der Erstarrung und mit Beobachtungen an Experimenten.

Eigene Vorarbeiten zu dieser Thematik sind in [41] bis [51] veröffentlicht. In Abbildung 1 ist die inhaltlich und zeitlich aufeinander aufbauende Struktur der Arbeit skizziert. Die einzelnen Arbeitsschritte des Flußdiagramms sind mit einer Auswahl von Simulationsergebnissen und mit entsprechendem experimentellen und theoretischen Vergleichsmaterial unterlegt.

Formulierung des Multi-Phasenfeldmodells

Das in dieser Arbeit aufgestellte Multi-Phasenfeldmodell besitzt durch seine Allgemeingültigkeit die Flexibilität, sowohl Rekristallisationsphänomene in Vielkornsystemen als auch Phasenübergänge in mehrphasigen Legierungen zu beschreiben. Die sehr umfangreichen, analytischen Arbeiten zur Entwicklung des Multi-Phasenfeldmodells und zur formalen *Sharp Interface* Asymptotik sind in den Veröffentlichungen von H. Garcke, B. Nestler und B. Stoth [52] und von B. Nestler, A. A. Wheeler [53] zu finden. Zur Modellformulierung werden allgemeine Systeme betrachtet, die durch einen Vektor von Ordnungsparametern $\phi(\vec{x}, t) = (\phi_i(\vec{x}, t))_{i=1, \dots, N}$ beschrieben werden können. Die Größen $\phi_i(\vec{x}, t)$ werden Phasenfeldvariable genannt und repräsentieren je nach Anwendung entweder N verschiedene Körner oder N Phasen des Systems.

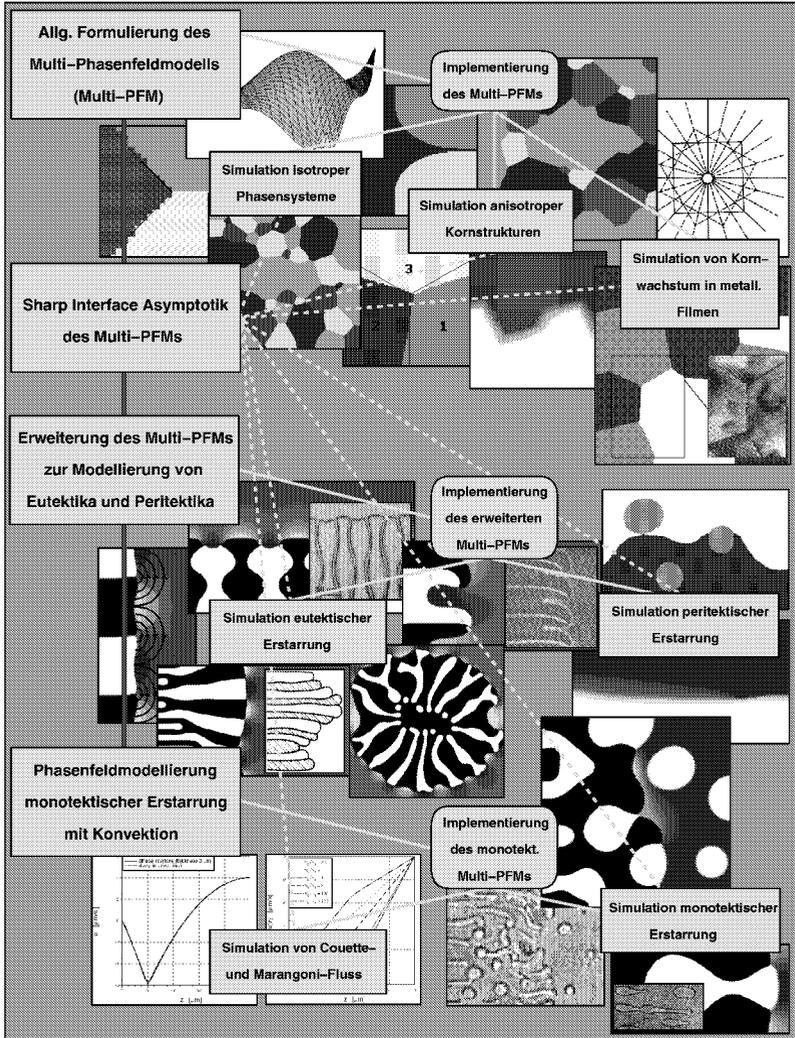


Abbildung 1: Ablaufdiagramm des strukturellen Aufbaus der Arbeit mit einer Auswahl von Ergebnissen unterlegt.

Für die Formulierung des Modells wird vorausgesetzt, daß $\phi(\vec{x}, t)$ nur Werte annimmt, die auf dem Gibbs Simplex

$$\mathcal{G} := \left\{ \phi(\vec{x}, t) \in \mathbb{R}^N \mid \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{x}, t) = 1, \quad 0 \leq \phi_i(\vec{x}, t) \leq 1 \right\}$$

liegen. Die freie Energie des Systems $\mathcal{F}(\phi(\vec{x}, t))$ ist von der allgemeinen Form einer Ginzburg-Landau Energie und setzt sich aus zwei Energieanteilen, einer Gradientenenergiedichte $g(\phi, \nabla \phi)$ und einer potentiellen Energiedichte $f(\phi)$ zusammen

$$\mathcal{F}(\phi(\vec{x}, t)) = \int_V \mathcal{L}(\phi, \nabla \phi) dV = \int_V \epsilon g(\phi, \nabla \phi) + f(\phi) dV,$$

wobei V ein vom System belegtes, offenes und beschränktes Teilgebiet des \mathbb{R}^3 ist. Der Parameter ϵ steht für ein kleines Längskalennmaß, das mit der diffusen Grenzflächendicke verbunden ist. Die Funktion $f(\phi)$ besitzt N lokale Minima auf dem Gibbs-Simplex \mathcal{G} . Diese Minima entsprechen den Bulkphasen oder Körnern des Systems. $f(\phi)$ besteht selber wieder aus zwei Energiebeiträgen $\Psi(\phi)$ und $\chi(\phi)$ mit

$$f(\phi) = \frac{1}{\epsilon} \Psi(\phi) + \chi(\phi).$$

Die Energiefunktion $\Psi(\phi)$ hat die Form eines *Multi-Well* oder *Multi-Obstacle* Potentials. $\Psi(\phi)$ ist positiv für alle $\phi(\vec{x}, t)$ und hat N Minima der Höhe Null entsprechend der Anzahl Phasen oder Körner im System. Die Funktion $\chi(\phi)$ beschreibt Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht und verschiebt die Höhe der lokalen Minima.

Herleitung der allgemeinen Reaktions-Diffusionsgleichungen

Durch die Variationsableitung von $\mathcal{F}(\phi)$ kann aus dem Energiefunktional ein Satz von Phasenfeldgleichungen, von sogenannten Allen-Cahn Gleichungen hergeleitet werden. Bei der Variationsableitung erfordert die Zwangsbedingung $\sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{x}, t) = 1$ das Auftreten eines nichtkonstanten Lagrange-Multiplikators. Die Allen-Cahn Gleichungen lassen sich herleiten aus dem Gradientenfluß

$$\phi_t = - \frac{1}{\epsilon \beta(\phi, \nabla \phi)} \frac{\delta \mathcal{F}(\phi)}{\delta \phi},$$

wobei $\beta(\phi, \nabla \phi)$ ein anisotroper Zeitrelaxationsparameter ist. Diese Formulierung stellt sicher, daß die totale freie Energie des Systems mit der Zeit abnimmt.

Ausdrücke für die freien Energien

Als eine Besonderheit des in dieser Arbeit formulierten Multi-Phasenfeldmodells wird eine Gradientenenergie verwendet, die auf antisymmetrischen Termen $\vec{r}_{ik} := \phi_i \nabla \phi_k -$

$\phi_k \nabla \phi_i$ aufbaut und sowohl von den Phasenfeldern $\phi(\vec{x}, t)$ als auch von den Gradienten $\nabla \phi(\vec{x}, t)$ abhängt

$$g(\phi, \nabla \phi) := \sum_{i,k=1, i < k}^N \frac{1}{2} \eta_{ik}^2 [\Gamma_{ik}(\phi_i \nabla \phi_k - \phi_k \nabla \phi_i)]^2,$$

wobei η_{ik} konstante Gradientenenergiekoeffizienten sind. Die antisymmetrischen Terme versehen das Multi-Phasenfeldmodell mit einer ausreichenden Anzahl von Freiheitsgraden, um die Physik an jeder auftretenden Grenzfläche eines Systems aus N Phasen oder N Körnern einzeln zu behandeln. Die Anisotropie der Oberflächenenergien wird durch die Terme $\Gamma_{ik}(\vec{r}_{ik})$ realisiert. Im isotropen Fall gilt $\Gamma_{ik}(\vec{r}_{ik}) = |\vec{r}_{ik}|$.

Für den potentiellen freien Energieanteil $\Psi(\phi)$ werden zwei Formulierungen, ein *Multi-Well Potential* $\Psi_w(\phi)$ und ein *Multi-Obstacle Potential* $\Psi_{ob}(\phi)$ vorgestellt. Beide Potentiale sind durch paarweise Wechselwirkungsenergien definiert

$$\Psi_w(\phi) := \frac{1}{4} \sum_{i,k=1, i < k}^N W_{ik} \phi_i^2 \phi_k^2 \quad \text{und} \quad \Psi_{ob}(\phi) := \frac{4}{9\pi^2} \sum_{i,k=1, i < k}^N W_{ik} \phi_i \phi_k.$$

Die Größe W_{ik} ist proportional zu der Höhe des lokalen Maximums der paarweisen *Double-Well* Potentiale bzw. der *Double-Obstacle* Potentiale. Die Energie $\chi(\phi)$, die die Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht charakterisiert, wird durch einen der folgenden Ausdrücke beschrieben

$$\chi(\phi) := \sum_{i=1}^N m_i(T) \phi_i^2 (3 - 2\phi_i) \quad \text{und} \quad \chi(\phi) := \sum_{i=1}^N m_i(T) \phi_i,$$

wobei $m_i(T)$ konstante oder temperaturabhängige Koeffizienten der treibenden Kraft sind. Die Parameter η_{ik} und W_{ik} lassen sich für jede Grenzfläche individuell festlegen und mit meßbaren, physikalischen Größen wie Grenzflächendicke ℓ_{ik} , Oberflächenenergie σ_{ik} und Mobilität μ_{ik} identifizieren.

Sharp Interface Asymptotik

Von B. Nestler und A. A. Wheeler ist in [53, 54] ein verallgemeinerter Cahn-Hoffman $\vec{\xi}_{ik}$ -Vektor-Formalismus für das Multiphasenfeldmodell entwickelt worden. Mit der Definition der $\vec{\xi}_{ik}$ -Vektoren

$$\vec{\xi}_{ik}(\vec{r}_{ik}) = \frac{\partial \sigma_{ik}(\vec{r}_{ik})}{\partial \vec{r}_{ik}} = \nabla_{\vec{r}_{ik}} \sigma_{ik}(\vec{r}_{ik})$$

kann der asymptotische Grenzübergang $\epsilon \rightarrow 0$ des diffusen Multi-Phasenfeldmodells in ein klassisches *Sharp Interface* Modell auf prägnante Weise durchgeführt werden. Als

Resultat der Sharp Interface Asymptotik ergibt sich an Grenzflächen die allgemeine, anisotrope Form der Gibbs-Thomson Gleichung in 3D

$$\mu_{ik}(\theta, \varphi) \vec{v}_{n_{ik}} = -(\sigma_{ik}(\theta, \varphi) + \sigma_{ik}''(\theta, \varphi))\kappa + (m_k(T) - m_i(T)),$$

wobei $\vec{v}_{n_{ik}}$ die Geschwindigkeit der Grenzfläche in Normalenrichtung und κ deren Krümmung ist. Außerdem wird der $\vec{\xi}$ -Vektor Formalismus zur Untersuchung des *Sharp Interface Limes* an stationären Multipelpunkten, an denen $m < N$ Grenzflächen zusammentreffen, genutzt. Hierzu wird ein Spannungstensor Ξ für das Multi-Phasenfeldmodell formuliert. Da die Lagrangedichte nicht von räumlichen Koordinaten abhängt, existiert eine Erhaltungsgröße Ξ , für die gilt $\nabla \cdot \Xi = \vec{0}$, wobei der Spannungstensor definiert ist als

$$\Xi := \sum_{i=1}^N \nabla \phi_i \otimes \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \nabla \phi_i} - \mathcal{L} \mathbf{1}.$$

Durch Einsetzen des speziellen Ausdrucks für die Lagrangedichte, durch Berechnen der partiellen Ableitungen $\partial \mathcal{L} / \partial \nabla \phi_i$, durch Anwenden des Divergenztheorems auf den divergenzfreien Spannungstensor Ξ und durch Betrachtung der Terme höherer Ordnung ergibt sich an Multipelpunkten nach einigen algebraischen Umformungen im *Sharp Interface Limes* das Youngsche Kräftegleichgewicht mit Herringschen Drehmomenttermen

$$\sum_{i=0}^{m-1} \sigma_{ii+1}(\theta, \varphi) \vec{t}_{ii+1} - \frac{\partial \sigma_{ii+1}(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \vec{n}_{ii+1} = \vec{0}.$$

Dieses Kräftegleichgewicht enthält die Wechselwirkung von m Oberflächenenergietermen $\sigma_{ii+1}(\theta, \varphi) \vec{t}_{ii+1}$, die tangential an jede der Grenzflächen wirken. Hierzu addieren sich m Herringsche Scherkräfte $(\partial \sigma_{ii+1}(\theta, \varphi) / \partial \theta) \vec{n}_{ii+1}$, die in Normalenrichtung an die Grenzflächen orientiert sind.

Die Ergebnisse im *Sharp Interface Limes* zeigen, daß der $\vec{\xi}_{ik}$ -Vektor-Formalismus eine elegante Methode darstellt, um einerseits Anisotropie von Oberflächenenergien im Zusammenhang mit *Sharp Interface Theorien* zu untersuchen und um andererseits komplizierte diffuse Grenzflächentheorien zu beschreiben. Die durchgeführte *Sharp Interface Asymptotik* stellt sicher, daß das formulierte diffuse Grenzflächenmodell für mehrphasige oder polykristalline Systeme die klassischen, physikalischen Gesetze an Grenzflächen, Tripel- und Multipelpunkten erfüllt.

Numerische Simulation isotroper Phasensysteme

Im Anschluß an die formal asymptotische Analysis werden die analytischen Ergebnisse durch numerische Simulationen zur krümmungsabhängigen Evolution von Phasengrenzflächen und zur Einstellung der Winkelbedingung an Tripelpunkten bestätigt.

Die Ergebnisse sind von B. Nestler, A. A. Wheeler in [54], von H. Garcke, B. Nestler, B. Stoth in [55], von B. Nestler in [57] und von B. Nestler, H. Garcke in [58] veröffentlicht.

Zur numerischen Lösung des Anfangswertproblems werden die in den Gleichungen auftretenden Differentialoperatoren unter Verwendung eines finite Differenzenverfahrens diskretisiert. Das Update des nächsten Zeitschrittes wird mit einem expliziten Lösungsalgorithmus berechnet. Für die Implementierung der Neumannschen Randbedingungen werden die einzelnen Werte der Phasenfelder im Innern des Rechengebietes konstant zum Rand hin fortgesetzt.

Grenzflächen in Fest-Flüssig Systemen

Die numerischen Simulationen von Fest-Flüssig Systemen zeigen bezüglich

- der Entwicklung einer planaren Grenzfläche mit treibenden Kräften m_i und
- des zeitlichen Ablaufs einer radialen Grenzfläche mit und ohne treibende Kräfte, Abbildung 2 (linkes und rechtes Diagramm)

eine sehr genaue Übereinstimmung mit dem im *Sharp Interface* Limes von der kinetischen Gibbs-Thomson Gleichung theoretisch vorhergesagten Verhalten.

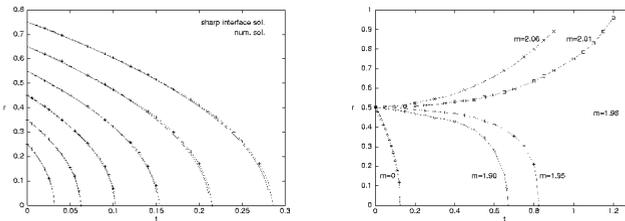


Abbildung 2: Simulation der zeitlichen Entwicklung runder Partikel mit verschiedenen Anfangsradien im Vergleich mit theoretischen Vorhersagen aus dem *Sharp Interface* Modell ohne treibende Kräfte (links) und mit treibenden Kräften in der Nähe des stationären Gleichgewichtes (rechts).

Kalibrierung der Parameter in den freien Energien

Für mehrphasige Systeme kann der Zusammenhang zwischen den physikalischen Oberflächenenergien und den Mobilitäten mit den Parametern in den freien Energien $g(\phi, \nabla\phi)$ und $\Psi(\phi)$ des Multi-Phasenfeldmodells durch numerische Simulationsserien mit verschiedenen Ausdrücken für das Bulkpotential $\Psi(\phi)$ bestimmt werden. Die besten Ergebnisse für die Kalibrierung der Parameter in den freien Energien in Bezug auf die

physikalischen Größen werden durch die Wahl einer Variante des *Multi-Obstacle Potentials* $\Psi_{ob}^h(\phi)$ mit zusätzlichen Termen höherer Ordnung

$$\Psi_{ob}^h(\phi) := \Psi_{ob}(\phi) + \sum_{i < j < k} \sigma_{ijk} \phi_i \phi_j \phi_k.$$

erhalten. Das Potential $\Psi_{ob}^h(\phi)$ liefert in allen diskutierten Simulationsszenarien eine überzeugende Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen. Daher wird für alle weiteren Simulationen in dieser Arbeit das Potential $\Psi_{ob}^h(\phi)$ verwendet.

Evolution von Tripelpunkten

Eine Simulationsserie mit verschiedenen Daten für die Oberflächenenergien σ_{ik} hat gezeigt, daß sich an den Tripelpunkten die korrekte Winkelbedingung dem Youngschen Gesetzes entsprechend numerisch einstellt, Abbildungen 3 und 4. In Abbildung 5 wird der Verlauf der Phasengrenzen in der Simulation und die numerisch bestimmte Transportgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Tripelpunktwinkel mit theoretischen, analytischen Vorhersagen verglichen.

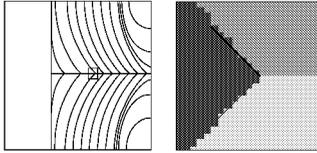


Abbildung 3: Simulierte Bewegung der Phasengrenzen und des Tripelpunktes (links) und Ausschnitt des Tripelpunktbereiches (rechts). Die für die Oberflächenenergien gewählten Werte $(\sigma_{12}, \sigma_{13}, \sigma_{23}) = (1, 1, \sqrt{2})$ führen nach dem Youngschen Gesetz zu den Tripelpunktswinkeln $(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3) = (90^\circ, 135^\circ, 135^\circ)$.

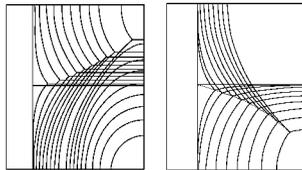


Abbildung 4: Evolution eines Tripelpunktes für Oberflächenenergien $(\sigma_{12}, \sigma_{13}, \sigma_{23}) = (1, 1, \sqrt{2})$ und für zusätzliche treibende Kräfte $m_1 = 1, m_2 = 2, m_3 = 1$ (links) und eines isotropen Tripelpunktes ohne treibende Kräfte und mit drei verschiedenen Oberflächenenergien $(\sigma_{12}, \sigma_{13}, \sigma_{23}) = (1/\sqrt{3}, 1, 2/\sqrt{3})$ (rechts). In den Simulationen stellen sich an den Tripelpunkten die theoretisch vorhergesagten Winkel $(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3) = (90^\circ, 135^\circ, 135^\circ)$ (links) und $(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3) = (90^\circ, 120^\circ, 150^\circ)$ (rechts) ein.

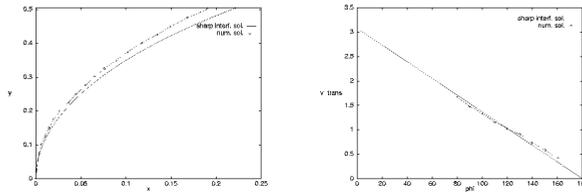


Abbildung 5: Vergleich des Profils der simulierten 1 – 3 Phasengrenze mit der konstant bewegten *Sharp Interface* Lösung (links). Berechnete Transportgeschwindigkeiten als Funktion des Winkels φ_1 am Tripelpunkt im Vergleich mit den theoretischen Vorhersagen für einen Winkelbereich von $80^\circ \leq \varphi_1 \leq 160^\circ$ (rechts).

Stabilität von Quadrupelpunkten

Die simulierten Ergebnisse zur Stabilität von Quadrupelpunkten in Abhängigkeit von der Wahl der „versteckten“ Oberflächenenergien werden durch theoretische Arbeiten von J. W. Cahn, E. A. Holm und D. J. Srolovitz [72] gestützt. Die Theorie sagt voraus, daß ein Quadrupelpunkt instabil ist, falls $\sigma_{23}, \sigma_{14} \leq \sqrt{2}\sigma$ und stabil ist, falls $\sigma_{23}, \sigma_{14} > \sqrt{2}\sigma$. Genau dieses Verhalten ist in den Simulationen in Abbildung 6 zu beobachten.

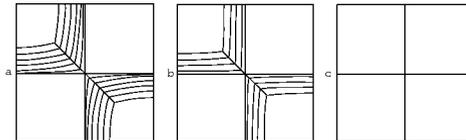


Abbildung 6: Numerische Simulationen zur Stabilitätsanalyse von Quadrupelpunkten mit Oberflächenenergien $\sigma := \sigma_{12} = \sigma_{13} = \sigma_{24} = \sigma_{34} = 1$, aber bei unterschiedlicher Wahl der „versteckten“ Oberflächenenergien: $\sigma_{23} = \sigma_{14} = 1$ (links), $\sigma_{23} = \sigma_{14} = 1.4$ (Mitte) und $\sigma_{23} = \sigma_{14} = 1.9$ (rechts). Nur für die Situation im rechten Diagramm ist der Quadrupelpunkt stabil.

Kornwachstum

Durch Assoziation der einzelnen Phasenfeldvariablen mit unterschiedlichen Körnern einer polykristallinen Struktur können mit dem Multi-Phasenfeldmodell Kornwachstumsphänomene beschrieben und eingehend untersucht werden. Die Simulation in Abbildung 7 a) läßt deutlich die charakteristischen Merkmale des klassischen von Neumann Gesetzes wiedererkennen. Die experimentellen Befunde und die Schemazeichnung in Abbildung 7 b) und c) verdeutlichen die realitätsgetreue Anwendbarkeit des entwickelten Multi-Phasenfeldmodells zur Analyse der Mikrostrukturentwicklung bei Rekristallisationsprozessen.

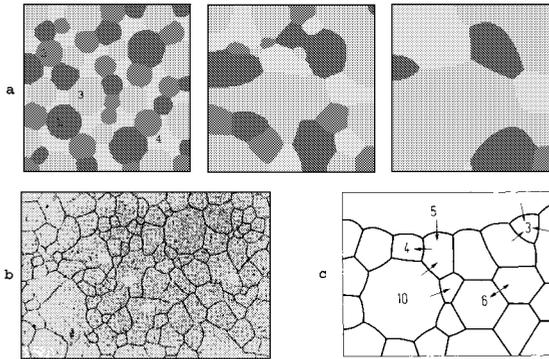


Abbildung 7: a) Multi-Phasenfeldsimulation von Kornwachstum mit den charakteristischen Eigenschaften des von Neumann Gesetzes, b) Korngrenzenverteilung einer realen Mikrostruktur, die sich während des Rekristallisationsprozesses bildet, [75] und c) schematisch dargestellte Korngrenzenanordnung und -wanderung bei einer unterschiedlichen Anzahl von Kornecken, [74].

Numerische Simulation anisotroper Kornstrukturen

Da es eine Vielzahl relevanter Anwendungen gibt, bei denen sich das System durch den anisotropen bzw. facettierten Charakter der Phasen- oder Korngrenzen auszeichnet, ist ein besseres Verständnis der Grenzflächenbewegung mit der Hilfe des Phasenfeldzugangs von wertvoller Bedeutung. Zur Modellierung anisotroper Oberflächenenergien werden zwei Arten von Anisotropie formuliert und in das Funktional $\mathcal{F}(\phi, \nabla\phi)$ des Multi-Phasenfeldmodells eingebaut

- eine glatte Anisotropie mit Oberflächenenergien, die differenzierbar sind und
- eine kristalline Anisotropie mit nichtdifferenzierbaren Oberflächenenergien.

In Simulationen werden die Effekte der Anisotropie, ein anisotroper mittlerer Krümmungsfluß entlang der Phasengrenzflächen, eine anisotrope Form des Youngschen Gesetzes an Multipelpunkten mit Herringschen Drehmomenttermen und aufgrund auftretender Scherkräfte eine Modifikation der 90° Winkelbedingung an Schnittpunkten der Grenzflächen mit externen Gebietsrändern studiert und visualisiert. Die Scherkräfte wirken in Normalenrichtung der Grenzflächen und sind bestrebt, eine Phasengrenze in eine Richtung mit geringerer anisotroper oder kristalliner Oberflächenenergie zu rotieren. Für verschiedenen Situationen wird der Einfluß der Anisotropieparameter auf die Kristallform und auf die Dynamik der Korngrenzen durch numerische Rechnungen

bestimmt. Weitere Literaturstellen hierzu sind von H. Garcke, B. Nestler, B. Stoth [56], von B. Nestler [57] und von B. Nestler, H. Garcke [58].

Die beiden Simulationen in Abbildung 8 vergleichen die Evolution von Grenzflächen mit a) glatter und b) kristalliner Anisotropie. Bei einer kristallinen Anisotropie bilden sich starke Facetten in die nach dem Wulff-Diagramm ausgezeichneten Richtungen aus. Der sich einstellende Winkel der Grenzfläche mit dem Rechengebietsrand hängt von den gewählten Anisotropieparametern und den zugehörigen Herringschen Drehmomenten ab. Die in verschiedenen Simulationen gemessenen Winkel stimmen mit theoretisch berechneten Werten sehr genau überein. Zur Verringerung der Grenzflächenenergie werden die Grenzflächen im Verlaufe der Simulation gerade.

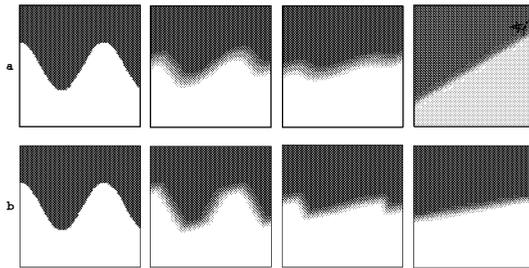


Abbildung 8: Vergleich der zeitlichen Entwicklung von einer anfänglich gekrümmten Grenzfläche mit a) glatter ($M_{ik} = 2$, $\alpha_{ik} = 60^\circ$, $\delta_{ik} = 0.3$) und b) kristalliner ($M_{ik} = 4$, $\alpha_{ik} = 60^\circ$) Anisotropie der Oberflächenenergie.

Die durch die Anisotropie zusätzlich auftretenden Scherkräfte bewirken eine Veränderung der symmetrischen 120° Winkelbedingung an Tripelpunkten. Simulationsbeispiele hierfür sind in Abbildung 9 in a) für eine glatte und in b) für eine kristalline Anisotropie gezeigt. In den Simulationen werden die nach der Theorie lokal an den Tripelpunkten zu erwartenden Winkeleinstellungen im Kräftegleichgewicht beobachtet.

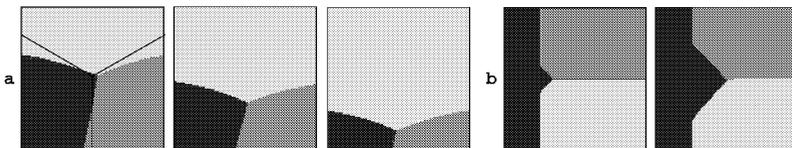


Abbildung 9: Einfluß der Anisotropie auf das Verhalten der Tripelpunkte, in a) bei glatten ($\delta_{ik} = 0.065$, $M_{ik} = 4$, $\alpha_{12} = 15^\circ$, $\alpha_{13} = 30^\circ$, $\alpha_{23} = 60^\circ$) und in b) bei kristallinen ($M_{ik} = 4$, $\alpha_{ik} = 0^\circ$) anisotropen Energien.

Die Anisotropieparameter des Systems können zu dem Aufbrechen eines Tripelpunktes durch *Wetting* führen, Abbildung 10. Um die gesamte Oberflächenenergie des Systems zu minimieren, bildet die Phase 1 einen Kanal zwischen den Phasen 2 und 3.

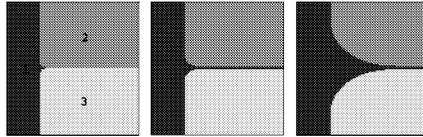


Abbildung 10: Simulation der Benetzung mit den Anisotropieparametern $M_{ik} = 2$, $\tilde{\sigma}_{12} = 1.0$, $\tilde{\sigma}_{13} = 0.9$, $\tilde{\sigma}_{23} = 1.6$, $\delta_{12} = 0.3$, $\delta_{13} = 0.3$, $\delta_{23} = 0.0$ und $\alpha_{ik} = 0^\circ$.

Modellierung von Kornwachstum in dünnen, metallischen Filmen

Zur Modellierung experimenteller Kornstrukturen in dünnen, metallischen Aluminiumfilmen auf Siliziumsubstrat, [81, 82] werden auf der Basis von Korngrenzensymmetrien und von geometrischen Argumenten geeignete kristalline Oberflächenenergien konstruiert. Mit diesen Energien werden die Evolution und die Symmetrieeigenschaften benachbarter, facetierter Korngrenzentripelpunkte in heteroepitaxial wachsenden trikristallinen Mikrostrukturen mit kubischen Kristallgittern simuliert. Eine ausführliche Beschreibung der theoretischen und numerischen Ergebnisse ist in den Arbeiten von B. Nestler, H. Garcke [58] und von H. Garcke, B. Nestler [59] gegeben. In Übereinstimmung mit Gefügebildungen aus Experimenten verdeutlichen die Simulationen, daß zwei benachbarte Tripelpunkte stets verschiedenen Symmetrieklassen angehören und daher unterschiedlichen Winkelbedingungen genügen. Nur bei unterschiedlicher Symmetrie erlaubt die Kornkonstellation, daß alle auftretenden Tripelpunkte die kristalline Modifikation des Youngschen Gesetzes erfüllen. Mit den erzielten Simulationsergebnissen ist es gelungen, eine positive Antwort auf die von J. W. Cahn 1996 gestellte Frage zu geben, ob es möglich sei, derartige Korngrenzenbewegungen, Symmetrieeigenschaften und Gefügestrukturmerkmale mit einem Phasenfeldmodell zu beschreiben.

Symmetrieüberlegungen bei der Überlagerung kubischer Elementarzellen ergeben, daß eine achtfache kristalline Anisotropie der Oberflächenenergien geeignet ist, um die experimentell beobachteten Kornstrukturen zu modellieren. Diese Energien besitzen ein reguläres, oktagonales Wulff-Diagramm und führen daher zu einer oktagonalen Kornform. Durch den Einbau dieser Anisotropieformulierung wurde mit dem Multi-Phasenfeldmodell in numerischen Simulationen das Symmetrieverhalten benachbarter Korngrenzentripelpunkte untersucht. Die in Abbildung 11 vorgestellte Simulation wurde mit einer willkürlich gesetzten Ausgangskonfiguration gestartet. Der eingezeich-

nete Rahmen (Abbildung 11 b) hebt einen Ausschnitt des Korngefüges (Abbildung 11 d) hervor, in dem das System völlig autonom genau die im Experiment von N. Thangaraj und U. Dahmen [81, 82] (Abbildung 11 c), beobachtete Kornkonstellation ausgebildet hat.

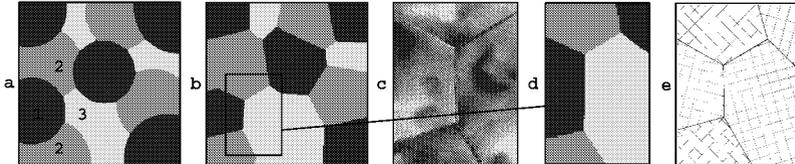


Abbildung 11: a) und b) numerische Simulation der Stabilitäts- und Symmetrieeigenschaften von Korngrenztripelpunkten in einer Mikrostruktur mit drei unterschiedlichen Kornorientierungen, c) experimentelles Korngefüge, [81, 82] im Vergleich mit dem in d) vergrößerten Ausschnitt aus der Simulation und mit einer Schemazeichnung der um 30° zueinander gedrehten kubischen Kristallgitter in e).

Von H. Garcke und B. Nestler wurde in [59] ein analytisches Kriterium entwickelt, das eine Voraussage über die Stabilität von Winkelkonstellationen erlaubt, Abbildung 12.

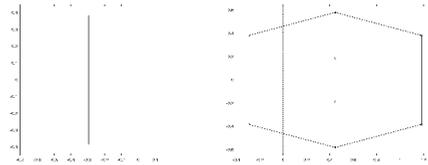


Abbildung 12: Analytisch berechnete Sätze $\sum_{i < k} \mathcal{D}\sigma_{ik}(\vec{n}_{ik})$ für eine instabile (links) und eine stabile Tripelpunkt-Konfiguration (rechts).

Erweitertes Multi-Phasensfeldmodell für eutektische, peritektische und monotektische Legierungen

Die Herleitung des erweiterten Multi-Phasensfeldmodells zur numerischen Simulation der mehrphasigen Erstarrung in eutektischen und peritektischen Legierungssystemen ist von B. Nestler und A. A. Wheeler ausführlich in [60] beschrieben. Die Modifikationen des Modells zur Behandlung von Monotektika unter Berücksichtigung von Konvektion werden von B. Nestler, A. A. Wheeler, L. Ratke, C. Stöcker in [67] formuliert. Auf der Basis dieser Modellerweiterungen sind von B. Nestler, P. R. Sahn in [61, 66], von B. Nestler, J. L. L. Rezende in [62], von B. Nestler, V. Pavlik in [64] und von B. Nestler, A. A. Wheeler in [65] numerische Simulationen einer Vielzahl realistischer und experimentell beobachteter Phänomene bei der mehrphasigen Erstarrung veröffentlicht. Über

den Inhalt dieses Kapitels und dieser Arbeit hinausgehend wird in einem Artikel von J. Tiaden, B. Nestler et al. [63] ein, in das Multi-Phasenfeldmodell integriertes Konzept zur Modellierung der solutalen Diffusion in mehrphasigen Systemen vorgestellt.

Binäre eutektische, peritektische und monotektische Legierungen bestehen aus drei Phasen, eutektische und peritektische aus zwei Festphasen und einer Flüssigphase, monotektische aus zwei Flüssigphasen und einer Festphase. Zur Modellierung der Erstarrung werden die drei Phasen in diesen Systemen mit je einer Phasenfeldvariablen eines dreikomponentigen Phasenfeldvektors $\phi(\vec{x}, t) = (\phi_1(\vec{x}, t), \phi_2(\vec{x}, t), \phi_3(\vec{x}, t))$ assoziiert. Die freie Energiedichte $f(\phi, c; T)$ des, auf thermodynamisch konsistente Weise erweiterten Multi-Phasenfeldmodells für eutektische, peritektische und monotektische Systeme hängt neben den Phasenfeldern $\phi_i, i = 1, \dots, 3$ zusätzlich noch von der Konzentrationsvariablen $c(\vec{x}, t)$ an Komponente B einer binären $A - B$ Legierung ab

$$f(\phi, c; T) = \frac{4}{9\pi^2} \sum_{i,k=1, i < k}^3 W_{ik}(c) \phi_i \phi_k + \sum_i^3 m_i(c; T) \phi_i + \frac{RT}{v_m} I(c),$$

wobei R die Gaskonstante und v_m das Molvolumen ist. Die Temperatur geht als Kontrollparameter in das Modell ein. Der zusätzliche Energiebeitrag $I(c)$ beschreibt die Mischungsentropie einer idealen Lösung und ist gegeben durch

$$I(c) = c \ln(c) + (1 - c) \ln(1 - c).$$

Die konzentrationsabhängigen Koeffizienten $W_{ik}(c)$ lassen sich schreiben als $W_{ik}(c) = cW_{ik}^B + (1 - c)W_{ik}^A$, wobei die Größen W_{ik}^A und W_{ik}^B die Höhen der Potentialbarrieren zwischen den Bulkphasen i und k für den Fall reiner Komponente A bzw. B sind. Die Funktionen $m_i(c; T)$ werden zur Modellierung der unterschiedlichen Legierungssysteme individuell festgelegt.

Für alle drei Legierungssysteme ergänzt eine zusätzliche Gleichung für die Konzentration den bisherigen Satz von Evolutionsgleichungen zu dem System

$$\begin{aligned} \phi_t &= -\frac{1}{\epsilon\beta(\phi, \nabla\phi)} \frac{\delta\mathcal{F}(\phi, c; T)}{\delta\phi} \\ c_t &= \nabla \cdot \left\{ M(\phi) \left[c(1 - c) \nabla \left(\frac{\delta\mathcal{F}(\phi, c; T)}{\delta c} \right) \right] \right\} \end{aligned}$$

mit $M(\phi) = \frac{v_m}{RT} D(\phi)$ und $D(\phi) = \sum_{i=1}^3 D_i \phi_i$. Die Größen $D_i, i = 1, \dots, 3$ sind Diffusionskonstanten der einzelnen Phasen.

Um bei der Multi-Phasenfeldmodellierung zusätzlich die Konvektion in den Flüssigphasen zu berücksichtigen, werden in der Arbeit die Phasenfeldgleichungen und die Konzentrationsgleichung durch die Einführung der totalen Zeitableitung verallgemeinert und durch eine Navier-Stokes Gleichung zu einem gekoppelten Satz dynamischer

Feldgleichungen ergänzt. Diese Gleichungen beschreiben neben den Phasenübergängen der mehrphasigen Erstarrung auch Effekte von Strömungsfeldern.

Durch eine gemeinsame Tangentenkonstruktion an die freien Gibbs-Oberflächenenergien des Multi-Phasenfeldmodells können nach systemspezifischer Festlegung der Materialparameter die entsprechenden eutektischen, peritektischen und monotektischen Phasendiagramme konstruiert werden.

Die folgende Zusammenstellung von Simulationsergebnissen zeigt, daß mit dem entwickelten Multi-Phasenfeldmodell eine Vielzahl realistischer Wachstumsstrukturen modelliert werden kann.

Simulation eutektischer Erstarrung

Zunächst werden numerische Ergebnisse der dynamischen Mikrostrukturentwicklung von eutektischen Lamellen mit unterschiedlichen anfänglichen Lamellenabständen vorgestellt. Bei einem, für die übrigen Systemdaten leicht zu großen Lamellenabstand bleiben die Phasengrenzen nicht konvex, sondern bilden in der Mitte der Lamellen konkave Mulden aus. Durch eine, über die Festphasenfront propagierende *Travelling Wave* wachsen die simulierten Lamellen schräg zur Wachstumsrichtung, Abbildung 13. Auch in theoretischen und experimentellen Arbeiten wird von derartigen lamellaren, eutektischen Strukturen berichtet.

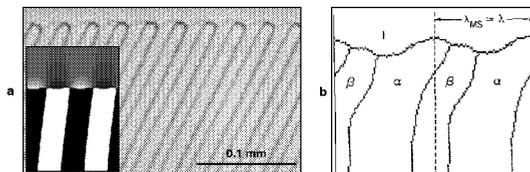


Abbildung 13: Im linken Bild ist eine im Experiment beobachtete Gefügestruktur schräg wachsender eutektischer Lamellen von M. Ginibre, S. Akamatsu, G. Faivre, [89] mit dem Ergebnis einer Phasenfeldsimulation als Inlay zu sehen. Die Konturen im rechten Bild zeigen die Phasengrenzen einer numerischen Rechnung mit einem *Random-Walk* Algorithmus von A. Karma, [91].

Mit der Phasenfeldsimulation können die Konzentrationsprofile in der Schmelze vor den beiden eutektischen Festphasen berechnet werden, Abbildung 14. Mit Hilfe dieser Konzentrationsisolinien läßt sich der Diffusionspfad vor einer wachsenden, eutektischen Front ablesen, Abbildung 15. Für die Konzentrationsverteilung in der Schmelze vor der wachsenden, eutektischen Front ergibt sich aus der Simulation der im linken Diagramm der Abbildung 16 dargestellte Verlauf.

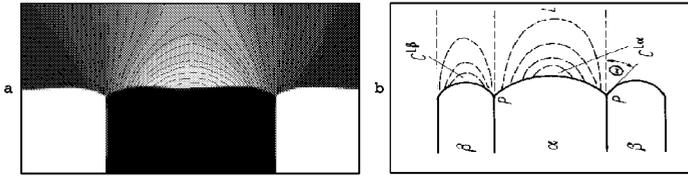


Abbildung 14: a) Konzentrationsisolines in der Schmelze vor den Festphasen des wachsenden Eutektikums aus der Phasenfeldsimulation, b) Vergleich mit einem Schema von P. Haasen, [74].

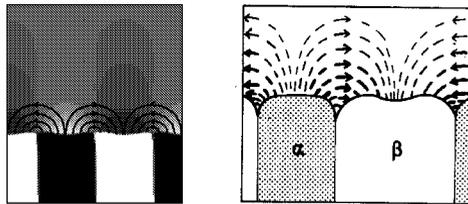


Abbildung 15: Aus den Konzentrationsisolines der Simulation ermittelter Diffusionsstrom in der Schmelze vor einer wachsenden, eutektischen Front (links) im Vergleich mit der Darstellung von W. Kurz und D. J. Fisher, [93] (rechts).

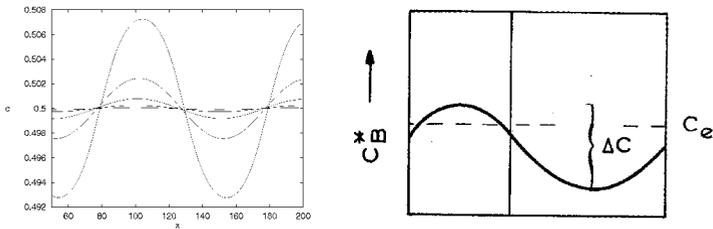


Abbildung 16: Konzentrationsprofil in der Schmelze vor einer lamellaren, eutektischen Front aus der Phasenfeldsimulation (links) im Vergleich mit der vorhergesagten Konzentrationsverteilung von W. Kurz und D. J. Fisher, [93] (rechts).

Bei einer weiteren Vergrößerung des anfänglichen Lamellenabstandes kann das System kein stabiles Wachstum mehr einstellen, Abbildung 17. Die konkaven Vertiefungen in den Mitten der Festphasen verstärken sich und bleiben immer weiter hinter der eutektischen Wachstumsfront zurück. Im weiteren Wachstumsverlauf führen die Einbuchtungen zu morphologischen Instabilitäten an der Erstarrungsfront bis schließlich die jeweils andere Festphase in die Vertiefung hineinwächst.

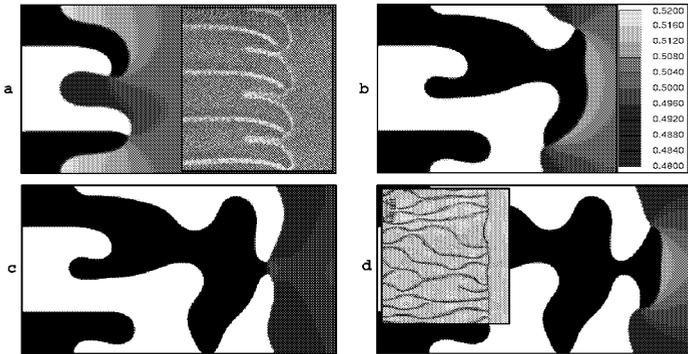


Abbildung 17: Simulation eutektischer Lamellen mit einem katastrophalen Lamellenabstand, der zu irregulärem Wachstum und zu einer unstrukturierten Ausbildung der Phasengrenzen führt. Die Inlays in a) und d) illustrieren entsprechende experimentelle Mikrostrukturen mit regelmäßigen Oszillationen, mit Lamellenselektion und Lamellenverästelungen beobachtet von K. A. Jackson, J. D. Hunt, [88] und von M. Ginibre et al., [89].

Die Sequenz in Abbildung 18 erklärt den dynamischen Mechanismus, der zu gewundenen Erstarrungsmustern führt. Die einzelnen Festphasenlamellen biegen ihre Spitzen, um mit der jeweils anderen Festphase in Kontakt zu gelangen. Beim Kontakt entstehen zwei neue Tripelpunkte. Dadurch teilt sich der Erstarrungspfad in zwei Wege auf. Ein Pfad erstarrt nach oben, der andere nach unten in Richtung des eingeschlossenen Schmelztropfens, der schließlich vollständig erstarrt.

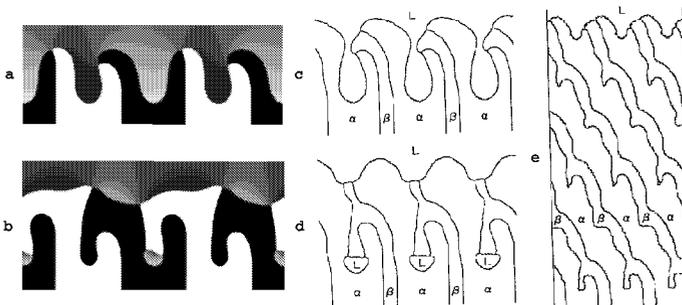


Abbildung 18: Die sich ausbildenden Erstarrungsmorphologien der Phasenfeldsimulation in a) und b) werden in c) und d) mit numerischen Resultaten von A. Karma, [91] verglichen. Der dynamische Wachstumsmechanismus führt zu dem regelmäßigen, gewundenen Erstarrungsmuster in Bild e).

Weitere numerische Simulationen haben gezeigt, daß Keimbildung an den Instabilitätsstellen (den Mulden) vor einer eutektischen Front die Gefügestruktur stabilisiert und ein gleichmäßiges lamellares Wachstum wiederherstellt.

Bei einem unsymmetrischen anfänglichen Lamellenabstand treten an den Phasengrenzen regelmäßige Oszillationen auf, Abbildung 19. Vergleichbare oszillierende Strukturen bei lamellaren Eutektika sind sowohl in Experimenten an transparenten organischen Modellsbstanzanzen als auch in theoretischen Untersuchungen beschrieben.

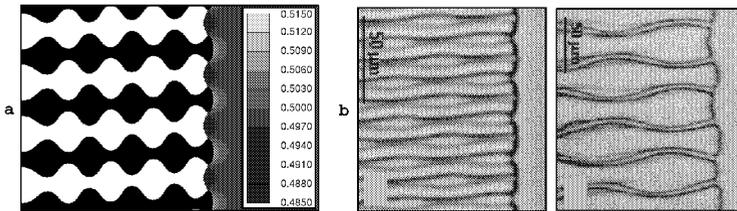


Abbildung 19: a) Phasenfeldsimulation der Effekte kleiner lokaler Fluktuationen der Wachstumsrate auf die eutektische Struktur im Vergleich mit b) experimentell beobachteten Gefügen von G. Faivre, [89].

Bei einem zu geringen Lamellenabstand vergrößert das System durch Selektion einiger Lamellen so lange sukzessive den Lamellenabstand, bis sich ein gleichmäßiges lamellares Wachstum einstellt, Abbildung 20.

In Übereinstimmung mit der klassischen Theorie der eutektischen Erstarrung von K. A. Jackson und J. D. Hunt, [88] wurde in einer Simulationsserie mit dem Multi-Phasenfeldmodell ein linearer Zusammenhang sowohl zwischen der Unterkühlung $(\Delta T)^2$ und der Erstarrungsgeschwindigkeit v der eutektischen Front als auch zwischen dem Lamellenabstand $1/\lambda^2$ und der Erstarrungsgeschwindigkeit v gefunden.

Durch Einbindung der systemspezifischen Materialdaten und der zugehörigen Gibbs-Energien zur Konstruktion des Phasendiagramms wurde das Multi-Phasenfeldmodell in einem nächsten Schritt zur Modellierung der eutektischen Phasenumwandlung im $Al - Si$ Legierungssystem angewendet, Abbildung 21. Die Systemvariable $c(\vec{x}, t)$ beschreibt die Konzentration an Komponente Si . Als experimentelles Vergleichsmaterial werden eigene Schlifffaufnahmen an $Al - Si$ Legierungen aus den Arbeiten von B. Nestler, V. Pavlik, A. Ludwig, S. Böhm, U. Dilthey und P. R. Sahn, [68] und von B. Nestler, A. Ludwig, P. R. Sahn, V. Pavlyk und U. Dilthey, [69] verwendet.

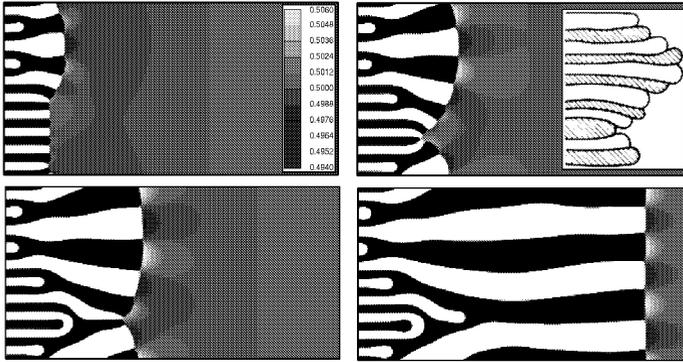


Abbildung 20: Selektionsprozess einer lamellaren, eutektischen Front mit einem zu kleinen anfänglichen Lamellenabstand. Das Inlay im Bild rechts oben reproduziert zum Vergleich mit der simulierten Mikrostruktur eine Schemazeichnung von W. Kurz und D. J. Fisher, [93].

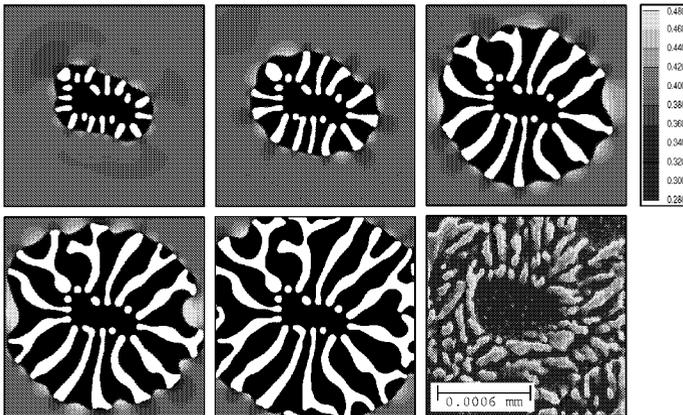


Abbildung 21: Multi-Phasenfeldsimulation eines eutektischen $Al - Si$ Korns im Vergleich mit einem experimentellen Gefügebild. Die Simulationen zeigen die Konzentrationsverteilung an Komponente Si in der Schmelze durch hellere und dunklere Färbungen vor den Lamellen.

Simulation peritektischer Erstarrung

In Abbildung 22 sind die Simulationsergebnisse zweier Wachstumsszenarien zur peritektischen Phasenumwandlung abgebildet. Es ist zu erkennen, daß die peritektische β - Festphase (dunkelgrau) auf der properitektischen α - Festphase (hellgrau) und entlang der $\alpha - L$ Phasengrenze wächst. Nach dem vollständigen Einhüllen der α - Festphase von der β - Festphase läuft die anschließende peritektische Transformation über Festphasendiffusion auf einer längeren Zeitskala ab. Der Einfluß der Größe der Festphasendiffusion auf die Wachstumsdynamik während der peritektischen Transformation wurde in systematischen Simulationen untersucht.

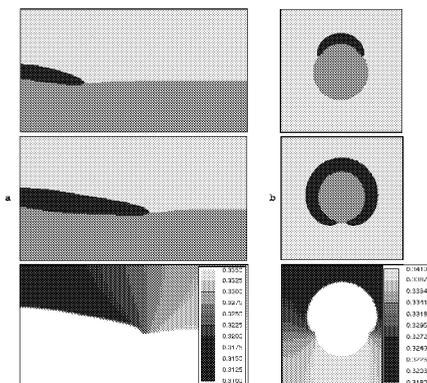


Abbildung 22: Simulation der peritektischen Erstarrung, bei der die β - Festphase durch Liquiddiffusion entlang der α - Festphase wächst. Die jeweils ersten beiden Bilder in a) und b) illustrieren die Phasenkonfiguration im System. Das jeweils dritte Bild in a) und b) zeigt die Konzentrationsverteilung in der Schmelze während des Erstarrungsvorgangs.

Simulation monotektischer Erstarrung

Abschließend werden numerische Simulationen von monotektischer Erstarrung mit *Wetting*, *Reifung* und *Particle Pushing* fein verteilter L_2 - Tropfen präsentiert. Die wichtigsten Ergebnisse zur Phasenfeldmodellierung und numerischen Simulation monotektischer Erstarrung sind in den Veröffentlichungen von B. Nestler, A. A. Wheeler, [65] und von B. Nestler, A. A. Wheeler, L. Ratke, C. Stöcker, [67] festgehalten.

Ein *Wetting* - Effekt entlang der $L_2 - S$ Grenzfläche durch die L_1 - Phase wie in der Simulation von Abbildung 23 tritt auf, falls $\sigma_{L_2S} > \sigma_{L_1S} + \sigma_{L_1L_2}$ ist. In einer solchen Situation wird durch die Bildung von zwei neuen Grenzflächen $L_1 - S$ und $L_1 - L_2$ und

durch die gleichzeitige Auflösung der $L_2 - S$ Grenzfläche mit hoher Oberflächenenergie die gesamte freie Energie des Systems reduziert.

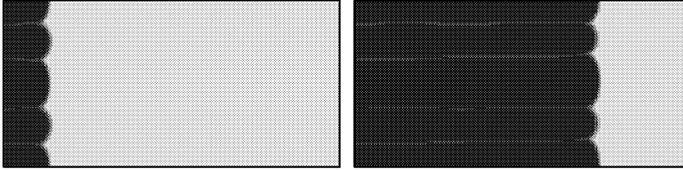


Abbildung 23: *Wetting* entlang der $L_2 - S$ Grenzfläche durch L_1 - Phase in einer monotektischen Front. Die Oberflächenenergien für diese Simulation sind $\sigma_{L_2S} = 0.3$, $\sigma_{L_1S} = 0.1$ und $\sigma_{L_1L_2} = 0.19$. Helle Farbtöne stellen den Zustand $\phi_{L_1}(\vec{x}, t) = 1$ und dunkle den von $\phi_{L_1}(\vec{x}, t) = 0$ dar.

Die Wechselwirkung eines L_2 - Tropfens mit einer $L_1 - S$ Phasengrenze wird in der Simulation in Abbildung 24 untersucht. Während des gemeinsamen Wachstums der Phasen S und L_2 aus der Schmelze L_1 verbessern die beiden Phasen S und L_2 gegenseitig ihre Wachstumsbedingungen, da sie beide entgegengesetzte Komponenten der binären Legierung in der L_1 - Schmelze zurücklassen. In Bereichen, in denen die beiden Phasen S und L_2 nahe beieinander sind, ergibt sich daher ein stärkerer Konzentrationsgradient, der lokal das Wachstum beschleunigt. Die planare Front deformiert und bildet eine Ausbuchtung in Richtung des L_2 - Tropfens aus, der gleichzeitig seine Form von rund in oval ändert. Die Festphase erreicht schließlich den L_2 - Flüssigkeitstropfen und baut ihn in die Front ein. Dies führt zur Ausbildung lamellaren Wachstums.



Abbildung 24: Simulation des Wachstums eines L_2 - Tropfens vor einer planaren Festphasengrenze (links und Mitte) im Vergleich mit einem sehr ähnlichen, experimentellen Gefüge, [95]. Die Farben in der Simulation visualisieren das Konzentrationsfeld, wobei schwarze und weiße Regionen den S - und L_2 - Phasenzuständen entsprechen.

Befindet sich derselbe L_2 - Tropfen vor einer $L_1 - L_2$ Phasengrenze, so ist eine diffusionskontrollierte Verschiebung des L_2 - Teilchens von der L_2 - Front weg, ein *Particle Pushing* zu beobachten.

Die Vergrößerung von fein verteilten L_2 - Tropfen in einer L_1 - Schmelze und die Wechselwirkung der Tropfen mit einer monotektischen Front ist in dem Simulationsergebnis in Abbildung 25 wiedergegeben. In einer kurzen anfänglichen Periode findet der Vergrößerungsprozeß der L_2 - Tropfen statt, bei dem sich einige kleine L_2 - Tropfen vollständig auflösen, andere untereinander zu größeren Partikeln verschmelzen und übriggebliebene gröbere Teilchen wachsen. Daran schließt sich eine längere Zeitperiode an, in der sich ein lamellares Wachstum mit Selektion ausbildet. Auf dieser Zeitskala sind *Particle Pushing* und Keimbildung neuer monotektischer Lamellen zu beobachten. Der dominante Mechanismus für die lamellare Selektion ist die von den L_2 - Tropfen hervorgerufene lamellare Keimbildung in Verbindung mit dem Überwachen einzelner Phasenregionen. Auf diese Weise entsteht eine Matrix von groben L_2 - Tropfen, die in die Festphase S eingebaut sind.

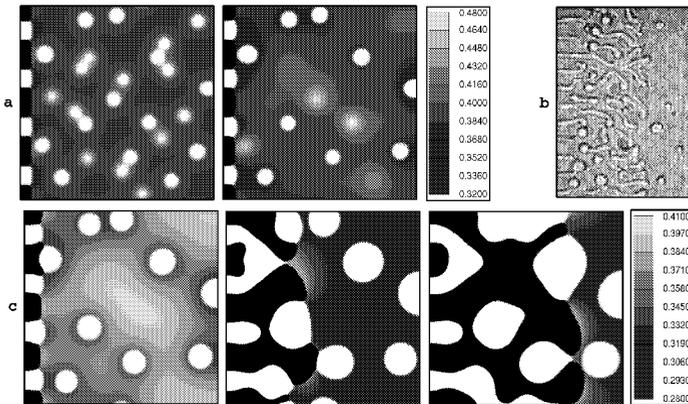


Abbildung 25: a) und c) Simulation der zeitlichen Entwicklung einer monotektischen Front mit fein verteilten L_2 - Tropfen in der L_1 - Schmelze, b) Vergleich mit einer experimentellen Mikrostruktur von R. N. Grugel, T. A. Longrasso et al., [95].

Ausblick

Auf der Basis der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse verspricht das entwickelte Multi-Phasenfeldmodell ein weitreichendes Potential für zahlreiche weiterführende, neue und noch komplexere Anwendungsgebiete der Erstarrungsmodellierung und Mikrostruktursimulation. Einige interessante und erstrebenswerte Forschungsziele für die Fortsetzung der Multi-Phasenfeldmodellierung sind:

- Erweiterung der Anisotropieformulierung zur Modellierung und numerischen Simulation von Kornstrukturen und Kornwachstumsprozessen in 3D,

- Modellierung und Simulation der gekoppelten Phasenumwandlungen während eines kompletten Abkühlvorgangs, der beginnend mit der Schmelze temperaturabhängig über eutektische, peritektische und monotektische Bereiche im Phasendiagramm führt,
- Berücksichtigung diffusiver, konvektiver und elastischer Effekte während der Erstarrung und numerische Visualisierung des Einflusses dieser Effekte auf die Mikrostrukturausbildung der erstarrenden Phasen,
- Simulation monotektischer Erstarrungsstrukturen, z. B. Fasern und Perlenketten unter Berücksichtigung von Konvektion in den L_1 - und L_2 - Phasen,
- Erarbeitung eines effizienten, numerischen Verfahrens zur numerischen Lösung der dynamischen Feldgleichungen in 3D, inklusive der Navier-Stokes Gleichungen zur Beschreibung des Strömungsflusses in den Flüssigphasen,
- Simulation eutektischer, peritektischer und monotektischer Erstarrung in 3D,
- skalenübergreifende Modellierung und numerische Behandlung komplexer, in Experimenten beobachteter Wachstumsstrukturen in den genannten Legierungsklassen: z. B. Primärdendriten oder Primärkristalle mit interdendritischem Eutektikum, eutektische Zellen/Körner und facettierte, eutektische Dendriten,
- numerische Beschreibung von Morphologieübergängen in Abhängigkeit der makroskopischen Prozeßparameter, Ankopplung der Mikrostruktursimulationen an numerische Berechnungen auf makroskopischer Skala und
- Weiterentwicklung des Multi-Phasenfeldmodells zur Beschreibung charakteristischer Phänomene der Erstarrung in mehrkomponentigen und mehrphasigen Systemen.

Der Vergleich der simulierten Gefügestrukturen mit experimentell beobachteten Erstarrungsmorphologien liefert wertvolle Anhaltspunkte zur stetigen Verbesserung und Optimierung der Modellformulierung und des numerischen Simulationsprogramms. Darüber hinaus bleibt dadurch ein enger Bezug der Theorie zu realen Experimenten gewahrt. Für zukünftige Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Multi-Phasenfeldmodellierung besteht ein großer Anreiz für den Einsatz der Mikrostruktursimulationen darin, durch systematische Variation der Prozeßparameter, Systemdaten und Randbedingungen in den numerischen Rechnungen deren Einfluß auf die Materialeigenschaften, Gefügegrößen, Erstarrungsmorphologien und Mikrostrukturcharakteristika vorherzusagen. Die Informationen aus den numerischen Simulationen könnten dann genutzt werden, um gezielt experimentelles Probenmaterial mit bestimmten, erwünschten Eigenschaften herzustellen.

Kapitel 1

Einleitung

Die Phasenfeldmethode hat in den vergangenen zehn bis zwanzig Jahren eine beachtliche Bedeutung für die Beschreibung von Phasenübergängen erlangt. Sie hat sich für die Modellierung der Erstarrung und der Mikrostrukturausbildung in einem breiten Anwendungsspektrum für eine Vielzahl von Systemen als sehr erfolgreich erwiesen. Die zahlreichen und sehr vielversprechenden Ergebnisse bei der Behandlung realistischer physikalischer Wachstumsphänomene legitimieren die Anwendung der Phasenfeldmethode auch zur Realisierung zukünftiger Forschungsziele auf dem Gebiet der Mikrostrukturmodellierung und lassen eine weitreichende Weiterentwicklung des Konzeptes erwarten.

Da der Erstarrungsvorgang einen entscheidenden Einfluß auf die Materialeigenschaften der hergestellten Werkstoffe hat, ist die Kenntnis von der dynamischen Entwicklung der Phasengrenzen in Raum und Zeit während der Erstarrung von großem Interesse. In realen metallischen Legierungssystemen ist die Ausbildung der Mikrostruktur im Experiment nicht in-situ zu beobachten, so daß, neben Versuchen mit transparenten organischen Modellschmelzen, numerische Simulationen entscheidende Aufschlüsse über die Entstehung der Mikrostruktur geben. Bei der Erstarrung treten in experimentellen Gefügen komplexe und vielseitige Erstarrungsmorphologien auf. Gerade bei der Behandlung der zeitlichen Entwicklung von komplexen Geometrien der Phasengrenzen hat der Phasenfeldformalismus maßgebliche Erfolge erreicht und eine numerische Simulation vieler Strukturen überhaupt erst ermöglicht.

Traditionell wurden Phasenübergänge mathematisch durch freie Randwertprobleme beschrieben, bei denen eine Grenzfläche durch eine scharfe Oberfläche der Dicke Null dargestellt wird. Die Evolutionsgleichungen für die thermodynamischen Variablen werden aus phänomenologischen Gesetzen und aus Erhaltungsprinzipien hergeleitet. Zur Realisierung der physikalischen Mechanismen bei der Beschreibung der Dynamik der Phasengrenzen müssen an den Oberflächen geeignete Randbedingungen vorgeschrie-

ben werden. Zum Festlegen der Randbedingungen ist es erforderlich, die Geometrie der Phasengrenzen und deren Entwicklung mit der Zeit zu kennen. Dies führt bei der mathematischen Behandlung und bei der numerischen Umsetzung eines solchen freien Randwertproblems zu erheblichen Schwierigkeiten, falls die Grenzflächen keine einfache Geometrie besitzen. Aus diesem Grund gibt es nur sehr wenige numerische Berechnungen von z.B. dendritischem Wachstum [1] auf der Basis eines *Sharp Interface* Modells.

Die Phasensfeldmethode ist eine alternative Technik zur Untersuchung von Systemen, in denen Phasenübergänge stattfinden. Sie basiert auf der Konstruktion eines Cahn-Hilliard oder Ginzburg-Landau freien Energiefunktionals, das das System, anders als bei den klassischen *Sharp Interface* Modellen, als ein Ganzes behandelt. Dabei wird für die diffuse Grenzflächenformulierung ein zeit- und ortsabhängiger Ordnungsparameter $\phi(\vec{x}, t)$, eine sogenannte Phasensfeldvariable eingeführt, die den Phasenzustand eines Materials an jedem Punkt im Raum und zu jeder Zeit charakterisiert. In Standard-Phasensfeldmodellen unterscheidet die Phasensfeldvariable $\phi(\vec{x}, t)$ zwischen dem Phasenzustand fest mit $\phi(\vec{x}, t) = 1$ und dem Phasenzustand flüssig mit $\phi(\vec{x}, t) = 0$. Im Gegensatz zu dem *Sharp Interface* Ansatz lassen Phasensfeldmodelle Grenzflächenbereiche zwischen zwei benachbarten Phasen zu, die eine von Null verschiedene Dicke haben. Eine Phasengrenze wird dabei durch die glatte, in einer dünnen Schicht verlaufende Niveauänderung der Phasensfeldvariablen ausgedrückt. Die Phasensfeldvariable $\phi(\vec{x}, t)$ variiert in der Grenzflächenregion glatt zwischen den Werten für den festen und für den flüssigen Zustand, d.h. $0 < \phi(\vec{x}, t) < 1$. Die Beschreibung von Erstarrungsprozessen mit einem Phasensfeldmodell erfordert sehr viel geringere Einschränkungen an die Topologie der Grenzflächen, die zu berechnen sind. Die Geometrie der Phasengrenzen und deren zeitliche Entwicklung müssen nicht, wie bei dem *Sharp Interface* Ansatz, bekannt sein, da bei der diffusen Formulierung keine Randbedingungen an den Oberflächen festgelegt werden. Die Ausbildung der Erstarrungsmorphologie wird vollständig durch eine partielle Differentialgleichung für die Phasensfeldvariable beschrieben.

Das Phasensfeldkonzept hat seine Wurzeln in der statistischen Physik. Es wird angenommen, daß die Helmholtzsche freie Energie $\mathcal{F}(\phi, \dots)$ ein Funktional der Phasensfeldvariablen und weiterer thermodynamischer Variablen ist. Hängt das Funktional \mathcal{F} z.B. von $\phi(\vec{x}, t)$ und zusätzlich noch von der Konzentration $c(\vec{x}, t)$ ab, so ist das Funktional von der Form

$$\mathcal{F}(\phi, c) = \int_V \left(\frac{1}{2} \eta^2 |\nabla \phi|^2 + f(\phi, c) \right) dV,$$

wobei V das vom System eingenommene Gebiet und $f(\phi, c)$ die Helmholtzsche freie Energiedichte ist. Die $\phi(\vec{x}, t)$ -Abhängigkeit von $f(\phi, c)$ ist typischerweise von der Form eines *Double Well Potentials*. Unter Berücksichtigung der Forderungen, daß die Helmholtzsche Gesamtenergie monoton abnimmt und daß die Gesamtkonzentration des Sy-

stems erhalten bleibt, wird der Satz von systembeschreibenden Bewegungsgleichungen nach den Vorschriften der irreversiblen Thermodynamik aus dem Energiefunktional wie z.B. in [2] oder [3] diskutiert, hergeleitet

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\frac{1}{\epsilon \beta} \frac{\delta \mathcal{F}(\phi, c)}{\delta \phi} \quad \text{und} \quad \frac{\partial c}{\partial t} = M \nabla \cdot \left(c(1-c) \nabla \frac{\delta \mathcal{F}(\phi, c)}{\delta c} \right),$$

wobei β und M positive Konstanten sind. ϵ ist ein kleiner Längenskalenparameter, der mit der Grenzflächendicke korreliert. $\delta \mathcal{F}/\delta \phi$ und $\delta \mathcal{F}/\delta c$ kennzeichnen die Variationsableitungen des Funktionals bezüglich der Systemvariablen $\phi(\vec{x}, t)$ und $c(\vec{x}, t)$. Nach dieser Vorgehensweise ergibt sich ein nichtlineares, partielles Differentialgleichungssystem, das aus Gleichungen für die thermodynamischen Größen wie Konzentration oder Temperatur und zusätzlich aus einer Reaktions-Diffusions-Gleichung für die Phasenfeldvariable, der sogenannten Phasenfeldgleichung besteht. Diese Gleichungen beschreiben das gesamte Phasensystem als ein Ganzes, ohne dabei Bulkphasenbereiche und Grenzflächenbereiche zu unterscheiden.

Stand der Forschung auf dem Gebiet der Phasenfeldmodellierung

Das erste Phasenfeldmodell zur Beschreibung der Phasenumwandlung in reinen Materialien wurde von J. S. Langer [4] vorgeschlagen. Es basiert auf klassischen Ergebnissen zur Behandlung diffuser Grenzflächen von J. D. van der Waals [5], von V. L. Ginzburg und L. D. Landau [6] und von J. W. Cahn und J. E. Hilliard [7] und auf Ideen aus der Theorie kritischer Phänomene von B. I. Halperin, P. C. Hohenberg et al. [8]. Die Arbeiten von G. Fix [9], von J. B. Collins und H. Levine [10] und von G. Caginalp [11] setzen die Entwicklung der Phasenfeldmethodik fort. Der Zusammenhang zwischen der Phasenfeldformulierung und einem zugehörigen freien Randwertproblem bzw. einem zugehörigen *Sharp Interface* Modell kann durch die Betrachtung des Übergangs der diffusen Grenzflächendicke gegen Null hergestellt werden. Bei dem *Sharp Interface* Limes des Phasenfeldmodells geht die diffuse Grenzfläche mit endlicher Dicke in eine Randbedingung an der Grenzfläche über. Eine solche *Sharp Interface* Asymptotik für ein Phasenfeldmodell wurde erstmalig von G. Caginalp [12] vorgestellt.

In einem nächsten Schritt wurde das Phasenfeldkonzept von O. Penrose und P. C. Fife [2] und von S.-L. Wang, R. F. Sekerka et al. [3] in den Rahmen der irreversiblen Thermodynamik eingebettet. Nach thermodynamischen Grundprinzipien wurde dabei ein Entropiefunktional des Systems konstruiert, aus dem kinetische Gleichungen sowohl für die Phasenfeldvariable $\phi(\vec{x}, t)$ als auch für die Temperatur $T(\vec{x}, t)$ postuliert wurden. Diese Gleichungen sind so aus dem Funktional abgeleitet, daß die Entropie des Systems monoton zunimmt und somit das zweite Gesetz der Thermodynamik erfüllt wird.

Basierend auf den Phasensfeldmodellen für reine Materialien von J. S. Langer [4] und von G. Caginalp und P. C. Fife [13] ist ein Interesse an der Entwicklung von Phasensfeldmodellen für binäre Legierungssysteme entstanden. A. A. Wheeler, W. J. Boettinger et al. [14] haben ein Phasensfeldmodell für die isotherme Erstarrung einer binären Legierung unter Zulassung eines idealen Lösungsverhaltens hergeleitet. Darauf aufbauend haben dieselben Autoren in [15] gezeigt, daß der Einbau einer solutalen Gradientenenergie in das freie Energiefunktional die Beschreibung von *Solute Trapping* bei schneller Erstarrung ermöglicht. G. Caginalp und W. Xie haben in [16] ein Modell für die Erstarrung einer verdünnten binären Legierung unter Berücksichtigung von Temperaturänderungen entwickelt.

Parallel zu diesen Entwicklungen hat der Fortschritt in der Computertechnologie eine Berechnung der numerischen Lösung der Phasensfeldgleichungen möglich gemacht. Unter Berücksichtigung anisotroper Oberflächenenergien haben daraufhin R. Kobayashi [17, 18, 19], A. A. Wheeler, B. T. Murray et al. [20] und J. A. Warren und W. J. Boettinger [21] Phasensfeldmodelle zur numerischen Simulation von dendritischem Wachstum in eine unterkühlte Schmelze eingesetzt. Die Simulationen haben eine Vielzahl realistischer Phänomene der dendritischen Erstarrung wie z.B. die Ausbildung von sekundären Seitenarmen oder Vergrößerungsprozesse reproduziert und wurden daher unterstützend für eine einschätzende Bewertung von Theorien zum dendritischen Wachstum verwendet. In den letzten Jahren wurden von S.-L. Wang und R. F. Sekerka [22], von A. Karma und W.-J. Rappel [23] und von N. Provatas, N. Goldenfeld et al. [24] umfangreichere und genauere Berechnungen von Dendriten bei geringen Unterkühlungen, die den experimentellen Gegebenheiten der dendritischen Erstarrung besser entsprechen, durchgeführt. Diese Simulationen werden von A. Karma und W.-J. Rappel [23] und weiterführend von R. F. Almgren [25] durch eine alternative Analysis zur Behandlung der *Sharp Interface* Asymptotik für dendritisches Wachstum bei kleinen Unterkühlungen untermauert.

A. A. Wheeler und G. B. McFadden haben in [26] den ursprünglich für *Sharp Interface* Modelle von J. W. Cahn und D. W. Hoffmann [27, 28] entwickelten ξ -Vektor Formalismus zur Anwendung auf Phasensfeldmodelle mit anisotropen Oberflächenenergien verallgemeinert. Darauf aufbauend konnten dieselben Autoren in [29] den ξ -Vektorformalismus für Phasensfeldmodelle nutzen, um durch die Aufstellung eines Spannungstensors ein Erhaltungsgesetz herzuleiten, das zur Untersuchung des Kräftegleichgewichts an Multipelpunkten dient.

Ein weiterer aktueller Forschungsbereich auf dem Gebiet der Phasensfeldmodellierung ist der Einbau von Strömung in den Flüssigphasen, der durch die Ankopplung von Navier-Stokes Gleichungen an die Phasensfeld- und Temperatur- bzw. Konzentrations-

gleichung erreicht wird. Arbeiten dazu sind von C. Beckermann, H.-J. Diepers et al. [30], von H.-J. Diepers, C. Beckermann et al. [31], von D. M. Anderson, G. B. McFadden et al. [32] und von D. M. Anderson, G. B. McFadden et al. [33]. Die Autoren von [32, 33] leiten das Phasenfeldmodell aus dem Kontext der irreversiblen Thermodynamik her und behandeln dabei die Festphase als hochviskose Flüssigkeit.

Die Modellierung von Phasenübergängen in mehrphasigen Systemen mit N Phasen und die Beschreibung von polykristallinen Kornstrukturen mit N Körnern stellen weitere große Herausforderungen an die Phasenfeldmethode dar. Die Bedeutung dieser Problemstellung für die Anwendung auf reale metallische Legierungssysteme erkennend, wurden seit Mitte der neunziger Jahre erste Multi-Phasenfeldmodelle, z.B. von P. Sternberg [34], von L. - Q. Chen und W. Young [35, 36] und von R. Kobayashi, J. A. Warren et al. [37] entwickelt. Zur speziellen Beschreibung der mehrphasigen Erstarrung in eutektischen und peritektischen Legierungen stellten A. A. Wheeler, G. B. McFadden [38], A. Karma [39] und K. R. Elder, F. Drolet et al. [40] Multi-Phasenfeldmodelle vor.

In Zusammenarbeit mit H.-J. Diepers, F. Pezzolla, R. Prieler, J. L. L. Rezende, G. J. Schmitz, M. Seeßelberg und I. Steinbach wurden in eigenen Vorarbeiten erste grundlegende und konzeptionelle Überlegungen zur Formulierung eines bis heute sehr erfolgreichen und stetig weiterentwickelten Multi-Phasenfeldmodells angestellt, die von I. Steinbach, F. Pezzolla, B. Nestler et al. in [41] veröffentlicht sind. Eine ausführliche Beschreibung des Modells sowie erste Anwendungen der Methode zur numerischen Simulation mehrphasiger Erstarrung ist von B. Nestler in [42] gegeben. In dem Modell wurde die Phasenfeldvariable $\phi(\vec{x}, t)$ durch einen Phasenfeldvektor $\boldsymbol{\phi}(\vec{x}, t) = (\phi_1(\vec{x}, t), \dots, \phi_N(\vec{x}, t))$ ersetzt, wobei die Komponenten des Phasenfeldvektors die einzelnen Phasen des mehrphasigen Systems repräsentieren. Der Satz von dynamischen Gleichungen besteht aus N Phasenfeldgleichungen für die N Komponenten des Phasenfeldvektors. Das in [41] vorgestellte Multi-Phasenfeldmodell wurde zur Modellierung und numerischen Simulation erster praxisrelevanter Aspekte der peritektischen Erstarrung des Hochsupraleiter-Materials (RE)Ba₂Cu₃O_{7-x} eingesetzt. Die dabei erzielten Ergebnisse sind von G. J. Schmitz, B. Nestler et al. [43, 44, 45, 46, 47], von M. Seeßelberg, B. Nestler et al. [48], von M. Seeßelberg, G. J. Schmitz, B. Nestler et al. [49] und von G. J. Schmitz et al. [50] festgehalten. Die Arbeit von G. J. Schmitz, M. Seeßelberg, B. Nestler et al. [51] belegt, daß die Simulationsrechnungen der peritektischen Erstarrung mit den experimentellen Beobachtungen an der transparenten organischen Analogsubstanz Salicylsäure/Acetamid in einer qualitativ guten Übereinstimmung sind.

Aufbau dieser Arbeit

Die zentralen Kernpunkte dieser Arbeit basieren auf den oben erwähnten, ersten vielversprechenden Erfahrungen mit der Multi-Phasenfeldmethode und sind

- die Formulierung eines Multi-Phasenfeldmodells nach den Grundprinzipien der irreversiblen Thermodynamik und die Erweiterung des Modells zur Beschreibung verschiedener Klassen von mehrphasigen Legierungssystemen: Monotektika, Peritektika und Eutektika,
- die mathematische Betrachtung des *Sharp Interface* Limes für das Multi-Phasenfeldmodell und die Herleitung der klassischen, physikalischen Gesetze in diesem asymptotischen Grenzübergang,
- die Implementierung des Multi-Phasenfeldmodells und die Anwendung des Modells zur numerischen Simulation von Korngrenzenbewegungen in polykristallinen Mikrostrukturen und von Erstarrungsmorphologien in Eutektika, Peritektika und Monotektika und
- die Bestätigung des Modells, der simulierten Gefügestrukturen und des simulierten Wachstumsverhaltens durch Vergleich mit den analytischen Resultaten aus der *Sharp Interface* Asymptotik, mit bekannten, klassischen Theorien der Erstarrung und mit Beobachtungen an Experimenten.

In Kapitel 2 wird ein Ginzburg-Landau freies Energiedichtefunktional für eine allgemeine Klasse von Multi-Phasenfeldmodellen konstruiert, aus dem auf thermodynamisch konsistente Weise ein System von Reaktions-Diffusionsgleichungen hergeleitet wird. Für diese Klasse von Multi-Phasenfeldmodellen wird in Kapitel 3 auf analytische Weise durch eine asymptotische Entwicklung der Zusammenhang der diffusen Grenzflächenformulierung mit einem scharfen Grenzflächenmodell aufgezeigt. Dabei ergibt sich, daß das Multi-Phasenfeldmodell die klassischen physikalischen Gesetze an Grenzflächen und an Multipelpunkten erfüllt. Weitere Angaben zu der Herleitung des Multi-Phasenfeldmodells und dessen *Sharp Interface* Asymptotik sind von H. Garcke, B. Nestler und B. Stoth in [52] und von B. Nestler und A. A. Wheeler in [53] zu finden.

Im Anschluß an die mathematischen Resultate wird das entwickelte Multi-Phasenfeldkonzept in den Kapiteln 4 und 5 zur numerischen Simulation der isotropen und anisotropen Grenzflächenbewegung in polykristallinen Korngefügen eingesetzt. Weitere Arbeiten hierzu sind die von B. Nestler und A. A. Wheeler [54], von H. Garcke, B. Nestler und B. Stoth [55, 56], von B. Nestler [57] und von B. Nestler und H. Garcke [58]. Die hierbei gefundene überzeugende Übereinstimmung legitimiert die Anwendung der Multi-Phasenfeldmethode zur Simulation von experimentell beobachtetem Kornwachstumsverhalten in dünnen metallischen Filmen in Kapitel 6 und in den Veröffent-

lichungen von B. Nestler und H. Garcke [58] und von H. Garcke und B. Nestler [59]. Mit einer geeigneten kristallinen Anisotropieformulierung gelingt es, die von J. Cahn 1996 gestellte Frage positiv zu beantworten, ob es möglich ist, die experimentell beobachteten Symmetrieeigenschaften benachbarter Korngrenzentrüppunkte mit einem Phasensfeldmodell zu studieren.

Ein weiterer wesentlicher Schwerpunkt der Arbeit liegt in der Erweiterung des Multi-Phasensfeldmodells zur Modellierung und numerischen Simulation der Erstarrung in eutektischen und peritektischen Legierungen. Die Ergebnisse werden mit der Theorie und dem Experiment verglichen und sind in Kapitel 7 und von B. Nestler und A. A. Wheeler in [60], von B. Nestler und P. R. Sahm in [61], von B. Nestler und J. L. L. Rezende in [62], von J. Tiaden, B. Nestler et al. in [63], von B. Nestler und V. Pavlik in [64] und von B. Nestler und A. A. Wheeler in [65] zusammengefasst. Die Allgemeingültigkeit der Formulierung verleiht dem Modell die Flexibilität, auf natürliche Weise durch spezielle Wahl der Systemparameter sowohl die Phasenübergänge in eutektischen als auch in peritektischen Systemen zu modellieren. Die Betrachtung des *Sharp Interface Limes* mit gemeinsamen Tangentenkonstruktionen an die Gibbschen freien Energien verdeutlicht, wie sich durch die Wahl der Materialdaten aus dem Multi-Phasensfeldmodell entweder ein peritektisches oder ein eutektisches Phasendiagramm konstruieren lässt. Unter Einbindung des *Al – Si* Phasendiagramms werden von B. Nestler und P. R. Sahm in [66] Phasensfeldsimulationen der eutektischen Erstarrung am Beispiel des *Al – Si* Systems präsentiert. Eine Auswahl der Ergebnisse hierzu wird in Kapitel 7.4 beschrieben.

Aufbauend auf den Resultaten in den Kapiteln 2 bis 7 wird das Multi-Phasensfeldkonzept in Kapitel 8 unter Berücksichtigung von Konvektion in den beiden Flüssigphasen zur Beschreibung von monotektischen Phasenumwandlungen wie z.B. von spinodaler Entmischung, Reifung und Erstarrung weiterentwickelt. Die wesentlichen Aspekte der Phasensfeldmodellierung von Monotektika sind von B. Nestler und A. A. Wheeler in [65] und von B. Nestler, A. A. Wheeler, L. Ratke und C. Stöcker in [67] veröffentlicht.

Die in den Kapiteln 2 bis 8 mit dem Multi-Phasensfeldmodell und dessen Erweiterungen erzielten Modellierungs- und Simulationsergebnisse ermöglichen die Vertiefung der bisher gewonnenen vielversprechenden Erkenntnisse über Erstarrungsmorphologien und eröffnen den Weg zur Erschließung zahlreicher neuer Anwendungsgebiete. Auf der Grundlage der Ergebnisse dieser Arbeit wird in Kapitel 9 eine Auswahl von Ideen für weiterführende Ziele, deren Verwirklichung unter Verwendung des Multi-Phasensfeldmodells denkbar sind, gegeben. Die inhaltlich und zeitlich aufeinander aufbauende Struktur der Arbeit ist als Flußdiagramm in Abbildung 1.1 skizziert.

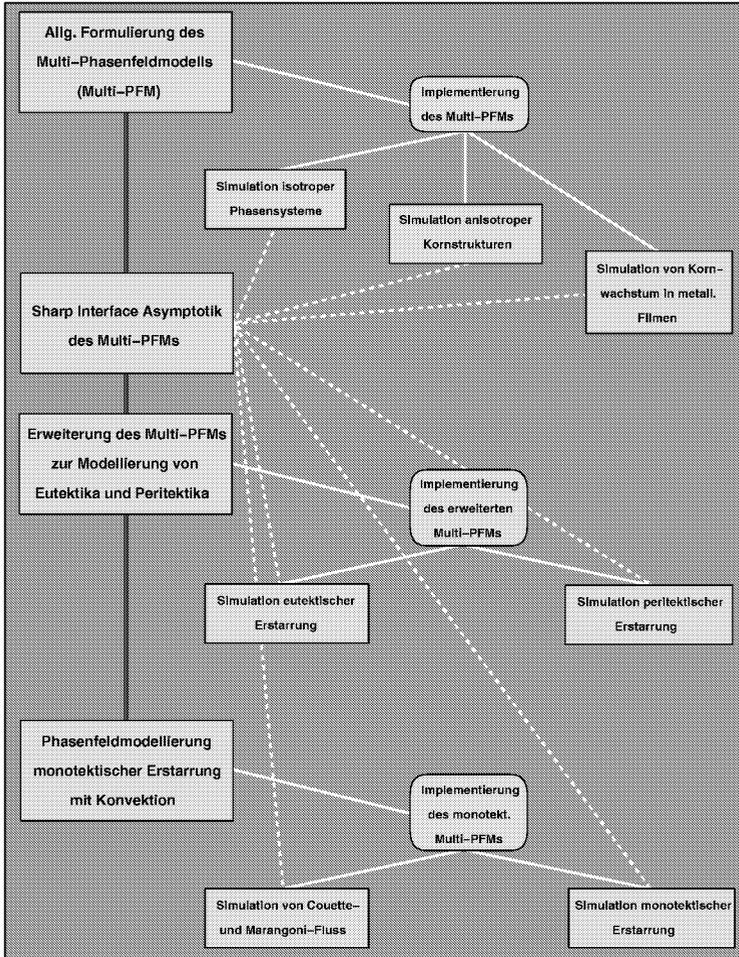


Abbildung 1.1: Ablaufdiagramm des strukturellen Aufbaus der Arbeit.

Kapitel 2

Multi-Phasenfeldmodellierung

2.1 Formulierung einer allgemeinen Klasse von Multi-Phasenfeldmodellen

Das im folgenden aufgestellte Multi-Phasenfeldmodell besitzt durch seine Allgemeingültigkeit die Flexibilität, sowohl Rekristallisationsphänomene in Vielkornsystemen als auch Phasenübergänge in mehrphasigen Legierungen zu beschreiben. Die wichtigsten Aspekte zur Entwicklung des Multi-Phasenfeldmodells sind in den Veröffentlichungen von H. Garcke, B. Nestler und B. Stoth [52] und von B. Nestler, A. A. Wheeler [53] zu finden. Zur Modellformulierung werden allgemeine Systeme betrachtet, die durch einen Vektor von Ordnungsparametern $\phi(\vec{x}, t) = (\phi_i(\vec{x}, t))_{i=1, \dots, N}$ beschrieben werden können. Die Größen $\phi_i(\vec{x}, t)$ werden Phasenfeldvariable oder Phasenfelder genannt und repräsentieren entweder N verschiedene Körner oder N Phasen im System, wobei die Interpretation des Vektors $\phi(\vec{x}, t)$ von der speziellen Anwendung des Modells abhängt. Für die Formulierung des Multi-Phasenfeldmodells, für die Herleitung der allgemeinen Reaktions-Diffusionsgleichungen, für die Definition expliziter Ausdrücke für die freien Energien, für die Einführung verallgemeinerter $\vec{\xi}$ -Vektoren in Kapitel 3 und für die daran anschließende Relation des diffusen Grenzflächenmodells mit einem Sharp-Interface Modell ist die Festlegung der Interpretation des Vektors $\phi(\vec{x}, t)$ nicht erforderlich.

Zunächst wird angenommen, daß das System an jedem Ort im Raum ausschließlich aus einem bestimmten Korn mit Label n oder einer definierten Phase mit Label n , $1 \leq n \leq N$ besteht, so daß gilt $\phi_n(\vec{x}, t) = 1$ und $\phi_i(\vec{x}, t) = 0$ für alle $i \neq n$, $1 \leq i \leq N$. Für den Vektor $\phi(\vec{x}, t)$ wird die Bedingung vorausgesetzt, daß $\phi(\vec{x}, t)$ nur Werte an-

nimmt, die auf dem Gibbs Simplex

$$\mathcal{G} := \left\{ \boldsymbol{\phi}(\vec{x}, t) \in \mathbb{R}^N \mid \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{x}, t) = 1, \quad 0 \leq \phi_i(\vec{x}, t) \leq 1 \right\} \quad (2.1)$$

liegen.

Die freie Energie des Systems ist von der allgemeinen Form einer Ginzburg-Landau Energie

$$\mathcal{F}(\boldsymbol{\phi}(\vec{x}, t)) = \int_V \mathcal{L}(\boldsymbol{\phi}, \nabla \boldsymbol{\phi}) dV, \quad (2.2)$$

wobei V ein vom System belegtes, offenes und beschränktes Teilgebiet des \mathbb{R}^3 ist. Die Lagrangedichte $\mathcal{L}(\boldsymbol{\phi}, \nabla \boldsymbol{\phi})$ hängt von dem N -Vektor $\boldsymbol{\phi}(\vec{x}, t)$ und der $N \times 3$ -Matrixvariablen $\nabla \boldsymbol{\phi}(\vec{x}, t)$ ab. Mit $\nabla \boldsymbol{\phi}(\vec{x}, t)$ wird die räumliche Ableitung der Funktion $\boldsymbol{\phi} : \mathbb{R}^3 \times [0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}^N$ bezeichnet, d.h. $\nabla \boldsymbol{\phi} = (\partial_k \phi_i)_{i=1, \dots, N; k=1, \dots, 3}$, wobei $(\partial_k \phi_i)$ die partielle Ableitung von $\phi_i(\vec{x}, t)$ bezüglich x_k ist. $\mathcal{L}(\boldsymbol{\phi}, \nabla \boldsymbol{\phi})$ setzt sich aus zwei Energieanteilen zusammen

$$\mathcal{L}(\boldsymbol{\phi}, \nabla \boldsymbol{\phi}) = \epsilon g(\boldsymbol{\phi}, \nabla \boldsymbol{\phi}) + f(\boldsymbol{\phi}). \quad (2.3)$$

Der Parameter ϵ steht für ein kleines Längenskalenmaß, das mit der diffusen Grenzflächendicke verbunden ist. In Abschnitt 2.3 werden explizite Ausdrücke für die beiden Energiebeiträge $g(\boldsymbol{\phi}, \nabla \boldsymbol{\phi})$ und $f(\boldsymbol{\phi})$ gegeben. Die von H. Garcke, B. Nestler und B. Stoth in [52] vorgestellten theoretischen Arbeiten zur Multi-Phasenfeldmodellierung und zur formal asymptotischen *Sharp Interface* Entwicklung sind sehr allgemein gehalten und stützen sich auf wenige, grundlegende Voraussetzungen an die Funktionen $g(\boldsymbol{\phi}, \nabla \boldsymbol{\phi})$ und $f(\boldsymbol{\phi})$. Somit sind die in [52] auf sehr umfangreiche Weise hergeleiteten Ergebnisse für alle Funktionale gültig, deren Energieausdrücke $g(\boldsymbol{\phi}, \nabla \boldsymbol{\phi})$ und $f(\boldsymbol{\phi})$ die folgenden Eigenschaften erfüllen:

Die Funktion $g(\boldsymbol{\phi}, \nabla \boldsymbol{\phi})$ berücksichtigt Oberflächenenergien und ist von der Form einer Gradientenenergie

$$g : \mathbb{R}^N \times \mathbb{R}^{N \times 3} \rightarrow \mathbb{R}_0^+ : (\boldsymbol{\phi}, \nabla \boldsymbol{\phi}) \rightarrow g(\boldsymbol{\phi}, \nabla \boldsymbol{\phi})$$

mit den Eigenschaften:

- $g(\boldsymbol{\phi}, \nabla \boldsymbol{\phi})$ ist eine homogene Funktion vom Grad zwei in der Variablen $\nabla \boldsymbol{\phi}$, d.h.

$$g(\boldsymbol{\phi}, \alpha \nabla \boldsymbol{\phi}) = \alpha^2 g(\boldsymbol{\phi}, \nabla \boldsymbol{\phi}) \quad \text{für alle } \alpha > 0, \alpha \in \mathbb{R},$$

- $g(\phi, \nabla\phi)$ ist positiv für alle ϕ aus der Hyperebene Σ mit

$$\Sigma := \left\{ \phi \in \mathbb{R}^N \mid \sum_{i=1}^N \phi_i = 1 \right\}, \quad (2.4)$$

- $g(\phi, \cdot)$ ist konvex für alle $\phi \in \Sigma$.

Die Funktion $f(\phi)$ ist der potentielle Teil der Energie mit

$$f(\phi) : \mathbb{R}^N \rightarrow \mathbb{R} : \phi \rightarrow f(\phi),$$

der genau N lokale Minima auf der Hyperebene Σ hat. In der Theorie der Phasenübergänge entsprechen diese Minima den Phasen des Systems. Bei der Anwendung des Modells auf polykristalline Systeme repräsentieren die Minima einzelne Körner der Mikrostruktur. Es wird angenommen, daß die Minima nur physikalisch relevante Werte annehmen, also auf dem Gibbs Simplex \mathcal{G} liegen. Die potentielle Energie $f(\phi)$ besteht selber wieder aus zwei Beiträgen

$$f(\phi) = \frac{1}{\epsilon} \Psi(\phi) + \chi(\phi). \quad (2.5)$$

Die Energiefunktion $\Psi(\phi)$ ist positiv für alle $\phi(\vec{x}, t)$ und hat N Minima der Höhe Null entsprechend der Anzahl Phasen oder Körner im System, d.h. $\Psi(\phi(\vec{x}, t)) = 0$ genau dann, wenn $\phi(\vec{x}, t) = \mathbf{e}_i$, wobei \mathbf{e}_i den i -ten Einheitsvektor des \mathbb{R}^N bezeichnet. Die Funktion $\chi(\phi)$ beschreibt Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht. Ausgeschrieben ergibt sich insgesamt das freie Energiefunktional

$$\mathcal{F}(\phi) = \int_V \left(\epsilon g(\phi, \nabla\phi) + \frac{1}{\epsilon} \Psi(\phi) + \chi(\phi) \right) dV. \quad (2.6)$$

2.2 Herleitung der allgemeinen Reaktions-Diffusionsgleichungen

Durch die Variationsableitung von $\mathcal{F}(\phi)$ kann aus dem Energiefunktional ein Satz von Phasensfeldgleichungen, von sogenannten Allen-Cahn Gleichungen hergeleitet werden. Dabei werden nur Variationsableitungen zugelassen, die die Bedingung erfüllen, daß die physikalisch relevanten Werte von ϕ gezwungen werden, auf der Hyperebene Σ zu liegen. Dies erfordert das Auftreten eines nichtkonstanten Lagrange-Multiplikators,

der sicherstellt, daß die Variationsableitungen punktweise auf der Tangentenebene $T\Sigma$ liegen, mit

$$T\Sigma := \left\{ \boldsymbol{\phi} \in \mathbb{R}^N \left| \sum_{i=1}^N \phi_i = 0 \right. \right\}. \quad (2.7)$$

Projektionen auf die Tangentenebene $T\Sigma$ werden mit $T\boldsymbol{\phi}$ bezeichnet und sind definiert durch

$$T\boldsymbol{\phi} = \boldsymbol{\phi} - \frac{1}{N} (\boldsymbol{\phi} \cdot \mathbf{1}) \mathbf{1} \in T\Sigma,$$

wobei $\mathbf{1} = (1, \dots, 1) \in \mathbb{R}^N$.

Die Allen-Cahn Gleichungen sind nichtlineare, partielle Differentialgleichungen für nicht-erhaltene Ordnungsparameter und zwar für die Komponenten des Vektors $\boldsymbol{\phi}$. Sie lassen sich herleiten aus dem Gradientenfluß

$$\boldsymbol{\phi}_t = - \frac{1}{\epsilon \beta(\boldsymbol{\phi}, \nabla \boldsymbol{\phi})} \frac{\delta \mathcal{F}(\boldsymbol{\phi})}{\delta \boldsymbol{\phi}}. \quad (2.8)$$

Diese Formulierung stellt sicher, daß die totale freie Energie des Systems mit der Zeit abnimmt. Der Parameter $\beta(\boldsymbol{\phi}, \nabla \boldsymbol{\phi})$ kennzeichnet einen anisotropen kinetischen Koeffizienten, für den von B. Nestler und A. A. Wheeler in [53] ein spezieller Ausdruck angegeben ist. Für die detaillierte Berechnung der Variationsableitungen $\delta \mathcal{F}(\boldsymbol{\phi})/\delta \boldsymbol{\phi}$ wird auf die Veröffentlichung von H. Garcke, B. Nestler und B. Stoth, Absatz 4 in [52] verwiesen. An dieser Stelle wird darauf verzichtet, die technischen Einzelheiten der Herleitung vorzuführen. Das Ergebnis der Berechnung der Variationsableitungen ergibt das folgende Gleichungssystem

$$\epsilon \beta(\boldsymbol{\phi}, \nabla \boldsymbol{\phi}) \boldsymbol{\phi}_t = \epsilon \operatorname{div} (T g_{\nabla \boldsymbol{\phi}}(\boldsymbol{\phi}, \nabla \boldsymbol{\phi})) - \epsilon T g_{\boldsymbol{\phi}}(\boldsymbol{\phi}, \nabla \boldsymbol{\phi}) - \frac{1}{\epsilon} T \Psi_{,\boldsymbol{\phi}}(\boldsymbol{\phi}) - T \chi_{,\boldsymbol{\phi}}(\boldsymbol{\phi}), \quad (2.9)$$

wobei $\boldsymbol{\phi}_t(\vec{x}, t)$ die zeitliche Ableitung von $\boldsymbol{\phi}(\vec{x}, t)$ ist. Die Notation $g_{,\boldsymbol{\phi}}$, $\Psi_{,\boldsymbol{\phi}}$, $\chi_{,\boldsymbol{\phi}}$ und $g_{\nabla \boldsymbol{\phi}}$ bezeichnet die Ableitung der jeweiligen Funktion nach $\boldsymbol{\phi}(\vec{x}, t)$ bzw. $\nabla \boldsymbol{\phi}(\vec{x}, t)$. Die Divergenz $\operatorname{div}(g_{\nabla \boldsymbol{\phi}}(\boldsymbol{\phi}, \nabla \boldsymbol{\phi}))$ der matrixwertigen Funktion $g_{\nabla \boldsymbol{\phi}}: V \rightarrow \mathbb{R}^{N \times 3}$ ist definiert als die Divergenz jeder Zeile der Matrix und hat einen N -Vektor als Resultat, d.h.

$$\operatorname{div}(g_{\nabla \boldsymbol{\phi}}(\boldsymbol{\phi}, \nabla \boldsymbol{\phi})) = \left(\sum_{k=1}^3 \partial_k g_{,\partial_k \phi_i} \right)_{i=1, \dots, N}.$$

Durch den Ansatz

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\zeta} &= \frac{\delta \mathcal{F}(\boldsymbol{\phi})}{\delta \boldsymbol{\phi}}, \\ \boldsymbol{\phi}_t &= \Delta \boldsymbol{\zeta} \end{aligned}$$

kann aus dem Energiefunktional ein Cahn–Hilliard System von Differentialgleichungen für erhaltene Ordnungsparameter aufgestellt werden. In einem solchen Cahn–Hilliard System repräsentieren die Komponenten $(\phi_i(\vec{x}, t))_{i=1, \dots, N}$ Konzentrationen verschiedener Komponenten in mehrkomponentigen Legierungssystemen und die Funktionen $(\zeta_i(\vec{x}, t))_{i=1, \dots, N}$ sind N chemische Potentiale des Systems. Das Ausführen der Variationsableitungen liefert das Differentialgleichungssystem

$$\begin{aligned}\zeta &= -\epsilon \operatorname{div} Tg_{\nabla\phi}(\phi, \nabla\phi) + \epsilon Tg_{,\phi}(\phi, \nabla\phi) + \frac{1}{\epsilon} T\Psi_{,\phi}(\phi) + T\chi_{,\phi}(\phi), \\ \phi_t &= \Delta\zeta.\end{aligned}$$

Beide Systeme, das Allen–Cahn System und das Cahn–Hilliard System werden ergänzt durch natürliche Randbedingungen

$$Tg_{\nabla\phi}(\phi, \nabla\phi) \cdot \vec{\nu}_{\partial V} = \mathbf{0}, \quad (2.10)$$

wobei $\vec{\nu}_{\partial V} \in \mathbb{R}^3$ Normalenvektor an den Rand ∂V des Gebietes ist. Für die chemischen Potentiale $(\zeta_i(\vec{x}, t))_{i=1, \dots, N}$ werden no-slip Randbedingungen $\nabla\zeta_i \cdot \vec{\nu}_{\partial V} = 0$ angenommen.

2.3 Ausdrücke für die freien Energien

Ein möglicher Ausdruck für die Gradientenenergie hängt nur von den Gradienten der Phasenfelder $\nabla\phi(\vec{x}, t)$ ab und ergibt sich aus einer direkten Erweiterung der Standardformulierung eines Phasenfeldmodells für Fest/Flüssig Systeme zu

$$g(\nabla\phi) := \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} |\nabla\phi_i|^2.$$

Als eine Besonderheit des hier formulierten Multi-Phasenfeldmodells wird anstelle dieses Ansatzes eine Gradientenenergie verwendet, die auf antisymmetrischen Termen der Form $\phi_i \nabla\phi_k - \phi_k \nabla\phi_i$ aufbaut und sowohl von den Phasenfeldern $\phi(\vec{x}, t)$ als auch von den Gradienten $\nabla\phi(\vec{x}, t)$ abhängt

$$g(\phi, \nabla\phi) := \sum_{i,k=1, i < k}^N \frac{1}{2} \eta_{ik}^2 |\phi_i \nabla\phi_k - \phi_k \nabla\phi_i|^2, \quad (2.11)$$

wobei η_{ik} konstante Gradientenenergiekoeffizienten sind. Die Grundidee der antisymmetrischen Terme basiert auf der Theorie irreduzibler Darstellungen, die bei L. D. Landau und E. M. Lifshitz in [70] diskutiert ist. Von I. Steinbach, F. Pezzolla, B. Nestler et

al. in [41] und von B. Nestler in [42] wurden diese Terme erstmalig in ein Phasenfeldkonzept eingebaut. Sie versehen das Multi-Phasenfeldmodell mit einer ausreichenden Anzahl von Freiheitsgraden, um die Physik an jeder auftretenden Grenzfläche eines Systems aus N Körnern oder N Phasen und die Wechselwirkung von je zwei benachbarten Komponenten, Körnern oder Phasen einzeln zu behandeln. Zur Abkürzung der Notation werden für die antisymmetrischen Terme die Vektoren \vec{r}_{ik} eingeführt

$$\vec{r}_{ik} := \phi_i \nabla \phi_k - \phi_k \nabla \phi_i. \quad (2.12)$$

Die Gleichung (2.11) modelliert zunächst Gradientenenergien in einem System, in dem die Grenzflächen isotrope Oberflächenenergien besitzen. Um darüber hinaus auch Systeme mit anisotropen Oberflächenenergien mit dem Multi-Phasenfeldmodell zu beschreiben, wird Gleichung (2.11) verallgemeinert zu

$$g(\phi, \nabla \phi) := \sum_{i,k=1, i < k}^N \frac{1}{2} \eta_{ik}^2 [\Gamma_{ik}(\phi_i \nabla \phi_k - \phi_k \nabla \phi_i)]^2, \quad (2.13)$$

wobei Γ_{ik} als eine homogene Funktion vom Grad Eins definiert ist. Die Anisotropie der Oberflächenenergien wird in dem Gradientenpotential (2.13) durch die Terme $\Gamma_{ik}(\vec{r}_{ik})$ realisiert. Im isotropen Fall gilt $\Gamma_{ik}(\vec{r}_{ik}) = |\vec{r}_{ik}|$, und es ergibt sich das Potential (2.11). Explizite Ausdrücke für glatte und kristalline (facettierte) Anisotropien werden in Kapitel 5 gegeben und numerisch umgesetzt.

Für den potentiellen freien Energieanteil $\Psi(\phi)$ werden im folgenden zwei Formulierungen, ein *Multi-Well* Potential $\Psi_w(\phi)$ und ein *Multi-Obstacle* Potential $\Psi_{ob}(\phi)$ vorgestellt. Beide Potentiale sind durch paarweise Wechselwirkungsenergien definiert

$$\Psi_w(\phi) := \frac{1}{4} \sum_{i,k=1, i < k}^N W_{ik} \phi_i^2 \phi_k^2, \quad (2.14)$$

$$\Psi_{ob}(\phi) := \frac{4}{9\pi^2} \sum_{i,k=1, i < k}^N W_{ik} \phi_i \phi_k. \quad (2.15)$$

Die Größe W_{ik} ist proportional zu der Höhe des paarweise lokalen Maximums des *Double-Well* Potentials bzw. *Double-Obstacle* Potentials. Für den Fall $N = 3$ ist in Abbildung 4.3 (links) exemplarisch der graphische Verlauf des *Double-Well* Potentials $\Psi_w(\phi)$ illustriert. Bei Systemen aus zwei Phasen reduziert sich $\Psi_w(\phi)$ auf das Standard *Double-Well* Potential und $\Psi_{ob}(\phi)$ auf das herkömmliche *Double-Obstacle* Potential. In Kapitel 4.2 wird gezeigt, daß sich zur Kalibrierung der physikalischen Parameter bei der Multi-Phasenfeldmodellierung die Wahl eines erweiterten *Multi-Obstacle*-Potentials mit zusätzlichen Termen höherer Ordnung als besonders geeignet herausstellt.

Die Energie $\chi(\boldsymbol{\phi})$, die die Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht charakterisiert, wird durch einen der folgenden Ausdrücke beschrieben

$$\chi(\boldsymbol{\phi}) := \sum_{i=1}^N m_i(T) \phi_i^2 (3 - 2\phi_i), \quad (2.16)$$

$$\chi(\boldsymbol{\phi}) := \sum_{i=1}^N m_i(T) \phi_i, \quad (2.17)$$

wobei $m_i(T)$ konstante oder temperaturabhängige Koeffizienten der treibenden Kraft sind.

Durch Auswahl je eines Repräsentanten der einzelnen Energiebeiträge für $\Psi(\boldsymbol{\phi})$ und $\chi(\boldsymbol{\phi})$ kann eine spezielle Lagrangedichte $\mathcal{L}(\boldsymbol{\phi}, \nabla \boldsymbol{\phi})$ der Form (2.3) formuliert werden. Ein Beispiel einer anisotropen Lagrangedichte ist

$$\mathcal{L}(\boldsymbol{\phi}, \nabla \boldsymbol{\phi}) = \frac{\epsilon}{2} \sum_{i,k=1, i < k}^N \eta_{ik}^2 [\Gamma_{ik}(\vec{r}_{ik})]^2 + \frac{1}{4\epsilon} \sum_{i,k=1, i < k}^N W_{ik} \phi_i^2 \phi_k^2 + \sum_{i=1}^N m_i(T) \phi_i. \quad (2.18)$$

Parameterrelationen

Die Parameter η_{ik} und W_{ik} können für jede Grenzfläche individuell festgelegt und mit meßbaren, physikalischen Größen wie Grenzflächendicke ℓ_{ik} , Oberflächenenergie σ_{ik} und Mobilität μ_{ik} identifiziert werden wie z. B. von A. A. Wheeler und G. B. McFadden in [26] und von B. Nestler und A. A. Wheeler in [53] wie folgt praktiziert

$$\ell_{ik} = \frac{2\sqrt{2} \eta_{ik}}{\sqrt{W_{ik}}}, \quad \sigma_{ik} = \frac{\eta_{ik} \sqrt{W_{ik}}}{6\sqrt{2}} \quad \text{und} \quad \mu_{ik} = \frac{\sqrt{W_{ik}}}{3\sqrt{2} \eta_{ik}}. \quad (2.19)$$

Aus den Symmetrieeigenschaften der physikalischen Größen $\ell_{ik} = \ell_{ki}$, $\sigma_{ik} = \sigma_{ki}$ und $\mu_{ik} = \mu_{ki}$ lassen sich folgende Symmetrierelationen schließen

$$\eta_{ik} = \eta_{ki} \quad \text{und} \quad W_{ik} = W_{ki}. \quad (2.20)$$

Die spezielle Form der freien Energien und die Symmetrieeigenschaften der Parameter gewährleisten, daß sich das Multi-Phasenfeldmodell auf ein klassisches isotropes Phasenfeldmodell zurückführen läßt wie es z.B. von G. Caginalp in [11] für Systeme, bestehend aus einer festen und einer flüssigen Phase, gezeigt wird. Bei Berücksichtigung anisotroper Oberflächenenergien wird für $\sigma_{ik}(\vec{n}_{ik})$ angesetzt

$$\sigma_{ik}(\vec{n}_{ik}) = \frac{\eta_{ik} \sqrt{W_{ik}}}{6\sqrt{2}} \Gamma_{ik}(\vec{n}_{ik}), \quad (2.21)$$

wobei \vec{n}_{ik} Normalenvektor an die Grenzfläche der durch die Phasenfelder ϕ_i und ϕ_k repräsentierten Phasen ist. In Abbildung 3.1 ist die Richtung von \vec{n}_{ik} festgelegt. Die Eigenschaft von $\Gamma_{ik}(\vec{n}_{ik})$, eine Funktion vom Grad Eins zu sein, wird entsprechend der Gleichung (2.21) auf die Oberflächenenergien $\sigma_{ik}(\vec{n}_{ik})$ übertragen.

Unter Verwendung der Relationen (2.19) können die freien Energien $g(\phi, \nabla\phi)$ und $\Psi(\phi)$ aus den Gleichungen (2.11), (2.13), (2.15) und (2.15) in den physikalischen Parametern σ_{ik} und μ_{ik} ausgedrückt werden

$$g(\phi, \nabla\phi) = \sum_{i,k=1, i < k}^N \frac{\sigma_{ik}}{\mu_{ik}} |\phi_i \nabla\phi_k - \phi_k \nabla\phi_i|^2, \quad (2.22)$$

$$g(\phi, \nabla\phi) = \sum_{i,k=1, i < k}^N \frac{\sigma_{ik}}{\mu_{ik}} [\Gamma_{ik}(\phi_i \nabla\phi_k - \phi_k \nabla\phi_i)]^2, \quad (2.23)$$

$$\Psi_w(\phi) = 9 \sum_{i,k=1, i < k}^N \mu_{ik} \sigma_{ik} \phi_i^2 \phi_k^2, \quad (2.24)$$

$$\Psi_{ob}(\phi) = \frac{16}{\pi^2} \sum_{i,k=1, i < k}^N \mu_{ik} \sigma_{ik} \phi_i \phi_k. \quad (2.25)$$

Mit den auf diese Weise in physikalische Parameter umgeschriebenen Potentialen lautet die in Gleichung (2.18) exemplarisch gegebene Lagrangedichte

$$\mathcal{L}(\phi, \nabla\phi) = \epsilon \sum_{i,k=1, i < k}^N \frac{\sigma_{ik}}{\mu_{ik}} [\Gamma_{ik}(\vec{r}_{ik})]^2 + \frac{9}{\epsilon} \sum_{i,k=1, i < k}^N \mu_{ik} \sigma_{ik} \phi_i^2 \phi_k^2 + \sum_{i=1}^N m_i(T) \phi_i. \quad (2.26)$$

Mit diesem Ausdruck für die Lagrangedichte wird in späteren Kapiteln gearbeitet.

Kapitel 3

Sharp Interface Asymptotik für das Multi-Phasenfeldmodell

Die Formulierung eines $\vec{\xi}$ -Vektors wurde erstmals von J. W. Cahn und D. W. Hoffmann in [27, 28] für *Sharp Interface* Modelle vorgestellt. Auf der Grundlage dieser Ideen haben A. A. Wheeler und G. B. McFadden in [26] einen $\vec{\xi}$ -Vektor für Fest/Flüssig-Phasenfeldmodelle mit einer anisotropen Oberflächenenergie der Fest/Flüssig-Phasengrenze vorgeschlagen. Im Anschluß an diese Arbeit haben dieselben Autoren in [29] das Konzept des $\vec{\xi}$ -Vektors weiterentwickelt und einen Spannungstensor definiert, für den ein Erhaltungsgesetz erfüllt sein muß. Dieser Erhaltungssatz kann genutzt werden, um in *Sharp Interface* Limes ein Kräftegleichgewicht an Multipelpunkten herzuleiten.

Aufbauend auf den Arbeiten [26, 29] haben B. Nestler und A. A. Wheeler in [53, 54] einen verallgemeinerten Cahn-Hoffman $\vec{\xi}_{ik}$ -Vektor-Formalismus für das Multi-Phasenfeldmodell entwickelt. Mit diesem Formalismus kann die *Sharp Interface* Asymptotik des Multi-Phasenfeldmodells mit den speziellen, in Kapitel 2.3 definierten, freien Energien auf prägnante Weise durchgeführt werden. Als Resultat ergeben sich an Grenzflächen eine allgemeine, anisotrope Form der Gibbs-Thomson Gleichung in 3D und an Multipelpunkten, die aus anisotropen Grenzflächen gebildet werden, eine Bedingung für ein Kräftegleichgewicht. Diese Ergebnisse im *Sharp Interface* Limes zeigen, daß der $\vec{\xi}_{ik}$ -Vektor-Formalismus eine elegante Methode darstellt, um einerseits Anisotropie von Oberflächenenergien im Zusammenhang mit *Sharp Interface* Theorien zu untersuchen und um andererseits komplizierte diffuse Grenzflächentheorien zu beschreiben.

In Abschnitt 3.4 wird die *Sharp Interface* Asymptotik entsprechend den Überlegungen von H. Garcke, B. Nestler und B. Stoth in [52] dahingehend verallgemeinert, daß für allgemeine Multi-Phasenfeldmodelle der Grenzübergang der diffusen Grenzdicke gegen Null betrachtet wird. Hierfür werden lediglich die in Kapitel 2.1 zusammengestellten Eigenschaften der Funktionen $g(\phi, \nabla\phi)$ und $f(\phi)$ vorausgesetzt, ohne explizite Ausdrücke für die freien Energien einzusetzen.

3.1 $\vec{\xi}$ -Vektor und Spannungstensor Formalismus

Für die weiteren theoretischen Überlegungen in Kapitel 3 wird das durch die Lagrangedichte (2.18) aufgestellte Modell in dimensionslosen Größen ausgedrückt. Die freie Energiedichte wird bezüglich b , die Länge bezüglich eines typischen Krümmungsradius R einer Grenzfläche und die Oberflächenenergie σ_{ik} bezüglich bR reskaliert. Mit den Gleichungen (2.19) und (2.21) lautet die dimensionslose Lagrangedichte

$$\mathcal{L}(\phi, \nabla \phi) = \sum_{i,k=1, i < k}^N \left[36 \epsilon_{ik} \sigma_{ik}^2 (\vec{r}_{ik}) + \frac{1}{4\epsilon_{ik}} \phi_i^2 \phi_k^2 \right] + \sum_{i=1}^N \tilde{m}_i(T) \phi_i, \quad (3.1)$$

dabei sind $\tilde{m}_i(T) = m_i(T)/b$ und $\epsilon_{ik} = b\epsilon/W_{ik}$. Aus Gleichung (2.20) folgt die Symmetrieeigenschaft $\epsilon_{ik} = \epsilon_{ki}$. Mit dem Zusammenhang $\epsilon_{ik} = \epsilon/(36\mu_{ik}\sigma_{ik})$ können die dimensionslose Lagrangedichte (3.1) und die Lagrangedichte in physikalischen Parametern (2.26) ineinander überführt werden. Zur Vereinfachung der Notation wird im folgenden die Schlange bei $\tilde{m}_i(T)$ weggelassen.

Das Ziel besteht nun darin, verallgemeinerte Cahn-Hoffman $\vec{\xi}_{ik}$ -Vektoren für das Multi-Phasenfeldmodell zu definieren und mit der Einführung dieser $\vec{\xi}_{ik}$ -Vektoren den asymptotischen Grenzübergang des diffusen Multi-Phasenfeldmodells in ein klassisches *Sharp Interface* Modell zu studieren. Dazu wird ein Grenzflächenbereich zwischen zwei, mit i und k nummerierten Körnern oder Phasen betrachtet und angenommen, daß $\phi_i(\vec{x}, t)$ und $\phi_k(\vec{x}, t)$ die einzigen, von Null verschiedenen Komponenten des Phasenfeldvektors sind, so daß gilt: $\phi_i(\vec{x}, t) + \phi_k(\vec{x}, t) = 1$. Die Oberfläche S_{ik} des Grenzflächenbereiches ist lokalisiert bei $\phi_i(\vec{x}, t) = \phi_k(\vec{x}, t) = 1/2$. Die Normalenvektoren an S_{ik} werden mit \vec{n}_{ik} und \vec{n}_{ki} bezeichnet, und ihre Richtung kann in Abbildung 3.1 abgelesen werden.

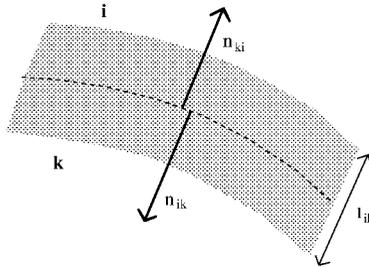


Abbildung 3.1: Schematische Skizze zur Festlegung der Orientierung der Normalenvektoren \vec{n}_{ik} und \vec{n}_{ki} an die Oberfläche S_{ik} in einer diffusen Grenzfläche mit Dicke l_{ik} .

An der Grenzfläche sind die Phasenfeldgleichungen für $\phi_i(\vec{x}, t)$ und $\phi_k(\vec{x}, t)$ die einzigen nichttrivialen Gleichungen. Daher ist die Oberflächenenergie der mit S_{ik} assoziierten Grenzfläche im *Sharp Interface* Limes $\epsilon_{ik} = \epsilon_{ki} \rightarrow 0$ in führender Ordnung durch $\sigma_{ik}(\vec{n}_{ik})$ gegeben. Da entsprechend Abbildung 3.1 $\vec{n}_{ik} = -\vec{n}_{ki}$ ist, gilt

$$\sigma_{ik}(\vec{n}_{ik}) = \sigma_{ki}(-\vec{n}_{ik}). \quad (3.2)$$

Nach Gleichung (2.21) sind die Funktionen $\sigma_{ik}(\vec{r}_{ik})$ homogen vom Grad Eins, so daß

$$\sigma_{ik}(\zeta \vec{r}_{ik}) = \zeta \sigma_{ik}(\vec{r}_{ik}) \quad \text{für alle } \zeta \in \mathbb{R}. \quad (3.3)$$

Aus den Gleichungen (3.2) und (3.3) ergibt sich für anisotrope Oberflächenenergien die Symmetriebedingung

$$\sigma_{ik}(\vec{r}_{ik}) = \sigma_{ki}(\vec{r}_{ki}). \quad (3.4)$$

Definition der $\vec{\xi}_{ik}$ -Vektoren für das Multi-Phasenfeldmodell

Als direkte Erweiterung des von A. A. Wheeler und G. B. McFadden in [26] vorgestellten $\vec{\xi}$ -Vektor Formalismus für Fest/Flüssig Phasensysteme kann für das Multi-Phasenfeldmodell der Satz von $\vec{\xi}_{ik}$ -Vektoren definiert werden

$$\vec{\xi}_{ik}(\vec{r}_{ik}) = \frac{\partial \sigma_{ik}(\vec{r}_{ik})}{\partial \vec{r}_{ik}} = \nabla_{\vec{r}_{ik}} \sigma_{ik}(\vec{r}_{ik}). \quad (3.5)$$

Die $\vec{\xi}_{ik}$ -Vektoren haben folglich die Eigenschaft, homogene Funktionen vom Grad Null zu sein. Mit den Gleichungen (3.4) und (3.5) folgt

$$\vec{\xi}_{ik} = -\vec{\xi}_{ki}. \quad (3.6)$$

Schließlich läßt sich aus der Definition von $\vec{\xi}_{ik}(\vec{r}_{ik})$ und mit allgemeinen Berechnungsmethoden homogener Funktionen vom Grad Eins folgende Beziehung ableiten, die während der asymptotischen Entwicklung an Multipelpunkten in Unterkapitel 3.3 verwendet wird

$$\sigma_{ik}(\vec{r}_{ik}) = \vec{r}_{ik} \cdot \vec{\xi}_{ik}. \quad (3.7)$$

Herleitung der Phasenfeldgleichungen im $\vec{\xi}_{ik}$ -Vektorformalismus

Im Hinblick auf die im weiteren vorgesehene *Sharp Interface* Asymptotik werden in einem nächsten Schritt die Phasenfeldgleichungen mit Hilfe der eingeführten verallgemeinerten Cahn-Hoffman $\vec{\xi}_{ik}$ -Vektoren ausgedrückt. Einsetzen der Lagrangedichtefunktion

$\mathcal{L}(\phi, \nabla\phi)$ in den allgemeinen Ansatz (2.8) zur Bestimmung der Allen-Cahn Gleichungen ergibt

$$\epsilon\beta(\phi, \nabla\phi) \frac{\partial\phi_k}{\partial t} = \left\{ \nabla \cdot \left(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\nabla\phi_k} \right) - \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\phi_k} \right\} \quad \text{mit } k = 1, \dots, N. \quad (3.8)$$

Das Berechnen der partiellen Ableitungen $\partial\mathcal{L}/\partial\nabla\phi_i$ und $\partial\mathcal{L}/\partial\phi_i$ für die explizite Form der Lagrangedichte in Gleichung (3.1) liefert unter Benutzung der Symmetrieverhältnisse (2.20), (3.4) und (3.6) die Terme

$$\begin{aligned} \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\nabla\phi_k} &= 72 \left\{ \sum_{i<k} \epsilon_{ik} \sigma_{ik}(\vec{r}_{ik}) \frac{\partial\sigma_{ik}}{\partial\nabla\phi_k} + \sum_{j>k} \epsilon_{kj} \sigma_{kj}(\vec{r}_{kj}) \frac{\partial\sigma_{kj}}{\partial\nabla\phi_k} \right\}, \\ &= 72 \left\{ \sum_{i<k} \epsilon_{ik} \sigma_{ik}(\vec{r}_{ik}) \frac{\partial\sigma_{ik}}{\partial\vec{r}_{ik}} \frac{\partial\vec{r}_{ik}}{\partial\nabla\phi_k} + \sum_{j>k} \epsilon_{kj} \sigma_{kj}(\vec{r}_{kj}) \frac{\partial\sigma_{kj}}{\partial\vec{r}_{kj}} \frac{\partial\vec{r}_{kj}}{\partial\nabla\phi_k} \right\}, \\ &= 72 \left\{ \sum_{i\neq k}^N \epsilon_{ik} \sigma_{ik}(\vec{r}_{ik}) \vec{\xi}_{ik} \phi_i \right\} \end{aligned}$$

und

$$\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\phi_k} = \sum_{i\neq k}^N \left[-72\epsilon_{ik} \sigma_{ik}(\vec{r}_{ik}) \vec{\xi}_{ik} \cdot \nabla\phi_i + \frac{1}{2\epsilon_{ik}} \phi_i^2 \phi_k \right] + m_k(T) + \Lambda,$$

wobei der Lagrange-Multiplikator Λ die Variationsableitungen auf die Tangentenebene $T\Sigma$ zwingt. Insgesamt lassen sich die Phasenfeldgleichungen (3.8) schreiben als

$$\epsilon\beta \frac{\partial\phi_k}{\partial t} = \sum_{i\neq k}^N \left[72\epsilon_{ik} \left[\nabla \cdot \left(\sigma_{ik}(\vec{r}_{ik}) \vec{\xi}_{ik} \phi_i \right) + \sigma_{ik}(\vec{r}_{ik}) \vec{\xi}_{ik} \cdot \nabla\phi_i \right] - \frac{1}{2\epsilon_{ik}} \phi_i^2 \phi_k \right] - m_k(T) - \Lambda, \quad (3.9)$$

mit $k = 1, \dots, N$. Mit der Definition der Tangentenebene $T\Sigma$ in Gleichung (2.7) kann der Lagrange-Multiplikator bestimmt werden

$$\Lambda = \sum_{k=1}^N \phi_k \left(\sum_{i\neq k}^N \left[72\epsilon_{ik} \left[\nabla \cdot \left(\sigma_{ik}(\vec{r}_{ik}) \vec{\xi}_{ik} \phi_i \right) + \sigma_{ik}(\vec{r}_{ik}) \vec{\xi}_{ik} \cdot \nabla\phi_i \right] - \frac{1}{2\epsilon_{ik}} \phi_i^2 \phi_k \right] - \epsilon\beta \frac{\partial\phi_k}{\partial t} - m_k(T) \right).$$

3.2 Phasengrenzflächen

In diesem Abschnitt wird der *Sharp Interface Limes* $\epsilon_{ik} = \epsilon_{ki} \rightarrow 0$ einer gekrümmten Grenzfläche, wie sie in Abbildung 3.1 skizziert ist, diskutiert. Die einzigen nichttrivialen Phasenfeldgleichungen an dieser Grenzfläche sind

$$\begin{aligned} \epsilon\beta \frac{\partial \phi_i}{\partial t} &= 72\epsilon_{ki} \left[\nabla \cdot \left(\sigma_{ki}(\vec{r}_{ki}) \vec{\xi}_{ki} \phi_k \right) + \sigma_{ki} \vec{\xi}_{ki} \cdot \nabla \phi_k \right] - \frac{1}{2\epsilon_{ki}} \phi_i \phi_k^2 - m_i(T) - \Lambda, \\ \epsilon\beta \frac{\partial \phi_k}{\partial t} &= 72\epsilon_{ik} \left[\nabla \cdot \left(\sigma_{ik}(\vec{r}_{ik}) \vec{\xi}_{ik} \phi_i \right) + \sigma_{ik} \vec{\xi}_{ik} \cdot \nabla \phi_i \right] - \frac{1}{2\epsilon_{ik}} \phi_k \phi_i^2 - m_k(T) - \Lambda. \end{aligned}$$

Mit den Symmetriebedingungen für σ_{ik} (Gleichung 3.2), $\vec{\xi}_{ik}$ (Gleichung 3.6) und ϵ_{ik} führt das Subtrahieren der beiden Gleichungen zu

$$2\epsilon\beta \frac{\partial \phi_i}{\partial t} = -72\epsilon_{ik} \nabla \cdot \left(\sigma_{ik}(\nabla \phi_i) \vec{\xi}_{ik} \right) + \frac{1}{\epsilon_{ik}} \phi_i (1 - \phi_i) \left(\frac{1}{2} - \phi_i \right) + \Delta m_{ik}(T). \quad (3.10)$$

Hierbei kennzeichnet $\Delta m_{ik}(T) = m_k(T) - m_i(T)$ den Unterschied der freien Energien $\chi(\mathbf{e}_i)$ und $\chi(\mathbf{e}_k)$ zwischen den beiden Phasen i und k und hängt mit der latenten Wärme L_{ik} der beiden Phasen zusammen über die Beziehung

$$\Delta m_{ik}(T) = \frac{L_{ik}}{b} \left(\frac{T - T_{ik}^M}{T_{ik}^M} \right),$$

wobei T_{ik}^M die Schmelztemperatur ist. Gleichung (3.10) zeigt, daß sich an einer Zweiphasengrenze das Multi-Phasenfeldmodell in eine Standard-Phasenfeldgleichung für Fest/Flüssig-Systeme, wie bei A. A. Wheeler and G. B. McFadden in [29], zurückführen läßt. Für die *Sharp Interface Asymptotik* wird ein Koordinatensystem eingeführt, in dem die Größe r ein Maß für den Abstand zur Oberfläche S_{ik} ist. Der Wert von r nimmt in Richtung der Phase k bzw. des Kornes k zu. Um die Lösung in der diffusen Grenzschicht zu untersuchen, wird r durch die Grenzflächendicke, die von Ordnung $\mathcal{O}(\epsilon_{ik})$ ist, reskaliert, d.h. $r = \epsilon_{ik}\rho$ mit $\rho = \mathcal{O}(1)$. Die Lösung ϕ_i in nullter Ordnung wird mit $\phi_i^{(0)}(\rho)$ bezeichnet und genügt der gewöhnlichen Differentialgleichung

$$72(\sigma_{ik}(\vec{n}_{ik}))^2 \frac{d^2 \phi_i^{(0)}(\rho)}{d\rho^2} - \phi_i^{(0)}(\rho)(1 - \phi_i^{(0)}(\rho)) \left(\frac{1}{2} - \phi_i^{(0)}(\rho) \right) = 0. \quad (3.11)$$

Die Lösung dieser Gleichung hat die Form eines tanh-Profiles

$$\phi_i^{(0)}(\rho) = \frac{1}{2} \left(1 - \tanh \left(\frac{\rho}{24 \sigma_{ik}(\vec{n}_{ik})} \right) \right).$$

Diese Näherungslösung nullter Ordnung $\phi_i^{(0)}$ im Grenzflächenbereich erfüllt weiterhin die Identität

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{d\phi_i^{(0)}(\rho)}{d\rho} \right)^2 d\rho = \frac{1}{72 \sigma_{ik}(\vec{n}_{ik})}. \quad (3.12)$$

Das erste Integral der Gleichung (3.11) ergibt

$$36 (\sigma_{ik}(\vec{n}_{ik}))^2 \left(\frac{d\phi_i^{(0)}(\rho)}{d\rho} \right)^2 - \frac{1}{4} (\phi_i^{(0)})^2 (1 - \phi_i^{(0)})^2 = 0.$$

Damit folgt als Näherung für die Lagrangedichte in nullter Ordnung

$$\mathcal{L}(\phi, \nabla\phi) = \frac{72}{\epsilon_{ik}} (\sigma_{ik}(\vec{n}_{ik}))^2 \left(\frac{d\phi_i^{(0)}(\rho)}{d\rho} \right)^2. \quad (3.13)$$

Diese Beziehung gibt an, daß der Anteil an Gradientenenergie und der Anteil an potentieller Energie in der Lagrangedichte gleich stark gewichtet sind. Diese Tatsache wird auch „*Equipartition of Energy*“ genannt.

Allgemeine anisotrope Form der Gibbs-Thomson Gleichung

Bei Betrachtung der Lösung in nächsthöherer Ordnung, also in erster Ordnung, tritt an einer scharfen Grenzfläche S_{ik} das folgende Lösbarkeitskriterium auf

$$\mu_{ik}(\vec{n}_{ik}) \vec{v}_{n_{ik}} = -\nabla_{S_{ik}} \cdot \vec{\xi}_{ik} + \Delta m_{ik}(T), \quad (3.14)$$

wobei $\vec{v}_{n_{ik}}$ die Geschwindigkeit der Grenzfläche in Normalenrichtung ist, die ein positives Vorzeichen hat, wenn die Phase i wächst. Gleichung (3.14) ist die allgemeine Form einer anisotropen Gibbs-Thomson Gleichung, bei der der Vektor $\vec{\xi}_{ik}$ für die Grenzfläche S_{ik} die Rolle eines Cahn-Hoffman $\vec{\xi}$ -Vektors spielt. In sphärischen Koordinaten kann mit der Beziehung $\nabla_{S_{ik}} \cdot \vec{\xi}_{ik} = (\sigma_{ik}(\theta, \varphi) + \sigma_{ik}''(\theta, \varphi)) \kappa$ die Gleichung (3.14) auf die bekannte Form

$$\mu_{ik}(\theta, \varphi) \vec{v}_{n_{ik}} = -(\sigma_{ik}(\theta, \varphi) + \sigma_{ik}''(\theta, \varphi)) \kappa + \Delta m_{ik}(T) \quad (3.15)$$

gebracht werden. Hierbei bedeutet $\sigma_{ik}''(\theta, \varphi) = \partial^2 \sigma_{ik}(\theta, \varphi) / \partial \theta^2$, und κ ist die Krümmung der Grenzfläche S_{ik} . Für den Fall isotroper Oberflächenenergien und isotroper Mobilitäten haben die Größen σ_{ik} und μ_{ik} konstante Zahlenwerte und hängen nicht von der Orientierung der Grenzfläche ab. Bei solchen Phasen- oder Kornsystemen verschwinden die Terme $\sigma_{ik}''(\theta, \varphi)$, und die Beschreibung der Grenzflächenkinetik reduziert sich auf die isotrope Version der Gibbs-Thomson Gleichung

$$\mu_{ik} \vec{v}_{n_{ik}} = -\sigma_{ik} \kappa + (m_k(T) - m_i(T)). \quad (3.16)$$

3.3 Multipelpunkte

Als nächstes wird der $\vec{\xi}$ -Vektor Formalismus genutzt, um stationäre Multipelpunkte zu untersuchen. Multipelpunkte bilden sich an den Stellen, an denen $m \leq N$ Phasen zusammentreffen. Im *Sharp Interface* Limes zeigt sich, daß an Multipelpunkten das klassische Kräftegleichgewicht, das als Youngsches Gesetz bekannt ist, gilt. Für die Asymptotik wird zunächst ein Spannungstensor Ξ für das Multi-Phasenfeldmodell entwickelt. Da die Lagrangedichte nicht von räumlichen Koordinaten abhängt, existiert nach dem Satz von Noether [71] eine Erhaltungsgröße Ξ , für die gilt

$$\nabla \cdot \Xi = \vec{0}, \quad (3.17)$$

wobei der Spannungstensor definiert ist durch

$$\Xi := \sum_{k=1}^N \nabla \phi_k \otimes \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \nabla \phi_k} - \mathcal{L} \mathbf{1}. \quad (3.18)$$

Durch Einsetzen der berechneten partiellen Ableitung $\partial \mathcal{L} / \partial \nabla \phi_i$ erhält man

$$\Xi = 72 \sum_{k=1}^N \sum_{i \neq k}^N \epsilon_{ik} \sigma_{ik}(\vec{r}_{ik}) \phi_i \nabla \phi_k \otimes \vec{\xi}_{ik} - \mathcal{L} \mathbf{1}.$$

Mit den Symmetriebedingungen (3.4) und (3.6) geht dieser Ausdruck über in

$$\Xi = 72 \sum_{i < k} \epsilon_{ik} \sigma_{ik}(\vec{r}_{ik}) \vec{r}_{ik} \otimes \vec{\xi}_{ik} - \mathcal{L} \mathbf{1}. \quad (3.19)$$

Es wird nun ein Multipelpunkt betrachtet, der parallel zum Einheitsvektor \vec{l} liegt. Daher genügt es, sich bei der folgenden Diskussion auf die Ebene mit Normalenvektor \vec{l} zu beschränken. In diesem Fall sind die Oberflächen S_{ik} Kurven in dieser Ebene. Die m ($\leq N$) Phasen, die an dem Multipelpunkt zusammentreffen, werden im Uhrzeigersinn um den Multipelpunkt mit $i = 0, 1, 2, \dots, m-1$ nummeriert und mit entsprechenden Phasenfeldern $\phi_0, \phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{m-1}$ assoziiert. Da der Multipelpunkt im Gleichgewicht ist, haben die Phasen dieselbe freie Energiedichte, so daß die Energiebeiträge $\chi(\phi)$ ohne Beschränkung der Allgemeinheit Null gewählt werden können, d. h. $m_i(T) = 0$, für $i = 0, \dots, m-1$. Weiterhin sei C eine geschlossene Kurve, die den Multipelpunkt umschließt und die die aus dem Multipelpunkt laufenden Phasengrenzen senkrecht schneidet, Abbildung 3.2.

Für den Übergang des anisotropen Multi-Phasenfeldmodells in ein *Sharp Interface* Modell wird der Einfachheit halber angenommen, daß die Konstanten ϵ_{ik} alle gleich sind, $\epsilon := \epsilon_{ik}$. Der allgemeinere Fall, bei dem die ϵ_{ik} verschieden und proportional zu

einem kleinen Parameter ϵ sind, ist von H. Garcke, B. Nestler und B. Stoth in [52] diskutiert. Im *Sharp Interface* Limes $\epsilon \rightarrow 0$ haben die den Multipunkt bildenden Grenzflächen die Dicke $\mathcal{O}(\epsilon)$. Wie in Abbildung 3.2 zu erkennen ist, bezeichnet \vec{n}_{ii+1} die Normale an die Kurve S_{ii+1} , die Oberfläche der Phasen i und $i+1$ mit den zugehörigen Phasenfeldern ϕ_i und $\phi_{i+1}(\text{mod}(m))$, $0 \leq i \leq m-1$ ist. Entsprechend stellt \vec{t}_{ii+1} die Tangente an S_{ii+1} dar, für die gilt: $\vec{t}_{ii+1} = \vec{n}_{ii+1} \times \vec{l}$. Nach Konstruktion liegt \vec{t}_{ii+1} in Normalenrichtung zu C .

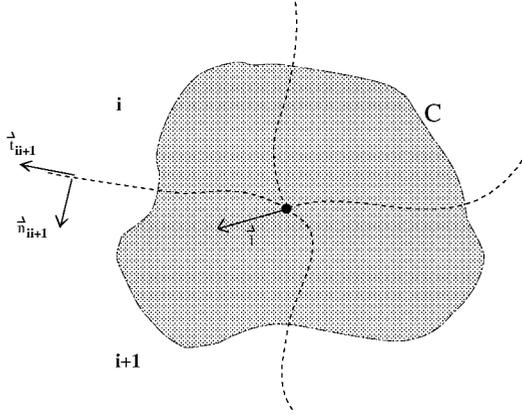


Abbildung 3.2: Schematische Zeichnung eines Multipunktes für 4 Phasen, der innerhalb einer geschlossenen Kurve C liegt. Außerdem ist die Orientierung des Tangential- und des Normalenvektors am Beispiel einer Grenzfläche gezeigt und die Richtung des Vektors \vec{l} angedeutet, der parallel zum Multipunkt und senkrecht zur Ebene des Diagramms liegt.

Da der Spannungstensor Ξ gemäß Gleichung (3.17) divergenzfrei ist, folgt durch Anwenden des Divergenztheorems das Kräftegleichgewicht an Multipunkten

$$\int_C \Xi \cdot \vec{\nu} \, ds = \vec{0}, \quad (3.20)$$

wobei $\vec{\nu}$ die äußere Normale an die Kurve C ist. Bei Nichtvorhandensein von treibenden Kräften $\chi(\phi)$ ergeben sich die einzigen nichtverschwindenden Beiträge zu diesem Integral aus den Teilen der Kurve C , die die Phasengrenzbereiche schneiden. Da die freien Energiedichten $\chi(\phi)$ Null sind, ergeben sich die einzigen nichtverschwindenden Beiträge zum Integral aus den Teilen der Kurve C , die die Phasengrenzbereiche schneiden. Aus

Gleichung (3.20) folgt daher für das Kräftegleichgewicht an einem Multipelpunkt

$$\sum_{i=0}^{m-1} \vec{F}_i = \vec{0}. \quad (3.21)$$

Hier ist \vec{F}_i die Gesamtkraft pro Einheitslänge, die an die Ebene normal zur Kurve S_{ii+1} und in Richtung \vec{t}_{ii+1} wirkt. Bei der Betrachtung des *Sharp Interface Limes* $\epsilon \rightarrow 0$ werden die Kräfte \vec{F}_i nun in führender Ordnung bestimmt. Mit Gleichung (3.20) kann \vec{F}_i wie folgt durch Integration über die Grenzschicht der Phasen i und $i+1$ berechnet werden

$$\begin{aligned} \vec{F}_i &= \epsilon \int_{-\infty}^{+\infty} \Xi \cdot \vec{t}_{ii+1} d\rho \\ &= \epsilon \int_{-\infty}^{+\infty} \left[72 \epsilon \sigma_{ii+1}(\vec{r}_{ii+1}) \vec{r}_{ii+1} \otimes \vec{\xi}_{ii+1}(\vec{r}_{ii+1}) - \mathcal{L} \mathbb{I} \right] \cdot \vec{t}_{ii+1} d\rho \\ &= \epsilon \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ 72 \epsilon \sigma_{ii+1}(\vec{r}_{ii+1}) \left[\vec{\xi}_{ii+1}(\vec{r}_{ii+1}) \cdot \vec{t}_{ii+1} \right] \vec{r}_{ii+1} - \mathcal{L} \vec{t}_{ii+1} \right\} d\rho, \end{aligned}$$

wobei $\epsilon\rho$ den Abstand in Normalenrichtung \vec{n}_{ii+1} von der Grenzfläche S_{ii+1} beschreibt. Die Näherungslösungen nullter Ordnung für die Phasenfelder ϕ_i und ϕ_{i+1} im Grenzflächenbereich erfüllen die Gleichung (3.11). Somit sind die Näherungen nullter Ordnung für \vec{r}_{ii+1} und $\sigma_{ii+1}(\vec{r}_{ii+1})$

$$\vec{r}_{ii+1} \sim \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial \phi_{i+1}^{(0)}}{\partial \rho} \vec{n}_{ii+1}, \quad \text{und} \quad \sigma_{ii+1}(\vec{r}_{ii+1}) \sim \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial \phi_{i+1}^{(0)}}{\partial \rho} \sigma_{ii+1}(\vec{n}_{ii+1}). \quad (3.22)$$

Da der $\vec{\xi}_{ik}$ -Vektor eine homogene Funktion vom Grad Null ist, gilt

$$\vec{\xi}_{ii+1}(\vec{r}_{ii+1}) = \vec{\xi}_{ii+1}(\vec{n}_{ii+1}). \quad (3.23)$$

Zusätzlich kann die Beziehung (3.7) umgeschrieben werden in

$$\sigma_{ii+1}(\vec{n}_{ii+1}) = \vec{n}_{ii+1} \cdot \vec{\xi}_{ii+1}(\vec{n}_{ii+1}). \quad (3.24)$$

Mit den Relationen (3.22), (3.23), (3.24), dem Ausdruck für die Lagrangedichte in nullter Ordnung (3.13) und der Identität (3.12) läßt sich das, die Kraft \vec{F}_i beschreibende

Integral in nullter Ordnung weiter umformen zu

$$\begin{aligned}
\vec{F}_i &\sim \int_{-\infty}^{+\infty} 72 \sigma_{\vec{ii}+1}(\vec{n}_{\vec{ii}+1}) \left(\frac{\partial \phi_{i+1}^{(0)}}{\partial \rho} \right)^2 \left((\vec{\xi}_{\vec{ii}+1} \cdot \vec{t}_{\vec{ii}+1}) \vec{n}_{\vec{ii}+1} - \sigma_{\vec{ii}+1}(\vec{n}_{\vec{ii}+1}) \vec{t}_{\vec{ii}+1} \right) d\rho \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} 72 \sigma_{\vec{ii}+1}(\vec{n}_{\vec{ii}+1}) \left(\frac{\partial \phi_{i+1}^{(0)}}{\partial \rho} \right)^2 \left((\vec{\xi}_{\vec{ii}+1} \cdot \vec{t}_{\vec{ii}+1}) \vec{n}_{\vec{ii}+1} - (\vec{\xi}_{\vec{ii}+1} \cdot \vec{n}_{\vec{ii}+1}) \vec{t}_{\vec{ii}+1} \right) d\rho \\
&= [\vec{\xi}_{\vec{ii}+1} \times \vec{l}] 72 \sigma_{\vec{ii}+1}(\vec{n}_{\vec{ii}+1}) \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial \phi_{i+1}^{(0)}}{\partial \rho} \right)^2 d\rho \\
&= \vec{\xi}_{\vec{ii}+1} \times \vec{l}.
\end{aligned} \tag{3.25}$$

Youngsches Kräftegleichgewicht an Multipelpunkten

Mit Gleichung (3.25) ergibt sich das Kräftegleichgewicht an Multipelpunkten in nullter Ordnung

$$\sum_{i=0}^{m-1} \vec{F}_i = \vec{l} \times \sum_{i=0}^{m-1} \vec{\xi}_{\vec{ii}+1} = \vec{0}. \tag{3.26}$$

In sphärischen Koordinaten mit der Polarrichtung parallel zu \vec{l} ist der $\vec{\xi}_{\vec{ii}+1}$ -Vektor gegeben durch die Gleichung

$$\vec{\xi}_{\vec{ii}+1} = \sigma_{\vec{ii}+1}(\theta, \varphi) \vec{e}_r + \frac{\partial \sigma_{\vec{ii}+1}(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \vec{e}_\theta + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial \sigma_{\vec{ii}+1}(\theta, \varphi)}{\partial \varphi} \vec{e}_\varphi.$$

In diesen Koordinaten wird die Bedingung (3.26) zu

$$\sum_{i=0}^{m-1} \sigma_{\vec{ii}+1}(\theta, \varphi) \vec{t}_{\vec{ii}+1} - \frac{\partial \sigma_{\vec{ii}+1}(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \vec{n}_{\vec{ii}+1} = \vec{0}. \tag{3.27}$$

Diese Gleichung kann mit dem klassischen Youngschen Gesetz inklusive zusätzlicher Scherkräfte aufgrund der Anisotropie der Oberflächenenergien identifiziert werden. Die Scherkräfte sind bekannt als Herringsche Drehmomente. Das Kräftegleichgewicht enthält die Wechselwirkung von m Oberflächenenergitermen $\sigma_{\vec{ii}+1}(\theta, \varphi) \vec{t}_{\vec{ii}+1}$, die tangential an jede der Grenzflächen wirken. Hierzu addieren sich m Herringsche Scherkräfte $(\partial \sigma_{\vec{ii}+1}(\theta, \varphi) / \partial \theta) \vec{n}_{\vec{ii}+1}$, die in Normalenrichtung an die Grenzflächen orientiert sind und anstreben, die Grenzflächen hin zu einer Orientierung mit geringerer Grenzflächenenergie zu rotieren. In Abbildung 3.3 ist die Situation für einen Tripelpunkt illustriert.

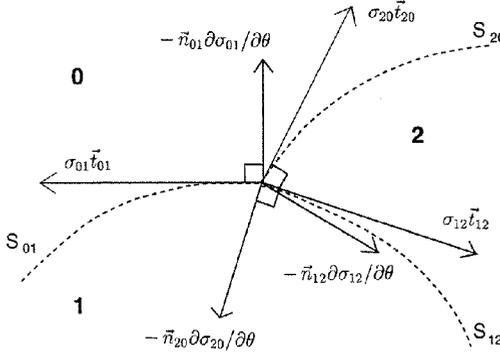


Abbildung 3.3: Schemazeichnung der Kräfte, die bei Anwesenheit von Oberflächenanisotropie normal und tangential an die Grenzflächen eines Tripelpunktes aus den 3 Phasen 0, 1 und 2 wirken.

Bei isotropen Phasensystemen sind die Oberflächenenergien unabhängig von der Orientierung der Phasengrenzen, und es wirken nur Tangentialkräfte an jedem Punkt der Grenzfläche. Die Scherkräfte verschwinden und Gleichung (3.27) reduziert sich auf das konventionelle Youngsche Gesetz

$$\sum_{i=0}^{m-1} \sigma_{ii+1} \vec{t}_{ii+1} = \vec{0}. \quad (3.28)$$

An einem Tripelpunkt, der aus den Phasen i, j und k gebildet wird, bedeutet dies, daß im stationären Gleichgewicht die Gleichung $\sigma_{ij} \vec{t}_{ij} + \sigma_{jk} \vec{t}_{jk} + \sigma_{ki} \vec{t}_{ki} = \vec{0}$ erfüllt wird. Damit diese Tripelpunktbedingung lösbar ist, muß jeweils die Summe aus zwei Oberflächenenergien größer sein als die verbleibende dritte, also

$$\sigma_{ij} + \sigma_{jk} > \sigma_{ki}. \quad (3.29)$$

Alternativ zu Gleichung (3.28) kann die Gleichgewichtsbedingung an Tripelpunkten durch die Winkel φ_i, φ_j und φ_k , die die einzelnen Grenzflächen am Tripelpunkt miteinander bilden, ausgedrückt werden. Dies führt auf die in der Literatur geläufige Form des Youngschen Gesetzes

$$\frac{\sin \varphi_i}{\sigma_{jk}} = \frac{\sin \varphi_j}{\sigma_{ki}} + \frac{\sin \varphi_k}{\sigma_{ij}}. \quad (3.30)$$

Zur Erklärung der Notation: der Winkel φ_i ist der Winkel, den die Grenzflächen S_{ij} und S_{ki} bilden, Abbildung 3.4. Haben die isotropen Oberflächenenergien der einzelnen

Grenzflächen zusätzlich noch alle denselben Wert, so entspricht die hergeleitete Gleichgewichtsbedingung in Gleichung (3.28) bzw. in Gleichung (3.30) der bekannten 120° Winkelbedingung an Tripelpunkten.

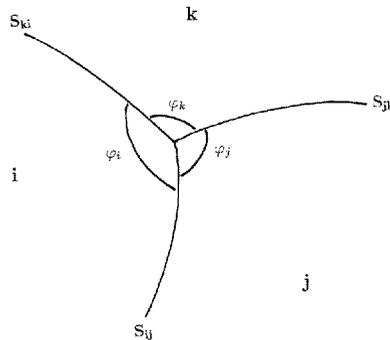


Abbildung 3.4: Schemazeichnung der Kräfte, die normal und tangential an die Grenzflächen eines Tripelpunktes aus den 3 Phasen i , j und k wirken.

Die durchgeführte Asymptotik zeigt, daß sich das Multi-Phasenfeldmodell beim Übergang der diffusen Grenzschichtdicke gegen Null in ein klassisches *Sharp Interface* Modell zurückführen läßt. Somit ist sicher gestellt, daß das formulierte diffuse Grenzflächenmodell für mehrphasige oder polykristalline Systeme die klassischen, physikalischen Gesetze an Grenzflächen, Tripel- und Multipelpunkten erfüllt.

3.4 Verallgemeinerung der Ergebnisse im asymptotischen Limes

In den Abschnitten 3.2 und 3.3 wurde die Limesbetrachtung der diffusen Grenzflächendicke gegen Null für die spezielle Form der Ginzburg-Landau Energiedichte in Gleichung (3.1) vorgeführt. Diese Ergebnisse sind von H. Garcke, B. Nestler und B. Stoth in [52] dahingehend verallgemeinert, daß für eine generelle Klasse von Multi-Phasenfeldmodellen durch eine formal asymptotische Entwicklung der Zusammenhang mit einem *Sharp Interface* Modell analytisch aufgezeigt wird. Die Herleitung des asymptotischen Limes wird hierbei für die durch Gleichung (2.6) formulierte Klasse von Ginzburg-Landau Energiefunktionalen ohne Festlegung expliziter Ausdrücke der einzelnen Energiebeiträge durchgeführt. Vorausgesetzt sind lediglich die, in Kapitel 2.1 zusammengestellten, generellen und strukturellen Annahmen wie z.B. Homogenität der Gradienten-

energie $g(\phi, \nabla\phi)$ vom Grad zwei in der Variablen $\nabla\phi$. Für die detaillierte Ausführung der analytischen Herleitung wird auf [52] verwiesen. An dieser Stelle werden die aus der Asymptotik resultierenden Ergebnisse zusammengefaßt. Auch für die allgemeine Klasse von Multi-Phasensfeldmodellen lassen sich im *Sharp Interface Limes*

- die anisotrope Gibbs-Thomson Gleichung an Grenzflächen und
- eine anisotrope Form des Youngschen Gesetzes an Tripelpunkten mit Herring-schen Scherkräften

reproduzieren. Zusätzlich konnten in [52] Relationen

- für Grenzflächenpunkte $m \in \partial V$ auf dem Rand des Gebietes,
- für die Oberflächenenergien $\sigma_{ik}(\vec{n}_{ik})$ und
- für die Mobilitäten μ_{ik}

gefunden werden.

An Randpunkten $m \in \partial V$, an denen eine Grenzfläche S_{ik} auf den Rand des Gebietes ∂V stößt, ergeben sich im *Sharp Interface Limes* die natürlichen Randbedingungen

$$(\sigma_{ik}(\theta, \varphi) \vec{t}_{ik} - \sigma'_{ik}(\theta, \varphi) \vec{n}_{ik}) \cdot \vec{\tau}_{\partial V} = 0, \quad (3.31)$$

wobei $\vec{\tau}_{\partial V}$ der Tangentenvektor an den Rand ∂V ist und $\sigma'_{ik}(\theta, \varphi) = \partial\sigma_{ik}(\theta, \varphi)/\partial\theta$. Für isotrope Phasensysteme vereinfacht sich diese Gleichung zu $\vec{t}_{ik} \cdot \vec{\tau}_{\partial V} = 0$.

In [52] ist gezeigt, daß die Oberflächenenergien $\sigma_{ik}(\vec{n}_{ik})$ sich aus den freien Energien $g(\phi, \nabla\phi)$ und $\Psi(\phi)$ des Allen-Cahn Systems durch Berechnen der Energie einer stationären Wellenlösung ϕ^0 bestimmen lassen

$$\sigma_{ik}(\vec{n}_{ik}) = \int_{-\infty}^{\infty} (g(\phi^0, \nabla\phi^0) + \Psi(\phi^0)) dz. \quad (3.32)$$

Dabei ist die Lösung ϕ^0 in Richtung \vec{n}_{ik} orientiert und verbindet die Phasenzustände \mathbf{e}_i und \mathbf{e}_k von $\Psi(\phi)$.

Die Mobilität μ_{ik} ist gegeben durch

$$\mu_{ik}(\vec{n}_{ik}) = \int_{-\infty}^{\infty} |\phi^{0'}|^2 dz. \quad (3.33)$$

Für den allgemeinen Fall von mehrphasigen oder polykristallinen Systemen können die Integrale in den Gleichungen (3.32) und (3.33) nicht explizit gelöst werden. Hierzu müßte die stationäre Wellenlösung ϕ^0 bestimmt werden. Daher kann auch keine explizite Formel für die Beziehung zwischen σ_{ik} , μ_{ik} und g, Ψ angegeben werden.

Kapitel 4

Numerische Simulation isotroper Phasensysteme

Die folgenden numerischen Simulationen dienen der Manifestierung und Verifikation der Ergebnisse aus der formal asymptotischen Analysis des vorherigen Kapitels. Insbesondere veranschaulichen die Simulationen den Zusammenhang zwischen dem Multi-Phasenfeldmodell und dem entsprechenden *Sharp Interface* Modell. Die numerischen Berechnungen illustrieren die krümmungsabhängige Evolution von Phasengrenzflächen und die bereits auf analytische Weise hergeleiteten Winkelbedingungen an Tripelpunkten. Die Ergebnisse sind von B. Nestler, A. A. Wheeler in [54], von H. Garcke, B. Nestler, B. Stoth in [55], von B. Nestler in [57] und von B. Nestler, H. Garcke in [58] veröffentlicht.

Zur numerischen Lösung des Anfangswertproblems, bestehend aus den Phasenfeldgleichungen (2.9) und den Randbedingungen (2.10), werden die in den Gleichungen auftretenden Differentialoperatoren unter Verwendung eines finite Differenzenverfahrens diskretisiert. Das Update des nächsten Zeitschrittes wird mit einem expliziten Lösungsalgorithmus berechnet. Für die Implementierung der Neumannschen Randbedingungen werden die einzelnen Werte der Phasenfelder im Innern des Rechengebietes konstant zum Rand hin fortgesetzt. Das Rechengebiet $V = (0, a) \times (0, b) = (0, N_x h) \times (0, N_y h)$ ist rechteckig und wird gleichmäßig in ein Netz aus Zellen der Größe h aufgeteilt. Falls nicht ausdrücklich vermerkt, werden die Parameter zu $a = b = 1$, $\epsilon = 0.1$, $h = \epsilon/10$, $\Delta t = h^2/10$ gesetzt, wobei Δt die Zeitschrittweite ist.

Wie die Gleichungen (3.32) und (3.33) dokumentieren, kann im vektoriellen Fall eines N -phasigen Systems die Abhängigkeit der physikalischen Oberflächenenergien und Mobilitäten von den freien Energien $g(\phi, \nabla\phi)$ und $\Psi(\phi)$ des Phasenfeldmodells analytisch nicht explizit bestimmt werden, sondern ist nur als Integral über die Energien $g(\phi, \nabla\phi)$ und $\Psi(\phi)$ einer N -komponentigen stationären, planaren Welle definiert. In

Kapitel 4.2 wird daher durch Variation der Potentialausdrücke auf numerische Weise das Ziel verfolgt, einen möglichst einfachen Zusammenhang zwischen den freien Energien und den korrekten physikalischen Oberflächenenergien und Mobilitäten herzustellen. Hierzu wird durchgängig in allen Simulationen mit der isotropen Gradientenenergie $g(\phi, \nabla\phi)$ aus Gleichung (2.22) gearbeitet. Für das Bulkpotential $\Psi(\phi)$ werden hingegen verschiedene Funktionsausdrücke formuliert und in numerischen Simulationen getestet. Mit dieser Methode wird ein bestimmtes Bulkpotential $\Psi(\phi)$ ausgewählt, das einen einfachen Zugang zu den physikalischen Oberflächenenergien und Mobilitäten erlaubt und somit gute Phasenfeldnäherungslösungen des *Sharp Interface Problems* liefert. Von dem Bulkpotential wird gefordert, daß die Parameter im Potential auf einfache Weise zu kalibrieren sind, so daß die systemspezifischen, bekannten Daten für die Oberflächenenergien und Mobilitäten aus den Relationen (3.32) und (3.33) folgen. Bei der numerischen Umsetzung des *Multi-Obstacle Potentials* und einer Varianten höherer Ordnung wird zunächst der glatte Teil der Differentialgleichungen gelöst. Anschließend wird die Lösung auf das Gibbs-Simplex zurückprojiziert. Die Notwendigkeit für eine Parameterkalibrierung ergibt sich speziell bei der Thematik der Phasenfeldmodellierung mehrphasiger Systeme. Bei zweiphasigen Systemen $N = 2$ tritt kein derartiges Kalibrierungsproblem auf, da das, die Oberflächenenergien bestimmende Integral über die freien Energien explizit gelöst werden kann. Daraus läßt sich eine Formel für die physikalischen Größen σ_{ik} und μ_{ik} aufstellen.

4.1 Planare und gekrümmte Grenzflächen in Fest-Flüssig-Systemen

Für die Simulationen zweiphasiger Systeme aus z.B. einer flüssigen und einer festen Phase wird entweder das *Double-Well Potential* $\Psi_w(\phi)$ aus Gleichung (2.24) oder das *Double-Obstacle Potential* $\Psi_{ob}(\phi)$ aus Gleichung (2.25) verwendet, da aufgrund $N = 2$ keine Kalibrierung und damit keine Terme höherer Ordnung erforderlich sind. Als treibende Kraft $\chi_{ob}(\phi)$ wird der Funktionsausdruck aus Gleichung (2.17) implementiert. Mit der Parametersetzung $\sigma_{12} = 1$ und $\mu_{12} = 1$ werden die Entwicklung einer planaren Grenzfläche unter dem Einfluß treibender Kräfte und der zeitliche Ablauf einer radialen Grenzfläche entsprechend des kinetischen Gibbs-Thomson Gesetzes mit und ohne treibende Kräfte numerisch berechnet. Die Simulationen ergeben folgende Ergebnisse.

Planare Grenzfläche mit treibenden Kräften

Für verschiedene treibende Kräfte mit $m_2 = 0$ und variierenden Werten für m_1 wird aus einer Serie von Simulationen mit einer planaren, in y - Richtung ausgerichteten Grenzfläche die Wachstumsgeschwindigkeit \bar{v}_{n_2} der Grenzfläche in Normalenrichtung

gemessen. In Tabelle 4.1 wird für die verschiedenen Werte von m_1 das Verhältnis $\mu_{12} = -|\vec{v}_{n_{12}}|/m_1$ als Zahlenwert festgehalten. Es kann eine gute Übereinstimmung mit dem theoretisch, aus der Gibbs-Thomson Gleichung (3.16) vorhergesagten Wert $\mu_{12} = 1$ beobachtet werden.

m_1	-6	-4	-2	-1	0	0.5	1	2	3	4	6	8
$ \vec{v}_{n_{12}} $	-6.372	-4	-2	-1	0	0.5	1	2	3.024	4.068	6.372	8.888
μ_{12}	1.062	1	1	1	1	1	1	1	1.008	1.017	1.062	1.111

Tabelle 4.1: Gemessene Geschwindigkeiten $|\vec{v}_{n_{12}}|$ und berechnete Mobilitäten μ_{12} für verschiedene treibende Kräfte m_1 .

Das folgende Ergebnis geht über die Vorhersagen der asymptotischen Analysis von H. Garcke, B. Nestler und B. Stoth in [52] hinaus. Am Beispiel des *Double-Obstacle* Potentials $\Psi_{ob}(\phi)$ aus Gleichung (2.25) wird die Entwicklung einer planaren Phasengrenze unter dem Einfluß von treibenden Kräften in der Nähe des kritischen Wertes $m_1 = (16/\pi^2)$ mit $m_2 = 0$ betrachtet. Unterhalb dieses kritischen Wertes erlaubt der potentielle Teil $f(\phi) = 1/\epsilon \Psi(\phi) + \chi(\phi)$ zwei stabile Phasenzustände, z.B. fest und flüssig. Bei Überschreiten des Wertes $m_1 = (16/\pi^2)$ hat die potentielle Energie nur noch ein lokales Minimum, so daß nur ein Phasenzustand stabil ist. In Abbildung 4.1 ist die zeitliche Veränderung des Profils der Phasenfeldvariablen ϕ_1 für treibende Kräfte $m_1 = (16/\pi^2) \pm 0.0001$ aufgetragen. Für m_1 kleiner als der kritische Wert (linkes Diagramm) wandert die Wellenlösung mit konstanter Wachstumsgeschwindigkeit und verbindet zwei lokale Minima, d.h. zwei stabile Phasenzustände. Dagegen wird das Wellenprofil bei Werten oberhalb des kritischen Wertes instabil (rechtes Diagramm).

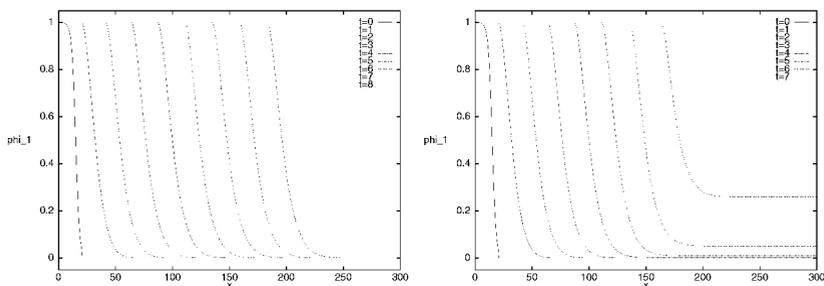


Abbildung 4.1: Übergang von einem stabilen Profil (links) bei $m_1 \leq (16/\pi^2)$ zu einem instabilen Profil (rechts) beim Überschreiten des kritischen Wertes $m_1 > (16/\pi^2)$ für die Komponente ϕ_1 des Phasenfeldvektors.

Radiale Grenzfläche ohne und mit treibenden Kräften

In dem linken Diagramm der Abbildung 4.2 ist die zeitliche Evolution radialer Phasengrenzen ohne treibende Kräfte, also $m_1 = m_2 = 0$, für verschiedene Anfangsradien r abgebildet. Mit dem Bestreben, die Krümmung der Oberfläche und damit die Energie des Systems zu minimieren, lösen sich die runden Partikel mit der Zeit auf. Die simulierten Kurvenverläufe werden in demselben Diagramm mit dem nach der Gibbs-Thomson Gleichung (3.16) vorhergesagten theoretischen *Sharp Interface* Ergebnis verglichen.

In dem rechten Diagramm der Abbildung 4.2 ist für ein rundes Partikel der Phase 1 vom Radius $r = 0.5$ der Einfluß von treibenden Kräften $\Delta m := m_2 - m_1$ zu erkennen. Eine positive treibende Kraft wirkt der Krümmungsminimierung entgegen und verlangsamt den Prozeß des Auflösens. Bei dem kritischen Wert, an dem $\Delta m = 1/r$ gilt, wird ein stationärer Zustand erreicht, für den das Teilchen in der Größe konstant bleibt. Bei Werten von $\Delta m = 2.01$ und 2.06 ist die treibende Kraft so groß, daß Phase 1 wächst. Diese Beobachtungen werden ebenfalls von der Gibbs-Thomson Gleichung (3.16) unterstützt.

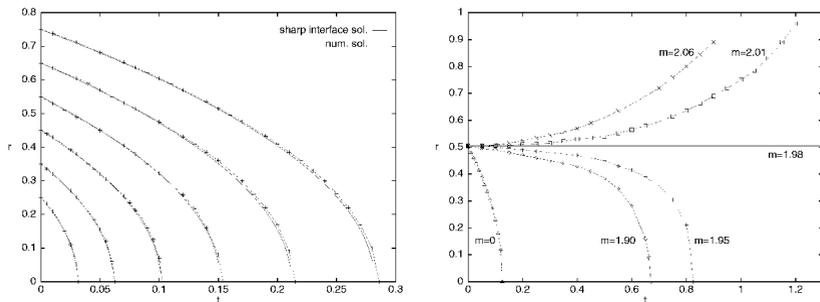


Abbildung 4.2: Simulation der zeitlichen Entwicklung runder Partikel mit verschiedenen Anfangsradien im Vergleich mit theoretischen Vorhersagen aus dem *Sharp Interface* Modell, ohne treibende Kräfte (links) und mit treibenden Kräften in der Nähe des stationären Gleichgewichtes (rechts).

4.2 Kalibrierung der Parameter in den freien Energien

In einem realen Legierungssystem sind die Oberflächenenergien σ_{ik} und die Mobilitäten μ_{ik} physikalisch definierte feste Größen. Diese Größen sind gemäß der *Sharp Interface*

Relationen (3.32) und (3.33) Funktionen der freien Energien $g(\phi, \nabla\phi)$ und $\Psi(\phi)$. Werden diese *Sharp Interface* Relationen ((3.32) und (3.33)) von freien Energien $g(\phi, \nabla\phi)$ und $\Psi(\phi)$ erfüllt, so ist gewährleistet, daß der asymptotische Limes des Allen-Cahn Systems die korrekten Beziehungen an Grenzflächen entsprechend (3.16), an Multipelpunkten entsprechend (3.28) und an Randpunkten entsprechend (3.31) für gegebene, physikalische σ_{ik} und μ_{ik} liefert. Jedoch besteht die Schwierigkeit, daß für mehrphasige Systeme das, durch die Gleichungen (3.32) und (3.33) festgelegte Minimalproblem analytisch nicht explizit gelöst werden kann. Daher bietet sich eine numerische Lösung an. Hierbei wird so vorgegangen, daß für $g(\phi, \nabla\phi)$ der isotrope Ausdruck (2.22) und für $\Psi(\phi)$ verschiedene Potentialausdrücke implementiert werden.

Potentiale $\Psi(\phi)$ höherer Ordnung

Neben den bereits in Kapitel 2.3 in den Gleichungen (2.24) und (2.25) definierten Funktionen $\Psi_w(\phi)$ und $\Psi_{ob}(\phi)$ werden Variante dieser Potentiale $\Psi_w^h(\phi)$ und $\Psi_{ob}^h(\phi)$ mit zusätzlichen Termen höherer Ordnung wie folgt konstruiert

$$\Psi_w^h(\phi) := \Psi_w(\phi) + \sum_{i < j < k} \sigma_{ijk} \phi_i^2 \phi_j^2 \phi_k^2, \quad (4.1)$$

$$\Psi_{ob}^h(\phi) := \Psi_{ob}(\phi) + \sum_{i < j < k} \sigma_{ijk} \phi_i \phi_j \phi_k. \quad (4.2)$$

Anschließend werden in numerischen Experimenten die Kalibrierungseigenschaften der Parameter in den Potentialen $g(\phi, \nabla\phi)$ und $\Psi(\phi)$ für die einzelnen Funktionen $\Psi_w(\phi)$, $\Psi_{ob}(\phi)$, $\Psi_w^h(\phi)$ und $\Psi_{ob}^h(\phi)$ getestet. Ziel hierbei ist, eine einfache Relation zwischen den Parametern der Funktionen $g(\phi, \nabla\phi)$ und $\Psi(\phi)$ und der gegebenen Größen σ_{ik} und μ_{ik} entsprechend den Beziehungen (3.32) und (3.33) zu erhalten. Zur Unterscheidung der physikalischen Parameter und der Parameter in den Potentialen werden letztere vorübergehend mit einer Schlange versehen.

Unter dem Begriff Minimalkurve wird im folgenden die Kurve verstanden, die zwei sich in den Ecken des Gibbs-Simplexes befindende Phasenzustände \mathbf{e}_i und \mathbf{e}_k verbindet und dabei den kürzesten Weg mit geringster Energie zurücklegt. Falls eine solche Minimalkurve entlang einer Kante des Gibbs-Simplexes verläuft, gilt stets: $\sigma_{ik} = \bar{\sigma}_{ik}$ und $\mu_{ik} = \bar{\mu}_{ik}$. Diese Eigenschaft der Minimalkurve ist bei zweiphasigen Systemen, $N = 2$ für jede Wahl des Potentials $\Psi(\phi)$ erfüllt. Dagegen in Systemen mit $N \geq 3$ besitzen die Minimalkurven bei der Wahl der Standardpotentiale $\Psi_w(\phi)$ und $\Psi_{ob}(\phi)$ im allgemeinen eine Abweichung in Richtung des Innern des Gibbs-Simplexes. Würde eine Minimalkurve zwei Minima \mathbf{e}_i und \mathbf{e}_k entlang einer Kante des Gibbs-Simplexes verbinden, so müßte sie eine Potentialbarriere passieren, die in der Potentialfläche ein Maximum darstellt. Dagegen bietet ein im Innern des Gibbs-Simplexes liegender Sat-

teltpunkt auf der Verbindungsstrecke einen Weg mit einer insgesamt geringeren Energie an. Anschaulich führt dies dazu, daß im Übergangsbereich zweier Phasen i und k an der Phasengrenze kleine Beiträge der übrigen $N - 2$ Phasen vorliegen und daher ist $\sigma_{ik} < \bar{\sigma}_{ik}$. Die Terme höherer Ordnung in den freien Energien $\Psi_w^h(\phi)$ und $\Psi_{ob}^h(\phi)$ unterdrücken diesen Effekt, indem im Innern des Gibbs-Simplexes das Potential steiler wird und die Energie sich erhöht. Hierdurch wird der Sattelpunkt vom Innern auf die Kanten des Gibbs-Simplexes verlagert und die Minimalkurven werden gezwungen, auf den Kanten zu verlaufen. Daher können bei der Wahl der Potentiale mit Termen höherer Ordnung aufgrund einer sehr guten Übereinstimmung die Parameter $\bar{\sigma}_{ik}$, $\bar{\mu}_{ik}$ und σ_{ik} , μ_{ik} gleich gesetzt werden. Der Unterschied in der Gestalt der Potentialfläche für $\Psi_w(\phi)$ und der für $\Psi_w^h(\phi)$ ist beispielhaft für $N = 3$ in Abbildung 4.3 gezeigt.

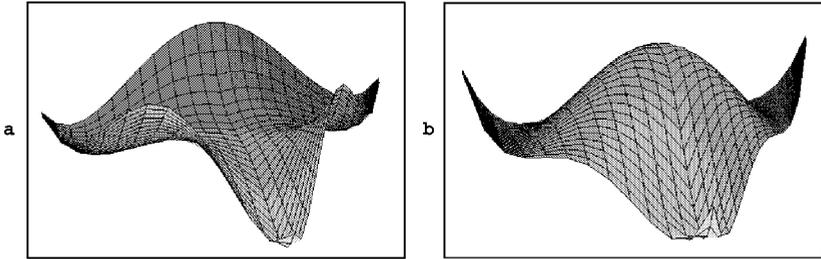


Abbildung 4.3: Potentialfläche für a) $\Psi_w(\phi)$ und für b) $\Psi_w^h(\phi)$ in einem System aus drei Phasen.

Numerische Simulationen zur Auswahl eines Potentials $\Psi(\phi)$

Im folgenden wird in verschiedenen numerischen Experimenten der Unterschied der Parameterkalibrierung für die vier verschiedenen Potentiale $\Psi_w(\phi)$, $\Psi_{ob}(\phi)$, $\Psi_w^h(\phi)$ und $\Psi_{ob}^h(\phi)$ gezeigt.

Für ein System aus drei Phasen $N = 3$ werden die zeitabhängigen Evolutionsgleichungen zu einem gegebenen Satz von Parametern $\bar{\sigma}_{ik}$ und $\bar{\mu}_{ik}$ und mit $\epsilon = 1$ für jedes der Potentiale $\Psi_w(\phi)$, $\Psi_{ob}(\phi)$, $\Psi_w^h(\phi)$ und $\Psi_{ob}^h(\phi)$ gelöst. Als Anfangsbedingung wird der Phasenübergang zwischen zwei Phasen i und k an einer planaren Phasengrenze ohne Mitwirken treibender Kräfte betrachtet. Dieser Phasenübergang wird im Gibbs-Simplex durch die Verbindung der Ecken \mathbf{e}_i und \mathbf{e}_k beschrieben. Die Lösung wird so lange berechnet, bis sie numerisch stationär wird. Diese stationäre Lösung ist eine numerische Approximation der Lösung der gewöhnlichen Euler-Lagrange Differentialgleichung (3.11), die \mathbf{e}_i und \mathbf{e}_k verbindet. Mit dieser Lösung werden σ_{ik} und μ_{ik} unter Benutzung der Formeln (3.32) und (3.33) numerisch bestimmt. Nach dieser

Vorgehensweise werden die drei Parametersätze

$$(\tilde{\sigma}_{12}, \tilde{\sigma}_{23}, \tilde{\sigma}_{31}) = (1, 1, 1), (1, 1, 0.2), (1.8, 1, 1) \quad (4.3)$$

mit $(\tilde{\mu}_{12}, \tilde{\mu}_{23}, \tilde{\mu}_{31}) = (1, 1, 1)$ untersucht. Der Parameter σ_{ijk} in den Potentialen mit höheren Ordnungstermen wird für Ψ_w^h zu $\sigma_{ijk} = 500$ und für Ψ_{ob}^h zu $\sigma_{ijk} = 5$ gesetzt. In Abbildung 4.4 ist am Beispiel $(\tilde{\sigma}_{12}, \tilde{\sigma}_{23}, \tilde{\sigma}_{31}) = (1, 1, 0.2)$ die Lösung der Euler-Lagrange Gleichung (3.11) für die Phasengrenze aus den Phasen 1 und 2 aufgetragen. Zu beobachten ist, daß bei der Wahl der Potentiale $\Psi_w(\phi)$, $\Psi_w^h(\phi)$ und $\Psi_{ob}(\phi)$ in den Diagrammen oben links, oben rechts und unten links im Übergangsbereich der Phasen 1 und 2 ein Anteil der dritten Phase auftritt. Dies veranschaulicht, daß die Lösung der Euler-Lagrange Gleichung (3.11) bei diesen Potentialfunktionen nicht auf den Ecken des Gibbs-Simplexes verläuft. Für die verschiedenen Datensätze (4.3) verschwindet der Drittphasenanteil nur bei der Wahl des Potentials $\Psi_{ob}^h(\phi)$.

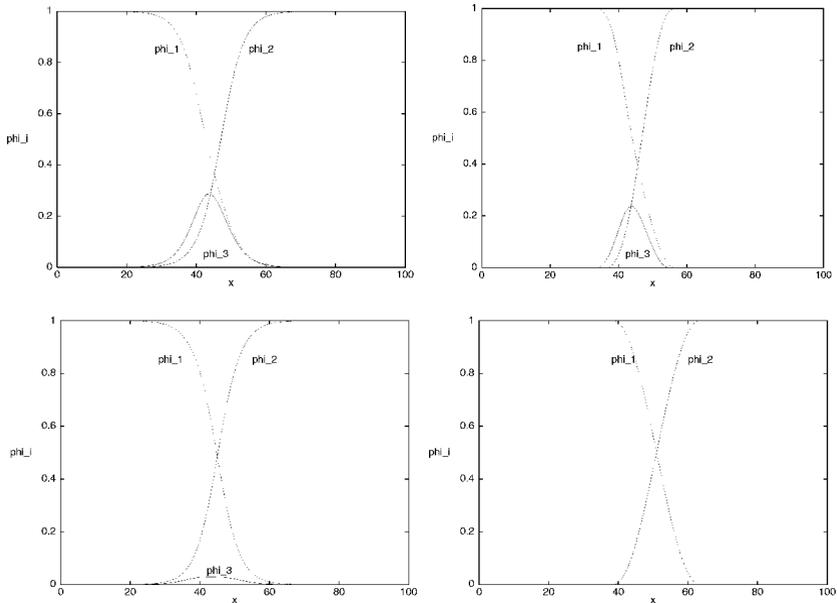


Abbildung 4.4: Verlauf der Phasenfelder ϕ_1 , ϕ_2 und ϕ_3 für die verschiedenen Potentialausdrücke $\Psi_w(\phi)$ (links oben), $\Psi_{ob}(\phi)$ (rechts oben), $\Psi_w^h(\phi)$ (links unten) und $\Psi_{ob}^h(\phi)$ (rechts unten) und mit Oberflächenparametern $\tilde{\sigma}_{12} = \tilde{\sigma}_{23} = 1$; $\tilde{\sigma}_{31} = 0.2$.

Der Vergleich der Potentialflächen in Abbildung 4.3 läßt erwarten, daß bei steigendem Wert von σ_{ijk} der Anteil der dritten Phase im Grenzflächenbereich des Übergangs der Phasen 1 und 2 abnimmt. In Abbildung 4.5 ist links der Verlauf der Komponente ϕ_3 als Funktion von σ_{ijk} dargestellt. Der Kurvenverlauf bestätigt die Erwartung, daß sich der Fremdphasenanteil mit steigendem Wert von σ_{ijk} deutlich verringert. Das rechte Diagramm der Abbildung zeigt den Verlauf von σ_{12} als Funktion von σ_{ijk} , wobei der Fall $(\bar{\sigma}_{12}, \bar{\sigma}_{23}, \bar{\sigma}_{31}) = (1, 1, 1)$ berechnet wurde. Hierbei kristallisiert sich die Tendenz heraus, daß σ_{12} für steigendes σ_{ijk} , also bei stärkerer Gewichtung der Terme höherer Ordnung im Potential, gegen $\bar{\sigma}_{12} = \sigma_{12} = 1$ konvergiert.

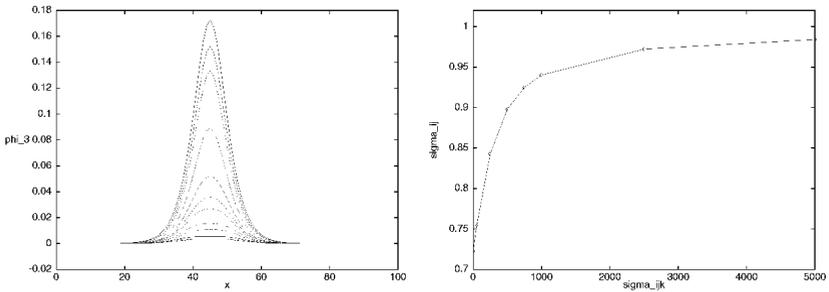


Abbildung 4.5: Anteil dritter Phase ϕ_3 im Grenzflächenbereich der Phasen 1 und 2 bei der Wahl des Potentials $\Psi_w^h(\phi)$ und für verschiedene Werte von σ_{ijk} (links) und Konvergenzverhalten der Oberflächenenergie $\bar{\sigma}_{12}$ für steigende Werte von σ_{ijk} (rechts).

In Tabelle 4.2 sind die numerisch ermittelten Werte der Oberflächenenergien σ_{12} , σ_{23} , σ_{31} und der Mobilitäten μ_{12} , μ_{23} , μ_{31} für alle drei Parametersätze aus Gleichung (4.3) aufgelistet. Auch aus dieser Tabelle ist abzulesen, daß $\Psi_{ob}^h(\phi)$ die besten Ergebnisse im Hinblick auf eine einfache Kalibrierung der Parameter im Potential liefert. Die Diskrepanz zwischen μ_{12} und $\bar{\mu}_{12}$ sowie zwischen σ_{12} und $\bar{\sigma}_{12}$ ist bei der Wahl der Standardpotentiale $\Psi_w(\phi)$ und $\Psi_{ob}(\phi)$ größer als bei den Varianten mit höheren Ordnungstermen $\Psi_w^h(\phi)$ und $\Psi_{ob}^h(\phi)$. Das beruht auf der Tatsache, daß die Terme höherer Ordnung bei den Potentialen $\Psi_w^h(\phi)$ und $\Psi_{ob}^h(\phi)$ die Energie im Innern des Gibbs-Simplex erhöhen. Die Potentialfläche hat dann ein Maximum im Innern und die verbindende Minimalcurve wird auf die Kanten des Gibbs-Simplex gedrückt.

Als nächstes wird überprüft, ob das Auftreten der dritten Phase bzw. der Komponente ϕ_3 des Phasenfeldvektors einen Einfluß auf eine Phasenkonfiguration hat, die nur aus den Phasen 1 und 2 besteht. Dazu wird in Abbildung 4.6 die Evolution einer radialen Phasengrenze für die vier Potentialausdrücke und für Oberflächenenergie-

gieparameter $(\tilde{\sigma}_{12}, \tilde{\sigma}_{23}, \tilde{\sigma}_{31}) = (1, 1, 1)$ mit der *Sharp Interface* Lösung der kinetischen Gibbs-Thomson Gleichung (3.16) $\mu_{12}\dot{r} = -\sigma_{12}1/r$ verglichen. Die Ergebnisse für das *Multi-Obstacle* Potential $\Psi_{ob}(\phi)$ und dessen Variante $\Psi_{ob}^h(\phi)$ zeigen beide eine gleich gute Übereinstimmung mit der theoretisch vorhergesagten Lösung. Dagegen läßt sich die Abweichung des *Multi-Well* Potentials $\Psi_w(\phi)$ und dessen Variante $\Psi_w^h(\phi)$ von dem Gibbs-Thomson Gesetz auf die weniger guten Kalibrierungseigenschaften dieser Potentiale und den auftretenden Drittphasenanteil zurückführen.

			$\Psi_w(\phi)$			$\Psi_{ob}(\phi)$			$\Psi_w^h(\phi)$			$\Psi_{ob}^h(\phi)$		
$\tilde{\mu}_{12}$	$\tilde{\mu}_{13}$	$\tilde{\mu}_{23}$	μ_{12}	μ_{13}	μ_{23}	μ_{12}	μ_{13}	μ_{23}	μ_{12}	μ_{13}	μ_{23}	μ_{12}	μ_{13}	μ_{23}
$\tilde{\sigma}_{12}$	$\tilde{\sigma}_{13}$	$\tilde{\sigma}_{23}$	σ_{12}	σ_{13}	σ_{23}	σ_{12}	σ_{13}	σ_{23}	σ_{12}	σ_{13}	σ_{23}	σ_{12}	σ_{13}	σ_{23}
1	1	1	1.008	1.008	1.008	0.997	0.997	0.997	1.014	1.014	1.014	0.996	0.996	0.996
1	1	1	0.723	0.723	0.723	0.997	0.997	0.997	0.898	0.898	0.898	0.997	0.997	0.997
1	1	1	0.988	1.056	1.056	0.997	1.367	1.367	0.998	1.019	1.019	0.996	0.997	0.997
0.2	1	1	0.186	0.584	0.584	0.199	0.818	0.818	0.196	0.880	0.880	0.199	0.997	0.997
1	1	1	0.992	1.074	0.992	0.997	1.377	0.997	1.009	1.065	1.009	0.996	0.996	0.996
1	1.8	1	0.785	1.049	0.785	0.997	1.478	0.997	0.909	1.449	0.909	0.997	1.795	0.997

Tabelle 4.2: Numerisch berechnete Werte für σ_{ik} and μ_{ik} bei gegebenen $\tilde{\sigma}_{ij}$ und $\tilde{\mu}_{ij}$ in Abhängigkeit der Wahl des Potentials.

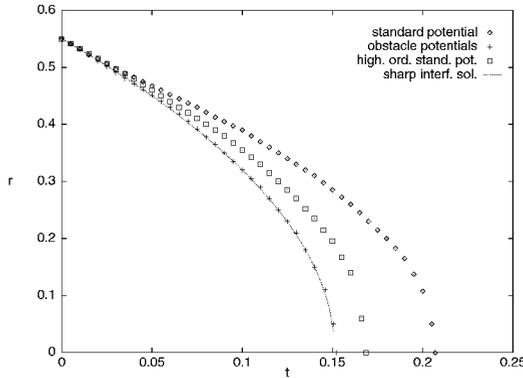


Abbildung 4.6: Zeitliche Entwicklung einer radialen Phasengrenze bei der Wahl verschiedener Potentialfunktionen $\Psi_w, \Psi_{ob}, \Psi_w^h$ und Ψ_{ob}^h .

Abschließend wird das Wachstum einer planaren Front unter dem Einfluß treibender Kräfte $\chi(\phi)$ für den Datensatz $(\tilde{\sigma}_{12}, \tilde{\sigma}_{23}, \tilde{\sigma}_{31}) = (1, 1, 1)$, $(\tilde{\mu}_{12}, \tilde{\mu}_{23}, \tilde{\mu}_{31}) = (1, 1, 1)$ studiert. In Tabelle 4.3 sind die Ergebnisse der simulierten Werte $\mu_{12} = -|\vec{v}_{n12}|/m_1$ für die vier Potentiale aufgelistet. Mit allen vier Potentials lassen sich gute Ergebnisse bezüglich $\tilde{\mu}_{12} \approx \mu_{12}$ erzielen, wobei die beiden *Multi-Obstacle* Potentiale leicht besser sind.

Ψ	m_1	-4	-2	-1	0.5	1	2	3	4	6	8	12
Ψ_w	$ \vec{v}_{n_{12}} $	-3.864	-1.964	-1	0.507	1.015	2.058	3.159	4.192	6.354	8.768	13.032
	μ_{12}	0.966	0.982	1	1.014	1.015	1.029	1.053	1.048	1.059	1.096	1.086
Ψ_{ob}	$ \vec{v}_{n_{12}} $	-4.436	-2.000	-1	0.500	1.000	2.000	3.000	3.968	6.000	7.864	11.280
	μ_{12}	1.109	1.000	1	1.000	1.000	1.000	1.000	0.992	1.000	0.983	0.940
Ψ_w^h	$ \vec{v}_{n_{12}} $	4.044	-2.030	-1	0.500	1.000	2.058	3.057	4.084	6.174	8.240	12.432
	μ_{12}	1.011	1.015	1	1.000	1.000	1.029	1.019	1.021	1.029	1.030	1.036
Ψ_{ob}^h	$ \vec{v}_{n_{12}} $	3.956	2.000	-1	0.500	1.000	2.000	3.000	3.940	5.910	7.768	10.556
	μ_{12}	0.989	1.000	1	1.000	1.000	1.000	1.000	0.985	0.985	0.971	0.913

Tabelle 4.3: Berechnete Mobilitäten μ_{12} für verschiedene Potentiale und verschiedene treibende Kräfte $\Delta m = m_2 - m_1$.

Die Auswertung aller durchgeführten und oben beschriebenen numerischen Untersuchungen ergibt zusammenfassend, daß für die getesteten Parametersätze das Potential $\Psi_{ob}^h(\phi)$ bei geeignetem σ_{ijk} , z. B. $\sigma_{ijk} = 5$ die besten Kalibrierungseigenschaften mit $\sigma_{ik} \approx \tilde{\sigma}_{ik}$ und $\mu_{ik} \approx \tilde{\mu}_{ik}$ aufweist. Es liefert in allen diskutierten Situationen eine überzeugende Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen. Daher wird für alle weiteren Simulationen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, das Potential $\Psi_{ob}^h(\phi)$ verwendet. Zusätzlich hat dieses Potential den Vorteil, daß die Grenzflächenregion lokalisiert ist und damit die Phasenfeldgleichungen im Prinzip nur in einer Umgebung der Grenzflächen numerisch gelöst werden müssen. Diese Rechenzeiteffizienz ist bei Simulationen in großen Rechengebieten und bei der Modellierung von Systemen mit einer großen Anzahl von Körnern und/oder Phasen von entscheidender Bedeutung.

Bezüglich der Wahl des Parameters σ_{ijk} in den Potentialen $\Psi_{ob}^h(\phi)$ und $\Psi_w^h(\phi)$ ist anzumerken, daß der Wert für σ_{ijk} nach oben limitiert ist. In der Umgebung des Zentrums des Gibbs-Simplexes gilt $\sigma_{ijk}\phi_i^2\phi_j^2\phi_k^2 \approx \sigma_{ijk}10^{-3}$ oder $\sigma_{ijk}\phi_i\phi_j\phi_k \approx 4\sigma_{ijk}10^{-2}$. Es ist zu fordern, daß diese Terme von Ordnung Eins bezüglich ϵ bleiben. Dies begründet die Wahl von $\sigma_{ijk} = 500$ oder $\sigma_{ijk} = 5$ für Ψ_w^h oder Ψ_{ob}^h .

4.3 Evolution von Tripelpunkten und Stabilität von Quadrupelpunkten

Nachdem geklärt ist, daß $\Psi_{ob}^h(\phi)$ eine geeignete potentielle Energie zur Beschreibung von mehrphasigen Systemen ist, werden nun Phasenkonfigurationen, bestehend aus drei oder vier verschiedenen Phasen, modelliert. Bei der Lokalisierung der Phasengrenzen in N -phasigen Systemen wird nach folgender Strategie verfahren: Das Gibbs-Simplex wird in N Teile aufgeteilt. Die Phase i wird von allen Vektoren ϕ , bei denen ϕ_i größer als alle anderen Komponenten ist, repräsentiert. Mit jeder Phase im System wird eine

bestimmte Farbe assoziiert. Auf diese Weise wird das Rechengebiet in farbige Teilgebiete unterteilt. Die Grenzflächen befinden sich dort, wo zwei benachbarte numerische Zellen unterschiedlicher Farbe nebeneinanderliegen. Die Position eines Tripelpunktes wird numerisch als Maximum von $\phi_1\phi_2\phi_3$ bestimmt. In den folgenden numerischen Simulationen werden die Bewegung von Phasengrenzen und die Entwicklung von Tripel- und Quadrupelpunkten verfolgt und graphisch visualisiert.

Axialsymmetrischer Tripelpunkt

Für verschiedene Oberflächenenergien mit $\tilde{\sigma}_{12} = \tilde{\sigma}_{13} = 1$ und mit variablem $\tilde{\sigma}_{23}$ wird in einer Simulationsserie getestet, ob sich an den Tripelpunkten die dem Youngschen Gesetz (3.30) entsprechende, korrekte Winkelbedingung numerisch einstellt. In Abbildung 4.7 ist exemplarisch die zeitliche Entwicklung der Phasengrenzen und des Tripelpunktes für einen Parametersatz von $(\tilde{\sigma}_{12}, \tilde{\sigma}_{13}, \tilde{\sigma}_{23}) = (1, 1, \sqrt{2})$, der nach Gleichung (3.30) zu den Winkeln $\varphi_1 = 90^\circ$, $\varphi_2 = 135^\circ$, $\varphi_3 = 135^\circ$ korrespondiert, gezeigt. Die Vergrößerung der Tripelpunktumgebung im rechten Bild verdeutlicht, daß sich die Winkel auch numerisch korrekt einstellen. Als Anfangskonfiguration für die Simulation wurde eine auf die Seite gekippte T -förmige Anordnung mit Phase 1 links, Phase 2 rechts oben und Phase 3 rechts unten und mit Winkeln, die das Youngsche Gesetz verletzen, gewählt. Im System gibt es keine äußeren, treibenden Kräfte, d.h. $\chi(\phi) \equiv 0$. Direkt nach Beginn der Simulation stellt sich als erstes die korrekte Winkelbedingung ein. Anschließend ändern die Phasengrenzen krümmunggetrieben ihre Form bis sich schließlich ein Profil einstellt, das sich unverändert fortbewegt. Zuletzt verschwindet die Phasengrenze, die aus den Phasen 2 und 3 gebildet wird, und der Tripelpunkt trifft auf den rechten Rand des Rechengebietes. Durch die Tendenz, die Krümmung zu minimieren, schrumpfen die Phasengrenzen aus den Phasen 1 und 2 bzw. aus den Phasen 1 und 3 in Richtung der Ecken des Rechengebietes.

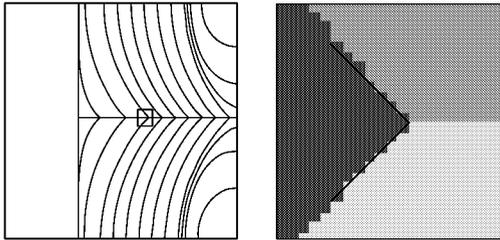


Abbildung 4.7: Simulierte Bewegung der Phasengrenzen und des Tripelpunktes (links) und Ausschnitt des Tripelpunktbereiches (rechts) bei einer axialsymmetrischen Anordnung der Phasen mit Phase 1 links, Phase 2 rechts oben und Phase 3 rechts unten. Die Oberflächenenergien wurden $(\tilde{\sigma}_{12}, \tilde{\sigma}_{13}, \tilde{\sigma}_{23}) = (1, 1, \sqrt{2})$ gewählt und führen zu den Winkeln $(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3) = (90^\circ, 135^\circ, 135^\circ)$.

Das sich nach der Einstellung der Winkel konstant fortbewegende Profil der Phasengrenzen kann für das *Sharp Interface* Modell, bestehend aus den Gleichungen (3.16), (3.28) und (3.31), analytisch konstruiert werden. Die Konstruktion ist im Anhang der Arbeit von H. Garcke, B. Nestler und B. Stoth in [55] zu finden. Außerdem ist dort gezeigt, daß dieses stabile Profil exponentiell anziehend ist. Für die Simulation aus Abbildung 4.7 kann die Transportgeschwindigkeit an verschiedenen Stellen der 1 – 2 und 1 – 3 Phasengrenzen in y - Richtung ermittelt werden. Der Verlauf der lokalen Transportgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Zeit ist in Abbildung 4.8 aufgetragen. Es ist zu erkennen, daß die lokalen Geschwindigkeiten der Phasengrenzen gegen die explizite Lösung des *Sharp Interface* Problems konvergieren.

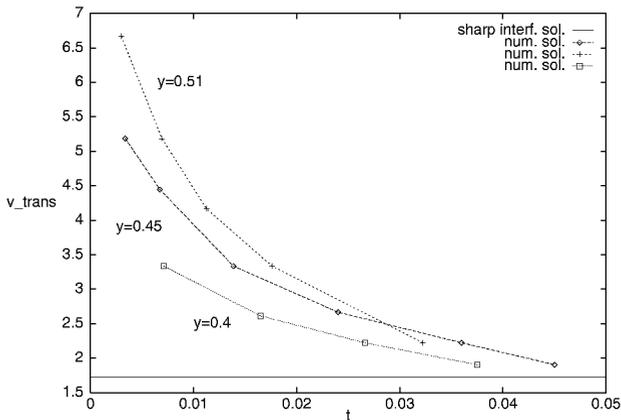


Abbildung 4.8: Simulierte Transportgeschwindigkeiten an verschiedenen Stellen der 1 – 2 bzw. 1 – 3 Phasengrenze in Abhängigkeit der Zeit und im Vergleich mit der sich konstant fortbewegenden Lösung des *Sharp Interface* Problems.

Im linken Diagramm der Abbildung 4.9 wird das, in der Simulation beobachtete Profil der 1 – 3 Phasengrenze mit der analytisch berechneten Lösung verglichen. Das rechte Diagramm der Abbildung illustriert den funktionellen Zusammenhang zwischen der Transportgeschwindigkeit und dem Winkel φ_1 , der von der 1 – 2 und der 1 – 3 Phasengrenze eingeschlossen wird. Auch in diesem Aspekt stimmen für den betrachteten Winkelbereich $80^\circ \leq \varphi_1 \leq 160^\circ$ die simulierten Werte mit den, im Anhang von [55] hergeleiteten theoretischen Größen überein.

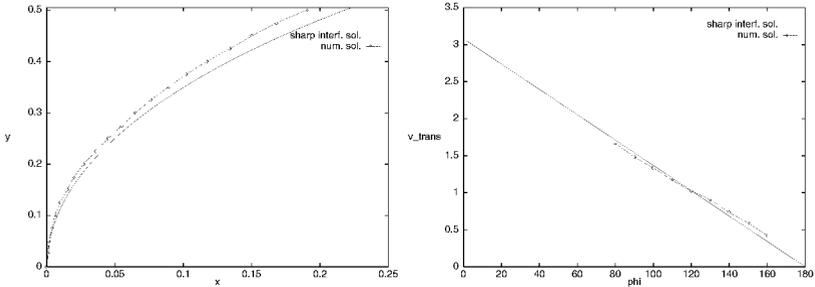


Abbildung 4.9: Vergleich des Profils der simulierten 1 – 3 Phasengrenze mit der konstant bewegten *Sharp Interface* Lösung (links). Berechnete Transportgeschwindigkeiten als Funktion des Winkels φ_1 am Tripelpunkt im Vergleich mit den theoretischen Vorhersagen für einen Winkelbereich von $80^\circ \leq \varphi_1 \leq 160^\circ$ (rechts).

Axialsymmetrischer Tripelpunkt mit treibenden Kräften

Unter Beibehaltung der für die Simulation in Abbildung 4.7 verwendeten Oberflächenenergien werden dem System nun treibende Kräfte $\chi(\phi) \neq 0$ mit den Parametern $m_1 = 1$, $m_2 = 2$, $m_3 = 1$ hinzugefügt. Das Resultat dieser Simulation ist in Abbildung 4.10 (links) gezeigt. Obwohl die Anfangsdaten und die Werte der Oberflächenenergien axialsymmetrisch sind, wird durch die treibenden Kräfte die Symmetrie gebrochen. Die Phase 2 (rechts oben) hat eine höhere Energie, so daß es für das System effizient ist, die Fläche der Phase 2 zu reduzieren.

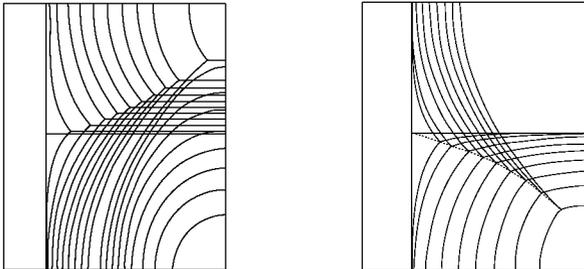


Abbildung 4.10: Tripelpunktbewegung, angetrieben durch Oberflächenspannungen und treibende Kräfte (links) mit Tripelpunktswinkeln $(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3) = (90^\circ, 135^\circ, 135^\circ)$. Bewegung eines isotropen Tripelpunktes ohne treibende Kräfte, mit drei verschiedenen Oberflächenenergien $(\bar{\sigma}_{12}, \bar{\sigma}_{13}, \bar{\sigma}_{23}) = (1/\sqrt{3}, 1, 2/\sqrt{3})$ und mit den entsprechenden drei verschiedenen Winkeln $(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3) = (90^\circ, 120^\circ, 150^\circ)$ (rechts).

Isotroper Tripelpunkt ohne Symmetrie und ohne treibende Kräfte

Im allgemeinsten Fall eines isotropen Tripelpunktes besitzen alle drei Oberflächenenergien unterschiedliche Werte. Die Simulation in Abbildung 4.10 (rechts) zeigt die Formation der Phasengrenzen bei einer Wahl der Oberflächenenergien von $(\tilde{\sigma}_{12}, \tilde{\sigma}_{13}, \tilde{\sigma}_{23}) = (1/\sqrt{3}, 1, 2/\sqrt{3})$. Diese Werte korrelieren nach dem Youngschen Gesetz mit den Tripelpunktswinkeln $(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3) = (90^\circ, 120^\circ, 150^\circ)$, die sich auch in der Simulation schon nach kurzer Rechenzeit messen lassen. Der Pfad, den der Tripelpunkt mit der Zeit zurücklegt, ist in Abbildung 4.10 (rechts) als gestrichelte Linie gekennzeichnet.

Stabilität von Quadrupelpunkten

Als Anfangsbedingung für die Simulation zur Untersuchung der Stabilität von Quadrupelpunkten werden vier Phasen ($N = 4$) in einer symmetrischen, kreuzförmigen Konfiguration angeordnet. Die Phasen sind von links nach rechts und von oben nach unten mit $1, \dots, 4$ durchnummeriert. Dem Vektor ϕ ist in der Phase 1 eine kleine Störung aufgeprägt. Die Oberflächenenergien der, in der Anfangskonfiguration sichtbaren Phasengrenzen werden mit den Werten $\tilde{\sigma} := \tilde{\sigma}_{12} = \tilde{\sigma}_{13} = \tilde{\sigma}_{24} = \tilde{\sigma}_{34} = 1$ belegt. In den drei Experimenten von Abbildung 4.11 wird die Stabilität von Quadrupelpunkten in Abhängigkeit von der Wahl der beiden verbleibenden, „versteckten“ Oberflächenenergien simuliert. Dabei werden die folgenden Fälle getestet

- $\tilde{\sigma}_{23} = \tilde{\sigma}_{14} = 1$,
- $\tilde{\sigma}_{23} = \tilde{\sigma}_{14} = 1.4$ und
- $\tilde{\sigma}_{23} = \tilde{\sigma}_{14} = 1.9$.

In den ersten beiden Fällen sind die Quadrupelpunkte instabil und zerfallen in zwei Tripelpunkte. Dabei läuft das Auseinanderbrechen des Quadrupelpunktes im zweiten Experiment, bei dem die „versteckten“ Oberflächenenergien mit $\tilde{\sigma}_{23} = \tilde{\sigma}_{14} = 1.4$ größer sind als im ersten Experiment mit $\tilde{\sigma}_{23} = \tilde{\sigma}_{14} = 1$, langsamer ab als im ersten Experiment. Für den dritten Fall mit $\tilde{\sigma}_{23} = \tilde{\sigma}_{14} = 1.9$ erweist sich der Quadrupelpunkt stabil. Diese Beobachtungen werden durch theoretische Ergebnisse von J. W. Cahn, E. A. Holm und D. J. Srolovitz [72] gestützt, die voraussagen, daß ein Quadrupelpunkt instabil ist, falls $\tilde{\sigma}_{23}, \tilde{\sigma}_{14} < \sqrt{2}\tilde{\sigma}$ und stabil ist, falls $\tilde{\sigma}_{23}, \tilde{\sigma}_{14} > \sqrt{2}\tilde{\sigma}$. Diese Bedingung kann graphisch so interpretiert werden, daß ein Quadrupelpunkt sich in zwei Tripelpunkte aufteilt, falls die äußeren Winkel der Tripelpunkte größer sind als die entsprechenden Winkel im Quadrupelpunkt. Ausgedrückt in Energien kostet es das System im dritten Fall mit $\tilde{\sigma}_{23}, \tilde{\sigma}_{14} > \sqrt{2}\tilde{\sigma}$ zuviel Energie, eine neue 2 – 3 oder 1 – 4 Phasengrenze zu bilden, so daß der Quadrupelpunkt stabil zusammenhält.

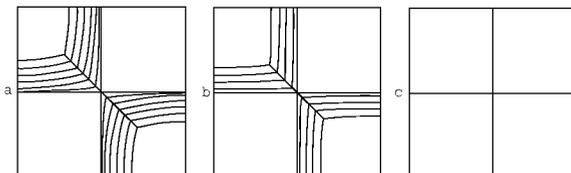


Abbildung 4.11: Numerische Simulationen zur Stabilitätsanalyse von Quadrupelpunkten bei unterschiedlicher Wahl der „versteckten“ Oberflächenenergien: $\tilde{\sigma}_{23} = \tilde{\sigma}_{14} = 1$ (links), $\tilde{\sigma}_{23} = \tilde{\sigma}_{14} = 1.4$ (Mitte) und $\tilde{\sigma}_{23} = \tilde{\sigma}_{14} = 1.9$ (rechts). Nur für die Situation im rechten Diagramm ist der Quadrupelpunkt stabil. Die Position der Phasengrenzen ist links für die Zeitschritte $t = 0, 0.06, 0.12, 0.18, \dots, 0.36$, in der Mitte für $t = 0, 0.24, 0.48, 0.72, 0.96$ und rechts bis zur Zeit $t = 2$ gezeigt.

4.4 Kornreifung und Kornwachstum

Die Komponenten des Phasenfeldvektors $\phi(\vec{x}, t)$ können die unterschiedlichen Kristallorientierungen der Körner in einem polykristallinen Material repräsentieren. Durch diese Identifikation der einzelnen Phasenfelder kann das Multi-Phasenfeldmodell Kornwachstumsphänomene beschreiben. Mit den Daten $N = 4$, $\epsilon = 0.02$, $h = 0.0033$ und mit gleichen Oberflächenenergien $\sigma_{ik} = 1$ wurde das Szenario in Abbildung 4.12 gerechnet, bei dem sich erwartungsgemäß 120° Winkel an den Tripelpunkten einstellen.

In der Simulation lassen sich die charakteristischen Effekte des von Neumann Gesetz beobachtet. Nach dieser Theorie, die von J. von Neumann in [73] beschrieben ist, gibt es eine mechanisch stabile Korngrenzenanordnung von sechseckigen Körnern mit 120° Winkeln in den Ecken. Als ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 4.12 ein Korn, das sich in seiner Größe nicht ändert, mit einem Kreis markiert. Körner mit mehr als sechs Ecken haben die Tendenz zu wachsen und solche mit weniger als sechs Ecken schrumpfen. Ein sich verkleinerndes Korn mit fünf Ecken ist in den verschiedenen Zeitschritten der Simulation durch ein Kreuz gekennzeichnet. Die Kinetik des Wachstums der Korngröße wird durch eine treibende Kraft beschrieben, die umgekehrt proportional zur Korngröße ist.

Die Bewegung der Korngrenzen und die Richtung ihres Wachstums ist als Schemazeichnung von P. Haasen aus [74] entnommen und in Abbildung 4.13 a) skizziert. Die Kornverteilung einer realen Mikrostruktur wird für das Beispiel eines austenitischen Stahls aus der Arbeit [75] in Abbildung 4.13 b) als Vergleich wiedergegeben. Dieser Vergleich mit einem experimentellen Befund verdeutlicht die sehr gute Anwendbarkeit des entwickelten Multi-Phasenfeldmodells zur Analyse der Mikrostruktur, die sich bei einem Rekristallisationsprozeß bildet.

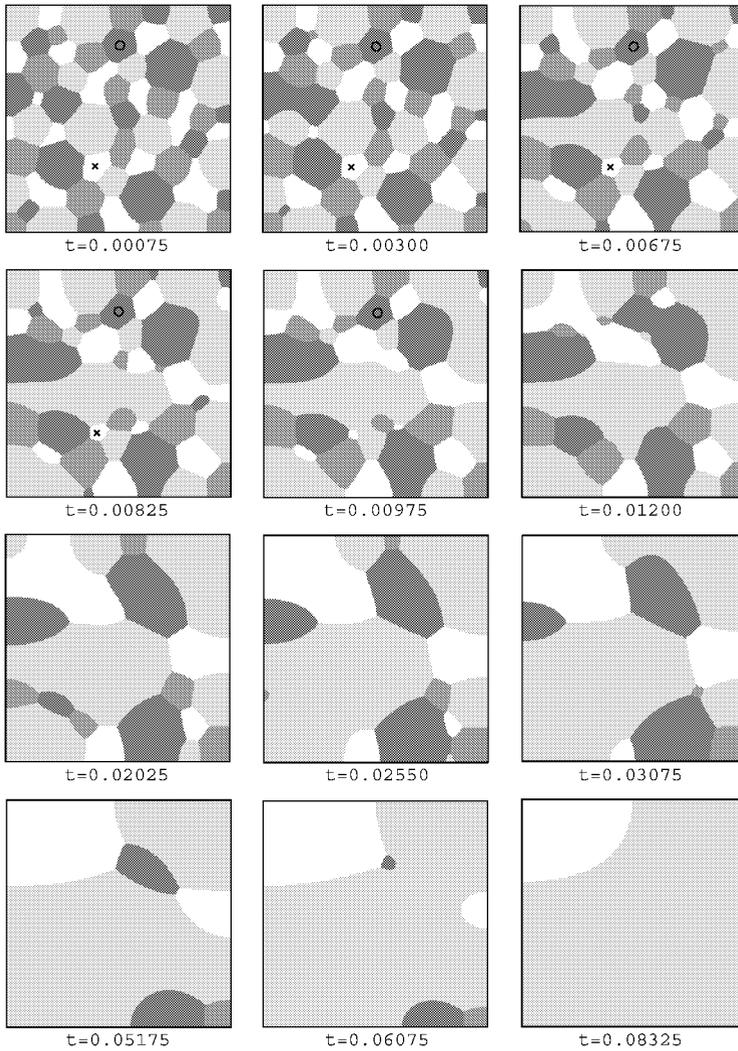


Abbildung 4.12: Simulation von isotropem Kornwachstum mit den charakteristischen Eigenschaften des von Neumann Gesetzes in zwölf Zeitschritten.

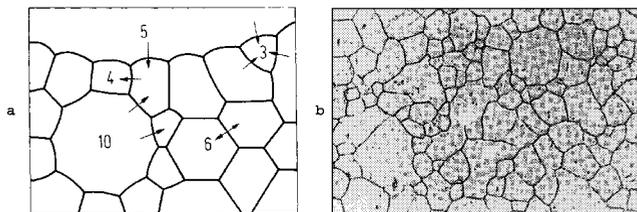


Abbildung 4.13: a) Schematisch dargestellte Korngrenzanordnung von P. Haasen aus [74], bei der die beteiligten Körner eine unterschiedliche Anzahl von Kornecken besitzen, die die Richtung des Wachstums bestimmen. b) Die während eines Rekrystallisationsprozesses gebildete Korngrenzenverteilung in *Fe* aus der Arbeit [75].

Die beiden Simulationen in den Abbildungen 4.14 und 4.15 demonstrieren den Einfluß der Oberflächenenergien der einzelnen Grenzflächen auf die Mikrostrukturentwicklung bei der Rekrystallisation. Die Parameter für die Oberflächenenergien sind in beiden Rechnungen so gewählt, daß jeweils einer der vier möglichen Tripelpunkte im System gezwungen ist, eine 120° Winkelbedingung zu erfüllen und zwar der 123-Tripelpunkt in Abbildung 4.14 und der 124-Tripelpunkt in Abbildung 4.15.

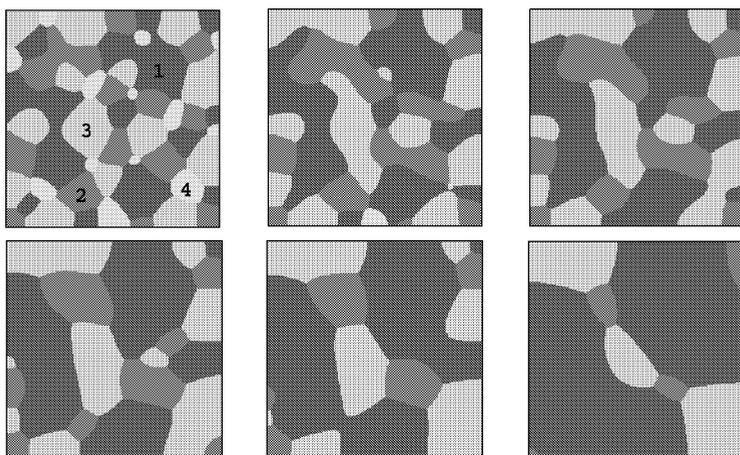


Abbildung 4.14: Simulationen von Kornwachstum jeweils zu den Zeiten $t = 0.00225$, 0.00675 , 0.01125 , 0.02250 , 0.03375 und 0.06750 . Für die Oberflächenenergien wurde der Parametersatz: $\sigma_{12} = 0.500$, $\sigma_{13} = 0.500$, $\sigma_{14} = 1.120$, $\sigma_{23} = 0.500$, $\sigma_{24} = 1.280$ und $\sigma_{34} = 1.374$ verwendet.

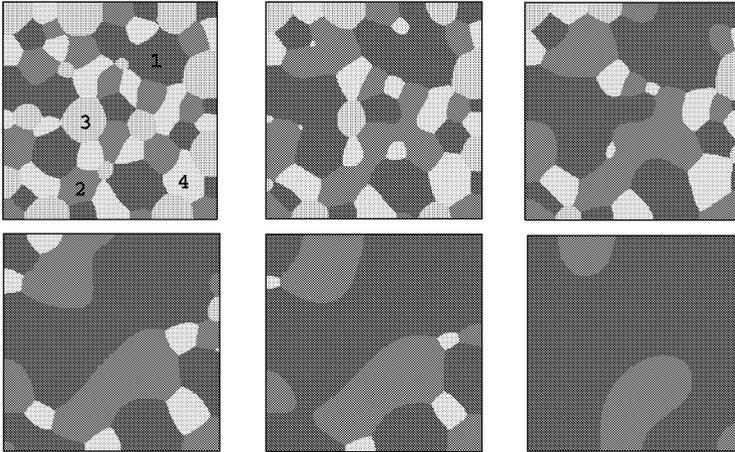


Abbildung 4.15: Simulationen von Kornwachstum jeweils zu den Zeiten $t = 0.00225$, 0.00675 , 0.01125 , 0.02250 , 0.03375 und 0.06750 . Für die Oberflächenenergien wurde der Parametersatz: $\sigma_{12} = 0.500$, $\sigma_{13} = 1.120$, $\sigma_{14} = 0.500$, $\sigma_{23} = 1.280$, $\sigma_{24} = 0.500$ und $\sigma_{34} = 1.374$ verwendet.

Es stellt sich heraus, daß bei dem Vergrößerungsprozeß das Korn, das nicht an der Bildung des 120° Tripelpunktes beteiligt ist, als erstes aus dem System verschwindet. Um einen Vergleich mit der Simulation in Abbildung 4.12, bei der alle Oberflächenenergien gleich sind, zu ermöglichen, ist mit derselben anfänglichen Kornverteilung gearbeitet worden. Diese Ergebnisse sind von B. Nestler in [57] veröffentlicht.

Kapitel 5

Numerische Simulation anisotroper Kornstrukturen

Die in das Funktional $\mathcal{F}(\phi, \nabla\phi)$ eingebaute Anisotropie der Oberflächenenergien führt bei dem Übergang in den *Sharp Interface Limit* zu einem anisotropen mittleren Krümmungsfluß entlang der Phasengrenzflächen, zu einer anisotropen Form des Youngschen Gesetzes an Multipelpunkten mit Herringschen Drehmomenttermen und aufgrund auftretender Scherkräfte zu einer Modifikation der 90° Winkelbedingung an Schnittpunkten der Grenzflächen mit externen Gebietsrändern. Diese Resultate wurden in Kapitel 3 herausgearbeitet. In isotropen Systemen treten an den Grenzflächen nur Tangentialkräfte auf, die versuchen, die Grenzflächen zusammenzuziehen, um so die Energie zu minimieren. In anisotropen Situationen wirken zusätzliche Scherkräfte in Normalenrichtung der Grenzflächen, die bestrebt sind, eine Phasengrenze in eine Richtung mit geringerer anisotroper oder kristalliner Oberflächenenergie zu rotieren. Die Simulationen in diesem Kapitel zeigen, daß es mit dem Multi-Phasenfeldmodell möglich ist, die Effekte der Anisotropie und den Einfluß der zusätzlichen Normalkräfte auf das Verhalten der Grenzflächen auch numerisch zu modellieren. Weitere Literaturstellen hierzu sind von H. Garcke, B. Nestler, B. Stoth [56], von B. Nestler [57] und von B. Nestler, H. Garcke [58].

Es werden zwei verschiedene Arten von Oberflächenanisotropien formuliert und in das Multi-Phasenfeldmodell eingebaut:

- eine glatte Anisotropie mit Oberflächenenergien, die differenzierbar sind und
- eine kristalline Anisotropie mit nichtdifferenzierbaren Oberflächenenergien.

Die Simulationsergebnisse bei glatter Anisotropie werden mit der asymptotischen Analysis in Kapitel 3 und mit den Ergebnissen von H. Garcke, B. Nestler, B. Stoth in [52] und von B. Nestler, A. A. Wheeler in [53] verglichen. Für den kristallinen anisotropen

Fall dienen die theoretischen Vorhersagen von H. Garcke und B. Nestler in [59] und für zweiphasige Systeme die Analysis von G. Bellitini, R. Gogione et al. in [76] als Vergleich. Für den kristallinen Fall hat das zugehörige Wulff-Diagramm bei einer M -fachen Anisotropie die Form eines Polygons mit M Zügen, siehe M. Gurtin [77]. Da es eine Vielzahl von relevanten Anwendungen gibt, bei denen sich das System durch den facettierten Charakter der Phasen- oder Korngrenzen auszeichnet, ist ein besseres Verständnis der Grenzflächenbewegung mit der Hilfe des Phasenfeldzugangs von wertvoller Bedeutung.

5.1 Formulierung glatter und kristalliner Anisotropien

Die Anisotropie der Oberflächenenergie ist, wie in den Gleichungen (2.13) und (2.23) definiert, durch die funktionelle Abhängigkeit der Oberflächenenergieparameter $\Gamma_{ik}(\vec{r}_{ik})$ von der Orientierung der $i-k$ Grenzfläche \vec{r}_{ik} über die Gradientenenergie in das Multi-Phasenfeldmodell eingebaut. Es wird weiter angesetzt, daß sich $\Gamma_{ik}(\vec{r}_{ik})$ schreiben läßt als

$$\Gamma_{ik}(\vec{r}_{ik}) := A_{ik}(\vec{r}_{ik}) |\vec{r}_{ik}|$$

mit der Symmetrieeigenschaft $A_{ik}(\vec{r}_{ik}) = A_{ki}(-\vec{r}_{ik})$. Die Orientierung einer Phasengrenze zwischen den Phasen i und k läßt sich durch die Normale $\vec{n}_{ik} = (\phi_i \nabla \phi_k - \phi_k \nabla \phi_i) / |\phi_i \nabla \phi_k - \phi_k \nabla \phi_i|$ an die Grenzfläche der beiden Phasen ausdrücken. Im isotropen Fall gilt $A_{ik}(\vec{r}_{ik}) = 1$. Die spezielle Definition der glatten und der kristallinen Anisotropie der Oberflächenenergie erfolgt durch das Festlegen eines geeigneten Funktionsausdrucks für $A_{ik}(\vec{r}_{ik})$.

Glatte Anisotropie der Oberflächenenergien

Zur Formulierung einer glatten Anisotropie wird der, für Fest-Flüssig Phasensysteme bewährte Ausdruck von R. Kobayashi [18] auf mehrphasige bzw. polykristalline Systeme erweitert zu

$$A_{ik}^g(\vec{r}_{ik}) = 1 + \delta_{ik} \cos(M_{ik}(\theta - \alpha_{ik})), \quad (5.1)$$

wobei θ den Winkel zwischen der Normalen \vec{n}_{ik} und der x -Achse mißt. M_{ik} realisiert eine M_{ik} -fache Anisotropie, $\alpha_{ik} \in [0, 2\pi)$ beschreibt die relative Orientierung der Anisotropie bezüglich der x -Achse, und $\delta_{ik} \in (-1, 1)$ mißt die Stärke der Anisotropie. Die Stärke der Anisotropie δ_{ik} ist nach M. E. Gurtin [77] beschränkt durch

$$|\delta_{ik}| \leq \frac{1}{M_{ik}^2 - 1}, \quad (5.2)$$

und die Symmetrierelationen $\delta_{ik} = \delta_{ki}$, $M_{ik} = M_{ki}$ und $\alpha_{ik} = \alpha_{ki} \pm \pi$ werden vorausgesetzt.

Falls, wie in Kapitel 4 und in den Arbeiten von H. Garcke, B. Nestler und B. Stoth [52, 55] diskutiert, durch die Wahl des *Bulk*-Potentials $\Psi_{ob}^h(\phi)$ sichergestellt ist, daß die Parameter $\tilde{\sigma}_{ik}$ und $\tilde{\mu}_{ik}$ in den freien Energien gut mit den entsprechenden physikalischen Parametern σ_{ik} und μ_{ik} kalibrieren, gilt als Zusammenhang mit dem *Sharp Interface* Modell die Identität

$$\begin{aligned} \sigma_{ik}(\vec{n}_{ik}) &= \tilde{\sigma}_{ik} A_{ik}^{gl}(\vec{n}_{ik}), \\ \Leftrightarrow \sigma_{ik}(\vec{n}_{ik}) &= \tilde{\sigma}_{ik} (1 + \delta_{ik} \cos(M_{ik}(\theta - \alpha_{ik}))), \end{aligned}$$

wobei \vec{n}_{ik} Einheitsvektor in Normalenrichtung an die Grenzfläche der Phasen i und k ist.

Kristalline Anisotropie der Oberflächenenergien

Das zu kristallinen Anisotropien gehörende Wulff-Diagramm ist ein konvexes Polygonzug, der sich aus bestimmten nichtdifferenzierbaren Oberflächenenergien konstruieren läßt. Für die kristallinen Gradientenenergiekoeffizienten werden folgende Ausdrücke gewählt

$$A_{ik}^{hr}(\vec{r}_{ik}) := \max\{(\vec{r}_{ik}/|\vec{r}_{ik}|) \cdot \vec{s}_{ik}^M; M = 1, \dots, M_{ik}\} \quad (5.3)$$

mit beliebigen Vektoren $\vec{s}_{ik}^M \in \mathbb{R}^3$ und $M_{ik} \in \mathbb{N}$. Für eine M_{ik} -fache Anisotropie und relative Winkel α_{ik} können mit $M = 1, \dots, M_{ik}$ die Vektoren \vec{s}_{ik}^M wie folgt definiert werden

$$\vec{s}_{ik}^M := \left(\cos\left(\frac{M}{M_{ik}}2\pi - \alpha_{ik}\right), \sin\left(\frac{M}{M_{ik}}2\pi - \alpha_{ik}\right) \right). \quad (5.4)$$

Mit dieser Wahl ist das Wulff-Diagramm ein reguläres M_{ik} -Polygon mit M_{ik} Polygonzügen.

Anisotropie der Mobilitäten

Die anisotrope Form des Zeitrelaxationsparameters lautet

$$\beta(\phi, \nabla\phi) = \beta_0 + \sum_{i < j} B_{ij}(\vec{r}_{ik}), \quad \text{mit } \beta_0 \in (0, \infty) \quad \text{und} \quad (5.5)$$

mit $B_{ik}(\vec{r}_{ik}) = B_{ki}(-\vec{r}_{ik})$.

Auf ähnliche Weise wie in Gleichung (5.1) für $A_{ik}^{gl}(\vec{r}_{ik})$ läßt sich für $B_{ik}^{gl}(\vec{r}_{ik})$ der Ausdruck

$$B_{ik}^{gl}(\vec{r}_{ik}) = \beta_{ik} \cos(L_{ik}(\theta - \gamma_{ik})) \quad (5.6)$$

formulieren, wobei $\beta_{ik} \in (-\beta_0, \beta_0)$, $\gamma_{ik} \in [0, 2\pi)$, $L_{ik} \in \mathbb{N}$. Als Symmetrierelationen werden dieselben wie für das Gradientenenergiepotential angenommen.

Die Berechnung der Mobilität nach Formel (3.33) ergibt die Parameterrelation

$$\begin{aligned} \mu_{ik}(\nu) &= \tilde{\mu}_{ik} \frac{\beta_0 + B_{ik}^{gl}(\nu)}{A_{ik}^{gl}(\nu)} \\ \Leftrightarrow \mu_{ik}(\nu) &= \tilde{\mu}_{ik} \frac{\beta_0 + \beta_{ik} \cos(L_{ik}(\theta - \gamma_{ik}))}{1 + \delta_{ik} \cos(M_{ik}(\theta - \alpha_{ik}))}. \end{aligned}$$

In Analogie zu Gleichung (5.3) können kristalline Mobilitätskoeffizienten ausgedrückt werden als

$$B_{ik}^{kr}(\vec{r}_{ik}) := \max\{(\vec{r}_{ik}/|\vec{r}_{ik}|) \cdot \vec{s}_{ik}^L; L = 1, \dots, L_{ik}\} \quad (5.7)$$

mit beliebigen Vektoren $\vec{s}_{ik}^L \in \mathbb{R}^3$ und $L_{ik} \in \mathbb{N}$.

5.2 Diskretisierung des Multi-Phasenfeldmodells

Für die im folgenden vorgestellten Simulationen anisotroper Wachstumsstrukturen wird das Anfangsrandwertproblem (2.9) inklusive anisotroper Gradientenenergien (5.1), (5.3) oder anisotroper Zeitrelaxationsparameter (5.6), (5.7) auf einem rechteckigen Rechengebiet $V = (0, a) \times (0, b) = (0, N_x h) \times (0, N_y h)$ mit einer Zellgröße h und mit einer Anzahl von N_x und N_y Zellen in x - und y -Richtung numerisch gelöst. Um bei Anwesenheit anisotroper Oberflächenenergien eine konsistente Diskretisierung der Randbedingungen mit korrekten Winkelverhältnissen am Rechengebietsrand zu sichern, wird auf der Basis eines finite Differenzenalgorithmus eine spezielle Diskretisierung des Multi-Phasenfeldmodells implementiert. Für diese Diskretisierungsmethode wird ausgenutzt, daß das System die Struktur eines Gradientenflusses besitzt. Unter Verwendung von Vorwärtsdifferenzen als Näherung der Gradiententerme $\nabla \phi$

$$\nabla_+^h \phi = \frac{1}{h} \left(\phi(x+h, y) - \phi(x, y), \phi(x, y+h) - \phi(x, y) \right) \quad (5.8)$$

kann das Ginzburg-Landau Energiefunktional wie folgt in zwei Raumdimensionen diskretisiert werden

$$\mathcal{F}^h(\phi) := \sum_{k,l=0}^{N_x-1, N_y-1} \left[\epsilon g(\phi(kh, lh), \nabla_+^h \phi(kh, lh)) + \frac{1}{\epsilon} \Psi_{ob}^h(\phi(kh, lh)) + \chi(\phi(kh, lh)) \right] h^2. \quad (5.9)$$

Hierbei ist $\mathcal{F}^h(\phi)$ definiert für Funktionen auf dem Gitter $G^h := \{(kh, lh) \in \mathbb{R}^2 \mid k = 0, 1, \dots, N_x; l = 0, 1, \dots, N_y\}$ mit Werten in Σ .

Eine Lösung $\phi : G^h \times (0, T) \rightarrow \mathcal{G}$ des diskreten Gradientenflusses muß per Definition das System von Allen-Cahn Gleichungen

$$\epsilon \beta(\phi, \nabla^h \phi) \phi_t = - \frac{\delta \mathcal{F}^h(\phi)}{\delta \phi} \quad (5.10)$$

erfüllen. In diesem Gleichungssystem werden die Gradienten $\nabla \phi(\vec{x}, t)$ in der Gradientenenergie entsprechend Gleichung (5.8) durch Vorwärtsdifferenzen und auftretende Divergenzoperatoren durch Rückwärtsdifferenzen approximiert. In allen Zellen, für die zur Anwendung des Vorwärtsdifferenzenverfahrens keine entsprechenden Nachbarzellen existieren, werden Rückwärtsdifferenzen eingesetzt. Das *Update* der Zeit wird in einem expliziten finite Differenzenalgorithmus mit einer Zeitschrittweite Δt numerisch gelöst. Wenn $\phi^{m-1}(\vec{x}, t)$ die Lösung von Gleichung (5.10) zur Zeit $(m-1)\Delta t$ ist, dann bestimmt sich die Lösung $\phi^m(\vec{x}, t)$ zur Zeit $m\Delta t$ aus

$$\phi^m = \phi^{m-1} - \frac{\Delta t}{\epsilon \beta(\phi, \nabla^h \phi)} \left(\frac{\delta \mathcal{F}^h(\phi)}{\delta \phi} \right). \quad (5.11)$$

Die Berechnung des Gradientenflusses $\delta \mathcal{F}^h(\phi)/\delta \phi$ erfordert die Bestimmung der Ableitungen von $g(\phi, \nabla \phi)$. Mit der Notation $\vec{R}_{ik} := \phi_i \nabla_{\downarrow}^h \phi_k - \phi_k \nabla_{\uparrow}^h \phi_i = (\phi_i \partial_x^h \phi_k - \phi_k \partial_x^h \phi_i, \phi_i \partial_y^h \phi_k - \phi_k \partial_y^h \phi_i)$ und $\vec{R}_{ik}^{\perp} := (-\phi_i \partial_y^h \phi_k - \phi_k \partial_y^h \phi_i, \phi_i \partial_x^h \phi_k - \phi_k \partial_x^h \phi_i)$, wobei \vec{R}_{ik}^{\perp} der um 90° gedrehte Vektor \vec{R}_{ik} ist, erhält man

$$g_{,\phi_i}(\phi, \nabla \phi) = 2 \sum_{k \neq i} \frac{\tilde{\sigma}_{ik}}{\tilde{\mu}_{ik}} A_{ik}(\vec{R}_{ik}) \nabla \phi_k \cdot \left[A_{ik}(\vec{R}_{ij}) \vec{R}_{ik} + (A_{ik})_{,\theta}(\vec{R}_{ik}) \vec{R}_{ik}^{\perp} \right] \quad (5.12)$$

und

$$g_{,\nabla \phi_i}(\phi, \nabla \phi) = -2 \sum_{k \neq i} \frac{\tilde{\sigma}_{ik}}{\tilde{\mu}_{ik}} A_{ik}(\vec{R}_{ik}) \phi_k \left[A_{ik}(\vec{R}_{ik}) \vec{R}_{ik} + (A_{ik})_{,\theta}(\vec{R}_{ik}) \vec{R}_{ik}^{\perp} \right]. \quad (5.13)$$

Das Vorgehen, zuerst die Ginzburg-Landau Energie zu diskretisieren und anschließend den Gradientenfluß der diskret formulierten Energie zu bestimmen, liefert eine konsistente Diskretisierung der Randbedingungen im finite Differenzenkontext. Falls nicht ausdrücklich anders angegeben, werden die Werte für die Parameter $a = b = 1, \epsilon = 1/10, h = \epsilon/10, \Delta t = h^2/10, \tilde{\mu}_{ik} = 1, \tilde{\sigma}_{ik} = 1, \sigma_{ijk} = 5$ und $m_i = 0$ gewählt.

Die in den folgenden beiden Unterkapiteln aufgeführten Simulationsergebnisse beschäftigen sich mit der Evolution von Phasengrenzen und Tripelpunkten bei Anwesenheit glatt und kristallin anisotroper Oberflächenenergien. Die numerischen Rechnungen sind mit der gerade beschriebenen Diskretisierungsmethode durchgeführt.

5.3 Dynamisches Verhalten anisotroper Phasengrenzen

Durch Implementierung der beiden Anisotropieausdrücke (5.1) und (5.6) wird die numerische Behandlung glatt anisotroper Effekte der Oberflächenenergien und Mobilitäten realisiert. In den folgenden numerischen Experimenten wird der Einfluß der einzelnen, die Anisotropie charakterisierenden Parameter untersucht.

Grenzflächen mit glatter Anisotropie im Innern des Rechengbietes

In Abbildung 5.1 ist die Form der Phasengrenze bei M_{ik} -facher Anisotropie für verschiedene Werte von M_{ik} zu je drei verschiedenen Zeitschritten zu erkennen. Die Ecken der Kristalle sind bei dem Vorliegen einer glatten Anisotropie abgerundet. Das Bestreben, die Krümmung im System zu minimieren, forciert das Auflösen der Partikel.

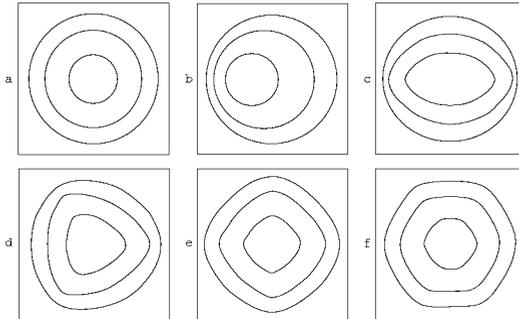


Abbildung 5.1: Auflösen eines Kristalls zu den Zeiten $t = 0.01, 0.04, 0.07$, in a) bis f) für verschiedene Werte $M_{ik} = 0, 1, 2, 3, 4, 6$, $\alpha_{ik} = 0^\circ$ und für die Anisotropiestärken $\delta_{ik} = 0.5, 0.3, 0.12, 0.065, 0.025$ entsprechend der Bedingung (5.2).

Die entwickelte Multi-Phasenfeldmodellierung ermöglicht durch die Wahl des Winkels α_{ik} die Realisierung jeder beliebigen Kornorientierung, ohne daß ein Einfluß des rechteckigen, numerischen Gitters auftritt, Abbildung 5.2.

Der Parameter δ_{ik} ist ein Maß für die Stärke der Anisotropie und beeinflußt die Schärfe der Kristallecken. In Abbildung 5.3 ist die Auswirkung von der Wahl der Größe δ_{ik} auf die Kristallform dargestellt. Bei Werten $|\delta_{ik}| > 1/(M_{ik}^2 - 1)$ wie für Abbildung 5.3 b) und c) ist gemäß der Bedingung (5.2) die Anisotropie instabil. Das zugehörige Wulff-Diagramm und die Kornform weisen scharfe Ecken auf.

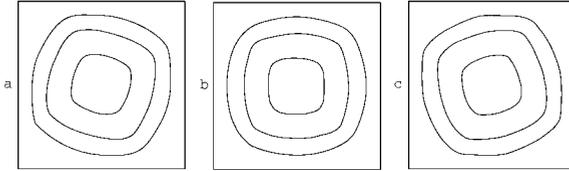


Abbildung 5.2: Kubische Körner ($M_{ik} = 4$) mit verschiedener Kristallorientierung relativ zum numerischen Gitter, a) $\alpha_{ik} = 30^\circ$, b) $\alpha_{ik} = 45^\circ$, und c) $\alpha_{ik} = 60^\circ$ zu den Zeiten $t = 0.01, 0.04, 0.07$.

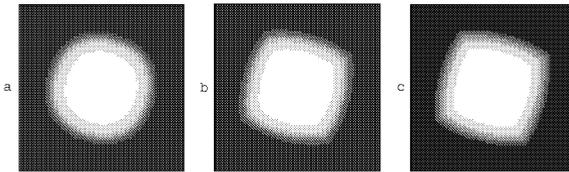


Abbildung 5.3: In Abhängigkeit von dem Anisotropieparameter δ_{ik} nimmt die Schärfe der Kristallecken zu a) $\delta_{ik} = 0.02$, b) $\delta_{ik} = 0.08$ und c) $\delta_{ik} = 0.15$. Die drei Bilder zeigen denselben Zeitschritt.

Abschließend ist anzumerken, daß bei anisotropen Oberflächenenergien die Grenzflächendicke entlang der Grenzfläche lokal variiert. Diese Eigenschaft hängt mit der Tatsache zusammen, daß die Dicke der Grenzfläche, wie von H. Garcke, B. Nestler und B. Stoth in [52] beschrieben, direkt proportional zu $A_{ik}(\vec{r}_{ik})$ ist. In Abbildung 5.4 wird der Effekt am Beispiel $M_{ik} = 1$, $\delta_{ik} = 0.5$ sichtbar. Bei einer höherfachen Anisotropie tritt der Effekt auf einer kleineren Längenskala auf und ist weniger leicht zu erkennen als für den Fall $M_{ik} = 1$. Im Gegensatz hierzu ist bei einer Anisotropie in dem Zeitrelaxationsparameter $\beta(\phi, \nabla\phi)$ die Grenzflächendicke über die gesamte Kristalloberfläche gleich, Abbildung 5.5.

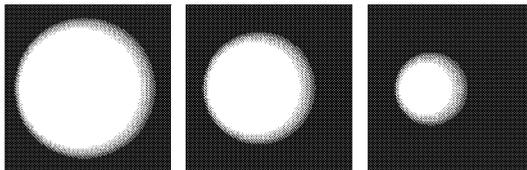


Abbildung 5.4: Lokal variierende Grenzflächendicke aufgrund einer anisotropen Oberflächenenergie ($M_{ik} = 1$, $\delta_{ik} = 0.5$) für die Zeitschritte $t = 0.09, 0.18$ und 0.27 .

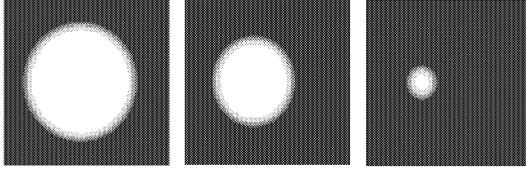


Abbildung 5.5: Unveränderte Grenzflächendicke bei anisotropem Zeitrelaxationsparameter $\beta(\phi, \nabla\phi)$ mit $L_{ik} = 1$, $\beta_{ik} = 0.5$ und bei isotroper Grenzflächenenergie für die Zeitschritte $t = 0.09, 0.18$ und 0.27 .

Grenzflächen mit glatter Anisotropie am Rand des Rechengebietes

Als Anfangskonfiguration für die Simulation in Abbildung 5.6 wird ein scharfes Cosinusprofil gesetzt. Nach Beginn der Simulation wird die Grenzfläche diffus und der anfängliche Winkel zwischen der Grenzfläche und dem Rechengebietsrand verändert sich sehr schnell. Der Grund für die dabei auftretende Abweichung von der 90° Winkelbedingung am Gebietsrand bei isotropen Phasensystemen liegt in den zusätzlichen Herringschen Drehmomenttermen $\sigma'_{ik}(\theta, \varphi) \vec{n}_{ik}$ der Gleichung (3.31). Der sich einstellende Winkel der Grenzfläche mit dem Rechengebietsrand hängt von der Anisotropie der Oberflächenenergie und den gewählten Anisotropieparametern M_{ik} , δ_{ik} und α_{ik} ab. Zur Verringerung der Grenzflächenenergie wird die Grenzfläche im Verlaufe der Simulation gerade.

Aus Gleichung (3.31) läßt sich die folgende implizite Beziehung für den Winkel ϑ , den eine Grenzfläche am rechten Rand bildet, herleiten

$$(1 + \delta_{ik} \cos(M_{ik}(\vartheta - \alpha_{ik}))) \cos \vartheta + \delta_{ik} M_{ik} \sin(M_{ik}(\vartheta - \alpha_{ik})) \sin \vartheta = 0. \quad (5.14)$$

Der Winkel ϑ ist im letzten Bild der Abbildung 5.6, rechts unten gekennzeichnet. Für die gewählten Anisotropiedaten $M_{ik} = 2$, $\alpha_{ik} = 60^\circ$, $\delta_{ik} = 0.3$ ergibt Gleichung (5.14) für diesen Winkel den theoretischen Wert $\vartheta \approx 121.14^\circ$. Im Vergleich dazu wurde aus der numerischen Simulation der Winkel $\vartheta = 121.10^\circ$ gemessen.

Wird eine Simulation mit einer planaren, horizontalen Front und einer 90° Winkelbedingung am Rand gestartet, wirken an der Grenzfläche anisotrope Kräfte, die die Grenzfläche in eine Richtung mit geringerer Energie drehen, Abbildung 5.7. Eine stationäre Winkelbedingung und konstante Phasenzustände sind erreicht, falls sich ein Kräftegleichgewicht eingestellt hat.

Weitere numerische Berechnungen haben gezeigt, daß die Anisotropie des Zeitrelaxationsparameters den Winkel am Rand nicht beeinflusst.

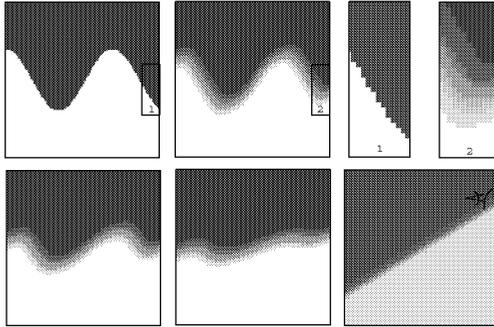


Abbildung 5.6: Evolution einer anfänglich gekrümmten Grenzfläche mit anisotroper Oberflächenenergie ($M_{ik} = 2$, $\alpha_{ik} = 60^\circ$, $\delta_{ik} = 0.3$) für die Zeitschritte $t = 0.000, 0.005, 0.015, 0.030$, und 0.800 . Es stellt sich numerisch ein Winkel von $\vartheta = 121.10^\circ$ am rechten Rand ein, der mit dem theoretischen Wert von $\vartheta = 121.14^\circ$ sehr gut übereinstimmt.

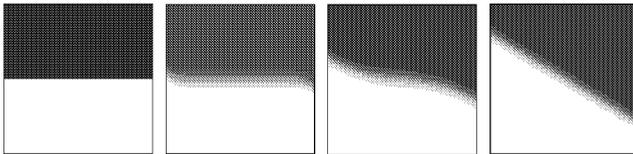


Abbildung 5.7: Scherkräfte, die durch eine anisotrope Grenzflächenenergie mit Daten $M_{ik} = 2$, $\alpha_{ik} = 120^\circ$ und $\delta_{ik} = 0.3$ hervorgerufen werden, rotieren die anfängliche 90° Winkelbedingung am Rechengebietsrand. Die Simulation ist zu den Zeitschritten $t = 0.000, 0.005, 0.050$, und 0.450 dargestellt.

Simulation eines Tripelpunktes mit anisotropen Oberflächenenergien

Zur Bestätigung der analytischen Ergebnisse aus Kapitel 3 und aus der Arbeit von H. Garcke, B. Nestler und B. Stoth [52] wurde eine Simulationsserie von Tripelpunkten durchgeführt. Zwei Beispiele sind in der Abbildung 5.8 a) und b) vorgestellt. Zu Beginn der beiden Simulationen wurden die Phasengrenzen in einer 120° Konfiguration angeordnet. Diese Anfangsbedingung ist durch die schwarzen Linien jeweils im ersten Bild (links) angedeutet. Die Anisotropie in den Oberflächenenergien bewirkt, daß im Gleichgewicht eine von der symmetrischen 120° Bedingung abweichende Winkelrelation erfüllt sein muß, um ein Kräftegleichgewicht zu gewährleisten. Die in Normalenrichtung an den Phasengrenzen wirkenden Herringschen Scherkräfte verändern direkt nach Beginn der Simulation die Winkel am Tripelpunkt.

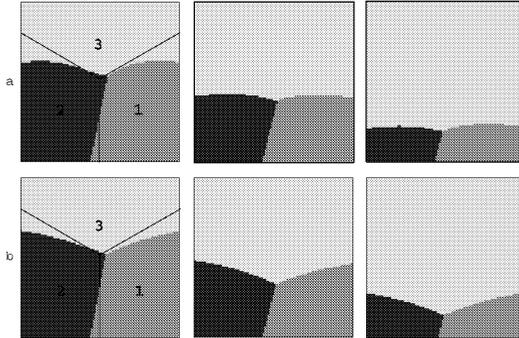


Abbildung 5.8: Bewegung von Tripelpunkten für die Zeitschritte $t = 0.05, 0.25, 0.45$ und für die Parameter $\delta_{ik} = 0.065$, $M_{ik} = 4$. Als relative Winkel wurden a) $\alpha_{12} = 15^\circ$, $\alpha_{13} = 60^\circ$, $\alpha_{23} = 30^\circ$ und b) $\alpha_{12} = 15^\circ$, $\alpha_{13} = 30^\circ$, $\alpha_{23} = 60^\circ$ gewählt.

Ähnlich wie bei isotropen Phasensystemen können Parametersätze zusammengestellt werden, die *Wetting*-Phänomene hervorrufen. Die Simulation in Abbildung 5.9 ist ein Beispiel für das Aufbrechen eines Tripelpunktes durch *Wetting*. Für die Simulation wurden die Anisotropieparameter so gewählt, daß es im Prinzip eine Konstellation der Grenzflächen gibt, für die sich aus der Anfangsbedingung heraus dem Youngschen Gesetz entsprechend Gleichgewichtswinkel entwickeln könnten. Neben der Ausrichtung der Phasengrenzen, für die die Stabilitätsbedingung erfüllt wird, gibt es jedoch bei der speziellen Parameterwahl in der Simulation, Abbildung 5.9 auch Richtungen der Phasengrenzen, für die die Stabilitätsbedingung verletzt wird. Zunächst hat das System das Bestreben, die anfängliche Position der Phasengrenzen zu verändern. Die Simulation ergibt, daß die Phase 1 einen Kanal zwischen den Phasen 2 und 3 bildet und, um die gesamte Oberflächenenergie des Systems zu minimieren, die 2 – 3 Phasengrenze zerstört. Dieses Phänomen kann nach den Überlegungen von J. W. Cahn in [78] und von R. Kikuchi, J. W. Cahn in [79] als *Wetting* interpretiert werden.

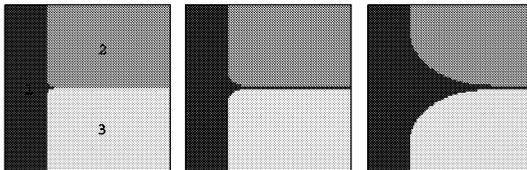


Abbildung 5.9: Simulation von *Wetting* für die Zeitschritte $t = 0.0005, 0.0200, 0.0300$, hervorgerufen durch die Wahl der Anisotropieparameter $M_{ik} = 2$, $\bar{\sigma}_{12} = 1.0$, $\bar{\sigma}_{13} = 0.9$, $\bar{\sigma}_{23} = 1.6$, $\delta_{12} = 0.3$, $\delta_{13} = 0.3$, $\delta_{23} = 0.0$ und $\alpha_{ik} = 0^\circ$.

5.4 Facettiert wachsende Grenzflächen

Mit den in den Gleichungen (5.3) und (5.7) formulierten kristallinen Anisotropien kann das Multi-Phasenfeldmodell zur Beschreibung der Bewegung kristalliner Krümmung in mehrphasigen Systemen verwendet werden. Hierbei sind die Funktionen $A_{ik}(\vec{r}_{ik})$ nichtdifferenzierbar, so daß das Allen-Cahn System nicht wohldefiniert ist. Um dennoch kristalline Anisotropie numerisch zu behandeln, wird wie folgt vorgegangen: In dem Diskretisierungsalgorithmus aus Kapitel 5.2 müssen den partiellen Ableitungen $g_{,\phi_i}(\phi, \nabla\phi)$ und $g_{,\nabla\phi_i}(\phi, \nabla\phi)$ entsprechend den Gleichungen (5.12) und (5.13) Werte zugewiesen werden. Dazu muß die Ableitung $(A_{ik})_{,\theta}(\vec{r}_{ik})$ bestimmt werden und zwar auch an Punkten, an denen die Funktion nichtdifferenzierbar ist und einen Sprung macht. An solchen Punkten wird ein Wert angenommen, der im Sprungintervall liegt. Dieses Vorgehen liefert gute numerische Ergebnisse. Eine rigorose Rechtfertigung steht hierbei noch aus. In allen Simulationen zur kristallinen Anisotropie wird $\beta = 1$ gesetzt. Zum Vergleich mit den Ergebnissen zur glatten Anisotropie aus dem vorherigen Kapitel werden ähnliche Szenarien studiert.

Grenzflächen mit kristalliner Anisotropie im Innern des Rechengebietes

Bei einer kristallinen Anisotropie der Oberflächenenergie bilden sich beim Wachstum der Kristalle in die unterkühlte Schmelze Facetten und scharfe Ecken aus. In Abbildung 5.10 sind die numerisch berechneten Kristallformen für drei verschiedene Anisotropieparametersätze festgehalten. Die Setzung des anfänglichen Keims ist durch eine gestrichelte Linie markiert. Im mittleren Bild wurde die Simulation mit der Wulff-Form als Anfangsbedingung gestartet. Während des Wachstums behält das Korn diese Gestalt unverändert bei. Eine derartige Evolution wird von M. E. Gurtin in [77] und von J. E. Taylor in [80] als Taylor-Lösung bezeichnet.

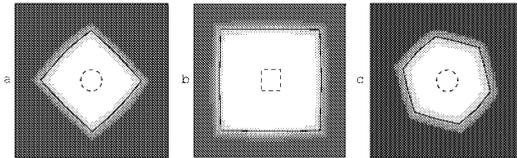


Abbildung 5.10: Facettiertes Kristallwachstum für Anisotropieparameter a) $M_{ik} = 4$, $\alpha_{ik} = 0^\circ$, $m_k = 12$, b) $M_{ik} = 4$, $\alpha_{ik} = 45^\circ$, $m_k = 15$ und c) $M_{ik} = 6$, $\alpha_{ik} = 45^\circ$, $m_k = 12$. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Phasengrenze zu Beginn der Simulation und die durchgezogenen Linien markieren die Position der *Sharp Interface* Lösung zur Zeit $t = 0.03$.

Grenzflächen mit kristalliner Anisotropie am Rand des Rechengebietes

Aus dem anfänglichen Cosinusprofil der Grenzfläche in Abbildung 5.11 bilden sich an der Kristalloberfläche starke Facetten in die, nach dem Wulff-Diagramm ausgezeichneten Richtungen aus. Die Minimierung der Grenzflächenenergie lokal in der Nähe des Gebietsrandes führt dort zu einer Bedingung, die besagt, daß aufgrund auftretender Scherkräfte die Gesamtkraft normal zum Rand wirkt, und daß es keine Kräfte tangential zum Rand gibt.

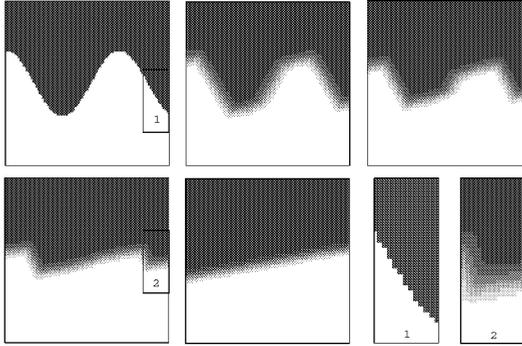


Abbildung 5.11: Entwicklung eines anfänglich glatten Oberflächenverlaufs einer gekrümmten Grenzfläche mit kristallinen Oberflächenenergien $M_{ik} = 4$, $\alpha_{ik} = 60^\circ$ für die Zeitschritte $t = 0.000, 0.005, 0.015, 0.030$ und 0.450 .

Eine theoretische Herleitung der Randbedingung ist für den kristallinen Fall mit nicht-differenzierbaren Oberflächenenergien $\sigma_{ik}(\vec{n}_{ik})$ erstmalig von H. Garcke und B. Nestler in [59] vorgestellt. Unter Verwendung der Definition von Subdifferentialen convexer Funktionen wird in der Arbeit [59] eine kristalline Version des Youngschen Gesetzes an Tripelpunkten und an Randpunkten formuliert. Der Satz von Subdifferentialen für $\sigma_{ik}(\vec{n}_{ik})$ wird mit $\mathcal{D}\sigma_{ik}(\vec{n}_{ik})$ bezeichnet. Bei glatten Oberflächenenergien besteht $\mathcal{D}\sigma_{ik}(\vec{n}_{ik})$ nur aus einem Element und zwar dem lokalen Gradienten von $\sigma_{ik}(\vec{n}_{ik})$, der mit dem Cahn-Hoffman $\vec{\xi}_{ik}^*$ identifiziert werden kann. Bei nicht stetig differenzierbaren $\sigma_{ik}(\vec{n}_{ik})$ besitzt der Satz von Subdifferentialen $\mathcal{D}\sigma_{ik}(\vec{n}_{ik})$ für bestimmte Orientierungen \vec{n}_{ik} mehr als ein Element. In diesem Fall gibt es eine Auswahl von $\vec{\xi}_{ik}^*$ Vektoren für die Orientierung \vec{n}_{ik} .

In [59] wird bewiesen, daß ein Tripelpunkt mit Oberflächenenergien $\sigma_{ik}(\vec{n}_{ik})$ und Normalen \vec{n}_{ik} die kristalline Form des Youngschen Gesetzes erfüllt, falls Vektoren $\vec{\xi}_{ik} \in$

$\mathcal{D}\sigma_{ik}(\vec{n}_{ik})$ existieren, für die gilt

$$\vec{\xi}_{12} + \vec{\xi}_{23} + \vec{\xi}_{31} = \vec{0}. \quad (5.15)$$

Die senkrechten Vektoren $\vec{\xi}_{ik}^{\perp}$ sind Kapillarkräfte im Sinne von M. E. Gurtin [77], die an der $i - k$ Grenzfläche wirken. Daher beschreibt die Identität (5.15) ein Kräftegleichgewicht an einem Tripelpunkt. Die Tangentialkomponente von $\vec{\xi}_{ik}^{\perp}$ vertritt die Oberflächenspannung und die Normalkomponente die Oberflächenscherung.

An Randpunkten wird das Youngsche Gesetz erfüllt, falls ein Vektor $\vec{\xi}_{ik}^{\perp} \in \mathcal{D}\sigma_{ik}(\vec{n}_{ik})$ existiert, so daß

$$\vec{\xi}_{ik}^{\perp} \cdot \vec{\nu}_{\partial V} = 0. \quad (5.16)$$

Hierbei ist $\sigma_{ik}(\vec{n}_{ik})$ die Oberflächenenergie der Grenzfläche, die den Rand schneidet, \vec{n}_{ik} die Normale an die Grenzfläche und $\vec{\nu}_{\partial V}$ die Normale an den Rand. Da $\vec{\xi}_{ik}^{\perp}$ der Kraftvektor an die Grenzfläche ist, sagt Gleichung (5.16) aus, daß es an Randpunkten keine Kräfte in Tangentialrichtung zum Rand gibt.

Bei einer anfänglich planaren, horizontal ausgerichteten Grenzfläche mit kristalliner Anisotropie fangen die Kontaktpunkte der Grenzfläche mit dem Rand direkt nach Beginn der Simulation an, sich zu bewegen, Abbildung 5.12. Entlang der Grenzfläche entstehen scharfe Stufen. Dabei ist das System insgesamt bestrebt, die kristalline Oberflächenenergie zu minimieren und gleichzeitig einen Winkel am Rand einzustellen, der mit dem Kräftegleichgewicht verträglich ist. Die Facette in der Mitte ist weder konvex noch konkav in Bezug auf die benachbarten Facetten und hat in Übereinstimmung mit der Theorie zur Bewegung kristalliner Krümmungen die Geschwindigkeit Null. Nur Facetten, die konvex oder konkav sind, bewegen sich mit einer von Null verschiedenen Geschwindigkeit, die umgekehrt proportional zur Länge der Facette ist. Die Modifikation dieser Gesetzmäßigkeit für Facetten, die den Gebietsrand schneiden, ist von H. Garcke und B. Nestler in [59] ausführlicher beschrieben.

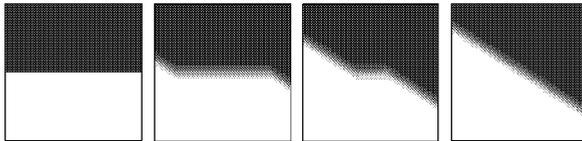


Abbildung 5.12: Simulation der zeitlichen Entwicklung einer kristallin anisotropen Grenzfläche mit Anisotropieparametern $M_{ik} = 4$, $\alpha_{ik} = 10^\circ$ für die Zeitschritte $t = 0.00, 0.05, 0.30$, und 0.55 .

Simulation von Tripelpunkten mit kristallinen Oberflächenenergien

Bei den in den Abbildungen 5.13 und 5.14 wiedergegebenen Simulationen von Tripelpunkten mit kristallinen Oberflächenenergien treten während der Korngrenzenbewegung scharfe Ecken und Kanten entlang der Grenzflächen auf. Hervorgerufen durch die induzierte Anisotropie gelten an den Tripelpunkten von 120° verschiedene Winkelbedingungen. In den Simulationen werden die nach der Theorie lokal an den Tripelpunkten erwarteten Winkeleinstellungen im Kräftegleichgewicht beobachtet. Für unterschiedlich feine, numerische Gitter wurde in einer Simulationsserie getestet, daß sich die korrekten Tripelpunktwinkel unabhängig von der Wahl der Zellgröße h einstellen.

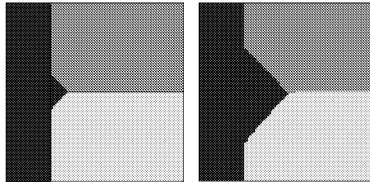


Abbildung 5.13: Simulation eines kristallinen Tripelpunktes zu den Zeiten $t = 0.008, 0.064$ und mit Anisotropiedaten $M_{ik} = 4, \alpha_{ik} = 0^\circ$, die den Winkeln $90^\circ, 135^\circ$ und 135° entsprechen.

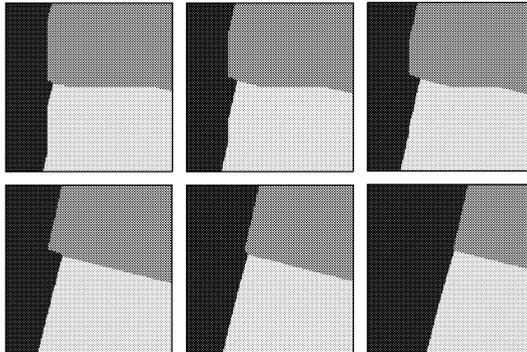


Abbildung 5.14: Kristalline Korngrenzen- und Tripelpunktbewegung für die Parameter $M_{ik} = 4, \alpha_{ik} = 30^\circ, h = 0.005$ und $t = 0.004, 0.010, 0.016, 0.048, 0.144$ und 0.432 .

Kristallines Kornwachstum

Als Anwendung des Multi-Phasenfeldmodells wird in Abbildung 5.15 die Simulation eines Vielkornsystems mit vier kristallographischen Orientierungen und einer sechsfachen kristallinen Anisotropie in den Oberflächenenergien gezeigt.

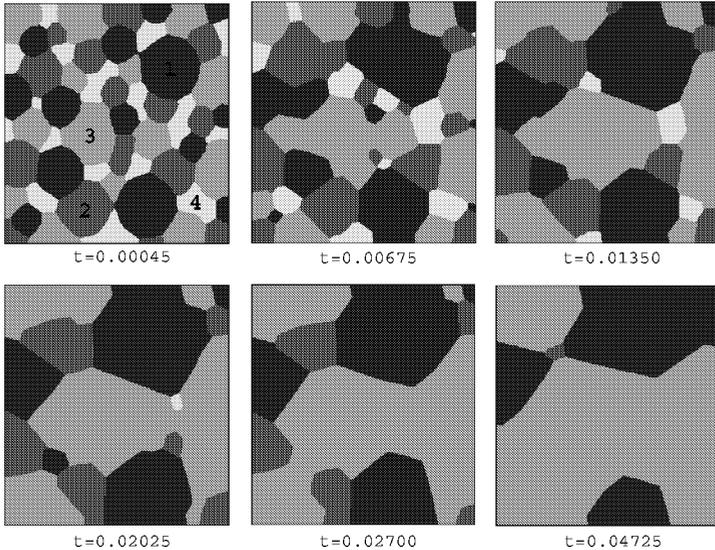


Abbildung 5.15: Simulation von kristallinem Kornwachstum bei sechsfacher Anisotropie $M_{ik} = 6$ und bei relativen Winkeln $\alpha_{12} = 30^\circ$, $\alpha_{13} = 45^\circ$, $\alpha_{14} = 90^\circ$, $\alpha_{23} = 15^\circ$, $\alpha_{24} = 60^\circ$, und $\alpha_{34} = 45^\circ$.

Kapitel 6

Modellierung von Kornwachstum in dünnen, metallischen Filmen

Zur Modellierung von Grenzflächen in polykristallinen, dünnen, metallischen Filmen mit kubischen Gittern werden auf der Basis von Korngrenzensymmetrien und von geometrischen Argumenten geeignete kristalline Oberflächenenergien eingeführt. Diese kristallinen Energien werden in das Multi-Phasenfeldmodell eingebaut mit dem Ziel, die Evolution und die Symmetrieeigenschaften facettierter Korngrenztripelpunkte in heteroepitaxial wachsenden Mikrostrukturen zu simulieren. Eine ausführliche Beschreibung der theoretischen und numerischen Ergebnisse dieses Kapitels wird in den Arbeiten von H. Garcke, B. Nestler [59] und von B. Nestler, H. Garcke [58] gegeben.

Bei den numerischen Simulationen wird besonderes Augenmerk auf die Symmetrieeigenschaften benachbarter Tripelpunkte in trikristallinen dünnen Filmen gelegt und ein Vergleich sowohl mit entsprechenden experimentellen Beobachtungen an Aluminiumfilmen von U. Dahmen und N. Thangaraj in [81, 82] als auch mit theoretischen Vermutungen von J. W. Cahn und G. Kalonji in [83] angestellt. In Übereinstimmung mit den Experimenten verdeutlichen die Simulationen, daß zwei benachbarte Tripelpunkte stets verschiedenen Symmetrieklassen angehören und daher unterschiedlichen Winkelbedingungen genügen. Nur dann, also bei unterschiedlicher Symmetrie, ist gewährleistet, daß jeder der benachbarten Tripelpunkte eine lokale Gleichgewichtsbedingung entsprechend der kristallinen Version des Youngschen Gesetzes (5.15) erfüllt. Besitzen dagegen zwei Tripelpunkte dieselbe Symmetrie, so verletzt mindestens einer der beteiligten Tripelpunkte das kristalline Youngsche Gesetz und ist daher nicht im stationären Gleichgewichtszustand. Grund hierfür ist, daß einige Facetten nicht in die bevorzugten Richtungen der festgelegten Oberflächenenergien orientiert sind. Das System ist dann bestrebt, in ein Kräftegleichgewicht zu relaxieren. Alle auftretenden Tripelpunkte in den simulierten und experimentellen Kornstrukturen gehorchen dem Youngschen Gesetz, das sich ausschließlich durch die Korngrenzenenergien bestimmt. Zusätzliche Tripelpunktenergien werden nicht benötigt um zu klären, welche Tripelpunkte stabil sind.

Die folgenden Anwendungen auf dünne, metallische Filme demonstrieren die generelle Eignung der entwickelten Multi-Phasenfeldmethode zur Beschreibung von Korngrenzbewegung in allgemeinen polykristallinen, dünnen Filmen.

6.1 Motivation

Experimentelle Beobachtungen von U. Dahmen und N. Thangaraj [81, 82] an trikristallinen dünnen Aluminiumfilmen auf einem Siliziumsubstrat haben den Anstoß für die Modellierung der Bewegung facettierter Korngrenzen und Tripelpunkte während der Rekristallisation gegeben. In den Experimenten verfolgen die Autoren das Symmetrieverhalten während des heteroepitaxialen Wachstums kubischer, trikristalliner Aluminiumkornstrukturen von drei unterschiedlich orientierten Körnern. Die Körner des Mikrogefüges sind bezüglich einer gemeinsamen $\langle 001 \rangle$ Richtung gegeneinander um 30° gedreht. Eine typische experimentelle Mikrostrukturaufnahme von zwei benachbarten Tripelpunkten ist in Abbildung 6.1 reproduziert. Das obere und das untere Korn in der Abbildung 6.1 haben dieselbe kristallographische Orientierung. Zu dem Zeitpunkt, an dem die Fotografie angefertigt wurde, war das Gefüge des dünnen Films noch nicht im Gleichgewicht. Die Position der Korngrenzen hat sich nach der Aufnahme noch verändert.

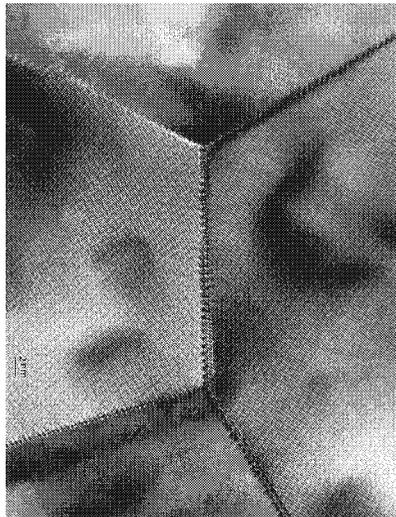


Abbildung 6.1: Symmetrie von zwei benachbarten Korngrenztripelpunkten in einem experimentellen Gefüge einer dünnen, trikristallinen Aluminiumfilmprobe, beobachtet von N. Thangaraj und U. Dahmen [84]. Die Körner haben eine kubische Mikrostruktur und sind um eine gemeinsame $\langle 001 \rangle$ um jeweils 30° gegeneinander gedreht.

In solchen experimentellen Gefügestrukturaufnahmen werden Tripelpunkte mit verschiedenen Symmetrien beobachtet. J. W. Cahn und G. Kalonji wenden in [83] auf Symmetrieargumenten, auf topologischen und geometrischen Eigenschaften basierende Extremalprinzipien an, um die unterschiedlichen Tripelpunkte in den dünnen Filmen zu klassifizieren. Es wird eine Einteilung der Tripelpunkte in zwei Klassen, eine mit hoher und eine mit geringer Symmetrie gefunden. Außerdem heben die Autoren hervor, daß benachbarte Tripelpunkte immer verschiedenen Symmetrieklassen angehören. Zum Beispiel weist der obere Tripelpunkt in Abbildung 6.1 eine Winkelbedingung mit einer höheren Symmetrie von drei 120° Winkeln auf als der untere Tripelpunkt. In dieser symmetrischen Klasse sind die Winkel zwischen den Achsen der kubischen Kristalle über die Korngrenze hinweg 30° und 120° . Am unteren Tripelpunkt fügen sich die drei Körner bei Beibehaltung ihrer kristallographischen Orientierung auf andere Weise zusammen. Eine weniger symmetrische Winkelkonfiguration mit einem 150° und zwei 105° Winkeln stellt sich ein. In diesem Fall sind die Winkel zwischen den kubischen Gitterachsen 60° und 150° .

Die aus den Beobachtungen resultierende Frage von J. W. Cahn, ob es möglich ist, derartige Korngrenzenformationen und Gefügestrukturmerkmale mit einem theoretischen Phasenfeldmodell zu erfassen, ist die Grundlage der Motivation für die im folgenden präsentierte Anwendung des hierzu entwickelten Multi-Phasenfeldmodells. Bei der Modellierung der Symmetrieeigenschaften ist die herausgearbeitete, korrekte Behandlung von Tripelpunkten mit Winkelbedingungen gemäß des Youngschen Gesetzes von entscheidender Wichtigkeit.

6.2 Symmetrie und Energie von Korngrenzen

Durch Überlegungen zur Symmetrie der Korngrenzen können Ausdrücke für die kristalline Anisotropie der Oberflächenenergien spezifiziert werden. Eine achtfache Anisotropie stellt sich zur Simulation von Kornstrukturen, die z. B. bei dem Kornwachstum in dünnen Aluminiumfilmen auftreten, als geeignete Wahl heraus.

Als Ausgangssituation wird eine kubische Mikrostruktur eines dünnen Aluminiumfilms auf einem Siliziumsubstrat betrachtet. Die Mikrostruktur besteht aus drei Körnern, die relativ zueinander um 30° gedreht sind. Zunächst werden die Symmetriecharakteristiken einer facettierten Korngrenze zwischen zwei, um 30° zueinander gedrehten Körnern diskutiert, um darauf aufbauend die komplizierteren, topologischen und kristallographischen Symmetrieeigenschaften während der trikristallinen Kornausbildung zu erläutern. Die Symmetrie der Kornstruktur hängt von den kristallographischen Symmetrien und vom Verhältnis der relativen Orientierungen ab. Die beiden überlagerten kubischen Elementarzellen in Abbildung 6.2 (links) deuten zwei Körner mit einer relati-

ven Drehung von 30° zwischen den kristallographischen Orientierungen an. Es können insgesamt acht Symmetrie- bzw. Spiegelachsen eingezeichnet werden (durchgezogene Linien).

Die Symmetrie- bzw. Spiegelachsen sind bei der Ausbildung der Korngrenzen bevorzugte Richtungen. Nach dem Kriterium *symmetry dictated extrema* [83, 81, 85, 86] sind die Korngrenzen dort im Zustand minimaler Energie. Die Lage der Korngrenzen entlang der Symmetrieachsen ist im rechten Diagramm der Abbildung 6.2 für die Situation eines Korns, das sich im Matrixgefüge eines zweiten Korn mit einer anderen, um 30° gedrehten Orientierung befindetet, gezeichnet. Die Facetten liegen in den Richtungen mit minimaler Grenzflächenenergie.

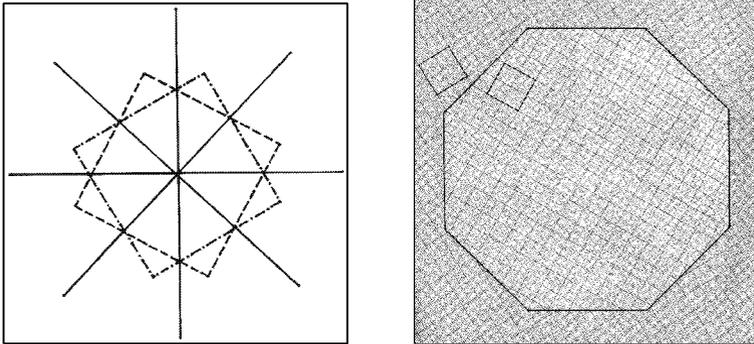


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung der Symmetrie- bzw. Spiegelachsen für zwei kubische Körner mit relativer Orientierung von 30° zueinander (links). Die facettierten Korngrenzen liegen auf den Symmetrieachsen der kubischen Gitter beider Körner (rechts).

Mit diesen Überlegungen wird die konvexe kristalline Grenzflächenenergie aus Gleichung (5.3) nun so gewählt, daß das zugehörige Wulff-Diagramm die Form des Korns aus der Abbildung 6.2 (rechts) hat. Dies wird bei einer Wahl von $M_{12} = 8$ durch den Ausdruck in Gleichung (5.4), der damit eine typische *cusp*-Struktur in acht bevorzugte Richtungen hat, realisiert. Die zugehörige Energie hat die in Abbildung 6.3 (links) dargestellte Form, die zu einem regulären oktagonalem Wulff-Diagramm und daher zu einer oktagonalem Kornform führt. Das Wulff-Diagramm ist ebenfalls in Abbildung 6.3 (links) zu sehen.

Bisher wurden die Oberflächenenergien für eine Korngrenze zwischen zwei kubischen Körnern definiert. Um diese Betrachtungen nun zur Beschreibung einer trikristallinen

Mikrostruktur mit drei um 30° gedrehten Körnern zu erweitern, muß durch Belegung der Indizes unterschieden werden, welches Kornpaar an der Ausbildung der speziellen Korngrenze beteiligt ist. Der Winkel α_{ik} in Gleichung (5.4) drückt die relative Orientierung der Facetten zwischen den Körnern i und k bezüglich der x -Achse aus. Jede der drei paarweisen Kornkombinationen hat acht Symmetrieachsen und somit acht bevorzugte Richtungen für die Facetten. Daher addiert sich die Anzahl der Symmetrieachsen und Facettenrichtungen in einem trikristallinen Gefüge zu vierundzwanzig, Abbildung 6.3 (rechts).

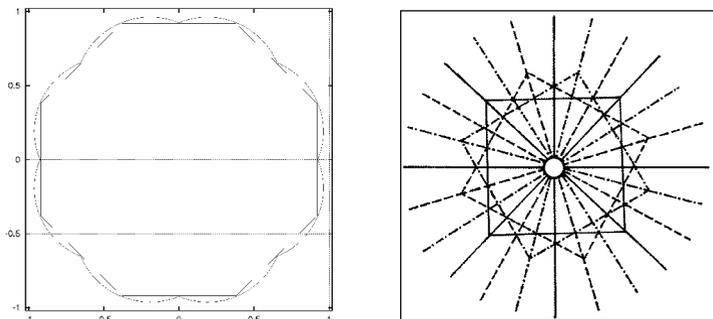


Abbildung 6.3: Polardiagramm der kristallinen Grenzflächenenergie $\sigma_{ik}(\theta)$ und des zugehörigen oktagonalen Wulff-Diagramms (links). Schematische Darstellung der Symmetrieachsen für drei kubische Körner mit einer relativen Orientierung von 30° zueinander (rechts).

6.3 Simulation des Symmetrieverhaltens benachbarter Korngrenztripelpunkte

Die formulierte achtfache, kristalline Grenzflächenenergie wird in das Multi-Phasenfeldmodell eingebaut und in den numerischen Löser implementiert. Die Evolutionsgleichungen (3.9) werden nach dem in Kapitel 5.1 beschriebenen Diskretisierungsalgorithmus auf einem gleichmäßigen, rechteckigen Gitter gelöst. Mit den Parametern $a = b = 3$, $\epsilon = 0.1$, $h = \epsilon/10$, $\Delta t = \frac{h^2}{10}$, $\beta = 1$, $\sigma_{ijk} = 5$ und den relativen Winkeln $\alpha_{12} = 7.5^\circ$, $\alpha_{13} = 22.5^\circ$ und $\alpha_{23} = 37.5^\circ$ lassen sich experimentell beobachtete Kornstrukturen, wie die in Abbildung 6.1 gezeigten, rekonstruieren.

Als Anfangsbedingung wird für die Simulation in Abbildung 6.4 eine mit dem Experiment von N. Thangaraj und U. Dahmen in Abbildung 6.1 identische Kornanordnung und Kornorientierung mit zwei benachbarten Tripelpunkten unterschiedlicher Symmetrie gewählt. Es zeigt sich in der Simulation, daß die anfänglich gesetzte Kornanordnung und die daraus resultierenden Winkelbedingungen der benachbarten Tripelpunkte stabil sind und sich mit der Zeit nicht ändern. Dieses Ergebnis unterstützt und verifiziert die experimentellen Beobachtungen von N. Thangaraj und U. Dahmen [81, 82] und stimmt mit den Symmetriediskussionen von J. W. Cahn und G. Kalonji [83] überein.

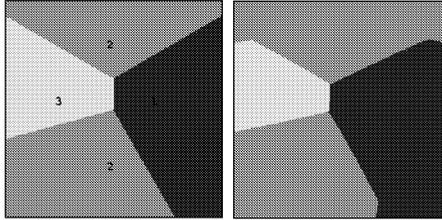


Abbildung 6.4: Simulation eines Tripelpunktes mit symmetrischen 120° Winkeln (oben) in der Umgebung eines Tripelpunktes mit 150° , 105° und 105° Winkeln (unten) zu den Zeiten $t = 0$ und $t = 0.45$. Beide Tripelpunkte erfüllen die kristalline Version des Youngschen Gesetzes und stellen sich als stabil heraus. Dieses Resultat bekräftigt das Postulat in [83], daß zwei benachbarte, stabile Korngrenztripelpunkte immer verschiedenen Symmetrieklassen angehören.

Um die Hypothese, daß benachbarte Tripelpunkte für eine stabile Endformation die Symmetrieklasse wechseln, weiter zu prüfen, wird als Anfangsbedingung für die Simulation in Abbildung 6.5 eine symmetrische Kornkonfiguration mit zwei 120° Winkelbedingungen sowohl am oberen als auch am unteren Tripelpunkt angenommen. In dieser Situation verletzt der untere Tripelpunkt das kristalline Youngsche Gesetz und erweist sich in der Simulation erwartungsgemäß als instabil. In unmittelbarer Umgebung des unteren Tripelpunktes treten direkt nach Beginn der Simulation an den Korngrenzen Kräfte auf, die eine Winkeländerung hin zu einem Tripelpunkt mit einer geringeren Symmetrie von einem 150° und zwei 105° Winkeln verursachen.

Die in den Simulationen zu beobachtenden Facetten mit stabiler Ausrichtung haben Orientierungen, die den Symmetrieachsen der drei zueinander gedrehten kubischen Kristallgitter entsprechen. Die schematische Zeichnung in Abbildung 6.6 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen der Facettenausrichtung und den kubischen Gittern der drei Körner am Beispiel der beiden Simulationen aus den Abbildungen 6.4 und 6.5. Paare kubischer Achsen von zwei verschieden orientierten Gittern treffen sich an den Korngrenzen. Die Korngrenzen selber sind Spiegelachsen der kubischen Gitter.

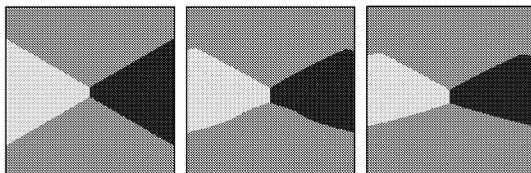


Abbildung 6.5: Simulation von zwei benachbarten Tripelpunkten derselben Symmetrieklasse mit symmetrischen 120° Winkeln zu Beginn der Rechnung. Die Zeitschritte $t = 0, 0.15$ und $t = 0.33$ illustrieren, daß die anfängliche Kornanordnung instabil ist.

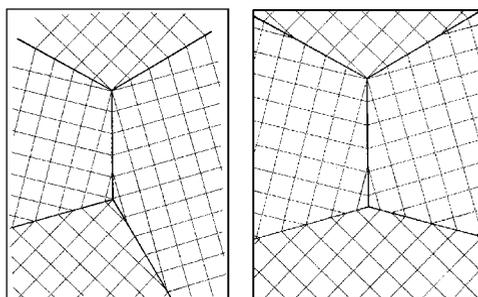


Abbildung 6.6: Schematische Zeichnung der Korngrenzen, die entlang der Symmetrieachsen der kubischen Gitter der drei Kornorientierungen verlaufen.

Bei Fortsetzung der Simulation aus Abbildung 6.5 für größere Zeiten stoßen die beiden Tripelpunkte aufeinander und formen einen Quadrupelpunkt, der seinerseits sofort auseinanderfällt. Die beiden Kristalle mit derselben Orientierung bilden einen gemeinsamen Kanal, Abbildung 6.7. Die so entstehende *dog-bone* Form des Korn wird auch experimentell beobachtet, z. B. von N. Thangaraj, K. H. Westmacott und U. Dahmen in [87].

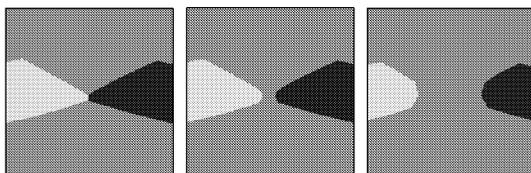


Abbildung 6.7: Zeitliche Fortsetzung der Simulation aus Abbildung 6.5, die zur Kollision der beiden Tripelpunkte und zur Bildung einer *dog-bone* förmigen Struktur mit $t = 0.555$, $t = 0.570$ und $t = 0.675$ führt.

Von H. Garcke und B. Nestler wurde in [59] ein analytisches Kriterium entwickelt, das die Voraussage erlaubt, ob eine bestimmte Winkelkonstellation stabil ist. Hierzu muß durch die Berechnung des Satzes

$$\sum_{i < k} \mathcal{D}\sigma_{ik}(\vec{n}_{ik}) \quad (6.1)$$

die kristalline Version des Youngschen Gesetzes geprüft werden, wobei \vec{n}_{ik} die Normalenvektoren der am Tripelpunkt beteiligten Grenzflächen sind. Unter Anwendung der Gleichung (6.1) erhält man für die beiden Tripelpunkte aus Abbildung 6.4 für den symmetrischen 120° Fall ein reguläres Polygon, Abbildung 6.8 (links) und für den Tripelpunkt mit Winkeln $150^\circ, 105^\circ$ und 105° das Diagramm in Abbildung 6.8 (rechts). Beide Sätze enthalten den Nullvektor. Dies bedeutet, daß sich eine zu Null aufaddierende Linearkombination der am Tripelpunkt wirkenden Kräfte finden läßt. Somit kann für beide Tripelpunkte ein Kräftegleichgewicht hergestellt und das kristalline Youngsche Gesetz erfüllt werden.

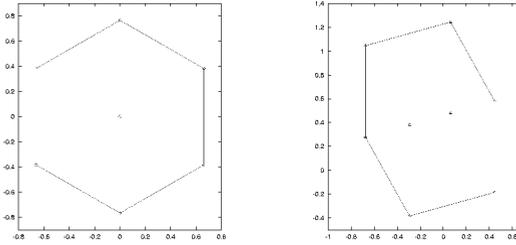


Abbildung 6.8: Analytisch berechnete Sätze $\sum_{i < k} \mathcal{D}\sigma_{ik}(\vec{n}_{ik})$ im linken Diagramm für den oberen und im rechten Diagramm für den unteren Tripelpunkt aus Abbildung 6.4.

Für den Fall zweier benachbarter 120° Tripelpunkte wie in Abbildung 6.5 hat die Simulation ergeben, daß der untere 120° Tripelpunkt instabil ist. Die vergleichende Auswertung der Formel (6.1) liefert das linke Diagramm in Abbildung 6.9. Die Instabilität des Tripelpunktes erklärt sich durch die Tatsache, daß in diesem Satz der Nullvektor nicht enthalten ist, und es folglich keine Linearkombination aus Kräften, die sich zu Null addieren, gibt. Die 120° Winkelbedingung des unteren Tripelpunktes ist keine Gleichgewichtsbedingung. Aus der Instabilität wächst in Abbildung 6.5 eine stabile Kornkonfiguration mit Winkeln von $105^\circ, 105^\circ$ und 150° . Wie das Diagramm in Abbildung 6.9 (rechts) belegt, erfüllt die neu eingestellte Winkelbedingung das Youngsche Gesetz. Eine solche Stabilitätsanalyse kann für jedes Paar benachbarter Tripelpunkte in gleicher Weise durchgeführt werden. Die numerischen, experimentellen und analytischen Resultate lassen übereinstimmend festhalten, daß, falls zwei benachbarte Tripelpunkte zu derselben Symmetrieklasse gehören, einer von ihnen das Youngsche Gesetz verletzt.

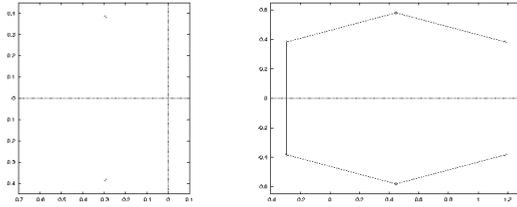


Abbildung 6.9: Analytisch berechnete Sätze $\sum_{i < k} \mathcal{D}\sigma_{ik}(\vec{n}_{ik})$ für den unteren Tripelpunkt aus Abbildung 6.5 zu Beginn der Simulation bei anfänglichen 120° Winkeln (links) und nach Einstellung stabiler Winkel von $105^\circ, 105^\circ$ und 150° (rechts).

Umfangreiche numerische Simulationen mit unterschiedlichen Winkelbedingungen an den Tripelpunkten haben gezeigt, daß alle Tripelpunkte, die von Beginn der Rechnung an stabil bleiben, das kristalline Youngsche Gesetz erfüllen. Dagegen streben alle Tripelpunkte, die das Youngsche Gesetz zu Beginn der Rechnung nicht erfüllen, eine Winkelbedingung an, die wieder ein Kräftegleichgewicht am Tripelpunkt einstellt. Die in Abbildung 6.10 vorgestellte Simulation wurde mit einer willkürlich gesetzten Ausgangskonfiguration gestartet. In dem eingerahmten Ausschnitt des Korngefüges hat das System völlig autonom genau die im Experiment von N. Thangaraj und U. Dahmen (Abbildung 6.10 c) beobachtete Kornkonstellation ausgebildet.

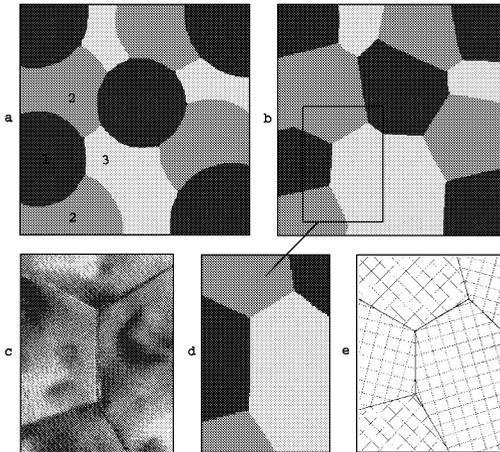


Abbildung 6.10: a) und b) numerische Simulation der Stabilitäts- und Symmetrieeigenschaften von Korngrenztripelpunkten in einer Mikrostruktur mit drei unterschiedlichen Kornorientierungen zu den Zeiten $t = 0.00225$ und 0.0675 , c) experimentelles Korngefüge, [81, 82] im Vergleich mit dem in d) vergrößerten Ausschnitt, e) Schemazeichnung der um 30° zueinander gedrehten kubischen Kristallgitter.

Die drei Dunkelfeldaufnahmen in Abbildung 6.11 a) - c) illustrieren eine typische trikristalline Mikrostruktur mit drei unterschiedlich orientierten (001) Al-Körnern. Die experimentelle Kornstruktur kann durch Überlagerung der Dunkelfeldbilder rekonstruiert werden. Eine vergleichende Simulation mit denselben Kornorientierungen wie im Experiment und mit einer, aus Symmetrieargumenten hergeleiteten Anisotropie visualisiert das Kornwachstum und die Vergrößerung der Struktur durch paarweises Verschwinden von Tripelpunkten und Ausbildung von *dog-bone* förmigen Körnern, Abbildung 6.12.

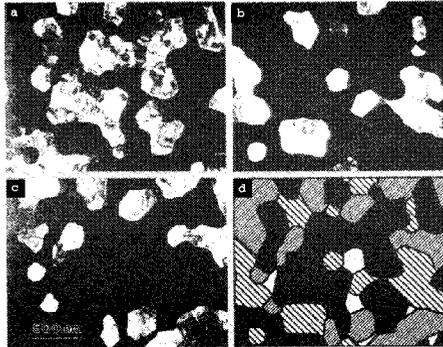


Abbildung 6.11: a) - c) Dunkelfeldaufnahmen einer experimentell beobachteten, trikristallinen Mikrostruktur mit drei um 30° zueinander orientierten Aluminiumkörnern von N. Thangaraj, K. H. Westmacott und U. Dahmen, [87], links und rechts oben. Das Bild d) zeigt die aus den Dunkelfeldaufnahmen rekonstruierten Korngrenzen und die Identifikation der Kornorientierungen anhand unterschiedlicher Graufärbungen.

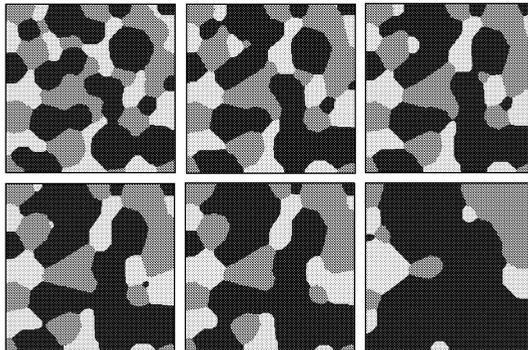


Abbildung 6.12: Numerisch berechnetes Kornwachstum mit denselben Kristallorientierungen wie in dem vergleichbaren experimentellen Korngefüge in Abbildung 6.11, gezeigt für die Zeiten $t = 0.0006, 0.0024, 0.0036, 0.0048, 0.0060$ und 0.0180 .

Kapitel 7

Erweitertes Multi-Phasenfeldmodell für eutektische und peritektische Legierungen

Das in den bisherigen Kapiteln der Arbeit für Systeme mit polykristallinen Mikrostrukturen konzipierte und ausführlich getestete Multi-Phasenfeldmodell wird nun auf thermodynamisch konsistente Weise zur Modellierung mehrphasiger Legierungssysteme weiterentwickelt. Dabei sind die Erweiterungen des Modells allgemein gehalten, um die charakteristischen Phasenübergänge sowohl in binären eutektischen als auch in binären peritektischen Legierungen zu modellieren. Das Modell ist so formuliert, daß die physikalischen Eigenschaften der Phasen, die Kinetik und Dynamik der einzelnen Grenzflächen individuell spezifiziert werden können. Die Typisierung eines Legierungssystems als eutektisch oder peritektisch ist ausschließlich durch die charakteristischen Systemparameter festgelegt. Genau diese Materialdaten steuern auch in dem Multi-Phasenfeldmodell den konkreten Legierungstyp der mehrphasigen Erstarrung. Beim Übergang in den *Sharp Interface* Limes läßt sich aus dem Multi-Phasenfeldmodell durch die Wahl der Systemparameter entweder ein eutektisches oder ein peritektisches Phasendiagramm rekonstruieren. Die Herleitung des erweiterten Multi-Phasenfeldmodells und dessen Anwendung zur Simulation der mehrphasigen Erstarrung in eutektischen und peritektischen Legierungssystemen sind im Detail von B. Nestler und A. A. Wheeler in [60] beschrieben. Zahlreiche Simulationsrechnungen auf der Basis des in diesem Kapitel vorgestellten Modells sind von B. Nestler, P. R. Sahm in [61, 66], von B. Nestler, J. L. L. Rezende in [62], von B. Nestler, V. Pavlik in [64] und von B. Nestler, A. A. Wheeler in [65] veröffentlicht. Über den Inhalt dieses Kapitels und dieser Arbeit hinausgehend wird in einem Artikel von J. Tiaden, B. Nestler et al. [63] ein in das Multi-Phasenfeldmodell integriertes Konzept zur Modellierung der solutalen Diffusion in binären, mehrphasigen Systemen vorgestellt.

Das erweiterte Multi-Phasenfeldmodell ermöglicht die numerische Simulation einer Vielzahl realistischer und experimentell beobachteter Phänomene bei der mehrphasigen Erstarrung. Für eutektische Legierungen wird die zeitliche und räumliche Entwicklung eutektischer Lamellen mit unterschiedlichen Lamellenabständen simuliert. Dabei treten Effekte wie die Selektion eutektischer Lamellen durch konkurrierendes Wachstum benachbarter Lamellen oder *Tip Splitting* einzelner Lamellen auf. Am Beispiel einer *Al – Si* Legierung wird das Wachstum eutektischer Körner numerisch visualisiert. Die simulierten Ergebnisse erweisen sich als konsistent mit den Skalierungsvoraussagen der klassischen Jackson und Hunt Theorie eutektischer Lamellen. Die Simulationen zur peritektischen Phasenumwandlung modellieren Erstarrungsstrukturen, bei denen die peritektische Festphase unterhalb der kritischen, peritektischen Temperatur durch Diffusion in der Flüssigphase entlang der properitektischen Festphase wächst. Bei diesem Prozeß wird die properitektische Phase schließlich von der peritektischen Phase umhüllt, so daß die anschließende peritektische Transformation über Festphasendiffusion auf einer längeren Zeitskala stattfindet.

7.1 Entwicklung des thermodynamisch konsistenten Multi-Phasenfeldmodells

Eutektische und peritektische Legierungen bestehen aus drei Phasen, zwei Festphasen, die mit α und β bezeichnet werden und einer Flüssigphase L . In einem eutektischen System wachsen unterhalb der eutektischen Temperatur die beiden Festphasen aus der Schmelze nach der Reaktion $L \rightarrow \alpha + \beta$. In einem peritektischen System läuft unterhalb der peritektischen Temperatur die peritektische Reaktion $L + \alpha \rightarrow \beta$ ab, indem sich aus der Flüssigphase L und aus der Festphase α eine neue Festphase β bildet.

Bei der Entwicklung des Phasenfeldmodells wird ein dreikomponentiger Phasenfeldvektor $\phi(\vec{x}, t) = (\phi_1(\vec{x}, t), \phi_2(\vec{x}, t), \phi_3(\vec{x}, t))$ benötigt. Die drei Phasen des eutektischen oder peritektischen Systems werden entsprechend der Tabelle 7.1 mit je einer Komponente des Phasenfeldvektors assoziiert.

Phase	Phasenfeld $\phi_k(\vec{x}, t)$	Numerische Ziffer
α - Festphase	$\phi_1(\vec{x}, t) = 1$	1
β - Festphase	$\phi_2(\vec{x}, t) = 1$	2
Flüssigphase L	$\phi_3(\vec{x}, t) = 1$	3

Tabelle 7.1: Identifikation der Fest- und Flüssigphasen in einem eutektischen oder peritektischen System mit Phasenfeldvariablen $\phi_k(\vec{x}, t)$ und numerischen Ziffern k .

Mit der Annahme, daß das System an jedem Punkt im Raum in einem bestimmten Phasenzustand ist, gilt mit Gleichung (2.1) die Bedingung $\phi_1(\vec{x}, t) + \phi_2(\vec{x}, t) + \phi_3(\vec{x}, t) = 1$. Der Multi-Phasensfeldformalismus erlaubt die Beschreibung der drei unterschiedlichen Phasenübergänge: α - Fest/Flüssig, β - Fest/Flüssig und α - Fest/ β - Fest. Zusätzlich zu den drei Phasensfeldern wird eine Variable für die Konzentration $c(\vec{x}, t)$ an Komponente A einer binären $A - B$ Legierung eingeführt. Es wird angenommen, daß das System isotherm und die Temperatur T als Kontrollparameter zu behandeln ist.

Die das Energiedichtefunktional $\mathcal{F}(\phi)$ in Gleichung (2.2) bestimmende Lagrangedichte $\mathcal{L}(\phi, \nabla\phi)$ hängt neben den Phasensfeldern $\phi_i, i = 1, \dots, 3$ und ihren Gradienten $\nabla\phi_i, i = 1, \dots, 3$ außerdem noch von der Konzentrationsvariablen $c(\vec{x}, t)$ ab

$$\mathcal{L}(\phi, \nabla\phi, c; T) = \sum_{i,k=1, i < k}^3 \frac{1}{2} \eta_{ik}^2 [\Gamma_{ik}(\vec{r}_{ik})]^2 + f(\phi, c; T). \quad (7.1)$$

Die freie Bulkenergiedichte $f(\phi, c; T)$ des erweiterten Modells hängt von der Konzentration ab und enthält einen Entropieterm $I(c)$ einer idealen Lösung

$$f(\phi, c; T) = \frac{4}{9\pi^2} \sum_{i,k=1, i < k}^3 W_{ik}(c) \phi_i \phi_k + \sum_i^3 m_i(c; T) \phi_i + \frac{RT}{v_m} I(c), \quad (7.2)$$

wobei R die Gaskonstante und v_m das Molvolumen ist. In den Gleichungen (7.1) und (7.2) wurde für die Parameter η_{ik} und W_{ik} die Substitution $\eta_{ik} \rightarrow \sqrt{\epsilon} \eta_{ik}$ und $W_{ik} \rightarrow W_{ik}/\epsilon$ vorgenommen. Diese Konvention wird für die übrigen Kapitel beibehalten. Zur Akzentuierung der an dieser Stelle diskutierten neuen Aspekte, nämlich, auf welche Weise die Konzentration $c(\vec{x}, t)$ in die freie Energie $f(\phi, c; T)$ einfließt, sind die höheren Ordnungsterme von $\Psi_{ob}^b(\phi, c)$ in dieser Gleichung nicht mitaufgeführt. Bei der späteren numerischen Umsetzung des erweiterten Modells werden die Terme $\sum \sigma_{ijk} \phi_i \phi_j \phi_k$ wieder in das numerische Programm aufgenommen.

Die konzentrationsabhängigen Koeffizienten $W_{ik}(c)$ lassen sich schreiben als

$$W_{ik}(c) = cW_{ik}^B + (1 - c)W_{ik}^A, \quad (7.3)$$

wobei die Größen W_{ik}^A und W_{ik}^B die Höhen der Potentialbarrieren zwischen den Bulkphasen i und k für den Fall reiner Komponente A bzw. B sind. Auf ähnliche Weise können die Funktionen $m_i(c; T)$ durch die Terme $m_i^A(T)$ und $m_i^B(T)$ dargestellt werden

$$m_i(c; T) = c m_i^B(T) + (1 - c) m_i^A(T). \quad (7.4)$$

Hierbei sind $m_i^A(T)$ und $m_i^B(T)$ die Bulkenergien der reinen Zustände A bzw. B mit

$$m_i^A(T) = L^A \left(\frac{T - T_i^A}{T_i^A} \right) + m_3^A(T) \quad \text{und} \quad m_i^B(T) = L^B \left(\frac{T - T_i^B}{T_i^B} \right) + m_3^B(T), \quad (7.5)$$

mit $i = 1, 2$ und mit der Eigenschaft, daß $m_3^B(T) = m_3^A(T) = 0$ ist, angesetzt. Die Parameter L^A, L^B sind die latenten Wärmen pro Volumen und $T_i^A, T_i^B, i = 1, 2$ die Schmelztemperaturen der Festphasen bestehend aus reiner Komponente A und B . Der zusätzliche Term $I(c)$ beschreibt die Mischungsentropie einer idealen Lösung und ist gegeben durch

$$I(c) = c \ln(c) + (1 - c) \ln(1 - c). \quad (7.6)$$

Eine zusätzliche Gleichung für die Konzentration ergänzt den Satz von Evolutionsgleichungen (2.8) zu dem System

$$\phi_i = -\frac{1}{\epsilon \beta(\phi, \nabla \phi)} \frac{\delta \mathcal{F}(\phi, c; T)}{\delta \phi} \quad (7.7)$$

$$c_t = \nabla \cdot \left\{ M(\phi) \left[c(1 - c) \nabla \left(\frac{\delta \mathcal{F}(\phi, c; T)}{\delta c} \right) \right] \right\}, \quad (7.8)$$

wobei $M(\phi)$ definiert ist durch

$$M(\phi) = \frac{v_m}{RT} D(\phi), \quad \text{mit} \quad D(\phi) = \sum_{i=1}^3 D_i \phi_i. \quad (7.9)$$

Die Konstanten $D_i, i = 1, \dots, 3$ sind die Diffusionskonstanten der einzelnen Phasen. Bei metallischen Legierungen haben die Festphasen eine Diffusionskonstante, die vier Größenordnungen kleiner ist als der entsprechende Wert für die Flüssigphasen, d.h. $0 < D_1, D_2 \ll D_3$. Die Form der Differentialgleichungen (7.7) und (7.8) stellt sicher, daß die freie Energie monoton mit der Zeit abnimmt und daß die Gesamtkonzentration im System erhalten bleibt. Die Berechnung der Variationsableitungen ergibt

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} = \frac{1}{\epsilon \beta(\phi, \nabla \phi)} \left\{ \sum_{k \neq i}^3 \eta_{ik}^2 \nabla \cdot [\Gamma_{ik}(\vec{r}_{ik}) \vec{\xi}_{ik} \phi_k] + \sum_{k \neq i}^3 \eta_{ik}^2 \Gamma_{ik}(\vec{r}_{ik}) \vec{\xi}_{ik} \cdot \nabla \phi_k - \frac{4}{9\pi^2} \sum_{k \neq i}^3 W_{ik}(c) \phi_k - [c m_i^B(T) + (1 - c) m_i^A(T)] - \Lambda \right\} \quad (7.10)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \left\{ M(\phi) c(1 - c) \nabla \left[\frac{4}{9\pi^2} \sum_{i < k} (W_{ik}^B - W_{ik}^A) \phi_i \phi_k + \sum_{i=1}^3 (m_i^B(T) - m_i^A(T)) \phi_i \right] + D(\phi) \nabla c \right\}. \quad (7.11)$$

Die Vektoren $\vec{\xi}_{ik}(\vec{r}_{ik}) = \nabla_{\vec{r}_{ik}} \Gamma_{ik}(\vec{r}_{ik})$ sind die verallgemeinerten Cahn-Hoffmann $\vec{\xi}$ -Vektoren für das Multi-Phasenfeldmodell und Λ ist der Lagrange Multiplikator, der der Bedingung $\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 = 1$ Rechnung trägt. Vor der Diskretisierung und Implementierung werden diese Gleichungen in dimensionslose Größen umgeschrieben. Für diesen technischen Aspekt wird auf die Arbeit von B. Nestler, A. A. Wheeler [54] verwiesen.

7.2 Konstruktion von Phasendiagrammen

An einer Grenzfläche aus zwei Bulkphasen i und k mit $\phi_i(\vec{x}, t) + \phi_k(\vec{x}, t) = 1$ läßt sich das oben hergeleitete Multi-Phasenfeldmodell auf ein herkömmliches Standard-Phasenfeldmodell für zweiphasige Systeme wie etwa in [14, 16, 21] zurückführen. Die Ergebnisse im *Sharp Interface* Limes aus Kapitel 3 haben gezeigt, daß das Multi-Phasenfeldmodell die klassischen Gesetze an Grenzflächen und Multipelpunkten erfüllt. Darüber hinaus steht, wie z. B. von A. A. Wheeler, W. J. Boettinger et al. in [14] beschrieben, die Legierungszusammensetzung auf beiden Seiten einer stationären Grenzfläche über eine Tangentenkonstruktion in Zusammenhang mit den freien Gibbs-Oberflächenenergien. Die freien Gibbs-Energien bestimmen daher die Form des Phasendiagramms. Aus den, in Abschnitt 7.1 formulierten freien Energien des Multi-Phasenfeldmodells lassen sich, wie im folgenden erläutert wird, sowohl eutektische als auch peritektische Phasendiagramme konstruieren.

Eutektisches Phasendiagramm

Falls die Schmelztemperaturen $\min(T_1^A, T_2^B) > \max(T_2^A, T_1^B)$ oder $\min(T_2^A, T_1^B) > \max(T_1^A, T_2^B)$ sind, führt die Tangentenkonstruktion der Gibbs-Energien für das Multi-Phasenfeldmodell zu einem eutektischen Phasendiagramm. Der Verlauf der drei Gibbs-Energienkurven für die beiden Festphasen α und β und für die Flüssigphase L in einem eutektischen System ist in Abbildung 7.1 am Beispiel von drei verschiedenen Temperaturen, $T = 1.12$ (oberhalb der eutektischen Temperatur), $T = 1.0$ (bei der eutektischen Temperatur) und $T = 0.95$ (unterhalb der eutektischen Temperatur) gezeigt. Die Flüssigphase wird in den Diagrammen durch eine gestrichelte Linie repräsentiert. Mit der Konstruktion von Tangenten an diese Energiekurven können in Abhängigkeit der Temperatur die Gleichgewichtskonzentrationen abgelesen werden. Aus den so gewonnenen Datensätzen lassen sich die Liquidus- und Soliduslinien des entsprechenden Phasendiagramms aufbauen. Oberhalb der eutektischen Temperatur besitzt die Flüssigphase die niedrigste Gibbs-Energie und ist daher in diesem Temperaturbereich die stabile Phase im System. Bei eutektischer Temperatur $T = 1.0$ kann eine gemeinsame Tangente an alle drei Parabeln gelegt werden, Abbildung 7.1 (oben rechts). Dies liefert den eutektischen Punkt im zugehörigen Phasendiagramm, an dem alle drei Phasen im Gleichgewicht sind. Unterhalb der eutektischen Temperatur haben die beiden Festphasen niedrigere Gibbs-Energien als die Flüssigphase und sind daher die stabilen Phasen im System. In Abbildung 7.3 (links) ist das Ergebnis eines auf diese Weise berechneten Phasendiagramms für die, in der zweiten Zeile von Tabelle 7.2 aufgelisteten, symmetrisch gewählten Parameter abgebildet. Durch geeignete Wahl der Größen $T_1^A, T_2^A, T_1^B, T_2^B, L^A$ und L^B lassen sich aus dem Multi-Phasenfeldmodell allgemeine Phasendiagramme beliebiger eutektischer Legierungen reproduzieren.

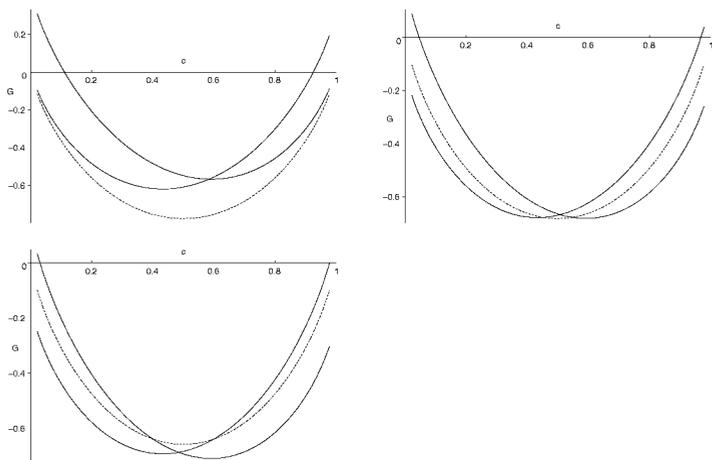


Abbildung 7.1: Gibbs-Energien der drei Phasen: α - β -Festphasen (durchgezogene Kurven) und der L -Flüssigphase (gestrichelte Kurve) in einem eutektischen System für Temperaturen $T = 1.12$ (oben links), $T = 1$ (oben rechts) und $T = 0.95$ (unten links). Die gewählten Temperaturen entsprechen Werten oberhalb, bei und unterhalb der eutektischen Temperatur.

Peritektisches Phasendiagramm

Falls $T_1^A < T_2^A < T_2^B < T_1^B$ oder $T_1^A > T_2^A > T_2^B > T_1^B$, liefert das Multi-Phasenfeldmodell das Phasendiagramm einer peritektischen Legierung. Der Verlauf der Gibbs-Energien für ein peritektisches System ist in Abbildung 7.2 für drei verschiedenen Temperaturen, $T = 1.2$ (oberhalb der peritektischen Temperatur), $T = 1.0$ (bei der peritektischen Temperatur) und $T = 0.98$ (unterhalb der peritektischen Temperatur) vorgestellt. Bei der peritektischen Temperatur, $T = 1.0$ läßt sich ähnlich wie für ein eutektisches System eine gemeinsame Tangente an alle drei Parabeln finden, Abb. 7.2 (oben rechts). Ein Beispiel für ein berechnetes peritektisches Phasendiagramm, das zu den Daten der dritten Zeile in Tabelle 7.2 gehört, ist in Abbildung 7.3 (rechts) zu sehen.

Parameter	T_1^A	T_2^A	T_1^B	T_2^B	L_H	L_C	$1/\beta$	W_{ik}^A, W_{ik}^B	η_{ik}
Eutektisch	0.87	1.11	1.11	0.87	1.50	1.10	$1.18 \cdot 10^8$	$2.60 \cdot 10^{-3}$	$6.95 \cdot 10^{-5}$
Peritektisch	0.85	0.7	1.35	1.55	1.79	1.55	$1.30 \cdot 10^7$	$1.82 \cdot 10^{-3}$	$2.09 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 7.2: Dimensionslose Phasenfeldparameter, die für die Konstruktion der Phasendiagramme in Abbildung 7.3 und für die numerischen Simulationen der eutektischen und peritektischen Erstarrung benutzt wurden.

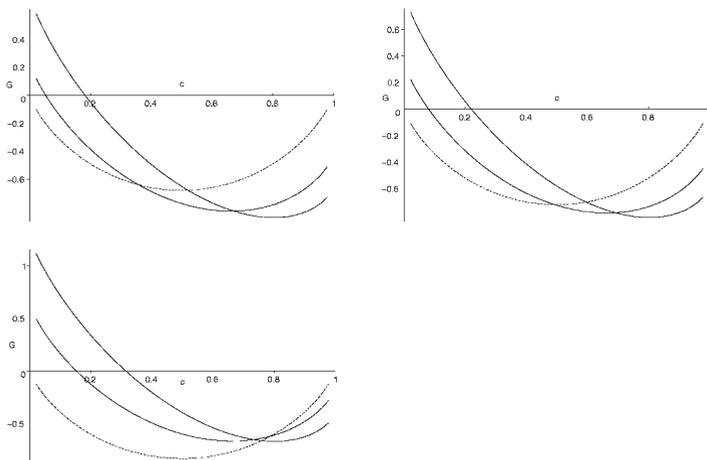


Abbildung 7.2: Gibbs-Energien der drei Phasen: α -, β -Festphasen (durchgezogene Kurven) und L -Flüssigphase (gestrichelte Kurve) in einem peritektischen System für Temperaturen $T = 1.2$ (oben links), $T = 1$ (oben rechts) und $T = 0.98$ (unten links). Die gewählten Temperaturen entsprechen Werten oberhalb, bei und unterhalb der peritektischen Temperatur.

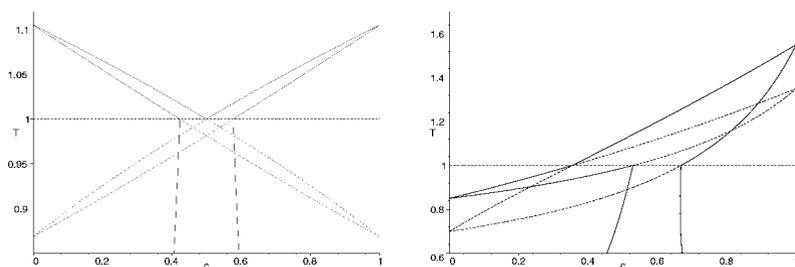


Abbildung 7.3: Aus dem Multi-Phasenfeldmodell berechnete Liquidus- und Soliduslinien, die sich links zu einem symmetrischen Phasendiagramm eines eutektischen Modellsystems und rechts zu einem Phasendiagramm einer peritektischen Legierung zusammensetzen.

7.3 Simulation eutektischer Erstarrung in einem Modellsystem

Zur numerischen Realisierung wird der in dimensionslose Form gebrachte, gekoppelte Satz von Differentialgleichungen (7.10, 7.11) nach der in Kapitel 5.1 beschriebenen Diskretisierungsmethode gelöst. Die folgenden Simulationen demonstrieren anhand der Visualisierung der eutektischen Erstarrung einer Modelllegierung, daß das Multi-Phasenfeldmodell in der Lage ist, realistische Phänomene eutektischer Wachstumsstrukturen zu reproduzieren. Die Rechnungen werden mit isotropen Oberflächenenergien durchgeführt, d.h. mit $\Gamma_{ik}(\vec{r}_{ik}) = |\vec{r}_{ik}|$. Das Modellsystem ist durch die in Tabelle 7.2 zusammengestellten Materialparameter und mit dem in Abbildung 7.3 (links) rekonstruierten Phasendiagramm gegeben.

Konzentrationsprofil bei eutektischen Phasenübergängen

Für das Szenario in Abbildung 7.4 wurde die Temperatur des Systems exakt auf eutektische Temperatur, $T = 1.0$ gesetzt und zwei halbe Lamellen symmetrisch in ein 100×100 Zellen großes Rechengelände der Länge Eins plaziert. Der anfängliche Verlauf der Fest-Flüssig-Grenzflächen entspricht der analytischen Lösung der Laplace-Young Gleichung einer reinen Legierung. Die Phasenfelder $\phi_1(\vec{x}, t)$, $\phi_2(\vec{x}, t)$ und $\phi_3(\vec{x}, t)$ wurden in den einzelnen, durch die Lösung der Laplace-Young Gleichung voneinander getrennten Bereichen mit den Werten Null und Eins belegt und zunächst durch eine scharfe Grenzfläche getrennt. Als anfängliche Legierungszusammensetzung der Phasen wurde die bei der eutektischen Temperatur vorliegende Gleichgewichtszusammensetzung $c = 0.4231$, 0.5769 und 0.5 für α , β und L , dem Phasendiagramm in Abbildung 7.3 (links) entsprechend gewählt. Die Diffusionskonstanten sind $\tilde{D}_1 = D_1/D_3 = 1 \times 10^{-2}$ und $\tilde{D}_2 = D_2/D_3 = 1 \times 10^{-2}$ für die beiden Festphasen und $D_3 = 1$ für die Flüssigphase. Die Zeitschrittweite ist $\Delta t = 1 \times 10^{-8}$. Für die Konzentration und die Phasenfelder wird kein Fluß über den Rand zugelassen.

In Abbildung 7.4 ist die zeitliche Entwicklung der Phasengrenzen und des Konzentrationsfeldes dargestellt. Aus dem scharfen Übergang der Phasenfelder an den Phasengrenzen bildet sich direkt nach Beginn der Simulation ein diffuses Profil mit einem glatten Übergang aus. Die dann etwa acht Zellen dicken Fest-Flüssig Phasengrenzen relaxieren von der Anfangsbedingung aus in einen stationären Zustand, bei dem die α - und β - Festphasen sich, aufgrund der Krümmung der Phasengrenzen und entsprechend der Gibbs-Thomson Gleichung, mit konstanter Geschwindigkeit auflösen. Die Form der Phasengrenzen bleibt dabei unverändert. Beim Aufschmelzen der beiden Festphasen entsteht in der Flüssigphase eine Konzentrationsverarmung vor der α - Phase und eine Konzentrationsanreicherung vor der β - Phase.

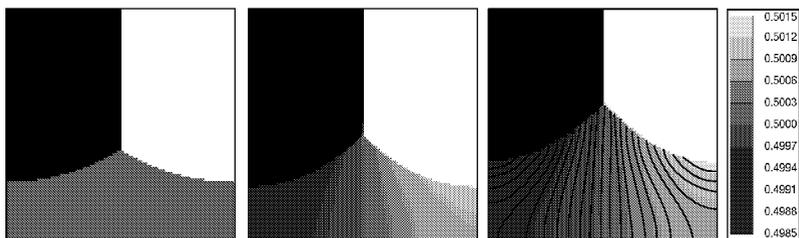


Abbildung 7.4: Simulation einer eutektischen Lamelle bei eutektischer Temperatur, $T = 1.0$. Die Bilder zeigen die Phasengrenzen und das Konzentrationsfeld zu den Zeiten $t = 0$, $t = 2 \times 10^{-4}$ und $t = 1 \times 10^{-3}$. Die schwarzen und weißen Bereiche kennzeichnen die α - und β - Festphase. Im rechten Bild sind Isolinien der Konzentration nachgezogen.

Unterhalb der eutektischen Temperatur mit $T = 0.997$ kann die Erstarrung der α - und β - Festphase beobachtet werden, Abbildung 7.5. Abgelesen aus dem Phasendiagramm in Abbildung 7.3 ist die Gleichgewichtszusammensetzung der Legierung bei dieser Temperatur $c = 0.4228$ in der α - Phase, $c = 0.5772$ in der β - Phase und $c = 0.5$ in der Flüssigphase L . Beim Wachstum in die unterkühlte Schmelze bildet sich in der Flüssigphase ein Konzentrationsaufbau vor der α - Festphase und eine Konzentrationsrinne vor der β - Phase.

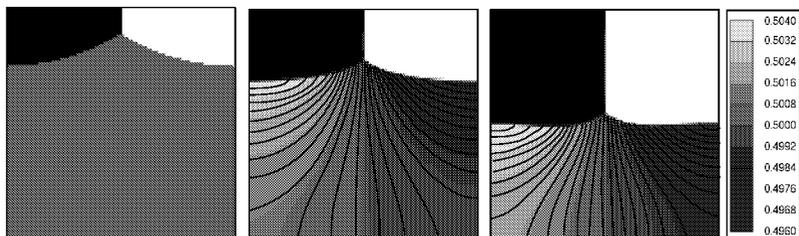


Abbildung 7.5: Simulation einer wachsenden eutektischen Lamelle in eine unterkühlte Schmelze bei einer Temperatur unterhalb der eutektischen Temperatur $T = 0.997$. Die Konzentrationsfelder gehören zu den Zeiten $t = 0$, $t = 8 \times 10^{-5}$ und $t = 5 \times 10^{-3}$. Im mittleren und im rechten Bild sind Isolinien des Konzentrationsfeldes eingezeichnet.

In Abbildung 7.6 ist das Konzentrationsprofil in den neu erstarrten Bereichen der α - Festphasen (linkes Bild mit linker Skala) und der β - Festphase (rechtes Bild mit rechter Skala) zum Zeitpunkt $t = 5 \times 10^{-3}$ aufgelöst.

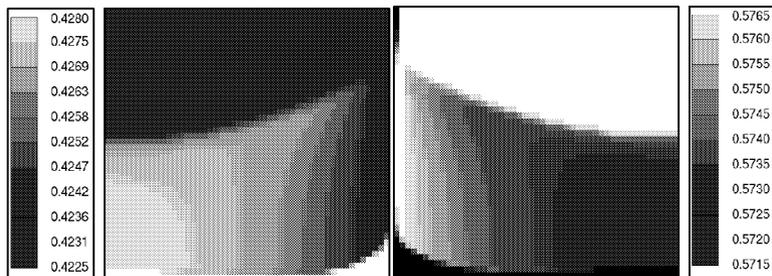


Abbildung 7.6: Konzentrationsverlauf innerhalb der erstarrten Festphasenregionen, links für die α -Festphase und rechts für die β -Festphase.

Lamellare, eutektische Erstarrung

In den folgenden numerischen Ergebnissen wird die dynamische Entwicklung von Lamellen mit unterschiedlichen anfänglichen Lamellenabständen bei einer Temperatur unterhalb der eutektischen präsentiert. Hierzu wird das Rechengebiet auf 200×200 bzw. 400×200 numerische Zellen vergrößert. Die Materialdaten sind bis auf die Diffusivität in den Festphasen, die zu Null gesetzt wird, dieselben wie für die Abbildungen 7.4 und 7.5. Die Anfangskonfiguration besteht aus mehreren Lamellen am linken Rand des Rechengebietes.

Die Reaktion des Systems auf einen leicht zu groß gewählten Lamellenabstand von 0.5 kann in Abbildung 7.7 verfolgt werden.

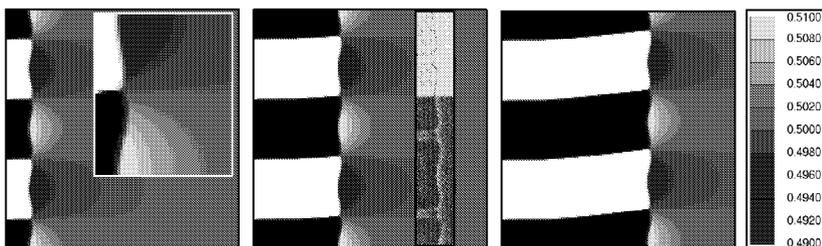


Abbildung 7.7: Zeitliche Entwicklung eutektischer Lamellen für einen anfänglichen Lamellenabstand von 0.5 und bei einer Temperatur von $T = 0.997$ (unterhalb der eutektischen Temperatur). Die drei Bilder entsprechen den Zeiten $t = 6 \times 10^{-5}$, $t = 2.4 \times 10^{-4}$ und $t = 4.2 \times 10^{-4}$. In der Mitte der Fest/Flüssig-Phasengrenzen bilden sich wie im Experiment von K. A. Jackson, J. D. Hunt in [88] (Inlay im mittleren Bild) konkave Mulden aus.

Nach einem anfänglichen Transienten wachsen die Festphasen mit konstanter Geschwindigkeit in die Schmelze. Zusätzlich propagiert eine *Travelling Wave* über die eutektische Festphasenfront, die bewirkt, daß sich die Lamellen schräg zur Wachstumsrichtung orientieren. Weiterhin ist in der Simulation in Abbildung 7.7 zu beobachten, daß die Phasengrenzen nicht konvex bleiben, sondern in der Mitte der Lamellen konkave Mulden ausbilden. Dieses Phänomen hängt mit einer beginnenden Instabilität eines lamellaren *Arrays* bei einem zu großen Lamellenabstand zusammen. Auch in theoretischen und experimentellen Arbeiten, z. B. von K. A. Jackson und J. D. Hunt in [88] und von M. Ginibre, S. Akamatsu, G. Faivre in [89] wird von einer Muldenbildung entlang des wachsenden Eutektikums berichtet. Ein Beispiel hierfür ist von K. A. Jackson, J. D. Hunt in [88] gezeigt und zum Vergleich mit der Phasenfeldsimulation als Inlay im mittleren Bild der Abbildung 7.7 eingebunden.

Von auf ähnliche Weise geneigt wachsenden, lamellaren, eutektischen Strukturen wie in Abbildung 7.7 wird von M. Ginibre, S. Akamatsu, G. Faivre in [89], von K. Kassner und C. Misbah in [90], von A. Karma in [91] und von A. Karma, A. Sarkissian in [92] berichtet. In Abbildung 7.8 ist links ein Beispiel für eine gerichtet erstarrte, dünne Filmprobe der eutektischen Legierung $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$ aus [89] dargestellt. Als Inlay ist im Vergleich dazu die Struktur einer Simulation mit der Multi-Phasenfeldmethode eingeblendet. Im rechten Bild der Abbildung 7.8 ist das Ergebnis einer numerischen Rechnung von schräg wachsenden, eutektischen Lamellen unter Verwendung eines *Random-Walk* Algorithmus aus [91] wiedergegeben.

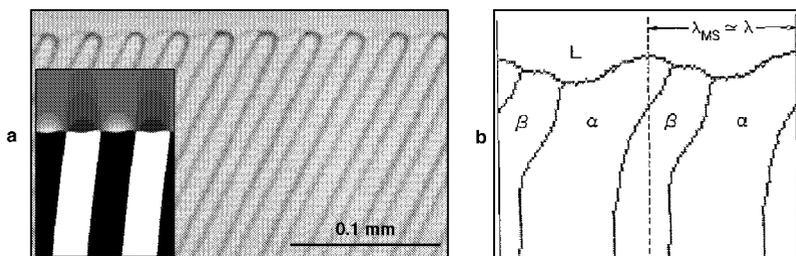


Abbildung 7.8: Im linken Bild ist eine experimentell beobachtete Gefügestruktur schräg wachsender eutektischer Lamellen in einem gerichtet erstarrten, dünnen Film der Legierung $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$ von M. Ginibre, S. Akamatsu, G. Faivre in [89] mit dem Ergebnis einer Phasenfeldsimulation als Inlay zu sehen. Die Konturen im rechten Bild zeigen die Phasengrenzen einer numerischen Rechnung von A. Karma [91].

Mit der Phasenfeldsimulation können die Konzentrationsprofile in der Schmelze vor den Phasen α und β berechnet und dargestellt werden, Abbildung 7.9 (links). Das Ergebnis

stimmt mit dem vorhergesagten Konzentrationsverlauf einer Schemazeichnung von P. Haasen [74] im rechten Teil der Abbildung 7.9 überein. Mit Hilfe dieser Isolines im Konzentrationsfeld kann der Konzentrationsstrom bzw. der Diffusionspfad vor einer wachsenden, eutektischen Front abgelesen werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 7.10 (links) gezeigt und mit einer Schemazeichnung (rechts) von W. Kurz und D. J. Fisher in [93] verglichen.

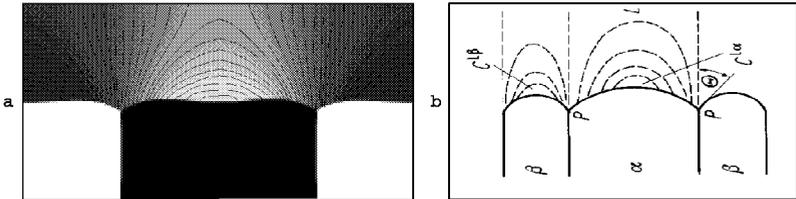


Abbildung 7.9: a) Konzentrationsprofile in der Schmelze vor den Phasen α und β des wachsenden Eutektikums und b) Vergleich mit einer schematischen Darstellung von P. Haasen in [74].

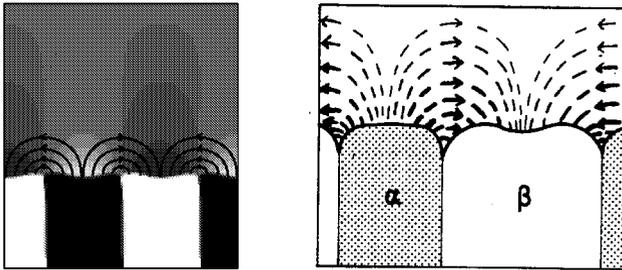


Abbildung 7.10: Aus den Konzentrationsisolines der Simulation ermittelter Diffusionsstrom in der Schmelze vor einer wachsenden, eutektischen Front (links) im Vergleich mit der Darstellung von W. Kurz und D. J. Fisher in [93] (rechts).

Für die Konzentration in der Schmelze vor der wachsenden, eutektischen Front ergibt sich aus der Simulation der im linken Diagramm der Abbildung 7.11 dargestellte Verlauf. Dieser Verlauf entspricht dem, von W. Kurz und D. J. Fisher in [93] erläuterten Konzentrationsprofil, das im rechten Diagramm der Abbildung 7.11 zu erkennen ist.

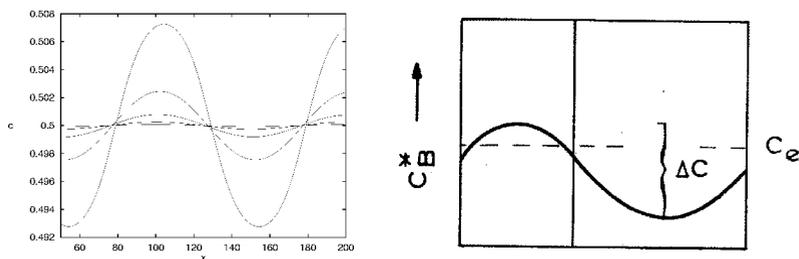


Abbildung 7.11: Aus einer Phasenfeldsimulation bestimmtes Konzentrationsprofil in der Schmelze vor einer lamellaren, eutektischen Front (links) im Vergleich mit dem vorhergesagten Profil von W. Kurz und D. J. Fisher in [93] (rechts).

Bei einer weiteren Vergrößerung des anfänglichen Lamellenabstandes (auf 1.0) kann das System keinen stabilen Zustand mehr einstellen. Die Lamellen wachsen, wie in Abbildung 7.13 zu sehen ist, auf ungeordnete und unstrukturierte Weise. Die konkaven Vertiefungen in den Mitten der Festphasen verstärken sich und bleiben immer weiter hinter der eutektischen Wachstumsfront zurück. Die in Abbildung 7.12 reproduzierte Schemazeichnung zu diesem Effekt wurde von K. A. Jackson, J. D. Hunt bereits 1966 in [88] entworfen.

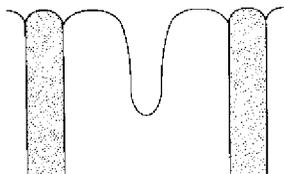


Abbildung 7.12: Schematische Zeichnung zur Ausbildung einer konkaven Vertiefung im Zentrum einer eutektischen Lamelle bei einem zu weiten Lamellenabstand von K. A. Jackson, J. D. Hunt, [88].

Im weiteren Wachstumsverlauf führen die Einbuchtungen zu morphologischen Instabilitäten an der Erstarrungsfront bis schließlich die jeweils andere Festphase in die Vertiefung hineinwächst. Dieser Prozeß ist in der simulierten Mikrostrukturentwicklung in Abbildung 7.13 oben rechts zu erkennen und wird mit einem Experiment von K. A. Jackson, J. D. Hunt, [88], das als Inlay ebenfalls in Abbildung 7.13 oben rechts enthalten ist, verglichen. Bei Berücksichtigung von Anisotropie der Oberflächenenergien ist dendritisches Wachstum zu erwarten. Zur Zeit $t = 8.4 \times 10^{-4}$ ist zu beobachten, daß ein Flüssigtropfen in die Festphasen eingebaut wird, der anschließend rasch erstarrt.

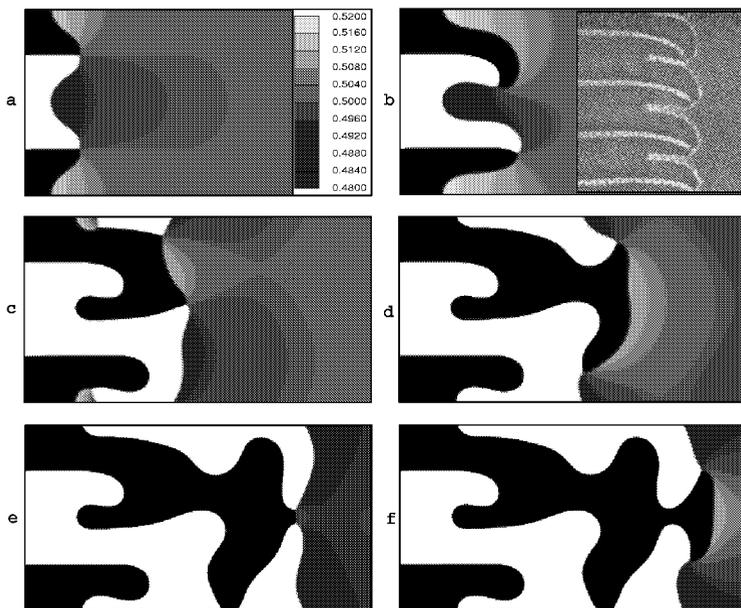


Abbildung 7.13: Simulation eutektischer Lamellen mit einem katastrophalen Lamellenabstand, der zu irregulärem Wachstum und zu einer unstrukturierten Ausbildung der Phasengrenzen führt. Die abgebildeten Zeitschritte sind $t = 2.4 \times 10^{-4}$, 6×10^{-4} , 8.4×10^{-4} , 1.2×10^{-3} , 1.56×10^{-3} und 1.68×10^{-3} .

Ähnliche Gefügestrukturen wie in Abbildung 7.13 sind sowohl in experimentellen Arbeiten von K. A. Jackson und J. D. Hunt [88] und von M. Ginibre, S. Akamatsu, G. Faivre [89], Abbildung 7.14 als auch in numerischen Untersuchungen von A. Karma in [91], Abbildung 7.15 und von A. Karma, A. Sarkissian in [92] beobachtet worden.

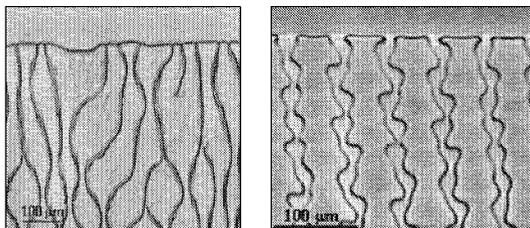


Abbildung 7.14: Experimentelle Mikrostrukturmuster mit regelmäßigen Oszillationen, mit Lamellenselektion und Lamellenverästelungen, beobachtet von M. Ginibre et al. [89] bei der eutektischen Erstarrung der transparenten $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$ Legierung.

Die Sequenz in Abbildung 7.15 erklärt den dynamischen Mechanismus, der zu gewundenen Erstarrungsmustern führt. Die einzelnen Festphasenlamellen biegen ihre Spitzen, um mit der jeweils anderen Festphase in Kontakt zu gelangen. Beim Kontakt entstehen zwei neue Tripelpunkte. Dadurch teilt sich der Erstarrungspfad in zwei Wege auf. Ein Pfad erstarrt nach oben, der andere nach unten in Richtung des eingeschlossenen Schmelztropfens, der schließlich mit Festphase gefüllt wird. Die Ergebnisse in Abbildung 7.15 a) und c) sind in auffallender und überzeugender Übereinstimmung mit einer experimentellen Fotografie in der klassischen Veröffentlichung von K. A. Jackson und J. D. Hunt [88], Fig. 15. Experimentelle Analoga ähnlich der gewundenen eutektischen Strukturen in Abbildung 7.13 und Abbildung 7.15 e) sind z.B. in Abbildung 7.14 zitiert.

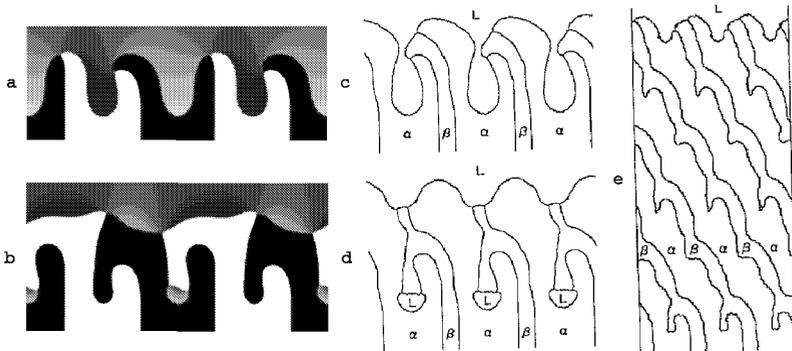


Abbildung 7.15: Die Erstarrungsmorphologien der Phasenfeldsimulation in a) und b) werden in c) und d) mit numerischen Resultaten von A. Karma [91] verglichen. Dieser dynamischen Mechanismus führt zu dem regelmäßigen, gewundenen Erstarrungsmuster in Bild e) [91].

Um den Einfluß des Lamellenabstandes weiter zu analysieren, wird bei der Simulation in Abbildung 7.16 der Effekt spontaner Keimbildung an den Instabilitätsstellen, den Mulden untersucht. Keime mit einem Radius von 0.15 der jeweils entgegengesetzten Festphase entstehen in den konkaven Mulden der Fest-Flüssig Phasengrenzen, also genau dort, wo die größten Konzentrationssenken vor der β - Lamelle und die stärksten Konzentrationsanreicherungen vor der α - Lamelle auftreten. Es zeigt sich, daß Keimbildung die Gefügestruktur stabilisiert und ein gleichmäßiges lamellares Wachstum bei einem dreifach kleineren Lamellenabstand ermöglicht. Keimbildung vor einer eutektischen Front ist also eine Methode zur Stabilisierung eutektischen Wachstums und zur Ausbildung einer geordneten, lamellaren Gefügestruktur, die experimentell für die transparente, organische Legierung $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$ von Ginibre et al. in [89] beobachtet wurde, siehe Abbildung 7.17.

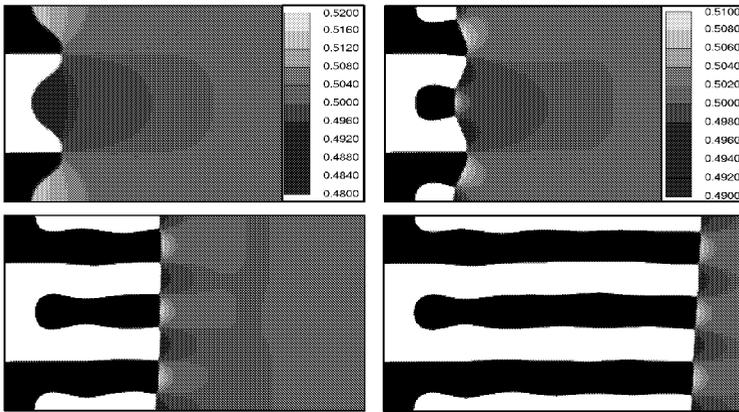


Abbildung 7.16: In die Mulden der Fest-Flüssig Phasengrenzen der eutektischen Front werden Keime der jeweils anderen Festphase gesetzt, die das lamellare Wachstum restabilisieren. Die zeitliche Entwicklung des Systems ist zu den Zeiten $t = 2.4 \times 10^{-4}$, $t = 3.6 \times 10^{-4}$, $t = 6.0 \times 10^{-4}$ und $t = 1.08 \times 10^{-3}$ abgebildet.

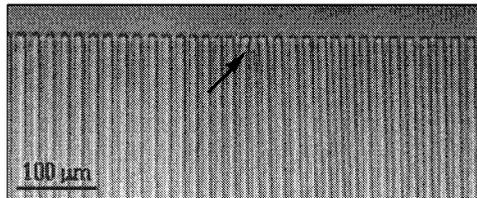


Abbildung 7.17: Regelmäßiges, lamellares Wachstum einer gerichtet erstarrten dünnen Probe der eutektischen Legierung $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$ von M. Ginibre et al. [89].

Für dasselbe Szenario mit Keimbildung wie in Abbildung 7.16 treten bei einer weiteren Vergrößerung des Lamellenabstandes auf den Wert 1.5 lokale Fluktuationen der Wachstumsrate entlang der eutektischen Front auf, die Oszillationen und morphologische Instabilitäten an den Phasengrenzen hervorrufen, Abbildung 7.18.

Ein weiteres Beispiel für die Auswirkung von kleinen, lokalen Fluktuationen der Erstarrungsgeschwindigkeit auf die eutektische Struktur ist in der Phasenfeldsimulation in Abbildung 7.19 zu sehen. Alternierend schneift jeweils eine der beiden Festphasen entlang der eutektischen Front auf Kosten der anderen Festphase aus. Ein experimentelles Analogon wurde von K. A. Jackson und J. D. Hunt in [88] veröffentlicht.

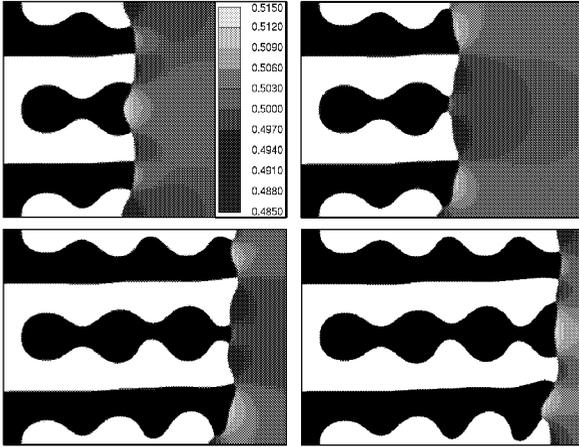


Abbildung 7.18: Simulation regelmäßiger, oszillierender, morphologischer Instabilitäten während des eutektischen Wachstums und nach der Bildung neuer eutektischer Lamellen durch Keimbildung. Die simulierten Mikrostrukturbilder entsprechen den Zeiten $t = 7.2 \times 10^{-4}$, $t = 8.4 \times 10^{-4}$, $t = 1.2 \times 10^{-3}$ und $t = 1.32 \times 10^{-3}$.

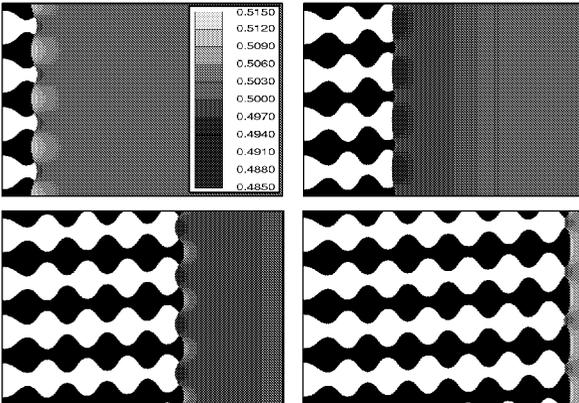


Abbildung 7.19: Phasenfeldsimulation der Effekte von kleinen, lokalen Fluktuationen der Wachstumsrate auf die eutektische Struktur im Vergleich mit experimentell beobachteten Gefügen in Abbildung 7.20.

Sowohl in Experimenten an transparenten, organischen Modellsubstanzen als auch in numerischen Untersuchungen werden von M. Ginibre, S. Akamatsu, G. Faivre [89], von A. Karma [91], von A. Karma und A. Sarkission [92], von M. Zimmermann, A. Karma und M. Carrard [94] vergleichbare morphologische Instabilitäten mit oszillierenden Strukturen für lamellare Eutektika beschrieben. Als Vergleich zu den eigenen Phasenfeldsimulationen ist in Abbildung 7.20 eine repräsentative Auswahl der Ergebnisse aus den Arbeiten [89, 91] zusammengestellt.

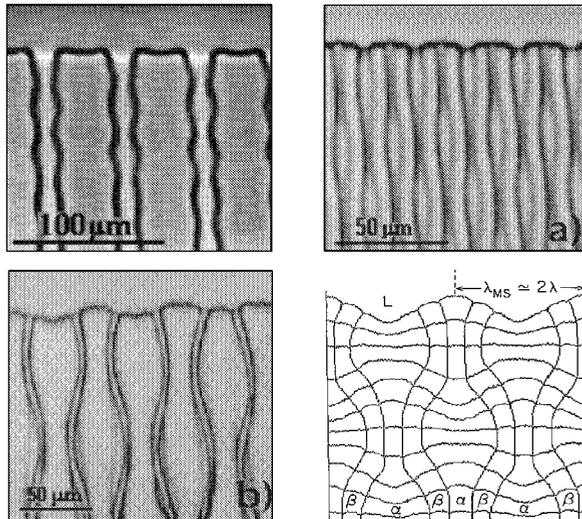


Abbildung 7.20: Als Vergleich zu der Phasenfeldsimulation in Abbildung 7.18; Experimentell beobachtete, oszillierende Erstarrungsmuster der transparenten, organischen Substanz $CBr_4-C_2Cl_6$ von G. Faivre [89] (oben links, oben rechts und unten links) und simulierte morphologische Instabilität von A. Karma [91] (unten rechts).

Die nächste Simulation wird mit einem Lamellenabstand von 0.1 gestartet, der für ein stabiles, lamellares Wachstum zu klein ist. In Abbildung 7.21 ist zu beobachten, daß eine der β -Lamellen in Relation zu den übrigen Lamellen des Systems beschleunigt wächst und daß sich dadurch eine Instabilität bildet. Das Vorwachsen der β -Lamelle deplaziert die benachbarten α -Lamellen, die daraufhin die sich räumlich anschließenden β -Lamellen überwachsen. Bei diesem Prozeß werden schließlich zwei Lamellen des ursprünglichen Gefüges eliminiert. Mit dem Bestreben des Systems, ein stabiles Wachstum der lamellaren Front einzustellen, vergrößert das System durch Selektion

von weiteren Lamellen sukzessive den Lamellenabstand. Im dritten Bild der dargestellten zeitlichen Entwicklung wird die simulierte Mikrostruktur mit einer schematischen Zeichnung von W. Kurz und D. J. Fisher, [93] verglichen. Das Auftreten solcher Zweiphaseninstabilitäten wird in zahlreichen experimentellen Arbeiten beschrieben, z. B. bei A. Karma und A. Sarkissian in [92].

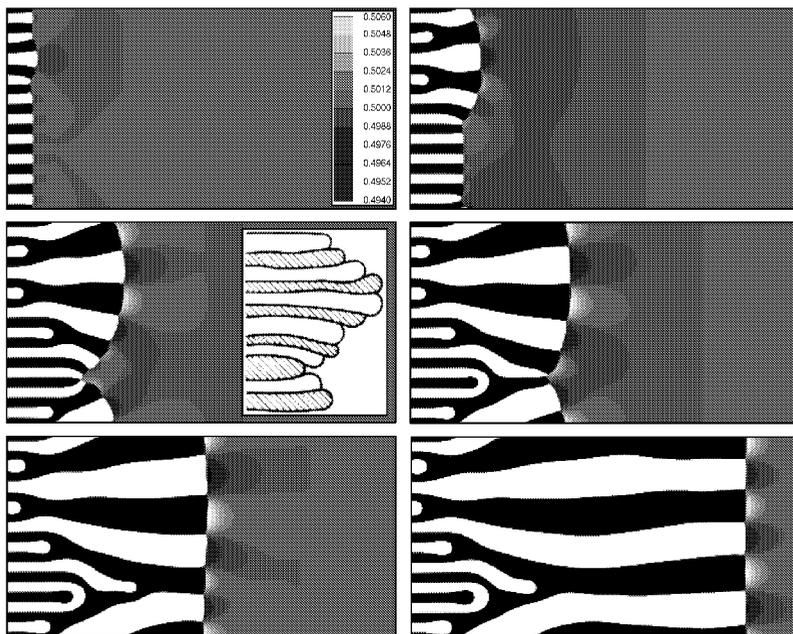


Abbildung 7.21: Selektionsprozeß einer lamellaren, eutektischen Front mit einem zu kleinen anfänglichen Lamellenabstand zu den Zeiten $t = 1.2 \times 10^{-4}$, $t = 2.4 \times 10^{-4}$, $t = 3.6 \times 10^{-4}$, $t = 4.8 \times 10^{-4}$, $t = 6.0 \times 10^{-4}$ und $t = 9.6 \times 10^{-4}$. Das Inlay im dritten Bild (links Mitte) reproduziert zum Vergleich mit der simulierten Mikrostruktur eine Schemazeichnung von W. Kurz und D. J. Fisher, [93].

Zum Vergleich der Phasenfeldsimulationen mit der klassischen Theorie der eutektischen Erstarrung von K. A. Jackson und J. D. Hunt, [88] wird das Verhalten des durch Selektion eingestellten Lamellenabstandes in einer eutektischen Front bei unterschiedlichen Unterkühlungen $(\Delta T)^2$ in einer Simulationsserie untersucht. In den einzelnen Simulationen werden 20 Lamellen mit einem Lamellenabstand von 0.1 an den linken

Rand eines Rechengebiets aus 200×400 Zellen gesetzt. Die Simulationen werden so lange fortgesetzt, bis sich bei einer bestimmten Unterkühlung ein stabiles Wachstum mit einem stabilen Lamellenabstand eingestellt hat. Dann wird aus den Simulationen die Breite der Lamellen sowie die Erstarrungsgeschwindigkeit der eutektischen Front gemessen. Die so gewonnenen Daten der Simulationsserie sind in Abbildung 7.22 zusammengefaßt. Im linken Diagramm ist die Unterkühlung zum Quadrat $(\Delta T)^2$ gegen die Erstarrungsgeschwindigkeit v aufgetragen. Das rechte Diagramm stellt den Zusammenhang zwischen dem reziproken Wert des Lamellenabstandes zum Quadrat $1/\lambda^2$ und der Erstarrungsgeschwindigkeit v dar. Die Simulationen ergeben in exakter Übereinstimmung mit der klassischen Theorie von K. A. Jackson und J. D. Hunt einen linearen Zusammenhang sowohl für $(\Delta T)^2$ gegen v als auch für $1/\lambda^2$ gegen v .

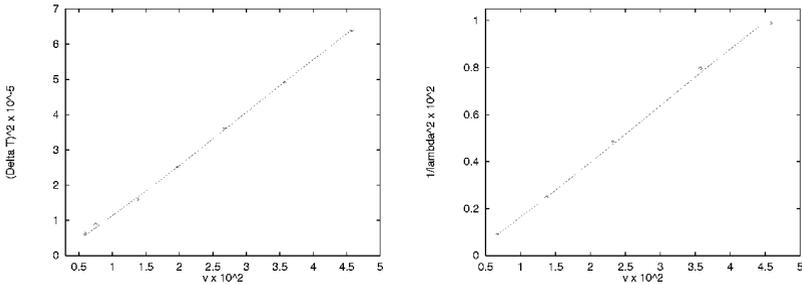


Abbildung 7.22: Unterkühlung zum Quadrat $(\Delta T)^2$ (links) und reziproker Wert des Lamellenabstandes zum Quadrat $1/\lambda^2$ (rechts) jeweils in Abhängigkeit von der Erstarrungsgeschwindigkeit v . Die aus einzelnen Simulationen ermittelten Daten sind als Punkte in die Diagramme eingetragen und ergeben sowohl für $(\Delta T)^2$ gegen v als auch für $1/\lambda^2$ gegen v einen linearen Zusammenhang, der im Einklang mit der klassischen Jackson-Hunt Theorie zur lamellaren eutektischen Erstarrung, [88] ist.

7.4 Simulation eutektischer Phasenübergänge im $Al - Si$ System

Die Simulationen an dem Modellsystem mit symmetrischem Phasendiagramm in Kapitel 7.3 haben die generelle Eignung des weiterentwickelten Multi-Phasenfeldmodells zur Beschreibung realistischer Wachstumsphänomene der eutektischen Erstarrung illustriert. In einem nächsten Schritt soll nun das Multi-Phasenfeldmodell zur Modellierung der eutektischen Erstarrung am Beispiel des eutektischen Legierungssystems $Al - Si$ angewendet werden. Die Einbindung der systemspezifischen Materialdaten des Legierungssystems $Al - Si$ legt die Gibbs-Energien zur Konstruktion des eutektischen $Al - Si$ Phasendiagramms aus dem Multi-Phasenfeldmodell fest. Die Systemvariable $c(\vec{x}, t)$ beschreibt die Konzentration an Komponente Si . Die simulierten Mikrostrukturen in den Abbildungen 7.23, 7.24, und 7.25 lassen die Phasenanteile an Al -reicher Festphase (schwarz) und Si -reicher Festphase (weiß) deutlich erkennen. Die numerischen Ergebnisse in a) werden mit experimentellen Gefügeaufnahmen an $Al - Si$ Legierungen aus den Arbeiten von B. Nestler, V. Pavlik, A. Ludwig, S. Böhm, U. Dilhthy and P. R. Sahn, [68] und von B. Nestler, A. Ludwig, P. R. Sahn, V. Pavlyk and U. Dilhthy, [69] in den Bildern b) und c) verglichen.

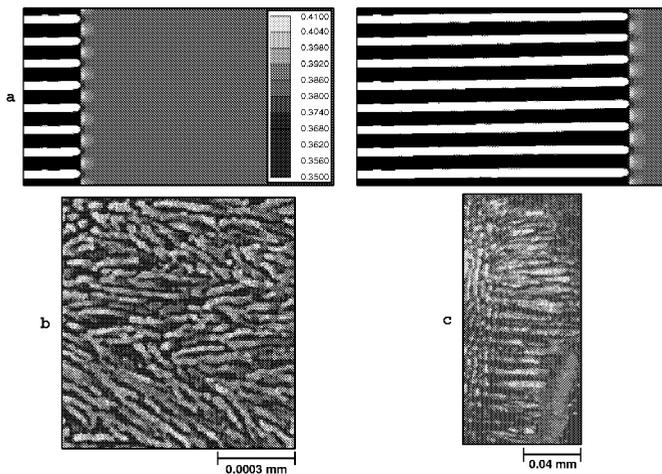


Abbildung 7.23: Phasenfeldsimulation wachsender, eutektischer $Al - Si$ Lamellen im Vergleich mit experimentell beobachteten Gefügestrukturen einer $Al - 12.5 \text{ wt\% } Si$ Probe. Die Simulationen in a) entsprechen den Zeitschritten $t = 0.0002$ und $t = 0.0014$ und zeigen das Konzentrationsfeld an Silizium in der Schmelze. Die Fotografien sind in b) mit einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop und in c) mit einem Lichtmikroskop angefertigt.

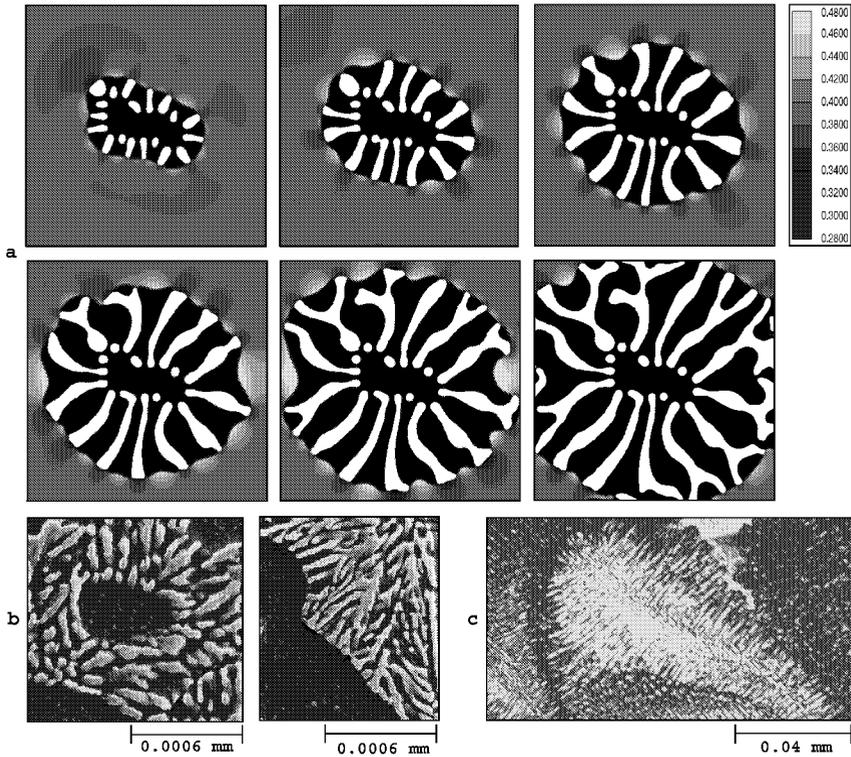


Abbildung 7.24: Phasenfeldsimulation eines eutektischen $Al - Si$ Kornes im Vergleich mit experimentellen Gefügebildern einer $Al - 12.5 \text{ wt\% } Si$ Probe. Die Simulationen in a) zeigen die Konzentrationsverteilung an Komponente Si und die Entwicklung der Phasengrenzen zu den Zeiten $t = 0.00008, 0.00020, 0.00032, 0.00044, 0.00056, \text{ und } 0.00068$. Die Schliffaufnahmen sind in b) mit einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop und in c) mit einem Lichtmikroskop angefertigt.

Der facettierte Charakter der siliziumreichen Phase wird in den Simulationen der Abbildungen 7.23, 7.24 und 7.25 nicht berücksichtigt. Durch direkte Übertragung der, in Kapitel 5 und in den Arbeiten von H. Garcke, B. Nestler und B. Stoth [56, 59] hergeleiteten Formulierung kristalliner Anisotropien können die möglicherweise resultierenden zusätzlichen Anisotropieeffekte der siliziumreichen Phase mit dem erweiterten Multi-Phasenfeldmodell für eutektische und peritektische Legierungen aus Kapitel 7.1 modelliert werden.

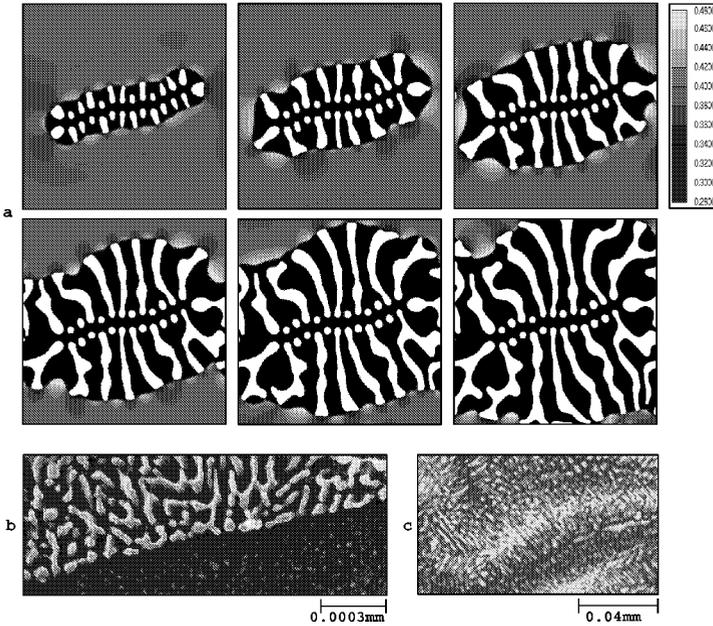


Abbildung 7.25: Phasensfeldsimulation eines eutektischen $Al-Si$ Kornes im Vergleich mit entsprechenden experimentellen Schliffaufnahmen einer $Al-12.5 \text{ wt\% } Si$ Probe. Die zeitliche Entwicklung der Konzentrationsverteilung an Komponente Si und der Phasengrenzen in a) ist zu den Zeiten $t = 0.00012, 0.00030, 0.00048, 0.00066, 0.00084,$ und 0.00102 . Die Fotografien sind in b) mit einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop und in c) mit einem Lichtmikroskop angefertigt.

7.5 Simulation peritektischer Phasenumwandlungen

Für die numerische Modellierung der peritektischen Erstarrung werden die Materialparameter aus Tabelle 7.2 verwendet. Das zu diesen Daten gehörende peritektische Phasendiagramm ist in Abbildung 7.3 rechts zu sehen. Die Simulationen in den Abbildungen 7.26, 7.27 und 7.28 werden unterhalb der peritektischen Temperatur bei $T = 0.98$ durchgeführt. Dem Phasendiagramm entsprechend sind die Gleichgewichtskonzentrationen bei dieser Temperatur $c(\bar{x}, t) = 0.5258$ für die β -Festphase und $c(\bar{x}, t) = 0.6670$ für die α -Festphase. Für die Anfangskonzentration in der Schmelze wird ein mittlerer Wert von $c(\bar{x}, t) = 0.32$ gewählt, der zwischen der β -Liquiduslinie und der metastabilen Verlängerung der α -Liquiduslinie liegt.

Die Simulation in Abbildung 7.26 wird auf einem 300×200 großen Rechengebiet mit einer Gitterweite von $h = 1 \times 10^{-4}$ durchgeführt. Die Diffusivität in den Festphasen wird zu Null gesetzt. In den ersten drei Bildern beider Spalten der Abbildung 7.26 ist das Konzentrationsfeld dargestellt, in der linken Spalte für alle drei Phasen und in der rechten Spalte für einen eingeschränkten Konzentrationsbereich, der die Konzentrationsverteilung in der Flüssigphase sichtbar macht. Es ist zu erkennen, daß die peritektische β - Festphase auf der α - Festphase und entlang der $\alpha - L$ Grenzfläche wächst. In den unteren Bildern ist links die Tripelpunktregion vergrößert, die rechts mit einer Schemazeichnung verglichen wird.

Die beiden in der nächsten Abbildung 7.27 gegenübergestellten Rechnungen auf einem 200×200 großen, quadratischen Rechengebiet der Länge Eins sind mit denselben Anfangs- und Randbedingungen gestartet. Zur Zeit $t = 4 \times 10^{-6}$ entsteht auf der sich auflösenden α - Phase ein kleiner β - Keim vom Radius 0.1, der sofort damit beginnt, die α - Phase zu umwachsen. Die beiden Simulationen dienen der Untersuchung des Einflusses der Diffusion in den Festphasen. Für die Zeitabfolge sind als Diffusionskonstanten links $\tilde{D}_1 = \tilde{D}_2 = 0$ und rechts $\tilde{D}_1 = \tilde{D}_2 = 1 \times 10^{-2}$ gewählt. Die von den drei Phasen gebildeten Tripelpunkte diktieren die Wachstumsrichtung vor, da die zum Wachsen der β - Phase benötigte Konzentration bevorzugt in den Bereichen geliefert wird, in denen die α - Phase noch Kontakt zur Schmelze hat. Nach dem vollständigen Umwachsen des α - Teilchens ist die $\alpha - \beta$ - Grenzfläche im Fall $\tilde{D}_1 = \tilde{D}_2 = 0$ stationär. Die α - Phase löst sich nicht mehr auf, nachdem die $\alpha - L$ Grenzfläche verschwunden ist. Das weitere Wachstum der β - Festphase findet somit ausschließlich aus der Schmelze statt und besitzt daher eine geringere Erstarrungsgeschwindigkeit. Im Fall $\tilde{D}_1 = \tilde{D}_2 = 1 \times 10^{-2}$ laufen die Phasenübergänge im System beschleunigt ab, da die α - Phase sich an $\alpha - \beta$ - Grenzflächen weiter auflöst und hierdurch den Gesamtanteil an gelöster Substanz zum Wachstum der β - Phase erhöht. Nachdem das α - Teilchen von β - Phase eingehüllt ist, läuft die anschließende peritektische Transformation über Festphasendiffusion auf einer längeren Zeitskala ab, bis daß sich die α - Phase vollständig aufgelöst hat.

Die Erstarrungsgeschwindigkeit einer anfänglich planaren β - Phasenfront in einer Schmelze mit α - Teilchen verschiedener Radien ist lokal in der Nähe der sich auflösenden α - Phase begünstigt, da der Konzentrationsgradient an diesen Stellen in der Schmelze erhöht ist, und ein größerer Nachschub an gelöster Substanz vorliegt, Abbildung 7.28. Es bildet sich eine Deformierung der anfänglich planaren β - Front aus. Beim Kontakt der β - Phase mit einem α - Teilchen unter Bildung eines Tripelpunktes mit der Flüssigphase wird das Wachstum der β - Phase beschleunigt. In Abhängigkeit von der Größe der α - Teilchen und von der Erstarrungsgeschwindigkeit der β - Phase lösen sich die α - Teilchen entweder vollständig in der Schmelze auf oder werden in die β - Front eingebaut.

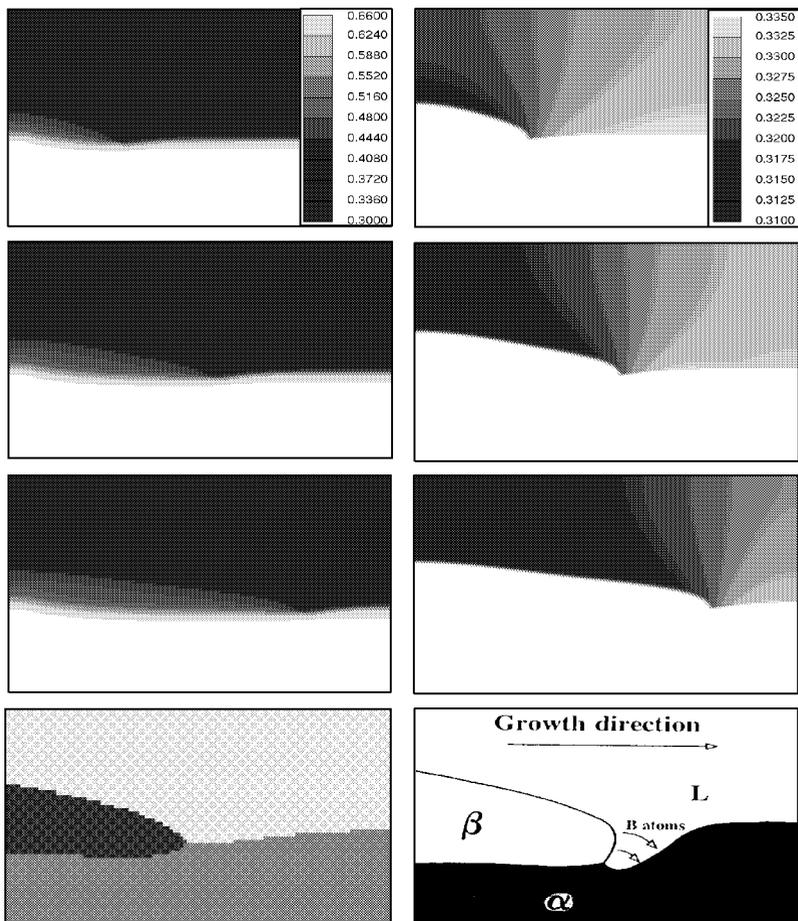


Abbildung 7.26: Simulation der peritektischen Phasenumwandlung, bei der die β -Festphase durch Liquiddiffusion entlang der α -Festphase wächst. Die ersten drei Bilder links und rechts entsprechen den Zeiten $t = 8 \times 10^{-5}$, $t = 1.6 \times 10^{-4}$ und $t = 2.4 \times 10^{-4}$. Dabei wird links das Konzentrationsfeld aller drei Phasen aufgelöst. Rechts ist das Konzentrationsintervall eingeschränkt auf einen Bereich, der die Konzentrationsverteilung in der Schmelze visualisiert. Die unteren beiden Bilder zeigen den vergrößerten Ausschnitt des Tripelpunktes im Vergleich mit einer typischen, schematischen Zeichnung.

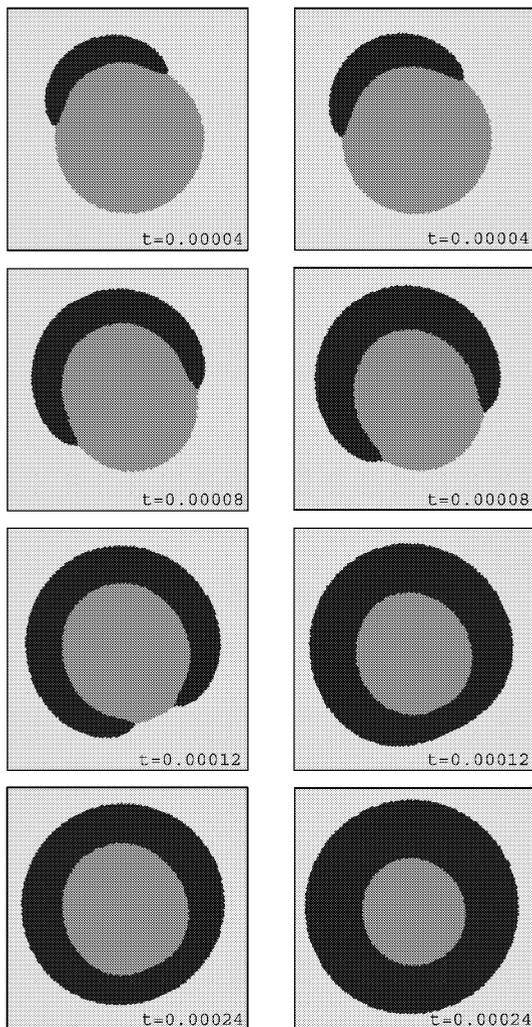


Abbildung 7.27: Der Vergleich der beiden Simulationen (links und rechts) demonstriert den Einfluß der Diffusion in den Festphasen α und β . In der links dargestellten Zeitsequenz ist $\tilde{D}_1 = \tilde{D}_2 = 0$ gewählt. Bei der Simulation rechts ist eine Festphasendiffusion von $\tilde{D}_1 = \tilde{D}_2 = 1 \times 10^{-2}$ zugelassen. Es sind für beide Rechnungen dieselben Zeitschritte abgebildet.

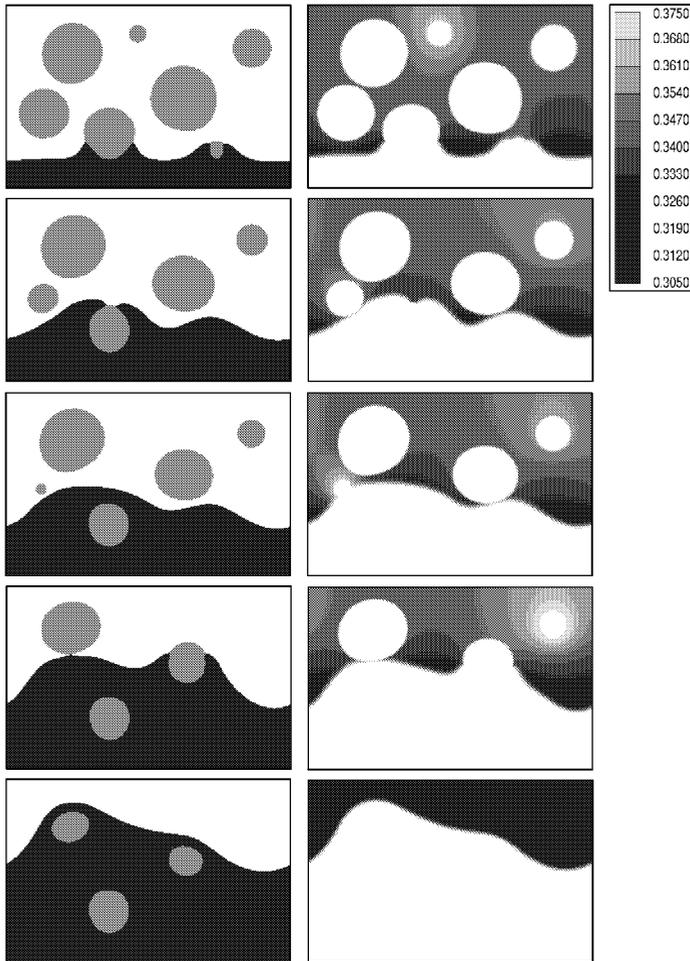


Abbildung 7.28: Umwachsen und Einhüllen von α - Teilchen durch eine wachsende, peritektische β - Front via einer peritektischen Reaktion. Die Simulationsbilder illustrieren die Phasenkonfigurationen (links) und die Konzentrationsprofile in der Flüssigphase (rechts) zu den Zeiten 1.2×10^{-5} , 4.8×10^{-5} , 6.0×10^{-5} , 9.0×10^{-5} und 3.6×10^{-4} . In dieser Rechnung ist die Diffusion im Festen unterdrückt, d.h. $\tilde{D}_1 = \tilde{D}_2 = 0$. Daher findet nach dem Einbau der α - Teilchen in die β - Front keine weitere peritektische Transformation statt, und die α - Teilchen ändern ihre Form nicht mehr.

Kapitel 8

Phasenfeldmodellierung monotektischer Erstarrung mit Konvektion

Die Ergebnisse der Kapitel 2 bis 7 haben gezeigt, daß sich die Multi-Phasenfeldmethode bei der Modellierung einer Vielzahl komplexer Wachstumsphänomene als erfolgreich erwiesen hat. Es wurden Anwendungen und numerische Simulationen von Rekristallisationsstrukturen sowie von eutektischen und peritektischen Phasenübergängen vorgestellt. Basierend auf diesen Resultaten werden nun zwei Phasenfeldmodelle für die Erstarrung in monotektischen Legierungen formuliert. Abschließend werden numerische Simulationen von monotektischem Wachstum mit z. B. *Wetting*, Reifung und *Particle Pushing* fein verteilter L_2 - Tropfen präsentiert. Die wichtigsten Ergebnisse zur Phasenfeldmodellierung monotektischer Erstarrung mit Konvektion sind in den Veröffentlichungen von B. Nestler, A. A. Wheeler in [65] und von B. Nestler, A. A. Wheeler, L. Ratke, C. Stöcker in [67] festgehalten.

In monotektischen Legierungssystemen gibt es sowohl einen Phasenübergang erster Ordnung zwischen einer Flüssig- und einer Festphase als auch einen Phasenübergang zweiter Ordnung zwischen zwei Flüssigphasen. Dies erfordert für die Phasenfeldformulierung die Einführung mindestens eines nichterhaltenen Ordnungsparameters zur Unterscheidung von fest und flüssig sowie die Einführung der Konzentration als einen erhaltenen Ordnungsparameter. In einem monotektischen System bilden sich unterhalb der kritischen Temperatur aus der Schmelze L zwei Flüssigphasen L_1 und L_2 aus. Kühlt man das System weiter ab, so wandelt sich bei der monotektischen Temperatur die Flüssigphase L_1 um in die Flüssigphase L_2 und in eine Festphase S entsprechend der monotektischen Reaktion $L_1 \rightarrow L_2 + S$. Für eine große Klasse von Legierungen wird diese monotektische Reaktion beobachtet. Bei gerichteter Erstarrung einer monotekti-

schen Legierung entsteht eine faserige Mikrostruktur, die auch bei Eutektika auftreten kann. Dieses faserige Wachstum beschränkt sich auf geringe Erstarrungsgeschwindigkeiten und hohe Temperaturgradienten vor der Fest/Flüssig-Phasengrenze. Häufig ist zu beobachten, daß die Fasern der geringeranteilig auftretenden Phase L_2 aufbrechen und sich zu einer sogenannten Perlenkettenstruktur formieren. In Abhängigkeit von den speziellen Eigenschaften der Legierung und von den Erstarrungsparametern treten unterschiedliche Wachstumsformen auf: Fasern, Perlenketten und Dendriten, wobei die L_2 -Phase tropfenförmig in das dendritische Netzwerk eingebaut ist. Diese Wachstumsformen kommen oft gleichzeitig vor. In monotektischen Systemen sind die folgenden Grenzflächenarten möglich: $L_1 - L_2$, $L_1 - S$ und $L_2 - S$. Die Modellierung und numerische Berechnung der Mikrostrukturentwicklung in monotektischen Systemen ist wegen des Vorhandenseins dieser Grenzflächen, ihrer komplexen, zeitabhängigen Geometrien und der Strömung in den Flüssigphasen eine besonders große Herausforderung. Da sich die Phasenfeldmethodik bei der Behandlung komplexer Grenzflächengeometrien und mehrphasiger Systeme bereits bewährt hat, ist ihr Einsatz für die Beschreibung monotektischer Systeme sehr vielversprechend.

8.1 Monotektische Phasenfeldmodelle

Das erste Modell, Modell I genannt, verwendet zur Charakterisierung der drei Phasen L_1 , L_2 und S im System drei verschiedene Phasenfelder und ein Konzentrationsfeld. Diese Konstruktion schränkt die Gültigkeit des Modells auf die Beschreibung der Phasenübergänge in der Nähe der monotektischen Temperatur ein. Im Gegensatz hierzu benutzt das zweite Modell, Modell II einen Cahn-Hilliard Ansatz und unterscheidet die Flüssigphasen L_1 und L_2 über ihre jeweilige Konzentration. Bei Modell II wird nur ein Phasenfeld benötigt, um den Phasenzustand des Systems als fest oder flüssig zu definieren. Die Formulierung von Modell II ermöglicht es, sowohl die Phasenseparation in der Umgebung der kritischen Temperatur als auch die Erstarrung in der Nähe der monotektischen Temperatur zu beschreiben und deckt daher einen größeren Temperaturbereich im monotektischen Phasendiagramm, einschließlich der Mischungslücke, an der eine spinodale Entmischung $L \rightarrow L_1 + L_2$ stattfindet, ab. Ein typisches monotektisches Phasendiagramm ist in Abbildung 8.1 zu sehen.

Beide Modelle lassen temperaturabhängige Oberflächenenergien zu, die in nichtisothermen Systemen eine Marangoni-Konvektion an $L_1 - L_2$ Grenzflächen hervorrufen. Diese Konvektion bewirkt ein Strömungsfeld vor den Grenzflächen, das die Ausbildung der Mikrostruktur beeinflusst. Durch die Herleitung eines verallgemeinerten Spannungstensors, der zusätzliche, durch Kapillarkräfte verursachte Spannungen an diffusen Grenzflächen enthält, werden die monotektischen Phasenfeldmodelle erweitert, um Konvektion in den beiden Flüssigphasen zu berücksichtigen. Zusammen mit einem

verallgemeinerten Satz von Navier-Stokes Gleichungen wird ein kompletter Satz dynamischer Feldgleichungen zur Beschreibung monotektischer Systeme mit Strömung formuliert.

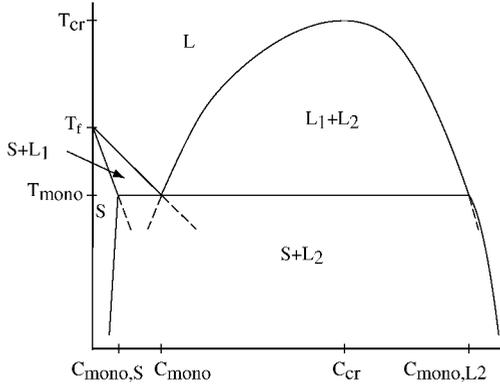


Abbildung 8.1: Schematische Zeichnung eines monotektischen Phasendiagramms mit Kennzeichnung charakteristischer Größen.

Modell I:

Modell I ist auf einem dreikomponentigen Phasensfeldvektor $\phi(\vec{x}, t) = (\phi_1(\vec{x}, t), \phi_2(\vec{x}, t), \phi_3(\vec{x}, t))$ und auf der Konzentration $c(\vec{x}, t)$ aufgebaut. Die Tabelle 8.1 listet den Zusammenhang der Komponenten des Phasensfeldvektors und der Phasen im monotektischen System auf.

Phase	Phasensfeld $\phi_k(\vec{x}, t)$	Numerische Ziffer
L_1 - Flüssigphase	$\phi_1(\vec{x}, t) = 1$	1
L_2 - Flüssigphase	$\phi_2(\vec{x}, t) = 1$	2
S - Festphase	$\phi_3(\vec{x}, t) = 1$	3

Tabelle 8.1: Identifikation der Fest- und Flüssigphasen in einem monotektischen System mit Phasensfeldvariablen ϕ_k und numerischen Ziffern k .

Die Lagrangedichte ist ähnlich wie in Gleichung (7.1) bei eutektischen und peritektischen Legierungen gegeben durch den formalen Ausdruck

$$\mathcal{L}(\phi, \nabla\phi, c; T) = \sum_{i,k=1,i < k}^3 \frac{1}{2} \eta_{ik}^2 [\Gamma_{ik}(\vec{r}_{ik})]^2 + f(\phi, c; T). \tag{8.1}$$

Zur Behandlung von monotektischen Systemen gilt es nun, die freie Bulk-Energiedichte $f(\phi, c; T)$ zu spezifizieren

$$f(\phi, c; T) = \frac{4}{9\pi^2} \sum_{i,k=1, i < k}^3 W_{ik}(c) \phi_i \phi_k + \sum_i^3 m_i(c; T) \phi_i. \quad (8.2)$$

Die freien Bulkenergien $m_i(c; T)$ der drei Phasen L_1, L_2 und S werden angesetzt zu

$$\begin{aligned} m_1(c; T) &= \frac{\beta_1}{2} [c - c_1^*(\Delta T)]^2, \\ m_2(c; T) &= \frac{\beta_2}{2} [c - c_2^*(\Delta T)]^2, \\ m_3(c; T) &= \frac{\beta_3}{2} [c - c_3^*(\Delta T)]^2 + \Delta T, \end{aligned} \quad (8.3)$$

wobei $\Delta T = T - T_{mono}$ und $c_i^*(\Delta T) = c_i^0 + \alpha_i \Delta T$. Die Konstanten α_i, β_i und c_i^0 lassen sich aus der Form des Phasendiagramms bestimmen.

Die das System bestimmenden Evolutionsgleichungen ergeben sich analog zu den Gleichungen (7.7) und (7.8) aus der Dynamik der Gradientenflüsse

$$\phi_t = - \frac{1}{\epsilon \beta(\phi, \nabla \phi)} \frac{\delta \mathcal{F}(\phi, c; T)}{\delta \phi} \quad (8.4)$$

$$c_t = \nabla \cdot \left\{ M(\phi) \left[\nabla \left(\frac{\delta \mathcal{F}(\phi, c; T)}{\delta c} \right) \right] \right\}. \quad (8.5)$$

Bei der numerischen Lösung dieser Differentialgleichungen wird die Konzentrationsabhängigkeit der W_{ij} vernachlässigt, so daß gilt

$$\frac{\delta \mathcal{F}(\phi,]; T)}{\partial c} = \frac{\partial f(\phi, c; T)}{\partial c} = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial m_i(c; T)}{\partial c} \phi_i.$$

Im Innern der Bulkphase reduziert sich die Konzentrationsgleichung auf eine klassische lineare Diffusionsgleichung. Die Größen $M(\phi)$ sind gegeben durch

$$M(\phi) = \sum_{i=1}^3 d_i \phi_i,$$

wobei die Konstanten d_i mit den Diffusionskoeffizienten D_i der Bulkphasen entsprechend der Relation $d_i = D_i/\beta_i$ zusammenhängen.

Konstruktion eines monotektischen Phasendiagramms aus Modell I

Das Phasendiagramm in Abbildung 8.2 legt die gewählte Notation für die Steigungen der Gleichgewichtskurven, für die charakteristischen Temperaturen und systemspezifischen Konzentrationen fest. Diese Größen werden genutzt, um mit dem Phasensfeldmodell I ein monotektisches Phasendiagramm zu konstruieren.

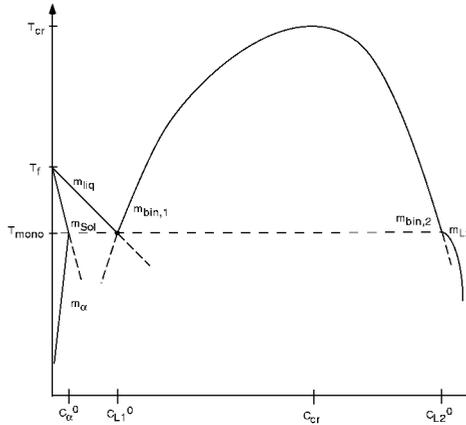


Abbildung 8.2: Schematische Zeichnung zur Festlegung der Notation für die Steigungen der Gleichgewichtskurven, für die kritischen Temperaturen und Konzentrationen eines monotektischen Phasendiagramms.

Die Gleichgewichtskonzentrationen einer planaren, stationären Grenzfläche erfüllen die gemeinsame Tangentenkonstruktion an die freien Gibbs-Energien der beiden, an der Grenzfläche beteiligten Bulkphasen. Die Tangentenkonstruktion stellt einen Zusammenhang zwischen den Parametern der freien Energie $f(\phi, c; T)$ und dem Phasendiagramm einer monotektischen Legierung her.

Aufgrund der einfachen quadratischen Form der freien Energiedichten $m_1(c; T)$, $m_2(c; T)$ und $m_3(c; T)$ in Gleichung (8.3) kann das Phasendiagramm nur in der Umgebung der monotektischen Temperatur approximiert werden. Daher kann Modell I den Bereich der Mischungslücke nicht vollständig darstellen und somit auch die spinodale Entmischung der Flüssigphase $L \rightarrow L_1 + L_2$ nicht beschreiben.

Die freie Energiedichte enthält neun unabhängige Parameter α_i , β_i und c_i^0 , $i = 1, 2, 3$, die das Phasendiagramm bestimmen. Die drei Parameter c_i^0 sind durch die Konzentra-

tionswerte der Solidus-, Liquidus- und Binodalenlinie bei der monotektischen Temperatur festgelegt. Die verbleibenden sechs Parameter ergeben sich durch Spezifizierung der sechs Steigungen der Gleichgewichtskurven m_α , m_{sol} , m_{liq} , m_{bin_1} , m_{bin_2} und m_{L_2} . Die Tangentenkonstruktion für zwei Phasen, die mit i und k bezeichnet sind, entspricht der Bedingung

$$\frac{m_k(c_k; T) - m_i(c_i; T)}{c_k - c_i} = \frac{\partial m_i(c_i; T)}{\partial c} = \frac{\partial m_k(c_k; T)}{\partial c},$$

wobei c_i und c_k die Gleichgewichtskonzentrationen der Bulkphasen sind. Die Anwendung der Tangentenkonstruktion an den drei möglichen Grenzflächenarten $L_1 - L_2$, $L_1 - S$ und $L_2 - S$ liefert in zweiter Ordnung $O((\Delta T)^2)$

$$\begin{aligned} c_{liq}(\Delta T) &= c_1^*(\Delta T) + \frac{\Delta T}{\beta_1(c_3^0 - c_1^0)} + O((\Delta T)^2), \\ c_{sol}(\Delta T) &= c_3^*(\Delta T) + \frac{\Delta T}{\beta_3(c_3^0 - c_1^0)} + O((\Delta T)^2), \\ c_{L_2}(\Delta T) &= c_2^*(\Delta T) + \frac{\Delta T}{\beta_2(c_3^0 - c_2^0)} + O((\Delta T)^2), \\ c_\alpha(\Delta T) &= c_3^*(\Delta T) + \frac{\Delta T}{\beta_3(c_3^0 - c_2^0)} + O((\Delta T)^2), \\ c_{bin_2}(\Delta T) &= c_2^*(\Delta T), \\ c_{bin_1}(\Delta T) &= c_1^*(\Delta T). \end{aligned}$$

Hieraus lassen sich bei der monotektischen Temperatur die Steigungen der Gleichgewichtskurven bestimmen

$$\begin{aligned} m_{liq}^{-1} &= \alpha_1 + \frac{1}{\beta_1(c_3^0 - c_1^0)}, \\ m_{sol}^{-1} &= \alpha_3 + \frac{1}{\beta_3(c_3^0 - c_1^0)}, \\ m_{L_2}^{-1} &= \alpha_2 + \frac{1}{\beta_2(c_3^0 - c_2^0)}, \\ m_\alpha^{-1} &= \alpha_3 + \frac{1}{\beta_3(c_3^0 - c_2^0)}, \\ m_{bin_2}^{-1} &= \alpha_2, \\ m_{bin_1}^{-1} &= \alpha_1. \end{aligned}$$

Ein auf diese Weise in der Umgebung der monotektischen Temperatur konstruiertes Phasendiagramm ist in Abbildung 8.3 gezeigt. Die Kurven sind unter Verwendung des in Tabelle 8.2 zusammengestellten Datensatzes berechnet.

T_{mono} in K	900.0	m_{bin_1} in K/at%	37.7
T_F in K	923.0	m_{bin_2} in K/at%	-11.0
$c_{L_1}^0$ in at%	4.7	m_{L_2} in K/at%	$0.55 m_{bin_2}$
$c_{L_2}^0$ in at%	82.5	m_α in K/at%	200.0
c_S^0 in at%	1.0		

Tabelle 8.2: Datensatz zu dem in Abbildung 8.3 aus Modell I berechneten monotektischen Phasendiagramm.

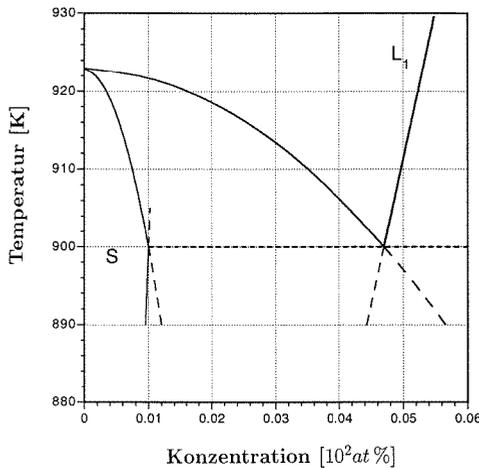


Abbildung 8.3: Ein, mit den in Modell I formulierten Gibbs-Energien berechnetes monotektisches Phasendiagramm in der Nähe der monotektischen Temperatur.

Modell II:

Das zweite Phasefeldmodell besitzt als Ordnungsparameter ein Phasenfeld $\phi(\vec{x}, t)$ und ein Konzentrationsfeld $c(\vec{x}, t)$. Dabei charakterisiert $\phi(\vec{x}, t) = 0$ den Flüssig- und $\phi(\vec{x}, t) = 1$ den Festzustand. Die Konzentration $c(\vec{x}, t)$ unterscheidet die Flüssigphasen. Im Gegensatz zu Modell I ist Modell II durch Verwendung eines Cahn-Hilliard Formalismus für die Flüssigphasen in der Lage, auch die spinodale Entmischung zu modellieren, indem es einen größeren Temperaturbereich des Phasendiagramms erfaßt. In diesem Bereich liegen die kritische und die monotektische Temperatur sowie die

Fusionstemperatur. Die Lagrangedichte ist gegeben durch

$$\mathcal{L}(\phi, c; T) = \frac{\eta^2}{2} |\nabla \phi|^2 + \frac{\eta_c^2}{2} |\nabla c|^2 + f(\phi, c; T),$$

mit

$$f(\phi, c; T) = \frac{4}{9\pi^2} W(c; T) \phi (1 - \phi) + \phi f_L + (1 - \phi) f_S.$$

Die freie Energie des Flüssigphasenzustandes kann ausgedrückt werden als

$$f_L(c; T) = \frac{\gamma}{4} (c - c_L^*(T))^4 - \frac{1}{2} \beta_L (T_{cr} - T) [c - c_L^*(T)]^2 + f_L^0,$$

und die freie Energie der Festphase hängt ähnlich wie bei Modell I quadratisch von der Konzentration ab

$$f_S(c; T) = \frac{\beta_S}{2} [c - c_S^*(\Delta T)]^2 + \omega \Delta T,$$

mit $c_S^*(\Delta T) = c_S^0 + \alpha_S \Delta T$, $c_L^*(T) = c_{cr} + \alpha_L (T - T_{cr})$ und $\Delta T = T - T_{mono}$. Die Variationsableitungen in den Gleichungen (8.4) und (8.5) liefern die folgenden Bewegungsgleichungen für Modell II

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{1}{\epsilon \beta(\phi, \nabla \phi)} \left\{ \eta^2 \nabla^2 \phi - \frac{4}{9\pi^2} W(T) (1 - 2\phi) - (f_L(c; T) - f_S(c; T)) \right\}, \quad (8.6)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \left\{ d(\phi) \left[\nabla \left(\frac{\partial f}{\partial c} \right) - \eta_c^2 \nabla (\nabla^2 c) \right] \right\}, \quad (8.7)$$

mit

$$\frac{\partial f}{\partial c} = \phi \frac{\partial f_L}{\partial c} + (1 - \phi) \frac{\partial f_S}{\partial c}.$$

Die Konzentrationsabhängigkeit von $W(T)$ ist wie bei Modell I vernachlässigt worden. Unter Berücksichtigung von chemischer Diffusion lautet der Diffusionskoeffizient

$$D(\phi, c; T) = d(\phi; T) \frac{\partial^2 f}{\partial c^2}.$$

Es wird angesetzt, daß $d(\phi; T) = \phi d_S + (1 - \phi) d_L$ mit

$$d_S = D_S \left/ \frac{\partial^2 f(1, c; T)}{\partial c^2} \right|_{c=0} \quad \text{und} \quad d_L = D_L \left/ \frac{\partial^2 f(0, c; T)}{\partial c^2} \right|_{c=1}.$$

Die Konstanten D_S und D_L sind Diffusionskoeffizienten in der Festphase mit $c = 0$ und in der Flüssigphase mit $c = 1$.

Konstruktion eines monotektischen Phasendiagramms aus Modell II

Für Modell II ergibt die Berechnung der Tangentenkonstruktion die folgenden Ergebnisse der Gleichgewichtskurven im Phasendiagramm. Die Kurven der Binodalen sind

$$c_{bin_{1,2}}(T) = c_{cr} + \alpha_L(T - T_{cr}) \mp \sqrt{\frac{\beta_L(T_{cr} - T)}{\gamma}}.$$

Die Konzentrationen bei der monotektischen Temperatur sind spezifiziert durch

$$\begin{aligned} c_{mono} &= c_{cr} + \alpha_L(T_{mono} - T_{cr}) - \sqrt{\frac{\beta_L(T_{cr} - T_{mono})}{\gamma}}, \\ c_{mono,L_2} &= c_{cr} + \alpha_L(T_{mono} - T_{cr}) + \sqrt{\frac{\beta_L(T_{cr} - T_{mono})}{\gamma}}. \end{aligned}$$

Hiermit können das Verhältnis der Modellparameter β_L/γ und die Größe α_L berechnet werden

$$\begin{aligned} \frac{\beta_L}{\gamma} &= \frac{(c_{mono,L_2} - c_{mono})^2}{4(T_{cr} - T_{mono})}, \\ \alpha_L &= \frac{(c_{mono} + c_{mono,L_2}) - 2c_{cr}}{2(T_{mono} - T_{cr})}. \end{aligned}$$

Aus der Bedingung $c_\alpha(T_F) = c_L(T_F) = 0$ folgt bei $T = T_F$

$$\begin{aligned} \alpha_S &= \frac{4[f_L^0 - \omega(T_F - T_{mono})] + \gamma c_L^*(T_F)^4 - 2\beta_L(T_{cr} - T_F)c_L^*(T_F)^2}{2(T_F - T_{mono})[\gamma c_L^*(T_F)^3 - \beta_L(T_{cr} - T_F)c_L^*(T_F)]} - \frac{c_{mono,S}}{T_F - T_{mono}}, \\ \beta_S &= \frac{\gamma c_L^*(T_F)^3 - \beta_L(T_{cr} - T_F)c_L^*(T_F)}{c_S^*(T_F)}. \end{aligned}$$

Die Forderung, daß die Konzentration der Festphase $c_{mono,S}$ am Punkt der monotektischen Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht mit den Zusammensetzungen c_{mono} und c_{mono,L_2} der beiden Flüssigphasen ist, liefert

$$f_L^0 = \frac{\beta_L^2(T_{cr} - T_{mono})^2}{4\gamma}.$$

Nach dem Festlegen von T_F , T_{mono} , T_{cr} , $c_{mono,S}$, c_{mono} und c_{mono,L_2} gibt es zwei weitere Freiheitsgrade γ und ω . Der Parameter γ kann mit der Oberflächenenergie der $L_1 - L_2$

Grenzfläche in Beziehung gesetzt werden

$$\sigma_{L_1 L_2} = \frac{2\sqrt{2}\epsilon_c}{3\gamma} \beta_L^{3/2} (T_{cr} - T)^{3/2}.$$

Der Parameter ω kann über die Steigung der Solidus- und der Liquiduslinie im Phasendiagramm eingestellt werden. Jedoch lassen sich keine einfachen Ausdrücke für diese Steigungen als Funktion der Phasensfeldparameter finden. Die spinodale Linie wird aus der Bedingung $\partial_c^2 f_L = 0$ hergeleitet zu

$$c_{spin_{1,2}} = c_{cr} + \alpha_L (T - T_{cr}) \mp \sqrt{\frac{\beta_L (T_{cr} - T)}{3\gamma}}.$$

Aus dem Phasensfeldmodell II läßt sich mit Hilfe dieser Konstruktion ein Phasendiagramm wie in Abbildung 8.4 berechnen, das die gesamte Liquiduskurve einschließlich ihrer metastabilen und instabilen Verlängerungen enthält. Der instabile Bereich ist durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet. Die Strich-Punkt Kurve entspricht der mit der $L_1 - L_2$ Grenzfläche verbundenen Spinodalen.

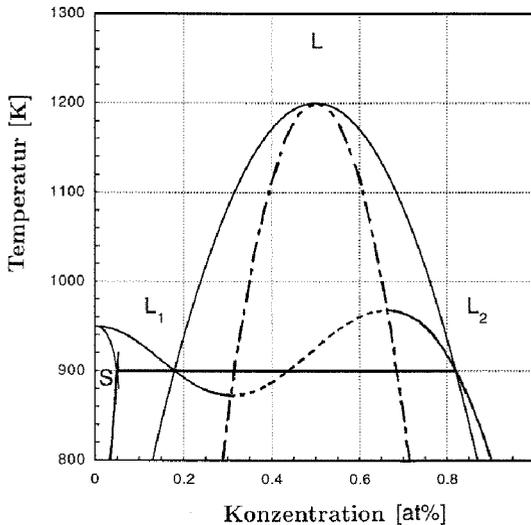


Abbildung 8.4: Monotektisches Phasendiagramm berechnet durch eine Tangentenkonstruktion an die freien Gibbs-Energien des Phasensfeldmodells (Modell II).

8.2 Modellierung der Konvektion

Um in die bisher entwickelten Multi-Phasensfeldmodelle für eutektische, peritektische und monotektische Legierungen Konvektion einzubauen, wird der reversible Spannungstensor hergeleitet und mit dem viskosen Spannungstensor der klassischen Hydrodynamik gekoppelt. Hieraus werden verallgemeinerte Navier-Stokes Gleichungen zur Beschreibung der Strömungseffekte aufgestellt. Zunächst wird ein allgemeiner Ansatz für die Lagrangedichte eines binären Multiphasensystems mit variabler Dichte und erhaltener Konzentration angesetzt

$$\mathcal{L}(\phi, \nabla \phi, c; T) = \sum_{i,k;i < k}^N \frac{\eta_{ik}^2}{2} [\Gamma(\vec{r}_{ik})]^2 + \frac{\eta_c^2}{2} |\nabla c|^2 + \rho(f(\phi, c; T) - \mu c). \quad (8.8)$$

Diese Formulierung reduziert sich auf die Lagrangedichte des Modells I für $\eta_c = 0$ und $k = 3$ und auf die Lagrangedichte des Modells II für $k = 1$. Es wird angenommen, daß das System isotherm ist und isotrope Oberflächenenergien $\Gamma(\vec{r}_{ik}) = \vec{r}_{ik}$ besitzt. Die freie Energie $\mathcal{F}(\phi, c; T) = \int_V \mathcal{L}(\phi, \nabla \phi, c; T) dV$ hängt nicht explizit von der Ortskoordinate ab. Aus dieser Eigenschaft folgt durch Anwendung des Noetherschen Theorems der folgende Satz von Erhaltungsgleichungen

$$\nabla \cdot \underline{\underline{\Theta}} = 0,$$

wobei $\underline{\underline{\Theta}}$ ein reversibler Tensor der Form

$$\Theta_{kl} = \phi_{i,k} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_{i,l}} + c_{,k} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial c_{,l}} - \delta_{kl} \mathcal{L}$$

ist. Das Einsetzen des speziellen Ausdrucks der Lagrangedichte (8.8) ergibt

$$\begin{aligned} \underline{\underline{\Theta}} &= -\epsilon_c^2 \nabla c \otimes \nabla c - \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^{j=i} \epsilon_{ij}^2 \mathbf{r}_{ij} \otimes \mathbf{r}_{ij} \\ &\quad - \left(p - \frac{\epsilon_c^2}{2} \nabla c \cdot \nabla c - \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^{j=i} \frac{\epsilon_{ij}^2}{2} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} \right) \underline{\underline{I}} \\ &=: \underline{\underline{\Theta}}_{capillar} - p \underline{\underline{I}}. \end{aligned}$$

Hierbei wird die thermodynamische Identität $\rho(f - \mu c) = -p$ benutzt mit dem thermodynamischen Druck p . Dieser Tensor kann als der Teil des Gesamtensors des Systems verstanden werden, der nicht an der Produktion von Entropie teilnimmt. Er stellt die

Wirkung der Kapillarkräfte in Grenzflächenbereichen dar. Um die dynamischen Gleichungen des Strömungsfeldes herzuleiten, werden zu dem reversiblen Spannungstensor irreversible, viskose Spannungen addiert

$$\underline{\underline{m}} = \underline{\underline{\tau}} + \underline{\underline{\Theta}},$$

mit $\underline{\underline{\tau}} = \eta_1 \left[\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T \right] + \eta_2 (\nabla \cdot \mathbf{u}) \underline{\underline{I}}$. Die verallgemeinerte Navier-Stokes Gleichung läßt sich dann schreiben als

$$\rho \frac{D\mathbf{u}}{Dt} = \nabla \cdot \underline{\underline{m}} + \rho \mathbf{g}, \quad (8.9)$$

wobei \mathbf{g} das Gravitationsfeld ist. Diese Gleichung ist gekoppelt mit der Konzentrationsgleichung und mit den Phasenfeldgleichungen. Um konvektive Beiträge in den Phasenfeldgleichungen und in der Konzentrationsgleichung zu berücksichtigen, wird die totale Zeitableitung durch die Substitution $\partial_t \rightarrow D_t = \partial_t + \mathbf{u} \cdot \nabla$ eingeführt. Zusammen mit der Navier-Stokes Gleichung führt diese Substitution auf den folgenden gekoppelten Satz von dynamischen Feldgleichungen

$$\frac{D\phi}{Dt} = \partial_t \phi + \mathbf{u} \cdot \nabla \phi$$

$$\frac{Dc}{Dt} = \partial_t c + \mathbf{u} \cdot \nabla c$$

$$\frac{D\rho}{Dt} = -\rho \nabla \cdot \mathbf{u}.$$

Diese Gleichungen beschreiben neben den Phasenübergängen während der mehrphasigen Erstarrung auch die Effekte von Strömungsfeldern. Dieses Multi-Phasenfeldmodell mit Konvektion läßt sich durch Anwendung der Ergebnisse von D. M. Anderson, G. B. McFadden und A. A. Wheeler [32] aus einem rigorosen thermodynamischen Formalismus herleiten.

Das um Konvektion erweiterte Multi-Phasenfeldmodell wird an typischen Phasenkonfigurationen wie z. B. Couette-Fluß und Marangoni-Fluß getestet. Diese Szenarien sind in der Arbeit von B. Nestler, A. A. Wheeler, L. Ratke und C. Stöcker [67] beschrieben. Die Berechnungen mit dem Phasenfeldmodell werden mit entsprechenden *Sharp Interface* Ergebnissen verglichen. Bei numerischen Experimenten zum Couette-Fluß wird der Einfluß der Viskositäten ν_s und ν_l der festen und flüssigen Phase mit $\nu_s/\nu_l \gg 1$ auf das Strömungsfeld untersucht. In den Szenarien zum Marangoni-Fluß wird das Strömungsfeld betrachtet, das durch einen Temperaturgradienten innerhalb von zwei dünnen, übereinanderliegenden Flüssigkeitsschichten induziert wird.

8.3 Simulation monotektischer Erstarrung

Am Beispiel der Implementierung von Modell I demonstrieren die folgenden Simulationen die Anwendbarkeit der entwickelten Multi-Phasenfeldmethode zur numerischen Berechnung monotektischen Wachstumsverhaltens und monotektischer Mikrostrukturausbildung bei der Erstarrung. Für die Simulationsrechnungen werden isotrope Oberflächenenergien angenommen und Strömungseffekte bleiben unberücksichtigt. Die dimensionslosen Diffusionskoeffizienten sind $d_1 = 0.1$, $d_2 = 0$ und $d_3 = 0$. Das erste Beispiel in Abbildung 8.5 betrachtet die Entwicklung einer lamellaren, monotektischen Front, wobei die schwarzen Bereiche die Festphase S des monotektischen Systems und die weißen Bereiche die Flüssigphase L_2 darstellen. Die Fotografie eines experimentell beobachteten Gefüges mit monotektischen Lamellen in Abbildung 8.6 dient als Vergleich zur Simulation.

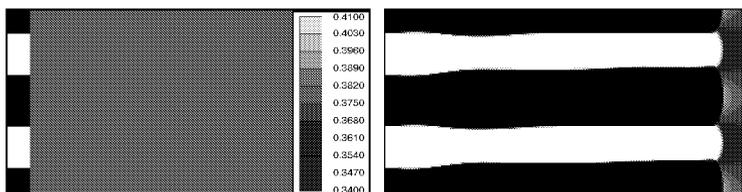


Abbildung 8.5: Monotektische Lamellen mit stationärem Wachstumsverhalten zu den Zeiten $t = 0.0$ und $t = 2.4 \times 10^{-2}$. Die Farben illustrieren das Konzentrationsfeld entsprechend der Skala, wobei die Festphase S schwarz und die Flüssigphase L_2 weiß ist.

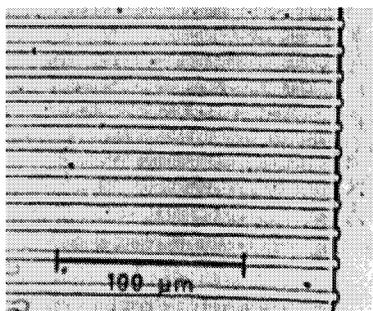


Abbildung 8.6: Fotografie eines Experiments mit lamellarer monotektischer Erstarrung, beobachtet von R. N. Grugel, T. A. Longrasso et al. [95].

Für die Simulation in Abbildung 8.5 wurden die drei Phasen zu Beginn mit periodischen Randbedingungen und mit einem Lamellenabstand von 21 : 17 numerischen Zellen für $S : L_2$ wie im linken Bild in Abbildung 8.5 angeordnet und entsprechend dem Phasendiagramm mit Gleichgewichtskonzentrationswerten belegt. Für die Zusammensetzung der L_1 - Phase wurde ein mittlerer Konzentrationswert von $c = 0.375$, der zwischen den beiden Liquiduslinien von S und L_2 liegt, gewählt. Das System erreicht nach kurzer anfänglicher Umstrukturierung einen Lamellenabstand von 23 : 15 Zellen für $S : L_2$ und wächst mit diesem Verhältnis stabil weiter.

Das Simulationsbeispiel in Abbildung 8.7 zeigt die Selektion monotektischer Lamellen durch konkurrierendes Wachstum und Vernichtung einzelner Lamellen bei einem Anfangsabstand von 10 : 8 numerischen Zellen für $S : L_2$.

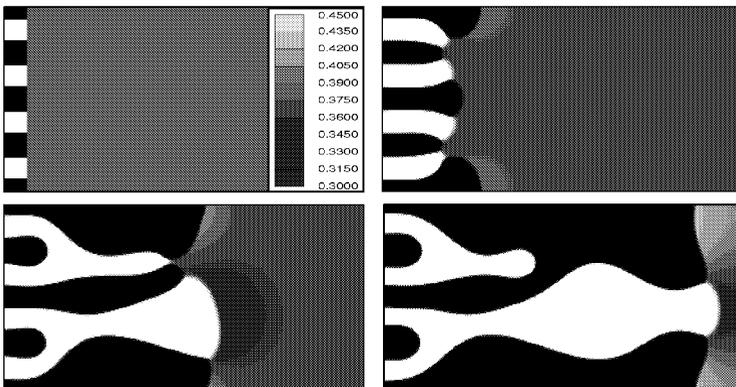


Abbildung 8.7: Dynamischer Selektionsprozeß monotektischer Lamellen mit einem zu kleinen anfänglichen Lamellenabstand zu den Zeiten $t = 0.0, 1.4 \times 10^{-2}, t = 2.8 \times 10^{-2}$ und $t = 4.0 \times 10^{-2}$.

Eine weitere Beobachtung in Experimenten ist das Phänomen *Wetting* entlang der $L_2 - S$ Grenzfläche durch L_1 - Phase, Abbildung 8.8. Dieser Effekt tritt auf, falls

$$\sigma_{L_2 S} > \sigma_{L_1 S} + \sigma_{L_1 L_2} .$$

In einer solchen Situation wird durch die Bildung von zwei neuen Grenzflächen $L_1 - S$ und $L_1 - L_2$ und durch die gleichzeitige Auflösung der $L_2 - S$ Grenzfläche mit einer großen Oberflächenenergie die gesamte freie Energie des Systems reduziert.

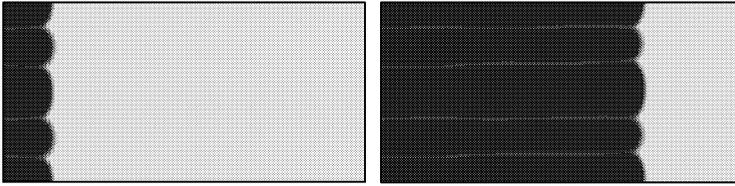


Abbildung 8.8: *Wetting* entlang der $L_2 - S$ Grenzfläche durch L_1 - Phase in einer monotektischen Front mit einem Lamellenabstand $S : L_2$ von $23 : 15$ Zellen und zu den Zeiten $t = 2 \times 10^{-3}$ und $t = 2 \times 10^{-2}$. Die Oberflächenenergien für diese Simulation sind $\sigma_{L_2S} = 0.3$, $\sigma_{L_1S} = 0.1$ und $\sigma_{L_1L_2} = 0.19$. Helle Farbtöne stellen den Zustand $\phi_{L_1}(\vec{x}, t) = 1$ und dunkle den von $\phi_{L_1}(\vec{x}, t) = 0$ dar.

Die nächsten numerischen Berechnungen beschäftigen sich mit dem Einfluß einer lamellaren monotektischen Front auf L_2 - Flüssigkeitstropfen, die in der L_1 - Schmelze vor der Front liegen. Die Wechselwirkung eines L_2 - Tropfens mit einem Radius von 10 Zellen und einer $L_1 - S$ Grenzfläche ist in der Zeitsequenz in Abbildung 8.9 untersucht.

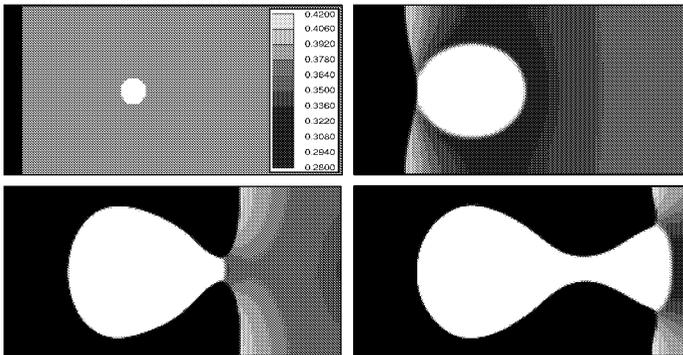


Abbildung 8.9: Wachstum eines L_2 - Tropfens vor einer planaren Festphasenfront zu den Zeiten $t = 0.0, 4.0 \times 10^{-3}, t = 1.2 \times 10^{-2}$ und $t = 2.0 \times 10^{-2}$. Die Farben visualisieren das Konzentrationsfeld, wobei schwarze und weiße Regionen den S und L_2 - Phasenzuständen entsprechen.

Beide Phasen, S und L_2 wachsen gleichzeitig aus der L_1 - Schmelze. Während des gemeinsamen Wachstums verbessern die beiden Phasen S und L_2 gegenseitig ihre Wachstumsbedingungen, da sie beide entgegengesetzte Komponenten der binären Legierung in der L_1 - Schmelze zurücklassen. In Bereichen, in denen die beiden Phasen S und L_2 nahe beieinander sind, ergibt sich daher ein stärkerer Konzentrationsgradient, der lo-

kal das Wachstum beschleunigt. Die planare Front deformiert und bildet eine Ausbuchtung in Richtung des L_2 -Tropfens aus, der gleichzeitig seine Form von rund in oval ändert. Die Festphase erreicht schließlich den L_2 -Flüssigkeitstropfen und baut ihn in die Front ein. Dies führt zur Ausbildung lamellaren Wachstums. Abbildung 8.10 gibt eine Gefügeaufnahme einer sehr ähnlichen, experimentellen Beobachtung von R. N. Grugel, T. A. Longrasso et al. [95] wieder.

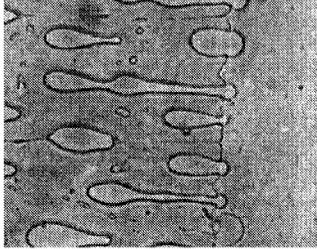


Abbildung 8.10: Experimentelle Gefügeaufnahme einer zu der numerischen Simulation aus Abbildung 8.9 ähnlichen Phasenkonfiguration, beobachtet von R. N. Grugel, T. A. Longrasso et al. [95]. L_2 -Tropfen werden von einer Festphasenfront überwachsen. Dabei kommt es gelegentlich zur Nukleation neuer monotektischer Lamellen.

Befindet sich ein L_2 -Tropfen vor einer L_1-L_2 Front, so ist eine diffusionskontrollierte Verschiebung des L_2 -Teilchens von der L_1-L_2 Front weg, ein *Particle Pushing* zu beobachten, Abbildung 8.11.

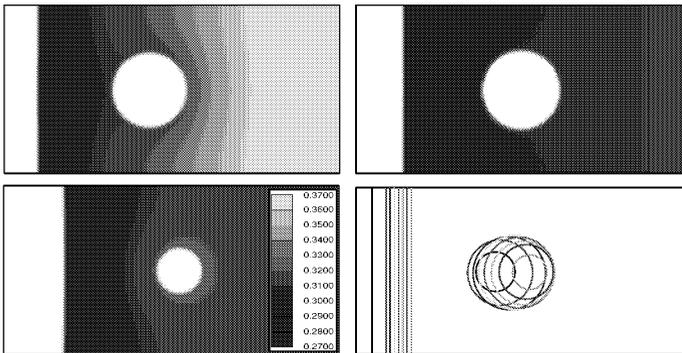


Abbildung 8.11: Wachstum (oben links), Particle Pushing (oben rechts) und Auflösen (unten links) eines L_2 -Tropfens vor einer planaren L_1-L_2 Front zu den Zeiten $t = 2.0 \times 10^{-3}$, $t = 1.4 \times 10^{-2}$ und $t = 2.6 \times 10^{-2}$. Das Diagramm (unten rechts) veranschaulicht die zeitabhängige, diffusionskontrollierte Verschiebung des L_2 -Tropfens.

Zu Beginn der Simulation in Abbildung 8.11 wachsen sowohl die $L_1 - L_2$ Front als auch der L_2 - Tropfen und verringern dabei die Menge an gelöster Komponente, die zum Wachsen der L_2 - Phase benötigt wird. Hat sich die Konzentration in der L_1 - Schmelze genügend abgesenkt, so bewegt sich der L_2 - Tropfen von der $L_1 - L_2$ Front weg, indem er sich gleichzeitig auf der, der planaren Front zugewandten Seite auflöst und auf der, der Front abgewandten Seite wächst. Aufgrund der stärkeren Krümmung des L_2 - Tropfens im Vergleich zu der $L_1 - L_2$ Front löst sich der L_2 - Tropfen trotz der Wegbewegung auf.

In der abschließenden Simulation werden die Vergrößerung von fein verteilten L_2 - Tropfen in einer L_1 - Schmelze und die Wechselwirkung der Tropfen mit einer monotektischen Front berechnet, Abbildung 8.12.

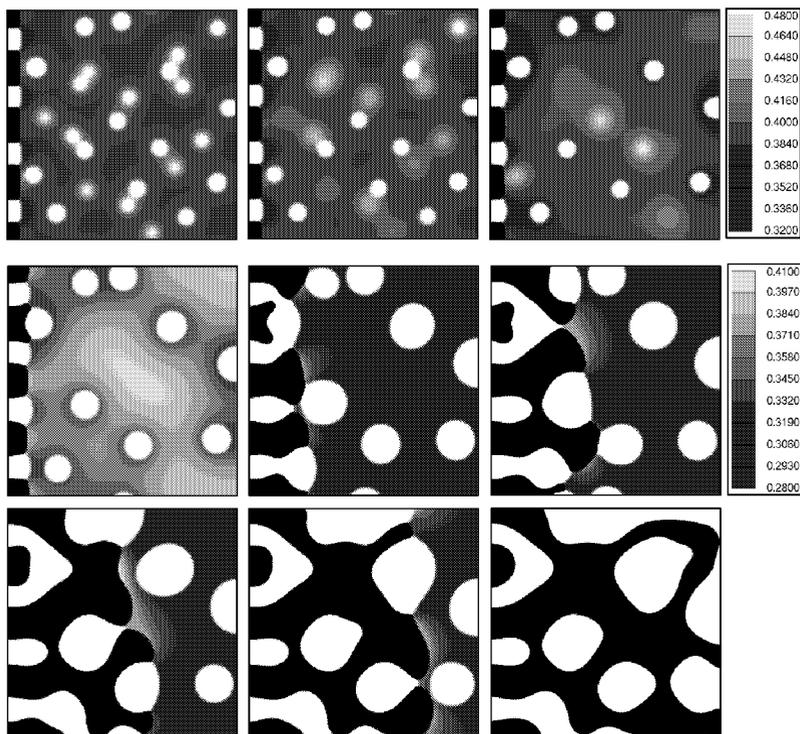


Abbildung 8.12: Zeitliche Entwicklung einer monotektischen Front und fein verteilter L_2 - Tropfen in der L_1 - Schmelze zu den Zeiten $t = 5.0 \times 10^{-5}$, $t = 1.0 \times 10^{-4}$, $t = 3.0 \times 10^{-4}$ (erste Reihe), $t = 1.0 \times 10^{-3}$, $t = 4.0 \times 10^{-3}$, $t = 2.0 \times 10^{-3}$ (zweite Reihe) und $t = 1.0 \times 10^{-2}$, $t = 1.3 \times 10^{-2}$, $t = 2.0 \times 10^{-2}$ (dritte Reihe). Die Farbschattierungen der ersten drei Zeitschritte gehören zu der Konzentrationsskala oben rechts.

Die numerisch berechnete Entwicklung des Systems ist durch zwei Zeitperioden charakterisiert. In einer kurzen anfänglichen Periode, die in den ersten drei Zeitschritten der Abbildung 8.12 gezeigt ist, findet der Vergrößerungsprozeß der L_2 - Tropfen statt, bei dem sich einige kleine L_2 - Tropfen vollständig auflösen, andere untereinander zu größeren Partikeln verschmelzen und übriggebliebene gröbere Teilchen wachsen. Daran schließt sich in den letzten sechs Bildern der Abbildung 8.12 eine längere Zeitperiode an, in der sich ein lamellares Wachstum mit Selektion ausbildet. Auf dieser Zeitskala sind *Particle Pushing* und Keimbildung neuer monotektischer Lamellen zu beobachten. Der dominante Mechanismus für die lamellare Selektion ist die von den L_2 - Tropfen hervorgerufene lamellare Keimbildung in Verbindung mit dem Überwachsen einzelner Phasenregionen. Auf diese Weise entsteht eine Matrix von groben L_2 - Tropfen, die in die Festphase S eingebaut sind.

Eine vergleichbare Mikrostrukturausbildung mit einer wachsenden, lamellaren, monotektischen Front und mit fein verteilten L_2 - Tropfen wird auch in experimentellen Gefügen beobachtet, Abbildung 8.13.

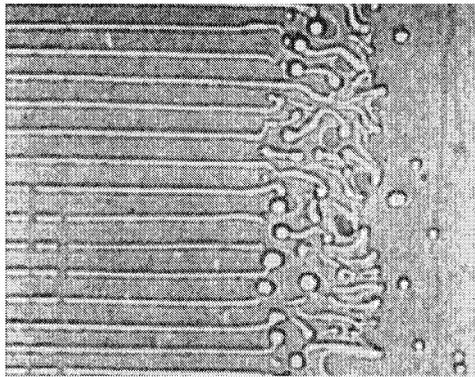


Abbildung 8.13: Monotektisches Wachstumsmuster aus einem Experiment von R. N. Grugel, T. A. Longrasso et al. [95].

Kapitel 9

Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein thermodynamisch konsistentes Multi-Phasenfeldmodell entwickelt. Durch eine mathematische Betrachtung des *Sharp Interface Limes* für dieses Modell konnte gezeigt werden, daß das Multi-Phasenfeldmodell die klassischen, physikalischen Gesetze an Grenzflächen (Gibbs-Thomson-Gleichung) und an Multipelpunkten (Youngsches Gesetz mit Herringschen Drehmomenten) erfüllt. Diese analytischen Resultate dienen der Überprüfung und Verifikation der Modellformulierung und legitimierten die anschließende Diskretisierung der Evolutionsgleichungen und die numerische Implementierung des Multi-Phasenfeldmodells.

Ein weiterer wesentlicher Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit lag in der Anwendung des hier entwickelten Multi-Phasenfeldmodells zur numerischen Simulation der Bewegung von Korngrenzen und Multipel- bzw. Tripelpunkten sowohl in isotropen als auch in anisotropen polykristallinen Systemen. Mit diesen Simulationen gelang es, die Vorhersagen der *Sharp Interface* Asymptotik zu bestätigen. Auf den bisherigen Ergebnissen aufbauend wurde eine kristalline Anisotropieformulierung der Oberflächenenergien in das Modell eingebaut, die zur Simulation von experimentell beobachteten Kornwachstumsphänomenen in dünnen, metallischen Filmen erfolgreich angewandt wurde. Zur Klärung offener Fragen aus experimentellen dünnen Filmen bezüglich der Symmetrieeigenschaften benachbarter Korngrenzentripelpunkte konnte durch den Einsatz der Phasenfeldsimulationen ein entscheidender Beitrag geleistet werden.

Ein nächster Kernpunkt war die Modellerweiterung zur Beschreibung und numerischen Simulation der mehrphasigen Erstarrung in eutektischen, peritektischen und monotektischen Legierungen. Zur Realisierung der Phasenübergänge in monotektischen Systemen wurde bei der Modellergänzung die Konvektion in den Flüssigphasen berücksichtigt und ein gekoppelter Satz aus dynamischen Feldgleichungen aufgestellt. Zu allen drei Legierungsklassen: Eutektika, Peritektika und Monotektika wurden numerische Simulationsergebnisse vorgestellt, die ein breites Spektrum realistischer Erstarrungsphänomene und experimenteller Wachstumsstrukturen visualisieren, Abbildung 9.1.

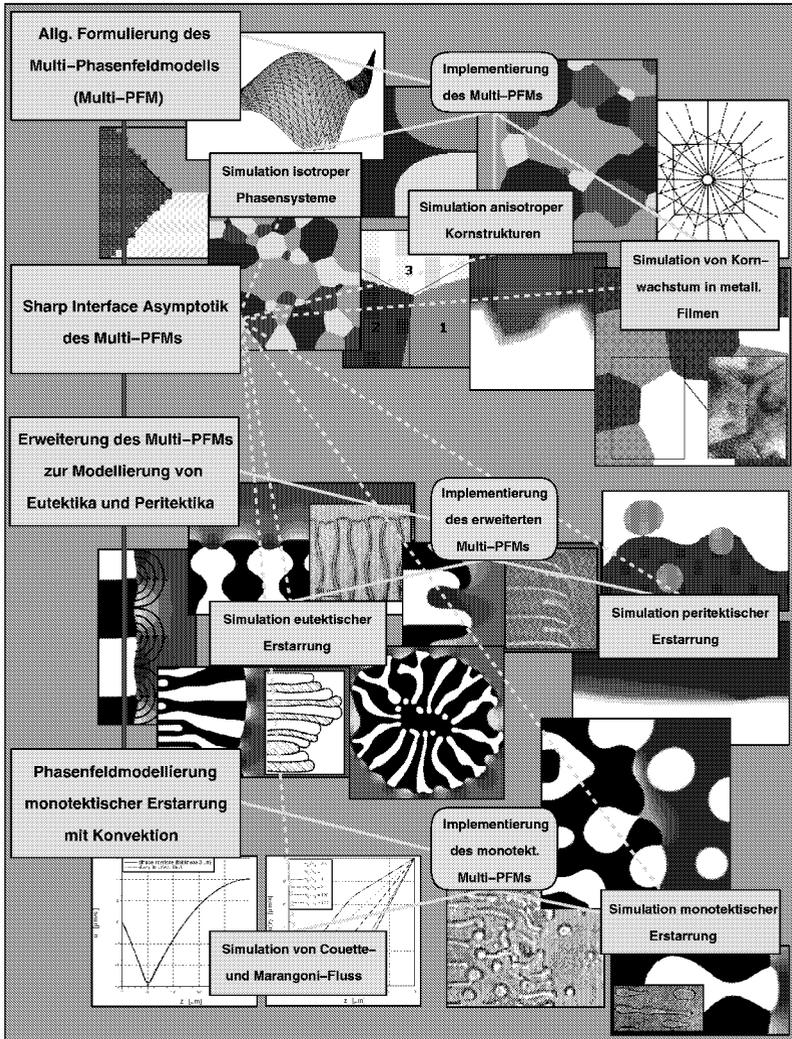


Abbildung 9.1: Ablaufdiagramm des strukturellen Aufbaus der Arbeit mit einer Auswahl von Ergebnissen unterlegt.

Bei diesen Anwendungen haben die numerischen Simulationen durch die Veranschaulichung der zeitlichen Evolution wertvolle Einblicke in die Mikrostrukturausbildung ermöglicht und damit zum Verständnis der Erstarrungsvorgänge beigetragen. Bei Übereinstimmung der wesentlichen, charakteristischen Merkmale des simulierten Endgefüges mit einem experimentellen Schlifffbild können Phasensfeldsimulationen Rückschlüsse auf die zeitliche Entwicklung des Erstarrungsprozesses und auf die Entstehung der Mikrostruktur liefern.

Für zukünftige Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Multi-Phasensfeldmodellierung besteht ein großer Anreiz für den Einsatz der Mikrostruktursimulationen darin, durch systematische Variation der Prozeßparameter, Systemdaten und Randbedingungen in den numerischen Rechnungen deren Einfluß auf die Materialeigenschaften, Gefügekenngößen, Erstarrungsmorphologien und Mikrostrukturcharakteristika vorherzusagen. Die Informationen aus den numerischen Simulationen könnten dann genutzt werden, um gezielt experimentelles Probenmaterial mit bestimmten, erwünschten Eigenschaften herzustellen.

Auf der Basis der bisher erzielten Ergebnisse verspricht das in dieser Arbeit beschriebene Multi-Phasensfeldmodell ein weitreichendes Potential für zahlreiche weiterführende, neue und noch komplexere Anwendungsgebiete der Erstarrungsmodellierung und Mikrostruktursimulation. Einige interessante und erstrebenswerte Forschungsziele bei der Fortsetzung der Multi-Phasensfeldmodellierung sind:

- Erweiterung der Anisotropieformulierung zur Modellierung und numerischen Simulation von Kornstrukturen und Kornwachstumsprozessen in 3D,
- Beschreibung von Korngrenzendiffusion,
- Einbau eines Keimbildungsmodells sowohl zur Behandlung homogener als auch heterogener Nukleation,
- Modellierung und Simulation der Phasenumwandlungen während eines kompletten Abkühlvorgangs, der beginnend mit der Schmelze temperaturabhängig über eutektische, peritektische und monotektische Bereiche im Phasendiagramm führt,
- Berücksichtigung diffusiver, konvektiver und elastischer Effekte bei der Erstarrung und numerische Visualisierung des Einflusses dieser Effekte auf die Mikrostrukturausbildung der erstarrenden Phasen,
- Simulation monotektischer Erstarrungsstrukturen wie z. B. monotektische Fasern und Perlenketten unter Berücksichtigung von Konvektion in den L_1 - und L_2 - Phasen,

- Erarbeitung eines effizienten, numerischen Verfahrens zur numerischen Lösung der dynamischen Feldgleichungen in 3D, inklusive der Navier-Stokes Gleichungen zur Beschreibung des Strömungsflusses in den Flüssigphasen,
- Simulation eutektischer, peritektischer und monotektischer Erstarrung in 3D,
- skalenübergreifende Modellierung und numerische Behandlung komplexer, experimentell beobachteter Wachstumsstrukturen in den genannten Legierungsklassen: z.B. Primärdendriten oder Primärkristalle mit interdendritischem Eutektikum, eutektische Zellen/Körner und facettierte, eutektische Dendriten,
- numerische Beschreibung von Morphologieübergängen in Abhängigkeit der Prozeßparameter,
- Ankopplung der Mikrostruktursimulationen an numerische Berechnungen auf makroskopischer Skala und
- Weiterentwicklung des Multi-Phasenfeldmodells zur Beschreibung charakteristischer Phänomene der Erstarrung in mehrkomponentigen und mehrphasigen Systemen.

Bei allen oben genannten Zielen liefert ein Vergleich der simulierten Gefügestrukturen mit an transparenten, organischen Modellsystemen und an metallischen Legierungen experimentell beobachteten Mikrostrukturen und Morphologien wertvolle Anhaltspunkte zur stetigen Verbesserung und Optimierung der Modellformulierung und des numerischen Simulationsprogramms. Darüber hinaus bleibt ein enger Bezug der Theorie zu realen Experimenten gewahrt.

Literaturverzeichnis

- [1] Y. Saito, G. Goldbeck-Wood, H. Müller-Krumbhaar, Phys. Rev. A, **38** (1988), 2148-2157
- [2] O. Penrose, P. C. Fife, Physica D, **43** (1990), 44-62
- [3] S. - L. Wang, R. F. Sekerka, A. A. Wheeler, B. T. Murray, S. R. Coriell, R. J. Braun, G. B. McFadden, Physica D **69** (1993), 189-200
- [4] J. S. Langer, Models of pattern formation in first-order phase transitions, Directions in Condensed Matter Physics, World Scientific, Singapore, (1986), 165-186
- [5] J. D. van der Waals, Verhandel. Konink. Akad. Weten. Amsterdam (sect.1) Vol. 1, No. 8 (1893)
- [6] V. L. Ginzburg, L. D. Landau, Soviet Phys. JETP **20** (1950), 1064
- [7] J.W. Cahn, J. E. Hilliard, J. Chem. Phys. **28** (1958), 258-267
- [8] B. I. Halperin, P. C. Hohenberg, S.-K. Ma, Phys. Rev. B **10** (1974), 139-153
- [9] G. Fix, In *Free Boundary Problems: theory and applications* (ed. A. Fasano and M. Primicerio), London: Pitman Books Limited (1983), 580-589
- [10] J. B. Collins und H. Levine, Phys. Rev. B **31** (1985), 6119-6122
- [11] G. Caginalp, Arch. Rat. Mech. Anal. **92** (1986), 205-245
- [12] G. Caginalp, Phys. Rev. A **39** (1989), 5887-5896
- [13] G. Caginalp, P. C. Fife, Phys. Rev. B **33** (1986), 7792
- [14] A. A. Wheeler, W. J. Boettinger, W. J. McFadden, Phys. Rev. A **45**, 7424-7438
- [15] A. A. Wheeler, W. J. Boettinger, W. J. McFadden, Phys. Rev. E **47**, 1893-1909
- [16] G. Caginalp und W. Xie, Phys. Rev. E **48**, 1897-1909

-
- [17] R. Kobayashi, Bull. Jpn. Soc. Ind. Appl. Math. **1** (1991), 22
- [18] R. Kobayashi, Physica D **63** (1993), 410-423
- [19] R. Kobayashi, Experimental Math. **3** (1994), 60-81
- [20] A. A. Wheeler, B. T. Murray, R. J. Schaefer, Physica D **66** (1993), 243-262
- [21] J. A. Warren, W. J. Boettinger, Acta metall. mater **43** (1994), 689-703
- [22] S.-L. Wang, R. F. Sekerka, J. Comp. Phys. **127** (1996), 110
- [23] A. Karma, W.-J. Rappel, Phys. Rev. E **53**, R3017
- [24] N. Provatas, N. Goldenfeld, J. Dantzig, Phys. Rev. Lett. **80** (1998), 3308
- [25] R. F. Almgren, SIAM J. on Appl. Math., **59** (2000), 114-133
- [26] A. A. Wheeler, G. B. McFadden, Eur. J. Appl. Math. **7** (1996), 369
- [27] D. W. Hoffmann, J. W. Cahn, Surf. Sci. **31** (1972), 368
- [28] J. W. Cahn, D. W. Hoffmann, Acta Metall. **22** (1974), 1205
- [29] A. A. Wheeler, G. B. McFadden, Proc. R. Soc. London, Ser. A **453** (1997), 1611-1630
- [30] C. Beckermann, H.-J. Diepers, I. Steinbach, A. Karma, X. Tong, J. Comput. Phys. **154** (1999), 468-496
- [31] H.-J. Diepers, C. Beckermann, I. Steinbach, Acta materialia, Vol. 47, No. 13 (1999), 3663-3678
- [32] D. M. Anderson, G. B. McFadden, A. A. Wheeler, Annu. Rev. Fluid Mech. **30** (1998), 139
- [33] D. M. Anderson, G. B. McFadden, A. A. Wheeler, Physica D, **135** (2000), 175-194
- [34] P. Sternberg, Rocky Mt J. Math **21** (1991), 799
- [35] Long-Qing Chen, Wei Young, Phys. Rev. B **50** (1994), 15752
- [36] Long-Qing Chen, Wei Young, Scr. Metall. Mater. **32** (1995), 115
- [37] R. Kobayashi, J. A. Warren, W. C. Carter, Physica D **119** (1998), 415
- [38] A. A. Wheeler, G. B. McFadden, W. J. Boettinger, Phys. Rev. E **47** (1993), 1893

- [39] A. Karma, Phys. Rev. E **49** (1994), 2245
- [40] K. R. Elder, F. Drolet, J. M. Kosterlitz, M. Grant, Phys. Rev. Lett. **72** (1994), 677
- [41] I. Steinbach, F. Pezzolla, B. Nestler, M. Seeßelberg, R. Prieler, G. J. Schmitz, J. L. L. Rezende, Physica D, **94** (1996), 135-147
- [42] B. Nestler, Diplomarbeit Physik (1996)
- [43] G. J. Schmitz, B. Nestler, H. J. Diepers, F. Pezzolla, R. Prieler, M. Seesselberg, I. Steinbach, Applied Superconductivity (Proc. of EUCAS 95) **148** (1995), 167-170
- [44] G. J. Schmitz, B. Nestler, H. J. Diepers, F. Pezzolla, R. Prieler, M. Seesselberg, I. Steinbach, Verbundtreffen Texturierte HTSL-Massivmaterialien, Schöna (1995) o. S.
- [45] G. J. Schmitz, B. Nestler, M. Seesselberg, Verbundtreffen Texturierte HTSL-Massivmaterialien, Schöna (1995) o. S.
- [46] G. J. Schmitz, B. Nestler, M. Seesselberg, Journal of Low Temperature Physics **105**, Nos. 5/6 (1996), 1451-1456
- [47] G. J. Schmitz, B. Nestler, Mat. Sci. & Eng. **B53** (1998), 23-27
- [48] M. Seesselberg, B. Nestler, R. Prieler, G. J. Schmitz, I. Steinbach, Metall-Fachzeitschrift, 50. Jahrgang, **9/96** (1996), 588-590
- [49] M. Seesselberg, G. J. Schmitz, B. Nestler, I. Steinbach, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol. **7**, No. 2 (1997), 1739-1742
- [50] G. J. Schmitz, M. Seesselberg, G. Esser, O. Kugeler, B. Nestler, BMBF Statusseminar, Köln, (1996)
- [51] G. J. Schmitz, M. Seesselberg, B. Nestler, R. Terborg, Physica C **282-287** (1997), 519-520
- [52] H. Garcke, B. Nestler, B. Stoth, Physica D **115** (1998), 87-108
- [53] B. Nestler, A. A. Wheeler, Phys. Rev. E **57**, No. 3 (1998), 2602-2609
- [54] B. Nestler, A. A. Wheeler, Proc. of the Eighth International Conference on Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes VIII, Eds. Brian G. Thomas and Christoph Beckermann, ISBN No. 0-97339-407-0 San Diego/California (1998), 541-548

- [55] H. Garcke, B. Nestler, B. Stoth, SIAM Journal on Applied Mathematics, Vol. **60**, No. 1 (1999), 295-315
- [56] B. Nestler, H. Garcke, B. Stoth, J. Interfaces and Free Boundary Problems, **1** (1999), 175-198
- [57] B. Nestler, Journal of Crystal Growth, **204** (1999), 224-228
- [58] B. Nestler, H. Garcke, Phys. Rev. Letters, submitted
- [59] H. Garcke, B. Nestler, J. Mathematical Models and Methods in Applied Sciences, (2000) in press
- [60] B. Nestler, A. A. Wheeler, Physica D, **138** (2000), 114-133
- [61] B. Nestler, P. R. Sahm Erstarrung metallischer Schmelzen in Forschung und Gießereipraxis, DGM-Symposium Aachen (1999), 131-136
- [62] B. Nestler, J. L. L. Rezende, Giessereiforschung **51**, Nr. 2 (1999), 58-59
- [63] J. Tiaden, B. Nestler, H. J. Diepers and I. Steinbach, Physica D **115** (1998), 73-86
- [64] B. Nestler, V. Pavlik, ECLAT, 7th European Conference on Laser Treatment of Materials, DGM-Symposium Hannover (1998), 271-276
- [65] B. Nestler, A. A. Wheeler, Proc. of the Ninth International Conference on Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes IX (2000), in press
- [66] B. Nestler, P. R. Sahm, Int. J. of Cast Metals Research, to be submitted
- [67] B. Nestler, A. A. Wheeler, L. Ratke, C. Stöcker, Physica D **141**, No. 1-2 (2000), 133 - 154
- [68] B. Nestler, V. Pavlik, A. Ludwig, S. Böhm, U. Dilthey, P. R. Sahm, Mathematical Modelling of Weld Phenomena IV, Eds. H. Cerjak and H. K. D. H. Bhadeshia, The Institute of Materials, London (1998), 332-351
- [69] B. Nestler, A. Ludwig, P. R. Sahm, V. Pavlyk, U. Dilthey, Band zum DFG-Kolloquium *Kurzzeitmetallurgie*, Bayreuth (1999)
- [70] L. D. Landau, E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik*, Band 5, Statistische Physik Teil I, Akademie Verlag Berlin (1979).

- [71] H. Goldstein, *Classical Mechanics*, 3rd ed. Addison-Wesley, Reading, MA (1980)
- [72] J. W. Cahn, E. A. Holm, D. J. Srolovitz, *Mat. Sci. For.* Vols. 94-96 (1992), 141-158
- [73] J. von Neumann, *Metal Interfaces* ASM, Cleveland, OH (1952), 108.
- [74] P. Haasen, *Physikalische Metallkunde*, Springer-Verlag
- [75] K. J. Kurzydowski, *Materials Science Forum* Vol. 126-128 (1993), 423-426
- [76] G. Bellitini, R. Goglione, M. Novaga, *Adv. Math. Sciences and Appl.*, in press
- [77] M. E. Gurtin, *Thermodynamics of Evolving Phase Boundaries in the Plane*, Clarendon Press, Oxford (1993)
- [78] J. W. Cahn, *J. Chem. Phys.* **8**, 66 (1977), 3667
- [79] R. Kikuchi, J. W. Cahn, *Acta. Met.* **27** (1979), 1337-1353
- [80] J. E. Taylor, *Proc. of the Conference on Differential Geometry*, Rio De Janeiro, Pitman, London (1988)
- [81] U. Dahmen, N. Thangaraj, *Mat. Sci. Forum* **126-128** (1993), 45-54
- [82] N. Thangaraj, U. Dahmen, *MRS Proc.* **238** (1992), 171-176
- [83] J. W. Cahn, G. Kalonji, *J. Phys. Chem. Solids* **55** (1994), 1017-1022
- [84] J. E. Taylor, J. W. Cahn, *Physica D* **112** (1998), 381-411
- [85] J. W. Cahn, G. Kalonji, *Solid-solid phase transformation*, eds. H. I. Aaronson, D. E. Laughlin, R. F. Sekerka and C. M. Wayman (TMS/AIME,1982), 3-15
- [86] G. Kalonji, J. W. Cahn, *J. de Phys. Colloq. C6*, Supplement No. **12** 43 (1982), 25-31
- [87] N. Thangaraj, K. H. Westmacott, U. Dahmen, *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992), 913-915
- [88] K. A. Jackson, J. D. Hunt, *Trans. Metall. Soc. AIME* **236** (1966), 1129
- [89] M. Ginibre, S. Akamatsu, G. Faivre, *Phys. Rev. E* **56** (1997), 780-796
- [90] K. Kassner, C. Misbah, *Phys. Rev. A* **44** (1991), 6533
- [91] A. Karma, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987), 51

- [92] A. Karma, A. Sarkissian, *Met. and Mater. Trans. A* **27A** (1996), 635-656
- [93] W. Kurz, D. J. Fisher, *Fundamentals of Solidification*, Trans Tech Publications (1998)
- [94] M. Zimmermann, A. Karma, M Carrard, *Phys. Rev. B* **42** (1990), 833-837
- [95] R. N. Grugel, T. A. Longrasso, A. Hellawell, *Metall. Trans. A* **15** (1984), 1003

Lebenslauf

Name	Britta Nestler
Geburt	08. 02. 1972 in Aachen
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulausbildung

1978 – 1982	Grundschule Verlautenheide, Aachen
1982 – 1991	Privates St. Ursula Gymnasium, Aachen (Abitur 1991)

Studium

09/1991	Studienbeginn Physik und Mathematik, RWTH Aachen
09/1996	Diplom in Physik, RWTH Aachen
07/1999	Diplom in Mathematik, RWTH Aachen Auszeichnung mit der Springorum-Medaille
07/1999	Erstes Staatsexamen für das Lehramt, Sekundarstufe II/I in Physik, Mathematik und im pädagogischen Begleitstudium, RWTH Aachen
10/1996 –	Promotion am Gießerei Institut, RWTH Aachen

Berufspraxis

09/1992 – 04/1996	Wissenschaftliche Hilfskraft an verschiedenen Lehrstühlen für Mathematik, RWTH Aachen
04/1995 – 06/1996	Wissenschaftliche Hilfskraft beim Aachener Centrum für Erstarung unter Schwerelosigkeit, ACCESS e.V., Aachen
06/1995 – 09/1996	Wissenschaftliche Hilfskraft am Gießerei Institut, RWTH Aachen
09/1996 –	Wissenschaftliche Angestellte am Gießerei Institut, RWTH Aachen

Auslandsaufenthalte

08/1988 – 08/1989	Rotary Austausch für die Jahrgangsstufe 11, Auckland, Neuseeland
09/1993 – 09/1994	ERASMUS Stipendium, University of York, England
10/1996 –	Regelmäßige Forschungsaufenthalte, Institute of Mathematical Studies, University of Southampton, England