

# Anpassung von Gefügemorphologien bei gerichteter Erstarrung: Untersuchung des Einflusses von variabler Ziehgeschwindigkeit mit der Phasenfeldmethode

Seminararbeit

von

**Nikita Tschumak, B.Sc.**

am

Institut für Angewandte Materialien  
Mikrostruktur-Modellierung und Simulation (IAM-MMS)  
der  
Fakultät für Maschinenbau  
des  
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

Erstgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Britta Nestler  
Betreuender Mitarbeiter: M.Sc. Marco Seiz

Bearbeitungszeit: Oktober 2022 – Oktober 2023



# Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die hier vorgelegte Seminararbeit selbstständig und ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Literatur und sonstigen Hilfsmittel verfasst habe. Die Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Karlsruhe, den 31. Oktober 2023

Nikita Tschumak, B.Sc.



# Danksagung

Ich danke Prof. Dr. rer. nat. Britta Nestler für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Seminararbeit am IAM-MMS und davor für die Einstellung als studentischer Hilfswissenschaftler am Institut. Außerdem möchte ich mich herzlich bei den Mitarbeitern des Instituts bedanken, die das Framework PACE3D kontinuierlich weiterentwickelt haben. Dr. rer. nat Anastasia August danke ich für die wunderbaren Vorlesungen, ohne die ich den Einstieg in die Disziplin der Materialsimulation nicht gefunden hätte. M.Sc. Jana Holland-Cunz möchte ich an dieser Stelle für die Anregungen und Tipps zum wissenschaftlichen Schreiben danken.

Mein besonderer Dank gilt M.Sc. Marco Seiz, der sich trotz der Endphase seiner Promotion dazu bereit erklärte, diese umfangreiche Seminararbeit zu betreuen. Neben seiner fachlichen Expertise auf diesem Gebiet haben sein Überblick und seine zahlreichen Lösungsansätze und -strategien wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen (insgesamt wurden ~ 270 Simulationen durchgeführt). Ich danke auch für die Möglichkeit zur Verwendung der HPC-Ressourcen. Für seinen Forschungsaufenthalt in Japan wünsche ich ihm viel Erfolg.

Ich danke B.Sc. Sahrah Hadjeri für ihre emotionale Unterstützung und für das Lektorat dieser Arbeit. Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie für die finanzielle Unterstützung bedanken.



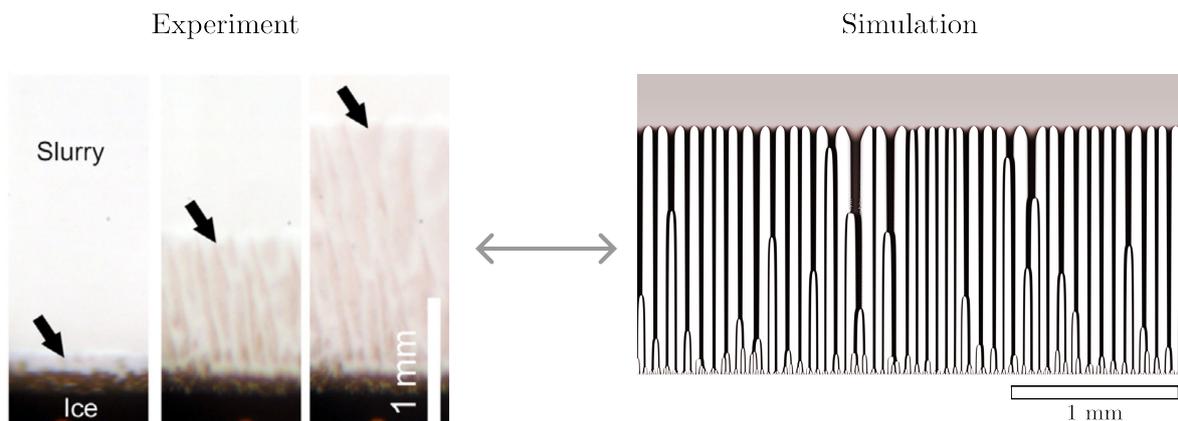
# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2. Phasenfeldmethode</b>	<b>5</b>
<b>I. Simulationen zur Gefügeentwicklung beim Gefriergießen</b>	<b>9</b>
<b>3. Parametrisierung und Umsetzung</b>	<b>11</b>
<b>4. Modellierung und Simulation des einseitigen Gefriervorgangs</b>	<b>19</b>
4.1. Experimentelle Grundlage . . . . .	19
4.2. Stationäres, lineares Temperaturfeld . . . . .	20
4.3. Mitbewegtes Temperaturfeld . . . . .	25
4.4. Stationäres, nicht-lineares Temperaturfeld . . . . .	27
4.5. Zusammenfassung . . . . .	29
<b>5. Resultate und Diskussion</b>	<b>31</b>
5.1. Quantitative Untersuchung des Trägheitseffekts . . . . .	31
5.2. Untersuchung der Gefügemorphologie . . . . .	34
<b>II. Simulationen zur gerichteten Erstarrung bei Al-Cu</b>	<b>39</b>
<b>6. Modellbeschreibung und Vorstudien</b>	<b>41</b>
<b>7. Resultate und Diskussion</b>	<b>57</b>
<b>8. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>61</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>63</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>65</b>



# Kurzfassung

In dieser Seminararbeit wurde das quantitative Phasenfeldmodell für das Gefrier gießen wässriger, kolloidaler Suspensionen von Seiz und Nestler [1] an experimentelle Daten [2] angepasst: Für das Materialsystem  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  wurden dazu neue Gibbs-Energiekurven erstellt, um die Partikelgröße  $r = 800 \text{ nm}$  zu modellieren. Verschiedene Ansätze zur Steuerung der Erstarrungsprozesse wurden untersucht, wobei die Simulationen im stationären Temperaturfeld die Experimente am besten beschrieben. Die Analyse der Gefügemorphologie in Mikrostrukturkarten zeigte für jenen Ansatz eine gute Übereinstimmung, wenngleich keine konzentrationsabhängige Aufspaltung der strukturellen Wellenlänge beobachtet werden konnte. Daher wurde das Modellsystem  $\text{Al-Cu}$  betrachtet, wobei eine linear-konzentrationsabhängige Diffusivität implementiert wurde. Die Simulationen ergaben keine Unterschiede in den Frontgeschwindigkeiten zwischen konstanter und linearer Diffusivität, jedoch insgesamt eine deutlich geringere Trägheit im Vergleich zum Gefrier gießen. Die lineare Diffusivität führte zu einer signifikanten konzentrationsabhängigen Aufspaltung der Wellenlängen, obwohl noch Unterschiede zum Experiment bestanden. Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse tragen zur Weiterentwicklung von Phasenfeldmodellen im Kontext des Gefrier gießens bei und haben das Potential, die Vorhersage von Gefrier gießprozessen und dendritischen Gefügen zu verbessern. Für weitere Untersuchungen sollten Unterschiede in der Modellierung beider Materialsysteme genauer analysiert und der Einfluss der Partikelgröße berücksichtigt werden, um die Diffusivität genauer abzubilden.



Waschkies et al. / *Acta Materialia* 59 (2011)

Diese Arbeit

Abbildung 1: Graphische Kurzfassung



# 1. Einleitung

Ein wiederkehrendes Motiv der modernen Materialwissenschaft sind Prozess-Gefüge-Eigenschaftsbeziehungen, welche die Herstellung maßgeschneiderter Werkstoffe nach definierten Anforderungsprofilen ermöglichen. In vielen ingenieurwissenschaftlichen Anwendungen lassen sich mechanische Werkstoffeigenschaften (z.B. Duktilität, Kriechfestigkeit, Ermüdungsfestigkeit) und funktionale Eigenschaften (wie Transluzenz, elektrische Leitfähigkeit, Magnetisierbarkeit) auf die Morphologie und Verteilung der Mikrostruktur zurückführen. Bei der Erstarrung kondensierter Materie tritt eine Vielzahl unterschiedlicher Morphologien auf, was im Alltag beispielsweise an den Mustern von Schneeflocken deutlich wird; selbst unter Laborbedingungen sind keine zwei identisch [3]. Bis heute können nicht alle Phänomene zur Musterbildung vollständig erklärt werden. Der Mensch hat jedoch gelernt, mit makroskopischen Erstarrungsprozessen umzugehen, sodass heutzutage unter den kontrollierten Bedingungen der gerichteten Erstarrung Bauteile wie Turbinenschaufeln oder Motorblöcke sowie Halbzeuge wie monokristallines Si mit maßgeschneiderten Eigenschaften hergestellt werden.

Das Einfrieren wässriger, kolloidaler Suspensionen gewinnt in der Forschung zur weichen Materie immer mehr an Bedeutung. Es erklärt beispielsweise geologische Phänomene wie die Bildung von Eislinsen, welche Erdböden anheben und damit Baugrund zerstören [4, 5]. Der Vorgang des gezielten Einfrierens disperser Partikel wird technisch als Gefriergießen (englisch: freeze-casting) genutzt, um über die erstarrende Eisphase eine Vielzahl von Materialien zu strukturieren. Die entstehenden Strukturen werden durch die Morphologie und den Abstand der Eislamellen bestimmt, die wiederum bei der Erstarrung durch die Prozessparameter wie die Temperaturführung, Erstarrungsgeschwindigkeit oder Feststoffkonzentration eingestellt werden. Durch einen Sublimationsschritt bei niedrigem Druck wird die Eisphase entfernt und das inverse Replikat der strukturierten Partikel kann weiterverarbeitet werden. Die Methode hat sich insbesondere zur Herstellung endkonturnaher Struktur- [6] sowie Biokeramiken [7, 8, 9] mit eingestellter Porosität und Porenmorphologie etabliert. Auch die Werkstoffpalette der Pulvermetallurgie steht zur Verfügung. Die Anwendungsmöglichkeiten reichen von Filterbauteilen über Implantate [10] bis hin zu Verbundwerkstoffen, da die Strukturen günstige Infiltrationseigenschaften aufweisen [11]. Aber auch gradierte Funktionskeramiken [12] sowie geordnete Nanomaterialcluster konnten hergestellt werden. Die aktuelle Übersichtsarbeit von Shao et al. [13] fasst die Anstrengungen der wissenschaftlichen Gemeinschaft auf dem Gebiet des Gefriergießens zusammen. Für eine interaktive Annäherung eignet sich die Internetseite [freezecasting.net](http://freezecasting.net), auf der eine Datenbank aller experimentellen Resultate kuratiert wird.

Speziell für Aluminiumoxidsuspensionen wurden die Prozess-Gefüge-Eigenschaftsbeziehungen systematisch von Waschkies et al. [6] betrachtet, was die experimentelle Grundlage für diese Arbeit legt.

Um die Materialentwicklung weiter voranzutreiben, eignet sich die Phasenfeldmethode als etabliertes Werkzeug zur Mikrostruktursimulation. Sie kann das dendritische Wachstum bei gerichteter Erstarrung quantitativ abbilden [14]. Zur Überbrückung des Mehrskalensproblems beim Gefriergießen haben Huang et al. [15] ein Phasenfeldmodell vorgestellt, welches die einzelnen Partikel als Kontinuum im Konzentrationsfeld auffasst. Vor diesem Hintergrund haben Seiz und Nestler [1] ein quantitatives Modell für das Gefrieren von Aluminiumoxid unter Berücksichtigung des Partikelradius und der komplexen Erstarrungskinetik der Eisphase entwickelt und evaluiert. Darauf aufbauend werden in dieser Arbeit weitere Modellanpassungen vorgenommen und Vergleiche mit den experimentellen Daten von Waschkies durchgeführt, um den Prozess simulativ noch besser abbilden zu können.

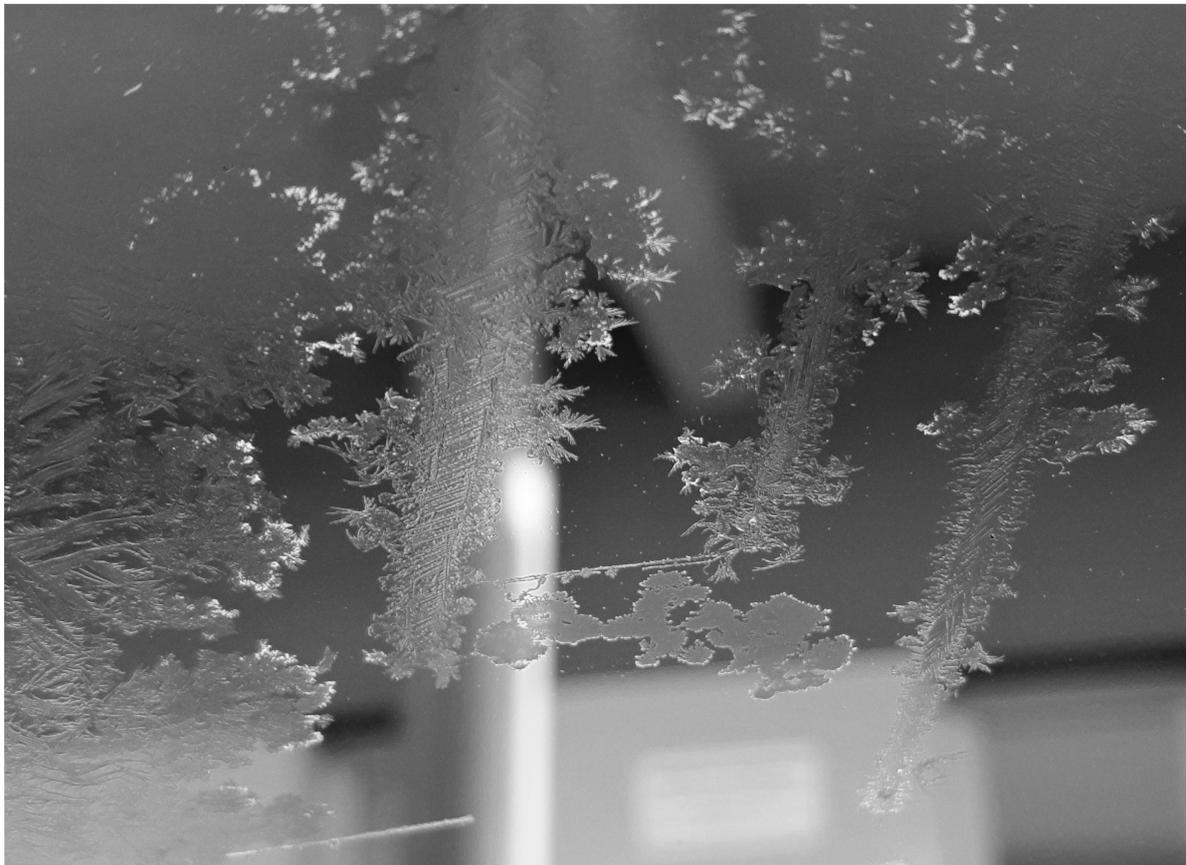


Abbildung 2: Gerichtet erstarrte, makroskopische Eisdendriten auf dünner Glasscheibe nach Raureif (Fotografie des Autors). In der technischen Anwendung werden die nadelförmigen Morphologien des Eises beim Gefriergießen zum Strukturieren von Keramik-Preforms eingesetzt.

## 2. Phasenfeldmethode

Die Phasenfeldmethode hat sich zu einem leistungsfähigen Werkzeug für die Mikrostruktur-simulation entwickelt. Sie eignet sich zur Lösung freier Randwertprobleme<sup>1</sup> und damit u.a. zur Modellierung der gerichteten Erstarrung konzentrationsgetriebener Dendriten [14], was den Schwerpunkt dieser Arbeit darstellt. Dabei wird der scharfe Übergang zwischen Phasen durch ein diffuses Interface ersetzt, was eine implizite Phasengrenzenbestimmung erlaubt [16]. Die Phasenfeldgleichungen – hier für zwei Phasen und zwei Komponenten dargestellt – basieren auf einem Energiefunktional nach dem großkanonischen Potentialansatz (GrandChem)

$$\Omega := \int_V \left( \epsilon a(\boldsymbol{\phi}, \nabla \boldsymbol{\phi}) + \frac{1}{\epsilon} w(\boldsymbol{\phi}) \right) + \Psi(T, \mu, \boldsymbol{\phi}) dV, \quad (1)$$

welches sich aus Grenzflächen- (vgl. große runde Klammer) und Bulk-Energiedichten  $\Psi(T, \mu, \boldsymbol{\phi})$  zusammensetzt [17]. Um Phasen von ihren Indizes zu unterscheiden, werden im Folgenden griechische Kleinbuchstaben mit einem  $\hat{\square}$  verwendet ( $\hat{\alpha}, \hat{\beta}, \hat{\delta}, \dots$ ). Zur Herleitung der partiellen Differentialgleichung für den Ordnungsparameter  $\phi_{\hat{\alpha}}$  wird im Rahmen des Allen-Cahn Ansatzes die erste Variationsableitung

$$\tau(\boldsymbol{\phi}, \nabla \boldsymbol{\phi}) \epsilon \frac{\partial \phi_{\hat{\alpha}}}{\partial t} = - \frac{\delta \Omega}{\delta \phi_{\hat{\alpha}}} - \Lambda \quad (2)$$

$$\begin{aligned} &= -\epsilon \left( \frac{\partial a(\boldsymbol{\phi}, \nabla \boldsymbol{\phi})}{\partial \phi_{\hat{\alpha}}} - \nabla \cdot \frac{\partial a(\boldsymbol{\phi}, \nabla \boldsymbol{\phi})}{\partial \nabla \phi_{\hat{\alpha}}} \right) \\ &\quad - \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial w(\boldsymbol{\phi})}{\partial \phi_{\hat{\alpha}}} - \frac{\partial \Psi(T, \mu, \boldsymbol{\phi})}{\partial \phi_{\hat{\alpha}}} - \Lambda, \quad \forall \hat{\alpha} \end{aligned} \quad (3)$$

zur Minimierung des Funktionals berechnet. Dabei ist  $\Lambda$  ein Lagrange-Multiplikator, der die Nebenbedingung  $\sum_{\hat{\alpha}=1}^2 \partial \phi_{\hat{\alpha}} / \partial t = 0$  garantiert. Des Weiteren werden folgende Ausdrücke für den Relaxationskoeffizienten  $\tau(\boldsymbol{\phi}, \nabla \boldsymbol{\phi})$ , die Gradientenenergiedichte  $a(\boldsymbol{\phi}, \nabla \boldsymbol{\phi})$  und das generalisierte Doppelwandpotential<sup>2</sup>  $w(\boldsymbol{\phi})$  verwendet

$$\tau(\boldsymbol{\phi}, \nabla \boldsymbol{\phi}) = \tau_{\hat{\alpha}\hat{\beta}} a_{kin}(\mathbf{q}_{\hat{\alpha}\hat{\beta}}) \quad (4)$$

$$\mathbf{q}_{\hat{\alpha}\hat{\beta}} = \phi_{\hat{\alpha}} \nabla \phi_{\hat{\beta}} - \phi_{\hat{\beta}} \nabla \phi_{\hat{\alpha}} = -\mathbf{q}_{\hat{\beta}\hat{\alpha}} \quad (5)$$

$$a(\boldsymbol{\phi}, \nabla \boldsymbol{\phi}) = \gamma_{\hat{\alpha}\hat{\beta}} (a_{cap}(\mathbf{q}_{\hat{\alpha}\hat{\beta}}))^2 \|\mathbf{q}_{\hat{\alpha}\hat{\beta}}\|_2^2 \quad (6)$$

<sup>1</sup>englisch: free boundary problem

<sup>2</sup>englisch: obstacle potential

$$w(\boldsymbol{\phi}) = \frac{16}{\pi^2} \gamma_{\hat{\alpha}\hat{\beta}} \phi_{\hat{\alpha}} \phi_{\hat{\beta}}, \quad (7)$$

wobei  $\mathbf{q}_{\hat{\alpha}\hat{\beta}}$  der generalisierte Gradientenvektor senkrecht zur  $\hat{\alpha}\hat{\beta}$ -Grenzfläche ist und  $\|\boldsymbol{\lambda}\|_p^n := (\sum_{i=1}^d \lambda_i^p)^{n/p}$ , die n-te Potenz der p-Norm eines d-dimensionalen Vektors  $\boldsymbol{\lambda}$  darstellt. Die namensgebende Summe der großkanonischen Potentialdichten  $\Psi(T, \mu, \boldsymbol{\phi})$ , welche die treibende Kraft für eine Phasenumwandlung beschreibt, wird unter Verwendung von Interpolationspolynomen  $h_{\hat{\alpha}}(\boldsymbol{\phi})$  und parabolischer Gibbs-Energiedichten  $G_{\hat{\alpha}}(c, T)$  eingeführt:

$$\Psi(T, \mu, \boldsymbol{\phi}) = \sum_{\hat{\alpha}=1}^2 h_{\hat{\alpha}}(\boldsymbol{\phi}) (G_{\hat{\alpha}}(c, T) - \mu c) \quad (8)$$

$$h_{\hat{\alpha}}(\boldsymbol{\phi}) = \phi_{\hat{\alpha}}^2 \left( \sum_{\hat{\beta}=1}^2 \phi_{\hat{\beta}}^2 \right)^{-1} \quad (9)$$

$$G_{\hat{\alpha}}(c, T) = A_{\hat{\alpha}}(T)c^2 + B_{\hat{\alpha}}(T)c + C_{\hat{\alpha}}(T) \quad (10)$$

$$c(\boldsymbol{\phi}, \mu, T) = \sum_{\hat{\alpha}=1}^2 h_{\hat{\alpha}}(\boldsymbol{\phi}) c_{\hat{\alpha}}(\mu, T). \quad (11)$$

Unter der Annahme eines konstanten molaren Volumens wird die Konzentration  $c$  gleich dem Molenbruch  $x$ . Die Phasenfeldgleichungen  $\boldsymbol{\phi}$  sind zur Massenerhaltung an eine Evolutionsgleichung des chemischen Potentials  $\mu$  geknüpft, welche sich aus der Diffusionsgleichung unter Berücksichtigung des totalen Differentials berechnet:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{\partial c}{\partial \mu} \Big|_{T, \boldsymbol{\phi}} \frac{\partial \mu}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial \boldsymbol{\phi}} \Big|_{T, \mu} \frac{\partial \boldsymbol{\phi}}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial T} \Big|_{\mu, \boldsymbol{\phi}} \frac{\partial T}{\partial t} \stackrel{!}{=} \nabla \cdot \mathbf{J}_{ges} \quad (12)$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial \mu}{\partial t} = \left[ \frac{\partial c}{\partial \mu} \Big|_{T, \boldsymbol{\phi}} \right]^{-1} \left[ \nabla \cdot \mathbf{J}_{ges} - \frac{\partial c}{\partial \boldsymbol{\phi}} \Big|_{T, \mu} \frac{\partial \boldsymbol{\phi}}{\partial t} - \frac{\partial c}{\partial T} \Big|_{\mu, \boldsymbol{\phi}} \frac{\partial T}{\partial t} \right]. \quad (13)$$

Einen Beitrag zum Gesamtstrom  $\mathbf{J}_{ges}$  liefern dabei die Diffusionsströme  $\mathbf{J}_d$ , die proportional zur Mobilität  $\mathbf{M}(\boldsymbol{\phi}, \mu, T)$  und zum Gradienten des chemischen Potentials sind. Weitere Beiträge ergeben sich durch die sogenannten *anti-trapping-currents*  $\mathbf{J}_{at}$  zur Reduzierung künstlicher Massenflüsse [17] und durch den Störterm  $\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r}, t)$ , welcher morphologische Instabilitäten im Konzentrationsfeld  $c$  induziert [1]:

$$\mathbf{J}_{ges} = \mathbf{J}_d + \mathbf{J}_{at} + \boldsymbol{\xi}(\mathbf{r}, t) \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_d &= \mathbf{D}(\boldsymbol{\phi}, \mu, T) \nabla c = \mathbf{M}(\boldsymbol{\phi}, \mu, T) \nabla \mu \\ &= \left( \sum_{\hat{\alpha}=1}^2 \mathbf{D}_{\hat{\alpha}} \frac{\partial c_{\hat{\alpha}}(\mu, T)}{\partial \mu} h_{\hat{\alpha}}(\boldsymbol{\phi}) \right) \nabla \mu. \end{aligned} \quad (15)$$

Der Term  $\partial\mu/\partial c$  wird als generalisierte Suszeptibilität bezeichnet und kann als Löslichkeit interpretiert werden. Das Einsetzen der Gleichungen (11), (14) und (15) in (13) ergibt folgende partielle Differentialgleichung für das chemische Potential:

$$\begin{aligned} \frac{\partial\mu}{\partial t} = & \left[ \sum_{\hat{\alpha}=1}^N h_{\hat{\alpha}}(\phi) \left( \frac{\partial c_{\hat{\alpha}}(\mu, T)}{\partial\mu} \right) \right]^{-1} \left[ \nabla \cdot (\mathbf{J}_d + \mathbf{J}_{at} + \boldsymbol{\xi}(\mathbf{r}, t)) \right. \\ & \left. - \sum_{\hat{\alpha}=1}^2 c_{\hat{\alpha}}(\mu, T) \frac{\partial h_{\hat{\alpha}}(\phi)}{\partial t} - \sum_{\hat{\alpha}=1}^2 h_{\hat{\alpha}}(\phi) \left( \frac{\partial c_{\hat{\alpha}}(\mu, T)}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial t} \right]. \end{aligned} \quad (16)$$

Zur vollständigen Beschreibung des Differentialgleichungssystems wird ein analytischer Ausdruck für das Temperaturfeld benötigt. Als Ausgangspunkt dient der in [1] verwendete *Frozen-Temperature-Ansatz* [18] für ein aufgeprägtes Temperaturprofil

$$T(y, t) := T_s + G(y - v_T t), \quad (17)$$

wobei  $y$  die Koordinate in Erstarrungsrichtung  $\mathbf{e}_y$  und  $T_s$  die Starttemperatur ist. Weitere Größen sind der Temperaturgradient  $G = \|\nabla T\|_2$  und die Ziehgeschwindigkeit  $v_T = dy/dt$ , die im Folgenden zur besseren Unterscheidung als *Temperaturfeldgeschwindigkeit* bezeichnet wird. Die für Gleichung (16) benötigte Zeitableitung des Temperaturfeldes bzw. die Abkühlrate ergibt sich zu

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -Gv_T. \quad (18)$$

**Aspekte zur Berechnung** Zur Lösung der Gleichungen (3), (16) und (18) wird das massiv-parallele Framework PACE3D [19] genutzt. Dabei werden die maßgeblichen Gleichungen auf einem kartesischen Gitter nach dem *Forward-Time-Central-Space* (FTCS) Schema diskretisiert, d.h. mit einem expliziten Euler-Verfahren in der Zeit und mit zentralen Differenzen für Ableitungen im Raum. Dies erlaubt eine Parallelisierung mithilfe des *Message Passing Interface* (MPI) Standards. Zur Simulation eines quasi-unendlichen Simulationsgebietes in Wachstumsrichtung wird eine Gleitfenstertechnik verwendet, welche im nächsten Abschnitt näher beschrieben wird. Für diese Arbeit wurden sowohl institutseigene Rechenressourcen (2 bzw. 24 CPUs) als auch die Ressourcen des HAWK-Supercomputers am HLRS (bis zu 256 CPUs) verwendet.

Standardmäßig wird das Temperaturfeld  $T(y, t)$  explizit für jeden Raumpunkt und Zeitschritt berechnet. Im Falle unstetiger Funktionen<sup>3</sup>  $v_T(t)$  führt dies jedoch zu instantanen,

<sup>3</sup>Durchaus realisierbar bei instantaner Änderung der Temperaturführung beider Kühlmanschetten im Versuch.

unphysikalischen Temperatursprüngen (vgl. blaue Kurve in Abb. 3). Um dieses Problem zu umgehen, wird eine neue, iterative Berechnung vorgeschlagen

$$t_n = n\Delta t \quad (19)$$

$$T_0 := T(y, t_0) = T_s + Gy \quad (20)$$

$$T_{n+1} = T_n + \Delta T_t = T_n - Gv_T(t_n)\Delta t, \quad n \in \mathbb{N}_0, \quad (21)$$

wobei das Temperaturfeld  $T_n$  für jeden Zeitschritt über den Term  $\Delta T_t$  aktualisiert wird. Dieser wird aus Gleichung (18) mit der Verallgemeinerung  $v_T \rightarrow v_T(t)$  hergeleitet. Zum Vergleich ist in Abb. 3 das Ergebnis der neuen Berechnungsvorschrift in orange dargestellt. Die entsprechenden Anpassungen sind im 2D-Löser `mpipace2D-dTupdate`<sup>4</sup> hinterlegt. Für die folgenden Simulationen muss eine zeitabhängige Funktion  $v_T(t)$  an den neuen Infile-Schlüssel `TempField.vfunction` übergeben werden, wodurch das initiale Temperaturfeld im alten Schlüssel `TempField.function` nach dem ersten Zeitschritt überschrieben wird. Zusätzlich kann mit `TempField.Gfunction` ein zeitabhängiger Temperaturgradient  $G(t)$  eingeführt werden, was hier jedoch nicht weiter verfolgt wird.

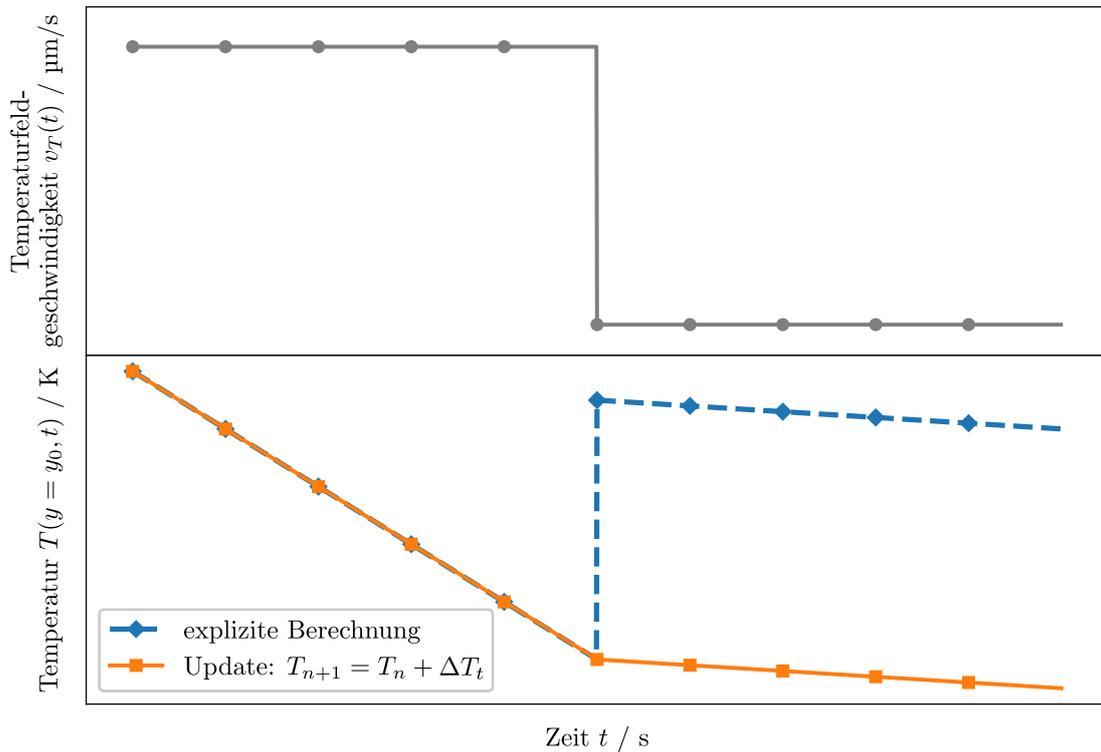


Abbildung 3: Schematische Darstellung einer expliziten im Vergleich zur iterativen Berechnung des Temperaturfeldes. Für letztere wird eine Unstetigkeit bei gleichbleibender Abkühlrate  $\partial T/\partial t$  vermieden.

<sup>4</sup>Codestand: [gitlab.iam-mms.kit.edu/marcos/pacexd/commit/e33ecca6](https://gitlab.iam-mms.kit.edu/marcos/pacexd/commit/e33ecca6)

**Teil I.**

**Simulationen zur Gefügeentwicklung  
beim Gefriergießen**



### 3. Parametrisierung und Umsetzung

Grundlage des ersten Teils dieser Arbeit bildet das von Seiz und Nestler entwickelte quantitative Phasenfeldmodell zur Simulation der gerichteten Erstarrung beim Gefriergießen wässriger Aluminiumoxidsuspensionen [1]. Dazu wurde die Kinetik und Thermodynamik der sich bildenden Eis- (Index<sup>5</sup> i) und Suspensionsphase (Index s) des Materialsystems  $\text{H}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$  modelliert, deren Gleichungen kurz dargestellt werden. Eine genauere Herleitung des Modells und der verwendeten Parameter findet sich ebendort. Die thermische Erstarrung von Eis wird mit der kinetischen  $a_{kin}(\mathbf{q}_{is})$  und der kapillaren Anisotropie  $a_{cap}(\mathbf{q}_{is})$  durch

$$a_{kin}(\mathbf{q}_{is}) = 1 - 0,66 \cdot Y_{2,0}(\mathbf{q}_{is}) - 0,34 \cdot Y_{4,0}(\mathbf{q}_{is}) + 0,15 \cdot Y_{6,6}(\mathbf{q}_{is}) \quad (22)$$

$$a_{cap}(\mathbf{q}_{is}) = 1 - 0,045 \cdot Y_{4,0}(\mathbf{q}_{is}) - 0,0015 \cdot Y_{6,6}(\mathbf{q}_{is}) \quad (23)$$

modelliert. Um rein numerische Fehler zu minimieren, werden physikalische Basisgrößen durch eine Entdimensionalisierung in einen ähnlichen Wertebereich gebracht. Diese sind mit einigen abgeleiteten Größen in [Tabelle 1](#) aufgeführt.

Tabelle 1: Entdimensionalisierungsparameter

Größe	Wert
<i>Basisgrößen</i>	
Länge $l_0$	$1 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 1 \text{ }\mu\text{m}$
Diffusivität $D_0$	$1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
Temperatur $T_0$	273,15 K
volumetrische Energiedichte $E_0$	$3,065 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$
molares Volumen $V_{m,0}$	$2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$
<i>Abgeleitete Größen</i>	
Zeit $t_0 = l_0^2/D_0$	$1 \cdot 10^{-2} \text{ s} = 10 \text{ ms}$
Geschwindigkeit $v_0 = l_0/t_0$	$1 \cdot 10^{-4} \text{ m/s} = 100 \text{ }\mu\text{m/s}$
Oberflächenenergie $\gamma_0 = E_0 l_0$	$3,065 \cdot 10^{-1} \text{ J/m}^2$
Relaxationskoeffizient $\tau_0 = E_0/v_0$	$3,065 \cdot 10^9 \text{ Js/m}^4$

Weitere numerische und physikalische Simulationsparameter sind in [Tabelle 2](#) zusammengefasst: Die Relaxationskonstante  $\tau_{is} = 33$  wurde aus [1] übernommen, damit das Phasenfeld  $\phi$  schneller als das chemische Potential  $\mu$  relaxiert. Hierdurch wird ein diffusionsgesteuertes

<sup>5</sup>englisch: ice

Wachstum ermöglicht, was auch in dieser Arbeit sichergestellt werden konnte. Die Starttemperatur  $T_s = T_m - \Delta T - \Delta T_G$  des analytischen Temperaturfeldes (vgl. Gleichung (17)) wird über die Unterkühlung  $\Delta T$  relativ zur Schmelztemperatur<sup>6</sup>  $T_m = 273,15$  K von Eis bei Atmosphärendruck parametrisiert. Der Term  $\Delta T_G = GL \approx [0,30; 0,42]$  K verschiebt die Starttemperatur zur planaren Grenzfläche, wobei  $L$  die initiale Höhe dieser ist (vgl. Tabelle 4). Der Temperaturgradient  $G$ , der einen wichtigen Prozessparameter bei der gerichteten Erstarrung darstellt, ist nicht Gegenstand der Untersuchungen dieser Arbeit und wird daher ebenfalls bei dem Wert aus [1] belassen.

Tabelle 2: Numerische, physikalische und Prozessparameter für die Simulationen

Parameter	Simulationswert	Physikalischer Wert
<i>Numerische Parameter</i>		
Raumschrittweite $\Delta x = \Delta y$	1	$1 \cdot 10^{-6}$ m = 1 $\mu$ m
Zeitschrittweite $\Delta t$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$ s = 250 $\mu$ s
Skalenparameter $\epsilon$	$5\Delta x$	$5 \cdot 10^{-6}$ m = 5 $\mu$ m
Interfacebreite $W \approx 2,5\epsilon$	$12,5\Delta x$	$12,5 \cdot 10^{-6}$ m = 12,5 $\mu$ m
<i>Physikalische Parameter</i>		
Diffusivität der Suspension $D_s$	1	$1 \cdot 10^{-10}$ m <sup>2</sup> /s
Diffusivität des Eis $D_i$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-13}$ m <sup>2</sup> /s
Oberflächenenergie $\gamma_{is}$	$9,788 \cdot 10^{-2}$	0,03 J/m <sup>2</sup> = 30 mJ/m <sup>2</sup>
Relaxationskoeffizient $\tau_{is}$	33	$1,01 \cdot 10^{11}$ Js/m <sup>4</sup>
Schmelztemperatur $T_m$	1	273,15 K
<i>Prozessparameter</i>		
Temperaturgradient $G = \ \nabla T\ _2$	$5,492 \cdot 10^{-6}$	1,5 K/mm
Feststoffkonzentration $c_0$	{0,1; 0,15; 0,2}	{10, 15, 20} Vol.%
Unterkühlung $\Delta T$	{3,661; 7,322} $\cdot 10^{-2}$	{10, 20} K

**Thermodynamische Modellierung** Peppin et al. [20] entwickelten die thermodynamische Beschreibung wässriger Bentonit-Suspensionen, welche von Seiz und Nestler als Ersatzsystem für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kolloide verwendet worden ist [1]. Bei ihrem Ansatz wurden die Wechselwirkungen zwischen mikroskopischen Eislamellen und Nanopartikeln der Suspension mithilfe eines Homogenisierungsansatzes über Konzentrationsfelder modelliert. Zur Bereitstellung der in Gleichung (10) benötigten Gleichungen wurde die Thermodynamik um eine Formulierung über Gibbs-Energiedichten erweitert [1, S.7f]. Damit war es möglich, das Gefriergießen bei medianen Partikelradien  $r = d_{50}/2 = \{250, 375, 500\}$  nm simulativ zu untersuchen. In der vorliegenden Arbeit wird diese Methode zur Konstruktion eines Phasendiagrammes bei der Partikelgröße  $r = 800$  nm verwendet. Die berechneten Terme für die feste Eisphase  $G_i(c, T)$  und die flüssige Suspensionsphase  $G_s(c, T)$  sind in Tabelle 3 aufgeführt. Diese sind entsprechend der Energieskala entdimensioniert, sodass  $G_{\hat{\alpha}, dim}(c, T) = G_{\hat{\alpha}}(c, T) \cdot E_0$ ,  $T \in [0, 1]$  gilt.

<sup>6</sup>englisch: melting temperature

Tabelle 3: Thermodynamische Funktionen für 800 nm Partikel

Term	Funktionsvorschrift
$A_i(T)$	$-346119,224\,988\,787 \cdot T^2 + 430774,764\,705\,584 \cdot T - 84650,518\,950\,706\,3$
$B_i(T)$	$-804,483\,396\,036\,557 \cdot T^2 + 2597,692\,657\,764\,87 \cdot T - 1792,518\,022\,161\,02$
$C_i(T)$	$-843,987\,154\,950\,033 \cdot T^2 + 2668,144\,527\,361\,35 \cdot T - 1823,867\,985\,549\,6$
$A_s(T)$	$\begin{cases} -2723,062\,524\,624\,36 \cdot T^2 + 2975,936\,415\,172\,18 \cdot T \\ \quad -250,666\,255\,503\,447 & T < 0,999\,996\,170\,0 \\ 2,217\,095\,866\,840\,28 & T \geq 0,999\,996\,170\,0 \end{cases}$
$B_s(T)$	$-1899,017\,767\,681\,83 \cdot T^2 + 3781,341\,515\,524\,85 \cdot T - 1882,494\,841\,999\,12$
$C_s(T)$	$-1862,287\,014\,741\,04 \cdot T^2 + 3718,187\,927\,603\,15 \cdot T - 1855,559\,835\,736\,15$

Um numerische Instabilitäten zu minimieren, werden für die Suszeptibilität der Suspension  $\partial\mu_s/\partial c$  Werte nahe Null bei  $T \approx 1$  vermieden (vgl. Abb. 4). Unter Verwendung des parabolischen Ansatzes für  $G_{\hat{\alpha}}(c, T)$  ergibt sich der anzupassende Term direkt aus der zweiten Ableitung:

$$\mu_{\hat{\alpha}}(c, T) = \frac{\partial G_{\hat{\alpha}}(c, T)}{\partial c} = 2A_{\hat{\alpha}}(T)c + B_{\hat{\alpha}}(T) \quad (24)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \mu_{\hat{\alpha}}}{\partial c} = \frac{\partial^2 G_{\hat{\alpha}}}{\partial c^2} = 2A_{\hat{\alpha}}(T). \quad (25)$$

Die thermodynamische Funktion  $A_s(T)$  wird deshalb stetig mit Knickpunkt definiert. Hierbei wird das Auftreten von Unstetigkeiten im Konzentrationsfeld  $c$  in Kauf genommen.

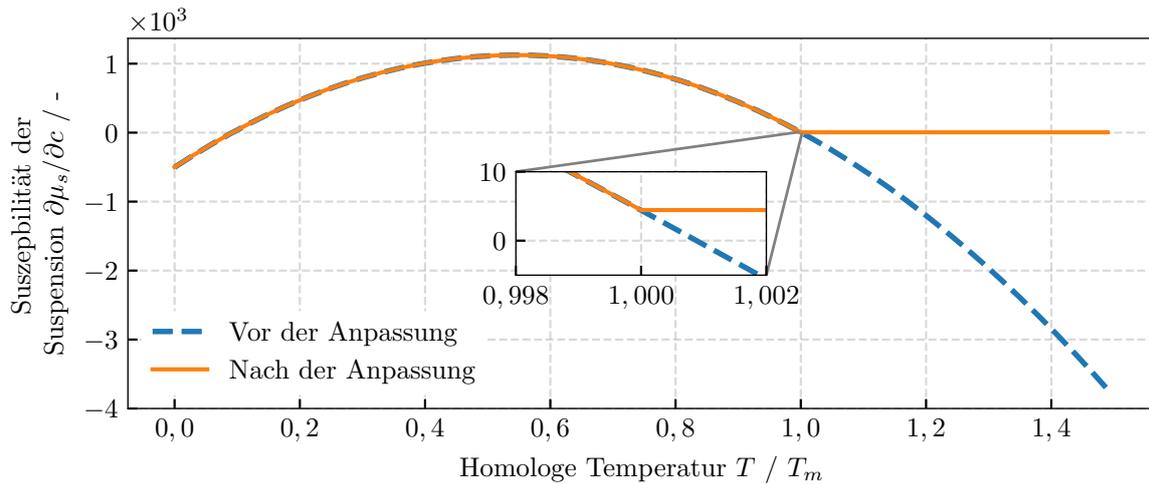


Abbildung 4: Anpassung der Suszeptibilität der Suspension zur Reduktion numerischer Instabilitäten

**Phasendiagramm** In Abb. 5 ist das berechnete Phasendiagramm ab der Erstarrungstemperatur  $T_m = 273,15$  K von Eis bei der Partikelgröße 800 nm im Vergleich zu 250 nm aus [1] dargestellt. Die stöchiometrische Eisphase wird zur Verbesserung der numerischen Stabilität mit einer leichten Konzentrationsabhängigkeit  $c_i(T) = (T_m - \frac{T}{5})/100$ ,  $T \in [0, 1]$  modelliert, besitzt jedoch eine vernachlässigbare Abhängigkeit vom Partikelradius [1]. Daher ist nur eine rote, durchgezogene Soliduslinie abgebildet. Im Gegensatz dazu zeigt die Liquiduslinie eine signifikante Abhängigkeit von der Partikelgröße: Eine Erhöhung führt zu einer Ausdehnung des Zweiphasengebietes Eis + Suspension, einer flacheren Liquiduskurve und einer schnelleren Konvergenz gegen die regellose dichteste Packung  $c_{RDP} = 64$  Vol.%

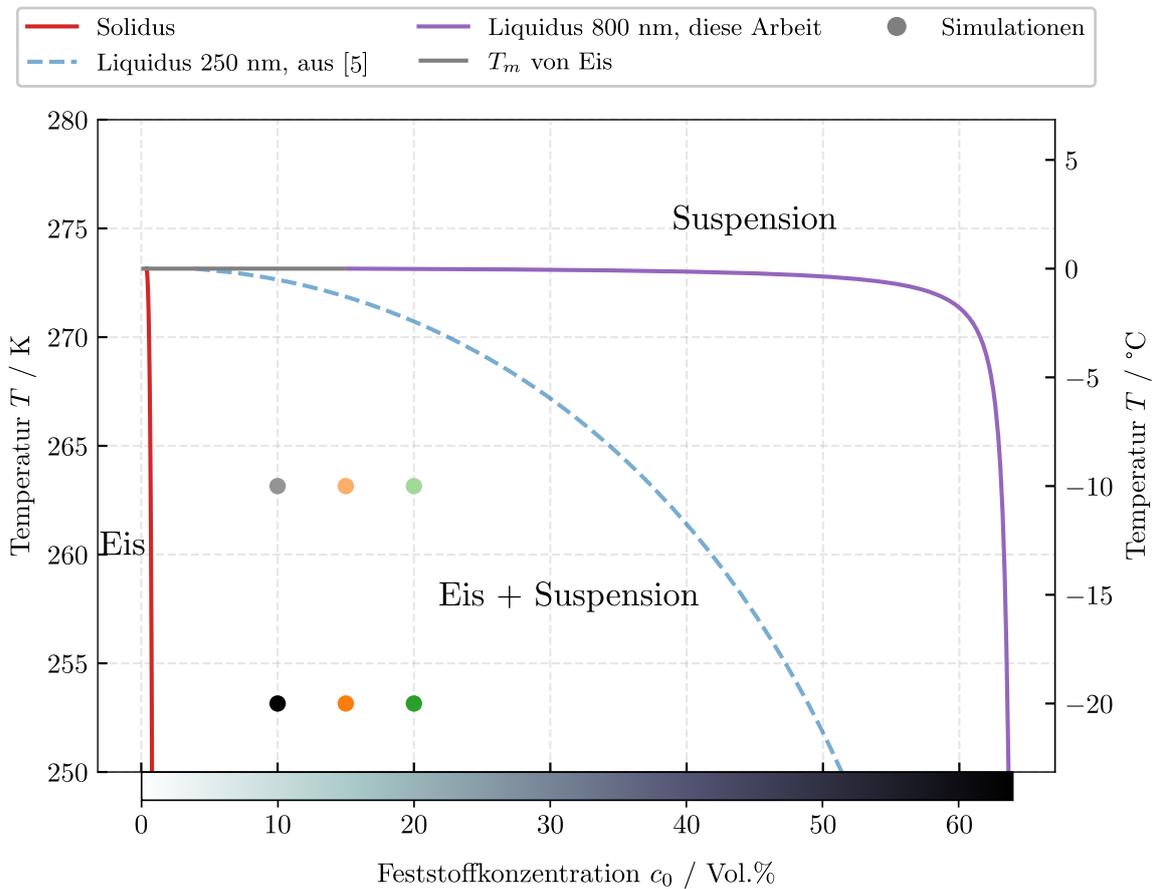


Abbildung 5: Phasendiagramm für das Gefrier gießen von 800 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln. In gestrichelt ist zum Vergleich die weniger steile Liquiduskurve für 250 nm dargestellt. Die Punkte markieren die drei untersuchten Konzentrationen für die Unterkühlung  $\Delta T \in \{10, 20\}$  K. Zusätzlich ist das Farbschema der Simulationsabbildungen gezeigt.

Im Folgenden soll kurz auf die Modellierung des Temperaturfeldes, den Simulationsaufbau und die Auswertung der Simulationen eingegangen werden.

**Ersatzmodelle zum experimentellen Temperaturfeld** Bei Versuchen zum Gefrier gießen wird die Suspension mit Abstand am häufigsten einseitig und vertikal eingefroren [2]. Dabei erstarrt die Eisphase in Richtung eines steigenden Temperaturgradienten, der innerhalb einiger Zentimeter von der Unterkühlungs- bis zur Umgebungstemperatur reicht. Über die Unterkühlungstemperatur  $\Delta T$  wird die Erstarrungsfrontgeschwindigkeit  $v_F$  eingestellt. Diese hat einen direkten Einfluss auf die Abstände der Eisdendriten sowie auf die Morphologie der Mikrostruktur und wird im Folgenden als *Frontgeschwindigkeit* abgekürzt. Da wachsende Eisdendriten zunächst um vier Zehnerpotenzen kleiner sind als der Gesamtaufbau, ergibt sich bei der Abbildung beider Größen in der Modellierung mit konstanter Zellweite ein Skalenproblem. Um dieses zu lösen und Rechenressourcen zu sparen, kann mithilfe der Gleitfenstertechnik (englisch: moving-window-technique) ein quasi-unendliches, zweidimensionales Simulationsgebiet in Erstarrungsrichtung  $e_y$  erzeugt werden. Da der Temperaturgradient auch in dieser Richtung wirkt, bewegt sich das Gleitfenster mit der Front mit.

Um die gerichtete Erstarrung experimentell genauer zu steuern, wird eine aufwändigere, beidseitige Temperaturführung eingesetzt [2] (vgl. auch die industrielle Bridgeman-Methode). Eine gleichmäßige Kühlung beider Manschetten bewirkt eine Translation des angelegten Temperaturgradienten konstanter Ziehgeschwindigkeit  $v_T$  (englisch: pulling velocity). Unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen ist es möglich, dass das Erstarrungssystem im Gleichgewicht die vorgegebene Sollgeschwindigkeit erreicht. Dies motiviert den Frozen-Temperature-Ansatz im Modell (vgl. Gleichung (17)), wobei die Möglichkeit eines zeitlich beliebig variablen  $v_T(t)$  bisher in noch keiner Veröffentlichung betrachtet wurde. Die dazu notwendigen Modellanpassungen wurden bereits in Kapitel 2 erläutert. Es ist zu beachten, dass mit der Modellierung einer beidseitigen Temperaturführung die experimentelle, einseitige Kühlung nachgestellt werden soll, da hiermit die entsprechenden Experimente durchgeführt wurden. Um simulativ vergleichbare Frontgeschwindigkeiten  $v_F$  zu erreichen, werden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Ansätze für Temperaturfelder  $T(y, t)$  zur Steuerung der Erstarrung untersucht. Dabei werden auch unterschiedliche  $v_T(t)$  getestet und deren Einfluss auf die Frontgeschwindigkeit betrachtet (vgl. Abb. 6).

**Simulationsaufbau** Abbildung 6 zeigt den Simulationsaufbau, der sich im Wesentlichen bis auf die Gebietsgröße nicht ändert: Der linke Teilbereich des Simulationsgebietes wird initial mit Eisphase der Höhe  $L$  und der Rest mit Suspension der zu untersuchenden Feststoffkonzentration  $c_0$  gefüllt. Am linken Rand werden  $\{\phi, c\}$  zu Neumann-Null gesetzt; am anderen Ende wird das Phasenfeld  $\phi$  ebenfalls zu Neumann-Null gesetzt, aber das Konzentrationsfeld  $c$  mit einer Dirichlet-Randbedingung bei  $c_0$  gehalten. Quer zur Wachstumsrichtung (oben, unten) werden periodische Randbedingungen verwendet. Eine Übersicht über die im ersten Teil dieser Arbeit verwendeten Gebietsgrößen findet sich in Tabelle 4.

Zur Ausbildung von Dendriten wird die Grenzfläche für jeden Zeitschritt mithilfe des Störterms  $\xi(\mathbf{r}, t)$  (vgl. Gleichung (14)) destabilisiert, um eine Mullins-Sekerka Instabilität [21]

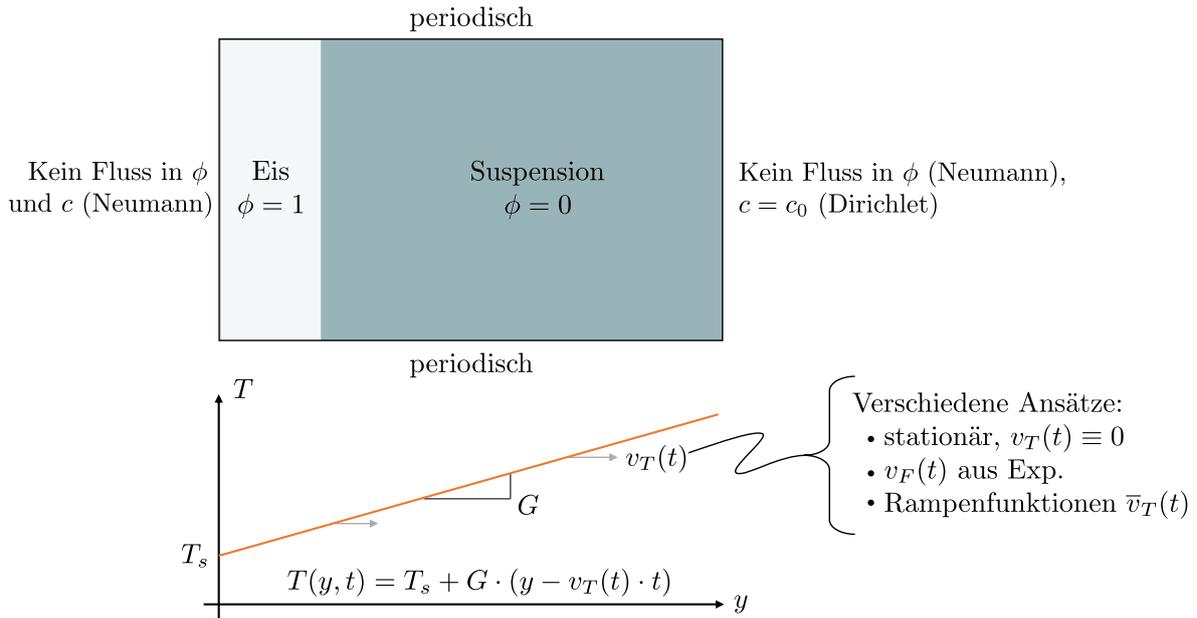


Abbildung 6: Übersicht der Anfangs- und Randbedingungen sowie der gewählten Ansätze für die Temperaturfeldgeschwindigkeit  $v_T(t)$

zu induzieren. Alternativ kann ein Sinusprofil als initiale Störung aufgeprägt werden, was jedoch für die Simulationen beim Gefrier gießen nicht angewendet wird, da sich in einer Vorstudie keine Vorteile gezeigt haben. In [Abbildung 7](#) ist ein beispielhafter Verlauf einer Simulation unter Einsatz der Gleitfenstertechnik dargestellt: Erreicht die Front die definierte Auslöse- bzw. *Cutoff*-Grenze (siehe gestrichelte Linie ebd. und vgl. [Tabelle 4](#)), so wird das Gebiet links um eine Zellgröße abgeschnitten und rechts um diese erweitert. Im Gleichgewichtszustand fällt bei gerichteter Erstarrung das Konzentrationsprofil von der Dendritenspitze asymptotisch gegen die „wahre“ Feststoffkonzentration  $c_{0,\infty}$  ab. Im endlichen Gleitfenster wird dieser Wert durch die Randkonzentration  $c_0$  approximiert. Um Randeffekte und damit eine Wechselwirkung mit der Dendritenanordnung zu vermeiden, wird die Gebietsgröße in Wachstumsrichtung auf  $l_y \geq 5l_D = 5 \max D_{\hat{\alpha}} / \min v_T(t)$  gesetzt, was eine Abweichung der Rand- zur „wahren“ Konzentration von weniger als  $\approx 0,7\%$  ergibt.

Tabelle 4: Übersicht der Gebietsgrößen der Simulationen zum Gefrier gießen

Abschnitt	initiale Front- höhe $L$	Gleitfenster- Größe ( $l_y \times l_x$ )	Gleitfenster- Cutoff	Mindestanzahl an Diffusionslängen
4.2	0,280 mm	0,8 mm $\times$ 6 mm	0,3 mm	5 (für $v_F \geq 1 \mu\text{m/s}$ )
4.3	0,200 mm	0,8 mm $\times$ 6 mm	0,3 mm	50
4.4	0,204 mm	1 mm $\times$ 0,6 mm	0,2 mm	5560
5.1	0,280 mm	0,8 mm $\times$ 0,05 mm	0,3 mm	7

**Auswertung** Mithilfe der nachfolgenden Simulationen wird der Einfluss der Inputgrößen  $I = \{c_0, \Delta T, v_T(t)\}$  als Prozessparameter beim Gefrier gießen näher untersucht. Allen Simulationen im ersten Teil ist gemeinsam, dass die strukturelle Wellenlänge bis zum Erreichen eines stationären Wertes zunimmt, bei dem sich kein Dendrit mehr aus dem Gleitfenster bewegt. Die Erstarrung erfolgt somit nach einem Vergrößerungsmechanismus, welcher durch die zeitabhängigen Outputgrößen  $O = \{v_F(t), \lambda(t)\}$  quantitativ erfasst wird. Diese sind ebenso in [Abb. 7](#) schematisch dargestellt und werden durch die PACE3D-Werkzeuge *shifted2*<sup>7</sup> bzw. *velocity\_shifted* sowie *dendriteanalyse2*<sup>8</sup> bestimmt. Zur Erstellung der Diagramme und der Simulationsbilder wird die Python-Bibliothek `matplotlib` verwendet. Um die Felddaten der Simulationen zu visualisieren, müssen diese zunächst mithilfe der Python-Schnittstelle `PYPACE` eingelesen werden. Die zusammengesetzten Simulationen wurden mit dem Werkzeug *slwindow* erstellt.

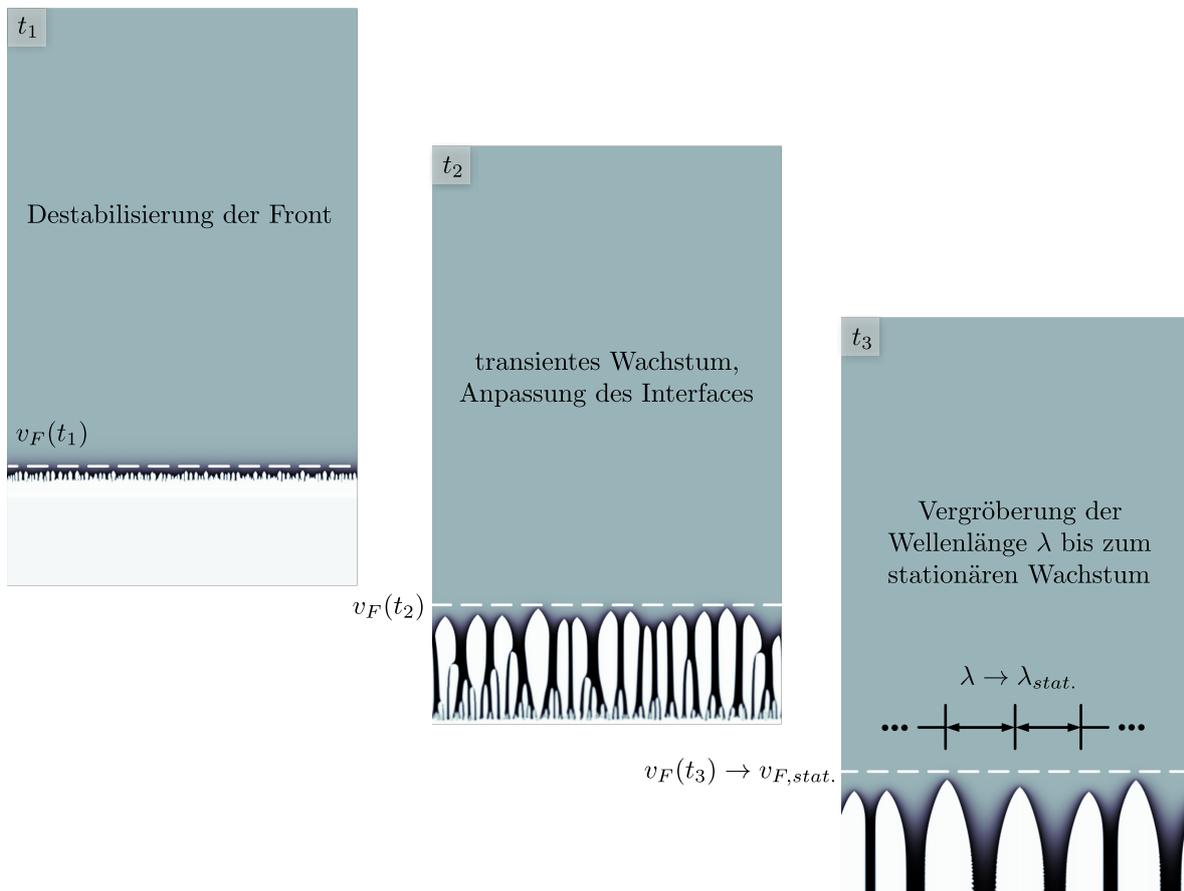


Abbildung 7: Schematischer Simulationsverlauf der Erstarrung der Eisfront

<sup>7</sup>Kompiliert mit dem Codestand von [gitlab.iam-mms.kit.edu/marcos/pacexd/commit/62b1c1a7](https://gitlab.iam-mms.kit.edu/marcos/pacexd/commit/62b1c1a7)

<sup>8</sup>Kompiliert mit dem Codestand von [gitlab.iam-mms.kit.edu/marcos/pacexd/commit/6aa81f6a](https://gitlab.iam-mms.kit.edu/marcos/pacexd/commit/6aa81f6a)



## 4. Modellierung und Simulation des einseitigen Gefriervorgangs

In diesem Abschnitt soll ein genaueres Simulationsmodell des einseitigen Gefriervorgangs unter Berücksichtigung experimenteller Daten [2] entwickelt werden. Hierbei wurden drei Ansätze gewählt, deren Resultate im Folgenden mit dem Experiment verglichen werden.

### 4.1. Experimentelle Grundlage

Für die weiteren Betrachtungen in diesem Kapitel wird die Arbeit von Waschkes herangezogen, in der das Gefriergießen verschiedener Materialsysteme im Hinblick auf Prozess-Gefüge-Eigenschaftsbeziehungen untersucht wurde [2]. Die experimentelle Erstarrungsfrontgeschwindigkeit von kolloidalem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$  bei der Partikelgröße  $r = 800 \text{ nm}$  und der Feststoffkonzentration  $c_0 = 20 \text{ Vol.}\%$  (vgl. blaue Kreise in Abb. 8) dient dabei als Modellierungsgrundlage, nach welcher das Phasenfeldmodell im vorherigen Kapitel aufgestellt wurde.

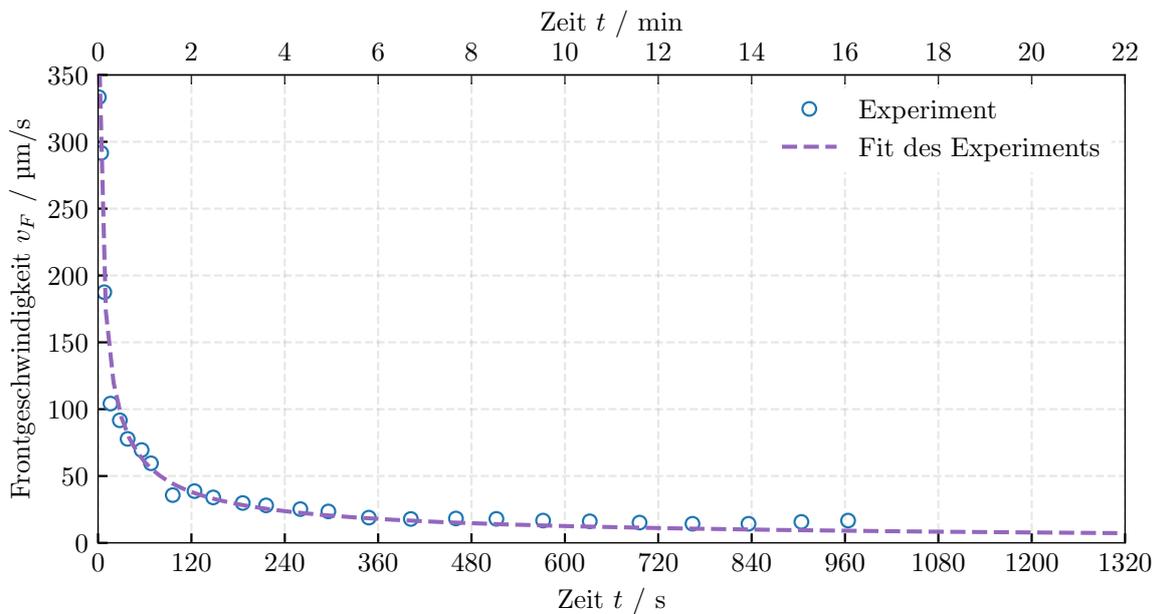


Abbildung 8: Fit der experimentellen Frontgeschwindigkeit  $v_{F,exp}(t)$

Um besagte Experimentaldaten zusätzlich in ein kinetisches Modell zu überführen, werden die Geschwindigkeitswerte an einen fallenden Potenzansatz der Form  $v_{F,exp}(t) = A \cdot (t - t_0)^k$  angepasst. Es ergibt sich folgende Funktionsvorschrift, die in [Abb. 8](#) als violett gestrichelte Linie zusammen mit den Messpunkten dargestellt wird:

$$v_{F,exp}(t) = 1124,479 \mu\text{m/s} \cdot (t/\text{s} + 4,351)^{-0,702}. \quad (26)$$

Mit dieser Funktion wird außerhalb des Messbereichs extrapoliert, was einen besseren Vergleich mit den Simulationen im nächsten Abschnitt ermöglicht. Da nur die Größenordnung der Geschwindigkeitswerte getroffen werden soll, ist die Fitgüte ausreichend.

## 4.2. Stationäres, lineares Temperaturfeld

**Modellierung** In einer ersten Simulationsstudie wird die Temperaturfeldgeschwindigkeit zunächst auf null gesetzt. Dies ergibt ein zeitlich stationäres Temperaturfeld gemäß [Gleichung \(17\)](#):

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left[ T_s + G(y - v_F(t)t \equiv 0 \mu\text{m}) \right] \equiv 0 \text{ K/s}. \quad (27)$$

Die Erstarrungsfront bewegt sich dabei mit einer Frontgeschwindigkeit  $v_F(t)$  durch den gewählten Temperaturgradienten (vgl. [Tabelle 2](#)) unendlicher Ausdehnung, die durch die eingesetzte Gleitfenstertechnik ermöglicht wird. Während der Simulation entstehen zunächst Dendriten (vgl. [Kapitel 3](#)), die sich aber wieder zu einer planaren Front zurückbilden, da die Triebkraft für die Erstarrung abnimmt. Bei dieser Studie wird die Unterkühlung auf die Werte  $\Delta T \in \{10, 20\}$  K gesetzt. Mit den drei gewählten Feststoffkonzentrationen  $c_0 \in \{10, 15, 20\}$  Vol.% ergeben sich insgesamt sechs Simulationen, deren Parameter aus einer Teilmenge der experimentellen Daten ausgewählt wurden [2]. In [Abb. 10](#) bis [12](#) sind für  $\Delta T = 10$  K zusammengesetzte Aufnahmen der Konzentrationsfelder der Simulationen gezeigt. Für die Auswertung werden zunächst die Frontgeschwindigkeitsverläufe – wie in [Kapitel 3](#) beschrieben – ausgewertet und im Folgenden dargestellt.

**Qualitative Beschreibung** [Abbildung 9](#) zeigt die Verläufe  $v_{F,i}(t)$  für die drei Konzentrationen  $c_{0,i}$  als durchgezogene Linien, wobei die Teildiagramme für je einen Unterkühlungswert  $\Delta T_j$  stehen. Als Referenz sind zusätzlich die Daten aus [Abb. 8](#) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Simulationen insbesondere im Anfangsbereich vom Experiment abweichen: Während die experimentelle Kurve streng monoton abfällt, lassen sich die Simulationen in zwei Bereiche unterteilen. Zunächst steigen die Frontgeschwindigkeiten nahezu linear von  $0 \mu\text{m/s}$  bis zu einem Maximum von  $\approx 20 \mu\text{m/s}$  bzw.  $30 \mu\text{m/s}$  an, um anschließend ebenfalls hyperbelförmig gegen  $0 \mu\text{m/s}$  abzufallen. Darüber hinaus zeigt die Abbildung den Einfluss der treibenden

Kraft und der Konzentration: Wird die Unterkühlung erhöht, so nimmt die treibende Kraft für die Erstarrung zu, was zu höheren Maxima sowie Änderungsraten und damit zu kürzeren Anpassungszeiten bis zum stationären Zustand führt. Eine Erhöhung der Konzentration bewirkt das Gegenteil.

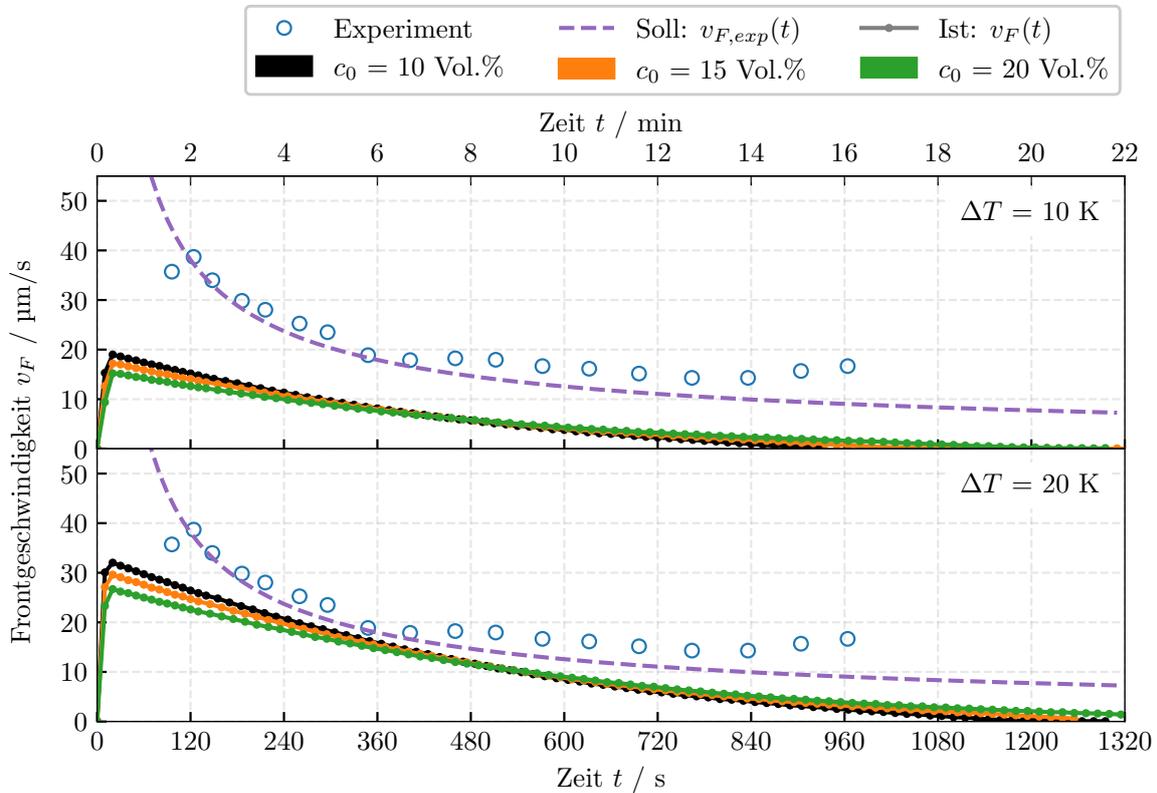


Abbildung 9: Frontgeschwindigkeiten von Simulation und Experiment für ein stationäres Temperaturfeld mit  $v_T(t) \equiv 0 \mu\text{m/s}$

**Diskussion** Das Diagramm verdeutlicht, dass das Modell zum Zeitpunkt  $t = 0 \text{ s}$  keine hohen Frontgeschwindigkeiten im Vergleich zum Experiment abbilden kann, unabhängig von einer Variation der Unterkühlung bzw. der Triebkraft oder der Konzentration. Eine Analyse der dazugehörigen Phasenfelder zeigt, dass die Ursache hierfür in der anfänglichen Destabilisierung der Grenzfläche liegt: Es müssen sich erste wachstumsfähige Dendriten bilden, die sich zunächst unterhalb der Auflösungsgrenze des Phasenfeldes befinden. Erst danach lassen sich die Verläufe repräsentativ abbilden. Der beobachtete Konzentrationseffekt lässt sich physikalisch durch den größeren Erstarrungswiderstand der Front bei höherer Partikelzahl begründen. Eine Erhöhung der treibenden Kraft führt im mittleren Zeitbereich zu einer stärkeren Annäherung der Kurven an den experimentellen Verlauf. Dies verbessert die Simulationsgüte, da die richtige Größenordnung der Frontgeschwindigkeiten erreicht wird.

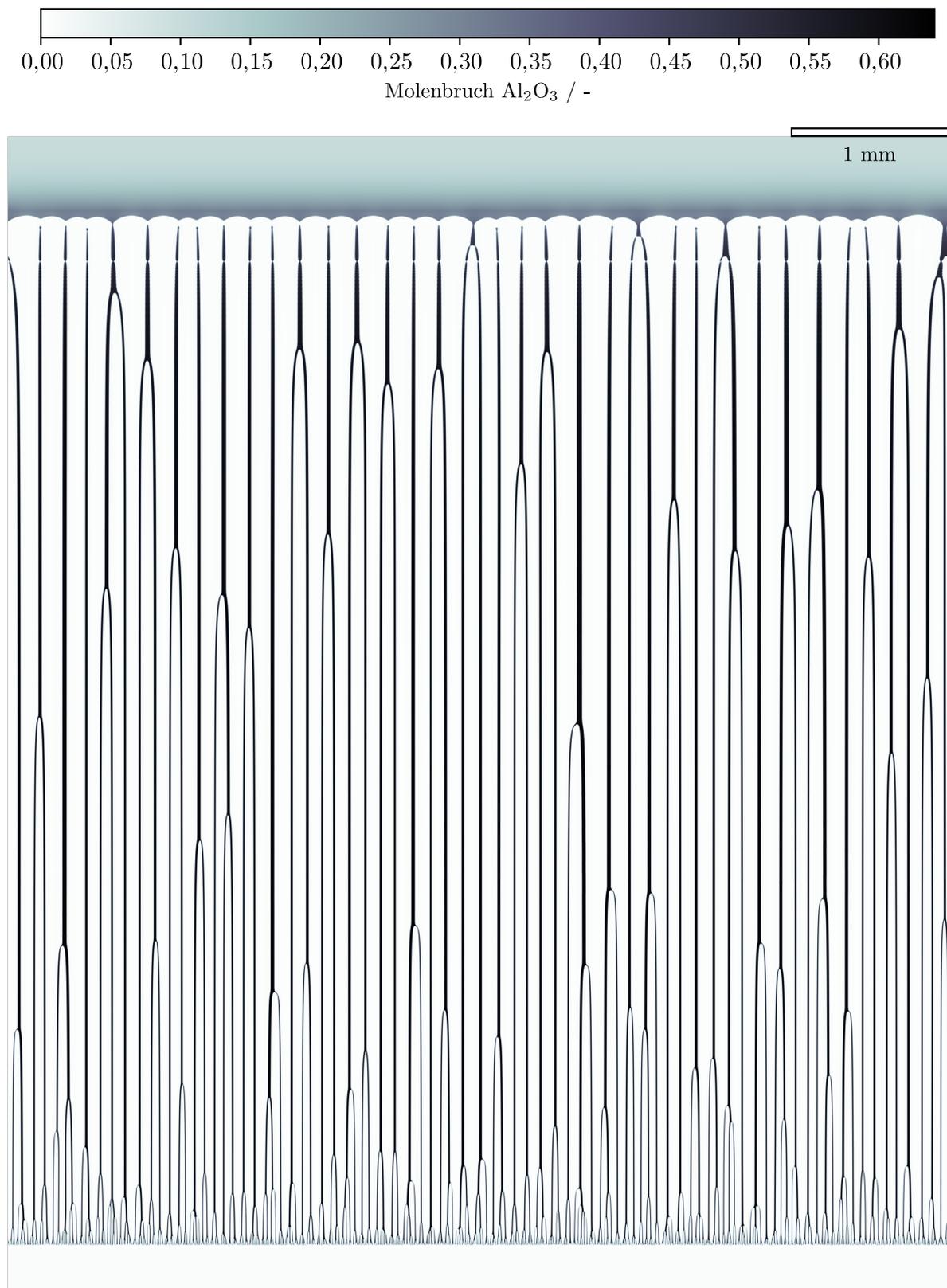


Abbildung 10: Vollständiger Erstarrungsverlauf für  $\Delta T = 10 \text{ K}$ ,  $c_0 = 10 \text{ Vol.}\%$  im stationären, linearen Temperaturfeld bis  $t = 930 \text{ s}$ . Die Gebietsgröße ist  $7,42 \text{ mm} \times 6,00 \text{ mm}$ .

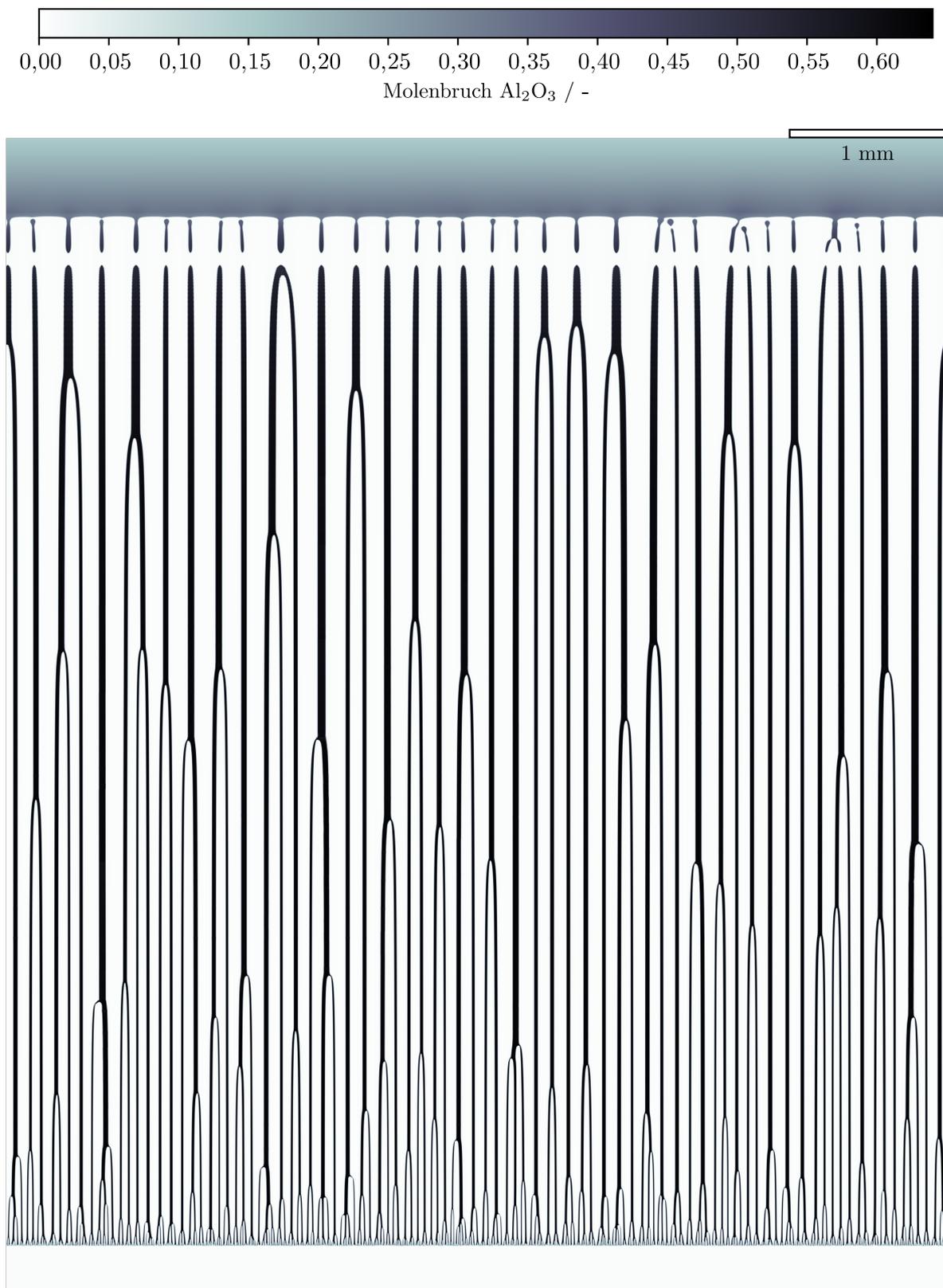


Abbildung 11: Vollständiger Erstarrungsverlauf für  $\Delta T = 10 \text{ K}$ ,  $c_0 = 15 \text{ Vol.}\%$  im stationären, linearen Temperaturfeld bis  $t = 1355 \text{ s}$ . Die Gebietsgröße ist  $7,42 \text{ mm} \times 6,00 \text{ mm}$ .

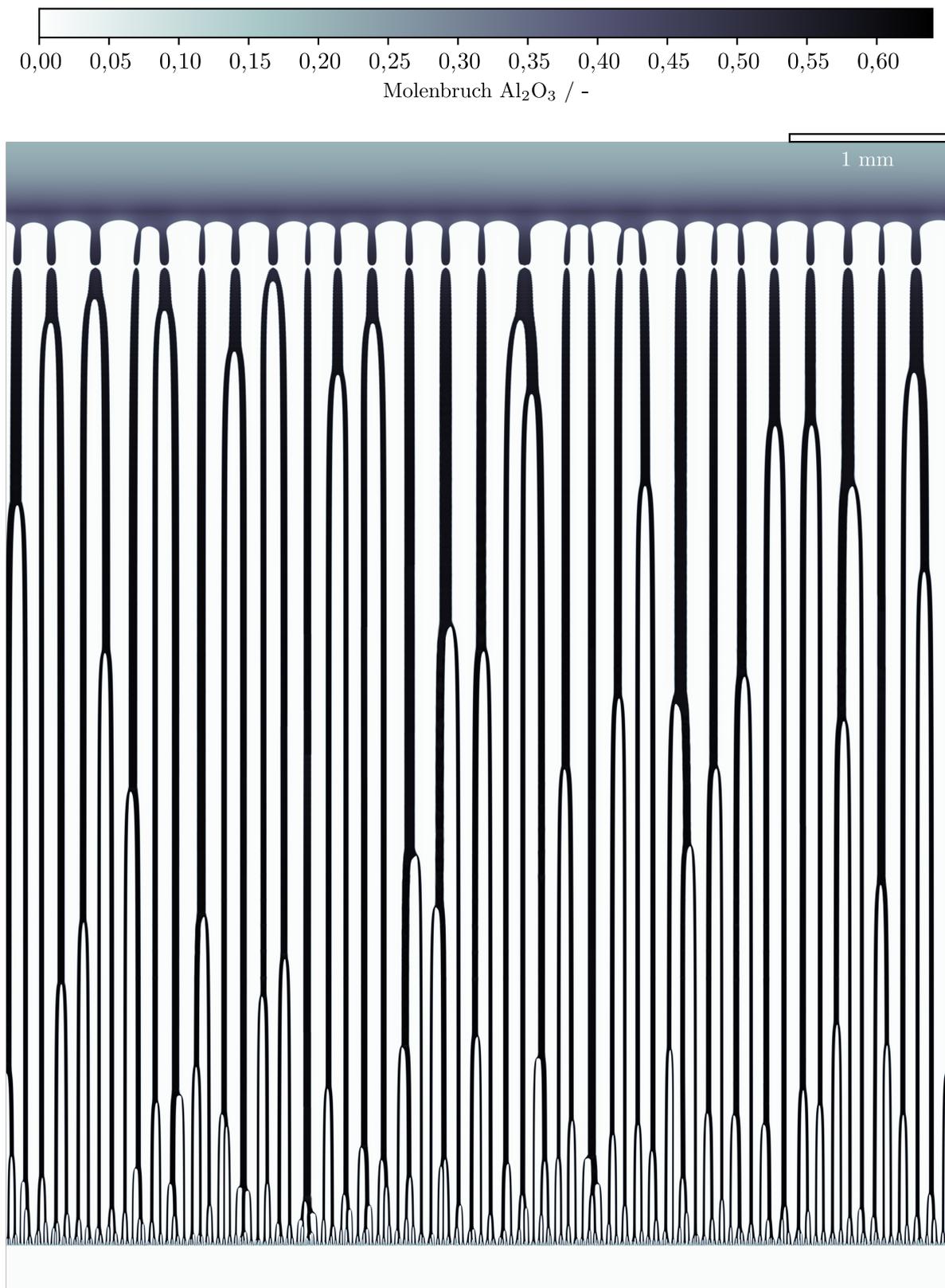


Abbildung 12: Vollständiger Erstarrungsverlauf für  $\Delta T = 10 \text{ K}$ ,  $c_0 = 20 \text{ Vol.}\%$  im stationären, linearen Temperaturfeld bis  $t = 1295 \text{ s}$ . Die Gebietsgröße ist  $7,39 \text{ mm} \times 6,00 \text{ mm}$ .

### 4.3. Mitbewegtes Temperaturfeld

**Modellierung** Mit dem Ziel, die Simulationsgüte weiter zu verbessern, soll im Folgenden ein anderer Ansatz erprobt werden. Bei dieser Betrachtung wird mit  $v_{T,1}(t) \equiv v_{F,exp}(t)$  die Temperaturfeld- als experimentelle Frontgeschwindigkeit gesetzt sowie zusätzlich ein weiterer Verlauf getestet, welcher sich asymptotisch dem Wert  $6 \mu\text{m/s}$  annähert:

$$v_{T,2}(t) = 57,157 \mu\text{m/s} \cdot (t/\text{s} + 0,351)^{-0,702} + 6 \mu\text{m/s}. \quad (28)$$

Hiermit wird formal der experimentelle Aufbau des beidseitigen Gefriervorgangs modelliert, in der Hoffnung, den einseitigen Erstarrungsvorgang besser abbilden zu können. Für beide Simulationen wird eine Unterkühlung von  $\Delta T = 14,3 \text{ K}$  und die höchste Randkonzentration  $c_0 = 20 \text{ Vol.}\%$  der vorherigen Studie gewählt. Gleichzeitig wird eine höhere Rausschreiberate verwendet. Zur Auswertung werden erneut Frontgeschwindigkeitsverläufe bestimmt und in der folgenden Abbildung visualisiert.

**Qualitative Beschreibung** Die gestrichelten Kurven in [Abbildung 13](#) zeigen die Soll-Verläufe für  $v_{T,i}(t)$ , während die durchgezogenen Kurven entsprechender Farbe die jeweiligen Ist-Verläufe  $v_{F,i}(t)$  darstellen. Es ist zu erkennen, dass sich letztere insgesamt von den Verläufen der Soll-Kurven unterscheiden, aber untereinander nur geringe Unterschiede in der Änderungsrate aufweisen. Da die Kurven darüber hinaus ein ähnliches Verhalten zu [Abb. 9](#) zeigten, wurde die Berechnung vorzeitig abgebrochen.

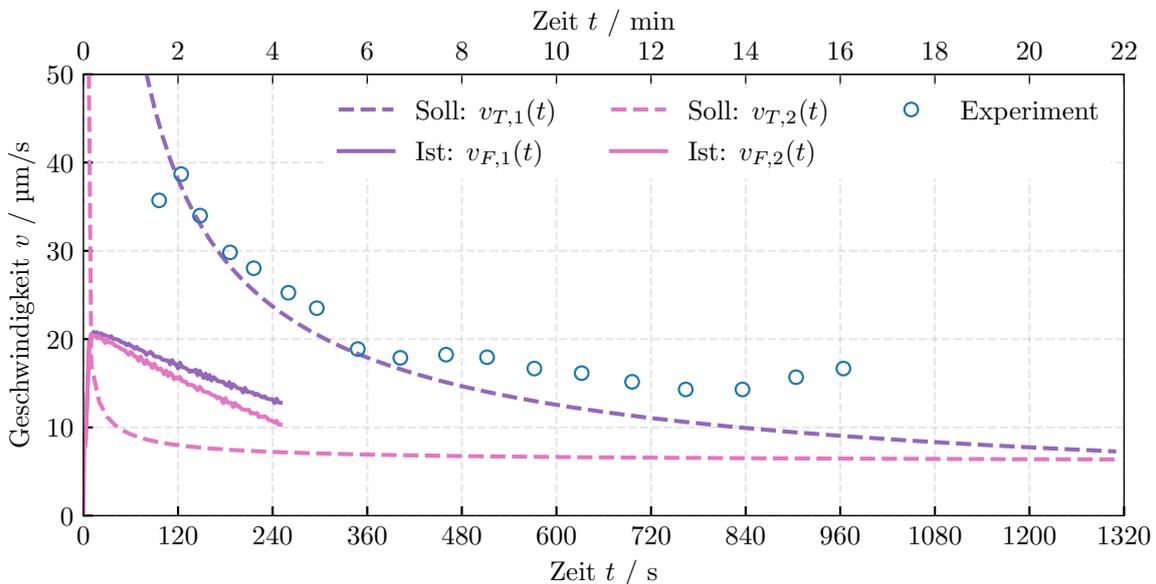


Abbildung 13: Vergleich der verwendeten Temperaturfeldgeschwindigkeiten  $v_T(t)$  mit den resultierenden Frontgeschwindigkeiten  $v_F(t)$

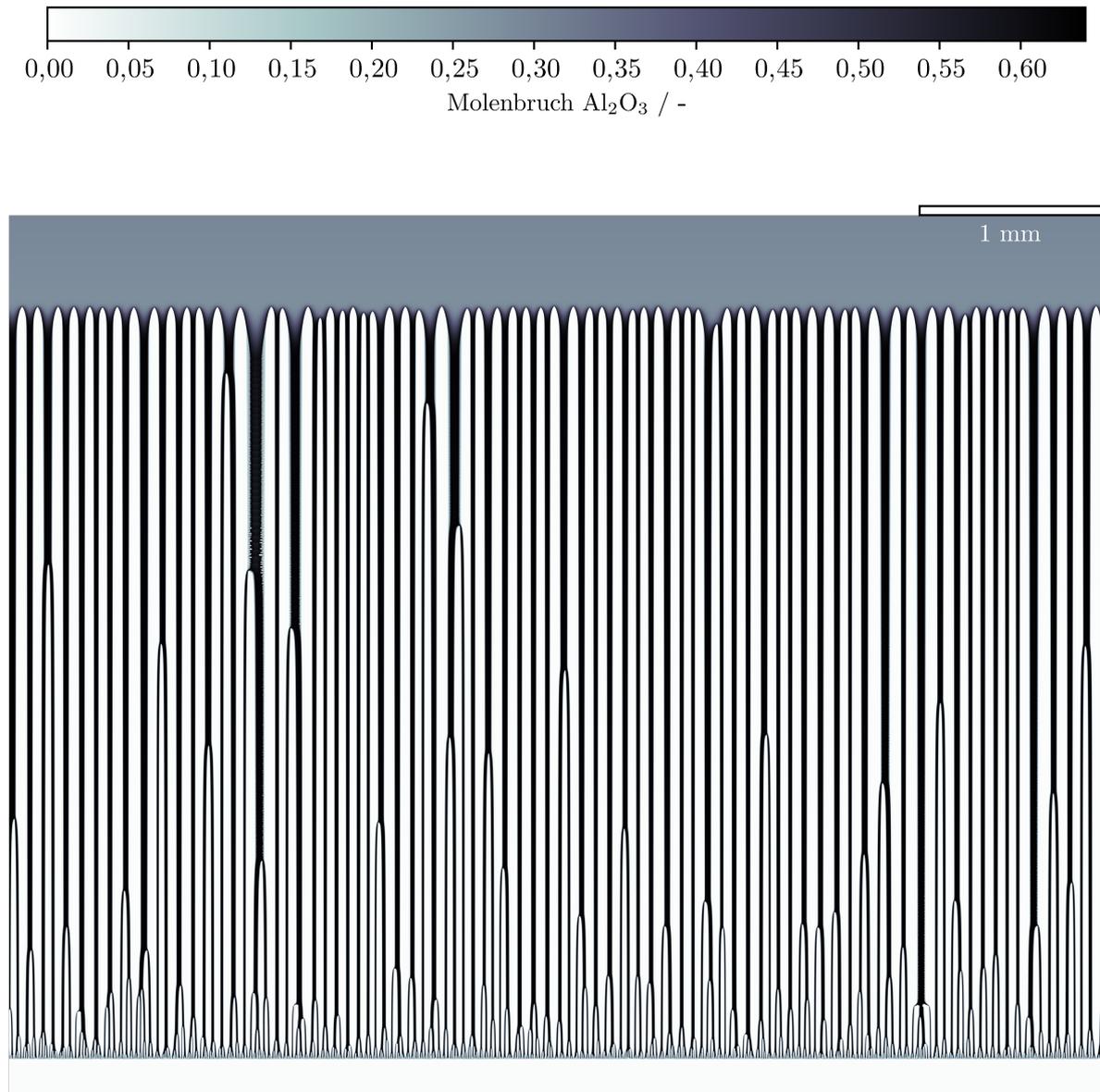


Abbildung 14: Vollständiger Erstarrungsverlauf für  $\Delta T = 14,3 \text{ K}$ ,  $c_0 = 20 \text{ Vol.}\%$ ,  $v_T(t) \equiv v_{F,exp}(t)$  im mitbewegten Temperaturfeld bis  $t = 250 \text{ s}$ . Die Gebietsgröße ist  $4,88 \text{ mm} \times 6,00 \text{ mm}$ .

**Diskussion** Auch in diesen Simulationen tritt aufgrund der anfänglichen Destabilisierung der Front eine verzögerte Systemantwort auf, während der die Temperaturfeldgeschwindigkeit innerhalb der ersten  $t \approx 60$  s um den Faktor 10 abnimmt. Daher wurde in einer Nebenbetrachtung eine initiale Haltezeit für  $v_{T,1}(t)$  definiert und anschließend die Raumschrittweite reduziert. Beide Ansätze führten zu keiner signifikanten Änderung der Frontgeschwindigkeit und wurden daher verworfen. Dies deutet auf eine *modellabhängige Trägheit* der Dendriten hin, welche dafür sorgt, dass das System gegenüber Verläufen mit ähnlich hohen Temperaturfeldbeschleunigungen inert bleibt. Daher kann der experimentelle Verlauf nicht ohne Weiteres für Simulationen dieses Materialsystems verwendet werden.

#### 4.4. Stationäres, nicht-lineares Temperaturfeld

**Modellierung** Um das Problem der hohen Systemträgheit zu umgehen, wird die Temperaturfeldgeschwindigkeit  $v_T(t) \equiv 0$   $\mu\text{m/s}$  erneut auf null gesetzt, sodass der zuvor gezeigte Unterschied zur Frontgeschwindigkeit  $v_F$  nicht mehr auftritt. Hierfür wird ein neues, nicht-lineares Temperaturfeld  $\tilde{T}(y, t)$  konstruiert, was die Messdaten direkt inkorporieren soll. Als Grundlage dienen dazu weitere positionsabhängige Temperaturmessreihen von Waschkies (vgl. [2, Kapitel 4.1.1]), die jeweils im Abstand von 2 mm aufgezeichnet wurden. Zur Durchführung einer nicht-linearen Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate (englisch: non-linear least squares method) werden diese in einem Zeit-Position-Temperaturraum dargestellt und an folgenden gebrochen-rationalen Funktionsansatz angepasst:

$$\tilde{T}(y, t) = \frac{a_0 + a_{11}t + b_{11}y + b_{21}y^2 + b_3y^3}{1 + a_{12}t + a_2t^2 + a_3t^3 + b_{12}y + b_{22}y^2} T_m. \quad (29)$$

Um den Anfangsbereich besser beschreiben zu können, wird ein reduzierter Ausschnitt der Datenmenge innerhalb der Intervallgrenzen  $[0, 16]$  min  $\times$   $[0, 14]$  mm betrachtet. Die errechnete Parametrisierung kann [Tabelle 5](#) entnommen werden, mit der Schmelztemperatur von Eis  $T_m = 273,15$  K. Als Randkonzentration wird  $c_0 = 20$  Vol.% beibehalten.

Tabelle 5: Fitparameter des Temperaturfeldes  $\tilde{T}(y, t)$

Parameter	Wert	Parameter	Wert
$a_0$	$8,330 \cdot 10^{-1}$	$b_{11}$	$5,531 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^{-1}$
$a_{11}$	$2,627 \text{ min}^{-1}$	$b_{21}$	$1,874 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^{-2}$
$a_{12}$	$3,039 \text{ min}^{-1}$	$b_3$	$9,674 \cdot 10^{-13} \text{ mm}^{-3}$
$a_2$	$-2,856 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-2}$	$b_{12}$	$4,627 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^{-1}$
$a_3$	$-7,374 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-3}$	$b_{22}$	$1,981 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^{-2}$

**Qualitative Beschreibungen** In [Abbildung 15](#) wird die homologe Temperaturfeldfläche (bezogen auf  $T_m$ ) zusammen mit den Experimentaldaten (blaue Quadrate) dargestellt, wobei die Anzahl der Messpunkte zur besseren Übersichtlichkeit reduziert wurde. Es ist ersichtlich, dass der Anfangsbereich in seinem Krümmungsverhalten vollständig erfasst wird.

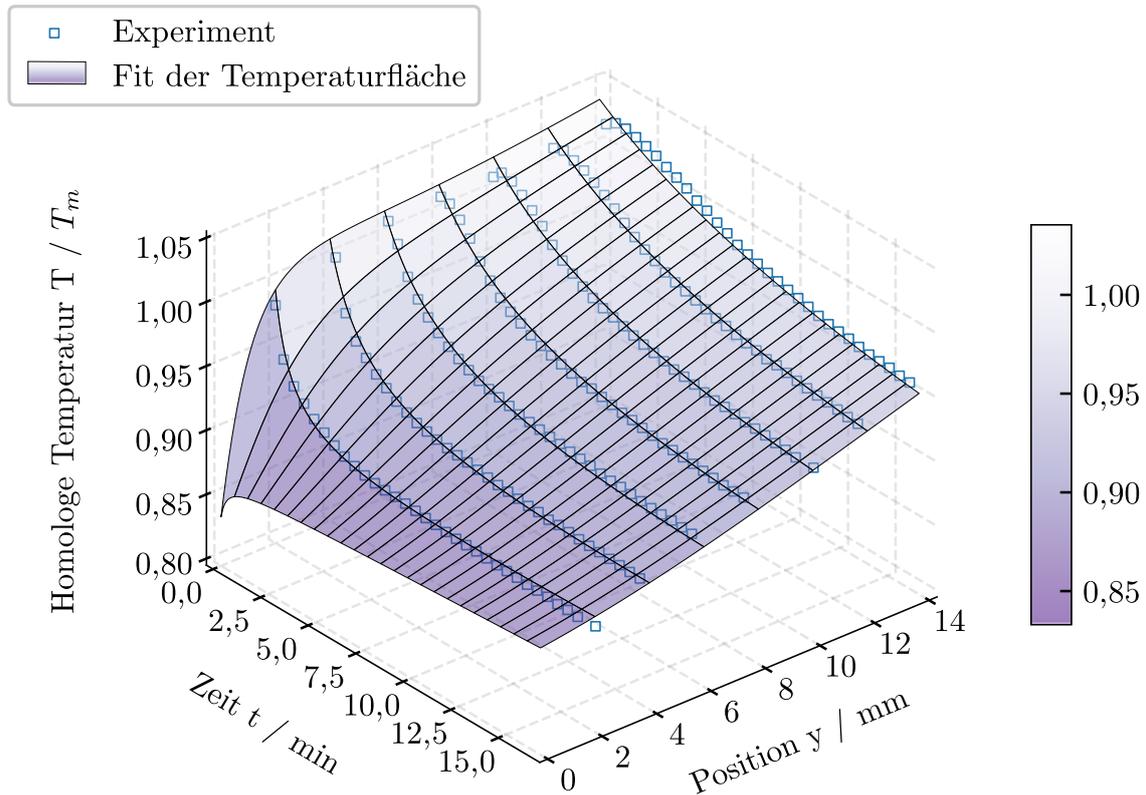


Abbildung 15: Fit der Messpunkte durch die nicht-lineare Funktion  $\tilde{T}(y, t)$

[Abbildung 16](#) zeigt das Konzentrationsfeld einer Simulation im Temperaturfeld  $\tilde{T}(y, t)$ . Da bereits nach  $t = 21,25 \text{ ms}$  (!) keine erkennbare Anpassung des Systems stattfand, wurde die Simulation an dieser Stelle abgebrochen. Auf der unteren Seite der Abbildung ist der „Konzentrationsabdruck“  $c_0 \approx 0 \text{ Vol.}\%$  der eigentlichen Dendriten in weiß dargestellt. Die Konzentration verändert sich von unten nach oben, bis das Feld auf der oberen Seite den Wert  $c_0 = 20 \text{ Vol.}\%$  in blau erreicht, welcher durch die Dirichlet-Randbedingung gehalten wird. Im Gegensatz zu den vorherigen Simulationen sind die Dendritenseiten von einer dicken, hellblauen Zwischenschicht der Konzentration  $c_0 \approx 12 \text{ Vol.}\%$  umgeben. An der Grenzfläche findet in dunkelblau ein Konzentrationssprung auf  $c_0 \approx 63 \text{ Vol.}\%$  statt, welcher für Phasenumwandlungen erster Ordnung charakteristisch ist.

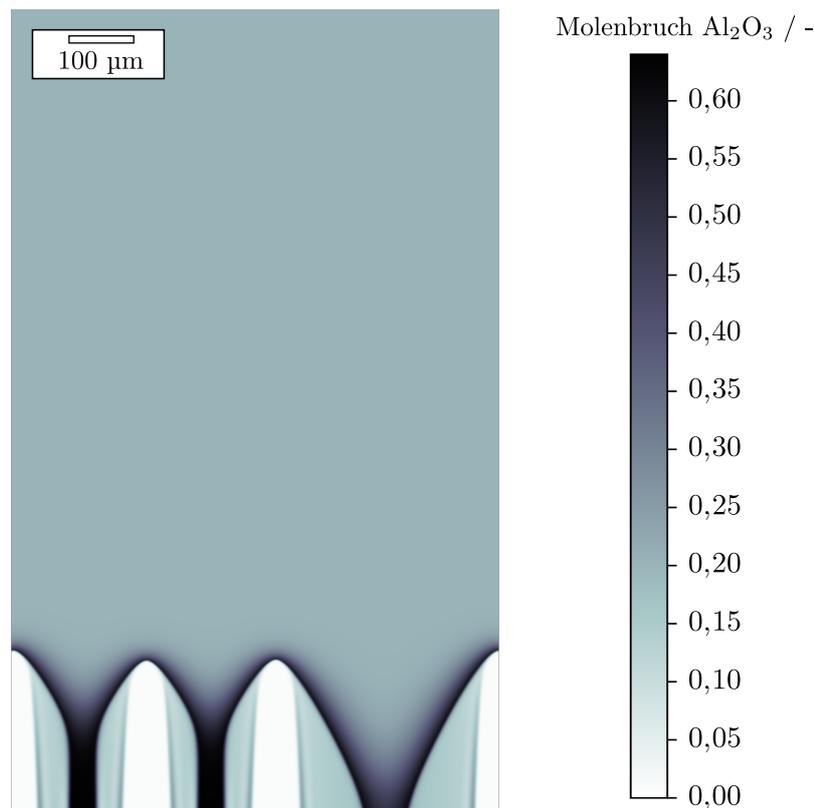


Abbildung 16: Konzentrationsfeld der auskonvergierten Simulation im Temperaturfeld  $\tilde{T}(y, t)$

**Diskussion** Eine solche Zwischenschicht entsteht durch eine künstliche Verbreiterung des Interfaces, was auf zu hohe Triebkräfte durch das angelegte Temperaturfeld hindeutet. Dadurch kann das Phasenfeld nicht mehr auf seine Sollbreite relaxieren. Erneut führt die Systemträgheit zu einem abweichenden Verhalten der Simulation, da diese innerhalb von Millisekunden konvergiert, während das Temperaturfeld über mehrere Minuten variiert. Daher kann dieser Ansatz ebenfalls nicht dazu verwendet werden, experimentelle Daten direkt in das Modell zu integrieren.

## 4.5. Zusammenfassung

Eine Verbesserung der Simulationsgüte durch Integration experimenteller Daten in das Modell ist bisher nicht gelungen. Da jedoch das stationäre, lineare Temperaturfeld die beste Annäherung an das Experiment liefert, wird dieser Ansatz zur Untersuchung der Gefügemorphologie in [Abschnitt 5.2](#) erneut aufgegriffen. In den vorangegangenen Simulationen wird der Effekt der dominierenden Systemträgheit qualitativ deutlich. Insbesondere zu hohe Temperaturfeldbeschleunigungen  $a_T(t)$  können nicht vom Modell abgebildet werden. Um den Einfluss dieses Effekts besser zu verstehen, wurden weitere Untersuchungen durchgeführt, die im Folgenden dargestellt werden.



## 5. Resultate und Diskussion

Dieser Abschnitt ist in zwei Teile gegliedert. Zunächst wird der Einfluss der Trägheit unabhängig vom Experiment untersucht, im zweiten Teil geht es um den Einfluss der Frontgeschwindigkeit auf die Wellenlänge der Dendriten.

### 5.1. Quantitative Untersuchung des Trägheitseffekts

**Modellierung** Für eine systematische Betrachtung der Systemträgheit werden unabhängig vom Experiment synthetische Geschwindigkeitsprofile getestet. Das Ziel besteht darin, eine minimale Änderungsrate  $m$  nachzuweisen, ab welcher das System der Vorgabe folgen kann. Hierzu werden *rampenförmige* Temperaturgeschwindigkeitsverläufe  $\bar{v}_T(t, m)$  verwendet, die aus stückweise definierten Geraden bestehen:

$$\bar{v}_T(t, m) := \begin{cases} v_1 & 0 \text{ s} \leq t < t_H \\ m \cdot (t - t_H) + v_1 & t_H \leq t \leq t_{End}(m) \\ v_2 & t > t_{End}(m). \end{cases} \quad (30)$$

Diese setzen sich aus einer konstanten Anfangsgeschwindigkeit  $v_1 > 0 \mu\text{m/s}$  der Haltedauer  $t_H$ , einem Verzögerungsbereich mit der Steigung  $m < 0 \mu\text{m/s}^2$  und einer konstanten Endgeschwindigkeit  $v_2 \in (0 \mu\text{m/s}; v_1)$  für  $t > t_{End}(m)$  zusammen. Die Zeit  $t_{End}(m) = t_H + (v_2 - v_1)/m$  wird dabei als Funktion von  $m$  und den freien Parametern  $\{v_1, v_2, t_H\}$  beschrieben (vgl. violett gestrichelte Rampen in [Abb. 17](#)). Die Temperaturfeldbeschleunigung berechnet sich als:

$$\bar{a}_T(t, m) = \frac{\partial \bar{v}_T(t, m)}{\partial t} = \begin{cases} 0 \mu\text{m/s}^2 & 0 \text{ s} \leq t < t_H \\ m & t_H \leq t \leq t_{End}(m) \\ 0 \mu\text{m/s}^2 & t > t_{End}(m). \end{cases} \quad (31)$$

Für diese Untersuchung ist es ausreichend, einen einzelnen Dendriten zu simulieren, was durch eine schmale Gebietsgröße ( $l_y = 60 \mu\text{m}$  in Wachstumsrichtung,  $l_x = 800 \mu\text{m}$  quer dazu) erzwungen wird. Dies wird durch eine Vorstudie gestützt, die zeigte, dass eine Variation quer zur Wachstumsrichtung nur einen geringen Einfluss auf die Frontgeschwindigkeitsverläufe hat. Als Unterkühlung wird  $\Delta T = 10 \text{ K}$  gewählt.

**Qualitative Beschreibung** Zur Bestimmung geeigneter Parameterwerte wird mit einem Ersatzprofil  $\bar{v}_{T,1}(t)$  ohne initiale Haltezeit  $t_H$ , aber mit hoher Änderungsrate  $m_0$  und einer geringen Endgeschwindigkeit  $v_2$  gestartet (vgl. violett gestrichelte Rampe im ersten Teildiagramm):

$$\bar{v}_{T,1}(t) = \begin{cases} -1,12 \cdot 10^{-1} \frac{\mu\text{m}}{\text{s}^2} \cdot t + 15,5 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}} & 0 \text{ s} \leq t \leq 125 \text{ s} \\ 1,55 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}} & t > 125 \text{ s.} \end{cases} \quad (32)$$

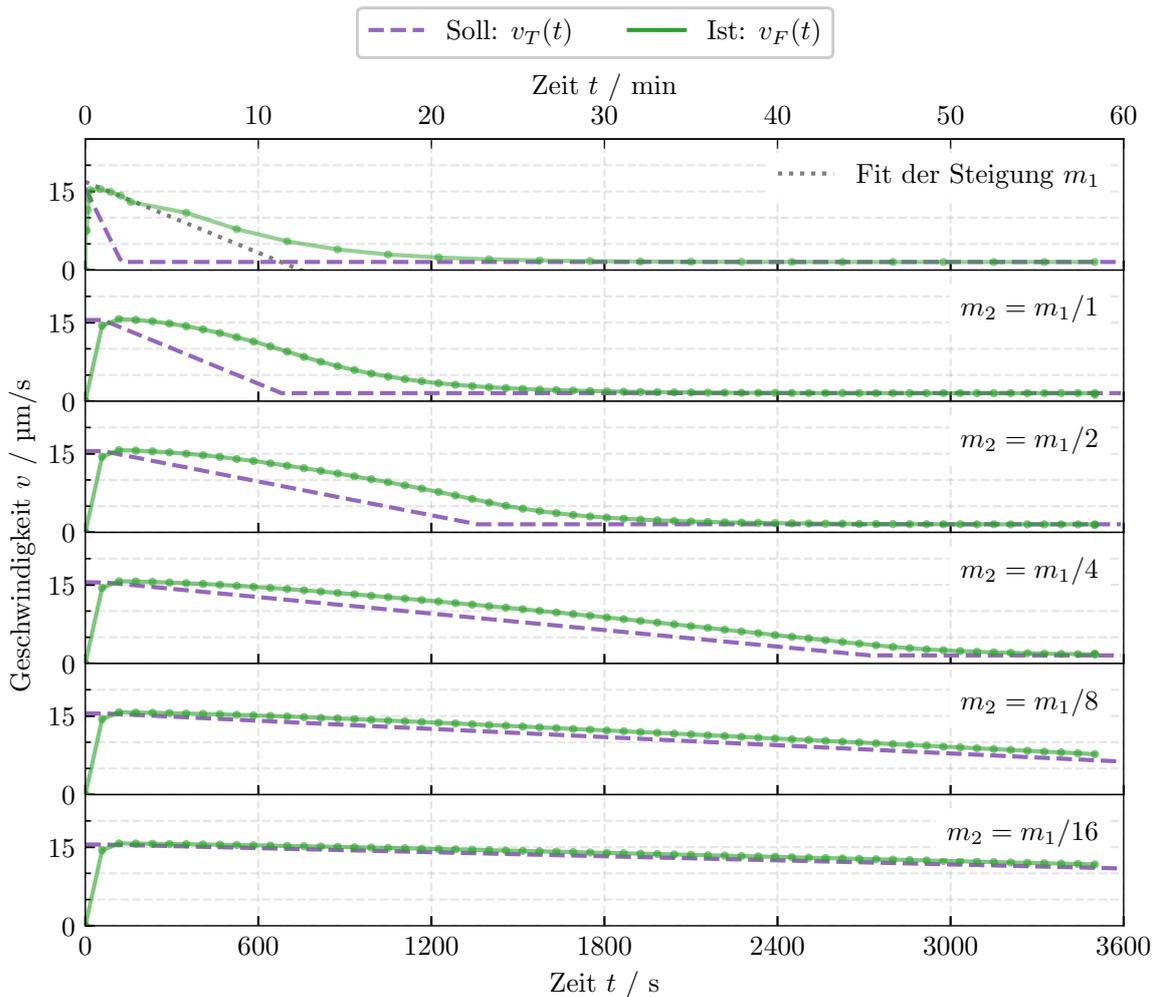


Abbildung 17: Systematische Betrachtung der Systemträgheit

Aus der daraus resultierenden Systemantwort (vgl. grüne Kurve ebd.) wird mithilfe einer Fitgeraden (vgl. grau gepunktete Linie ebd.) die nächste Iteration des Rampenprofils  $\bar{v}_{T,2}(t)$  bestimmt und wieder als Input verwendet (vgl. violett gestrichelte Rampe im zweiten Teildiagramm):

$$\bar{v}_{T,2}(t) = \begin{cases} 15,5 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}} & 0 \text{ s} \leq t < 60 \text{ s} \\ -2,26 \cdot 10^{-2} \frac{\mu\text{m}}{\text{s}^2} \cdot (t - 60 \text{ s}) + 15,5 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}} & 60 \text{ s} \leq t \leq 678 \text{ s} \\ 1,55 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}} & t > 678 \text{ s} \end{cases} \quad (33)$$

Die ermittelte Steigung  $m_1 = -2,26 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}/\text{s}^2$  wird anschließend mehrfach iterativ halbiert und ebenfalls in [Abb. 17](#) mit den entsprechenden Systemantworten dargestellt. Die Simulationen werden jeweils bis  $t = 3,5 \cdot 10^3 \text{ s} \approx 1 \text{ h}$  gerechnet, wobei die ersten vier die Endgeschwindigkeit  $v_2$  innerhalb dieser Zeit erreichen konnten. Für die ersten drei Teildiagramme ist zu erkennen, dass die Simulationen zunächst nicht dem vorgegebenen Profil folgen können und mit einer geringeren Änderungsrate reagieren. Erst in den letzten drei Diagrammen nähern sich die Kurven deutlich an, bis der Unterschied bei  $m_2 = m_1/16 = -3,62 \cdot 10^{-1} \mu\text{m}/\text{s}^2$  marginal wird.

**Diskussion** Es ergeben sich erwartungsgemäß Verläufe, die wie in den vorangegangenen Abschnitten durch eine Destabilisierungs- und eine Verzögerungsphase gekennzeichnet sind. Auch hier treten die größten Abweichungen jeweils im Anfangsbereich bis  $t \approx 60 \text{ s}$  auf, in welchem die Frontdestabilisierung dominiert. Der Vergleich der ersten beiden Teildiagramme macht den Einfluss der initialen Haltezeit deutlich: Wird diese erhöht, reagiert das System mit einer verzögerten Destabilisierung bis zum Erreichen des Maximums. Die Haltezeit ist somit kein geeigneter Parameter zur Überbrückung der ersten Phase. Darüber hinaus zeigen die ersten beiden Teildiagramme, wie sich der Trägheitseffekt bei hohen Änderungsraten unabhängig von der Vorgeschichte einstellt: Überraschenderweise führt der Gleichgewichtsverlauf der ersten Iteration als Inputgröße zu einer weiteren Anpassung des Systems.

**Zusammenfassung** In den vorangegangenen Untersuchungen wurde gezeigt, inwieweit die Frontgeschwindigkeit  $v_F(t)$  durch verschiedene Modellierungen des Temperaturfeldes beeinflusst wird. In diesem Abschnitt konnte eine minimale Änderungsrate des bewegten Temperaturfeldes gefunden werden, bei welcher die Temperaturfeldgeschwindigkeit  $v_T(t)$  den Verlauf der Frontgeschwindigkeit eindeutig bestimmt. Insgesamt kann festgestellt werden, dass der Unterschied zwischen den Kurven umso geringer ausfällt, je kleiner die Änderungsrate gewählt wird.

## 5.2. Untersuchung der Gefügemorphologie

**Umsetzung** Zur Quantifizierung der durch den Vergrößerungsmechanismus in [Abb. 7](#) auftretenden Anpassungen der Gefügemorphologie wird  $\lambda(t)$  gegen  $v_F(t)$  aufgetragen, woraus sich zeitunabhängige *Mikrostrukturkarten* ergeben. Als experimentelle Referenz wird im Folgenden eine Teilmenge der Datenpunkte von Waschkies verwendet (vgl. Kreise in [Abb. 19](#) mit [2]). Zusätzlich werden die Simulations- mit dessen konzentrationsabhängigen *Masterkurven* verglichen, welche durch Ausgleichsrechnungen mit dem hyperbolischen Ansatz  $\lambda = A (v_F)^m$  ermittelt worden sind. Diese sind zur Übersicht in [Tabelle 6](#) aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass sich die strukturelle Wellenlänge der Dendriten  $\lambda$  reziprok zu  $v_F$  verhält. Die genaue Kenntnis der Kurven ermöglichte eine Systematisierung der experimentellen Prozess-Gefüge-Eigenschaftsbeziehungen beim Gefrier gießen [2]. Deshalb soll validiert werden, inwieweit diese Beziehungen simulativ nachgestellt werden können.

Tabelle 6: Hyperbelfunktionen für die konzentrationsabhängigen Masterkurven aus [2]

Feststoffkonzentration $c_0$ in Vol.%	Wellenlänge $\lambda$ in $\mu\text{m}$
10	$360,52 (v_F / \frac{\mu\text{m}}{\text{s}})^{-0,780}$
15	$695,03 (v_F / \frac{\mu\text{m}}{\text{s}})^{-1,011}$
20	$1079,70 (v_F / \frac{\mu\text{m}}{\text{s}})^{-1,061}$

Es werden die großskaligen Simulationen im stationären, linearen Temperaturfeld aus [Abschnitt 4.2](#) verwendet, da diese das Experiment am besten approximieren, siehe [Abschnitt 4.5](#). Im Rahmen jener Studie wurden drei Feststoffkonzentrationen mit zwei Unterkühlungen kombiniert: Zur besseren Veranschaulichung der Daten wird daher ein „isothermer“ Schnitt in Bezug auf die Unterkühlung (s. [Abb. 18](#)), sowie ein „isopleter“ Schnitt in Bezug auf die Feststoffkonzentration (s. [Abb. 19](#)) durch diesen Parameterraum gelegt.

**Qualitative Beschreibung** In [Abb. 18](#) werden Kurvenscharen bestehend aus gestrichelten Masterkurven und den dazugehörigen durchgezogenen Simulationsverläufen abgebildet. Die Unterkühlung  $\Delta T_i$  variiert zwischen und die Feststoffkonzentration  $c_{0,i}$  innerhalb der beiden Teildiagramme. Auf die Darstellung der Experimentaldaten wird in dieser Abbildung aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Da die Mikrostrukturkarten zeitunabhängig sind, wird der Erstarrungsverlauf mit einem Pfeil im ersten Teildiagramm verdeutlicht, welcher in Richtung sinkender Frontgeschwindigkeit und steigender Wellenlänge verläuft (vgl. dazu auch [Abb. 9](#)). Die Simulationskurven weisen zu Beginn des Erstarrungsverlaufs „knieförmige“ Verläufe auf, die bei geringerer Unterkühlung stärker ausgeprägt sind, bei höherer Unterkühlung aber mit höheren Frontgeschwindigkeiten beginnen. Unabhängig von der Unterkühlung überschätzen die Simulationskurven die Wellenlängen der Masterkurven im höheren Frontge-

schwindigkeitsbereich. Während die Wellenlängen der Masterkurven für  $v_F \rightarrow 0 \mu\text{m/s}$  gegen unendlich laufen, konvergieren sie bei den Simulationen zunächst gegen spezifische Werte im Bereich  $\lambda \in [150, 250] \mu\text{m}$ , wobei die simulierte Anpassung der Wellenlängen insgesamt stufenweise erfolgt. Weiterhin ist zu erkennen, dass sich die Masterkurven im Verlauf der Erstarrung deutlich in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration aufspalten. Dieser *Konzentrationseffekt* ist allerdings in den Simulationen kaum vorhanden und wird erst – insbesondere bei höherer Unterkühlung – ab etwa  $v_F \leq 5 \mu\text{m/s}$  sichtbar.

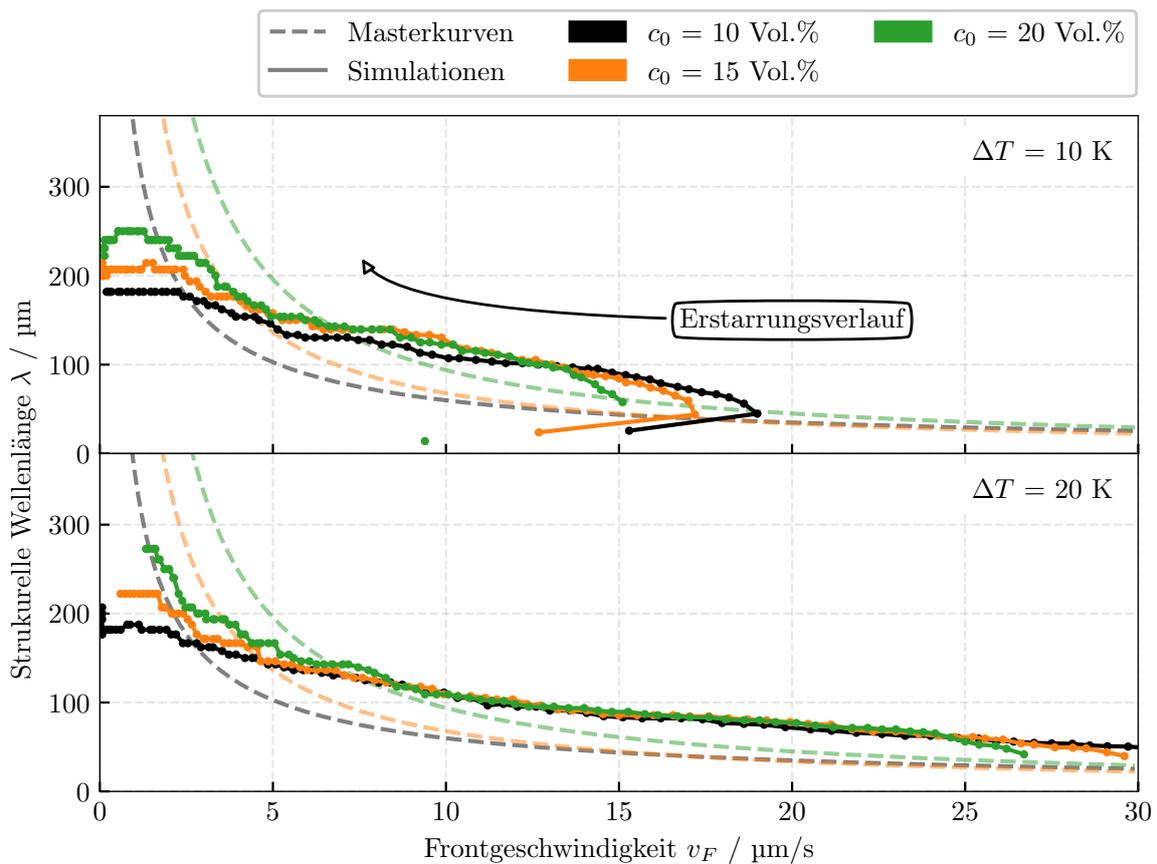


Abbildung 18: Mikrostrukturkarten bei konstanten Unterkühlungen  $\Delta T_i$

In [Abbildung 19](#) wird die Unterkühlung  $\Delta T_i$ , welche durch helle und dunkle Farbtöne repräsentiert wird, bei konstanter Feststoffkonzentration  $c_{0,i}$  variiert. Das Farbschema der drei Konzentrationen wurde dabei beibehalten. In dieser Darstellung sind sowohl die Masterkurven als auch die experimentellen Datenpunkte – hier wiederholt als Kreise – zusammen abgebildet. Es ist zu erkennen, dass die diskreten Datenpunkte nur einen kleinen Bereich der Masterkurven abdecken und jeweils bei höheren Frontgeschwindigkeiten eine geringere Abweichung zu ihnen aufweisen. Die Simulationskurven hingegen erfassen jeweils einen wesentlich größeren Bereich bzw. bei höherer Unterkühlung das gesamte Frontgeschwindigkeitsintervall. Während sich

die Experimentaldaten für die beide Unterkühlungen nicht überlappen, laufen die Simulationskurven jeweils in Erstarrungsrichtung bis  $v_F \rightarrow 0 \mu\text{m/s}$  zusammen. Lediglich für die größte Feststoffkonzentration ist für kleine Frontgeschwindigkeiten  $v_F \leq 3 \mu\text{m/s}$  eine merkliche Abweichung zu erkennen.

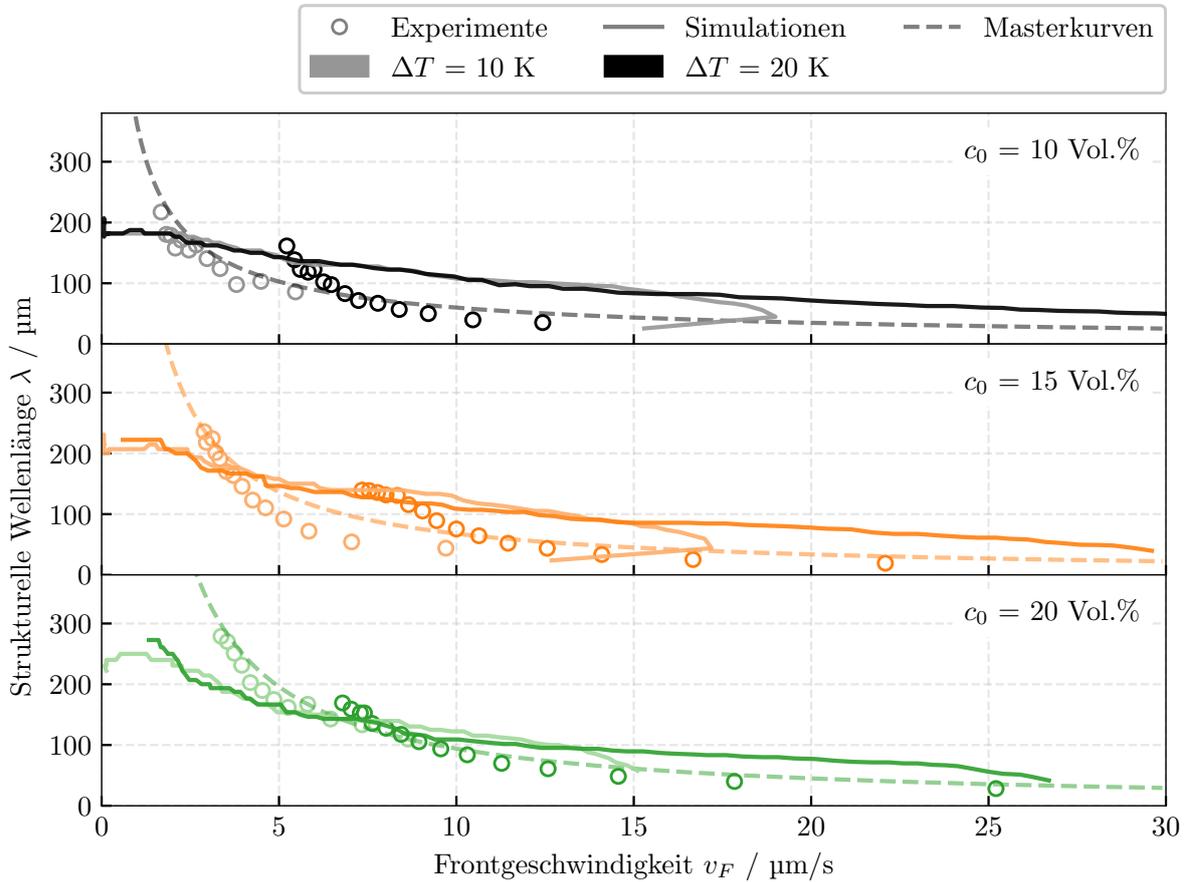


Abbildung 19: Mikrostrukturkarten bei konstanten Feststoffkonzentrationen  $c_{0,i}$

**Diskussion** Insgesamt verdeutlichen die Ergebnisse, dass bereits mit einem einzigen Simulationslauf im stationären Temperaturfeld eine qualitative Mikrostrukturkarte erstellt werden kann. Da der gesamte Frontgeschwindigkeitsbereich direkt erfasst wird, kann von dynamischen  $(\lambda, v_F)$ -Kurven gesprochen werden. Das in dieser Arbeit erweiterte Modell kann wie das Grundmodell von Seiz und Nestler [1] den Vergrößerungsmechanismus bei abnehmenden Frontgeschwindigkeiten simulieren, wobei Wellenlängen in vergleichbarer Größenordnung zu den Experimenten erreicht werden. Anhand Abb. 18 wird erneut der Einfluss der treibenden Kraft deutlich, welche bei Vergrößerung zu höheren Frontgeschwindigkeiten im Anfangsverlauf führt (vgl. Abschnitt 4.2). Abbildung 19 zeigt zudem, dass sich der weitere Verlauf in Erstarrungsrichtung bis auf diesen Unterschied jedoch kaum verändert. Somit kann für

zukünftige Simulationen eine höhere treibende Kraft gewählt werden, um die Berechnung einer Mikrostrukturkarte bei potentiell gleicher Aussagekraft zu beschleunigen.

Die „knieförmigen“ Anfangsverläufe ergeben sich durch die initiale Ausbildung der Grenzflächenstörung, welche sich zunächst unterhalb der durch das Phasenfeld darstellbaren Krümmungen befindet und sich danach zu einer periodischen Dendritenanordnung entwickelt (vgl. [Abschnitt 4.2](#)). Aufgrund der Wahl einer geringen Rausschreiberate wurden diese transienten Bereiche jedoch zeitlich nicht fein genug abgebildet, sodass die Simulationskurven nicht am Koordinatenursprung zu beginnen scheinen. Außerdem zeigen sie mit abnehmender Frontgeschwindigkeit einen zunehmend stufenförmigen Verlauf. Dies korreliert mit der sich ändernden Anzahl an Dendriten während der Vergrößerung: Für große Frontgeschwindigkeiten sind viele feine Dendriten im betrachteten Simulationsgebiet vorhanden, sodass die Kurvenbereiche wegen der geringen, nahezu instantanen Wellenlängenänderungen  $\Delta\lambda$  glatt bleiben. Im weiteren Verlauf nimmt die Anzahl der Dendriten ab, was aufgrund der größeren  $\Delta\lambda$  zu ausgeprägten Stufenformen führt. Die Stufen bestehen dabei aus einer Abfolge von vielen horizontalen und nahezu vertikalen Bereichen. Erstere entstehen durch das Herauswachsen einzelner Dendriten aus dem Gleitfenster, während dessen die Frontgeschwindigkeit stetig abnimmt. Erst danach kann sich das System relativ schnell an eine neue Gleichgewichtswellenlänge anpassen, was zu kurzen, nahezu vertikalen Bereichen in der Karte führt. Es ist zu erwarten, dass sich mit zunehmender Gebietsbreite quer zur Wachstumsrichtung ein immer glatterer Kurvenverlauf einstellt. Nach langen Simulationszeiten im stationären Temperaturfeld erreicht die Dendritenfront die Schmelztemperatur für  $v_F \rightarrow 0 \mu\text{m/s}$ , wodurch sich diese wieder zu einer planaren Erstarrungsfront zurückbildet (vgl. [Abb. 10 bis 12](#)). Dadurch wird die Wellenlänge beim Zusammenwachsen zu  $\lambda = 0 \mu\text{m}$  bzw. eine Bestimmung nicht mehr möglich. Somit verlaufen die Simulationen streng genommen auf geschlossenen Kurven im  $(\lambda, v_F)$ -Raum. Hier deuten die auf den Experimentaldaten basierenden Masterkurven für  $v_F \rightarrow 0 \mu\text{m/s}$  Wellenlängen gegen unendlich und damit große Abweichungen von den Simulationen an. Es ist jedoch zu beachten, dass für kleine Frontgeschwindigkeiten  $v_F \leq 0,2 \mu\text{m/s}$  ein Übergang des Systems in ein planares Erstarrungsregime in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration  $c_0$  und dem Temperaturgradienten  $G$  erfolgt, was durch das Grundmodell von Seiz und Nestler abgebildet wird (s. auch [Abb. 2](#) in [\[22\]](#)). Damit verlieren die Masterkurven in diesem Bereich ihre Gültigkeit.

Um eine Überschätzung der Wellenlängen im mittleren Frontgeschwindigkeitsbereich zu minimieren und eine größere konzentrationsabhängige Aufspaltung der simulierten Kurven zu erreichen, wurden weitere Parameteranpassungen für die kleinste Feststoffkonzentration  $c_0 = 10 \text{ Vol.}\%$  vorgenommen. Dabei wurde u.a. die Diffusivität der Suspension  $D_s$  – bei gleichzeitiger Erhöhung des Relaxationskoeffizienten  $\tau_{is}$  zur Erhaltung der numerischen Stabilität – systematisch verringert, um die Mikrostrukturkarte näher an die entsprechende Masterkurve bzw. das Experiment zu bringen. Dies führte zu einer Verschiebung der Kurven in Richtung

kleinerer Frontgeschwindigkeiten, jedoch ohne ihr Krümmungsverhalten zu ändern. In einer weiteren Betrachtung wurden konstante Temperaturfeldgeschwindigkeiten  $v_T \in \{0,01; 3,3\}$   $\mu\text{m/s}$  getestet, was ebenfalls zu keiner signifikanten Verbesserung führte. Die Simulationen wurden für die kleinste Partikelgröße  $r = 250$  nm wiederholt, um die Anpassbarkeit der Dendriten durch eine potentiell geringere Wechselwirkung mit den Partikeln zu erhöhen. Dies wurde auch durch das „gutartigere“ Phasendiagramm motiviert, bei welchem die Liquiduskurve im Gegensatz zu  $r = 800$  nm nicht direkt gegen die regellos dichteste Packung konvergiert (vgl. Abb. 5). Es konnte aber gezeigt werden, dass sich die neue Mikrostrukturkarte kaum von der für die größere Partikelgröße unterscheidet. Eine mögliche Erklärung ist, dass für beide Partikelgrößen sowohl die Eis- als auch die Suspensionsphase aufgrund der hohen Liquidussteigungen bei der Erstarrung nahezu stöchiometrisch vorliegen. Daraus ergeben sich konstante Partitionskoeffizienten  $k = x_i/x_s$ , welche die über einen weiten Unterkühlungsbereich beobachtete Trägheit verursachen könnten (vgl. Abb. 20).

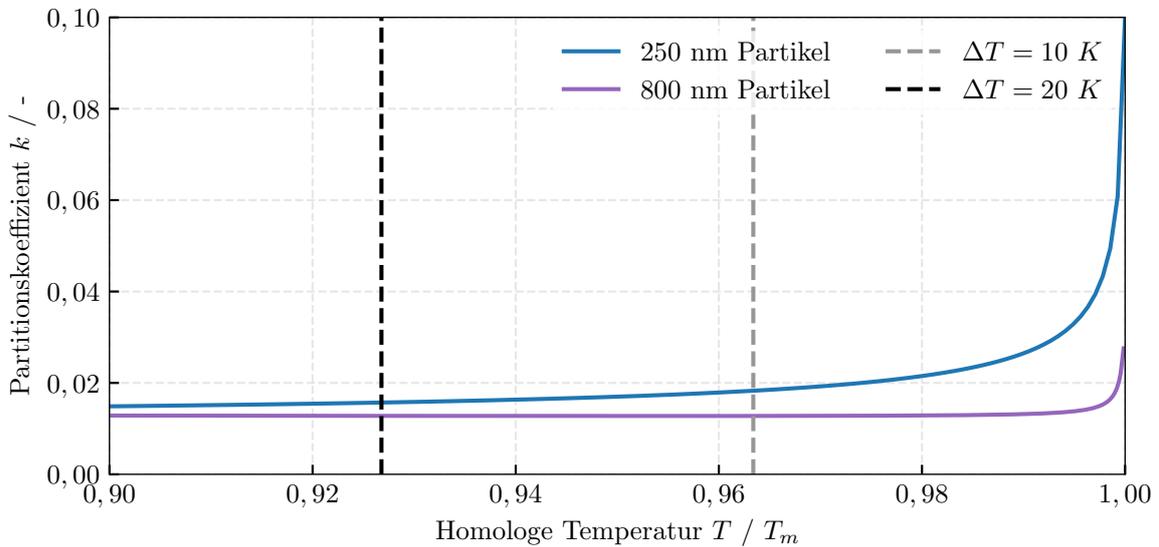


Abbildung 20: Partitionskoeffizient als Funktion der Temperatur für zwei Partikelgrößen

Seiz und Nestler zeigen bei der Analyse des Skalierungsverhaltens der strukturellen Wellenlänge ihrer Phasenfeldsimulationen, dass der Exponent  $m$  der Erstarrungsfrotgeschwindigkeit  $v_F$  mit steigender Feststoffkonzentration abnimmt, obwohl Experimente den umgekehrten Effekt demonstrieren (vgl. Tabelle 6 in dieser Arbeit mit Tabelle 2 aus [1]). Sie resümieren weiter, dass ihr Grundmodell zwar den Einfluss der Thermodynamik, nicht aber den der Kinetik vollständig abbildet, was durch eine konzentrationsabhängige Diffusivität  $D_s = f(c)$  der Partikel in der Suspension erreicht werden könnte [1]. Da eine solche Erweiterung das experimentelle Verhalten besser beschreiben könnte, wird diese Hypothese im folgenden Kapitel an einem anderen, bereits gut untersuchten Materialsystem untersucht. Hierbei besteht auch die Möglichkeit den Einfluss des Phasendiagramms zu betrachten.

**Teil II.**

**Simulationen zur gerichteten  
Erstarrung bei Al-Cu**



## 6. Modellbeschreibung und Vorstudien

Um die im ersten Teil dieser Arbeit diskutierten Probleme des Phasendiagramms beim Gefriergießen zu umgehen, wird im zweiten Teil die gerichtete Erstarrung von Al–Cu in der aluminiumreichen Seite betrachtet. Dieses Materialsystem ist deshalb geeignet, da es sowohl experimentell als auch simulativ in einer Vielzahl an Publikationen betrachtet worden ist. Seiz et al. [23] haben zur Simulation der gekoppelt dendritisch-eutektischen Erstarrung ein quantitatives Phasenfeldmodell entwickelt, welches im Folgenden für rein dendritische Erstarrungen verwendet wird, um den Einfluss der Kinetik auf die Gefügemorphologie zu untersuchen. Dazu werden analog zum Gefriergießen dynamische Mikrostrukturkarten für jeweils drei Konzentrationen bei konstanter (CD) und konzentrationsabhängiger Diffusivität (LD) berechnet. Dies ergibt sechs Parameterkombinationen für die großskalige Hauptsimulationsreihe. Um dynamische Anpassungen der Gefüge zu forcieren, werden die Erstarrungen mithilfe von zeitabhängigen Temperaturfeldgeschwindigkeiten  $\hat{v}_T(t)$  kontrolliert, welche nach hinreichender Anpassungszeit sprunghaft ihre Werte ändern (vgl. Abb. 3). Erste Vorversuche haben gezeigt, dass das Materialsystem Al–Cu anders als beim Gefriergießen nicht von einer ausgeprägten Trägheit betroffen ist, sodass die Steuerung der Erstarrungsbedingungen mittels  $\hat{v}_T(t)$  möglich ist. Für die betrachteten Zustandspunkte der Dendriten ( $c_0, T_s, G, v_T$ ) wird sich zeigen, dass stationäre Zustände immer erreicht werden, sodass sich die Frontgeschwindigkeit an die Temperaturfeldgeschwindigkeit angleicht ( $v_T \approx v_F|_{\text{stat}}$ ). Beide Größen können somit synonym verwendet werden, wie es häufig bei Simulationen mit dem Frozen-Temperature Ansatz gemacht wird.

**Phasenfeldmodell** Das Phasenfeldmodell aus Kapitel 2 wird zur Beschreibung der lokalen Volumenanteile der aluminiumreichen  $\alpha$ -Mischkristallphase und der flüssigen Schmelzphase  $l$  verwendet, um die proeutektische Primärerstarrung von  $\alpha$  zu simulieren. Beim Gefriergießen wurde der Evolutionsgleichung des Konzentrationsfeldes ein stochastischer Rauschterm hinzugefügt, welcher im Folgenden aber den Phasenfeldgleichungen zugerechnet wird. Hiermit werden thermische Fluktuationen abgebildet, welche die Ausbildung von dendritischen Seitenarmen begünstigen [23]. Der Term wird beschrieben durch

$$\xi_{\hat{\alpha}}(\phi) = \phi_{\hat{\alpha}} \phi_{\hat{\beta}} X_{\hat{\alpha}\hat{\beta}} \Xi_{\hat{\alpha}\hat{\beta}}, \quad (34)$$

mit der Gleichverteilung auf dem Intervall  $[-1, 1]$  als Zufallsverteilung  $X_{\hat{\alpha}\hat{\beta}} = \mathcal{U}(-1, 1)$  und der Rauschamplitude  $\Xi_{\hat{\alpha}\hat{\beta}} = 0.01/(\Delta x)^2$  in entdimensionierten Einheiten. Das externe Temperaturfeld wird weiterhin durch den Frozen-Temperatur-Ansatz nach [Gleichung \(17\)](#) modelliert. Da un stetige Geschwindigkeiten  $\hat{v}_T(t)$  verwendet werden, wird die iterative Berechnung nach [Gleichung \(21\)](#) beibehalten. Für die weiteren Berechnungen wird der Löser `mpipace2D-D06-nospam2`<sup>9</sup> verwendet, welcher `mpipace2D-dTupdate` um eine Implementierung einer konzentrationsabhängigen Diffusivität erweitert. Dabei wird ein linearer Ansatz  $\mathbf{D}_{lin}(c) = \mathbf{D} \cdot (1 + k_{val}c)$  gewählt, wobei die Stärke des Effekts mit  $k_{val}$  skaliert. Im Grenzfall von  $k_{val} = 0$  erhält man das Ausgangsmodell der konstanten Diffusivität (CD) zurück.

**Parametrisierung** Im Folgenden werden die wichtigsten Aspekte der Modellierung der Kinetik und Thermodynamik von Al–Cu nach Seiz et al. [23] aufgeführt. Die Erstarrung der  $\alpha$ -Phase wird durch eine kubisch positive Anisotropie

$$a_{kin}(\mathbf{q}_{\alpha l}) = a_{cap}(\mathbf{q}_{\alpha l}) \equiv 1 - \zeta_{\alpha l} \left( 3 - 4 \frac{\|\mathbf{q}_{\alpha l}\|_4^4}{\|\mathbf{q}_{\alpha l}\|_2^4} \right) \quad (35)$$

für den Relaxationskoeffizienten und die Gradientenenergiedichte modelliert, wobei die Anisotropiestärke  $\zeta_{\alpha l} = 0,04$  wie in [23] gewählt wird. [Tabelle 7](#) zeigt die ebenso beibehaltene Entdimensionalisierung, um die unterschiedlichen Größenordnungen bei Multiphysikproblemen anzugleichen. Die weiteren numerischen, physikalischen sowie Prozessparameter zur Durchführung der Simulationen werden in [Tabelle 8](#) dargestellt.

Tabelle 7: Entdimensionalisierungsparameter für Al–Cu nach [23]

Größe	Wert
<i>Basisgrößen</i>	
Länge $l_0$	$1 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 0,1 \text{ }\mu\text{m}$
Diffusivität $D_0$	$2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
Temperatur $T_0$	820 K
volumetrische Energiedichte $E_0$	$1 \cdot 10^8 \text{ J/m}^3$
molares Volumen $V_{m,0}$	$1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$
<i>Abgeleitete Größen</i>	
Zeit $t_0 = l_0^2/D_0$	$5 \cdot 10^{-6} \text{ s} = 5 \text{ }\mu\text{s}$
Geschwindigkeit $v_0 = l_0/t_0$	$0,02 \text{ m/s} = 2 \cdot 10^4 \text{ }\mu\text{m/s}$
Oberflächenenergie $\gamma_0 = E_0 l_0$	$10 \text{ J/m}^2$
Relaxationskoeffizient $\tau_0 = E_0/v_0$	$5 \cdot 10^9 \text{ Js/m}^4$

Bis auf die folgenden Abweichungen sind die Werte im Vergleich zu [23] gleich geblieben: Der Relaxationskoeffizient wird um 40 % auf  $\tau_{\alpha l} = 0,193$  und der Skalenparameter um 66 %

<sup>9</sup>Der Zusatz „nospam2“ unterdrückt bestimmte, unkritische Fehlermeldungen in den von PACE3D generierten Logdateien. Kompiliert mit dem Codestand von [gitlab.iam-mms.kit.edu/marcos/pacexd/commit/a0a01b7c](https://gitlab.iam-mms.kit.edu/marcos/pacexd/commit/a0a01b7c)

auf  $\epsilon = 5\Delta x$  erhöht, was sich auch auf die Interfacebreite auswirkt. Damit entspricht der Skalenparameter dem Wert der Simulationen beim Gefriergießen.

Für die (CD)-Simulationen wird der Proportionalitätsfaktor auf  $k_{val} = 0$  gesetzt, während bei den (LD)-Simulationen der Wert  $k_{val} = 10$  verwendet wird. Um bei letzteren numerische Stabilität zu gewährleisten, wird mithilfe der eutektischen Zusammensetzung  $c_e = 18 \text{ At.}\% \text{ Cu}$  eine neue, entdimensionalisierte Zeitschrittweite als  $\Delta t_{LD} = (1 + c_e k_{val})^{-1} \cdot \Delta t_{CD} = 0,0446$  abgeschätzt, was einer Verringerung um 64 % entspricht. Es wird der höchste Temperaturgradient aus [23] verwendet, um eine schnellere Konvergenz der Dendriten zum stationären Zustand zu erreichen. Mit dem gleichen Ziel wurde in einer Vorstudie  $v_F = 400 \mu\text{m/s}$  als Basisfrontgeschwindigkeit bei den gewählten Arbeitspunkten identifiziert, damit die Interfacebreite nicht durch zu hohe treibende Kräfte vergrößert wird (vgl. z.B. Abb. 16 beim Gefriergießen).

Tabelle 8: Numerische, physikalische und Prozessparameter für Al–Cu

Parameter	Simulationswert	Physikalischer Wert
<i>Numerische Parameter</i>		
Raumschrittweite $\Delta x = \Delta y$	1	$1 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 0,1 \mu\text{m}$
Zeitschrittweite $\Delta t_{CD}$	0,125	$6,25 \cdot 10^{-7} \text{ s} = 0,625 \mu\text{s}$
Zeitschrittweite $\Delta t_{LD}$	0,045	$2,25 \cdot 10^{-7} \text{ s} = 0,225 \mu\text{s}$
Skalenparameter $\epsilon$	$5\Delta x$	$5 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 0,5 \mu\text{m}$
Interfacebreite $W \approx 2,5\epsilon$	$12,5\Delta x$	$1,25 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 1,25 \mu\text{m}$
<i>Physikalische Parameter</i>		
Diffusivität der Schmelze $D_l$	1	$2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
Diffusivität von $\alpha\text{-Al}$ $D_\alpha$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$
Oberflächenenergie $\gamma_{\alpha l}$	0,08	$0,8 \text{ J/m}^2 = 800 \text{ mJ/m}^2$
Relaxationskoeffizient $\tau_{\alpha l}$	0,193	$9,65 \cdot 10^8 \text{ Js/m}^4$
Proportionalitätsfaktor $k_{val}$	{0; 10}	–
<i>Prozessparameter</i>		
Temperaturgradient $G = \ \nabla T\ _2$	$1,207 \cdot 10^{-5}$	$0,099 \text{ K}/\mu\text{m} = 99 \text{ K/mm}$
Schmelzkonzentration $c_0$	{0,04; 0,06; 0,08}	{4, 6, 8} At.% Cu
Basistemperaturfeldgeschw. $v_{T,B}$	0,02	$400 \mu\text{m/s}$

Die Terme für die Gibbs-Energiedichten sind analog zu [23] für acht signifikante Stellen in Tabelle 9 aufgeführt und das daraus resultierende Phasendiagramm in Abb. 21 visualisiert. Als Vorgriff sind auch die initialen Arbeitspunkte  $(c_0, T_s)$  der Simulationen dargestellt: Betrachtet werden drei Schmelzkonzentrationen  $c_0 \in \{4, 6, 8\} \text{ At.}\% \text{ Cu}$  bei den jeweiligen Starttemperaturen  $T_s$ , welche im Gegensatz zum Gefriergießen relativ zur Liquidustemperatur  $T_l(c_0)$  beschrieben werden. Zur Untersuchung rein dendritischer Morphologien wird nur die gerichtete Erstarrung von  $\alpha\text{-Al}$  ohne die eutektische Reaktion modelliert. Dies ist zulässig, da im Gleichgewichtszustand in Abhängigkeit von der Konzentration ein konstanter Abstand ( $H \geq 250 \mu\text{m}$  für  $c_0 \leq 11 \text{ At.}\% \text{ Cu}$ ) zwischen dendritischer und eutektischer Front angenommen wird [23]; für die gewählte Auslösegrenze des Gleitfensters (englisch: moving-window-cutoff,

50  $\mu\text{m}$ ) verbleiben bei der Hauptsimulationsreihe ohnehin nur Primärdendriten im Simulationsgebiet und eine eutektische Front würde aus dem Gleitfenster herauswachsen. Die genauen Unterkühlungswerte wurden im Rahmen einer Vorstudie bestimmt, welche später skizziert wird. Zunächst soll aber der dynamische Verfeinerungsmechanismus durch Tertiärdendriten näher betrachtet werden.

Tabelle 9: Thermodynamische Funktionen für Al–Cu nach [23]

$\alpha$ -Mischkristallphase	Schmelzphase l
$A_\alpha(T) = 147,735\,32 \cdot T - 128,374\,84$	$A_l(T) = 21,442\,726 \cdot T - 17,807\,343$
$B_\alpha(T) = 3,500\,062\,9 \cdot T - 53,205\,937$	$B_l(T) = 5,587\,987\,0 \cdot T - 55,592\,733$
$C_\alpha(T) = -57,867\,925 \cdot T + 27,198\,937$	$C_l(T) = -58,655\,641 \cdot T + 28,085\,635$

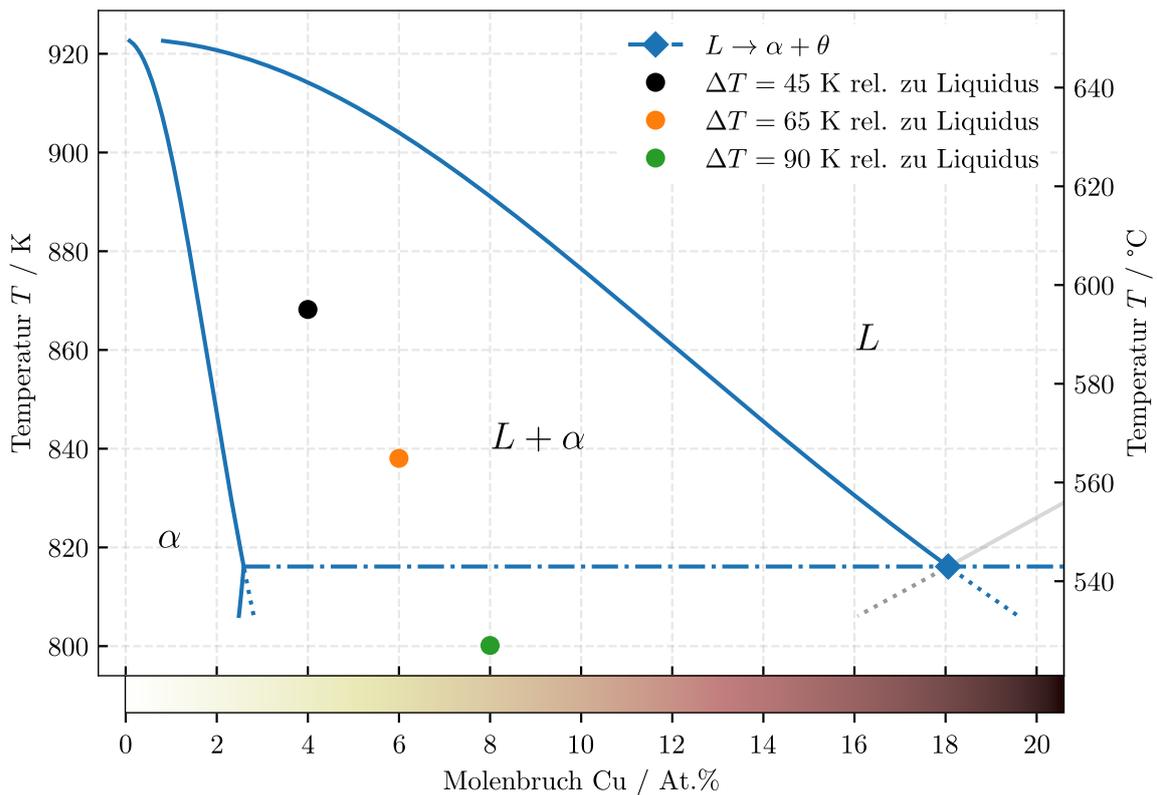


Abbildung 21: Phasendiagramm Al–Cu für aluminiumreiche Seite mit Eutektikalen (strichpunktierte Linie), metastabilen Verlängerungen (punktierte Linien) sowie der hyper-eutektischen Liquiduslinie (grau). Es wird nur die Primärerstarrung von  $\alpha$ -Al ohne die eutektische Reaktion  $L \rightarrow \alpha + \theta$  betrachtet.

**Untersuchung dynamischer Verfeinerungsmechanismen** Der Verfeinerungsmechanismus durch Tertiärarme wird für einen Arbeitspunkt im Phasendiagramm durch Betrachtung der sich ausbildenden Mikrostruktur qualitativ bewertet. Da aufgrund der vierzähligen Anisotropie trivialerweise eine Verfeinerung durch Seitendendriten im angelegten Temperaturgradienten zu erwarten ist, soll vorrangig der Einfluss abrupter Temperaturfeldgeschwindigkeitsänderungen

$$\hat{v}_T(t) = \begin{cases} v_{T,1} & 0 \text{ s} \leq t < t_0 \\ v_{T,2} & t \geq t_0, v_{T,2} \neq v_{T,1} \end{cases} \quad (36)$$

untersucht werden, wobei  $v_{T,1} \equiv v_{T,B} = 400 \mu\text{m/s}$  die Basisgeschwindigkeit ist.

Die Simulation startet aus einem  $\alpha$ -Al Keim, welcher als Viertelkreis mit dem Radius  $R = 10 \mu\text{m}$  in der unteren Ecke des Gebietes platziert wird. Der Rest wird mit Schmelzphase der Konzentration  $c_0 = 8 \text{ At.}\% \text{ Cu}$  gefüllt. Mit der Starttemperatur  $T_s = 800,13 \text{ K}$  wird eine Gesamtunterkühlung von  $\approx 90 \text{ K}$  relativ zur Liquidustemperatur erreicht. Die Randbedingungen entsprechen denen der vorangegangenen Simulationen zum Gefriergießen: Oben wird  $\phi$  auf Neumann-Null gesetzt und die Ausgangskonzentration  $c_0$  mit einer Dirichlet-Bedingung im Konzentrationsfeld gehalten; am unteren Ende werden isolierende sowie an den Seiten periodische Randbedingungen verwendet. Das Gebiet wird mit  $4000 \times 2400$  Zellen unter Verwendung der Gleitfenster-Technik aufgelöst, was einer physikalischen Gebietsgröße von  $400 \mu\text{m} \times 240 \mu\text{m}$  entspricht. Um das Wachstum der Tertiärdendriten nicht durch besagtes Gleitfenster abzuschneiden, wird die Auslösegrenze auf  $360 \mu\text{m}$  gesetzt, sodass die Erstarrungsfront  $90\%$  des Simulationsgebietes einnimmt. Für die gewählte Basisgeschwindigkeit werden dennoch acht Diffusionslängen im stationären Zustand abgebildet. Nach  $t_0 = 1,28 \text{ s}$  wird mit  $v_{T,2} = 3200 \mu\text{m/s}$  die Temperaturfeldgeschwindigkeit auf das Achtfache der Basisgeschwindigkeit erhöht; erwartet wird eine deutlich feinere Struktur als davor. Die Berechnung der Mikrostruktur wurde mit 128 CPUs für ca. 24 h durchgeführt.

Abbildung 22 zeigt Momentaufnahmen des Konzentrationsfeldes im zeitlichen Verlauf, wobei die oberen drei Teilbilder Zustände vor und die unteren nach dem Geschwindigkeitssprung darstellen. Zur Unterscheidung vom Gefriergießen wird für Al–Cu durchgängig folgendes Farbschema verwendet: Weiß-gelb entspricht der Gleichgewichtskonzentration der  $\alpha$ -Phase, welche in die rötlich-gelbe Schmelzphase hineinwächst. An der Grenzfläche ist die Schmelze mit Cu angereichert (rot), während diese zum Rand hin in ihrer Ausgangskonzentration vorliegt (gelb). Tertiärdendriten ermöglichen erwartungsgemäß zunächst eine Verfeinerung des Gefüges in (b). Im weiteren Verlauf vergrößert sich die Mikrostruktur und wächst zunächst als glattes Dendritenarray (c). Nach Beschleunigung der Front entstehen an den Dendritengrenzflächen neue morphologische Instabilitäten (d, e), die zum Wachstum feiner „Tertiärdendriten“ höherer Ordnung führen (f). Diese können jedoch aufgrund der Nähe zu den benachbarten Seitenarmen nicht weiter wachsen, sodass sich die Anzahl der Dendritenspitzen an der Front und damit die strukturelle Wellenlänge  $\lambda$  nicht ändert.

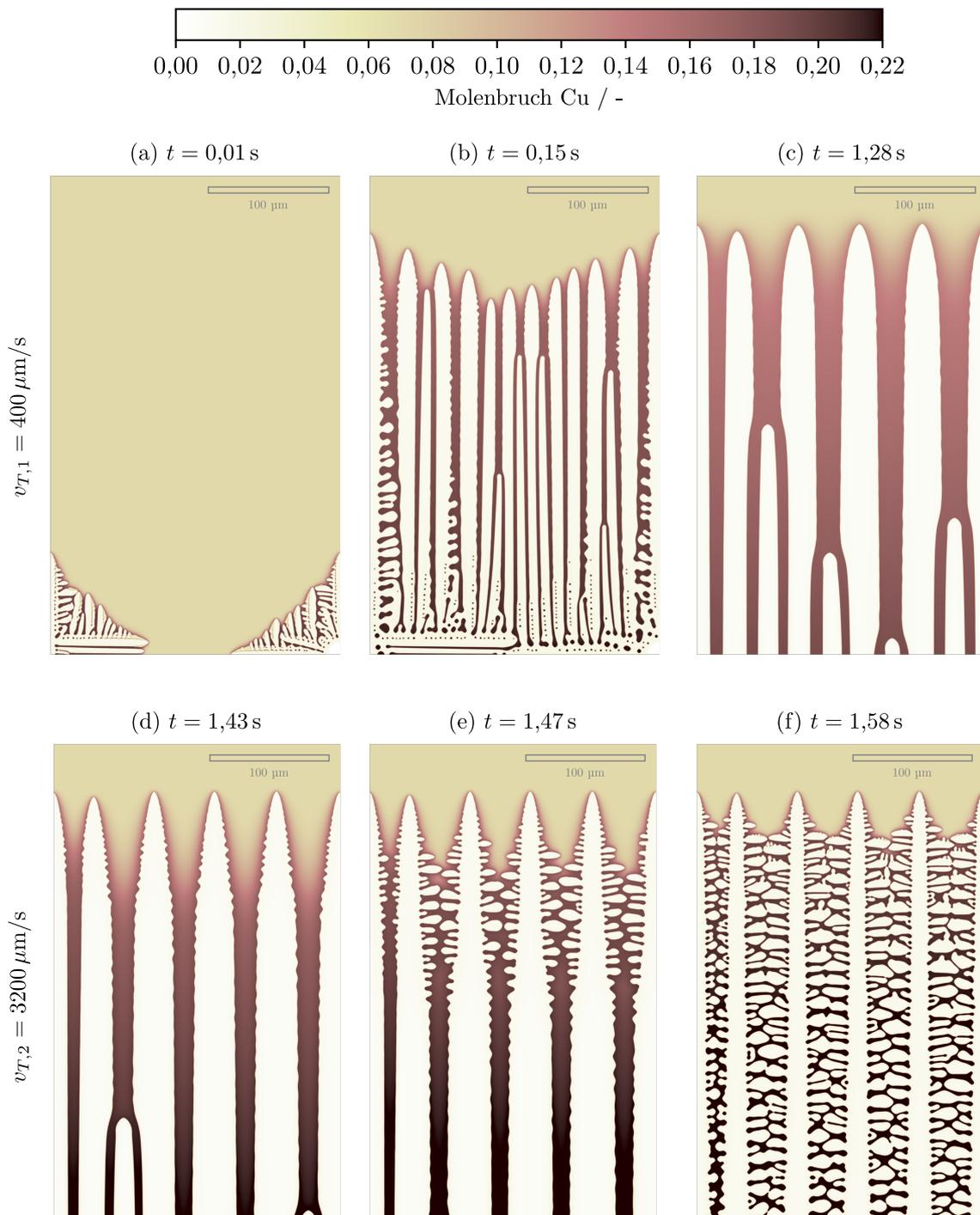


Abbildung 22: Studie zur dynamischen Verfeinerung über Tertiärdendriten in Al-Cu

**Bestimmung geeigneter Unterkühlungswerte** Die vorhergehende Simulation zeigt, dass entgegen der Erwartung keine Verfeinerung bei Beschleunigung der Erstarrungsfront auftritt, während bei Verlangsamung bereits in ersten Vorversuchen der umgekehrte Mechanismus zu beobachten war. Dies deutet auf einen *morphologischen Hystereseneffekt* [23] hin, wonach die Wellenlänge bei zweidimensionalen Simulationen nur durch das Herauswachsen von Dendriten aus dem Gleitfenster angepasst werden kann; ähnlich wie beim Gefriergießen. Zur Überprüfung des Hystereseneffektes sollten daher in zukünftigen Betrachtungen zusätzlich dreidimensionale Simulationen durchgeführt werden. Im Folgenden werden nur Geschwindigkeitssprünge zu kleineren Werten durchgeführt. Um sicherzustellen, dass sich keine „verfälschten“ Wellenlängen einstellen, wird das folgende *Monotoniekriterium* definiert: Die gemessene Frontgeschwindigkeit muss nach Ausbildung der Grenzflächenstörung überschwingen und monoton fallend gegen die vorgegebene Temperaturfeldgeschwindigkeit konvergieren, damit die Anpassung über einen Vergrößerungsmechanismus erfolgt. Die Stellschraube ist dabei die treibende Kraft für die Erstarrung durch die initiale Unterkühlung  $\Delta T$ . Daher liegt der Fokus dieses Abschnitts auf der systematischen Ermittlung hierfür geeigneter Werte.

In Vorbereitung auf die großskalige Hauptstudie werden Erstarrungssimulationen bei kleinerer Gebietsgröße durchgeführt, wobei die Art der Randbedingungen gegenüber der vorherigen Simulation unverändert bleibt. Dazu wird bei ebenfalls unveränderter Raumschrittweite  $\Delta x = 0,1 \mu\text{m}$  eine physikalische Gebietsgröße von  $80 \mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$  mithilfe der Gleitfenstertechnik abgebildet, wobei die Auslösegrenze auf  $30 \mu\text{m}$  gesetzt wird. Die  $\alpha$ -Al Phase wird initial als planare Front mit einer aufgeprägten Sinusstörung nach der Beziehung  $y + \delta \sin(2\pi x/\lambda_s) \leq L$  gefüllt, wobei  $L = 28 \mu\text{m}$  die mittlere Höhe der Front,  $\delta = 0,1 \mu\text{m}$  die Amplitude und  $\lambda_s = 0,2 \mu\text{m} \cdot \pi^2 \approx 2 \mu\text{m}$  die Wellenlänge besagter Störung ist. Die Starttemperatur wird durch  $T_s(c_0) = T_l(c_0) - \Delta T - \Delta T_G$  vorgegeben, wobei der Term  $\Delta T_G = GL \approx 2,77 \text{ K}$  wie beim Gefriergießen den Einfluss des Temperaturgradienten  $G$  korrigiert, damit der Unterkühlungswert  $\Delta T$  an der planaren Front vorliegt. In insgesamt 37 Simulationen wurde für die Schmelzkonzentrationen  $c_0 \in \{4, 6, 8\}$  At.% Cu der Unterkühlungsbereich  $\Delta T \in [20, 110] \text{ K}$  in 5 K-Schritten abgetastet und anschließend die gemessene Frontgeschwindigkeit  $v_F(t)$  visuell gegen das Monotoniekriterium geprüft. Die so ermittelten Unterkühlungswerte sowie die absoluten Starttemperaturen werden in [Tabelle 10](#) aufgeführt, wobei letztere auch in [Abb. 21](#) dargestellt sind.

Tabelle 10: Arbeitspunkte für großskalige Al–Cu Simulationen

Zusammensetzung $c_0$ in At.% Cu	Unterkühlung $\Delta T$ in K	Starttemperatur $T_s$ in K
4	45	866,42
6	65	836,26
8	90	798,35

**Durchführung der Hauptsimulationsreihe** Nachdem alle erforderlichen Parameter bekannt sind, soll im Folgenden die Durchführung der Hauptsimulationsreihe mit Geschwindigkeitsprüngen nach Gleichung (36) für die drei Schmelzkonzentrationen jeweils bei konstanter und linearer Diffusion (CD sowie LD) dargestellt werden. Dabei bleibt sowohl die Anfangsplatzierung, als auch die Art der Randbedingungen im Vergleich zur vorherigen Simulationsreihe unverändert – lediglich die Gebietsgröße wird angepasst.

Die Gebietshöhe wird zunächst auf 400  $\mu\text{m}$  gesetzt und die Gebietsbreite um den Faktor 10 auf 600  $\mu\text{m}$  erhöht. Außerdem wird eine höhere Auslösegrenze von 50  $\mu\text{m}$  gewählt. Für die (CD)-Reihe sind in Abb. 23 bis 25 Momentaufnahmen der Erstarrungsverläufe bei verringerter Gebietshöhe 80  $\mu\text{m}$  dargestellt, um die Feststoffphase hervorzuheben. Die Gebietsbreite wurde angepasst, um eine Mindestanzahl von zehn Dendriten im stationären Zustand zu gewährleisten (vgl. Abb. 26), sodass eine signifikante Änderung der Wellenlänge bei Verzögerung der Erstarrungsfront beobachtet werden kann. Unmittelbar vor den Sprüngen wird die Gebietshöhe auf das Dreifache erhöht, um auch bei gesteigerter Diffusionslänge Randeffekte vollständig auszuschließen. Diese Gebietsgrößenerweiterung wird mithilfe des Bash-Skriptes `domainembed_sim.sh` realisiert, welches die Funktionalität von PACE3D-Werkzeugen mit Shell-Kommandos kombiniert. Dabei werden zunächst die Felder  $\{\phi, \mu, T\}$  in ein neues Simulationsverzeichnis kopiert und mit `domainembed` auf die gewünschte Gebietsgröße erweitert, wobei  $\{\phi, \mu\}$  mit den Werten des oberen Randes aufgefüllt und das Temperaturfeld mit `fieldtransform` entsprechend der Funktionsvorschrift neu gesetzt wird. Unter Berücksichtigung der Gleitfensterverschiebung  $y_{\text{shift}}(t)$  ergibt sich der analytische Ausdruck des Temperaturfeldes zu

$$T(y, t = t_0) = T_s(c_0) + G \cdot (y_{\text{shift}}(t_0) + y - \hat{v}_T(t_0) \cdot t_0), \quad (37)$$

wobei  $t_0$  der Zeitpunkt des Sprunges ist. Dieser wird mit dem neuen Hilfswerkzeug `time-stepreduce` an die modifizierten Simulationen übergeben. Zusätzlich ändert das Skript die Gebietsgröße im Infile, um Konsistenz zu wahren.

Tabelle 11: Kenngrößen für eine Simulation der Hauptreihe bei Al–Cu

	Stationärer Zustand (vor dem Sprung)		Dynamischer Zustand (nach dem Sprung)	
Temperaturfeld- geschwindigkeit $v_T$	400 $\mu\text{m/s}$		{80, 160, 320} $\mu\text{m/s}$	
Gebietshöhe	400 $\mu\text{m}$		1200 $\mu\text{m}$	
Anzahl an Diffusionslängen	70		$\geq 46$	
Anzahl Dendriten	$\geq 10$		$< 10$ , variabel	
	(CD)	(LD)	(CD)	(LD)
Anzahl CPUs	256	384	384	384
Berechnungsdauer	$\approx 7$ d	$\approx 7$ d	$\approx 15$ d	$\approx 28$ d

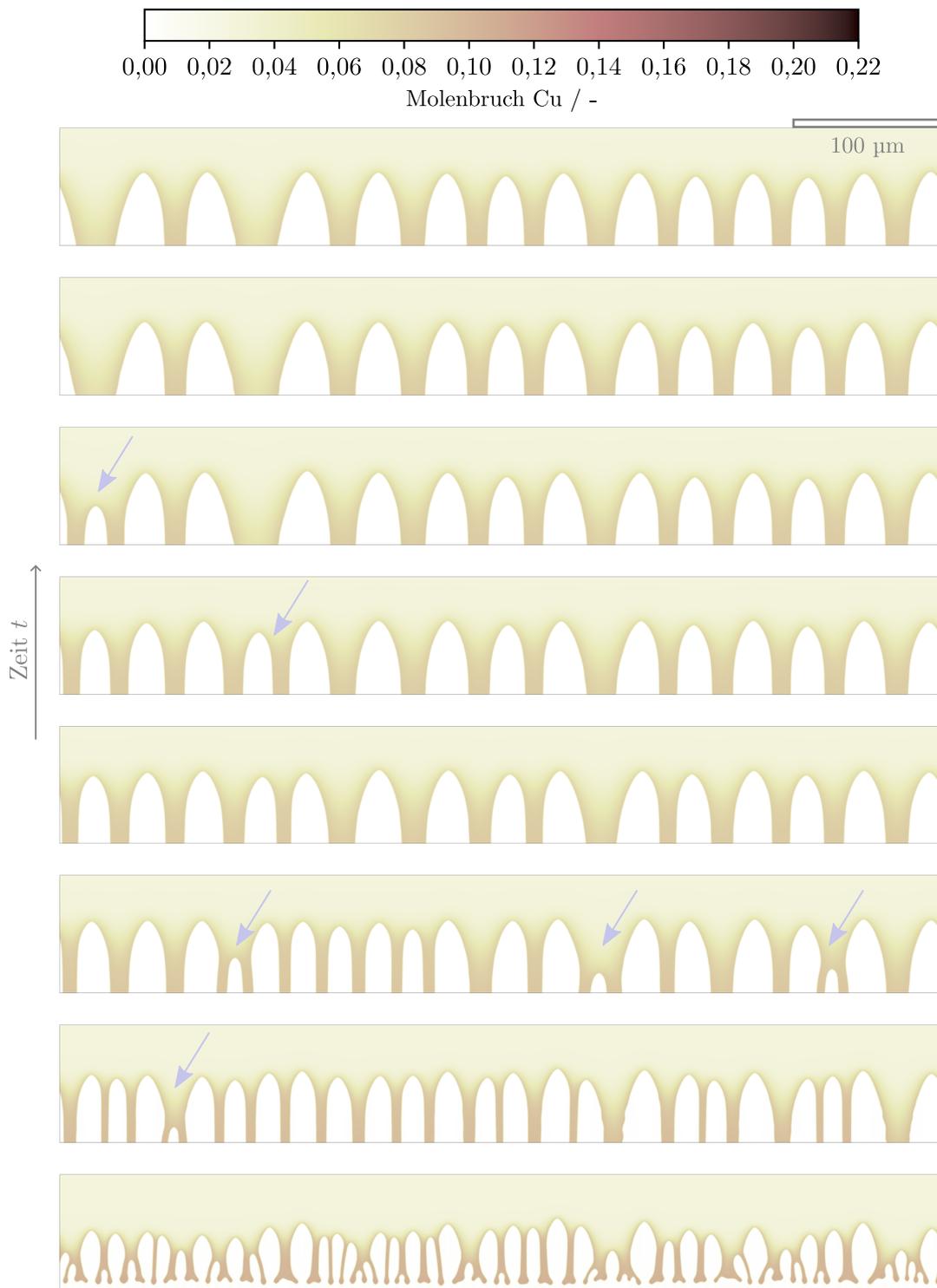


Abbildung 23: Momentaufnahmen des Erstarrungsverlaufes für  $c_0 = 0,04$  bei konstanter Diffusivität bis zum Erreichen des stationären Zustandes (oberstes Bild,  $t = 5,14\text{s}$ ). Die drei unteren Bilder sind für  $t = \{0,05; 0,19; 0,44\}$  s, während die nächsten vier jeweils  $0,69\text{s}$  später aufgenommen wurden. Die Pfeile markieren langsamere Dendriten, die aus dem Gleitfenster verschwinden.

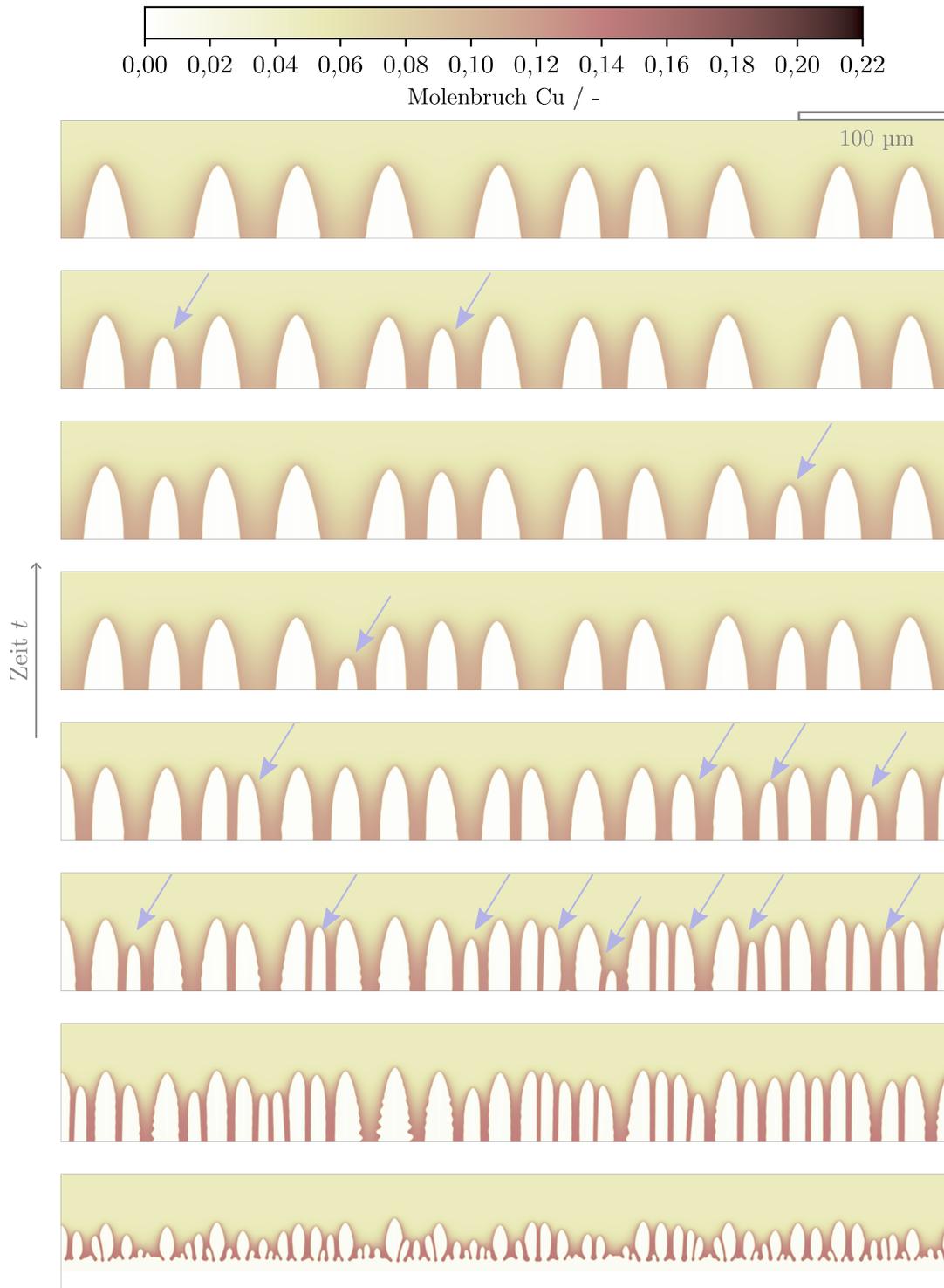


Abbildung 24: Momentaufnahmen des Erstarrungsverlaufes für  $c_0 = 0,06$  bei konstanter Diffusivität bis zum Erreichen des stationären Zustandes (oberstes Bild). Die Zeitpunkte sind  $t = \{0,01; 0,06; 0,19; 0,29; 1,63; 2,31; 3,00; 5,14\}$  s. Die Pfeile markieren langsamere Dendriten, die aus dem Gleitfenster verschwinden.

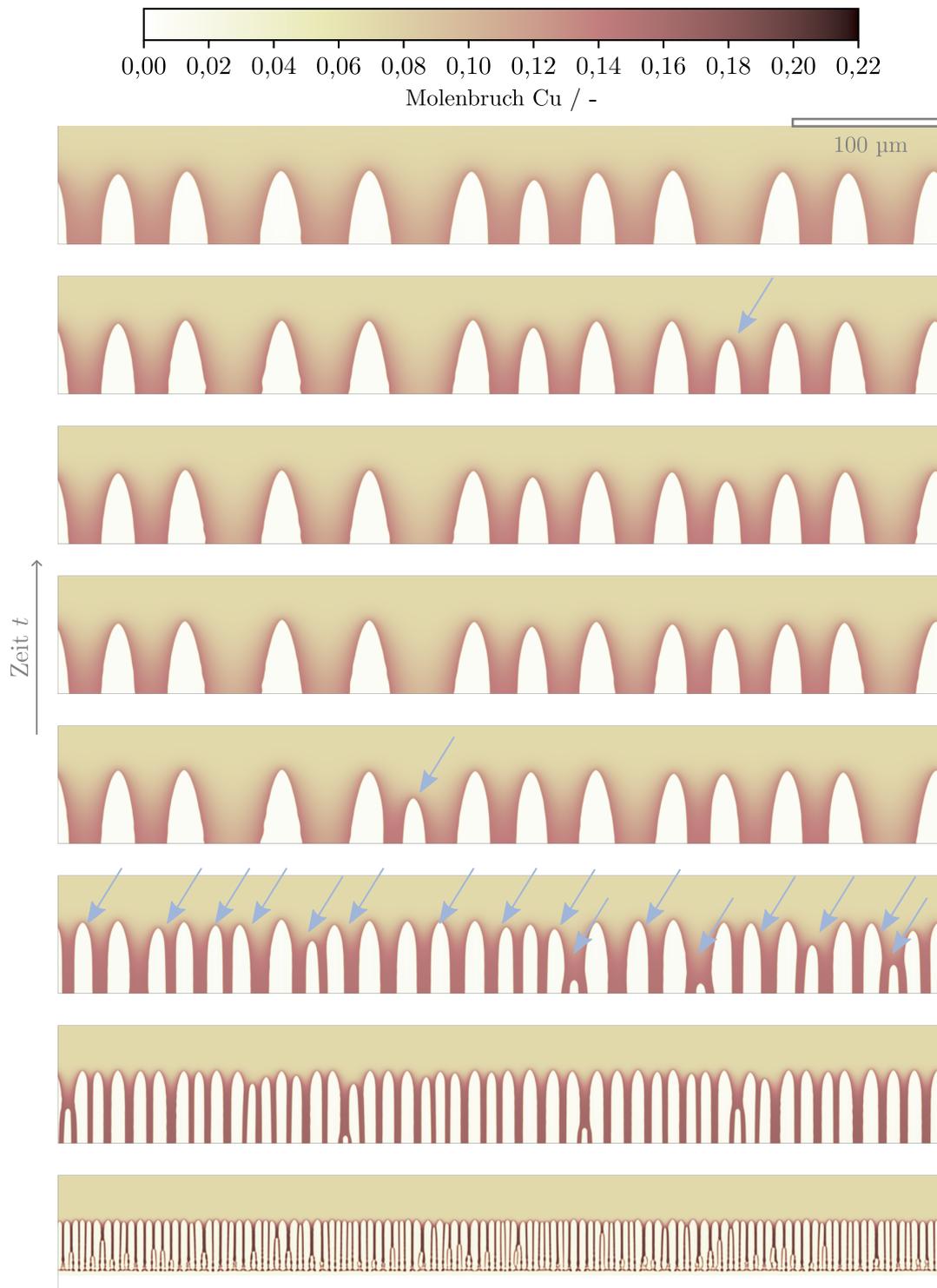


Abbildung 25: Momentaufnahmen des Erstarrungsverlaufes für  $c_0 = 0,08$  bei konstanter Diffusivität bis zum Erreichen des stationären Zustandes (oberstes Bild,  $t = 5,14\text{s}$ ). Die drei unteren Bilder sind für  $t = \{0,13; 0,15; 0,31\}$  s, während die nächsten vier jeweils  $0,75\text{s}$  später aufgenommen wurden. Die Pfeile markieren langsamere Dendriten, die aus dem Gleitfenster verschwinden.

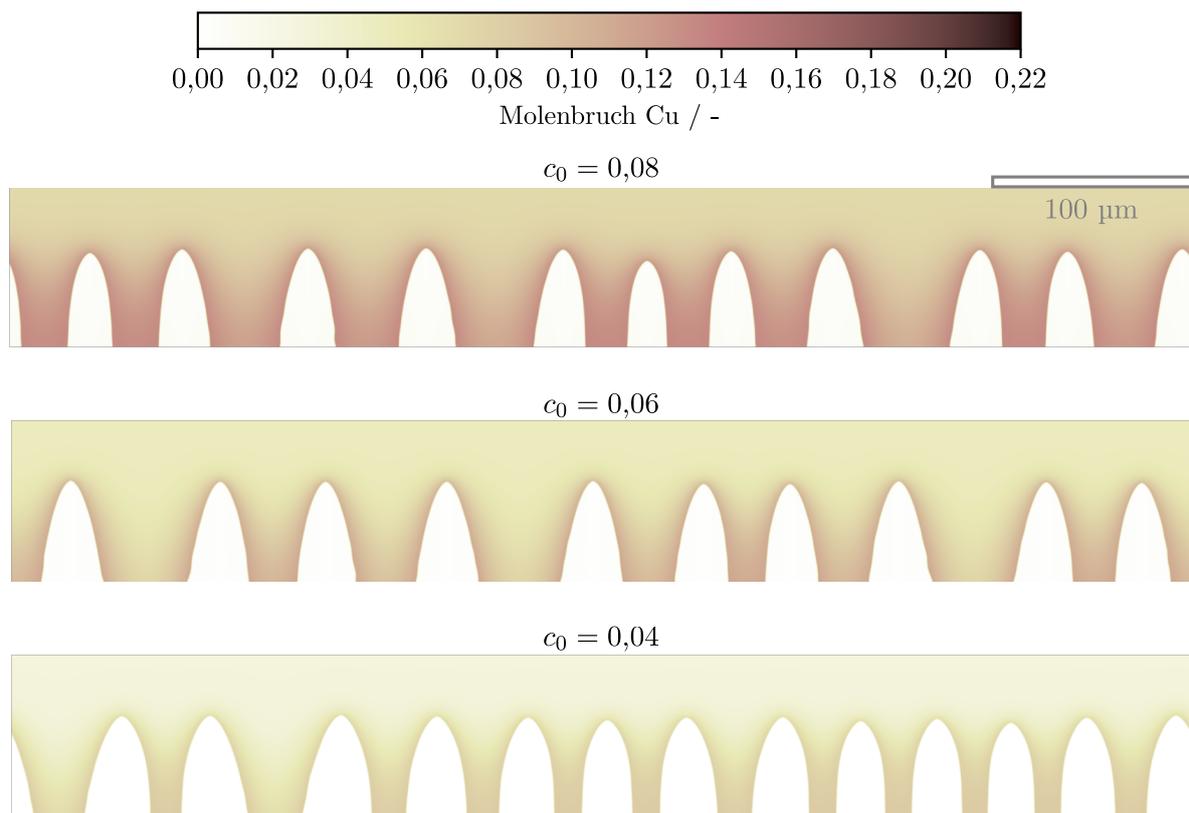


Abbildung 26: Stationäre Zustände bei  $v_F = 400 \mu\text{m/s}$  und konstanter Diffusivität für die drei Schmelzkonzentrationen  $c_0$  vor den Geschwindigkeitssprüngen

Die Sprünge werden erst nach Erreichen stationärer Zustände durchgeführt, um die dynamische Anpassung der Mikrostruktur im mitbewegten Temperaturfeld unabhängig von der initialen Störungsentwicklung zu erfassen. Dazu werden die sechs Basissimulationen zunächst so lange gerechnet, bis sie über einen Zeitraum von mindestens drei Sekunden weniger als 1,25 % relativ zur Basisgeschwindigkeit  $v_{T,1} = 400 \mu\text{m/s}$  abweichen und insbesondere kein Dendrit mehr das Gleitfenster verlässt. Da die Mikrostrukturkarten  $\{\lambda - v_F\}$  zeitunabhängig sind, erübrigt sich die Verwendung einheitlicher Sprungzeitpunkte, solange durchgängig jenes Konvergenzkriterium eingehalten wird. Dies hat sich insbesondere bei der (LD)-Reihe wegen des hohen Rechenaufwandes aufgrund der kleinen Zeitschrittweite als vorteilhaft erwiesen. Anschließend werden dynamische Zustände durch  $v_{T,2} \in \{0.2, 0.4, 0.8\} v_{T,B}$ , d.h. Sprünge zu  $80 \mu\text{m/s}$ ,  $160 \mu\text{m/s}$  sowie  $320 \mu\text{m/s}$ , erzwungen. Zur effizienten Berechnung der großskaligen Simulationen wurde in einer Nebenstudie die optimale Anzahl an Rechenknoten ermittelt. Die wichtigsten Kenngrößen sind zur Übersicht in [Tabelle 11](#) aufgeführt. [Abb. 28](#) zeigt für  $c_0 = 4 \text{ At.}\% \text{ Cu}$  exemplarisch die dynamische Anpassung beim Sprung auf  $v_{T,2} = 320 \mu\text{m/s}$ .

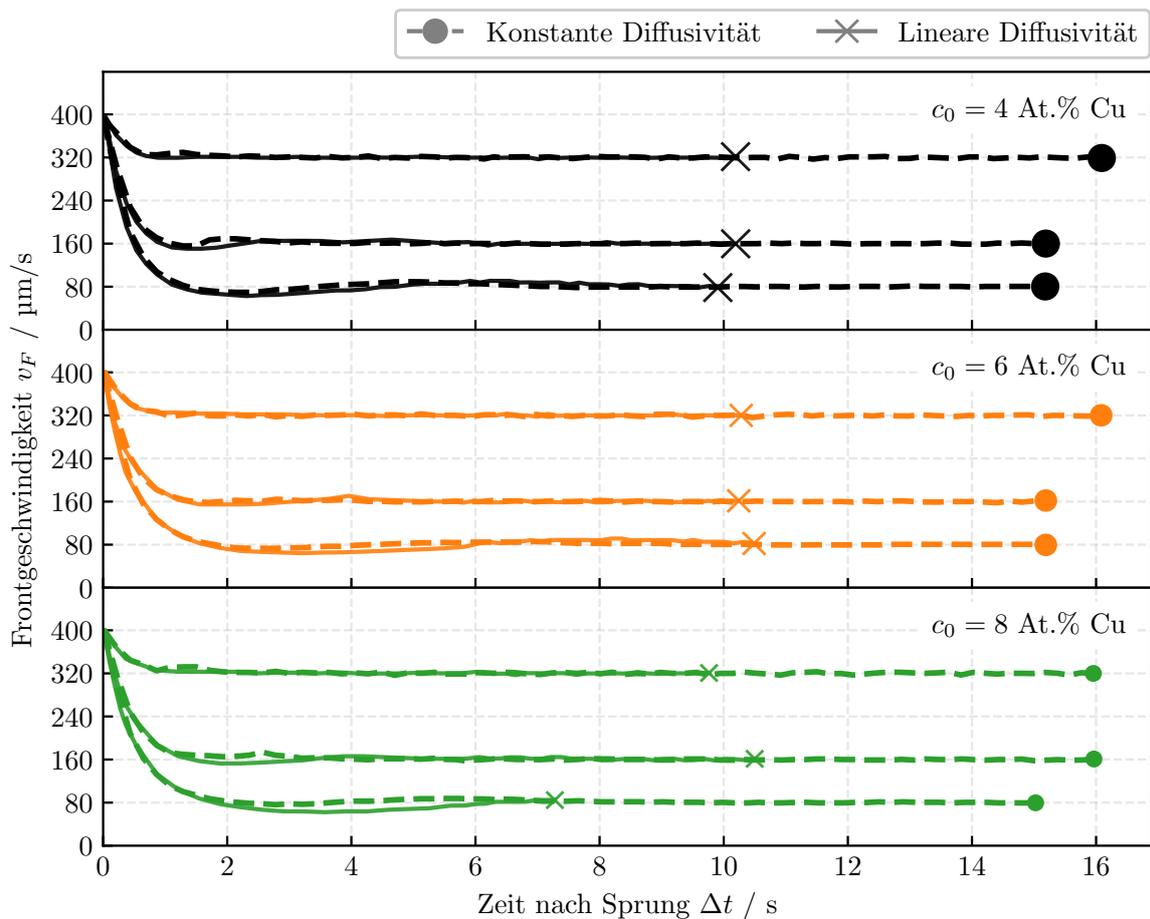


Abbildung 27: Frontgeschwindigkeitsverläufe für Al–Cu im Vergleich

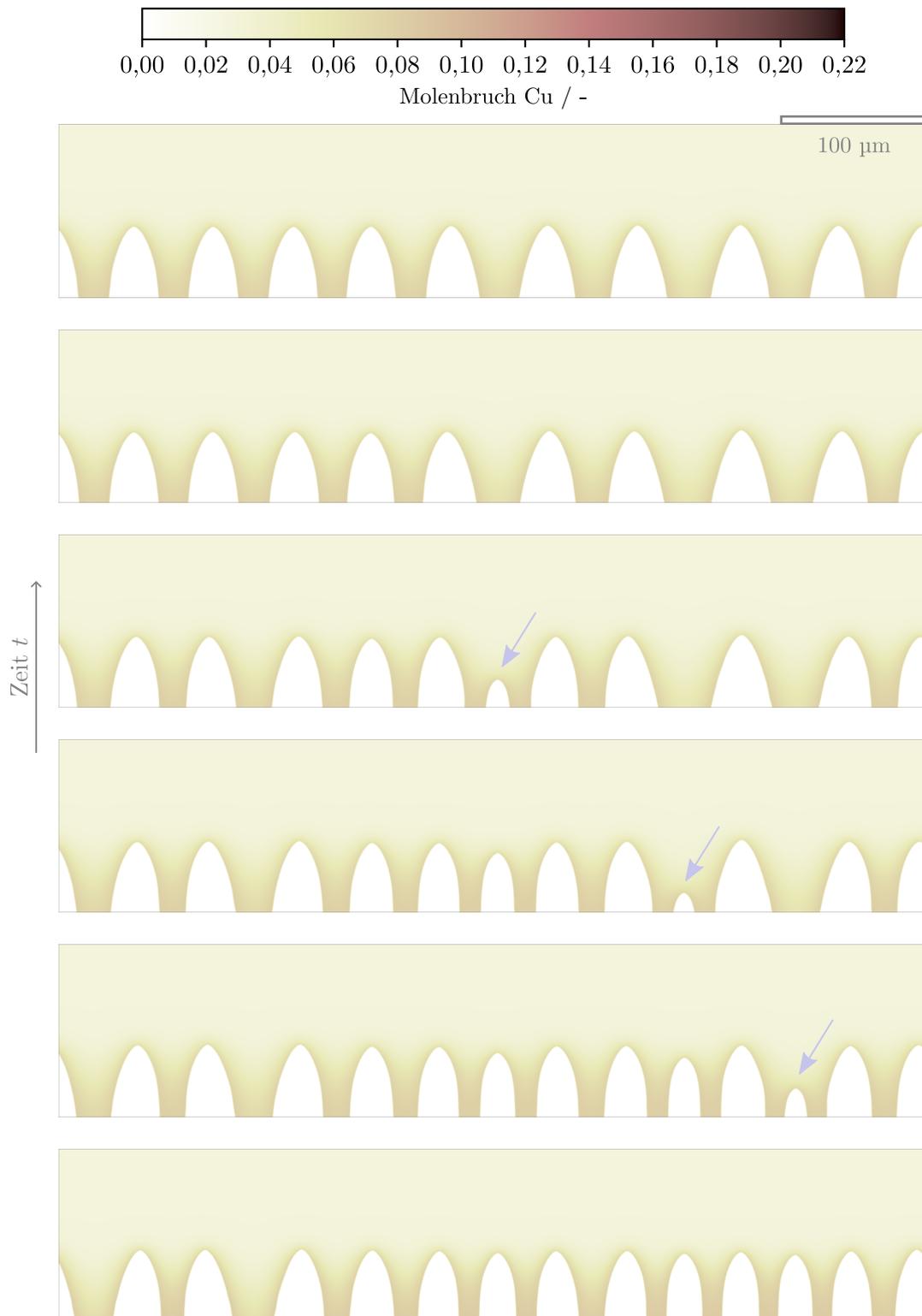


Abbildung 28: Momentaufnahmen im  $120\ \mu\text{m} \times 600\ \mu\text{m}$  Ausschnitt der dynamischen Anpassung für  $c_0 = 0,04$  bei konstanter Diffusivität nach der Verzögerung auf  $v_F = 320\ \mu\text{m/s}$ . Die Zeitpunkte sind  $\Delta t = \{0,00; 1,61; 2,25; 3,10; 10,08; 16,09\}$  s nach dem Sprung. Die Pfeile markieren langsamere Dendriten, die aus dem Gleitfenster verschwinden.

Die verwendeten Sprunggeschwindigkeiten sind zur besseren Vergleichbarkeit analog zu den Temperaturfeldgeschwindigkeiten aus [23] gewählt worden. Die Auswertung erfolgt analog zum Gefriergießen aus Kapitel 3, wobei zur Bestimmung der strukturellen Wellenlänge  $\lambda$  ein anderes Werkzeug *dendriteanalyse-fixed*<sup>10</sup> verwendet wird, welches für  $\alpha$ -Al Dendriten eine geeignetere Heuristik benutzt. Ein neues, auf PYPACE<sup>11</sup> basierendes Skript `simreduce.py` wird für das Postprocessing eingesetzt, um die Anzahl an herausgeschriebenen Zeitschritten zu reduzieren.

Abbildung 27 zeigt die  $v_F(\Delta t)$ -Kurven aller 18 Simulationen nach den Sprüngen, wobei die (CD)-Simulationen gestrichelt, die (LD)-Simulationen als volle Linien und die entsprechenden Endpunkte durch Kreis- bzw. Kreuzmarker dargestellt werden. Der Grund für die unterschiedlichen Markergrößen wird im nächsten Abschnitt deutlich. Erstere Simulationen wurden bis  $\Delta t \geq 15$  s berechnet, um eine geeignete Referenz zu erhalten, wohingegen letztere bereits abgebrochen wurden, als sich die Wellenlänge nicht mehr signifikant änderte. Bei beiden Reihen ist hervorzuheben, dass die jeweiligen Sollgeschwindigkeiten nach knapp zwei Sekunden erreicht werden. Dies verdeutlicht das gleiche Anpassungsverhalten der Frontgeschwindigkeit bei linearer und konstanter Diffusivität. Weiterhin zeigt sich, dass die Erstarrung bei Al–Cu im Vergleich zum Gefriergießen nicht mit einer ausgeprägten Trägheitswirkung verbunden ist. Die genauen Gründe hierfür sollten in einer Folgebetrachtung näher untersucht werden: Relevante Unterschiede in der Modellierung ergeben sich hauptsächlich durch Abweichungen im Phasendiagramm, in der Anisotropie ( $a_{kin}, a_{cap}$ ) und in der Stärke der treibenden Kräfte durch  $(T_s, G, v_T)$ .

Im folgenden Abschnitt soll geklärt werden, ob und inwieweit bei konstanter bzw. linearer Diffusivität eine breitere Wellenlängenverteilung unter Konzentrationsvariation erreicht werden kann, wie sie in den ursprünglichen Experimenten zum Gefriergießen beobachtet wird. Dazu wird u.a. die entsprechende Mikrostrukturkarte betrachtet.

<sup>10</sup>Kompiliert mit dem Codestand von [gitlab.iam-mms.kit.edu/marcos/pacexd/commit/7a31a231](https://gitlab.iam-mms.kit.edu/marcos/pacexd/commit/7a31a231)

<sup>11</sup>Codestand: [gitlab.iam-mms.kit.edu/pypace/pypace/commit/53b9c5b8](https://gitlab.iam-mms.kit.edu/pypace/pypace/commit/53b9c5b8)



## 7. Resultate und Diskussion

Abbildung 29 zeigt die Mikrostrukturkarte  $\{\lambda - v_F\}$  für die (CD)- und (LD)-Simulationen der jeweiligen Konzentrationen, wobei diese dem Erstarrungsverlauf folgend von rechts nach links gelesen werden kann. Der Übersichtlichkeit halber wird nicht der gesamte dynamische Verlauf wie beim Gefrier gießen betrachtet (vgl. Abb. 18), sondern lediglich die Endpunkte der vorhergehenden Abb. 27 als Streudiagramm dargestellt. Hierbei sind die Punkte der Basissimulationen (bei  $\Delta t = 0$  s) zur Unterscheidung durchsichtig. Die grauen Hüllkurven markieren Bereiche, welche von den Zustandspunkten in erster Näherung aufgespannt werden. Diese ergeben sich aus Ausgleichsrechnungen nach dem Potenzansatz der Masterkurven  $\lambda = A (v_F)^m$  (vgl. Tabelle 6), was zu  $m \in [-0,8050; -0,7021]$  für die (CD)-Reihe und  $m \in [-0,7232; -0,4914]$  für die (LD)-Reihe führt. Somit bilden beide Ansätze den Vergrößerungsmechanismus bei niedrigen Frontgeschwindigkeiten wie beim Gefrier gießen ab. Insbesondere die (CD)-Simulationen weisen eine große Ähnlichkeit auf, weil sich die Zustandspunkte ebenfalls nicht maßgeblich in Abhängigkeit von der Konzentration aufspalten. Daher werden unterschiedliche

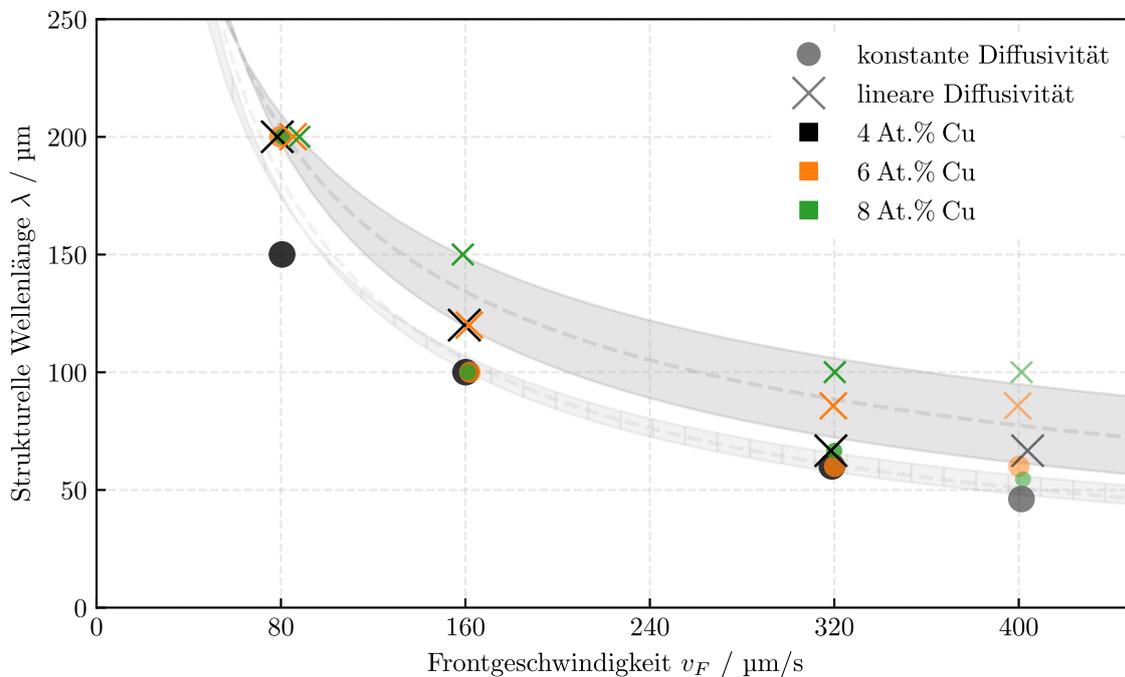


Abbildung 29: Mikrostrukturkarte für Al-Cu

Markergrößen zur Unterscheidung der geclusterten Zustandspunkte verwendet. Im Gegensatz dazu zeigen die Simulationen mit linearer Diffusivität eine signifikante Aufspaltung zu höheren Frontgeschwindigkeiten, was sich auch im Exponenten  $m$  widerspiegelt. Da diese bei den experimentellen Masterkurven des Gefrier gießens jedoch zu *niedrigeren* Frontgeschwindigkeiten erfolgt (vgl. Abb. 18), sollte die beobachtete Abweichung bei Al–Cu in zukünftigen Studien weiter untersucht werden.

Um im Folgenden gezielt den Einfluss der Konzentration auf die Wellenlänge zu betrachten, eignet sich das Streudiagramm in Abb. 30 in Anlehnung an [1]. Da in einer solchen Darstellung die Wellenlängen häufig zusammenfallen, sind die Punkte zusätzlich entlang der Abszisse in Abhängigkeit von der entdimensionalisierten Frontgeschwindigkeit aufgefächert. Außerdem sind zur besseren Zuordnung Zustände gleicher Frontgeschwindigkeit  $v_F = \{80, 160, 320\} \mu\text{m/s}$  zu grau schraffierten Bereichen verbunden (vgl. Annotationen ebd.). Da sich der Bereich der Basissimulationen (durchsichtige Marker) nicht wesentlich vom untersten unterscheiden würde, wird diese nicht dargestellt. Insgesamt zeigt die (CD)-Reihe nur eine geringe Abhängigkeit der Wellenlänge von der Konzentration, mit Ausnahme des Punktes (0,04; 150  $\mu\text{m}$ ). Die lineare Diffusivität bewirkt dagegen, dass bei höheren Konzentrationen mehr Punkte nach oben tendieren, was einer ausgeprägteren, strukturellen Vergrößerung entspricht. Je größer die Fläche, desto größer ist die Abweichung zwischen konstanter und linearer Diffusivität.

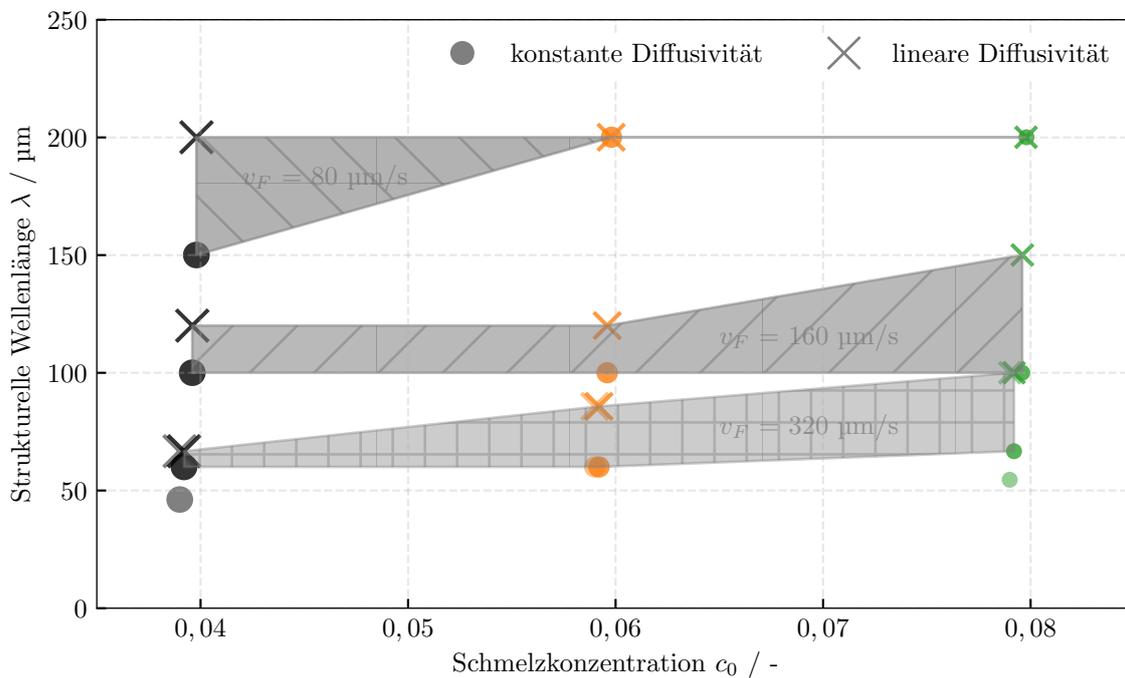


Abbildung 30: Streudiagramm der Wellenlänge über der Schmelzkonzentration für Al–Cu

Zusammenfassend zeigt sich, dass im gutartigen Al–Cu System – ähnlich wie beim Gefriergießen – keine signifikante Aufspaltung der strukturellen Wellenlänge bei konstanter Diffusivität auftritt. Stattdessen kann diese bei linearer Diffusivität für höhere Frontgeschwindigkeiten  $v_F$  beobachtet werden; auf Grundlage der experimentellen Daten wird jedoch eine zunehmende Aufspaltung bei niedrigeren  $v_F$  erwartet. Das Modell einer linear-konzentrationsabhängigen Diffusivität allein reicht demnach nicht aus, um jenen Effekt vollständig abzubilden. Für ein umfassendes Bild sollte zusätzlich der Einfluss des Partikelradius auf die Diffusivität berücksichtigt werden, wie in [1] angedeutet. Eine entsprechende Theorie wird von Peppin et al. [24] vorgestellt (vgl. Gleichung (2.2)).



## 8. Zusammenfassung und Ausblick

Das quantitative Phasenfeldmodell für das Gefrier gießen wässriger, kolloidaler Suspensionen nach Seiz und Nestler [1] wurde an Experimentaldaten von Waschkies [2] angepasst. Dazu wurden neue Gibbs-Energiekurven für das Materialsystem  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  zur Darstellung der medianen Partikelgröße  $r = 800$  nm generiert. Außerdem wurde die Berechnung der Temperaturfeldänderung auf eine Integralformulierung umgestellt und die Suszeptibilität  $\partial\mu_s/\partial c$  der Suspension modifiziert.

Mit verschiedenen Ansätzen für Temperaturfelder  $T(y, t)$  wurde versucht, in zweidimensionalen Simulationen die Erstarrung der Eisphase zu kontrollieren, um vergleichbare Frontgeschwindigkeiten  $v_F$  nachzustellen. Im stationären, nicht-linearen Temperaturfeld führten zu hohe treibende Kräfte zu Dendriten mit zu großen Grenzflächen. Im mitbewegten Temperaturfeld nach dem erweiterten *Frozen-Temperature-Ansatz*  $T_{lin}(y, t) = T_s + G(y + v_T(t)t)$  erreichten die Erstarrungsfronten nicht die vorgegebenen Sollgeschwindigkeiten  $v_T(t)$ . Es zeigte sich eine ausgeprägte Trägheitswirkung, da die Strukturen gegenüber Änderungen der Temperaturfeldgeschwindigkeit inert waren. Zu dessen Quantifizierung wurde die Temperaturfeldbeschleunigung  $a_T(t) = dv_T(t)/dt$  systematisch variiert. Prinzipiell war es mit dem Phasenfeldmodell des Gefrier gießens möglich, die Frontgeschwindigkeit über die Temperaturfeldgeschwindigkeit zu steuern. Allerdings mussten die Änderungsraten zu klein gewählt werden, um die experimentellen Frontgeschwindigkeiten nachstellen zu können. In zukünftigen Untersuchungen sollte die Erweiterung auf  $T_{quad}(y, t) = T_{lin}(y, t) + Ga_T(t)t^2$  getestet werden, da die Temperaturfeldbeschleunigung in jenem Ansatz nicht explizit berücksichtigt wurde.

Bei Erstarrung in einem unendlich ausgedehnten, stationären Temperaturgradienten konnten hingegen vergleichbare Frontgeschwindigkeiten erreicht werden. Die dynamische Anpassung der Gefügemorphologie wurde in Mikrostrukturkarten  $\{\lambda - v_F\}$  analysiert, wobei die kontinuierlichen Simulationskurven ebenfalls eine gute Übereinstimmung zeigten. Sie wiesen jedoch keine konzentrationsabhängige Aufspaltung der strukturellen Wellenlänge  $\lambda$  zu kleineren Frontgeschwindigkeiten auf. Weitere Variation der Diffusivität, die Verwendung kleinerer, konstanter  $v_T$  sowie die Wiederholung von Simulationen mit geringerer Partikelgröße  $r = 250$  nm brachten keine Verbesserung. Da das stark gekrümmte Phasendiagramm mit der Singularität  $c_{RDP} \rightarrow 0,64$  eine mögliche Ursache darstellte, wurden weitere Betrachtungen im Modellsystem Al-Cu durchgeführt.

Dazu wurde das Phasenfeldmodell nach Seiz et al. [23] verwendet, welches zur Simulation dendritisch-eutektischer Gefüge entwickelt wurde. Es wurden jedoch nur rein dendritische Erstarrungen untersucht. Der Idee aus [1] folgend, wurde eine linear-konzentrationsabhängige Diffusivität  $D_{lin}(c)$  (LD) implementiert. Die Primärerstarrung von  $\alpha$ -Al-Mischkristallen zeigte in zweidimensionalen Simulationen keinen dynamischen Verfeinerungsmechanismus durch Tertiärdendriten. Zukünftige Betrachtungen sollten daher zusätzlich dreidimensionale Simulationen beinhalten. Für weitere Simulationen wurde stattdessen sichergestellt, dass sich die Gefüge mittels  $v_T$ -Sprüngen durch Verzögerung der Erstarrungsfronten vergrößern. In der Hauptstudie wurde die Schmelzkonzentration  $c_0$  bei konstanter Diffusivität (CD) sowie bei linearer Diffusivität (LD) variiert. Um den Einfluss der initialen Störungsentwicklung während der Erstarrung zu vermeiden, wurde von stationären Zuständen ausgegangen. Zusätzlich wurden große Simulationsgebiete zum Ausschluss von Randeffekten eingesetzt.

Zwischen (CD)- und (LD)-Simulationen konnten keine Unterschiede in den Frontgeschwindigkeitsverläufen  $v_F(t)$  festgestellt werden, jedoch waren die  $\alpha$ -Al-Dendriten insgesamt deutlich anpassungsfähiger als die Eisdendriten beim Gefriergießen. Die genauen Gründe hierfür sollten in einer Folgebetrachtung näher untersucht werden: Relevante Unterschiede in der Modellierung ergaben sich hauptsächlich durch Abweichungen im Phasendiagramm, in der Anisotropie ( $a_{kin}, a_{cap}$ ) und in der Stärke der treibenden Kräfte durch  $(T_s, G, v_T)$ . Im Streudiagramm  $\{\lambda - c_0\}$  wiesen die Simulationen mit linearer Diffusivität zudem eine Vergrößerung der Wellenlänge bei steigender Konzentration auf. Des Weiteren zeigte die Mikrostrukturkarte  $\{\lambda - v_F\}$  für die (LD)-Reihe eine stärkere Aufspaltung der Kurven zu höheren Frontgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Konzentration. Da auf Grundlage der experimentellen Daten der umgekehrte Verlauf erwartet wurde, muss das Modell weiter verfeinert werden. In zukünftigen Simulationsstudien sollte der Einfluss des Partikelradius  $r$  berücksichtigt werden, um eine Diffusivität der Form  $D(c, r)$  bspw. nach Peppin et al. [24] abzubilden.

# A. Anhang

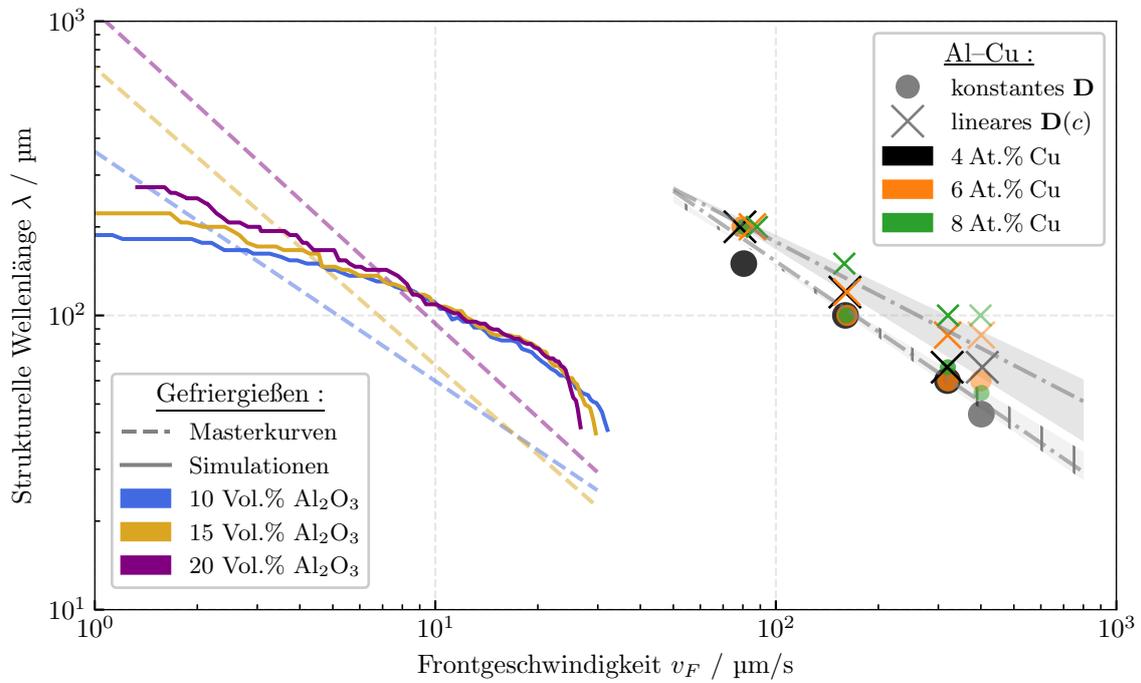


Abbildung 31: Doppellogarithmische Darstellung der Mikrostrukturkarte für Gefrier gießen (vgl. Abb. 18,  $\Delta T = 20\text{ K}$ ) und Al-Cu (vgl. Abb. 29).



# Literaturverzeichnis

- [1] M. Seiz and B. Nestler. Modelling and simulation of the freeze casting process with the phase-field method. *Computational Materials Science*, 193:110410, 2021. doi:10.1016/j.commatsci.2021.110410. 1, 4, 6, 7, 11, 12, 14, 36, 38, 58, 59, 61, 62
- [2] T. Waschkies. Untersuchung der Einflussfaktoren auf die Mikrostrukturausbildung beim Gefriergießen (Freeze-Casting). *1436-3488*, 52, 2009. doi:10.5445/KSP/1000012352. 1, 15, 19, 20, 27, 34, 61
- [3] J. S. Langer. Instabilities and pattern formation in crystal growth. *Reviews of Modern Physics*, 52(1):1–28, 1980. doi:10.1103/RevModPhys.52.1. 3
- [4] S. S. L. Peppin, J. S. Wettlaufer, and M. G. Worster. Experimental Verification of Morphological Instability in Freezing Aqueous Colloidal Suspensions. *Physical Review Letters*, 100(23):238301, 2008. doi:10.1103/PhysRevLett.100.238301. 3
- [5] S. S. L. Peppin, A. Majumdar, R. Style, and G. Sander. Frost Heave in Colloidal Soils. *SIAM Journal on Applied Mathematics*, 71(5):1717–1732, 2011. doi:10.1137/100788197. 3
- [6] T. Waschkies, R. Oberacker, and M. J. Hoffmann. Investigation of structure formation during freeze-casting from very slow to very fast solidification velocities. *Acta Materialia*, 59(13):5135–5145, 2011. doi:10.1016/j.actamat.2011.04.046. 3, 4
- [7] S. E. Naleway, M. M. Porter, J. McKittrick, and M. A. Meyers. Structural Design Elements in Biological Materials: Application to Bioinspiration. *Advanced Materials*, 27(37):5455–5476, 2015. doi:10.1002/adma.201502403. 3
- [8] F. Bouville, E. Maire, S. Meille, B. Van De Moortèle, A. J. Stevenson, and S. Deville. Strong, tough and stiff bioinspired ceramics from brittle constituents. *Nature Materials*, 13(5):508–514, 2014. doi:10.1038/nmat3915. 3
- [9] S. Deville. Freeze-Casting of Porous Biomaterials: Structure, Properties and Opportunities. *Materials*, 3(3):1913–1927, 2010. doi:10.3390/ma3031913. 3
- [10] J. A. Cyr, A. Husmann, S. M. Best, and R. E. Cameron. Complex architectural control of ice-templated collagen scaffolds using a predictive model. *Acta Biomaterialia*, 153:260–272, 2022. doi:10.1016/j.actbio.2022.09.034. 3

- 
- [11] Sylvain Deville. *Freezing Colloids: Observations, Principles, Control, and Use*. Springer International Publishing, Cham, 2017. ISBN 978-3-319-50513-8. doi:[10.1007/978-3-319-50515-2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-50515-2). 3
- [12] C. D. Christiansen, K. K. Nielsen, and R. Bjørk. Functionally graded multi-material freeze-cast structures with continuous microchannels. *Journal of the European Ceramic Society*, 40(4):1398–1406, 2020. doi:[10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.018](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.018). 3
- [13] G. Shao, D. A. H. Hanaor, X. Shen, and A. Gurlo. Freeze Casting: From Low-Dimensional Building Blocks to Aligned Porous Structures—A Review of Novel Materials, Methods, and Applications. *Advanced Materials*, 32(17):1907176, 2020. doi:[10.1002/adma.201907176](https://doi.org/10.1002/adma.201907176). 3
- [14] A. Karma. Phase-field formulation for quantitative modeling of alloy solidification. *Physical review letters*, 87(11):115701, 2001. doi:[10.1103/PhysRevLett.87.115701](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.115701). 4, 5
- [15] T.-H. Huang, T.-H. Huang, Y.-S. Lin, C.-H. Chang, Po-Yu Chen, S.-W. Chang, and C.-S. Chen. Phase-Field Modeling of Microstructural Evolution by Freeze-Casting. *Advanced Engineering Materials*, 20(3):1700343, 2018. doi:[10.1002/adem.201700343](https://doi.org/10.1002/adem.201700343). 4
- [16] B. Nestler, H. Garcke, and B. Stinner. Multicomponent alloy solidification: phase-field modeling and simulations. *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics*, 71(4 Pt 1):041609, 2005. doi:[10.1103/PhysRevE.71.041609](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.71.041609). 5
- [17] A. Choudhury and B. Nestler. Grand-potential formulation for multicomponent phase transformations combined with thin-interface asymptotics of the double-obstacle potential. *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics*, 85(2 Pt 1):021602, 2012. ISSN 1539-3755. doi:[10.1103/PhysRevE.85.021602](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.85.021602). 5, 6
- [18] J. A. Warren and J. S. Langer. Prediction of dendritic spacings in a directional solidification experiment. *Physical Review E*, 47(4):2702–2712, 1993. doi:[10.1103/physreve.47.2702](https://doi.org/10.1103/physreve.47.2702). 7
- [19] J. Hötzer, A. Reiter, H. Hierl, P. Steinmetz, M. Selzer, and B. Nestler. The parallel multi-physics phase-field framework pace3d. *Journal of Computational Science*, 26:1–12, 2018. doi:[10.1016/j.jocs.2018.02.011](https://doi.org/10.1016/j.jocs.2018.02.011). 7
- [20] S. S. L. Peppin, J. A. W. Elliot, and M. G. Worster. Solidification of colloidal suspensions. *Journal of Fluid Mechanics*, 554(-1):147, 2006. doi:[10.1017/S0022112006009268](https://doi.org/10.1017/S0022112006009268). 12
- [21] W. W. Mullins and R. F. Sekerka. Stability of a Planar Interface During Solidification of a Dilute Binary Alloy. In *Dynamics of Curved Fronts*, pages 345–352. Elsevier, 1988. ISBN 978-0-12-550355-6. doi:[10.1016/B978-0-08-092523-3.50037-X](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-092523-3.50037-X). 15

- 
- [22] M. Seiz, P. Hoffrogge, H. Hierl, A. Reiter, D. Schneider, and B. Nestler. Phase-field simulations with the grand potential approach. In Wolfgang E. Nagel, Dietmar H. Kröner, and Michael M. Resch, editors, *High Performance Computing in Science and Engineering '20*, pages 561–577, Cham, 2021. Springer International Publishing. ISBN 978-3-030-80602-6. 37
- [23] M. Seiz, M. Kellner, and B. Nestler. Simulation of dendritic-eutectic growth with the phase-field method. *Acta Materialia*, 254:118965, 2023. doi:[10.1016/j.actamat.2023.118965](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2023.118965). 41, 42, 43, 44, 47, 55, 62
- [24] S. S. L. Peppin, M. G. Worster, and J. S. Wettlaufer. Morphological instability in freezing colloidal suspensions. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 463(2079):723–733, 2007. doi:[10.1098/rspa.2006.1790](https://doi.org/10.1098/rspa.2006.1790). 59, 62