

# Neue Verfahren für Phasenfeld-Simulationen von Kristallisationsvorgängen

Jürgen Hubert, Heike Emmerich  
hubert@ghi.rwth-aachen.de  
RWTH Aachen / Institut für Gesteinshüttenkunde  
Lehr- und Forschungsgebiet Prozess- und Werkstoffsimulation  
Mauerstr. 5, 52064 Aachen

## Kurzfassung

Phasenfeld-Modelle sind ein stetig wachsender und inzwischen gut etablierter Ansatz für die Modellierung werkstoffwissenschaftlicher Vorgänge. Unter anderem können sie für die Simulation von Nanokristallisationsprozessen, Kornwachstum, und heterogene Keimbildung verwendet werden. Durch Kombination mit Monte-Carlo-Algorithmen lässt sich darüber hinaus die Evolution der Kristallorientierung mit nur geringfügigem zusätzlichen Rechenaufwand beschreiben.

## 1 Einleitung

Die Phasenfeldmethode ist ein beliebtes Verfahren, um mesoskopische Kristallisationsvorgänge zu beschreiben. Als die Rechenkapazitäten von Computern für diese Methode schnell genug wurden, wurde sie schon früh dafür verwendet, um dendritisches Wachstum zu simulieren [1] und im Laufe der Jahre für verschiedene Anwendungen erweitert und angepasst [2]. Bei dieser Methode werden die verschiedenen Phasen (meist “fest” und “flüssig”) mit numerischen Werten beschrieben (z.B. “1” für “fest” und “0” für flüssig). Jedoch kann die entsprechende Zustandsvariable - die Phasenfeldvariable - im Grenzgebiet zwischen festen und flüssigen Bereichen Zwischenwerte einnehmen, was eine nicht verschwindend schmale Grenzschicht repräsentiert [3]. Die genaue Änderung der Phasenfeldvariable (sowie anderer möglicher verwendeter Zustandsvariablen wie Temperatur, Dichte, Spannung, usw.) wird durch ein Differentialgleichungssystem berechnet.

Jedoch gibt es Situationen, wo reine Phasenfeld-Methoden im Vergleich zu anderen ineffizient sind. Die Simulation von bestimmten Effekten wie einer großen Anzahl von unterschiedlichen Kristallorientierungen, wäre mit klassischen Phasenfeld-Modellen nur mit einem nicht vertretbaren Rechenaufwand zu bewerkstelligen, da jeder Orientierung bei diesen Modellen eine eigene Phasenfeldvariable zugewiesen wird und die Änderung dieser Variablen separat mit jeweils einem eigenen Satz Differentialgleichungen berechnet werden muss. Es gibt andere Ansätze zur Modellierung von Kristallwachstum, wie zum Beispiel diverse Monte-Carlo-Algorithmen [4], die solche Phänomene deutlich schneller berechnen können. Diese ignorieren allerdings meist die Grenzfläche zwischen den Phasen und andere

Effekte, die gut von Phasenfeld-Modellen dargestellt werden können. Ein hybrider Ansatz, der das Phasenfeld-Verfahren mit Monte-Carlo-Algorithmen vereint, bietet sich also an. Ein solches Modell wurde entwickelt [5], und dieser Beitrag soll einige Verwendungsmöglichkeiten des Hybridmodells aufzeigen und einige mögliche Erweiterungen erläutern.

## 2 Phasenfeldmethode

Das verwendete Phasenfeldmodell berechnet die Änderungen der folgenden drei Zustandswerte: Das Phasenfeld, das Temperaturfeld und die Kristallorientierung.

Die zeitliche Änderung von Phasenfeld und Temperaturfeld werden durch Variation des verwendeten freien Energiefunktionals berechnet:

$$F = \int [g(\phi, T) + \frac{1}{2}\epsilon^2 |\nabla\phi|^2 + \frac{1}{2}\nu^2 \phi^2 \sin(|\delta\theta|)] dV. \quad (1)$$

Hierbei sind  $\epsilon$  und  $\nu$  Konstanten und  $g$  ist die freie Energiedichte - hier [5]:

$$g = 3\Phi^2 [\delta g(\frac{2}{3}\phi - 1) + \delta g_c(\phi - 1)^2] \text{ für } 0 < \delta T < \delta T_c.$$

Die zeitliche Änderung des Phasenfeldes und der Temperatur werden auf einem regelmäßigen, zweidimensionalen Gitter durch Differentialgleichungen mit Hilfe der Finite-Differenzen-Methode berechnet.

## 3 Monte-Carlo-Algorithmus

Bei anderen Phasenfeld-Modellen, die unterschiedliche Kristallorientierungen berücksichtigen, wird meist für jede Orientierung eine eigene Phasenfeld-Variable verwendet und mit einer eigenen partiellen Differentialgleichung separat berechnet. Bei einer großen Anzahl an Orientierungen steigt dabei natürlich der Rechenaufwand drastisch. Daher ist es viel effizienter, die Kristallorientierung nur durch einen einzigen Orientierungsparameter darzustellen und die Änderung desselben separat zu berechnen. Der verwendete Algorithmus benutzt eine diskrete Anzahl an Orientierungen, was eine notwendige Vereinfachung der theoretisch unbegrenzt vielen möglichen Orientierungen in der Realität ist.

Bei Start der Simulation wird die Orientierung initialer Kristallkörner nach Wunsch festgelegt. Die Orientierung aller anderen Zellen wird zufällig aus einer begrenzten Anzahl von äquidistanten Winkeln gewählt. Bei jedem Rechenschritt wird aus der selben Auswahl von möglichen Orientierungen eine mögliche neue Orientierung ausgewählt. Nun wird überprüft, ob die neue Zellorientierung gegenüber den Nachbarzellen energetisch günstiger ist als die alte. Ist dies der Fall, so wird vom Programm eine Wahrscheinlichkeit berechnet, die entscheidet, ob die Zellorientierung von der alten auf die neue umschwingt:

$$p = 1 - \exp\left(-\frac{\delta F}{kT} + \xi\right). \quad (2)$$

Hierbei ist  $\delta F$  die Differenz der freien Energie zwischen der alten und der neuen Orientierung.  $\xi$  ist eine Zufallsgröße, die thermisches Rauschen repräsentiert. Es ist nun offensichtlich, warum die Anzahl der möglichen Orientierungen diskret sein muss - einheitliche

Kristallstrukturen haben immer die gleiche Orientierung, und bei einer sehr großen Anzahl an Orientierungen dauert es sehr viel länger, bis im Randbereich eines wachsenden Kristalls durch Zufall die "richtige" Orientierung gefunden wird, die zu dem Kristall passt. Eine sehr große Anzahl an möglichen Orientierungen verlangsamt also das einheitliche Kristallwachstum, aber bei einer zu geringen Anzahl droht die Simulation unrealistisch zu werden. Es ist daher notwendig, die genaue Anzahl der Orientierungen an die Bedürfnisse der aktuellen Simulation anzupassen.

## 4 Simulationen

Die Kombination von herkömmlicher Phasenfeldmethode und Monte-Carlo-Algorithmen ist vielseitig einsetzbar. Hier nun einige Beispiele für die verschiedenen Möglichkeiten:

### 4.1 Homogene Keimbildung und Rekristallisation

Kristallisationsprozesse in unterkühlten Flüssigkeiten beginnen meist entweder an einer existierenden fest-flüssig Grenzfläche, oder an Unreinheiten innerhalb der Flüssigkeit (z.B. Fremdsubstanzen). Ist die Flüssigkeit jedoch homogen und hinreichend unterkühlt, so können spontan Kristallkörner entstehen (Abb. 1), von denen sich die Kristalle rasch ausbreiten. Dies kann dadurch simuliert werden, dass man dem Term für die Änderung des Phasenfeldes einen kleinen Zufallsterm hinzufügt. Dies entspricht der Tatsache, dass sich in einer Flüssigkeit an bestimmten Orten die Atome in einem etwas geordneterem Zustand befinden als im Rest der Flüssigkeit.

Normalerweise verschwinden diese Gebiete sofort wieder, aber unter geeigneten Bedingungen [6] können daraus solide Keime entstehen. Bei dieser Simulation wurden die Parameter entsprechend gewählt, um das spontane Kornwachstum zu garantieren. Ausserdem wurde das gesamte Berechnungsfeld stetig gekühlt, um zu verhindern, dass sich die bei der Kristallisation entstehende Wärme staut und die Erstarrung des gesamten Feldes verhindert.

Die spontan entstandenen Körner breiten sich rasant aus (Abb. 2), bis ein annäherndes thermisches Gleichgewicht entsteht - auch wenn sich das System weiter abkühlt, so verhindert doch die durch die Erstarrung entstandene Wärme vorübergehend, dass das gesamte Berechnungsfeld erstarrt (Abb. 3). Diese Wärmeenergie treibt ausserdem Rekristallisationsvorgänge an - größere Kristalle absorbieren kleinere, da eine kleine Anzahl größerer Kristalle energetisch günstiger ist als eine große Anzahl kleiner Kristalle, und die Grenzflächen zwischen den Kristallen verschieben sich in energetisch günstigere Formen (idealerweise  $120^\circ$ -Winkel). Da dem System jedoch konstant abgekühlt wird, ist der Erstarrungsprozess letzten Endes nicht aufzuhalten (Abb. 4).

### 4.2 Wachstumswettbewerb

Bei der folgenden Simulation wird die Keimbildung an einer festen Oberfläche simuliert. Dazu werden vier Körner mit unterschiedlicher Orientierung an den unteren Rand des Be-

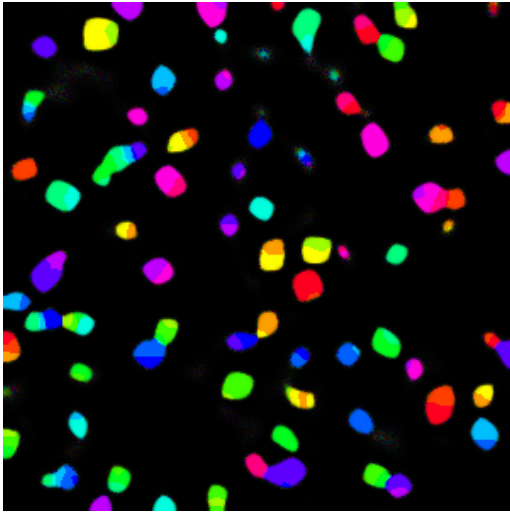


Abbildung 1: Spontantes Kornwachstum nach 4.000 Zeitschritten

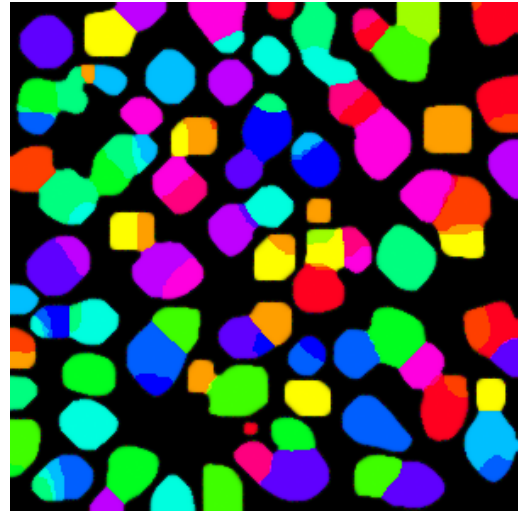


Abbildung 2: Spontantes Kornwachstum nach 6.000 Zeitschritten

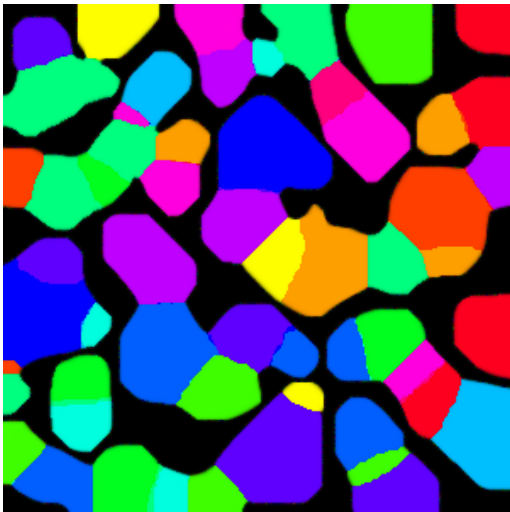


Abbildung 3: Spontantes Kornwachstum nach 20.000 Zeitschritten



Abbildung 4: Spontantes Kornwachstum nach 40.000 Zeitschritten

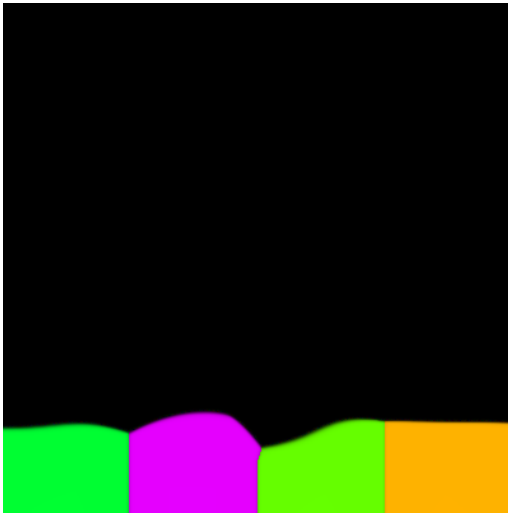


Abbildung 5: Dendritisches Wachstum nach 100.000 Zeitschritten

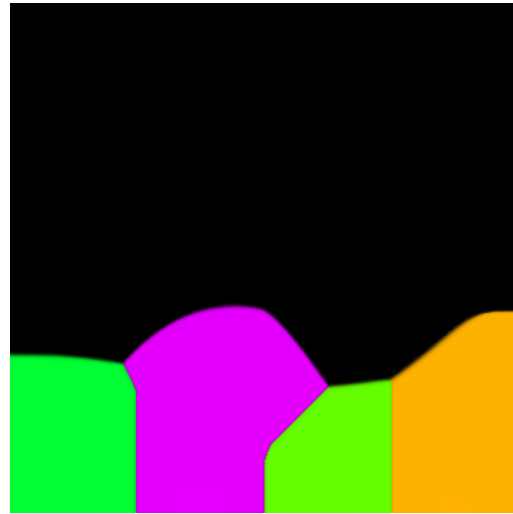


Abbildung 6: Dendritisches Wachstum nach 700.000 Zeitschritten

rechnungsfeldes gesetzt, die bei einer konstanten Unterkühlung am oberen Rande des Feldes stetig wachsen.

Wie man aus Abb. 5 sieht, wachsen die Kristalle am Anfang mehr oder weniger parallel nach oben. Jedoch beginnen nach einiger Zeit manche der Kristalle, das Wachstum der anderen Kristalle zu überlagern (Abb 6): Die zum Temperaturgradienten bevorzugte Wachstumsrichtung führt zur Kornselektion.

### 4.3 Oberflächendiffusion

Bei dieser Simulation wurde ein neuer Term 4. Ordnung für die Oberflächendiffusion eingeführt. Es wurden zwei Rechnungen gestartet - eine mit Oberflächendiffusion, und eine ohne. Ansonsten sind die Anfangsbedingungen identisch.

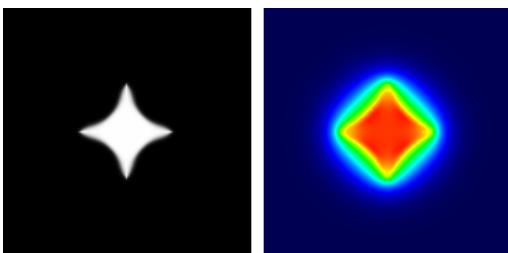


Abbildung 7: Kristallwachstum ohne Oberflächendiffusion

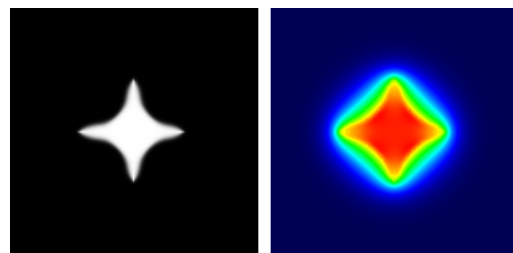


Abbildung 8: Kristallwachstum mit Oberflächendiffusion

Wie man aus Abb. 7 und Abb. 8 sieht, wirkt sich die Oberflächendiffusion dadurch aus, dass die "Spitzen" des Kristalls stärker hervortreten. Dies entsteht dadurch, dass die Ober-

flächendiffusion die Atome an die energetisch günstigste Position befördert werden. Wie man an der Temperaturdarstellung erkennt, sind dies die Spitzen des Kristalls, da sich an diesen am wenigsten Wärme staut. Damit wird die "Sternform" des Kristalls durch die Oberflächendiffusion verstärkt.

## 5 Fazit

Wie diese Beispiele zeigen, eröffnen sich aus der Kombination der Phasefeldmethode mit Monte-Carlo-Algorithmen zur Bestimmung der Änderung der Kristallorientierung vielfältige neue Möglichkeiten zur Simulation von mesoskopischen Effekten. Simulationen von Prozessen, die früher an der benötigten Rechenleistung scheiterten, sind nun in einem vernünftigen zeitlichen Rahmen berechenbar. Dies ist wichtig für weitergehende Studien, bei denen zusätzliche Effekte wie Strömung oder Elastizität berücksichtigt werden sollen, oder für eine Erweiterung der Simulation auf drei Dimensionen (notwendig für z.B. die Simulation von spherulitischem Wachstum).

## Literatur

- [1] *Kobayashi, R.*: Modeling and numerical simulations of dendritic crystal growth. *Physica D* 63 (1993), S. 410-423.
- [2] *Boettinger, W.J., Warren, J.A., Beckermann, C., und Karma, A.*: Phase-Field Simulation of Solidification. *Annual Review of Materials Research* 32 (2002), S. 163-194.
- [3] *Emmerich, H.*: The Diffuse Interface Approach in Materials Science - Thermodynamic Concepts and Applications of Phase-Field Models. Berlin: Springer-Verlag, 2003
- [4] *Raabe, D.*: Computational Materials Science. Weinheim: WILEY-VCH, 1998.
- [5] *Assadi, H.*: A Phase-Field Model for Crystallization into Multiple Grain Structures, in *Herlach, D. M.*: Solidification and Crystallization. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2004, S. 17-26.
- [6] *Porter, D.A. und Easterling, K.E.*: Phase Transformations in Metals and Alloys. London: Chapman & Hall, 1992.