

Thermodynamik der fest-flüssig Phasengrenze beim Schmelzen von metallischen Legierungen

Dissertation



zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät

der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom-Ingenieur Marcel Fink

geboren am 12.04.1985 in Karlsburg

Gutachter:

1. Prof. Dr. rer. nat. Markus Rettenmayr
Otto-Schott-Institut für Materialforschung an der Friedrich-Schiller Universität Jena
2. Prof. Dr.rer.nat. Andreas Ludwig (Korreferent)
Department Metallurgie an der Montanuniversität Leoben
3. Prof. Dr. Dieter Herlach
Institut für Materialphysik im Weltraum am Deutschen Zentrum für Luft- und
Raumfahrt

Tag der Disputation: 06.11.2014

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Stand der Forschung	3
2.1. Theoretische Sicht des Schmelzens	4
2.1.1. Der Mechanismus des thermischen Schmelzens	5
2.1.2. Experimente zur Untersuchung des thermischen Schmelzens .	7
2.1.3. Die fest-flüssig Phasengrenze beim thermischen Schmelzen . .	9
2.1.4. Der Mechanismus des solutalen Schmelzens	10
2.1.5. Experimente zum solutalen Schmelzen	11
2.1.6. Die fest-flüssig Phasengrenze beim solutalen Schmelzen	15
2.2. Modelle und Simulation des Schmelzens	16
2.2.1. Berücksichtigung der Asymmetrie von Schmelzen und Erstarren	16
2.2.2. Thermodynamische Modelle des Schmelzens und Simulation .	17
2.3. Zusammenfassung und Problemstellung	23
3. Modellierung der Phasenumwandlung fest zu flüssig	24
3.1. Grundlagen des Modells	24
3.1.1. Kinetik der fest-flüssig Phasengrenze	24
3.1.2. Massenbilanz der fest-flüssig Phasengrenze	27
3.1.3. Die Bedingungen für die fest-flüssig Phasengrenze	28
3.1.4. Finite Differenzen Algorithmus und Massenbilanz an der Pha- sengrenze	29
3.1.5. Die Geschwindigkeit der Phasengrenze im Finite Differenzen Algorithmus	31
3.1.6. Lösung der Gleichungen für die Phasengrenze	32
3.1.7. Keimbildung und Wachstum von Schmelze	33
3.2. Ergebnisse des Modells	34
3.2.1. Simulation des solutalen Schmelzens	36

3.2.2. Simulation des thermischen Schmelzens	48
3.3. Diskussion des Modells	60
4. Experimentelle Untersuchung des diffusionskontrollierten solutalen Schmelzens	71
4.1. Experimenteller Aufbau	71
4.1.1. Auswahl und Herstellung geeigneter Proben	71
4.1.2. Versuchsaufbau und -ablauf	72
4.1.3. Auswertemethodik der experimentellen Daten	74
4.1.4. Berechnung des solutalen Schmelzens von In-Sn-Legierungen .	76
4.2. Ergebnisse des solutalen Schmelzexperiments	78
4.2.1. Probencharakterisierung	78
4.2.2. Experimentell ermittelte Geschwindigkeit der Phasengrenze . .	79
4.2.3. Berechnung der Schmelzgeschwindigkeit	82
4.3. Diskussion des Experiments	86
4.3.1. Kritische Beurteilung der berechneten Schmelzgeschwindigkeiten	86
4.3.2. Vergleich von Experiment und Simulation	88
4.3.3. Der thermodynamische Zustand der fest-flüssig Phasengrenze beim solutalen Schmelzen	89
4.3.4. Stofftransport in der Schmelze	90
5. Zusammenfassung	92
Literaturverzeichnis	95
Anhang	118
A. Modellunterscheidung	118
B. Experimente solutales Schmelzen	119
C. Gleiche Entropieproduktion und Erfüllung der Onsager-Bedingungen	120

1. Einleitung

Jedes metallische Bauteil durchläuft in seiner Herstellung mindestens einmal die fest-flüssig Phasenumwandlungen Schmelzen und Erstarren. Während insgesamt in einem Gussstück Erstarrung erfolgt, kann aber lokal Schmelzen auftreten, wodurch das entstehende Gefüge verändert wird. Von beiden Phasenumwandlungen ist die Erstarrung deutlich häufiger und tiefer gehend untersucht. Das Schmelzen wird in der Regel weitgehend vernachlässigt.

Bisher wurde das Schmelzen häufig als symmetrisch zum Erstarren angenommen. Diese Annahme gilt jedoch nur, wenn an der Phasengrenze thermodynamisches Gleichgewicht herrscht. Experimente deuten darauf hin, dass beim Schmelzen im Gegensatz zum Erstarren thermodynamisches Ungleichgewicht an der Phasengrenze leichter und unter anderen Bedingungen entstehen kann. Die Konzentrationen an der sich bewegenden Phasengrenze sind experimentell kaum zu ermitteln.

Einen Zugang zu den Konzentrationen an der fest-flüssig Phasengrenze bei thermodynamischem Ungleichgewicht bietet das konsistente Modellieren der jeweiligen Phasenumwandlung. Bisher existieren nur wenige Modelle, die das Schmelzen mit thermodynamischem Ungleichgewicht beschreiben. Diese beschränken sich auf thermisches Schmelzen, das heißt Schmelzen aufgrund von Enthalpieerhöhung, oder solutales Schmelzen, das heißt Auflösen eines Festkörpers im Kontakt mit einer an Legierungsatomen angereicherten Schmelze. Für diese Modelle wurden entweder physikalisch nicht gesicherte Annahmen verwendet, um die Behandlung des Problems zu ermöglichen, oder die Diffusion in der Schmelze wurde vernachlässigt.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein konsistentes Phasenumwandlungsmodell des Schmelzens binärer Legierungen ausgearbeitet und in einem Finite-Differenzen Modell umgesetzt. Dieses Modell berücksichtigt die Diffusion in beiden Phasen und ermöglicht die Berechnung des thermischen und solutalen Schmelzens mit thermodynamischem Ungleichgewicht. Ein Zugang zu den Konzentrationen an der Phasengrenze und deren Geschwindigkeit wird so ermöglicht und wird auf verschiedene reale

Fälle des Schmelzens angewendet.

Ein direkter Vergleich der aus dem Modell berechneten Konzentrationen der Phasengrenze mit Experimenten ist nicht möglich. Für solutales Schmelzen ist aber ein Vergleich der Geschwindigkeit der Schmelzfront möglich und erlaubt Aussagen über die Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht. Alle bekannten Experimente, bei denen thermodynamisches Ungleichgewicht beim Schmelzen auftritt, zeigen Schmelzgeschwindigkeiten, die durch Konvektion in der Schmelze beeinflusst sind. Ein bekanntes Experiment zum solutalen Schmelzen mit anfänglichem thermodynamischem Ungleichgewicht soll im Rahmen dieser Arbeit so modifiziert werden, dass Konvektion weitgehend vermieden wird. In Kombination mit dem Modell ist es so möglich, die Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht an der Phasengrenze indirekt zu untersuchen und Aussagen über die Konzentrationen an der Phasengrenze zu treffen.

2. Stand der Forschung

Das Schmelzen ist in den letzten Jahrzehnten immer weiter in den Fokus wissenschaftlicher Arbeiten gerückt. Dennoch ist es bei weitem nicht so gut untersucht wie der umgekehrte Prozess des Erstarrens. Dies ist erstaunlich, denn in vielen technischen Gieß- und Erstarrungsprozessen von Metallen kommt es lokal zum Wiederaufschmelzen von bereits erstarrtem Material. Eine Auflistung verschiedener Prozesse, bei denen Wiederaufschmelzen festgestellt wurde, ist in den Arbeiten von Buchmann und Rettenmayr zu finden [1, 2]. Beide Autoren zeigen, dass lokales Schmelzen zu einer Veränderung des Erstarrungsprozesses führen und dadurch das resultierende Gefüge beeinflussen können.

Einer der am häufigsten untersuchten Effekte des Schmelzens ist die Fragmentation von Dendritenarmen durch lokales Wiederaufschmelzen an ihrer Wurzel [3–7]. Fragmentation wird als eine mögliche Ursache für den Übergang von gerichtetem dendritischen Wachstum zu äquaxialem dendritischen Wachstum (engl. columnar-to-equiaxed transition (CET)) angesehen [8, 9]. Ein weiterer Effekt ist die Bildung von Gefügedefekten (“freckles”, “stray crystals”) [5, 10–13], welche in gerichtet erstarrten Turbinenschaufeln zu einer Verschlechterung des Kriechverhaltens führen [12]. Kürzlich durchgeführte in-situ Experimente an realen Al-Cu Legierungen zeigen das Abschmelzen an der Dendritenwurzel durch einen Aufstau an Legierungsatomen (“solute pile-up”) ohne eine zusätzliche mechanische Kraft z.B. durch erzwungene Konvektion. In in-situ Experimenten an Ga-In Legierungen kann dieses Verhalten ebenfalls beobachtet werden [11].

Die in-situ Experimente an Ga-In Legierungen von Boden [11, 14] und Shevchenko [13] zeigen weitere Effekte des Schmelzens während globaler Erstarrungsvorgänge. So wird gezeigt, dass Dendritenspitzen zurückschmelzen können, nachdem sie von anderen Dendriten überwachsen wurden. Konvektion von mit Legierungselementen angereicherter Schmelze z.B. in Konvektionskaminen kann Dendriten ebenfalls teilweise wieder aufschmelzen. Die Simulation der Bildung der Konvektionskamine wurde in drei Dimensionen z.B. von Yuan [15] durchgeführt. Die Simulationsrechnungen

berücksichtigen das Schmelzen, so wie von mehreren Autoren gefordert [16–18], und benutzen dafür die Annahme von lokalem thermodynamischem Gleichgewicht an der Phasengrenze.

Erzeugen feiner Körner mit der Hilfe von Keimbildnern wird ebenfalls durch das Schmelzen beeinflusst. Bei der Zugabe von Keimbildnern zur Schmelze können diese selbst wieder aufschmelzen [19]. Ein verwandtes Problem stellt das Feuerverzinken von Stahl dar. Der Stahl schmilzt zu einem geringen Teil im Zinkbad. Dies führt zur Schlackebildung und zu einer Verschlechterung der Feuerverzinkung [20].

Moderne Verfahren des Rapid Prototyping wie z.B. “Drop-plet-based solid freeform fabrication” [21] sind für die Werkstoffgruppe der Metalle besonders auf ein gutes Verständnis des Schmelzens angewiesen. Festigkeit und Formstabilität der gewünschten Endprodukte sind immens vom lokalen Wiederaufschmelzen bereits erstarrten Materials durch neue aufgebraachte Schmelztröpfchen abhängig [22]. Bei dem wesentlich älteren Verfahren des Lötens stellen sich bis heute Fragen über die Phasengrenze, die beim Kontakt des Lotes mit dem Substrat entsteht. Kürzlich durchgeführte Untersuchungen zeigen auch hier den Einfluss auf die entstehende Grenzfläche durch das Schmelzen [23, 24].

2.1. Theoretische Sicht des Schmelzens

Die Thermodynamik heterogener Gleichgewichte sagt voraus, dass Schmelzen auftreten kann, sobald die Gibbs-Energie der Schmelze niedriger ist als die des Festkörpers. Eine rein thermodynamische Sichtweise reicht nicht aus um das Schmelzen zu erklären. So bleibt zum Beispiel die Ursache dafür, warum Atome vom Festkörper in die Schmelze übergehen, unbeachtet und Fragen der Kinetik werden nicht beantwortet. Welche Prozesse und Mechanismen beim Schmelzen einsetzen bzw. auftreten, ist Gegenstand jahrzehntelanger Forschung und in vielen Einzelheiten nicht geklärt.

Die Phasenumwandlung Schmelzen kann laut Rettenmayr [2] in zwei Arten aufgeteilt werden, thermisches und solutales Schmelzen. Die Definition der Art des Schmelzens erfolgt über dessen Ursache. Thermisches Schmelzen wird durch eine Temperaturerhöhung bzw. Enthalpieerhöhung ausgelöst. Solutales Schmelzen (in vielen Arbeiten auch als ”Auflösen” bezeichnet) kann nur in Legierungen auftreten und theoretisch auch isotherm vonstattengehen. Die an der fest-flüssig Phasengrenze vorliegenden Konzentrationen sind die Ursache des Schmelzens.

Beide Fälle können zum Beispiel beim Gießen von Legierungen auftreten. Die in diesem Prozess häufig auftretende Konvektion kann die Konzentration oder Temperatur an der fest-flüssig Phasengrenze verändern, wodurch es zum lokalen Wiederaufschmelzen bereits erstarrten Festkörpers kommen kann.

2.1.1. Der Mechanismus des thermischen Schmelzens

Seit Ende des 19. Jahrhunderts beschäftigten sich zahlreiche Arbeiten mit der Kinetik bzw. verschiedenen Mechanismen des Schmelzens. Bereits 1891 wurde von Sutherland ein möglicher Mechanismus für das Schmelzen vorgeschlagen [25, 26]. In einem Kristallgitter schwingen Atome, die als starre Kugeln betrachtet werden, um ihre Ruheposition. Die Schwingung wird am Schmelzpunkt so stark, dass ab einer bestimmten Distanz der Atome von der Ruheposition Schmelzen eintritt. Lindemann greift die Idee Sutherlands 1910 wieder auf [27]. Schmelzen beginnt an der Kristalloberfläche aufgrund der geringeren Anzahl an umgebenden Nachbaratomen. Am Schmelzpunkt bricht das Kristallgitter des Festkörpers aufgrund der Schwingung der einzelnen Atome von der Oberfläche her zusammen. Dabei überlagern sich die Bereiche, in denen die Atome schwingen. Der Festkörper "schüttelt sich selbst in Stücke" [2]. Lindemanns Kriterium für das Schmelzen macht gute Voraussagen für die häufigen Kristallstrukturen metallischer Festkörper (kfz, krz, hdp) [26]. Jedoch wird eigentlich nicht der Prozess des Schmelzens beschrieben, sondern eine Korrelation zwischen Schwingungen der Atome und Schmelzpunkt hergestellt. Eine thermodynamische Beschreibung des Phasenübergangs unter Berücksichtigung der Schmelze als Phase, macht Lindemann nicht und kann somit nicht den Phasenübergang erster Ordnung erklären.

Die Korrelation einer sich verändernden mechanischen Kenngröße des Festkörpers mit dem Schmelzpunkt benutzt Born 1939, um sein Modell des Schmelzens aufzustellen. Zum Zusammenbruch des Kristallgitters und folglich zum Schmelzen kommt es laut Born durch das Absinken der Steifigkeit des Festkörpers. Experimentell wurde dies bereits von Sutherland untersucht [25]. Die Korrelation, die zwischen Temperatur und Schermodul gefunden wird, legt nahe, dass der Schermodul am Schmelzpunkt Null wird. Borns Arbeit diskutiert diese Überlegung ausführlich in einem thermodynamischen Rahmen. Das Modell besagt, dass der Schermodul des Festkörpers am Schmelzpunkt auf Null sinkt. Dadurch kann der Festkörper keinen Scherkräften mehr widerstehen, eine typische Eigenschaft der Schmelze. Wie Lindemann zuvor, ver-

nachlässigt Born die Schmelze als neue Phase und kann damit den Phasenübergang erster Ordnung nicht erklären. Darüber hinaus haben experimentelle Arbeiten gezeigt, dass mit dem Born-Kriterium der Schmelzpunkt nicht genau vorausgesagt werden kann [28–30]. Atomistische Simulationen zeigen einen gewissen Zusammenhang zwischen Born- und Lindemann-Kriterium [31].

Eine Erweiterung des Modells von Born wird von Tallon durchgeführt. In dieser Erweiterung wird der Phasenübergang erster Ordnung berücksichtigt. Schmelzen tritt ein, wenn der Festkörper sich theoretisch isotherm umwandeln kann in einen Zustand bei dem der Schermodul Null ist. Eine vollständige Beschreibung des Schmelzens ist mit dem Modell ebenfalls nicht möglich, da negative Ausdehnungskoeffizienten des Festkörpers nicht berücksichtigt werden. Man kann das Modell jedoch verwenden, um das isochore Limit der Überhitzung festzulegen.

Eine Korrelation zwischen der Leerstellenkonzentration des Festkörpers und dem Schmelzpunkt wurde von Gorecki entdeckt. In seinen experimentellen Untersuchungen stellte er fest, dass für metallische Festkörper eine kritische Leerstellenkonzentration von 0,37% am Schmelzpunkt existiert [32]. Mit Korrelation der Leerstellenkonzentration mit dem Schmelzen lassen sich konsistent mehrere Charakteristika des Schmelzens beschreiben [33]. Auf Grundlage dessen, wird durch Fukushima und Ookawa [34] ein Modell zum Schmelzen durch Leerstellen entworfen und später durch Wang [35] erweitert. Am Schmelzpunkt ist die Leerstellenbewegung so stark, dass die Leerstelle delokalisiert, also keinem einzelnen Gitterpunkt mehr zugewiesen werden kann.

Nicht alle Phänomene des Schmelzens können durch das Leerstellenmodell beschrieben werden. Zum Beispiel werden die elastischen Eigenschaften eines Materials durch Leerstellen nicht beeinflusst. Der Schubmodul nimmt jedoch zum Schmelzpunkt hin ab [36,37]. Interstitielle Atome beeinflussen die elastischen Eigenschaften des Festkörpers [38], wenn auch nicht im besonders starkem Maße. Schmelzen wird daher zum Beispiel in der Theorie von Lennard-Jones und Devonshire [39] als Folge der Zunahme von Atomen auf Zwischengitterplätzen, mit steigender Temperatur, erklärt. In experimentellen Arbeiten wurde eine kritische Menge an interstitiellen Atomen am Schmelzpunkt festgestellt. Trotzdem wurde das Modell der Konzentration der interstitiellen Atome als Ursache des Schmelzens nicht wesentlich weiter verfolgt.

Versetzungen als Ursache des Schmelzens wurden ebenfalls in Betracht gezogen

[40–42]. So zeigt z.B. Cotterill [43], wie sich am Schmelzpunkt Versetzungen aufspalten und weitere Versetzungen erzeugen können. Die Versetzungstheorie des Schmelzens erlaubt vor allem die Erklärung der Nahordnung in der Schmelze und berücksichtigt darüber hinaus den Phasenübergang erster Ordnung. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes genügt die Theorie jedoch nicht.

Über reine Schmelztheorien hinaus gibt es noch weitere Arbeiten zum Schmelzen, welche die Obergrenze für Überhitzung festlegen (wie z.B. das bereits genannte isochore Limit) oder andere Ursachen für das Schmelzen finden. Keiner der Theorien gelingt es, alle Aspekte des Schmelzens zu beschreiben. Zudem beschreiben sie nur das thermische Schmelzen.

2.1.2. Experimente zur Untersuchung des thermischen Schmelzens

Solange die Phasenumwandlung Schmelzen langsam abläuft, man also thermodynamisches Gleichgewicht an der Phasengrenze fest-flüssig annehmen kann und Aspekte der Keimbildung vernachlässigt werden können, kann Schmelzen als der symmetrische Prozess zur Erstarrung angesehen werden [2]. Solch einen eher seltenen Fall konstruierten Binelli et al. [44] mit einem Experiment zum gerichteten Schmelzen. Mehrere Asymmetrie-Aspekte führen jedoch dazu, dass Schmelzen in der Regel nicht symmetrisch zum Erstarren beschrieben werden kann [2, 45].

Der Beginn der Phasenumwandlung bei der Erstarrung setzt i.d.R. eine Unterkühlung der Schmelze voraus, wohingegen beim Schmelzen nur unter experimentell hohem Aufwand Überhitzung des Festkörpers zu realisieren ist. Dieses Verhalten wird häufig mit einer niedrigen bzw. nicht vorhandenen Keimbildungsbarriere erklärt. Die Keimbildung der Schmelze kann an freien Oberflächen bereits unterhalb des Schmelzpunktes stattfinden. Das als Premelting bezeichnete Phänomen wurde von mehreren Experimentatoren nachgewiesen [46, 47]. Eine Erklärung für dieses Verhalten liefert Dash [48]. Nach Ansicht des Autors ist die niedrigere Grenzflächenenergie von gasförmig-flüssig und flüssig-fest im Vergleich zu gasförmig-fest, die Ursache für das Premelting. Andere Erklärungen werden in [2] aufgeführt.

Durch die erhöhte Gibbs-Energie an Korngrenzen ist das Premelting auch für innere Grenzflächen des Festkörpers denkbar. Einige Autoren halten Premelting an Korngrenzen für realistisch und haben dies anhand von Experimenten [49, 50] und molekulardynamischen Berechnungen [51] gezeigt. Auf der anderen Seite sprechen

mehrere Experimente [52, 53] und Berechnungen [54, 55] gegen Premelting an Korngrenzen.

Unbestritten ist, dass die Schmelze an der Korngrenze bei oder knapp oberhalb des Schmelzpunktes T_m keimbildet [56]. Die entstehenden flüssigen Filme sind mobil und können durch den Festkörper wandern [57, 58]. Bei der Bewegung kommt es an einer der fest-flüssig Phasengrenzen des Films zur Erstarrung, während an der anderen Phasengrenze Schmelzen stattfindet [57, 59]. Die Triebkraft für die Wanderung ist umstritten [1, 60]. In einem kürzlich durchgeführten Experiment wurden fragmentierte flüssige Filme beobachtet [61]. Es konnte nachgewiesen werden, dass Segmente eines flüssigen Films, der an einer Korngrenze keimgebildet hat, in verschiedene Richtungen wandern. Bisherige Theorien, die Kohärenzspannungen als treibende Kraft der Bewegung ansehen [62], sind damit nicht vereinbar. Fischer et al. [61] folgern aus ihrem Experiment, dass sich der flüssige Film aufgrund von Fluktuationen der Konzentration an einer der zwei fest-flüssig Phasengrenzen zufällig in eine Richtung bewegt. Dies führt zu einem Konzentrationsgradienten zwischen den Phasengrenzen im flüssigen Film, zu Diffusion und letztendlich zur Bewegung des Films. Aufgrund der langsamen Bewegung schließen die Autoren, dass die erstarrende Grenzfläche nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht ist. Dagegen ist die schmelzende Phasengrenze im thermodynamischen Ungleichgewicht und induziert die Bewegung des Films. Eine direkte Beobachtung der Wanderung von flüssigen Filmen ist experimentell derzeit nicht möglich.

Wenn die Keimbildung an freien Oberflächen oder Korngrenzen übergangen oder unterbunden wird, so ist Keimbildung im Volumen möglich. Die dazu benötigte Überhitzung des Festkörpers ist nur mit einem erhöhten experimentellen Aufwand erreichbar. Eine Übersicht zu Experimenten, die sich mit Überhitzung beschäftigen, bieten Mei und Lu [26], welche Überhitzung von Festkörpern von bis zu wenigen Nanometern Größe diskutieren. Als ein Beispiel für ein Experiment, welches die Überhitzung in Festkörpern zeigt, ist die Arbeit von Daeges [63] zu nennen. Dieser beschichtete einkristalline Silberpartikel mit Gold. Die beschichteten Partikel wurden über den Schmelzpunkt von Silber erhitzt, aber nicht über den Schmelzpunkt von Gold. Die anschließende Untersuchung der wieder abgekühlten Partikel zeigte, dass bei einigen der Partikel der Silberkern nicht aufgeschmolzen war. Damit wiesen Daeges et al. Überhitzungen von bis zu 25K nach.

Der Nachweis der Keimbildung von Schmelze im Volumen einer Legierung erfolgt unter anderem durch Fischer und Rettenmayr [61]. Dazu erhitzen sie eine Al-3,7

ma% Cu-Legierung in einem Temperaturgradienten über T_s (Solidustemperatur). Nach dem Abschrecken der Proben erkennen sie Partikel aus der intermetallischen Al_2Cu -Phase (θ -Phase) und Eutektikum (Al_2Cu und $\alpha - Al$) im Schlifffbild. Sie gehen davon aus, dass die Schmelze an den Stellen Keime gebildet hat, an denen die Partikel zu finden sind. Die Keimbildung findet bei geringer Überhitzung statt, das Wachstum wird durch stetige Erhöhung der Temperatur und damit anhaltende Übersättigung des Festkörpers vorangetrieben. Durch weitere Experimente gewinnen sie eine Größenverteilung der Partikel [64] und schließen aus dieser, dass die Keime an zwei verschiedenen Klassen von Kristallfehlern entstehen. Als mögliche Kristallfehler werden Leerstellen und Versetzungen genannt. Bei bekanntem Verlauf des Keimwachstums kann aus der Größenverteilung der Partikel auf den Zeitpunkt der Keimbildung zurück geschlossen werden.

2.1.3. Die fest-flüssig Phasengrenze beim thermischen Schmelzen

Die Bewegung der flüssigen Filme und das Wachstum der flüssigen Keime in den von Fischer und Rettenmayr untersuchten Al-Cu-Proben benötigt eine Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht [61, 64]. Diese Abweichung vom Gleichgewicht ist beim thermischen Schmelzen durch die Erhöhung der Temperatur hervorgerufen (vergleiche [2] und Abbildung 2.1a). Bei homogener Keimbildung entsteht ein flüssiger Keim mit Konzentrationen im lokalen krümmungskorrigierten Gleichgewicht [65]. Steigert man die Temperatur des Festkörpers, führt dies zu zunehmendem thermodynamischem Ungleichgewicht (siehe Abbildung 2.1(a)). Die Entwicklung der Konzentrationen und der Geschwindigkeit der Phasengrenze bzw. des Schmelzens sind dabei nicht bekannt. Experimentell ist der Zugang zu diesen Daten nur schwer zu erreichen. Qualitativ wird sich ein Konzentrationsprofil einstellen, welches in Richtung der lokalen Gleichgewichtskonzentrationen strebt, wie es in Abbildung 2.1b dargestellt ist [45].

Rein thermisches Schmelzen kann nur vorliegen, so lange das Aufheizen schnell geschieht [2], oder bei reinen Stoffen. Die beobachteten flüssigen Filme wachsen in den Experimenten von Fischer und Rettenmayr nicht notwendigerweise in Richtung des Temperaturgradienten, die Kontrolle des Schmelzens liegt daher eher beim solutalen Schmelzen.

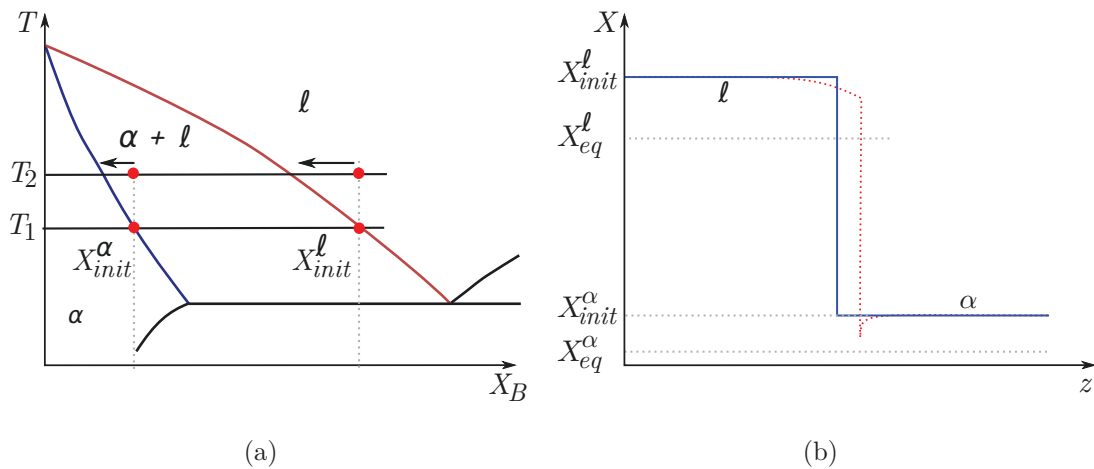


Abbildung 2.1.: (a) Keimbildung der Schmelze (T_1) und Verschiebung der Gleichgewichtskonzentrationen durch steigende Temperaturen (T_2) und (b) Konzentrationsprofil eines Keims bei T_1 (blaue Linie) mit möglicher Konzentrationsentwicklung (gestrichelte rote Linie) bei der Erhöhung der Temperatur auf T_2 .

2.1.4. Der Mechanismus des solutalen Schmelzens

Der Mechanismus des solutalen Schmelzens wurde bisher wenig untersucht. Viele experimentelle Arbeiten beschäftigten sich bisher nur mit der Geschwindigkeit des solutalen Schmelzens [66–81] (häufig wird der Begriff „Auflösen“, anstatt solutales Schmelzen für die Experimente verwendet).

Eine mögliche Erklärung für solutales Schmelzen beschreibt Savitskii [82]. Ein festes Metall in Kontakt mit einem anderen, flüssigen Metall schmilzt durch Diffusion der Atome aus der Schmelze in den Festkörper. Die durch Diffusion veränderte Konzentration des Festkörpers führt lokal zu einer Veränderung der Schmelztemperatur des Festkörpers. Wird die Konzentration so stark erhöht, dass sie über der Soliduskonzentration bei der entsprechenden Temperatur liegt, dann schmilzt der Festkörper. Seine Theorie belegt Savitskii mit mehreren Experimenten. So kann die Versprödung von Zinn in Kontakt mit flüssigem Magnesium über die Diffusion von Magnesium in das feste Zinn erklärt werden.

Die Theorie von Savitskii steht im Kontrast zu den Ergebnissen von Lommel und Chalmers [66]. Diese stellten in ihren Experimenten fest, dass es keine Notwendigkeit gibt, die Grenzflächenkonzentration des Festkörpers durch Diffusion von gelöstem Stoff aus der Schmelze in den Festkörper zu erhöhen. Bei gemessenen Geschwindigkeiten des Schmelzens von bis zu $27,7 \mu\text{m/s}$ eines rotierenden Bleizylinders in einer Blei-Zinn-Legierung wäre die Diffusionslänge in den Festkörper kleiner als der

Atomabstand. Die Diffusion in den Festkörper kann bei diesen Schmelzgeschwindigkeiten nicht der Mechanismus solutalen Schmelzens sein, da die Grenzflächenkonzentration des Festkörpers nicht durch Diffusion erhöht werden kann. Für die Autoren ist damit erwiesen, dass solutales Schmelzen unabhängig von der Diffusion in den Festkörper ist.

Zwei weitere Arbeiten untersuchen die frühen Stadien solutalen Schmelzens mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie an der Grenzfläche zwischen Kupfer und Zinn, wie sie z.B. beim Löten entsteht [23,24]. Die Autoren finden an der ehemaligen fest-flüssig Phasengrenze einen wenige Atomlagen dicken “gezackten” Bereich. Dieser grenzt das Kristallgitter des reinen Kupfers von einem Übergangsbereich mehrerer Nanometer Dicke ab, welcher Kupfer und Zinn trennt. Nach Meinung der Autoren deutet der gezackte Bereich auf den Schmelzmechanismus hin. In Analogie zu einer Untersuchung des Auflösens von Kupfer in Salzsäure [83] nehmen die Autoren an, dass sich die Zinn-Atome an Stufen von Kupferkristallebenen anlagern. Die Bindung der Kupferatome wird durch das Anlagern der Zinnatome geschwächt, und die Cu-Atome haben genügend Energie, das Kristallgitter zu verlassen. Diese Erklärung kommt im Gegensatz zu Savitskiis Theorie ohne die Diffusion in den Festkörper aus und erlaubt auch hohe Schmelzgeschwindigkeiten. Welchen Einfluss der Übergangsbereich von Kupfer zur Zinn-Schmelze hat, erklären die Autoren nicht. Darüber hinaus wird keine Aussage darüber getroffen, wie schnell das Schmelzen über den angenommenen Mechanismus ablaufen kann.

2.1.5. Experimente zum solutalen Schmelzen

Mehrere verschiedene Legierungssysteme wurden im Laufe der vergangenen Jahrzehnte untersucht, um die Kinetik des solutalen Schmelzens zu verstehen und um Verbesserungen bei technischen Problemstellungen zu erreichen.

Viele Untersuchungen beginnend in den 50er Jahren des vergangenen Jahrhunderts betrachten gezielt den geschwindigkeitskontrollierenden Schritt des Schmelzens. Man geht davon aus, dass Schmelzen in zwei Schritten geschieht. Mit dem ersten Schritt, der Reaktion an der Grenzfläche ($Me_{(solid)} \rightarrow Me_{(liquid)}$), geht der Festkörper in die Schmelzphase über. Im zweiten Schritt erfolgt der Abtransport des geschmolzenen Materials. Der geschwindigkeitskontrollierende Schritt wurde für mehrere Werkstoffkombinationen (siehe dazu Übersichtstabelle der Experimente, Tabelle 5.2 im Anhang) in einem typischen Experiment, wie es in Abbildung 2.2 zu sehen ist, untersucht. So

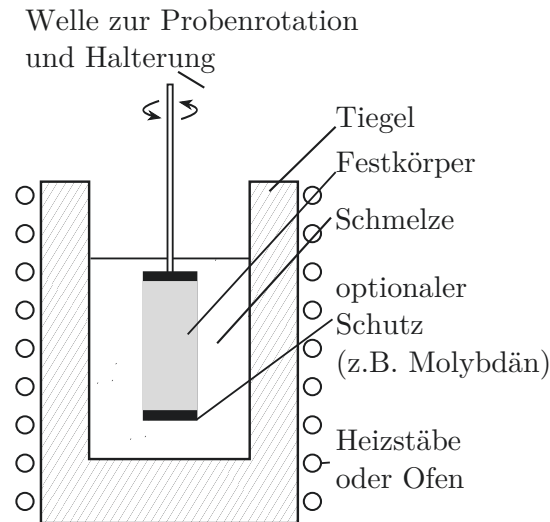


Abbildung 2.2.: Schematischer Aufbau einer Apparatur zur Untersuchung des solutalen Schmelzens, welche von mehreren Autoren in meist nur leicht abgewandelter Form benutzt wurde. Der Festkörper wird dabei in die Schmelze getaucht und in manchen Experimenten zusätzlich gedreht.

analysieren z.B. Ward und Taylor die Kinetik des Schmelzprozesses [84] von festem Kupfer in flüssigem Bismut oder flüssigem Blei. Sie stellen fest, dass der Stofftransport über Konvektion in der Schmelze geschieht und dies der geschwindigkeitskontrollierende Schritt ist. Zu dieser Erkenntnis kommen auch Lommel und Chalmers, stellen aber fest, dass bei verstärkter Durchmischung der Schmelze über einen Flügelrührer grenzflächenkontrolliertes Schmelzen einsetzt. Bei der starken Durchmischung der Schmelze entstehen auf der Oberfläche der Proben mit grobem Gefüge Strukturen, die einer geätzten Oberfläche gleichen, wobei offenbar die Körner selektiv angegriffen werden. Diese Strukturen können nur durch grenzflächenkontrolliertes Schmelzen entstehen. Stevenson und Wulff weisen ebenfalls grenzflächenkontrolliertes Schmelzen nach [67], wobei in diesem Fall die Konvektion durch die Rotation der Probe und eine zusätzliche Durchmischung der Schmelze nicht notwendig ist. Zusätzlich weisen sie unterschiedliche Schmelzgeschwindigkeiten für unterschiedliche Kristallebenen nach. Dies spricht für eine Grenzflächenkontrolle des Schmelzens.

Über die Abschätzung der Konvektion in der Schmelze wird zudem von mehreren Experimentatoren [69, 72, 85] bestätigt, dass bei hohen Rotationsgeschwindigkeiten die Konvektion nicht ausreicht, um die Geschwindigkeit des Schmelzens zu erklären.

Bleibt man unterhalb der Rotationsgeschwindigkeiten, welche für eine gemischte

Kontrolle oder Grenzflächenkontrolle beim Schmelzen sprechen, so bleibt das solutale Schmelzen kontrolliert durch den Stofftransport. Zu diesem Schluss kommen Darby et al. [68] bei Experimenten mit verschiedenen Übergangsmetallen in flüssigem Aluminium. Jedoch ist die Vergleichbarkeit zu früheren Experimenten anderer Autoren fraglich, da die Rotation der Probe nicht wie in Abbildung 2.2 um die Rotationsachse des Zylinders erfolgt. Die Meinung von Darby findet Unterstützung durch Arbeiten, bei denen nur natürliche Konvektion in der Schmelze auftritt [86–88]. Dabei wird die Stärke der Konvektion durch den Dichteunterschied des geschmolzenen Materials und der übrigen Schmelze abgeschätzt.

Experimente nach dem Vorbild von Abbildung 2.2 zeigen kein klares Bild des Schmelzens. Ursache ist die einfache Abschätzung des Einflusses von Konvektion in der Schmelze, wenn auch zunehmend die Konvektionsbedingungen bei der Probenrotation verstanden werden [89].

Einen neuen experimentellen Zugang finden Rettenmayr et al. [80, 81, 90, 91] Ende der 1990er Jahre. In ihren Experimenten ist es im Gegensatz zu bisherigen möglich, die Schmelzgeschwindigkeit für den gesamten Zeitraum des Schmelzens ab dem Kontakt von Festkörper und Schmelze zu ermitteln. Eine Skizze des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 2.3 zu sehen. Das Schmelzen wird in diesem Experiment durch das Herausziehen einer Graphitfolie, welche zwei Halbzylinder aus reinem Aluminium und einer Aluminium-Magnesium Schmelze trennt, initiiert.

Rettenmayr et al. simulieren die natürliche Konvektion in der Schmelze [91] mit der Annahme thermodynamischen Gleichgewichtes an der fest-flüssig Phasengrenze. Im Vergleich mit dem Experiment zeigt sich, dass ab Schmelzgeschwindigkeiten von $5 \mu\text{m/s}$ zumindest leichte Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht an der fest-flüssig Phasengrenze vorherrschen müssen, da die simulierte Schmelzgeschwindigkeit niedriger ist als die experimentell gemessene und die simulierte Schmelzgeschwindigkeit durch Annahme von Schmelzkonzentrationen im Zweiphasengebiet im Phasendiagramm gesteigert wird. Sie zeigen damit, dass bei natürlicher Konvektion grenzflächenkontrolliertes Schmelzen mit thermodynamischem Ungleichgewicht auftreten kann. Die Ergebnisse früherer Autoren, welche diffusionskontrolliertes Schmelzen bei natürlicher Konvektion zeigen, müssen bezweifelt werden, da sie die Konvektion nur über Kennzahlen der Hydrodynamik, des Wärmetransports und des Massetransports abschätzten konnten und damit nicht quantitative Vorhersagen machen können.

Ob die Konvektion alleine dazu führt, dass thermodynamisches Ungleichgewicht an

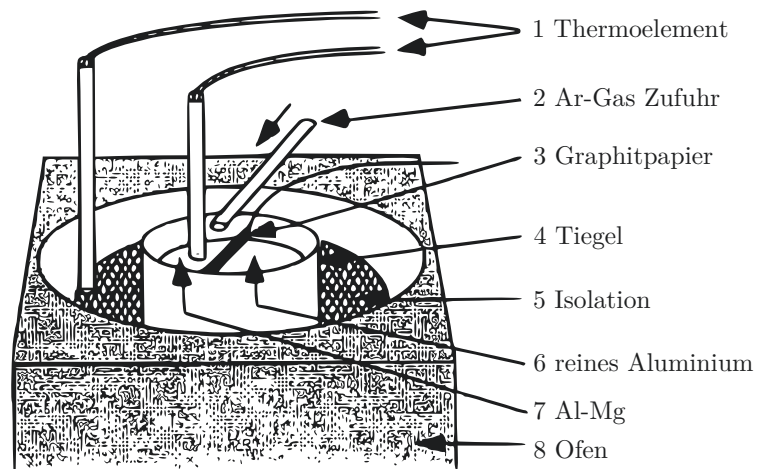


Abbildung 2.3.: Experimenteller Aufbau von Rettenmayr et al. zur Untersuchung des solutalen Schmelzens [90].

der fest-flüssig Phasengrenze vorherrscht, ist durch das Experiment von Rettenmayr et al. nicht zu ermitteln. Für höhere Schmelzgeschwindigkeiten von über $5 \mu\text{m}/\text{s}$ ist nicht auszuschließen, dass auch bei rein diffusivem Stofftransport Ungleichgewicht an der Phasengrenze entsteht.

Das bislang einzige Experiment, das auf rein diffusivem Stofftransport ausgelegt ist, wurde von Lommel und Chalmers durchgeführt (Versuchsaufbau siehe Abbildung 2.4) [66]. Andere Experimente, die diffusionskontrolliertes Schmelzen zeigen, haben immer das Problem, dass natürliche Konvektion nicht verhindert werden kann, wie z.B. in den Experimenten von Ohno und Ishida [76, 86]. Dass der Versuchsaufbau von Lommel und Chalmers frei von Konvektion war, ist allerdings ebenfalls unsicher. Temperaturgradienten und damit thermische Konvektion können alleine durch die unterschiedliche Wärmeleitung der verwendeten Tiegelmateriale entstehen. Trotzdem stellen Lommel und Chalmers diffusionskontrolliertes Schmelzen fest. Die ermittelten Schmelzgeschwindigkeiten liegen zum größten Teil unterhalb der von Rettenmayr et al. gemessenen $5 \mu\text{m}/\text{s}$ und reichen nur zu Beginn des Experiments (bis max. 240 s Versuchszeit) in die Größenordnung von $\mu\text{m}/\text{s}$. Zu Beginn wird die Probe jedoch auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Lommel und Chalmers korrigieren die gemessene Geschwindigkeit der Phasengrenze durch eine Abschätzung einer “effektiven Zeit”. Es ist nicht auszuschließen, dass ein Sprung im chemischen Potential bereits während des Aufheizens weitgehend ausgeglichen wird und damit über weite Teile des Experiments kein grenzflächenkontrolliertes, sondern diffusionskontrolliertes Schmelzen auftritt.

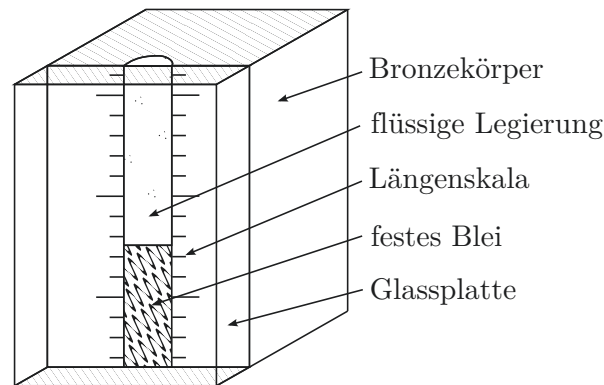


Abbildung 2.4.: Experiment zum solutalen Schmelzen mit reiner Diffusionskontrolle von Lommel und Chalmers [66]. Der dargestellte Versuchsaufbau wird in einen Ofen gestellt und auf die gewählte Temperatur geheizt. Die Bewegung der fest-flüssig Phasengrenze wird durch ein Loch im Ofen beobachtet.

2.1.6. Die fest-flüssig Phasengrenze beim solutalen Schmelzen

Einige der vorgestellten Experimente erzeugen solutales Schmelzen mit einem Festkörper aus einem reinen Metall im Kontakt mit einer Schmelze aus einer Legierung des Metalls. Bei Kontakt des Festkörpers mit der Schmelze entsteht ein Potentialsprung an der Phasengrenze durch die abweichende Konzentration des Festkörpers von der Soliduslinie bzw. durch die Abweichung der Schmelze von der Liquiduslinie (vergleiche Abbildung 2.5). Unter Betrachtung der Gibbs-Energien (siehe Abschnitt 2.2.2) der einzelnen Phasen an der Phasengrenze erkennt man, dass es an der Phasengrenze sowohl eine Triebkraft für Schmelzen als auch für Erstarren gibt [92, 93].

Beim Kontakt der unterschiedlichen Phasen führt der Potentialunterschied zu Diffusion. Im Festkörper werden Legierungsatome weg von der Phasengrenze geführt und in der Schmelze hin zum Festkörper. Die Kinetik entscheidet darüber, welche Phasenumwandlung eintritt. Diffundieren in der Summe mehr Atome zur Phasengrenze als weg von ihr, erfolgt Schmelzen [94]. Dabei kann sich ein Diffusionsprofil ergeben wie in Abbildung 2.5(b) [45, 93].

Der entscheidende Einfluss der Kinetik führt dazu, dass es z.B. trotz geringerer Triebkraft für das Schmelzen im Vergleich zum Erstarren zunächst zum solutalen Schmelzen kommen kann [95]. Auch ist es möglich, dass die Schmelzkonzentration niedriger als die Liquiduskonzentration ist und Schmelzen eintritt bzw. fortbesteht [80, 81]. Es ist somit unerlässlich, bei der theoretischen Beschreibung realer

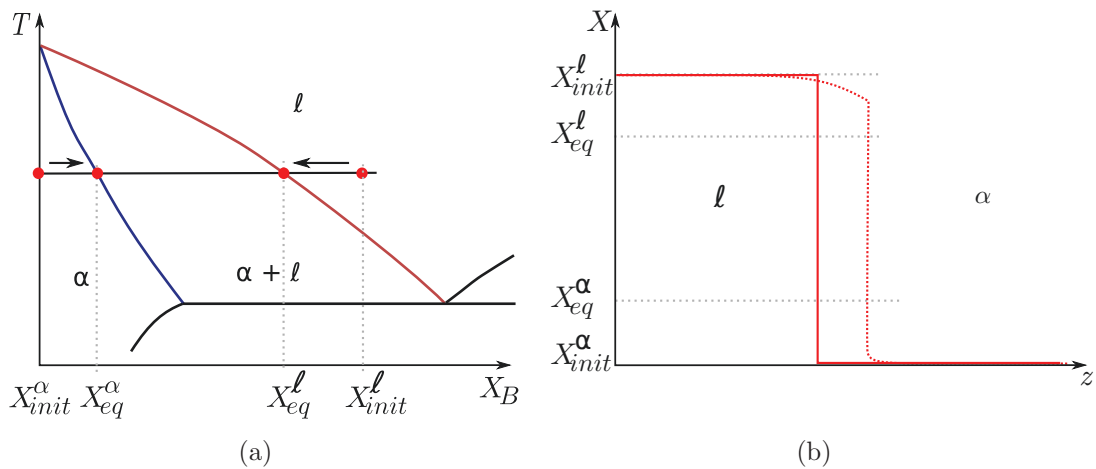


Abbildung 2.5.: (a) Mögliche Ausgangssituation für solutales Schmelzen bei konstanter Temperatur und (b) mögliches Konzentrationsprofil des solutalen Schmelzens.

Prozesse über Simulationsrechnungen das solutale Schmelzen mit thermodynamischem Ungleichgewicht zu beschreiben.

2.2. Modelle und Simulation des Schmelzens

2.2.1. Berücksichtigung der Asymmetrie von Schmelzen und Erstarren

Die Beschreibung von Schmelzprozessen mit Hilfe von Modellen kann nicht symmetrisch zur Erstarrung behandelt werden. Ursache ist die bereits in Abschnitt 2.1.2 angesprochene Asymmetrie zwischen Schmelzen und Erstarren.

Bereits die Bildung eines festen Keims unterscheidet sich von der eines flüssigen Keims nicht nur im Keimbildungsort, sondern auch in der Thermodynamik [96]. Die Keimbildung in reinen Metallen lässt sich durch molekulardynamische Simulation berechnen [97–99] und wurde vor kurzem auch mit der Monte-Carlo Methode simuliert [100]. Anschließendes Keimwachstum lässt sich jedoch nicht durch molekulardynamische Modelle erschließen. Die maximale Größe, die Keime in molekulardynamischen Simulationsrechnungen erreichen, ist durch die aktuell mögliche Rechenleistung auf ca. 1 Millionen Atome beschränkt [101, 102]. Das entspricht einer maximalen Keimgröße von wenigen Nanometern bei einer dreidimensionalen molekulardynamischen Simulation.

Für die Modellierung über mehrere Längenskalen bieten sich Kontinuumsmodelle an. Dabei müssen generell die Unterschiede von Schmelzen und Erstarren auf atomarer Ebene berücksichtigt bleiben. Atome aus dem Festkörper können beim Schmelzen jede beliebige freie Stelle in der Schmelze besetzen. Andererseits ist dies beim Erstarren für Atome aus der Schmelze nicht möglich, da diese nur bestimmte Positionen im Kristallgitter des Festkörpers einnehmen können [103].

Beim Erstarren von Legierungen werden weniger Legierungsatome in den Festkörper eingebaut als in der Schmelze vorhanden sind. Die überschüssigen Atome werden über Diffusion in der Schmelze von der Phasengrenze entfernt. Schmelzen hingegen findet unter einem Mangel an Legierungsatomen an der Phasengrenze statt, welche durch Diffusion in Schmelze und Festkörper zur Phasengrenze transportiert werden müssen (vergleiche Abschnitt 2.1.3 und 2.1.6). Dieser Unterschied kann bei der Berechnung unter der Annahme thermodynamischen Gleichgewichts berücksichtigt werden.

Die im Abschnitt 2.1.5 vorgestellten Experimente zum solutalen Schmelzen zeigen jedoch, dass thermodynamisches Gleichgewicht nicht immer an der fest-flüssig Phasengrenze besteht. Zudem ist Keimwachstum nur möglich, wenn eine Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht vorliegt. Modelle zur raschen Erstarrung berücksichtigen thermodynamisches Ungleichgewicht, lassen sich aber i.d.R. nicht direkt auf das Schmelzen übertragen. Diese Modelle betrachten nur die Diffusion in der Schmelze und vernachlässigen die Diffusion im Festkörper [104–108]. Eine direkte symmetrische Betrachtung des Schmelzprozesses müsste die Diffusion in der Schmelze vernachlässigen, was aber aufgrund der drei bis vier Größenordnungen schnelleren Diffusion in der Schmelze nicht realistisch ist.

2.2.2. Thermodynamische Modelle des Schmelzens und Simulation

Eine grundlegende thermodynamische Betrachtung des Schmelzens machen bereits Baker und Cahn 1971 [109]. In ihren Überlegungen beschreiben sie, um welchen Beitrag die Gibbs-Energie gesenkt wird, wenn eine Schicht einer binären Legierung mit dem Molenbruch der B-Atome X^i aus der Phase γ in eine andere Phase β übergeht. Es wird sich dabei auf den rein chemischen Beitrag der Phasenumwandlung beschränkt.

Die Änderung der Gibbs-Energie ergibt sich aus

$$\Delta G^{tot} = (1 - X^i) (\mu_A^\gamma - \mu_A^\beta) + X^i (\mu_B^\gamma - \mu_B^\beta) \quad (2.1)$$

mit μ_K^ϕ dem chemischen Potential der Atomsorte K ($K = A/B$ -Atome) in der Phase ϕ ($\phi = \gamma, \beta$). Diese Betrachtung ermöglicht ihnen alle thermodynamisch unsinnigen Möglichkeiten des Phasenübergangs bei Verlust des thermodynamischen Gleichgewichts an der Phasengrenze auszuschließen, aber keine genaue Definition der zu erwartenden Konzentrationen oder der Geschwindigkeit, mit der die Phasenumwandlung voranschreitet.

Einen möglichen Weg, rasche Erstarrung unter Verlust des thermodynamischen Gleichgewichts zu berechnen, zeigen Baker und Cahn mit der klassischen Nichtgleichgewichtsthermodynamik [110–112]. Sie nehmen für die stationäre rasche Erstarrung zwei unabhängige Prozesse an der Phasengrenze an, zum einen die Bewegung der Phasengrenze durch den Fluss von Atomen J_{BC}^m und zum anderen die Umverteilung von Legierungsatomen durch den Fluss J_{BC}^t . Die beiden Flüsse werden nach klassischer Nichtgleichgewichtsthermodynamik direkt proportional mit ihren zugehörigen Triebkräften gesetzt.

$$\begin{aligned} J_{BC}^m &= L_m D^m \\ J_{BC}^t &= L_t D^t \end{aligned} \quad (2.2)$$

Um ihrer Annahme zu verifizieren, vergleichen sie die Definition ihrer Flüsse mit denen der einzelnen Atome, welche aus Gleichung (2.1) hergeleitet werden können. Die Flüsse der Atome über die Phasengrenze von der Schmelze ℓ zum Festkörper α ist

$$\begin{aligned} J_A &= L_{AA} \Delta\mu_A + L_{AB} \Delta\mu_B \\ J_B &= L_{BA} \Delta\mu_A + L_{BB} \Delta\mu_B \end{aligned} \quad (2.3)$$

mit den Triebkräften $\Delta\mu_A = (\mu_A^\ell - \mu_A^\alpha)$ und $\Delta\mu_B = (\mu_B^\ell - \mu_B^\alpha)$. Die beiden Flüsse der Atome sind gekoppelt über die Koeffizienten L_{AB} und L_{BA} . Nach Onsager müssen diese Koeffizienten gleich groß sein ($L_{AB} = L_{BA}$) [113]. Baker und Cahn gelingt es nicht, die Flüsse aus Gleichung (2.3) so umzustellen, dass die Bedingung von

Onsager in den Gleichungen (2.2) gilt. Erst Caroli et al. [114] beweisen, dass für beide Definitionen der Flüsse an der Phasengrenze die Onsager-Bedingung erfüllt ist.

In der Folge wurden Modelle zur raschen Erstarrung entwickelt, welche die Ansätze von Baker und Cahn zum Teil aufgreifen (ein Vergleich der Modelle ist im Anhang 5.1 zu finden). Aziz und Kaplan [104] koppeln den Ansatz der Umverteilung der Legierungsatome an der Phasengrenze mit Überlegungen zur Kinetik und Beschaffenheit der fest-flüssig Phasengrenze [115, 116], um die Kinetik zu definieren. Daraus leiten sie ein Erstarrungsmodell her mit zwei verschiedenen Varianten. In ihrer Auffassung ist die Bewegung der Phasengrenze und damit der Fluss J^m eine Folge der Änderung der Gibbs-Energie bei der Phasenumwandlung ΔG^{tot} . Diese Variante des Modells bezeichnen sie als “without solute drag”. Ihr Modell ist in der Lage, den Verteilungskoeffizient k_v , das Verhältnis der Konzentration des Festkörpers zur Konzentration der Schmelze, abhängig von der Geschwindigkeit der Phasengrenze zu berechnen. Im Vergleich mit experimentell ermittelten Verteilungskoeffizienten fand man für geringe Geschwindigkeiten eine gute Übereinstimmung mit den vom Modell vorhergesagten Verteilungskoeffizienten [117–121].

Für den zweiten Ansatz “with solute drag”, der ähnlich dem von Baker und Cahn ist (nutzt Gleichung (2.2)), kommen sie zu dem Schluss, dass dieser nicht physikalisch sinnvoll ist und nicht den Onsager Bedingungen genügt [122]. Hillert diskutiert diese Schlussfolgerung erneut in einem Übersichtsartikel zur raschen Erstarrung [107] und findet keine Beweise für die Richtigkeit dieser Annahme. Vielmehr kommt er zu dem Schluss, dass die Variante “without solute drag” nicht den Onsager-Bedingungen genügt.

Ein vollständige Zwangseinlagerung (“Solute Trapping”) - der Verteilungskoeffizient k_v wird eins - wird im Modell von Aziz und Kaplan nur für unendlich hohe Erstarrungsgeschwindigkeiten voraus gesagt. Verschiedene Autoren [123–125] zeigen jedoch, dass bereits endliche Geschwindigkeiten zu einer vollständigen Zwangseinlagerung führen können. Mit der Einführung erweiterter Nichtgleichgewichtsthermodynamik beschreiben Galenko und Sobolev die rasche stationäre Erstarrung [105, 106]. Ist die Geschwindigkeit der Phasengrenze größer als die maximale Diffusionsgeschwindigkeit, tritt vollständige Zwangseinlagerung auf. Bestätigung für das Modell findet sich im Vergleich mit den experimentellen Daten für die rasche Erstarrung im System Si-As [105, 106, 121] und mit molekulardynamischen Simulationsrechnungen [126].

Eine erweiterte thermodynamische Betrachtung machen Hillert und Rettenmayr

[92, 107]. Sie entwickeln den Ansatz von Baker und Cahn, d.h. zwei unabhängiger Prozesse an der fest-flüssig Phasengrenze, weiter, so dass eine allgemeine thermodynamische Betrachtung der Phasenumwandlung möglich wird. Sie beschreiben, um welchen Betrag die Gibbs-Energie gesenkt wird, wenn die Phasengrenze sich bewegt und Legierungsatome umverteilt werden. Die Bewegung der fest-flüssig Phasengrenze senkt die Gibbs-Energie um

$$\Delta G^m = (1 - X^\gamma) (\mu_A^\gamma - \mu_A^\beta) + X^\gamma (\mu_B^\gamma - \mu_B^\beta). \quad (2.4)$$

Die Umverteilung der Atome senkt die Gibbs-Energie um

$$\Delta G^t = (X^\gamma - X^i) (\mu_A^\gamma - \mu_A^\beta - \mu_B^\gamma + \mu_B^\beta), \quad (2.5)$$

wenn Atome an oder über die Phasengrenze ausgetauscht werden, um Unterschiede im chemischen Potential in beiden Phasen auszugleichen. Das Verhältnis an A- und B-Atomen, welche die Phase wechseln wird über den Molenbruch der B-Atome X^i beschrieben. X^γ und X^β beschreiben die Konzentration an B-Atomen der jeweiligen Phase an der Phasengrenze. Die gesamte Gibbs-Energie ergibt sich aus der Summe der einzelnen Teilprozesse $\Delta G^{tot} = \Delta G^m + \Delta G^t$.

In ihren Arbeiten entwickeln Buchmann und Rettenmayr [127–129] das Modell für die Erstarrung weiter und koppeln die Thermodynamik der Phasengrenze von Hillert und Rettenmayr mit den auftretenden Teilchenströmen an der Phasengrenze. Damit ist es möglich den Übergang von lokalem thermodynamischen Ungleichgewicht (Potentialsprung an der Phasengrenze) zu lokalem thermodynamischen Gleichgewicht (gleiche chemische Potentiale in beiden Phasen an der Phasengrenze) zu berechnen [128]. Mit einer Beschränkung auf stationäre Erstarrung wird das Modell verglichen mit Experimenten zur raschen Erstarrung [117, 127]. Die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Verteilungskoeffizienten ist dabei ähnlich gut wie die des Modells von Aziz und Kaplan.

Neben den Annahmen zur Thermodynamik von Baker und Cahn wurden in der Folge auch andere Modellansätze für die Berechnung der raschen Erstarrung gewählt. Jackson berechnet den Verteilungskoeffizient über ein Monte-Carlo-Modell [108, 130]. Aziz stellt jedoch dar, dass Monte-Carlo-Modelle bislang an der konsistenten Beschreibung der physikalischen Kopplung unterschiedlicher Atomsorten scheitern [131]. Molekular-dynamische Simulationsrechnungen [126, 132] bieten Einblicke in die rasche Erstarrung, müssen sich jedoch derzeit noch auf kurze Zeitskalen und nied-

rige Teilchenanzahl beschränken. Die Berechnungen von Phasenfeldmodellen erreichen, je nach zugrunde liegendem thermodynamischem Ansatz, eine ähnlich gute Übereinstimmung des Verteilungskoeffizienten mit experimentellen Daten wie das Modell von Aziz und Kaplan [133–135] oder Galenko und Sobolev [136].

Zur Modellierung von Schmelzprozessen binärer Legierungen mit thermodynamischem Ungleichgewicht an der Phasengrenze wurden bislang nur wenige Modelle veröffentlicht. Den ersten Ansatz zeigen Rettenmayr et al. mit der Modellierung des solutalen Schmelzens [91]. Die festgestellte Differenz der ermittelten Schmelzgeschwindigkeiten aus Experimenten und Simulationsrechnungen mit lokalem thermodynamischem Gleichgewicht an der Phasengrenze wurde quantifiziert. Das Modell basiert im Wesentlichen auf Annahmen aus der Theorie zur raschen Erstarrung. Die Annahmen sind zum Großteil empirisch hergeleitet und müssen noch physikalisch fundiert untersetzt werden.

Ein Modell zum solutalen Schmelzen veröffentlichten Gamsjäger et al. [95] und simulieren darin ebenfalls die Experimente von Rettenmayr et al. [81, 91]. Das Kriterium für die Auswahl der Konzentrationen an der Phasengrenze und deren Geschwindigkeit ist die Maximierung der Entropieproduktion [137, 138]. Die Geschwindigkeit der Phasenumwandlung berechnen sie mit

$$v = M_G \Delta G^{tot} \quad (2.6)$$

mit M_G der Mobilität der Phasengrenze. Damit folgen sie dem Modell von Aziz und Kaplan in der Variante “without solute drag”. Die exakte Simulation der Versuchsbedingungen ist mit dem verwendeten Modell nicht möglich, da nur diffusiver Stofftransport berücksichtigt wird. Die Erhöhung des präexponentiellen Faktors des Diffusionskoeffizienten der Schmelze wird jedoch genutzt, um den Einfluss von Konvektion auf die Geschwindigkeit der Phasengrenze abzuschätzen. Das dem Modell zugrunde liegende Prinzip der Entropieproduktionsmaximierung ist eine nicht unumstrittene Möglichkeit, Phasenumwandlungen zu simulieren. Nicht zwangsläufig wird der maximale Entropieumsatz in einem Prozess erreicht [139] und das Kriterium der Entropieproduktionsmaximierung ist eher ein mathematisches Werkzeug als eine physikalische Gesetzmäßigkeit [138], auch wenn es erfolgreich auf rasche Phasenumwandlungen angewandt wurde [140].

Die allgemein formulierte Ungleichgewichtsthermodynamik des Modells von Hillert und Rettenmayr erlaubt die Berechnung des Schmelzens und des Erstarrens [92].

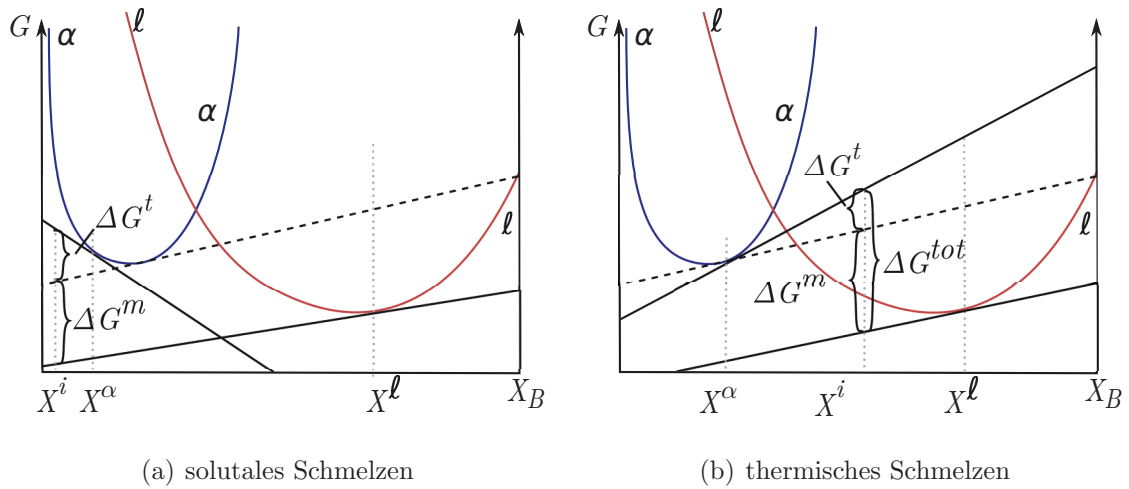


Abbildung 2.6.: Bestimmung der Änderung der Gibbs-Energie über eine Tangentenkonstruktion für den Fall des solutalen (a) und thermischen Schmelzens (b) einer Menge von Atomen mit der Konzentration X^i .

Darauf aufbauend berechnen Buchmann und Rettenmayr [141] stationäres Schmelzen. Die umgesetzten Gibbs-Energien ΔG^t und ΔG^m werden als die Triebkräfte für die thermodynamischen Flüsse angesehen. Mit Hilfe von Tangentenkonstruktionen an realen Gibbs-Energie Kurven wird die Größe der umgesetzten Gibbs-Energie bestimmt. Für das solutale Schmelzen und das thermische Schmelzen ergeben sich dabei unterschiedliche Tangentenkonstruktionen, wie in Abbildung 2.6 zu sehen ist. Zur Bestimmung der Konzentrationen und der Geschwindigkeit der Phasengrenze nutzen sie als Lösungsansatz eine Kopplung aus Kinetik und Massenbilanz an der Phasengrenze. Die aus der Nichtgleichgewichtsthermodynamik hergeleiteten thermodynamischen Flüsse J^m und J^t werden äquivalenten aus der Massenbilanz berechneten Flüssen gegenübergestellt und müssen gleich groß sein. Dadurch gelingt eine konsistente Beschreibung der Konzentration und Geschwindigkeit der Phasengrenze.

Die Möglichkeit des Modells, den Übergang von thermodynamischem Ungleichgewicht zu thermodynamischem Gleichgewicht zu berechnen, macht es interessant für eine weitere Betrachtung, um reale Fälle des solutalen und thermischen Schmelzens zu beschreiben, welche weit entfernt von stationärem Schmelzen ablaufen.

2.3. Zusammenfassung und Problemstellung

Das Wissen über Schmelzprozesse ist im Vergleich zur vielfach untersuchten Erstarrung gering. Dabei findet während technischer Erstarrungsprozesse Schmelzen statt. Eine Abweichung vom lokalen thermodynamischen Gleichgewicht kann beim Schmelzen schon bei viel geringeren Geschwindigkeiten der Phasenumwandlung auftreten als beim Erstarren. Eine Beschreibung des Schmelzens durch Simulationsrechnungen mit lokalem thermodynamischen Gleichgewicht kann so zu fehlerhaften Einschätzungen des Schmelzprozesses führen. Eine genaue Beschreibung ist jedoch wünschenswert, um technische Schmelz- und Erstarrungsprozesse zu verbessern.

Eine direkte Untersuchung der fest-flüssig Phasengrenze, um die Abweichung vom lokalen thermodynamischen Gleichgewicht zu bestimmen, ist heutzutage noch nicht möglich. Simulationen bieten hier die einzige Möglichkeit, das Verständnis des Schmelzens zu erweitern.

Eine Möglichkeit, sowohl thermisches als auch solutales Schmelzen binärer Legierungen fern vom Gleichgewicht zu berechnen, bieten die thermodynamischen Grundlagen von Hillert und Rettenmayr. Im Folgenden soll das darauf aufbauende Erstarrungsmodell auf Schmelzprozesse erweitert werden, um verschiedene Arten des Schmelzens zu simulieren. Die Aspekte der Asymmetrie, die das Modell zwischen Erstarren und Schmelzen zeigen muss, werden diskutiert.

Bisherige Experimente können dabei nur bedingt zur Verifizierung des Schmelzmodells beitragen. Auf Basis der experimentellen Vorgehensweise von Rettenmayr et al. [90,91] bietet sich ein Experiment mit Indium in Kontakt mit einer Indium-Zinn-Legierung an. Aufgrund der geringen Unterschiede der Dichte der beiden Metalle ist ein rein diffusiver Stofftransport zu erwarten. Die Möglichkeit des Experiments, die Schmelzgeschwindigkeit zeitlich aufgelöst zu ermitteln, kann genutzt werden, um das neue Schmelzmodell zu verifizieren und die Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht zu quantifizieren. Außerdem soll das Modell dazu genutzt werden, das thermische Schmelzen eines überhitzten Festkörpers zu berechnen.

3. Modellierung der Phasenumwandlung fest zu flüssig

3.1. Grundlagen des Modells

Die Modellierung der Erstarrung durch das Modell von Buchmann und Rettenmayr [128] fußt auf der Kopplung von Massenbilanz und kinetischen Modellen der Phasengrenze. Die Umstellung auf Schmelzen erfordert eine Herleitung der Flüsse mit Hilfe der Nichtgleichgewichtsthermodynamik aus der theoretischen Betrachtung von Hillert und Rettenmayr über eine sich bewegende Phasengrenze [92]. Diese beschreibt die Änderung der Gibbs-Energie beim Schmelzen von binären Legierungen. An der Phasengrenze werden die von Hillert und Rettenmayr vorgeschlagenen Teilprozesse, zum einen die Bewegung zum anderen die Umverteilung von Legierungsatomen an der Phasengrenze, angenommen. Für diese werden mit der Nichtgleichgewichtsthermodynamik kinetische Modelle für die Flüsse an der Phasengrenze erstellt. Über die Berechnung der Diffusion in beiden Phasen können mit Hilfe der Massenbilanz der fest-flüssig Phasengrenze Teilchenflüsse hergeleitet werden, welche äquivalent zu den Flüssen der kinetischen Modelle sind. Wenn die Flüsse, die mit der Massenbilanz hergeleitet wurden gleich denen der kinetischen Modelle sind, ist eine konsistente Beschreibung der Phasengrenze gegeben.

3.1.1. Kinetik der fest-flüssig Phasengrenze

Die Herleitung der Flüsse an der Phasengrenze ist mit Hilfe der klassischen Nichtgleichgewichtsthermodynamik möglich, wie sie bereits von anderen Autoren für die rasche Erstarrung genutzt wurde [107, 127, 142, 143]. Im Folgenden wird die Kinetik des Schmelzens einer binären Legierung mit scharfer Phasengrenze hergeleitet. Zur Vereinfachung der mathematischen Darstellung werden die Konzentrationen in Molenbrüchen formuliert und auf die gelöste Komponente B bezogen. Der Molenbruch

der A-Atome ergibt sich dann aus $X_A = (1 - X_B)$.

Nach der klassischen Nichtgleichgewichtsthermodynamik ist die Summe der Produkte der in einem System auftretenden Flüsse J_n und deren verursachender Triebkräfte D_n gleich der Entropieproduktion im betrachteten System [110, 111, 138].

$$T \frac{1}{A} \frac{dS}{dt} = \sum_n D_n J_n \quad (3.1)$$

In einem geschlossenen System, das sowohl isotherm als auch isobar ist, ergibt sich die Entropieproduktion aus der freien Enthalpie [112, 144]

$$\frac{1}{A} \frac{dS}{dt} = -\frac{1}{T} \frac{dG}{dt} > 0. \quad (3.2)$$

Beim Umsatz von einem Mol Festkörper α zu Schmelze ℓ gilt $\Delta G^{tot} = \Delta G^m + \Delta G^t$ (siehe Gleichung (2.1), (2.4) und (2.5)).

Unter Berücksichtigung der Aufteilung in zwei Teilprozesse ergibt sich die Entropieproduktion beim Fortschreiten der Phasengrenze der Fläche A mit der Geschwindigkeit v beim Schmelzen

$$T \frac{1}{A} \frac{dS}{dt} = \frac{v}{V_m} ((1 - X^\alpha) \Delta \mu_A + X^\alpha \Delta \mu_B) + \frac{v}{V_m} (X^\alpha - X^\ell) (\Delta \mu_A - \Delta \mu_B) \quad (3.3)$$

mit $\Delta \mu_K = \mu_K^\alpha - \mu_K^\ell$ dem Sprung des chemischen Potentials der Atomsorte K an der Phasengrenze zwischen Festkörper α und Schmelze ℓ , mit X^α der Konzentration des Festkörpers und X^ℓ der Konzentration der Schmelze an der Phasengrenze. Das molare Volumen V_m wird als gleich für beide Phasen betrachtet. Die Flüsse können in Gleichung (3.3) als Konsequenz der Triebkräfte und entsprechend der von Hillert und Rettenmayr vorgeschlagenen Prozesse identifiziert werden. Das Fortschreiten der Phasengrenze ergibt sich durch den Übergang von Atomen aus dem Festkörper in die Schmelze

$$J^m = \frac{v}{V_m} = J_A + J_B \quad (3.4)$$

mit den Flüssen der einzelnen Atomsorten J_A , J_B . Die Umverteilung der Legierungsatome über die Phasengrenze wird berücksichtigt im Fluss

$$J^t = \frac{v}{V_m} (X^\alpha - X^\ell), \quad (3.5)$$

welcher den Potentialunterschied an der Phasengrenze ausgleicht und gleich groß sein

muss wie der Diffusionsstrom im Festkörper.

Aus der Definition der Entropieproduktion ergeben sich die Triebkräfte. Für das Fortschreiten der Phasengrenze ergibt sich

$$D^m = (1 - X^\alpha)\Delta\mu_A + X^\alpha\Delta\mu_B \quad (3.6)$$

und für die Umverteilung der Legierungsatome die Triebkraft

$$D^t = \Delta\mu_A - \Delta\mu_B. \quad (3.7)$$

Die Triebkraft der Bewegung der Phasengrenze D^m ist gleich der freien Enthalpie ΔG^m , wohingegen die Triebkraft der Umverteilung D^t nur einen Teil der freien Enthalpie ΔG^t darstellt.

Die Flüsse sind eine direkte Folge der Triebkräfte. Bei einer geringen Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht kann der als exponentiell angenommene Zusammenhang zwischen Triebkraft und Fluss als lineare Funktionen der Triebkräfte beschrieben werden

$$J_i = \sum_j L_{ij} D_j \quad (3.8)$$

mit den Koeffizienten L_{ij} . Aufgrund der Entropieproduktion $\frac{dS}{dt} > 0$ gilt für die Koeffizienten $L_{ij} > 0$. Zusätzlich werden die von Hillert und Rettenmayr dargestellten Teilprozesse als unabhängig voneinander angenommen, d.h. jeder Fluss hat nur eine zugehörige Triebkraft. Daraus ergibt sich

$$J^m = \frac{1}{V_m} M \cdot D^m \quad (3.9)$$

mit der Mobilität M und

$$J^t = \frac{1}{V_m} L \cdot D^t \quad (3.10)$$

mit dem kinetischen Koeffizienten L .

Die gleiche Definition für den Zusammenhang von Flüssen und Triebkräften gibt es in Modellen zur raschen Erstarrung ebenfalls. Die Koeffizienten M und L der kinetischen Modelle für die zwei Flüsse J^m und J^t werden für das Schmelzen zunächst analog zum Erstarren benutzt. Die Mobilität M ergibt sich aus der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit v_0 , welche i.d.R. als ähnlich groß angenommen wird wie

die Schallgeschwindigkeit in der Schmelze [104, 141, 145, 146]

$$M = \frac{v_0}{RT} \quad (3.11)$$

mit der universellen Gaskonstante R . Der kinetische Koeffizient L wird analog zu Gleichung (3.11) benutzt und über die Diffusionsgeschwindigkeit in der Phasengrenze v_D beschrieben.

$$L = \frac{v_D}{RT} \quad (3.12)$$

Die Diffusionsgeschwindigkeit wird im einfachsten Falle definiert über die Dicke der Phasengrenze a_0 und den Diffusionskoeffizienten D_i in der Phasengrenze [104, 141].

$$v_D = \frac{D_i}{a_0} \quad (3.13)$$

Für den Diffusionskoeffizienten in der Phasengrenze wird hier angenommen, dass er dem Diffusionskoeffizienten in der Schmelze entspricht ($D_i = D_\ell$).

3.1.2. Massenbilanz der fest-flüssig Phasengrenze

Die Geschwindigkeit der Phasengrenze bzw. der Fluss J^m kann aus Überlegungen zur Massenerhaltung an der Phasengrenze hergeleitet werden. In einem geschlossenen System mit dem Diffusionsstrom der Komponente B im Festkörper J^α und in der Schmelze J^ℓ , ergibt sich eine Phasenumwandlung in positiver x-Richtung. In einem kartesischen Koordinatensystem ergibt sich die Geschwindigkeit der Phasengrenze zu

$$\frac{v}{V_m} = -J^m = \frac{J^\ell - J^\alpha}{X^\ell - X^\alpha}. \quad (3.14)$$

Der Diffusionsstrom der Komponente A J_A^α, J_A^ℓ ist dem der Komponente B entgegengesetzt. $J^\alpha = -J_A^\alpha$ und $J^\ell = -J_A^\ell$

Ebenfalls kann die Konzentration X^i der Menge an Atomen, welche die Phase wechseln, durch die Massenbilanz an der Phasengrenze definiert werden [94]

$$X^i = \frac{X^\ell J^\alpha - X^\alpha J^\ell}{J^\alpha - J^\ell} \quad (3.15)$$

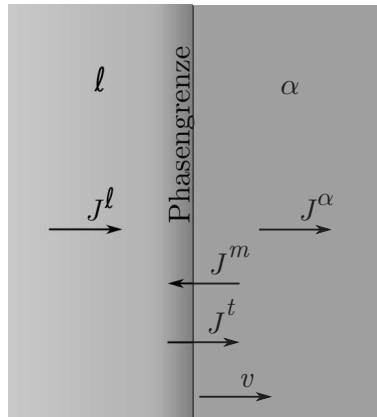


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung der fest-flüssig Phasengrenze mit den auftretenden Flüssen.

3.1.3. Die Bedingungen für die fest-flüssig Phasengrenze

Laut Cahn ist Thermodynamik die "Wissenschaft des Unmöglichen" [109]. Die auf der Thermodynamik aufbauende Kinetik der Gleichungen (3.9) und (3.10) ist nicht in der Lage, Vorhersagen über die genaue Größe von J^m und die genaue Größe und Richtung von J^t zu treffen. Mit den kinetischen Modellen und der Massenbilanz stehen jedoch Mittel zur Verfügung, eine konkrete Lösung für die Prozesse an der Phasengrenze zu erhalten.

Die Geschwindigkeit der Phasengrenze ist über die Gleichung (3.9) und (3.14) definiert. Jede Gleichung ist einzeln lösbar. Eine konsistente Beschreibung der Prozesse an der Phasengrenze wird jedoch nur erreicht, wenn

$$v = M \cdot D^m = \left| \frac{J^\ell - J^\alpha}{X^\ell - X^\alpha} V_m \right|. \quad (3.16)$$

Ebenso können für die Umverteilung der Legierungsatome die Gleichungen (3.10) und (3.5) eingesetzt werden. Für die konsistente Beschreibung der Phasengrenze muss dann gelten

$$J^t = \frac{1}{V_m} L \cdot D^t = \left| \frac{v}{V_m} (X^\alpha - X^i) \right|. \quad (3.17)$$

Es existiert nur ein physikalisch sinnvolles Wertepaar X^ℓ , X^α und eine Geschwindigkeit der Phasengrenze v , welche simultan Gleichungen (3.9) und (3.14) so wie Gleichungen (3.10) und (3.5) erfüllen.

3.1.4. Finite Differenzen Algorithmus und Massenbilanz an der Phasengrenze

Zur Lösung der beiden Bedingungen (3.16) und (3.17) muss die Diffusion in beiden beteiligten Phasen beschrieben werden. Dazu ist die differentielle Massenbilanz an der Phasengrenze zu erfüllen. Für das Schmelzen lässt sich Gleichung (3.14) umschreiben zu

$$D_\alpha \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z^*} - D_\ell \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z^*} = (X^\ell - X^\alpha) \cdot \frac{v}{V_m}. \quad (3.18)$$

In dieser Arbeit wird die Berechnung der Diffusion und der Massenbilanz der bewegten Phasengrenze für eine eindimensionale ebene und dreidimensionale kugelsymmetrische Geometrie der Phasengrenze mit der impliziten Finite-Differenzen-Methode (FDM) [147, 148] vorgenommen.

Das Konzentrationsprofil von Schmelze und Festkörper wird diskretisiert. Die Konzentration ist auf Knotenpunkten definiert wobei an der Phasengrenze auf einem einzigen Knoten j zwei Konzentrationen bekannt sein müssen. Die Knoten links von der Phasengrenze sind der Schmelze zugeordnet und die rechts dem Festkörper (Abbildung 3.2). Die Konzentrationsentwicklung mit jedem Zeitschritt Δt in jedem Knoten i kann für eine ebene Phasengrenze ($n = 1$) [149] und für sphärische Geometrie ($n = 3$) beschrieben werden durch:

$$D_\phi \left\{ (z_i^+)^{(n-1)} \frac{(c_{i+1} - c_i)}{(z_{i+1} - z_i)} - (z_i^-)^{(n-1)} \frac{(c_i - c_{i-1})}{(z_i - z_{i-1})} \right\} = \frac{1}{n} \frac{(c_i - c_i^0)}{\Delta t} ((z_i^+)^n - (z_i^-)^n) \quad (3.19)$$

mit D_ϕ dem Diffusionskoeffizienten in der Phase ϕ ($\phi = \alpha, \ell$), c_i^0 der Konzentration am Knoten i zum Zeitpunkt t_0 vor dem Zeitschritt Δt und c_i der Konzentration am Knoten nach dem Zeitschritt Δt . z_i^+ und z_i^- definieren die Position des Volumens, in welcher die Konzentration des Knotenpunktes gilt.

Dem Knoten j der Phasengrenze ist die Konzentration der Schmelze und des Festkörpers zugeordnet. Im Raum von z_j^- bis z_j ist dem Knoten die Konzentration der Schmelze c_j zugewiesen und von z_j bis z_j^+ die des Festkörpers $c_j^\alpha = k \cdot c_j$. Jeden Zeitschritt Δt bewegt sich der Knoten der Phasengrenze um einen Knoten nach rechts zum Knoten $j + 1$. Die doppelte Belegung des Knotens der Phasengrenze muss bei der Bewegung der Phasengrenze in der Massenbilanz bedacht werden. Die neue Konzentration des Knotens j , dem alten Knoten der Phasengrenze, nach dem Zeitschritt Δt wird über Gleichung (3.19) berechnet. Dies berücksichtigt jedoch nicht,

Phasengrenze aus definiert. Dadurch ist es möglich, mit moderater Knotenanzahl die Diffusion in Festkörper und Schmelze mit guter Genauigkeit zu beschreiben. Außerdem ist es möglich, steile Konzentrationsgradienten aufzulösen, die für die langsame Diffusion im Festkörper zu erwarten sind.

3.1.5. Die Geschwindigkeit der Phasengrenze im Finite Differenzen Algorithmus

Der Abstand der Knoten ist im vorliegenden Modell vorgegeben. Die Zeit Δt , in der sich die Phasengrenze vom Knoten j bei z_j zum Knoten $j + 1$ bei z_{j+1} bewegt, jedoch nicht. Diese wird über die Geschwindigkeit der Phasengrenze v zum Zeitpunkt t bestimmt.

$$\Delta t = \frac{z_{j+1} - z_j}{v(t)} \quad (3.21)$$

Der Zeitschritt schlägt sich in der Berechnung der Diffusionsströme durch Gleichung (3.19) nieder und verändert die Konzentrationen der Phasengrenze.

Für den ersten Schritt der Phasengrenze auf den nachfolgenden Knoten ist die Geschwindigkeit der Phasengrenze nicht bekannt, diese kann nur über Gleichung (3.9) abgeschätzt werden. Beim real auftretenden Schmelzen wird sich die Geschwindigkeit zu einem Zeitpunkt t zu einem späteren Zeitpunkt $t + \Delta t$ verändern. Jedoch wird bei der FDM als Abschätzung zunächst eine konstante Geschwindigkeit für jeden Zeitschritt, in der sich die Phasengrenze von Knoten zu Knoten bewegt, angesetzt. Sinkt die Geschwindigkeit der Phasengrenze während eines Schrittes zum nächsten Knoten muss die Veränderung der Geschwindigkeit berücksichtigt werden, sonst können die Werte für J^t und J^m aus den kinetischen Modellen (Gleichung (3.9) und (3.10)) und der Massenbilanz (Gleichung (3.5) und (3.14)) nicht gleich sein.

Die Abweichung zwischen der Geschwindigkeit zum Zeitpunkt t zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ wird über einen Faktor κ beseitigt, dieser verändert den Zeitschritt Δt über eine Iteration so, dass die Veränderung der Geschwindigkeit beim Schritt von j auf $j + 1$ berücksichtigt wird. Dazu wird Gleichung (3.21) verändert und über

$$\Delta t = \frac{z_{j+1} - z_j}{\kappa \cdot v(t)} \quad (3.22)$$

die Zeit für den Schritt berechnet.

In der Regel fällt die Anpassung des Zeitschritts zu Beginn des Schmelzens, auf-

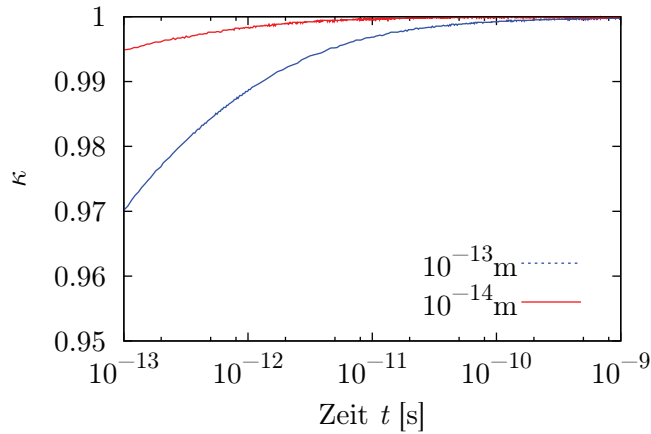


Abbildung 3.3.: Veränderung des Korrekturfaktors κ für den Zeitschritt während der Simulation des Schmelzens für zwei verschiedene Knotenabstände an der Phasengrenze.

grund einer höheren Geschwindigkeitsveränderung, stärker aus. Die Anpassung des Zeitschritts wird mit der Zeit geringer. Abbildung 3.3 zeigt die Entwicklung von κ beispielhaft für Simulationsrechnungen, wie sie im Ergebnisteil besprochen werden. Ein größerer Abstand der Knoten an der Phasengrenze führt dabei zu einer größeren Korrektur der Geschwindigkeit über κ . Beispielhaft ist dies in Abbildung 3.3 gezeigt für unterschiedliche Knotenabstände bei der Simulation.

3.1.6. Lösung der Gleichungen für die Phasengrenze

Mit Hilfe der Diffusionsrechnung über die FDM können verschiedene mögliche Konzentrationen in den beiden Phasen an der Phasengrenze berechnet werden. Nicht jede beliebige Festkörper- und Schmelzkonzentration kann auftreten, da die Konzentrationen über den Verteilungskoeffizienten k (Gl. (3.20)) miteinander verknüpft sind. Eine Variation von k führt zu verschiedenen Konzentrationen an der Phasengrenze in Schmelze und Festkörper. Gleichzeitig wird über κ die Geschwindigkeit der Phasengrenze angepasst.

Mit einem Bisektionsalgorithmus wird der Verteilungskoeffizient k bestimmt, der zu Konzentrationen der Phasengrenze führt, bei denen die Gleichungen (3.5) und (3.10) gleichzeitig erfüllt sind. Die numerische Behandlung des Problems erfolgt so, dass der Unterschied beider Gleichungen unterhalb eines Schwellenwertes liegen muss, also

$$\epsilon_J > \frac{1}{V_m} L \cdot D^t - \left| \frac{v}{V_m} (X^\alpha - X^i) \right|. \quad (3.23)$$

Der Schwellenwert ϵ_J wird i.d.R. auf $10^{-8} \text{ mol/m}^2\text{s}$ gesetzt, für schnellere Rechenergebnisse auch höher, allerdings immer um mindestens vier Größenordnungen kleiner als der Fluss J^t .

Die möglichen Konzentrationen, die mit Gleichung (3.17) identifiziert wurden, werden für die Gleichungen (3.9) und (3.14) verwendet. Nur wenn auch diese Gleichungen gleichzeitig erfüllt sind, ist eine konsistente Lösung gegeben. Die Genauigkeit, mit der die Gleichungen (3.9) und (3.14) identische Ergebnisse liefern ist ebenfalls durch die Numerik beschränkt und erfordert die Einführung eines zweiten Schwellenwertes.

$$\epsilon_v > M \cdot D^m - \left| \frac{J^\ell - J^\alpha}{X^\ell - X^\alpha} V_m \right|. \quad (3.24)$$

ϵ_v ist wie ϵ_J konstant und wird i.d.R. auf 10^{-12} m/s gesetzt.

Die Erfüllung der Bedingungen erfordert zwei Iterationsschleifen mit Bisektionsalgorithmen, die voneinander abhängig sind. Dabei kann zuerst auch κ ermittelt werden, um die Bedingung für die Geschwindigkeit der Phasengrenze zu erfüllen. Dies wird unter anderem nötig, weil die Richtungsabhängigkeit des Umverteilungsflusses J^t in den Termen in Gleichung (3.17) eine numerische Lösung erschwert.

3.1.7. Keimbildung und Wachstum von Schmelze

Bei der Erstarrung führt der Gibbs-Thomson Effekt zu einem Krümmungsdruck, welcher auf den Keim wirkt. Dies führt zu einer Erhöhung der Gibbs-Energie des Festkörpers [65]. Bei der Keimbildung der Schmelze erhöht sich die Gibbs-Energie ΔG^ℓ der flüssigen Phase um ΔG_σ [65] entsprechend

$$\Delta G_\sigma = \frac{2 \cdot \sigma}{r_N}, \quad (3.25)$$

mit σ der Grenzflächenenergie der neuen Phasengrenze und r_N dem Radius des Keims.

Durch die Erhöhung der Gibbs-Energie der Schmelze werden die Konzentrationen des thermodynamischen Gleichgewichts verschoben zu einem lokalen krümmungskorrigierten thermodynamischen Gleichgewicht.

Ein Krümmungsdruck, der auf die Schmelze wirkt, führt zu verringerten Triebkräften für das Schmelzen und damit zu langsameren Umwandlungsprozessen. Anhand einer Tangentenkonstruktion (vergleichbar mit der für das thermische Schmelzen) kann

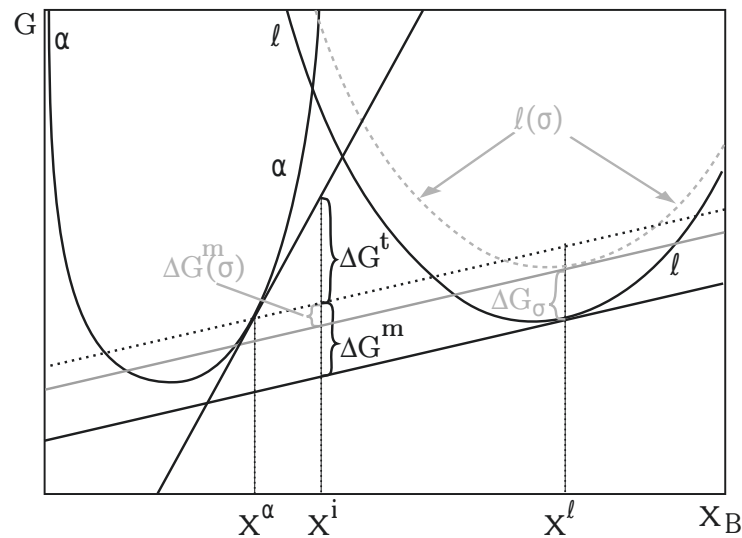


Abbildung 3.4.: Bestimmung der Triebkräfte mit Hilfe einer Tangentenkonstruktion (siehe [92]) an den Gibbs-Energie-Kurven der einzelnen Phasen. (die schwarze mit ℓ bezeichnete Kurve repräsentiert die Gibbs-Energie der Schmelze mit einer ebenen Schmelzfront, wohingegen die grau-gestrichelte Kurve die Gibbs-Energie der Schmelze mit einer gekrümmten Phasengrenze darstellt).

dies grafisch dargestellt werden. In Abbildung 3.4 sind zwei Gibbs-Energie-Kurven für die Schmelze eingezeichnet, einmal für eine ebene Phasengrenze und einmal für eine gekrümmte Phasengrenze (gestrichelte Linie), auf die ein Krümmungsdruck wirkt. Die Triebkraft für die Bewegung der Phasengrenze sinkt durch den Krümmungsdruck, welcher die Gibbs-Energiekurve der Schmelze verschiebt, wohingegen die Änderung der Gibbs-Energie für den Austausch von Legierungsatomen gleich bleibt.

Ein Keim, der sich nach homogener Keimbildungstheorie mit dem kritischen Keimbildungsradius r_k bildet, ist in lokalem thermodynamischem Gleichgewicht mit dem Festkörper. Um ein Wachstum zu initiieren, muss der Keim mindestens marginal größer sein als r_k . Die Konzentrationen an der Phasengrenze entwickeln sich dann in Richtung des vollständigen thermodynamischen Gleichgewichts. Der Keim wächst dann unter Änderung der Konzentration der Phasengrenze, bis diese, bei Keimradien $\gg 1\mu\text{m}$, die Liquidus- und Soliduskonzentration des Phasendiagramms erreichen.

3.2. Ergebnisse des Modells

Vielfältig sind in technischen Prozessen die Möglichkeiten, die zu thermodynamischem Ungleichgewicht an der Phasengrenze führen. Wie sich die Phasenumwandlung

Tabelle 3.1.: Physikalische Parameter für die in der Berechnung verwendeten Legierungen

Legierung	Parameter	Referenz
Cu	v_0	1000 m/s [146]
	a_0	0,6 nm [117]
	$D_{\ell,0}$	$1,05 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ [151]
	$Q_{\ell,0}$	23,90 kJ/mol [151]
	$D_{\alpha,0}$	$6,47 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ [152]
	$Q_{\alpha,0}$	135,34 kJ/mol [152]
Mg	v_0	1000 m/s Annahme
	a_0	0,6 nm Annahme
	$D_{\ell,0}$	$9,9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ [153]
	$Q_{\ell,0}$	71,57 kJ/mol [153]
	$D_{\alpha,0}$	$3,7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ [152]
	$Q_{\alpha,0}$	123,5 kJ/mol [152]

mit thermodynamischem Ungleichgewicht an einer fest-flüssig Phasengrenze im Falle des Schmelzens entwickelt, wird im Folgenden mit dem oben beschriebenen Modell simuliert.

Der Fall des solutalen Schmelzens wird zunächst für zwei unterschiedliche Aluminium-Legierungen berechnet. Der Einfluss der Koeffizienten L und M auf die Simulationsergebnisse wird anschließend an einer Al-Mg-Legierung für den Fall solutalen Schmelzens gezeigt. Der Einfluss der Temperaturänderung und der Geometrie der Phasengrenze wird am thermischen Schmelzen von Al-Cu untersucht.

Für das System Al-Cu sind die Parameter der Koeffizienten M und L für das Erstarren bereits veröffentlicht [127]. Für Al-Mg-Legierungen sind keine Parameter für die Berechnung der Koeffizienten bekannt. Aufgrund des hohen Gehalts an Aluminium, wie er für beide Legierungssysteme vorgegeben wird, werden Veränderungen der Parameter durch Legierungsatome als vernachlässigbar angesehen. Für Al-Mg-Legierungen werden daher die Parameter a_0 und v_0 des Al-Cu -Systems verwendet. Die Modellparameter sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Die Beschreibung der Gibbs-Energie-Kurven der Legierungen erfolgt mit den Daten, die im COST-507-Projekt [150] gewonnen wurden.

Die durchgeführten Simulationsrechnungen starten mit Konzentrationen an der Phasengrenze, die weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht sind. Während des simulierten Schmelzens können sich die Konzentrationen an der Phasengrenze dem lokalen thermodynamischen Gleichgewicht nähern. Numerisch werden die lokalen Gleichgewichtskonzentrationen über die gemeinsame Tangente der Gibbs-Energie-Kurven der Legierung ermittelt. Ein Abbruch der Simulation erfolgt, wenn die Konzentrationen an der Phasengrenze weniger als 0,01at% von den lokalen thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen abweichen. Die gewählte Abbruchbedingung entspricht etwa der Genauigkeit, welche mit wellenlängendispersiver Röntgenspektroskopie (WDX) gemessen werden kann. Ab der Abbruchbedingung kann in sehr guter Näherung lokales thermodynamisches Gleichgewicht an der Phasengrenze angenommen werden.

3.2.1. Simulation des solutalen Schmelzens

Kommt ein reiner Festkörper mit einer an Legierungsatomen angereicherten Schmelze in Kontakt (Phasendiagramm Abbildung 2.5), kann dies theoretisch zum solutalen Schmelzen oder Erstarren führen, da für beide Phasenumwandlungen eine Triebkraft definiert werden kann. Die Kinetik an der Phasengrenze bestimmt, welche Phasenumwandlung eintritt. Selbst bei einem legierten Festkörper mit einer Konzentration der lokalen Gleichgewichtskonzentration X_{eq}^α gibt es eine treibende Kraft für Schmelzen und Erstarrung. Schmelzen wird jedoch aufgrund des nur langsamen Stofftransports im Festkörper im Vergleich zur Schmelze wahrscheinlich eintreten.

Zu Beginn der Simulation ($t = 0$) bestehen in den Phasen keine Konzentrationsgradienten und die Konzentrationen an der Phasengrenze entsprechen den Konzentrationen der jeweiligen Phase. Nach einem Zeitschritt Δt entstehen Konzentrationsgradienten in den Phasen, da die Konzentrationen nicht die Gleichgewichtskonzentrationen sind. Verschiedene Konzentrationen an der Phasengrenze werden, je nach Verteilungskoeffizient k , durch die FDM berechnet. Bei der ersten Abschätzung der Geschwindigkeit bzw. der Länge des Zeitschritts Δt wird $\kappa = 1$ angenommen. Die möglichen Konzentrationen, die je nach Verteilungskoeffizient entstehen, sind in Abbildung 3.5 dargestellt. Ausgangspunkt der Berechnung ist eine Al-Cu Schmelze mit einer Anreicherung gegenüber der lokalen Gleichgewichtskonzentration von $\Delta X_{t=0}^\ell = X_{t=0}^\ell - X_{eq}^\ell = 2\text{at}\%$ bei 610°C in Kontakt mit einem Festkörper mit $X_{t=0}^\alpha = X_{eq}^\alpha$. Die Konzentration der Schmelze verändert sich wenig mit der Varia-

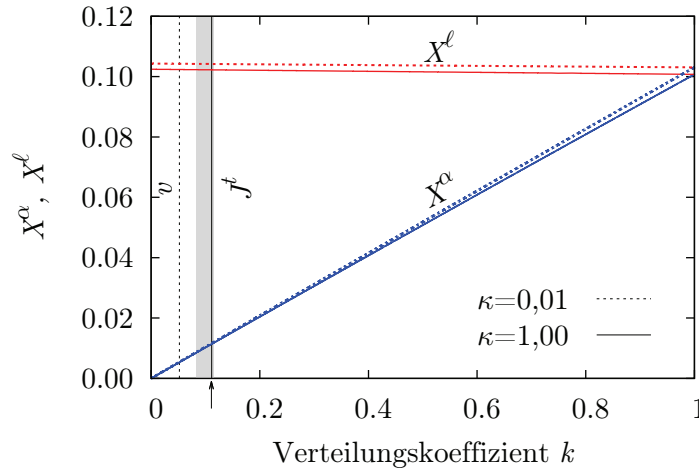


Abbildung 3.5.: Berechnete Konzentrationen an der Phasengrenze in fest (α) und flüssig (ℓ) in Abhängigkeit des in Gleichung (3.20) verwendeten Verteilungskoeffizienten k für zwei verschiedene Korrekturfaktoren κ (veränderte Zeitschritte).

tion des Verteilungskoeffizienten, während ein großer Wertebereich an Festkörperkonzentrationen möglich ist. Positive Werte für ΔG^t ergeben sich nur für bestimmte Konzentrationen (grau hinterlegter Bereich in Abbildung 3.5) und schränken den Bereich möglicher Konzentrationen an der Phasengrenze ein. Die Konzentrationen (bzw. der Verteilungskoeffizient), zu denen Massenbilanz und das kinetische Modell für J^t jeweils das gleiche Ergebnis liefern, ist mit einer Linie markiert. Der Verteilungskoeffizient bei dem die Bedingung für v erfüllt ist, ist mit einer gestrichelten Linie markiert. Die möglichen Konzentrationspaare, welche zu gleichen Ergebnissen für J^t und v führen stimmen nicht überein. Wie bereits in Abschnitt 3.1.5 erklärt, erfolgt eine Anpassung des Zeitschritts über κ . Beispielhaft sind in Abbildung 3.5 die Konzentrationen für eine extreme Veränderung des Zeitschritts mit $\kappa = 0,01$ zu sehen. Die Wahl von κ und k erfolgt wie in Abschnitt 3.1.6 beschrieben. Für den ersten Schritt der Phasengrenze bei einem Knotenabstand von 10^{-14}m ist $\kappa = 0,904$ und $k = 0,111$ (markiert mit Pfeil in Abbildung 3.5).

Die Berechnung des solutalen Schmelzens einer Al-Cu und einer Al-Mg Legierung mit einer Anreicherung der Schmelze gegenüber der lokalen Gleichgewichtskonzentration von $\Delta X_{t=0}^{\ell} = X_{t=0}^{\ell} - X_{eq}^{\ell} = 2\text{at}\%$ bei 610°C in Kontakt mit einem Festkörper mit $X_{t=0}^{\alpha} = X_{eq}^{\alpha}$, ergibt die in Abbildung 3.6 und 3.7 dargestellte Entwicklung der Konzentrationen an der Phasengrenze von Schmelze und Festkörper. Die anfängliche Anreicherung der Al-Cu Schmelze wird innerhalb von nur $6,6 \cdot 10^{-9}\text{s}$ an der Phasengrenze abgebaut und die Abbruchbedingung erreicht. Im System Al-Mg dauert

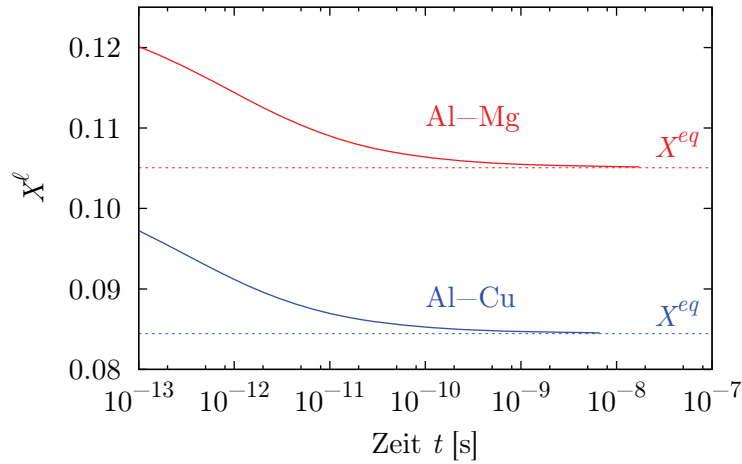


Abbildung 3.6.: Berechnete Konzentration der Schmelze an der Phasengrenze X^ℓ als Funktion der Zeit in Al-Cu und Al-Mg ($\Delta X_{t=0}^\ell = 2\text{at}\%$, $X_{t=0}^\alpha = X_{eq}^\alpha$).

der Abbau mehr als doppelt so lange mit $1,7 \cdot 10^{-8}$ s. In beiden Legierungssystemen wird beim Ausgleich der im Vergleich zum lokalen thermodynamischen Gleichgewicht erhöhten Schmelzkonzentration, die Festkörperkonzentration erhöht (Abbildung 3.7). Ein Teil der B-Atome wird an der Phasengrenze zurückgeworfen ($X^i < X^\alpha$). Dies führt zu einer Erhöhung der Festkörperkonzentration an der Phasengrenze. Im Laufe der Simulation wird die Menge an zurückgeworfenen B-Atomen mit jedem Zeitschritt weniger, d.h. X^α und X^i gleichen sich an (Abbildung 3.7). Dabei sinkt die Konzentration des Festkörpers wieder in Richtung der Ausgangskonzentration $X_{t=0}^\alpha = X_{eq}^\alpha$.

Erhöht man die Konzentration der Schmelze zu Beginn der Simulation, steigert also die Anreicherung $\Delta X_{t=0}^\ell$, so ändert sich die berechnete Entwicklung der Konzentrationen nur quantitativ. Die Zeit bis zum Erreichen der Abbruchbedingung t_{End} wird durch eine höhere Anreicherung verlängert, wie Abbildung 3.8 zeigt. Die Anreicherung der Schmelzkonzentration führt zu einem Anstieg von t_{End} . Im System Al-Mg verlängert sich die Zeit t_{End} stärker mit der Anreicherung zu Beginn der Simulation als im System Al-Cu. Mit den Parametern v_D und v_0 des Systems Al-Cu ist ab einer Anreicherung der Schmelze von über 12at% kein Konzentrationspaar an der Phasengrenze zu finden, bei dem Massenbilanz und Kinetik gleiche Ergebnisse für J^t und v liefern. Nur eine Veränderung der Koeffizienten M und L führt zur gleichzeitigen Erfüllung der Bedingungen an der Phasengrenze.

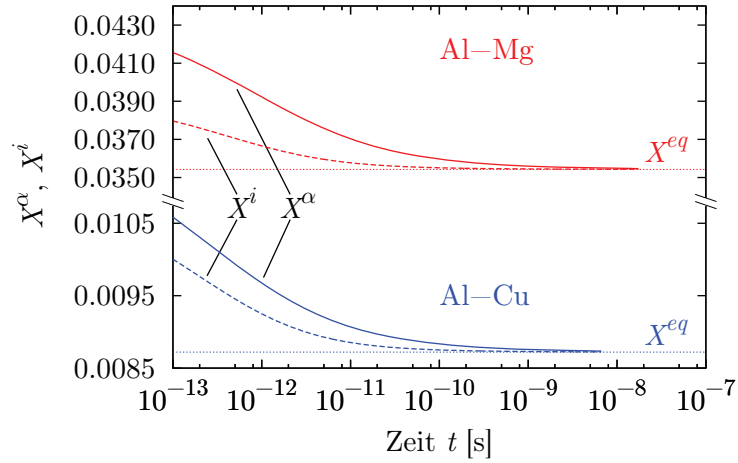


Abbildung 3.7.: Berechnete Konzentration des Festkörpers an der Phasengrenze X^α und der an die Schmelze übertragenen Atome des Festkörpers X^i als Funktion der Zeit in Al-Cu und Al-Mg ($\Delta X_{t=0}^\ell = 2\text{at}\%$, $X_{t=0}^\alpha = X_{t=0}^{eq}$).

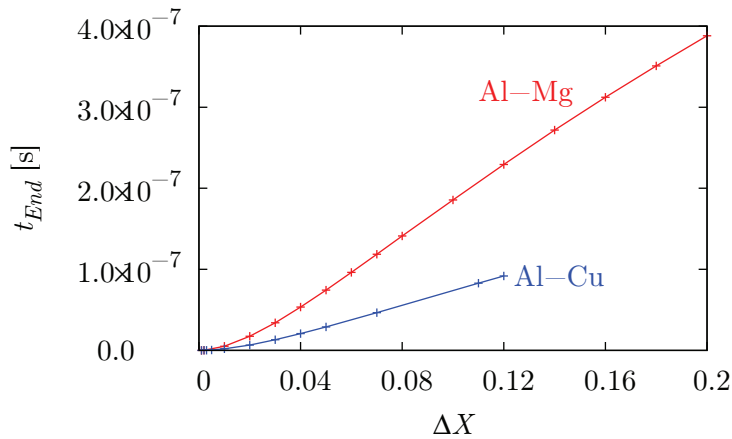


Abbildung 3.8.: Zeitpunkt, zu dem sich lokales thermodynamisches Gleichgewicht an der Phasengrenze einstellt, t_{End} in Abhängigkeit von der Anreicherung in der Schmelze für Al-Cu und Al-Mg.

Wertebereich der Koeffizienten M und L

Die bisherigen Berechnungen basieren auf der Annahme, dass die Parameter v_D und v_0 der Koeffizienten L und M jeweils für Schmelzen und Erstarren gleich groß sind. Aufgrund der unterschiedlichen Anlagerungskinetik der Atome an der Phasengrenze zwischen Schmelzen und Erstarren (vergleiche Abschnitt 2.2.1) können die Koeffizienten M und L unterschiedlich zum Erstarren sein. Der Einfluss der Koeffizienten soll im Folgenden untersucht werden, um ein besseres Verständnis für deren Einfluss auf die Geschwindigkeit und die Konzentrationen an der Phasengrenze zu erlangen.

Die Mobilität M der Phasengrenze ist nach Gleichung (3.11) abhängig von der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit. Diese soll im Bereich der Schallgeschwindigkeit in Metallen liegen, welche je nach Metall bei mehreren 1000 m/s liegt [154]. Andere Untersuchungen mit Molekulardynamik-Modellen zeigen, dass die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit unterhalb der Schallgeschwindigkeit in Metallen liegt [155]. Ein physikalisch sinnvoller Bereich für die Variation von v_0 wäre somit zwischen 100 m/s und 10000 m/s.

Der kinetische Koeffizient L beinhaltet nach Definition in Gleichung (3.12) die Diffusionsgeschwindigkeit in der Phasengrenze v_D . Diese ergibt sich aus der Dicke der Phasengrenze a_0 und dem Diffusionskoeffizienten in der Phasengrenze D_i . Die Dicke der Phasengrenze a_0 wird in Metallen im Bereich einiger Atomlagen liegen, also von 0,1 nm bis maximal 10 nm. Der Diffusionskoeffizient in der Phasengrenze ist mit heutigen Mitteln nicht zu bestimmen. Die Betrachtungsweise, dass die erniedrigte Packungsdichte in der Phasengrenze gleichbedeutend mit einer erhöhten Anzahl an Leerstellen ist, könnte zu $D_i > D_\ell$ führen. Dagegen würde ein Übergang von der kristallinen Struktur des Festkörpers zur Schmelze für $D^\alpha < D_i < D_\ell$ sprechen. In einer Parameterstudie kann der Wert von D_i daher durchaus um einen Faktor 100 variiert werden.

Im Folgenden wird das solutale Schmelzen simuliert und verschiedene Werte für M und L vorgegeben. Die Werte von M und L , wie sie sich für verschiedene Parameter ergeben, sind in Tabelle 3.2 aufgelistet. Für die Simulation des Schmelzens wurden Anfangsbedingungen gewählt, so wie es Rettenmayr et al. [90] experimentell und Gamsjäger et al. [95] theoretisch untersuchten. Die Legierungskonzentration des Festkörpers ist mit $X^\alpha=1,0 \cdot 10^{-4}$ nahe reinem Aluminium und in der Schmelze bei $X^\ell=0,21$. Bei 610°C ist die Schmelze damit gegenüber der lokalen Gleichgewichtskonzentration um 10,5 at% Magnesium angereichert.

Tabelle 3.2.: verwendeten Koeffizienten M und L

	Mobilität $\left[\frac{\text{mol m}}{\text{Js}}\right]$	$v_0 \left[\frac{\text{m}}{\text{s}}\right]$		kinetischer Koeffizient L $\left[\frac{\text{mol m}}{\text{Js}}\right]$	a_0 [nm]	D_i
M_1	1,352	10000	L_1	$7,89 \cdot 10^{-1}$	0,1	$D_\ell \cdot 10^2$
M_2	0,613	4500	L_2	$7,89 \cdot 10^{-2}$	0,1	$D_\ell \cdot 10^1$
M_3	0,273	2000	L_3	$7,89 \cdot 10^{-3}$	0,1	D_ℓ
M_4	0,170	1250	L_4	$7,89 \cdot 10^{-4}$	1,0	D_ℓ
M_5	0,136	1000	L_5	$7,89 \cdot 10^{-5}$	10,0	D_ℓ
M_6	0,068	500	L_6	$7,89 \cdot 10^{-6}$	10,0	$D_\ell \cdot 10^{-1}$
M_7	0,014	100	L_7	$7,89 \cdot 10^{-7}$	10,0	$D_\ell \cdot 10^{-2}$

Variation der Mobilität M

Für eine Variation der Mobilität M wird der kinetische Koeffizient L konstant gesetzt. Für L werden die eingangs in Tabelle 3.1 gewählten Werte von a_0 und $D_i = D_\ell$ für Al-Mg gewählt. L hat dann den Wert $1,31 \cdot 10^{-3} \text{ mol m/Js}$.

In Abbildung 3.9 und 3.10 ist die Entwicklung der Festkörper- und Schmelzkonzentration an der Phasengrenze aufgetragen, so wie sie mit dem Modell berechnet wurde. Eindeutig führt eine Erhöhung der Mobilität M zu niedrigeren Festkörper- und Schmelzkonzentrationen für den gesamten Zeitraum, in dem Schmelzen berechnet wurde. Qualitative Charakteristika des Konzentrationsverlaufs während des Schmelzens werden bei einer Variation von M nicht beeinflusst. Die zu Beginn der Simulation erhöhte Schmelzkonzentration wird im Laufe des Schmelzens niedriger. Die Festkörperkonzentration sinkt während des Schmelzens ebenfalls, obwohl die Anfangskonzentration unterhalb der Gleichgewichtskonzentration X_{eq}^α liegt. Ursache ist die Kompensation der Anreicherung an B-Atomen in der Schmelze. Die gegenüber der Gleichgewichtskonzentration der Schmelze überschüssigen B-Atome führen zu einem Fluss von B-Atomen über die Phasengrenze in Richtung des Festkörpers. Dies bringt eine Erhöhung der Festkörperkonzentration an der Phasengrenze mit sich. Der Fluss an B-Atomen sinkt mit Fortschreiten des Schmelzens ab.

Die Geschwindigkeit des Schmelzens entwickelt sich für alle verwendeten Werte der Mobilität M qualitativ gleich. Unterschiedlich ist die Geschwindigkeit nur bis

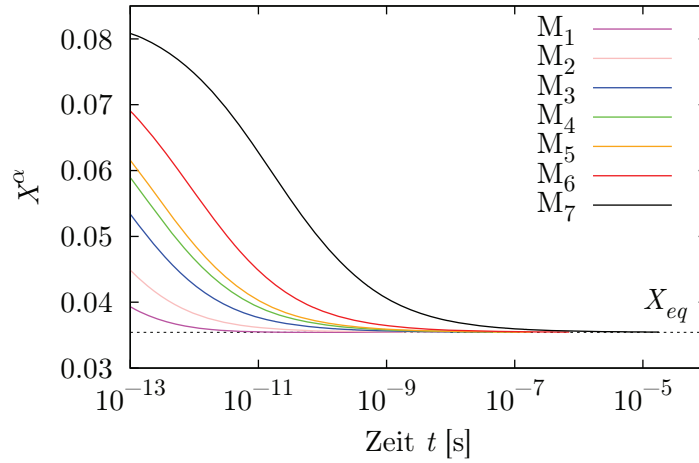


Abbildung 3.9.: Konzentration des Festkörpers an der Phasengrenze X^α als Funktion der Zeit bei unterschiedlichen Werten für die Mobilität M .

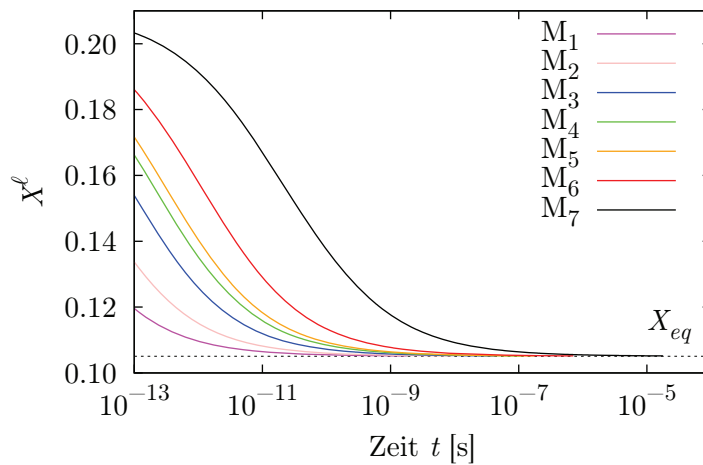


Abbildung 3.10.: Konzentration der Schmelze an der Phasengrenze X^ℓ als Funktion der Zeit bei unterschiedlichen Werten für die Mobilität M .

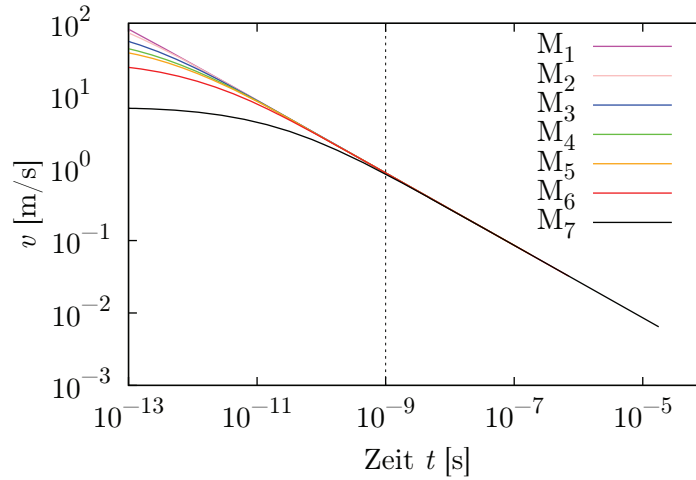


Abbildung 3.11.: Geschwindigkeit v der Phasengrenze als Funktion der Zeit für verschiedene Werte der Mobilität M .

$t = 10^{-9}$ s (Abbildung 3.11). Mit höherer Mobilität der Phasengrenze ist die Geschwindigkeit der Phasengrenze vor $t = 10^{-9}$ s höher, danach verläuft die Geschwindigkeit in der doppelt logarithmischen Darstellung linear.

Variation des kinetischen Koeffizienten L

Der Einfluss des kinetischen Koeffizienten L wird bei konstanter Mobilität mit dem Wert M_5 berechnet. Die Entwicklung der Konzentrationen an der Phasengrenze ist in den Abbildungen 3.12 und 3.13 dargestellt. Wie eindeutig zu erkennen ist, verändern unterschiedliche Werte für den kinetischen Koeffizienten L die Konzentrationen an der Phasengrenze erheblich und führen in Schmelze und Festkörper zu prinzipiell unterschiedlicher Entwicklung der Konzentrationen.

Die kinetischen Koeffizienten L_1 bis L_4 führen zu einer ähnlichen Entwicklung der Festkörperkonzentration an der Phasengrenze wie es bereits für verschiedene Werte der Mobilität M gezeigt wurde (Abbildung 3.9). Die Festkörperkonzentrationen sinken mit kleiner werdenden Werten für den kinetischen Koeffizienten L . Zwischen den kinetischen Koeffizienten L_4 und L_5 wechselt die Entwicklung der Festkörperkonzentration von Konzentrationen oberhalb, zu Werten unterhalb der lokalen Gleichgewichtskonzentration X_{eq}^α . Dabei verändert sich auch die Entwicklung der Festkörperkonzentration. Für L_5 bis L_7 steigen die Festkörperkonzentrationen während des Schmelzens an in Richtung der lokalen Gleichgewichtskonzentration.

Ein kinetischer Koeffizient L_7 führt soweit, dass die ersten 10^{-12} s die Festkörper-

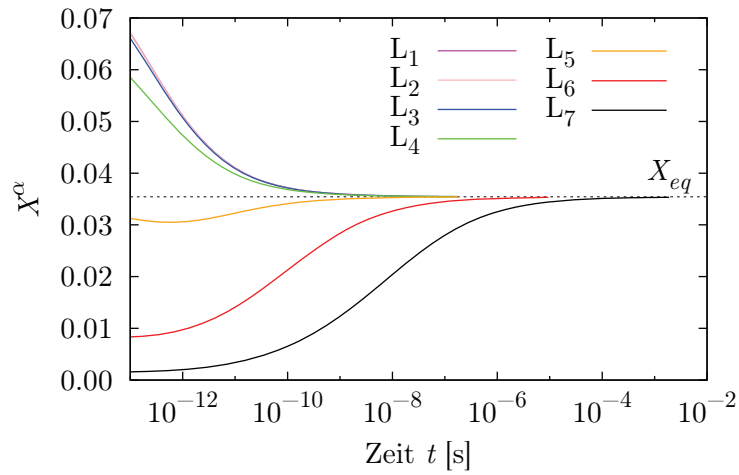


Abbildung 3.12.: Festkörperkonzentration an der Phasengrenze X^α als Funktion der Zeit für verschiedene kinetische Koeffizienten L .

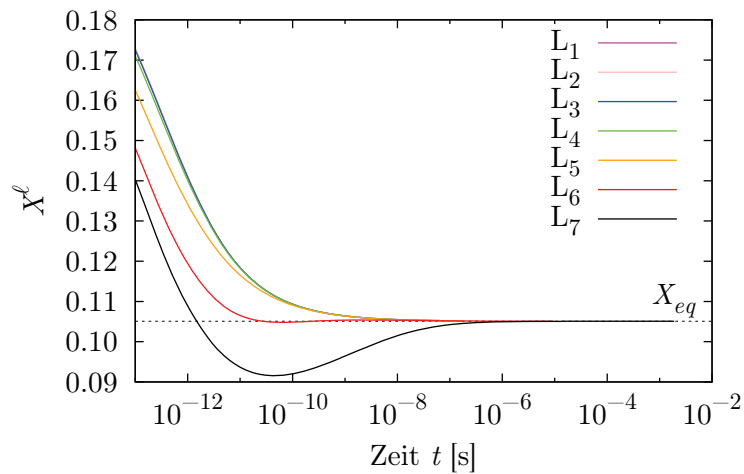


Abbildung 3.13.: Schmelzkonzentration an der Phasengrenze X^ℓ als Funktion der Zeit für verschiedene kinetische Koeffizienten L .

konzentration an der Phasengrenze nahe der Ausgangskonzentration verbleibt ($X^\alpha < 10^{-3}$).

Für alle Werte des kinetischen Koeffizienten L bleibt der Mechanismus der gleiche, welcher zu einer Konzentration führt, die über der Anfangskonzentration des Festkörpers ($X^\alpha(t = 0) = 10^{-4}$) liegt. Wie schon für eine Variation von M beschrieben wurde, ist die Anreicherung der Schmelze gegenüber ihrer lokalen Gleichgewichtskonzentration dafür verantwortlich, dass B-Atome von der Schmelze in den Festkörper gelangen. Die Stärke des Flusses der B-Atome über die Phasengrenze hängt dabei von L ab und wird kleiner mit sinkenden Werten für L .

Vergleicht man die unterschiedlichen Kurvenverläufe der Schmelzkonzentration in Abbildung 3.13, stellt man fest, dass hier zwei unterschiedliche Entwicklungen der Konzentration auftreten. Für kinetische Koeffizienten von L_1 bis L_5 sinkt die Schmelzkonzentration an der Phasengrenze stetig in Richtung der lokalen Gleichgewichtskonzentration X_{eq}^ℓ . Niedrigere Werte des kinetischen Koeffizienten L wie z.B. dem Wert von L_5 führen zum Absinken der Schmelzkonzentration an der Phasengrenze unter die lokale thermodynamische Gleichgewichtskonzentration der Schmelze X_{eq}^ℓ in das Zweiphasengebiet von Schmelze und Festkörper im Phasendiagramm. Die Schmelzkonzentration steigt nach dem Absinken wieder an. Umso niedriger der kinetische Koeffizient L ist, desto länger verbleibt die Schmelzkonzentration im Zweiphasengebiet im Verlauf des Schmelzens, und desto niedriger wird die minimal erreichte Schmelzkonzentration.

Die Geschwindigkeit des Schmelzens entwickelt sich für alle verwendeten kinetischen Koeffizienten L qualitativ gleich. In Abbildung 3.14 sind die Verläufe der Geschwindigkeit der Phasengrenze gezeigt. Mit sinkenden Werten für den kinetischen Koeffizienten L ist die Geschwindigkeit der Phasengrenze, die vor dem Zeitpunkt $t = 10^{-9}$ s auftritt, höher, danach verläuft die Geschwindigkeit in der doppelt logarithmischen Darstellung linear und gleich für alle L .

Einfluss der Koeffizienten M und L auf den Zeitpunkt, ab dem lokales thermodynamisches Gleichgewicht angenommen werden kann

Keiner der Werte für die Koeffizienten L oder M führt dazu, dass das Ungleichgewicht an der Phasengrenze bestehen bleibt. Jedoch ändert sich der Zeitpunkt t_{End} , ab dem thermodynamisches Gleichgewicht angenommen werden kann und die Abbruchbedingung ($|X^\ell - X_{eq}^\ell| < 10^{-4}$ und $|X^\alpha - X_{eq}^\alpha| < 10^{-4}$) für die Konzentrationen

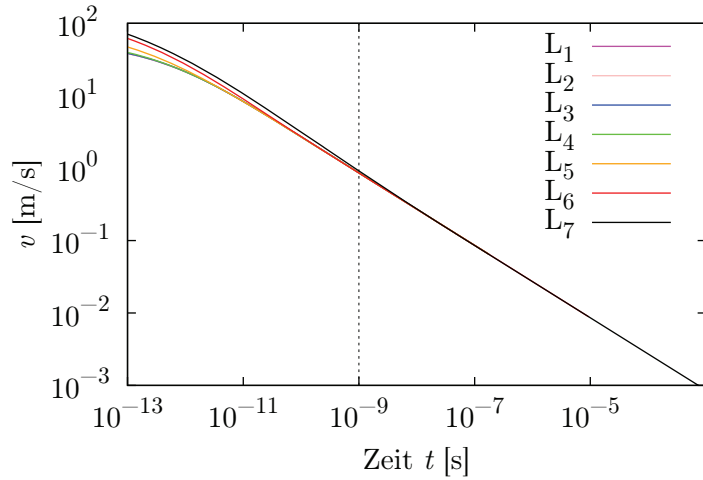


Abbildung 3.14.: Geschwindigkeit der Phasengrenze v als Funktion der Zeit für verschiedene kinetische Koeffizienten L .

an der Phasengrenze erfüllt ist. Mit der Veränderung der Koeffizienten M und L variiert t_{End} zwischen 0,7 ms und 2 ns. Die Verschiebung von t_{End} in Abhängigkeit der verwendeten Werte für die Koeffizienten M und L ist in Abbildung 3.15 aufgetragen.

Bei der höchsten verwendeten Mobilität M für die Berechnung des Schmelzens ist t_{End} rund 1,7 ns. Bei der niedrigsten verwendeten Mobilität M verlängert sich die Zeit bis zum Erreichen der Abbruchbedingung t_{Ende} um vier Größenordnungen auf 17 μ s.

Die Veränderung des kinetischen Koeffizienten L in einem Intervall von sieben Größenordnungen verschiebt t_{End} um sechs Größenordnungen. Allerdings beeinflusst der kinetische Koeffizient L den Zeitpunkt t_{End} in einem weiten Wertebereich beinahe gar nicht ($t_{End} \approx 0,17 \mu$ s). Nur bei niedrigen kinetischen Koeffizienten ($L < L_5 = 7,89 \cdot 10^{-5} \text{ (mol m)/(J s)}$) verlängert sich die Zeit bis zum Erreichen der Abbruchbedingung auf bis zu 0,7 ms. Hohe kinetische Koeffizienten mit $L_1 = 7,89 \cdot 10^{-1} \text{ (mol m)/(J s)}$ führen zu einem rascheren Erreichen der Abbruchbedingung mit $t_{End} = 2$ ns.

Einfluss der Koeffizienten M und L im Vergleich

Neben dem Vergleich, welchen Einfluss die Koeffizienten M und L auf Konzentrationen und Geschwindigkeit der Phasengrenze haben, wird im Folgenden untersucht, welche Konzentrationen an der Phasengrenze und Geschwindigkeiten vorliegen, wenn das System sich “eingeschwungen” hat und nicht durch die als Randbedingung vorgegebenen Werte bestimmt ist. Dazu wurde in etwa der 10. Zeitschritt der Simulation

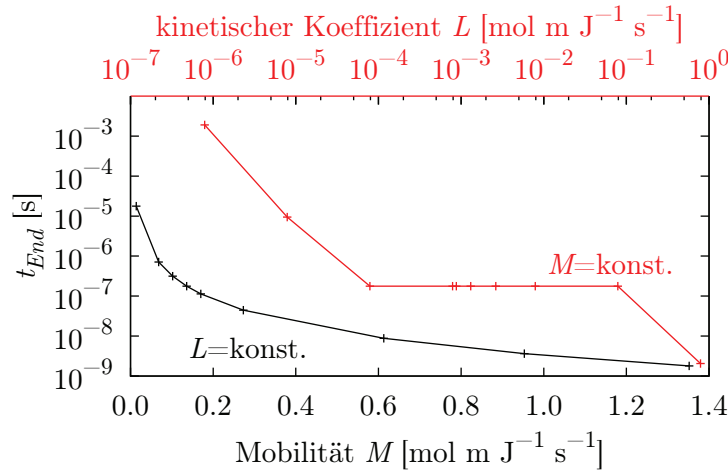


Abbildung 3.15.: Verschiebung des Zeitpunktes t_{End} in Abhängigkeit von den verwendeten Koeffizienten M und L .

verwendet, bzw. aus Gründen der Einheitlichkeit der Zeitpunkt $t = 10^{-13}$ s.

In Abbildung 3.16 ist die Festkörperkonzentration zum Zeitpunkt $t = 10^{-13}$ s für verschiedene Werte der Mobilität M ($L = \text{konst.}$) und des kinetischen Koeffizienten L ($M = \text{konst.}$) aufgetragen. Es ist ersichtlich, dass die Erhöhung der Mobilität M um zwei Größenordnungen zu einem Sinken der Festkörperkonzentration um einen Faktor 2 führt. Im Gegensatz dazu führt die Erhöhung des kinetischen Koeffizienten L zu einer höheren Festkörperkonzentration an der Phasengrenze. Im Bereich zwischen $L_4 = 7,89 \cdot 10^{-4} \text{ (mol m)/(J s)}$ und $L_6 = 7,89 \cdot 10^{-6} \text{ (mol m)/(J s)}$ führt die Variation des kinetischen Koeffizienten L von zwei Größenordnungen zu einem Anstieg der Festkörperkonzentration um einen Faktor 50. Eine ähnliche Veränderung der Festkörperkonzentration wird bei höheren Werten des kinetischen Koeffizienten L , selbst bei einer Variation um vier Größenordnungen, nicht erreicht und liegt lediglich bei einem Faktor 1,2.

Die Schmelzkonzentration zum Zeitpunkt $t = 10^{-13}$ s, für verschiedene Werte der Koeffizienten M und L , ist in Abbildung 3.17 dargestellt. Auch hier führt eine steigende Mobilität M zu sinkender Konzentration. Bei einer Erhöhung von M um eine Größenordnung verändert sich die Schmelzkonzentration um einen Faktor 1,7. Im Vergleich dazu wird die Schmelzkonzentration mit Ansteigen des kinetischen Koeffizienten L um drei Größenordnungen von $L_7 = 7,89 \cdot 10^{-7} \text{ (mol m)/(J s)}$ auf $L_4 = 7,89 \cdot 10^{-4} \text{ (mol m)/(J s)}$ nur um einen Faktor 1,2 erhöht. Ein weiteres Ansteigen des kinetischen Koeffizienten L um drei Größenordnungen verändert die Schmelzkonzen-

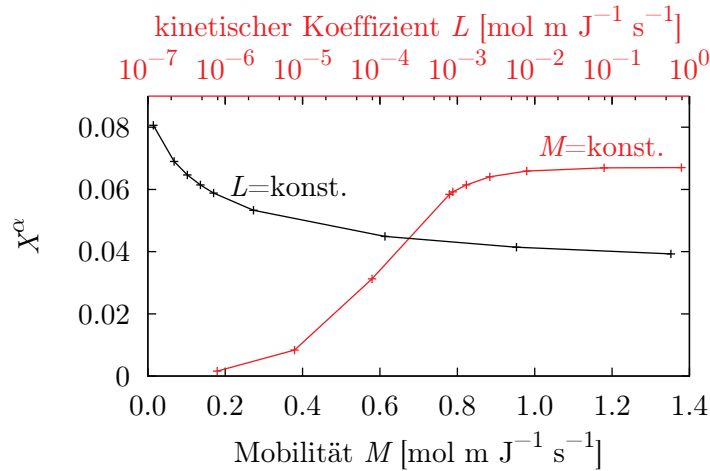


Abbildung 3.16.: Festkörperkonzentration X^α zum Zeitpunkt $t = 10^{-13}$ s bei verschiedenen Koeffizienten M und L .

tration beinahe nicht.

Im Vergleich der Geschwindigkeit der Phasengrenze zum Zeitpunkt $t = 10^{-13}$ s in Abhängigkeit von den Koeffizienten M und L in Abbildung 3.18 wird der direkte Zusammenhang zwischen M und v deutlich. Während die Erhöhung der Mobilität M um zwei Größenordnungen die Geschwindigkeit der Phasengrenze von 8 m/s auf 115 m/s erhöht, sinkt diese bei einer Variation des kinetischen Koeffizienten L um sieben Größenordnungen nur von 71 m/s auf 55 m/s .

Der Einfluss der Koeffizienten M und L auf die Phasengrenze zum Zeitpunkt $t = 10^{-13}$ s ist unterschiedlich. Während die Festkörperkonzentration stärker durch den kinetischen Koeffizienten L verändert wird, führt eine Veränderung der Mobilität M zu einer stärkeren Änderung der Schmelzkonzentration. Vergleicht man die Entwicklung der Schmelz- und Festkörperkonzentration während des Schmelzens, so werden diese maßgeblich vom kinetischen Koeffizienten L beeinflusst. Festkörperkonzentrationen unterhalb der lokalen Gleichgewichtskonzentration treten durch eine Veränderung der Mobilität M nicht auf, genauso wenig wie Schmelzkonzentrationen im Zweiphasengebiet Schmelze/Festkörper.

3.2.2. Simulation des thermischen Schmelzens

Rein thermisches Schmelzen von Legierungen kann experimentell nur schwer realisiert werden, dies gilt auch für Simulationsrechnungen. Setzt man Bedingungen voraus, wie

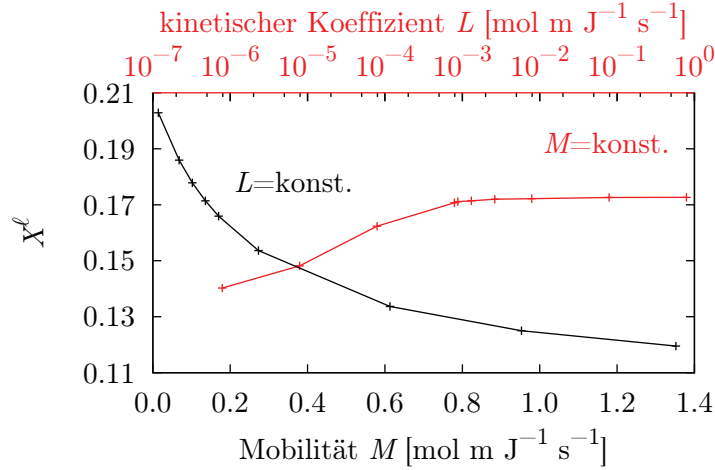


Abbildung 3.17.: Schmelzkonzentration X^ℓ zum Zeitpunkt $t = 10^{-13}$ s bei verschiedenen Koeffizienten M und L .

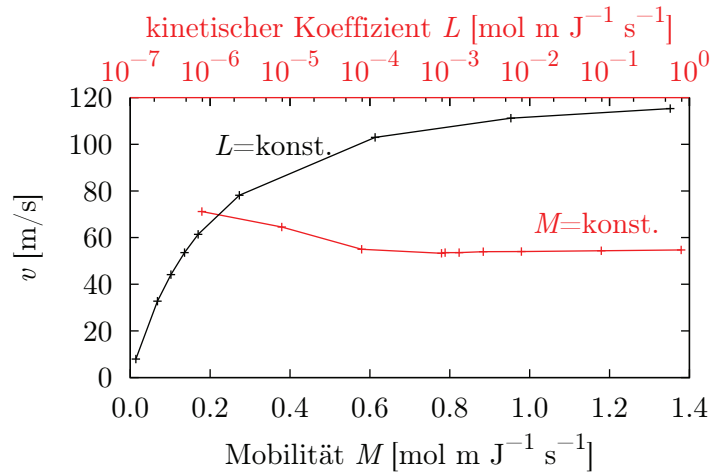


Abbildung 3.18.: Geschwindigkeit der Phasengrenze zum Zeitpunkt $t = 10^{-13}$ s bei verschiedenen Koeffizienten M und L .

sie in Abbildung 2.1b als Beispiel aufgeführt sind, so hat man stets eine angereicherte Schmelze wie im Fall des solutalen Schmelzens. Angereicherte Schmelze und gleichzeitig vorliegender übersättigter Festkörper führen zum Schmelzen mit Triebkräften, die von beiden beteiligten Phasen herrühren. Nur bei andauernder Enthalpieerhöhung kann die Ursache für thermodynamisches Ungleichgewicht einen thermischen Anteil beibehalten.

Thermisches Schmelzen mit ebener Phasengrenze

Im Folgenden werden Simulationsrechnungen für das thermische Schmelzen einer Al-Cu-Legierung gezeigt. Die Konzentration des Festkörpers ist $X^\alpha = 0,01605$. Die Temperatur zu Beginn des Schmelzens liegt bei $586,75^\circ\text{C}$, was einer Überhitzung von 10 K entspricht. Für die Berechnung thermischen Schmelzens wird die Temperatur des berechneten Probenvolumens im Laufe der Zeit gleichmäßig erhöht. Die Aufheizraten sind 10^3 K/s , 10^6 K/s und 10^9 K/s . Höhere Aufheizraten werden nicht verwendet, weil Effekte wie die Sublimation des Festkörpers und eventuell entstehendes Plasma im Modell nicht berücksichtigt werden. Die Konzentration der Schmelze wird so gewählt, dass sie der Konzentration entspricht, welche die höchste treibende Kraft für Schmelzen erzeugt. Diese findet sich über eine Konstruktion paralleler Tangenten und ist $X^\ell = 0,132$. Die Koeffizienten M und L werden aus den Parametern in Tabelle 3.1 berechnet.

Die bisher verwendete Abbruchbedingung führt bei Simulationsrechnungen mit Aufheizraten von 10^3 K/s und 10^6 K/s zu einem Abbruch der Simulation nach 1 ns , bevor die Temperatur um nur $0,001\text{ K}$ gestiegen ist. Um die Bewegung der Phasengrenze mit der Temperaturerhöhung verfolgen zu können wird die bisherige Abbruchbedingung verworfen. Die Simulation wird so lange fortgeführt bis eine Temperatur von $T = 636,9^\circ\text{C}$ erreicht wird. Bei dieser Temperatur ist die Konzentration, bei welcher die Gibbs-Energie von Festkörper und Schmelze gleich groß ist, $X = 0,01605$ und entspricht der Konzentration des Festkörpers zu Beginn der Simulation bzw. der Konzentration im Volumen weit hinter der Phasengrenze.

In Abbildung 3.19 und 3.20 sind die Konzentrationen an der Phasengrenze dargestellt, wie sie sich mit der Zeit entwickeln. Nachdem bereits nach 1 ns die Phasengrenze nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht ist, nähert sie sich im Laufe des Schmelzens weiter an diese an. Die Veränderung der Temperatur mit der Zeit verschiebt die Gleichgewichtskonzentration von Festkörper und Schmelze und die Kon-

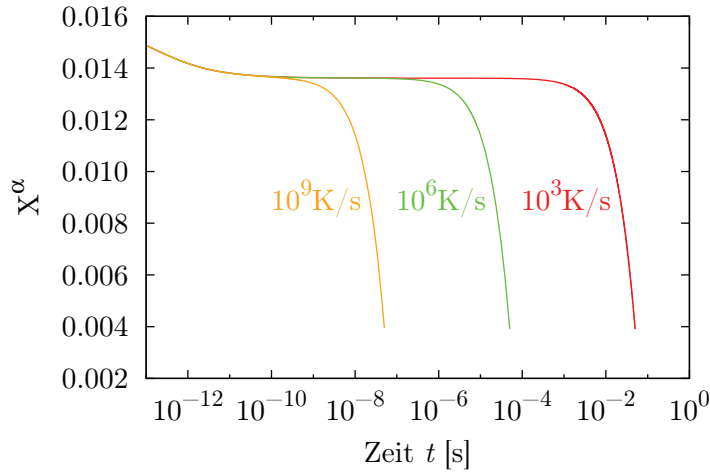


Abbildung 3.19.: Festkörperkonzentration an der Phasengrenze X^α als Funktion der Zeit beim thermischen Schmelzen mit verschiedenen Aufheizraten.

zentrationen an der Phasengrenze folgen diesen. Die Konzentrationsdifferenz ΔX der Konzentrationen an der Phasengrenze zu den Gleichgewichtskonzentrationen sinkt mit fortschreitender Zeit weiter, jedoch je nach Aufheizrate unterschiedlich stark.

Betrachtet man die Entwicklung der Geschwindigkeit der Phasengrenze in Abbildung 3.21 erkennt man für alle Aufheizraten zunächst eine Abnahme und dann wieder einer Zunahme der Geschwindigkeit der Phasengrenze. Dies spricht für eine zunächst abnehmende und dann wieder zunehmende Abweichung vom lokalen thermodynamischen Gleichgewicht und ein Anstieg von ΔX . Die in Tabelle 3.3 aufgelisteten Konzentrationsdifferenzen ΔX von Festkörper- und Schmelzkonzentration zur jeweiligen Gleichgewichtskonzentration zu drei unterschiedlichen Zeitpunkten bestätigen dies. Die gewählten Zeitpunkte sind $t = 1 \text{ ns}$, t_{min} , dem Zeitpunkt bei dem die minimale Geschwindigkeit der Phasengrenze erreicht ist (für jede Aufheizrate unterschiedlich) und t_{End} , dem Zeitpunkt des Abbruchs der Berechnung. Die Konzentrationsdifferenz ΔX sinkt bis zum Zeitpunkt t_{min} und steigt mit der Beschleunigung der Phasengrenze wieder an bis zum Abbruch der Berechnung.

Das Minimum der Geschwindigkeit der Phasengrenze stimmt in den Simulationsrechnungen mit der Temperatur von 590°C überein. Diese Temperatur wird je nach Aufheizrate zu unterschiedlichen Zeitpunkten erreicht. Folglich sind die Konzentrationsprofile je nach Aufheizrate bei der gleichen Temperatur unterschiedlich. Die Beschleunigung der Phasengrenze muss daher durch die Thermodynamik und Kinetik an der Phasengrenze bestimmt sein und nicht durch Diffusionsströme dahinter.

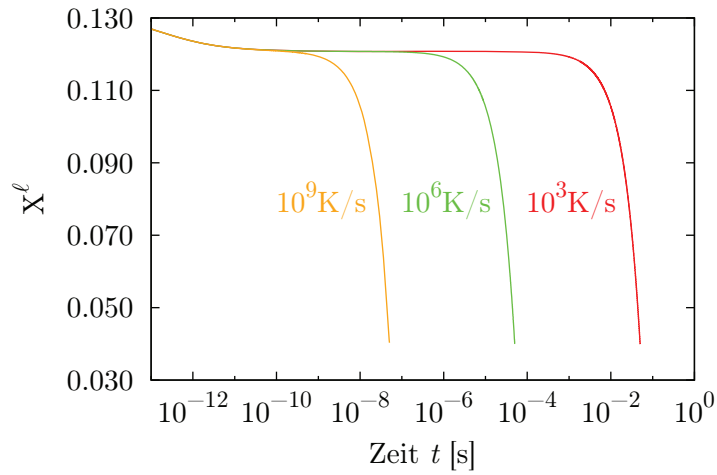


Abbildung 3.20.: Schmelzkonzentration an der Phasengrenze X^ℓ als Funktion der Zeit beim thermischen Schmelzen mit verschiedenen Aufheizraten.

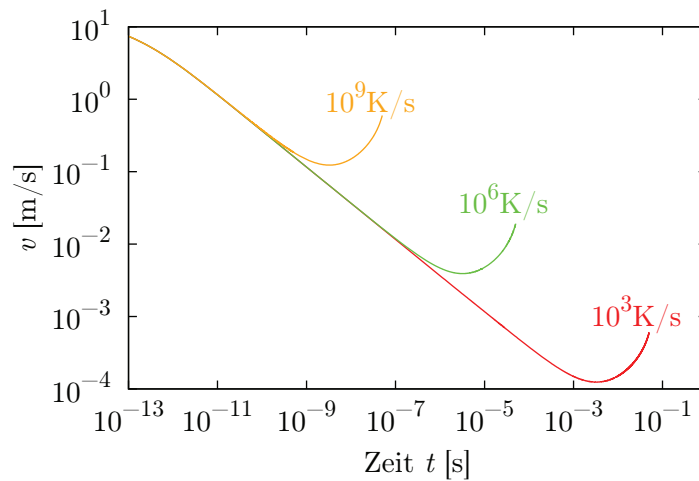


Abbildung 3.21.: Geschwindigkeit der Phasengrenze v als Funktion der Zeit beim thermischen Schmelzen mit verschiedenen Aufheizraten.

Tabelle 3.3.: Differenz der Konzentrationen an der Phasengrenze zu den Gleichgewichtskonzentrationen zu verschiedenen Zeitpunkten des Schmelzens.

Aufheizrate		$t = 10^{-9}$ s	t_{min}	t_{End}
10^9 K/s	$\Delta X^\alpha =$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$
	$\Delta X^\ell =$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$
10^6 K/s	$\Delta X^\alpha =$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$
	$\Delta X^\ell =$	$9,8 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
10^3 K/s	$\Delta X^\alpha =$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$7,4 \cdot 10^{-8}$
	$\Delta X^\ell =$	$9,8 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$6,5 \cdot 10^{-7}$

Einfluss der Koeffizienten M und L auf das thermische Schmelzen

Die Koeffizienten M und L sind für das thermische Schmelzen ebenfalls aus der Erstarrung hergeleitet worden und können aufgrund der Asymmetrie von Schmelzen und Erstarren durchaus von diesen abweichen. Um den Einfluss auf das thermische Schmelzen abschätzen zu können, werden die maximalen Werte der Koeffizienten M und L aus Tabelle 3.2 in Simulationsrechnungen verwendet. Der Koeffizient M_5 wird verwendet, wenn L variiert wird. Umgekehrt wird L bei einer Variation von M mit den Werten aus Tabelle 3.1 berechnet. Der berechnete Fall des Schmelzens beginnt mit den gleichen Ausgangsbedingungen wie im vorherigen Abschnitt mit einer Aufheizrate von 10^9 K/s.

In Abbildung 3.22 ist die Entwicklung der Geschwindigkeit der Phasengrenze gezeigt. Die Charakteristika des Kurvenverlaufs sind für alle Werte der Koeffizienten M und L gleich. Das Minimum der Geschwindigkeit der Phasengrenze für alle Koeffizienten tritt zur gleichen Zeit $t_{min} = 3,25 \cdot 10^{-9}$ s ein, bei einer Temperatur $T = 590,0^\circ\text{C}$. Für die verwendeten kinetischen Koeffizienten L_1 und L_7 ist die Entwicklung der Geschwindigkeit der Phasengrenze bis t_{min} beinahe identisch (unterscheidet sich um 0,2%). Ab diesem Zeitpunkt beschleunigt die Phasengrenze stärker, wenn mit einem kinetischen Koeffizienten von L_1 gerechnet wird. Beim Abbruch der Simulation (t_{End}) zeigen die Berechnungen mit unterschiedlichen kinetischen Koeffizienten einen Geschwindigkeitsunterschied der Phasengrenzen von $\Delta v = 40$ mm/s.

Unterschiedliche Werte der Mobilität M führen zu Beginn der Simulationsrechnungen zu stark unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Phasengrenze. Vergleicht man die Geschwindigkeit zu Zeitpunkt $t = 10^{-13}$ s, führt ein Wert der Mobilität von M_1

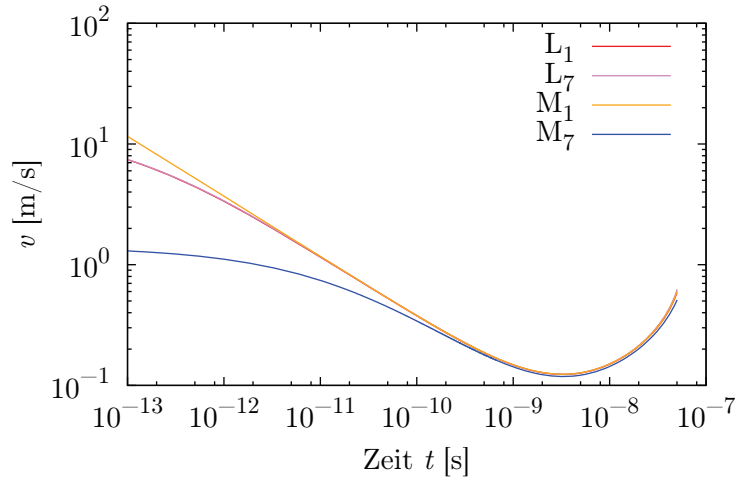


Abbildung 3.22.: Geschwindigkeit der Phasengrenze v als Funktion der Zeit beim thermischen Schmelzen mit verschiedenen Koeffizienten M und L .

zu einer um eine Größenordnung höheren Geschwindigkeit als eine Mobilität mit dem Wert M_7 . Der Unterschied wird bis zur minimalen Geschwindigkeit der Phasengrenze verringert und ist dann nur noch $\Delta v = 5 \text{ mm/s}$. Mit Beschleunigung der Phasengrenze steigt die Differenz bis zum Abbruch der Berechnung bei t_{End} auf $\Delta v = 50 \text{ mm/s}$.

Die Konzentrationsdifferenz ΔX zwischen den Konzentrationen an der Phasengrenze und den lokalen Gleichgewichtskonzentrationen entwickelt sich für alle Werte der Koeffizienten M und L gleich und unterscheidet sich nur quantitativ (Abbildung 3.23 und 3.24). Die zu Beginn der Simulation vorliegende Konzentrationsdifferenz sinkt mit fortschreitender Zeit bis t_{min} und steigt anschließend mit zunehmender Geschwindigkeit der Phasengrenze wieder an. Deutlich wird dies für die in Tabelle 3.4 aufgetragenen Konzentrationsdifferenzen zu verschiedenen Zeitpunkten des Schmelzens.

Die Abbildung 3.23 zeigt die Entwicklung der Festkörperkonzentration an der Phasengrenze für verschiedene Werte des kinetischen Koeffizienten L . Wie eindeutig zu erkennen ist führt ein niedriger Wert des kinetischen Koeffizienten L_7 zu einer höheren Abweichung von der thermodynamischen Gleichgewichtskonzentration (graugestrichelt in der Abbildung) als ein hoher Wert mit L_1 . Dies lässt sich ebenfalls an der Konzentrationsdifferenz zu verschiedenen Zeitpunkten zeigen (Tabelle 3.4). Bei einem kinetischen Koeffizienten von L_1 nimmt ΔX im Verlauf des Schmelzens bis zu t_{min} um zwei Größenordnungen ab, während sie für L_7 nur um einen Faktor 2,2 sinkt. Mit der Beschleunigung der Phasengrenze nimmt die Konzentrationsdifferenz wieder zu,

Tabelle 3.4.: Differenz der Konzentrationen an der Phasengrenze zu den Gleichgewichtskonzentrationen zu verschiedenen Zeitpunkten des Schmelzens für verschiedene Koeffizienten M und L

Koeffizient		$t = 10^{-13}$ s	t_{min}	t_{End}
L_1	$\Delta X^\alpha =$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$
	$\Delta X^\ell =$	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$
L_7	$\Delta X^\alpha =$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$
	$\Delta X^\ell =$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$
M_1	$\Delta X^\alpha =$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$8,1 \cdot 10^{-6}$
	$\Delta X^\ell =$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-7}$
M_7	$\Delta X^\alpha =$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$
	$\Delta X^\ell =$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$

jedoch bleibt die Festkörperkonzentration bei einer der Simulation mit L_1 deutlich näher an der lokalen Gleichgewichtskonzentration des Festkörpers (Tabelle 3.4).

Niedrige Werte der Mobilität M führen zu einer höheren Konzentrationsdifferenz während des Schmelzens zwischen lokaler Gleichgewichtskonzentration und der Konzentration des Festkörpers an der Phasengrenze (Abbildung 3.23). Die Konzentrationsdifferenz bei einer Simulation mit M_7 ist zum Zeitpunkt $t = 10^{-13}$ s vergleichbar hoch wie bei einer Simulation mit L_7 , verringert sich jedoch mit der Zeit stärker bis zum Zeitpunkt t_{min} , wie Tabelle 3.4 zeigt. Berechnet mit einer hohen Mobilität M_1 zeigt sich die geringste Abweichung der Festkörperkonzentration an der Phasengrenze von der lokalen thermodynamischen Gleichgewichtskonzentration.

Die Entwicklung der Schmelzkonzentration wird im Wesentlichen durch die verwendete Mobilität M beeinflusst. Eine hohe Mobilität M_1 führt zu einer Schmelzkonzentration, die bereits zum Zeitpunkt $t = 10^{-13}$ s nahe der Gleichgewichtskonzentration der Schmelze ist und sich im Laufe der Zeit weiter angleicht. Im Falle von M_7 besteht die größte Konzentrationsdifferenz zwischen der Schmelzkonzentration an der Phasengrenze und der Gleichgewichtskonzentration, welche im Schnitt um eine Größenordnung größer ist als bei Berechnungen mit M_1 (Tabelle 3.4). Bei der Verwendung von um mehrere Größenordnungen verschiedenen kinetischen Koeffizienten L mit konstanter Mobilität (M_5) können die Kurvenverläufe nicht voneinander unterscheidbar dargestellt werden (Abbildung 3.24). Nur ein direkter Vergleich der Konzentrationsdifferenz (Tabelle 3.4) zeigt, dass bei einer Simulation mit L_7 die

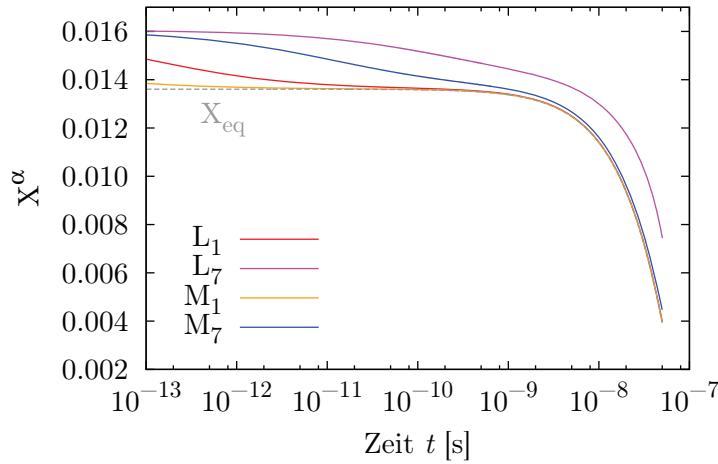


Abbildung 3.23.: Festkörperkonzentration an der Phasengrenze X^α als Funktion der Zeit beim thermischen Schmelzen mit verschiedenen Werten für die Koeffizienten M und L .

Schmelzkonzentration stets näher am thermodynamischen Gleichgewicht ist als bei einer Simulation mit L_1 .

Der Einfluss des kinetischen Koeffizienten L auf den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen an der Phasengrenze deckt sich zum Teil mit dem Einfluss, der beim solutalen Schmelzen festgestellt werden konnte. Sinkende Werte für L führen zu einer Festkörperkonzentration an der Phasengrenze, welche weiter vom lokalen thermodynamischen Gleichgewicht entfernt ist. Umgekehrt führen sinkende Werte für L zu einer Schmelzkonzentration, die näher an der Gleichgewichtskonzentration der Schmelze liegt. Eine Veränderung der charakteristischen Entwicklung der Konzentrationen an der Phasengrenze, wie sie für Simulationsrechnungen des solutalen Schmelzens mit $\leq L_5$ bzw. $\leq L_7$ auftritt, kommt beim thermischen Schmelzen nicht vor.

Schmelzen mit gekrümmter Phasengrenze

In der Praxis kann thermisches Schmelzen zum Beispiel in Untersuchungen, wie sie Fischer und Rettenmayr durchgeführt haben [64] beobachtet werden. Fischer und Rettenmayr beobachteten Rückstände ehemaliger Schmelztröpfchen, die durch das Überhitzen einer festen Al-Cu-Legierung entstanden sind. Die Schmelztröpfchen sind annähernd kugelförmig, deren Wachstum kann daher mit der Diffusionsgleichung für eine kugelförmige Geometrie (Gleichung (3.19)) berechnet werden.

Im Nachfolgenden wird der Einfluss der Krümmung auf das thermische Schmelzen anhand der im Experiment von Fischer und Rettenmayr verwendeten Al-Cu

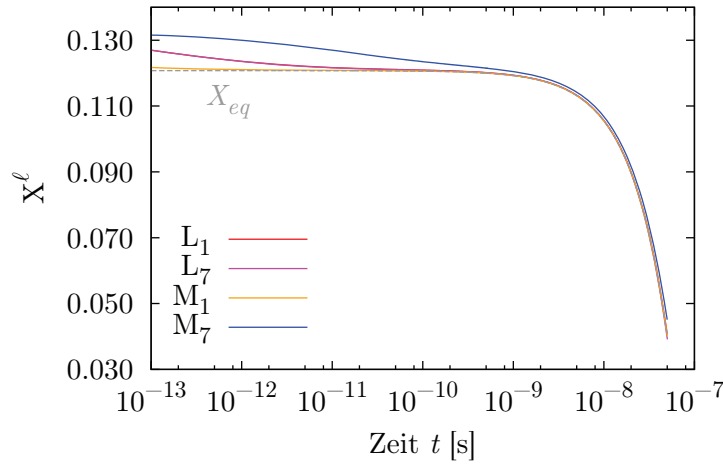


Abbildung 3.24.: Schmelzkonzentration an der Phasengrenze X^ℓ als Funktion der Zeit beim thermischen Schmelzen mit verschiedenen Werten für die Koeffizienten M und L .

Legierung mit $X^\alpha = 0,01605$ (3,7 ma%) Cu gezeigt. Um den Einfluss der Geometrie der Phasengrenze herauszustellen, wird auf die Temperaturerhöhung, wie sie im Experiment auftritt, keine Rücksicht genommen und für eine konstante Temperatur von 610°C gerechnet. Dies entspricht der im Experiment erreichten Überhitzung von $33,25\text{K}$. Die Keimbildung im Festkörper wird aufgrund verschiedener möglicher Keimbildungsorte wahrscheinlich heterogen erfolgen. In der Simulation muss der Keimradius jedoch mindestens dem kritischen Keimradius r_k entsprechen, da aufgrund der Krümmung der Phasengrenze sonst keine wachstumsfähige Größe vorliegen würde. Der kritische Radius bei dieser Überhitzung ist $9,48\text{ nm}$. Die höchste Triebkraft für das Schmelzen findet sich mit Hilfe einer Tangentenkonstruktion mit parallelen Tangenten bei $X^\ell = 0,126$ und wird für die folgenden Berechnungen als Ausgangskonzentration der Schmelze angesehen. Die Solidus- und Liquiduskonzentration liegt bei $X_{eq}^\alpha = 0,00872$ und $X_{eq}^\ell = 0,08444$. Der anfängliche Schmelztröpfchenradius wird größer als r_k gewählt mit $r_1 = r_k \cdot 1,01$ ($r_1 = 9,57\text{ nm}$), ein zweiter Keim mit $r_2 = r_k \cdot 1,02$ ($r_2 = 9,50\text{ nm}$). Für die Rechnung werden die Parameter genutzt, welche für Al-Cu bekannt sind (Tabelle 3.1).

Zum Vergleich wird Schmelzen mit ebener Phasengrenze und den gleichen Ausgangskonzentrationen von Schmelze und Festkörper mit einer anfänglichen Schicht Schmelze der Dicke $9,57\text{ nm}$ berechnet.

Der berechnete zeitliche Verlauf der Konzentrationen an der Phasengrenze während des Schmelzens bis zum Erreichen des vollständigen thermodynamischen Gleichge-

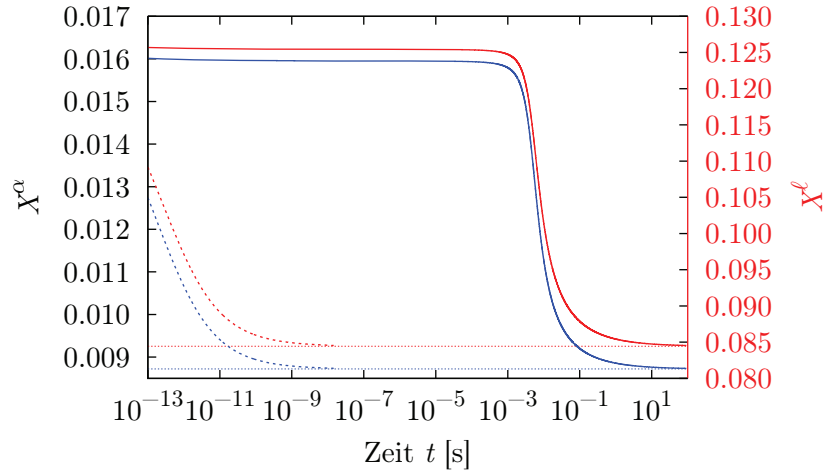


Abbildung 3.25.: Konzentrationen an der Phasengrenze als Funktionen der Zeit für eine gekrümmte Phasengrenze (durchgezogene Linie) und eine ebene Phasengrenze (gestrichelte Linien).

wichts ist in Abbildung 3.25 dargestellt. Nach rund $1,0 \cdot 10^{-12}$ s (r_1) bzw. $2,5 \cdot 10^{-13}$ s (r_2) fällt die Konzentrationsdifferenz zum krümmungskorrigierten lokalen thermodynamischen Gleichgewicht ($\mu_A^l = \mu_A^\alpha$, $\mu_B^l = \mu_B^\alpha$) auf unter $\Delta X = 10^{-4}$. Von da an unterscheidet sich die Entwicklung der Konzentration beider Schmelztröpfchen fast nicht voneinander und folgt den krümmungskorrigierten Gleichgewichtskonzentrationen. Es ist ebenfalls unwesentlich, welchen Ausgangsradius das Schmelztröpfchen unter Krümmungsdruck hatte. Der Unterschied zwischen Schmelztröpfchen mit r_1 und r_2 liegt nach 1 s Wachstum bei nur 5\AA , ein wenig mehr als dem Gitterparameter von Al-Cu [156].

Das lokale thermodynamische Gleichgewicht mit den Gleichgewichtskonzentrationen, wie sie aus dem Phasendiagramm bekannt sind, erreicht ein Schmelztröpfchen bei den genannten Ausgangsbedingungen erst nach 92 s. Eine ebene Phasengrenze ist unter den gleichen Ausgangsbedingungen nach $1,5 \cdot 10^{-8}$ s im lokalen Gleichgewicht.

Die Geschwindigkeit des Schmelzens wird ebenfalls durch die Form der Phasengrenze bestimmt. Bei $t = 10^{-13}$ s liegt die Geschwindigkeit des Wachstums des Schmelztröpfchens bei $0,26$ m/s (r_1) und $0,12$ m/s (r_2) und sinkt innerhalb der ersten 10^{-9} s auf $2,9$ mm/s (r_1) und $0,57$ mm/s (r_2). Im Vergleich dazu liegt die Geschwindigkeit einer ebenen Phasengrenze bei 26 m/s. Nach 10^{-9} s ist die Geschwindigkeit der ebenen Phasengrenze mit 500 mm/s immer noch oberhalb der des Schmelztröpfchens.

Ab $t = 10^{-9}$ s sinkt die Geschwindigkeit der Phasengrenze des Schmelztröpfchens

innerhalb weniger Nanosekunden von mm/s auf $\mu\text{m/s}$. Führt man die Simulation der ebenen Front nach Erreichen des lokalen thermodynamischen Gleichgewichts fort, erkennt man, dass die Geschwindigkeitsabnahme ebenfalls beim Schmelzen mit ebener Front stattfindet. Die Ursache für die verringerte Geschwindigkeit ist ein niedrigerer Diffusionsstrom von B-Atomen aus der Schmelze an die Phasengrenze, welcher im Schmelztröpfchen von Anfangs $10^5 \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s})$ ($t = 10^{-13} \text{ s}$) auf unter $10^{-5} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s})$. ($t = 10^{-6} \text{ s}$) absinkt.

Durch stetiges Wachstum nimmt die Krümmung des Schmelztröpfchens ab, damit wird die Triebkraft ΔG^m erhöht und die Geschwindigkeit der Phasengrenze nimmt zu. Im Falle einer ebenen Phasengrenze steigt die Geschwindigkeit der Phasengrenze nicht wieder an. Die Beschleunigung ist jedoch keine Ursache der Geometrie der Phasengrenze, sondern des nachlassenden Krümmungsdrucks auf die Phasengrenze. Berechnet man ein Schmelztröpfchen, auf welches kein Krümmungsdruck wirkt, mit identischen Ausgangsbedingungen wie das Schmelztröpfchen mit r_1 , zeigt dieses keine Beschleunigung der Bewegung der Phasengrenze (Abbildung 3.26). Vielmehr verläuft das Wachstum ähnlich einer ebenen Phasengrenze. Die Entwicklung der Konzentrationen und die Geschwindigkeit der Phasengrenze sind bis zum Erreichen der lokalen Gleichgewichtskonzentrationen beinahe identisch. Die Krümmung der Phasengrenze ermöglicht indes einen schnelleren Austausch von Legierungsatomen. Dies führt zu einem schnelleren Abfallen der Geschwindigkeit der Phasengrenze und etwas früherem Erreichen des lokalen thermodynamischen Gleichgewichts ($\Delta t \approx 10^{-8} \text{ s}$). Führt man die Rechnung mit Gleichgewichtskonzentrationen fort, so sieht man, dass die gekrümmte Phasengrenze ab $t = 10^{-6} \text{ s}$ zu höheren Schmelzgeschwindigkeiten führt als eine ebene. Dies gilt auch für ein Schmelztröpfchen, welches gegen den Krümmungsdruck wächst, ab dem Zeitpunkt, ab welchem der Krümmungsdruck vernachlässigbar klein geworden ist, etwa bei $t \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ s}$.

Wie sich die Geschwindigkeiten bei der Phasenumwandlung entwickeln, schlägt sich direkt nieder im Radius der Schmelztröpfchen bzw. der Dicke der flüssigen Phase (vergleiche Abbildung 3.27). So haben ebene Front und Schmelztröpfchen ohne Krümmungsdruck nach Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts (ca. nach 10^{-8} s) annähernd gleiche Radius/Dicke ($\approx 13 \text{ nm}$). In Gegenüberstellung hat das Schmelztröpfchen unter Krümmungsdruck zu diesem Zeitpunkt einen Radius von $10,5 \text{ nm}$. Das bis $t = 10^{-6} \text{ s}$ schnellere Wachstum der ebenen Phasengrenze führt zu größeren Dicken der Schmelze als Radien der Schmelztröpfchen. Durch das anschließend schnellere Wachstum des Schmelztröpfchens ohne Krümmungsdruck hat dieses

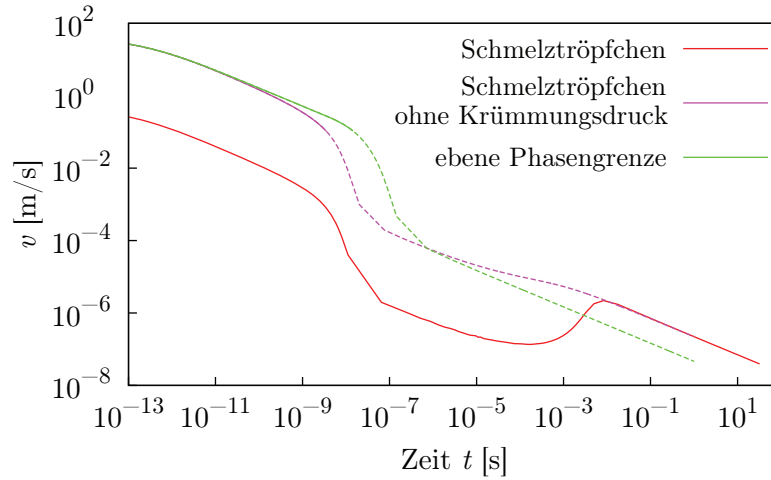


Abbildung 3.26.: Unterschiedliche Geschwindigkeiten der Phasengrenze als Funktion der Zeit mit gekrümmter Phasengrenze, mit Krümmungsdruck (rot) und ohne (magenta), sowie ebener Phasengrenze (grün). Ab Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts sind die Kurven gestrichelt.

ab 1 ms einen größeren Radius als die ebene Phasengrenze dick ist.

Die Beschleunigung des Wachstums eines Schmelztröpfchens unter Krümmungsdruck, führt zu einer Größenzunahme, die zum Angleichen der Radien von Schmelztröpfchen ohne und mit Krümmungsdruck führt. Die Angleichung der Radien kann nur entstehen, wenn die Geschwindigkeit des Schmelztröpfchens mit Krümmungsdruck größer wird als diejenige des Schmelztröpfchens ohne Krümmungsdruck. In Abbildung 3.26 ist dies nur schwer zu erkennen, tritt aber auf. Die Angleichung führt bei beiden Schmelztröpfchen (mit und ohne Krümmungsdruck) nach 1 s Wachstum zu Radien, die nur um 15 nm verschieden sind, bei einem Radius von $0,427 \mu\text{m}$ bzw. $0,442 \mu\text{m}$.

3.3. Diskussion des Modells

Ein experimenteller Zugang zu den Bedingungen an der Phasengrenze beim Schmelzen ist schwierig zu finden. Experimente zum solutalen Schmelzen sind durch die nicht exakt vorhersagbare Konvektion schwer zu interpretieren. In-situ Experimente bieten aufgrund der beschränkten zeitlichen und räumlichen Auflösung keinen Zugang zu den Bedingungen an der Phasengrenze. Experimente, wie sie Fischer und Rettenmayr zum thermischen Schmelzen durchführen [61, 64], bieten nur post-mortem eine Möglichkeit, das Schmelzen zu untersuchen. Die Modellierung des Schmelzens

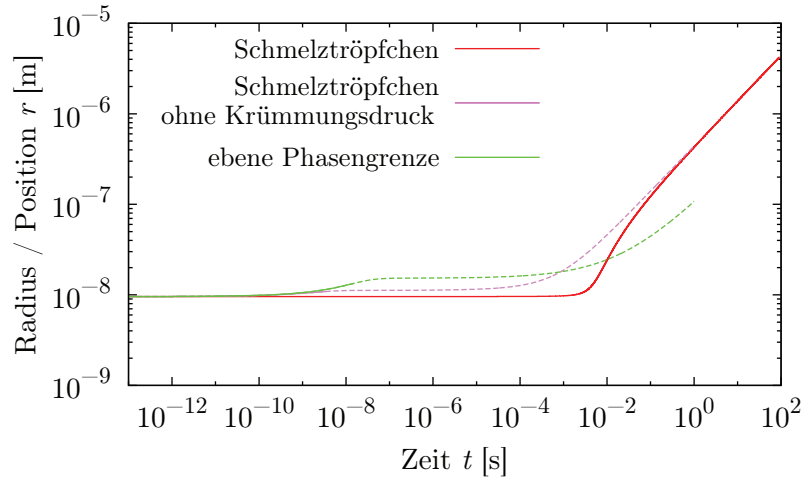


Abbildung 3.27.: Unterschiedlicher Radius der Phasengrenze als Funktion der Zeit mit gekrümmter Phasengrenze, mit Krümmungsdruck (rot) und ohne (magenta) sowie die Dicke der ebenen Phasengrenze (grün). Ab Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts sind die Kurven gestrichelt.

unter Einbeziehung der Thermodynamik der Phasengrenze ist derzeit die einzige Möglichkeit, um Informationen über die fest-flüssig Phasengrenze zu erlangen.

Validierung des Modells

Die Nichtgleichgewichtsthermodynamik mit linearer Kopplung der Triebkräfte und Prozesse unter Zuhilfenahme eines kinetischen Koeffizienten wurde bereits in zahlreichen Beispielen für die Beschreibung von physikalischen Prozessen und Effekten verwendet, wie dem Seebeck-Effekt, Peltier-Effekt, Diffusion, Wärmeleitung und Leitung von elektrischem Strom [110]. Die Art und Weise der Herleitung des vorgestellten Modells ist ähnlich zu früheren Ansätzen für die rasche Erstarrung mit stationärem Konzentrationsprofil, aber auch der Herleitung des 1. Fickschen Gesetzes [138].

Ein notwendiges Kriterium für die Richtigkeit eines Modells zur Beschreibung einer Phasenumwandlung ist, dass die Entropieproduktion der angenommenen Prozesse an der Phasengrenze gleich der Entropieproduktion der einzelnen Teilchenströme und Triebkräfte ist [107, 109]. Folglich muss gelten,

$$T \frac{1}{A} \frac{dS}{dt} = J_A \Delta\mu_A + J_B \Delta\mu_B = J^m D^m + J^t D^t. \quad (3.26)$$

Diese Bedingung wird für das vorliegende Modell erfüllt. Eine ausführliche Herleitung ist im Anhang C zu finden.

In der Nichtgleichgewichtsthermodynamik muss die lineare Kopplung der Teilchenströme J_A, J_B mit ihren Triebkräften $\Delta\mu_A, \Delta\mu_B$ über die Koeffizienten L_{AA}, L_{BB}, L_{AB} und L_{BA} die Onsager-Bedingung $L_{AB} = L_{BA}$ erfüllen [110]. Ein gefordertes Kriterium für Modelle, die andere Teilchenströme an der Phasengrenze annehmen, ist, dass die hier verwendeten Koeffizienten die Onsager-Bedingung erfüllen und die Bedingung $L_{AB} = L_{BA}$ ebenfalls erfüllt wird [107, 109, 138]. Im vorliegenden Modell sind die Prozesse bzw. Flüsse J^m und J^t unabhängig voneinander. Diese Annahme ist zunächst rein phänomenologischer Natur. Beschränkt man die Herleitung über Gleichung (3.8) zunächst nicht auf zwei unabhängige Prozesse, ergeben sich die Flüsse zu

$$\begin{aligned} J^m &= L_{11}D^m + L_{12}D^t \\ J^t &= L_{21}D^m + L_{22}D^t \end{aligned} \quad (3.27)$$

mit den Koeffizienten L_{11}, L_{12}, L_{21} und L_{22} . Für das vorliegende Modell kann gezeigt werden (Anhang C), dass wenn die Koeffizienten der ursprünglichen Teilchenströme der Onsager-Bedingung genügen, dies auch für die Koeffizienten L_{12} und L_{21} des vorgestellten Modells gilt.

Aufgrund der angenommenen Unabhängigkeit beider Prozesse muss gelten $L_{12} = L_{21} = 0$. Dies impliziert jedoch einen Ausdruck für die Kopplung der einzelnen Teilchenströme über L_{AB} durch

$$L_{AB} = \frac{X^\alpha L_{AA} - (1 - X^\alpha) L_{BB}}{(1 - X^\alpha) - X^\alpha} \quad (3.28)$$

Für das Erstarren wurde dies schon in ähnlicher Form durch Lesoult [143] gezeigt, jedoch ergibt sich in diesem Fall

$$L_{AB} = \frac{X^\ell L_{AA} - (1 - X^\ell) L_{BB}}{(1 - X^\ell) - X^\ell} \quad (3.29)$$

Bisher existiert keine physikalischer Hintergrund für einen derartigen Zusammenhang für den Koeffizienten L_{AB} . In den bereits mit experimentell gewonnen Daten geprüften Erstarrungs-Modellen anderer Autoren ist eine solche Definition von L_{AB} stets implizit gegeben, auch wenn nicht direkt darauf hingewiesen wird. Eine indirekte Definition des Koeffizienten L_{AB} lässt sich nicht vermeiden, wenn die definierten Prozesse an der Phasengrenze unabhängig sein sollen, jedoch die Flüsse der einzelnen

Atomsorten es nicht sind.

Kinetik des solutalen Schmelzens

Mit Hilfe des hier vorgestellten Modells ist es möglich, die Aussagen über den thermodynamischen Zustand der fest-flüssig Phasengrenze während des Schmelzens zu treffen. Dafür reicht die Kopplung der kinetischen Modelle und der Massenbilanz für die zwei Prozesse der Umverteilung und der Bewegung der Phasengrenze ohne eine zusätzliche Annahme wie z.B. maximaler Entropieproduktion.

Es wurden Berechnungen für das solutale Schmelzen für zwei verschiedene Aluminium-Legierungen durchgeführt. Die Anfangsbedingungen setzten einen Potentialsprung voraus, welcher in weniger als 17 ns abgebaut wurde, so dass nach dieser Zeit für weitere Berechnung lokales thermodynamisches Gleichgewicht an der Phasengrenze angenommen werden kann. Die Steigerung der Anreicherung der Schmelze um eine Größenordnung von $\Delta X = 0,02$ auf $\Delta X = 0,2$ hatte dabei eine Verlängerung der Zeit t_{End} von etwas mehr als einer Größenordnung zur Folge. Eine Modellierung von solutalem Schmelzen wurde bereits von Gamsjäger et al. durchgeführt [95], jedoch mit einem Modell, welches eine maximale Entropieproduktion während des Schmelzens voraussetzt. Die Zeit, bis Bedingungen nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht entstehen, geben Gamsjäger et al. mit ca. 10 μ s an. Ihre angenommenen Ausgangsbedingungen für die Simulationsrechnungen entsprechen denen der in Abschnitt 3.2.1 durchgeführten Parameterstudie. Diese zeigt, dass nur bei der niedrigsten Mobilität M_7 die Zeit, ab der gleichgewichtsnahen Bedingungen an der Phasengrenze herrschen, im Bereich von mehreren μ s liegt. Bei höherer Mobilität ist die Zeit deutlich kürzer.

Das Modell von Gamsjäger et al. und das hier vorgestellte Modell arbeiten beide mit einer Mobilität der Phasengrenze. Die von Gamsjäger et al. verwendete Mobilität M_G ist mit der hier verwendeten vergleichbar, wenn sie in der gleichen Einheit angegeben wird. Es gilt dann

$$M = \frac{M_G}{V_m}. \quad (3.30)$$

Die Werte, die für M_G verwendet wurden, liegen unterhalb des niedrigsten hier verwendeten Wertes der Mobilität und wurden aus einer Analogie zur fest-fest-Phasenumwandlung mit einem Arrhenius-Ansatz bestimmt. Zusätzlich wurde angenommen, dass die fest-flüssig Phasengrenze eine höhere Mobilität beim Schmelzen aufweist. Der höchste Wert der Mobilität, der von Gamsjäger et al. angenommen wird, ist in der gleichen Größenordnung wie der niedrigste hier verwendete Wert M_7 .

Höhere Werte der Mobilität wurden laut Gamsjäger nicht verwendet, da die Simulation sonst numerisch instabil würde. Die im hier verwendeten Modell eingesetzte Mobilität wurde erfolgreich zur Modellierung der raschen Erstarrung von Buchmann und Rettenmayr und von Carrard et al. eingesetzt. Ursprünglich stammt die Annahme zur Mobilität von Broughton et al. [157] für kollisionslimitiertes Erstarren. Jackson [155] fordert, anstatt der Schallgeschwindigkeit der Schmelze für v_0 aufgrund seiner Molekulardynamiksimulationsrechnungen die thermische Geschwindigkeit v_{th} für v_0 zu verwenden. Vereinfacht kann v_{th} für Al-Mg berechnet werden [158] und führt zu einem Wert für die Mobilität von etwa M_6 . In welcher Weise die Asymmetrie berücksichtigt werden muss, um die Mobilität auf das Schmelzen anzupassen, ist unbekannt. Es ist jedoch plausibel, dass beim Schmelzen eine höhere Mobilität als beim Erstarren vorliegt. Dies berücksichtigt die verwendete Mobilität bereits zum Teil, da der Akkomodationsfaktor f_0 , den sowohl Broughton et al. als auch Jackson vorschlagen, hier vernachlässigt wird. Dieser diene ihnen dazu, die Möglichkeit zu berücksichtigen, dass ein Atom aus der Schmelze nicht an jeder Stelle des Festkörpers eingebaut werden kann und gegebenenfalls in die Schmelze zurück geworfen wird. In der Schmelze kann hingegen jedes beliebige freie Volumen besetzt werden und ein Sprung zurück in den Festkörper ist unwahrscheinlich. So zeigen z.B. Bai und Li [96], dass die Erstarrungsgeschwindigkeit abhängig ist von der Orientierung des Festkörpers, während beim Schmelzen ein solcher Effekt nicht beobachtet wird. Die Erhöhung der Mobilität, wie sie Gamsjäger et al. vorschlagen, ist daher gerechtfertigt, dennoch scheinen die Werte der Mobilität im Vergleich zu den Definitionen anderer Autoren als zu niedrig. Ansätze, die Mobilität über Molekulardynamikmodelle zu bestimmen, beschreiben Danilov et al. [159]. Jedoch zeigen sich Unstimmigkeiten in den Ergebnissen von Molekulardynamiksimulationsrechnungen und vergleichenden Phasenfeldsimulationsrechnungen, die noch zu klären sind.

Buchmann stellt in seiner Parameterstudie der Koeffizienten M und L fest, dass beim stationären Schmelzen ab $v_0 < 1500 \text{ m/s}$ möglicherweise physikalisch unsinnige Bedingungen an der Phasengrenze herrschen könnten. In den vorgestellten Rechnungen konnte aber in der vorliegenden Arbeit über den gesamten Wertebereich der Mobilität keine physikalisch unsinnige Konzentration an der Phasengrenze festgestellt werden.

Unabhängig davon, wie genau die Mobilität des Al-Mg-Legierungssystems bestimmt werden kann, zeigt der verwendete, physikalisch sinnvolle Parameterraum von M , dass sich beim solutalen Schmelzen innerhalb von weniger als $17 \mu\text{s}$ Bedin-

gungen an der Phasengrenze einstellen, die nahe am lokalen thermodynamischen Gleichgewicht liegen. Dies bestätigt die Aussage von Gamsjäger et al., dass die im Experiment von Rettenmayr et al. [90] festgestellte Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht nur durch die natürliche Konvektion in der Schmelze verursacht sein kann.

Eine Veränderung des charakteristischen zeitabhängigen Verlaufs der Konzentrationen an der Phasengrenze, wie sie bei Gamsjäger et al. für verschiedene Werte der Mobilität auftritt, entsteht im vorliegenden Modell durch eine Veränderung im kinetischen Koeffizienten L . Eine allgemein anerkannte Definition des kinetischen Koeffizienten L existiert bislang jedoch nicht. Im Modell von Buchmann und Rettenmayr zum stationären Erstarren [2,127] wird für einen Vergleich mit experimentellen Daten ein konzentrationsabhängiger kinetischer Koeffizient L verwendet, welcher mit dem hier verwendeten beschrieben werden kann.

$$L_{BR} = (X^\ell - X^\alpha) \cdot L \quad (3.31)$$

Aus der Arbeit von Aziz und Kaplan [104] lässt sich ein kinetischer Koeffizient berechnen. Dieser kann vereinfacht mit dem hier verwendeten kinetischen Koeffizienten ausgedrückt werden.

$$L_{AK} = X^\alpha(1 - X^\ell) \cdot L \quad (3.32)$$

Beide Definitionen führen bei der raschen Erstarrung zu einer guten Übereinstimmung der Voraussagen der Modelle mit experimentellen Daten. Die Konzentrationsabhängigkeit bewirkt im Fall des Schmelzens nur eine leichte Veränderung des zeitlichen Verlaufs der Konzentrationen an der Phasengrenze. Zur Veranschaulichung ist dies für Simulationsrechnungen des solutalen Schmelzens mit drei verschiedenen kinetischen Koeffizienten L an der zeitlichen Entwicklung der Festkörperkonzentration an der Phasengrenze in Abbildung 3.28 gezeigt. Dabei wurden für jede Simulation die Anfangsbedingungen verwendet, wie sie bei der Parameterstudie der Koeffizienten M und L in Abschnitt 3.2.1 zum Einsatz kommen. Die verwendeten Koeffizienten L_A und L_X haben zu Beginn der Simulation den gleichen Wert ($L_A = 7,89 \cdot 10^{-4} \text{ mol m/J s}$), wobei L_X im Verlauf des Schmelzens über Gleichung (3.32) für jeden Zeitschritt neu berechnet wird. Der verwendete kinetische Koeffizient L_E entspricht dem Wert des kinetischen Koeffizient L_X beim Abbruch der Berechnung ($3,81 \cdot 10^{-4} \text{ mol m/J s}$). Die Veränderung des kinetischen Koeffizienten durch einen konzentrationsabhängigen Term ist gering im Vergleich zum gesamten möglichen Wertebereich von mehreren

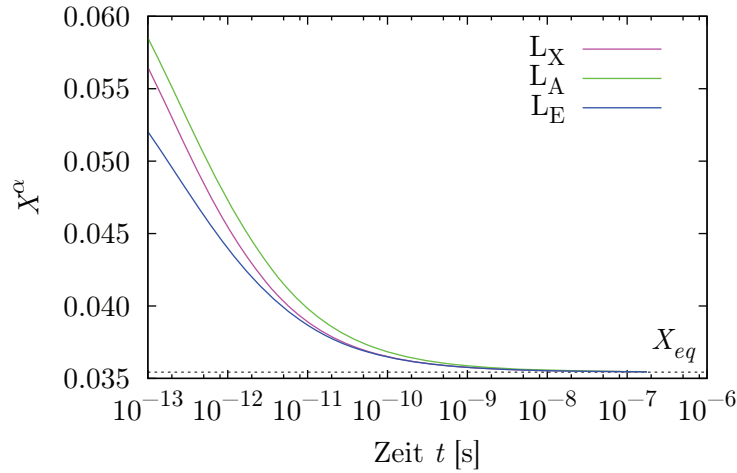


Abbildung 3.28.: Festkörperkonzentration X^α als Funktion der Zeit bei unterschiedlich definierten kinetische Koeffizienten L . L_A und L_E sind konstant, während L_X konzentrationsabhängig ist.

Größenordnungen. Dementsprechend ist eine Unterscheidung der Modelle durch Experimente schwierig.

Eine Erhöhung des kinetischen Koeffizienten L um fünf Größenordnungen, wie es bei Buchmann der Fall war, um solutales Schmelzen überhaupt berechnen zu können, ist im vorliegenden Modell nicht notwendig. Schmelzen kann in einem weiten Intervall der Werte für den kinetischen Koeffizienten L berechnet werden. Dennoch ist der genaue Wert des kinetischen Koeffizienten L für das Schmelzen bisher nicht gemessen worden und auch nicht durch Molekulardynamikmodelle berechnet. Abschätzungen aus Experimenten zum Erstarren sind nicht ausreichend, da nicht genau bekannt ist, in wie weit die Asymmetrie zwischen beiden Phasenumwandlungen im kinetischen Koeffizienten berücksichtigt werden muss.

Die Parameterstudie des kinetischen Koeffizienten L zeigt auf, dass sich je nach Wert von L die Konzentrationen an der Phasengrenze unterschiedlich entwickeln können. Bei niedrigen Werten des kinetischen Koeffizienten kann die Schmelzkonzentration ins Zweiphasengebiet von Schmelze und Festkörper verschoben werden ($X^\ell < X_{eq}^\ell$), während die Konzentration des Festkörpers in seinem Einphasengebiet bleibt ($X^\alpha < X_{eq}^\alpha$). Bei höheren kinetischen Koeffizienten L wird die Konzentration des Festkörpers soweit erhöht, dass diese im Zweiphasengebiet von Schmelze und Festkörper liegt ($X^\alpha > X_{eq}^\alpha$). Die Konzentration der Schmelze liegt in diesen Fällen in ihrem Einphasengebiet ($X^\ell > X_{eq}^\ell$). Beide Varianten führen zum Schmelzen. Letztere Variante korreliert mit der Vorstellung vom Schmelzmechanismus von Savitskii [82].

Dabei geht eine Schicht Festkörper in die Schmelze über, wenn $X^\alpha > X_{eq}^\alpha$.

Zwischen dem Mechanismus des solutalen Schmelzens von Yu und Lin [23,24] (vergleiche Abschnitt 2.1.4) und den Ergebnissen des hier verwendeten Modells zeigt sich einen Widerspruch. Bei Festkörperkonzentrationen unterhalb der Gleichgewichtskonzentration ($X^\alpha < X_{eq}^\alpha$) z.B. bei der Simulation mit L_7 , treten die höchsten Geschwindigkeiten der Phasengrenze auf. Yu und Lin finden jedoch, dass Schmelzen mit der Anwesenheit von Legierungsatomen auf der Seite des Festkörpers zusammenhängt. Demnach sollte Schmelzen schneller bei einer hohen Konzentration an Legierungsatomen im oder am Festkörper stattfinden und nicht bei niedrigen. Die Annahme von Yu und Lin vernachlässigt jedoch die Transportprozesse hinter der Phasengrenze, welche diese Diskrepanz möglicherweise verursachen.

Die Ergebnisse des Modells zeigen, dass es unerheblich ist, ob die Konzentrationen an der Phasengrenze im Zweiphasengebiet sind oder nicht. Die Konzentrationen an der Phasengrenze stellen sich aufgrund der Flüsse und der Beweglichkeit der Phasengrenze ein.

Kinetik des thermischen Schmelzens

Rein thermisches Schmelzen kann sich nur bei sehr raschem Aufheizen ereignen, wenn die Temperatur an der Phasengrenze über der T_0 -Temperatur liegt und sich die Legierung wie ein reiner Stoff mit Schmelzpunkt T_0 verhält. Bei langsamerer Aufheizgeschwindigkeit wird der Stofftransport immer einen entscheidenden Beitrag zur Schmelzgeschwindigkeit leisten, auch wenn das Schmelzen durch Enthalpieerhöhung herbeigeführt wird. Die Temperaturerhöhung vergrößert auch die Abweichung der Schmelz- und der Festkörperkonzentration gegenüber Liquidus- und Soliduslinie. Die Simulationsrechnungen zeigen jedoch, dass die Konzentrationen an der Phasengrenze bis auf einen im Vergleich kurzen Zeitraum nahe dem lokalen thermodynamischen Gleichgewicht sind. Mit der Veränderung der Koeffizienten M und L erhöht sich die Konzentrationsdifferenz durchaus, jedoch im Rahmen von wenigen 0,1at%. Selbst bei kurzzeitig auftretenden Geschwindigkeiten der Phasengrenze von $>10\text{ m/s}$ sind die Konzentrationen an der Phasengrenze vergleichsweise nahe am lokalen thermodynamischen Gleichgewicht. Der Verteilungskoeffizient k von Al-Cu bei thermodynamischen Gleichgewicht liegt bei 0,113 ($T = 587,75^\circ\text{C}$) und wird auf maximal 0,118 erhöht.

Nachdem sich bereits nach kurzer Zeit gleichgewichtsnahe Bedingungen an der

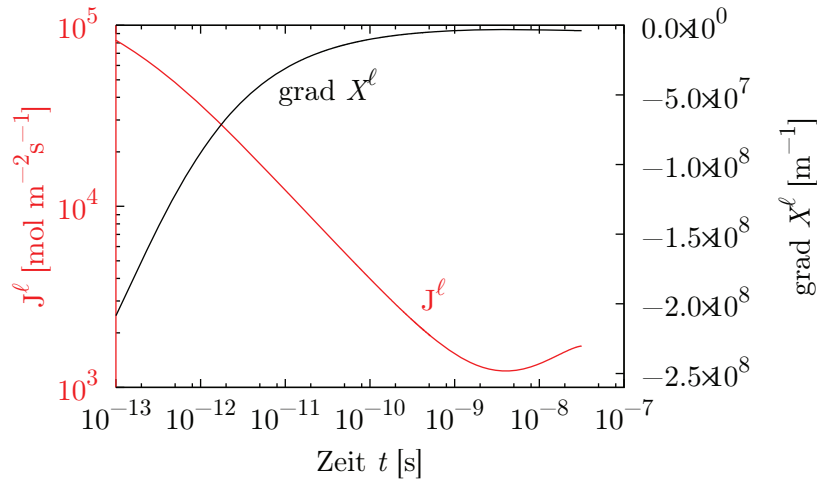


Abbildung 3.29.: Diffusionsstrom und Konzentrationsgradient an der Phasengrenze in der Schmelze als Funktion der Zeit beim thermischen Schmelzen mit einer Aufheizrate von 10^9 K/s.

Phasengrenze einstellen, spielen makroskopische Effekte, wie z.B. die Diffusion in der Schmelze, eine größere Rolle als die Bedingungen an der Phasengrenze. Dabei konkurrieren mehrere Effekte miteinander und führen so zu einem Sinken und Wiederanstieg der Geschwindigkeit der Phasengrenze. So nimmt der Betrag des Konzentrationsgradienten in der Schmelze hinter der Schmelzfront während des thermischen Schmelzens ab. Dies führt zunächst zu abnehmenden Diffusionsströmen in Festkörper und Schmelze. Gleichzeitig steigt der Diffusionskoeffizient mit der Temperatur exponentiell an. Ab ca. 590°C ist der Diffusionskoeffizient so groß, dass der Einfluss des abnehmenden Konzentrationsgradienten auf die Diffusionsströme überkompensiert wird. Größere Diffusionsströme führen dann zu einer höheren Geschwindigkeit der Phasengrenze. Diese Entwicklung kann beispielhaft an der Entwicklung des Konzentrationsgradienten und des Diffusionsstroms in der Schmelze in Abbildung 3.29 gezeigt werden. Mit zunehmender Temperatur sinkt zudem die Differenz zwischen Festkörper- und Schmelzkonzentration an der Phasengrenze, was die Umverteilung der Legierungsatome begünstigt und ebenfalls zu einem Anstieg der Geschwindigkeit führen kann. In Simulationsrechnungen von Prikryl et al. zum Schmelzen mit Lasern [160], bei denen ebenfalls die Temperatur erhöht wird, steigt die Geschwindigkeit der Phasengrenze stets nur an. Jedoch muss bedacht werden, dass diese Berechnungen weitere Effekte wie z.B. entstehende Gase und Wärmeleitung mit einbeziehen und eine direkte Vergleichbarkeit mit den hier durchgeführten Berechnungen nicht gegeben ist.

In den Simulationsrechnungen zum Schmelzen mit Lasern [160] wird ein geschwin-

digkeitsabhängiger Verteilungskoeffizient verwendet. Die berechneten Verteilungskoeffizienten sind für verschiedene Aufheizraten zum Teil gleich eins, d.h. Festkörper- und Schmelzkonzentration sind gleich groß. Die in der Arbeit von Prikryl et al. angewendeten Annahmen zu den Bedingungen an der Phasengrenze stammen aus Überlegungen zum raschen Erstarren von Aziz [161]. Unter Annahme einer Geschwindigkeit von $10^m/s$ für Al-Cu wäre nach Aziz der geschwindigkeitsabhängige Verteilungskoeffizient $k(v) = 0,6$. Asymmetrieaspekte wie z.B. die unterschiedliche Anlagerungskinetik an der Phasengrenze werden dabei nicht berücksichtigt. Die Annahme stationären Schmelzens, so wie Buchmann und Rettenmayr [141] es berechnen, wäre möglich. Der von ihnen berechnete Verteilungskoeffizient für Al-Cu und einer Geschwindigkeit der Phasengrenze von $10^m/s$ liegt bei rund 0,9. Allerdings ist bei permanentem Aufheizen einer Probe ein stationärer Zustand nicht zu erreichen. Die in dieser Arbeit durchgeführten Simulationsrechnungen zeigen, dass in beiden Phasen Legierungsatome zur Phasengrenze transportiert werden. Ein Mangel an Legierungsatomen, welcher zu thermodynamischem Ungleichgewicht führen könnte, kann so schnell behoben werden. Der Transport von Legierungsatomen zur Phasengrenze in beiden Phasen tritt nur bei thermischem Schmelzen auf. In anderen fest-flüssig Phasenumwandlungsprozessen führt immer eine Phase Legierungsatome von der Phasengrenze ab oder leistet überhaupt keinen Stofftransport wie z.B. im stationären Zustand. .

Das vorliegende Modell kann in Verbindung mit den Modellen zum Schmelzen mit Lasern (Berücksichtigung von entstehenden Gasen und Wärmeleitung) genutzt werden, um die Konzentrationen der Phasengrenze beim Schmelzen zu berechnen. Effekte, die beim Schmelzen mit Lasern auftreten, könnten in das vorliegende Modell integriert werden. Fink und Rettenmayr [162] zeigen dies für das Erstarren am Modell von Buchmann und Rettenmayr, bei dem sie die Wärmeleitung und sphärische Geometrie mit in ihre Berechnungen einbeziehen und so Keimwachstum berechnen können.

Das Wachstum eines flüssigen Schmelztröpfchens im Festkörper läuft im Wesentlichen gleichgewichtsnah ab. Die Simulation zeigt, dass nur über einen sehr kurzen Zeitraum von <10 ns deutliche Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen. Bei Berücksichtigung des Krümmungsdrucks ist die Zeit, in der Ungleichgewicht vorliegt, noch geringer. Aufheizraten von $3,5^K/s$, die im Experiment von Fischer und Rettenmayr auftreten, sollten zu keiner nennenswerten Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht führen. Die Simulationsrechnungen mit we-

sentlich höheren Aufheizraten und ebener Phasengrenze zeigen dies. Die Krümmung der Phasengrenze trägt zudem dazu bei, dass sich gleichgewichtsnahen Bedingungen an der Phasengrenze schneller einstellen. Der Krümmungsdruck und die Krümmung der Phasengrenze müssen jedoch berücksichtigt werden, da diese das Wachstum beeinflussen. Der Einfluss des Krümmungsdrucks kann nach ca. 1 s Wachstumszeit vernachlässigt werden.

Die Häufigkeit des Auftretens der Schmelztröpfchen im Experiment wurde von Fischer analysiert [60]. Die im Experiment aufgetretenen Schmelztröpfchen sind bis zu $3,7\ \mu\text{m}$ im Durchmesser und annähernd rund. Mit der Möglichkeit, das Wachstum der Schmelztröpfchen mit dem vorliegenden Modell zu berechnen, und mit dem Wissen über die Häufigkeit verschiedener Radien der Schmelztröpfchen ergibt sich die Möglichkeit die Keimbildungsrate zu berechnen [163].

4. Experimentelle Untersuchung des diffusionskontrollierten solutalen Schmelzens

Die Experimente von Rettenmayr et al. [81, 91] bieten eine gute Möglichkeit, die Geschwindigkeit der Phasengrenze beim solutalen Schmelzen zu untersuchen. Jedoch trat in den bisher dokumentierten Experimenten Konvektion auf, welche durch das im vorherigen Kapitel beschriebene Modell nicht berücksichtigt wird. Mit einer Modifizierung des Versuchsaufbaus und der Verwendung anderer Legierungen ist ein Schmelzexperiment möglich, bei dem nur wenig bis gar keine Konvektion das Schmelzen beeinflussen kann. So wird ein direkter Vergleich der Geschwindigkeit der Phasengrenze von Experiment und Simulation möglich.

4.1. Experimenteller Aufbau

4.1.1. Auswahl und Herstellung geeigneter Proben

Die Ursache natürlicher Konvektion in solutalen Schmelzexperimenten ist der Dichteunterschied zwischen den verwendeten Elementen. Indium und Zinn haben bei Raumtemperatur die gleiche Dichte von $7,310 \text{ g/cm}^3$. Mit erhöhter Temperatur unterscheiden sich Dichten der beiden Elemente. So lässt sich für 155°C ein relativer Dichteunterschied von unter 0,7% berechnen [74, 164, 165]. Bei der Verwendung von In-Sn-Legierungen in Kontakt mit Indium wird der Dichteunterschied jedoch geringer ausfallen. Im Vergleich liegt der relative Dichteunterschied von Aluminium und Magnesium im Experiment von Rettenmayr et al. [81, 91] bei verwendeten Legierungen mit bis zu 30at% Mg bei bis zu rund 8%. Zusätzlich zeigen verschiedene Experimente, welche die Diffusionskoeffizienten unter geringer Gravitation oder Gravitation auf

der Erdoberfläche untersuchen, dass bei Temperaturen von $<300^{\circ}\text{C}$ keine messbare Abweichung der Diffusionskoeffizienten existiert [166, 167]. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass nur eine sehr geringe bis gar keine natürliche Konvektion auftritt.

Das Phasendiagramm von In-Sn zeigt eine Randlöslichkeit von Zinn in Indium auf, ähnlich wie Magnesium in Aluminium. Umgekehrt gibt es auch eine Löslichkeit von Indium in Zinn, jedoch konnte die Soliduslinie bisher nicht genau bestimmt werden [168]. Auf der indiumreichen Seite des Phasendiagramms enden Solidus- und Liquiduslinie bei rund 140°C in einer peritektischen Linie. Die Solidus- und Liquiduslinie ist von mehreren Autoren thermodynamisch nach der CALPHAD-Methode beschrieben worden [169, 170].

Für das solutale Schmelzen wurden sowohl Indium- als auch In-Sn-Halbzyylinder hergestellt. Das in Barrenform vorliegende Indium ($>99,99\text{at}\%$) wurde mit einer HeBELschere getrennt. Je 200 g wurden in einem mit Graphitfolie ausgekleideten Korund-Tiegel (Durchmesser 3,5 cm) bei 200°C geschmolzen. Nachdem das Indium vollständig aufgeschmolzen war, wurde es bis zur Raumtemperatur abgekühlt. Um die Bildung eines Einzugslunkers während des Erstarrens zu verhindern, wurde die Oberfläche des noch flüssigen Indiums mit einem Heißluftgebläse mit rund 180°C geheizt. Die Temperatur wurde nach ca. 10 min auf 150°C reduziert. Der entstandene feste Indiumzylinder wurde entlang der Zylinderachse geteilt. Aufgrund der geringen Festigkeit von Indium wurde eine Kreissäge genutzt, deren Sägeblatt nur einen Sägezahn besaß, um eine ebene Stirnfläche zu erzeugen. Anschließend wurden die entstandenen Halbzyylinder (HZ) mit Isopropanol gereinigt und vermessen. Die Mantelflächen und Deckflächen der HZ wurden mit Bornitrid bedeckt.

Das gleiche Vorgehen wurde für den In-Sn-HZ gewählt, wobei Indium mit Zinn ($>99,99\text{at}\%$) legiert wurde um Legierungen mit 8at% (Versuche V1, V2 und V3) und 20at% (V4) und 50at% (V5) Zinnanteil zu erzeugen. Außerdem wurde auf Bornitrid verzichtet.

4.1.2. Versuchsaufbau und -ablauf

Je ein Indium-HZ und In-Sn-HZ wurden in einen mit mit Graphitfolie ausgekleideten Korundtiegel (Durchmesser von 3,5 cm) gesteckt und die Stirnflächen mit einer weiteren Graphitfolie voneinander getrennt.

Der Korundtiegel mit beiden HZ wurde in die Mitte eines Muffelofens (Linn LM 112) gestellt. Der Tiegel wurde mit mehreren Lagen Al_2O_3 -Wolle und Al_2O_3 -Faser-

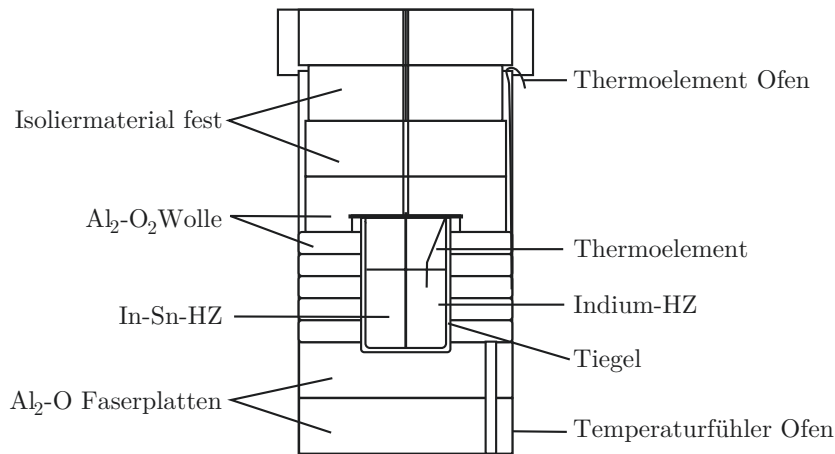


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus im Muffelofeninnenraum.

platten isoliert. Der Ofen wurde, mit einem Deckel aus Al_2O_3 -Faserplatten und Al_2O_3 -Wolle geschlossen. Durch diesen wurde ein Keramikfaden geführt um die Graphitfolie zu entfernen, welche die Stirnflächen der beiden HZ trennte.

Über zwei Typ-K Thermoelemente wurde während des Versuchs die Temperatur gemessen. Ein Thermoelement wurde am Indium-HZ in einem 5 mm tiefen Loch fixiert. Das zweite Thermoelement lag innen an der Ofenwand in Höhe des Tiegels.

Der Muffelofen befand sich in einem Plexiglasgehäuse. Dieses wurde zu Beginn des Aufheizens mehrere Minuten mit $6\frac{1}{\text{min}}$ Argon ($\text{Ar} > 99,999\%$) gespült. Nach ca. 30 min wurde auf einen Gasfluss von ca. $2\frac{1}{\text{min}}$ heruntergeregelt. Sämtliche Auslassventile wurden geschlossen, so dass ein leichter Überdruck im Plexiglasgehäuse herrschte. Die Argon-Atmosphäre verhinderte, dass sich eine störende Oxidschicht auf den Stirnflächen der HZ bildet, damit wird ein gleichmäßiges Schmelzen mit ebener Phasengrenze ermöglicht.

Der Aufheizprozess dauerte ca. 5,5 h. Dann war eine annähernd konstante Temperatur am Indium-HZ von $155 \pm 1^\circ\text{C}$ erreicht. Die Ofentemperatur war bereits nach wenigen Minuten auf 300°C angestiegen, während es ca. 2,5 h dauerte, bis die Schmelztemperatur der In-Sn Legierung erreicht wurde. Eine Temperaturkurve, wie sie charakteristisch für alle Versuche auftrat, ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

Nachdem über 15 min keine Erhöhung der Temperatur mehr festgestellt werden konnte, wurde das Plexiglasgehäuse geöffnet, die Graphitfolie zwischen den HZ entfernt und damit das solutale Schmelzen initiiert. Die Temperatur des Indium-HZ

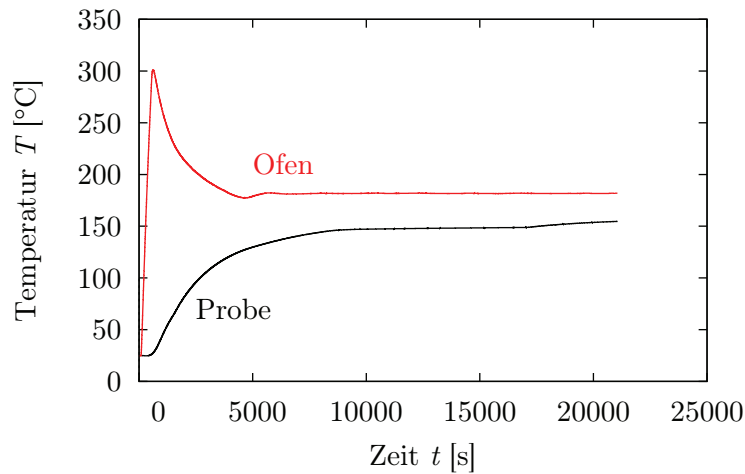


Abbildung 4.2.: Charakteristischer Temperaturverlauf beim Aufheizen der Proben.

wurde während des Versuchs aufgezeichnet und die Versuche V1 bis V3 abgebrochen, sobald innerhalb einiger Sekunden keine Veränderung der Temperatur mehr zu beobachten war. Für Experimente mit 20at% (V4) und 50at% Sn (V5) wurden die Experimente nach rund 3 min abgebrochen. Das Schmelzen wurde beendet, indem der Ofendeckel entfernt, der Indium-HZ aus dem Tiegel gezogen und abgeschreckt wurde. Zwischen Öffnen des Deckels und Herausnehmen des Indium-HZ vergingen maximal 15 s.

Die Maße des teilweise geschmolzenen Indium-HZ wurden anschließend aufgenommen, die Schmelzdistanz Δx , welche die Phasengrenze beim Schmelzen zurückgelegt hat, wurde mit Bügelmessschraube und Messschieber bestimmt. Die Größe der Kontaktfläche von In-Sn-Schmelze und Indium-HZ wurde ebenfalls gemessen.

4.1.3. Auswertemethodik der experimentellen Daten

Die durchschnittliche Geschwindigkeit der Phasengrenze kann geometrisch ermittelt werden. Die Schmelzdistanz Δx , welche die Phasengrenze beim Schmelzen in den Indium-HZ zurückgelegt hat, ergibt sich als Differenz der Dicke des Indium-HZ vor und nach dem Versuch (Abbildung 4.3). Zur genauen Bestimmung der Dicke wurde vor und nach dem Versuch an je drei Stellen gemessen. Der Mittelwert ergibt die verwendete Schmelzdistanz der Phasengrenze Δx . Die geometrisch ermittelte Ge-

schwindigkeit der Phasengrenze v_{geo} ergibt sich dadurch zu

$$v_{geo} = \frac{\Delta x}{\Delta t_{exp}} \quad (4.1)$$

mit Δt_{exp} der Zeit zwischen dem Herausziehen der Graphitfolie und dem Entnehmen des Indium-HZ aus dem Ofen.

Eine weitere Möglichkeit, die Geschwindigkeit der Phasengrenze zu ermitteln, ergibt sich über Wärmebilanz. Mit Hilfe der gemessenen Temperatur des Indium-HZ und derjenigen des Ofens ist es möglich, die Geschwindigkeit zu jedem Zeitpunkt des Experiments zu ermitteln [91]. Für die Berechnung der zeitaufgelösten Geschwindigkeit der Phasengrenze wird angenommen, dass der Wärmeverlust durch den Verbrauch latenter Wärme an der Phasengrenze zur Temperatursenkung der gesamten Probe führt. Diese ist aufgrund der guten Wärmeleitfähigkeit von Indium ($\lambda = 82 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$) gerechtfertigt.

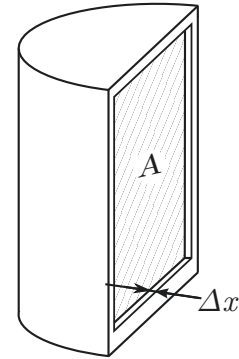


Abbildung 4.3.: Schema des Indium-HZ

Die Wärmebilanz umfasst die Änderung der Wärmemenge mit der Zeit, die durch die Isolierung zur Probe fließt [1], die latente Wärme die beim Schmelzen umgesetzt wird [2] und die Änderung der Wärmemenge der Probe (Indium-HZ, In-Sn-Schmelze, Tiegel) [3].

$$\underbrace{\frac{dQ}{dt}}_{[1]} = \underbrace{C_p V_p \frac{dT}{dt}}_{[3]} + \underbrace{\Delta H_f A \frac{dx}{dt}}_{[2]} \quad (4.2)$$

mit der Wärmekapazität des gesamten Probenvolumens $C_p V_p$, ΔH_f der spezifischen latenten Wärme und A der Fläche der Phasengrenze.

Die Wärmemenge, die beim Schmelzen vom Ofen durch die Isolierung in die Probe fließt, kann berechnet werden mit

$$\frac{dQ}{dt} = \alpha A_T (T_O - T_P)_R \quad (4.3)$$

mit α dem Wärmeübergangskoeffizienten der Isolierung, A_T der Oberfläche des Tiegels und $(T_O - T_P)_R$ der Differenz der Temperatur des Ofens außerhalb der Isolierung und des Indium-HZ während des Schmelzens (R).

Der Term αA_T kann aus der Temperaturdifferenz beim Aufheizen (H) kurz vor dem Herausziehen der Graphitfolie bestimmt werden

$$\alpha A_T = \frac{1}{(T_O - T_P)_H} C_p V_p \left(\frac{\Delta T}{\Delta t_i} \right)_H. \quad (4.4)$$

$\left(\frac{\Delta T}{\Delta t_i} \right)_H$ ist die Aufheizrate des Indium-HZ.

Über finite Differenzen kann zu jedem Zeitschritt i die Geschwindigkeit der Phasengrenze ($v_i = \frac{\Delta x_i}{\Delta t_i}$) berechnet werden

$$v_i = \frac{1}{\Delta H_f A} \left[\frac{\Delta Q_i}{\Delta t_i} - C_p V_p \left(\frac{\Delta T_i}{\Delta t_i} \right)_R \right] \quad (4.5)$$

mit der Wärmemenge, die in jedem Zeitschritt durch die Isolierung fließt, $\frac{\Delta Q_i}{\Delta t_i}$, und der Änderung der Proben temperatur zu jedem Zeitschritt beim solutalen Schmelzen $\left(\frac{\Delta T_i}{\Delta t_i} \right)_R$. Die Gleichungen (4.3), (4.4) und (4.5) lassen sich kombinieren zu

$$v_i = \frac{C_p V_p}{\Delta H_f A} \left[\frac{(T_O - T_P)_R}{(T_O - T_P)_H} \left(\frac{\Delta T}{\Delta t_i} \right)_H - \left(\frac{\Delta T}{\Delta t_i} \right)_R \right]. \quad (4.6)$$

Die durchschnittliche berechnete Geschwindigkeit der Phasengrenze ergibt sich als Summe der Geschwindigkeit aller einzelnen Zeitschritte durch die Gesamtzahl der Zeitschritte.

$$\bar{v}_i = \frac{1}{i} \sum_i v_i \quad (4.7)$$

Die Wärmekapazitäten von Indium und den verwendeten In-Sn-Legierungen wurden mit der Thermodynamik-Software FACTSAGE berechnet. Je nach Legierung liegt die Wärmekapazität zwischen $18,631 \cdot 10^5 \text{ J}/(\text{m}^3 \text{ K})$ und $18,656 \cdot 10^5 \text{ J}/(\text{m}^3 \text{ K})$. Die spezifische latente Wärme von Indium ist $H_f(\text{In}) = 2,09 \cdot 10^8 \text{ J}/\text{m}^3$ und die Wärmekapazität $C_p(\text{In}) = 18,55 \cdot 10^5 \text{ J}/(\text{m}^3 \text{ K})$ [171].

4.1.4. Berechnung des solutalen Schmelzens von In-Sn-Legierungen

Zur Berechnung des solutalen Schmelzens wird das Modell aus dem vorherigen Kapitel 3 verwendet. Zusätzlich werden Berechnungen durchgeführt, die den Potenti-

alsprung zu Beginn des Experiments vernachlässigen und zu jedem Zeitpunkt die Gleichgewichtskonzentrationen aus dem Phasendiagramm an der Phasengrenze annehmen.

Als thermodynamische Grundlage dient die Beschreibung der Gibbs-Energie-Kurven der beteiligten Phasen von David et al. [169]. Die Diffusion von Indium und Zinn in flüssigem Indium wurde von mehreren Autoren untersucht [166, 172–175]. Jedoch ist trotz der Menge an Daten kein Diffusionskoeffizient für In-Sn für die im Experiment verwendeten Temperaturen bekannt. Bei 300°C liegen die aus verschiedenen Experimenten gewonnenen Diffusionskoeffizienten nahe beieinander, wie Tabelle 4.1 zeigt. Mit Änderung der Konzentration der Schmelze von reinem Indium zu reinem Zinn verändert sich der Diffusionskoeffizient nur geringfügig zwischen $2,4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ und $3,0 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [173].

Tabelle 4.1.: Diffusionskoeffizienten für In-Sn bei 300°C

X_{Sn}^{ℓ} [at%]	D [$10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$]	Referenz
0,20	2,99	[172]
0,187	2,67	[173]
0,20	2,75	[173]
0,20	2,49	[166]

Die Ergebnisse von Paoletti et al. [172] und Froberg [166, 174] eignen sich, um den Diffusionskoeffizienten auf die im Experiment gewählten rund 155°C zu extrapolieren. Es ergibt sich dabei ein Diffusionskoeffizient von $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, welcher in den Simulationsrechnungen für alle Konzentrationen der Schmelze verwendet wird und für die geringen Temperaturunterschiede im Experiment als temperaturunabhängig angenommen wird.

Für die Diffusion von Zinn im Indium-Festkörper sind keine ausreichenden Daten vorhanden, um einen Diffusionskoeffizienten für 155°C festzulegen. Eine einzige Veröffentlichung führt Diffusionskoeffizienten auf, die für die Diffusion von Zinn in Indium bei Raumtemperatur gelten, eine Extrapolation ist unmöglich. Der Diffusionskoeffizient im Festkörper ist in der Regel rund drei Größenordnungen niedriger, als der der Schmelze. Diese Abschätzung wird im vorliegenden Modell genutzt um die Diffusion im Festkörper zu berechnen. In die Geschwindigkeit der Phasengrenze geht die Festkörperdiffusion nur in geringem Maße ein.

Für eine Berechnung mit dem vorgestellten Modell sind die Dicke der Phasengrenze a_0 und die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit v_0 nötig. Veröffentlichte Daten wurden nicht gefunden. a_0 wurde mit 0,6 nm und v_0 mit 1000 m/s abgeschätzt.

4.2. Ergebnisse des solutalen Schmelzexperiments

4.2.1. Probencharakterisierung

Für die sinnvolle Bestimmung der zeitaufgelösten und der geometrisch ermittelten Schmelzgeschwindigkeit und deren Vergleich muss die rückschmelzende Phasengrenze möglichst eben sein und sich über die gesamte Kontaktfläche Schmelze/Festkörper ausdehnen. Die In-Sn-Schmelze hat den Indium-HZ fast vollständig an der Stirnfläche benetzt und damit eine gleichmäßige und ebene Phasengrenze geschaffen. Stellvertretend für alle Proben wird dazu das Bild der Stirnfläche eines Indium-HZ aus dem Versuch V4 in Abbildung 4.4 gezeigt. Der Pegel der Schmelze in diesem Versuch entsprach der Höhe des Indium-HZ. Erkennbar ist dies in Abbildung 4.4 am oberen Rand des Indium-HZ (markiert mit ①), wo Material abgeschmolzen ist. Der Kontakt zwischen Schmelze und Festkörper bestand beinahe über die gesamte Stirnfläche des Indium-HZ. Nur wenige vorstehende Ränder, in der Abbildung mit ② markiert, sind Überbleibsel der Stirnfläche des Indium-HZ vor dem Versuch.

Die “zerknitterte” Fläche, wie z.B. in Abbildung 4.4 durch ③ markiert ist, zeigt ein Teil der Oxidschicht von der Oberseite der Schmelze. Diese ist ein Artefakt der Herstellung des In-Sn-HZ, welche nicht unter Argon-Atmosphäre stattfand.

Deutlich kann man an der ehemaligen Kontaktfläche von Schmelze und Festkörper (Abbildung 4.4) zwei Bereiche unterscheiden. Der obere linke Bereich ③ weist die erwähnten Falten auf und ist ansonsten eben. Der Bereich darunter ④ liegt um bis zu 0,1 mm höher und zeigt eine stärkere Unebenheit mit lokalen Erhöhungen. Dieser Bereich ist wahrscheinlich durch wieder-erstarrte Schmelze verursacht. Man kann davon ausgehen, dass die Bereiche durch das teilweise Abfließen der adhärenierten Schmelze während des Herausziehens des Indium-HZ entstehen. Während im Bereich ③ die Schmelze relativ ungehindert abfließt, bleibt im Bereich ④ Schmelze zurück. Mögliche Ursache für die unterschiedliche Dicke der Adhäsionsschicht kann die bereits einsetzende Erstarrung beim Herausziehen des Indium-HZ sein, welche durch eine rasche Temperatursenkung begünstigt wird und bei dem geringen Temperaturunterschied zur Liquiduslinie unmittelbar einsetzt.

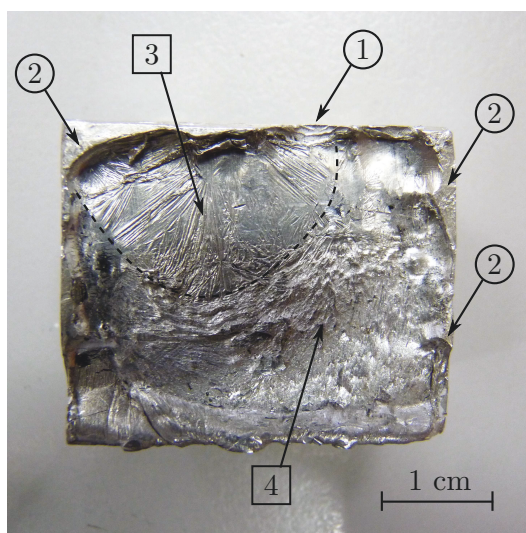


Abbildung 4.4.: ehemalige Kontaktfläche Schmelze/Festkörper des Indium-HZ aus Versuch V4 (Draufsicht)

Tabelle 4.2.: Versuchsbedingungen und Schmelzdistanz

	V1	V2	V3	V4	V5
X_{Sn}^{ℓ}	0,08	0,08	0,08	0,20	0,50
T_{St} [°C]	154,49	154,67	155,57	155,49	155,36
Δt_{exp} [s]	680	1170	480	189	160
Δx [mm]	$1,7 \pm 0,5$	$2,4 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,4$	$1,8 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,3$
A [cm ²]	$9,7 \pm 0,5$	$9,7 \pm 0,3$	$9,4 \pm 0,3$	$8,3 \pm 0,3$	$9,6 \pm 0,2$

Die Abweichung vom Mittelwert der Schmelzdistanz der Phasengrenze ist in Tabelle 4.2 aufgelistet. Durch die unterschiedlichen Bereiche der ehemaligen Kontaktfläche Schmelze/Festkörper ist die Abweichung relativ groß.

4.2.2. Experimentell ermittelte Geschwindigkeit der Phasengrenze

Mit den ermittelten Werten aus Tabelle 4.2 kann die Geschwindigkeit der Phasengrenze geometrisch wie in Abschnitt 4.1.3 beschrieben ermittelt werden. Die auftretende Adhäsionsschicht muss jedoch bedacht werden. Da es jedoch aufgrund der geringen Festigkeit von Indium nicht möglich ist, mit vertretbarem Aufwand einen Querschliff der In-Halbzylinder anzufertigen, wurde die Dicke der Adhäsionsschicht abgeschätzt.

Tabelle 4.3.: Geschwindigkeit der Phasengrenze ermittelt über geometrische Vermessung und Wärmebilanz

	V1	V2	V3	V4	V5
X_{Sn}^ℓ	0,08	0,08	0,08	0,20	0,50
v_{geo} [$\mu\text{m/s}$]	$2,9\pm 0,4$	$2,0\pm 0,2$	$4,0\pm 0,5$	$9,9\pm 0,4$	$11,6\pm 1,2$
\bar{v}_i [$\mu\text{m/s}$]	$1,9\pm 0,7$	$1,6\pm 0,2$	$3,1\pm 0,7$	$7,3\pm 1,0$	$9,3\pm 1,7$
\bar{v}_{sim} [$\mu\text{m/s}$]	1,8	1,5	3,1	6,7	8,7

Es kann außerdem aufgrund der Adhäsionsschicht nicht beurteilt werden, ob die Phasengrenze parallel zur Zylinderachse war oder ein leichter Winkel zwischen beiden beim Schmelzen vorlag. In den Arbeiten von Rettenmayr et al. [81, 91] ist die Adhäsionsschicht zwischen wenigen μm und einigen $100 \mu\text{m}$ dick. Es können vergleichbare Dicken der Adhäsionsschichten auch auf dem Indium-HZ angenommen werden. Unter der Annahme, dass die Adhäsionsschicht auf der gesamten ehemaligen Kontaktfläche vernachlässigbar dünn ist, d.h. maximal $10 \mu\text{m}$ bis $50 \mu\text{m}$ dick, ergibt sich v_{geo} aus dem Mittelwert der Schmelzdistanz nach Gleichung 4.1. Dies ist die minimale Durchschnittsgeschwindigkeit der Phasengrenze. Für die maximale Durchschnittsgeschwindigkeit der Phasengrenze wird angenommen, dass an der Stelle mit der größten gemessenen Schmelzdistanz die Adhäsionsschicht vernachlässigbar dünn ist. An allen anderen Messstellen ist die Adhäsionsschicht dicker und überdeckt die ehemalige Phasengrenze. Der Mittelwert aus minimaler und maximaler Durchschnittsgeschwindigkeit der Phasengrenze ergibt v_{geo} . Die berechneten Werte für v_{geo} sind in Tabelle 4.3 aufgelistet.

Die Versuche V1 und V2 mit einer Konzentration der Schmelze von 8at% Zinn zeigen in etwa die gleiche Geschwindigkeit der Phasengrenze v_{geo} . Der Unterschied von $1,08\text{K}$ bei T_{St} , der Temperatur des Indium-HZ zu Beginn des Versuchs, hat möglicherweise Einfluss auf v_{geo} der Versuche V1/V2 und V3. v_{geo} im Versuch V3 ist höher als bei den Versuchen mit gleicher Zinn-Konzentration der Schmelze. Ein deutlicher Unterschied der Geschwindigkeit v_{geo} zeigt sich zwischen den Versuchen V1 bis V3 im Vergleich mit Versuch V4. Mit weiterer Erhöhung der Konzentration der In-Sn-Schmelze auf 50at% Sn ist auch v_{geo} höher, jedoch nur in geringem Maße.

Auf Grundlage der zeitlichen Temperaturänderung des Indium-HZ und des Ofens während des Versuchs wird nach Abschnitt 4.1.3 die zeitaufgelöste Geschwindigkeit der Phasengrenze v_i berechnet. Vergleicht man die Entwicklung der Temperatur des

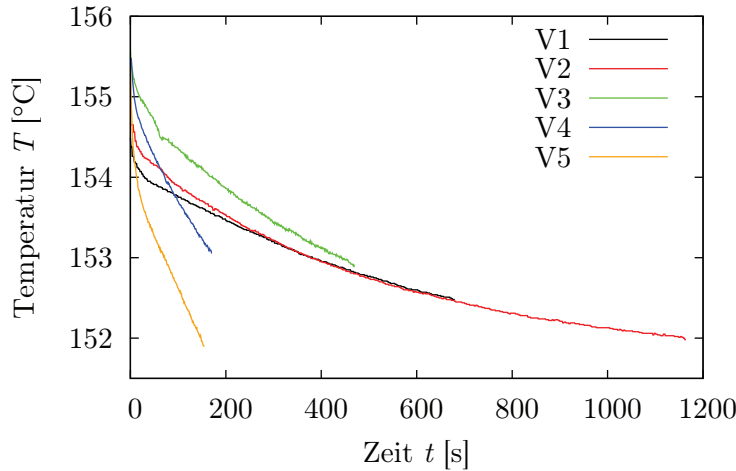


Abbildung 4.5.: Entwicklung der Temperatur des Indium-HZ während des solutalen Schmelzens für Versuche V1 bis V5.

Indium-HZ der Versuche V1 bis V3 in Abbildung 4.5, so unterscheiden sich diese nur geringfügig voneinander. Einem raschen Temperaturabfall innerhalb der ersten 10 s bis 40 s folgt ein flacherer Temperaturverlauf, bei dem sich die Temperatur in den Versuchen V1 bis V3 ähnlich entwickelt. Die Temperatur der Indium-HZ in V4 und V5 sinkt in den ersten 10 s nach Beginn des Versuchs ebenfalls stark ab. Danach sinkt die Temperatur weniger stark, dennoch deutlich stärker als in den Versuchen V1 bis V3.

Im Gegensatz zur Temperatur des Indium-HZ verändert sich die Temperatur des Ofens beinahe gar nicht. In Experimenten unter 680 s Dauer ist eine Temperaturabnahme von unter 0,5 K zwischen Beginn des Schmelzens und Herausziehen der Probe zu verzeichnen. Nur bei längeren Experimenten sinkt die Temperatur des Ofens stärker, um maximal 1 K. Die Veränderung der Ofentemperatur ist damit vernachlässigbar klein.

Die über die Wärmebilanz berechnete Entwicklung der Geschwindigkeit der Phasengrenze v_i ist in den Abbildungen 4.6 bis 4.10 dargestellt. In allen Versuchen kommt es zu maximalen Werten von v_i von mindestens dem fünffachen (V2, $10 \mu\text{m/s}$) bis zum achtfachen (V5, $85 \mu\text{m/s}$) von v_{geo} . Wie erwartet steigen die maximalen Werte von v_i mit höherer Anreicherung der Schmelze. Zwischen den maximalen Werten von v_i und dem Beginn des Experiments liegen ca. 2 s bis 10 s.

Hohe Werte von v_i bestehen nur für wenige Sekunden und sinken nach maximal 1 min Versuchsdauer auf wenige $\mu\text{m/s}$ ab. Ausnahme bilden die Versuche V2 und V3,

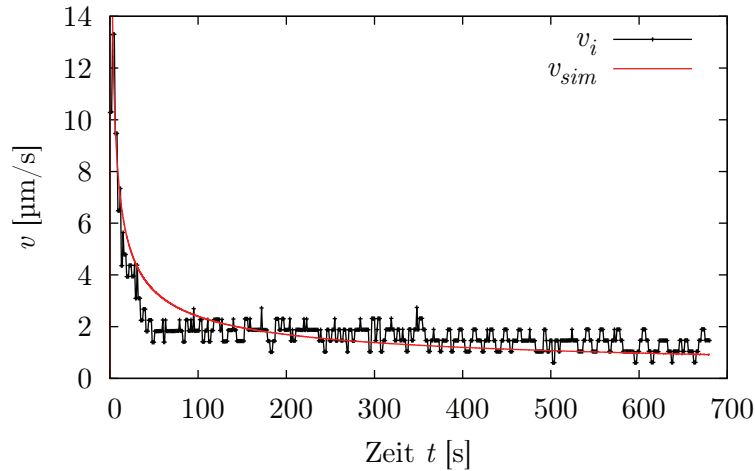


Abbildung 4.6.: Geschwindigkeit der Phasengrenze des Versuchs V1, ermittelt über Wärmebilanz (v_i) und berechnet (v_{sim}) mit möglichen Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht.

in welchen v_i für wenige Sekunden erneut kurz ansteigt.

Die berechnete durchschnittliche Geschwindigkeit der Phasengrenze \bar{v}_i der Versuche V1 bis V3 stimmt im Rahmen der Fehlerabschätzung mit den geometrisch ermittelten Geschwindigkeiten v_{geo} überein. v_{geo} und \bar{v}_i stimmen für den Versuch V5 ebenfalls gut überein. Alle berechneten Werte für \bar{v}_i sind etwas niedriger als v_{geo} . Im Versuch V4 weicht \bar{v}_i am stärksten von v_{geo} , so dass nicht einmal bei maximalem Fehler eine Übereinstimmung der ermittelten Geschwindigkeiten vorliegt.

4.2.3. Berechnung der Schmelzgeschwindigkeit

Mit thermodynamischen Ungleichgewicht an der Phasengrenze

Mit Hilfe des in Kapitel 3 vorgestellten Modells zur Berechnung des Schmelzens mit möglicher Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht wird die Geschwindigkeit der Phasengrenze v_{sim} für die einzelnen Versuche berechnet. Für die Berechnung wird eine isotherme Temperatur angenommen mit T_{St} nach Tabelle 4.2. Die lokalen Gleichgewichtskonzentrationen, die sich für die verschiedenen Versuchsbedingungen ergeben, sind in Tabelle 4.4 aufgelistet. Die Ausgangskonzentration der Schmelze in der Simulation ist durch die Konzentration der Schmelze der einzelnen Versuche vorgegeben, was Anreicherungen über die Liquiduskonzentration von bis zu $\Delta X^\ell = 0,4892$ entspricht. Der Festkörper hat zu Beginn der Berechnung einen Zinn-

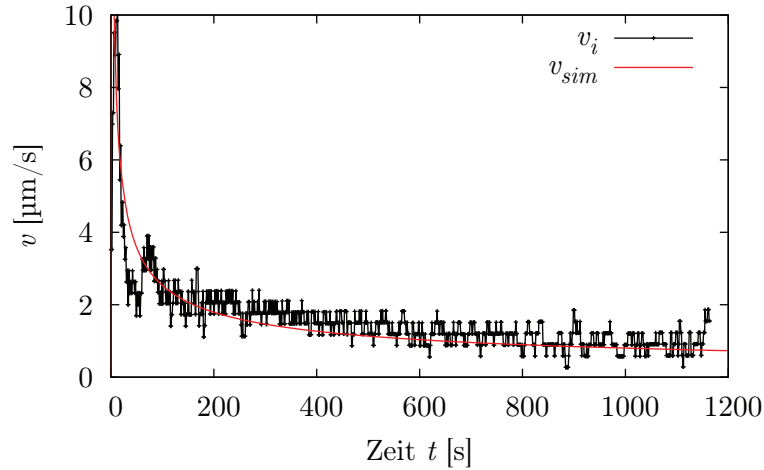


Abbildung 4.7.: Geschwindigkeit der Phasengrenze des Versuchs V2, ermittelt über Wärmebilanz (v_i) und berechnet (v_{sim}) mit möglichen Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht.

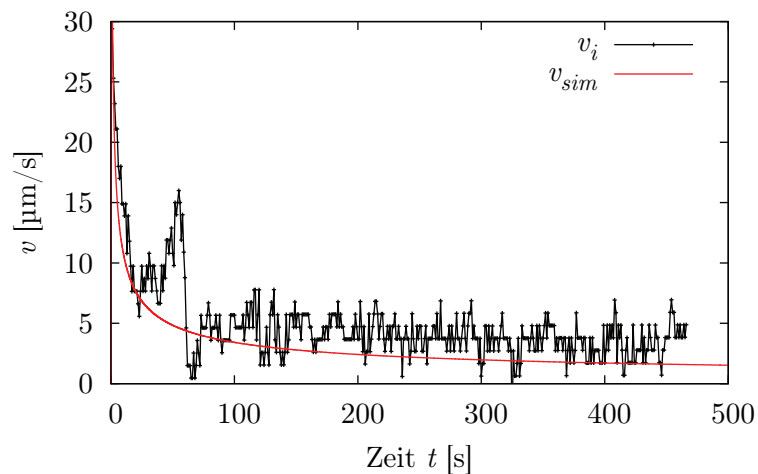


Abbildung 4.8.: Geschwindigkeit der Phasengrenze des Versuchs V3, ermittelt über Wärmebilanz (v_i) und berechnet (v_{sim}) mit möglichen Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht.

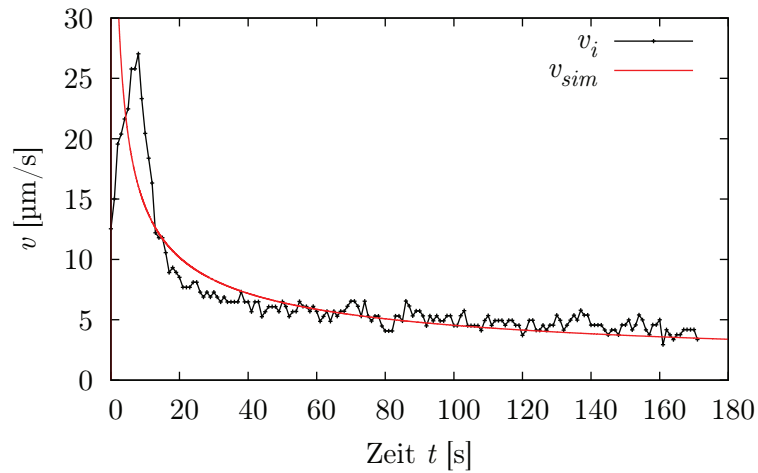


Abbildung 4.9.: Geschwindigkeit der Phasengrenze des Versuchs V4, ermittelt über Wärmebilanz (v_i) und berechnet (v_{sim}) mit möglichen Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht.

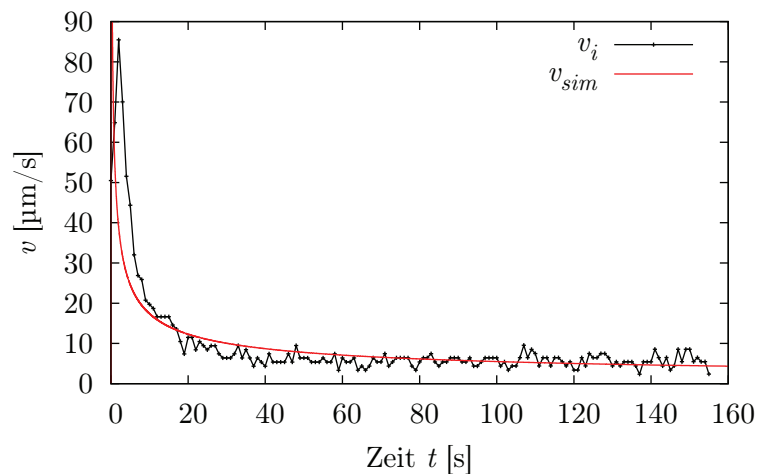


Abbildung 4.10.: Geschwindigkeit der Phasengrenze des Versuchs V5, ermittelt über Wärmebilanz (v_i) und berechnet (v_{sim}) mit möglichen Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht.

Tabelle 4.4.: Konzentrationen zur Bestimmung der Schmelzgeschwindigkeit mit Hilfe von Simulationsrechnungen

Versuch	V1	V2	V3	V4	V5
X_{Init}^ℓ	0,08	0,08	0,08	0,20	0,50
X_{eq}^ℓ	0,0223	0,0205	0,0114	0,0122	0,0108
X_{eq}^α	0,0177	0,0163	0,0091	0,0097	0,0135

Anteil von $X_{Init}^\alpha = 10^{-4}$. Eine Maschenweite von 10^{-14} m wurde gewählt, um den Konzentrationsgradienten im Festkörper gut auflösen zu können. Mit jedem Zeitschritt wurde die Maschenweite um einen Faktor 1,0001 vergrößert auf maximal 10^{-9} m. Die Größe der realen Probe von 3,5 cm mit gleichen Anteilen Festkörper und Schmelze wird im Modell berücksichtigt, so dass die Masse des berechneten Systems konstant bleibt.

Die berechnete Geschwindigkeitsentwicklung der Phasengrenze v_{sim} ist in den Abbildungen 4.6 bis 4.10 eingefügt. Man kann für alle Versuche eine gute Übereinstimmung zwischen berechneter Geschwindigkeit und experimentell ermittelter Geschwindigkeit erkennen. Die Geschwindigkeit aus jeder Simulation liegt beinahe für den gesamten Versuchszeitraum innerhalb der Schwankung der Geschwindigkeit des jeweiligen Experiments. In kurzen Zeiträumen zu Beginn des Schmelzens gibt es jedoch Abweichungen.

In den ersten 20 s der Versuche V4 und V5 gibt es einen Versatz zwischen den ermittelten Geschwindigkeiten von Simulation und Experiment.

Die Durchschnittsgeschwindigkeit, die sich aus den Simulationsrechnungen ergibt $\overline{v_{sim}}$, liegt stets knapp unterhalb von v_t . Bei hohen Konzentrationen ist die Abweichung dabei am größten und liegt bei $0,6 \mu\text{m/s}$.

Vergleich der Ergebnisse für verschiedene Bedingungen an der Phasengrenze

Die Quantifizierung des Geschwindigkeitsunterschiedes zwischen Simulationsrechnungen mit thermodynamischem Gleichgewicht (v_{eq}) und dem hier verwendeten Modell (v_{sim}) wurde anhand der Bedingungen von Versuch V5 durchgeführt. In diesem wurde die höchste Anreicherung der Schmelze aller Experimente verwendet. Daher fällt die Abweichung von v_{eq} und v_{sim} in diesem Experiment am größten aus.

Abbildung 4.11 zeigt die erste Sekunde der berechneten Geschwindigkeiten beider

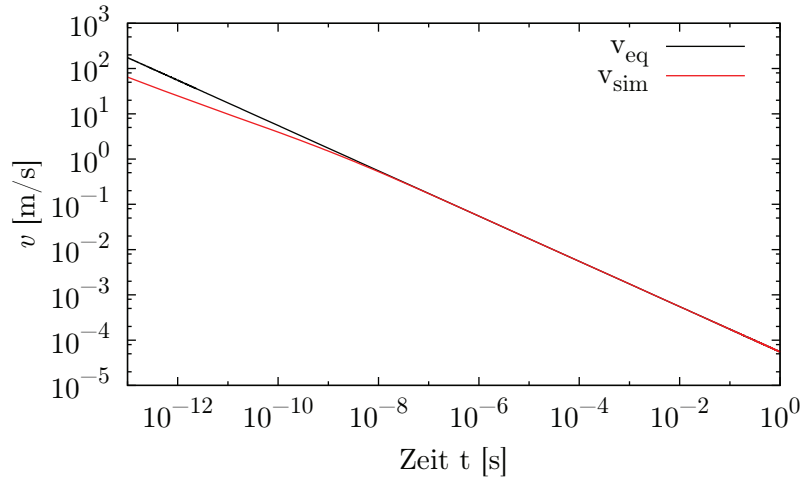


Abbildung 4.11.: Geschwindigkeit der Phasengrenze berechnet für Versuch V5 mit möglichen Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht an der Phasengrenze v_{sim} und der Annahme thermodynamischen Gleichgewichts an der Phasengrenze v_{eq} .

Simulationsrechnungen. Trotz der Abweichung zwischen v_{eq} und v_{sim} unterscheiden sich die errechneten Geschwindigkeiten nur kurz. Ab 10^{-6} s ist der Unterschied der Geschwindigkeiten kaum mehr als 1% und der Kurvenverlauf annähernd identisch. Für alle Versuche kann die Geschwindigkeit der Phasengrenze auch mit dem Gleichgewichtsmodell berechnet werden. Der Kurvenverlauf von v_{eq} ist jedoch nicht vom Verlauf der Geschwindigkeiten v_{sim} in den Abbildungen 4.7 bis 4.10 zu unterscheiden, und wurde daher nicht eingezeichnet.

Die Zeit, in welcher eine Abweichung der Geschwindigkeiten v_{eq} und v_{sim} besteht, reicht nicht aus, um einen messbaren Effekt auf die Schmelzdistanz der Phasengrenze zu erzeugen. Der Unterschied der errechneten Schmelzdistanz ist nach 160 s berechneter Versuchszeit geringer als $1 \mu\text{m}$.

4.3. Diskussion des Experiments

4.3.1. Kritische Beurteilung der berechneten Schmelzgeschwindigkeiten

Eine Wärmebilanz zu benutzen, wie es bereits Rettenmayr et al. [81, 91] taten, um die Entwicklung der Geschwindigkeit der Phasengrenze zu untersuchen, ist eine gute Möglichkeit das Verständnis des solutalen Schmelzens zu verbessern. Der Vergleich

mit einer geometrisch ermittelten Geschwindigkeit bietet die Möglichkeit die über die Wärmebilanz ermittelten Ergebnisse zu verifizieren. Die bereits von Warketin [176] untersuchten Stärken und Schwächen der Auswertemethodik über die Wärmebilanz ziehen einen Fehler für \bar{v}_i von 11% bei geringen \bar{v}_i (im Bereich weniger $\mu\text{m/s}$) in Betracht, welche durch fehlerhafte Temperaturmessung und eine falsche Abschätzung von α entsteht. Der in den hier vorgestellten Experimenten vorhandene Fehler durch die Abschätzung von α und der Temperaturmessung kann sich in einem ähnlichen Rahmen bewegen.

Das eine Wärmebilanz genutzt werden kann, um die Entwicklung der Geschwindigkeit der Phasengrenze zu untersuchen, zeigten bereits Rettenmayr et al. und Warketin [91, 176] über den Vergleich von v_{geo} und \bar{v}_i . Im vorliegenden Experiment ist der größtmögliche Fehler bei der Berechnung der Schmelzgeschwindigkeit v_{geo} durch die Abschätzung der Dicke der Adhäsionsschicht gegeben. Der Bereich, der für die Dicke der Adhäsionsschicht angenommen wurde, führt zu \bar{v}_i und v_{geo} , die im Rahmen der Abschätzung gut übereinstimmen. Eine Fehleinschätzung der Schmelzdistanz durch eine als zu gering angenommene Adhäsionsschicht würde zu einem deutlichen Unterschied zwischen \bar{v}_i und v_{geo} führen. Dabei würde mit zunehmender Dicke der Adhäsionsschicht die Geschwindigkeit v_{geo} größer als \bar{v}_i . Die stets geringeren Werte von \bar{v}_i im Vergleich zu v_{geo} sprechen hingegen eher für eine als zu dick angenommene Adhäsionsschicht. Dass Unterschiede zwischen v_{geo} und \bar{v}_i auftreten, zeigt auch die Untersuchung von Warketin [176]. Hier treten Differenzen von bis zu $1 \mu\text{m/s}$ auf. Bei niedrigen Geschwindigkeiten liegt der Fehler bei Warketin dadurch bei bis zu 50%. Im vorgestellten Experiment liegt der von v_{geo} bei 4% bis 13%. Der Fehler in der Berechnung von v_i liegt bei 37% und sinkt mit steigender Schmelzgeschwindigkeit auf 18%.

Der Vergleich zwischen der Simulation und der aus der Wärmebilanz berechneten zeitlichen Entwicklung der Geschwindigkeit der Phasengrenze zeigt eine gute Übereinstimmung über einen großen Versuchszeitraum. Die festgestellte Abweichung zwischen v_{sim} und v_i zu Beginn des Schmelzens ist die Folge der Auswertemethodik über die Wärmebilanz. Die Diskretisierung für die Berechnung von v_i führt zu einer Verringerung und Verzerrung der Geschwindigkeit in den ersten Sekunden des Schmelzens. Das liegt daran, dass man für die Berechnung von v_i , Δt_i nicht gleich dem Messintervall der Temperatur setzen kann, weil die Temperaturänderung über kurze Zeiträume gering ist. Dies würde sonst, vor allem nachdem die Temperaturkurve flacher verläuft (nach max. 40 s), zu stark verrauschten v_i -Kurven führen. Δt_i

Tabelle 4.5.: Veränderung der Durchschnittsgeschwindigkeit der Phasengrenze $\overline{v_{sim}}$ bei Erhöhung von D_ℓ auf $1,8 \text{ m}^2/\text{s}$

Versuch:	V1	V2	V3	V4	V5
v_{geo} [$\mu\text{m}/\text{s}$]	$2,9 \pm 0,4$	$2,0 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,5$	$9,9 \pm 0,4$	$11,6 \pm 1,2$
$\overline{v_{sim}}$ [$\mu\text{m}/\text{s}$]	2,6	2,1	4,4	9,4	10,6

liegt daher im Bereich einiger weniger Sekunden. Die Geschwindigkeit wird über Δt_i gemittelt, dadurch ist das ermittelte Maximum der Geschwindigkeit kleiner und um $0,5 \cdot \Delta t_i$ gegenüber dem Beginn des Schmelzens verschoben. Die Verschiebung der maximalen Schmelzgeschwindigkeit stimmt in den Versuchen mit $0,5 \cdot \Delta t_i$ überein. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Stirnflächen der HZ durch die Argon-Atmosphäre im Wesentlichen vor Oxidation geschützt wurden, weil in den Experimenten von Rettenmayr et al. [81, 91] eine bestehende Oxidschicht das Schmelzen um mehrere Sekunden verzögerte.

4.3.2. Vergleich von Experiment und Simulation

Das in Kapitel 3 vorgestellte Modell ist in der Lage, die Geschwindigkeit der Phasengrenze beim solutalen Schmelzen vorauszusagen. Die gute Übereinstimmung von Simulation und Experiment zeigt sich im Verlauf der beiden Kurven von v_i und v_{sim} und auch im Vergleich von $\overline{v_i}$ und $\overline{v_{sim}}$. Dass $\overline{v_{sim}}$ kleiner ist als v_{geo} , lässt sich durch die Verwendung eines zu niedrigen Diffusionskoeffizienten in der Schmelze D_ℓ erklären. Erhöht man D_ℓ von $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ auf $1,8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ stimmt die Durchschnittsgeschwindigkeit $\overline{v_{sim}}$ der Versuche V1 bis V4 dann gut mit v_{geo} überein, wie Tabelle 4.5 zeigt. Eine weitere Erhöhung von D_ℓ auf $2,0 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ führt ebenfalls zu einer guten Übereinstimmung des Versuchs V5 mit der Simulation.

Die Veränderung des Diffusionskoeffizienten der Schmelze D_ℓ hat nur wenig Einfluss auf den Verlauf von v_{sim} . Trotz Erhöhung von D_ℓ stimmen v_i und v_{sim} gut überein. Beispielhaft ist dies in Abbildung 4.12 für V5 und $D_\ell = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ gezeigt.

Der Diffusionskoeffizient im Festkörper hat keine Auswirkung auf die berechnete Durchschnittsgeschwindigkeit $\overline{v_{sim}}$ oder die Entwicklung der Geschwindigkeit der Phasengrenze v_{sim} . Selbst bei einer Erhöhung oder Verringerung des Diffusionskoeffizienten des Festkörpers um eine Größenordnung verändert sich v_{sim} nicht.

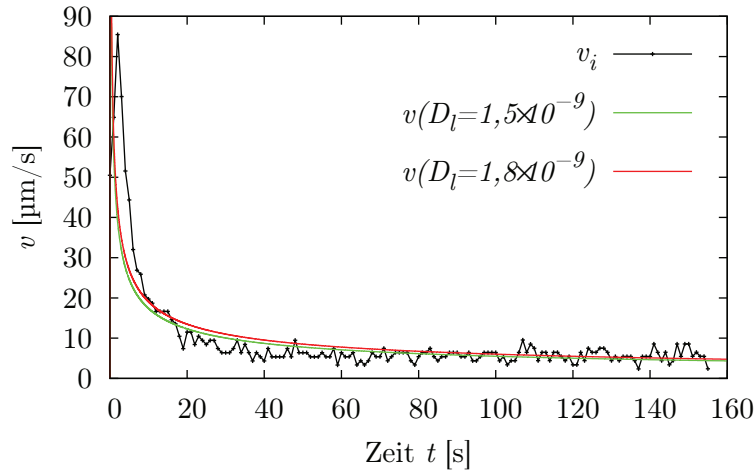


Abbildung 4.12.: Geschwindigkeit der Phasengrenze des Versuchs V5 ermittelt über Wärmebilanz (v_i) und über das Modell mit $D_\ell = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ und $D_\ell = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ berechnet mit möglichen Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht.

4.3.3. Der thermodynamische Zustand der fest-flüssig Phasengrenze beim solutalen Schmelzen

Die Simulationsrechnungen haben gezeigt, dass innerhalb weniger μs Gleichgewichtszustände an der Phasengrenze herrschen. Ein anderer kinetischer Koeffizient L mit dem Wert L_7 oder/und eine niedrige Mobilität M mit dem Wert von M_7 würden die Zeit t_{End} , bis sich gleichgewichtsnahen Bedingungen an der Phasengrenze einstellen, auf maximal 1 s verlängern. Im Experiment werden diese kurzen Zeiträume, in denen eine messbare Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht an der Phasengrenze herrscht, nicht aufgelöst. Eine Validierung des Modells mit einem direkten Vergleich Modell und Experiment ist bei starker Abweichung vom lokalen thermodynamischen Gleichgewicht daher nicht möglich. Jedoch zeigt sich, dass das Modell die Geschwindigkeit der Phasengrenze bei geringer Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht gut voraussagt, ohne explizite Annahmen zu diesem zu treffen. Es zeigte sich, dass die Berechnung mit Gleichgewichtskonzentrationen an der Phasengrenze für diese Fälle ausreichend genaue Vorhersagen der Geschwindigkeit der Phasengrenze macht. Damit bestätigen die vorgestellten Ergebnisse die Aussage von Lommel und Chalmers [66]. Findet der Stofftransport in der Schmelze über Diffusion statt, kann beim solutalen Schmelzen thermodynamisches Gleichgewicht angenommen werden.

Rettenmayr et al. [91] zeigten allerdings, dass Konvektion die Bedingungen an der

Phasengrenze vom lokalen thermodynamischen Gleichgewicht entfernen kann. Ist die Abweichung groß genug, führt dies dazu, dass die Geschwindigkeit der Phasengrenze bei einer Berechnung mit Gleichgewichtskonzentrationen an der Phasengrenze zu niedrig ist. Im gezeigten Vergleich in Abbildung 4.11 ist die Geschwindigkeit die mit Gleichgewichtskonzentrationen an der Phasengrenze berechnet wird, allerdings größer als die Geschwindigkeit, die unter Einbeziehung der Thermodynamik an der Phasengrenze berechnet wird. Dies widerspricht den Ergebnissen von Rettenmayr et al. [91]. Jedoch gilt dies nur für Berechnungen, bei denen die Konzentration der Schmelze an der Phasengrenze nicht in das Zweiphasengebiet Schmelze-Festkörper des Phasendiagramms gelangt. Hier kann die Geschwindigkeit der Phasengrenze im Ungleichgewicht höher sein als im Gleichgewicht. Als Beispiel kann dazu eine Berechnung der Geschwindigkeit der Phasengrenze von Aluminium in Kontakt mit Al-Mg mit L_7 aus Abschnitt 3.2.1 angeführt werden. Die Entwicklung der Geschwindigkeit der Phasengrenze ist für eine Berechnung mit L_7 und eine Berechnung mit Gleichgewichtskonzentrationen an der Phasengrenze in Abbildung 4.13 dargestellt. Die Geschwindigkeit der Phasengrenze ist bei einer Berechnung mit L_7 für einen Großteil der Zeit schneller als für eine Berechnung mit Gleichgewichtskonzentrationen an der Phasengrenze. Die Ursache für höhere Geschwindigkeiten ist der steilere Konzentrationsgradient in der Schmelze, wenn die Konzentration an der Phasengrenze niedriger ist als die Gleichgewichtskonzentration $X^\ell < X_{eq}^\ell$. Unter dieser Bedingung ist auch der Unterschied zwischen der berechneten und gemessenen Geschwindigkeit der Phasengrenze des Experiments von Rettenmayr et al. zu erklären. Für das vorliegende Modell sollte folglich für das System Al-Mg ein niedriger kinetischer Koeffizient L für Berechnungen verwendet werden.

4.3.4. Stofftransport in der Schmelze

Die Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht wird bei Rettenmayr et al. [91] durch die Konvektion in der Schmelze verursacht. Die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Versuche zeigen keine messbare Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht. Die gemessenen Geschwindigkeiten werden durch die Berechnung über Stofftransport durch Diffusion gut wiedergegeben. Sollte Konvektion in den Versuchen aufgetreten sein, dann nur in einem so geringen Maße, dass diese nicht durch einen Vergleich von Experiment und Simulationsrechnungen nachgewiesen werden kann.

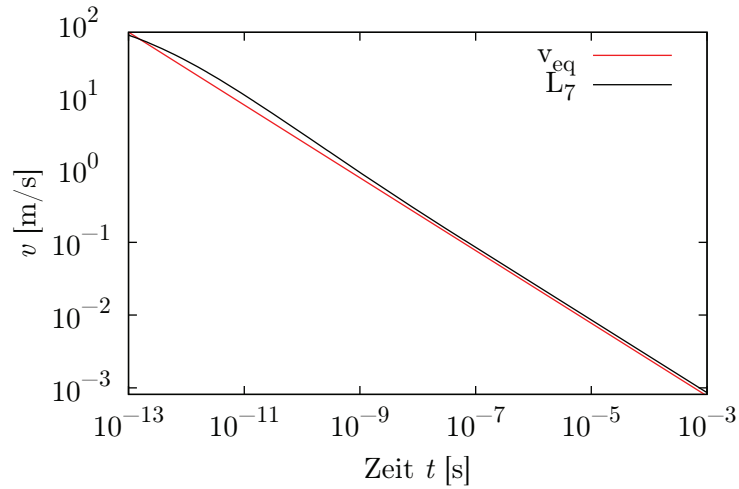


Abbildung 4.13.: Geschwindigkeit der Phasengrenze für sich in Al-Mg auflösendes Aluminium, mit L_7 wie in Abschnitt 3.2.1 und mit Gleichgewichtskonzentrationen an der Phasengrenze v_{eq} .

Die vorgestellten Experimente und Berechnungen zeigen, dass sich unter Stofftransport über Diffusion rasch gleichgewichtsnahe Bedingungen an der Phasengrenze einstellen. Wie stark die Konvektion in der Schmelze sein muss, um zu stärkeren Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht zu führen, muss in weiteren Experimenten geklärt werden. Das Modell kann dabei verwendet werden, um die Bedingungen an der Phasengrenze aufzuklären, da ein direkter experimenteller Zugang zur Phasengrenze in den nächsten Jahren wohl unmöglich bleibt.

5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die Beschreibung des Schmelzens ein Modell aufgestellt. Basierend auf bereits bekannten thermodynamischen Grundlagen wurden mit der Nichtgleichgewichtsthermodynamik kinetische Modelle für die auftretenden Diffusionsprozesse, die Bewegung der Phasengrenze und die Umverteilung von Legierungsatomen über die Phasengrenze, definiert. Dadurch ist eine konsistente Beschreibung der Kinetik der fest-flüssig Phasengrenze gegeben und die quantitative Untersuchung der Relaxation von thermodynamischem Ungleichgewicht an der fest-flüssig Phasengrenze ist möglich.

Für zwei Aluminiumlegierungen wurde das solutale Schmelzen, d.h. Auflösen eines Festkörpers im Kontakt mit einer an Legierungsatomen angereicherten Schmelze, berechnet. Das anfängliche lokale thermodynamische Ungleichgewicht wird trotz Konzentrationsanreicherung von bis zu 20at% innerhalb weniger Nanosekunden an der Phasengrenze abgebaut. Eine niedrige Mobilität M verlängert die Zeit bis zum Einstellen des lokalen thermodynamischen Gleichgewichts an der Phasengrenze auf 1 ms. Die zeitliche Entwicklung der Konzentrationen an der Phasengrenze wird durch den kinetischen Koeffizienten L , welcher für die Rate der Umverteilung von Legierungsatomen über die Phasengrenze verantwortlich ist, qualitativ verändert. Niedrige kinetische Koeffizienten L ($< 7,89 \cdot 10^{-6} \text{ mol m / J s}$) führen zu zwischenzeitlich auftretenden Konzentrationen der Schmelze an der Phasengrenze im Zweiphasengebiet des Phasendiagramms. Umgekehrt führen hohe Werte von L zu Konzentrationen des Festkörpers an der Phasengrenze, die im Zweiphasengebiet des Phasendiagramms liegen. Schmelzen findet in beiden Fällen statt. Der Vergleich mit Experimenten zum solutalen Schmelzen zeigt, dass mit einem niedrigen kinetischen Koeffizienten mit Konzentrationen der Schmelze im Zweiphasengebiet des Phasendiagramms der Schmelzvorgang gut beschrieben werden kann. Dies stützt zudem frühere Untersuchungen, dass beim solutalen Schmelzen die Konzentration der Schmelze an der Phasengrenze im Zweiphasengebiet liegt.

Thermisches Schmelzen, d.h. Schmelzen aufgrund von Temperatur- bzw. Enth-

pieerhöhung wurde für verschiedene Aufheizraten von 10^3 K/s bis 10^9 K/s berechnet. Thermodynamisches Ungleichgewicht an der Phasengrenze wird in allen Fällen rasch abgebaut (wenige Nanosekunden). Anschließend verbleiben die Konzentrationen an der Phasengrenze unabhängig von der Aufheizrate nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht. Ein Vergleich der Modellvorhersagen mit Arbeiten, in denen Schmelzen als symmetrisch zum Erstarren angenommen wird, zeigt, dass die Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht bisher überschätzt wurde.

Für die Simulation wachsender Schmelztröpfchen in einem überhitzten Festkörper wurde das Modell um die sphärische Geometrie der Phasengrenze erweitert. Der berechnete Größenordnungsbereich der Schmelztröpfchen ist mit Molekulardynamiksimulationen und konventionellen Kontinuumsmodellen, welche thermodynamisches Gleichgewicht an der fest-flüssig Phasengrenze annehmen, nicht zugänglich. Die Berechnungen zeigen, dass das lokale durch den Krümmungsdruck verschobene thermodynamische Gleichgewicht innerhalb von 1 ps, erreicht wird. Jedoch stellt sich annähernd lokales thermodynamisches Gleichgewicht, wie es durch das Phasendiagramm beschrieben wird, erst nach rund 1 s an der Phasengrenze ein.

Im zweiten Teil dieser Arbeit ist der Aufbau und die Durchführung von Experimenten zur Untersuchung des solutalen Schmelzens von Indium im Kontakt mit einer Übersättigten In-Sn-Schmelze beschrieben. Die Geschwindigkeit des Schmelzens wurde zeitaufgelöst durch die Berechnung über eine Wärmebilanz aus der Temperaturänderung während des Schmelzens berechnet. Der vernachlässigbar geringe Dichteunterschied von Indium und Zinn führte zu einem im Wesentlichen diffusiven, konvektionsfreien Stofftransport in der Schmelze. Das Schmelzen fand mit ebener Phasengrenze statt. Die über die Wärmebilanz ermittelten Geschwindigkeiten des Schmelzens liegen wenige Sekunden bei über $80 \mu\text{m/s}$, im Mittel aber unter $11,6 \mu\text{m/s}$. Der zeitliche Verlauf der Geschwindigkeiten aus Simulation und Experiment stimmt für alle Versuche gut überein. Aus den Simulationsrechnungen geht hervor, dass das Schmelzen in den Experimenten zum größten Teil nahe dem lokalen thermodynamischen Gleichgewicht an der Phasengrenze stattfand. Nur innerhalb der ersten Mikrosekunde ist thermodynamisches Ungleichgewicht im Experiment zu vermuten.

Das Experiment und die Simulationen zeigen, dass bei diffusionskontrolliertem Schmelzen thermodynamisches Ungleichgewicht in nur sehr kurzen Zeiträumen bestehen bleibt. Damit ist das Modell derzeit die einzige Möglichkeit in diese kurzen Zeiträume Einblick zu erhalten. Das Modell benötigt keine frei anpassbaren Parameter. So können in einem Modell erstmals konsistent verschiedene Ursachen für

5. Zusammenfassung

das Schmelzen berücksichtigt werden, selbst mit Konzentrationsanreicherungen der Schmelze weit entfernt von der Liquiduslinie.

Literaturverzeichnis

- [1] BUCHMANN, M.: *Grenzflächenthermodynamik und Kinetik von Fest-Flüssig-Phasenumwandlungen*. Doktorarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2007.
- [2] RETTENMAYR, M.: *Melting and remelting phenomena*. Int Mater Rev, 54(1):1–17, 2008.
- [3] JACKSON, K. A., J. D. HUNT, D. R. UHLMANN und T. P. SEWARD: *On origin of equiaxed zone in castings*. T Metall Soc Aime, 236:146, 1966.
- [4] HELLAWELL, A., S. LIU und S. Z. LU: *Dendrite fragmentation and the effects of fluid flow in castings*. JOM, 49:18–20, 1997.
- [5] SCHNEIDER, M. C., J. P. GU, C. BECKERMANN, W. J. BOETTINGER und U. R. KATTNER: *Modeling of micro- and macrosegregation and freckle formation in single-crystal Nickel-base superalloy directional solidification*. T Metall Soc Aime, 28A:1517–1531, 1997.
- [6] PARADIES, C. J., R. N. SMITH und M. E. GLICKSMAN: *The influence of convection during solidification on fragmentation of the mushy zone of a model alloy*. Metall Mater Trans A, 28A:875–883, 1997.
- [7] HERLACH, D. M., K. ECKLER, A. KARMA und M. SCHWARZ: *Grain refinement through fragmentation of dendrites in undercooled melts*. Mater Sci Eng, 304-306A:20–25, 2001.
- [8] MATHIESEN, R.H., L. ARNBERG, P. BLEUET und A. SOMOGYI: *Crystal fragmentation and columnar-to-equiaxed transitions in Al-Cu studied by synchrotron X-ray video microscopy*. Metall Trans, 37:2515–2524, 2006.
- [9] MARTORANO, M. A., C. BECKERMANN und C.-A. GANDIN: *A solutal interaction mechanism for the columnar-to-equiaxed transition in alloy solidification*. Metall Trans, 34:1657–1674, 2003.
- [10] MATHIESEN, R. H. und L. ARNBERG: *Stray crystal formation in Al-20wt.% Cu studied by synchrotron X-ray video microscopy*. Mat Sci Eng A-struct,

- 413(0):283 – 287, 2005.
- [11] BODEN, S., S. ECKERT und G. GERBETH: *Visualization of freckle formation induced by forced melt convection in solidifying GaIn alloys*. Mater Lett, 64(12):1340 – 1343, 2010.
- [12] GLICKSMAN, M. E.: *Principles of solidification*. Springer, New York, 2011.
- [13] SHEVCHENKO, N., S. BODEN, S. ECKERT und G. GERBETH: *Observation of segregation freckle formation under the influence of melt convection*. IOP C Ser Mater Sci Eng, 27(1), 2012.
- [14] BODEN, S., S. ECKERT, B. WILLERS und G. GERBETH: *X-Ray radiosopic visualization of the solutal convection during solidification of a Ga-30 Wt pct In alloy*. Metall Mater Trans A, 39:613–623, 2008.
- [15] YUAN, L. und P. D. LEE: *A new mechanism for freckle initiation based on microstructural level simulation*. Acta Mater, 60(12):4917 – 4926, 2012.
- [16] RAPPAZ, M. und V. VOLLER: *Modeling of micro-macroseggregation in solidification processes*. Metall Mater Trans A, 21:749–753, 1990.
- [17] COMBEAU, H., J. DREZET, A. MO und M. RAPPAZ: *Modeling of microseggregation in macroseggregation computations*. Metall Mater Trans A, 27:2314–2327, 1996.
- [18] CAMPBELL, J.: *Review of computer simulation versus casting reality*. In: CROSS, M. und J. CAMPBELL (Herausgeber): *Modelling of Casting, Welding and Advanced Solidification Process*, Band VII, Seiten 907–914. The Minerals, Metals & Materials Society, 1995.
- [19] CAPPLEMAN, G. R.: *The mechanism and kinetics of dissolution in selected metallurgical Systems*. T Indian I Metals, 36(4-5):368–375, 1983.
- [20] GIORGI, M.-L., P. DURIGHELLO, R. NICOLLE und J.-B. GUILLOT: *Dissolution kinetics of iron in liquid zinc*. J Mater Sci, 39(18):5803–5808, 2004.
- [21] WANG, W., R. A. LAMBERT und R. H. RANGEL: *Parametric study of multi-splat solidification/remelting including contact resistance effects*. Int J Heat Mass Tran, 51(19–20):4811 – 4819, 2008.
- [22] ZARZALEJO, L. J., K. S. SCHMALTZ und C. H. AMON: *Molten droplet solidification and substrate remelting in microcasting Part I: numerical modeling and experimental verification*. Heat Mass Transfer, 34:477–485, 1999.
- [23] YU, CHANG-HO und KWANG-LUNG LIN: *The atomic-scale studies of the beha-*

- viator of the crystal dissolution in a molten metal.* Chem Phys Lett, 418(4–6):433–436, 2006.
- [24] LIN, K. L., Y.-W. LIN und C.-H. YU: *The interphases formed during the very early stage liquid solder/metal substrate interaction of the soldering process.* JOM, 64:1184–1189, 2012.
- [25] SUTHERLAND, WILLIAM: *V. A kinetic theory of solids, with an Experimental Introduction.* Philos Mag, 32(194):31–43, 1891.
- [26] MEI, Q. S. und K. LU: *Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals.* Prog Mater Sci, 52(8):1175 – 1262, 2007.
- [27] LINDEMANN, F.A.: *Über die Berechnung molekularer Eigenfrequenzen.* Phys Z, 11:609–612, 1910.
- [28] SLAGLE, O. D. und H. A. MCKINSTRY: *Temperature dependence of the elastic constants of the alkali halides. I. NaCl, KCl, and KBr.* J Appl Phys, 38(2):437–446, 1967.
- [29] SLAGLE, O. D. und H. A. MCKINSTRY: *Temperature Dependence of the Elastic Constants of the Alkali Halides. II. The Solid Solution KCl/Single Bond/KBr.* J Appl Phys, 38(2):446–451, 1967.
- [30] SLAGLE, O. D. und H. A. MCKINSTRY: *Temperature dependence of the elastic constants of the alkali halides. III. CsCl, CsBr, and CsI.* J Appl Phys, 38(2):451–458, 1967.
- [31] CAHN, R. W.: *Materials science - Melting from within.* Nature, 413(6856):582–583, 2001.
- [32] GORECKI, T: *Vacancies and changes of physical-properties of metals at melting-point.* Zeitschrift für Metallkunde, 65(6):426–431, 1974.
- [33] GORECKI, T: *Vacancies of changes of 1st coordination sphere Radius of metals at melting point.* Zeitschrift für Metallkunde, 67(4):269–273, 1976.
- [34] FUKUSHIMA, EINOSUKE und AKIYA OOKAWA: *Some characters of the soap bubble raft in a vibrating state.* J Phys Soc Jpn, 10(11):970–981, 1955.
- [35] WANG, J. H., J. LI, S. YIP und S. WOLF, D. PHILLPOT: *Unifying two criteria of Born: Elastic instability and melting of homogeneous crystals.* Physica A, 240:396, 1997.
- [36] BORN, MAX: *Thermodynamics of crystals and melting.* J Chem Phys, 7(8):591–603, 1939.

- [37] TALLON, J. L., W. H. ROBINSON und S. I. SMEDLEY: *A mechanical instability hypothesis for melting in the alkali halides*. Philos Mag, 36(3):741–751, 1977.
- [38] KANIGEL, A., J. ADLER und E. POLTURAK: *Influence of point defects on the shear elastic coefficients and on the melting temperature of copper*. Int J Mod Phys C, 12:727, 2001.
- [39] LENNARD, J. E. und A. F. DEVONSHIRE. In: *Proceedings of the royal Society London A*, 1939.
- [40] MOTT, N.F.: *Proceedings of the royal society of London A*. Band 215, 1952.
- [41] MIZUSHIMA, S.: *Dislocation model of liquid structure*. J Phys Soc Jpn, 15(1):70–77, 1960.
- [42] OOKAWA, A: *A model theory of liquid*. J Phys Soc Jpn, 15(12):2191–2197, 1960.
- [43] COTTERILL, R. M. J.: *The physics of melting*. J Cryst Growth, 48(4):582 – 588, 1980.
- [44] BENIELLI, D., N. BERGEON, H. JAMGOTCHIAN, B. BILLIA und P. VOGÉ: *Free growth and instability morphologies in directional melting of alloys*. Phys Rev E, 65(5), 2002.
- [45] RETTENMAYR, M. und M. BUCHMANN: *Solidification and melting - Asymmetries and consequences*. In: ROOSZ, R, M RETTENMAYR und Z GACSI (Herausgeber): *Solidification and gravity IV*, Band 508 der Reihe *Materials Science Forum*, Seiten 205–210, 2006.
- [46] FRENKEN, J. W. M., P. M. J. MAREE und J. F. VANDERVEEN: *Observation of surface-initiated melting*. Physical Review B, 34(11):7506–7516, 1986.
- [47] GON, A. W. D. VAN DER, R. J. SMITH, J. M. GAY, D. J. O’CONNOR und J. F. VAN DER VEEN: *Melting of Al surfaces*. Surf Sci, 227(1-2):143–149, 1990.
- [48] DASH, J. G.: *Surface melting*. Contemp Phys, 30(2):89–100, 1989.
- [49] PUMPHREY, W. I. und J. V. LYONS: *Behaviour of crystal boundaries in aluminium and its alloys during melting*. Nature, 163(4155):960–961, 1949.
- [50] CHAN, S. W., J. S. LIU und R. W. BALLUFFI: *Test for a possible melting transition in grain-boundaries in aluminum near the melting-point*. Scripta Metall Mater, 19(10):1251–1255, 1985.

- [51] FENSIN, S. J., D. OLMSTED, D. BUTA, M. ASTA, A. KARMA und J. J. HOYT: *Structural disjoining potential for grain-boundary premelting and grain coalescence from molecular-dynamics simulations*. Phys Rev E, 81, 2010.
- [52] HSIEH, T. E. und R. W. BALLUFFI: *Experimental-study of Grain-boundary Melting In Aluminum*. Acta Metall Mater, 37(6):1637–1644, 1989.
- [53] BALLUFFI, R.W. und T. E. HSIEH: *On the search for experimentally observed grain-boundary phase-transitions*. J Phys-paris, 49(5):337–349, 1988.
- [54] LUTSKO, J. F., D. WOLF, S. R. PHILLPOT und S. YIP: *Molecular-dynamics study of lattice-defect-nucleated melting in metals using an embedded-atom-method potential*. Phys Rev B, 40:2841–2855, 1989.
- [55] PHILLPOT, S. R., J. F. LUTSKO, D. WOLF und S. YIP: *Molecular-dynamics study of lattice-defect-nucleated melting in silicon*. Physical Review B, 40(5):2831–2840, 1989.
- [56] SHEWMON, P.: *The melting of grain boundaries*. Acta Metall Mater, 5:335–336, 1957.
- [57] BRÉCHET, Y. und G. R. PURDY: *Comment on the process of liquid film migration*. Scripta Metallurgica, 22:1629–1633, 1988.
- [58] KUO, M. und R. A. FOURNELLE: *Diffusion induced grain boundary migration (DIGM) and liquid film migration (LFM) in an Al-2.07wt%Cu alloy*. Acta Metall Mater, 39:2835–2845, 1991.
- [59] PURDY, G. R.: *Transformations involving interfacial diffusion*. In: HAASEN, P. (Herausgeber): *Phase Transformations in Materials*, Band 5 der Reihe *Materials Science and Technology*, Seiten 305–338. VCH-Verlag, Weinheim, 1991.
- [60] LIPPMANN, S.: *Experimentelle Untersuchungen zu frühen Stadien des Schmelzens im Temperaturgradienten*. Doktorarbeit, Friedrich-Schiller Universität Jena, 2013.
- [61] FISCHER, S. und M. RETTENMAYR: *Observation of early melting stages of an Al-Cu alloy in a temperature gradient*. Int J Mater Res, 102(10):1226–1231, 2011.
- [62] YOON, D. N.: *Chemically induced interface migration in solids*. Annu Rev Mater Sci, 19(1):43–58, 1989.
- [63] DAEGES, J., H. GLEITER und J. H. PEREPEZKO: *Superheating of metal crystals*. Phys Lett, 119A:79–82, 1986.

- [64] FISCHER, S. und M. RETTENMAYR: *Observation of the formation of liquid droplets in steep temperature gradients*. IOP C Ser Mater Sci Eng, 27(1), 2011.
- [65] PORTER, D. A., K. E. EASTERLING und M. Y. SHERIF: *Phase transformations in metals and alloys*. CRC Press, Boca Raton, London, New York, dritte Auflage, 2009.
- [66] LOMMEL, J. und B. CHALMERS: *The isothermal transfer from solid to liquid in metal systems*. T Metall Soc Aime, 215:499–508, 1959.
- [67] STEVENSON, D. A. und J. WULFF: *The solution rate of Copper, Nickel, and their alloys in Lead*. T Metall Soc Aime, 221(2):279–285, 1961.
- [68] DARBY, J. B., D. B. JUGLE und O. J. KLEPPA: *Rate of solution of some transition elements in liquid aluminum*. T Metall Soc Aime, 227(1):179, 1963.
- [69] HINZNER, F. W. und D. A. STEVENSON: *Kinetics of solutions in liquid metals. Solution rate of Zinc, Silver, and Tin into liquid mercury*. J Phys Chem, 67(11):2424–2429, 1963.
- [70] SZEKELY, J., Y. K. CHUANG und J. W. HLINKA: *Melting and dissolution of low-carbon steels in Iron-carbon melts*. Metall Trans, 3(11):2825, 1972.
- [71] OHNO, R.: *Rates of dissolution of rotating iron cylinders in liquid copper and Cu-Fe alloys*. Metal Trans, 4(4):909–915, 1973.
- [72] KIM, Y.-U. und R. PEHLKE: *Mass transfer during dissolution of a solid into liquid in the iron-carbon system*. Metall Trans, 5(12):2527–2532, 1974.
- [73] EREMENKO, V. N., Y. V. NATANZON, V. P. TITOV und A. G. TSYDULKO: *Kinetics of Nickel dissolution in liquid Aluminum (At 700-900 degree celsius)*. Russ Metall+, (1):55–57, 1975.
- [74] SHOJI, Y. und S. UCHIDA: *Dissolution of solid antimony in molten bismuth under static conditions*. Metall Trans, 12(9):1681–1686, 1981.
- [75] OHNO, R.: *Non-steady-state rates of dissolution of iron and cobalt in liquid copper under static conditions*. Metal Trans B, 14(4):667–672, 1983.
- [76] ISHIDA, T.: *Rate of dissolution of solid nickel in liquid tin under static conditions*. Metall Trans B, 17:281–289, 1986.
- [77] KATAYAMA, H. G., T. MOMONO, M. DOE und H. SAITOH: *Dissolution rate of stationary solid copper cylinder into molten Al-Cu and Mg-Cu alloys*. ISIJ International, 34(2):171–176, 1994.
- [78] DYBKOV, V. I.: *Interaction of iron-nickel alloys with liquid aluminium*. J

- Mater Sci, 28(23):6371–6380, 1993.
- [79] BOUCHE, K., F. BARBIER und A. COULET: *Phase formation during dissolution of nickel in liquid aluminium*. Zeitschrift für Metallkunde, 88(6):446–451, 1997.
- [80] RETTENMAYR, M., O. WARKENTIN und H. E. EXNER: *Deviations from equilibrium at remelting solid/liquid interfaces*. J Mater Res, 88(8):617–619, 1997.
- [81] DUTTA, B. und M. RETTENMAYR: *An experimental investigation on the kinetics of solute driven remelting*. Metall Mater Trans A, 31(11):2713–2720, 2000.
- [82] SAVITSKII, A. P.: *Diffusion interaction between two metals, one of which is in liquid state*. In: NIU, J., Z. Y. LIU, C. JIN und G. ZHOU (Herausgeber): *Physical and numerical simulation of materials processing, pts 1 and 2*, Material sci forum, Seiten 1477–1482, 2008.
- [83] MAGNUSSEN, O. M. und M. R. VOGT: *Dynamics of individual atomic kinks during crystal dissolution*. Phys Rev Lett, 85:357–360, 2000.
- [84] WARD, A.G. und J. W. TAYLOR: *Dynamic solution-rate of solid metals in liquid metals*. J I Met, 86(1):36–42, 1957.
- [85] SHOJI, Y., S. UCHIDA und T. ARIGA: *Dissolution of solid copper cylinder in molten tin-lead alloys under dynamic conditions*. Metall Trans, 13:439–445, 1982.
- [86] OHNO, R.: *Steady-State rates of dissolution of stationary iron, cobalt, and nickel cylinders in liquid copper*. Metal Trans B, 13(2):175–184, 1982.
- [87] NIINOMI, M., Y. UEDA und M. SANO: *Dissolution of ferrous-alloys into molten Aluminium*. T Jpn I Met, 23(12):780–787, 1982.
- [88] OHNO, R.: *Rates of dissolution of solid iron, cobalt, nickel, and silicon in liquid copper and diffusion rate of iron from liquid Cu-Fe alloy into liquid copper*. Metal Trans B, 17(2):291–305, 1986.
- [89] SHOJI, Y., S. UCHIDA und T. ARIGA: *Dissolution of solid Copper into molten Tin-Lead alloys under static conditions*. T Jpn I Met, 21(12):819–823, 1980.
- [90] RETTENMAYR, M., O. WARKENTIN und M. RAPPAZ: *Experimental and numerical investigation of remelting phenomena*. In: *Solidification and Gravity 2000*, Seiten 339–344. 2000.
- [91] RETTENMAYR, M., O. WARKENTIN, M. RAPPAZ und H. E. EXNER: *Simu-*

- lation of solutal remelting.* Acta Mater, 49(13):2499 – 2510, 2001.
- [92] HILLERT, M. und M. RETTENMAYR: *Deviation from local equilibrium at migrating phase interfaces.* Acta Mater, 51:2803–2809, 2003.
- [93] RETTENMAYR, M.: *Benefits of modeling of melting for the understanding of solidification processes.* Mater Sci Forum, 649:53–59, 2009.
- [94] HILLERT, M., J. ODQVIST und J. ÅGREN: *Interface conditions during diffusion-controlled phase transformations.* Scripta Mater, 50(4):547 – 550, 2004.
- [95] GAMSJÄGER, E., J. SVOBODA, F. D. FISCHER und M. RETTENMAYR: *Kinetics of solute driven melting and solidification.* Acta Mater, 55(8):2599 – 2607, 2007.
- [96] BAI, X.-M. und M. LI: *Differences between solid superheating and liquid supercooling.* J Chem Phys, 123(15), 2005.
- [97] FORSBLOM, M. und G. GRIMVALL: *How superheated crystals melt.* Nat Mater, 4(5):388–390, 2005.
- [98] BAI, X.-M. und M. LI: *Test of classical nucleation theory via molecular-dynamics simulation.* J Chem Phys, 122(22), 2005.
- [99] BAI, X.-M. und M. LI: *Ring-diffusion mediated homogeneous melting in the superheating regime.* Phys Rev B, 77, 2008.
- [100] LEMARCHAND, C. A.: *Distribution of melting times and critical droplet in kinetic Monte Carlo and molecular dynamics.* J Chem Phys, 138(3), 2013.
- [101] STREITZ, F. H., J. N. GLOSLI und M. V. PATEL: *Beyond finite-size scaling in solidification simulations.* Phys Rev Lett, 96(22), 2006.
- [102] NESTLER, B., M. SELZER und D. DANILOV: *Phase-field simulations of nuclei and early stage solidification microstructures.* J Phys-condens Mat, 21(46), 2009.
- [103] CHALMERS, B.: *Melting and freezing.* JOM, 6(AIME Trans. 200):519–532, 1954.
- [104] AZIZ, M. J. und T. KAPLAN: *Continuos growth model for interface motion during alloy solidification.* Acta Metall Mater, 36:2335–2347, 1988.
- [105] GALENKO, P. und S. SOBOLEV: *Local nonequilibrium effect on undercooling in rapid solidification of alloys.* Phys Rev E, 55:343–352, 1997.
- [106] GALENKO, P.: *Extended thermodynamical analysis of a motion of the solid-*

- liquid interface in a rapidly solidifying alloy.* Phys Rev B, 65, 2002.
- [107] HILLERT, M.: *Solute drag, solute trapping and diffusional dissipation of gibbs energy.* Acta Mater, 47:4481–4505, 1999.
- [108] JACKSON, K. A., K. M. BEATTY und K. A. GUDGEL: *An analytical model for non-equilibrium segregation during crystallization.* J Cryst Growth, 271(3–4):481 – 494, 2004.
- [109] BAKER, J. C. und J. W. CAHN: *Thermodynamics of solidification.* In: *Solidification*, Seiten 23–58. American Society for Metals, 1971.
- [110] KONDEPUDI, D.: *Introduction to modern thermodynamics.* John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, England, 2008.
- [111] JOU, DAVID, JOSÉ CASAS-VÁZQUEZ und GREGORY LEBON: *Understanding non-equilibrium thermodynamics.* Springer, Berlin, 2008.
- [112] PRIGOGINE, ILYA: *Introduction to thermodynamics of irreversible processes.* John Wiley & Sons Inc, 1968.
- [113] ONSAGER, L.: *Reciprocal relations in irreversible processes I.* Phys Rev, 37:405–426, 1931.
- [114] CAROLI, B., C. CAROLI und B. ROULET: *Non-equilibrium thermodynamics of the solidification problem.* J Cryst Growth, 66(3):575 – 585, 1984.
- [115] JACKSON, K. A. ; CHALMERS, B.: *Kinetics of solidification.* 1956.
- [116] CAHN, J. W.: *Theory of crystal growth and interface motion in crystalline materials.* Acta Metall Mater, 8:554–562, 1960.
- [117] SMITH, P. M. und M. J. AZIZ: *Solute trapping in Aluminum alloys.* Acta Metall Mater, 42:3515–3525, 1994.
- [118] KITTL, J. A., P. G. SANDERS, M. J. AZIZ, D. P. BRUNCO und M. O. THOMPSON: *Complete experimental test of kinetic models for rapid alloy solidification.* Acta Mater, 48(20):4797 – 4811, 2000.
- [119] KITTL, J. A., M. J. AZIZ, D. P. BRUNCO und M. O. THOMPSON: *Absence of solute drag in solidification.* Appl Phys Lett, 64(18):2359–2361, 1994.
- [120] KITTL, J. A., M. J. AZIZ, D. P. BRUNCO und M. O. THOMPSON: *Nonequilibrium partitioning during rapid solidification of Si-As alloys.* J Cryst Growth, 148(1-2):172 – 182, 1995.
- [121] GALENKO, P.: *Solute trapping and diffusionless solidification in a binary system.* Phys Rev E, 76, 2007.

- [122] KAPLAN, T., M.J. AZIZ und L.J. GRAY: *Application of onsagers reciprocity relations to interface motion during phase-transformations*. J Chem Phys, 90(2):1133–1140, 1989.
- [123] HERLACH, D. M.: *Non-equilibrium solidification of undercooled metallic metls*. Mater Sci Eng, 12(4-5):177 – 272, 1994.
- [124] BOETTINGER, W. J., S. R. CORIELL und R. F. SEKERKA: *Mechanisms of microsegregation-free solidification*. Mater Sci Eng, 65(1):27 – 36, 1984.
- [125] KURZ, W. und D. J. FISCHER: *Fundamentals of solidification*. Trans Tech Publications Ltd., Aedermansdorf, 1989.
- [126] YANG, Y., H. HUMADI, D. BUTA, B. B. LAIRD, D. SUN, J. J. HOYT und M. ASTA: *Atomistic simulations of nonequilibrium crystal-growth kinetics from alloy melts*. Phys Rev Lett, 107, 2011.
- [127] BUCHMANN, M. und M. RETTENMAYR: *Rapid solidification theory revisited - A consistent model based on a sharp interface*. Scripta Mater, 57(2):169 – 172, 2007.
- [128] BUCHMANN, M. und M. RETTENMAYR: *Non-equilibrium transients during solidification - A numerical study*. Scripta Mater, 58(2):106 – 109, 2008.
- [129] RETTENMAYR, M. und M. BUCHMANN: *Modeling rapid liquid/solid and solid/liquid phase transformations in Al alloys*. Int J Mater Res, 99(6):613–617, 2008.
- [130] JACKSON, K. A., G. H. GILMER und D. E. TEMKIN: *Monte carlo simulation of the rapid crystallization of Bismuth-doped silicon*. Phys Rev Lett, 75:2530–2533, 1995.
- [131] AZIZ, M. J.: *Experimental constraints on nonequilibrium interface kinetic models*. Mater Sci Eng, A226-228:255–260, 1997.
- [132] CELESTINI, F. und J. M. DEBIERRE: *Nonequilibrium molecular dynamics simulation of rapid directional solidification*. Phys Rev B, 62:14006–14011, 2000.
- [133] AHMAD, N. A., A. A. WHEELER, W. J. BOETTINGER und G. B. MCFADDEN: *Solute trapping and solute drag in a phase-field model of rapid solidification*. Phys Rev E, 58:3436–3450, 1998.
- [134] DANILOV, D. und B. NESTLER: *Phase-field modelling of solute trapping during rapid solidification of a Si-As alloy*. Acta Mater, 54(18):4659 – 4664, 2006.
- [135] STEINBACH, INGO, LIJUN ZHANG und MATHIS PLAPP: *Phase-field model with*

- finite interface dissipation.* Acta Mater, 60(6–7):2689 – 2701, 2012.
- [136] GALENKO, P. K., E. V. ABRAMOVA, D. JOU, D. A. DANILOV, V. G. LEBEDEV und D. M. HERLACH: *Solute trapping in rapid solidification of a binary dilute system: A phase-field study.* Phys Rev E, 84, 2011.
- [137] SVOBODA, J., E. GAMSJÄGER, F. D. FISCHER und P. FRATZL: *Application of the thermodynamic extremal principle to the diffusional phase transformations.* Acta Materialia, 52(4):959 – 967, 2004.
- [138] HILLERT, M.: *An application of irreversible thermodynamics to diffusional phase transformations.* Acta Mater, 54(1):99 – 104, 2006.
- [139] MARTYUSHEV, L. M. und V. D. SELEZNEV: *Maximum entropy production principle in physics, chemistry and biology.* Phys Rep, 426(1):1–45, 2006.
- [140] WANG, H., F. LIU, H. ZHAI und K. WANG: *Application of the maximal entropy production principle to rapid solidification: A sharp interface model.* Acta Mater, 60(4):1444 – 1454, 2012.
- [141] BUCHMANN, M. und M. RETTENMAYR: *Numerical study of steady state melting of a binary alloy.* J Cryst Growth, 310(21):4623 – 4627, 2008.
- [142] BUCHMANN, M. und M. RETTENMAYR: *Microstructure evolution during melting and resolidification in a temperature gradient.* J Cryst Growth, 284(3–4):544 – 553, 2005.
- [143] LESOULT, GÉRARD: *unveröffentlicht.* 2011.
- [144] P. GLANSDORFF, I. PRIGOGINE: *Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations.* Wiley-Interscience, 1971.
- [145] TURNBULL, D.: *On the relation between crystallization rate and liquid structure.* J. Phys. Chem., 66(4):609–613, 1962.
- [146] CARRARD, M., M. GREMAUD, M. ZIMMERMANN und W. KURZ: *About the banded structure in rapidly solidified dendritic and eutectic alloys.* Acta Metall Mater, 40:983–996, 1992.
- [147] CROFT, D. und D. LILLEY: *Heat transfer calculations using finite difference equations.* Applied Science Publishers, 1977.
- [148] WELLER, F.: *Numerische Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler.* Vieweg Verlag, 1996.
- [149] RETTENMAYR, M.: *Numerisches Modell zur Beschreibung der Mikrosegmentierung in ternären Legierungen.* Doktorarbeit, Universität Stuttgart, Fakultät Chemie,

- 1990.
- [150] ANSARA, I., A.T. DINSDALE und M.H. RAND: *Thermochemical database for light metal alloys - COST 507*. Office for Official Publications of the European Communities, 1998.
- [151] ROÓSZ, A., E. HALDER und H.E. EXNER: *Numerical analysis of solid and liquid diffusion in microsegregation of binary alloys*. Mater Sci Tech-lond, 1:1057–1062, 1985.
- [152] LIDE, D. R. (Herausgeber): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 87 Auflage, 2007.
- [153] KOVACOVA, K. und D. GRMAN: *Distribution of liquid magnesium at the liquid-solid interface in binary Al-Mg alloys*. Metallic Materials, 17:144–151, 1979.
- [154] ROSE, JOSEPH L.: *Ultrasonic waves in solid media*. Cambridge University Press, 2004.
- [155] JACKSON, K. A.: *The interface kinetics of crystal growth processes*. Interface Sci, 10:159–169, 2002.
- [156] CAHN, R.W., W. ROBERT und P. HAASEN: *Physical Metallurgy*. Elsevier Science, Amsterdam, 1996.
- [157] BROUGHTON, J. Q., G. H. GILMER und K. A. JACKSON: *Crystallization rates of a lennard-jones liquid*. Phys Rev Lett, 49:1496–1500, 1982.
- [158] ASTA, M., C. BECKERMANN, A. KARMA, W. KURZ, R. NAPOLITANO, M. PLAPP, G. PURDY, M. RAPPAZ und R. TRIVEDI: *Solidification microstructures and solid-state parallels: Recent developments, future directions*. Acta Mater, 57(4):941 – 971, 2009.
- [159] DANILOV, D., B. NESTLER, M. GUERDANE und H. TEICHLER: *Bridging the gap between molecular dynamics simulations and phase-field modelling: dynamics of a [Ni x Zr 1- x] liquid -Zr crystal solidification front*. J Phys D Appl Phys, 42(1), 2009.
- [160] PŘIKRYL, P., E. GATSKEVICH und R. ČERNÝ: *Computational model of pulsed laser-induced melting, evaporation and solidification of CdZnTe*. Comp Mater Sci, 31(3–4):389 – 404, 2004.
- [161] AZIZ, M. J.: *Model for solute redistribution during rapid solidification*. J Appl Phys, 53(2):1158–1168, 1982.
- [162] FINK, M. und M. RETTENMAYR: *Transient growth of solid nuclei in the liquid*

- *A numerical study on early stages of solidification.* J Cryst Growth, 382(0):26 – 30, 2013.
- [163] LIPPMANN, S., M. FINK und M RETTENMAYR: *Experimental determination of the nucleation rate of melt in a solid solution.* 2014.
- [164] WANG, L. W., Q. WANG, A. P. XIAN und K. Q. LU: *Precise measurement of the densities of liquid Bi, Sn, Pb and Sb.* J Phys-condens Mat, 15(6):777–783, 2003.
- [165] ASSAEL, M. J., A. E. KALYVA, K. D. ANTONIADIS, R. M. BANISH, I. EGRY, J. WU, E. KASCHNITZ und W. A. WAKEHAM: *Reference data for the density and viscosity of liquid copper and liquid tin.* J Phys Chem Ref Data, 39(3), 2010.
- [166] FROHBERG, G; KRAATZ, K.-H.; H. WEVER: *Investigations on self- and interdiffusion in liquid metals.* Mater Sci Forum, 15-18:529–536, 1987.
- [167] ROSU-PFLUMM, R., W. WENDL, G. MÜLLER-VOGT, S: SUZUKI, K.-H. KRAATZ und G. FROHBERG: *Diffusion measurements using the shear cell technique: Investigation of the role of Marangoni convection by pre-flight experiments on the ground and during the Foton M2 mission.* Int J Heat Mass Tran, 52(25-26):6042 – 6049, 2009.
- [168] YEH, C. H., L. S. CHANG und B. STRAUMAL: *Study on the solidus line in Sn-rich region of Sn-In phase diagram.* J Phase Equilib Diff, 30(3):254–257, 2009.
- [169] DAVID, N., K. AISSAOUI, J. M. FIORANI, J. HERTZ und M. VILASI: *Thermodynamic optimization of the In-Pb-Sn system based on new evaluations of the binary borders In-Pb and In-Sn.* Thermochem Acta, 413(1-2):127 – 137, 2004.
- [170] LEE, B.-J., C.-S. OH und J.-H. SHIM: *Thermodynamic assessments of the Sn-In and Sn-Bi binary systems.* J Electron Mater, 25(6):983–991, 1996.
- [171] LIDE, D. R. (Herausgeber): *CRC Handbook of Chemistry and Physics.* CRC Press, Boca Raton, London, New York, 83 Auflage, 2002.
- [172] PAOLETTI, A. und M. VICENTINTI: *Diffusion in a liquid indium-tin alloy at several concentrations.* J Appl Phys, 32(4):559ff, 1961.
- [173] WENGER, J. und F. SHUCK: *Diffusion in liquid in-Sn alloys at 300° C.* Metall Mater Trans B, 2:867–869, 1971.

- [174] FROHBERG, G., K. H. KRAATZ, H. WEVER, A. LODDING und H. ODELIUS: *Diffusion in liquid alloys under microgravity*. Diffect Diffus Forum, 66-69(Diffus. Met. Alloys-DIMETA 88, Pt. 1):295–300, 1990.
- [175] ONISHI, F., T. MIYAKE, Y. INATOMI und K. KURIBAYASHI: *Measurements of interdiffusion coefficients in metallic melts at high temperature under horizontal static magnetic field*. Microgravity Sci Tec, 18:86–90, 2006.
- [176] WARKETIN, O.: *Numerische und Experimentelle Untersuchungen der Ausscheidungsbildung und des Rückschmelzens in Aluminiumlegierungen*. Doktorarbeit, 1998.
- [177] ZHAO, J. F., C. UNUVAR, U. ANSELMINI-TAMBURINI und Z. A. MUNIR: *Kinetics of current-enhanced dissolution of nickel in liquid aluminum*. Acta Mater, 55(16):5592 – 5600, 2007.

Symbolverzeichnis

α	Wärmeübergangskoeffizienten	$\frac{J}{K s}$
β	wachsende Phase	
ΔG^m	durch die Bewegung der fest-flüssig-Phasengrenze dissipierte molare Gibbs-Energie	$\frac{J}{mol}$
ΔG^t	durch die Umverteilung von Legierungsatomen an der Phasengrenze dissipierte molare Gibbs-Energie	$\frac{J}{mol}$
ΔG^{tot}	bei der Phasenumwandlung dissipierte Gibbs-Energie pro Mol	$\frac{J}{mol}$
ΔG_σ	Grenzflächenenergie der Phasengrenze	$\frac{J}{mol}$
ΔH_f	spezifische latente Wärme	$\frac{J}{m^3}$
$\Delta \mu_A$	$= (\mu_A^\gamma - \mu_A^\beta)$ Die Differenz des chemischen Potentials der A-Atome zwischen der γ - und der β -Phase	$\frac{J}{mol}$
$\Delta \mu_B$	$= (\mu_B^\gamma - \mu_B^\beta)$ Die Differenz des chemischen Potentials der B-Atome zwischen der γ - und der β -Phase	$\frac{J}{mol}$
γ	schrumpfende Phase	
μ_y^ϕ	Das chemische Potential der Atomsorte y ($y=A/B$ -Atome) in der Phase ϕ ($\phi = \gamma, \beta$)	$\frac{J}{mol}$
A	Fläche der Phasengrenze	m^2
A_T	Oberfläche des Tiegels	m^2
C_p	spezifische Wärmekapazität des gesamten Probenvolumens	$\frac{J}{mol K}$
D^m	Triebkraft für die Bewegung der Phasengrenze	$\frac{J}{mol}$
D^t	Triebkraft für den Prozess der Umverteilung von Legierungsatomen über die Phasengrenze	$\frac{J}{mol}$

Symbolverzeichnis

D_ℓ	Diffusionskoeffizient der Schmelze	$\frac{m^2}{s}$
D_n	Treibende Kraft	$\frac{J}{mol}$
dS	Änderung der inneren Entropie während eines Prozesses	$\frac{J}{K}$
G	Gibbs-Energie der Phasenumwandlung	J
J^α	Diffusionsstrom der Komponente B im Festkörper	$\frac{mol}{m^2 s}$
J^ℓ	Diffusionsstrom der Komponente B in der Schmelze	$\frac{mol}{m^2 s}$
J^m	Fluss der zur Bewegung der Phasengrenze führt	$\frac{mol}{m^2 s}$
J_{BC}^m	Nach Baker und Cahn der Fluss der Atome über die Phasengrenze, welcher zur Bewegung der Phasengrenze führt.	
J^t	Fluss zur Umverteilung von Legierungsatomen über die Phasengrenze	$\frac{mol}{m^2 s}$
J_{BC}^t	Nach Baker und Cahn der Fluss von Atomen durch die Phasengrenze, welcher zum angleichen der chemischen Potentiale führt.	
J_A	Fluss der A-Atome über die Phasengrenze	$\frac{mol}{m^2 s}$
J_B	Fluss der B-Atome über die Phasengrenze	$\frac{mol}{m^2 s}$
J_n	Teilchenstrom	$\frac{mol}{m^2 s}$
L	kinetischer Koeffizient der Umverteilung an der Phasengrenze	$\frac{mol m}{J s^2}$
L_{ij}	Koeffizienten der Onsager-Matrix für lokale Nicht-Gleichgewichtsthermody.	
M	Mobilität der fest-flüssig Phasengrenze	$\frac{mol m}{J s^2}$
M_G	Mobilität der fest-flüssig Phasengrenze nach Gamsjäger [95]	$\frac{m^2}{s kg}$
R	universelle Gaskonstante	$\frac{J}{mol K}$
T	Temperatur bei der Phasenumwandlung	K
t	Zeit	s
T_O	Ofentemperatur	$^\circ C$
T_P	Temperatur des Indium-Halbzylinders	$^\circ C$
V_m	molares Volumen	$\frac{m^3}{mol}$

Symbolverzeichnis

V_P	Summe der Volumen des Indium- und des In-Sn-Halbzylinders	m^3
v_0	maximale Kristallisationsgeschwindigkeit	$\frac{m}{s}$
v_D	maximale Diffusionsgeschwindigkeit in der Phasengrenze	$\frac{m}{s}$
v_{geo}	geometrisch ermittelte Durchschnittsgeschwindigkeit der Phasengrenze beim Schmelzen	$\frac{m}{s}$
v_i	zeitaufgelöste Geschwindigkeit der Phasengrenze über Wärmebilanz ermittelt	$\frac{m}{s}$
v_{th}	thermische Geschwindigkeit	$\frac{m}{s}$
$\overline{v_i}$	Durchschnittsgeschwindigkeit der Phasengrenze über Wärmebilanz ermittelt	$\frac{m}{s}$
$\overline{v_{sim}}$	über Simulation ermittelte Durchschnittsgeschwindigkeit der Phasengrenze beim Schmelzen	$\frac{m}{s}$
X^β	Molenbruch an B-Atomen der β -Phase an der Phasengrenze fest-flüssig	$\frac{mol}{mol}$
X^γ	Molenbruch an B-Atomen der γ -Phase an der Phasengrenze fest-flüssig	$\frac{mol}{mol}$
X^i	Konzentration der B-Atome der Menge, welche in die β -Phase übergeht	$\frac{mol}{mol}$

Abbildungsverzeichnis

2.1. (a) Keimbildung der Schmelze (T_1) und Verschiebung der Gleichgewichtskonzentrationen durch steigende Temperaturen (T_2) und (b) Konzentrationsprofil eines Keims bei T_1 (blaue Linie) mit möglicher Konzentrationsentwicklung (gestrichelte rote Linie) bei der Erhöhung der Temperatur auf T_2	10
2.2. Schematischer Aufbau einer Apparatur zur Untersuchung des solutalen Schmelzens, welche von mehreren Autoren in meist nur leicht abgewandelter Form benutzt wurde. Der Festkörper wird dabei in die Schmelze getaucht und in manchen Experimenten zusätzlich gedreht.	12
2.3. Experimenteller Aufbau von Rettenmayr et al. zur Untersuchung des solutalen Schmelzens [90].	14
2.4. Experiment zum solutalen Schmelzen mit reiner Diffusionskontrolle von Lommel und Chalmers [66]. Der dargestellte Versuchsaufbau wird in einen Ofen gestellt und auf die gewählte Temperatur geheizt. Die Bewegung der fest-flüssig Phasengrenze wird durch ein Loch im Ofen beobachtet.	15
2.5. (a) Mögliche Ausgangssituation für solutales Schmelzen bei konstanter Temperatur und (b) mögliches Konzentrationsprofil des solutalen Schmelzens.	16
2.6. Bestimmung der Änderung der Gibbs-Energie über eine Tangentenkonstruktion für den Fall des solutalen (a) und thermischen Schmelzens (b) einer Menge von Atomen mit der Konzentration X^i	22
3.1. Schematische Darstellung der fest-flüssig Phasengrenze mit den auftretenden Flüssen.	28
3.2. Definition der Knoten der FDM an der Phasengrenze.	30

3.3. Veränderung des Korrekturfaktors κ für den Zeitschritt während der Simulation des Schmelzens für zwei verschiedene Knotenabstände an der Phasengrenze.	32
3.4. Bestimmung der Triebkräfte mit Hilfe einer Tangentenkonstruktion (siehe [92]) an den Gibbs-Energie-Kurven der einzelnen Phasen. (die schwarze mit ℓ bezeichnete Kurve repräsentiert die Gibbs-Energie der Schmelze mit einer ebenen Schmelzfront, wohingegen die grau-gestrichelte Kurve die Gibbs-Energie der Schmelze mit einer gekrümmten Phasengrenze darstellt.	34
3.5. Berechnete Konzentrationen an der Phasengrenze in fest (α) und flüssig (ℓ) in Abhängigkeit des in Gleichung (3.20) verwendeten Verteilungskoeffizienten k für zwei verschiedene Korrekturfaktoren κ (veränderte Zeitschritte).	37
3.6. Berechnete Konzentration der Schmelze an der Phasengrenze X^ℓ als Funktion der Zeit in Al-Cu und Al-Mg ($\Delta X_{t=0}^\ell = 2\text{at}\%$, $X_{t=0}^\alpha = X_{eq}^\alpha$).	38
3.7. Berechnete Konzentration des Festkörpers an der Phasengrenze X^α und der an die Schmelze übertragenen Atome des Festkörpers X^i als Funktion der Zeit in Al-Cu und Al-Mg ($\Delta X_{t=0}^\ell = 2\text{at}\%$, $X_{t=0}^\alpha = X_{eq}^\alpha$).	39
3.8. Zeitpunkt, zu dem sich lokales thermodynamisches Gleichgewicht an der Phasengrenze einstellt, t_{End} in Abhängigkeit von der Anreicherung in der Schmelze für Al-Cu und Al-Mg.	39
3.9. Konzentration des Festkörpers an der Phasengrenze X^α als Funktion der Zeit bei unterschiedlichen Werten für die Mobilität M	42
3.10. Konzentration der Schmelze an der Phasengrenze X^ℓ als Funktion der Zeit bei unterschiedlichen Werten für die Mobilität M	42
3.11. Geschwindigkeit v der Phasengrenze als Funktion der Zeit für verschiedene Werte der Mobilität M	43
3.12. Festkörperkonzentration an der Phasengrenze X^α als Funktion der Zeit für verschiedene kinetische Koeffizienten L	44
3.13. Schmelzkonzentration an der Phasengrenze X^ℓ als Funktion der Zeit für verschiedene kinetische Koeffizienten L	44
3.14. Geschwindigkeit der Phasengrenze v als Funktion der Zeit für verschiedene kinetische Koeffizienten L	46
3.15. Verschiebung des Zeitpunktes t_{End} in Abhängigkeit von den verwendeten Koeffizienten M und L	47

3.16. Festkörperkonzentration X^α zum Zeitpunkt $t = 10^{-13}$ s bei verschiedenen Koeffizienten M und L	48
3.17. Schmelzkonzentration X^ℓ zum Zeitpunkt $t = 10^{-13}$ s bei verschiedenen Koeffizienten M und L	49
3.18. Geschwindigkeit der Phasengrenze zum Zeitpunkt $t = 10^{-13}$ s bei verschiedenen Koeffizienten M und L	49
3.19. Festkörperkonzentration an der Phasengrenze X^α als Funktion der Zeit beim thermischen Schmelzen mit verschiedenen Aufheizraten. . .	51
3.20. Schmelzkonzentration an der Phasengrenze X^ℓ als Funktion der Zeit beim thermischen Schmelzen mit verschiedenen Aufheizraten.	52
3.21. Geschwindigkeit der Phasengrenze v als Funktion der Zeit beim thermischen Schmelzen mit verschiedenen Aufheizraten.	52
3.22. Geschwindigkeit der Phasengrenze v als Funktion der Zeit beim thermischen Schmelzen mit verschiedenen Koeffizienten M und L	54
3.23. Festkörperkonzentration an der Phasengrenze X^α als Funktion der Zeit beim thermischen Schmelzen mit verschiedenen Werten für die Koeffizienten M und L	56
3.24. Schmelzkonzentration an der Phasengrenze X^ℓ als Funktion der Zeit beim thermischen Schmelzen mit verschiedenen Werten für die Koeffizienten M und L	57
3.25. Konzentrationen an der Phasengrenze als Funktionen der Zeit für eine gekrümmte Phasengrenze (durchgezogene Linie) und eine ebene Phasengrenze (gestrichelte Linien).	58
3.26. Unterschiedliche Geschwindigkeiten der Phasengrenze als Funktion der Zeit mit gekrümmter Phasengrenze, mit Krümmungsdruck (rot) und ohne (magenta), sowie ebener Phasengrenze (grün). Ab Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts sind die Kurven gestrichelt.	60
3.27. Unterschiedlicher Radius der Phasengrenze als Funktion der Zeit mit gekrümmter Phasengrenze, mit Krümmungsdruck (rot) und ohne (magenta) sowie die Dicke der ebenen Phasengrenze (grün). Ab Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts sind die Kurven gestrichelt. . .	61
3.28. Festkörperkonzentration X^α als Funktion der Zeit bei unterschiedlich definierten kinetische Koeffizienten L . L_A und L_E sind konstant, während L_X konzentrationsabhängig ist.	66

3.29. Diffusionsstrom und Konzentrationsgradient an der Phasengrenze in der Schmelze als Funktion der Zeit beim thermischen Schmelzen mit einer Aufheizrate von 10^9 K/s.	68
4.1. Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus im Muffelofeninnenraum.	73
4.2. Charakteristischer Temperaturverlauf beim Aufheizen der Proben. . .	74
4.3. Schema des Indium-HZ	75
4.4. ehemalige Kontaktfläche Schmelze/Festkörper des Indium-HZ aus Versuch V4 (Draufsicht)	79
4.5. Entwicklung der Temperatur des Indium-HZ während des solutalen Schmelzens für Versuche V1 bis V5.	81
4.6. Geschwindigkeit der Phasengrenze des Versuchs V1, ermittelt über Wärmebilanz (v_i) und berechnet (v_{sim}) mit möglichen Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht.	82
4.7. Geschwindigkeit der Phasengrenze des Versuchs V2, ermittelt über Wärmebilanz (v_i) und berechnet (v_{sim}) mit möglichen Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht.	83
4.8. Geschwindigkeit der Phasengrenze des Versuchs V3, ermittelt über Wärmebilanz (v_i) und berechnet (v_{sim}) mit möglichen Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht.	83
4.9. Geschwindigkeit der Phasengrenze des Versuchs V4, ermittelt über Wärmebilanz (v_i) und berechnet (v_{sim}) mit möglichen Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht.	84
4.10. Geschwindigkeit der Phasengrenze des Versuchs V5, ermittelt über Wärmebilanz (v_i) und berechnet (v_{sim}) mit möglichen Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht.	84
4.11. Geschwindigkeit der Phasengrenze berechnet für Versuch V5 mit möglichen Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht an der Phasengrenze v_{sim} und der Annahme thermodynamischen Gleichgewichts an der Phasengrenze v_{eq}	86
4.12. Geschwindigkeit der Phasengrenze des Versuchs V5 ermittelt über Wärmebilanz (v_i) und über das Modell mit $D_\ell = 1,5 \cdot 10^{-9}$ m ² /s und $D_\ell = 1,8 \cdot 10^{-9}$ m ² /s berechnet mit möglichen Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht.	89

4.13. Geschwindigkeit der Phasengrenze für sich in Al-Mg auflösendes Aluminium, mit L_7 wie in Abschnitt 3.2.1 und mit Gleichgewichtskonzentrationen an der Phasengrenze v_{eq} 91

Tabellenverzeichnis

3.1. Physikalische Parameter für die in der Berechnung verwendeten Legierungen	35
3.2. verwendeten Koeffizienten M und L	41
3.3. Differenz der Konzentrationen an der Phasengrenze zu den Gleichgewichtskonzentrationen zu verschiedenen Zeitpunkten des Schmelzens.	53
3.4. Differenz der Konzentrationen an der Phasengrenze zu den Gleichgewichtskonzentrationen zu verschiedenen Zeitpunkten des Schmelzens für verschiedene Koeffizienten M und L	55
4.1. Diffusionskoeffizienten für In-Sn bei 300°C	77
4.2. Versuchsbedingungen und Schmelzdistanz	79
4.3. Geschwindigkeit der Phasengrenze ermittelt über geometrische Vermessung und Wärmebilanz	80
4.4. Konzentrationen zur Bestimmung der Schmelzgeschwindigkeit mit Hilfe von Simulationsrechnungen	85
4.5. Veränderung der Durchschnittsgeschwindigkeit der Phasengrenze $\overline{v_{sim}}$ bei Erhöhung von D_ℓ auf $1,8 \text{ m}^2/\text{s}$	88
5.1. Unterschiede der Modelle verschiedener Autoren, welche einen ähnlichen Modellierungsansatz verfolgen	118
5.2. Durchgeführter Experimente zum solutalen Schmelzen	119

Anhang

A. Modellunterscheidung

Tabelle 5.1.: Unterschiede der Modelle verschiedener Autoren, welche einen ähnlichen Modellierungsansatz verfolgen

	Baker & Cahn	Aziz & Kaplan “without” solute drag	Buchmann & Rettenmayr
Definition der Gesamtriebkraft	$\Delta G^{total} = (1 - X^\alpha) (\mu_A^\gamma - \mu_A^\beta) + X^\alpha (\mu_B^\gamma - \mu_B^\beta)$		
Anwendungsbereich	stationäre rasche Erstarrung	stationäre rasche Erstarrung	nicht-stationäre und stationäre Erstarrung
Bewegung der Phasengrenze	$v = M_{BC} \Delta G^m$ kein Definition M_{BC}	$v = M_{AK} \Delta G^{tot}$ $M_{AK} = v_0 / RT$	$v = M_{BR} \Delta G^m$ $M_{BR} = M_{AK}$
	mit $\Delta G^m = \Delta D^m = (1 - X^\gamma) \Delta \mu_A + X^\gamma \Delta \mu_B$		
Umverteilung der Atome	$J_{BC}^t = L_{BC} D^t$ kein Definition L_{BC}	$J_{AK}^t = L_{AK} D^t$ $L_{AK} =$ $X^\alpha (1 - X^\ell) v_D / RT$ hergeleitet aus [104] oder $= v_D / RT$ aus [117]	$J_{BR}^t = L_{BR} \Delta G^t$ $L_{BR} = v_D / RT$
	mit $\Delta G^t = (X^\gamma - X^\beta) (\Delta \mu_A - \Delta \mu_B)$ oder $\Delta D^t = (\Delta \mu_A - \Delta \mu_B)$		

B. Experimente solutales Schmelzen

Tabelle 5.2.: Durchgeführter Experimente zum solutalen Schmelzen

Quelle	Festkörper	Schmelze
[84]	Cu	Pb, Bi
[66]	Pb	Pb-Zn
[67]	Cu, Ni, Cu-Ni	Pb
[68]	Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni	Al
[69]	Zn, Ag, Sn	Hg
[70]	Fe, Fe-C	Fe-C
[71]	Fe	Cu, Cu-Fe
[72]	Fe-C	Fe-C
[73]	Ni	Al
[74]	Sb	Bi
[86]	Fe, CO, Ni	Cu
[87]	Fe-Si, Fe-Ni, Fe-Cu, Fe-Mn, Fe-C	Al
[85]	Cu	Sn-Pb
[75]	Fe, Co	Cu
[19]	Fe, CO, Ni, Ag, Au, Cd	Cu, Na, Ga
[88]	Fe, CO, Ni, Si	Cu
[76]	Ni	Sn
[78]	Fe-Ni	Al
[77]	Cu	Al-Cu, Mg-Cu
[80, 81, 90, 91]	Al	Al-Mg
[20]	Fe	Zn
[177]	Ni	Al

C. Gleiche Entropieproduktion und Erfüllung der Onsager-Bedingungen

Das in dieser Arbeit vorgestellte Modell muss zwei Bedingungen genügen. Zum einen muss die Entropieproduktion durch die angenommenen Flüsse und Triebkräfte gleich der Entropieproduktion der Triebkräfte und Flüsse der einzelnen Atomsorten sein. Zum anderen müssen die Onsager-Bedingungen für die Kopplung der neuen Flüsse mit den neuen Triebkräften über Koeffizienten L_{12} und L_{21} für die angenommenen Flüsse und Triebkräfte gelten ($L_{12} = L_{21} > 0$). Gleichzeitig müssen die Onsager-Bedingungen für die Kopplung der Flüsse der einzelnen Atomsorten und deren Triebkräfte erhalten bleiben ($L_{AB} = L_{BA} > 0$). Die Beweisführung wird für stationäre Erstarrung in der Arbeit von Hillert ausführlich gemacht [107]. Für die nicht-stationäre Erstarrung zeigt Lesoult [143] die Erfüllung der aufgestellten Bedingungen. Für nicht-stationäres Schmelzen ist eine solche Herleitung nicht bekannt. Zu beachten ist, dass die Prozesse und Flüsse in der Arbeit von Hillert [107] nicht genau den hier angenommenen Prozessen entsprechen. Die Definition des Flusses für die Umverteilung der Legierungsatome an der Phasengrenze wird im Fall von Hillert definiert über

$$J_{Hillert}^t = J^\ell + J^\alpha \quad (5.1)$$

wobei bei stationärer Erstarrung $J^t = J^\ell$ gilt. Die hier verwendete Definition des Flusses J^t im Falle des Schmelzens ist in Gleichung (3.5) gegeben und kann beschrieben werden durch $J^t = J^\alpha$. Der Diffusionsstrom im Festkörper kann formuliert werden durch [94]

$$J^\alpha = \frac{v}{V_m} + J_B = X^\alpha J_A - (1 - X^\alpha) J_B = J^t \quad (5.2)$$

Mit dieser Formulierung kann man die Gleichheit der Entropieproduktion zeigen

$$\begin{aligned} T \frac{1}{A} \frac{dS}{dt} &= J^m D^m + J^t D^t = [(1 - X^\alpha) \Delta\mu_A + X^\alpha \Delta\mu_B] (J_A + J_B) \\ &\quad + [X^\alpha J_A - (1 - X^\alpha) J_B] (\Delta\mu_A - \Delta\mu_B) \\ &= J_A [(1 - X^\alpha) \Delta\mu_A + X^\alpha \Delta\mu_B + X^\alpha \Delta\mu_A - X^\alpha \Delta\mu_B] \\ &\quad + J_B [(1 - X^\alpha) \Delta\mu_A + X^\alpha \Delta\mu_B - (1 - X^\alpha) \Delta\mu_A + (1 - X^\alpha) \Delta\mu_B] \\ &= J_A \Delta\mu_A + J_B \Delta\mu_B \end{aligned} \quad (5.3)$$

Die Gleichheit der Entropieproduktion ist damit erwiesen.

Die Onsager-Bedingungen für die Beschreibung der Flüsse über Koeffizienten sind im Falle der einzelnen Atomsorten $L_{AB} = L_{BA}$ und $L_{AB} > 0$. Für neue kinetische Modelle müssen die Onsager-Bedingungen sein $L_{12} = L_{21}$ und $L_{12} > 0$, Den Sprung im chemischen Potential, respektive die Triebkräfte für die Bewegung der einzelnen Atomsorten, kann über die neuen Triebkräfte ausgedrückt werden

$$\begin{aligned}\Delta\mu_A &= D^m + X^\alpha D^t \\ \Delta\mu_B &= D^m - (1 - X^\alpha) D^t\end{aligned}\tag{5.4}$$

Unter der Annahme, die Onsager-Bedingungen gelten für die Teilchenflüsse der einzelnen Atomsorten, d.h. $L_{AB} = L_{BA}$, kann man die neuen Flüsse schreiben als

$$\begin{aligned}J^m &= J_A + J_B \\ &= (L_{AA} + L_{BA}) \Delta\mu_A + (L_{AB} + L_{BB}) \Delta\mu_B \\ &= (L_{AA} + L_{BA}) (D^m + X^\alpha D^t) + (L_{AB} + L_{BB}) [D^m - (1 - X^\alpha) D^t] \\ &= (L_{AA} + L_{BA} + L_{AB} + L_{BB}) D^m \\ &\quad + \underbrace{[X^\alpha (L_{AA} + L_{BA}) - (1 - X^\alpha) (L_{AB} + L_{BB})]}_{L_{12}} D^t\end{aligned}\tag{5.5}$$

$$\begin{aligned}J^t &= X^\alpha J_A - (1 - X^\alpha) J_B \\ &= X^\alpha (L_{AA} \Delta\mu_A + L_{AB} \Delta\mu_B) - (1 - X^\alpha) (L_{BA} \Delta\mu_A + L_{BB} \Delta\mu_B) \\ &= \underbrace{[X^\alpha (L_{AA} + L_{AB}) - (1 - X^\alpha) (L_{BA} + L_{BB})]}_{L_{21}} D^m \\ &\quad + [(X^\alpha)^2 L_{AA} - X^\alpha (1 - X^\alpha) (L_{AB} - L_{BA}) + (1 - X^\alpha)^2 L_{BB}] D^t\end{aligned}\tag{5.6}$$

Die neuen Kreuzkoeffizienten L_{12} und L_{21} sind unter den gegebenen Bedingungen gleich groß. Aufgrund der Definition der Entropieproduktion $\frac{dS}{dt} > 0$ gilt $L_{AA} > 0$, $L_{BB} > 0$ und $L_{AB} > 0$. Damit sind auch $L_{12} = L_{21} > 0$, wodurch die Onsager-Bedingungen für die neu kinetischen Modelle erfüllt sind.

Thesen

1. Es wurde ein Modell aufgestellt, welches thermisches und solutales Schmelzen bei diffusivem Stofftransport beschreibt. Diffusionsprozesse in den Phasen, die Bewegung der Phasengrenze und die Umverteilung von Legierungsatomen über die Phasengrenze, werden im Gleichgewicht und Ungleichgewicht konsistent beschrieben.
2. Für zwei Aluminiumlegierungen wurde das solutale Schmelzen, aufgrund der Anreicherung der Schmelze mit Legierungsatomen, berechnet. Die Zeit bis das anfängliche thermodynamische Ungleichgewicht relaxiert hängt von der Mobilität M und dem kinetischen Koeffizienten L der Phasengrenze ab. Thermodynamisches Gleichgewicht stellt sich bereits nach ca. 1 ms an der Phasengrenze ein.
3. Die zeitliche Entwicklung der Grenzflächenkonzentrationen wird durch die Größe des kinetischen Koeffizienten L , welcher über die Dicke und den Diffusionskoeffizienten der fest-flüssig Phasengrenze definiert wird, qualitativ verändert. Grenzflächenkonzentrationen des Festkörpers oder der Schmelze im Zweiphasengebiet des Phasendiagramms sind kurzzeitig möglich.
4. Anfängliches thermodynamisches Ungleichgewicht beim thermischen Schmelzen wird rasch abgebaut, und thermodynamisches Gleichgewicht ($\Delta c < 0, 1at\%$) bleibt auch bei stetiger Temperaturerhöhung bestehen.
5. Wachstum von Schmelztröpfchen im Korninneren, welches durch verschiedene bekannte Simulationsmethoden bisher nicht vollständig beschrieben werden kann, ist über die Erweiterung des Modells um sphärische Geometrien der Phasengrenze und bei Berücksichtigung des Krümmungsdrucks erstmalig berechenbar.
6. Experimente zum solutalen Schmelzen mit anfänglichem thermodynamischem Ungleichgewicht wurden im System In-Sn durchgeführt, für das nur ein geringer Einfluss der Konvektion auf den Schmelzvorgang erwartet wird. Die zeitaufgelöste Geschwindigkeit des Schmelzens wurde damit experimentell bestimmt und mit dem Modell nachvollzogen, wobei sich eine sehr gute Übereinstimmung ergab.
7. Modell und Experiment zeigen klar, dass diffusionskontrolliertes solutales Schmelzen nur in einem kurzen Zeitraum weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht ablaufen kann, nur in Gegenwart von Konvektion können Ungleichgewichtszustände länger aufrecht erhalten bleiben.

Wissenschaftlicher Lebenslauf

Marcel Fink

geb. am 12. April 1985 in Karlsburg

Schulbildung

07/1997 bis 06/2003	Besuch des Carl-Fiedler-Gymnasium Suhl mit Abschluss des Abiturs
---------------------	--

Studium

10/2003 bis 12/2008	Studium der Werkstoff-/Materialwissenschaft an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
---------------------	--

12/2005 bis 04/2006 01/2007 bis 09/2007 12/2007 bis 01/2008	wissenschaftliche Hilfskraft an der Friedrich-Schiller-Universität Jena am Lehrstuhl für metallische Werkstoffe
---	---

05/2006 bis 11/2006	Studienarbeit zum Thema: "Einfluss von Wärmebehandlung auf A_s - und A_f -Temperatur in NiTi-Drähten für medizinische Anwendung"
---------------------	--

10/2007 bis 11/2007	Praktikum bei H.C. Starck, Hersteller von Hochtemperaturbauteilen, Bereich Qualitätssicherung
---------------------	---

04/2008 bis 05/2008	Praktikum bei der Umicore AG, Halbzeughersteller, Bereich Platinum Engineered Materials
---------------------	---

06/2008 bis 12/2008	Diplomand am Lehrstuhl für metallische Werkstoffe Titel der Diplomarbeit: "Untersuchung zur Veränderung der Thermospannung im Pt-Schenkel von Thermo - elementen bei der Herstellung"
---------------------	---

12/2008	Studienabschluss als Diplom-Ingenieur der Werkstoffwissenschaft
---------	---

letzte Beschäftigung

02/2009 bis 03/2014	wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Friedrich-Schiller-Universität Jena am Lehrstuhl für metallische Werkstoffe mit Beginn der Promotion zum Thema: "Thermodynamik der fest-flüssig Phasengrenze beim Schmelzen von metallischen Legierungen"
---------------------	---

Jena, den 14. Januar 2015

Marcel Fink

Veröffentlichungen

STEPHANIE LIPPMANN, MARCEL FINK UND MARKUS RETTENMAYR: *Experimental determination of the nucleation rate of melt in a solid solution*, Acta Materialia, 72, 32-40, 2014

MARCEL FINK UND MARKUS RETTENMAYR: *Transient growth of solid nuclei in the liquid - A numerical study on early stages of solidification*, Journal of Crystal Growth, 18: 26-30, 2013

ANDREAS UNDISZ, MARCEL FINK UND MARKUS RETTENMAYR: *Determination of transformation properties of thin medical grade Ni-Ti wire by high-resolution bend and free recovery testing*, Journal of Materials Engineering and Performance, 18(5-6):814-817, 2009

ANDREAS UNDISZ, MARCEL FINK UND MARKUS RETTENMAYR: *Response of austenite finish temperature and phase transformation characteristics of thin medical-grade Ni-Ti wire to short-time annealing*, 59(9): 979-982, 2008

Vorträge und Poster

MARCEL FINK, MARKUS RETTENMAYR: *Numerical study of the growth of liquid nuclei in a solid phase*, Rolduc (Niederlande), 2011: Vortrag, ICASP 3-Third International Conference on Advances in Solidification Processes.

STEPHANIE LIPPMANN, MARCEL FINK, MARKUS RETTENMAYR: *Determination of the nucleation rate of liquid droplets in a solid solution*, Sevilla (Spanien), 2013: Euromat2013 - European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes.

Ehrenwörtliche Erklärung

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen-Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt habe und nichts verschwiegen habe.

Jena den 03.07.2014

Danksagung

Mit viel Freude ist diese Arbeit jeden Tag gewachsen. Dazu haben viele Personen beigetragen und ich möchte die Gelegenheit nicht verstreichen lassen, diesen zu danken.

Viel Dank gebührt meinem Doktorvater Prof. Markus Rettenmayr für das sehr spannende Thema, für die Möglichkeit mich weiter zu entfalten, neue Wege für mich zu entdecken und neue Fähigkeiten zu entwickeln. Danke für die jahrelange persönliche und fachliche Unterstützung.

Ein großer Dank gilt meinen Kollegen und Kolleginnen am Lehrstuhl für metallische Werkstoffe. Ihr habt mit Humor und Geselligkeit meine Arbeit mit viel zusätzlicher Freude bereichert.

Ich danke meiner Familie und meinen Freunden für die Unterstützung und Freude, die ihr mir tagtäglich bereitet. Besonders hervorheben möchte ich Stephanie und Daniel, die mich - nicht nur in der Endphase der Arbeit - motiviert und beraten haben.

Die letzten und wichtigsten Zeilen möchte ich meiner Lebensgefährtin Katharina schenken. Ich danke dir für dein Einfühlungsvermögen und deine Toleranz, die du in der Endphase der Arbeit aufbringen musstest. Danke für die Liebe und Unterstützung, die du mir Tag für Tag schenkst.

Freude an der Arbeit lässt das
Werk trefflich geraten.

Aristoteles