



TU Clausthal
Clausthal University of Technology

**Beitrag zur Etablierung der Kinetik-Simulation zur Legierungs- und
Prozessoptimierung ausscheidungshärtender Werkstoffe am Beispiel
des Cu-Co-Ni-Si Systems**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

Dominik Bayerl
aus Jihlava, CZ

Genehmigt von der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung
11. Juni 2018

Dekan

Prof. Dr.-Ing. habil. Karl-Heinz Spitzer

Vorsitzender der Promotionskommission

Prof. Dr. rer. nat. Winfried Daum

Betreuer

Apl. Prof. Dr.-Ing. Rainer Schmid-Fetzer

Gutachterin

Prof. Dr.-Ing. Babette Tonn

Lebenslauf

Name: Dominik Bayerl
Geburtsdatum: 05.03.1990
Geburtsort: Jihlava, CZ

Beruflicher Werdegang

2014-heute Innovationsingenieur
Business Unit Rolled Products, Wieland Group, Ulm

Hochschulabschlüsse

2014-2018 Dr.-Ing. am Institut für Metallurgie
TU Clausthal

2012-2014 M.Sc. in Wirtschaftsingenieurwesen - Werkstofftechnologien
TU Clausthal

2009-2012 B.Eng. (DHBW) in Wirtschaftsingenieurwesen
Duale Hochschule Baden-Württemberg, Heidenheim

Abstract

Beitrag zur Etablierung der Kinetik-Simulation zur Legierungs- und Prozessoptimierung ausscheidungshärtender Werkstoffe am Beispiel des Cu-Co-Ni-Si Systems

Wir berichten über experimentelle, analytische und numerische Methoden zur Bestimmung von Kinetik-Simulationsparametern und stellen einen Leitfaden zur Kinetik-Simulation für industrielle Anwender vor. In der Literatur hat sich bislang keine Vorgehensweise für die Parameterbestimmung bei Kinetik-Simulation etabliert. In dieser Arbeit vergleichen wir verschiedene Methoden hinsichtlich ihrer Eignung zur Parameterbestimmung. Atomsondentomographie eignet sich zur Identifizierung der Morphologie und ungefähren Größe der Ausscheidungsteilchen. Die Grenzflächenenergie kann mit dem General-Broken-Bond Modell von Sonderegger und Kozeschnik angenähert werden, wofür wir die benötigten Schritte angeben. Bei ausbleibendem Erfolg experimenteller und analytischer Methoden können einzelne Parameter auch durch numerische Annäherung bestimmt werden. Wir wenden unsere Methode zur Parameterbestimmung im Cu-Co-Ni-Si Legierungssystem an, simulieren die Kinetik mit der PanPrecipitation Software von Computherm und erhalten eine gute Übereinstimmung zwischen Berechnung und Versuch.

English Abstract

Contribution to the establishment of precipitation simulation for alloy and process optimization of age hardening alloys using the example of the Cu-Co-Ni-Si system

We report on various experimental, analytical and numerical methods for finding suitable parameters for precipitation simulation and present a manual on precipitation simulation for industrial users. In recent literature, the process of finding suitable precipitation parameters is not well established yet. We tackle this issue by comparing different methods of parameter choice. We find atom probe tomography being powerful in determining the morphology and approximate size of particles. The interfacial energy can be estimated with Sonderegger and Kozeschnik's General-Broken-Bond model, for which a step-by-step guide is given. If experimental and analytical methods fail, few parameters may also be chosen by numerical approximation. We use Computherm's PanPrecipitation software for simulation and employing our method for parameter choice, we find good agreement with experimental Cu-Co-Ni-Si alloys.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	V
Verzeichnis der Abkürzungen und Akronyme	VIII
Symbolverzeichnis	IX
Abbildungsverzeichnis	XIII
Tabellenverzeichnis	XVII
1 Einleitung.....	1
1.1 Kontextuelle Einordnung	1
1.2 Problemstellung.....	3
1.3 Danksagung	3
2 Stand der Technik	4
2.1 Modellierung des Ausscheidungsvorgangs	4
2.1.1 Homogene Keimbildung	4
2.1.2 Heterogene Keimbildung	7
2.1.3 Partikelwachstum	8
2.1.4 Vergrößerung	11
2.1.5 Grenzflächenenergie	12
2.2 Modellierung der Makroeigenschaften	14
2.2.1 Festigkeit	14
2.2.2 Elektrische Leitfähigkeit	16
2.3 Simulationssoftware	19
2.3.1 DICTRA	20
2.3.2 PrecipiCalc, PanPrecipitation und TC-Prisma	20
2.3.3 MatCalc	22
2.4 Literatur zur Methodik der Kinetik-Simulation	23
2.4.1 Leitfaden für Kinetik-Simulation.....	23
2.4.2 Bisherige Anwendung von Kinetik-Simulation.....	25
2.4.3 Unsicherheitsfaktoren bei Kinetik-Simulation.....	33
2.5 Werkstoffspezifische Grundlagen	35
2.5.1 Anwendung und Eigenschaften von Steckverbinderwerkstoffen	35
2.5.2 Festigkeits- und Leitfähigkeitssteigerung bei Kupferlegierungen	38
2.5.3 Bisherige Arbeiten zu Cu-(Co-)Ni-Si-Legierungen.....	41
3 Methodik dieser Arbeit	44
3.1 Zielsetzung	44
3.2 Zielgrößen und Störgrößen.....	44
3.3 Planung des Vorgehens	45
3.4 Methoden.....	46
4 Experimentelle Arbeiten und Ergebnisse	47
4.1 Planung.....	47

4.1.1	Ziele der experimentellen Arbeiten.....	47
4.1.2	Gezielte Auswahl der Proben.....	47
4.1.3	Bestimmung der Untersuchungsmethoden	47
4.2	Vorgehen	48
4.2.1	Herstellung der Proben.....	48
4.2.2	Durchführung der Untersuchungen.....	49
4.3	Untersuchungsergebnisse	50
4.3.1	Härte und elektrische Leitfähigkeit.....	50
4.3.2	Rasterelektronenmikroskopie.....	51
4.3.3	Transmissionselektronenmikroskopie.....	53
4.3.4	Atomsondentomographie	54
4.4	Interpretation der Untersuchungsergebnisse	55
4.5	Diskussion	57
4.5.1	Wechselwirkungen zwischen Gefüge und Makro-Zielgrößen.....	57
4.5.2	Untersuchungsmethoden	58
4.6	Fazit der experimentellen Arbeiten	59
5	Kinetik-Simulation von Cu-(Co-)Ni-Si Legierungen	61
5.1	Planung.....	61
5.1.1	Ziele der Kinetik-Simulation	61
5.1.2	Arbeitshypothesen.....	61
5.1.3	Festlegung der Simulationsmethoden	64
5.1.4	Festlegung der Simulationsbedingungen	64
5.2	Vorgehen	64
5.3	Ergebnis: Software und Modelle.....	65
5.3.1	Softwareauswahl anhand einer Nutzwertanalyse.....	65
5.3.2	Hilfsprogramm für Parametervariation in PanPrecipitation	69
5.3.3	Konzentrationsabhängiges Modell der elektrischen Leitfähigkeit.....	70
5.4	Ergebnis: Unabhängige Variablen.....	71
5.4.1	Thermodynamik- und Mobilitätsparameter	71
5.4.2	Kinetik-Parameter	71
5.4.3	Verfestigungsparameter	76
5.4.4	Leitfähigkeitsparameter	78
5.4.5	Sensitivitätsanalyse	80
5.4.6	Optimierung durch Parametervariation.....	82
5.5	Ergebnis: Validierung.....	84
5.5.1	Gefüge.....	84
5.5.2	Härte.....	87
5.5.3	Elektrische Leitfähigkeit	88
5.6	Ergebnis: Chemie- und Prozessoptimierung mittels Kinetik-Simulation	89
5.7	Interpretation der Simulationsergebnisse	91
5.7.1	Keimbildung.....	91

5.7.2	Keimwachstum und „Coarsening“	92
5.7.3	Elektrische Leitfähigkeit	92
5.8	Diskussion der Methode Kinetik-Simulation	94
5.8.1	Simulationssoftware und Datenbanken	95
5.8.2	Methoden der Parameterbestimmung	96
5.8.3	Modellierung konkurrierender Ausscheidungsphasen	98
5.8.4	Berechnungsergebnisse mit falschen Kinetik-Parametern	99
5.8.5	Differenzierung von Coarsening-Zuständen	100
5.8.6	Ansätze zur Modellierung der elektrischen Leitfähigkeit	101
5.8.7	Industrielle Anwendbarkeit des Leitfadens aus (Kozeschnik 2013) ...	102
5.9	Feststellung des Untersuchungsergebnisses der Hypothesen	105
6	Leitfaden für die Anwendung von Kinetik-Simulation in der Industrie	107
6.1	Struktur des Leitfadens	108
6.2	Einleitung	109
6.3	Schritt 1: Skizzierung des Projekts	111
6.4	Schritt 2: Methoden- und Kostenplanung	112
6.5	Schritt 3: Bestimmung unabhängiger Variablen	114
6.6	Schritt 4: Einsatz der Kinetik-Simulation	122
7	Ansätze für weitere Forschungsarbeiten	124
7.1	Frühe Stadien der Ausscheidungsbildung bei Cu-Co-Ni-Si Legierungen	124
7.2	Entwicklung eines Modells für die elektrische Leitfähigkeit von ausscheidungshärtenden Legierungen	124
7.3	Implementation von numerischen Verfahren zur Optimierung von Kinetik- Parametern in Simulationssoftware	125
8	Zusammenfassung	126
	Literaturverzeichnis	129

Verzeichnis der Abkürzungen und Akronyme

AST	Atomsondentomograph
CALPHAD	<i>Calculation of Phase Diagrams</i> / Berechnung von Phasendiagrammen
CNT	<i>Classical Nucleation Theory</i> / Klassische Keimbildungstheorie
DoE	<i>Design of Experiments</i> / Versuchsplan
FCC	<i>Face-Centered-Cubic</i> / Kubisch flächenzentriert
FEM	Finite-Elemente-Methode
GBB	<i>General-Broken-Bond</i> / Allgemeine[s Modell der] unterbrochene[n] Bindungen
GUI	<i>Graphical User Interface</i> / Grafische Bedienoberfläche
IACS	<i>International Annealed Copper Standard</i> / Internationaler [Leitfähigkeits-]Standard für weichgeglühtes Kupfer
KB	Konzentrationsbasiert
LLC	<i>Limited Liability Company</i> / US-amerikanische Rechtsform eines Unternehmens, entspricht etwa der deutschen Gesellschaft mit beschränkter Haftung
REM	Rasterelektronenmikroskop
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
.tdb	Dateiformat einer Thermodynamik-Datenbank
.kdb	Dateiformat einer Kinetik-Datenbank

Symbolverzeichnis

<u>Formelzeichen</u>	<u>Erklärung</u>
a	Gitterparameter
A_i	Leitfähigkeitsparameter A des Elements i
B_i	Leitfähigkeitsparameter B des Elements i
c_{ki}	Konzentration von Element i im Keim k
c_{0i}	Konzentration von Element i in der Matrix
C_i	Leitfähigkeitsparameter C des Elements i
d_{chem}^{β}	Chemische Triebkraft der Phase β
D_{0i}	Diffusivität von Element i in der Matrix
E_A	Antiphasengrenzenenergie
E^{α}	Elastizitätsmodul der Matrix α
F_{Taylor}	Taylorfaktor
g^{β}	Gibbsenergie einer Phase β
G	Schermodul
G^*	Kritische Keimbildungsenergie
$\Delta G_{\text{vol}}^{\text{el}}$	Energiebeitrag der elastischen Gitterspannung
ΔG_{nucl}	Gibbsenergie des Keims
ΔG_{surf}	Energiebeitrag der Oberfläche
ΔG_{vol}	Energiebeitrag des Volumens
H	Enthalpie
$H_i^{0,\alpha}$	Molare Enthalpie eines reinen Elements i in der (metastabilen) Phase α , Referenz SER

\bar{H}_i^α	Partielle Enthalpie von einem Mol eines reinen Elements im Referenzzustand Alpha in der Matrixphase bei Solvuskonzentration
H_β	Bildungsenthalpie von 1 Mol Atomen der Ausscheidungsphase
ΔH_{sol}	Partielle Lösungsenthalpie für 1 Mol Ausscheidungsphase
J	Keimbildungsrate
k_B	Boltzmann-Konstante
k_p	Parameter der Ausscheidungsverfestigung
k_{ssi}	Mischkristallverfestigungsparameter des Elements i
L_{ij}	Interaktionsparameter der Leitfähigkeit
M_k	Grenzflächenmobilität des Keims k
n	Anzahl der Keime
N	Teilchenanzahl
N_A	Avogadrozahl
N_{het}	Anzahl Keimstellen bei heterogener Keimbildung
N_{hom}	Anzahl Keimstellen bei homogener Keimbildung
N_i	Partikelanzahl
Q	Dissipation
q_i	Eine Zustandsvariable
r	Radius
r^*	Kritischer Radius

R	Gaskonstante
t	Zeit
T	Temperatur
T_{crit}	Kritische Temperatur / Solvustemperatur
v^α	Molares Volumen der Phase α
V	Volumen
\bar{V}	Volumen einer Ausscheidungsphase im vollständig ausgeschiedenen Zustand
V_f	Flächenanteil der Ausscheidungen
w_i	Gewichtsanteil des Elements i
x_i^β	Molenbruch des Elements i in der Ausscheidungsphase β
Z	Zeldovich-Faktor
α_{SCF}	Größenkorrekturfaktor
β^*	<i>Atomic attachment rate</i>
β_{dff}	Korrekturfaktor für diffuse Grenzflächen
γ	Grenzflächenenergie
κ	Elektrische Leitfähigkeit
κ_0	Elektr. Leitfähigkeit eines lösungsgeglühten Zustandes
κ_{max}	Elektr. Leitfähigkeit eines vollständig ausgeschiedenen Zustandes
λ_k	Energie durch elastische Verformung der Matrix
μ_i^β	Aktivität

ν^α	Poissonzahl
π	Die Kreiszahl Pi
σ	Festigkeit
σ_0	Intrinsische Festigkeit
σ_{gr}	Festigkeitsbeitrag der Korngröße
σ_{ss}	Festigkeitsbeitrag des Mischkristalls
σ_{ps}	Festigkeitsbeitrag der Ausscheidungen
τ	Inkubationszeit
ρ	Fehlstellenkonzentration
φ	Phasenanteil

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Zusammenhang zwischen Gibbsenergie und Clusterradius bei der Keimbildung	5
Abbildung 2: Unterbrochene Atombindungen an einer kohärenten Grenzfläche zwischen zwei Phasen. Abbildung übernommen aus (Sonderegger und Kozeschnik 2009a).	12
Abbildung 3: Zusammenhang zwischen Konzentration verschiedener Elemente in der Kupfermatrix und der elektrischen Leitfähigkeit. Verschiedene Elemente wirken sich unterschiedlich stark auf die Leitfähigkeit aus. Abbildung übernommen von (Kupferinstitut.de 2017).	18
Abbildung 4: Elektrischer Widerstand von Kupfer-Nickel-Legierungen in Abhängigkeit vom Nickelgehalt. Der Zusammenhang zwischen Ni-Gehalt der Matrix und elektr. Leitfähigkeit ist nicht linear. Abbildung übernommen von (Kupferinstitut.de 2017).	19
Abbildung 5: Darstellung der PanPrecipitation Software aus (Cao 2011). Diese Darstellung ist auch auf das Softwarepaket TC-Prisma anwendbar.....	20
Abbildung 6: Vergleich des mit PanPrecipitation und TC-Prisma berechneten und experimentell gemessenen durchschnittlichen Teilchenradius für verschiedene Abkühlraten einer Ni-Basis Superlegierung, übernommen aus (Fahrman und Metzler 2016).	21
Abbildung 7: Mit PanPrecipitation berechnete Entwicklung von Co-Ausscheidungsteilchen in einer Kupferlegierung mit $\text{at}(\text{Co}) = 1,02$ während einer isothermen Wärmebehandlung bei 600°C , übernommen aus (Cao et al. 2011).	26
Abbildung 8: Vergleich von experimentell ermittelter und mit PanPrecipitation berechneter Entwicklung von Ausscheidungsteilchen in einer Ni-Al-Cr-Legierung bei isothermer Wärmebehandlung bei 600°C , übernommen aus (Chen et al. 2013).	27
Abbildung 9: Vergleich experimentell ermittelter und mit MatCalc berechneter Entwicklung der Ausscheidungsteilchen in der Ni-Legierung 718plus während einer isothermen Wärmebehandlung bei 788°C , übernommen aus (Ahmadi et al. 2014c).	28
Abbildung 10: Vergleich experimentell ermittelter und mit verschiedenen Grenzflächenenergien berechneter Radii von Ausscheidungsteilchen in Abhängigkeit von der Abkühlrate in einer Ni-Basis Superlegierung aus (Fahrman und Metzler, 2016).	29
Abbildung 11: Mit PanPrecipitation berechnete Sequenz der Ausscheidungskinetik in der Nickel-Superlegierung HAYES 282 während der Abkühlung von 1100°C , übernommen aus (Fahrman und Metzler 2016).	30
Abbildung 12: Mit MatCalc mittels GBB-Modell berechnete Grenzflächenenergie zwischen Matrix und Ausscheidungsphase im Zuge der isothermen Wärmebehandlung einer Fe-Cu Legierung, übernommen aus (Holzer und Kozeschnik 2010).	32

Abbildung 13: Vergleich mit PanPrecipitation berechneter und experimentell ermittelter Härte bei isothermer Ausscheidungsglühung verschiedener Mg-Legierungen, übernommen aus (Zhang et al. 2014).	33
Abbildung 14: Produktbeispiel eines Steckverbinders – Links männliche Kontaktelemente und rechts weibliche Kontaktelemente eines sechspoligen Steckverbinders des Herstellers TE Connectivity vor dem Zusammenbau. Bild übernommen aus (Amazon.de).	35
Abbildung 15: Aufbau einer Steckverbindung. Abbildung übernommen aus (Vinaricky 2002).	36
Abbildung 16: Übersicht kommerzieller Kupferlegierungen in Abhängigkeit von elektrischer Leitfähigkeit und Streckgrenze. Die rot hinterlegte Gruppe sind niedrig legierte, ausscheidungshärtende Werkstoffe. Abbildung übernommen aus (Jost 2016).	37
Abbildung 17: Vergleich verschiedener Kupferlegierungsgruppen hinsichtlich ihrer thermischen Relaxationsbeständigkeit. Abbildung übernommen aus (Vinaricky 2002, S. 571).	38
Abbildung 18: Durchlaufen verschiedener Phasengebiete durch geeignete Wärmebehandlungen (rechts). Abbildung übernommen aus (Hornbogen 1994, S. 261).	39
Abbildung 19: Veränderung des elektr. Widerstandes (helle Symbole) und der Härte (dunkle Symbole) während isochroner Glühung einer Kupferlegierung mit $w\%(\text{Ni})=2,6$ und $w\%(\text{Si})=2,0$ in Abhängigkeit von der Vorbehandlung. ST steht für lösungsgeglüht bei 900°C . ST+CR steht für lösungsgeglüht und 17% kaltgewalzt. Abbildung übernommen aus (Suzuki et al. 2006).	40
Abbildung 20: Links rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Probe der Legierung 1 (1h/1000°C; Abschrecken in Wasser; 30min/500°C), rechts mit ImageJ markierte Ausscheidungsteilchen desselben Bildes.	52
Abbildung 21: Größenverteilung der Ausscheidungsteilchen verschieden lang bei 500°C ausgelagerter Proben der Legierung 1. N% bezieht sich auf die Gesamtzahl der je Probe gefundenen Teilchen. Auf eine Tabelle mit N wird verzichtet, da je Probe unterschiedlich viele Aufnahmen zur Verfügung standen.	52
Abbildung 22: Einfluss der Glühdauer t auf die im TEM ermittelte Größenverteilung der Ausscheidungsteilchen bei Legierung 1 und 3 (1h/1000°C; Abschrecken in Wasser; t/500°C).	53
Abbildung 23: Einfluss des Kobalts auf die im TEM ermittelte Größenverteilung der Ausscheidungsteilchen bei Legierung 1 und 3 (1h/1000°C; Abschrecken in Wasser; t/500°C).	54
Abbildung 24: Einfluss der Glühtemperatur und -dauer auf die im TEM ermittelte Größenverteilung der Ausscheidungsteilchen bei Legierung 1 und 3 (1h/1000°C; Abschrecken in Wasser; t/500°C).	54
Abbildung 25: 3D-Atomsondentomographie einer lösungsgeglühten und ausgelagerten Probe mit $w\%(\text{Si})=1,8$; $w\%(\text{Ni})=1,4$; Rest Cu. Die grün markierten Ausscheidungspartikel haben eine annähernd sphärische bis leicht ellipsoide Form.	55

Abbildung 26: Beispiel einer linearen Regressionsanalyse zur Bestimmung von Wechselwirkungen zwischen Partikeldurchmesser und Härte.	57
Abbildung 27: Schema des Hilfsprogramms für Parametervariationen.	70
Abbildung 28: Sensitivitätsanalyse für Legierung 2 bei 500°C.	80
Abbildung 29: Sensitivitätsanalyse des GBB-Modells: Einfluss des Teilchenradius auf die Grenzflächenenergie.	81
Abbildung 30: Sensitivitätsanalyse des GBB-Modells: Einfluss der Temperatur auf die Grenzflächenenergie.	82
Abbildung 31: Standardabweichung zwischen berechneter und experimentell ermittelter Härte für verschiedene Grenzflächenenergien bei Legierung 3/500°C. Die mit GBB-Modell bestimmte Grenzflächenenergie von 0,24 ist bereits optimal.	82
Abbildung 32: <i>Brute-Force</i> -Suche nach einer passenden Parameterkombination von kritischem Teilchenradius und Ausscheidungsverfestigungsparameter bei Legierung 3A / 500°C.	83
Abbildung 33: Output der Kinetik-Simulation.	85
Abbildung 34: Partikelverteilung von Legierung 1 und Legierung 3 bei 500°C.	86
Abbildung 35: Vergleich der berechneten relativen Partikelanzahl in Abhängigkeit von Legierung, Glüh Temperatur und Glühdauer.	86
Abbildung 36: Vergleich berechneter und experimentell ermittelter Härte.	87
Abbildung 37: Vergleich experimentell ermittelter und berechneter elektrischer Leitfähigkeit.	88
Abbildung 38: Ausschnitt aus einem berechneten isoplethen Konzentrationsschnitt des Cu-Co-Ni-Si Phasendiagramms bei 500°C und mit $w\%(\text{Si})=0,8$	89
Abbildung 39: Phasenanteil der Ausscheidungsphase in Abhängigkeit vom Co- und Ni-Gehalt der Legierung im Gleichgewicht bei 500°C und mit $w\%(\text{Si})=0,8$	90
Abbildung 40: Berechnete Härteentwicklung einer Kupferlegierung mit $w\%(\text{Ni})=2,0$; $w\%(\text{Co})=1,4$ und $w\%(\text{Si})=0,8$ während isothermer Glühung bei drei verschiedenen Glüh Temperaturen.	90
Abbildung 41: Leitfähigkeitssteigerung der Legierung 3 bei 500°C mit eingezeichneter Trendlinie und verschiedenen markierten Steigungsbereichen der berechneten Kurven.	94
Abbildung 42: Validierung zweier Kinetik-Datenbanken mit falschen Parametern.	100
Abbildung 43: Exemplarische Darstellung einer positiv validierten Simulation.	118
Abbildung 44: Fehlerbild 1 – Differenz erscheint bei allen Werten konstant; Fehlerbild 2: Differenz erscheint proportional zum Festigkeitsanstieg.	119
Abbildung 45: Fehlerbild 3 - Härteabweichung im Lösungsgeglühten Zustand und Fehlerbild 4 - später Festigkeitspeak.	119
Abbildung 46: Fehlerbild 5 - Festigkeitspeak wird zu früh erreicht und Fehlerbild 6 – Festigkeitspeak wird zu früh erreicht und der Festigkeitsanstieg verläuft abweichend.	120

Abbildung 47: Fehlerbild 7 – Festigkeitsabfall weicht stark ab und Fehlerbild 8 – Mehrere Festigkeitspeaks kommen vor.	120
Abbildung 48: Fehlerbild 9 – Verschiebung nach links oder nach rechts und Fehlerbild 10 – Erheblich zu niedrige oder zu hohe Werte.	121
Abbildung 49: Fehlerbild 11 – Validierungsergebnis unterschiedlicher Zusammensetzungen unterscheidet sich stark und Fehlerbild 12 – Validierungsergebnis unterschiedlicher Temperaturen unterscheidet sich stark.....	121

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Nominelle und tatsächliche Zusammensetzung der Versuchslegierungen. ...	49
Tabelle 2: DoE für die Auswahl der sechs TEM-Proben.	50
Tabelle 3: Gemessene Härte und elektrische Leitfähigkeit der bei 400°C wärmebehandelten Proben.	51
Tabelle 4: Gemessene Härte und elektrische Leitfähigkeit der bei 500°C wärmebehandelten Proben.	51
Tabelle 5: Partikelanzahl n und untersuchte Fläche A der TEM-Proben.	53
Tabelle 6: Ergebniszusammenfassung der TEM-Untersuchungen.	56
Tabelle 7: Ausgangstabelle für die lineare Regressionsanalyse.	57
Tabelle 8: Ergebnistabelle der Linearen Regressionsanalyse.	58
Tabelle 9: Paarweiser Vergleich der Auswahlkriterien für die Kinetik- Simulationssoftware. 3= Zeilenkriterium wichtiger als Spaltenkriterium. 2=Zeilenkriterium gleich wichtig wie Spaltenkriterium. 1=Zeilenkriterium weniger wichtig als Spaltenkriterium.	66
Tabelle 10: Ergebnisse des paarweisen Vergleichs der Auswahlkriterien. Die Spalte Punktzahl entspricht der Summe aller Spalten je Zeile in Tabelle 9. Die Gewichtung ergibt sich aus $(\text{Punktzahl} - 9) / 2$. Beim Kriterium „Support räumlich in der Nähe“ wurde statt der rechnerischen Gewichtung „0“ die Gewichtung „1“ vergeben.	66
Tabelle 11: Nutzwertanalyse für die Auswahl der Kinetik-Simulationssoftware. Punktzahl 3 = erster Rang, Punktzahl 2 = zweiter Rang usw., das Ergebnis entspricht der Summe der gewichteten Einzelpunktzahlen.	68
Tabelle 12: Konstanten.	73
Tabelle 13: Kinetik-Parameter.	73
Tabelle 14: Weitere Kinetik-Einstellungen.	75
Tabelle 15: Mit den tatsächlichen Zusammensetzungen nach Tab.1 berechnete Eingabewerte in das GBB-Modell zur Berechnung der Grenzflächenenergie.	75
Tabelle 16: Berechnete Grenzflächenenergien für sphärische M ₂ Si-Ausscheidungen mit diffuser Grenzfläche.	76
Tabelle 17: Parameter des Verfestigungsmodells der Matrix.	77
Tabelle 18: Tatsächliche Zusammensetzung der binären Versuchslegierungen zur Bestimmung binärer Leitfähigkeitsparameter.	78
Tabelle 19: Tatsächliche Zusammensetzung der ternären und quaternären Versuchslegierungen zur Bestimmung binärer Leitfähigkeitsparameter.	78
Tabelle 20: Leitfähigkeitsparameter der binären Systeme.	79
Tabelle 21: Wechselwirkungsparameter für Mehrkomponentensysteme.	79
Tabelle 22: Ergebnis der Validierung der binären Leitfähigkeitsparameter.	79
Tabelle 23: Ergebnis der Validierung der Wechselwirkungsparameter.	80

Tabelle 24: Optimale Parameter als Ergebnis der <i>Brute-Force</i> -Suche.	84
Tabelle 25: Einheitliche Parameter mit ausreichend guter Übereinstimmung.	84

1 Einleitung

1.1 Kontextuelle Einordnung

Mit der Sammelbezeichnung *Computer Aided Materials Design* werden Simulationsverfahren bezeichnet, die durch Verwendung metallphysikalischer und thermochemischer Modelle prädiktive Aussagen über das Verhalten von Werkstoffen unter Temperatur-, Zeit- und Krafteinflüssen versprechen.

Die Grundlage für diese Verfahren ist die Thermodynamik-Simulation. Sie gibt an, welche Phasenanteile ein Werkstoff bei bestimmter Temperatur unter Gleichgewichtsbedingungen anstrebt. Die im vergangenen Jahrhundert entwickelten thermodynamischen Modelle sind soweit etabliert, dass sie in kommerzielle Softwarepakete eingeflossen sind. Diese sind mittlerweile sowohl in der Forschung als auch in der Industrie verbreitet und finden in der Werkstofftechnik bei der Berechnung von Phasendiagrammen als CALPHAD (= *Calculation of Phase Diagrams*) Anwendung.

Eine Weiterentwicklung der Thermodynamik-Simulation ist die Kinetik-Simulation. Kinetik-Simulation beschreibt die Veränderung der Phasen im Werkstoff in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur. Es gibt etablierte Modelle für gleichzeitige Keimbildung, Keimwachstum und Vergrößerung, deren deskriptive Aussagekraft in den vergangenen Jahren vielfach unter Beweis gestellt worden ist. Ihr prädiktiver Einsatz im Sinne des *Computer Aided Materials Design* wurde anhand einzelner Legierungssysteme demonstriert. Einzelne CALPHAD-Softwarepakete beinhalten zwischenzeitlich auch Kinetik-Modelle. Die Hürden für den breiten Einsatz von Kinetik-Simulation sind dennoch vergleichsweise hoch. Die Modelle sind komplex, die Wahl der Parameter ist schwierig und es hat sich bisher noch keine Vorgehensweise etabliert, die zuverlässig zu erfolgreicher Kinetik-Simulation führt. Das erschwert den breiten Einsatz dieser Methode insbesondere in der Werkstoffentwicklung und Prozessoptimierung der metallverarbeitenden Industrie.

Dasselbe Defizit betrifft die im selben Kontext angewandten Festigkeits- und Leitfähigkeitsmodelle. Diese berechnen aus Ergebnissen der Kinetik-Simulation Makroeigenschaften des Werkstoffs wie beispielsweise die Härte oder die elektrische Leitfähigkeit und stellen damit eine Ergänzung der Kinetik-Simulation dar. Im Gegensatz zur reinen Kinetik-Simulation hat sich hier jedoch noch kein bestimmtes Modell durchgesetzt und der Anwender muss aus mehreren Modellen mit unterschiedlichen Schwerpunkten ein für seine Fragestellung geeignetes aussuchen.

Makroeigenschaften sind bei Entwicklungs- und Optimierungsarbeiten in der Industrie häufig die Zielgrößen. Die Festigkeits- und Leitfähigkeitsmodelle sind daher für den Einsatz von Kinetik-Simulation in der Industrie von entscheidender Bedeutung. Auch hier erschwert die Unsicherheit bei der Auswahl von Modellen und Parametern den industriellen Einsatz.

Ein potientes Anwendungsfeld der Kinetik-Simulation bieten die ausscheidungs-härtenden Steckverbinderwerkstoffe. Innerhalb dieser Kupferlegierungsgruppe sind die Cu-(Co-)Ni-Si Legierungen bedeutend. Sie haben das höchste Potential hinsichtlich Festigkeit bei mittlerer elektrischer Leitfähigkeit (~50% IACS), sind jedoch sehr komplex und allein durch Versuche schwer zu greifen. Eine der Herausforderungen ist, dass ihre Reaktionen sehr schnell ablaufen, d.h. der Einfluss der Kinetik besonders hoch ist. Die Industrie arbeitet beständig an der Optimierung der Zusammensetzung und der Herstellungsprozesse kommerzieller Cu-(Co-)Ni-Si Legierungen, um die gewünschten Eigenschaften noch weiter zu verbessern. Die dabei verwendeten Methoden sind versuchsintensiv und werden den heutigen Forderungen nach kurzen Entwicklungszyklen und niedrigen Kosten nicht immer gerecht – dies stellt eine Chance für den Einsatz von Kinetik-Simulation dar.

Die Aufgabe dieser Arbeit ist, den Reifegrad und die Potenziale von Modellen, Softwaretools und Methoden zur Parameterwahl bei der Kinetik-Simulation für den industriellen Einsatz zu untersuchen. Ziel ist die Erstellung eines Leitfadens für den Einsatz von Kinetik-Simulation im industriellen Umfeld. Dies geschieht am Beispielsystem Cu-(Co-)Ni-Si.

“Phase diagrams are the beginning of wisdom - not the end of it.”

Sir William Hume-Rothery, sekundär zitiert aus (Schmid-Fetzer 2014)

Analog zum Zitat von Sir William Hume-Rothery ist auch Kinetik-Simulation nicht das Ende aller Weisheit – viel eher der Beginn davon. Sie fördert die intensive Auseinandersetzung mit den Vorgängen und Ursache-Wirkungsbeziehungen im Werkstoff. Auch bei Cu-(Co-)Ni-Si Legierungen befinden wir uns eher am Anfang als am Ende des Wissens.

1.2 **Problemstellung**

Die Problemstellung dieser Arbeit ist, Unsicherheiten bei der Anwendung der Kinetik-Simulation zu identifizieren und anschließend Möglichkeiten für den Umgang mit diesen Unsicherheiten herauszuarbeiten, miteinander zu vergleichen und zu bewerten. Die einzelnen Schritte der Kinetik-Simulation werden exemplarisch an Cu-(Co-)Ni-Si Legierungen durchgeführt. Die dabei gewonnen Erkenntnisse werden diskutiert und gehen in einem detaillierten Leitfaden für die Anwendung von Kinetik-Simulation im industriellen Umfeld auf.

1.3 **Danksagung**

Vielen Dank an Professor Rainer Schmid-Fetzer, dem ich für die ausgezeichnete Betreuung meiner Arbeit auch nach seiner Emeritierung sehr dankbar bin. Danke für die vielen fachlichen Diskussionen und für die sowohl äußerst produktive, als auch angenehme Zusammenarbeit.

Diese Arbeit wurde von der Wieland-Werke AG unterstützt. Vielen Dank an Dr. Gerhard Schütz für die Initiierung dieser Arbeit und Dr. Wolfram Schillinger für die herausragende fachliche Betreuung. Vielen Dank an Stefanie Heinrichs, Harald Dressel und das Team des Zentrallabors der Wieland-Werke AG in Vöhringen für die zahlreichen Versuche und Untersuchungen. Danke an David Müller für die unentbehrliche Unterstützung beim Programmieren, an Johannes Kölbl für den prüfenden Blick eines Physikers und Julian Miller für den sprachlichen Feinschliff.

Liebsten Dank an meine Frau Jelka und die beiden Kleinen, Olivia und Alenka, die sich sehr geduldig mit mir zeigten.

2 Stand der Technik

Im folgenden Abschnitt wird der Stand der Technik der für diese Arbeit relevanten Modelle, Softwarepakete, Vorgehensweisen und Werkstoffe beschrieben.

2.1 Modellierung des Ausscheidungs Vorgangs

Der Ausscheidungs Vorgang lässt sich modellhaft mit den gleichzeitig stattfindenden Prozessen Keimbildung (*Nucleation*), Partikelwachstum (*Growth*) und Vergrößerung (*Coarsening*) beschreiben. Bei der computergestützten Simulation des Ausscheidungs Vorgangs werden Modelle aller drei Prozesse gleichzeitig in einem numerischen Algorithmus gelöst.

Dieser Abschnitt dient der Erläuterung der gängig eingesetzten Modelle. Der Fokus liegt hierbei auf der Einführung aller Größen, die in die Modelle einfließen. Aus diesem Grund beschränkt sich das folgende Kapitel auf die prägnante Darstellung der Modelle. Für eine detaillierte Herleitung sei auf das Standardwerk „Modeling Solid State Precipitation“ (Kozeschnik 2013) verwiesen. Wenn nicht anders erwähnt, stammen die folgenden Informationen aus dieser Quelle.

Neben der Kinetik-Simulation werden für die Simulation von Ausscheidungs Vorgängen stellenweise auch Monte-Carlo Simulationen (Sajadi et al. 2017) und alternative numerische Verfahren (Lahiri et al. 2017) verwendet. Diese sind nicht Schwerpunkt dieser Arbeit und werden daher nicht erläutert.

2.1.1 Homogene Keimbildung

Bei der homogenen Keimbildung erfolgt die Keimbildung an zufälligen Stellen in der Matrixphase. Die Keimbildungsrate J in festen, übersättigten Lösungen kann nach der klassischen Keimbildungstheorie (*Classical Nucleation Theory / CNT*) mit Gleichung (1) beschrieben werden (vgl.CompuTherm LLC 2017, S.111; vgl.Kozeschnik 2013, S. 97).

$$J = N_{\text{hom}} Z \beta^* \exp\left(\frac{G^*}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right) \quad (1)$$

Dabei ist N_{hom} die Anzahl verfügbarer Keimstellen bei homogener Keimbildung. β^* ist die *atomic attachment rate*. Sie gibt die Geschwindigkeit wieder, mit der Atome sich zu Keimen hin bewegen und in diesen aufgehen. Z ist der Zeldovich-Faktor, der die Wachstumsrate für kritische Keime darstellt. G^* ist die kritische Energie für die

Keimbildung. Sie ist in Abbildung 1 dargestellt. k_B ist die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Im zweiten Exponenten befindet sich die Inkubationszeit τ und die Zeit t . Diese Gleichung gilt in Einkomponentensystemen ebenso wie in Mehrkomponentensystemen.

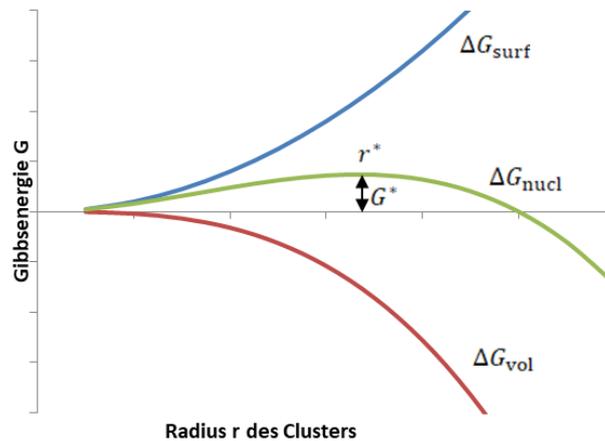


Abbildung 1: Zusammenhang zwischen Gibbsenergie und Clusterradius bei der Keimbildung

Die Anzahl verfügbarer Keimstellen ist bei homogener Keimbildung gleich der Anzahl der Atome je Volumeneinheit und kann mit Formel (2) berechnet werden. Dabei ist N_A die Avogadrozahl und v^α das molare Volumen der Matrix (vgl. Kozeschnik 2013, S. 79).

$$N_{\text{hom}} = \frac{N_A}{v^\alpha} \quad (2)$$

Der Zeldovich-Faktor ist in Formel (3) dargestellt. Darin ist ΔG_{nucl} der Energiebetrag des Keimes und n steht für die Anzahl der Keime. Der erste Teil des Terms ist eine temperaturabhängige Funktion und der zweite Teil des Terms gibt die Anzahl-Dichte an Partikeln mit kritischer Teilchengröße im Gleichgewicht wieder.

$$Z = \left[-\frac{1}{2\pi k_B T} \left(\frac{\partial^2 \Delta G_{\text{nucl}}}{\partial n^2} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

Die *atomic attachment rate* β^* gibt an, mit welcher Geschwindigkeit Atome aus der Matrix in das Ausscheidungsteilchen, respektive den Keim wandern. Für ihre Berechnung in Mehrkomponentensystemen wird Formel (4) herangezogen. Darin ist r^* der kritische Teilchenradius, a der Atomabstand, v^α das molare Volumen der Matrix, c_{ki} ist der Molenbruch des Elementes i im Keim, c_{0i} ist der Molenbruch des Elementes i in der Matrix und D_{0i} ist die Diffusivität des Elementes i in der Matrix.

$$\beta^* = \frac{4\pi(r^*)^2}{a^4 v^\alpha} \left[\sum_{i=1}^n \frac{(c_{ki} - c_{oi})^2}{c_{oi} D_{oi}} \right]^{-1} \quad (4)$$

Hat ein Keim den kritischen Radius r^* erreicht, ist die Wahrscheinlichkeit für sein Weiterwachstum gleich hoch wie die Wahrscheinlichkeit seiner Auflösung. Die Bildung der ersten Keime findet mit einer zeitlichen Verzögerung statt. Diese Verzögerung wird gemäß Formel (5) durch die Inkubationszeit τ abgebildet.

$$\tau = \frac{1}{2\beta^* Z^2} \quad (5)$$

Die kritische Keimbildungsenergie G^* kann analog zu Abbildung 1 hergeleitet werden und ist allgemein mit Formel (6) angegeben. Dabei ist ΔG_{surf} der positive Energiebeitrag der Oberfläche, welche der Grenzflächenenergie γ entspricht. Auf die Grenzflächenenergie wird separat in Kapitel 2.1.5 eingegangen. ΔG_{vol} stellt den negativen Energiebeitrag des Volumens dar. Formel (6) kann damit zu Formel (7) umgeformt werden.

$$G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{(\Delta G_{\text{surf}})^3}{(\Delta G_{\text{vol}})^2} \quad (6)$$

$$G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\left(-\frac{d_{\text{chem}}^\beta}{v^\alpha} + \Delta G_{\text{vol}}^{\text{el}} \right)^2} \quad (7)$$

Die aufs Matrixvolumen bezogene thermodynamische Triebkraft ist als Quotient der molarer Triebkraft der Ausscheidungsphase d_{chem}^β und des molaren Volumens der Matrixphase v^α definiert. Die Berechnung von d_{chem}^β wird mit den Formeln (9) und (10) angegeben. An dieser Stelle wird die allgemeine Betrachtung für Keimbildungsvorgänge erweitert, indem zusätzlich der in Metallen vorhandene Beitrag der elastischen Gitterspannung $\Delta G_{\text{vol}}^{\text{el}}$ berücksichtigt wird. Durch eine Differenz der molaren Volumen von Ausscheidungsphase und Matrixphase kommt es zu einer mechanischen Spannung, die elastisch durch die Matrix aufgefangen wird. Dies erfordert Energie, die mit Formel (8) berechnet werden kann (vgl. Kozeschnik 2013, S.32). Dabei ist E^α der Elastizitätsmodul und ν^α die Poissonzahl der Matrixphase. Zum Verwechseln ähnlich, aber dennoch nicht zu verwechseln: v^α und v^β sind die molaren Volumina der beiden Phasen.

$$\Delta G_{\text{vol}}^{\text{el}} = \frac{E^{\alpha}}{9(1 - \nu^{\alpha})} \left(\frac{\nu^{\beta} - \nu^{\alpha}}{\nu^{\alpha}} \right)^2 \quad (8)$$

Die chemische Triebkraft d_{chem}^{β} wird mit Formel (9) berechnet. Darin stellt X_i^{β} die chemische Zusammensetzung der Ausscheidungsphase und μ_i^{α} bzw. μ_i^{β} das jeweilige chemische Potential der Phasen dar. Bei CALPHAD-basierten Ansätzen wird für Multikomponentensysteme die umgeformte Formel (10) angewandt, damit die Gibbsenergie der Ausscheidungsphase g^{β} statt der schwer zu bestimmenden chemischen Potentiale verwendet werden kann.

$$d_{\text{chem}}^{\beta} = \sum_i X_i^{\beta} (\mu_i^{\beta} - \mu_i^{\alpha}) \quad (9)$$

$$d_{\text{chem}}^{\beta} = \sum_i X_i^{\beta} \mu_i^{\alpha} - g^{\beta} \quad (10)$$

Das hier dargestellte Keimbildungsmodell findet in allen gängigen Simulationssoftwarepaketen Anwendung (vgl. CompuTherm LLC 2017, S.111ff.; Kozeschnik 2013, S.351ff.). Eine Besonderheit bei PanPrecipitation ist, dass $\Delta G_{\text{vol}}^{\text{el}}$ nicht berechnet, sondern als Parameter durch den Benutzer vorgegeben wird.

Bei Werkstoffen mit dem Sonderfall homogener Keimbildung inkohärenter Ausscheidungsphasen beeinflusst zusätzlich die Anzahl der Fehlstellen in der Matrix die Keimbildung. Dies kann durch Anpassung der Funktion zur Berechnung der kritischen Keimbildungsenergie G^* berücksichtigt werden. An dieser Stelle sei hierbei auf (Kozeschnik 2013) verwiesen.

2.1.2 Heterogene Keimbildung

Findet die Keimbildung überwiegend an Gitterdefekten statt, spricht man von heterogener Keimbildung. Heterogene Keimbildung kommt bei stark inkohärenten Ausscheidungsteilchen vor. Diese haben durch ihre Inkohärenz und die dadurch induzierte elastische Gitterspannung entsprechend hohe Hürden in Form von ΔG_{surf} und $\Delta G_{\text{vol}}^{\text{el}}$ zu überwinden. Die Triebkraft reicht bei ihnen nicht aus, um einen Keim in einem perfekten Matrixgitter zu bilden. Reale Kristallgitter weisen allerdings Gitterdefekte, wie Fehlstellen, Versetzungen und Korngrenzen auf. Solche Orte mit erhöhter Energie sind dann die einzigen Stellen im Metallgitter, an denen Keimbildung stattfindet. Im Fall heterogener Keimbildung an Fehlstellen berechnet sich die Anzahl der Keimstellen

gemäß Formel (11) aus der Fehlstellenkonzentration ρ (*dislocation density*) und dem Gitterparameter a (vgl. Kozeschnik 2013, S. 80).

$$N_{\text{het}} = \frac{\rho}{a} \quad (11)$$

Die Bestimmung der Fehlstellenkonzentration ρ stellt eine besondere Herausforderung dar. Fehlstellen an Korngrenzen und Subkorngrenzen können näherungsweise berechnet werden (vgl. Kozeschnik 2013, S. 84ff.). Eine Schätzung von Fehlstellen innerhalb der Matrix kann experimentell mit Neutronenstrahlung (vgl. Kube et al. 2013) oder mit Feldionenmikroskopie erbracht werden (vgl. Vurpillot et al. 2007). Die Fehlstellenkonzentration ist aufgrund der Schwierigkeiten bei ihrer Bestimmung als Schätzwert anzusehen.

Zusätzlich ist die Anpassung von Formel (7) notwendig, da die Keimbildung an Orten mit hoher Energie stattfindet und diese Energie die Hürde für die Keimbildung senkt. Möglichkeiten zur Berechnung des zu berücksichtigenden Energiebetrages werden in (Kozeschnik 2013, S. 86ff.) aufgezeigt. Insgesamt bleibt die Fehlstellenkonzentration aber derjenige Parameter mit der größten Auswirkung. Da dieser allenfalls geschätzt werden kann, besitzt die Anpassung der kritischen Keimbildungsenergie einen vernachlässigbaren Stellenwert und wird hier nicht detailliert erläutert.

2.1.3 Partikelwachstum

Gängige Modelle für das Partikelwachstum sind das Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow (JMAK) Modell, das Langer-Schwartz-Modell und der Kampmann-Wagner-Formalismus. Diese Ansätze stellen Zwischenstufen zum heute verbreiteten Svoboda-Fischer-Fratzl-Kozeschnik-Modell (SFFK) dar (Svoboda et al. 2004) . Dieses wird im Folgenden erläutert. Wenn nicht anders angegeben, beziehen sich alle Angaben auf sphärische Ausscheidungen.

Die Zustandsbeschreibung eines Systems mit Ausscheidungen und einer Matrix erfolgt durch voneinander unabhängige Zustandsvariablen. Die Zielvariablen sind der Partikelradius r_k und der Molenbruch c_{ki} . Im SFFK-Modell wird die Veränderung dieser Zustandsvariablen in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit beschrieben. Den Kern des SFFK-Modells stellt ein analytisches Modell dar, welches lineare Gleichungssysteme produziert, die in einer Software numerisch gelöst werden. Das analytische Modell und seine Variablen werden hier beschrieben (vgl. Kozeschnik et al. 2004). Auf die numerische Umsetzung wird hier nicht eingegangen.

Während des Partikelwachstums diffundieren Atome durch die Matrix zum wachsenden Ausscheidungspartikel (= Energiedissipation), wodurch sich das System in Richtung seines thermodynamischen Gleichgewichts bewegt (= Gibbsenergieänderung). Ausgangspunkt des SFFK-Modells ist das in Formel (12) dargestellte Energiegleichgewicht zwischen Gibbsenergieänderung ∂G und Energiedissipation ∂Q in Abhängigkeit einer Zustandsvariable q_i (Kozeschnik 2013, S. 142ff.).

$$\frac{\partial G}{\partial q_i} = -\frac{1}{2} \frac{\partial Q}{\partial q'_i} \quad (12)$$

Wie zuvor erwähnt, gibt es zwei Zielvariablen: der Partikelradius und die Konzentration. Eingesetzt in Formel (12) ergeben sich daraus die beiden Energiegleichgewichte in Formel (13) und Formel (14). Diese beiden Formeln sind der Ausgangspunkt zur Beschreibung des Keimwachstums.

$$\frac{\partial G}{\partial r_k} = -\frac{1}{2} \frac{\partial Q}{\partial r'_k} \quad (13)$$

$$\frac{\partial G}{\partial c_{ki}} = -\frac{1}{2} \frac{\partial Q}{\partial c'_{ki}} \quad (14)$$

Im folgenden Abschnitt werden die zum Einsetzen benötigten Formeln für die Gibbsenergie und die Dissipation aufgestellt.

Gibbsenergie

Die Gibbsenergie des Gesamtsystems kann mit Formel (15) ausgedrückt werden. Darin ist μ_{0i} das chemische Potential eines Elements i in der Matrix und μ_{ki} das chemische Potential eines Elements i im Ausscheidungsteilchen k . Die chemische Zusammensetzung der Teilchen wird mit der Konzentration c_{ki} angegeben. Die chemischen Potentiale und Zusammensetzungen können mittels CALPHAD berechnet werden. Hinzu kommt noch die elastische Verformungsenergie der Matrix durch die Ausscheidungen λ_k . Sie wird ebenso wie zuvor ΔG_{vol}^{el} aus mechanischen Größen berechnet. Die Formel kann bei (Svoboda et al. 2004, S. 173 Appendix A) eingesehen werden. Hinzu kommen die Grenzflächenenergie γ_k und der Teilchenradius r .

$$G = \sum_{i=1}^n N_{0i} \mu_{0i} + \sum_{k=1}^m \frac{4\pi r_k^3}{3} \left(\lambda_k + \sum_{i=1}^n c_{ki} \mu_{ki} \right) + \sum_{k=1}^m 4\pi r_k^2 \gamma_k \quad (15)$$

Gleichung (15) wird nun nach den Zustandsvariablen r und c_{ki} abgeleitet (siehe Svoboda et al. 2004, S. 168). Man erhält $\frac{\partial G}{\partial c_{ki}}$ und $\frac{\partial G}{\partial r_k}$ und damit die linke Seite der beiden Gleichungen (13) und (14).

Aus den beiden Ableitungen ergibt sich, dass die Zusammensetzung der Ausscheidungsteilchen ausschließlich von thermodynamischen Größen abhängt. Das Wachstum des Radius der Ausscheidungsteilchen hängt dagegen sowohl von thermodynamischen Größen, als auch von der elastischen Verformungsenergie und dem partiellen molaren Volumen der Elemente in der Matrix ab (vgl.Svoboda et al. 2004, S. 168).

Dissipation

Nun wird noch die rechte Seite der Gleichungen (13) und (14) benötigt. Die Dissipation Q setzt sich gemäß Gleichung (16) additiv aus den drei Bestandteilen Q_1, Q_2 und Q_3 zusammen. Diese stehen für die drei Mechanismen Bewegung der Grenzflächen, Diffusion in die Ausscheidungsteilchen und Diffusion innerhalb der Matrix.

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 \quad (16)$$

Die Dissipation durch Bewegung der Grenzflächen Q_1 wird durch Formel (17) ausgedrückt. M_k stellt die Mobilität der Grenzfläche dar.

$$Q_1 = \sum_{k=1}^m \frac{4\pi r_k^2 r_k'^2}{M_k} \quad (17)$$

Die Dissipation durch Diffusion in die Ausscheidungsteilchen Q_2 wird durch Formel (18) ausgedrückt. R ist die ideale Gaskonstante, T die Temperatur und D_{ki} die Diffusivität des Elements i in der Ausscheidung k .

$$Q_2 = \sum_{k=1}^m \sum_{i=1}^n \frac{4\pi R T r_k^5 c_{ki}'^2}{45 c_{ki} D_{ki}} \quad (18)$$

Die Dissipation durch Diffusion innerhalb der Matrix wird durch Formel (19) ausgedrückt. Darin ist c_{0i} die Konzentration und D_{0i} die Diffusivität des Elements i in der Matrix.

$$Q_3 = \sum_{k=1}^m \sum_{i=1}^n \frac{4\pi RT r_k^3 (r'_k (c_{ki} - c_{0i}) + r_k c'_{ki}/3)^2}{c_{0i} D_{0i}} \quad (19)$$

Die gesamte Dissipation des Systems wird berechnet, indem die drei Beiträge gemäß Formel (19) addiert werden.

Ebenso wie zuvor mit G geschehen, wird nun auch Q nach den beiden Zielvariablen Teilchenradius r_k und Konzentration c_{ki} abgeleitet. Man erhält $\frac{\partial Q}{\partial c_{ki}}$ und $\frac{\partial Q}{\partial r_k}$ und damit die rechte Seite der Gleichungen (13) und (14).

Aus diesen beiden fundamentalen Energiegleichgewichtsgleichungen werden lineare Gleichungen für eine Anzahl von Keimen k entwickelt. Dafür werden die Keime in Größenklassen unterteilt. Die linearen Gleichungen für jede Größenklasse werden zu Matrizen zusammengefasst und numerisch gelöst. Die Umsetzung und Implementierung in einer Software ist in (Kozeschnik et al. 2004), (Svoboda et al. 2004) und (Kozeschnik 2013) beschrieben.

Das SFFK-Modell erhielt eine Anpassung für das Keimwachstum an Korngrenzen von (Kozeschnik et al. 2010), welches hier nicht näher behandelt wird. Das SFFK-Modell ist mittlerweile weit verbreitet und findet mittlerweile ebenfalls in den gängigen Simulationssoftwarepaketen Verwendung (vgl. Kapitel 3.6; vgl. CompuTherm 2017, S.114f.). Der besondere Charme des SFFK-Modells liegt darin, dass die Veränderung der Zielvariablen Teilchenradius r_k und Konzentration c_{ki} analytisch aus Konstanten und den mit CALPHAD berechenbaren thermodynamischen Größen berechnet wird.

2.1.4 Vergrößerung

Große Ausscheidungsteilchen sind energetisch günstiger als kleine Ausscheidungsteilchen. Dadurch lösen sich kleine Ausscheidungsteilchen im Verlauf des Ausscheidungsvorgangs zu Gunsten größerer Teilchen wieder auf. Das führt zur Vergrößerung (*coarsening*). Dieser Effekt macht sich bei ausscheidungshärtenden Werkstoffen durch Festigkeitsabnahme bemerkbar.

Die Vergrößerungsrate K_{LSW} nach Lifshitz, Slyozov und Wagner kann mit Formel (20) berechnet werden. Die Herleitung ist bei (Kozeschnik 2013, S. 158ff.) zu finden.

$$K_{LSW} = \frac{8\gamma v^\beta}{9 \sum_{i=1}^n \frac{(X_i^\beta - X_i^\alpha)^2}{X_i^\alpha D_i^\alpha}} RT \quad (20)$$

Da Keimbildung, Wachstum und Vergrößerung gleichzeitig stattfinden, sind die Modelle numerisch miteinander verknüpft. Die numerische Umsetzung kann z.B. bei (Kozeschnik 2013) detailliert nachvollzogen werden. Die in den vorangegangenen Abschnitten erläuterten Modelle werden so wie hier dargestellt oder z.T. in leicht abgewandelter Form in Softwarepaketen zur Simulation der Ausscheidungskinetik verwendet.

2.1.5 Grenzflächenenergie

Die Grenzflächenenergie γ ist die Energie einer flächigen Phasengrenze. Wenn eine neue Phasengrenze entsteht, so z.B. bei der Keimbildung, muss für den Aufbau dieser neuen Grenzfläche Energie aufgewendet werden (siehe Kapitel 2.1.1). Die Grenzflächenenergie wird meist indirekt aus Beobachtungen geschätzt. Für ihre Berechnung stehen zum einen ab-initio-Berechnungen und zum anderen das analytische General-Broken-Bond-Modell (GBB-Modell) zur Verfügung, welches in dieser Arbeit Anwendung findet. Hinsichtlich Herleitung des GBB-Modells sei auf (vgl. Sonderegger und Kozeschnik 2009a; Becker 1938) verwiesen.

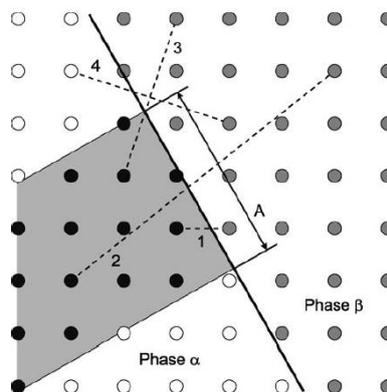


Abbildung 2: Unterbrochene Atombindungen an einer kohärenten Grenzfläche zwischen zwei Phasen. Abbildung übernommen aus (Sonderegger und Kozeschnik 2009a).

Die Grenzflächenenergie eines sphärischen Ausscheidungsteilchens mit diffuser Grenzfläche in einer kubisch flächenzentrierten Matrix wird nach GBB-Modell mit Formel (21) berechnet. Der vorangestellte Strukturfaktor mit dem Wert 0,329 gibt den durchschnittlichen Anteil an unterbrochenen Bindungen durch Ausscheidungen in einer kubisch flächenzentrierten Matrix wieder (vgl. Kozeschnik 2013, S. 191). α_{SCF} ist ein Korrekturfaktor für die Größe des Ausscheidungsteilchens. β_{dff} ist ein Korrekturfaktor für diffuse Grenzflächen. v^α ist das molare Volumen des Systems. ΔH_{sol} ist die Lösungsenthalpie.

$$\gamma_{\text{dff,sph,fcc}} = 0,329\alpha_{\text{SCF}}\beta_{\text{dff}}(N_A v^{\alpha^2})^{-\frac{1}{3}}\Delta H_{\text{sol}} \quad (21)$$

ΔH_{sol} wird in (Kozeschnik 2013; Sonderegger und Kozeschnik 2010) nicht eindeutig definiert. Nach Rückfrage beim Autor konnte bestätigt werden, dass die partielle Lösungsenthalpie bei der Auflösung der Ausscheidungsphase in der Matrix, bezogen auf 1 mol Atome, gemeint ist. Das heißt: Bildlich gesprochen wird im ersten Schritt 1 mol(at) der Ausscheidungsphase in seine Atome zerlegt. Die Atome werden dann im Gitter der Matrix angeordnet und dann schließlich im Matrix-Gitter gelöst. ΔH_{sol} sei demnach mit Formel (22) definiert.

$$\Delta H_{\text{sol}} = \sum_{i=1}^k x_i^{\beta} \bar{H}_i^{\alpha} + \sum_{i=1}^k x_i^{\beta} H_i^{0,\alpha} - H^{\beta} \quad (22)$$

Hierin bedeuten:

- k die Anzahl der Elemente
- x_i^{β} den Molenbruch eines Elements i in der Ausscheidungsphase β
- \bar{H}_i^{α} die partielle Enthalpie von einem Mol eines reinen Elements im Referenzzustand Alpha in der Matrixphase bei Solvuskonzentration.
- $H_i^{0,\alpha}$ die molare Enthalpie eines reinen Elements i in der (metastabilen) Phase α , Referenz SER
- H^{β} die Enthalpie von einem Mol der Ausscheidungsphase β , Referenz SER

In Formel (22) bedeutet ein Mol immer ein Mol Atome. lässt sich mathematisch vereinfachen, worauf an dieser Stelle verzichtet wird, damit für den späteren Anwender die Herleitung der Formel aus der Formel ersichtlich ist.

Bei einer stark gekrümmten Grenzfläche werden mehr Bindungen unterbrochen, als bei einer wenig gekrümmten bis geraden Grenzfläche. Bei der Berechnung der Grenzflächenenergie sphärischer Ausscheidungsteilchen wird daher der Teilchenradius einbezogen. Der hierfür zuständige Korrekturfaktor α_{SCF} wird mit Formel (23) berechnet (P.Warczok 2014; Sonderegger und Kozeschnik 2009b).

$$\alpha_{\text{SCF}} = 1 - 1,353 * 10^{-10} r^{-1} + 2,768 * 10^{-21} r^{-2} (\ln(r) + 23,322) \quad (23)$$

Ausscheidungen haben keine scharfe Grenzfläche, bei der sich alle Atome A auf der einen und alle Atome B auf der anderen Seite der Grenzfläche befinden. Stattdessen gibt es einen gewissen diffusen Übergangsbereich, in dem sich sowohl Atome A und B befinden. Eine „unendlich diffuse“ Grenzfläche besteht beim Auflösen des Ausscheidungsteilchens oberhalb seiner Solvustemperatur. Der Korrekturfaktor β_{diff} ist daher eine Funktion der Temperatur T und der Solvustemperatur T_{crit} und wird mit Formel (24) wiedergegeben (P.Warczok 2014; Sonderegger und Kozeschnik 2010).

$$\begin{aligned} \beta_{\text{diff}} = & 8,4729 \left(\frac{T}{T_{\text{crit}}} \right)^6 - 26,691 \left(\frac{T}{T_{\text{crit}}} \right)^5 + 32,717 \left(\frac{T}{T_{\text{crit}}} \right)^4 \\ & - 17,674 \left(\frac{T}{T_{\text{crit}}} \right)^3 + 2,2673 \left(\frac{T}{T_{\text{crit}}} \right)^2 - 0,09 \frac{T}{T_{\text{crit}}} \\ & + 1,00047632 \end{aligned} \quad (24)$$

Die Zahlenwerte der Konstanten in den Formeln für β_{diff} und α_{SCF} ergeben sich aus geometrischen Überlegungen. Die erfolgreiche Anwendung des GBB-Modells wurde bei verschiedenen Legierungen z.B. in (Sonderegger und Kozeschnik 2009a) gezeigt. Ein Vorteil des GBB-Modell ist, dass es mit Eingangsgrößen auskommt, die bei *Computational Materials Design* ohnehin anfallen. Sonderfälle wie Anisotropie der Grenzflächenenergie eines Ausscheidungspartikels (Roy et al. 2017) berücksichtigt das GBB-Modell nicht.

2.2 Modellierung der Makroeigenschaften

2.2.1 Festigkeit

Als Ergebnis einer Ausscheidungssimulation erhält man die Molenbrüche der Elemente in Ausscheidungsteilchen und Matrix, die Phasenanteile und eine Größenverteilung der Ausscheidungsteilchen. Aus diesen Größen können mit Hilfe geeigneter Verfestigungsmodelle mechanische Eigenschaften einer Legierung berechnet werden.

Die Zugfestigkeit einer Legierung σ versteht sich als Summe der einzelnen Beiträge intrinsische Festigkeit des Gitters σ_0 , Kornverfestigung σ_{gr} , Mischkristallverfestigung σ_{ss} und Ausscheidungsverfestigung σ_{ps} (vgl. Formel (25)) (Holzer und Kozeschnik 2010).

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_{\text{gr}} + \sigma_{\text{ss}} + \sigma_{\text{ps}} \quad (25)$$

Die beiden letzteren Größen werden mit den Ergebnissen der Ausscheidungssimulation bestimmt. Es gibt verschiedene Modelle zur Berechnung der Verfestigung. In dieser Arbeit wird dasjenige von (CompuTherm LLC 2017) verwendet.

Die Mischkristallverfestigung kann semi-empirisch aus dem Molenbruch eines Legierungselementes in der Matrix x_i^β und einem Verfestigungsparameter k_{ss} mit Formel (26) gemäß (CompuTherm LLC 2017) berechnet werden.

$$\sigma_{ss} = \sum_i k_{ss} x_i^{\beta 2/3} \quad (26)$$

Die Ausscheidungsverfestigung σ_p setzt sich gemäß Formel (27) aus dem Beitrag zur Ausscheidungsverfestigung jedes einzelnen Partikels bzw. Keims k zusammen. Je nach Radius des Partikels kommt ein anderer Verfestigungsmechanismus zum Zug. Das Unterscheidungskriterium ist, ob der Radius r_i des betrachteten Partikels größer oder kleiner als der kritische Teilchenradius r_c ist. Bei $r_i < r_c$ wird von schwachen Partikeln die geschert werden, andernfalls von starken Partikeln gesprochen. Bei der Implementierung des Verfestigungsmodells in Simulationssoftware werden die Partikel aus numerischen Gründen in Größenklassen unterteilt. Aus den einzelnen Verfestigungsbeiträgen der unterschiedlichen Größenklassen wird die Gesamtverfestigung berechnet. In Formel (27) ist V_f der Phasenanteil der Ausscheidungsphase am Volumen, \bar{r} der mittlere Radius der Größenklasse und N_i die Anzahl-Dichte der Keime der entsprechenden Größenklasse. k_p ist ein Parameter, der entweder individuell vorgegeben wird oder auch näherungsweise mit Formel (29) bestimmt werden kann. Dabei ist F_{Taylor} der Taylorfaktor und G der Schubmodul.

$$\sigma_p = \sum_{k,\text{stark}} k_p \frac{\sqrt{V_f}}{\bar{r}} + \sum_{k,\text{schwach}} k_p \frac{\sqrt{V_f}}{\bar{r}} \left(\frac{\sum_i N_i \frac{r_i}{r_c}}{\sum_i N_i} \right)^{3/2} \quad (27)$$

$$r_c = \frac{2E_A b}{k_p} \quad (28)$$

$$k_p = 2E_A G b F_{\text{Taylor}} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \quad (29)$$

Der kritische Radius r_c berechnet sich aus der Konstanten E_A , dem Burgersvektor b und dem Parameter k_c (CompuTherm LLC 2017).

Aus der berechneten Zugfestigkeit σ kann mit den Anpassungsparametern M und N in Formel (30) auch ein Wert für die Vickershärte HV berechnet werden.

$$HV = M\sigma + N \quad (30)$$

Andere Modelle berücksichtigen darüber hinaus auch weitere metallphysikalische Effekte und ihren Einfluss auf die Verfestigung (vgl. Kapitel 2.3.3) (Ahmadi et al. 2014b). Genannt sei an dieser Stelle das Modell von (Ahmadi et al. 2014c) für die Berechnung der Verfestigung durch nicht-sphärische Ausscheidungen, das Modell von (vgl. Ahmadi et al. 2014a; vgl. Fischer et al. 2015) für den Sonderfall großer, kohärenter Ausscheidungen und das Modell von (Fischer et al. 2015) für die Relaxation der Matrix bei Anwesenheit vieler Ausscheidungsteilchen.

2.2.2 Elektrische Leitfähigkeit

„Among the design-crucial properties that are currently not yet well included in the CALPHAD framework, [...] conductivity is arguably one of the leaders“

(Wei et al. 2016)

Die Grundlagen für das heutige Verständnis der elektrischen Leitfähigkeit in Metallen wurden in (Drude 1900) und (Guertler 1907) gelegt. Nach mehr als einem Jahrhundert Entwicklungsarbeit kommen für die Modellierung der elektrischen Leitfähigkeit in einem mehrphasigen Gefüge zwar zahlreiche Modelle in Frage (Lux 1993), im Kontext der Simulation von Ausscheidungsvorgängen hat sich jedoch noch kein Modell etabliert. Die existierenden Modelle lassen sich nach ihrer Rigorosität (metallphysikalisch/semi-empirisch), der berücksichtigten Ursachen für Leitfähigkeitsabfall (Fremdatome, Ausscheidungspartikel) und ihren Anwendungsfeldern einteilen.

Zur Modellierung der Leitfähigkeit eines Mischkristalls ist das Modell von (Wei et al. 2016) wohl das am stärksten ausgereifte. Die Leitfähigkeit wird im Wesentlichen aus der Zustandsdichte von p- und s- Elektronen der beteiligten Elemente berechnet. Die erfolgreiche Anwendung des Modells wird an zahlreichen binären Systemen gezeigt. Die Autoren gehen davon aus, dass ihr Modell auch in Multikomponentensystemen zur Anwendung kommen kann, bleiben den Nachweis jedoch schuldig. Der Nachteil des Modells ist rein praktischer Natur: die Bestimmung der Zustandsdichte der Elektronen ist Berechnungsintensiv und für Anwender außerhalb des wissenschaftlichen Kontexts nicht praktikabel.

In Systemen mit Ausscheidungsteilchen wird der Elektronentransport zusätzlich durch Grenzflächen zwischen Ausscheidung und Matrix behindert (= *scattering*). Das am

stärksten an der Metallphysik orientierte Modell zur Berücksichtigung dieses Effekts ist dasjenige von (Heringhaus et al. 2003). Den Kern dieses Modells stellt die Reduktion der freien Weglänge der Elektronen dar, die durch Grenzflächen der Ausscheidungsteilchen verursacht wird. Es sei erwähnt, dass (Mahata 2013) dieses Modell um den Einfluss von Fehlstellen und Versetzungen erweiterte. Ferner berücksichtigt (Heringhaus et al. 2003) den Radius, die Form und den Phasenanteil der Ausscheidungsteilchen. Das Modell ist jedoch nur für Phasenanteile $>3\%$ gültig. Aus diesem Grund kommt das Modell von (Heringhaus et al. 2003) im Cu-(Co-)Ni-Si Kontext allenfalls für die Berechnung von vollständig ausgeschiedenen Werkstoffen in Frage. Zudem fällt auf, dass dieses Modell trotz seiner augenscheinlich vielseitigen Eignung für viele Fragestellungen seit 15 Jahren seines Bestehens kaum angewendet worden ist.

Unter den semi-empirischen Modellen sind die beiden von (Fan 1995) und von (Han et al. 2013) verwendeten Modelle vergleichsweise umfassend. Sie berücksichtigen sowohl den Einfluss der Fremdatome im Mischkristall, als auch Grenzflächeneffekte an Ausscheidungsphasen. Beide Modelle beschränken sich jedoch auf binäre Legierungen. Sie lassen sich nicht einfach in Mehrkomponentensysteme erweitern und sind daher nicht für die hier diskutierte Fragestellung geeignet.

Ein vereinfachtes semi-empirisches Modell, welches sich auch auf Multikomponentenlegierungen anwenden lässt, ist dasjenige von (Ondracek 1983). Es stellt die Leitfähigkeit eines binären Matrix/Partikel-Systems als Überlagerung der einzelnen Leitfähigkeiten der Phasen in Abhängigkeit ihres Phasenanteils dar. Das Modell kommt jedoch nur für Kombinationen aus sehr guten und sehr schlechten Leitern ohne gegenseitige Löslichkeit in Frage. Das hier betrachtete Cu-(Co-)Ni-Si System hat jedoch erhebliche Löslichkeiten der beteiligten Elemente.

Die am stärksten abstrahierte, andererseits aber auch am häufigsten verwendete semi-empirische Methode zur Modellierung der elektrischen Leitfähigkeit κ in ausscheidungsbildenden Metallen ist der Ansatz von Martition in Formel (31) (Lei et al. 2010).

$$\kappa = \kappa_0 + (\kappa_{max} - \kappa_0)\varphi \quad (31)$$

Darin ist κ_0 die elektrische Leitfähigkeit der Matrix mit einem Maximum an Fremdatomen, d.h. eines vollständig lösungsgeglühten Zustandes. κ_{max} ist die elektrische Leitfähigkeit der Legierung mit dem Minimum an Fremdatomen in der Matrix, sprich nach unendlich langer Ausscheidungsglühung. Die Größen κ_0 und κ_{max} werden experimentell bestimmt. φ ist der Phasenanteil der Ausscheidungsphase. Er ist

mit Formel (32) als Quotient des Volumens der Ausscheidungsphase V zu einem definierten Zeitpunkt und dem maximalen Volumen der Ausscheidungsphase im Gleichgewicht \bar{V} definiert (Lei et al. 2010). Der Phasenanteil φ ist ein Output der Kinetik-Simulation aus Kapitel 2.1.

$$\varphi = \frac{V}{\bar{V}} \quad (32)$$

Formel (31) wird durch Umformung zu Formel (33).

$$\varphi = \frac{\kappa - \kappa_0}{\kappa_{max} - \kappa_0} \quad (33)$$

Mit Formel (33) kann aus der Leitfähigkeit einer Legierung invers der aktuelle Phasenanteil der Ausscheidungsphase berechnet werden. Diese Vorgehensweise wird bei (Wang et al. 2011) und (Lei et al. 2010) verwendet, um die Avrami-Gleichung für Phasenumwandlungen auf Cu-Ni-Si(-Mg) Legierungen anzuwenden.

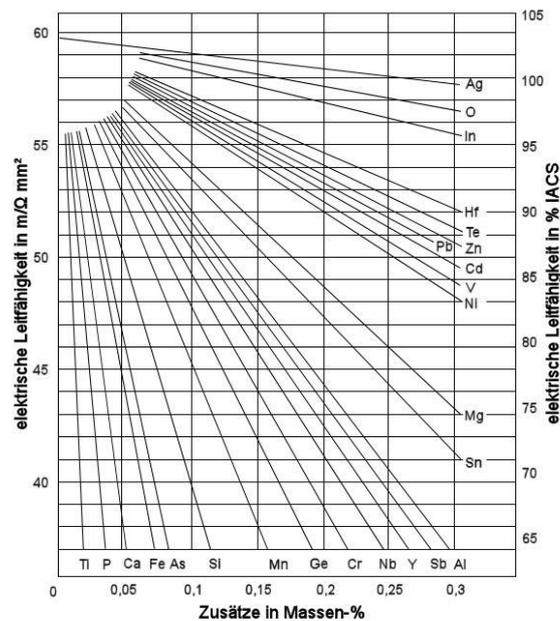


Abbildung 3: Zusammenhang zwischen Konzentration verschiedener Elemente in der Kupfermatrix und der elektrischen Leitfähigkeit. Verschiedene Elemente wirken sich unterschiedlich stark auf die Leitfähigkeit aus. Abbildung übernommen aus (Kupferinstitut.de 2017).

Der metallphysikalische Effekt der Leitfähigkeitszunahme bei Ausscheidungsvorgängen beruht auf der Abnahme der Konzentration von Fremdatomen in der Matrix. Beim Martition-Ansatz wird jedoch der ausgeschiedene Phasenanteil zur Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit herangezogen. Das ist aus zwei Gründen problematisch: Erstens wirken sich verschiedene Elemente unterschiedlich stark auf die Leitfähigkeit aus (vgl. Abbildung 3). Die chemische Zusammensetzung von Ausscheidungsteilchen

kann sich aber während einer Ausscheidungsglühung verändern. Die Konzentrationsveränderung in der Matrix geschieht dann je nach Element unterschiedlich, was sich wiederum bei der Leitfähigkeit bemerkbar macht. Das dritte Problem ist der bei Martition postulierte lineare Zusammenhang zwischen Phasenanteil und Leitfähigkeit. Dieser trifft bei geringen Zusätzen zwar annähernd zu (vgl. Abbildung 3), ist bei höheren Konzentrationen jedoch nicht gegeben (vgl. Abbildung 4). Ein alternativer semi-empirischer Ansatz, der diese Sachverhalte berücksichtigt, ist nicht bekannt.

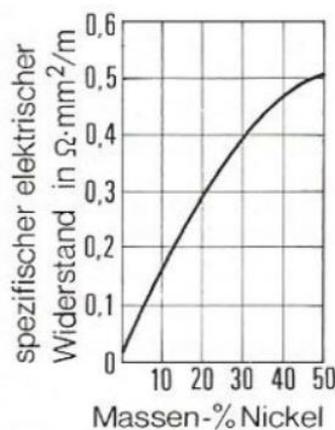


Abbildung 4: Elektrischer Widerstand von Kupfer-Nickel-Legierungen in Abhängigkeit vom Nickelgehalt. Der Zusammenhang zwischen Ni-Gehalt der Matrix und elektr. Leitfähigkeit ist nicht linear. Abbildung übernommen von (Kupferinstitut.de 2017).

2.3 Simulationssoftware

Software zur Ausscheidungssimulation berechnet aus Thermodynamik- und Kinetikparametern die Größe von Ausscheidungsteilchen als Funktion der Zeit in Abhängigkeit einer vorgegebenen Wärmebehandlung. Teilweise ist auch die Möglichkeit zur Berechnung von Makroeigenschaften wie der Festigkeit implementiert.

Zur Simulation von Ausscheidungsvorgängen stand bis vor wenigen Jahren nur für spezifische Fragestellungen entwickelte, meist universitätsinterne Software zur Verfügung. Deren Einsatz kam nicht über vereinzelte Forschungsprojekte hinaus. Gründe für den noch nicht flächendeckenden Einsatz solcher Software lagen an fehlender GUI und fehlendem kommerziellen Support. Als Beispiel sei hier die Fortran-Software mit eingebautem ClaNG-Modell (Classic Nucleation and Growth) der RWTH Aachen genannt (Schneider 2006). Aus verschiedenen Vorläufern dieser Art entwickelten sich im Laufe der letzten Jahre fortgeschrittene Softwarepakete, die nun auch vermehrt zum Einsatz kommen.

(Kozeschnik 2013) gibt eine Übersicht der aktuell gängigen, kommerziell erhältlichen Softwarepakete hinsichtlich der verwendeten Modelle und Ihrer Eignung für verschiedene Fragestellungen.

2.3.1 DICTRA

Das von der schwedischen Thermocalc A.B. entwickelte und vertriebene Paket DICTRA (Diffusion Controlled Transformation) stellt die wohl fundamentalste Lösung für das Wachstum eines Ausscheidungsteilchens dar. Ihr rigoroser Ansatz mit einem Minimum an Vereinfachungen kommt den realen Vorgängen am nächsten. Das ist zugleich ein Nachteil, da nur eine begrenzte Anzahl an einzelnen Ausscheidungen berücksichtigt werden kann (Kozeschnik 2013). Das Parrot-Modul der DICTRA-Software ermöglicht die inverse Bestimmung von Mobilitätsparametern aus Experimentaldaten, wie z.B. in (Chen et al. 2014a) auf Cu-Co-Ni-Legierungen angewandt. Die Keimbildung ist in DICTRA dagegen nicht abgebildet. Die Bedienung erfolgt ausschließlich über Kommandozeile. DICTRA ist demnach vorrangig für spezifische Fragestellungen rund um Diffusion und die sich ausbreitende Grenzfläche des Ausscheidungsteilchens geeignet.

2.3.2 PrecipiCalc, PanPrecipitation und TC-Prisma

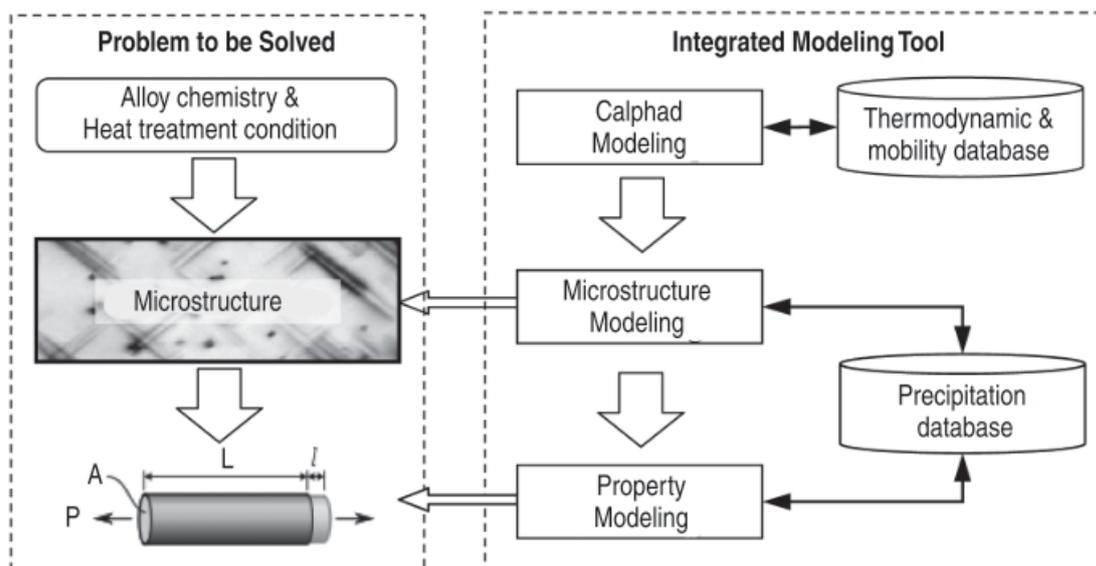


Abbildung 5: Darstellung der PanPrecipitation Software aus (Cao 2011). Diese Darstellung ist auch auf das Softwarepaket TC-Prisma anwendbar.

Die drei Softwarepakete PrecipiCalc (Questek Innovations LLC), PanPrecipitation (CompuTherm LLC) und TC-Prisma (Thermocalc A.B.) behandeln den Ausscheidungsvorgang dagegen für eine aussagekräftig große

Ausscheidungspopulation. In allen drei Paketen kommt die klassische Keimbildungstheorie und verschiedene, jedoch vergleichbare Modelle für das Partikelwachstum zum Einsatz (Kozeschnik 2013). PanPrecipitation lehnt sich an die klassische Keimbildungstheorie aus Kapitel 2.1.1 und an das Keimwachstum nach SFFK aus Kapitel 2.1.3 an. Als Vereinfachung wird einzelnen Parametern wie z.B. der Grenzflächenenergie, ein konstanter, vom Anwender festgelegter Wert zugewiesen. TC-Prisma und PanPrecipitation besitzen GUIs und berechnen mit Hilfe physikalischer Modelle auch die Festigkeit einer Legierung. Dasjenige von PanPrecipitation ist in Kapitel 2.2 beschrieben. PrecipiCalc wird dagegen ausschließlich über Kommandozeile bedient und besitzt kein Verfestigungsmodell. Computherm LLC betont die ausgereifte und gut bedienbare GUI seiner Software (Cao et al. 2011).

TC-Prisma und PanPrecipitation finden Anwendung in einigen Publikationen der letzten Jahre. Als Beispiel seien (Zhang et al. 2014) und (Cao et al. 2016) für PanPrecipitation und (Sanhueza et al. 2017) für TC-Prisma genannt. (Sajadi et al. 2017; Fahrmann und Metzler 2016) wenden beide Tools auf dieselbe Fragestellung bei Ni-Basis Superlegierungen an und kommen mit beiden Softwarepaketen zu einer guten Übereinstimmung zwischen Versuch und Simulation. Die Bestimmung der Grenzflächenenergie erfolgt durch Versuch-und-Irrtum (Siehe Abschnitt 2.4).

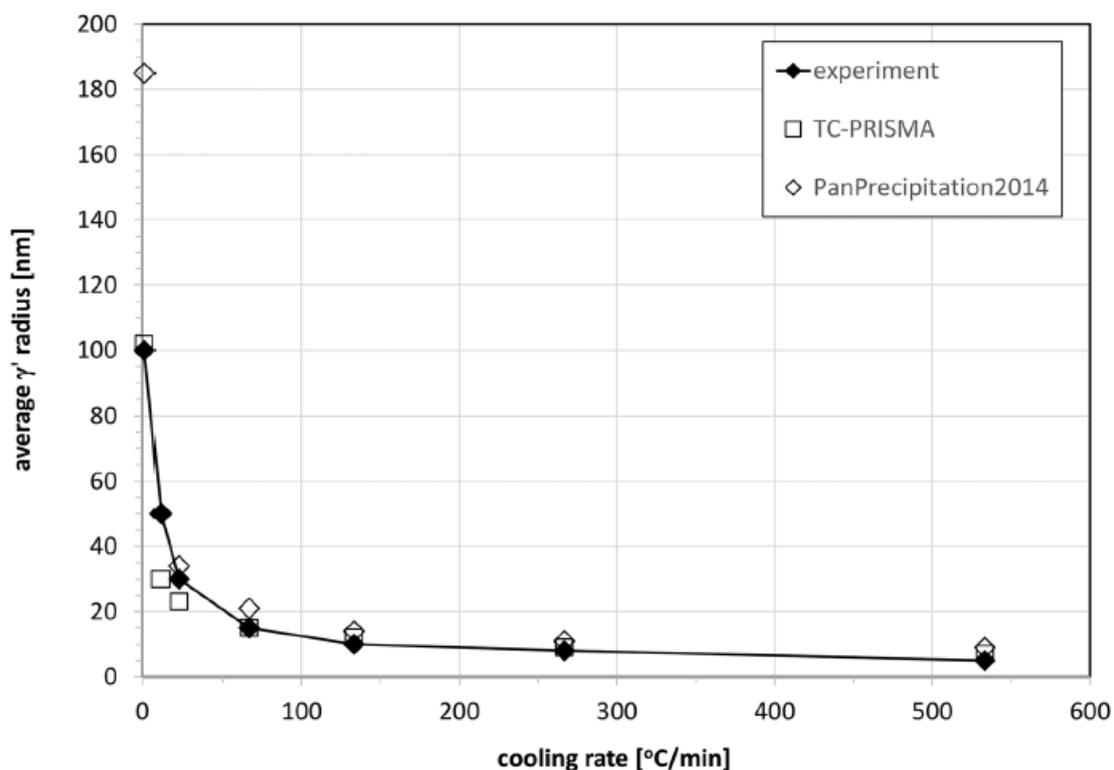


Abbildung 6: Vergleich des mit PanPrecipitation und TC-Prisma berechneten und experimentell gemessenen durchschnittlichen Teilchenradius für verschiedene Abkühlraten einer Ni-Basis Superlegierung, übernommen aus (Fahrmann und Metzler 2016).

2.3.3 MatCalc

Die Software MatCalc (MatCalc Engineering GmbH) ist mit den eben genannten drei Softwarepaketen vergleichbar, unterscheidet sich jedoch durch die Implementierung mehrerer aktueller, erst kürzlich publizierter Modelle. Bedeutende Modifizierungen gegenüber PanPrecipitation und TC Prisma sind:

- Die Grenzflächenenergie für jedes Ausscheidungsteilchen wird individuell mittels GBB-Modell berechnet (Sonderegger und Kozeschnik 2009a).
- Der Einfluss der Fehlstellenkonzentration auf die Keimbildung ist modelliert (Werinos et al. 2016).
- Das Verfestigungsmodell berücksichtigt Deformationszonen rund um große Ausscheidungsteilchen, welche die Bewegung von Versetzungen behindern gemäß Formel (34) (Ahmadi et al. 2014a).
- Das Verfestigungsmodell berücksichtigt auch andere Ausscheidungsgeometrien (Ahmadi et al. 2014c).

MatCalc ermöglicht daher einen noch tieferen Einblick in die Zusammenhänge zwischen mehreren gleichzeitig ablaufenden physikalischen Mechanismen (Kozeschnik 2013). Gleichzeitig müssen noch mehr als bei den anderen Simulationsansätzen bereits im Vorfeld der Simulation grundlegende Informationen über die ablaufenden Vorgänge bekannt sein. Als Beispiel sei allein die Zusammenrechnung der einzelnen Verfestigungsbeiträge genannt, die in MatCalc deutlich abweichend von Formel (27) in Kapitel 2.2 mit Formel (34) berechnet wird:

$$\sigma_p = \left(\frac{f_{shear}}{f_{total}} \right)^{1/2} \sqrt{\sigma_{coh}^2 + \sigma_{mod}^2} + \left(\frac{f_{loop}}{f_{total}} \right)^{1/2} \sigma_{orowan} \quad (34)$$

f_{shear} ist der Phasenanteil kohärenter und f_{loop} inkohärenter Ausscheidungsteilchen. σ_{coh} ist der Beitrag des hier berücksichtigtem elastischen Spannungsfeldes eines kohärenten Partikels. σ_{orowan} ist der Beitrag des Orowan-Mechanismus. σ_{mod} ist der Beitrag der Scherung.

Am Rande erwähnt sei hier auch die Monte-Carlo-Methode, wie sie z.B. von (Eivani et al. 2012) für Aluminiumlegierungen, oder von (Sajadi et al. 2017) für Kupferlegierungen angewandt wurde. Bei der Monte-Carlo-Methode werden die Keimbildung und das Keimwachstum nicht als analytische Modelle abgebildet, sondern als Folge der Bewegung von Atomen durch das Kristallgitter implementiert. Eingangsgrößen sind u.a. Gitterparameter, Mischungsenergien der vorhandenen

Elemente und die Fehlstellenkonzentration. Die MatCalc-Software besitzt als einziges der hier behandelten kommerziellen Softwarepakete auch ein Modul für Monte-Carlo-Simulationen.

2.4 Literatur zur Methodik der Kinetik-Simulation

Die Methode der Kinetik-Simulation ist im Vergleich zu anderen Simulationsverfahren (FEM in der Mechanik oder analytische Berechnung von Kräften in der Umformtechnik) relativ jung. So wurden etwa die wegweisenden Arbeiten von Kampmann und Wagner erst in den 80er Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts veröffentlicht und werden bis heute weiterentwickelt, wie aktuelle Publikationen zeigen (Kozeschnik et al. 2010). Die Implementierung dieser Modelle in kommerzielle Simulationssoftware findet erst seit Mitte der 2000er Jahre statt, wobei sich erst in den letzten Jahren eine Auswahl an Softwaretools mit einer GUI und einer guten Benutzerfreundlichkeit gebildet hat. Diese Umstände führen dazu, dass Kinetik-Simulation als Methode erst in den letzten ca. fünf Jahren eine breitere Anwendung findet.

Ziel dieses Abschnitts ist die Darstellung von bisher angewandten Vorgehensweisen verschiedener Autoren. Im Abschnitt 2.4.3 wird eine Zusammenfassung der für diese Arbeit wichtigen Erkenntnisse gegeben.

2.4.1 Leitfaden für Kinetik-Simulation

Für die Anwendung von *Computer Aided Materials Design* mittels Kinetik-Simulation hat (Kozeschnik 2013) eine Vorgehensweise skizziert. Die Hauptpunkte werden in diesem Kapitel zusammengefasst.

1.) Problembeschreibung

Die Fragestellung sollte griffig formuliert und auf einzelne Probleme unter Nennung des Zwecks der Simulation eingegrenzt werden. Der Fokus der Untersuchung sollte entweder auf „Zahlen-Daten-Fakten“ oder auf „Verstehen der Mechanismen“ (vgl. Kozeschnik 2013, S.337) gelegt werden. Davon hängen maßgeblich die Art der erforderlichen Vorbereitungen und auch die Art der gewonnenen Erkenntnisse ab.

2.) Bestimmung des Abstraktionsgrades

Der erforderliche Ressourceneinsatz wird maßgeblich durch die Bestimmung des Abstraktionsgrades festgelegt. Ein Modell ist immer nur eine Vereinfachung der

Wirklichkeit. Je abstrakter ein Modell ist, umso größer sind dessen Vereinfachungen, desto einfacher ist dessen Anwendung auf Kosten seiner Genauigkeit.

3.) Kontextherstellung

Durch Sichtung des wissenschaftlichen Kontexts der eigenen Fragestellung profitiert man von Erkenntnissen, die bereits bei verwandten Fragestellungen erzielt worden sind. Wenn sich in der Literatur dennoch Lücken befinden, können diese durch eigene Versuche geschlossen werden.

4.) Bestimmung der abhängigen Variablen

Die Zielgrößen der Fragestellung sind üblicherweise bereits in Schritt 1 definiert worden.

5.) Bestimmung der unabhängigen Variablen

Die unabhängigen Variablen werden durch die Wahl des Simulationswerkzeugs und durch Daten aus Schritt 3 festgelegt.

6.) Bestimmung der Simulationbedingungen

Die Veränderung der unabhängigen Variablen wird in den Simulationsbedingungen festgeschrieben. Im Fall der Kinetik-Simulation stellt ein t, T -Verlauf oder ein Zusammensetzungsbereich die Simulationsbedingungen dar. Hierbei betont (Kozeschnik 2013, S. 341), dass möglichst realitätsnahe Bedingungen gewählt werden sollten. Eine isotherme Glühung sollte z.B. unter Berücksichtigung der Aufheizrampe simuliert werden.

7.) Simulationsdurchführung

Die Simulationsdurchführung ist maßgeblich von der Wahl des verwendeten Softwaretools abhängig. Von ihr werden die verwendeten Modelle und damit die Möglichkeiten der Simulation, aber auch der erforderliche Aufwand bestimmt.

8.) Ergebnisinterpretation

Bei der Ergebnisinterpretation ist darauf zu achten, dass die Zielgrößen in Abhängigkeit von unabhängigen Variablen auf möglichst aussagekräftige Weise dargestellt werden. Eine übersichtliche und aussagekräftige Darstellung der Ergebnisse ist die wichtigste Voraussetzung für die korrekte Interpretation der Ergebnisse.

9.) Sensitivitätsanalyse

Mit einer Sensitivitätsanalyse wird überprüft, inwieweit das Ergebnis „zu stark“ oder „zu schwach“ von verschiedenen unabhängigen Variablen abhängt. Kommt es durch eine kleine Veränderung in einer unabhängigen Variable zu einer erheblichen Abweichung im Ergebnis, sollte die Validität des gewählten Modells hinterfragt werden. Hat eine unabhängige Variable einen kaum sichtbaren oder sogar gar keinen Einfluss auf das Simulationsergebnis, sollte das Modell ebenfalls überprüft werden.

10.) Verifizierung

Durch Vergleich des Simulationsergebnisses mit experimentellen Daten oder mit Simulationsergebnissen anderer Autoren kann die Simulation verifiziert, oder weiter verbessert werden.

2.4.2 Bisherige Anwendung von Kinetik-Simulation

Eine vollständige Schritt-für-Schritt Anwendung des in Kapitel 2.4.1 dargestellten Leitfadens wurde bisher noch nicht publiziert. In der Literatur finden sich jedoch einige Beispiele für die Anwendung von Kinetik-Simulation. Einige dieser Beispiele gehen auch auf einzelne der o.g. Schritte ein. In den folgenden Abschnitten wird eine Übersicht über publizierte Anwendungsfälle der Kinetik-Simulation gegeben.

Voraussetzung für Kinetik-Simulation ist eine gute Beschreibung der Thermodynamik eines Legierungssystems mit der CALPHAD-Methode. Hinsichtlich der Ermittlung von Thermodynamik-Parametern wird in dieser Arbeit auf (Lukas et al. 2007) verwiesen.

Die Quellen lassen sich nach ihrem jeweiligen Fokus in beschreibende Arbeiten und in prädiktive Arbeiten einteilen. Beschreibende Arbeiten erzielen eine möglichst hohe Übereinstimmung zwischen berechneten und zuvor bereits bekannten experimentellen Zielwerten durch das Anpassen von Parametern ex post. Beschreibende Arbeiten sind dazu geeignet, die prinzipielle Anwendbarkeit eines Modells und einer Software zu veranschaulichen. In dieser Arbeit sind Quellen mit beschreibendem Fokus von Interesse, um sich ein Bild über die Schritte bei Anwendung der in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen Softwarepakete zu machen.

Quellen mit einem prädiktiven Fokus bestimmen Parameter ex ante und diskutieren anschließend die Differenz zwischen experimentellen und berechneten Werten. Anhand Arbeiten mit prädiktivem Fokus lässt sich die erzielbare Vorhersagekraft einer Methode inklusive der Problematik der Parameterwahl demonstrieren.

Deskriptive Arbeiten

(Cao et al. 2011) demonstriert die Anwendung der PanPrecipitation Software anhand dreier Legierungsgruppen, nämlich einer niedrig legierten Kupfer-Kobaltlegierung, mehreren Nickelbasis-Superlegierungen und der Aluminiumlegierungsgruppe AA6xxx. Es wird exemplarisch die Vielzahl an mit PanPrecipitation erzielbaren Berechnungsergebnissen gezeigt. Je nach Legierung werden die thermodynamische Triebkraft, der Volumenanteil der Ausscheidungsphase, die Keimbildungsrate, die Teilchenanzahl, der durchschnittliche Teilchenradius, die Größenverteilung der Ausscheidungsteilchen, die Härteentwicklung der Legierung im Zuge isothermer Wärmebehandlung vorgestellt. Zusätzlich werden auch berechnete TTT-Kurven gezeigt. Einzelne Berechnungsergebnisse werden mit experimentellen Befunden aus älterer Literatur verglichen. Sie erzielen eine gute Übereinstimmung. (Cao et al. 2011) demonstriert anschaulich die grundsätzlichen Simulationsmöglichkeiten von PanPrecipitation. Einblick in die Wahl der Simulationsparameter wird dagegen nicht gewährt.

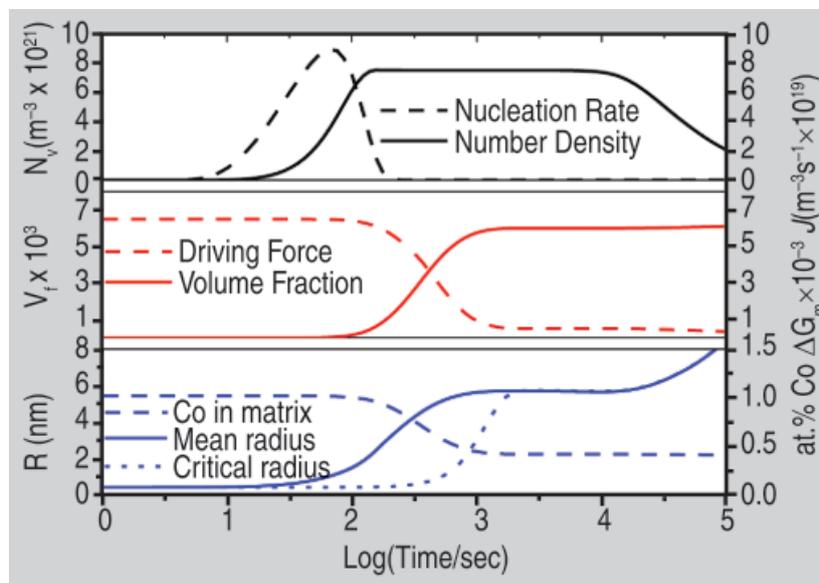


Abbildung 7: Mit PanPrecipitation berechnete Entwicklung von Co-Ausscheidungsteilchen in einer Kupferlegierung mit at%(Co)= 1,02 während einer isothermen Wärmebehandlung bei 600°C, übernommen aus (Cao et al. 2011).

(Chen et al. 2013) bringt zwar, was Parameterwahl und die prinzipiellen Möglichkeiten von PanPrecipitation angeht, nichts Neues gegenüber (Cao et al. 2011), zeigt aber anschaulich die Verknüpfung zwischen verschiedenen Simulationsverfahren. Mittels Thermodynamik-Simulation erfolgt die Temperaturbestimmung von Phasenübergängen und die Abschätzung des Einflusses einzelner Legierungselemente auf die Phasengleichgewichte. Mit Diffusions-Simulation wird ein Diffusionsprofil erstellt und

die Kinetik-Simulation gibt Einblick in das Wachstum der Ausscheidungsteilchen. Experimentell ermittelte Werte älterer Literatur stimmen gut mit den berechneten Werten überein. Einblick in die Wahl der Parameter wird ebenfalls wie bei (Cao et al. 2011) nicht gegeben. (Chen et al. 2013) gibt eine anschauliche Übersicht über die heutzutage mögliche Verbindung mehrerer verwandter Simulationsverfahren zur Beantwortung einer ganzen Serie von Fragestellungen.

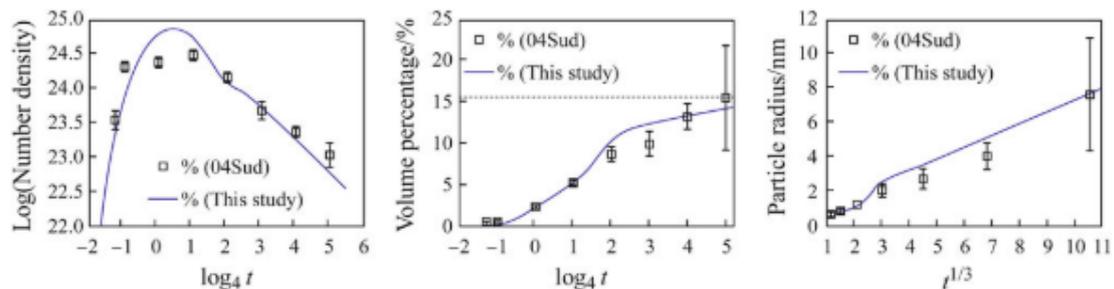


Abbildung 8: Vergleich von experimentell ermittelter und mit PanPrecipitation berechneter Entwicklung von Ausscheidungsteilchen in einer Ni-Al-Cr-Legierung bei isothermer Wärmebehandlung bei 600°C, übernommen aus (Chen et al. 2013).

(Chen et al. 2014b) demonstriert die Anwendung der TC-Prisma Software auf zwei Legierungen. Es wird ein chromhaltiger Ferritstahl und eine Ni-Al-Cr-Legierung behandelt. Als Simulationsergebnisse wird neben der Größenverteilung der Ausscheidungsteilchen und der Keimbildungsrate auch das Keimwachstum dargestellt. Ein Vergleich von berechneten und experimentellen Werten bleibt in beiden Fällen aus. Einblick in die Wahl der Parameter wird ebenso wie bei (Cao et al. 2011) nicht gewährt. (Chen et al. 2014b) gibt ist also ähnlich wie (Cao et al. 2011) einen Überblick über die erzielbaren Simulationsergebnisse eines Softwarepakets, bleibt diesem im Hinblick auf Aussagekraft jedoch zurück.

(Ahmadi et al. 2014d) demonstriert die Anwendung der MatCalc Software anhand der Ni-Basislegierung 718plus. Das ist insofern bemerkenswert, als dass diese Legierung mit all ihren zehn Legierungselementen sowohl simuliert, als auch experimentell untersucht wurde. Der Fokus dieser Publikation sind die verwendeten Modelle für die Verfestigung, mit deren Hilfe die Festigkeit der Legierung aus den Ergebnissen der Kinetik-Simulation berechnet wird. Es wird detailliert auch auf die Wahl der Verfestigungsparameter eingegangen. Die Parameterwahl erfolgt meist auf Grundlage älterer Quellen, in einem Fall durch eigene Messung und in drei Fällen ohne Erläuterung. Eine Erläuterung zur Wahl der Kinetik-Parameter bleibt vollständig aus. Als Ergebnisse werden u.a. der Phasenanteil der Ausscheidungsphase, der Teilchenradius, die Teilchenanzahl und die Zugfestigkeit angegeben. Die Berechnungsergebnisse stimmen gut mit den berechneten Werten überein. (Ahmadi et

al. 2014d) geht also in den beiden Punkten Erläuterung der Parameterwahl und Berechnung der Festigkeit weiter als (Cao et al. 2011) und (Chen et al. 2014b). Die Wahl der Kinetik-Parameter wird jedoch auch hier nicht erläutert.

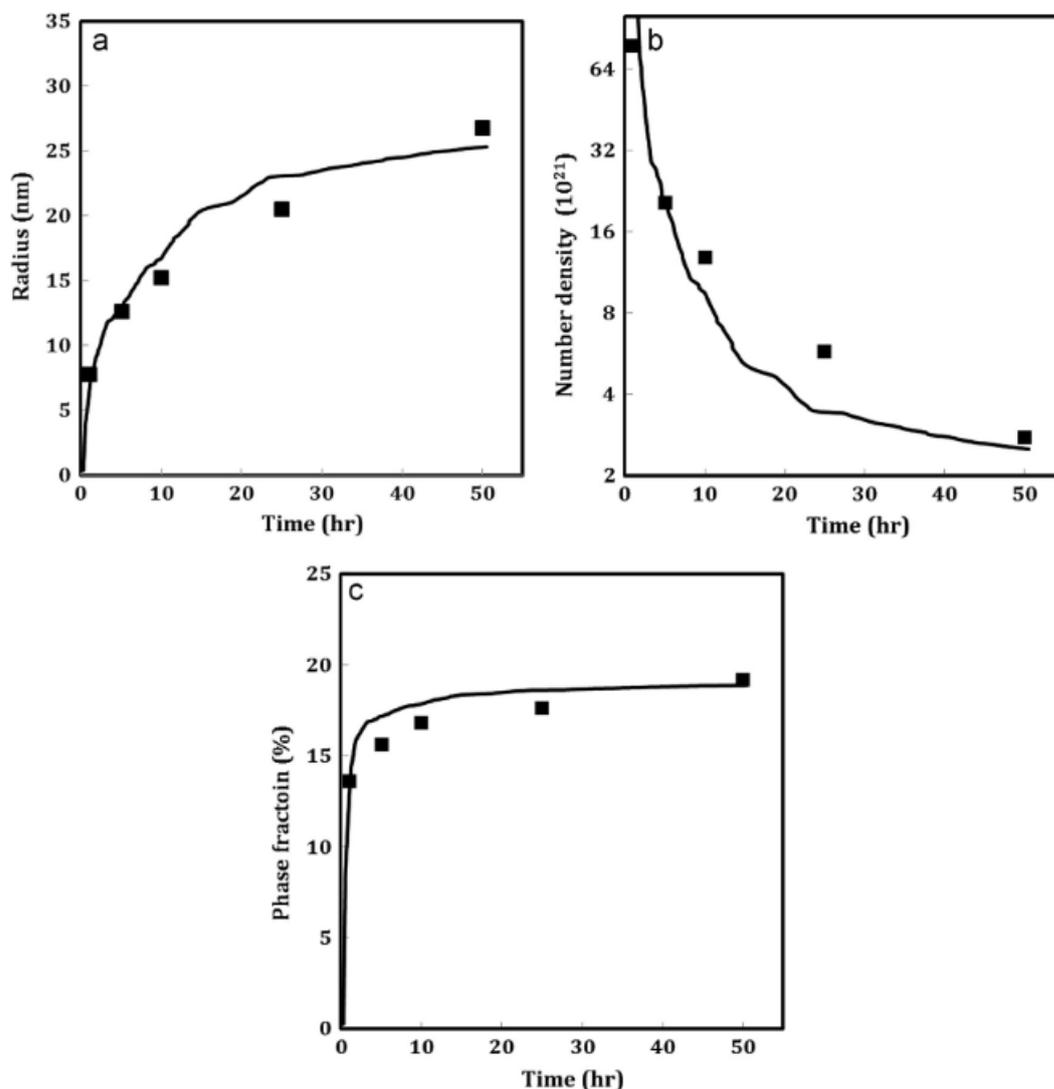


Abbildung 9: Vergleich experimentell ermittelter und mit MatCalc berechneter Entwicklung der Ausscheidungsteilchen in der Ni-Legierung 718plus während einer isothermen Wärmebehandlung bei 788°C, übernommen aus (Ahmadi et al. 2014c).

(Fahrmann und Metzler, 2016) simulieren die Abkühlung und eine zweistufige isotherme Wärmebehandlung der Ni-Superlegierung HAYNES 282 mit den beiden Softwarepaketen PanPrecipitation und TC-Prisma. Diese Superlegierung hat ebenfalls wie jene aus (Ahmadi et al. 2014c) zehn Legierungselemente und steht dieser in Komplexität nicht nach. Entscheidend ist, dass (Fahrmann und Metzler, 2016) einzelne verwendete Kinetik-Parameter darstellen. Der Triebkraftfaktor wurde mit 1.0 angenommen, was nachvollziehbar ist, insofern die verwendete Thermodynamik-Datenbank solide ist. Die physikalisch nicht direkt messbare Grenzflächenenergie wurden in einer Spanne von 10-80mJ/m² (vgl. Formel (7)) variiert und dann je nach

Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen ex post festgelegt (siehe Abbildung 10). Offen bleibt dagegen die Frage, wieso der Keimstellenparameter auf 0.001 (vgl. Formel (1)) festgelegt wurde. Der Keimstellenparameter legt die Anzahl der verfügbaren Keimstellen fest (vgl. Kapitel 2.1.1).

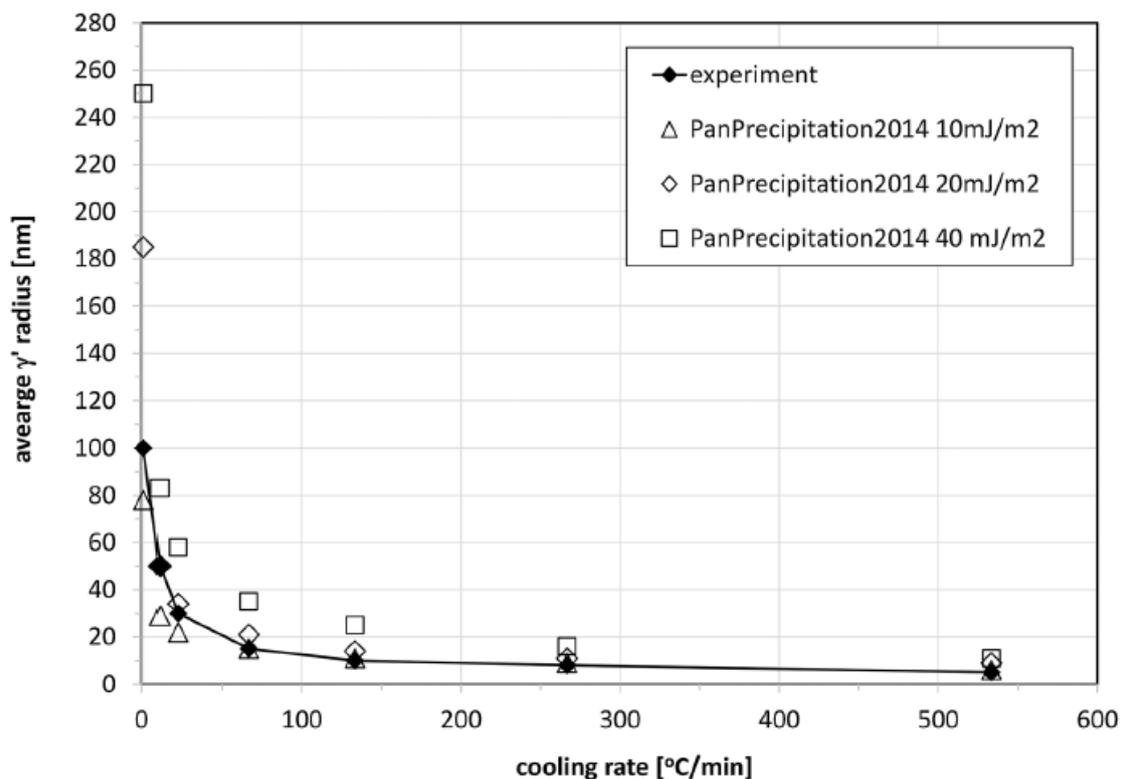


Abbildung 10: Vergleich experimentell ermittelter und mit verschiedenen Grenzflächenenergien berechneter Radii von Ausscheidungsteilchen in Abhängigkeit von der Abkühlrate in einer Ni-Basis Superlegierung aus (Fahrman und Metzler, 2016).

(Fahrman und Metzler 2016) demonstrieren die Wahl der Grenzflächenenergie durch Variation. Als Bestätigung für diese Vorgehensweise können deren weitere Simulationsrechnungen (siehe Abbildung 11) und auch deren Vergleich mit experimentellen Werten gelten, der allesamt gut ausfällt. Bedeutend ist der Vergleich der Berechnungsergebnisse der beiden Programme TC-Prisma und PanPrecipitation untereinander bei identischer Wahl der Kinetik-Parameter (siehe Abbildung 6). Der berechnete durchschnittliche Radius der Ausscheidungsteilchen unterscheidet sich zwischen den beiden Programmen nur minimal. Damit ist die These von (Kozeschnik 2013) bestätigt, dass die verwendeten Kinetik-Modelle bei TC-Prisma und PanPrecipitation nur minimal verschieden sind und zu vergleichbaren Ergebnissen führen. (Fahrman und Metzler 2016) sehen als weitere Quelle für Unterschiede in den Simulationsergebnissen geringfügige Unterschiede in den verwendeten Thermodynamik-Datenbanken. Unbeantwortet bleibt die Frage, wieso nicht dieselbe Thermodynamik-Datenbank für beide Simulationen verwendet worden ist. Es liegt die

Vermutung nahe, dass es sich um kommerzielle und damit verschlüsselte Datenbanken handelte.

Zu guter Letzt simulieren (Fahrmann und Metzler 2016) eine zweistufig isotherme Ausscheidungsglühung und zeigen damit Entwicklungspotenziale im Prozessdesign industrieller Ausscheidungsglühungen auf. Anhand dieses Beispiels wird die Bedeutung von Kinetik-Simulation für industrielle Anwender deutlich. Statt einer Vielzahl zeit- und kostenintensiver Labor- und Fertigungsversuche werden mit nur einem Anfangsversuch relevante Kinetik-Parameter bestimmt. Anschließend wird durch Kinetik-Simulation eine Vielzahl hypothetisch möglicher thermischer Prozesse getestet. Der industrielle Anwender würde anschließend die vielversprechendsten Prozesse in finalen Labor- oder Fertigungsversuchen in industriellen Maßstab validieren und ggf. feinjustieren. Die einzelnen Schritte auf dem Weg zur ressourcenschonenden Prozessentwicklung mittels Kinetik-Simulation zeigen (Fahrmann und Metzler 2016) also am anschaulichsten dar.

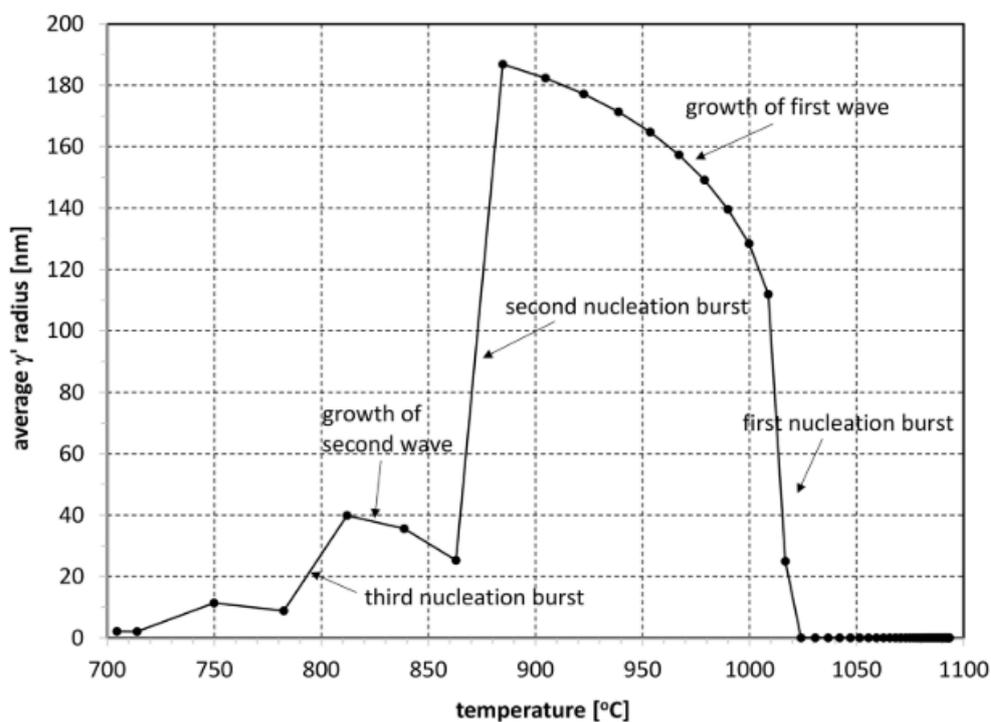


Abbildung 11: Mit PanPrecipitation berechnete Sequenz der Ausscheidungskinetik in der Nickel-Superlegierung HAYES 282 während der Abkühlung von 1100°C, übernommen aus (Fahrmann und Metzler 2016).

Prädiktive Arbeiten

(Holzer und Kozeschnik 2010) demonstrieren anhand einer Fe-Cu-Legierung die prädiktive Anwendung der MatCalc Software. Hierbei wird zunächst gezeigt, dass bei konstanter Annahme der Grenzflächenenergie kein Wert für diese gefunden werden

kann, der zu einer guten Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell ermittelten Werten führt. Anschließend wenden (Holzer und Kozeschnik 2010) ein erweitertes Modell an, bei dem sich die Teilchenzusammensetzung und damit auch die mittels GBB-Modell berechnete Grenzflächenenergie im Zuge des Keimwachstums verändern.

“Because of variations in the Cu-content of the bcc precipitates, a remarkable variation of the calculated composition-dependent planar, sharp interface energy is observed (Fig. 4). Compared to the almost constant value for the fcc precipitates (0.56–0.57 J/m²), an increase of the bcc interfacial energy from 0.22 J/m² to 0.47 J/m² is observed.” (Holzer und Kozeschnik 2010, S. 3549)

Nach dieser Änderung stimmen die ex ante berechneten und die experimentell ermittelten Werte für durchschnittlichen Teilchenradius, Phasenanteil und Teilchenanzahl gut überein. Anschließend wird die Wahl von Verfestigungsparametern für die sehr fortgeschrittenen Verfestigungsmodelle beschrieben (vgl. (Ahmadi et al. 2014b)). Auch die berechneten Festigkeiten der Legierung stimmen gut mit experimentell ermittelten Werten überein. (Stechauer und Kozeschnik 2015) präsentieren eine noch weiter entwickelte Kinetik-Simulation der Cu-Fe Legierungen. Als weiteres Beispiel für sowohl Erfolg als auch Aufwand metallphysikalisch stark ausgereifter Simulation sei (Falahati et al. 2014) und die Simulation von Aluminiumlegierungen genannt.

Die Arbeitsgruppe um Kozeschnik demonstriert anschaulich die Mächtigkeit der MatCalc Software im Hinblick auf die Abbildung verschiedener metallphysikalischer Mechanismen. Damit verbunden ist aber auch der Nachteil, dass vor der Simulation bereits ein erhebliches Startwissen über das real vorliegende Problem vorhanden sein muss, wie z.B. im erstgenannten Fall das Wissen um die Veränderlichkeit der chemischen Zusammensetzung der Ausscheidungsteilchen im Zuge der Wärmebehandlung. Um dieses Werkzeug also sinnvoll einsetzen zu können, sind in vielen Fällen umfangreiche begleitende Untersuchungen und auch Modellentwicklung nötig. Die Publikationsabstände können als Indiz für den Umfang der hier aufgewendeten Arbeiten gewertet werden. Die resultierenden Ergebnisse sind zwar durchaus genau und haben prädiktiven Charakter, das vorausgesetzte metallphysikalische Wissen über die je nach Legierung individuell vorliegenden Mechanismen kann unter Ressourcenknappheit auch ein Hindernis darstellen.

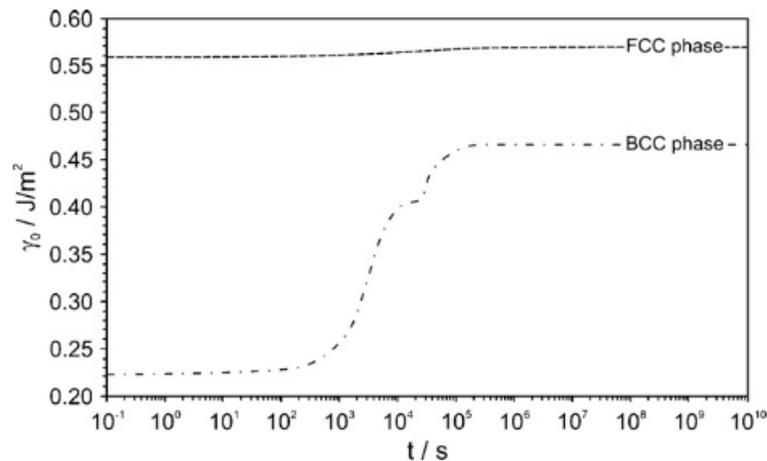


Abbildung 12: Mit MatCalc mittels GBB-Modell berechnete Grenzflächenenergie zwischen Matrix und Ausscheidungsphase im Zuge der isothermen Wärmebehandlung einer Fe-Cu Legierung, übernommen aus (Holzer und Kozeschnik 2010).

(Zhang et al. 2014) demonstriert die Entwicklung einer Kinetik-Datenbank für die Magnesiumlegierung AZ91 und wendet diese Datenbank dann an, um ex ante die Ausscheidungskinetik von verwandten Magnesiumlegierungen anderer Zusammensetzung zu berechnen. Einzelne verwendete Kinetik-Parameter und ihre Quellen werden dargestellt. Zu den beiden wichtigen, jedoch im Gegensatz zu MatCalc stets konstanten Parametern Grenzflächenenergie und Keimstellenparameter wird Folgendes angegeben:

“The interfacial free energy and nucleation site parameter are treated as adjustable parameters. They were first assigned the initial values according to the Ref. 2¹ and then optimized using experimental data”

(Zhang et al. 2014, S. 393)

Die Bestimmung der Grenzflächenenergie für die Ausscheidungsphase in AZ91 erfolgt also ex post durch Anpassung an experimentelle Ergebnisse. Die Übereinstimmung experimentell ermittelter und berechneter Werte für durchschnittliche Teilchengröße, umgewandelter Volumenanteil und Härte ist für AZ91 demnach erwartungsgemäß gut. Dieselbe Kinetik-Datenbank wird vom Autorenteam anschließend verwendet, um die Auslagerung von AZ91 bei anderen Temperaturen zu simulieren. Der Vergleich experimentell ermittelter und berechneter Werte zeigt auch hier eine gute Übereinstimmung. Schließlich wird dieselbe Kinetik-Datenbank dafür verwendet, isotherme Ausscheidungsglühungen der verwandten Legierungen A9 und AZ93 zu

¹ In Zhang et al. (2014) ist als Ref.2 folgende Quelle angegeben: C.R. Hutchinson, J.F. Nie, and S. Gorsse, Metall. Mater. Trans. A 36A, 2093 (2005).

simulieren. Die berechnete Härteentwicklung stimmt qualitativ sehr gut mit den experimentell ermittelten Härtewerten überein. (Zhang et al. 2014) zeigt damit eindrucksvoll, dass die im Vergleich zu MatCalc einfacheren Modelle in PanPrecipitation dennoch gut dazu geeignet sein können, das Ausscheidungsverhalten einer Legierungsgruppe prädiktiv zu simulieren. Die geringere Einstiegshürde im Vergleich zu MatCalc wird mit einer geringeren Anzahl implementierter metallphysikalischer Modelle erkauft. Was besser ist, hängt von der jeweiligen Fragestellung und dem Legierungssystem ab. Der Anwender muss sich also vor der Entscheidung für eine Simulationssoftware über die hierfür benötigten Modelle im Klaren sein.

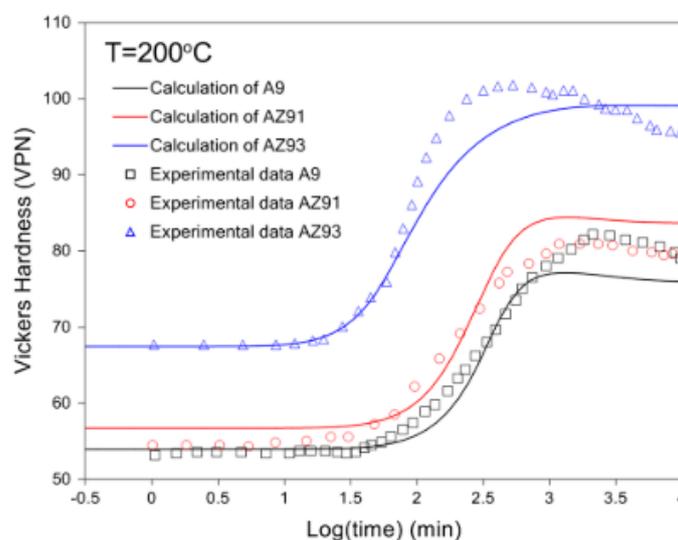


Abbildung 13: Vergleich mit PanPrecipitation berechneter und experimentell ermittelter Härte bei isothermer Ausscheidungsglühung verschiedener Mg-Legierungen, übernommen aus (Zhang et al. 2014).

2.4.3 Unsicherheitsfaktoren bei Kinetik-Simulation

Der Begriff Kinetik-Simulation umfasst die gesamte Methodik von der Formulierung der Fragestellung, über die Parameterwahl bis zur Verifizierung der Ergebnisse und nicht nur die Durchführung der Simulationsberechnung an sich. Zur Orientierung dient der in Kapitel 2.4.1 aufgeführte Leitfaden nach Kozeschnik. Dieser bleibt hinsichtlich praktischer Umsetzung der einzelnen Schritte jedoch wenig konkret.

Aus den Beispielen in Kapitel 2.4.2 ist nicht ersichtlich, inwieweit der von (Kozeschnik 2013) vorgeschlagene Leitfaden bekannt ist und bei der Planung eingesetzt wurde. Bei der Frage, was zu Kinetik-Simulation dazugehört und was nicht lassen sich Unterschiede zwischen (Kozeschnik 2013) und dem Inhalt der meisten Publikationen feststellen. Der Grund dafür kann schlicht daran liegen, dass bestimmte Arbeitsschritte

zwar durchgeführt, aber nicht in der Publikation festgehalten wurden. Andererseits spricht z.B. das bis auf (Fahrman und Metzler 2016) nahezu durchgängige Fehlen einer wie auch immer gearteten Sensitivitätsanalyse eher dafür, dass die Anwendung des Leitfadens von (Kozeschnik 2013) noch nicht sehr verbreitet ist. Die einzelnen Publikationen unterscheiden sich auch untereinander hinsichtlich ihrer Vorgehensweise und in der Frage, was alles zu Kinetik-Simulation dazugehört und was nicht. Für den Anwender ergibt sich aus diesen Punkten eine Unsicherheit bei der Bestimmung der erforderlichen Arbeitsschritte.

Die Anwendungsbeispiele in Kapitel 2.4.2 sprechen der Modellwahl unterschiedlich starke Bedeutung zu. Während in (Zhang et al. 2014) implizit davon ausgegangen wird, dass die in PanPrecipitation implementierten Modelle für die meisten Fragestellungen geeignet sind, betonen die Autoren Ahmadi und Kozeschnik die Bedeutung der Modellanpassung an die Metallphysik der jeweiligen Fragestellung. Bei der industriellen Anwendung der Kinetik-Simulation möchte man die geringstmögliche Anzahl an Modellen verwenden, die zur Beantwortung der jeweiligen Fragestellung nötig sind. Einen Kriterienkatalog oder Leitfaden hierfür gibt es nicht. Für den Anwender bedeutet das eine schwer zu beseitigende Unsicherheit hinsichtlich der Modellwahl.

Aus den Beispielen in Kapitel 2.4.2 wird ersichtlich, dass Unsicherheiten bei der Parameterwahl nur vereinzelt offen diskutiert werden (vgl. Fahrman und Metzler 2016). In der Literatur überwiegt hinsichtlich Parameterwahl das Schweigen. Werden Parameter genannt, so wird ihre Herleitung bestenfalls angedeutet, aber nicht nachvollziehbar erklärt. Für den Anwender ergibt sich daraus Unsicherheit bei der Parameterwahl.

Der industrielle Anwender will möglichst einfach die prädiktive Aussagekraft seiner Simulation einschätzen können. Zur Verifizierung von Simulationsergebnissen werden in der Literatur verschiedene Zielgrößen herangezogen. Teilweise werden berechnete und gemessene durchschnittliche Teilchendurchmesser verwendet. Dies hat den Nachteil einer hohen Messunsicherheit. Teilweise werden Makroeigenschaften wie die berechnete und gemessene Härte verglichen. Dies hat den Nachteil, dass eine Diskrepanz zwischen Berechnung und Simulation sowohl von Kinetik- als auch von Verfestigungsmodellen verursacht sein kann. Es bleibt eine Unsicherheit bei der Verifizierung von Berechnungsergebnissen.

Für potenzielle Anwender von Kinetik-Simulation besteht Unsicherheit in folgenden Punkten:

- Eingrenzung: Welche Arbeitsschritte sind für Kinetik-Simulation erforderlich und in welcher Reihenfolge sind sie anzugehen?
- Modellwahl: Nach welchen Kriterien wählt der Anwender die zu verwendenden Modelle aus? Wie detailliert muss der Anwender über die vorhandenen Modelle Bescheid wissen?
- Parameterwahl: Wie werden physikalisch nicht direkt messbare Parameter wie die Grenzflächenenergie und der Keimstellenparameter bestimmt?
- Ergebnis: Wie werden Berechnungsergebnisse am besten verifiziert? Woran erkennt man, dass Simulation einen prädiktiven Charakter hat?

2.5 Werkstoffspezifische Grundlagen

2.5.1 Anwendung und Eigenschaften von Steckverbinderwerkstoffen

Die am häufigsten verwendete technische Lösung zur reversiblen elektrischen Kontaktierung von Leitern ist die Steckverbindung. Eine Steckverbindung besteht aus zwei Kontaktelementen. Das weibliche Kontaktelement nimmt beim Steckvorgang das männliche Kontaktelement auf. Ein Bauteil aus einem oder mehreren Kontaktelementen ist ein Steckverbinder (Beispiel siehe Abbildung 14).



Abbildung 14: Produktbeispiel eines Steckverbinders – Links männliche Kontaktelemente und rechts weibliche Kontaktelemente eines sechspoligen Steckverbinders des Herstellers TE Connectivity vor dem Zusammenbau. Bild übernommen von (TE Connectivity 2017).

Beide Kontaktelemente besitzen einen Anschlussbereich, in dem sie irreversibel mit einem elektrischen Leiter verbunden sind. Entscheidend für die Funktion der Steckverbindung ist die Kontaktierungszone, an dem Federelemente eine reibschlüssige

Verbindung zwischen männlichem und weiblichem Kontaktelement herstellen (siehe Abbildung 15).

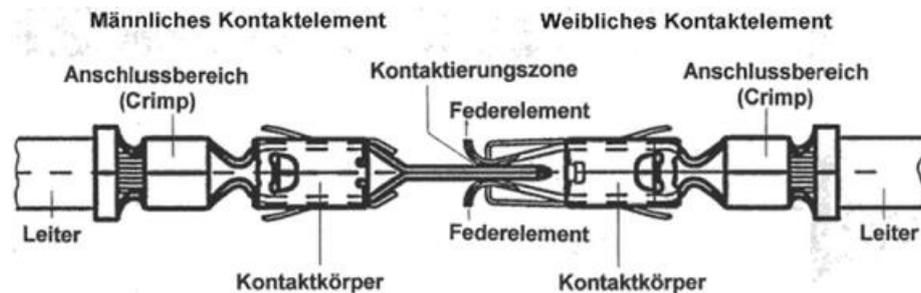


Abbildung 15: Aufbau einer Steckverbindung. Abbildung übernommen aus (Vinaricky 2002)

Die elektrische Kontaktierung ist gewährleistet, wenn eine definierte Kraft vom Federelement aufgebracht wird und sowohl Grundwerkstoff als auch Kontaktstelle eine definierte Stromtragfähigkeit besitzen (vgl. Vinaricky 2002, 564ff.).

Bei begrenzter Verfügbarkeit der Ressourcen Bauraum und Budget wird das Design von Steckverbindern optimiert, bis Grenzen der jeweils verwendeten Grundwerkstoffe und Beschichtungen erreicht werden. Beim Grundwerkstoff haben die folgenden Werkstoffeigenschaften bestimmende Bedeutung:

- Elektrische Leitfähigkeit
- Streckgrenze
- Thermische Relaxationsbeständigkeit
- Biegsbarkeit

Die elektrische Leitfähigkeit des Grundwerkstoffs ist für die Erwärmung des Steckverbinders im Betrieb maßgeblich. Die Streckgrenze bestimmt die elastische Spannung, die dem Federelement zur Ausübung der Kontaktkraft zur Verfügung steht. Die thermische Relaxationsbeständigkeit gibt die Veränderung der Zugfestigkeit in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit wieder. Sie spielt v.a. bei miniaturisierten Steckverbindern und bei Steckverbindern in der Nähe von Wärmequellen eine wichtige Rolle. Die bisher drei genannten Größen sind physikalische Größen. Die Biegsbarkeit des Werkstoffs ist dagegen eine empirische Größe. Sie gibt den minimalen beschädigungsfreien Biegeradius vor und hat Einfluss auf die Abfolge der Biegeschritte bei der Herstellung des Kontaktelements. Die Biegsbarkeit hat einen Zusammenhang mit der im Zugversuch ermittelten Gleichmaßdehnung, kann aber nicht mit dieser gleichgesetzt werden (Siegert 2015). In der Praxis sind alle vier Eigenschaften bereits

bei Auslieferung des Halbzeuges bestimmt, aus dem später das Kontaktelement hergestellt wird.

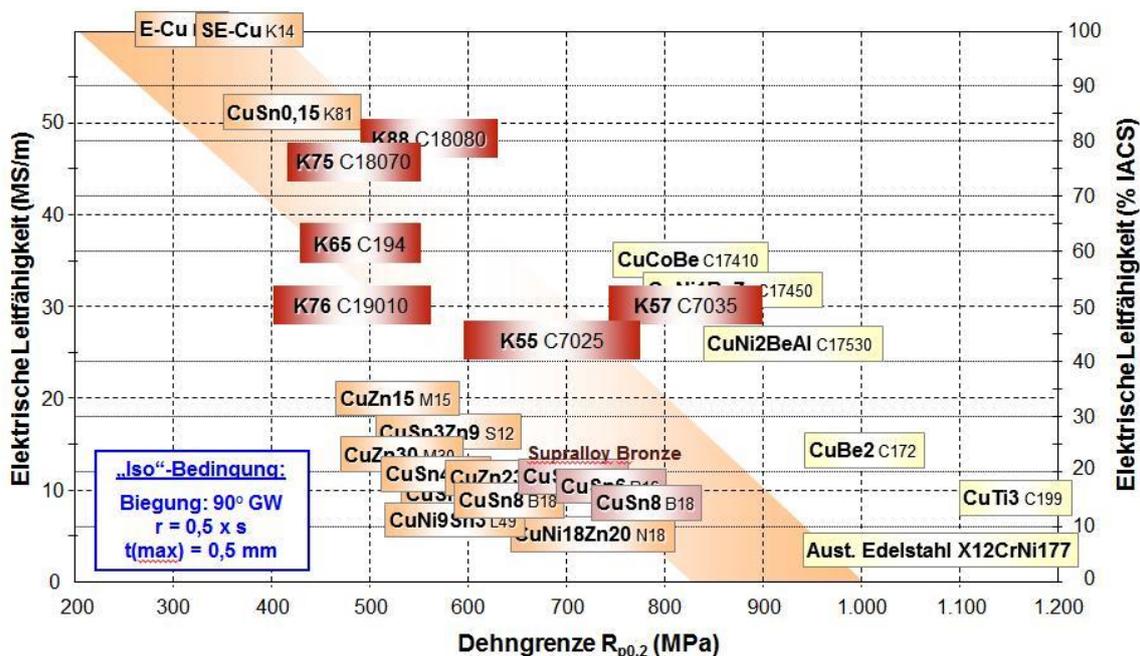


Abbildung 16: Übersicht kommerzieller Kupferlegierungen in Abhängigkeit von elektrischer Leitfähigkeit und Streckgrenze. Die rot hinterlegte Gruppe sind niedrig legierte, ausscheidungshärtende Werkstoffe. Abbildung übernommen aus (Jost 2016).

Durch geeignete Werkstoffwahl kann das Design bis zu den Grenzen der technischen Machbarkeit ausgereizt werden. Die wirtschaftlich machbare Obergrenze der elektrischen Leitfähigkeit stellt sauerstofffreies Kupfer mit einer Leitfähigkeit von 58,6MS/m dar (Wieland-Werke AG 2012). Der Nachteil sind eine niedrige Dehngrenze und schlechte Relaxationsbeständigkeit. Eine höhere Festigkeit kann durch Einbußen bei der elektrischen Leitfähigkeit erkaufte werden. Mischkristallverfestigte Kupferlegierungen wie Messinge, Bronzen und Neusilberlegierungen weisen etwa eine mittlere bis hohe Dehngrenze bei niedriger bis mittlerer Leitfähigkeit auf. Das paretoeffiziente Optimum der vier Zieleigenschaften lässt sich mit niedrig legierten, ausscheidungshärtenden Kupferwerkstoffen erreichen (vgl. Abbildung 16 und Abbildung 17). Innerhalb dieser Legierungsgruppe haben Cu-Ni-Si, Cu-Ni-Si-Mg (K55 in Abbildung 16) und Cu-Co-Ni-Si Legierungen (K57 in Abbildung 16) die höchste Dehngrenze, thermische Relaxationsbeständigkeit und Biegsamkeit bei mittlerer Leitfähigkeit. Einen Sonderfall stellen die noch leistungsfähigeren Cu-Be Legierungen dar. Diese sind aufgrund der Giftigkeit des Legierungselementes Be unter kritischer Betrachtung.

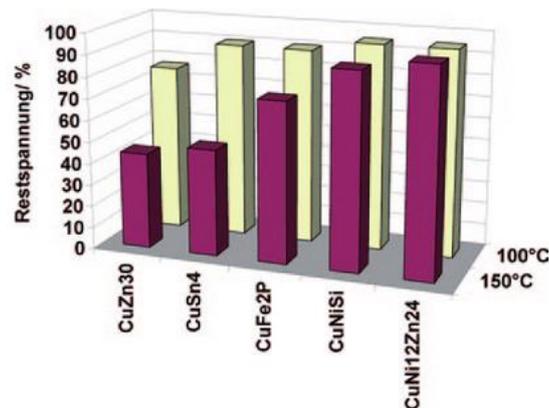


Abbildung 17: Vergleich verschiedener Kupferlegierungsgruppen hinsichtlich ihrer thermischen Relaxationsbeständigkeit. Abbildung übernommen aus (Vinaricky 2002, S. 571).

Der Bedarf der Steckverbinderindustrie an leistungsfähigen Steckverbinderwerkstoffen steigt. Das ist aus steigenden Absatzzahlen und weltweit erweiterten Produktionskapazitäten für die Herstellung von Bändern aus etablierten Hochleistungswerkstoffe wie C7025 abzulesen (vgl. JX Nippon Mining 2017; KMD group 2017).

„Four disruptive technological trends are rising in the automotive sector: diverse mobility, autonomous driving, electrification, and connectivity. These trends fuel the demand for miniaturized, smart connection systems. Lightweight and temperature resistant materials become all the more critical. In this new environment, the surge in high performance copper alloys demand will be a key long term industrial trend.“

Andrea Chiarucci, CEO der KMD group (KMD group 2017)

Die Industrie arbeitet an der Entwicklung verbesserter Legierungen und Werkstoffzustände. Die Voraussetzungen für effiziente Entwicklungstätigkeit in der Industrie schafft die Forschung durch zunehmendes Verständnis metallphysikalischer Effekte und deren Implementierung in anwendungsorientierten Simulationsverfahren.

2.5.2 Festigkeits- und Leitfähigkeitssteigerung bei Kupferlegierungen

Bei Kupferwerkstoffen sind die fünf härtesteigernden Mechanismen Mischkristallverfestigung, Korngrößenverfestigung, Kaltverfestigung, Ausscheidungsverfestigung und Textur relevant. Von diesen fünf Mechanismen trägt die Ausscheidungsverfestigung am stärksten zur erwünschten Kombination aus Festigkeit, Leitfähigkeit, Biegebarkeit und thermischer Relaxationsbeständigkeit bei (Suzuki et al. 2006).

Ausscheidungen im Gefüge werden mit folgenden Merkmalen beschrieben:

- Art, Anzahl und Kristallstruktur.
- Ihr jeweiliger Volumenanteil.
- Ihre jeweilige chemische Zusammensetzung.
- Die Größenverteilung und Orientierung der Partikel.

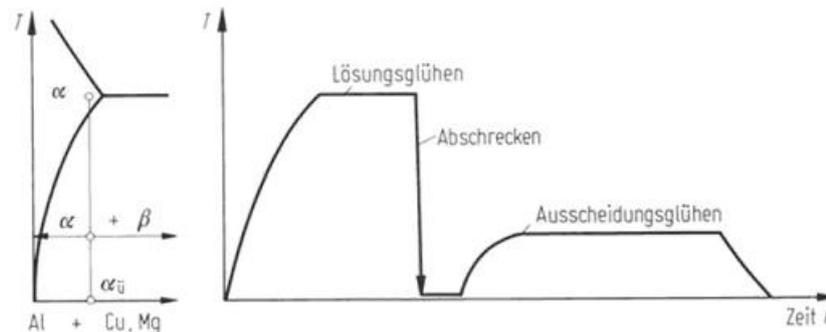


Abbildung 18: Durchlaufen verschiedener Phasengebiete durch geeignete Wärmebehandlungen (rechts). Abbildung übernommen aus (Hornbogen 1994, S. 261).

Wenn ein einphasiges übersättigtes Gefüge einer Temperaturbehandlung gemäß Abbildung 18 unterzogen wird, bilden sich festigkeitssteigernde Ausscheidungspartikel. Diese Ausscheidungspartikel erhöhen die Dehngrenze des Werkstoffs erheblich. Ausscheidungshärtung beeinträchtigt die Gleichmaßdehnung weniger stark als Kaltumformung. In der Folge hat ein ausgeschiedener Werkstoff bei gleicher Festigkeit wie ein kaltverformter Werkstoff die bessere Biegsbarkeit. Eine Festigkeitszunahme durch Ausscheidungsbildung wirkt sich zudem positiv auf die thermische Relaxationsbeständigkeit aus. Kaltverfestigung verschlechtert hingegen die Relaxationsbeständigkeit. Jede Festigkeitsverbesserung durch Ausscheidungen verbessert in der Praxis indirekt auch die Biegsbarkeit, da die biegsamkeitsschädliche Umformung reduziert werden kann. Während der Ausscheidungsglühlung leert sich die Matrix von Fremdelementen. Dadurch steigt die elektrische Leitfähigkeit (vgl. Abbildung 19).

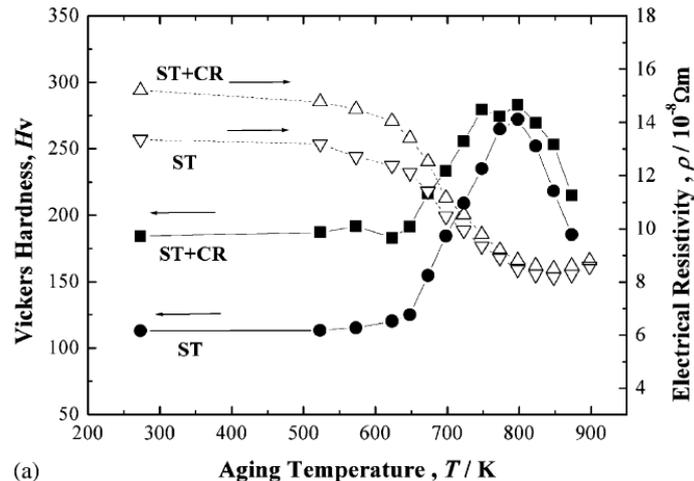


Abbildung 19: Veränderung des elektr. Widerstandes (helle Symbole) und der Härte (dunkle Symbole) während isochroner Glühung einer Kupferlegierung mit $w\%(Ni)=2,6$ und $w\%(Si)=2,0$ in Abhängigkeit von der Vorbehandlung. ST steht für lösungsgeglüht bei $900^{\circ}C$. ST+CR steht für lösungsgeglüht und 17% kaltgewalzt. Abbildung übernommen aus (Suzuki et al. 2006).

Jede Verarbeitungsstufe der Bandherstellung hat Einfluss auf die Gefügemerkmale. Gleichzeitig beeinflussen sich die oben genannten Merkmale auch gegenseitig. So trägt z.B. eine hohe Versetzungsdichte zu einer schnelleren Keimbildung einer Ausscheidungsphase bei. Vorhandene Ausscheidungspartikel hingegen können das Wachstum der Korngröße im Zuge einer Glühbehandlung behindern. Diese mehrfache Überlagerung unterschiedlicher Gefügeeefekte erschwert die Weiterentwicklung bestehender Prozesswege. Die Änderung einer Prozessgröße hat eine Kette von Auswirkungen zur Folge, deren Ursache-Wirkungszusammenhänge meist nur qualitativ eingeschätzt werden können.

Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, dass die Gesamtheit aller Fertigungsparameter aller Prozessstufen ein sehr großes Parameterfeld ergibt. Über das gesamte Parameterfeld ergeben sich zahlreiche lokale Maxima der Werkstoffeigenschaften. Es ist daher vielversprechend, zunächst dasjenige Merkmal mit der stärksten Auswirkung (= die vorhandenen Phasen) zu optimieren. Anschließend können Optimierungsschritte der weiteren Gefügemerkmale unter Einbeziehung produktionsbedingter Ursache-Wirkungszusammenhänge erfolgen.

2.5.3 Bisherige Arbeiten zu Cu-(Co-)Ni-Si-Legierungen

Aus der vorhandenen Literatur zu Cu-(Co-)Ni-Si-Legierungen sind die folgenden Untersuchungen für diese Arbeit relevant.

Chemie und Struktur der Ausscheidungen

(Li et al. 2017) fand bei der röntgendiffraktometrischen Untersuchung seiner ausgeschiedenen Cu-Ni-Si Proben durchweg etwas niedrigere Gitterparameter für die Matrix als der für Kupfer bekannte Wert $a = 0.3615\text{nm}$. Mithilfe von TEM konnten die vorhandenen fein verteilten Ausscheidungspartikel als Ni_2Si identifiziert werden. Daneben wird, je nach Legierungszusammensetzung der Probe, Ni_3Si als metastabile Zwischenstufe vermutet.

(Semboshi et al. 2016) untersuchten eine Cu-Ni-Si Legierung mit $\text{at}(\text{Ni})=4,3$ und $\text{at}(\text{Si})=2,2$ und fanden darin zwei unterschiedliche Morphologien von Ni_2Si Ausscheidungsteilchen. In der Matrix waren fein verteilte, sphärische Ausscheidungspartikel zu finden, während an Korngrenzen Phasengebiete mit lamellar, im Wechsel mit Cu-reichen Phasen angeordnetem Ni_2Si entstehen. Die erstere Morphologie ist entscheidend für die Festigkeitszunahme des Werkstoffs, während letztere sich negativ auf die Festigkeit des Werkstoffs auswirkt. Die bei (Semboshi et al. 2016) gefundenen Morphologien wurden von (Han et al. 2016) bestätigt.

(Zhao 2016) untersuchte eine Cu-Ni-Al-Si Legierung. Wenngleich diese Legierung hinsichtlich Ni Anteil und Al-Beteiligung weitab von den Legierungsgehalten gängiger Cu-Ni-Si Legierungen liegt, wurden folgende interessanten Feststellungen gemacht: Bei Ausscheidungsglühung bei 450°C wurde nur die fein disperse Morphologie von Ni_2Si Partikeln gefunden, während bei 550°C und mehr die o.g. grobe Morphologie zusätzlich auftrat. Zusätzlich wurde nach $450^\circ\text{C}/30\text{s}$ die Bildung von festigkeitssteigernden Mikrozwillingen beobachtet.

Das Vorhandensein von spinodaler Entmischung zu frühen Zeitpunkten der Ausscheidungsglühung von Cu-Ni-Si Legierungen wird stellenweise vermutet (Xiao et al. 2016; Li et al. 2009; Zhang et al. 2003; Zhao et al. 2003). Bei ersterem wurde auch der Einfluss von Kobaltzugabe in Cu-Ni-Si Legierungen untersucht. Als Ursache für den positiven Einfluss von Kobalt auf mechanische und elektrische Eigenschaften wird die Unterdrückung eben jener spinodalen Entmischung diskutiert. Insgesamt ist die Nachweislage jedoch als nicht sehr eindeutig zu werten.

(Xiao et al. 2013; Li et al. 2009; Zhang et al. 2003; Zhao et al. 2003) fanden bei TEM-Untersuchungen von Cu-Ni-Si Proben das Streubild einer DO_{22} -Phase und

vermuten, dass dies eine metastabile Phase ist, aus der sich später Ni₂Si bildet. Eine Gemeinsamkeit der beiden Untersuchungen ist, dass die untersuchten Proben vor der Ausscheidungsglühung eine Umformung erfahren haben.

Proben, die in ihrer Geschichte eine Umformung erfahren haben, weisen Linsenförmige Ausscheidungen auf (Hu et al. 2013; Jia et al. 2013; Lockyer und Noble 1994).

Welche Partikelgrößen in Cu-Ni-Si Legierungen zu erwarten sind, ist unklar. (Lee et al. 2014) gibt Durchmesser von 15 - 25nm an, (Zhao 2016) je nach Zustand 4 - 200nm und (Hu et al. 2013) gar 2 - 4nm.

Prozesstemperaturen und -dauern

(Li et al. 2017) untersuchte den Einfluss von Zugabe geringer Legierungsgehalte von Cr, Fe, Mo und Zr auf die Härte und elektrische Leitfähigkeit von Cu-Ni-Si-Legierungen. Unter den experimentellen Methoden dieser Arbeit ist die angewandte Prozessfolge Guss, Lösungsglühung (950°C/1h) und Ausscheidungsglühung (450°C) ohne jegliche Umformstufen relevant.

(Lei et al. 2017) untersuchten den Einfluss verschiedener mehrstufiger Ausscheidungsglühbehandlungen auf die mechanischen Eigenschaften von Cu-Ni-Si Legierungen. Verschieden geführte Wärmebehandlungen führen zu signifikant höheren bzw. niedrigeren mechanischen Werten. In der Untersuchung wird der experimentelle Aufwand, der für Untersuchungen dieser Art aufgewendet werden muss, deutlich. Bei Aluminiumlegierungen ist das t/T-Design von Ausscheidungsbehandlungen ein aktuelles Forschungsfeld (Zhang et al. 2017; Aruga et al. 2016; Lahiri et al. 2017).

(Han et al. 2016) untersuchte eine Cu-Ni-Si Legierung mit hohen Ni- und Si-Gehalten (w%(Ni)=6,08; w%(Si)=1,5) und fand nach der Lösungsglühung bei langsam abgekühlten Proben höhere Festigkeiten als bei abgeschreckten Proben. Nach Ausscheidungsglühung bei 500°C erreichten die zuvor abgeschreckten Proben höhere Festigkeiten. Für diese Arbeit ist außerdem der Nachweis, dass sich eine hohe Abkühlrate nach der Lösungsglühung positiv auf die später erreichbare Festigkeit auswirkt, von Bedeutung.

Der Einfluss von Umformung auf die Festigkeit nach Ausscheidungsglühung wird von (Rdzawski et al. 2014; Pfeffer et al. 2013; Zhang et al. 2012) untersucht. Es wird zwar durchweg eine höhere Festigkeit nach der Ausscheidungsglühung beinhaltet, wenn die Probe zuvor Umformung erfahren hat, es bleibt aber unklar, wie die eingebrachten Versetzungen genau die Ausscheidungskinetik beeinflussen.

Methoden

Zur Charakterisierung der Ausscheidungen werden nahezu ausschließlich TEM und REM verwendet. Bei (Li et al. 2017) schlug Röntgendiffraktometrie als Methode zur Identifizierung der vorhandenen Ausscheidungsphasen fehl. An dieser Stelle ist der wissenschaftliche Beitrag hervorzuheben, den (Li et al. 2017) leistet, indem er einen Misserfolg publiziert.

CALPHAD oder Kinetik-Simulation findet nahezu überhaupt nicht Anwendung. Thermodynamische Modellierung eines Cu-Ni-Si Systems unternimmt etwa (Lu et al. 2007).

3 Methodik dieser Arbeit

3.1 Zielsetzung

Das übergeordnete Ziel dieser Dissertation ist die Erarbeitung der wissenschaftlichen Basis für einen Leitfaden zur Kinetik-Simulation im industriellen Umfeld. Dieser Leitfaden soll den in Kapitel 2.4.3 ausgearbeiteten Unsicherheiten von Anwendern hinsichtlich Abgrenzung, Modellwahl und Parameterbestimmung entgegenwirken.

Aus den Unsicherheitsfaktoren in Kapitel 2.4.3 leiten sich folgende Unterziele ab:

- Benennung und Eingrenzung der für Kinetik-Simulation benötigten Arbeitsschritte in einer für industrielle Anwender optimierten Reihenfolge.
- Ausarbeitung von Kriterien zur Wahl der Software und der darin verwendeten Modelle.
- Bewertung verschiedener Methoden zur Parameterbestimmung.
- Formulierung von Hilfestellungen für die Validierung von Berechnungsergebnissen.

Zur Erreichung dieser Ziele wird Kinetik-Simulation als Methode zur Werkstoff- und Prozessoptimierung exemplarisch im industriell relevanten Legierungssystem Cu-(Co-)Ni-Si eingesetzt.

Dagegen ist es weder ein Ziel der Arbeit, eine Legierungs- oder Prozessentwicklung durchzuführen, noch die Wechselwirkung verschiedener festigkeitsteigernder Mechanismen in Cu-(Co-)Ni-Si-Legierungen zu untersuchen.

3.2 Zielgrößen und Störgrößen

Untersucht wird die Auswirkung der Legierungszusammensetzung und der Prozessparameter Temperatur und Glühdauer auf die makroskopischen Zielgrößen Härte und elektrische Leitfähigkeit und auf mikroskopische Gefügemerkmale wie Phasenanteil, Größe und Anzahl von Ausscheidungsteilchen.

Kaltverfestigung, Korngrößenverfestigung und Textur wechselwirken mit dem Ausscheidungsprozess und beeinflussen zudem auch selbst die Festigkeit und Leitfähigkeit. Zu den Mechanismen dieser Wechselwirkungen ist bei Cu-(Co-)Ni-Si Legierungen a priori zu wenig bekannt. Sie werden in dieser Untersuchung daher als

Störgrößen behandelt. Durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen wird gewährleistet, dass die Störgrößen einen möglichst vernachlässigbaren Einfluss auf die Zielgrößen haben.

3.3 Planung des Vorgehens

Ein wichtiger Baustein innerhalb der Kinetik-Simulation ist die Schaffung einer empirischen Datengrundlage über das Simulationsobjekt. Dieser Baustein fällt je nach Art, Qualität und Menge des benötigten und des bereits vorhandenen Wissens unterschiedlich umfangreich aus. In dieser Arbeit werden verschiedene Untersuchungsmethoden getestet und miteinander verglichen. Aus diesem Grund ist das experimentelle Untersuchungsprogramm der eigentlichen Kinetik-Simulation vorgelagert. Im Kern dieser Arbeit steht also Folgendes:

Die Voraussetzung zur Schaffung eines Leitfadens zur Kinetik-Simulation im industriellen Umfeld ist die Erlangung zusätzlicher methodischer Erkenntnisse über Kinetik-Simulation, die über den Stand der Technik hinausgehen. Als Methode bietet sich das Aufstellen von Hypothesen über einzelne Bausteine der Kinetik-Simulation und anschließendes Testen der Hypothesen am Beispiel einer Kinetik-Simulation „von Anfang bis Ende“ an.

Das Vorgehen in dieser Arbeit ist demnach dreistufig: Zunächst werden mit experimentellen Arbeiten die Lücken zur benötigten empirischen Datengrundlage über Cu-(Co-)Ni-Si Legierungen geschlossen. Nachdem Hypothesen zu potenziell erkenntnisfördernden Bausteinen der Kinetik-Simulation formuliert werden, wird dann das Vorgehen für die Kinetik-Simulation skizziert, in die Tat umgesetzt und diskutiert. Aus dem Erkenntnisgewinn aus der Beantwortung der Hypothesen wird schließlich der Leitfaden zur Kinetik-Simulation im industriellen Umfeld formuliert.

3.4 Methoden

Quantitativ empirische Methoden

Unter quantitativ empirischen Methoden wird die systematische Auseinandersetzung mit mess- und zählbaren Größen verstanden. Quantitativ empirische Methoden werden schwerpunktmäßig in Abschnitt 4 und teilweise in Abschnitt 5 eingesetzt. Die Haupteinsatzgebiete quantitativ empirischer Methoden in dieser Arbeit sind:

- Messung physikalischer Werkstoffeigenschaften
- Gefügecharakterisierung
- Parameterbestimmung
- Quantitative Auswertung von Simulationsergebnissen

Qualitativ empirische Methoden

Unter qualitativ empirischen Methoden wird die systematische Auseinandersetzung mit wahrnehmbaren, jedoch nicht quantifizierbaren Eigenschaften verstanden. Qualitativ empirische Methoden werden in dieser Arbeit stellenweise in Abschnitt 4 und in Abschnitt 5 angewandt. Ihre Schwerpunkte sind:

- Qualitative Werkstoffcharakterisierung
- Qualitative Auswertung von Simulationsergebnissen
- Beantwortung der Hypothesen

Theoretische Methoden

Unter theoretischen Methoden versteht man logisch begründete Erwägungen über nicht direkt beobachtbare Sachverhalte. Theoretische Methoden finden in Abschnitt 5 bei der Modellbildung und in Abschnitt 6 zur Leitfadenerstellung Anwendung.

4 Experimentelle Arbeiten und Ergebnisse

Mit den experimentellen Arbeiten wird die notwendige empirische Datengrundlage für die Kinetik-Simulation von Cu-(Co-)Ni-Si-Legierungen in Abschnitt 5 geschaffen. Daneben wird die Eignung verschiedener Untersuchungsmethoden zur Datenermittlung im Kontext der Kinetik-Simulation getestet und miteinander verglichen. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse fließen sowohl in die Kinetik-Simulation in Abschnitt 5 als auch in den Leitfaden in Abschnitt 6 ein.

4.1 Planung

4.1.1 Ziele der experimentellen Arbeiten

Das Ziel der Untersuchung ist die empirische Beschreibung des Einflusses der Legierungszusammensetzung, Temperatur und Glühdauer auf die makroskopischen und mikroskopischen Zielgrößen. Außerdem werden qualitative Informationen zu Form und Orientierung der Ausscheidungsteilchen benötigt.

4.1.2 Gezielte Auswahl der Proben

Für die experimentellen Voruntersuchungen wurden drei Versuchslegierungen im Cu-(Co-)Ni-Si Legierungssystem anhand eines vorläufigen Phasendiagramms der Fa. Computherm LLC bestimmt (vgl. Tabelle 1). Bei der Legierungsauswahl wurde das Ziel verfolgt, bei konstantem Siliziumgehalt möglichst die Phasengrenzen des Phasengebietes der hier zu erwartenden $(\text{Ni,Co})_2\text{Si}$ -Ausscheidungsphase zu erfassen.

Der Einfluss der Störgrößen Kaltverfestigung, Korngrößenverfestigung und Textur wird minimiert, indem die Proben eine niedrige Versetzungsdichte, eine sehr große Korngröße und eine möglichst isotrope Textur besitzen. Diesen Rahmenbedingungen wird bei ihrer Herstellung Rechnung getragen, indem keine Umformung durchgeführt wird und lange Homogenisierungsglühungen erfolgen.

4.1.3 Bestimmung der Untersuchungsmethoden

Mit den makroskopischen Untersuchungen Härtetest und Leitfähigkeitsmessung wird der Einfluss der Legierungszusammensetzung, Temperatur und Glühdauer auf die Zielgrößen Härte und elektrische Leitfähigkeit quantifiziert. Die Wirkung auf die

Gefügemerkmale Phasenanteil und Größenverteilung der härtewirksamen Ausscheidungsteilchen wird mit rasterelektronenmikroskopischen (REM) und transmissionselektronenmikroskopischen (TEM) Untersuchungen quantifiziert. Durch kombinierten Einsatz der TEM-Untersuchung und Härteuntersuchung soll der kritische Teilchenradius für das Verfestigungsmodell bestimmt werden. Außerdem sind die Form und die Orientierung der Ausscheidungsteilchen in einem unverformten Cu-(Co-)Ni-Si Metallgitter unbekannt. Ihre qualitative Bestimmung erfolgt mittels Atomsondenuntersuchung.

4.2 Vorgehen

4.2.1 Herstellung der Proben

Die drei Versuchslegierungen wurden in einem Induktionstiegelofen erschmolzen und in stehende Blockkokillen abgegossen. Die Blöcke wurden anschließend einer Homogenisierungsglühung bei 1000°C für 2h an Luft unterzogen, um ggf. vorhandene Makroseigerungen aufzulösen. Anschließend wurden quaderförmige Proben mit Seitenlängen 10mm x 10mm x 15mm ausgesägt und einzeln nochmals einer Lösungsglühung von 1000°C für 1h mit anschließender Wasserabschreckung unterzogen. Das Ziel dieser zweiten Lösungsglühung war eine möglichst hohe Abschreckrate. Die tatsächliche chemische Zusammensetzung der Legierungen wurde anhand jeweils zweier Proben mittels Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelt. Die tatsächliche Zusammensetzung der Proben weicht in akzeptablem Maße von der nominellen Zusammensetzung ab (vgl. Tabelle 1). Die Proben erhielten eine eindeutige Probenkennzeichnung und wurden anschließend für unterschiedlich lange Zeiträume bei 400°C oder 500°C ausgelagert. Die Auslagerung erfolgte für die Glühdauern <25min in einem Salzbad und für die Glühdauern >25min in einem Muffelofen. Nach der Auslagerung wurden die Proben in Wasser abgeschreckt.

Tabelle 1: Nominelle und tatsächliche Zusammensetzung der Versuchslegierungen.

Zusammensetzung	Legierung 1		Legierung 2		Legierung 3	
	nominell	tatsächlich	nominell	tatsächlich	nominell	tatsächlich
w%(Co)			0,50	0,50	1,00	1,07
w%(Ni)	3,00	2,99	2,70	2,62	2,50	2,34
w%(Si)	0,80	0,75	0,80	0,72	0,80	0,76

4.2.2 Durchführung der Untersuchungen

Nach der Wärmebehandlung wurde die elektrische Leitfähigkeit der Proben gemessen. Anschließend wurden Schiffe angefertigt, an denen Lichtmikroskopische Untersuchungen und eine Mikrohärtmessung mit mindestens drei Eindrücken vorgenommen wurde.

Vorgehen bei den REM-Untersuchungen

Ausgewählte Proben wurden im REM mit dem AsB-Detektor (Winkelkontrast und Z-Kontrast) bei 30.000-facher Vergrößerung untersucht. Die dabei aufgenommenen Bilder wurden mit der Bildbearbeitungssoftware ImageJ bearbeitet, um die Ausscheidungsteilchen zu markieren. Anschließend wurden der Durchmesser und der Flächenanteil der markierten Teilchen ausgewertet. Aus dem Flächenanteil wurde der Volumenanteil bestimmt.

Vorgehen bei den TEM-Untersuchungen

Der Einfluss von Glühdauer und Temperatur auf die Zielgrößen ist bekannt – bei steigender Temperatur und Glühdauer erhöht sich sowohl die Partikelanzahl als auch der durchschnittliche Partikeldurchmesser. Die Glühdauer wird daher als Kontrollvariable zur Überprüfung der Zuverlässigkeit dieser Untersuchungsmethode eingesetzt. Die Variation der Zusammensetzung bei konstanter Temperatur und Glühdauer gibt Auskunft über die Auswirkung des Legierungselements Kobalt auf die Ausscheidungskinetik. Die Temperatur wird von 400°C auf 500°C gleichzeitig mit der Glühdauer von 5min auf 1,5min variiert, da die alleinige Variation der Temperatur trivial wäre und so eine Aussage über das Zusammenwirken beider unabhängiger Variablen ermöglicht wird. Gemäß des resultierenden DoE in Tabelle 2 wurden sechs Proben für TEM-Untersuchungen an der Montanuniversität Leoben ausgewählt.

Tabelle 2: DoE für die Auswahl der sechs TEM-Proben.

	Zusammensetzung	Temperatur	Glühdauer
TEM-Probe 1	Legierung 1	400°C	5 min
TEM-Probe 2	Legierung 1	500°C	1,5 min
TEM-Probe 3	Legierung 1	500°C	90 min
TEM-Probe 4	Legierung 3	400°C	5 min
TEM-Probe 5	Legierung 3	500°C	1,5 min
TEM-Probe 6	Legierung 3	500°C	90 min

Vorgehen der Atomsondentomographie

An dieser Stelle wird auf Untersuchungen einer bei 1040°C lösungsgeglühten, abgeschreckten und anschließend warmausgelagerten Cu-Ni-Si Probe der Zusammensetzung $w(\text{Si})=1,8$ und $w(\text{Ni})=1,4$ zurückgegriffen. Sie eignet sich zur Beantwortung dieser Fragestellung, da sie ebenso wie die anderen Proben dieser Arbeit nicht kaltverfestigt ist und eine sehr große Korngröße besitzt. Diese Probe wurde 2014 am Lehrstuhl für Funktionswerkstoffe der Universität des Saarlandes einer Atomsondenuntersuchung unterzogen. Dabei werden von einer ca. 80 nm breite Spitze des Untersuchungsmaterials durch Pulsation einer angelegte Feldstärke einzelne Atome abgelöst. Mittels Flugzeitmassenspektrometrie wird ihre Masse und die x,y,z-Koordinaten ihres Herkunftsortes bestimmt. Auf diese Weise kann der atomare Aufbau untersucht werden.

4.3 Untersuchungsergebnisse

4.3.1 Härte und elektrische Leitfähigkeit

Die Ergebnisse der Härte- und Leitfähigkeitsmessungen sind in Tabelle 3 und in Tabelle 4 dargestellt. Die elektrische Leitfähigkeit aller Proben steigt im Verlauf der Ausscheidungsglühung an. Die Härte steigt ebenfalls an, erreicht bei den 500°C-Proben nach ca. 90-150min ein Maximum und beginnt anschließend zu sinken.

Tabelle 3: Gemessene Härte und elektrische Leitfähigkeit der bei 400°C wärmebehandelten Proben.

400°C	Legierung 1		Legierung 2		Legierung 3	
	Glühzeit in min	κ in MS/m	Härte in HV	κ in MS/m	Härte in HV	κ in MS/m
5	14,23	96	13,00	104	14,87	166
15	15,23	108	14,61	114	16,04	163
30	15,55	108	14,89	115	16,32	166
45	15,91	116	15,59	135	15,94	147
60	16,15	116	15,57	119	15,85	144
90	16,50	124	15,76	127	18,11	173
135	16,90	127	16,11	128	19,00	201
210	17,41	138	16,25	124	18,54	186
300	17,70	139	17,02	140	18,81	176
450	18,24	156	18,17	161	19,38	198
600	18,39	156	17,14	150	18,74	174
900	19,13	156	17,72	150	20,36	209

Tabelle 4: Gemessene Härte und elektrische Leitfähigkeit der bei 500°C wärmebehandelten Proben.

500°C	Legierung 1		Legierung 2		Legierung 3	
	Glühzeit in min	κ in MS/m	Härte in HV	κ in MS/m	Härte in HV	κ in MS/m
1	14,98	120	14,42	124	13,60	198
2	15,93	142	15,37	137	17,48	197
5	16,62	151	16,75	165	17,01	174
10	18,03	173	17,35	169	18,57	201
15	19,10	194	18,33	195	19,83	213
22	18,40	199	17,60	188	18,87	208
30	19,32	213	18,27	192	18,86	203
45	20,60	221	19,10	196	19,59	219
60	21,25	221	20,68	228	20,54	225
90	22,17	230	21,01	232	21,06	231
150	23,03	224	22,26	243	22,61	254
210	23,77	222	22,53	247	22,73	248
300	24,20	218	23,70	234	23,44	235

4.3.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die kleinsten, gerade noch identifizierbaren Ausscheidungsteilchen, hatten einen Durchmesser von 10nm. Oberhalb des Radius von 100nm kamen nur vereinzelt große Ausscheidungsteilchen an Korngrenzen vor.

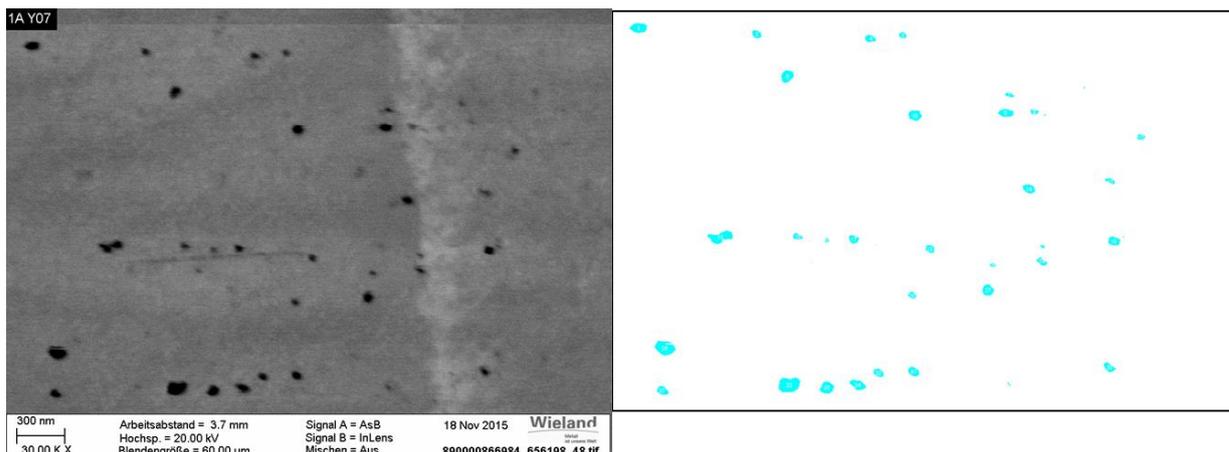


Abbildung 20: Links rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Probe der Legierung 1 (1h/1000°C; Abschrecken in Wasser; 30min/500°C), rechts mit IImageJ markierte Ausscheidungsteilchen desselben Bildes.

Die Auswertung der Aufnahmen von Legierung 1 ergab, dass sich die Größenverteilung der Ausscheidungsteilchen innerhalb des untersuchten Spektrums von 10nm-100nm von Probe zu Probe nicht signifikant unterscheidet (siehe Abbildung 21). Ein schrittweises Wachstum der Teilchen hin zu größeren Durchmessern konnte nicht festgestellt werden.

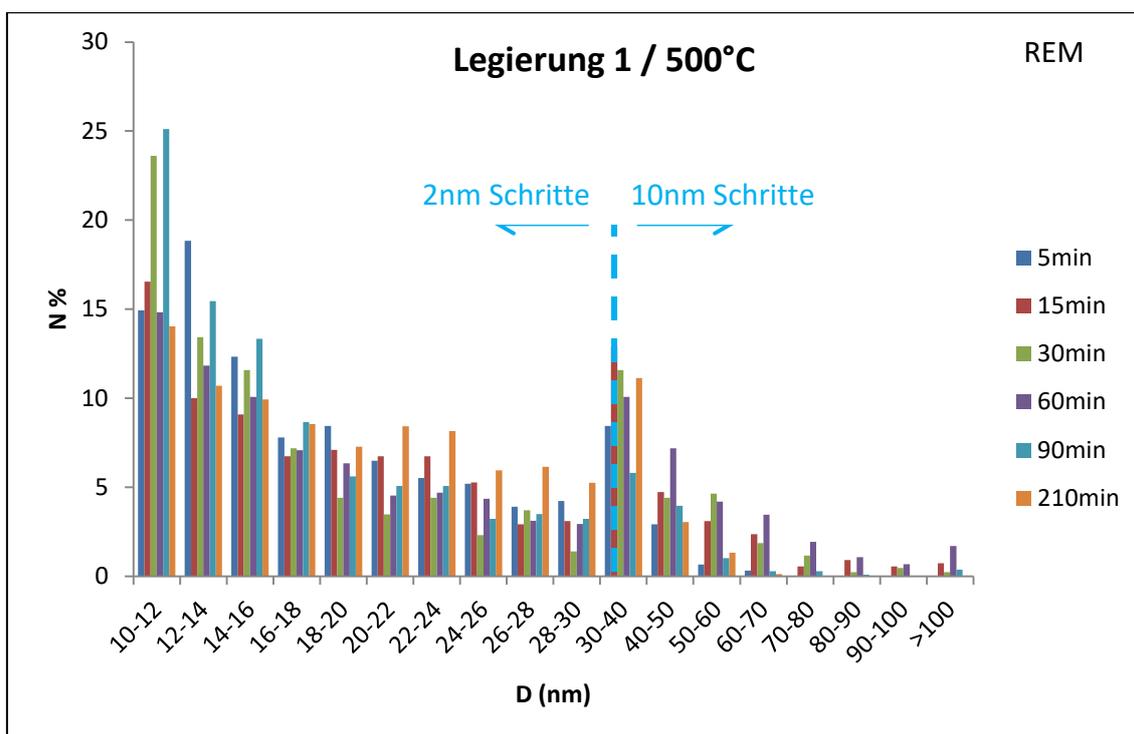


Abbildung 21: Größenverteilung der Ausscheidungsteilchen verschieden lang bei 500°C ausgelagerter Proben der Legierung 1. N% bezieht sich auf die Gesamtzahl der je Probe gefundenen Teilchen. Auf eine Tabelle mit N wird verzichtet, da je Probe unterschiedlich viele Aufnahmen zur Verfügung standen.

Daraufhin wurden einzelne Proben der Glühtemperatur 400°C und der Legierungen 2 und 3 untersucht. Diese Untersuchungen bestätigten den bei Legierung 1 gemachten Befund. Auf weitere REM-Untersuchungen wurde verzichtet.

4.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Mittels TEM wurde die Größenverteilung der Ausscheidungspopulation bei ausgewählten Proben festgestellt. Die untersuchte Fläche A, die darin festgestellte Partikelanzahl n und die Partikeldichte n/A sind in Tabelle 5 dargestellt. Die Partikeldichte bewegt sich bei allen Proben in einem bemerkenswert engen Rahmen von ca. 1900-3400 $1/\mu\text{m}^2$.

Tabelle 5: Partikelanzahl n und untersuchte Fläche A der TEM-Proben.

	Legierung 1			Legierung 3		
	5min / 400°C	1 min / 500°C	1,5h / 500°C	5min / 400°C	1 min / 500°C	1,5h / 500°C
n [-]	548	1377	648	333	2134	636
A [nm^2]	236963	717585	312572	96900	654686	251911
n/A [$1/\mu\text{m}^2$]	2313	1919	2073	3437	3260	2525

Sowohl bei Legierung 1, als auch bei Legierung 3 sinkt die durchschnittliche Teilchengröße mit zunehmender Auslagerungsdauer geringfügig (siehe lila Pfeile in Abbildung 22). Diese unerwartete Beobachtung wird später diskutiert. Bei Legierung 3 kann nach 1,5h Glühdauer eine bimodale Ausscheidungsverteilung mit einer neuen Teilchenpopulation mit 1-2nm Durchmesser festgestellt werden (vgl. lila Kreis in Abbildung 22).

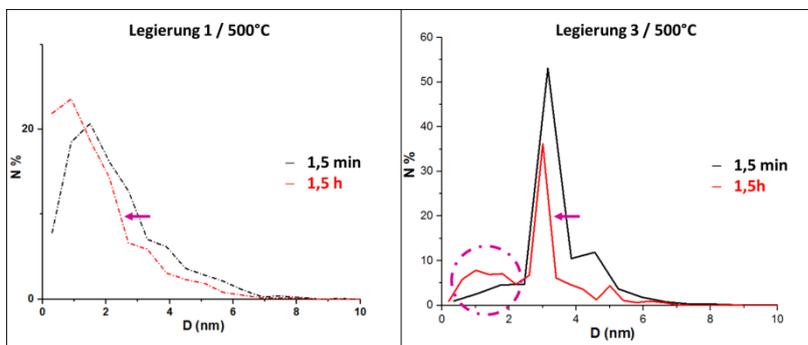


Abbildung 22: Einfluss der Glühdauer t auf die im TEM ermittelte Größenverteilung der Ausscheidungsteilchen bei Legierung 1 und 3 (1h/1000°C; Abschrecken in Wasser; t/500°C).

Der Einfluss des Kobalts auf die Partikeldichte ist durchwegs positiv. Alle drei kobalthaltigen Zustände weisen eine höhere Partikeldichte auf, als die nicht-kobalthaltigen Zustände. Bei 5min/400°C bewirkt das Kobalt keine Veränderung des durchschnittlichen Partikeldurchmessers. Sowohl bei 1min/500°C, als auch bei 1,5h/500°C bewirkt das Kobalt einen größeren Teilchendurchmesser (siehe lila Pfeile in Abbildung 23).

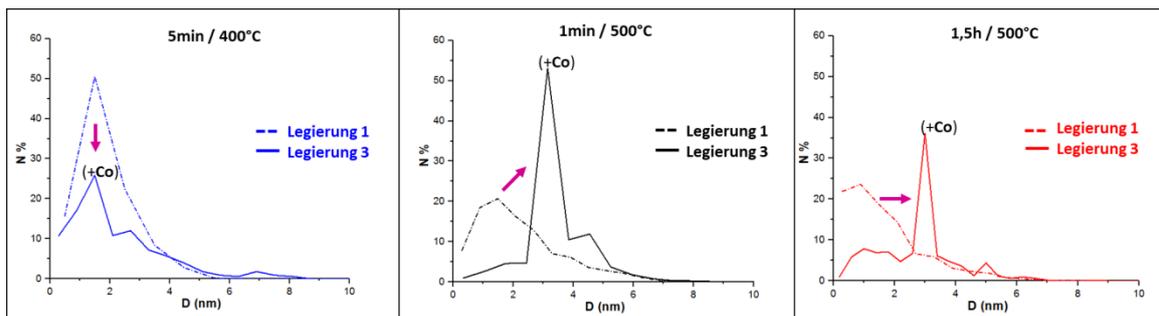


Abbildung 23: Einfluss des Kobalts auf die im TEM ermittelte Größenverteilung der Ausscheidungsteilchen bei Legierung 1 und 3 (1h/1000°C; Abschrecken in Wasser; t/500°C).

Eine Temperaturerhöhung bei gleichzeitiger Verkürzung der Glühdauer bewirkt bei beiden Legierungen eine geringfügige Senkung der Partikelanzahl. Bei Legierung 1 bleibt die durchschnittliche Partikelgröße gleich. Bei Legierung 3 hingegen bewirkt dieselbe Veränderung eine Erhöhung der Partikelgröße.

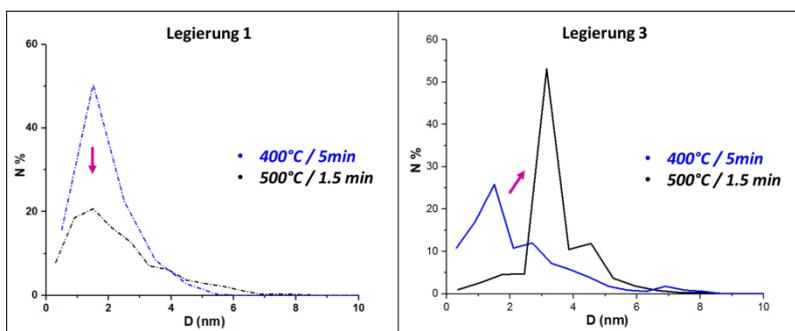


Abbildung 24: Einfluss der Glühtemperatur und -dauer auf die im TEM ermittelte Größenverteilung der Ausscheidungsteilchen bei Legierung 1 und 3 (1h/1000°C; Abschrecken in Wasser; t/500°C).

4.3.4 Atomsondentomographie

Die Atomsondentomographie ergab, dass die Ausscheidungsteilchen der untersuchten Probe eine kartoffelförmige, annähernd sphärische Form besitzen. Eine stark ellipsoide Form / Linsenform kann ausgeschlossen werden. Es ist keine gemeinsame Orientierung der Partikel erkennbar.

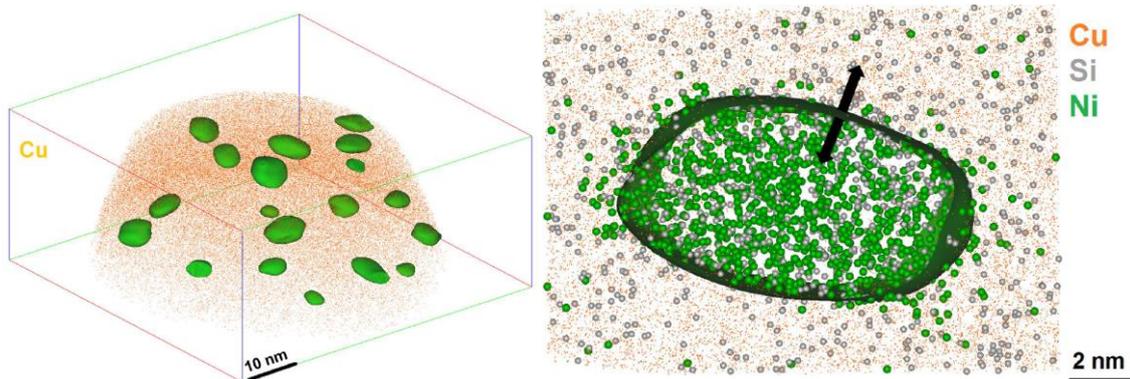


Abbildung 25: 3D-Atomsondentomographie einer lösungsgeglühten und ausgelagerten Probe mit $w\%(\text{Si})=1,8$; $w\%(\text{Ni})=1,4$; Rest Cu. Die grün markierten Ausscheidungspartikel haben eine annähernd sphärische bis leicht ellipsoide Form.

4.4 Interpretation der Untersuchungsergebnisse

Interpretation der Härte- und Leitfähigkeitsmessung

Die elektrische Leitfähigkeit nimmt während der Ausscheidungsglühung zu. Die Härte nimmt ebenfalls zu, erreicht teilweise lokale Maxima und beginnt nach dem Erreichen des globalen Maximums wieder zu sinken. Diese Beobachtungen sind konsistent mit denjenigen aus der Literatur (vgl. Kapitel 2.5.3).

Interpretation der REM-Untersuchung

Die im REM beobachtbaren Teilchendurchmesser innerhalb der Spannbreite 10nm - 100nm erfahren während der Auslagerungsglühung keine signifikante Veränderung. Gleichzeitig wurde im vorangegangenen Abschnitt eine erhebliche Härte- und Leitfähigkeitszunahme beobachtet. Die härtewirksamen Partikel sind also vermutlich kleiner als 10nm Durchmesser und im REM nicht beobachtbar.

Interpretation der TEM-Untersuchung

Die Ergebnisse der TEM-Untersuchungen sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Konsistente Effekte sind:

- Eine Glühdauererhöhung senkt den durchschnittlichen Partikeldurchmesser.
- Die Kobaltzugabe erhöht die Partikelanzahl.
- Eine Temperaturerhöhung senkt die Partikelanzahl.
- Die Partikeldichte ist bei allen Proben ähnlich hoch.

Die Senkung der Partikelanzahl bei Glühdauererhöhung wäre als Indiz für Coarsening zu werten, jedoch sinkt gleichzeitig der Partikeldurchmesser. Andernfalls könnte es sein, dass sich die nanometergroßen Ausscheidungsteilchen auf Kosten der größeren, im REM beobachteten Ausscheidungsteilchen auflösen. Andererseits nimmt die Härte bei den untersuchten Glühdauern noch zu – das ist ein Indiz gegen die Coarsening-These. Eine schlüssige Interpretation kann hier nicht gegeben werden. Die Zuverlässigkeit der TEM-Untersuchung als solches muss daher in Zweifel gezogen werden.

Tabelle 6: Ergebniszusammenfassung der TEM-Untersuchungen.

	Veränderung	Konstante	Zielgrößen	
			Partikelanzahl	Durchschnittlicher Partikeldurchmesser
unabhängige Variablen	Erhöhte Glühdauer	Legierung 1	<i>k.V.</i>	<i>sinkt</i>
		Legierung 3	<i>sinkt</i>	<i>sinkt</i>
	Kobaltzugabe	5min / 400°C	<i>steigt</i>	<i>k.V.</i>
		1,5min / 500°C	<i>steigt</i>	<i>steigt</i>
		1,5h / 500°C	<i>steigt</i>	<i>steigt</i>
	Erhöhte Temperatur (bei geringerer Glühdauer)	Legierung 1	<i>sinkt</i>	<i>k.V.</i>
		Legierung 3	<i>sinkt</i>	<i>steigt</i>

Kobaltzugabe bewirkt eine höhere Partikelanzahl und in zwei Fällen auch einen steigenden Partikeldurchmesser. Das ist ein Indiz für eine höhere Keimbildungsrate und generell höhere Triebkräfte bei Kobaltzugabe zu werten.

Bei erhöhter Temperatur und geringerer Glühdauer wird eine Senkung der Partikelanzahl und ein gleich bleibender bis steigende Partikeldurchmesser beobachtet. Dieses Ergebnis kann sinnvoll interpretiert werden, da das Keimwachstum stärker von der Temperatur abhängt als die Keimbildung. Bei Legierung 3 ist dieser Effekt offenbar stärker als bei Legierung 1. Das lässt ebenfalls auf höhere Triebkräfte bei Legierung 3 schließen.

Die Schwankungsbreite der Partikeldichte ist trotz sehr unterschiedlicher Wärmebehandlung der Proben erstaunlich niedrig. Das ist ein Indiz dafür, dass bei den untersuchten Proben die Keimbildung bereits abgeschlossen war.

Interpretation der Atomsondentomographie

Die Morphologie von Ausscheidungsteilchen wird zum einen vom Gitter der Ausscheidungsphase und zum anderen vom Gitter und den Gitterdefekten der Matrixphase bestimmt. Es ist nicht bekannt, inwieweit die hier untersuchte Probe dieselbe Ausscheidungsphase hat wie Legierungen 1-3. Entscheidend ist jedoch, dass die Matrixphase weitgehend derjenigen ähnlich ist, die auch bei den Legierungen 1-3 zu erwarten ist. Das ist durch die thermomechanische Historie der Probe gewährleistet. Es kann also davon ausgegangen werden, dass auch Ausscheidungspartikel der

Legierungen 1-3 eine annähernd sphärische Form besitzen und ohne gemeinsame Orientierung im Gitter verteilt sind.

4.5 Diskussion

4.5.1 Wechselwirkungen zwischen Gefüge und Makro-Zielgrößen

Zur Bestimmung von Wechselwirkungen zwischen Mikro-Zielgrößen und Makro-Zielgrößen wurde eine lineare Regressionsanalyse mit den in Tabelle 7 zusammengestellten experimentellen Untersuchungsergebnissen durchgeführt. Der Phasenanteil φ wurde aus Partikeldichte und Teilchendurchmesser als Flächenanteil sphärischer Ausscheidungsteilchen mit der Formel $\varphi = \frac{n}{A} \pi \left(\frac{D}{2}\right)^2$ berechnet.

Tabelle 7: Ausgangstabelle für die lineare Regressionsanalyse.

	Legierung 1			Legierung 3		
	5min / 400°C	1 min / 500°C	1,5h / 500°C	5min / 400°C	1 min / 500°C	1,5h / 500°C
n/A [1/μm ²]	2313	1919	2073	3437	3260	2525
D [nm]	1,7	1,7	1,4	2	3,2	3
φ [A/A]	0,005	0,004	0,003	0,011	0,026	0,018
HV	96	120	230	166	198	231
κ [MS/m]	14,23	14,98	22,17	14,87	13,6	21,06

Aus den drei Mikro-Zielgrößen Partikeldichte n/A, durchschnittlicher Partikeldurchmesser D und Phasenanteil φ und den Makro-Zielgrößen Härte und elektrische Leitfähigkeit wurden sechs lineare Regressionsfunktionen ermittelt. Aus diesen wurde das Bestimmtheitsmaß R^2 analog zu Abbildung 26 bestimmt. Je näher das Bestimmtheitsmaß an 1 liegt, umso höher ist die Wechselwirkung der untersuchten Zielgrößen.

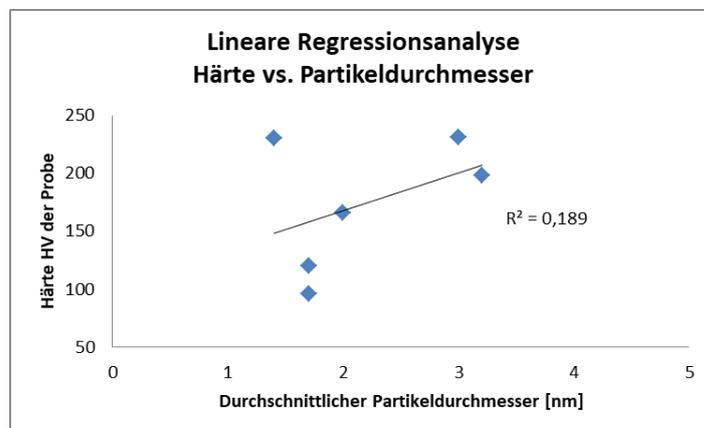


Abbildung 26: Beispiel einer linearen Regressionsanalyse zur Bestimmung von Wechselwirkungen zwischen Partikeldurchmesser und Härte.

Zwischen den Zielgrößen konnten nur sehr schwache Wechselwirkungen festgestellt werden. Der durchschnittliche Teilchendurchmesser korreliert schwach mit der Härte und die Partikeldichte korreliert ebenso schwach mit der elektrischen Leitfähigkeit. Die anderen Zielgrößen haben keine Wechselwirkung zueinander. Der Phasenanteil korreliert ebenfalls schwach mit der Härte – das liegt aber daran, dass bereits eine Korrelation mit dem Durchmesser vorliegt.

Tabelle 8: Ergebnistabelle der Linearen Regressionsanalyse.

Bestimmtheitsmaß R^2		Makro-Zielgrößen	
		Härte	elektr. Leitfähigkeit
Mikro-Zielgrößen	Durchmesser	0,19	0,01
	Partikeldichte	0,04	0,17
	Phasenanteil	0,19	0,04

Der Grund für die Schwäche der gefundenen Korrelationen ist v.a. darin zu sehen, dass es metallphysikalisch gesehen äußerst unwahrscheinlich ist, dass ein tatsächlicher linearer Zusammenhang zwischen den Zielgrößen besteht. Die lineare Regressionsanalyse weist jedoch auf das grundsätzliche Vorhandensein oder nicht-Vorhandensein von Wechselwirkungsbeziehungen hin.

Daher gilt als gesichert, dass der Einfluss des Teilchendurchmessers auf die Härte größer ist als der der Partikeldichte. Ebenso ist für die elektrische Leitfähigkeit eher die Partikeldichte als der Teilchendurchmesser und der Phasenanteil ausschlaggebend. Gerade letzteres ist überraschend, geht doch der Martition-Ansatz von einer Korrelation zwischen Phasenanteil und elektrischer Leitfähigkeit aus. Dies ist als Indiz für eine hohe Bedeutung des *scattering*-Effekts zu werten.

4.5.2 Untersuchungsmethoden

Im Hinblick auf die Bestimmung von Ausscheidungspopulationen haben sich die REM-Untersuchungen nicht bewährt. Das liegt daran, dass die Größe der härtewirksamen Ausscheidungsteilchen unterhalb der Beobachtungsschwelle des verwendeten REM ist. Auch wenn die Partikel beobachtbar gewesen wären, so hätte die unzureichende Qualität der Aufnahmen verlässliche Ergebnisse verhindert. Die Probenpräparation war hier die entscheidende Hemmschwelle. Das ist insofern bemerkenswert, als dass die Probenpräparation von einem akkreditierten und auf Kupferlegierungen spezialisierten Labor durchgeführt worden ist. Für weitere Projekte gilt es dies zu beachten, das durchführende Labor im Hinblick auf Eignung zur Präparation der spezifischen Proben auszuwählen und die Möglichkeit des Scheiterns der Probenpräparation einzukalkulieren.

Die TEM-Untersuchungen hinterlassen einen ambivalenten Eindruck. Auf der einen Seite liefern sie detailreiche Informationen über die Ausscheidungspopulation verschiedener Werkstoffzustände. Andererseits sind die Untersuchungsergebnisse nicht immer konsistent und erklärbar, was Zweifel im Hinblick auf die Zuverlässigkeit der Ergebnisse aufkommen lässt. In jedem Fall muss den Ergebnissen ein größerer Fehlerbalken zugestanden werden. Aufgrund des größeren Fehlerbalkens ist deren Nutzbarkeit im Hinblick auf Parameterwahl für die Kinetik-Simulation in Zweifel zu ziehen. Reduziert man beispielsweise die TEM-Untersuchung der Probe Leg.3/1min/500°C auf die Aussage, dass der mittlere Partikeldurchmesser zwischen 2,5nm – 4,0nm liegt, so ist diese allenfalls für die ungefähre Validierung der Kinetik-Simulation nutzbar. Würde man mit umgeformten Proben arbeiten, so stiege die Unsicherheit der Beobachtungen noch weiter und es ist fragwürdig, inwieweit TEM-Untersuchungen dann sinnvoll sind.

Die Erwartungen in die Atomsondentomographie wurden dagegen erfüllt. Die Morphologie und Orientierung der Partikel in einer nicht-umgeformten, versetzungsarmen Matrix konnte erfolgreich bestimmt werden. In dem hier untersuchten Fall war aus den Aufnahmen auch die ungefähre mittlere Größe der Ausscheidungspartikel zu ermitteln. Die Anzahl der beobachteten Partikel ist zwar sehr viel geringer als bei einer TEM-Untersuchung, aus statistischen Gründen trifft man allerdings mit ordentlicher Wahrscheinlichkeit innerhalb des Fehlerbalkens der TEM-Untersuchung. Als Fazit lässt sich sagen, dass der Einsatz der Atomsondentomographie zur Bestimmung der Orientierungsverteilung und Morphologie zu empfehlen ist und auch zur Bestimmung einer ungefähren Partikelgröße des Ausscheidungszustandes geeignet ist. Damit wird im Falle von Ausscheidungsteilchen der Größenklasse 1-10nm die Untersuchung im REM und im TEM obsolet.

Die Untersuchungen der mechanischen und elektrischen Eigenschaften waren geeignet, um die für Parameterwahl und Validierung notwendigen Informationen zu gewinnen und müssen nicht diskutiert werden.

4.6 Fazit der experimentellen Arbeiten

Fazit der Härte- und Leitfähigkeitsmessung

Das Ziel, den Einfluss der Legierungszusammensetzung, Temperatur und Glühdauer auf die Zielgrößen Härte und elektrische Leitfähigkeit zu quantifizieren, wurde erreicht.

Fazit der REM-Untersuchungen

Das Ziel, die Veränderung des Phasenanteils und der Größenverteilung der härtewirksamen Ausscheidungsteilchen im REM zu quantifizieren, wurde nicht erreicht. Die härtewirksamen Ausscheidungsteilchen sind kleiner als 10nm Durchmesser.

Fazit der TEM-Untersuchung

Kobalt steigert die Keimbildungsrate und die thermodynamische Triebkraft der Ausscheidungsbildung. Die Keimbildung ist bei Cu-(Co-)Ni-Si Legierungen bereits nach wenigen Minuten Glühdauer abgeschlossen. Die Aussagekraft der TEM-Untersuchungen muss jedoch kritisch hinterfragt werden, da keine schlüssige Erklärung für das Sinken von Partikeldurchmesser und Partikeldichte im Zuge der Glühbehandlung gefunden werden konnte. Gegen die Coarsening-These spricht, dass die untersuchten Proben sich vor dem Härtepeak befinden. Da die Teilchengröße nicht mit der Härte korreliert, konnte der kritische Teilchenradius nicht experimentell festgestellt werden.

Fazit der Atomsondenuntersuchung

Bei der Kinetik-Simulation kann von annähernd sphärischer Morphologie der Ausscheidungsteilchen und deren orientierungsloser Verteilung im Metallgitter ausgegangen werden.

5 Kinetik-Simulation von Cu-(Co-)Ni-Si Legierungen

5.1 Planung

5.1.1 Ziele der Kinetik-Simulation

Ziel der hier durchgeführten Kinetik-Simulation ist der Erwerb wissenschaftlicher Erkenntnisse über die Vor- und Nachteile verschiedener im Kontext der Kinetik-Simulation gängiger Methoden. Dazu werden zunächst Arbeitshypothesen auf Grundlage des aktuellen Standes der Technik formuliert. Zur Beantwortung der Hypothesen wird ein bisher noch nicht kinetisch simuliertes Legierungssystem für eine exemplarische Kinetik-Simulation mit allen ihren Teilschritten herangezogen.

5.1.2 Arbeitshypothesen

H1: Das General-Broken-Bond Modell ist zur Bestimmung der Grenzflächenenergien im Cu-(Co)-Ni-Si Legierungssystem geeignet.

In Kapitel 2.4.3 „Unsicherheitsfaktoren bei Kinetik-Simulation“ wird als eine der größten Herausforderungen bei Kinetik-Simulation die Bestimmung der Grenzflächenenergien genannt. In Kapitel 2.1.5 „Grenzflächenenergie“ wird als rechnerische Methode zur Bestimmung der Grenzflächenenergie das General-Broken-Bond Modell vorgestellt. In Kapitel 2.4 „Literatur zur Methodik der Kinetik-Simulation“ wird auch die Anwendung von iterativen und trial-and-error Vorgehensweisen gezeigt. Die Frage, welche Vorgehensweise unter Kosten/Nutzenabwägung die favorisierte ist, bleibt unbeantwortet. Die Hypothese H1 gilt als bestätigt, wenn die Grenzflächenenergien aus dem GBB-Modell ohne Anpassung in die Kinetik-Simulation einfließen können.

H2: Unabhängige Parameter, deren Bestimmung aus Literatur, direkter experimenteller Beobachtung oder analytischer Berechnung nicht möglich ist, können durch numerische Verfahren angenähert werden.

Unter den unabhängigen Parametern, deren Werte im Vorfeld der Simulation bestimmt werden müssen, sind auch solche zu finden, zu denen kaum Literaturdaten vorliegen und auch eine anderweitige Bestimmung durch Beobachtung oder Berechnung nicht möglich ist. Anwender sind in diesen Fällen auf Schätzungen basierend auf indirekten Beobachtungen angewiesen – oder sie bestimmen den Parameter durch schrittweise Annäherung von Berechnungsergebnis und Versuch. Diese Methode wurde im Kontext

der Kinetik-Simulation bisher nicht dokumentiert. Der Grund hierfür mag an ihrer geringen Beliebtheit im wissenschaftlichen Kontext liegen. Andererseits stellt dieses Verfahren häufig die einzige Möglichkeit der Parameterbestimmung dar und ist allemal der Schätzung vorzuziehen. Die Hypothese gilt als bestätigt, wenn mit Hilfe eines numerischen Annäherungsverfahrens bestimmte Parameter sich als metallphysikalisch sinnvoll erweisen.

H3: Die Ausscheidungshärtung von Cu-(Co)-Ni-Si Legierungen kann durch Kinetik-Simulation deskriptiv abgebildet werden.

Der bisherige Einsatz von Kinetik-Simulation zur deskriptiven Abbildung des Ausscheidungsvorgangs wurde für unterschiedlichen Legierungsgruppen in Kapitel 2.4.2 "Deskriptive Arbeiten" dargestellt. Bisher wurde Kinetik-Simulation bei Cu-(Co)-Ni-Si Legierungen nicht eingesetzt. Es ist nicht bekannt, ob diese Legierungsgruppe mit den in Kapitel 2.1 „Modellierung des Ausscheidungsvorgangs“ dargestellten Modellen abgebildet werden kann. Im ersten Schritt sollte daher die Eignung der relevanten Modelle zur Beschreibung der Ausscheidungshärtung von Cu-(Co)-Ni-Si Legierungen geprüft werden. Die Hypothese H2 gilt als bestätigt, wenn die Standardabweichung der berechneten und der experimentell ermittelten Härte über die gesamte Ausscheidungsglühung hinweg weniger als 20 HV (~ 10% der Härte ausgeschiedener Cu-Ni-Si Legierungen) beträgt.

H4: Die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit von Cu-(Co)-Ni-Si Legierungen während des Ausscheidungsvorgangs kann mit dem Martition-Ansatz nicht zutreffend abgebildet werden.

Die aktuellen Versionen der kommerziell verfügbaren, in Kapitel 2.3 „Simulationssoftware“ vorgestellten Kinetik-Simulationstools beinhalten keine Modelle für die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit. In der Literatur konnten keine Beispiele gefunden werden, in denen die elektrische Leitfähigkeit einer Legierung mit dem Output einer Ausscheidungssimulation berechnet wurde. Es ist nicht bekannt, ob die etablierten Modelle hierfür eingesetzt werden können. Die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit ist jedoch gerade für die Entwicklung leistungsfähiger Steckverbinderlegierungen von großem Interesse.

In Kapitel 2.2.2 ist der Ansatz von Martition und seine Probleme dargestellt. Aufgrund der Unzulänglichkeiten des Martition-Ansatzes wird vermutet, dass dieser Ansatz nicht dazu geeignet ist, die elektrische Leitfähigkeit einer ausscheidungsfähigen Legierung zu modellieren. Die Hypothese H4 gilt als bestätigt, wenn die Standardabweichung der berechneten und der experimentell ermittelten elektrischen Leitfähigkeit über die

gesamte Ausscheidungsglühung hinweg mehr als 12 MS/m (~20% der Leitfähigkeit von OFE-Cu) beträgt.

H5: Die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit von Cu-(Co)-Ni-Si Legierungen im Zuge des Ausscheidungsvorgangs kann mit einem semi-empirischen Modell, das mit Konzentrationen von Fremdelementen in der Matrix arbeitet, zutreffend abgebildet werden.

Die Unzulänglichkeiten des Martition-Ansatzes beruhen auf der Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen ausgeschiedenem Phasenanteil und elektrischer Leitfähigkeit der Legierung. Dies ist metallphysikalisch offensichtlich eine Fehlannahme (vgl. Kapitel 2.2.2). Die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit aus der Konzentration von Fremdelementen in der Matrix und die Annahme eines anderen als linearen Zusammenhangs wäre möglicherweise ein besser zutreffender Ansatz. Ein solches semi-empirisches Modell müsste zunächst entwickelt werden, könnte jedoch besser zutreffen als der Martition-Ansatz. Die Hypothese H5 gilt als bestätigt, wenn die Standardabweichung der berechneten und der experimentell ermittelten elektrischen Leitfähigkeit über die gesamte Ausscheidungsglühung hinweg weniger als 6 MS/m (~10% der Leitfähigkeit von OFE-Cu) beträgt.

H6: Mit Kinetik-Simulation kann der Prozessweg von Cu-(Co)-Ni-Si Legierungen innerhalb eines großen Parameterfeldes mit wesentlich geringerem Aufwand als für experimentelle Arbeiten erforderlich, optimiert werden.

Die Voraussetzung für den Einsatz von Kinetik-Simulation in der Industrie ist zum einen ihre Effektivität (=prädiktive Aussagekraft) und zum anderen ihre Effizienz im Vergleich zu klassischen Methoden. In Kapitel 2.4.2 „Prädiktive Arbeiten“ werden mehrere Beispiele für die prädiktive Anwendung von Kinetik-Simulation gezeigt. Die Bewertung der prädiktive Aussagekraft dieser Methode bei Cu-(Co)-Ni-Si Legierungen würde den Rahmen dieser Arbeit übersteigen. Gänzlich unbeantwortet ist derzeit die Frage nach der Effizienz ihres Einsatzes im Vergleich zu traditionellen Methoden zur Prozessoptimierung. Es wird häufig eine hohe Einsparung im Vergleich zur rein experimentellen Vorgehensweise postuliert, doch der Nachweis fehlt bisher. Die Hypothese gilt als bestätigt, wenn der Aufwand für die Untersuchung eines fertigungsrelevanten Parameterfeldes 50% des Aufwands der rein experimentellen Methode nicht übersteigt.

5.1.3 Festlegung der Simulationsmethoden

Zur Kinetik-Simulation wird ein Modell zur gleichzeitigen Simulation von klassischer Keimbildung, Keimwachstum und Coarsening verwendet (vgl. Kapitel 2.1). Zur Berechnung der Festigkeit wird ein für versetzungsarme Zustände geeignetes, vergleichsweise einfaches Verfestigungsmodell verwendet (vgl. Kapitel 2.2.1). Gearbeitet wird mit der PanPrecipitation Software der Version 2017.1 von Computherm LLC.

5.1.4 Festlegung der Simulationsbedingungen

Die Zielgrößen der Simulation sind Gefügemerkmale (Partikelgrößenverteilung, Anzahldichte etc.) und Makroeigenschaften (elektrische Leitfähigkeit und Härte). Die unabhängigen Variablen sind in Kapitel 5.4 dargestellt. Prozessgrößen sind Temperatur und Zeit. Ausgehend von homogenisierten, einphasigen Startgefügen und einer isothermen Wärmebehandlung bei 400°C, bzw. 500°C entsprechend den Auslagerungsbedingungen aus dem experimentellen Teil der Arbeit wurde eine Aufheizrampe der Dauer 45s hinzugefügt. In Voruntersuchungen mit an Versuchsobjekten befestigten Thermoelementen wurde die Aufheizrampe im verwendeten Ofen ermittelt und anschließend für die Simulation verwendet.

5.2 Vorgehen

Das Vorgehen in dieser Arbeit lehnt sich an die in Kapitel 2.4.1 beschriebene Vorgehensweise von (Kozeschnik 2013) an.

Die Problembeschreibung ist mit der Zielsetzung und den Hypothesen festgelegt. Der Abstraktionsgrad ist ebenfalls im vorausgehenden Abschnitt definiert worden. Im nächsten Schritt wird die in dieser Arbeit verwendete Software unter Abwägung des Nutzwerts festgelegt. Es verbleibt die Formulierung eines geeigneten Modells für die elektrische Leitfähigkeit und die praktische Umsetzung eines numerischen Annäherungsalgorithmus, sodass er mit der Software verwendet werden kann.

Im nächsten Teil werden die unabhängigen Parameter bestimmt. Die Parameterwahl erfolgt in der Priorität absteigend aus Literatur, direkter experimenteller Beobachtung, analytischer Berechnung, numerischer Annäherung und Schätzung. Die Reihenfolge der Parameterbestimmung ist mit absteigendem metallphysikalischer Fundiertheit Thermodynamik, Kinetik, Verfestigung, Leitfähigkeit und endet mit Sensitivitätsanalyse und numerischer Optimierung.

Anschließend werden die Versuchslegierungen aus Abschnitt 4 simuliert und die berechneten Ergebnisse werden mit den Versuchsergebnissen verglichen. Aus der Interpretation der Berechnungsergebnisse werden Schlussfolgerungen über die Parameterwahl gezogen und diese schließlich diskutiert.

Im darauf folgenden Abschnitt ist der Leitfaden für Kinetik-Simulation in der Industrie zu finden.

5.3 **Ergebnis: Software und Modelle**

5.3.1 **Softwareauswahl anhand einer Nutzwertanalyse**

Ziel der Nutzwertanalyse ist die Auswahl eines geeigneten Softwarepakets für die Kinetik-Simulation.

Bildung der Auswahlkriterien

Modellrelevante Kriterien sind die Eignung der jeweils implementierten Keimbildungs-, Keimwachstums-, Verfestigungs-, und Leitfähigkeitsmodelle, die Anzahl implementierter auswählbarer Modelle und die Implementierbarkeit benutzerspezifischer Modelle. Weiters sind die Einstellungsmöglichkeiten in Modellen und Software und die Darstellungsmöglichkeiten der Ergebnisse relevante Kriterien. Zusätzlich werden die Bedienbarkeit und die räumliche Nähe des Supports als Kriterium gewählt.

Gewichtung der Auswahlkriterien

Die Auswahlkriterien werden mit der Methode des paarweisen Vergleichs gewichtet. Die Gewichtung erfolgt in den drei Stufen wichtiger/gleich wichtig/weniger wichtig (siehe Tabelle 9).

Tabelle 9: Paarweiser Vergleich der Auswahlkriterien für die Kinetik-Simulationssoftware. 3= Zeilenkriterium wichtiger als Spaltenkriterium. 2=Zeilenkriterium gleich wichtig wie Spaltenkriterium. 1=Zeilenkriterium weniger wichtig als Spaltenkriterium.

Kriterium	A)	B)	C)	D)	E)	F)	G)	H)	I)	J)
A) Eignung des Keimbildungsmodells		3	3	3	3	3	3	3	3	3
B) Eignung des Keimwachstumsmodells	1		2	2	3	3	3	3	3	1
C) Eignung des Verfestigungsmodells	1	2		3	2	1	1	2	3	1
D) Eignung des Leitfähigkeitsmodells	1	2	1		2	1	1	1	3	1
E) Anzahl implementierter Modelle	1	1	2	2		1	1	1	3	1
F) Darstellung der Ergebnisse	1	1	3	3	3		2	2	3	1
G) Einstellungsmöglichkeiten	1	1	3	3	3	2		1	3	1
H) Bedienbarkeit	1	1	2	3	3	2	3		3	1
I) Support räumlich in der Nähe	1	1	1	1	1	1	1	1		1
J) Implementierbarkeit eigener Modelle	1	3	3	3	3	3	3	3	3	

Die Eignung des Keimbildungsmodells ist für die Ausscheidungssimulation bei Cu-(Co-)Ni-Si Legierungen das wichtigste Kriterium, da sich bei dieser Legierungsgruppe innerhalb kürzester Zeitspannen Makroigenschaften des Werkstoffs verändern und die Keimbildung den wichtigsten Einfluss darauf hat. Die Implementierbarkeit eigener Modelle folgt knapp dahinter, da diese wichtiger ist als die Frage nach den implementierten Default-Modellen für Keimwachstum, Verfestigung und Leitfähigkeit. Sollte ein relevantes Modell nicht in der Software implementiert sein, so kann es selbst eingefügt werden, wie es in hier im Fall des Leitfähigkeitsmodells geschieht. Die Modelle für Keimwachstum, Verfestigung und Leitfähigkeit bedingen sich teilweise gegenseitig, sodass sie als gleich wichtig eingestuft werden. Für industrielle Anwender ist die Bedienbarkeit, Darstellbarkeit der Ergebnisse und die Art und Weise, wie man Einstellungen in den Modellen und der Software vornehmen kann, von zentraler Bedeutung und u.a. wichtiger als die metallphysikalische Grundlage der Verfestigungsmodelle. Weniger wichtig sind die Anzahl implementierter Modelle und die räumliche Nähe des Supports. Die Ergebnisse des paarweisen Vergleichs sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Ergebnisse des paarweisen Vergleichs der Auswahlkriterien. Die Spalte Punktzahl entspricht der Summe aller Spalten je Zeile in Tabelle 9. Die Gewichtung ergibt sich aus (Punktzahl – 9) / 2. Beim Kriterium „Support räumlich in der Nähe“ wurde statt der rechnerischen Gewichtung „0“ die Gewichtung „1“ gegeben.

Kriterium	Punktzahl	Gewichtung
1.) Eignung des Keimbildungsmodells	27	9
2.) Implementierbarkeit eigener Modelle	25	8
3.) Eignung des Keimwachstumsmodells	21	6
4.) Darstellung der Ergebnisse	19	5
4.) Bedienbarkeit	19	5
6.) Einstellungsmöglichkeiten	18	4,5
7.) Eignung des Verfestigungsmodells	16	3,5
8.) Eignung des Leitfähigkeitsmodells	13	2
8.) Anzahl implementierter Modelle	13	2
10.) Support räumlich in der Nähe	9	1

Auswahl der Alternativen

Aus den in Kapitel 2.3 vorgestellten Softwaretools für Kinetik-Simulation werden Dictra, MatCalc, PanPrecipitation und TC Prisma als Alternativen ausgewählt. PrecipiCalc wird mangels Referenzen in der Literatur nicht als Alternative berücksichtigt. Andere Softwaretools haben nicht die erwünschte Verbreitung, um als Tool für die industrielle Anwendung in Erwägung gezogen zu werden.

Bewertung der Alternativen

Das am Besten geeignete Keimbildungsmodell ist in MatCalc implementiert, da homogene Keimbildung und der Einfluss von Fehlstellen auf die Keimbildung berücksichtigt werden. PanPrecipitation und TC Prisma haben das standard-CNT-Keimbildungsmodell, Dictra hat dagegen gar keines. Das rigoroseste Keimwachstumsmodell hat Dictra, während die anderen drei Softwaretools gleichermaßen das SFFK-Modell verwenden. MatCalc besitzt das metallphysikalisch ausgereifteste Verfestigungsmodell, welches u.a. auch die Korngröße und nicht-sphärische Ausscheidungsteilchen berücksichtigt. Entsprechend groß ist die Anzahl der Einstellparameter und die Hürde für den industriellen Anwender. PanPrecipitation und TC Prisma verwenden an dieser Stelle Vereinfachungen, welche dennoch im Stande sind die Ausscheidungshärtung mit ausreichender Genauigkeit zu beschreiben. Für den industriellen Anwender können beide Wege trotz spezifischer Vor- und Nachteile gleichermaßen geeignet sein. Bei Dictra ist schon die Anzahl der simulierten Partikel zu gering, um ein Verfestigungsmodell zu nutzen, sodass kein derartiges implementiert ist. Ein Leitfähigkeitsmodell besitzt keines der vier Softwarepakete.

Grundsätzlich weist MatCalc die höchste Anzahl implementierter Modelle auf. Zwischen PanPrecipitation und TC Prisma ist hier kein nennenswerter Unterschied vorhanden. Die umfangreichsten und praktischsten Darstellungsmöglichkeiten hat mit Abstand PanPrecipitation, wenngleich TC Prisma ebenfalls gute Darstellungsmöglichkeiten bietet. Bei der Bedienbarkeit ist PanPrecipitation die am besten aufgebaute Software. Alle Funktionen sind intuitiv angeordnet und lassen sich mit wenigen Klicks erreichen. Sehr nützliche Features sind die grafische Darstellung von Thermodynamik-Datenbanken und ein umfangreiches *User Guide* mit zahlreichen Tutorials. TC Prisma punktet trotz an sich komplizierter Menüführung durch die einfache Replizierbarkeit von Simulationen. Bei MatCalc schlagen die zahlreichen Einstellungsmöglichkeiten negativ auf die Bedienbarkeit durch. Der vom Softwarevertreiber angebotene Bedienungskurs und regelmäßige Praxis sind

Voraussetzungen für eine erfolgreiche Bedienung der Software. Als eigentliche Stärke von PanPrecipitation machen sich die sinnvoll gesetzten Einstellmöglichkeiten bemerkbar. Besonders vorteilhaft sind die Anpassungsparameter für Triebkraft, Kinetik und Keimbildung. Damit können z.B. einfach Sensitivitäts-/ oder Fehleranalysen durchgeführt werden, ohne dass gleich metallphysikalische Parameter variiert werden müssen. Das ist für industrielle Anwender besonders vorteilhaft. Der Support von Thermocalc ist in Aachen, derjenige von MatCalc ist gleichermaßen gut erreichbar in Wien. PanPrecipitation ist dagegen nur in den USA und Asien mit einem eigenen Support vertreten. Das behindert zwar den Austausch per Telefon und E-Mail nicht, ist jedoch für persönliche Treffen hinderlich. Die Implementierung benutzerdefinierter Modelle ist bei PanPrecipitation mit großem Abstand am einfachsten. Es stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung: Entweder in der Kinetik-Datenbank wird ein Parameter durch eine benutzerdefinierte Funktion ersetzt, oder es wird in der GUI eine zusätzliche Ergebnisspalte mit einer selbst gewählten Formel hinzugefügt. Damit können sowohl die implementierten Modelle vom Benutzer modifiziert werden, als auch die default-Ergebnisse für weitere Berechnungen verwendet werden, ohne dass der Programmcode als solches verändert werden muss. MatCalc und TC Prisma bieten ebenfalls Modifizierungsmöglichkeiten, sind an dieser Stelle jedoch deutlich umständlicher.

Ergebnis der Nutzwertanalyse

Mit der Gewichtung der Auswahlkriterien aus Tabelle 10 und der Bewertung der Alternativen wird die Nutzwertanalyse in Tabelle 11 aufgestellt. Die höchste Punktzahl hat die Software PanPrecipitation mit 112 Punkten, gefolgt von MatCalc mit 85,5 Punkten und TC Prisma mit 80 Punkten.

Tabelle 11: Nutzwertanalyse für die Auswahl der Kinetik-Simulationssoftware. Punktzahl 3 = erster Rang, Punktzahl 2 = zweiter Rang usw., das Ergebnis entspricht der Summe der gewichteten Einzelpunktzahlen.

Kriterium	Gewichtung	Dictra	MatCalc	PanPrecipitation	TC Prisma
A) Eignung des Keimbildungsmodells	9	0	3	2	2
B) Eignung des Keimwachstumsmodells	6	3	2	2	2
C) Eignung des Verfestigungsmodells	3,5	0	3	3	3
D) Eignung des Leitfähigkeitsmodells	2	0	0	0	0
E) Anzahl implementierter Modelle	2	0	3	2	2
F) Darstellung der Ergebnisse	5	0	1	3	2
G) Einstellungsmöglichkeiten	4,5	0	2	3	1
H) Bedienbarkeit	5	0	1	3	2
I) Support räumlich in der Nähe	1	3	3	0	3
J) Implementierbarkeit eigener Modelle	8	0	1	3	1
	Ergebnis	21	85,5	<u>112</u>	80
	Rang	4	2	<u>1</u>	3

Fazit der Nutzwertanalyse

Bemerkenswert ist das deutlich unterschiedliche Abschneiden der auf den ersten Blick ähnlich erscheinenden Softwarepakete TC Prisma und PanPrecipitation. Hier macht sich der klare Fokus auf den Kundennutzen bei PanPrecipitation bemerkbar. Die geringere Anzahl der implementierten Modelle im Vergleich zu MatCalc wird aufgewogen, indem überaus einfach Modelle modifiziert und eingefügt werden können. Einsteigern wird damit eine überaus übersichtliche Bedienung gewährleistet, während fortgeschrittenen Nutzern alle Möglichkeiten für *customizing* zur Verfügung stehen. PanPrecipitation ist damit das geeignete Softwaretool für die Fragestellungen dieser Arbeit.

5.3.2 **Hilfsprogramm für Parametervariation in PanPrecipitation**

Das Ausprobieren verschiedener Parameterwerte im Rahmen von Brute-Force-Suche und Sensitivitätsanalyse erfordert eine große Anzahl an Rechenläufen. Ein Kinetik-Simulationslauf mit PanPrecipitation dauert auf einem heutigen Standard-PC mit der Rechenleistung eines handelsüblichen Prozessors (Intel i5-7300HQ) zwischen einer bis zehn Minuten, wobei das Programm für die Berechnung nur einen von vier Rechenkernen verwendet. Während der laufenden Berechnung kann der Nutzer das Programm nicht benutzen. Diese Umstände erschweren eine systematische Parametervariation. PanPrecipitation besitzt allerdings eine Kommandozeilenfunktion, mit deren Hilfe multiple Berechnungen ohne Verwendung der GUI parallel angesteuert werden können.

Um die Stärke der Kinetik-Simulation, weite Parameterfelder „ausprobieren“ zu können, effizienter zu nutzen, wurde daher ein Hilfsprogramm entwickelt, das nach Vorgabe eines konstanten Parametersets, max. zwei variabler Parameter und eines Suchraums automatisch PanPrecipitation ansteuert und Schritt für Schritt alle Kinetik-Simulationen im Suchraum durchführen lässt. Das Hilfsprogramm kann außerdem berechnete Zielvariablen mit experimentell ermittelten Zielvariablen vergleichen und daraus die Standardabweichung zwischen Berechnung und Versuch für jedes Parameterset im Suchraum berechnen. Dies vereinfacht dem Nutzer die Auswertung großer Parametervariationen.

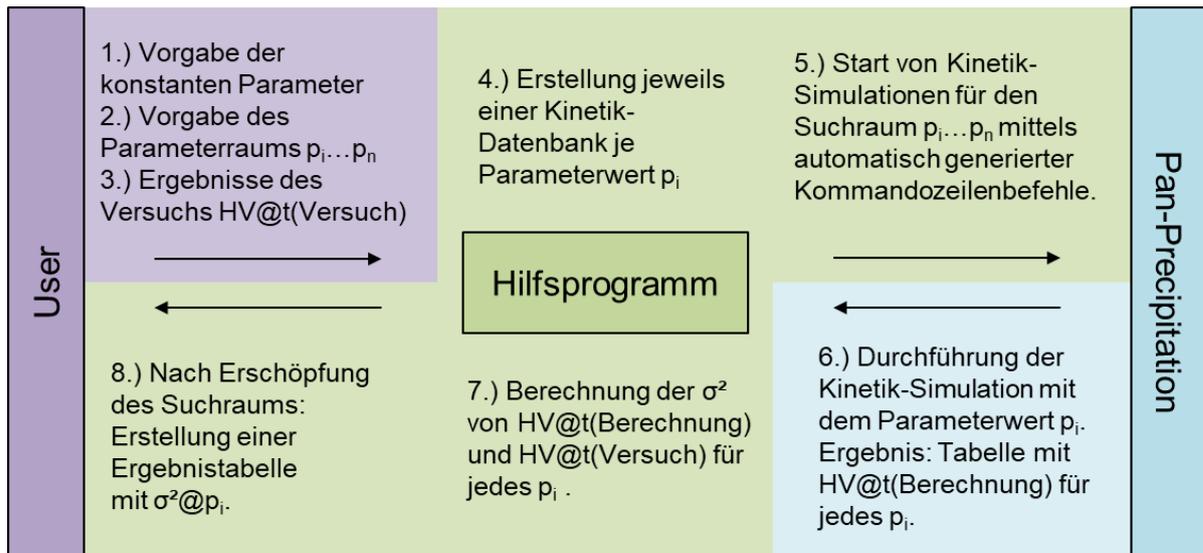


Abbildung 27: Schema des Hilfsprogramms für Parametervariationen.

Die Umsetzung des Hilfsprogramms erfolgte mit der Programmiersprache Python in der Entwicklerumgebung *JetBrains PyCharm Community Edition 2017.2.3* mit freundlicher Unterstützung von David Müller, Bellenberg.

5.3.3 Konzentrationsabhängiges Modell der elektrischen Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit κ eines Mischkristalls sei die Differenz aus der maximalen Leitfähigkeit der Matrix κ_{max} und der Leitfähigkeitssenkung $\Delta\kappa_i$ in Folge von Fremdatomen $i \dots n$ in der Matrix (35).

$$\kappa = \kappa_{max} - \Delta\kappa_{i\dots n} \quad (35)$$

Die Leitfähigkeitssenkung in einem binären System ist Abhängig von der Konzentration des Fremdelements i in der Matrix. Die Leitfähigkeitssenkung im binären kann mit Formel (36) aus dem Masseanteil der Fremdatome in der Matrix w_i berechnet werden. A_i , B_i und C_i sind Parameter. Die Formel gilt jeweils für einen definierten Konzentrationsbereich für das Fremdelement i am Rand des binären Systems.

$$\Delta\kappa_i = w_i A_i + B_i w_i^{C_i} \quad (36)$$

In Multikomponentensystemen trägt jedes Fremdelement verschieden stark zur Leitfähigkeitssenkung bei. Die Leitfähigkeitssenkung verschiedener Fremdatome unterliegt zudem einer gegenseitigen Wechselwirkung und Kompensation. Dieser Zusammenhang wird geeignet mit Formel (37) ausgedrückt. Dabei sind $L_{i,j}$ binäre Wechselwirkungsparameter der n Fremdelemente i und j .

$$\Delta\kappa_{i\dots n} = \sum_{i=1}^n \left[\frac{w_i}{\sum_{i=1}^n w_i} (w_i A_i + B_i w_i^{C_i}) + w_i w_j L_{i,j} \right] \quad (37)$$

Durch Einsetzen in Formel (35) erhält man die elektrische Leitfähigkeit eines Mischkristalls.

$$\kappa = \kappa_{\max} - \sum_{i=1}^n \left[\frac{w_i}{\sum_{i=1}^n w_i} (w_i A_i + B_i w_i^{C_i}) + w_i w_j L_{i,j} \right] \quad (38)$$

5.4 Ergebnis: Unabhängige Variablen

5.4.1 Thermodynamik- und Mobilitätsparameter

Als Startpunkt für die eigenen Modellierungen wurde die Basisversion der Thermodynamik- und Mobilitätsparameter für das Cu-(Co-)Ni-Si Legierungssystem in einem von der Fa. Wieland-Werke AG finanzierten Projekt von der Fa. Computherm LLC, USA bestimmt. Diese Thermodynamik-Datenbank wurde anschließend anhand betriebsintern bekannter Solidus- Liquidus- und Solvustemperaturen, sowie Konzentrationen nach bestimmten Wärmebehandlungen manuell optimiert. Es erfolgte eine Validierung anhand von Betriebsdaten aus der Herstellung kommerzieller Cu-(Co-)Ni-Si Legierungen. Das Ergebnis ist die nutzerspezifische Thermodynamikdatenbank (*customized database*) Wieland_Cu-Ni-Si-Co_v1.0.tdb. Für alle Berechnungen in dieser Arbeit wurde ausschließlich diese Datenbank genutzt.

5.4.2 Kinetik-Parameter

Konstanten

Diverse Materialkennwerte und Konstanten wurden gemäß Tabelle 13 aus der Literatur übernommen. Die angegebenen molaren Volumen gelten für Raumtemperatur. Die Wärmeausdehnung wird vernachlässigt².

Keimstellenparameter

Der Keimstellenparameter P_{NSP} ist eine Besonderheit in PanPrecipitation und ersetzt die Anzahl der Keimstellen N_{hom} in Formel (1) durch $N_{\text{hom}} = P_{\text{NSP}} \times N_A$. Das

² Beim Kupfer- Wärmeausdehnungskoeffizient von $0,000016\text{m}^3/\text{K}$ ergibt sich für eine Temperaturdifferenz von 500K eine Volumenzunahme um $<1\%$.

vereinfacht die Handhabung: Man muss nicht mehr die gesamte Anzahl potenzieller Keimstellen N_{hom} angeben, sondern nur noch den Anteil potenzieller Keimstellen P_{NSP} an der Gesamtzahl der Atome N_A . Da von homogener Keimbildung ausgegangen wird, hat der Keimstellenparameter den Wert 1.

Energiebeitrag der elastischen Gitterspannung

Der Energiebeitrag der elastischen Gitterspannung wird mit Formel (8) aus den molaren Volumina aus Tabelle 13 und dem gemessenen Elastizitätsmodul einer Cu-Co-Ni-Si Legierung mit $w\%(\text{Co})=1,1$ $w\%(\text{Ni})=1,4$ und $w\%(\text{Si})=0,6$ von 131 GPa berechnet. Das Ergebnis der Berechnung ist $\Delta G_{\text{vol}}^{\text{el}} = 2,05e5 \text{ J/m}^3$. Das ist ein verhältnismäßig hoher Wert, der durch den verhältnismäßig großen Unterschied im molaren Volumen zwischen Ausscheidungsteilchen und Matrix verursacht wird.

In der Simulation wirkt sich der berechnete Wert inhibierend auf die Keimbildung aus, d.h. homogene Keimbildung kommt völlig zum Erliegen. Erst sehr viel geringere Werte lassen wieder homogene Keimbildung in größerem Umfang zu.

In der Literatur und im experimentellen Teil dieser Arbeit wurde klar herausgearbeitet, dass homogene Keimbildung stattfindet. Der berechnete, hohe Wert für den Energiebeitrag der elastischen Gitterspannung steht hierzu im Widerspruch. Eine Erklärung dafür ist, dass der Volumunterschied zwischen Matrix und Ausscheidungsphase bei Cu-(Co-)Ni-Si nicht positiv ist, sondern negativ. Ein positiver Volumenunterschied wirkt sich vollumfänglich inhibierend auf die Keimbildung aus, da der Keim schlicht keinen Platz zur Verfügung hat und daher die Matrix deformiert. Ein negativer Volumenunterschied kann jedoch kompensiert werden, indem z.B. Fehlstellen gebildet werden und in die Matrix hineinwandern. Formel (8) nimmt einen Unterschied in der Wirkung von positivem und negativem Volumeneffekt jedoch nicht in Betracht.

Der wahre Wert von $\Delta G_{\text{vol}}^{\text{el}}$ bleibt daher unbekannt. Für die Simulation wird $\Delta G_{\text{vol}}^{\text{el}} = 0$ angenommen.

Transiente Keimbildung

Bei der Keimbildung tritt üblicherweise eine zeitliche Verzögerung auf, die als Faktor für die transiente Keimbildung in die Keimbildungsgleichung eingeht. Dieser Faktor kann in PanPrecipitation ein- bzw. ausgeschaltet werden.

Cu-(Co-)Ni-Si Legierungen sind für einen sehr schnellen Beginn der Keimbildung bekannt. Aus diesem Grund wird der Faktor für die transiente Keimbildung mit dem Wert 0 ausgeschaltet.

Anpassungsgrößen

Die drei Parameter Kinetikfaktor, Triebkraftfaktor und Diffusivitätsfaktor kommen in den Modellen und Formeln in Kapitel 2.1 nicht vor. Sie sind Anpassungsgrößen und können in PanPrecipitation dazu genutzt werden, die Kinetik, die Diffusion oder die thermodynamische Triebkraft zu variieren, ohne dabei die physikalischen Größen zu verändern.

Tabelle 12: Konstanten.

Name	Formelzeichen, [Einheit]	Wert
Avogadrozahl	N_A , [1/mol]	6,022e+23
Boltzmann- konstante	k_B , [J/K]	1,386e-23

Tabelle 13: Kinetik-Parameter.

Name (Name in .kdb)	Formel- zeichen, [Einheit]	Wert	Quelle	Verwendung in PanPrecipitation
Molares Volumen der Cu- Fcc-Matrix (Molar_Volume)	$v^{Cu,FCC}$, [m ³ /mol]	7,14e-6	(Rao 1985, S. 247)	Formeln (2, 4, 7, 8 usw.)
Molares Volumen von M2Si (Molar_Volume)	v^{M2Si} , [m ³ /mol]	6,58e-6	(Gülpen 1995, S. 19)	Formeln (8, 20, 25)
Atomabstand (Atomic_Spacing)	a , [m]	5e-10	Berechnet aus Gitterparametern (Gülpen 1995, S. 19)	Formeln (4, 11)

Energiebeitrag der elastischen Gitterspannung (<i>strain_energy</i>)	ΔG_{vol}^{el} , [J/m ³]	0	Zu 0 gesetzt, da das Ergebnis der Berechnung mit Formel (8) unrealistisch ist	Formel (7)
Keimstellenparameter (<i>Nucleation_Site_Parameter</i>)	N_{hom} , [-]	1	Siehe Erläuterung	Formel (1)
Grenzflächenenergie (<i>Interfacial_Energy</i>)	γ , [J/m ²]	Siehe Tabelle 16	Berechnet mit GBB-Modell	Formeln (7, 15, 20)
Poissonzahl (für manuelle Berechnung von ΔG_{vol}^{el} benötigt)	ν , [-]	0,35	(Ivers-Tiffée und Münch 2007, S. 56)	Formel (8)
Triebkraftfaktor (<i>Driving_Force_Factor</i>)	- , [-]	1	Siehe Erläuterung	Faktor vor d_{chem}^{β} in Formel (7).
Diffusivitätsfaktor (<i>eff_diff_f</i>)	- , [-]	1	Siehe Erläuterung	Faktor vor dem Term $\left[\sum_{i=1}^n \frac{(c_{ki}-c_{oi})^2}{c_{oi}D_{oi}} \right]$ in Formel (4)
Transiente Keimbildung (<i>Steady_State_Nucleation_Rate</i>)	- , [-]	0	Siehe Erläuterung	Faktor vor dem Term $-\frac{\tau}{t}$ in Formel (1)

Tabelle 14: Weitere Kinetik-Einstellungen.

Name <i>(Name in .kdb)</i>	Wert
Berechnungsmodell <i>(model)</i>	KWN
Wachstumsmodell <i>(growth)</i>	SFFK
Morphologie <i>(morphology)</i>	sphere
Keimbildungsmodell <i>(nucleation)</i>	Modified_Homo

Grenzflächenenergie

Für die Berechnung der Grenzflächenenergie mit dem in Kapitel 2.1.5 beschriebenen GBB-Modell werden die partiellen Lösungsenthalpien und die Solvustemperaturen der betrachteten Legierungen benötigt. Die integrale Mischungsenthalpie der Fcc Phase wurde mit Pandat 2017.1 und der Thermodynamik-Datenbank aus Kapitel 5.4.1 berechnet. Daraus wurden mittels numerischer Differentiation die partiellen Mischungsenthalpien der Komponenten in Fcc berechnet. Die sich ergebenden Lösungsenthalpien sind in Tabelle 15 zusammengestellt.

Tabelle 15: Mit den tatsächlichen Zusammensetzungen nach Tab.1 berechnete Eingabewerte in das GBB-Modell zur Berechnung der Grenzflächenenergie.

Parameter	Einheit	Leg. 1	Leg. 2	Leg. 3
ΔH_{sol} (400°C)	J/mol	44875	49104	52875
ΔH_{sol} (500°C)	J/mol	42173	47197	51093
T_crit (M2Si)	K	1104	1153	1187

Für die Berechnung der Grenzflächenenergie muss außerdem ein Teilchenradius bestimmt werden, für den die Berechnung durchgeführt wird. Die Teilchengröße verändert sich während des Ausscheidungsvorgangs, muss jedoch für die Berechnung der Grenzflächenenergie mit einem konstanten Wert angenommen werden. Auf Grundlage der TEM-Untersuchungen wird der Wert 1 nm als gute Näherung verwendet.

Die damit berechneten Grenzflächenenergien sind in Tabelle 16 zu finden. Die Sensitivitätsanalyse erfolgt in Kapitel 5.4.3 .

Tabelle 16: Berechnete Grenzflächenenergien für sphärische M₂Si-Ausscheidungen mit diffuser Grenzfläche.

γ_{sp} [J/m ²]	Leg. 1	Leg. 2	Leg. 3
400°C	0,23	0,27	0,31
500°C	0,17	0,21	0,24

Bei der Verifizierung der berechneten Grenzflächenenergien zeigte sich, dass die Grenzflächenenergien für 500°C zu guten Ergebnissen führen (vgl. Kapitel 0) und sie sogar bei 400°C zu besseren Ergebnissen führen als die für 400°C berechneten Grenzflächenenergien. Aus diesem Grund wurden alle folgenden Berechnungen unabhängig von der Temperatur mit den Grenzflächenenergien für 500°C durchgeführt.

5.4.3 Verfestigungsparameter

Konstanten

Diverse Materialkennwerte der Matrixphase und Konstanten wurden gemäß Tabelle 17 aus der Literatur übernommen.

Parameter für Mischkristallverfestigung

Die Faktoren für die Mischkristallverfestigung wurden aus internen Werksdaten der Wieland-Werke AG bestimmt und können daher nicht veröffentlicht werden.

Umrechnung zwischen Härte und Dehngrenze

Die Faktoren für die Umrechnung zwischen Härte und Dehngrenze wurden aus internen Werksdaten der Wieland-Werke AG bestimmt und können daher nicht veröffentlicht werden.

Ausscheidungsverfestigungsparameter und kritischer Teilchenradius

Der Ausscheidungsverfestigungsparameter und der kritische Teilchenradius sind die einzigen beiden Parameter, für die keine sinnvollen Annahmen getroffen werden können. Ihre Bestimmung erfolgte daher durch eine *Brute-Force*-Suche mit dem in Kapitel 5.3.2 vorgestellten Parametervariationstool. Die Vorgehensweise zu deren Bestimmung wird in Kapitel 0 beschrieben.

Tabelle 17: Parameter des Verfestigungsmodells der Matrix.

Name (Name in .kdb)	Formelzeichen, [Einheit]	Wert	Quelle	Verwendung in PanPrecipitation
Burgersvektor (<i>Burgers_Vector</i>)	b ,[m]	0,255e-9	(Bohm et al. 2002, S. 204)	Formeln (28) und (29)
Taylorfaktor (<i>Taylor_Factor</i>)	T ,[-]	3,06	(Hornbogen und Warlimont 1996, S. 104)	Formel (29)
Schubmodul (<i>Shear_Modulus</i>)	G ,[Pa]	46e9	(Ivers-Tiffée und Münch 2007, S. 55)	Formel (29)
Intrinsische Festigkeit (<i>Intrinsic_Strength</i>)	σ_0 ,[MPa]	100	(vgl.DKI Deutsches Kupferinstitut Stand 2005, S. 5R200)	Formel (25)
Kritischer Teilchenradius (<i>Shearing_Critical_Ra dius</i>)	R_c ,[m]	1,5e-9 bis 1,6e- 9	Brute-Force Algorithmus	Formel (28)
Ausscheidungs- verfestigungsparameter (<i>Strength_Parameter</i>)	k_p ,[-]	5e-6	Brute-Force Algorithmus	Formel (28)
Antiphasen- grenzenenergie (<i>Antiphase_Boundary_ Energy</i>)	E_A ,[J/m ²]	0,5	Vgl. (Ahmadi et al. 2014d)	Formel (29)

5.4.4 Leitfähigkeitsparameter

a.) Experimentelle Bestimmung

Sechs binäre Legierungen wurden in einem Labor-Induktionsofen erschmolzen, in Form von Würfeln der Kantenlänge ca. 10mm abgegossen und anschließend bei 1000°C für 5 Minuten lösungsgeglüht und abgeschreckt. Anschließend wurde die reale chemische Zusammensetzung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt und die elektrische Leitfähigkeit gemessen. Die Leitfähigkeitsparameter für binäre Systeme A_i , B_i und C_i wurden mit einem least-square Algorithmus an die experimentellen Werte angepasst.

Tabelle 18: Tatsächliche Zusammensetzung der binären Versuchslegierungen zur Bestimmung binärer Leitfähigkeitsparameter.

	Leg. B1	Leg. B2	Leg. B3	Leg. B4	Leg. B5	Leg. B6
w%(Co)	0,504	0,965	0	0	0	0
w%(Ni)	0	0	2,275	3,135	0	0
w%(Si)	0	0	0	0	0,52	0,832

Analog dazu wurden auch die Wechselwirkungsparameter für Mehrkomponentensysteme mit Hilfe von vier ternären und zwei quaternären Versuchslegierungen bestimmt.

Tabelle 19: Tatsächliche Zusammensetzung der ternären und quaternären Versuchslegierungen zur Bestimmung binärer Leitfähigkeitsparameter.

	Leg. T1	Leg. T2	Leg. T3	Leg. T4	Leg. Q1	Leg. Q2
w%(Co)	1,083	1,07	0	0	0,5	1,07
w%(Ni)	3,28	0	3,26	2,99	2,62	2,34
w%(Si)	0	0,809	0,825	0,75	0,72	0,76

b.) Leitfähigkeitsparameter für binäre Systeme

Tabelle 20: Leitfähigkeitsparameter der binären Systeme.

	A_i (MS/m)	B_i (MS/m)	C_i (-)
Co in Cu-Fcc	-24,323	66,242	0,4761
Ni in Cu-Fcc	220,69	-198,77	1,0402
Si in Cu-Fcc	-891,00	935,09	0,9492

c.) Wechselwirkungsparameter für Mehrkomponentensysteme

Tabelle 21: Wechselwirkungsparameter für Mehrkomponentensysteme.

	$L_{Co,Ni}$ (MS/m)	$L_{Co,Si}$ (MS/m)	$L_{Ni,Si}$ (MS/m)
In Cu-Fcc	1,7860	1,8562	1,4471

d.) Validierung

Anschließend wurde das Modell und die Parameter mit den zuvor genannten Versuchslegierungen validiert. Die binären Legierungen konnten durch das Modell sehr genau abgebildet werden.

Tabelle 22: Ergebnis der Validierung der binären Leitfähigkeitsparameter.

	Leg. B1	Leg. B2	Leg. B3	Leg. B4	Leg. B5	Leg. B6
κ_{Exp}	20,42	14,38	20,81	17,08	16,68	12,05
κ_{Calc}	20,45	14,34	21,24	16,42	16,58	11,98
$\frac{\kappa_{Exp} - \kappa_{Calc}}{\kappa_{Exp}}$	-	0,003	-	0,038	0,006	0,005

Auch die ternären und quaternären Legierungen wurden zur Validierung herangezogen. Die Abweichungen sind höher als bei den rein binären Legierungen, finden sich aber noch in einem akzeptablen Maß wieder.

Tabelle 23: Ergebnis der Validierung der Wechselwirkungsparameter.

	Leg. T1	Leg. T2	Leg. T3	Leg. T4	Leg. Q1	Leg. Q2
κ_{Exp}	8,68	10,91	10,23	14* ³	12*	11*
κ_{Calc}	8,91	11,35	11,22	12,92	12,33	8,88
$\frac{\kappa_{Exp} - \kappa_{Calc}}{\kappa_{Exp}}$	-	-	-	0,077	0,028	0,193

5.4.5 Sensitivitätsanalyse

Am Beispiel der Legierung 2A wurde eine Sensitivitätsanalyse der wichtigsten Parameter durchgeführt. Die Werte wurden jeweils um 20% variiert. Lediglich der Keimstellenparameter wurde um den Faktor 0,1 variiert, da er logarithmisch einfließt.

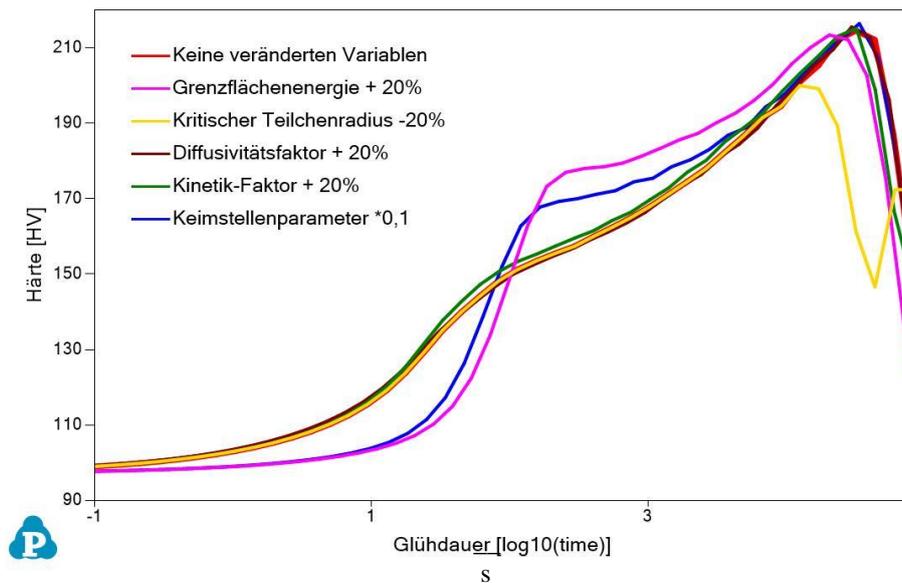


Abbildung 28: Sensitivitätsanalyse für Legierung 2 bei 500°C.

Aus Abbildung 30 ist ersichtlich, dass die Grenzflächenenergie, der Keimstellenparameter und der kritische Teilchenradius einen erheblichen Einfluss auf die berechnete Härte besitzen. Die Anpassungsparameter Diffusivitätsfaktor und Kinetik-Faktor haben dagegen einen untergeordneten Einfluss auf das Berechnungsergebnis.

³ * = Die elektrische Leitfähigkeit wurde hier nach Lösungsglühen, Auslagern und erneutem Lösungsglühen bestimmt. Die Unsicherheit ist höher, daher werden keine Nachkommastellen angegeben.

Beim Keimstellenparameter ist die Unsicherheit recht gering, da bei homogener Keimbildung immer der Wert 1 angenommen wird. Bei der Grenzflächenenergie ist die Unsicherheit dagegen groß, da sie nicht gemessen, sondern nur indirekt beobachtet werden kann. Aus diesem Grund erfolgt eine Sensitivitätsanalyse der Eingabeparameter des GBB-Modells.

Teilchenradius

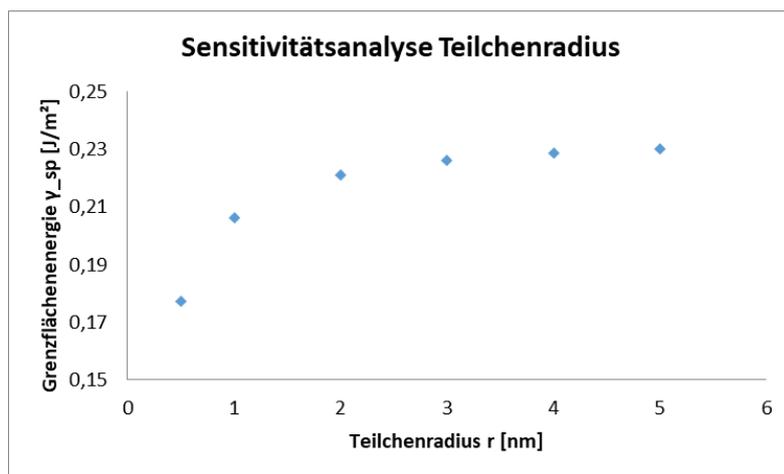


Abbildung 29: Sensitivitätsanalyse des GBB-Modells: Einfluss des Teilchenradius auf die Grenzflächenenergie.

Bei kleinen Teilchen mit $r < 2\text{nm}$ wirkt sich eine Änderung des Teilchenradius stark auf die Grenzflächenenergie aus. Je kleiner das Teilchen, umso größer die Änderung. Teilchen mit $r > 2\text{nm}$ verändern sich dagegen kaum noch und nähern sich dem Wert $\gamma = 0,23$ an. In der Kinetik-Datenbank wird von einem Teilchenradius von 1nm ausgegangen. Die Keimbildung und junge, sehr kleine Keime werden dadurch nicht korrekt abgebildet. Aus diesem Grund könnte die Keimbildungsrate in der Realität höher ausfallen als in der Berechnung.

Temperatur

Im untersuchten Temperaturbereich ist der Einfluss der Temperatur auf die Grenzflächenenergie fast linear. Bei steigender Temperatur nimmt die Grenzflächenenergie um ca. $0,6/100^\circ\text{C}$ ab (vgl. Abbildung 20).

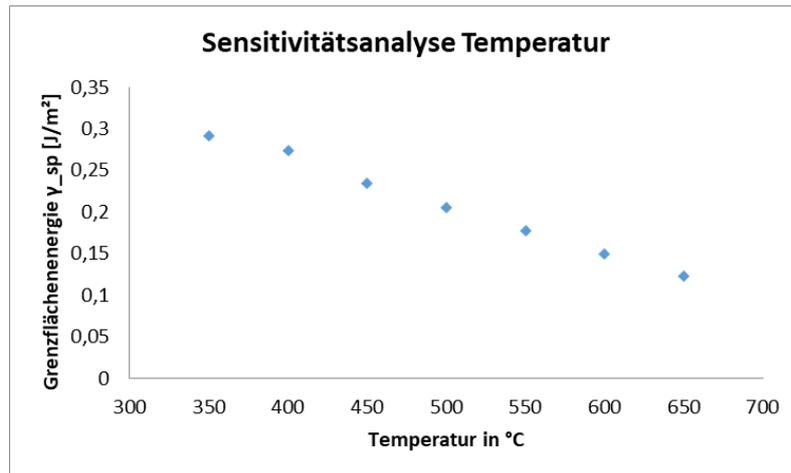


Abbildung 30: Sensitivitätsanalyse des GBB-Modells: Einfluss der Temperatur auf die Grenzflächenenergie.

Der verbleibende Parameter kritischer Teilchenradius wird ebenso wie der Ausscheidungsverfestigungsparameter im folgenden Abschnitt besprochen.

5.4.6 Optimierung durch Parametervariation

Parameter mit hoher Unsicherheit werden mit einer Parametervariation optimiert.

Grenzflächenenergie

Verschiedene Grenzflächenenergien wurden bei allen sechs Legierungen eingesetzt und die Standardabweichung zwischen berechneter und experimenteller Härte ermittelt. Die mit GBB-Modell für 500°C berechneten Grenzflächenenergien führen sowohl bei den 400°C-Proben als auch den 500°C-Proben bei allen drei Versuchslegierungen zu optimalen Ergebnissen. Eine Optimierung wird nicht vorgenommen.

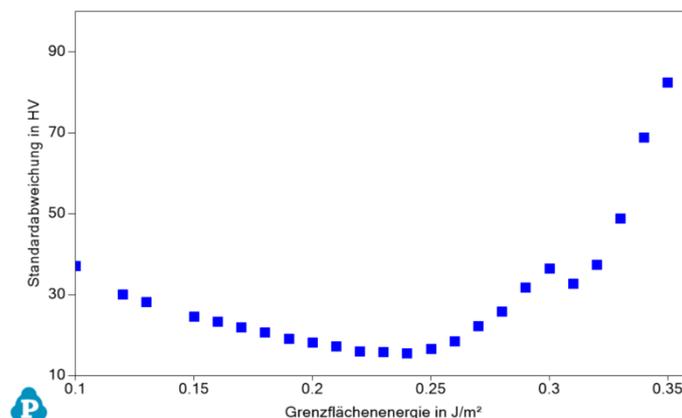


Abbildung 31: Standardabweichung zwischen berechneter und experimentell ermittelter Härte für verschiedene Grenzflächenenergien bei Legierung 3/500°C. Die mit GBB-Modell bestimmte Grenzflächenenergie von 0,24 ist bereits optimal.

Ausscheidungsverfestigungsparameter und kritischer Teilchenradius

Die beiden unbekannt Parameter Ausscheidungsverfestigungsparameter und kritischer Teilchenradius wurden mittels *Brute-Force* Algorithmus mit Schrittweite 0,1nm für R_c und $1e-6$ für k_p für alle sechs Legierungs-/Temperaturkombinationen analog zu Abbildung 32 ermittelt.

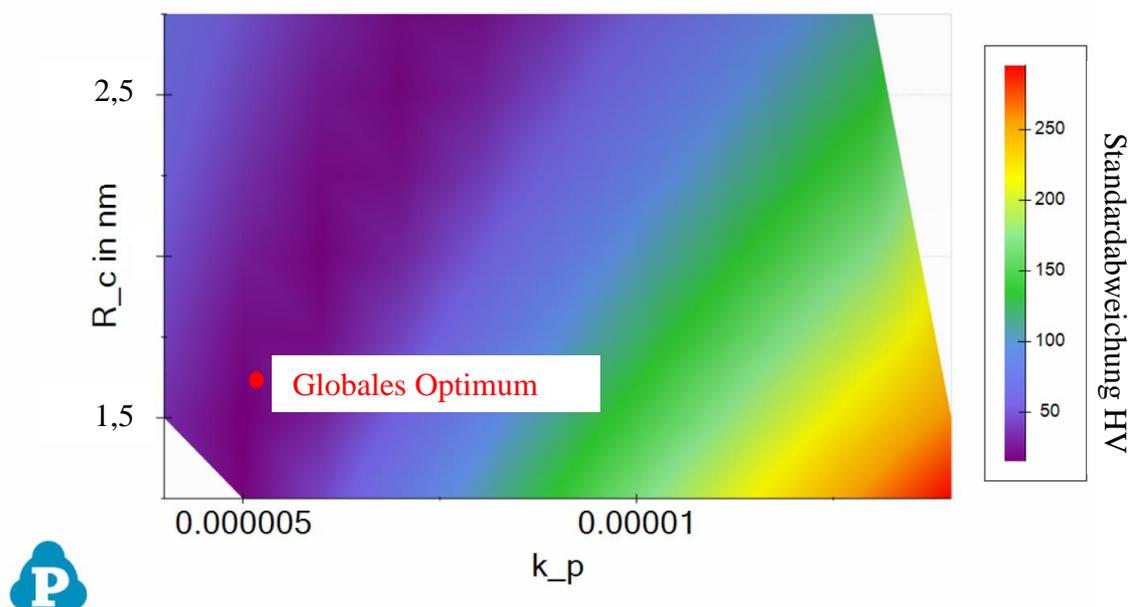


Abbildung 32: *Brute-Force*-Suche nach einer passenden Parameterkombination von kritischem Teilchenradius und Ausscheidungsverfestigungsparameter bei Legierung 3A / 500°C.

Das Ergebnis der *Brute-Force*-Suche ist in Tabelle 24 dargestellt. Der kritische Teilchenradius schwankt hierbei unsystematisch zwischen 1,3-1,6nm und der Verfestigungsparameter zwischen $3,5e-6$ und $5,5e-6$. Die Standardabweichung liegt in drei Fällen nahe 10HV, was eine sehr gute Übereinstimmung hindeutet. In drei Fällen liegt die Standardabweichung gegen 15-20HV. Das liegt zum einen an den insgesamt höheren Härten der Legierungen 2 und 3 und auch der größeren Streuung der gemessenen Härtewerte. Aus diesen Gründen ist es plausibel, dass die Standardabweichung in diesen Fällen etwas höher liegt.

Tabelle 24: Optimale Parameter als Ergebnis der *Brute-Force*-Suche.

T	Parameter	Leg. 1	Leg. 2	Leg. 3
400°C	k_p	5,20E-06	3,50E-06	5,50E-06
	R_c	1,60E-09	1,40E-09	1,5E-09
	Standardabweichung der Härte	9,35	8,44	19,5
500°C	k_p	4,10E-06	4,60E-06	5,10E-06
	R_c	1,30E-09	1,50E-09	1,60E-09
	Standardabweichung der Härte	11,17	14,34	15,54

In der Realität sind für alle drei Legierungen einheitliche Verfestigungsparameter und ein (nahezu) gleicher kritischer Teilchenradius zu erwarten. Unterschiede in der Chemie der Ausscheidungspartikel würden nur geringfügige Veränderungen im Schermodul und somit in der festigkeitssteigernden Wirkung der Teilchen erwarten lassen. Diese Unterschiede würden außerdem einer Systematik folgen müssen, z.B. mit dem Co-Gehalt zusammenhängen. Die Unterschiede in Tabelle 24 sind zum einen erheblich und zum anderen lassen sie keine Systematik erkennen.

Tabelle 25: Einheitliche Parameter mit ausreichend guter Übereinstimmung.

Parameter		Leg. 1	Leg. 2	Leg. 3
k_p		5,00E-06	5,00E-06	5,00E-06
R_c		1,5E-09	1,60E-09	1,50E-09
Standardabweichung der Härte zwischen Berechnung und Versuch	T=400°C	9,81	13,4	19,61
	T=500°C	14,97	14,63	17,98

Eine einheitliche Parameterkombination, die dennoch zu einer ausreichend guten Übereinstimmung bei allen sechs Legierungen führt ist in obiger Tabelle dargestellt. Die darin aufgeführten Parameter stellen aller Wahrscheinlichkeit nach die metallphysikalisch „wahren“ Parameter dar. Dass sie nicht zu den optimalen Ergebnissen führen liegt an Ungenauigkeiten anderer Parameter und an Überlagerungseffekten.

5.5 Ergebnis: Validierung

Die Validierung der in Kapitel 5.4 und Tabelle 24 aufgeführten Parameter erfolgt unter Vergleich mit experimentellen Ergebnissen aus Abschnitt 4.

5.5.1 Gefüge

In Abbildung 33 sind verschiedene berechnete gefüge- und prozessbeschreibende Größen dargestellt. Die Transformation des Phasenanteils erfolgt bei höherer

Temperatur und zunehmendem Kobaltgehalt schneller. Ein quantifizierter Vergleich mit Messwerten ist an dieser Stelle nicht möglich. Der durchschnittliche Partikeldurchmesser steigt mit der Simulationstemperatur. Das ist plausibel, wenngleich es den unplausiblen experimentellen Befunden der TEM-Untersuchung (Kapitel 4.3.3) widerspricht. Der mittlere Partikeldurchmesser bewegt sich bei den 500°C-Proben im Bereich von 1-3nm und damit in derselben Größenordnung wie die mittleren Partikeldurchmesser der TEM-Untersuchungen. Die mittleren Partikeldurchmesser bei 400°C sind jedoch geringer als bei der TEM-Untersuchung gemessen. Die Keimbildung bei 500°C hat sich bereits nach etwa 60s um Größenordnungen reduziert und vom Maximum entfernt. Übereinstimmend mit den TEM-Untersuchungen kann also festgestellt werden, dass die Keimbildung bei 500°C nach 90s bereits abgeschlossen ist. Die Partikeldichte bewegt sich bei allen Legierungen und Zuständen in einem verhältnismäßig engen Fenster von $1e25$ bis $1e27$ Partikel pro m^3 . Ein Vergleich zur TEM-Untersuchung kann hierbei nicht direkt gezogen werden, da eine Umrechnung zu den Flächenanteilen in Kapitel 4.3.3 aufgrund der verschiedenen Partikeldurchmesser weder sinnvoll noch zielführend ist. Als gesichert kann gelten, dass sich die Partikelanzahldichte übereinstimmend mit der TEM-Untersuchung in einem recht engen Bereich bewegt.

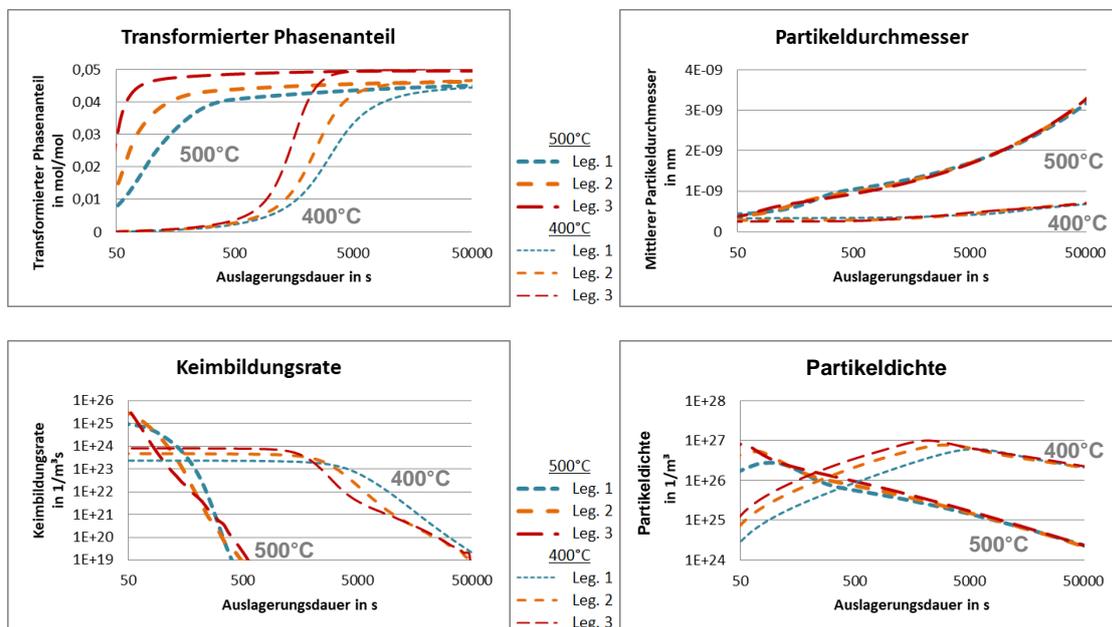


Abbildung 33: Output der Kinetik-Simulation.

In Abbildung 34 ist die Größenverteilung der Ausscheidungspartikel der beiden Legierungen 1 und 3 bei 500°C nach zwei unterschiedlichen Glühdauern dargestellt. Die Größenverteilungskurven der kobalthaltigen Legierung 3 behalten ihre schmale Form im Laufe der Glühung, während die breite der Größenverteilungsfunktion der Legierung 1 stärker zunimmt. Vergleicht man die Größenverteilungskurven mit den

Größenverteilungen aus der TEM-Untersuchung, so kann eine ungefähre Ähnlichkeit festgestellt werden. Die „konsistenten“ Effekte, nämlich eine Durchmesserzunahme und Anzahlabnahme im Laufe der Zeit können in den berechneten Größenverteilungen eindeutig nachvollzogen werden. Bei den TEM-untersuchten Proben war das in dieser Schärfe nicht möglich.

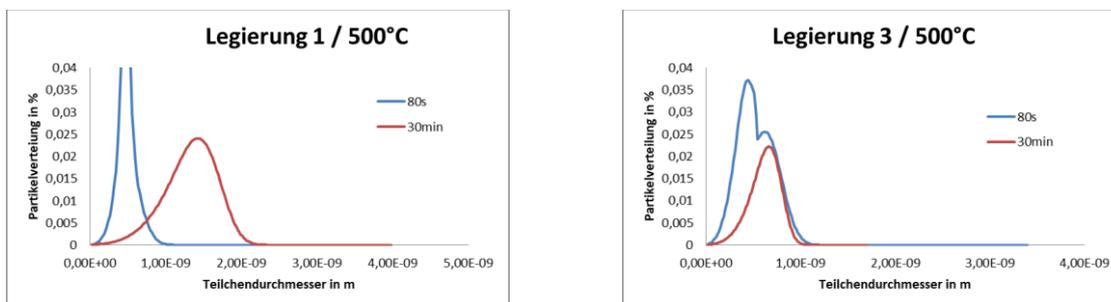


Abbildung 34: Partikelverteilung von Legierung 1 und Legierung 3 bei 500°C.

In Kapitel 4.4 wurde festgestellt, dass die Kobaltzugabe die Partikelanzahl erhöht und eine Temperaturerhöhung die Partikelanzahl senkt. Die erste These wird von den Berechnungen vollumfänglich bestätigt (vgl. Abbildung 35). Die zweite These trifft in der Simulation lediglich auf die Glühungen von 1,5h Dauer zu (=Coarsening), während der Effekt bei den einminütigen Glühungen entgegengesetzt ist (=Keimbildung noch voll im Gange, noch kein *Coarsening*).

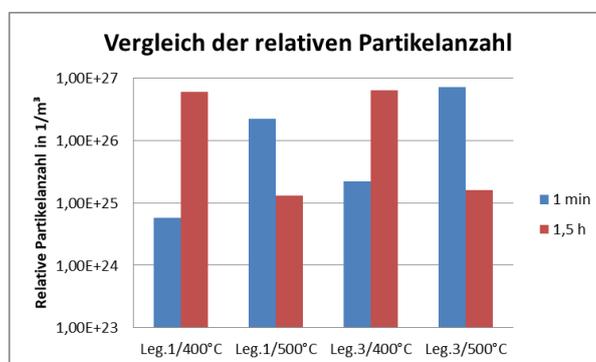


Abbildung 35: Vergleich der berechneten relativen Partikelanzahl in Abhängigkeit von Legierung, Glühtemperatur und Glühdauer.

Zusammenfassend gibt es keine eklatanten Widersprüche zwischen den Befunden aus den experimentellen Voruntersuchungen und den berechneten Gefügeeigenschaften. Der größte Unterschied zwischen experimentellen Befunden und der Simulation besteht in der zu niedrigen berechneten mittleren Partikelgröße der bei 400°C geblühten Proben.

5.5.2 Härte

In Abbildung 36 werden die berechneten und experimentell ermittelten Härtewerte miteinander verglichen. Die Übereinstimmung zwischen Berechnung und Versuch ist bei Legierung 1-400°C am besten und verschlechtert sich mit zunehmender Temperatur und Kobaltgehalt. Hierbei gilt es zu beachten, dass die experimentellen Werte der Proben mit zunehmendem Kobaltgehalt eine höhere Schwankungsbreite aufweisen und dadurch die Übereinstimmung mit den „glatten“ berechneten Kurven naturgemäß geringer ist.

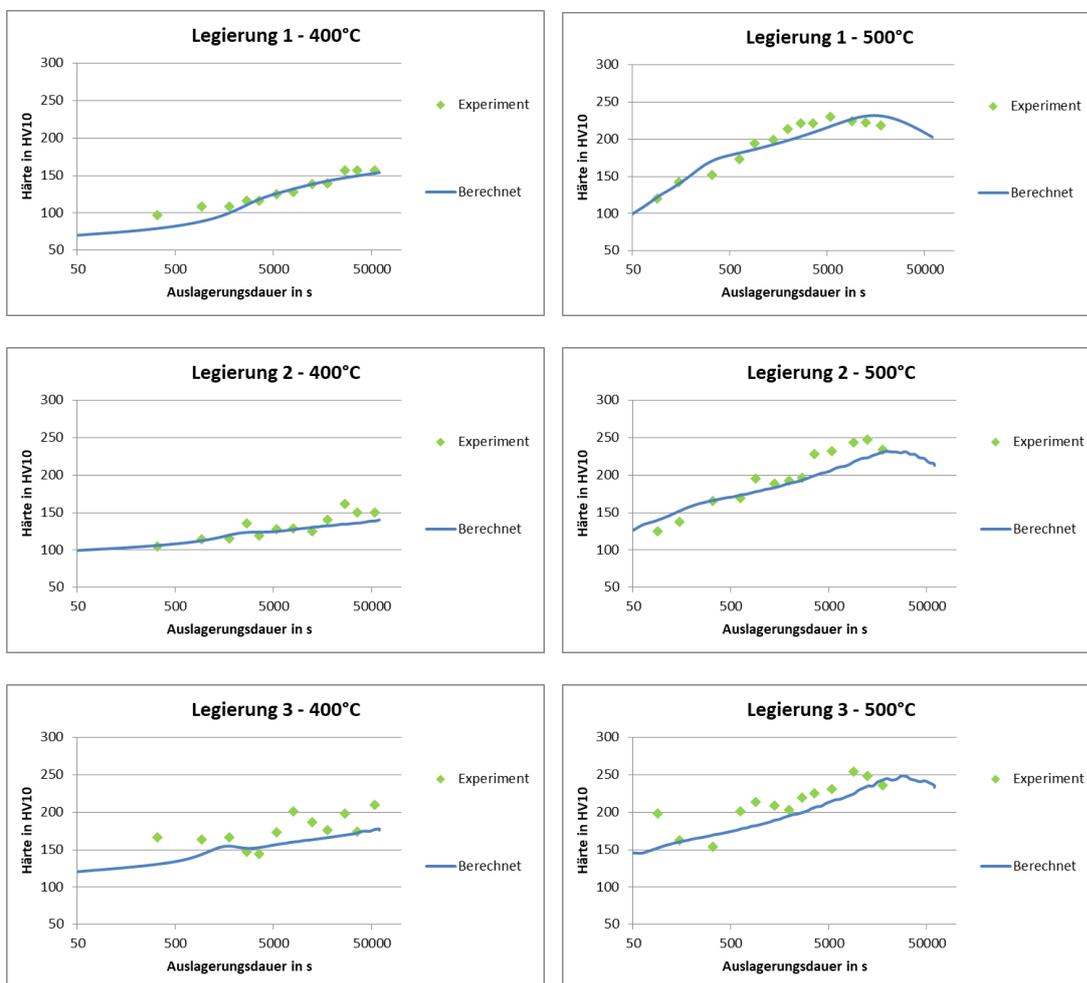


Abbildung 36: Vergleich berechneter und experimentell ermittelter Härte.

Der Gradient des Härteanstiegs und die Höhe des Peaks sind bei allen sechs Varianten gut übereinstimmend. Teilweise ändert sich der Gradient im Laufe der Zeit (vgl. Legierung 1/500°C) und zeichnet so auch lokale Maxima nach (vgl. Legierung 2/500°C). Die zeitliche Lage des Härtepeaks ist bei allen berechneten 500°C - Kurven zu höheren Zeiten verschoben. Die Lage des Peaks ist bei den 400°C – Versuchen unbekannt, denn die Auslagerungsdauer war zu kurz. Die hohe Streuung der Härtewerte

bei den kobalthaltigen Legierungen konnte simulationstechnisch nicht nachgebildet werden. Einzelne Ausreißer (vgl. erster Datenpunkt bei Legierung 3 / 500°C) können mit der Simulation ebenfalls nicht nachgebildet werden.

5.5.3 Elektrische Leitfähigkeit

In Abbildung 37 wird die experimentell ermittelte elektrische Leitfähigkeit mit der berechneten des Martition-Ansatzes, des konzentrationsbasierten (KB-) Modells (Formel 37) und einer durch Anfangs- und Endpunkt gelegten Gerade verglichen.

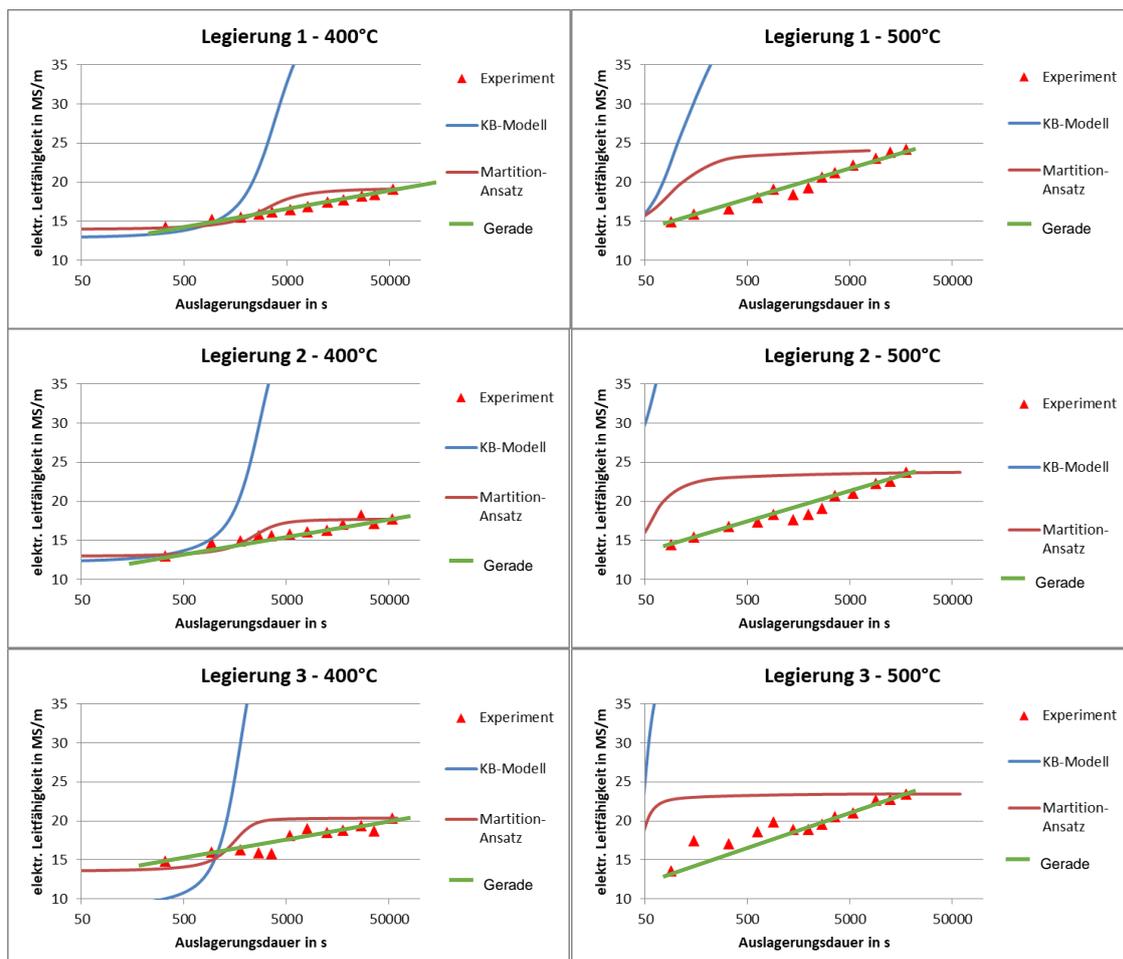


Abbildung 37: Vergleich experimentell ermittelter und berechneter elektrischer Leitfähigkeit.

Der Martition-Ansatz hat eine gute Übereinstimmung bei den Anfangs- und Endwerten der elektrischen Leitfähigkeit. Das ist keine Überraschung, denn diese Werte fließen direkt in die semi-empirische Martition-Formel ein. Die graduelle Leitfähigkeitszunahme im Zuge der Wärmebehandlung wird vom Martition-Ansatz unzureichend nachgezeichnet. Der Gradient des Leitfähigkeitsanstiegs ist zu hoch und die Lage des Leitfähigkeitspeaks ist teils erheblich weit vom gemessenen Peak entfernt. Noch viel unzutreffender ist die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit mit dem

konzentrationsbasierten Modell. Der Leitfähigkeitsanstieg ist dabei sehr viel höher als im Experiment. Ebenso wie beim Martition-Ansatz ist der Gradient der Leitfähigkeitszunahme und der Leitfähigkeitspeak weit vom Experiment entfernt. Wie stark beide Modelle unzutreffend sind, zeigt sich am Vergleich mit einer willkürlich durch Anfangs- und Endpunkt gelegten Gerade.

5.6 Ergebnis: Chemie- und Prozessoptimierung mittels Kinetik-Simulation

Mit der vorliegenden Thermodynamik- und Kinetik-Datenbank wurde exemplarisch eine Chemie- und Prozessoptimierung vorgenommen. Im ersten Schritt erfolgte die Bestimmung einer vorteilhaften chemischen Zusammensetzung anhand thermodynamischer Berechnungen. In Abbildung 38 ist ein berechnetes Phasendiagramm bei 500°C zu sehen. Es soll eine Zusammensetzung gewählt werden, die innerhalb des Delta_M2Si+Fcc Phasengebietes liegt.

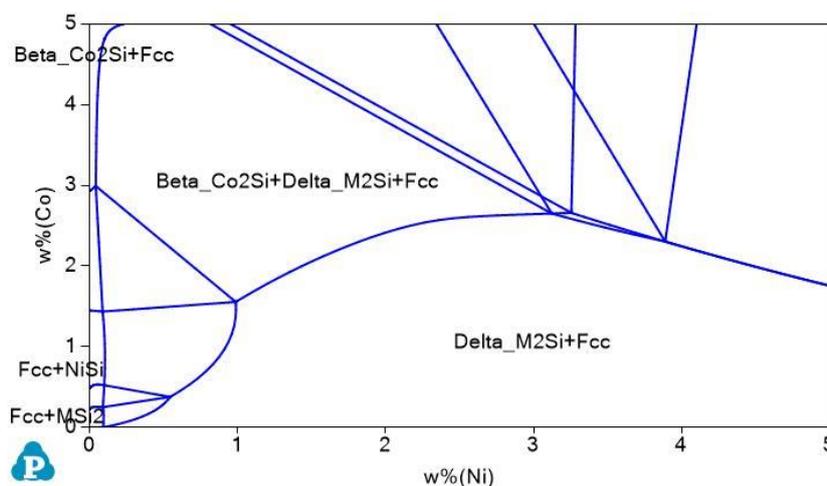


Abbildung 38: Ausschnitt aus einem berechneten isoplethen Konzentrationsschnitt des Cu-Co-Ni-Si Phasendiagramms bei 500°C und mit $w\%(\text{Si})=1,2$.

Im Bestreben, den Phasenanteil von Delta_M2Si zu maximieren, wurde anschließend mittels *High Throughput Calculation* in Pandat der Gleichgewichts-Phasenanteil der Ausscheidungsphase bei 500°C in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung berechnet und in einem Farbendiagramm aufgetragen (vgl. Abbildung 39). In einem weiten Zusammensetzungsbereich bewegt sich der Gleichgewichts-Phasenanteil von Delta_M2Si etwa bei 0,07 mol/mol. Innerhalb dieses Bereiches und innerhalb der Grenzen des Zweiphasengebietes Delta_M2Si + Fcc aus Abbildung 38 wurde eine Zusammensetzung mit möglichst hohem Co-Gehalt für die Kinetik-Simulation ausgewählt. Diese Zusammensetzung lautet $w\%(\text{Co})=2,0$; $w\%(\text{Ni})=3,0$; $w\%(\text{Si})=1,2$ und Rest Cu.

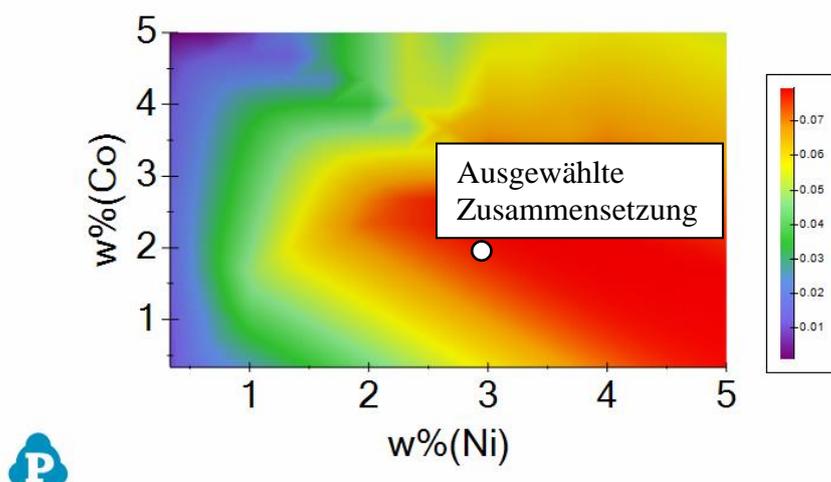


Abbildung 39: Phasenananteil der Ausscheidungsphase in Abhängigkeit vom Co- und Ni-Gehalt der Legierung im Gleichgewicht bei 500°C und mit w%(Si)=1,2%.

Im zweiten Schritt wurden Kinetik-Simulationen einer isothermen Wärmebehandlung bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Simulation erfolgte mit Parametern der Legierung 3. Aus Abbildung 40 ist ersichtlich, dass die drei Ausscheidungstemperaturen 480 °C, 500 °C und 520 °C etwa zur gleichen Härte von ca. 300 HV führen, diese Härte jedoch nach unterschiedlich langen Glühbehandlungen erreicht wird. Diese Erkenntnis kann zur Optimierung von Wärmebehandlungen hinsichtlich Energieverbrauch und Kapazitätsauslastung genutzt werden.

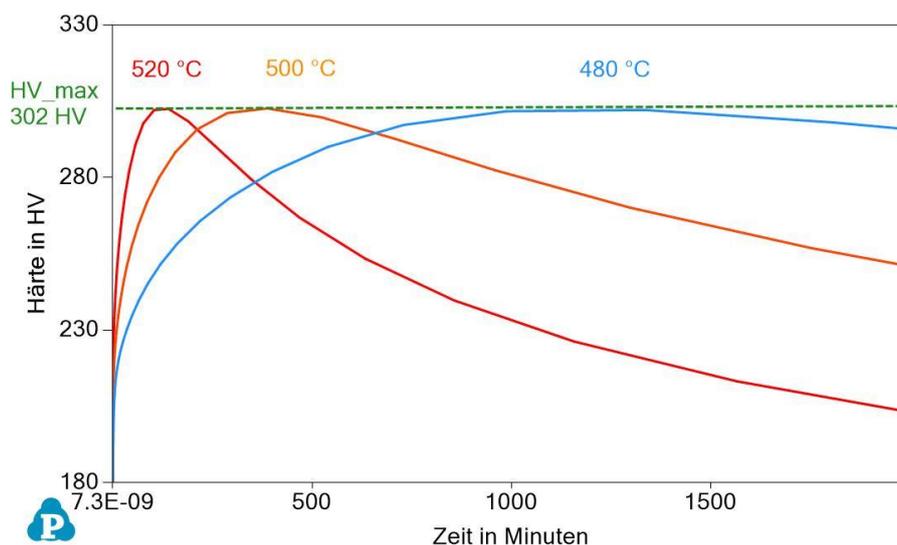


Abbildung 40: Berechnete Härteentwicklung einer Kupferlegierung mit w%(Ni)=3,0; w%(Co)=2,0 und w%(Si)=1,2 während isothermer Glühung bei drei verschiedenen Glühtemperaturen.

Nebenbei sei folgendes hinsichtlich Optimierung der Partikelpopulation bemerkt: Erwartungsgemäß müssten die sogenannten schwache Teilchen, also Teilchen unterhalb des kritischen Teilchenradius, in Summe mehr Festigkeit bringen als die starken

Teilchen, sprich Teilchen oberhalb des kritischen Teilchenradius. Um in Summe die höchste Festigkeit zu erreichen, sollten also die meisten Ausscheidungsteilchen eine Größe von möglichst R_c oder unterhalb von R_c haben. Mittels Kinetik-Simulation lässt sich die Wärmebehandlung nach diesen Überlegungen ausrichten.

5.7 Interpretation der Simulationsergebnisse

5.7.1 Keimbildung

Während der experimentellen Arbeiten wurde die Vermutung aufgestellt, dass die Keimbildung bei den 500°C-Proben nach einer Minute bereits abgeschlossen war. Die Kinetik-Simulation bestätigt diese Vermutung. Darüber hinaus gibt es eine weitere Beobachtung, die für die Keimbildung relevant ist:

Der mittlere Partikeldurchmesser bei 400°C fällt in der Berechnung mit $<1\text{nm}$ signifikant geringer aus, als mit 1,7-2nm im Experiment. Auch bei 500°C kann dieser Zusammenhang, wenn auch weitaus weniger stark, beobachtet werden (Berechnung 1-2nm; Experiment 1,4-3nm).

Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, dass die Partikel in der Realität schneller wachsen als in der Simulation. Als Ursache hierfür käme in Frage, dass die thermodynamische Triebkraft in Wahrheit höher oder die Grenzflächenenergie niedriger liegt. Dieser Effekt ist physikalisch bedingt jedoch stark temperaturabhängig und müsste daher bei 500°C stärker ausgeprägt sein als bei 400°C. Das ist nicht der Fall, daher ist dieser Erklärungsversuch zu verwerfen.

Eine plausible Erklärung ist dagegen das Vorhandensein einer Keimbildungsbarriere. Ein Hindernis bei der Keimbildung senkt die Keimbildungsrate und führt zu einer geringeren Keimdichte. Jeder individuelle Keim ist nun einem „geringeren Konkurrenzdruck“ anderer Keime ausgesetzt und kann v.a. zu Beginn stärker wachsen. Dieser Effekt wäre am Anfang der Keimbildung und bei niedrigen Temperaturen stärker. Diese Interpretation macht auch insofern Sinn, als dass bereits im Kapitel 5.4.2 eine Keimbildungsbarriere nicht eindeutig bestimmt werden konnte: der Energiebeitrag der elastischen Gitterspannung. Auch dort wurde bereits vermutet, dass dieser Wert größer als 0 ist, jedoch scheiterte dessen Berechnung an viel zu hohen Werten, die plausibel abgelehnt werden konnten. Weitere Auswirkungen eines Energiebeitrages der elastischen Gitterspannung >0 , z.B. auf die Härte, sind schwer abzuschätzen. Die Kinetik-Simulation liefert also Indiz dafür, dass der Energiebeitrag der elastischen Gitterspannung >0 ist.

Einen zusätzlichen Einfluss üben die in der Realität zusätzlich vorhandenen groben Ausscheidungspartikel z.B. an Korngrenzen aus. Zu den Auswirkungen der groben Partikel können keine Aussagen getroffen werden.

5.7.2 Keimwachstum und „Coarsening“

Die Konsequenz der überaus schnellen Keimbildung ist, dass das Keimwachstum bei 500°C bereits nach 60s auf Kosten von kleineren Keimen stattfindet, die wieder aufgelöst werden. Das erfüllt den Tatbestand des Coarsening, geht aber nicht einher mit einem Härteabfall. Im Gegenteil, die Festigkeit des Werkstoffs nimmt weiter bis zum kritischen Radius von 1,5nm zu. Die Abnahme der Teilchenanzahl durch die Auflösung kleiner Teilchen wird durch den größeren Durchmesser (und damit größere Scherfestigkeit) der verbleibenden Teilchen überkompensiert. Möglicherweise ist das auch der Grund für die Veränderungen des Gradienten in den Aufhärtungskurven. Zunächst findet Keimbildung und Keimwachstum statt – die Härtekurve steigt stark an. Wenn die Matrix soweit von Fremdatomen gesäubert ist, dass die Keimbildungsrate sinkt, verändert sich der Gradient der Härtesteigerung. Im Folgenden findet eine Reduzierung der Teilchenanzahl aber weiteres Keimwachstum unterhalb des kritischen Radius statt. Erst nach Überschreiten des kritischen Radius sinkt die Härte und man kann von klassischem Coarsening sprechen.

Eine Diskrepanz zwischen Berechnung und Versuch ist die zeitlich nach hinten verschobene Lage der berechneten Härtepeaks. Ein Grund hierfür kann möglicherweise die zuvor beschriebene Keimbildungsbarriere sein. Sie würde Größenverteilung und damit auch die Lage des Härtepeaks verändern. Möglicherweise ist auch eine Anpassung der Verfestigungsparameter R_c und k_p nötig.

5.7.3 Elektrische Leitfähigkeit

Die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit schlug sowohl mit dem Martition-Ansatz, als auch mit dem KB-Modell fehl. Beide sind nicht in der Lage, die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit im Zuge des Ausscheidungsvorgangs nachzubilden. Der Martition-Ansatz ist auch deswegen ungeeignet, da experimentelle Werte benötigt werden, um ihn anzuwenden. Von diesen Defiziten sollte das KB-Modell befreit sein, prognostiziert jedoch v.a. gegen Ende des Ausscheidungsprozesses viel zu hohe Leitfähigkeitswerte.

Eine gewisse Ungenauigkeit würde man dem Modell durchaus zugestehen, da im Gegensatz zum Martition-Ansatz weder die experimentelle Startleitfähigkeit, noch die

experimentelle Endleitfähigkeit in das Modell einfließen. Die außerordentlich schlechte Übereinstimmung mit experimentellen Werten aber überrascht, denn bei der Parameterwahl und Validierung der Parameter in Kapitel 5.4.4 waren allesamt gute Übereinstimmungen zum Experiment festgestellt worden. Als Problem erweist sich, dass bei der Modellerstellung keine mehrkomponentigen Legierungen mit geringen Legierungsgehalten berücksichtigt wurden. Eine nachträgliche Anpassung der Parameter bringt kein zufriedenstellendes Ergebnis. Sie ist außerdem auch nicht wünschenswert, da die Anpassung so groß sein muss, dass sie den metallphysikalischen Grundlagen des Modells zuwiderläuft.

Eine mögliche Ursache für das Scheitern der beiden Berechnungen könnte sein, dass der Input der Berechnung, nämlich der berechnete ausgeschiedene Phasenanteil bzw. die Konzentration der Fremdelemente in der Matrix, fehlerhaft ist. Leider fehlen weitere Belege für diese These. Im Gegenteil, zeigt doch die TEM-Untersuchung, dass ein großer Teil der Phasenumwandlung tatsächlich in den ersten Minuten der Ausscheidungsglühung stattfindet. Auch die bei der Atomsondenuntersuchung festgestellte Fremdelementkonzentration in der Matrix widerspricht nicht den Berechnungen. Der ausgeschiedene Phasenanteil ist aus diesen Gründen nicht die Quelle der Diskrepanz zwischen Berechnung und Versuch.

Ein möglicher Fehler des KB-Modells ist, dass die Beiträge der Leitfähigkeitssenkung der einzelnen Fremdelemente mit ihrem Gewichtsanteil in der Matrix multipliziert und dann additiv zusammengezählt werden. Es könnte sein, dass der Zusammenhang additiv ist. Berücksichtigt man dies bei der Berechnung, so sinkt die berechnete Endleitfähigkeit zwar in Richtung der experimentellen Werte, bleibt aber weiterhin um mehr als 10MS/m von ihnen entfernt. Das ist umso verwunderlicher, als dass der KB-Ansatz für binäre Systeme in allen Konzentrationsbereichen außerordentlich gut funktioniert. Die Ursache für das nicht-funktionieren liegt voraussichtlich in der nicht-Berücksichtigung des *scattering*-Effekts, also der Streuung der Elektronen an den Grenzflächen der Ausscheidungsteilchen (vgl. Heringhaus et al. 2003).

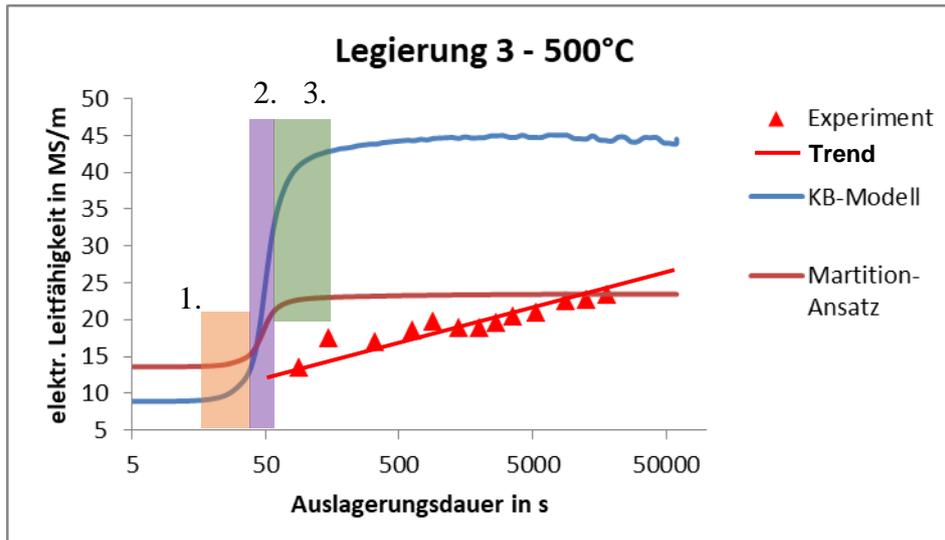


Abbildung 41: Leitfähigkeitssteigerung der Legierung 3 bei 500°C mit eingezeichneter Trendlinie und verschiedenen markierten Steigungsbereichen der berechneten Kurven.

Eine auffällige Gemeinsamkeit des Martition-Ansatzes und des KB-Modells ist die Form der Leitfähigkeitssteigerungskurve in logarithmischer Darstellung. Die Anfangs- und Endpunkte sind verschieden, die Form ist jedoch gleich. Das ist insofern nicht verwunderlich, als dass in beiden Fällen zwei Seiten derselben Medaille zur Berechnung verwendet werden: nämlich der umgewandelte Phasenanteil und die Fremdelementkonzentration der Matrix. Es ist jedoch auffällig, dass keine der experimentellen Kurven auch nur annähernd diese Form besitzt. Statt einem ansteigenden Bereich (1), einem konstanten Wachstumsbereich (2) und einem abflachendem Bereich (3) erscheint das experimentelle Leitfähigkeitswachstum linear (vgl. Abbildung 41).

Als Fazit lässt sich festhalten, dass das KB-Modell sich bei der Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit von binären Legierungen und von Mehrkomponentenlegierungen mit hohen Gehalten von Legierungselementen bewährt hat. Bei geringen Konzentrationen von Fremdelementen in der Matrix schlägt es jedoch fehl. Eine Verbesserung des Modells ist an dieser Stelle notwendig.

5.8 Diskussion der Methode Kinetik-Simulation

In diesem Abschnitt wird die in Kapitel 5 angewendete Methode Kinetik-Simulation diskutiert. Hierbei wird zunächst auf die verwendete Software und die verwendeten Datenbanken eingegangen. Anschließend werden die Methoden für die Wahl der Parameter diskutiert. Bei der Modelldiskussion stehen die Modelle der elektrischen Leitfähigkeit im Vordergrund, da hierin ein Schwerpunkt für zukünftige Forschungstätigkeit gesehen wird. Schließlich wird die Gesamtheit der durchgeführten

Arbeitsschritte auf Ihre Eignung für ihre Anwendung im industriellen Umfeld beleuchtet. Damit stellt diese Diskussion eine der Grundlagen für den in Abschnitt 6 vorgestellten Leitfaden für Kinetik-Simulation im industriellen Umfeld dar.

5.8.1 Simulationssoftware und Datenbanken

Die verwendete Simulationssoftware hat sich bewährt. Die im Rahmen der Nutzwertanalyse in Kapitel 5.3.1 identifizierten Spezifika der PanPrecipitation Software treffen zu. Die Erfahrungen bei der Benutzung der Software sind ausgesprochen positiv. Besonders hervorzuheben sind die Menüführung, die einfachen Wiederholberechnungen, die Einbindbarkeit in andere Programme und die implementierten Tools für die Ergebnisdarstellung. Die Arbeit mit Thermodynamik- und Kinetik-Datenbanken wird durch die Pandat-Software erleichtert, da der implementierte Editor die gängigen Befehle erkennt und farbig hervorhebt. Das trägt zur Vermeidung von Tipp- und Syntaxfehlern bei und erfreut jeden Benutzer, der schon einmal mit anderen Editoren wie Wordpad nach Fehlern in einer .tdb-Datei suchen musste.

In dieser Arbeit wurde mit korngrenzen- und versetzungsarmen Modelllegierungen gearbeitet. Die in PanPrecipitation implementierten Verfestigungsmodelle haben in diesem Fall ihre Eignung bewiesen. In der industriellen Fertigung stellen solche Werkstoffzustände jedoch die Ausnahme dar. Bei der Simulation von fertigungsnahen Werkstoffzuständen spielt die Versetzungsdichte bei der Keimbildung eine wichtige Rolle und Ausscheidungen helfen ihrerseits dabei, das Korngrößenwachstum einzudämmen. Aus diesen Gründen macht es Sinn, fertigungsnahen Zustände mit Modellen zu simulieren, welche diese Mechanismen berücksichtigen. Derzeit ist MatCalc die einzige Software, in der entsprechende Modelle implementiert sind. Es ist allerdings davon auszugehen, dass auch die anderen Hersteller von Simulationssoftware wie Computherm und Thermocalc in den kommenden Jahren bei der Implementierung solcher Modelle nachziehen werden.

Die kontinuierliche Weiterentwicklung der Simulationssoftware PanPrecipitation ist, nebenbei bemerkt, im Zuge dieses Projekts unter Beweis gestellt worden. Für diese Arbeit musste für das GBB-Modell die partielle Lösungsenthalpie der einzelnen Elemente aus Pandat-Daten manuell in einer Exceltabelle berechnet werden. In der kommenden Pandat-Version 2018 ist die partielle Lösungsenthalpie als thermodynamischer Wert direkt in Pandat abrufbar.

Für die Anwendung der Software in der Industrie ist relevant, dass sowohl verschlüsselte Datenbanken, als auch individuelle, unverschlüsselte Datenbanken mit PanPrecipitation verwendet werden können. Die Firma Computherm LLC vertreibt auch individuelle, unverschlüsselte Datenbanken und ermöglicht ihren Kunden damit auch die individuelle Weiterentwicklung (*customizing*) der erworbenen Datenbanken. Das ist insofern relevant, als dass man als Kunde bei den Thermodynamik-Daten nicht auf den Softwareentwickler angewiesen ist und auch eigenes unternehmensinternes Wissen in die Datenbanken einfließen lassen kann, ohne dass dieses an andere Firmen weiterverbreitet wird. Somit ist die Pflege und die Weiterentwicklung unternehmensinterner Phasendiagramme möglich, was einen nachhaltigen Wettbewerbsvorteil darstellt.

5.8.2 Methoden der Parameterbestimmung

In diesem Abschnitt werden die verwendeten Methoden zur Bestimmung der unabhängigen Parameter diskutiert. Die experimentellen Methoden wurden in Kapitel 4 bereits diskutiert, sodass hier lediglich die Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse zu finden ist.

Experimentelle Methoden

Experimentelle Methoden werden für die Parameterwahl primär dafür benötigt, um die Orientierungsverteilung und Morphologie der Ausscheidungsteilchen zu bestimmen. Eine geeignete Methode bei Partikeln $<10\text{nm}$ ist die Atomsondentomographie.

Darüber hinaus werden Daten über Werkstoffzustände numerischen Annäherung einzelner Parameter und der Validierung der Kinetik-Datenbank benötigt. Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften ist die Härtemessung ausreichend. Auf die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit kann mangels geeigneter Simulationsmodelle derzeit nicht verzichtet werden. Zur ungefähren Ermittlung der mittleren Partikelgröße eines Zustandes eignet sich die Atomsondentomographie für Partikel $<10\text{nm}$ Durchmesser, TEM für Teilchen $10\text{-}50\text{nm}$ Durchmesser und REM für Teilchen $>50\text{nm}$ Durchmesser. In den beiden letzteren Fällen kann auch die Größenverteilung der Ausscheidungspopulation ermittelt werden, wobei die Aussagekraft der Ergebnisse kritisch zu beobachten ist.

General-Broken-Bond-Modell

Das GBB-Modell hat sich zur Berechnung der Grenzflächenenergie bei 500°C bei Cu-(Co-)Ni-Si Legierungen bewährt. Das ist insofern ein bedeutendes Ergebnis, als dass

das GBB-Modell bisher bei ganz anderen Legierungen verwendet worden ist und es somit nun Eignung auch für andere Legierungen gezeigt hat. Die mit GBB-Modell berechneten Grenzflächenenergien bei 400°C sind jedoch ungeeignet für die Simulation und führen zu wesentlich schlechteren Ergebnissen, als wenn man schlicht die Grenzflächenenergien für 500°C verwendet. Es drängt sich die Frage auf, wieso das der Fall ist. Diese Frage kann aus heutiger Sicht nicht zweifelsfrei beantwortet werden. Eine Rolle könnte dabei die in der Berechnung als konstant angenommene Partikelgröße spielen. Bei 400°C sind die Partikel über die meiste Zeit der Wärmebehandlung kleiner, als bei 500°C, was sich auch auf deren Grenzflächenenergie auswirkt. Der Einfluss der Partikelgröße auf die Grenzflächenenergie wird in Abbildung 29 dargestellt. Andererseits bedarf das Modell möglicherweise einer Anpassung bei niedrigeren Temperaturen. Bei temperaturabhängigen Reaktionen steigt die Auswirkung in der Regel überproportional mit der Temperatur. Der Zusammenhang zwischen Temperatur und Grenzflächenenergie im GBB-Modell ist hingegen linear (vgl. Abbildung 30). Es ist denkbar, dass die Kurve unterhalb von 500°C flacher verlaufen müsste.

Berechnung der elastischen Gitterspannung

Die Berechnung der elastischen Gitterspannung hat in dieser Arbeit einen Wert hervorgebracht, der in der Simulation effektiv die Keimbildung unterbunden hat. Erst um mehrere Größenordnungen niedrigere Werte ermöglichten die Keimbildung erst wieder. Der Beitrag der elastischen Gitterspannung wurde in dieser Arbeit schließlich auf 0 gesetzt. Das ist auch nicht optimal, wie die Interpretation der Simulationsergebnisse zeigt. Der Beitrag der elastischen Gitterspannung liegt in Wahrheit zwischen 0 und dem ursprünglich berechneten Wert.

Der Beitrag der elastischen Gitterspannung ist immer positiv, egal ob die Ausscheidung ein geringeres oder größeres molares Volumen hat als die Matrix. Das ist insofern logisch, als dass die Energie einer Druckspannung gleich der Energie einer betragsmäßig gleichen Zugspannung ist. Andererseits ist im Fall der Zugspannung ein Mechanismus denkbar, der eine Senkung der Gitterspannungsenergie am Ort der Ausscheidung bewirkt. Durch den Volumenunterschied zwischen Matrix und Ausscheidungspartikel entsteht „Platz“, der entweder durch die elastische Gitterspannung kompensiert wird, oder aber zur Bildung von Fehlstellen beiträgt. Fehlstellen sind im Metallgitter mobil und diffundieren weg vom Ausscheidungsteilchen. Das Volumen der weggewanderten Fehlstelle trägt zur Senkung der elastischen Gitterspannung am Partikel bei.

Diese Hypothese bietet eine Erklärung für das Fehlschlagen der Berechnung der elastischen Gitterspannung in dieser Arbeit. Im nächsten Schritt müsste sie mit einem

geeigneten Versuchsaufbau überprüft werden. Für den Fall, dass weitere Indizien für die Richtigkeit dieser Hypothese sollte das Modell der elastischen Gitterspannung um den Beitrag von wegdiffundierenden Fehlstellen ergänzt werden.

Numerische Annäherung

In Fällen, in denen eine Parameterbestimmung aus Literatur, direkter experimenteller Beobachtung und analytischer Berechnung fehlschlägt, ist die numerische Annäherung mittels eines Least-Mean-Square Algorithmus oder eines *Brute-Force* Algorithmus eine sinnvolle Möglichkeit. Die o.g. Algorithmen nähern die abhängigen Variablen durch Variation eines oder mehrerer Parameter an experimentelle Werte an. Unter der Prämisse, dass die Wahl aller anderen Parameter gut ist, führt diese Methode zu guten Ergebnissen. Eine weitere Voraussetzung ist, dass die Ergebnisse anschließend auf ihre metallphysikalische Plausibilität überprüft werden (vgl. Kapitel 5.4.2).

Bei der Wahl des Algorithmus ist darauf zu achten, dass der Algorithmus im Stande ist, ein globales Optimum zu finden und sich nicht in lokale Extrema verirrt. Lokale Extrema kommen bei ausscheidungshärtenden Legierungen durchaus vor. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit ein *Brute-Force* Algorithmus verwendet. Dieser ist berechnungsintensiv und erfordert die Bereitstellung entsprechender Rechenkapazitäten und Berechnungsdauern. Die Berechnungsdauer für eine Brute-Force Suche in einem zweidimensionalen Parameterraum lag mit dem in Kapitel 5.3.2 beschriebenen Hilfsprogramm und vier gleichzeitig stattfindenden Berechnungen zwischen 15 - 45 Minuten. In einem vierdimensionalen Parameterraum lag die Berechnungsdauer in der Größenordnung von 8h – 2d. Dies ist für industrielle Entwicklungstätigkeiten eine gerade so erträgliche Berechnungsdauer.

5.8.3 Modellierung konkurrierender Ausscheidungsphasen

Im Zuge dieser Arbeit wurde auch das Zusammenspiel mehrerer konkurrierender Ausscheidungsphasen modelliert. Hierzu wurden die Thermodynamik- und Kinetik-Parameter der Ausscheidungsphase dupliziert, geringfügig verändert und anschließend zur Simulation eingesetzt.

Konkurrierende Ausscheidungsphasen treten dann auf, wenn eine im Gleichgewicht nicht vorhandene Ausscheidungsphase aufgrund ihrer vorteilhaften Kinetik dennoch auftritt und in Konkurrenz zur thermodynamisch stabilen Ausscheidungsphase tritt.

Hierfür wurde in der Thermodynamik-Datenbank eine zweite Ausscheidungsphase modelliert. Sie erhielt dieselben Parameter wie die erste Phase zuzüglich eines Malus

von 1000 J/mol. Anschließend wurde dieselbe zweite Phase auch in der Kinetik-Datenbank modelliert, ebenfalls mit denselben Parametern wie die erste Phase. Allerdings erhielt die zweite Phase hier einen Bonus bei der Grenzflächenenergie zwischen 5-20% der Grenzflächenenergie der ersten Phase. Es wurden mehrere Berechnungsdurchgänge unter Variierung des Triebkraftfaktors (*Driving_Force_Factor*) und der Grenzflächenenergie (*Interfacial_Energy*) durchgeführt. Bei mehreren Parameterkombinationen wurde die Koexistenz beider Ausscheidungsphasen erreicht, jedoch verbesserte sich in keinem der Fälle das Simulationsergebnis.

Während der Simulation zeigte sich, dass die Thermodynamik und die Kinetik zweier konkurrierender Ausscheidungsphasen im untersuchten System nur gering voneinander abweichen dürfen, damit sie über einen längeren Zeitraum hinweg nebeneinander existieren können. Den Flaschenhals stellt hierbei die Keimbildung dar. Unterscheidet sich die Kinetik der beiden Ausscheidungsphasen stark, so unterbindet dies bereits bei der Keimbildung den „Erfolg“ der zweiten Phase. Aufgrund der geringen Unterschiede zwischen den beiden Phasen ist aber auch deren Verfestigungswirkung ähnlich und in Summe nicht erheblich anders als mit einer Ausscheidungsphase. Eine Verbesserung des Validierungsergebnisses konnte auf diesem Weg jedenfalls nicht erreicht werden.

In realen Systemen können konkurrierende Ausscheidungsphasen v.a. dann vorkommen, wenn sich die Konzentration der Fremdelemente in der Matrix während der Ausscheidungsglühung verschiebt. Dadurch werden unter Umständen andere Ausscheidungsphasen stabil. Eine andere Möglichkeit ist, wenn sich der Keimbildungsmechanismus der verschiedenen Ausscheidungsphasen unterscheidet. Eine stark inkohärente Ausscheidungsphase bildet sich wie im Cu-(Co-)Ni-Si System an Korngrenzen und tritt dann neben der homogen ausscheidenden Ausscheidungsphase auf.

5.8.4 Berechnungsergebnisse mit falschen Kinetik-Parametern

Von einem kommerziellen Anbieter von Kinetik-Datenbanken wurde eine Kinetik-Datenbank des Cu-(Co-)Ni-Si Systems beschafft und validiert. Im Zuge der Validierung wurde festgestellt, dass die beschaffte Datenbank mangelhafte Übereinstimmung mit experimentellen Werten liefert. Eine Analyse der darin enthaltenen Parameter ergab, dass sie teilweise erheblich von realistischen Werten abweichen. So lagen etwa alle Verfestigungsparameter in erheblichem Abstand von den in dieser Arbeit verwendeten Parametern. Unter den Kinetik-Parametern wich die Grenzflächenenergie um 20-40% ab und der Keimstellenparameter unterschied sich um mehrere Größenordnungen von

dem hier gewählten Wert. Die Methoden der Parameterwahl und Gründe für die konkreten, verwendeten Werte waren nicht ersichtlich.

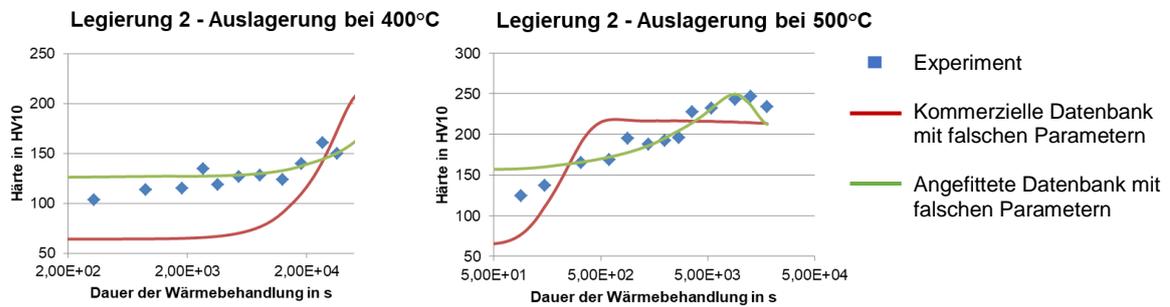


Abbildung 42: Validierung zweier Kinetik-Datenbanken mit falschen Parametern.

Anschließend wurde durch Variation einiger weniger Parameter versucht, die Datenbank an experimentelle Werte anzupassen. Die Variation erfolgte bewusst ohne Einbezug metallphysikalischer Überlegungen, damit die Parameter in jedem Falle falsch bleiben. So ergeben sich z.B. höhere Partikeldurchmesser, als diese in TEM und Atomsonde beobachtet worden sind. Dennoch gelang es, eine sehr gute Übereinstimmung zu experimentellen Härtewerten zu erreichen. Angepasst wurden lediglich die intrinsische Festigkeit, der Superpositionsfaktor und die Grenzflächenenergie.

Fazit

Die Beschaffung einer Kinetik-Datenbank bei einem kommerziellen Anbieter ist keine Garantie dafür, dass man eine gute Datenbank bekommt. Das ist besonders problematisch, da man Kinetik-Parameter ohne metallphysikalischen Hintergrund an experimentelle Ergebnisse anpassen kann. Ohne weitere Untersuchungen ist unter Umständen nicht erkennbar, dass die Datenbank nicht prädiktiv ist. Andererseits ist es nicht überraschend, dass in dieser Arbeit durch den Einbezug werksinterner Daten und Ergebnisse eigener Schlüsselexperimente eine erhebliche Steigerung der Datenbank-Qualität erzielt werden konnte.

5.8.5 Differenzierung von Coarsening-Zuständen

In der Werkstofftechnik wird zwischen den drei Phasen Keimbildung, Keimwachstum und Coarsening unterschieden, die jedoch auch simultan oder überlappend ablaufen können. Coarsening ist dadurch gekennzeichnet, dass große Partikel auf Kosten von kleinen Partikeln weiterwachsen (Vergrößerung; Ostwald-Reifung) und dadurch die Festigkeit der Legierung sinkt (Härteabfall). Diese Arbeit hat gezeigt, dass eine genauere Fallunterscheidung vorgenommen werden kann.

Fall 1: Vergrößerung ohne Härteabfall

Im Fall der Vergrößerung ohne Härteabfall nimmt die Partikelanzahl ab, während die mittlere Partikelgröße zunimmt. Es kommt jedoch zu keiner Festigkeitseinbuße, da die größeren Partikel stärker zur Verfestigung beitragen, als die sich auflösenden kleinen Partikel. Der kritische Teilchenradius liegt oberhalb der im Wachstum begriffenen großen Partikel. Dieser Fall ist bei Werkstoffen mit sehr schneller Keimbildung zu beobachten, wie sie hier in dieser Arbeit untersucht worden sind.

Fall 2: Härteabfall ohne Vergrößerung

Im entgegengesetzten Fall überschreiten die wachsenden Partikel den kritischen Radius und sorgen für eine Festigkeitsabnahme, ohne dass kleine Teilchen aufgelöst worden wären. Dieser Fall ist bei Werkstoffen mit geringer Partikeldichte zu erwarten, bei denen das Partikelwachstum eine lange Zeit aus der Matrix gespeist wird. Die Fälle 1 und 2 kommen nicht nebeneinander im selben Werkstoff vor.

Fall 3: Vergrößerung mit Härteabfall

Dieser Fall entspricht dem „klassischen“ Coarsening. Er folgt sowohl auf Fall 1 und Fall 2 und stellt den finalen Zustand dar, bei dem die auf Kosten sich auflösender kleiner Partikel wachsenden großen Partikel den kritischen Teilchenradius überschreiten.

5.8.6 Ansätze zur Modellierung der elektrischen Leitfähigkeit

In Kapitel 5.3.3 wurde ein semi-empirisches konzentrationsabhängiges Modell der elektrischen Leitfähigkeit vorgestellt. Es modelliert die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit einer Matrix in Abhängigkeit von der Konzentration von Fremdatomen unterschiedlicher Elemente. Das Modell kann sowohl bei binären, als auch bei Multikomponentenlegierungen eingesetzt werden. Bei Mischkristallen funktioniert das Modell sehr gut (vgl. Kapitel 5.4.4). Das Modell erfordert einen geringeren Rechenaufwand als metallphysikalische/atomistische Modelle wie dasjenige von (Wei et al. 2016) und bietet sich daher für den Einsatz im CALPHAD-Umfeld an. In Kapitel 5.5.3 zeigen sich jedoch hohe Abweichungen zwischen Versuch und Berechnung, sobald Ausscheidungsteilchen vorhanden sind. Der Grund dafür ist die fehlende Berücksichtigung des *scattering*-Effekts von Elektronen an den Grenzflächen zwischen Ausscheidungen und Matrix.

Für die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit ausscheidungshärtender Legierungen fehlt bislang ein zuverlässiges und praktikables Modell. Es bietet sich an, das hier

vorgestellte konzentrationsabhängige Modell der elektrischen Leitfähigkeit um ein Modell des *scattering*-Effekts zu erweitern. Hierfür bietet sich z.B. die Modelle von (Mahata 2013; Heringhaus et al. 2003) an.

5.8.7 Industrielle Anwendbarkeit des Leitfadens aus (Kozeschnik 2013)

In diesem Abschnitt wird die Applikabilität des in Kapitel 2.4.1 dargelegten Leitfadens zur Kinetik-Simulation im industriellen Umfeld beleuchtet. Hierfür werden zunächst die spezifisch im industriellen Umfeld zu berücksichtigenden Rahmenbedingungen herausgearbeitet.

Rahmenbedingung 1: Quantifizierung des Projektnutzens vor Projektstart

Der erste zu berücksichtigende Umstand in der Industrie ist die Notwendigkeit, bereits vor dem Projektstart einen konkreten Nutzen zahlenmäßig zu beziffern. Die Entscheidung zum Start eines Kinetik-Simulationsprojekts geht in der Industrie in der Praxis mit der Schaffung entsprechender spezialisierter Kapazitäten auf Arbeitsebene einher, z.B. der Einstellung eines Mitarbeiters. Dies kann nur erfolgen, wenn zuvor eine entsprechende Erwartungsnutzen-/Kostenabwägung stattgefunden hat. Der Erwartungsnutzen ist hierbei das Produkt aus geplantem Nutzen und Eintrittswahrscheinlichkeit des geplanten Nutzens. Um dies einschätzen zu können, muss bereits vor Beginn eines Projekts eine konkrete Zielsetzung vorhanden sein, aus der ein bezifferbarer Nutzen mit einer einschätzbaren Eintrittswahrscheinlichkeit abgeleitet werden kann. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, die mit Zieldefinition behafteten Arbeitsschritte auf den Projektbeginn zu konzentrieren.

Beispiel: „Der Energieeinsatz an einem bestimmten Ofen soll um 20% bei gleichbleibenden Produkteigenschaften gesenkt werden. Die Erfolgswahrscheinlichkeit eines hierfür durchgeführten Simulationsprojekts wird auf 0,5 geschätzt. Der Erwartungsnutzen liegt also bei 10% der Energiekosten am Ofen. Wenn die aufzuwendenden Projektkosten darunter liegen, ist die Investition in das Projekt vorteilhaft.“

Rahmenbedingung 2: Erfahrungsschatz der Mitarbeiter

Ein weiteres Charakteristikum speziell in der metallverarbeitenden Industrie ist, dass die Mitarbeiter in der Regel schon lange mit den entsprechenden Werkstoffen arbeiten und einen umfangreichen Erfahrungsschatz angehäuft haben. Bereits vor Projektbeginn ist daher ein erheblicher Wissenstand zum behandelten Werkstoffproblem vorhanden. Dieser geht zudem häufig über das wissenschaftlich publizierte Wissen hinaus. Zusätzliche Rechercheaktivitäten bringen zwar einen Zusatznutzen, verändern in der

Regel jedoch die zuvor definierte Fragestellung nicht grundlegend. Durch diesen Umstand wird das Vorziehen der mit Zieldefinition behafteten Arbeitsschritte erst ermöglicht.

Beispiel: „Zur Senkung des Energieverbrauchs am Ofen stehen verschiedene Wege offen. Die Mitarbeiter schlagen vor, die Dauer und Temperatur der Wärmebehandlung zu verändern. Die im Ofen prozessierten Werkstoffe sind ausscheidungshärtend und hätten allesamt noch Prozessoptimierungspotenzial und so sei es denkbar, mit alternativen Prozesseinstellungen der Wärmebehandlung gleichzeitig Energiekosten zu sparen und dieselben Werkstoffeigenschaften zu erreichen.“

Rahmenbedingung 3: Systemgrenze zwischen Fach- und Entscheidungsfunktion

Die dritte zu berücksichtigende Rahmenbedingung in Unternehmen ist die funktionale Differenzierung zwischen Fach- und Entscheidungspersonal. Der mit Kinetik-Simulation beauftragte Mitarbeiter ist in der Regel nicht derjenige, der über Ressourcenallokation im Unternehmen entscheidet. Der Mitarbeiter verfügt im Regelfall über ein detaillierteres Fachwissen als der Entscheider, hat jedoch nur begrenzten Einblick in die Rahmenbedingungen der Ressourcenallokation im Unternehmen. Man spricht davon, dass beide Akteure unterschiedlichen sozialen Systemen angehören, jedoch beide gegenseitig voneinander abhängig sind und für eine erfolgreiche Zusammenarbeit die zwischen ihnen liegende Systemgrenze überwinden müssen (Luhmann und Baecker 2009). Diese Systemgrenze ist im Unternehmen weitaus stärker ausgeprägt als im wissenschaftlichen Umfeld und muss schon bei der Planung des Vorgehens berücksichtigt werden. Der Informationsfluss an das „System der Entscheider“ muss an die Erwartungen des Systems angepasst und ohne weitere Übersetzungsarbeit für dieses verständlich sein.

Beispiel: „Ein Mitarbeiter schlägt vor, Kinetik-Simulation als Optimierungswerkzeug einzusetzen. Um seinen Vorgesetzten davon zu überzeugen, hält er eine zweistündige Präsentation über die Vorteile der Modelle der Kinetik-Simulation. Der Vorschlag stößt nicht auf Interesse. Ein anderer Mitarbeiter stellt proaktiv einen Projektplan mit Kosten-/Nutzenabwägung, Teilzielen und „Gates“ mit Ausstiegsoption zusammen und stellt diesen dem Vorgesetzten vor. Der Vorgesetzte stimmt zu, das Projekt vorerst bis zum ersten Gate durchzuführen.“

Rahmenbedingung 4: Niedrige Unsicherheitstoleranz bzgl. Zielerreichung

Ein weiterer Unterschied zwischen Wissenschaft und Industrie ist die unterschiedliche Bewertung von Unsicherheit bzgl. der Zielerreichung. In der Wissenschaft besteht eine

gewisse Toleranz gegenüber Unsicherheit bzgl. Zielerreichung. Solange die erlangten Erkenntnisse wissenschaftlich wertvoll sind, ist die Fragestellung, zu der die Erkenntnisse erlangt wurden, sekundär. In Unternehmen besteht dagegen eine niedrige Unsicherheitstoleranz bzgl. Zielerreichung. Das vor Projektstart bestimmte Projektziel wurde auf die Ressourcenallokation im Unternehmen abgestimmt und das Nutzen-/Kostenverhältnis unterliegt im Projektcontrolling einer ständigen Überwachung. Sinkt im Verlauf des Projekts die Eintrittswahrscheinlichkeit der Zielerreichung, kann der Projektabbruch sinnvoll sein und das sogar dann, wenn stattdessen ein anderes beachtliches Ergebnis erreicht worden wäre. Das ursprüngliche Ziel mag die entsprechende Ressourcenallokation gerechtfertigt haben, während dies für ein anderes Ziel nicht der Fall ist.

Beispiel: „In einem Produktionsbetrieb stellen Energiekosten eine kritische Kostenkomponente dar. Aus diesem Grund wird ein Projekt mit dem Ziel der Verringerung des Energieverbrauchs an den Öfen gestartet. Nach einer gewissen Projektlaufzeit steht fest, dass das ursprüngliche Ziel verfehlt wird, stattdessen jedoch eine erhebliche Verringerung der Durchlaufzeiten erreicht werden kann. Die Öfen stellen im betrachteten Betrieb jedoch keinen Kapazitätsengpass dar. Daher ist es für das Unternehmen rational, das Projekt abzubrechen und die hierfür geplanten Ressourcen anderswo einzusetzen.“

Bewertung der Anwendbarkeit des Leitfadens aus Kapitel 2.4.1

Der von (Kozeschnik 2013) erarbeitete und in Kapitel 2.4.1 dieser Arbeit zusammengefasste Leitfaden zur Kinetik-Simulation berücksichtigt die spezifischen Rahmenbedingungen des industriellen Umfelds in nicht ausreichendem Maße.

Die von (Kozeschnik 2013) beschriebene, schrittweise Entwicklung der Fragestellung über mehrere Arbeitsschritte hinweg ist im wissenschaftlichen Umfeld sinnvoll. Man umreißt zu Beginn eines Projekts eine Problemstellung und konkretisiert die Zielsetzung, die abhängigen Variablen und die Simulationsbedingungen anschließend schrittweise unter Berücksichtigung der vorhandenen Literatur und der experimentellen Ergebnisse. Im industriellen Umfeld ist dagegen die Formulierung einer konkreten, monetär quantifizierbaren Zielsetzung vor Projektbeginn erforderlich. Aus der Sequenz der Arbeitsschritte sollte auch für Laien ersichtlich sein, dass effizient geplant worden ist. Um der niedrigen Unsicherheitstoleranz in Unternehmen Rechnung zu tragen, sollten die Arbeitsschritte so aufeinanderfolgen, dass ein Reporting einfach aufgebaut werden kann und sich daraus sinnvolle Zeitpunkte für Entscheidungen („Gates“) für einen Projektplan ergeben.

5.9 Feststellung des Untersuchungsergebnisses der Hypothesen

H1: Das General-Broken-Bond Modell ist zur Bestimmung der Grenzflächenenergien im Cu-(Co)-Ni-Si Legierungssystem geeignet - **bestätigt**.

Das GBB- Modell wurde in dieser Arbeit erfolgreich für die Bestimmung von Grenzflächenenergien eingesetzt. Da das Cu-(Co-)Ni-Si Legierungssystem weit von den bisher mit GBB bearbeiteten Legierungsgruppen ist, ist dies als grundsätzliches Indiz für die Eignung des GBB-Modells zu werten. Voraussetzung für die korrekte Anwendung des GBB-Modells ist die richtige Berechnung der Lösungsenthalpie (vgl. Kapitel 2.1.5). Aufgrund des Einflusses der Temperatur und der Teilchengröße auf die Grenzflächenenergie ist zu empfehlen, dass das GBB-Modell direkt in der Kinetik-Simulationssoftware eingearbeitet ist, wie dem bei MatCalc bereits heute der Fall ist. Optimierungspotenzial im GBB-Modell wird bei der Gleichung der Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenenergie vermutet.

H2: Unabhängige Parameter, deren Bestimmung aus Literatur, direkter experimenteller Beobachtung oder analytischer Berechnung nicht möglich ist, können durch numerische Verfahren angenähert werden - **bestätigt**.

In dieser Arbeit wurden der Verfestigungsparameter und der kritische Teilchenradius durch einen *Brute-Force* Algorithmus bestimmt. Aus dem Ergebnis der *Brute-Force* Suche konnten metallphysikalisch plausible Parameter für alle sechs Versuchsvarianten ermittelt werden. Die Plausibilität ist v.a. darin begründet, dass der Verfestigungsparameter bei allen sechs Versuchsvarianten identisch und der kritische Teilchenradius nahezu identisch ist. Das ist logisch und plausibel. Der Einsatz der numerischen Annäherung zur Parameterbestimmung ist dann sinnvoll, wenn zuverlässigere Methoden der Bestimmung nicht zur Verfügung stehen. Die numerische Annäherung ist besser als eine Schätzung aus indirekten Beobachtungen oder Vermutungen. Die wichtigste Voraussetzung ist, dass die verbleibenden Parameter auf metallphysikalischer Grundlage beruhen und gut gewählt sind.

H3: Die Ausscheidungshärtung von Cu-(Co)-Ni-Si Legierungen kann durch Kinetik-Simulation deskriptiv abgebildet werden - **bestätigt**.

Die Standardabweichung der berechneten und der experimentell ermittelten Härte über die gesamte Ausscheidungsglühung hinweg ist bei der Validierung aller sechs Versuchsvarianten geringer als 20 HV. Die deskriptive Abbildung der Härtesteigerung während des Ausscheidungsvorgangs war erfolgreich.

H4: Die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit von Cu-(Co)-Ni-Si Legierungen während des Ausscheidungsvorgangs kann mit dem Martition-Ansatz nicht zutreffend abgebildet werden - **bestätigt**.

Die Standardabweichung der berechneten und der experimentell ermittelten elektrischen Leitfähigkeit ist in der Validierung erheblich. Der Martition-Ansatz führt zwar zu keiner großen absoluten Abweichung, jedoch zu einer weitgehend unzutreffenden Geschwindigkeit der Leitfähigkeitssteigerung. Er ist erwartungsgemäß nicht geeignet, um die Leitfähigkeitsveränderung im Zuge der Ausscheidungsglühung abzubilden.

H5: Die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit von Cu-(Co)-Ni-Si Legierungen im Zuge des Ausscheidungsvorgangs kann mit einem semi-empirischen Modell, das mit Konzentrationen von Fremdelementen in der Matrix arbeitet, zutreffend abgebildet werden – **nicht bestätigt**.

Das in dieser Arbeit aufgestellte semi-empirische konzentrationsabhängige Modell kann die Leitfähigkeitssteigerung im Zuge einer Wärmebehandlung nicht abbilden. Es löst zwar einige Probleme des Martition-Ansatzes und ist prädiktiv bei Mischkristallen, scheitert aber bei der Leitfähigkeitsberechnung einer Matrix mit Ausscheidungen. Der Grund dafür ist, dass der *scattering*-Effekt im Modell nicht berücksichtigt ist.

H6: Mit Kinetik-Simulation kann der Prozessweg von Cu-(Co)-Ni-Si Legierungen innerhalb eines großen Parameterfeldes mit wesentlich geringerem Aufwand als für experimentelle Arbeiten erforderlich, optimiert werden - **bestätigt**.

Die hier durchgeführten Arbeiten zur Erstellung einer Kinetik-Datenbank übersteigen den Aufwand einer ähnlich gelagerten experimentellen Untersuchung einzelner Punkte des Cu-(Co)-Ni-Si Legierungssystems. Die vorhandene Kinetik-Datenbank kann nun jedoch mit wenig Aufwand für eine Vielzahl von zukünftigen Berechnungen eingesetzt werden. Die Prozessoptimierung wie in Kapitel 0 dargestellt ist in sehr kurzer Zeit und mit wenig Aufwand möglich.

Die Einstiegshürde für Kinetik-Simulation neuer Legierungsgruppen wird durch diese Arbeit gesenkt. Der Aufwand zur Erstellung von Kinetik-Datenbanken nach dem im folgenden Kapitel vorgestellten Leitfaden ist erheblich niedriger, als der in dieser Arbeit betriebene Aufwand.

Sowohl der simulatorische, als auch der alternative experimentelle Aufwand sind je nach Fragestellung unterschiedlich, sodass an dieser Stelle kein bezifferter Unterschied zwischen experimentellem und simulatorischem Vorgehen dargestellt werden kann. Aus zuvor genannten Gründen wird die Hypothese H6 als teilweise bestätigt angesehen.

6 Leitfaden für die Anwendung von Kinetik-Simulation in der Industrie

Kinetik-Simulation ist innerhalb des Computational Materials Design ein mächtiges Werkzeug zur Legierungs- und Prozessoptimierung. Deren Anwendung bedurfte bislang aufgrund der Dynamik der Entwicklungen auf diesem Gebiet, der Vielfalt der Modelle und Bedienungsschwierigkeiten oder gar Fehlen von Software tiefer wissenschaftlicher Expertise. Die Anwendung von Kinetik-Simulation war ohne Unterstützung einer namhaften Universität für Unternehmen nicht denkbar.

Mittlerweile hat die Kinetik-Simulation einen Reifegrad erreicht, der prinzipiell auch ihre Anwendung bei klassischen Optimierungsaufgaben in der metallverarbeitenden Industrie erlaubt. Mehr noch: Kinetik-Simulation ermöglicht eine Beschleunigung der Werkstoffentwicklung und Prozessoptimierung. Wissenschaftliche Expertise wird für Kinetik-Simulation jedoch weiterhin benötigt. Das liegt heute aber nicht mehr an Bedienungsschwierigkeiten der Simulationssoftware oder an den verwendeten Modellen. Die Modelle sind bis auf Ausnahmen ausgereift und in gut funktionierende, leicht bedienbare Software eingebettet. Wenn der Einsatz von Kinetik-Simulation heute in Unternehmen erwägt wird, so herrscht Unsicherheit bei den nötigen Arbeitsschritten und der Parameterwahl. Nur außerordentlich weitsichtige Unternehmen starten dann ein Entwicklungsvorhaben mit einer Universität. Für die meisten potenziellen industriellen Anwender bleibt die Hürde für die Anwendung der Kinetik-Simulation zu hoch.

Es ist zweifellos, dass wissenschaftliche Expertise der Industrie in jedem Teilbereich der Werkstofftechnik einen wertvollen Mehrwert bietet – es ist jedoch nicht förderlich, wenn sie eine unabdingbare *Voraussetzung* für die Anwendung von Optimierungswerkzeugen ist. Der Leitfaden in (Kozeschnik 2013, S.337) gibt bereits eine geeignete Systematik für wissenschaftliche Anwender vor. Der hier dargestellte Leitfaden setzt auf ihm auf und vermindert die Einstiegshürden für Kinetik-Simulation noch weiter, sodass die Methode auch im industriellen Umfeld vermehrt zum Einsatz kommen kann.

Das Ziel des Leitfadens ist, Mitarbeitern ohne spezifische Expertise in Computational Materials Design die Anwendung von Kinetik-Simulation zu erleichtern.

Die Umstände eines Kinetik-Simulationsprojekts sind je nach Unternehmen und Fragestellung unterschiedlich. Bestimmte Herausforderungen sind jedoch in den meisten Kinetik-Simulationsprojekten gleichermaßen zu meistern. Dieser Leitfaden gibt Anhaltspunkte für den Umgang mit diesen Herausforderungen im Industrie-Kontext.

6.1 Struktur des Leitfadens

Einleitung

- Zentrale Fragen, die man beantworten sollte
- Ablenkende Fragen, die unbeantwortet belassen werden können
- Spezifische Rahmenbedingungen im industriellen Kontext

Schritt 1: Skizzierung des Projekts

- Formulierung eines Ziels
- Festlegung der Simulationsbedingungen
- Skizzierung des Projekts

Schritt 2: Methoden- und Kostenplanung

- Identifizierung relevanter Mechanismen
- Auswahl der Software
- Aufstellung eines Zeit- und Kostenplans

Schritt 3: Bestimmung unabhängiger Variablen

- Beschaffung der Thermodynamik-Datenbank und Kinetik-Software
- Bestimmung der unabhängigen Parameter
- Validierung / Fehlersuche

Schritt 4: Einsatz der Kinetik-Simulation

- Optimierung der chem. Zusammensetzung mit Thermodynamik- Simulation
- Optimierung von chem. Zusammensetzung und Prozessen mit Kinetik-Simulation.
- Darstellung der Ergebnisse

6.2 Einleitung

Der Startpunkt aller Aktivitäten ist eine werkstoffkundliche Problemstellung, zu deren Bearbeitung die Methode Kinetik-Simulation erwägt wird. Zunächst ist von Interesse, ob Kinetik-Simulation die geeignete Methode zur Bearbeitung der anvisierten Problemstellung ist.

Wichtige Fragen, die man sich stellen sollte

- Welche metallphysikalischen Mechanismen sind im untersuchten Werkstoff für die Fragestellung relevant?
- Können diese Mechanismen mit den in gängiger Kinetik-Simulationssoftware implementierten Modellen simuliert werden?

Die Eignung der Methode Kinetik-Simulation zur Bearbeitung einer Fragestellung ist vor allem von den Möglichkeiten der zugänglichen Software abhängig. Die Problematik der Softwareauswahl wird in einem der folgenden Kapitel detailliert behandelt. Fürs erste ist wichtig, ob es überhaupt eine kommerzielle Software gibt, die sich für die Fragestellung eignet. In jedem Fall ist dringend zu empfehlen, Programmier- und Modellierarbeit bei den fachkundigen Experten zu belassen und sich selbst darauf zu konzentrieren, was den größten Nutzen bringt: Die Anwendung auf die individuelle Fragestellung.

Ablenkende Fragen, die unbeantwortet belassen werden können

- Wurde eine ähnliche Fragestellung bereits mit Kinetik-Simulation bearbeitet?
- Wurde ein ähnlicher Werkstoff bereits mit Kinetik-Simulation bearbeitet?

Weit weniger opportun ist die Suche nach Analogien in bereits durchgeführten Projekten anderer. Eine naheliegende Vermutung ist: Wenn eine ähnliche Fragestellung oder ein ähnlicher Werkstoff bereits erfolgreich mit Kinetik-Simulation behandelt wurde, ist auch die Erfolgswahrscheinlichkeit des eigenen Vorhabens hoch. Überlegungen dieser Art verleiten zu einer ganzen Reihe von Fehlschlüssen. Ein Fehlschluss ist etwa, dass eine bisher nicht behandelte Werkstoffgruppe/Fragestellung ungeeignet oder „zu schwer“ für die Simulation sei. Diese Schlussfolgerung ist erstens unrichtig und zweitens fehlerhaft, da die Anzahl von Veröffentlichungen zu Kinetik-Simulationsprojekten bisher schlicht zu niedrig ist. Andersherum gibt es keine Garantie dafür, dass eine von einem Dritten vorgeblich erfolgreich simulierte Fragestellung von Ihnen ebenfalls erfolgreich simuliert werden wird. Worauf es ankommt, ist die vom Anwender durchzuführende Software- und Parameterwahl. Dieser Leitfaden legt eine

sinnvolle Methodik genau hierfür dar. Er erhöht die Erfolgswahrscheinlichkeit eines Simulationsprojektes und das ungeachtet dessen, ob es in der Vergangenheit vorgeblich erfolgreiche Simulationen einer fremden Arbeitsgruppe zu Ihrem Werkstoff gegeben hat.

Spezifische Rahmenbedingungen im industriellen Kontext

Die Schritte dieses Leitfadens erfordern Wissen über die eigenen Werkstoffe, daher wird die praktische Umsetzung der Kinetik-Simulation sinnvoller Weise in die Hände werkstoffkundlich bewanderter Mitarbeiter gegeben. Aufgrund der Komplexität der Kinetik-Simulation sind Informationsunterschiede zwischen Fach- und Führungskraft tendenziell hoch. Die Führungsebene ist für das Gelingen der Kinetik-Simulation mindestens deshalb wichtig, da sie für die Ressourcenallokation im Unternehmen zuständig ist. Um gute Entscheidungen zur Ressourcenallokation treffen zu können, ist die Führungsfunktion wiederum auf gute Informationen von der Fachfunktion angewiesen. Dabei muss Übersetzungsarbeit von der Fachfunktion geleistet werden, damit die bei der Führungsfunktion eintreffenden Informationen für sie verständlich und an ihre Erwartungen angepasst sind. Im folgenden Leitfaden wird diesem Umstand durch die Struktur der Arbeitsschritte Rechnung getragen. Generell kann man sich an den folgenden Anhaltspunkten orientieren:

- Das Ziel des Projekts und der einzelnen Arbeitsschritte muss klar benannt sein und auch kommuniziert werden.
- Zeitpunkte, zu denen Entscheidungen nötig sind, sollten sinnvoll angeordnet, von vorn herein bekannt und in der Planung hervorgehoben werden.
- Informationen zum geplanten Nutzen, zur Eintrittswahrscheinlichkeit des geplanten Nutzens und zum Ressourcenverbrauch (=Kosten) sind für Entscheider zu allen Projektzeitpunkten relevant und sollten proaktiv vorgehalten werden.
- Aus der Abfolge der Arbeitsschritte sollte auch für Laien ersichtlich sein, dass das Vorgehen effizient ist und der Fokus auf der Anwendung der Methode Kinetik-Simulation auf die eigene konkrete Fragestellung liegt.
- Der Inhalt der Arbeitsschritte ist dagegen ein „Detail“ und es genügt eine knappe Darstellung dieser. Auf fachliche Begründungen zur Wahl der Methoden kann gänzlich verzichtet werden.

- Eine eventuell zu beobachtende niedrige Gesprächsbereitschaft der Führungskraft über Projektinhalte, Methoden und den Stand der Arbeitsschritte ist kein Zeichen von Desinteresse oder fachlicher Geringschätzung, sondern von Vertrauen. Aus Sicht des Entscheiders fallen diese Punkte in den Kompetenzbereich des Mitarbeiters.

6.3 Schritt 1: Skizzierung des Projekts

Formulierung eines Ziels

Der erste Schritt der Zielformulierung ist die Bestimmung der abhängigen Variablen. Wenn klar ist, welche Zielgrößen für die angedachte Fragestellung relevant sind, dann können Ziele formuliert werden. Ziele können einen werkstofftechnischen Schwerpunkt haben, aber dennoch für die Führungsfunktion einleuchtend formuliert sein. Dabei hilft folgende Struktur der Zielformulierung:

Zielformulierung: „Optimierungsrichtung + Zielgröße + Bedingung“

Beispiel: „Maximiere die Dehngrenze nach der Ausscheidungsglühung ohne Durchlaufzeitenerhöhung am Ofen.“

Festlegung der Simulationsbedingungen

Die erforderlichen Simulationsbedingungen lassen sich meist direkt aus der Zielformulierung ableiten. Dazu können zunächst einige Beispiele für Kinetik-Simulation in der Literatur gesichtet werden. Das hilft, ein Gefühl dafür zu bekommen, was Kinetik-Simulation zu leisten vermag. Es ist Zuversicht angebracht, obwohl manche Literatur zu Kinetik-Simulation kompliziert bis zuweilen abschreckend wirken mag, denn mit diesem Leitfaden gelingt mit Sicherheit ein guter Einstieg.

Anschließend kann eine konkretere Vorstellung der eigenen Simulationsbedingungen, d.h. Legierungszusammensetzungen, Glühtemperaturen, Aufheizrampen, mehrstufige Wärmebehandlungen etc. erarbeitet werden. Der Nutzen der Kinetik-Simulation ist zu diesem Projektzeitpunkt noch nicht bezifferbar. Umso wichtiger ist es, mit anschaulichen Beispielen „was man alles rechnen kann“ anvisierte Anwendungsfelder der Kinetik-Simulation anschaulich darzustellen und der Führungsfunktion zu präsentieren.

Skizzierung des Projekts

Dieser Punkt hat rein organisatorischen Charakter und mag je nach Anwender unterschiedlich ausfallen. An dieser Stelle ist wichtig, die Erwartungen der Stakeholder an das Kinetik-Simulationsprojekt anzugleichen. Eine Projektskizze mit einer groben Übersicht über die durchzuführenden Arbeitsschritte und die Meilensteine des Vorhabens hilft den Beteiligten dabei, ein einheitliches Verständnis über das Simulationsprojekt zu erhalten. Eine aussagekräftige Projektskizze kann bereits zu diesem, frühen Zeitpunkt angefertigt werden.

Am Ende dieses Arbeitsschrittes ist das Ziel und der angepeilte Nutzen des Vorhabens skizziert. Das ist die Grundlage für die in Schritt 2 anstehende Methoden- und Kostenplanung.

6.4 Schritt 2: Methoden- und Kostenplanung

Identifizierung relevanter Mechanismen

Vor der Entscheidung für eine Simulationssoftware (und damit auch für die verwendeten Modelle) empfiehlt es sich, folgende Fragen zum Werkstoff und der untersuchten Fragestellung zu klären. Hierbei können Literatur oder auch wenige Schlüsselexperimente helfen.

- Sind die Ausscheidungsteilchen sphärisch bzw. elliptisch, oder haben sie eine, von diesen einfachen Fällen abweichende Form (z.B. Nadeln)?
- Ist die Fehlstellendichte im untersuchten Werkstoff maßgeblich für die Ausscheidungskinetik?
- Spielt bei der Fragestellung die Versetzungsdichte/der Umformgrad eine übergeordnete, oder eine untergeordnete Rolle?

Die Geometrie der Ausscheidungsteilchen hat Einfluss auf die Keimbildung, Keimwachstum und das Verfestigungsmodell. Der einfachste Fall sind sphärische Ausscheidungsteilchen. Alle Modelle gehen zunächst von sphärischen Ausscheidungsteilchen aus. Ellipsoide Ausscheidungsteilchen erfordern eine Anpassung einiger Faktoren und können z.B. in PanPrecipitation berücksichtigt werden. Haben die Ausscheidungsteilchen stark abweichende Formen, wie z.B. Nadeln, so ist ein fortgeschrittenes Modell, wie etwa in MatCalc empfehlenswert.

Fehlstellen spielen immer eine Rolle, da sie Keimbildung und Diffusion beeinflussen. Andererseits ist ihre Modellierung mit erheblichem Versuchsaufwand verbunden und auch nur dann unbedingt notwendig, wenn im untersuchten Werkstoff heterogene Keimbildung an Fehlstellen der dominierende Keimbildungsmechanismus ist. Andernfalls können einfachere Modelle verwendet werden. In PanPrecipitation ist eine einfach handzuhabende Anpassungsmöglichkeit für heterogene Keimbildung vorhanden (vgl. CompuTherm LLC 2017, S. 125). MatCalc beinhaltet die am weitesten fortgeschrittenen Modelle für die Fehlstellen-Problematik und ist die Software der Wahl, wenn z.B. Abschreckvorgänge in Aluminiumlegierungen mit hoher Genauigkeit simuliert werden sollen.

Ähnlich verhält es sich mit der Versetzungsdichte des Werkstoffs. Sie spielt bei allen Ausscheidungswerkstoffen eine Rolle. Ob man sich für ihre Modellierung entscheidet oder nicht, hängt an der untersuchten Fragestellung und dem Aufwand, den man bereit ist zu erbringen. Man kann ohne Modellierung der Versetzungsdichte gute Ergebnisse mit vertretbarem Aufwand generieren. So kann man etwa ähnlich wie in dieser Arbeit mit Kinetik-Simulation ein weites Parameterfeld untersuchen und die interessantesten Parameterkombinationen anschließend mit Versuchen unter Variation des Umformgrads genauer unter die Lupe nehmen. Bei Werkstoffen mit ausgeprägter heterogener Keimbildung an Versetzungen und bei Fragestellungen, bei denen Umformgrade erheblich variiert werden, sollte jedoch die Verwendung von Software in Erwägung gezogen werden, die entsprechende Modelle beinhaltet. Auch hierfür bietet die MatCalc Software die am weitesten fortgeschrittenen Modelle.

Die Antworten auf o.g. Fragen können entweder mit Hilfe werksinterner Erfahrung, Literatur oder durch Schlüsselexperimente ermittelt werden. Die Morphologie der Ausscheidungsteilchen kann bei Teilchen $<10\text{nm}$ zielführend mit Atomsondentomographie festgestellt werden. Diese hat den Vorteil, dass hierdurch auch die später nötige ungefähre Teilchengröße bestimmt werden kann. Gut ausgestattete Arbeitsgruppen mit Atomsonden sind beispielsweise an der Universität des Saarlandes, an der FAU Erlangen oder der MU Leoben zu finden. Zur Einschätzung des Einflusses von Fehlstellen und der Versetzungsdichte eignen sich Tastversuche, bei denen gezielt Fehlstellen oder Versetzungen eingebracht werden und der Einfluss dieser Behandlung auf die Zielgrößen nach der Auslagerung untersucht wird.

Softwareauswahl

Bei der anschließenden Softwareauswahl ist eine Abwägung zwischen dem gewünschten Abstraktionsgrad maßgeblich (vgl. Kozeschnik 2013, S.337ff.). Im industriellen Kontext geht die Verwendung übersichtlicher Modelle und

benutzerfreundlicher Software vor, außer gewichtige Gründe sprechen dagegen. Ob gewichtige Gründe vorliegen, wurde im vorhergehenden Schritt geprüft. Die Verwendung übersichtlicher Software hat außerdem den Vorteil, dass man mit Hilfe dieses Leitfadens alle erforderlichen Schritte selbst durchführen kann. Sollte im Zuge der Kinetik-Simulation festgestellt werden, dass man doch die höhere Komplexitätsstufe benötigt, ist die Konsultation mit einer erfahrenen Arbeitsgruppe ratsam.

Aufstellung eines Zeit- und Kostenplans

Ist die Software und die zu verwendenden Modelle ausgewählt, sind auch die unabhängigen Parameter bekannt, deren Werte bestimmt werden müssen. Der zeitliche und monetäre Aufwand für die Parameterbestimmung wird durch die Methoden der Parameterbestimmung bestimmt. Er ist maßgeblich für die Projektkosten und den Projektplan. Allein schon deshalb ist es sinnvoll, verschiedene Methoden der Parameterbestimmung zu erwägen. Es ist hilfreich, eine Liste der unabhängigen Parameter anzufertigen und die Methoden zur Parameterbestimmung im nächsten Kapitel zu sichten. Es bietet sich die Gelegenheit, verschieden kostenintensive Wege zur Parameterbestimmung zu skizzieren und den individuellen in der Simulation erreichbaren Nutzen gegenzurechnen. Es ist beispielsweise denkbar, im ersten Schritt ausschließlich Literatur, Modelle und Schätzungen zur Parameterbestimmung zu nutzen und erst für detailliertere Fragestellungen kostenintensive experimentelle Methoden anzuwenden. Aus einer Übersicht dieser Realisierungsoptionen lässt sich ein aussagekräftiger Projekt- und Kostenplan erstellen.

Am Ende dieses Arbeitsschrittes ist der Weg zur Realisierung der Kinetik-Simulation klar und der Führungsfunktion können seriöse Schätzungen zu Kosten, Zeitaufwand und Nutzen vorgelegt werden.

6.5 Schritt 3: Bestimmung unabhängiger Variablen

Beschaffung der Thermodynamik-Datenbank und Kinetik-Software

Die Grundlage einer erfolgreichen Kinetik-Simulation ist eine gute Thermodynamik-Datenbank. Diese muss mindestens die für die Fragestellung relevanten Matrixphasen und Ausscheidungsphasen abbilden und Mobilitäten aller beteiligter Elemente beinhalten.

Heute gibt es zahlreiche freie Quellen für Thermodynamik-Parameter, wie etwa die Website des japanischen Instituts für Normung und Standards. Wenn das zu

untersuchende Legierungssystem nicht mit freien Thermodynamik-Datenbanken simuliert werden kann, bietet sich deren Beschaffung bei einem kommerziellen Anbieter an. Neben den gängigen Thermodynamik-Softwareherstellern bieten zahlreiche private Firmen oder Universitätseinrichtungen die entgeltliche Anfertigung von Thermodynamik-Datenbanken an. Kinetik-Simulation bietet eine gute Gelegenheit, eine gekaufte Thermodynamik-Datenbank mit Hilfe des unternehmensinternen Wissens zu optimieren und Phasendiagramme zu berechnen, die kein anderer hat. Es ist aber unbedingt darauf zu achten, dass die beschaffte Datenbank unverschlüsselt ist. Nur unverschlüsselte Datenbanken kann der Anwender einsehen und selbst optimieren (z.B. mit dem PanOptimizer Tool in Pandat). Nur auf diese Weise kann man unternehmensspezifisches Wissen in Thermodynamik-Datenbanken einfließen lassen, ohne dass es zu unerwünschter Informationsweitergabe kommt. Mit dieser ist zu rechnen, wenn unternehmensinterne Daten zur Erstellung einer Thermodynamik-Datenbank an Dritte weitergegeben werden. Thermodynamik-Daten industrieller Werkstoffe sind begehrt und es kann später nicht nachverfolgt werden, welche Daten in welche Datenbanken eingeflossen sind.

Es ist daher zu empfehlen, einen großen Bogen um verschlüsselte Datenbanken zu machen. Ein eventueller Aufpreis für unverschlüsselte Datenbanken ist gut investiertes Geld.

Bestimmung der unabhängigen Parameter

Unabhängig von den verwendeten Modellen und der Simulationssoftware sind folgende Rahmenbedingungen ratsam: Quellen sollten nach folgender Priorität verwendet werden: 1. Literatur, 2. Direkte experimentelle Beobachtung, 3. Analytische Modelle, 4. Numerische Annäherung, 5. Schätzung aus indirekter Beobachtung.

Konkret für die in PanPrecipitation 2017.1 benötigten Parameter können folgende Empfehlungen gegeben werden:

1. Aus Literatur: Taylorfaktor, Burgersvektor, Atomabstand der Ausscheidungsphase, molares Volumen der Matrix und der Ausscheidungsphase, Schermodul der Matrix, Antiphasengrenzenenergie, intrinsische Festigkeit der Matrix, Keimstellenparameter, kritische Partikelgröße.

Die Recherche dieser Parameter erfordert etwa 1-2 Arbeitstage und Zugang zu Online-Bibliotheken. Wenn keine Angabe zur Antiphasengrenze gefunden wird, ist für die meisten Legierungen der Schätzwert 0,5 vernünftig.

2. Aus direkter experimenteller Beobachtung: Mischkristallverfestigungsfaktoren, Parameter zu Umrechnung von Härte in Dehngrenze, ungefähre Partikelgröße, alle zuvor durch Literatur nicht bestimmte Parameter.

Den meisten metallverarbeitenden Betrieben werden genügend interner Versuchsdaten zur Bestimmung der Verfestigungsparameter zur Verfügung stehen. Sollten weitere Informationen zum Werkstoff erforderlich sein, können einzelne Schlüsselexperimente geplant werden. Zur Bestimmung der ungefähren Partikelgröße kommen je nach Größenklasse der Ausscheidungspartikel AST, TEM oder REM in Frage.

3. Aus analytischen Modellen: Grenzflächenenergie, Energiebeitrag der elastischen Gitterspannung, alle zuvor durch Literatur und Versuch nicht bestimmte Parameter.

An dieser Stelle ist zum ersten Mal der Einsatz von CALPHAD-Software erforderlich, wie sie etwa im integrierten Modul „PanPhasediagram“ der Pandat Software bereitgestellt wird. Zur Berechnung der Grenzflächenenergie nach den Formeln in Kapitel 2.1.5 ist zunächst die Lösungsenthalpie zu bestimmen. Das erfolgt in folgenden Schritten, alles bezogen auf mol Atome und Temperatur der Ausscheidungsglühung: Im ersten Schritt wird die molare Enthalpie der einzelnen in der Ausscheidungsphase vorhandenen reinen Elemente im Matrix-Gitter berechnet (z.B. $H(\text{Ni}@Fcc) = 11497,90$ J/mol). Anschließend ist in einer Gleichgewichtsberechnung die Zusammensetzung der Ausscheidungsphase und der Matrixphase bei einer gewählten Legierungszusammensetzung (z.B. $x(\text{Ni}@M2Si) = 0,653$). Dann ist die partielle Mischungsenthalpie für das Fremdelement in der Matrix in der Nähe der Gleichgewichtszusammensetzung der Matrix zu bestimmen (z.B. $(\bar{H}_{Ni}^{Fcc}) = 4316$ J/mol). Schließlich wird die Enthalpie der Ausscheidungsphase berechnet (z.B. $H(M2Si) = -28661$ J/mol). Aus diesen Angaben kann mit Formel (22) die Lösungsenthalpie berechnet werden, die für das GBB-Modell erforderlich ist.

Der Energiebeitrag der elastischen Gitterspannung wird für sphärische Partikel mit Formel (8) und für ellipsoide Partikel mit Hilfe des Modells von (Eshelby 1957) berechnet. Falls nicht bereits zuvor bestimmt, kann die kritische Teilchengröße entweder näherungsweise mit Formel (28) oder mit den Modellen aus (Ahmadi et al. 2014b) berechnet werden.

Nach der Berechnung dieser Parameter ist die erste testweise Kinetik-Simulation angebracht, um in einer Sensitivitätsanalyse die Plausibilität der berechneten Werte zu überprüfen. Es kann durchaus sein, dass z.B. der berechnete Energiebeitrag der elastischen Gitterspannung so hoch ist, dass Keimbildung verhindert wird. Auch bei der

Grenzflächenenergie kann mit einigen Testberechnungen der berechnete Wert auf Plausibilität überprüft werden.

4. Aus numerischer Annäherung: Verfestigungsparameter, Parameter, die mit zuvor genannten Methoden nicht bestimmt werden konnten.

Der Parameterwert wird solange variiert, bis die berechneten Zielgrößen an die Versuchsergebnisse ausreichend angenähert sind. Numerische Annäherung bedeutet im einfachsten Fall *trial and error*, wie etwa bei (Fahrman und Metzler 2016). Methodisch ausgereifter ist der Einsatz eines *least-mean-square*, *brute-force* oder eines anderen Optimierungsalgorithmus, wie in Kapitel 0 dieser Arbeit dargestellt. Das Risiko derartiger Annäherungsverfahren ist, dass man möglicherweise Parameter erhält, die zwar „gut fiten“, aber keine prädiktive Simulation ermöglichen. Dieses Risiko wird gesenkt, indem erstens die Güte der anderen Parameter hoch ist, zweitens nicht mehr als zwei Parameter auf diese Weise angenähert werden und drittens die resultierenden Parameter kritisch auf ihre metallphysikalische Plausibilität geprüft werden.

Wenn Unsicherheit bei der Wahl von mehr als zwei Parametern besteht, ist eine Sensitivitätsanalyse als Entscheidungshilfe sinnvoll. Die weniger sensitiven Parameter sollten geschätzt und die stärker sensitiven Parameter können numerisch angenähert werden.

5. Aus Schätzungen und indirekten Beobachtungen: Parameter, die mit zuvor genannten Methoden nicht bestimmt werden konnten.

Die Schätzung aus indirekten Beobachtungen oder Vermutungen ist die *ultima ratio* bei der Parameterwahl. Als Hilfsmittel kann der Analogieschluss von anderen Systemen, für die es bereits Kinetik-Parameter gibt, empfohlen werden.

Validierung

Zur Validierung der Kinetik-Datenbank sind experimentelle Daten erforderlich, welche die Entwicklung der Zielgröße in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur beinhalten. Diese dürfen bei der Datenbankerstellung nicht bereits verwendet worden sein, sonst bewegt man sich in einem Zirkelschluss (vgl. Kapitel 5.8.4). Die hierfür benötigten experimentellen Daten sind entweder im Vorfeld aus Literatur oder internen Quellen vorhanden, oder müssen kostenintensiv ermittelt werden. Die benötigten Daten sind prinzipiell an keinen anderen Arbeitsschritt gebunden und können auch erst spät im Projektverlauf ermittelt werden.

„If you find that your simulation fits the experimental results to your satisfaction, your job is done. Congratulations. This is a rare case, however.“

(vgl. Kozeschnik 2013, S.337ff.)

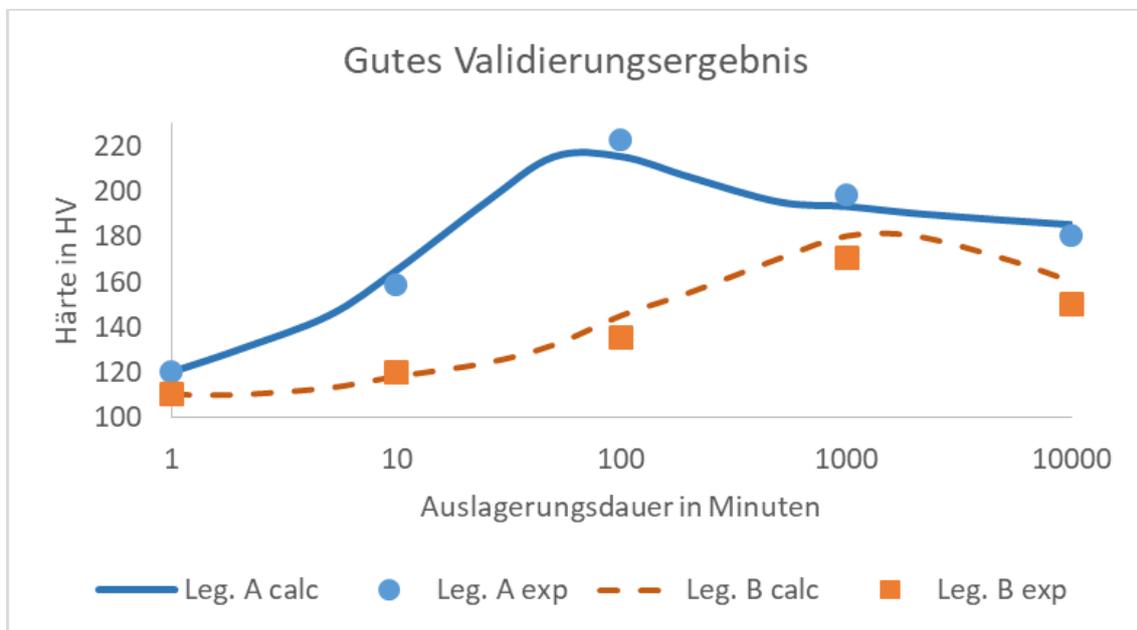


Abbildung 43: Exemplarische Darstellung einer positiv validierten Simulation.

Ein positives Validierungsergebnis wie exemplarisch in Abbildung 43 dargestellt ist das Ziel eines jeden Datenbankerstellers. Im Regelfall wird beim ersten Validierungsdurchgang noch eine Abweichung zwischen Berechnung und Experiment festgestellt. Anschließend stellt sich die Frage, welcher Parameter die Ursache für die Abweichung ist und erneut unter die Lupe genommen werden muss. In jedem Fall ist davon abzuraten, auf gut Glück beliebige Parameter zu ändern, um das Ergebnis anzufittet. Im schlechtesten Fall entfernt man sich damit von der Metallphysik und es ist nichts gewonnen. Stattdessen ist die Abweichung zu analysieren und aus der Analyse auf denjenigen Parameter zu schließen, der einer Revision bedarf. Im Folgenden sind einige Fehlerbilder und die damit verbundenen verdächtigen Parameter aufgeschlüsselt.

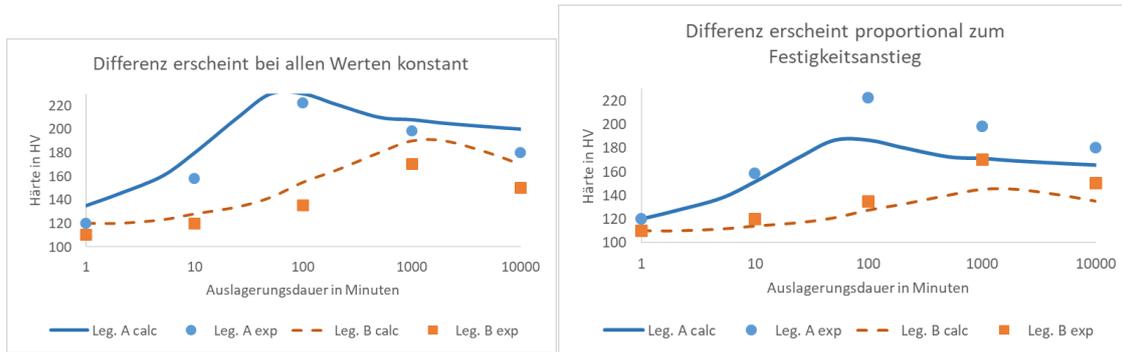


Abbildung 44: Fehlerbild 1 – Differenz erscheint bei allen Werten konstant; Fehlerbild 2: Differenz erscheint proportional zum Festigkeitsanstieg.

Das erste Fehlerbild in Abbildung 44 zeigt eine Differenz zwischen experimentellen und berechneten Werten, die relativ konstant erscheint. In diesem Fall ist die intrinsische Festigkeit der Legierung zu hinterfragen. Erscheint die Differenz eher proportional zum Härteanstieg wie im rechten Bild der Abbildung 44, sind entweder die Umrechnungsparameter zwischen Härte und Dehngrenze zu hinterfragen, oder der Verfestigungsparameter bedarf einer Revision

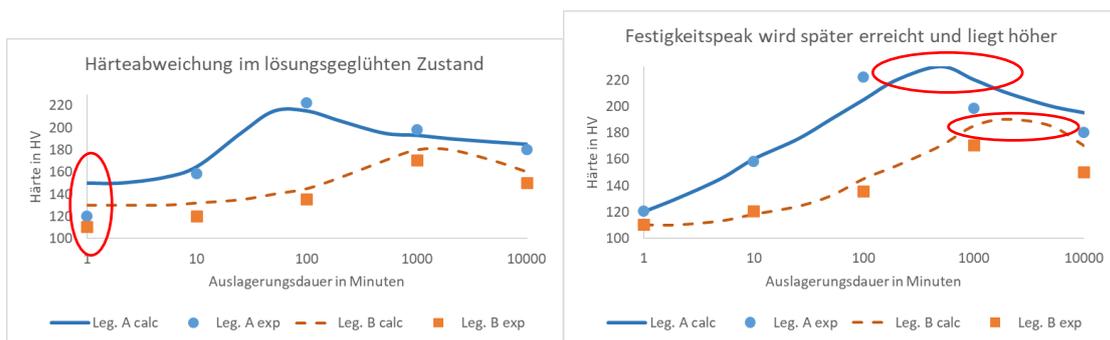


Abbildung 45: Fehlerbild 3 - Härteabweichung im Lösungsgeglühten Zustand und Fehlerbild 4 - später Festigkeitspeak.

Das eindeutigste Fehlerbild ist im linken Bild von Abbildung 45 zu sehen. Darin ist eine deutliche Abweichung in der Härte des lösungsgeglühten Zustandes zu sehen. Das ist als eindeutiges Indiz für die Überarbeitung der Mischkristallverfestigungsparameter zu werten. Im rechten Bild von Abbildung 45 weicht die Position des Festigkeitspeaks bei beiden Legierungen zu höheren Glühdauern und höherer Härte hin ab. Dies ist ein Indiz für einen zu hoch gewählten kritischen Teilchenradius – aber nur dann, wenn der Verlauf des Härteanstiegs ansonsten den experimentellen Werten entspricht.

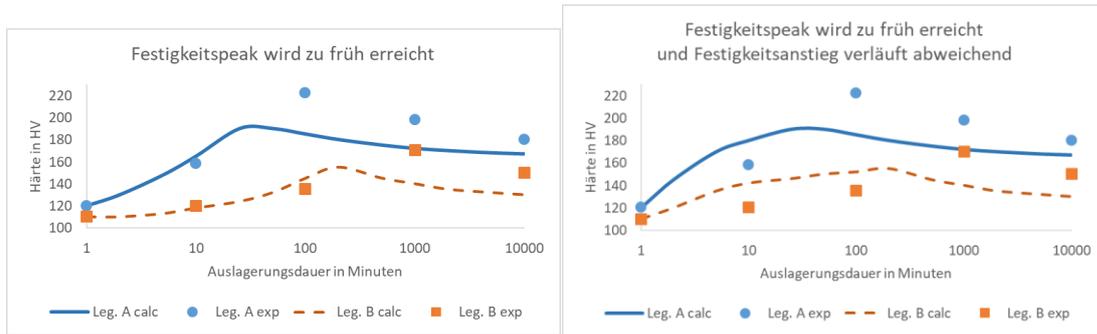


Abbildung 46: Fehlerbild 5 - Festigkeitspeak wird zu früh erreicht und Fehlerbild 6 – Festigkeitspeak wird zu früh erreicht und der Festigkeitsanstieg verläuft abweichend.

Fehlerbild 4 in Abbildung 46 ist der entgegengesetzte Fall und Indiz für einen zu niedrig gewählten kritischen Teilchenradius – aber ebenfalls nur dann, wenn der Verlauf des Härteanstiegs ansonsten den experimentellen Werten entspricht. Wenn der Härteanstieg jedoch abweicht und gleichzeitig der Festigkeitspeak zu früh erreicht wird, müssen voraussichtlich mehrere Parameter überarbeitet werden. Im ersten Schritt sollten der Keimstellenparameter und die Grenzflächenenergie hinterfragt werden. Ein niedrigerer Keimstellenparameter bewirkt eine geringere Partikelanzahl und damit einen flacheren, dafür längeren Festigkeitsanstieg. Eine höhere Grenzflächenenergie würde die Kinetik bremsen, was ebenfalls zu einem abgeflachten Festigkeitsanstieg und einem nach rechts verschobenen Härtepeak führen würde. Es ist am Anwender, mit seinem Fachwissen abzuschätzen, welcher der beiden Parameter passt und welcher verändert wird.

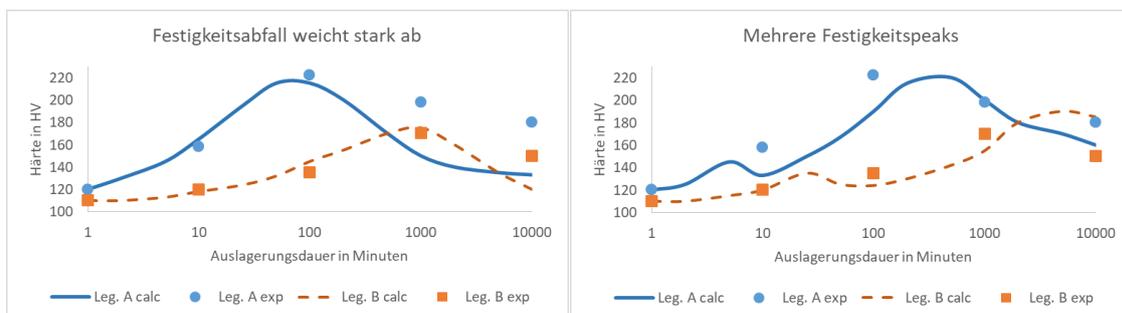


Abbildung 47: Fehlerbild 7 – Festigkeitsabfall weicht stark ab und Fehlerbild 8 – Mehrere Festigkeitspeaks kommen vor.

Auf der linken Seite von Abbildung 47 weicht der Festigkeitsabfall stark ab. Hier gibt es ebenfalls mehrere verdächtige Parameter. Am Festigkeitspeak findet ein Wechsel des dominierenden Verfestigungsmechanismus statt: Versetzungen scheren die Ausscheidungspartikel nicht mehr, sondern umgehen sie. Aus diesem Grund ist zunächst der Schermodul zu überprüfen. Einen Einfluss auf den Gradienten des Härteabfalls hat auch die Grenzflächenenergie. Sie bestimmt maßgeblich, wie schnell große Partikel auf Kosten von kleinen Partikeln weiterwachsen. Ein dritter Parameter, dessen Anpassung erwogen werden sollte, ist der kritische Teilchenradius. Fehlerbild 8

rechts daneben ist eigentlich gar kein Fehlerbild – zwei Festigkeitspeaks können durchaus auftreten, sogar dann, wenn nur eine Ausscheidungsphase simuliert wird. Das liegt am Zusammenspiel zwischen Partikelanzahl, Partikelgröße und kritischem Partikeldurchmesser. Eine sehr hohe Anzahl kleiner Partikel kann im frühen Stadium zu einem lokalen Festigkeitsextremum führen, wenngleich das Maximum erst mit weniger und dafür größeren Partikeln erreicht wird. Ist die Existenz zweier Festigkeitspeaks durch Versuche ausgeschlossen, so muss eine ganze Reihe an Parametern hinterfragt werden. Darunter sind die Mobilitäten, die Grenzflächenenergie und der kritische Partikelradius.

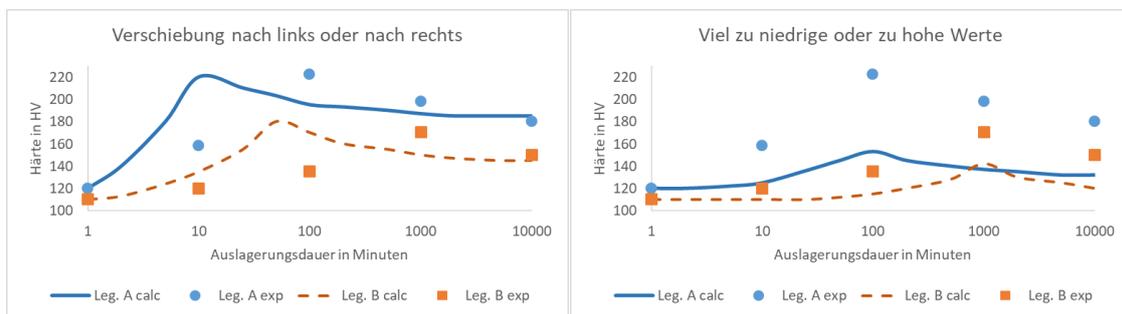


Abbildung 48: Fehlerbild 9 – Verschiebung nach links oder nach rechts und Fehlerbild 10 – Erheblich zu niedrige oder zu hohe Werte.

In Fehlerbild 9 in Abbildung 48 ist eine Verschiebung der Verfestigungskurven nach links zu beobachten. Dieser Fehler liegt eindeutig an der Kinetik und kann entweder an zu niedriger Grenzflächenenergie oder einem zu hohen Keimbildungsparameter liegen. Fehlerbild 10 rechts daneben zeigt viel zu niedrige Werte. Bei dieser Fehlerart ist im Gegensatz zur vorherigen mit hoher Wahrscheinlichkeit entweder die Thermodynamik zu schwach, die Diffusion zu langsam oder der Verfestigungsparameter zu klein gewählt.

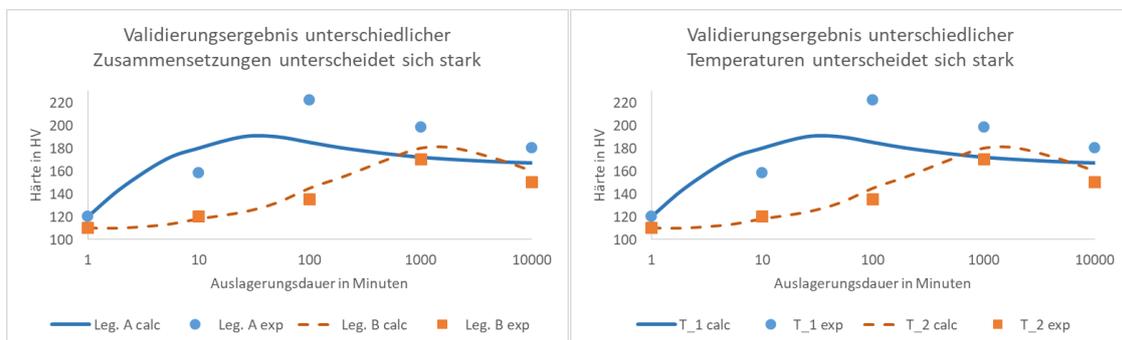


Abbildung 49: Fehlerbild 11 – Validierungsergebnis unterschiedlicher Zusammensetzungen unterscheidet sich stark und Fehlerbild 12 – Validierungsergebnis unterschiedlicher Temperaturen unterscheidet sich stark.

Bisher zeigten die beiden exemplarischen Legierungen immer dasselbe Fehlerbild. Wenn bei der Validierung wie in Fehlerbild 11 unterschiedliche Zusammensetzungen

unterschiedlich gut abschneiden, kann das fast nur an der Thermodynamik liegen. Entweder es kommen in den beiden Legierungen unterschiedliche Ausscheidungsphasen vor, oder die Thermodynamikparameter sind nicht optimal gewählt. Allerdings ist auch die Grenzflächenenergie aufgrund der darin einfließenden Lösungsenthalpie indirekt zusammensetzungsabhängig und kann für die Abweichung verantwortlich sein. Wenn sich das Validierungsergebnis bei unterschiedlichen Temperaturen erheblich unterscheidet, kann dies wiederum am Auftreten einer anderen Ausscheidungsphase liegen, oder die Grenzflächenenergie passt bei einer der beiden Temperaturen nicht.

Mit diesen Hilfestellungen ist es dem Anwender möglich, je nach Fehlerbild seiner Simulation schnell denjenigen Parameter zu finden, der noch nicht optimal gewählt ist. Am Ende der Validierung sollte klar sein, ob die verwendeten Modelle geeignet sind, um die Fragestellung zu bearbeiten und ob die Wahl der Parameter gut genug ist, um in einem gewissen Bereich prädiktiv simulieren zu können. Wie auch (Kozeschnik 2013, S.337ff.) in seinem Leitfaden für die Wissenschaft beschreibt, ist die Validierung mit einem Erkenntnisgewinn über das untersuchte System verbunden, der mindestens neue Fragestellungen aufkommen lässt, manchmal die Hinterfragung der Modell- und Parameterwahl nötig macht und mit Sicherheit zu einem besseren Verständnis der metallphysikalischen Abläufe im untersuchten Werkstoff führt.

6.6 Schritt 4: Einsatz der Kinetik-Simulation

Übersicht der Teilschritte

- Optimierung der chem. Zusammensetzung mit Thermodynamik- Simulation
- Optimierung der chem. Zusammensetzung und des Prozesses mit Kinetik-Simulation.
- Darstellung der Ergebnisse

Mit Erreichung des vierten Schrittes dieses Leitfadens ist man dem Ziel zum Greifen nah. In diesem Schritt entfaltet sich der Nutzen der Kinetik-Simulation. Die chemische Zusammensetzung und die Prozessparameter der untersuchten Werkstoffgruppe können endlich simuliert werden. Die jeweiligen Simulationsschritte unterscheiden sich von Fragestellung zu Fragestellung und werden an dieser Stelle daher nicht vertieft. Im Falle Erwartungen erfüllender, nutzbringender Simulationsergebnisse wäre es schade, wenn diese Einschätzung von den sonstigen an Ergebnissen interessierten Personenkreisen des Unternehmens nicht übernommen werden würde. Daher ist auch bei der Darstellung

der Ergebnisse erneut auf die Systemgrenze zwischen der Fachfunktion und anderen Funktionen zu achten.

7 Ansätze für weitere Forschungsarbeiten

7.1 Frühe Stadien der Ausscheidungsbildung bei Cu-Co-Ni-Si Legierungen

Unter den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit sticht ein Datenpunkt besonders hervor. Die Härte des Zustands Leg.3/500°C/1min liegt mit 198 HV weit höher als diejenige des 5min geglühten Schwesterzustandes und aller anderer untersuchter Legierungen. Die Vermutung eines „Ausreißers“ wird durch zahlreiche Wiederholmessungen und den ebenso hohen Messwert des Zustands Leg.3/500°C/2min widerlegt. Ferner liegt dieser hohe Wert auch weit von der simulierten Härte entfernt. Wahrscheinlich ist, dass in den frühen Stadien der Ausscheidungsbildung bei dieser Legierungsgruppe ein Mechanismus abläuft, der bisher weder bekannt, noch in der Simulation berücksichtigt worden ist. In der Literatur wurde bislang von (Zhao 2016) die Bildung von geordneten L1-Phasen und Mikrozwillingen nach 450°C/30s Ausscheidungsglühung einer Cu-Ni-Al-Si Legierung beobachtet.

Für zukünftige Forschungsarbeiten bietet sich die mikroskopische Untersuchung von frühen Ausscheidungszuständen von Cu-Co-Ni-Si Legierungen zur Identifizierung der speziellen vermuteten Vorgänge an. Eine solche, intensive Auseinandersetzung mit frühen Stadien der Ausscheidungsbildung ist etwa bei (Natarajan et al. 2016) für Mg-Nd, bei (Staab et al. 2008) für Al-Cu-Mg und bei (Alam et al. 2010) für Ni-Fe-Cr Legierungen zu finden.

7.2 Entwicklung eines Modells für die elektrische Leitfähigkeit von ausscheidungshärtenden Legierungen

Einen Ansatz für weitere Forschungstätigkeiten bietet insbesondere die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit. Sie ist im Rahmen des *Computational Materials Design* bedeutsam für eine ganze Reihe von ausscheidungshärtenden Legierungen, darunter eine Vielzahl von Kupfer- und Aluminiumwerkstoffen.

Bisher genügen weder die existierenden metallphysikalischen, noch die semi-empirischen Modelle den Anforderungen für den Einsatz im industriellen Umfeld. Der semi-empirische Martition-Ansatz etwa ist erstens ungenau und zweitens erfordert er experimentell ermittelte Werte als Eingabeparameter. Metallphysikalische Modelle wie dasjenige für *scattering* von (Heringhaus et al. 2003) fanden bisher merkwürdiger Weise kaum Anwendung. Ein Grund hierfür mag sein, dass sie für ihren Einsatz die Kopplung mit einem Modell für Mischkristallleitfähigkeit, wie etwa dem von (Wei et al. 2016) erfordern. Dieses ist jedoch auf Supercomputerberechnungen angewiesen und

daher ebenso unbrauchbar für industrielle Anwender. Das in dieser Arbeit vorgestellte konzentrationsabhängige Modell ist quasi das semi-empirische Gegenstück zum (Wei et al. 2016)-Modell. Es löst einige Probleme des Martition-Ansatzes, vermag jedoch die Leitfähigkeitssenkung durch *scattering* an den Ausscheidungsteilchen nicht abzubilden. Sobald sich Ausscheidungen in der Matrix befinden, ist es ungeeignet.

Ein sinnvoller Forschungsansatz wäre die Verbindung des hier vorgestellten konzentrationsabhängigen Modells mit dem Modell von (Heringhaus et al. 2003). Das hierbei entstehende Modell hätte das Potenzial, die elektrische Leitfähigkeit von ausscheidenden Legierungen effektiv und ohne numerischen Aufwand zu modellieren. Die elektrische Leitfähigkeit wäre dann mit Werkzeugen des *Computational Materials Design* berechenbar.

7.3 **Implementation von numerischen Verfahren zur Optimierung von Kinetik-Parametern in Simulationssoftware**

Ein zusätzlicher Impuls für Entwicklungsarbeit gilt den Softwarepaketen für Kinetik-Simulation. Bei der Optimierung von Thermodynamik-Datenbanken werden bereits heute numerische Anpassungsalgorithmen verwendet. Diese Arbeit hat gezeigt, dass auch bei der Erstellung von Kinetik-Datenbanken die numerische Anpassung einzelner Parameter mit z.B. *Brute-Force* oder einem *Least-Mean-Square* Algorithmus sinnvoll ist. Es wäre wünschenswert, wenn zukünftige Releases der Kinetik-Simulationssoftware diese Möglichkeit ebenso für Kinetik-Parameter bieten würden.

8 Zusammenfassung

Innerhalb des *Computational Materials Design* kommt der Kinetik-Simulation bei ausscheidungshärtenden Werkstoffen eine Schlüsselrolle zu, da nur mit ihr Phasenveränderungen in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur simuliert werden können. Anwendungsgebiete sind die Entwicklung und Optimierung von Legierungen und Metallverarbeitungsprozessen. Der Nutzen der Kinetik-Simulation entfaltet sich auf mehreren Ebenen: Mittels Simulation werden Versuche zielgenauer geplant, was sowohl den Kosten- als auch den Zeitaufwand senkt. Darüber hinaus verbessert die Arbeit mit Simulationstechniken das Verständnis der ablaufenden metallphysikalischen Prozesse, was den Entwicklungserfolg langfristig erhöht. Kinetik-Simulation trägt zu erfolgreicher Entwicklungsarbeit bei kürzeren Entwicklungszeiten und niedrigeren Entwicklungskosten bei und ist daher auch für industrielle Anwender relevant.

Voraussetzungen für die Anwendung von Kinetik-Simulation sind eine geeignete Simulationssoftware, eine passende Thermodynamik-Datenbank inklusive Mobilitätsdaten und eine individuelle Kinetik-Datenbank. In den letzten Jahren hat die Bedeutung der Kinetik-Simulation in der Wissenschaft zugenommen. Das liegt am Einsatz verbesserter Modelle, guter Qualität und Bedienbarkeit kürzlich entwickelter Softwarepakete und einer besseren Verfügbarkeit von thermodynamischen Daten. Für den Einsatz von Kinetik-Simulationen stellt allerdings die erforderliche, sehr genaue Kenntnis der Modelle, die zum Entwickeln von Kinetik-Datenbanken notwendig ist, eine Herausforderung dar.

Die vorliegende Arbeit schafft die wissenschaftlichen Voraussetzungen für die breitere Anwendung von Kinetik-Simulation in der Industrie, indem sie einen detaillierten Schritt-für-Schritt Leitfaden für die Erstellung von Kinetik-Datenbanken liefert. Die Reihenfolge der erforderlichen Arbeitsschritte ist auf die spezifischen Bedürfnisse industrieller Anwender hinsichtlich Zielplanung und Kosten-/Nutzenabwägung abgestimmt. Die Bedeutung der einzelnen unabhängigen Parameter wird erläutert und es werden anschauliche Strategien für die Parameterbestimmung vorgestellt. Dem Anwender wird es dadurch ermöglicht, sein individuelles Expertenwissen in die Parameter zu übersetzen, während aufwändiges Zusammentragen, Bewerten und Evaluieren von Anhaltspunkten aus verschiedenen Quellen reduziert wird.

Die wissenschaftliche Voraussetzung für diesen Leitfaden sind Erkenntnisse zur Effektivität und Effizienz verschiedener experimenteller, analytischer und numerischer Methoden zur Parameterbestimmung, wie sie vereinzelt in der Literatur (siehe Kapitel 2.4.2) oder verdichtet in dieser Arbeit (Abschnitte 3 und 4) präsentiert werden. Grundsätzlich empfiehlt sich die Anwendung der Quellen in folgender Priorität

absteigend: 1. Literatur, 2. Direkte Beobachtung, 3. Analytische Berechnung, 4. Numerische Annäherung, 5. Schätzung aus indirekter Beobachtung. Grundsätzlich kommen auch ab-initio Berechnungen und MonteCarlo-Simulationen für die Parameterbestimmung in Frage, deren Anwendung in der Industrie wird hier jedoch nicht vorausgesetzt.

Materialkennwerte und physikalische Konstanten sind der Literatur zu entnehmen. Dort, wo es keine Literatur gibt, helfen direkte Beobachtungen im geeigneten Versuch weiter. Solche Parameter sind etwa die Größe und die Form von Ausscheidungspartikeln. Die Grenzflächenenergie ist ein essentieller Parameter für die Simulation, für den es kaum Literatur gibt und der nicht direkt beobachtet werden kann. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass das analytische General-Broken-Bond Modell von (Sonderegger und Kozeschnik 2009a) auch für Legierungen weitab des bisher dokumentierten Einsatzes des GBB-Modells ausreichend gute Näherungen für die Grenzflächenenergie geben kann. Voraussetzung hierfür ist die korrekte Berechnung der Lösungsenthalpie, wie sie im Leitfaden beschrieben wird. Zweifel sind jedoch bei der analytischen Berechnung der elastischen Gitterspannung angebracht – im untersuchten Beispiel lagen die berechneten Werte weitab vom realistischen Bereich. Hier ist – ebenso wie beim kritischen Teilchenradius und dem Verfestigungsparameter – eine numerische Annäherung oder eine Schätzung sinnvoll. Unter den experimentellen Methoden zeigte sich die Atomsondentomographie als besonders geeignet, um die Morphologie, Orientierung, chemische Zusammensetzung und ungefähre Größe von Ausscheidungspartikeln im Nanometerbereich zu bestimmen. Von nicht metallphysikalisch basierendem Anpassen von Parametern sollte allerdings abgesehen werden. Die Gefahr, dass man sich damit von prädiktiven Parametern weiter entfernt, ist hoch.

Simulationspakete wie PanPrecipitation bieten die Möglichkeit, eigene Modelle zu implementieren. Das ist eine ausgesprochen nützliche Funktion für Modellbildung betreibende Anwender, wobei der Aufwand für Modellaufbau und Validierung hier nicht unterschätzt werden sollte – dieser kann schnell den Aufwand eines „reinen“ Simulationsprojekts übersteigen.

Ausgehend von den bisherigen Arbeiten zu Thermodynamik- und Kinetik-Simulation von (Cao et al. 2016; Fahrmann und Metzler 2016; Povoden-Karadeniz und Kozeschnik 2016; Falahati et al. 2014; Schmid-Fetzer 2014; Zhang et al. 2014) und (Chen et al. 2013) präsentiert diese Arbeit erstmals einen detaillierten Schritt-für-Schritt Leitfaden für Kinetik-Simulation. Die wissenschaftlichen Voraussetzungen für diesen Leitfaden wurden zum Einen aus der vorhandenen Literatur (v.a. Kozeschnik 2013) und zum

anderen mit den durchgeführten Untersuchungen gelegt. Der Fortschritt dieser Arbeit liegt in der Diskussion mehrerer Methoden zur Parameterbestimmung und der Aussprache von umsetzungsorientierten Empfehlungen. Die ausführliche Erläuterung der Parameterbestimmung und die Anpassung dieser Empfehlungen an die spezifischen Umstände des industriellen Kontexts ist der wesentliche Nutzen dieser Arbeit für künftige Anwender der Kinetik-Simulation.

Weitere Entwicklungsansätze sind insbesondere bei der Modellierung der elektrischen Leitfähigkeit und bei der Implementation von numerischen Annäherungsalgorithmen in Kinetik-Simulationssoftware zu sehen.

Literaturverzeichnis

Ahmadi MR, Povoden-Karadeniz E, Sonderegger B, Öksüz KI, Falahati A, Kozeschnik E (2014a) A model for coherency strengthening of large precipitates. *Scripta Materialia* 84-85:47–50. doi:10.1016/j.scriptamat.2014.04.019

Ahmadi MR, Povoden-Karadeniz E, Öksüz KI, Falahati A, Kozeschnik E (2014b) A model for precipitation strengthening in multi-particle systems. *Computational Materials Science* 91:173–186. doi:10.1016/j.commatsci.2014.04.025

Ahmadi MR, Sonderegger B, Povoden-Karadeniz E, Falahati A, Kozeschnik E (2014c) Precipitate strengthening of non-spherical precipitates extended in $\langle 100 \rangle$ or $\{100\}$ direction in fcc crystals. *Materials Science and Engineering: A* 590:262–266. doi:10.1016/j.msea.2013.10.043 "Abbildung 9" of this work is reprinted from *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING* Precipitate strengthening of non-spherical precipitates extended in $\langle 100 \rangle$ or $\{100\}$ direction in fcc crystals A 590:262–266. doi:10.1016/j.msea.2013.10.043 Ahmadi MR, Sonderegger B, Povoden-Karadeniz E, Falahati A, Kozeschnik E with permission from Elsevier

Ahmadi MR, Povoden-Karadeniz E, Whitmore L, Stockinger M, Falahati A, Kozeschnik E (2014d) Yield strength prediction in Ni-base alloy 718Plus based on thermo-kinetic precipitation simulation. *Materials Science and Engineering: A* 608:114–122. doi:10.1016/j.msea.2014.04.054

Alam T, Chaturvedi M, Ringer SP, Cairney JM (2010) Precipitation and clustering in the early stages of ageing in Inconel 718. *Materials Science and Engineering: A* 527:7770–7774. doi:10.1016/j.msea.2010.08.053

Aruga Y, Kozuka M, Takaki Y, Sato T (2016) Effects of natural aging after pre-aging on clustering and bake-hardening behavior in an Al–Mg–Si alloy. *Scripta Materialia* 116:82–86. doi:10.1016/j.scriptamat.2016.01.019

Becker R (1938) Die Keimbildung bei der Ausscheidung in metallischen Mischkristallen. *Ann. Phys.* 424:128–140. doi:10.1002/andp.19384240115

Bohm J, Bausch H-J, Kleber W (2002) Einführung in die Kristallographie. De Gruyter, München

Cao W, Zhang F, Chen S-L, Zhang C, Chang YA (2011) An integrated computational tool for precipitation simulation. *JOM* 63:29–34. doi:10.1007/s11837-011-0106-2 "Abbildung 7" of this work reprinted by permission from Springer Nature Terms and Conditions for RightsLink Permissions Springer Customer Service Centre GmbH: Springer *JOM* An integrated computational tool for precipitation simulation Cao W, Zhang F, Chen S-L, Zhang C, Chang YA, COPYRIGHT 2011, doi:10.1007/s11837-

011-0106-2; Permission for reprinting as well granted by Computherm LLC, Madison, WI

Cao W, Zhang F, Chen S-L, Zhang C, Zhu J, Semiatin SL, Tiley JS (2016) Precipitation Modeling of Multi-Component Nickel-Based Alloys. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 37:491–502. doi:10.1007/s11669-016-0481-z

Chen S-L, Cao W-S, Zhang F, Zhang C, Zhu J, Zhang J-Y (2013) Development of a computational tool for materials design. *Adv. Manuf.* 1:123–129. doi:10.1007/s40436-013-0021-6 "Abbildung 8" of this work reprinted by permission from Springer Nature Terms and Conditions for RightsLink Permissions Springer Customer Service Centre GmbH: Springer ADV MANUF Development of a computational tool for materials design Chen S-L, Cao W-S, Zhang F, Zhang C, Zhu J, Zhang J-Y, COPYRIGHT 2013, doi:10.1007/s40436-013-0021-6; Permission for reprinting as well granted by Computherm LLC, Madison, WI

Chen J, Liu Y, Lei F, Sheng G, Kang Z (2014a) Mobilities, diffusivities and kinetic characteristics for fcc Cu–Co–Ni alloys. *Calphad* 47:123–128. doi:10.1016/j.calphad.2014.08.001

Chen Q, Wu K, Sterner G, Mason P (2014b) Modeling Precipitation Kinetics During Heat Treatment with Calphad-Based Tools. *J. of Materi Eng and Perform* 23:4193–4196. doi:10.1007/s11665-014-1255-6

CompuTherm LLC (2017) Pandat 2017 User's Guide. CompuTherm LLC. http://www.computherm.com/download/Pandat2017_Manual.pdf. Zugegriffen: 10. November 2017

DKI Deutsches Kupferinstitut (Stand 2005) Werkstoffdatenblatt Cu-OFE. Deutsches Kupferinstitut. https://www.kupferinstitut.de/fileadmin/user_upload/kupferinstitut.de/de/Documents/Shop/Verlag/Downloads/Werkstoffe/Datenblaetter/Kupfer/Cu-OFE.pdf. Zugegriffen: 29. November 2017

Drude P (1900) Zur elektronentheorie der metalle. *Ann. Phys.* 306:566–613

Eivani AR, Zhou J, Duczcyk J (2012) Combined Physical Modeling and Monte Carlo Simulation of Recrystallization of Hot Deformed AA7020 Aluminum Alloy. *MSF* 715-716:480–485. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.715-716.480

Eshelby JD (1957) The Determination of the Elastic Field of an Ellipsoidal Inclusion, and Related Problems. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 241:376–396. doi:10.1098/rspa.1957.0133

Fahrman MG, Metzler DA (2016) Simulation of γ' Precipitation Kinetics in a Commercial Ni-Base Superalloy. *JOM* 68:2786–2792. doi:10.1007/s11837-016-2097-5
"Abbildung 6", "Abbildung 10" and "Abbildung 11" of this work reprinted by permission from Springer Nature Terms and Conditions for RightsLink Permissions Springer Customer Service Centre GmbH: Springer JOM Simulation of γ' Precipitation Kinetics in a Commercial Ni-Base Superalloy Fahrman MG, Metzler DA, COPYRIGHT 2016, doi:10.1007/s11837-016-2097-5

Falahati A, WU J, LANG P, AHMADI MR, POVODEN-KARADENIZ E, Kozeschnik E (2014) Assessment of parameters for precipitation simulation of heat treatable aluminum alloys using differential scanning calorimetry. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 24:2157–2167. doi:10.1016/S1003-6326(14)63327-6

Fan Z (1995) A new approach to the electrical resistivity of two-phase composites. *Acta Metallurgica et Materialia* 43:43–49. doi:10.1016/0956-7151(95)90259-7

Fischer FD, Svoboda J, Antretter T, Kozeschnik E (2015) Relaxation of a precipitate misfit stress state by creep in the matrix. *International Journal of Plasticity* 64:164–176. doi:10.1016/j.ijplas.2014.08.014

Guertler W (1907) Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen. XLVI. Über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen Der Zusammenhang zwischen der Konstitution und dem Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit; Über die elektrische Leitfähigkeit von Legierungen. Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen

Gülpen JJ (1995) Reactive phase formation in the Ni-Si system. Zugegriffen: 23. November 2017

Han K, Qu, Wang J, Han S, Zuo X, Zhang M, Jia, He K (2013) Studies of electrical resistivity of an annealed Cu-Fe composite. *Journal of Applied Physics* 113. doi:10.1063/1.4803716

Han SZ, Lee J, Lim SH, Ahn JH, Kim K, Kim S (2016) Optimization of conductivity and strength in Cu-Ni-Si alloys by suppressing discontinuous precipitation. *Met. Mater. Int.* 22:1049–1054. doi:10.1007/s12540-016-6156-9

Heringhaus F, Schneider-Muntau H-J, Gottstein G (2003) Analytical modeling of the electrical conductivity of metal matrix composites; Application to Ag-Cu and Cu-Nb. *Materials Science and Engineering: A* 347:9–20. doi:10.1016/S0921-5093(02)00590-7

Holzer I, Kozeschnik E (2010) Computer simulation of the yield strength evolution in Cu-precipitation strengthened ferritic steel. *Materials Science and Engineering: A* 527:3546–3551. doi:10.1016/j.msea.2010.02.032 "Abbildung 12" of this work is

reprinted from MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING Computer simulation of the yield strength evolution in Cu-precipitation strengthened ferritic steel A 527:3546–3551. doi:10.1016/j.msea.2010.02.032 Holzer I, Kozeschnik E with permission from Elsevier

Hornbogen E (1994) Werkstoffe; Aufbau und Eigenschaften von Keramik-, Metall-, Polymer- und Verbundwerkstoffen. Springer, Berlin, Heidelberg ; "Abbildung 18" of this work republished with permission of Springer Berlin Heidelberg from Werkstoffe; Aufbau und Eigenschaften von Keramik-, Metall-, Polymer- und Verbundwerkstoffen Hornbogen E; permission conveyed through Copyright Clearance Center Inc.

Hornbogen E, Warlimont H (1996) Metallkunde; Aufbau und Eigenschaften von Metallen und Legierungen. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l.

Hu T, Chen JH, Liu JZ, Liu ZR, Wu CL (2013) The crystallographic and morphological evolution of the strengthening precipitates in Cu–Ni–Si alloys. *Acta Materialia* 61:1210–1219. doi:10.1016/j.actamat.2012.10.031

Ivers-Tiffée E, Münch Wv (2007) Werkstoffe der Elektrotechnik. B.G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, Wiesbaden

Jia Y-l, WANG M-p, CHEN C, Dong Q-y, Wang S, Li Z (2013) Orientation and diffraction patterns of δ -Ni₂Si precipitates in Cu–Ni–Si alloy. *Journal of Alloys and Compounds* 557:147–151. doi:10.1016/j.jallcom.2012.12.154

Jost K (Hrsg) (2016) Kupferwerkstoffe für Stanzbiegeteile

JX Nippon Mining (2017) Corson Alloy Capacity being expanded; News Release. <http://www.nmm.jx-group.co.jp/english/news/2016/pdf/20170327e.pdf>

KMD group (2017) KMD group Newsletter July 2017. https://www.kmdgroup.com/cms/module/1330/july_2017-en_1.pdf/?1330_id=619

Kozeschnik E, Svoboda J, Fratzl P, Fischer FD (2004) Modelling of kinetics in multi-component multi-phase systems with spherical precipitates. *Materials Science and Engineering: A* 385:157–165. doi:10.1016/j.msea.2004.06.016

Kozeschnik E, Svoboda J, Radis R, Fischer FD (2010) Mean-field model for the growth and coarsening of stoichiometric precipitates at grain boundaries. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 18:15011. doi:10.1088/0965-0393/18/1/015011

Kozeschnik E (2013) Modeling solid-state precipitation. Momentum-Pr, New York

Kube R, Bracht H, Hüger E, Schmidt H, Hansen JL, Larsen AN, Ager JW, Haller EE, Geue T, Stahn J (2013) Contributions of vacancies and self-interstitials to self-diffusion

in silicon under thermal equilibrium and nonequilibrium conditions. *Phys. Rev. B* 88.
doi:10.1103/PhysRevB.88.085206

Kupferinstitut.de (2017) Infoblatt: Eigenschaften von Kupfer-Nickel Legierungen. Deutsches Kupferinstitut; Primärquelle: "Legierungen des Kupfers mit Zinn, Nickel, Blei und anderen Metallen" (Fachbuch), ASIN: B0000BKSLT, 1965, Deutsches Kupferinstitut; <https://www.kupferinstitut.de/de/werkstoffe/eigenschaften/kupfer-nickel.html>

Lahiri A, Abinandanan TA, Choudhury A (2017) Theoretical and Numerical Study of Growth in Multi-Component Alloys. *Metall and Mat Trans A* 48:4463–4476.
doi:10.1007/s11661-017-4215-6

Lee S, Matsunaga H, Sauvage X, Horita Z (2014) Strengthening of Cu–Ni–Si alloy using high-pressure torsion and aging. *Materials Characterization* 90:62–70.
doi:10.1016/j.matchar.2014.01.006

Lei Q, Li Z, PAN Z-y, WANG M-p, XIAO Z, CHEN C (2010) Dynamics of phase transformation of Cu-Ni-Si alloy with super-high strength and high conductivity during aging. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 20:1006–1011.
doi:10.1016/S1003-6326(09)60249-1

Lei Q, Li Z, Gao Y, Peng X, Derby B (2017) Microstructure and mechanical properties of a high strength Cu-Ni-Si alloy treated by combined aging processes. *Journal of Alloys and Compounds* 695:2413–2423

Li Z, Pan ZY, Zhao YY, Xiao Z, Wang MP (2009) Microstructure and properties of high-conductivity, super-high-strength Cu–8.0Ni–1.8Si–0.6Sn–0.15Mg alloy. *J. Mater. Res.* 24:2123–2129. doi:10.1557/jmr.2009.0251

Li D, Wang Q, Jiang B, Li X, Zhou W, Dong C, Wang H, Chen Q (2017) Minor-alloyed Cu-Ni-Si alloys with high hardness and electric conductivity designed by a cluster formula approach. *Progress in Natural Science: Materials International* 27:467–473. doi:10.1016/j.pnsc.2017.06.006

Lockyer SA, Noble FW (1994) Precipitate structure in a Cu-Ni-Si alloy. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* 29:218–226. doi:10.1007/BF00356596

Lu D-P, Wang J, A.Atrens, ZOU X-q, Lu L, Sun B-d (2007) Calculation of Cu-rich part of Cu-Ni-Si phase diagram. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 17:12–15

Luhmann N, Baecker D (Hrsg) (2009) Einführung in die Systemtheorie. Auer, Heidelberg

Lukas HL, Sundman B, Fries SG (2007) Computational thermodynamics; The CALPHAD method. Cambridge University Press, Cambridge

- Lux F (1993) Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials. *J Mater Sci* 28:285–301.
doi:10.1007/BF00357799
- Mahata AK (2013) Theoretical Modeling of Electrical Resistivity of Metal Matrix Composite. *International Journal of Science, Engineering and Technology Research (IJSETR)* 2:177–181
- Natarajan AR, Solomon ELS, Puchala B, Marquis EA, van der Ven A (2016) On the early stages of precipitation in dilute Mg–Nd alloys. *Acta Materialia* 108:367–379.
doi:10.1016/j.actamat.2016.01.055
- Ondracek G (1983) Regarding the Quantitative Correlation Between Structure and Field Property of Multiphase Materials. Pt. 3. A Comparison Between Calculated and Experimental Field Property Readings of Metallic Two-Phase Materials. *METALL* 37:1016–1019
- Pfeffer K, Eisenbart M, Klotz UE, Preußner J, Weber M, Helm D (2013) Charakterisierung des Ausscheidungs Zustandes von Cu-Ni-Si Legierungen nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen. *METALL* 67:500–503
- Povoden-Karadeniz E, Kozeschnik E (2016) Coupling of Computational Thermodynamics with Kinetic Models for Predictive Simulations of Materials Properties. *MSF* 879:1513–1518. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.879.1513
- Rao YK (1985) Stoichiometry and thermodynamics of metallurgical processes. Cambridge Univ. Pr, Cambridge
- Rdzawski Z, Stobrawa J, Głuchowski W, Sobota J (2014) Mechanism and Kinetics of Precipitation Process in Selected Copper Alloys. *Archives of Metallurgy and Materials* 59. doi:10.2478/amm-2014-0106
- Roy A, Nani ES, Lahiri A, Gururajan MP (2017) Interfacial free energy anisotropy driven faceting of precipitates. *Philosophical Magazine* 97:2705–2735.
doi:10.1080/14786435.2017.1348633
- Sajadi S, Hocker S, Mora A, Binkele P, Seeger J, Schmauder S (2017) Precipitation in a copper matrix modeled by ab initio calculations and atomistic kinetic Monte Carlo simulations. *Phys. Status Solidi B* 254:1600407. doi:10.1002/pssb.201600407
- Sanhueza JP, Rojas D, Prat O, Garcia J, Espinoza R, Montalba C, Melendrez MF (2017) Precipitation kinetics in a 10.5%Cr heat resistant steel; Experimental results and simulation by TC-PRISMA/DICTRA. *Materials Chemistry and Physics* 200:342–353.
doi:10.1016/j.matchemphys.2017.07.083

Schmid-Fetzer R (2014) Phase Diagrams; The Beginning of Wisdom. *J. Phase Equilib. Diffus.* 35:735–760. doi:10.1007/s11669-014-0343-5

Schneider M (2006) Modellierung und Validierung zeitabhängiger mikrochemischer Prozesse in Aluminium Knetlegierungen; Dissertation

Semboshi S, Sato S, Iwase A, Takasugi T (2016) Discontinuous precipitates in age-hardening CuNiSi alloys. *Materials Characterization* 115:39–45. doi:10.1016/j.matchar.2016.03.017

Siegert K (Hrsg) (2015) Blechumformung; Verfahren, Werkzeuge und Maschinen. Springer Vieweg, Berlin

Sonderegger B, Kozeschnik E (2009a) Generalized Nearest-Neighbor Broken-Bond Analysis of Randomly Oriented Coherent Interfaces in Multicomponent Fcc and Bcc Structures. *Metall and Mat Trans A* 40:499–510. doi:10.1007/s11661-008-9752-6
"Abbildung 2" of this work reprinted by permission from Springer Nature Terms and Conditions for RightsLink Permissions Springer Customer Service Centre GmbH: Springer METALL AND MAT TRANS A Generalized Nearest-Neighbor Broken-Bond Analysis of Randomly Oriented Coherent Interfaces in Multicomponent Fcc and Bcc Structures Sonderegger B, Kozeschnik E, COPYRIGHT 2016, doi:10.1007/s11661-008-9752-6

Sonderegger B, Kozeschnik E (2009b) Size dependence of the interfacial energy in the generalized nearest-neighbor broken-bond approach. *Scripta Materialia* 60:635–638. doi:10.1016/j.scriptamat.2008.12.025

Sonderegger B, Kozeschnik E (2010) Interfacial Energy of Diffuse Phase Boundaries in the Generalized Broken-Bond Approach. *Metall and Mat Trans A* 41:3262–3269. doi:10.1007/s11661-010-0370-8

Staab TEM, Haaks M, Modrow H (2008) Early precipitation stages of aluminum alloys—The role of quenched-in vacancies. *Applied Surface Science* 255:132–135. doi:10.1016/j.apsusc.2008.05.201

Stechauer G, Kozeschnik E (2015) Thermo-kinetic modeling of Cu precipitation in α -Fe. *Acta Materialia* 100:135–146. doi:10.1016/j.actamat.2015.08.042

Suzuki S, Shibutani N, Mimura K, Isshiki M, Waseda Y (2006) Improvement in strength and electrical conductivity of Cu–Ni–Si alloys by aging and cold rolling. *Journal of Alloys and Compounds* 417:116–120. doi:10.1016/j.jallcom.2005.09.037
"Abbildung 19" of this work is reprinted from JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS Improvement in strength and electrical conductivity of Cu–Ni–Si alloys

by aging and cold rolling A 417:116–120. doi:10.1016/j.jallcom.2005.09.037 Suzuki S, Shibutani N, Mimura K, Isshiki M, Waseda Y with permission from Elsevier

Svoboda J, Fischer FD, Fratzl P, Kozeschnik E (2004) Modelling of kinetics in multi-component multi-phase systems with spherical precipitates. *Materials Science and Engineering: A* 385:166–174. doi:10.1016/j.msea.2004.06.018

TE Connectivity Produktkatalog 6-polig 12/24V Buchse Gehäuse Dichtung AMP Superseal. <https://www.amazon.de/Stecker-Wasserdicht-6-polig-Dichtung-Superseal/dp/B010HBL3FC>. Zugegriffen: 14. November 2017; Reprinted with permission from TE Connectivity Germany.

Vinaricky E (2002) *Elektrische Kontakte, Werkstoffe und Anwendungen; Grundlagen, Technologien, Prüfverfahren*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l. "Abbildung 15" and "Abbildung 17" of this work republished with permission of Springer Berlin Heidelberg from *Elektrische Kontakte, Werkstoffe und Anwendungen; Grundlagen, Technologien* Vinaricky E; permission conveyed through Copyright Clearance Center Inc.

Vurpillot F, Gilbert M, Deconihout B (2007) Towards the three-dimensional field ion microscope. *Surf. Interface Anal.* 39:273–277. doi:10.1002/sia.2490

Wang JF, Jia SG, Chen SH, Song KX, Liu P, Yu GJ (Hrsg) (2011) Effect of aging precipitation on properties of Cu-Ni-Si-Mg alloy. *Trans Tech Publ*

Warczok (2014) Evaluation of interfacial energies; TechPaper #2014001. Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie, TU Wien. <http://matcalc.tuwien.ac.at/index.php/documentation/technical-papers>

Wei C, Antolin N, Restrepo OD, Windl W, Zhao J-C (2016) Improved model for the thermal conductivity of binary metallic systems. Department of Materials Science and Engineering, The Ohio State University, Columbus, Ohio. <http://arxiv.org/pdf/1606.09287v2>

Werinos M, Antrekowitsch H, Kozeschnik E, Ebner T, Moszner F, Löffler JF, Uggowitzer PJ, Pogatscher S (2016) Ultrafast artificial aging of Al–Mg–Si alloys. *Scripta Materialia* 112:148–151. doi:10.1016/j.scriptamat.2015.09.037

Wieland-Werke AG (2012) Produktdatenblatt K09 Cu-OFE. https://www.wieland.com/mediaPool/content/media/fr/datenblaetter/baender_und_bleche/K09.pdf

Wieland-Werke AG (2017) Neue Werkstoffe für Einpresskontakte; Prospekt

- Xiao X-P, Xiong B-Q, Huang G-J, Cheng L, Peng L-J, Liang Q-M (2013) Microstructure and properties of Cu–2.8Ni–0.6Si alloy. *Rare Met.* 32:228–233. doi:10.1007/s12598-013-0056-7
- Xiao X, Yi Z, Chen T, Liu R, Wang H (2016) Suppressing spinodal decomposition by adding Co into Cu–Ni–Si alloy. *Journal of Alloys and Compounds* 660:178–183. doi:10.1016/j.jallcom.2015.11.103
- Zhang L-f, Liu P, Kang B-x, ZHAO D-m, TIAN B-h, DONG Q-m (2003) Kinetics of aging process of Cu-3. 2Ni-0. 75Si-0. 30Zn alloy. *Chinese Journal of Nonferrous Metals* 13:721–725
- Zhang Y, Liu P, Tian B, Jia S, Liu Y (2012) Aging Treatment of Cu-Ni-Si-Ag Alloy. *Procedia Engineering* 27:1789–1793. doi:10.1016/j.proeng.2011.12.651
- Zhang C, Cao W, Chen S-L, Zhu J, Zhang F, Luo AA, Schmid-Fetzer R (2014) Precipitation Simulation of AZ91 Alloy. *JOM* 66:389–396. doi:10.1007/s11837-014-0879-1. "Abbildung 13" of this work reprinted by permission from Springer Nature Terms and Conditions for RightsLink Permissions Springer Customer Service Centre GmbH: Springer JOM Precipitation Simulation of AZ91 Alloy Zhang C, Cao W, Chen S-L, Zhu J, Zhang F, Luo AA, Schmid-Fetzer R, COPYRIGHT 2014, doi:10.1007/s11837-014-0879-1; Permission for reprinting as well granted by Computherm LLC, Madison, WI
- Zhang R, Zhang Y, Yan Y, Thomas S, Davies CHJ, Birbilis N (2017) The effect of reversion heat treatment on the degree of sensitisation for aluminium alloy AA5083. *Corrosion Science* 126:324–333
- Zhao D, Dong QM, Liu P, Kang BX, Huang JL, Jin ZH (2003) Aging behavior of Cu–Ni–Si alloy. *Materials Science and Engineering: A* 361:93–99. doi:10.1016/S0921-5093(03)00496-9
- Zhao Y (2016) Phase Transformation Behavior of Cu-10Ni-3Al-0.8Si alloy. School of Engineering, University of Liverpool