

# **Numerische Simulation der inneren Korrosion bei hohen Temperaturen**

DISSERTATION  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von  
**Dipl.-Phys. Katrin Jahns**

eingereicht bei der  
Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
der Universität Siegen

September 2016

Referent: Prof. Dr.-Ing. habil. Ulrich Krupp

Koreferent: Prof. Dr.-Ing. habil. Hans-Jürgen Christ

Tag der Disputation: 12.10.2017

## Kurzfassung

Das Ziel der Arbeit war die Entwicklung einer Simulationssoftware zur numerischen Modellierung der inneren Korrosion bei hohen Temperaturen. Das dabei verwendete Modell auf Basis der Methode des zellularen Automaten wurde anhand von experimentellen Ergebnissen an Nickelbasis-Modelllegierungen verifiziert und auf komplexe Szenarien angewendet.

Generell ist Hochtemperaturkorrosion ein Schädigungsmechanismus, der an der Oberfläche von technischen Komponenten stattfindet. Im Falle der inneren Korrosion dringen korrosive Spezies in das Material ein, so dass sich innere Ausscheidungen wie Oxide (Oxidation), Nitride (Nitrierung) und Karbide (Aufkohlung) bilden. Für fast alle metallischen und keramischen Werkstoffe sind diffusionskontrollierte Ausscheidungsprozesse von besonderer Bedeutung. Neben einem signifikanten Massetransport durch Diffusion finden bei hohen Temperaturen chemische Reaktionen und Phasenübergänge statt. Letztendlich führt die Korrosion zu einer deutlichen Verschlechterung der Eigenschaften eines Materials, zum Beispiel zur oberflächennahen Versprödung oder der Auflösung von härtenden Phasen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein numerisches Werkzeug auf Basis der Methode des zellularen Automaten entwickelt, um Hochtemperaturkorrosionsprozesse zu beschreiben und vorherzusagen. Innerhalb des Modells wird das Diffusionsgebiet in ein System aus Zellen unterteilt, die mit unterschiedlichen Zuständen belegt werden. Mit jedem Iterationsschritt können diese Zustände in andere Zustände transformiert werden. Diese Transformationen sind abhängig von der Wechselwirkung mit den Nachbarzellen und damit verknüpften Übergangsregeln. Durch die Definition von physikalisch aussagekräftigen Zuständen und den besagten Übergangsregeln können so auch komplexe Szenarien beschrieben, auf reale Experimente angewendet und diskutiert werden. Ausgehend von einem einfachen Ansatz zur Beschreibung der Diffusion wurde das Modell sukzessive aufgebaut und erweitert. Durch das entwickelte Modell werden Diffusions- und Keimbildungsprozesse, Schichtbildung, Ausscheidungskinetiken und Korngrenzendiffusion durch die Übergangsregeln abgebildet. Zur Verifikation wurden Parameterstudien anhand der Nitrierung von einfachen Nickelbasis-Modelllegierungen durchgeführt. Außerdem wurde das Modell auf komplexe Materialien, wie zum Beispiel auf die Nickelbasislegierungen Alloy 80a und Inconel 625 Si oder den Rohrstuhl X60, angewendet. Die Ergebnisse des zellularen Automaten wurden außerdem mit den Simulationsergebnissen anderer numerischer Verfahren verglichen, kritisch betrachtet und die Limitierungen diskutiert. Den Abschluss der Arbeit bildet ein Ausblick auf mögliche Erweiterungen und Optimierungen des Modells.

## Abstract

Aim of this thesis was the development of a simulation software for numerical modelling of internal corrosion at high temperature. The used model based on the cellular automata approach was validated by experimental results on nickel-based model-alloys and applied to complex systems.

Generally, high temperature corrosion is a material degradation process occurring at the surface of engineering components. Considering internal corrosion, the corrosive species penetrates into the material by solid-state diffusion leading to the formation of internal precipitates, e.g., oxides (internal oxidation), nitrides (internal nitridation), and carbides (carburization). For nearly all metallic and ceramic materials, diffusion-controlled precipitation processes are of particular importance. Besides a significant mass transport by diffusion, chemical reactions and phase transformations are occurring at elevated temperatures. After all, corrosion results in a strong deterioration of the properties of a material, i.e., near-surface embrittlement or the dissolution of strengthening phases.

In the framework of this thesis, a numerical tool based on the cellular automata approach for the description and prediction of high temperature corrosion processes was evaluated. Herefore, the diffusion area is subdivided into a system of cells which are assigned with different states. With every iteration step, these states may change according to transformation rules which depend on the interaction with the neighbouring cells. By a meaningful definition of the states and the transformation rules, it becomes possible to transfer diffusion processes to practical relevant complex situations. Starting with simple diffusion processes, the model was consequently evaluated and expanded. Up to now, it considers diffusion, nucleation and growth, the transition from internal to external scale formation, internal precipitation kinetics and grain-boundary diffusion. For verification, parameter studies on the nitridation of simple nickel-based model alloys were performed. In addition, the model was applied to complex materials such as the nickel-based superalloys Alloy 80a and Inconel 625 Si as well as the low alloy steel X60. Furthermore, the simulation results of the cellular automata were compared to those of other numerical approaches, critically regarded and the limitations were discussed. Finally, an outlook of possible enhancements and improvements of the model is presented.

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin im Laborbereich Materialdesign und Werkstoffzuverlässigkeit der Fakultät Ingenieurwissenschaften und Informatik an der Hochschule Osnabrück in Kooperation mit dem Department Maschinenbau der Naturwissenschaftlichen-Technischen Fakultät der Universität Siegen. Sie entstand im Rahmen des von dem Bundesministerium für Bildung und Forschung in der Förderlinie FHPro-fUnt geförderten Vorhabens „PasiCorr“. Außerdem wurde meine Teilnahme an der GRC 2015 vom DAAD gefördert.

Ohne die Unterstützung von einer Vielzahl von Menschen hätte ich die Dissertation nicht erfolgreich durchführen können. Ich möchte nun an dieser Stelle den Personen danken, die während dieser Zeit - und auch darüber hinaus - an meiner Seite gestanden haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt vor allem meinem Doktorvater und Erstgutachter Prof. Dr.-Ing. habil. Ulrich Krupp für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit, seine wissenschaftliche Unterstützung und die kritischen Bemerkungen sowie wertvollen Korrekturvorschläge der Arbeit.

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Hans-Jürgen Christ danke ich herzlich für das freundliche Interesse an dieser Arbeit und die Übernahme des Koreferats.

Mein besonderer Dank gilt auch Frau Prof. Dr.-Ing. Sabine Roller und Herrn Prof. Dr. Ullrich Pietsch von der Universität Siegen für die Bereitschaft, die Aufgabe als Prüfer zu übernehmen.

Für die Betreuung der Entwicklung der Simulationssoftware möchte ich an dieser Stelle Herrn Prof. Dr.-Ing. Jürgen Wübbelmann danken.

Allen Studierenden, die im Rahmen ihrer Master- und Studienarbeiten sowie als studentische Hilfskräfte tatkräftig bei der Durchführung der umfangreichen theoretischen, numerischen und experimentellen Untersuchungen mitwirkten, möchte ich ebenfalls an dieser Stelle danken. Mein ganz besonderer dank gilt hierbei Herrn Dipl.-Inf. (FH) Martin Landwehr, der zu der Entwicklung und Implementierung der Simulationssoftware maßgeblich beigetragen hat. Außerdem danke ich Herrn M. Sc. Ingo Hensch sowie Frau M. Sc. Julia Zimmermann für den Aufbau der Thermowaage und die Unterstützung hinsichtlich experimenteller Fragestellungen.

Außerdem danke ich dem gesamten Laborbereich „Materialdesign und Werkstoffzuverlässigkeit“ an der Hochschule Osnabrück, an der ich mich sehr gut aufgehoben fühle. Insbesondere möchte ich dabei Frau Dr. rer. nat. Anna Buling, Frau Dr. rer. nat. Christine Derks, Herrn M. Sc. Matthias Kantehm und Herrn M. Sc. Kamil Balinski für die fachliche Unterstützung und das Korrekturlesen dieser Arbeit danken.

Danken möchte ich auch meinen Kolleginnen und Kollegen am Lehrstuhl für Materialkunde und Werkstoffprüfung der Universität Siegen, die mich sehr nett in ihren Reihen aufgenommen haben. Besonders danken möchte ich dabei Frau Dipl.-Ing. Maria Azim, Frau Dr.-Ing. Bronislava Gorr und Herrn Dipl.-Wirt.-Ing. Dirk Simon.

Ganz besonders danken möchte ich auch Frau Dr. rer. nat. Christine Geers von der Chalmers Universität in Göteborg für das Korrekturlesen dieser Arbeit, viele hilfreiche Diskussionen und so manch vergnügliche Stunde auf diversen Konferenzen danken.

Bedanken möchte ich mir außerdem bei meinem ehemaligen Physiklehrer Klaus Bräkelmann, der mich schon in ganz jungen Jahren an die Physik herangeführt hat und ohne dessen Unterstützung ich mich wahrscheinlich niemals dazu entschlossen hätte, auch wirklich Physik zu studieren.

Des Weiteren danke ich meinen Freunden. Insbesondere möchte ich hier meine Freundinnen Femke Houben, Annika Goldbeck und Nina Marohn nennen, die mir immer zur Seite gestanden haben. Femke, Annika und Nina, danke dass ihr mich in den letzten 20 Jahren begleitet und mich in jeder Lebenslage unterstützt habt. Wir haben so viel zusammen erlebt, und ich weiß nicht was ich ohne euch machen würde. Ich freue mich darauf, nun endlich wieder mehr Zeit mit euch verbringen zu können! Annika und Henry Trobisch, euch möchte ich nicht nur für das Korrekturlesen dieser Arbeit danken, sondern auch für unzählige Kino- und Filmabende. Ich hoffe, dass noch viele weitere folgen werden.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Schwester Verena und meinen Eltern Hildegard und Ulrich bedanken. Verena, du bist für mich nicht nur meine Schwester, sondern auch eine meiner besten Freundinnen. Danke dass du für mich da bist, ich freue mich schon auf die nächste Reise mit dir! Mama und Papa, ihr habt maßgeblich dazu beigetragen, dass ich heute da stehe, wo ich bin. Ihr habt nicht nur die finanzielle Last meines Studiums getragen, sondern mich in jeglicher Hinsicht unterstützt. Danke! Ohne euch wäre ich niemals so weit gekommen!

Ibbenbüren, im September 2016

Katrin Jahns

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Stand der Technik</b>	<b>4</b>
2.1	Technische Grundlagen . . . . .	4
2.2	Theoretische Grundlagen . . . . .	10
2.2.1	Grundlagen der chemischen Thermodynamik . . . . .	10
2.2.2	Diffusion . . . . .	16
2.2.3	Zur Beschreibung der inneren Oxidation . . . . .	28
2.2.4	Übergang von innerer zu äußerer Oxidation . . . . .	33
2.3	Numerische Modellierung in den Materialwissenschaften . . . . .	35
2.3.1	Vorstellung unterschiedlicher numerischer Verfahren . . . . .	35
2.3.2	Zur Simulation von Hochtemperaturprozessen . . . . .	42
<b>3</b>	<b>Experimentelle Untersuchungen</b>	<b>50</b>
3.1	Werkstoffauswahl . . . . .	50
3.2	Messverfahren . . . . .	51
3.2.1	Glühung im Ofen . . . . .	51
3.2.2	Thermogravimetrie . . . . .	52
3.3	Oxidationsversuche bei 1100°C . . . . .	54

---

<b>4</b>	<b>Entwicklung eines Modells zur Simulation der Hochtemperaturkorrosion</b>	<b>60</b>
4.1	Simulation von Gasdiffusion im Metall: Das Modell nach CHOPARD und DROZ .	60
4.2	Simulation von Keimbildung und Wachstum: Das Modell nach ZHOU und WEI .	66
4.3	Gekoppelter Automat zur Simulation von Gasdiffusion, Keimbildung und Wachstum . . . . .	69
4.4	Einbeziehung der Senkendiffusion . . . . .	69
4.5	Einbeziehung der Korngrenzendiffusion . . . . .	72
4.6	Implementierung der Simulationssoftware . . . . .	74
4.6.1	Implementierung des Diffusionsprozesses . . . . .	75
4.6.2	Implementierung des gekoppelten zellularen Automaten unter Einbeziehung der Senkendiffusion . . . . .	79
4.6.3	Einbeziehung des Korngefüges . . . . .	89
<b>5</b>	<b>Simulationsergebnisse</b>	<b>91</b>
5.1	Überprüfung von Funktionsweise und Implementierung des Modells . . . . .	92
5.1.1	Diffusion . . . . .	92
5.1.2	Keimbildung und -wachstum . . . . .	94
5.1.3	Senkendiffusion . . . . .	99
5.2	Verifikation des Modells am Beispiel der inneren Nitrierung in einer Ni–20Cr–2Ti-Modelllegierung . . . . .	100
5.2.1	Stickstoffdiffusion in Nickelbasis-Modelllegierungen . . . . .	100
5.2.2	Festlegung der Standardparameter und Randbedingungen des Keimbildungsmodells . . . . .	102
5.2.3	Keimbildung in Nickelbasis-Modelllegierungen: einfaches Modell . . . . .	103
5.2.4	Keimbildung in Nickelbasis-Modelllegierungen: gekoppelter Automat . . . . .	106
5.2.5	Keimbildung in Nickelbasis-Modelllegierungen: Einbeziehung der Senkendiffusion . . . . .	111
5.2.6	Einbeziehung der Korngrenzendiffusion . . . . .	113
5.3	Anwendungsbeispiele . . . . .	114
5.3.1	Bildung von MnO in Advanced High Strength Steel . . . . .	115

---

5.3.2	Bildung von $\text{Al}_2\text{O}_3$ entlang von Korngrenzen in Alloy 80a und 625 Si . . .	118
5.3.3	Oxidschichtbildung und interkristalline Oxidation bei dem Rohrstaht X60	122
<b>6</b>	<b>Diskussion</b>	<b>125</b>
6.1	Generelle Betrachtung des verwendeten Modells und Gründe für die Wahl des zellularen Automaten . . . . .	125
6.2	Diskussion und physikalische Bedeutung der Parameter des Modells . . . . .	127
6.2.1	Diffusion . . . . .	128
6.2.2	Keimbildungsmodell . . . . .	129
6.2.3	Senkendiffusion . . . . .	130
6.2.4	Korngrenzendiffusion . . . . .	131
6.2.5	Diskretisierung des Gitters . . . . .	132
6.3	Vergleich zwischen Anwendung und Simulation . . . . .	132
6.3.1	Vergleich der Verifikationsexperimente mit den Simulationsergebnissen .	133
6.3.2	Vergleich der Anwendungsbeispiele mit den Simulationsergebnissen . . .	134
6.4	Vergleich und Abgrenzung zu anderen Ansätzen . . . . .	137
6.5	Das Modell aus werkstoffkundlicher Sicht: Kritische Betrachtung und Limitierungen . . . . .	144
6.5.1	Betrachtung der OSTWALD-Reifung . . . . .	145
6.5.2	Betrachtung der Morphologie der Ausscheidungen . . . . .	149
6.5.3	Einfluss einer Oxidschicht auf die Diffusion des Reaktionsgases und Verwendung von $D_{\text{eff}}$ . . . . .	152
6.5.4	Skalierung im mesoskalischen Modell und damit verbundene Einschränkungen . . . . .	154
6.6	Geplante Erweiterungen des Modells . . . . .	155
6.6.1	Integrierung der computergestützten Thermodynamik und Verbesserung der Performance . . . . .	156
6.6.2	Erweiterung auf multiple aktive Elemente und Reaktionsgase . . . . .	161
6.6.3	Einbeziehung externer Korrosion . . . . .	162

Inhaltsverzeichnis	IV
<b>7 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>164</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>168</b>

# Symbole und Abkürzungen

## Lateinische Symbole

$a_i$	[-]	Aktivität einer Komponente $i$
$a_i$	[%]	Zellularer Automat: Konzentration der Komponente $i$
$A$	[cm <sup>2</sup> ]	Probenoberfläche
$b$	[-]	BURGERS-Vektor
$C$	[mol/mol]	Konzentration
$C_B$	[mol/mol]	Konzentration des Legierungselements B
$C^0$	[mol/mol]	Ausgangskonzentration im Inneren
$C_A^0$	[mol/mol]	Ausgangsmetallkonzentration des Legierungselements A
$C_B^0$	[mol/mol]	Ausgangsmetallkonzentration des Legierungselements B
$C_B^s$	[mol/mol]	Konzentration der Komponente B an der Metalloberfläche
$C_B^\xi$	[mol/mol]	Konzentration der Komponente B an der Ausscheidungsfront ( $x = \xi$ )

$C_B^*$	[mol/mol]	kritische Konzentration bei Übergang von innerer Oxidation zu Deckoxidschichtbildung
$C_{BO_v}$	[mol/mol]	Konzentration der Komponente $BO_v$
$C_{GB}$		Konzentration in der Korngrenze
$C_i$	[mol/mol]	Konzentration einer Komponente $i$
$C_j$	[mol/mol]	Konzentration einer Komponente $j$
$C_i^{j+1}$	[mol/mol]	Konzentration zum Zeitpunkt $j + 1$ am Ort $i$ (FDM)
$C_i^j$	[mol/mol]	Konzentration zum Zeitpunkt $j$ am Ort $i$ (FDM)
$C_{i+1}^{j-1}$	[mol/mol]	Konzentration zum Zeitpunkt $j - 1$ am Ort $i + 1$ (FDM)
$C_i^\varphi$	[mol/mol]	Konzentration einer Komponente $i$ in einer Phase $\varphi$
$C_i^n$	[mol/mol]	Konzentration (am Ort $x = i\Delta x$ und zur Zeit $t = n\Delta t$ )
$C_{i,j}^n$	[mol/mol]	Konzentration (am Ort $x = i\Delta x$ , $y = j\Delta y$ und zur Zeit $t = n\Delta t$ )
$C_N$	[mol/mol]	Konzentration des Stickstoffs
$C^s$		Randkonzentration
$C_N^s$	[mol/mol]	Stickstoffkonzentration an der Metalloberfläche
$C_O$	[mol/mol]	Konzentration des Sauerstoffs
$C_O^s$	[mol/mol]	Sauerstoffkonzentration an der Metalloberfläche
$C_O^\xi$	[mol/mol]	Sauerstoffkonzentration an der Ausscheidungsfront ( $x = \xi$ )
$d$	[ $\mu\text{m}$ ]	Probendicke
$d$	[-]	Modellierung: Dimension

$d$	[ $\mu\text{m}$ ]	Zellularer Automat: Durchmesser des Kornes bei Betrachtung der Korngrenzendiffusion
$D$	[ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]	Diffusionskoeffizient
$\hat{D}$	[ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]	Diffusionstensor
$D_0$	[ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]	Frequenzfaktor zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten
$D_B$	[ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]	Diffusionskoeffizient des Metalles B
$D_i$	[ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]	Diffusionskoeffizient einer Komponente $i$
$D_{\text{eff}}$	[ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]	Effektiver Diffusionskoeffizient
$D_{\text{GB}}$	[ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]	Diffusionskoeffizient in der Korngrenze
$D_{\text{N}}$	[ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]	Diffusionskoeffizient des Stickstoffs
$D_{\text{O}}$	[ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]	Diffusionskoeffizient des Sauerstoffs
$D_{ij}$	[ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]	Mehrkomponenten-Diffusionskoeffizient
$g$	[–]	Volumenanteil
$g^*$	[–]	kritischer Volumenanteil des Oxids für den Übergang von innerer zu äußerer Oxidation
$g_n$	[Zellen]	Zellularer Automat: Anzahl der Ausscheidungen innerhalb des Radius $n$ bei der Senkendiffusion
$G_{j,\text{rein}}^{\text{ref}}$	[J]	Beiträge der reinen Phasenkonstituenten
$G_j^{\text{id}}$	[J]	Konfigurationsentropie der Mischung
$G_{jkl}^{\text{ex}}$	[J]	Energie der nicht-idealen Wechselwirkungen
$H$	[J]	Enthalpie
$\vec{J}$	[ $1/\text{m}^2$ ]	Vektor der Diffusionsstromdichte
$J_B$	[ $1/\text{m}^2$ ]	Diffusionsstromdichte von B

$k$	[J/K]	Boltzmann-Konstante ( $k=1,381023 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ )
$K$		Gleichgewichtskonstante
$k_i$	[m <sup>2</sup> /s]	Geschwindigkeitskonstante für das Zurückweichen der Metall/Oxid-Grenzfläche beim Oxidwachstum
$k_l$	[μm/h]	lineare Zunderkonstante
$k_N$	[μm <sup>2</sup> /h]	parabolische Nitrierungskonstante (Zunahme der Ausscheidungstiefe)
$k'_N$	[mg <sup>2</sup> cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]	parabolische Nitrierungskonstante (Massezunahme)
$k_N^0$	[-]	Konstante zur Berechnung der Nitrierungskonstante
$k_p^0$	[-]	Konstante zur Berechnung der parabolischen Konstante
$k_p$	[μm <sup>2</sup> h <sup>-1</sup> ]	parabolische Zunderkonstante (Schichtdickenzunahme)
$k'_p$	[mg <sup>2</sup> /cm <sup>-4</sup> h <sup>-1</sup> ]	parabolische Zunderkonstante (Massezunahme)
$K_L$	[-]	Löslichkeitsprodukt
$K_r$	[-]	Konstante
$K_z$	[-]	Konstante
$l$	[Zellen]	Zellularer Automat: Nachbarschaftsfaktor im Keimbildungsmodell
$L_{ii}$	[-]	Mobilität
$M_O$	[g/mol]	Molekulargewicht des Sauerstoffs
$M_{Ox}$	[g/mol]	Molekulargewicht des Oxids

$n$	[Zellen]	Zellularer Automat: Radius um das aktive Element bei der Senkendiffusion
$n_t$	[-]	Zellularer Automat: Anzahl der Zeitschritte
$n_x$	[-]	Zellularer Automat: Anzahl der Ortsschritte
$N_B^{(0)}$	[-]	kritischer Volumenanteil des Oxids für den Übergang von innerer zu äußerer Oxidation
$p$	[bar]	Druck
$p$	[-]	Zellularer Automat: Wahrscheinlichkeit für die 90 °-Ablenkung
$p_0$	[-]	Zellularer Automat: Wahrscheinlichkeit für die ballistische Bewegung
$p_2$	[-]	Zellularer Automat: Wahrscheinlichkeit für die 180 °-Reflektion
$p_T$	[-]	Zellularer Automat: Zerfallswahrscheinlichkeit im Keimbildungsmodell
$p_{TI}$	[-]	Zellularer Automat: Zerfallswahrscheinlichkeit im Keimbildungsmodell
$p(\text{O}_2)$	[bar]	Sauerstoffpartialdruck
$p(\text{N}_2)$	[bar]	Stickstoffpartialdruck
$P$	[-]	Übergangswahrscheinlichkeit aus dem Zustand $\mu$ in den Zustand $\nu$
$Q$	[J/mol]	Aktivierungsenergie
$Q$	[-]	Monte Carlo Simulation: Observable
$\langle Q \rangle$	[-]	Monte Carlo Simulation: Erwartungswert einer Observablen $Q$

$r$	[-]	Zellularer Automat: Exponent im Keimbildungsmodell
$R$	[J/K/mol]	Allgemeine Gaskonstante ( $R=8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )
$s$	[-]	Segregationsfaktor
$s_1$	[-]	Zellularer Automat: Schrittweite für die Diffusion des aktiven Elements im Keimbildungsmodell
$s_2$	[-]	Zellularer Automat: Schrittweite für die Diffusion des aktiven Elements bei der Senkendiffusion
$t$	[s]	Zeit
$t_{\text{eff}}$	[s]	Simulierte Zeit, nach der der $D_{\text{eff}}$ angenommen wird
$t_{\text{tot}}$	[ $\mu\text{m}$ ]	Zellularer Automat: Totale simulierte Größe der Zeit
$T$	[K]	Temperatur
$v_{\text{Me}}$	[ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]	Volumen des Metalles
$v_{\text{Ox}}$	[ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]	Volumen des Oxides
$V_m^{\text{BO}_v}$	[ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]	Molares Volumen der Ausscheidung $\text{BO}_v$
$V_m^{\text{A-B}}$	[ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]	Molares Volumen der Legierung A-B
$w$	[Zellen]	Breite der Korngrenze bei Betrachtung der Korngrenzendiffusion
$x, y, z$	[-]	Ortskoordinate
$X_i$	[-]	Ortsangabe (FDM)
$x_{\text{tot}}$	[ $\mu\text{m}$ ]	Zellularer Automat: Totale simulierte Größe des Orts

### Griechische Symbole

$\alpha_B$	[-]	Grad des gelösten Elements B
$\beta$	[-]	LE CLAIRE-Parameter

$\delta$	[nm]	Korngrenzenbreite
$\gamma$	[-]	dimensionsloser Parameter
$\lambda$	[ $\mu\text{m}$ ]	Zellularer Automat: Diskretisierung des Ortes
$\mu$	[J/mol]	chemisches Potential
$\mu_A$	[J/mol]	chemisches Potential der Komponente A
$\mu_B$	[J/mol]	chemisches Potential der Komponente B
$\mu_i^0$	[J/mol]	chemisches Potential der reinen Phase des Stoffes $i$
$\nu$	[-]	Parameter für die Diffusion von der Quelle ins Korn
$\nu_i$	[-]	stöchiometrischer Koeffizient
$\mu, \nu$	[-]	Monte Carlo Methode: Zustand eines Systems
$\vec{\nabla}$	[-]	Nabla-Operator
$\xi$	[ $\mu\text{m}$ ]	Ausscheidungstiefe
$\Omega$	[-]	Matrix zur Taylorreihenentwicklung
$\rho$	[1/m <sup>3</sup> ]	Teilchendichte
$\sigma$	[J/m <sup>2</sup> ]	Spannung
$\Delta G^0$	[J/mol]	Freie Standardreaktionsenthalpie
$\Delta G_{\text{BO}_{\nu_B}}^0$	[J/mol]	Gibbs Energie der Komponente $\text{BO}_{\nu_B}$
$\Delta G_{\text{AO}_{\nu_A}}^0$	[J/mol]	Gibbs Energie der Komponente $\text{AO}_{\nu_A}$
$\tau$	[s]	Zellularer Automat: Diskretisierung der Zeit
$\Theta$	[°]	Misorientierungswinkel

### Abkürzungen

A	Zellularer Automat: Zustand „Aktives Element“
---	---

---

AHSS	Advanced High Strength Steel
AN	Zellularer Automat: Zustand „Ausscheidung“
CALPHAD	CALculation of PHAse Diagrams
CSL	Coincidence Site Lattice
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FDM	Finite-Differenzen-Methode
FEM	Finite-Elemente-Methode
I	Zellularer Automat: Zustand „Inert“
IOZ	Innere Oxidationszone
REM	Rasterelektronenmikroskop
TEM	Transmissionselektronenmikroskop

# Kapitel 1

## Einleitung

Generell ist Hochtemperaturkorrosion ein Schädigungsmechanismus, der an der Oberfläche von technischen Komponenten stattfindet. Im Falle der inneren Korrosion dringen korrosive Spezies in das Material ein, so dass sich innere Ausscheidungen wie Oxide (Oxidation), Nitride (Nitrierung) und Karbide (Aufkohlung) bilden. Für fast alle metallischen und keramischen Werkstoffe sind diffusionskontrollierte Ausscheidungsprozesse von besonderer Bedeutung. Neben einem signifikanten Massetransport durch Diffusion finden bei hohen Temperaturen chemische Reaktionen und Phasenübergänge statt. Hochtemperaturkomponenten, wie Gasturbinen, Öfen oder Abgassysteme, werden in korrosiven Umgebungen betrieben, wo es außerdem zu mechanischen Spannungen kommt. Um in diesen Bedingungen bestehen zu können, werden Nickelbasislegierungen verwendet, häufig auch in Kombination mit Beschichtungssystemen. Diese sind durch die  $\gamma'$ -Phase ( $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ ) ausgehärtet und mit Chrom oder Aluminium legiert, um eine kompakte und haftende Chrom- ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) oder Aluminiumoxidschicht ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) zu bilden, die den Werkstoff vor weiterer Korrosion schützt. Trotzdem können Temperaturschwankungen, mechanische Spannungen, Beschädigungen durch Fremdkörper und Erosion Risse und Abplatzungen im Beschichtungs-Substrat-System hervorrufen, so dass der schützende Effekt verloren geht und das Material durch innere Korrosion geschädigt wird. Letztendlich führt Korrosion zu einer deutlichen Verschlechterung der Eigenschaften eines Materials, zum Beispiel zur oberflächennahen Versprödung oder der Auflösung von härtenden Phasen.

Schon seit den 1950er Jahren wurde ein großer Aufwand betrieben, um die relevanten Mechanismen der Hochtemperaturkorrosion in metallischen Werkstoffen quantitativ zu beschreiben. Eine Einführung zur Beschreibung der theoretischen Vorgänge ist in Kapitel 2.2 zu finden. Unter wohldefinierten, nicht-komplexen Bedingungen, unter denen die Konzentrationen der ausschei-

ungsbildenden Elemente nicht ausreichend sind um eine Schicht an der Oberfläche zu bilden, können innere Oxidation und Nitrierung durch die WAGNER-Theorie beschrieben werden. In dieser Theorie werden die diffusiven Flüsse der reaktiven Spezies mit dem Massengleichgewicht an der Reaktionsfront kombiniert. Allerdings können Phänomene wie Keimbildung und -wachstum, das Blockieren von Diffusionswegen durch Ausscheidungen und Spannungseffekte auf Grund von Unterschieden in den spezifischen Volumina nicht ausreichend berücksichtigt werden. Leider ist die Untersuchung von Korrosionsschutz und Korrosionsbeständigkeit alleine durch experimentelle Methoden sehr kompliziert und auch teuer. Aus diesen Gründen ist die Verwendung numerischer Werkzeuge zur Simulation von Hochtemperaturkorrosionsprozessen unumgänglich. Die Simulation von komplexen Phänomenen, die während der inneren Oxidation und Nitrierung auftreten, wird durch die numerische Betrachtung der diffusionskontrollierten Ausscheidungsprozesse möglich. In Kapitel 2.3 werden unterschiedliche Modellierungsansätze vorgestellt.

Im Rahmen dieser Dissertation soll eine Simulationssoftware auf Basis der Methode der zellularen Automaten entwickelt werden, um Hochtemperaturkorrosionsprozesse zu beschreiben und vorherzusagen. In Kapitel 4 wird das Modell unter Verwendung des Ansatzes des zellularen Automaten vorgestellt. Diese zellularen Automaten repräsentieren verteilte dynamische Systeme, deren Struktur besonders gut dafür geeignet ist, die zeitabhängige Entwicklung eines Systems abzubilden. Innerhalb des Modells wird das Diffusionsgebiet in ein System aus Zellen unterteilt, wobei die Zellen mit unterschiedlichen Zuständen belegt werden. Mit jedem Iterationsschritt können diese Zustände in jeweils andere transformiert werden. Diese Transformationen sind abhängig von der Wechselwirkung mit den Nachbarzellen und den damit verknüpften Übergangsregeln. Durch die Definition von physikalisch aussagekräftigen Zuständen und den besagten Übergangsregeln können so auch komplexe Szenarien beschrieben, auf reale Experimente übertragen und diskutiert werden. Hierbei werden Diffusions- und Keimbildungsprozesse, Schichtbildung und Korngrenzendiffusion durch die Übergangsregeln abgebildet und in das Modell integriert. Ausgehend von einem einfachen Ansatz zur Beschreibung der Diffusion wurde das Modell sukzessive aufgebaut und erweitert. Anhand der definierten Zustände und Übergangsregeln sind Parameterstudien durchgeführt worden (siehe Kapitel 5.2), um die Möglichkeiten des Modells zu diskutieren und auch dessen Grenzen aufzuzeigen. Schlussendlich werden durch das Modell diffusionskontrollierte Ausscheidungsprozesse simuliert und in Kapitel 5 anhand realer Szenarien verifiziert. Untersuchungen an Modell- und Nickelbasislegierungen bilden hierbei die experimentelle Grundlage für die durchgeführten Simulationsszenarien. Die erzielten Ergebnis-

---

se werden außerdem mit Literaturergebnissen anderer Modelle, wie z.B. der Finite-Differenzen-Methode, der Phasenfeldmethode oder auch der Monte-Carlo-Methode verglichen und diskutiert (siehe Kapitel 6). Außerdem erfolgt eine Diskussion der Grenzen des Modells und ein Ausblick auf mögliche Erweiterungen.

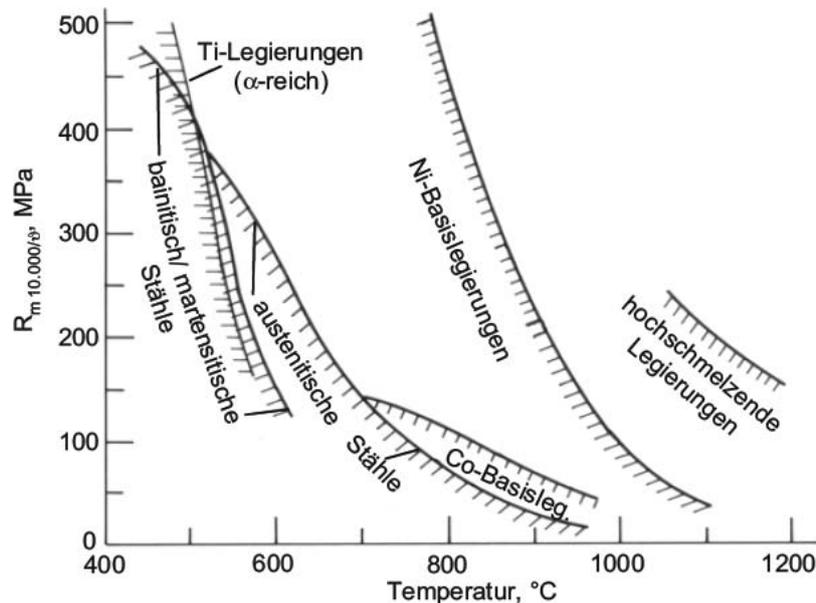
# Kapitel 2

## Stand der Technik

### 2.1 Technische Grundlagen

Materialien, die für die Anwendungen bei Temperaturen oberhalb von 500 °C dauerhaft für Bauteile einsetzbar sind, werden als Hochtemperaturwerkstoffe bezeichnet [1]. Solche Materialien, wie zum Beispiel austenitische Stähle und Nickelbasis-Superlegierungen, werden in einer Vielzahl technischer Anwendungen eingesetzt. Beispiele hierfür sind die Verwendung in Flugzeugtriebwerken, Gasturbinen und im Kraftwerksbau. Im Einsatz bei hohen Temperaturen müssen diese Materialien langfristig ausreichende mechanische Eigenschaften, eine hohe thermische Langzeitgefügestabilität sowie eine ausreichende Hochtemperatur-Korrosionsbeständigkeit aufweisen.

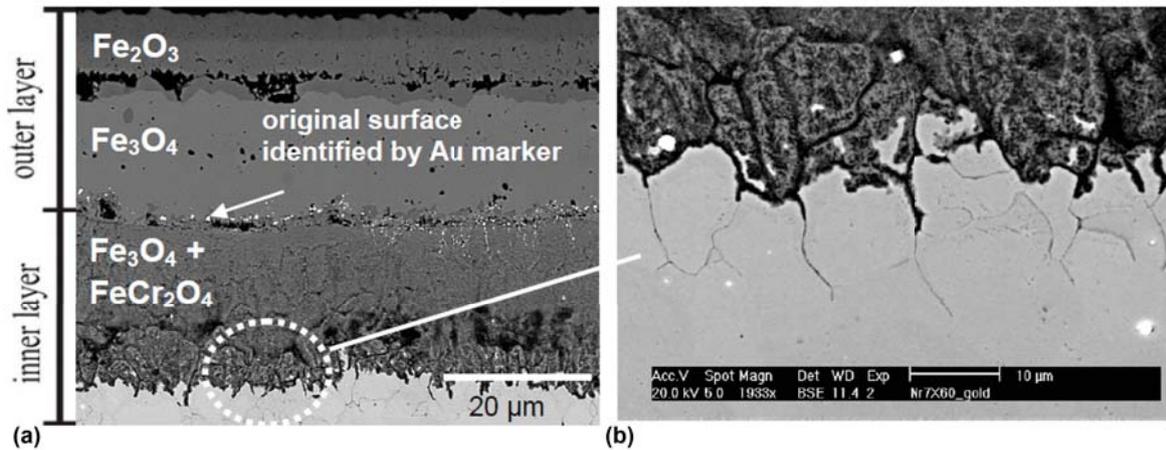
Nach [1] kommen für den Gebrauch als Hochtemperaturwerkstoffe Legierungen auf Fe, Co oder Ni-Basis, hochschmelzende Legierungen, Legierungen auf Basis intermetallischer Phasen, Edelmetalllegierungen sowie einige Keramiken in Frage. In Abbildung 2.1 sind die  $10^4$  h Zeitstandfestigkeiten dieser Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Die dort angegebenen, maximalen Temperaturen für die einzelnen Legierungsgruppen geben auch die Einsatzgrenze der Legierungen an [1].



**Abbildung 2.1:**  $10^4$  h Zeitstandfestigkeiten für verschiedene Hochtemperatur-Werkstoffgruppen in Abhängigkeit von der Temperatur [1].

Für die Anwendung bei hohen Temperaturen kommen unterschiedliche Materialien zum Einsatz. Im Kraftwerksbau werden zum Beispiel für den Einsatz in Kesseln und Rohrleitungen niedriglegierte Cr-Stähle verwendet. Sie bilden eine gute Kombination aus Kriechfestigkeit, Korrosionsbeständigkeit und Werkstoffkosten. Hierbei sind die Oberflächen der Rohrleitungen bei Temperaturen von 400 °C bis etwa 700 °C unterschiedlichen Atmosphären ausgesetzt: auf der Aussenseite kommen sie mit der Verbrennungsatmosphäre in Berührung, und auf der Innenseite mit Wasserdampf oder Salzsäure. Die durch Eindiffusion der Atmosphärgase entstehende innere Korrosion resultiert in einem zeitabhängigen Verlust der Wandstärke der Rohre und somit in einer limitierten Lebensdauer. Möchte man Bauteile bei einer deutlich höheren Betriebstemperatur verwenden, kommen andere Materialien wie hochlegierte austenitische Stähle oder sogar Nickelbasis-Superlegierungen zum Einsatz, die allerdings deutlich teurer sind [3, 4].

Niedriglegierte Stähle bilden eine mehrlagige Schicht an der Oberfläche, siehe Abbildung 2.2, bestehend aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Hämatit),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Magnetit) und dem  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ -Spinell [3, 5].



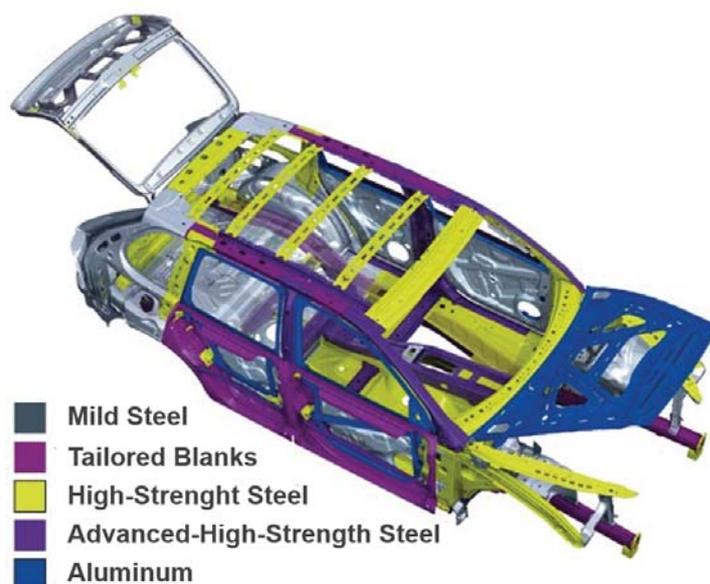
**Abbildung 2.2:** (a) Oxidschichtbildung bei einem niedriglegierten Stahl (X60) nach einer Glühzeit von 72 Stunden bei 500 °C in Laborluft, (b) Detailaufnahme der interkristallinen Oxidation unter der Oxidschicht [6].

Oberhalb einer Temperatur von 570 °C wird der Oxidationsprozess durch die Bildung von schnellwachsendem FeO (Wüstit) bestimmt. Außerdem können Korrosionsprodukte in unterschiedlichen industriellen Gasatmosphären entstehen, so zum Beispiel bei innerer Sulfidierung [7], Karburisierung und Metal Dusting [8–10], und Nitrierung bei Temperaturen oberhalb von 700 °C [8, 11, 12]. Das Risiko bei innerer und interkristalliner Oxidation liegt in der deutlichen Verschlechterung der Materialeigenschaften, die zu Versprödung, Rissen und thermischen Spannungen führen [13, 14]. Korngrenzen agieren als schnelle Diffusionspfade für den Sauerstofftransport in das Substrat [6]. Das Wachstum der Oxidschicht tritt sowohl durch die Diffusion von  $\text{Fe}^{2+}$  durch das Oxid nach außen zur Oberfläche hin auf, was zur Bildung von Hämatit und Magnetit führt, als auch durch die Diffusion von Sauerstoff in das Material hinein, was die Bildung von  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$  begründet. Die Bildung von inneren Oxiden wird durch intergranulare Oxidation bestimmt: Sauerstoffatome, welche die Grenze zwischen der Deckschicht und dem Substrat durch Kurzschluss-Diffusion durch Risse oder Poren erreicht haben, diffundieren entlang der Korngrenzen des Substrats und führen dort zur Bildung von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und auch des  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ -Spinells. Lediglich ab einem Massenanteil des Cr oberhalb von 20 % kann eine haftende  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht gebildet werden, die den Stahl effizient vor weiterer Korrosion schützen kann [15].

Zum Schutz der niedriglegierten Stähle durch schützende Schichten oder Oberflächenbehandlungen gibt es eine Reihe von Ansätzen in der Literatur. SCHÜTZE ET AL. diskutieren die Applikation einer TiAl-Schicht zum Schutz des Stahls [16, 17], die bekannt ist für eine gute Oxidations-

und Korrosionsbeständigkeit bei Temperaturen bis 800 °C. Alternativ kann eine mechanische Oberflächenbehandlung des Stahls die Oxidationseigenschaften deutlich beeinflussen, siehe zum Beispiel [18, 19]. Es wurde gezeigt, dass durch „Shot Peening“ die Oxidationseigenschaften von niedriglegierten Stählen verbessert werden können [20, 21]. Dieses Verhalten ist auf eine vermehrte Diffusion des Cr durch Kurzschluss-Diffusionspfade nach außen zurückzuführen, zum Beispiel durch die Diffusion entlang von Versetzungslinien (Dislocation Pipe Diffusion) in Materialien mit einer großen Versetzungsdichte [22] und/oder durch Korngrenzendiffusion in feinkörnigen Materialien [23].

Es gibt viele unterschiedliche Möglichkeiten Stähle zu klassifizieren. Eine Möglichkeit ist die Einordnung nach der Festigkeit. Hierbei wird unter anderem unterschieden zwischen Low Strength Steels (LSS), konventionellen High Strength Steels (HSS) und Advanced High Strength Steels (AHSS). AHSS zeichnen sich durch eine Streckgrenze größer als 550 MPa und einer Zugfestigkeit größer als 700 MPa aus. Das Hauptmerkmal dieser Stähle ist eine Kombination aus hoher Festigkeit und sehr guter Formbarkeit. Anwendung finden die AHSS zum Beispiel in der Automobilbranche, wo die Verwendung in der Produktion zu sichereren und leichteren Fahrzeugen führt [24]. Abbildung 2.3 zeigt beispielhaft die Verwendung von AHSS im Bereich der A-Säule und des Querträgers im Porsche Cayenne [25].



**Abbildung 2.3:** Verwendung von AHSS im Bereich der A-Säule und des Querträgers sowie anderer Werkstoffe im Porsche Cayenne [25].

Im Automobil gibt es Beispiele für Hochtemperaturanwendungen im Bereich des Turboladers und der Abgasanlage, allerdings scheint es zunächst keinen Bezug zur Hochtemperaturkorrosion zu geben. Diese kommt dann ins Spiel, wenn man den Herstellungsprozess der AHSS genauer betrachtet. Ein Nachteil der AHSS ist die schlechte Korrosionsbeständigkeit des Materials. Aus diesem Grunde wird der Stahl einer Feuerverzinkungslinie ausgesetzt. Hierbei werden eine Mehrzahl an Wärmebehandlungen durchgeführt, und anschließend wird der wärmebehandelte Stahl mit Hilfe eines Zinkbades galvanisch beschichtet. Während der Wärmebehandlungen segregieren ausscheidungs bildende Elemente wie Al, Si, Mn und Cr an die Oberfläche und bilden dort stabile Ausscheidungen. Dieses Verhalten charakterisiert maßgeblich die Eigenschaften des Stahls [26]. Allerdings beeinflussen diese Ausscheidungen die Qualität der Galvanisierung maßgeblich [27, 28] und können auch dazu führen, dass die Zinkschicht nicht ausreichend an der Oberfläche haftet und sich ablöst [27, 29]. Für eine stetige Verbesserung der Eigenschaften der Stähle ist es somit notwendig, die Ausscheidungsvorgänge während der Wärmebehandlungen qualitativ und quantitativ beschreiben zu können. So wurde unter anderem die Bildung von Manganoxiden in einem AHSS-Modellstahl von LASHGARI experimentell und numerisch mit Hilfe der Finite-Differenzen-Methode untersucht [24]. Diese Ergebnisse dienen im Rahmen dieser Arbeit auch zur Verifikation des entwickelten Modells, siehe Kapitel 5.3.1.

Wichtige Hochtemperaturwerkstoffe sind Superlegierungen, wobei zwischen Nickel-, Kobalt- und Eisenbasislegierungen unterschieden wird. Für die Verwendung bei Temperaturen bis etwa 1200 °C, zum Beispiel beim Einsatz in Flugzeugtriebwerken oder Gasturbinen-Komponenten, werden Nickelbasis-Superlegierungen verwendet. In diesem Einsatzgebiet sind die Materialien hohen thermischen und gleichzeitig mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt. Man unterscheidet in diesem Fall zwischen Knetlegierungen (zum Beispiel NIMONIC 80A, Waspalloy), Gusslegierungen (zum Beispiel Rene 80) sowie Einkristall-Legierungen (zum Beispiel CMSX-10).

Das Gefüge von Nickelbasis-Superlegierungen besteht im Wesentlichen aus den folgenden Bestandteilen:

1. Die Matrix wird aus der kubisch-flächenzentrierten  $\gamma$ -Phase, in der
2. Legierungselemente wie z.B. Cr, Co, Mo oder Ti gelöst sind, sowie
3. Ausscheidungen in Form der kubisch-flächenzentrierten  $\gamma'$ -Phase.

Diese gelösten Legierungselemente bewirken eine Mischkristallhärtung [30]. Tabelle 2.1 gibt eine Übersicht dieser Legierungselemente sowie ihrer Auswirkungen auf die Stabilität der Mikrostruktur wieder.

**Tabelle 2.1:** Legierungselemente von Superlegierungen und deren Bedeutung [31–33]

Element	Bedeutung
Ni	Matrix ( $\gamma$ -Phase), Mischkristallhärtung, Basiselement
Co	Matrix ( $\gamma$ -Phase), Mischkristallhärtung, Basiselement
Fe	Matrix ( $\gamma$ -Phase), Mischkristallhärtung, Basiselement
Cr	Mischkristallhärtung ( $\gamma$ -Phase), Bildung schützender Oxidschichten ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), Karbidbildner
Al	Ausscheidung der geordneten $\gamma'$ -Phase ( $\text{Ni}_3\text{Me}$ , $\text{Me}=\text{Al}, \text{Ti}, \text{Ta}$ ), Bildung schützender Oxidschichten ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
Ti	Ausscheidung der geordneten $\gamma'$ -Phase ( $\text{Ni}_3\text{Me}$ , $\text{Me}=\text{Al}, \text{Ti}, \text{Ta}$ ), Karbidbildner
Mo	Mischkristallhärtung ( $\gamma$ -Phase), Karbidbildner
W	Mischkristallhärtung ( $\gamma$ -Phase), Karbidbildner
Ta	Ausscheidung der geordneten $\gamma'$ -Phase ( $\text{Ni}_3\text{Me}$ , $\text{Me}=\text{Al}, \text{Ti}, \text{Ta}$ )
Y, Ce	Stabilisierung der Oxidschicht [34, 35]
Hf, B, C, Zr	Korngrenzenstabilisierung

Von wesentlicher Bedeutung ist die kubisch-flächenzentrierte  $\gamma'$ -Phase mit der Stöchiometrie  $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti}, \text{Ta})$  und der Gitterstruktur  $L1_2$ . Dadurch ist die Phasengrenzfläche kohärent [36] und zwischen den Phasen existiert nur eine geringe Fehlpassung [37]. Aufgrund der guten Gitterpassung mit der Matrix ist die Phasengrenzflächenenthalpie niedrig und somit die thermische Langzeitstabilität recht hoch [1]. Die Warmfestigkeit und Kriechbeständigkeit von Superlegierungen beruht im Wesentlichen auf der  $\gamma'$ -Phase, da sie eine starke Behinderung der Versetzungsbewegungen bewirkt [38]. Zu Details hinsichtlich der Eigenschaften der  $\gamma'$ -Phase sei an dieser Stelle auf [1] verwiesen.

Zur Charakterisierung der Eigenschaften von Nickelbasis-Legierungen existiert eine sehr große Anzahl an Arbeiten. Seit den 1940er Jahren werden technisch relevante Nickelbasislegierungen, wie zum Beispiel Nimonic 75, entwickelt und untersucht. Zur Beschreibung der komplexen Ei-

genschaften im Detail ist es oftmals sinnvoll, auf Modelllegierungen zurückzugreifen. So wurde zum Beispiel die innere Nitrierung und Oxidierung von Nickelbasislegierungen von KRUPP [33] und CHANG [39] untersucht. Die Ergebnisse dieser Arbeiten dienen zur Verifikation des in dieser Arbeit vorgestellten Modells aus Kapitel 5.

## 2.2 Theoretische Grundlagen

### 2.2.1 Grundlagen der chemischen Thermodynamik

Von besonderer Bedeutung für die Resistenz einer Legierung gegen Schädigung durch Hochtemperaturkorrosion ist die Reaktionsfähigkeit der Legierungselemente mit der umgebenden Gasatmosphäre. Aus dieser können Elemente wie Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff oder auch Verbindungen wie Schwefeldioxid in die Legierung eindiffundieren und dort zur Bildung unterschiedlichster Ausscheidungen führen, wie zum Beispiel Oxiden, Nitriden, Karbiden oder Sulfiden. Diese werden entsprechend der jeweiligen Gleichgewichtspartialdrücke ausgeschieden [40]. Die Bildung von Ausscheidungen kann sowohl positive als auch negative Auswirkungen auf die Legierungseigenschaften haben. So ist die Bildung einer äußeren Deckschicht durch stabile Oxide, wie zum Beispiel  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und/oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , für die technische Anwendung bei hohen Temperaturen gewünscht. Fest haftende, langsam wachsende Oxidschichten dienen als Schutzschicht und verringern das Eindringen schädigender Elemente aus der Umgebungsatmosphäre. Die Bildung innerer Ausscheidungen hingegen kann zur Beeinträchtigung der technischen Einsatzfähigkeit, insbesondere unter mechanischer Beanspruchung, führen [13, 41].

Im Regelfall ist es so, dass nicht nur ein Element aus der Umgebungsatmosphäre in die Legierung eindringt und dort zur Ausscheidungsbildung führt. Nimmt man für Luft im vereinfachten Fall ein Gasgemisch mit den beiden wesentlichen Komponenten Stickstoff (80 %) und Sauerstoff (20 %) an, dann besteht eine Konkurrenz zwischen den auftretenden Oxidations- und Nitrierungsvorgängen. In diesem Fall können die ablaufenden Reaktionen angegeben werden mit

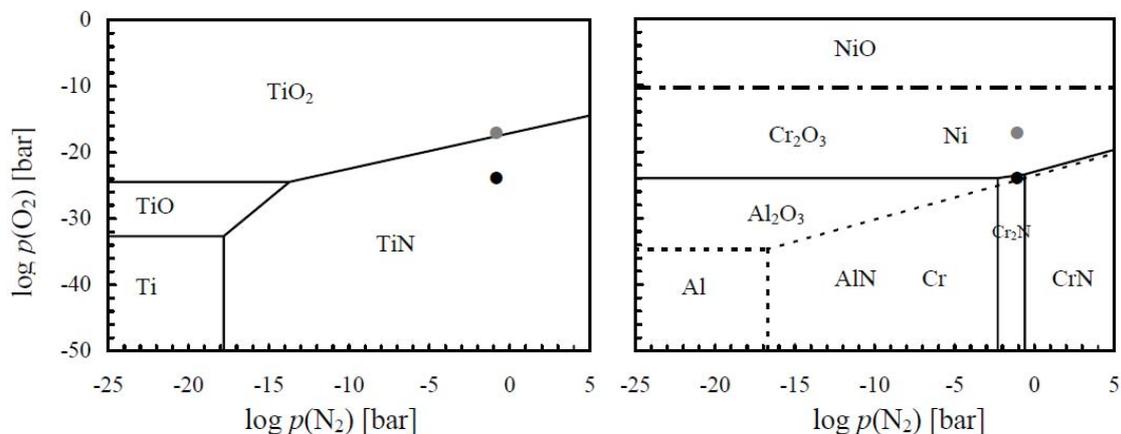




sowie



Mit Hilfe von POURBAIX-ELLINGHAM-Stabilitätsdiagrammen können die Stabilitätsbereiche von Metallen und ihrer Korrosionsprodukte in Abhängigkeit von den Partialdrücken zweier Gas-Komponenten aufgezeigt werden [42, 43]. In diesen Diagrammen werden die Stabilitätsbereiche der auftretenden Metall-, Metalloxid- und Metallnitridphasen als Funktion der jeweiligen Partialdrücke von Sauerstoff und Stickstoff dargestellt. Abbildung 2.4 zeigt exemplarisch zwei Stabilitätsdiagramme für das System Me-O-N (Me=Ni, Cr, Ti, Al) bei 1000 °C.



**Abbildung 2.4:** Stabilitätsdiagramm für das System Me-O-N (Me=Ni, Cr, Ti, Al) bei 1000 °C (in einer Atmosphäre aus 50 Vol.% Stickstoff, 45 Vol.% Helium und 5 Vol.% Wasserstoff), entnommen aus [39].

Die Beschreibung der Stabilität verschiedener Phasen unter verschiedenen thermodynamischen Bedingungen, wie zum Beispiel Druck und Temperatur, erfolgt mit der Betrachtung der chemischen Thermodynamik. Von besonderer Bedeutung für eine chemische Reaktion ist dabei die Änderung der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  [44].

In einem mehrphasigen System ist das chemische Potential definiert mit

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad . \quad (2.4)$$

In diesem Zusammenhang beschreibt  $\mu_i^0$  das chemische Potential der reinen Phase des Stoffes  $i$  bei definierten Werten für Temperatur und Druck,  $R$  die allgemeine Gaskonstante mit  $R = 8,314 \text{ J/Kmol}$ ,  $T$  die Temperatur in Kelvin, sowie  $a_i$  die Aktivität des Stoffes  $i$ .

Generell ist die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  einer Reaktion mit der beteiligten Spezies  $R_i$  definiert als

$$\Delta G = \sum_i v_i \mu_i \quad . \quad (2.5)$$

$v_i$  ist dabei ein vorzeichenbehafteter stöchiometrischer Koeffizient. Ein positives Vorzeichen entspricht dabei einem Produkt und ein negatives Vorzeichen einem Edukt. Durch Kombination der beiden Gleichungen 2.4 und 2.5 ergeben sich insgesamt für die freie Reaktionsenthalpie die Zusammenhänge

$$\Delta G = \sum_i v_i \mu_i^0 + RT \sum_i \ln a_i \quad (2.6)$$

sowie weiter zusammengefasst

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad . \quad (2.7)$$

Die in Gleichung 2.7 eingeführte Größe  $\Delta G^0$  stellt die freie Standardreaktionsenthalpie dar [45]. Als  $K$  wird die Gleichgewichtskonstante für die betrachtete Reaktion bei der entsprechenden Temperatur und dem entsprechenden Druck definiert, wie entsprechend folgt:

$$K = \prod_i a_i^{v_i} \quad . \quad (2.8)$$

Insgesamt lässt sich eine Änderung der freien Enthalpie auf die folgenden Prozesse zurückführen:

- $\Delta G < 0$ : spontane Bildung des Reaktionsproduktes,
- $\Delta G > 0$ : Zerfall des Reaktionsproduktes, sowie

- $\Delta G = 0$ : Einstellung eines Gleichgewichtszustandes zwischen Bildung und Zerfall.

Für eine Gleichgewichtsbetrachtung wird nun die Reaktion eines Metalls Me mit reinem Sauerstoff  $O_2$  unter Bildung von einem Mol Oxid  $Me_aO_b$  betrachtet. Hierfür ergibt sich insgesamt, ausgehend von Gleichung 2.4, der Zusammenhang



Die Gleichgewichtskonstante  $K$  nimmt in diesem Fall die Form

$$K = \frac{(a_{Me_aO_b})^{2/b}}{(a_{Me})^{2a/b} p_{O_2}} \quad (2.10)$$

an. Per Definition hat die Aktivität reiner, fester Phasen den Wert eins, so dass sich insgesamt für  $\Delta G^0$  der Zusammenhang

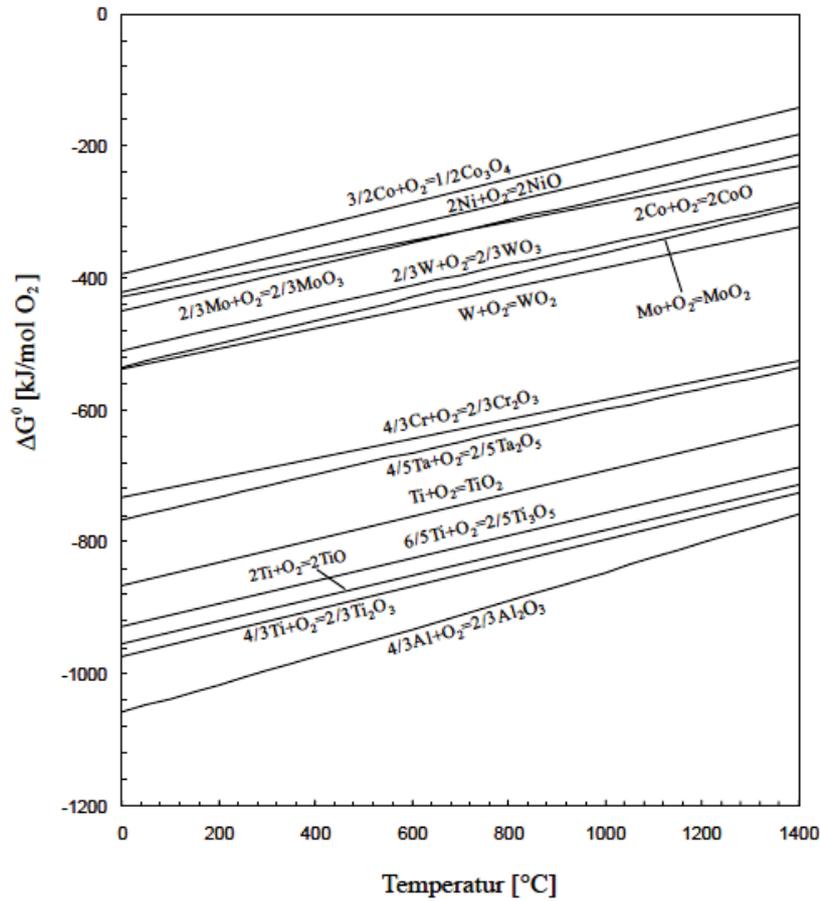
$$\Delta G^0 = RT \ln p_{O_2} \quad (2.11)$$

ergibt. Insgesamt lässt sich der Gleichgewichtsdissoziationsdruck für Oxide mit

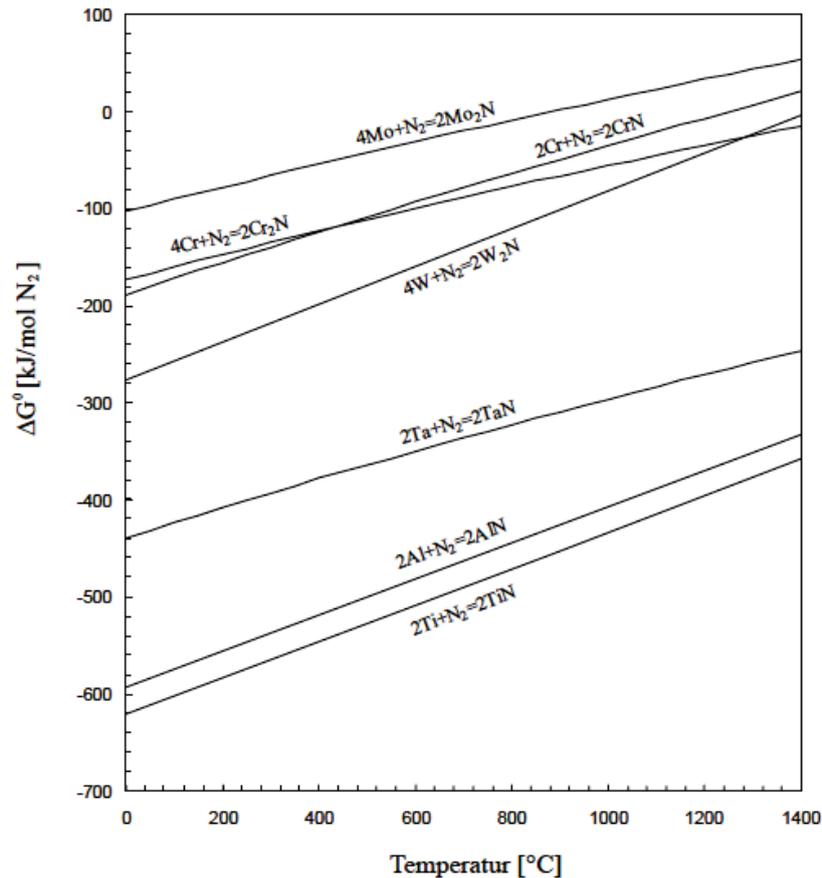
$$p_{O_2} = \exp\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad (2.12)$$

beschreiben.

Eine Zusammenstellung von Daten für die GIBBSSchen freien Bildungsenthalpien  $\Delta G^0$  [42] ist für bedeutende Oxide in Abbildung 2.5 und für Nitride in Abbildung 2.6 zu finden.



**Abbildung 2.5:** Freie Standardenthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur für einige ausgewählte Metall/Metalloxid-Systeme von Nickelbasis-Superlegierungen [42].



**Abbildung 2.6:** Freie Standardenthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur für einige ausgewählte Metall/Metallnitrid-Systeme von Nickelbasis-Superlegierungen [42].

Eine Methode, die an dieser Stelle Erwähnung finden soll, ist die CALPHAD-Methode (CAL-culation of PHase Diagrams) zur Beschreibung der Thermodynamik eines Systems. Diese Methode bietet die Basis zur Vorhersage neu entstehender Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur, dem Druck und der chemischen Zusammensetzung. Die entsprechenden Software-Pakete, bspw. ThermoCalc [46] und FactSage [47], wurden in den vergangenen Jahren stetig weiter entwickelt. Ihre Basis bildet die Gleichgewichtsthermodynamik, die es unter Vorgabe von  $T$ ,  $p$  und der Systemzusammensetzung erlaubt, mittels Minimierung der GIBBSschen freien Enthalpie  $G$  die Gleichgewichtskonstellation eines Systems zu berechnen. Dabei werden sowohl die Mengen der im Gleichgewicht vorliegenden Phasen als auch deren phaseninterne Zusammensetzung bestimmt.

Für jedes zu simulierende System müssen daher für alle Phasen  $\varphi$  die molaren GIBBS-Energien

als Funktion von Temperatur und Zusammensetzung bekannt sein. Die zugehörigen Parameter der Beiträge der reinen Phasenkonstituenten  $j$  ( $G_{j, \text{rein}}^{\text{ref}}, f_j(T)$ ), der Konfigurationsentropie der Mischung (ideale Mischung  $G_j^{\text{id}}, f(T, x_j)$ ) und der zusätzlichen Energie der nicht-idealen Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Komponenten (nichtideale Mischung mit den Wechselwirkungen zwischen den Komponenten  $G_{jkl}^{\text{ex}}, f(T, x_j, x_k, x_l)$ ,  $i, k, l$  repräsentieren Laufparameter der einzelnen Komponenten) werden in systemspezifischen Datenbanken zusammengestellt. Insgesamt lässt sich die GIBBS-Energie durch die beteiligten Komponenten über den Zusammenhang

$$G_m^\phi = G_m^{\phi, \text{ref}} + G_m^{\phi, \text{id}} + G_m^{\phi, \text{ex}} \quad (2.13)$$

darstellen. Berechnet man nun für ein System die Phasenkonstellation, für die ein Minimum der Gesamtenergie erreicht wird, so lässt sich daraus eine Vorhersage für die entstehenden Materialien in Abhängigkeit von den Prozessparametern ableiten. Von großer Bedeutung ist bei dieser Methodik die Qualität der thermodynamischen Daten (Stoffparameter), die für die Berechnung erforderlich sind. Diese Daten, wie zum Beispiel das Auftreten und die Zusammensetzung von Phasen unter definierten Legierungszusammensetzungen und Atmosphären, werden im Rahmen experimenteller Untersuchungen gewonnen und von den Anbietern kommerziell verfügbarer Software in Datenbanken zusammengestellt. Durch eine weitgehend vereinheitlichte Beschreibung der oben genannten drei Beiträge  $G^{\text{ref}}$ ,  $G^{\text{id}}$  und  $G^{\text{ex}}$  kann heute auf zahlreiche Daten für viele technische Legierungssysteme zurückgegriffen werden [48].

Grundsätzlich eignet sich die CALPHAD-Methode für die Berechnung gleichgewichtsnaher Prozesse, wie bspw. die Schmelzmetallurgie, die Hochtemperaturkorrosion oder Beschichtungstechniken. Häufig spielen aber zeitabhängige Diffusionsprozesse und/oder die Keimbildungskinetik eine Rolle. In solchen Fällen ist eine Verknüpfung der Diffusions-Differentialgleichung mit der thermodynamischen Gleichgewichtsberechnung erforderlich.

## 2.2.2 Diffusion

Im thermodynamischen Gleichgewicht finden chemische Reaktionen nur durch Konzentrationsveränderungen der Systemkomponenten statt. In Festkörpern treten diese Veränderungen durch Transportprozesse wie die Diffusion auf. Diffusion ist ein statistischer Prozess, der die Bewegung von Teilchen in Flüssigkeiten, Gasen oder auch Festkörpern beschreibt. In Flüssigkeiten ist die Diffusion im Wesentlichen durch die BROWNSche Bewegung der Atome bzw. Moleküle bestimmt [49, 50], und die Wahrscheinlichkeit für die Fortbewegung eines Teilchens ist für alle

Raumrichtungen gleich. Auch in Festkörpern kann es zu Diffusionsprozessen kommen. Durch thermische Anregung sind Atome hier in der Lage, ihren Gitterplatz zu verlassen und sich über geeignete Plätze durch das Kristallgitter zu bewegen [51]. Dieser Prozess wird Festkörperdiffusion genannt. Allerdings sind in diesem Fall durch die Gitterstruktur des Festkörpers gewisse Vorzugsrichtungen gegeben, so dass große Unterschiede in den Bewegungswahrscheinlichkeiten für die unterschiedlichen Raumrichtungen vorliegen. Es gibt dabei unterschiedliche Diffusionsmechanismen, wie substitutionelles Besetzen von Leerstellen, Ringtausch oder interstitielle Diffusion kleiner Atome wie H, O, N oder C in die metallische Matrix [52, 53]. Diese Mechanismen werden später in diesem Kapitel noch eingehend beschrieben.

Die treibende Kraft für die Diffusion ist der Gradient des chemischen Potentials  $\mu_i$ . Wenn in einem Werkstoff ein Konzentrationsgefälle auftritt, dann entsteht ein Massefluss, der den bestehenden Konzentrationsgradienten auszugleichen versucht [54]. Der Fluss des dabei diffundierenden Elements ist durch das erste FICKSche Gesetz gegeben mit

$$\vec{J} = -\vec{D}\vec{\nabla}C, \quad (2.14)$$

wobei  $\vec{J}$  den Vektor der Diffusionsstromdichte darstellt und  $\vec{D}$  den in der Regel konzentrations- und temperaturabhängigen Diffusionstensor. Der Nabla-Operator  $\vec{\nabla}$  wirkt auf das skalare Konzentrationsfeld  $C(x, y, z)$  und erzeugt den Konzentrationsgradienten  $\vec{\nabla}C$ . Das negative Vorzeichen gibt an, dass die Diffusionsstromdichte dem Konzentrationsgradienten entgegengerichtet ist.

Möchte man an Stelle des Konzentrationsgradienten das chemische Potential  $\mu_i$  als Triebkraft betrachten, dann wird für die Herleitung eines Zusammenhangs zwischen der Stoffstromdichte und des chemischen Potentials zunächst ein einfaches binäres System A-B mit einer eindimensionalen Diffusion entlang der  $z$ -Achse betrachtet. Nach dem ersten FICKSchen Gesetz und in Anlehnung an Gleichung 2.14 ist die Stoffstromdichte  $J_B$  der Komponenten B durch

$$J_B = D_B \frac{\partial C_B}{\partial z} \quad (2.15)$$

gegeben. Hierbei ist  $D_B$  der Diffusionskoeffizient und  $\partial C_B / \partial z$  der Konzentrationsgradient. Nach [48] kann das chemische Potential  $\mu_B$  bei gegebener Temperatur als Funktion der Konzentration von B angegeben werden mit

$$\mu_B = \mu_B(C_B) . \quad (2.16)$$

Nach DARKEN [55] kann nun das erste FICKSche Gesetz mit dem chemischen Potential als Triebkraft an Stelle des Konzentrationsgradienten angegeben werden mit

$$J_B = -D_B \frac{1}{d\mu_B/dC_B} \frac{\partial \mu_B}{\partial z} , \quad (2.17)$$

oder über die Mobilität  $L_{BB}$  mit

$$J_B = -L_{BB} \frac{\partial \mu_B}{\partial z} . \quad (2.18)$$

In einem Mehrkomponentensystem hängt das chemische Potential von den Anteilen aller beteiligter Spezies ab, und die Stoffstromdichte der Spezies  $i$  ist gegeben durch

$$J_i = -L_{ii} \frac{\partial \mu_i}{\partial z} = -L_{ii} \sum_1^{n-1} \frac{\partial \mu_i}{\partial C_j} \frac{\partial C_j}{\partial z} . \quad (2.19)$$

Nimmt man nun den Mehrkomponenten-Diffusionskoeffizienten  $D_{ij}$  sowie die Mobilität  $L_{ii}$  an, dann ist die Stoffstromdichte nach [48] gegeben durch

$$J_i = \sum_1^{n-1} D_{ij} \frac{\partial C_j}{\partial x} \quad (2.20)$$

mit

$$D_{ij} = \frac{\partial \mu_i}{\partial C_j} L_{ii} . \quad (2.21)$$

Der Parameter  $n$  gibt dabei die Anzahl der insgesamt vorhandenen Komponenten wieder.

Unter Annahme, dass für jedes Volumenelement das Volumen der einströmenden Stoffmenge der austretenden Stoffmenge entspricht, dann gilt die Kontinuitätsgleichung entsprechend Gleichung 2.22 mit

$$-\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = \frac{\partial C}{\partial t} . \quad (2.22)$$

Durch Verknüpfung des ersten FICKSchen Gesetzes aus Gleichung 2.14 mit der Kontinuitätsgleichung aus Gleichung 2.22 kann man die zeitliche Konzentrationsänderung bestimmen zu

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\hat{D} \vec{\nabla} C) \quad (2.23)$$

Gleichung 2.23 wird auch als zweites FICKSches Gesetz bezeichnet. Üblicherweise reduziert sich der Diffusionstensor bei isotropen Materialien auf den skalaren, konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten  $D$ . Dieser wird in Form eines ARRHENIUS-Ausdrucks angegeben mit

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2.24)$$

Der Frequenzfaktor  $D_0$  ist dabei ein Maß für die Gitterschwingungsintensität und  $Q$  die zur Überwindung der Sattelpunkte notwendige Aktivierungsenergie,  $R$  die universelle Gaskonstante und  $T$  die Temperatur.

In dem Fall, dass der Diffusionskoeffizient als skalare Größe dargestellt werden kann, lässt sich das zweite FICKSche Gesetz in der einfachen Form

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.25)$$

darstellen. Die Konzentration  $C$  muss hierbei nicht mehr auf das Volumen bezogen werden. Mit Hilfe der BOLTZMANN-Transformation  $\lambda = x/\sqrt{t}$  kann Gleichung 2.25 in die gewöhnliche Differentialgleichung

$$D \frac{d^2 C}{d\lambda^2} + \frac{\lambda}{2} \frac{dC}{d\lambda} = 0 \quad (2.26)$$

überführt werden. Durch die Substitution  $v = dC/d\lambda$  kann diese Gleichung wiederum in eine durch Variablentrennung lösbare gewöhnliche Differentialgleichung erster Ordnung umgeformt werden. Mit den Anfangsbedingungen, dass ein zweiseitiges unbegrenztes Diffusionssystem besteht und zum Zeitpunkt  $t = 0$  an allen Orten  $x_1$  mit  $0 < x_1 < \infty$  bzw.  $x_2$  mit  $-\infty < x_2 < 0$  die Konzentrationen  $C_1$  bzw.  $C_2$  vorliegen, lässt sich nach [54,56] das zweite FICKSche Gesetz durch

$$C = C_1 - (C_1 - C_2) \frac{\int_{x/\sqrt{t}}^{\infty} \exp\left(-\frac{\lambda^2}{4D}\right) d\lambda}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\lambda^2}{4D}\right) d\lambda} \quad (2.27)$$

lösen. Unter Annahme des speziellen Falls eines einseitig begrenzten Diffusionssystems mit einer festen Randkonzentration  $C^s$  der diffundierenden Spezies, sowie einer Anfangskonzentration  $C^0$  dieser im Inneren, kann das Konzentrationsprofil nach [33, 54, 56] über den Zusammenhang

$$C(x,t) = C^s - (C^s - C^0) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (2.28)$$

berechnet werden. Die Errorfunktion  $\operatorname{erf}(x)$ , auch GAUSSsche Fehlerfunktion genannt, ist dabei definiert als die Fläche der Funktion  $f(u) = \exp(-u^2)$  im Bereich von 0 bis  $x$  mit

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-u^2) du . \quad (2.29)$$

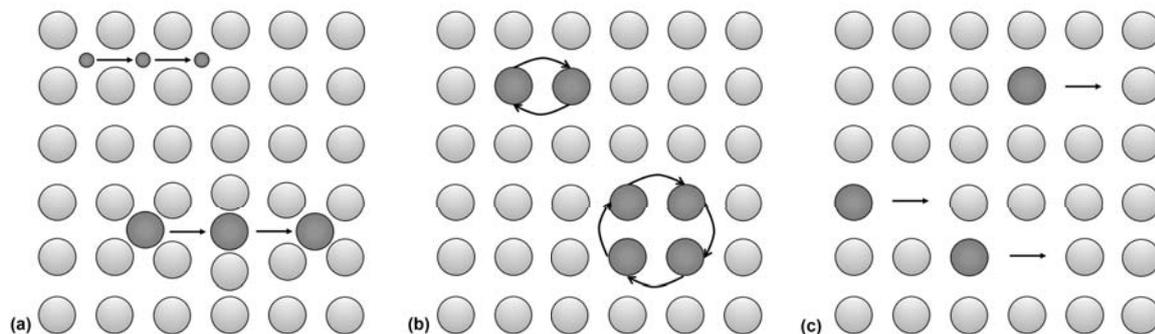
Lösungen dieses Typs können für diejenigen Diffusionsprobleme verwendet werden, bei denen die Konzentration und die Eindringtiefe der diffundierenden Spezies sehr klein, der Matrixwerkstoff homogener Natur und die Randkonzentration  $c^s$  konstant ist. Für den Fall, dass die Randbedingung  $C^0 = 0$  gilt, vereinfacht sich Gleichung 2.28 zu

$$C(x,t) = C^s \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (2.30)$$

mit  $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$ .

Im Folgenden soll näher auf die unterschiedlichen Diffusionsmechanismen im Festkörper eingegangen werden. Der interessierte Leser sei an dieser Stelle auf MEHRER [53] verwiesen, dessen Ausführungen die Basis für dieses Kapitel darstellen.

In Festkörpern ist die Sprungbewegung der Atome in Folge thermischer Anregung der Mechanismus der Diffusion. Das Kristallgitter beschränkt dabei die möglichen Positionen und Bewegungspfade, die die einzelnen Atome einnehmen können. Die Eigenschaften der Sprungbewegung sind abhängig von verschiedenen Faktoren wie der Kristallstruktur, der Größe und der chemischen Natur des diffundierenden Atoms, sowie den möglichen null-dimensionalen Gitterdefekten, zum Beispiel atomaren Fehlstellungen oder Leerstellen in der Kristallstruktur. Im Folgenden sollen drei wichtige Diffusionsmechanismen der Festkörperdiffusion vorgestellt werden, die in Abbildung 2.7 dargestellt sind.



**Abbildung 2.7:** Diffusionsmechanismen im Überblick: (a) Interstitielle Diffusion, (b) Ringtausch, (c) Leerstellendiffusion.

Abbildung 2.7a) zeigt die interstitielle Diffusion. Hierbei sind Atome der diffundierenden Spezies auf den Zwischengitterplätzen des Kristallgitters eingelagert. Diese Zwischengitterplätze werden bestimmt durch die Geometrie des Kristallgitters, zum Beispiel treten in krz- und kfz-Gittern Oktaeder- und Tetraederlücken auf. Diese Positionen sind für diffundierende Atome, deren Durchmesser deutlich kleiner sind als die der Atome auf den regulären Gitterplätzen, energetisch stabil. Die interstitiellen Atome können nun diffundieren, indem sie von einem Zwischengitterplatz auf einen benachbarten Zwischengitterplatz springen, wie in Abbildung 2.7a) dargestellt. Mit steigenden Temperaturen und somit stärker oszillierenden Gitteratomen wächst die Wahrscheinlichkeit für einen Sprung auf einen benachbarten Zwischengitterplatz.

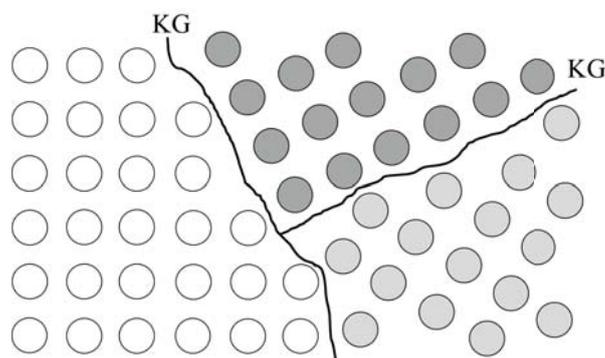
Die interstitielle Diffusion stellt den einfachsten Diffusionsmechanismus dar. Er ist von besonderer Relevanz für die Diffusion von kleinen Fremdatomen wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff in Metallen.

Wenn die diffundierenden Atome eine vergleichbare Größe haben wie die Atome auf den regulären Gitterpositionen, dann kommt es zur substitutionellen Diffusion. Dabei finden die Platzwechsel nicht wie bei der interstitiellen Diffusion auf dem Zwischengitter, sondern auf dem regulären Kristallgitter statt. Hierbei wird angenommen, dass drei oder mehr Atome in einer Gruppe synchron um einen Gitterplatz schwingen. Die ursprüngliche Position eines Nachbaratoms, das maximal entfernt von der Ausgangsposition ist, stellt nun einen energetisch günstigeren Zustand für das diffundierende Atom dar. Diesen Vorgang nennt man Ringtausch, siehe Abbildung 2.7b). Dieser hat zwar kleinere Aktivierungsenergien als die interstitielle Diffusion, dafür jedoch eine höhere kollektive Atombewegung, so dass dieser komplexe Mechanismus bei vielen Materialien nicht auftritt.

Die Leerstellendiffusion, siehe Abbildung 2.7c), setzt voraus, dass ein fehlerhaftes Kristallgitter

vorliegt, bei dem einzelne reguläre Positionen innerhalb des Gitters unbesetzt sind. Das Entstehen dieser Leerstellen kann durch stöchiometrische Zwänge oder durch Zuführung thermischer Energie begründet werden. Hierbei hüpfte ein Atom auf eine benachbarte Leerstelle, sofern ein Gefälle in der Leerstellenkonzentration vorliegt. Es ist somit energetisch günstiger für ein Atom, auf einer benachbarten Leerstelle eben diesen Platz einzunehmen und den Eigenen aufzugeben. Die so entstandene neue Leerstelle kann dann durch ein anderes Atom wieder aufgefüllt werden. Besonders für die Diffusion von Matrixatomen ist dieser Diffusionsmechanismus von besonderer Bedeutung [53].

Von besonderer Bedeutung ist außerdem die Korngrenzendiffusion, die im Folgenden näher betrachtet wird. Technische Werkstoffe bestehen nur in sehr wenigen Ausnahmefällen aus nur einem einzigen Kristall (z.B. Gasturbinenschaufeln, Silizium-Wafer). In allen anderen Fällen haben wir es mit Vielkristallen (Polykristallen) zu tun. Die Entstehung solcher Vielkristalle kann man sich gut am Beispiel einer erstarrenden Metallschmelze vorstellen. Sobald die Temperatur den Schmelzpunkt unterschreitet, kristallisieren in der Schmelze die ersten festen Keime. Im festen Zustand besitzen die Keime ein geordnetes Kristallgitter; dort wo zwei wachsende Keime zusammentreffen unterscheidet sich die räumliche Ausrichtung der Kristallgitter. Es entsteht eine sogenannte Korngrenze, siehe Abbildung 2.8. Nach der vollständigen Erstarrung entsteht so eine vielkristalline Struktur, die man in der Werkstofftechnik als Gefüge bezeichnet.



**Abbildung 2.8:** Kristallgitter mit drei Körnern unterschiedlicher räumlicher Ausrichtung und daraus resultierenden Korngrenzen.

Die Diffusion entlang von Korngrenzen ist ein Transportphänomen, das von besonderer Bedeutung für technische Anwendungen ist. Bereits seit den 1930er Jahren ist durch indirekte Messun-

gen bekannt, dass in Metallen durch Korngrenzen Diffusionspfade mit einer hohen Diffusivität vorliegen. In den 1950ern wurde die schnelle Korngrenzendiffusion von BARNES [57] durch Autoradiographie beschrieben, und das Verhältnis zwischen der Diffusivität im Korn und entlang der Korngrenze wurde zu mehreren Größenordnungen bestimmt [58].

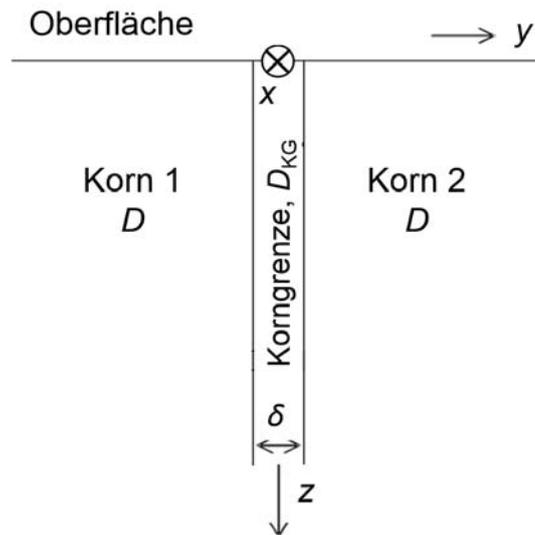
Die Natur der Korngrenze hängt von der Misorientierung der beteiligten benachbarten Körner und der Orientierung der Kornebene relativ dazu ab. Die Gitterorientierung eines Korns kann durch Rotation in die Orientierung des anderen Korns überführt werden. Der dazu benötigte Winkel wird als Misorientierungswinkel  $\Theta$  entlang einer Misorientierungsachse  $[uvw]$  bezeichnet. Anhand dieser Größe kann die folgende Klassifizierung von Korngrenzen vorgenommen werden:

1. Wenn der Misorientierungswinkel  $\Theta$  kleiner als  $15^\circ$  ist, dann liegen Kleinwinkelkorngrenzen vor.
2. Wenn der Misorientierungswinkel  $\Theta$  größer als  $15^\circ$  ist, dann liegen Großwinkelkorngrenzen vor.
3. Spiegelsymmetrische Orientierungsunterschiede, zum Beispiel mit dem charakteristischen Misorientierungswinkel von  $\Theta=60^\circ$  (Misorientierungsachse  $[111]$ ), bezeichnet man als Zwillinge.

Zur Charakterisierung der kristallographischen Orientierungsbeziehungen benachbarter Körner mit besonderen Eigenschaften dient die Betrachtung der Periodizität gemeinsamer Gitterpositionen über den sogenannten CSL-Formalismus (Coincidence Site Lattice). Dabei werden die benachbarten Gitter quasi ineinander geschoben. Der Kehrwert der aufeinanderfallenden Gitterpositionen ist der sogenannte  $\Sigma$ -Wert. Das oben aufgeführte Beispiel der Zwillingsgrenze mit dem Misorientierungswinkel von  $\Theta=60^\circ$  stellt zum Beispiel eine  $\Sigma 3$ -Korngrenze dar, da jede dritte Gitterposition aufeinander fällt. Eine ausführliche Beschreibung des CSL-Formalismus ist in [59] zu finden.

Die hier vorgestellte Beschreibung der Korngrenzendiffusion basiert auf den Ausführungen von FISHER [60] sowie den weiterführenden Erläuterungen nach MEHRER [53]. Bei diesem Modell werden die Korngrenzen durch eine semi-infinite, gleichmäßige und isotrope Platte mit einer hohen Diffusivität beschrieben, die in einen isotropen Kristall mit einer geringen Diffusivität

eingebettet ist, siehe Abbildung 2.9.



**Abbildung 2.9:** FISHER-Modell einer isolierten Korngrenze in Anlehnung an [53].  $D$ : Diffusionskoeffizient im Korn,  $D_{KG}$ : Diffusionskoeffizient in der Korngrenze,  $\delta$ : Korngrenzenbreite.

Die Korngrenze ist charakterisiert durch die beiden physikalischen Parameter Korngrenzenbreite  $\delta$  und Korngrenzendiffusivität  $D_{KG}$ . Die Korngrenzenbreite hat einen Wert von etwa  $\delta \approx 0,5 \text{ nm}$  [53]. Die Korngrenzendiffusivität ist normalerweise viel größer als die Diffusivität im Korn, so dass  $D_{KG} \gg D$  gilt.

Atome, die entlang der Korngrenze diffundieren, können diese unter Umständen verlassen und ins Korn eindiffundieren, so dass eine Diffusionszone im Korn an der Korngrenze entsteht. Die Gesamtkonzentration der diffundieren Atome ergibt sich aus den beiden Konzentrationen  $C$  von der Quelle ins Korn und  $C_{KG}$  in der Korngrenze. Wendet man das zweite FICKSche Gesetz auf dieses Diffusionsproblem an, dann ergeben sich nach [53] für die Konzentrationen die Zusammenhänge

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \text{ für } |y| \geq \delta/2 \quad (2.31)$$

und

$$\frac{\partial C_{\text{KG}}}{\partial t} = D_{\text{KG}} \left( \frac{\partial^2 C_{\text{KG}}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_{\text{KG}}}{\partial z^2} \right) \text{ für } |y| < \delta/2 . \quad (2.32)$$

Hierbei ist das Koordinatensystem so gewählt, dass die  $x$ - $z$ -Ebene die Symmetrieebene der Korngrenze darstellt und das Konzentrationsfeld somit von den Variablen  $y$  und  $z$  abhängt.

Aus Kontinuitätsgründen müssen für die Konzentrationen und Diffusionskoeffizienten außerdem die Randbedingungen

$$C(\pm\delta/2, z, t) = C_{\text{KG}}(\pm\delta/2, z, t) \quad (2.33)$$

und

$$D \left[ \frac{\partial C(y, z, t)}{\partial y} \right]_{|y|=\delta/2} = D_{\text{KG}} \left[ \frac{\partial C_{\text{KG}}(y, z, t)}{\partial y} \right]_{|y|=\delta/2} \quad (2.34)$$

erfüllt sein.

Da die Korngrenzenbreite mit  $\delta \approx 0,5$  nm sehr klein ist und außerdem  $D_{\text{KG}} \gg D$  gilt, kann Gleichung 2.32 nach [61] vereinfacht werden zu

$$\frac{\partial C_{\text{KG}}}{\partial t} = D_{\text{KG}} \frac{\partial^2 C_{\text{KG}}}{\partial z^2} + \frac{2D}{\delta} \left( \frac{\partial C}{\partial y} \right)_{y=\delta/2} \text{ für } |y| < \delta/2 . \quad (2.35)$$

Durch Gleichung 2.31 wird die direkte Diffusion aus der Quelle heraus in das Korn beschrieben. In Gleichung 2.35 beschreibt der erste Term auf der rechten Seite die Diffusion entlang der Korngrenzen. Der zweite Term repräsentiert die Diffusion aus der Korngrenze heraus ins Korn.

Nach MEHRER [53] können aus den Gleichungen 2.31 und 2.35 normalisierte Variablen in Abhängigkeit von der Ortsvariablen  $y$  und  $z$ , sowie der Zeit  $t$  abgeleitet werden. Die Variable  $\xi$  ist ein Maß für die laterale Diffusion von der Korngrenze ins Korn und ist definiert zu

$$\xi \equiv \frac{y - \delta/2}{\sqrt{Dt}} . \quad (2.36)$$

Durch den Parameter  $v$  wird die direkte Diffusion von der Quelle ins Korn beschrieben:

$$v \equiv \frac{z}{\sqrt{Dt}} \quad (2.37)$$

Außerdem ist der LE CLAIRE-Parameter gegeben durch

$$\beta \equiv \frac{(D_{\text{KG}}/D - 1) \delta}{2\sqrt{Dt}} \approx \frac{\delta D_{\text{KG}}}{2D\sqrt{Dt}}. \quad (2.38)$$

Dieser ist ein Maß für das Verhältnis zwischen der Korngrenzendiffusion und der Diffusion im Korn.

Die bisherigen Überlegungen gelten nur für Selbstdiffusion. In dem Fall, dass fremde Atome in das Gitter eindiffundieren, muss das Modell modifiziert werden. Es wird angenommen, dass Fremdatome dazu neigen, an den Korngrenzen zu segregieren und sich dort anzusammeln.

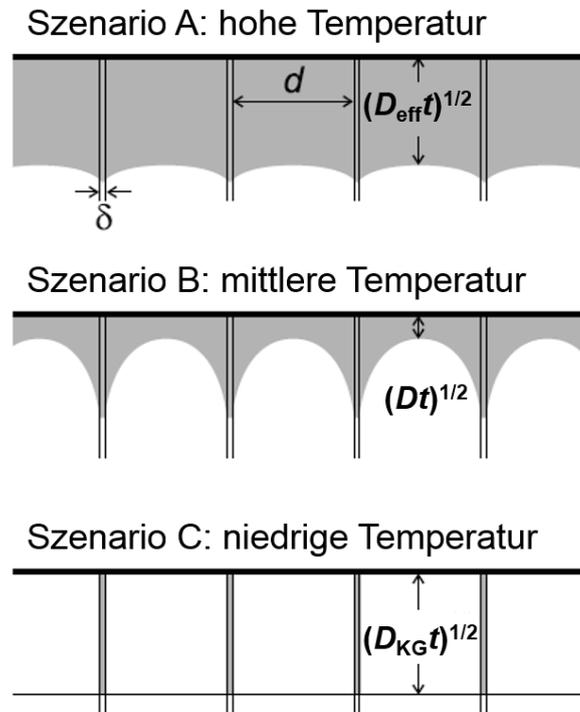
Die Diffusion der Fremdatome kann mathematisch ähnlich beschrieben werden wie die Selbstdiffusion. Im Fall der Selbstdiffusion wurde angenommen, dass die Korngrenzenbreite  $\delta$  ein geometrischer Faktor ist und die entsprechende Randbedingung 2.33 lediglich die Kontinuität der Konzentration entlang der Grenzfläche Korn/Korngrenze angibt. Diese Annahme muss für Fremdatome modifiziert werden, weil diese in die Korngrenzen segregieren können. Nach GIBBS [62] kann dieses berücksichtigt werden, indem man den Segregations-Faktor  $s$  einführt, so dass nun die Randbedingung

$$sC(\pm\delta/2, z, t) = C_{\text{KG}}(\pm\delta/2, z, t) \quad (2.39)$$

gilt. Diese Gleichung basiert auf den beiden folgenden Annahmen:

1. Die Fremdatome in den Korngrenzen befinden sich mit den Fremdatomen im Korn an den Grenzflächen im lokalen thermodynamischen Equilibrium, so dass die Segregation an jedem Ort  $z$  im lokalen Gleichgewicht ist.
2. Die Segregation in den Korngrenzen folgt HENRYs Gesetz mit  $C_{\text{KG}} = sC$ . Dieses Gesetz ist anwendbar, wenn  $C_{\text{KG}}$  und  $s$  klein genug sind und impliziert, dass der Segregations-Faktor nur von der Temperatur und nicht von der Konzentration abhängt.

Zur Klassifikation der Diffusionskinetiken in Polykristallen anhand der Diffusionsszenarien A, B und C dient das Modell nach HARRISON [63]. Abbildung 2.10 zeigt schematisch diese Szenarien vergleichend für ein Modell mit parallelen, senkrecht zur Oberfläche orientierten und äquidistanten Korngrenzen.



**Abbildung 2.10:** Schematische Übersicht der drei Diffusionsszenarien A (hohe Temperaturen), B (mittlere Temperaturen) und C (niedrige Temperaturen) in einem Polykristall entsprechender der Klassifikation nach HARRISON [53, 63].

Die Diffusionskinetiken nach Szenario A beschreiben den Grenzfall der Diffusion bei hohen Temperaturen, langen Glühzeiten und/oder in Materialien mit einer kleinen Korngröße. Der Volumendiffusionskoeffizient nimmt in diesem Fall ein Wert an, der nicht viel kleiner als der Korngrenzendiffusionskoeffizient ist. Nach BELOVA und MUNCH [64] ist die Gitterdiffusionslänge, gegeben durch  $\sqrt{Dt}$ , nur unwesentlich länger als der Abstand  $d$  zwischen den Korngrenzen. Es kommt zu einer Überlappung der Diffusionszonen benachbarter Korngrenzen, so dass ein diffundierendes Atom während der Glühung viele Körner und Korngrößen passieren kann. Daraus resultiert eine annähernd planare Diffusionsfront mit einer Eindringtiefe proportional zu  $\sqrt{t}$ . Insgesamt kann die Diffusion im Polykristall nach diesem Szenario durch das FICKSchen Gesetz in einem homogenen Medium mit einem effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{eff}}$  beschrieben werden, der durch den Mittelwert aus dem Diffusionskoeffizienten  $D$  im Korn und  $D_{\text{KG}}$  gebildet wird [53].

Diffusionsszenario B ist charakteristisch für den mittleren Temperaturbereich und mittlere bis

große Korngrößen. Es stellt eine Interaktion von Volumen- und Korngrenzendiffusion dar. In diesem Fall kann die Gitterdiffusionslänge  $\sqrt{Dt}$  deutlich kleinere Werte annehmen als der Abstand  $d$  der Korngrenzen, und es kommt zu keiner Überlappung der Diffusionszonen [53]. Gleichzeitig kann die Diffusionszone bedeutend größer sein als die Korngrenzenbreite  $\delta$ , so dass ebenfalls Volumendiffusion auftritt. Insgesamt wird der Konzentrationsverlauf sowohl durch die Diffusion in der Korngrenze als auch durch die Volumendiffusion bestimmt.

Das Diffusionsszenario C stellt den zweiten Grenzfall für niedrige Temperaturen und sehr kurze Diffusionszeiten dar. Der Volumendiffusionskoeffizient ist im Vergleich zum Korngrenzendiffusionskoeffizienten vernachlässigbar klein. In diesem Fall kann die Volumendiffusion vernachlässigt werden, so dass die Diffusion ausschließlich in den Korngrenzen mit dem Diffusionskoeffizienten  $D_{KG}$  stattfindet.

### 2.2.3 Zur Beschreibung der inneren Oxidation

Bei der Hochtemperaturbeanspruchung eines Werkstoffs kommt es neben der Bildung einer äußeren Deckschicht oftmals ebenfalls zur inneren Korrosion. Elemente aus der Gasphase der Umgebungsluft dringen in die Legierung ein und führen dort zu Reaktionen mit Legierungselementen aus der Werkstoffmatrix und damit zur Bildung von inneren Ausscheidungen. Neben der Diffusion von Sauerstoff nach innen findet außerdem eine Diffusion von Metall hin zur Oberfläche der Legierung statt. Wenn zum Beispiel in einer binären Legierung A-B die Löslichkeit von Sauerstoff O in der Matrix mit dem lösenden Substrat A als wesentlich angenommen werden kann, dann resultiert die Reaktion des gelösten Elements B mit dem Sauerstoff O in der Bildung von Ausscheidungen  $BO_v$ . Dieses Phänomen wird innere Oxidation genannt und kann durch WAGNERS Theorie der inneren Oxidation beschrieben werden [65]. Ob es zu innerer Oxidation kommt, hängt von der Legierungszusammensetzung, der Bildungsenthalpie der Oxide, der Konzentration des zu oxidierenden Elements und der Diffusionsgeschwindigkeit und Löslichkeit des Sauerstoffs im Metall ab [66]. Die Voraussetzungen für innere Oxidation sind nach RAPP [67]:

1. Das zulegierte unedle Element B muss eine größere Sauerstoffaffinität als das Basismetall A haben, so dass  $\Delta G_{BO_v}^0 < \Delta G_{AO_v_A}^0$  gilt.
2. Der Sauerstoff muss eine hinreichend hohe Löslichkeit in der Legierung besitzen.
3. Das unedle Element darf eine kritische Konzentration nicht überschreiten, da es ansonsten zum Übergang von innerer zu äußerer Oxidation kommt (siehe dazu auch Kapitel 2.2.4

und insbesondere Gleichung 2.62). Außerdem darf das Eindringen des Sauerstoffs nicht durch eine geschlossene äußere Oxidschicht verhindert werden.

Die Flüsse des gelösten Elements und des Sauerstoffs während der inneren Korrosion werden für den eindimensionalen Fall durch das erste FICKSche Gesetz beschrieben mit

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} . \quad (2.40)$$

Hierbei beschreibt  $J$  den Fluss pro Einheit in einer parallel zur Diffusionsrichtung  $x$  liegenden Ebene,  $C$  die jeweilige Konzentration und  $D$  den jeweiligen Diffusionskoeffizienten. Die Verteilung des Sauerstoffs und des ausscheidungsbildenden Elements B ist durch das zweite FICKSche Gesetz (vgl. Gleichung 2.25) gegeben mit

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (2.41)$$

im eindimensionalen Fall. Sowohl für das erste als auch für das zweite FICKSche Gesetz wird in der Notation für  $i$  entweder der Sauerstoff O oder das ausscheidungsbildende Element B angenommen.

Durch die Annahme der folgenden Randbedingungen kann Gleichung 2.41 nun gelöst werden:  
Für  $t = 0$  gilt

$$\begin{aligned} C_O &= C_O^s \quad \text{für } x \leq 0, \\ C_O &= 0 \quad \text{für } x > 0, \\ C_B &= 0 \quad \text{für } x < 0, \\ C_B &= C_B^0 \quad \text{für } x \geq 0. \end{aligned} \quad (2.42)$$

Für  $t > 0$  gilt

$$\begin{aligned} C_O &= C_O^s \quad \text{für } x = 0, \\ C_B &= C_B^0 \quad \text{für } x = \infty. \end{aligned} \quad (2.43)$$

Ferner wird ein parabolisches Fortschreiten der Ausscheidungsfront angenommen mit

$$\xi(t) = 2\gamma \sqrt{D_O t} , \quad (2.44)$$

wobei  $\gamma$  ein zeitabhängiger, dimensionsloser kinetischer Parameter ist.

Somit lässt sich Gleichung 2.41 lösen und man erhält für die Konzentrationsverläufe für den diffundierenden Sauerstoff O die Lösung

$$C_O(x,t) = C_O^s - \frac{C_O^s - C_O^\xi}{\operatorname{erf}(\gamma)} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\gamma\sqrt{D_O t}}\right), \quad (2.45)$$

sowie für das ausscheidungsbildende Element B die Lösung

$$C_B(x,t) = C_B^0 - \frac{C_B^0 - C_B^\xi}{\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\gamma\sqrt{D_O/D_B t}}\right)} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\gamma\sqrt{D_B t}}\right). \quad (2.46)$$

Aus den Gleichungen 2.45 und 2.46 kann nun der Parameter  $\gamma$  bestimmt werden. Dazu wird nach BÖHM und KAHLWEIT [68] die Konzentrationsbilanz zwischen zwei unmittelbar aufeinanderfolgenden Ausscheidungsschritten an den Stellen  $\xi$  und  $\xi'$  aufgestellt. An der Stelle  $\xi'$  ist die Ausscheidung bereits abgeschlossen, die Reaktionspartner befinden sich mit dem gebildeten Oxid im thermodynamischen Gleichgewicht. An der Stelle  $\xi$  hingegen wird gerade das kritische Konzentrationsprodukt zur Ausscheidungsbildung überschritten und unter Aufzehrung von B und O beginnt die Ausscheidung solange, bis sich durch Diffusion der Zustand um einen Ausscheidungsschritt weiter eingestellt hat. Dabei ist der in der Volumenelement  $\Delta\xi$  (pro Einheitsquerschnitt) eindiffundierende Sauerstoffstrom gleich dem ausscheidungsbildenden Metallstrom zuzüglich dem bereits im Volumenelement vorhandenen Metall B. Vernachlässigt man den Metallstrom an der Stelle  $\xi'$  und den Sauerstoffstrom an der Stelle  $\xi$ , sowie den bereits im Volumenelement vorhandenen Sauerstoff, so ergibt sich für die Konzentrationsbilanz

$$-D_O \frac{\partial C_O}{\partial x} \Big|_{x=\xi'} \Delta t = v \left( \left( C_{B,\text{equ}} - C_B^\xi \right) \overbrace{\Delta\xi}^{\xi-\xi'} + D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} \Big|_{x=\xi} \Delta t \right). \quad (2.47)$$

Durch Einsetzen der Ableitungen der Gleichung 2.45 mit

$$\frac{\partial C_O}{\partial x} \Big|_{x=\xi'} = -\frac{C - O^s - C_O^\xi}{\operatorname{erf}(\gamma)} \exp(-\gamma^2) \frac{2\gamma}{\sqrt{\pi\xi'}} \quad (2.48)$$

und Gleichung 2.46 mit

$$\left. \frac{\partial C_B}{\partial x} \right|_{x=\xi} = \frac{C_B^0 - C_B^\xi}{\operatorname{erfc}\left(\sqrt{D_O/D_B}\gamma\right)} \exp(-D_O/D_B\gamma^2) \frac{2\sqrt{D_O/D_B}\gamma}{\sqrt{\pi}\xi} \quad (2.49)$$

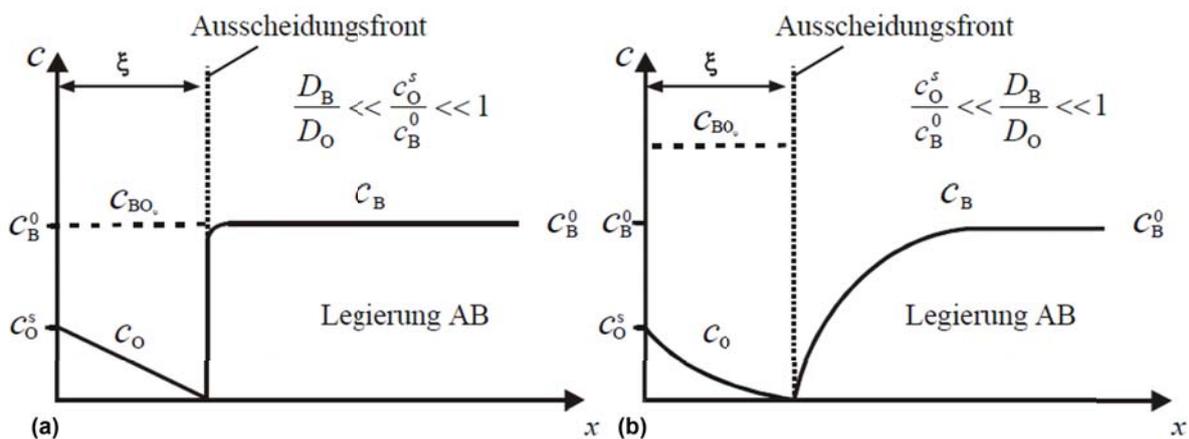
erhält man, unter Vernachlässigung der Konzentrationen der Reaktionspartner an der Ausscheidungsfront gegenüber denen an der Oberfläche  $C_O^0$  bzw. tief im Werkstoffinnern  $C_B^0$ , und nach Bildung des Grenzwerts  $\Delta\xi \rightarrow 0$ , den Parameter  $\gamma$  in implizierter Form:

$$\frac{C_O^s}{C_B^0} = \frac{\operatorname{verf}(\gamma)\exp(\gamma^2)}{\sqrt{D_O/D_B}\operatorname{erfc}\left(\sqrt{D_O/D_B}\gamma\right)\exp(\gamma^2 D_O/D_B)}, \quad (2.50)$$

Zur Lösung von Gleichung 2.50 nach  $\gamma$  sind zwei Grenzfälle von besonderer Bedeutung:

1. Vernachlässigung der Diffusion des ausscheidungsbildenden Elements B, sowie
2. Berücksichtigung der Diffusion des ausscheidungsbildenden Elements B.

Eine schematische Darstellung dieser beiden Grenzfälle ist in Abbildung 2.11 zu sehen.



**Abbildung 2.11:** Schematische Konzentrationsverläufe der oxidbildenden Legierungskomponente  $C_B$  und des Sauerstoffs  $C_O$  während innerer Oxidation nach [67], (a) Vernachlässigung, sowie (b) Berücksichtigung der Diffusion des ausscheidungsbildenden Elements B [67].

Zunächst wird der Fall diskutiert, in dem die Diffusionsgeschwindigkeit des Legierungsbestandteils B im Vergleich zu der Diffusionsgeschwindigkeit des Gases O vernachlässigt wird, so dass der Zusammenhang

$$\frac{D_B}{D_O} \ll \frac{C_O^s}{C_B^0} \ll 1 \quad (2.51)$$

gilt. Unter Annahme dieser Näherung folgt für den Parameter  $\gamma$

$$\gamma = \sqrt{\frac{C_O^s}{2\nu C_B^0}} \quad (2.52)$$

sowie für die Ausscheidungstiefe  $\xi$  nach Einsetzen in Gleichung 2.44

$$\xi = \sqrt{\frac{2C_O^s D_O t}{\nu C_B^0}} \quad (2.53)$$

Somit wird das Fortschreiten der Reaktionsfront in das Innere durch die Diffusion des Sauerstoffs bestimmt. Da die Diffusion des ausscheidungsbildenden Elements praktisch irrelevant ist, liegt in jedem Volumenelement der inneren Oxidationszone eine nahezu identische Menge der gebildeten Ausscheidung und des anfänglich vorhandenen aktiven Elements vor.

Der zweite von WAGNER behandelte Grenzfall gestattet eine Diffusion des ausscheidungsbildenden Elements und es gilt.

$$\gamma = \frac{C_O^s}{2\nu C_B^0} \sqrt{\frac{\pi D_O}{D_B}} \quad (2.54)$$

sowie für die Ausscheidungstiefe  $\xi$

$$\xi = \frac{C_O^s D_O}{\nu C_B^0} \sqrt{\frac{\pi t}{D_B}} \quad (2.55)$$

In diesem Falle ist also das Fortschreiten der inneren Oxidation sowohl durch die Diffusion des Sauerstoffs O nach innen als auch durch die Diffusion des aktiven Elements nach außen bestimmt.

### 2.2.4 Übergang von innerer zu äußerer Oxidation

Wenn man die Diffusion des ausscheidungsbildenden Elements B nicht vernachlässigt, dann kommt es zu einer Anreicherung von B und zur Bildung von Ausscheidungen  $\text{BO}_v$  in der inneren Oxidationszone der Legierung. Nach WAGNER [65] ist der Grad des gelösten Elements B gegeben durch

$$\alpha_B = \frac{N_{\text{BO}_v}}{N_B^{(0)}} . \quad (2.56)$$

Dabei steht  $N_{\text{BO}_v}$  für den Molenbruch der Ausscheidungen  $\text{BO}_v$ . Ferner gilt nach [24] für  $\alpha_B$  unter Annahme der Anreicherung in der inneren Oxidationszone der Zusammenhang

$$\alpha_B = \frac{1}{F(\gamma\varphi^{1/2})} . \quad (2.57)$$

Der Term  $F(\gamma\varphi^{1/2})$  stellt hierbei eine Hilfsfunktion dar.

Während der Bildung von inneren Oxiden wird die Diffusion des Sauerstoffs durch die Ausscheidungen vernachlässigt. Somit findet die Diffusion des Sauerstoffs nur in der Matrix, sowie an der Grenzfläche zwischen dem Oxid und der Matrix statt. Wenn der Volumenanteil der Oxide einen kritischen Wert  $g^*$  erreicht, dann wirken diese Oxide als Diffusionsbarrieren und die innere Oxidation hört auf. In diesem Fall wird die Oxidation an der Oberfläche der Legierung fortgesetzt: es kommt zur äußeren Oxidation. Dieses Phänomen wird als Übergang von innerer zu äußerer Oxidation bezeichnet [65, 69].

Der Volumenanteil der inneren Oxide ist gegeben durch

$$g = \frac{N_{\text{BO}_v} V_m^{\text{BO}_v}}{V_m^{\text{A-B}}} , \quad (2.58)$$

wobei  $V_m^{\text{BO}_v}$  das molare Volumen der Ausscheidungen und  $V_m^{\text{A-B}}$  das molare Volumen der Legierung darstellt. Wenn der Volumenanteil der inneren Ausscheidungen einen kritischen Wert  $g^*$  erreicht, dann kommt es zum Übergang von innerer zu äußerer Oxidation [65]. Durch Kombination der Gleichungen 2.56, 2.57 und 2.58 erhält man für den kritischen Volumenanteil  $N_B^{(0)}$  und

unter Annahme des kritischen Volumenanteils  $g^*$

$$\left(N_B^{(0)}\right)_{\text{kritisch}} = g^* \frac{V_m^{A-B}}{V_m^{\text{BO}_v}} F\left(\gamma\varphi^{1/2}\right) . \quad (2.59)$$

Gleichung 2.59 wird als „Generelles Kriterium für den Übergang von innerer zu äußerer Oxidation“ bezeichnet [65, 69, 70]. Zur Vereinfachung von Gleichung 2.59 wird entsprechend [24] die Randbedingung angenommen, dass eine signifikante Diffusion des legierungsbildenden Elements vorliegt mit

$$N_B^{(0)} D_B \gg N_O^{(s)} D_O . \quad (2.60)$$

In diesem Fall kann die Hilfsfunktion in der Form  $F\left(\gamma\varphi^{1/2}\right) = \sqrt{\pi}\gamma\varphi^{1/2}$  angegeben. Ferner gilt nach [24]

$$\frac{N_O^{(s)}}{vN_B^{(0)}} = \frac{2\gamma}{\sqrt{\pi}\varphi^{1/2}} . \quad (2.61)$$

Unter Annahme dieser Randbedingungen ergibt sich für den kritischen Volumenanteil der Zusammenhang

$$\left(N_B^{(0)}\right)_{\text{kritisch}} = \left[ \frac{\pi g^* V_m^{A-B} N_O^{(s)} D_O}{2v V_m^{\text{BO}_v} D_B} \right]^{1/2} . \quad (2.62)$$

Gleichung 2.63 wird als „Einfaches Kriterium für den Übergang von innerer zu äußerer Oxidation“ [65, 69, 70] bezeichnet.

## 2.3 Numerische Modellierung in den Materialwissenschaften

Zur Simulation von Materialeigenschaften ist eine große Bandbreite an Modellierungsansätzen auf der Basis unterschiedlicher Methoden verfügbar. Ein beispielhafter Überblick solcher Methoden ist in Kapitel 2.3.1 dargestellt. Oftmals handelt es dabei um Eigenimplementierungen, die in Programmiersprachen wie zum Beispiel FORTRAN und C (sequentielle Programmierung) oder auch C++ und Java (objektorientierte Programmierung) realisiert sind. Der Vorteil von solchen Eigenimplementierungen ist, dass die dadurch erhaltene Simulationssoftware zumeist plattformunabhängig und genau auf die eigenen Bedürfnisse abgestimmt ist. Nicht selten entstehen aus solchen Eigenimplementierungen kommerziell verfügbare Softwareprodukte, wie zum Beispiel die Programme MatCalc (CALPHAD-Methode, entstanden aus einer Doktorarbeit im Jahre 1993 an der TU Wien) und MICRESS (Phasenfeldmethode, entstanden 1995 bei ACCESS).

Sehr weit verbreitet ist außerdem die Benutzung von MATLAB (Entwickler: The MathWorks). Ende der 1970er Jahren wurde diese Software an der Universität New Mexiko basierend auf FORTRAN-Code entwickelt, um auch Studenten ohne Programmierkenntnisse den Zugang zu FORTRAN-Bibliotheken zu ermöglichen. Numerische Berechnungen basieren in MATLAB primär auf Matrizenoperationen. Außerdem bietet MATLAB viele Möglichkeiten der Datenverarbeitung und GUI-Programmierung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Simulationssoftware entwickelt, mit der Hochtemperaturkorrosionsprozesse simuliert werden können. Diese Software basiert auf dem Ansatz der zellularen Automaten. Die konkrete Modellbeschreibung zur Anwendung auf Hochtemperaturkorrosionsprozesse erfolgt in Kapitel 4. Die Ergebnisse des zellularen Automaten werden außerdem mit den Ergebnissen anderer in Kapitel 2.3.1 beschriebenen Methoden verglichen.

### 2.3.1 Vorstellung unterschiedlicher numerischer Verfahren

In dieser Arbeit und diverser Vorarbeiten wird die Methode der zellularen Automaten angewandt. Zellulare Automaten stellen eine Idealisierung eines physikalischen Systems mit diskreten Orts- und Zeitangaben, sowie einer finiten Anzahl an Zuständen dar. Die Methode basiert auf der Arbeit von ULAM [71], die später von VON NEUMANN [72] weiterentwickelt wurde. Seitdem wurden zellulare Automaten für unterschiedlichste Anwendungsbereiche verwendet und erweitert.

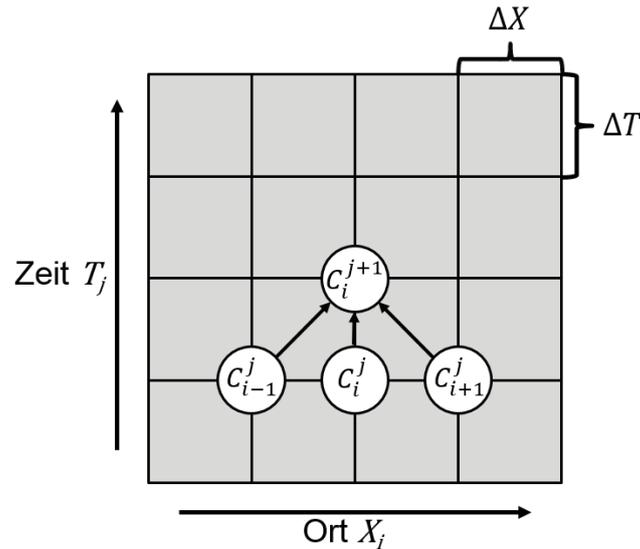
Ende der 1940er Jahre war VON NEUMANN in der Entwicklung der ersten digitalen Computer involviert. Obwohl sein Name heute hauptsächlich mit der Architektur von sequentiellen Computern in Verbindung gebracht wird, war sein Ansatz der zellularen Automaten das erste anwendbare Modell für parallele Berechnungen. Seine Idee dabei war, die Fähigkeiten eines menschlichen Gehirns so zu imitieren, dass eine Maschine in der Lage ist, selbst komplexe Probleme lösen zu können. Diese Maschine sollte im Stande sein, sich sowohl selbst kontrollieren als auch reparieren zu können. Außerdem versuchte er, ein sich-selbst-reproduzierendes System zu entwickeln. Basierend auf der Arbeit von ULAM [71] bildete VON NEUMANN seine Fragestellung auf ein diskretes System aus Zellen ab. Jede dieser Zellen ist charakterisiert durch einen inneren Zustand aus einer finiten Anzahl an möglichen Zuständen. Dieses System aus Zellen schreitet in diskreten Zeitschritten voran, und die Zustände der einzelnen Zellen können sich durch die Definition von Übergangsregeln mit jedem Zeitschritt entwickeln. Diese Übergangsregeln sind abhängig von den Zuständen in den Nachbarzellen und für alle Zellen gleich. Außerdem erfolgt die Aktualisierung der Zustände für alle Zellen gleichzeitig. Dieser von VON NEUMANN entwickelte Ansatz wird als „zellulärer Automat“ bezeichnet.

In den 1980er Jahren beschrieben TOFFOLI und MARGOLUS, dass zellulare Automaten für die Beschreibung von physikalischen Systemen verwendet werden können [73]. Bis heute spielen zellulare Automaten eine wichtige Rolle bei der Modellierung von physikalischen Systemen. Sogenannte „Lattice Gas Automaten“ wurden in der Fluidodynamik sehr erfolgreich für unterschiedlichste Anwendungsgebiete verwendet, wie zum Beispiel für den Fluss in porösen Medien [74–76], für nicht mischbare Systeme [77–81] und Mikroemulsionen [82], sowie Erosion und Transportprobleme [83]. Außerdem können mit zellularen Automaten Diffusions- und Keimbildungsprozesse beschrieben werden [84]. Im Rahmen dieser Arbeit werden zellulare Automaten verwendet, um diffusionskontrollierte Ausscheidungsprozesse zu beschreiben, siehe Kapitel 4. Zur Verifikation des Modells werden die erzielten Simulationsergebnisse mit Ergebnissen anderer Ansätze aus der Literatur verglichen. Im Folgenden werden einige dieser Modellierungsmethoden vorgestellt.

Eine der am häufigsten verwendeten Methoden zum Lösen gewöhnlicher und partieller Differentialgleichungen ist die Finite-Differenzen-Methode (FDM). Während das zu betrachtende System bei der Finite-Elemente-Methode (FEM) eine Unterteilung in Elemente beliebiger Form erfährt, wird es bei der FDM ähnlich wie bei der Methode der zellularen Automaten in ein quadratisches Gitternetz mit einer endlichen Zahl an Gitterpunkten diskretisiert. An den Gitterpunkten wird die Ableitung der gesuchten Funktion durch Differenzenquotienten approximiert, und

anschließend die Differentialgleichung durch die Differenzenquotienten substituiert.

Der strukturelle Aufbau des Verfahrens ist an Hand eines Ort-Zeitgitters mit den Knotenpunkten  $i\Delta X$  (=Ort  $X_i$ ) und  $j\Delta T$  (=Zeit  $T_j$ ) in Abbildung 2.12 dargestellt.



**Abbildung 2.12:** Schematische Darstellung des Finite-Differenzen-Gitters zur Berechnung ausscheidungsbegleiteter Diffusionsvorgänge

Zunächst führt man für die Konzentrationen  $C_i^{j+1}$  ( $=C(i\Delta X, (j+1)\Delta T)$ ) für  $T = \text{konst.}$ ,  $C_{i+1}^j$  ( $=C((i+1)\Delta X, j\Delta T)$ ) und  $C_{i-1}^j$  ( $=C((i-1)\Delta X, j\Delta T)$ ) für  $X = \text{konst.}$  eine Taylorreihenentwicklung entsprechend dem SCHMIDT-Verfahren [54] durch. Dabei werden zur Vereinfachung die folgenden dimensionslosen Variablen verwendet:

$$X = x/d, \quad T = D_N t/d, \quad C = c/c_N^s. \quad (2.63)$$

$d$  beschreibt dabei die Gesamtdicke der Probe in Richtung des Konzentrationsgradienten. Insgesamt erhält man so die folgenden Ausdrücke für die jeweiligen Konzentrationen:

$$C_i^{j+1} = C_i^j + \Delta T \left( \frac{\partial C}{\partial T} \right)_{i,j} + \frac{1}{2} \Delta T^2 \left( \frac{\partial^2 C}{\partial T^2} \right)_{i,j} + \dots, \quad (2.64)$$

$$C_{i+1}^j = C_i^j + \Delta X \left( \frac{\partial C}{\partial X} \right)_{i,j} + \frac{1}{2} \Delta X^2 \left( \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \right)_{i,j} + \dots, \quad (2.65)$$

$$C_{i-1}^j = C_i^j - \Delta X \left( \frac{\partial C}{\partial X} \right)_{i,j} - \frac{1}{2} \Delta X^2 \left( \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \right)_{i,j} + \dots \quad (2.66)$$

Nach Umformung von Gleichung 2.64 ergibt sich für  $\left( \frac{\partial C}{\partial T} \right)_{i,j}$

$$\left( \frac{\partial C}{\partial T} \right)_{i,j} = \frac{C_i^{j+1} - C_i^j}{\Delta T} + O(\Delta T) \quad (2.67)$$

Für  $\left( \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \right)_{i,j}$  kann nach Addition der Gleichungen 2.65 und 2.66 mit anschließender Umformung der Term

$$\left( \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \right)_{i,j} = \frac{C_{i+1}^j - 2C_i^j + C_{i-1}^j}{\Delta X^2} + O(\Delta X^2) \quad (2.68)$$

hergeleitet werden.  $O(\Delta T)$  und  $O(\Delta X^2)$  stellen dabei die jeweiligen Fehlerterme dar. Vernachlässigt man diese und setzt die Terme aus den Gleichungen 2.67 und 2.68 in das zweite FICKSche Gesetz entsprechend Gleichung 2.41 ein, dann erhält man

$$C_i^{j+1} = C_i^j + \frac{\Delta T}{\Delta X^2} \left( C_{i+1}^j - 2C_i^j + C_{i-1}^j \right) \quad (2.69)$$

Dabei muss das Stabilitätskriterium

$$\Delta T / \Delta X^2 < 0,5 \quad (2.70)$$

gemäß der NEUMANNschen Stabilitätsanalyse [85] aus Konvergenzgründen gegeben sein.

Neben dem dargestellten SCHMIDT-Verfahren gibt es weitere Ansätze, die Diffusions-Differentialgleichung mit Hilfe der FDM zu lösen. Nach dem CRANK-NICHOLSON-Verfahren [54, 86] wird an Stelle von Gleichung 2.69 der folgende implizite Ausdruck angenommen:

$$\underbrace{\frac{C_i^{j+1} - C_i^j}{\Delta T}}_{\frac{\partial C}{\partial T}} = \frac{1}{2} \underbrace{\left( \frac{C_{i+1}^{j+1} - 2C_i^{j+1} + C_{i-1}^{j+1}}{\Delta X^2} + \frac{C_{i+1}^j - 2C_i^j + C_{i-1}^j}{\Delta X^2} \right)}_{\frac{\partial^2 C}{\partial X^2}} \quad (2.71)$$

Gleichung 2.71 ist mathematisch aufwendiger und erfordert die simultane Lösung eines Glei-

chungssystem, da jede Einzelgleichung zwei weitere unbekannte Konzentrationen zum Zeitpunkt  $(j + 1)\Delta T$  enthält. Der Vorteil dieses Ansatzes im Vergleich zum SCHMIDT-Verfahren ist, dass es deutlich stabiler arbeitet.

Eines der bekanntesten numerischen Verfahren ist die Finite-Elemente-Methode, auch kurz FEM genannt. Es handelt sich dabei um eines der wichtigsten Näherungsverfahren zur Lösung von Variationsproblemen und Differentialgleichungen in den Ingenieurwissenschaften und der mathematischen Physik. Die Leistungsfähigkeit der Methode liegt darin begründet, dass die FEM die Vorteile besitzt, systematische Regeln für die Erzeugung stabiler numerischer Schemata bereitzustellen. Dabei ist es vergleichsweise einfach, kompliziertere zwei- und dreidimensionale Geometrien zu berücksichtigen. Das betrachtete Gebiet wird in ein System aus Elementen aufgeteilt. Die Größe dieser Elemente ist endlich („finit“) und die Anzahl der Elemente ist bekannt. Je feiner die Diskretisierung des Systems ist, desto genauer ist in der Regel das Simulationsergebnis. Außerdem lassen sich die Elemente mit einer endlichen Zahl an Parametern beschreiben. Durch Ansatzfunktionen, die innerhalb der Elemente definiert werden, können die gesuchten physikalischen Eigenschaften möglichst genau approximiert werden. Diese Ansatzfunktionen sind abhängig von dem Elementtyp, sowie vom zu behandelnden Problem. Möglich sind hier zum Beispiel einfache (lineare) Polynome für eindimensionale und höhergradige (quadratische) Polynome für zweidimensionale Probleme. Zu beachten ist, dass diese Funktionen an den Elementengrenzen definierte Stetigkeitsbedingungen für den Übergang in die Funktionen des benachbarten Elements erfüllen müssen. Elemente, bei denen die Stetigkeitsbedingungen erfüllt sind, bezeichnet man als „konform“. Neben den Stetigkeitsbedingungen werden auch Anfangs-, Rand- und Übergangsbedingungen problemspezifisch definiert. Durch Einsetzen der Ansatzfunktionen in die Differentialgleichung und unter Berücksichtigung der definierten Bedingungen wird ein Gleichungssystem aufgestellt, das numerisch gelöst werden kann.

Eine weitere Methode ist die Randelementemethode. Sie soll an dieser Stelle nur kurz Erwähnung finden. Der Unterschied zu den bisher beschriebenen Methoden besteht darin, dass nur der Rand des zu betrachteten Gebiets über Randknoten diskretisiert wird und nicht das gesamte System. Auf diesen Randelementen werden dann, ähnlich der FEM, Ansatzfunktionen definiert, mit deren Hilfe die partiellen Differentialgleichungen zu Integralgleichungen umgewandelt werden. Diese Integralgleichungen werden dann numerisch gelöst, zum Beispiel über die GREENSchen Funktionen.

Ein gänzlich anderer Ansatz wird bei der Monte-Carlo-Methode verfolgt. Eigentlich für die Be-

rechnung von komplizierten Integralen in der Mathematik gedacht, findet sie inzwischen auch Anwendung in der Forschung der modernen Physik. Sie ist eine stochastische Simulationemethode und somit eng mit der statistischen Physik verknüpft. Die typische Anwendung der Monte-Carlo-Methode ist die Untersuchung von Systemen, in denen die total Energie durch eine Hamiltonfunktion beschrieben werden kann [87]. Das Hauptziel ist die Bestimmung des Erwartungswertes  $\langle Q \rangle$  einer Observablen  $Q$ , zum Beispiel der inneren Energie, der Magnetisierung oder der spezifischen Wärme. Bei einer Observablen handelt es sich um eine Variable und den zugehörige Operator mit direkt beobachtbaren, reellen Messwerten, siehe zum Beispiel [88]. Die Bestimmung des Erwartungswerte erfolgt dadurch, indem man über alle Zustände  $\mu$  des Systems summiert und jeden einzelnen Wert mit seiner Wahrscheinlichkeit gemäß der Boltzmann-Verteilung gewichtet:

$$\langle Q \rangle = \frac{\sum_{\mu} Q_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}}{\sum_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}} . \quad (2.72)$$

Einer der wichtigsten Komponenten der Monte-Carlo-Simulation ist die Generierung der Zustände  $\mu$  gemäß der Boltzmann-Verteilung. Die Generierung dieser Zustände erfolgt durch einen Markov-Prozess. Dieser generiert zufallsbasiert aus einem Zustand  $\mu$  einen Zustand  $\nu$ . Hierbei ist zu beachten, dass  $\mu$  nicht immer in den gleichen Zustand  $\nu$  übergeht, da die Zustände zufällig erzeugt werden. Die Wahrscheinlichkeit, dass  $\mu$  in den Zustand  $\nu$  übergeht, bezeichnet man als Übergangswahrscheinlichkeit  $P(\mu \rightarrow \nu)$ . Damit tatsächlich die Generierung neuer Zustände stattfindet, müssen drei grundlegende Kriterien erfüllt sein:

1. Die Übergangswahrscheinlichkeiten dürfen nicht zeitlich variieren.
2. Die Übergangswahrscheinlichkeiten müssen unabhängig von allen Zuständen außer  $\mu$  und  $\nu$  sein.
3. Die Bedingung

$$\sum_{\nu} P(\mu \rightarrow \nu) = 1 \quad (2.73)$$

muss erfüllt sein, da der Prozess immer einen neuen Zustand generiert. Hierbei kann das System auch im alten Zustand verharren.

Wenn man mehrere Markov-Prozesse iterativ aneinanderreicht, dann erhält man die berühmte Markov-Kette, die auch für die Beschreibung des zellularen Automaten von Bedeutung ist. Eine

ausführliche Beschreibung der Monte-Carlo-Methode ist in [87] zu finden.

Neben den hier vorgestellten Ansätzen gibt es außerdem noch die Phasenfeldmethode und die Dichtefunktionaltheorie. Diese beiden Methoden werden hier nur der Vollständigkeit halber kurz vorgestellt, aber nicht eingehender diskutiert.

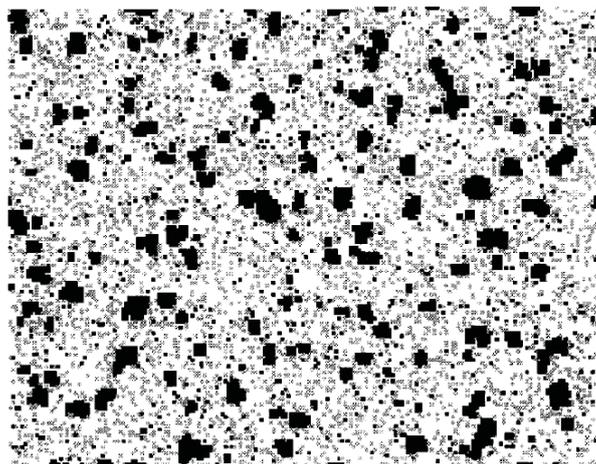
Die Phasenfeldmethode wird häufig für die thermodynamische Simulation von Erstarrungsvorgängen mit Phasenübergängen verwendet. Hierbei sollen zwei oder mehr Phasen, sowie die jeweiligen Grenzflächen und deren zeitabhängige Veränderungen, beschrieben werden. Die Methode gliedert sich in die phasenabhängige thermische Diffusionsgleichung des Materials, sowie in die Phasenfeldfunktion, die kontinuierlich in Zeit und Raum ist. Im Prinzip reproduzieren diese Funktionen die Grenzflächendynamik, indem sie den thermodynamisch bedingten Phasenverlauf beschreiben [89]. Das Verfahren ermöglicht es, das Problem durch Integration einer Reihe von partiellen Differentialgleichungen für das Gesamtsystem zu lösen. Das ursprüngliche Phasenfeldmodell wurde von CAHN und HILLIARD für die Konzentrationsentwicklung in binären Systemen vorgestellt [90]. KOBAYASHI verwendete die Methode zur Beschreibung von Dendritenwachstum [91]. Ein Review zur Anwendung der Phasenfeldmethode für die Simulation der Eigenschaften in Materialien mit mehreren Phasen wurde von SINGER-LOGINOVA und SINGER vorgestellt [92]. Außerdem verwendeten SHEN ET. AL. die Phasenfeldmethode zur Beschreibung der Keimbildung von  $\gamma'$ -Ausscheidungen in binären Ni-Al-Legierungen [93]. ZAEEM ET AL. verglichen Berechnungen nach der Phasenfeldmethode, der FDM und des zellularen Automaten für die Beschreibung des Dendritenwachstums [94].

Eine Methode, die besonders in der theoretischen Physik oftmals zur Anwendung kommt, ist die Dichtefunktionaltheorie. Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist ein Verfahren zur Bestimmung des quantenmechanischen Grundzustandes eines Vielelektronensystems, das auf der ortsabhängigen Elektronendichte beruht. Die Dichtefunktionaltheorie wird zur Berechnung grundlegender Eigenschaften von Molekülen und Festkörpern, wie beispielsweise von Bindungslängen und -energien, verwendet. Die große Bedeutung dieser Theorie liegt darin, dass es mit ihr nicht notwendig ist, die vollständige SCHRÖDINGER-Gleichung für das Vielelektronensystem zu lösen, wodurch der Aufwand an Rechenleistung stark sinkt bzw. Berechnungen von Systemen mit deutlich über zehn Elektronen überhaupt erst möglich werden. Für die Entwicklung der Dichtefunktionaltheorie wurde 1998 der Nobelpreis für Chemie an Walter KOHN vergeben [95].

### 2.3.2 Zur Simulation von Hochtemperaturprozessen

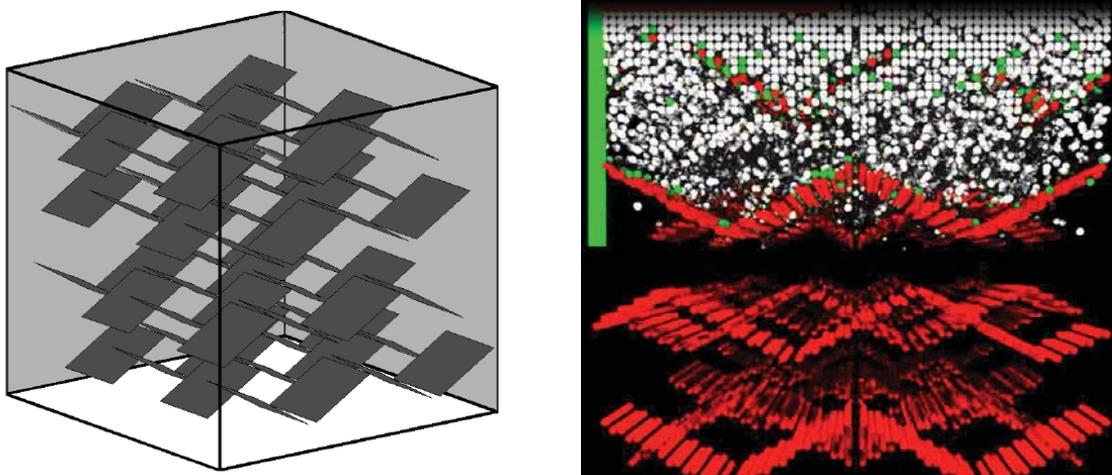
Im Bereich der Hochtemperaturprozesse und der Hochtemperaturkorrosion sind in den letzten Jahrzehnten eine Vielzahl an Publikationen veröffentlicht worden, in der eine oder mehrere der vorgestellten Modellierungsansätze und Programme angewandt wurden. An dieser Stelle soll ein kurzer Überblick über diese Publikationen erfolgen, wobei der Fokus auf der Anwendung des zellularen Automaten, sowie auf solchen Phänomenen liegt, die im Rahmen dieser Arbeit von Interesse sind.

Auf dem Gebiet der Werkstofftechnik wurden zellulare Automaten bereits in ganz unterschiedlichen Bereichen angewendet. Für die Ausführungen in dieser Arbeit ist das Modell zur inneren Oxidation von ZHOU und WEI [96, 97] von besonderer Bedeutung, da das dort beschriebene Keimbildungsmodell als Basis für das in Kapitel 4 beschriebene Modell dient. ZHOU und WEI nehmen an, dass die Zellen des zellularen Automaten die Zustände „Inert“, „Unoxidized“ und „Oxidized“ annehmen und durch die Definition von Übergangsregeln ineinander transformiert werden können. Dadurch können Keimbildung und Keimwachstum für einfache Systeme simuliert werden. Abbildung 2.13 zeigt beispielhaft ein Ausscheidungsprofil für eine binäre Legierung A-B nach 48.000 Iterationen bei einem Anteil des ausscheidungsbildenden Elements B von 30 % und einer Größe von 200x160 Zellen.



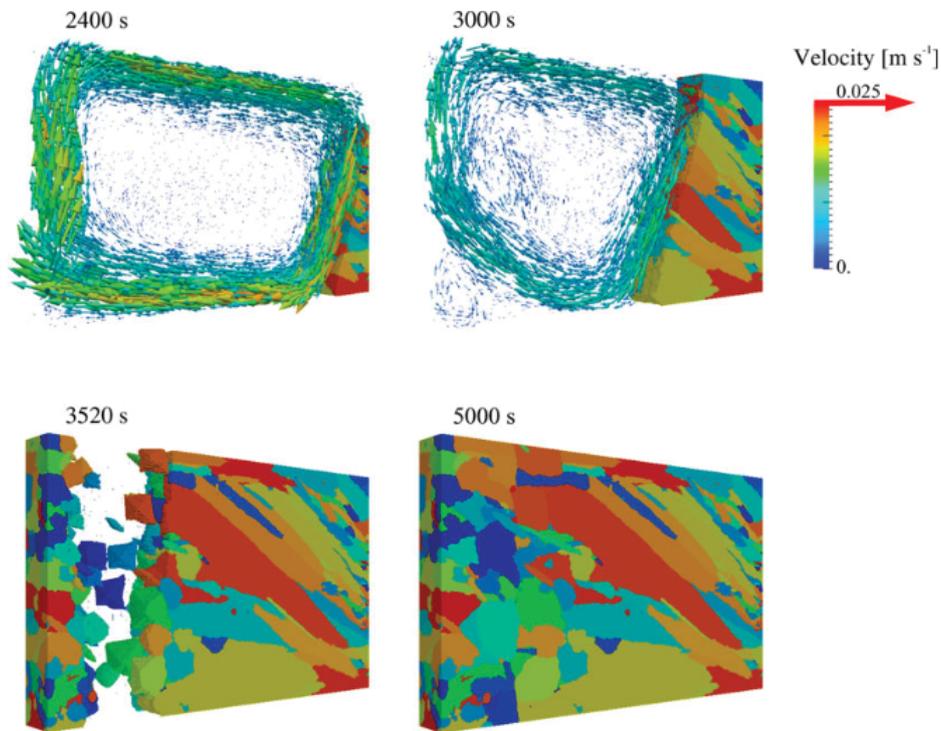
**Abbildung 2.13:** Ausscheidungsprofil für eine binäre Legierung A-B nach 48.000 Iterationen für einen Massenanteil des ausscheidungsbildenden Elements B von 30 % und einer Größe von 200x160 Zellen nach [96] mit der Farbgebung „Inert“ in weiß, „Unoxidized“ in grau und „Oxidized“ in schwarz.

Die innere Oxidation, sowie Diffusionsprozesse und die Hinderniswirkung von Ausscheidungen, wurde außerdem von BUSCHMANN [98] beschrieben. Dazu wurden im zellularen Automaten mit einer Kantenlänge von 1024 Zellen Hindernisstrukturen in Form quadratischer Platten mit einer Seitenlänge von 256 Zellen eingebracht, siehe Abbildung 2.14a). Diese Platten können in verschiedenen Winkellagen innerhalb des Automaten platziert werden, so dass unterschiedliche effektive Durchlässe für die Diffusion erzielt werden können. Abbildung 2.14b) zeigt einen Screenshot einer Simulation der Diffusion unter Einbeziehung der Hindernisstruktur für 1000 Iterationen.



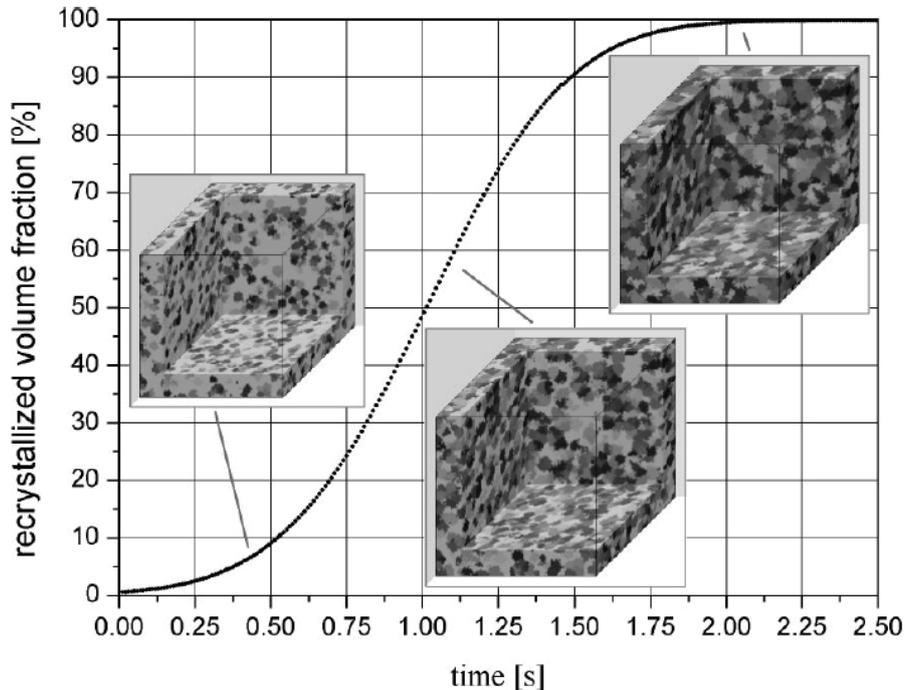
**Abbildung 2.14:** Diffusionsautomat mit eingebrachten Hindernissen nach [98], (a) schematische Anordnung der Hindernisse, (b) Screenshot des Diffusionsprofils nach 1000 Iterationen.

Sowohl BROWN und BRUCE [99] als auch ZHU und HONG [100] verwendeten die Methode der zellularen Automaten, um das Dendritenwachstum in metallischen Schmelzen zu simulieren. Hierzu wurde ein dreidimensionaler zellulärer Automat (3-D MCA) verwendet, um das Dendritenwachstum während der Erstarrung in einer Al–Cu-Legierung zu simulieren [100]. Eine Kombination aus zellularem Automaten und der Finite-Elemente-Methode ist das CAFE-Modell, das zum Beispiel von GANDIN und RAPPAZ [101], sowie in der Dissertation von CAROZZANI [102], beschrieben ist. Bei dem dort beschriebenen CAFE-Modell handelt es sich um ein parallelisiertes Modell zur Vorhersage der Kornstruktur während der Erstarrung. Abbildung 2.15 zeigt die Entwicklung der Kornstruktur einer Sn-Pb-Legierung zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Erstarrung.



**Abbildung 2.15:** 3D-CAFE-Simulation nach [102]: Entwicklung der Kornstruktur einer Sn-Pb Legierung zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Erstarrung.

Ein weiteres Phänomen, das durch zellulare Automaten dargestellt wurde, ist der Prozess der Rekristallisation. Rekristallisation wurde sowohl von KROC [103], als auch von RAABE [104], beschrieben. Abbildung 2.16 zeigt die Kinetiken sowie die dreidimensionale Mikrostruktur eines rekristallisierenden Aluminium-Einkristalls bei einer Temperatur von 800 K. Der ursprüngliche Kristall weist eine Versetzungsdichte von  $10^{15} \text{ m}^{-2}$  auf. Als Triebkraft dient die Energie der Versetzungen [104]. Die Keime wurden zum Startpunkt der Simulation statistisch verteilt. Dabei wurde ein Gitter mit den Abmessungen  $10 \times 10 \times 10 \text{ } \mu\text{m}^3$  und einer Zellgröße von  $0.1 \text{ } \mu\text{m}$  angenommen.



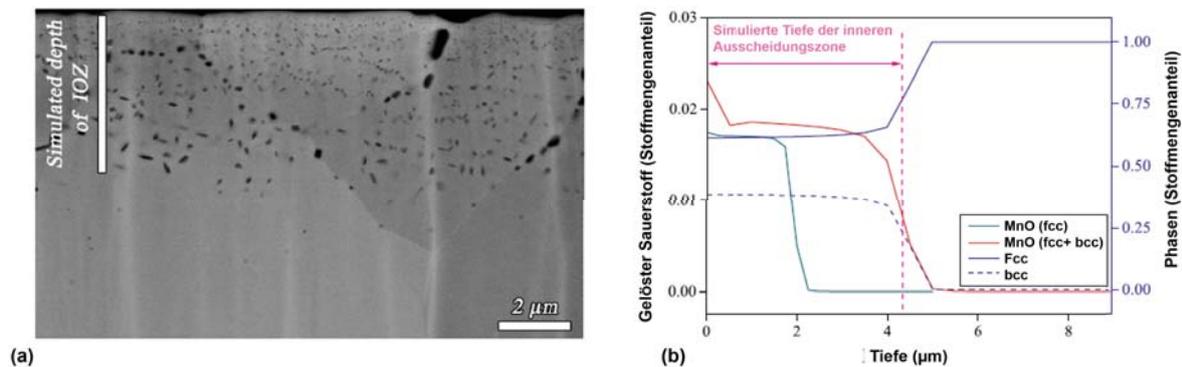
**Abbildung 2.16:** Kinetiken sowie die dreidimensionale Mikrostruktur eines rekristallisierenden Aluminium-Einkristalls bei einer Temperatur von 800 K, siehe [104].

Eine weitere Anwendung des zellularen Automaten ist die Simulation von Phasenübergängen nach KUNDU ET AL. [105]. Hier wurde die Umwandlung von Austenit zu Ferrit in einem niedriglegierten Stahl simuliert.

Als letztes Beispiel für die Verwendung des zellularen Automaten soll an dieser Stelle der für diese Arbeit bedeutsame Ansatz nach CHOPARD und DROZ [106] genannt werden. In diesem Ansatz werden Diffusionsprozesse, wie sie in Kapitel 2.2.2 beschrieben sind, mit dem zellularen Automaten abgebildet. Dieses Modell bildet gemeinsam mit dem Modell nach ZHOU und WEI die Grundlage für die Modellentwicklung dieser Arbeit und wird in Kapitel 4.1 ausführlich beschrieben.

Neben der Methode der zellularen Automaten ist auch die FDM für die Untersuchungen in dieser Arbeit von Bedeutung, da ein Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur zur Verifikation des Modells aus Kapitel 4 dient. Ein FDM-Ansatz, der zur Lösung des FDM-Schemas das Löslichkeitsprodukt verwendet, wird zum Beispiel in [24, 107] verfolgt. Bereits im Jahre 2011 wurde von ZIMBITAS ein Programm zur Beschreibung der inneren Oxidation von binären Ni-

ckelbasislegierungen veröffentlicht [107]. In der Doktorarbeit von LASHGARI wird die Methode der Finiten-Differenzen auf die Bildung von Manganoxiden in einem 1,7 % (Massenanteil) Mn-Stahl angewendet (vgl. [24, 108]). Abbildung 2.17(a) zeigt als Beispiel in einem Querschliff das Ausscheidungsprofil nach einer Wärmebehandlung bei 850 °C für eine Stunde in Stickstoffatmosphäre, Abbildung 2.17(b) das zugehörige, simulierte Konzentrationsprofil mit Hilfe der FDM. Die hier dargestellten Ergebnisse dienen im Rahmen dieser Arbeit auch zur Verifikation des entwickelten Modells, siehe Kapitel 5.3.1.



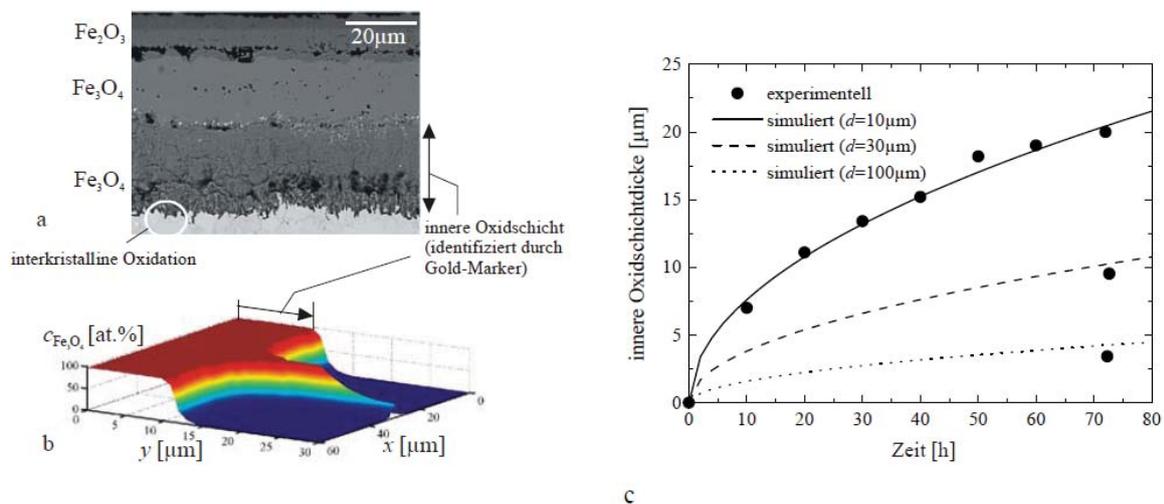
**Abbildung 2.17:** Innere Oxidation bei einem 1,7 % (Massenanteil) Mn-Stahl bei einer Temperatur von 850 °C nach einer Stunde ( $N_2$  Atmosphäre plus 9.5 vol%  $H_2$ ) (a) Ausscheidungsprofil im Querschliff (Rückstreuелеlektronenbild), (b) Simuliertes Konzentrationsprofil. Vgl. [24, 108]

Ein Ansatz, bei dem die FDM in Kombination mit der Thermodynamik-Bibliothek ChemApp (vgl. [47, 109, 110]) angewandt wird, ist das Modell INCORR zur Voraussage von Kinetik und Thermodynamik der inneren Nitrierung [98, 111–114]. Dabei werden die Differentiale der Diffusions-Differentialgleichung durch Differenzenquotienten für die Orte  $x - \Delta x_l$ ,  $x$ , und  $x + \Delta x_r$ , sowie  $y - \Delta y_l$ ,  $y$ , und  $y + \Delta y_r$  (vgl. Abbildung 2.18a)) und die Zeiten  $t$  und  $t + \Delta t$  ersetzt. Man erhält schließlich folgende Differenzgleichung, die für alle an der Korrosionsreaktion



wurde. Darauf aufbauend wurde eine erfolgreiche Modellierung und Simulation des Oxidationsverhaltens niedriglegierter Chromstähle für Kraftwerksanwendungen entwickelt [3, 6, 114].

Abbildung 2.19 zeigt ein Beispiel für die Anwendung des Modells auf die Oxidation eines 2,25 %Cr-Stahls bei einer Temperatur von 550 °C (Abbildung 2.19a)).



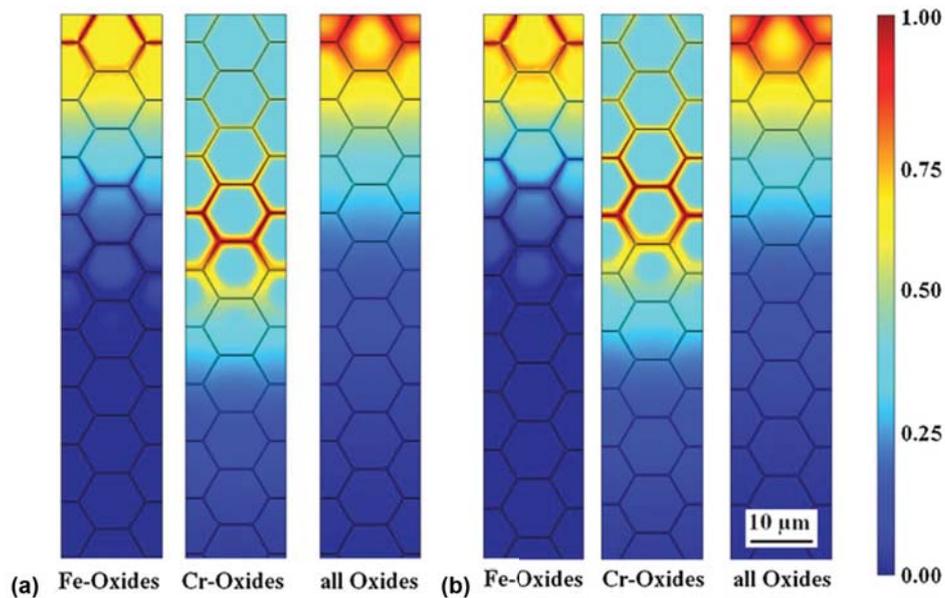
**Abbildung 2.19:** Oxidation eines 2,25 % Cr-Stahls (550 ° C): (a) Oxidschichtaufbau im Querschliff, (b) simuliertes zweidimensionales  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Konzentrationsprofil und (c) Vergleich der gemessenen mit den simulierten Dicken der inneren Oxidschicht (vgl. (a)) [114, 115].

Durch die Einbeziehung der Korngrenzendiffusion in ein zweidimensionales Finite-Differenzen-Gitter (Abbildung 2.19b)) konnte erstmals der Einfluss der Mikrostruktur nachgebildet werden. So konnte bspw. treffend vorhergesagt werden, wie mit zunehmender Korngröße  $d$  das Wachstum der inneren Oxidschicht abnimmt und die Oxidationsrate abgesenkt werden kann (Abbildung 2.19c)).

Weitere Arbeiten, die die Finite-Differenzen-Methode verwenden, wurden zum Beispiel von SOCKEL und CHRIST [116], sowie LI und MORRAL [117], veröffentlicht.

Die Methode ASTRID (Applied Simulations of Thermodynamic Reactions and Interphase Diffusion) [118], die auch auf dem INCORR-Projekt basiert, aber die Finite-Elemente-Methode als Lösungsverfahren verwendet, behandelt die Oxidation von Stählen bei hohen Temperaturen. Hierbei wird ChemApp mit dem Programm COMSOL verknüpft. Diese Methode ermöglicht die Modellierung komplexer, realer Geometrien. Abbildung 2.20 zeigt als Beispiel die Bildung von

Oxiden entlang einer Korngrenzenstruktur bei zwei Stählen mit unterschiedlicher Chromkonzentration.



**Abbildung 2.20:** Simulierte Verteilung unterschiedlicher Oxidphasen (normiert auf 1) nach Oxidation bei 750 °C für 2 Stunden mit (a) Fe-9 % (Massenanteil) Cr und (b) Fe-12 % (Massenanteil) Cr [118].

In einer derzeit entstehenden Dissertation von AZIM an der Universität Siegen wird ebenfalls Comsol mit ChemApp verknüpft. Als Triebkraft dient hierbei allerdings nicht die Konzentration, sondern das chemische Potential  $\mu$  [119]. In dieser Dissertation wird das Oxidationsverhalten von Mo-9Si-8B-29Ti und Mo-12.5Si-8.5B-27.5Ti bei 1100 bis 1300 °C betrachtet [120].

Auch die anderen in Kapitel 2.3.1 vorgestellten Ansätze finden in der Simulation von Hochtemperaturkorrosionsprozessen Anwendung. So wird die Monte-Carlo-Methode zum Beispiel zur Simulation von homogener und heterogener Keimbildung in Fe-Nb-C-Legierungen verwendet [121], sowie zur Segregation in Fe-Cr-Legierungen von ZHURKIN [122]. Die Dichtefunktionaltheorie findet Anwendung für Large-Scale-Simulationen in Fe-Cr-Legierungen bei LEVESQUE [123], sowie für die Simulation des Hochtemperaturverhaltens von Eisenbasislegierungen bei LIAW [124].

## Kapitel 3

# Experimentelle Untersuchungen

Zur Bestimmung des Verhaltens von Werkstoffen bei hohen Temperaturen werden Glühungen unter Laborluft (Oxidation) oder unter definierter Atmosphäre (z.B. Nitrierung) durchgeführt. Diese Glühungen erfolgen entweder in einem Ofen oder in einer Thermowaage. Die Thermowaage hat den Vorteil, dass hier zeitabhängige thermogravimetrische Messungen durchgeführt werden können. Im Rahmen dieses Projekts sind sowohl Messungen im Ofen als auch in der Thermowaage durchgeführt worden. Im Anschluss an die Glühungen wurden die Proben sowohl lichtmikroskopisch als auch mit dem Rasterelektronenmikroskop analysiert.

Zunächst sollen in Kapitel 3.1 die ausgewählten Nickelbasis-Superlegierungen, sowie die zur Verifikation verwendeten Modelllegierungen vorgestellt werden. Anschließend erfolgt in Kapitel 3.2 ein Überblick über die angewandten experimentellen Methoden. Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen sind in Kapitel 3.3 dargestellt.

### 3.1 Werkstoffauswahl

Zur Untersuchung des Einflusses der inneren Oxidation auf die mechanischen Eigenschaften wurden Versuche an den technischen Nickelbasis-Legierungen Alloy 80a (Nicrofer 7520 Ti) und Alloy C263 (Nicrofer 5120 CoTi) durchgeführt. Das Probenmaterial wurde von der Firma ThyssenKrupp VDM zur Verfügung gestellt. Tabelle 3.1 zeigt die chemische Zusammensetzung der verwendeten Superlegierungen.

**Tabelle 3.1:** Chemische Zusammensetzung der untersuchten Superlegierungen Alloy 80a und Alloy C263 in % (Massenanteil).

	Ni	Cr	Al	Ti	Co	Si	Mn
Alloy 80a	(75,90)	19,70	1,20	2,17	–	0,21	0,07
Alloy C263	(51,80)	20,00	0,48	2,01	19,45	0,11	0,08
	Fe	C	Mo	B	Cu	S	P
Alloy 80a	0,20	0,063	–	0,002	0,01	–	–
Alloy C263	0,14	0,06	5,79	0,003	0,01	0,002	0,002

Zur Charakterisierung des Einflusses der Legierungselemente in Nickelbasis-Superlegierungen auf das Hochtemperaturoxidations- und Nitrierungsverhalten, sowie deren gegenseitige Beeinflussung, wurden neben den kommerziellen Superlegierungen Untersuchungen an der Modelllegierung NiCr20Ti2 herangezogen. Die Untersuchungen wurden nicht im Rahmen der vorliegenden Dissertation durchgeführt, aber hier zur Verifikation der Simulationssoftware verwendet. Die Messungen wurden im Rahmen diverser Studien an der Universität Siegen [33, 39] durchgeführt. Hierfür wurden die Werkstoffe als kleine Zylinder (Länge: 50 mm und Durchmesser: 10 mm) von der Firma Hauner Metallische Werkstoffe nach dem Vakuum-Lichtbogenschmelzverfahren hergestellt.

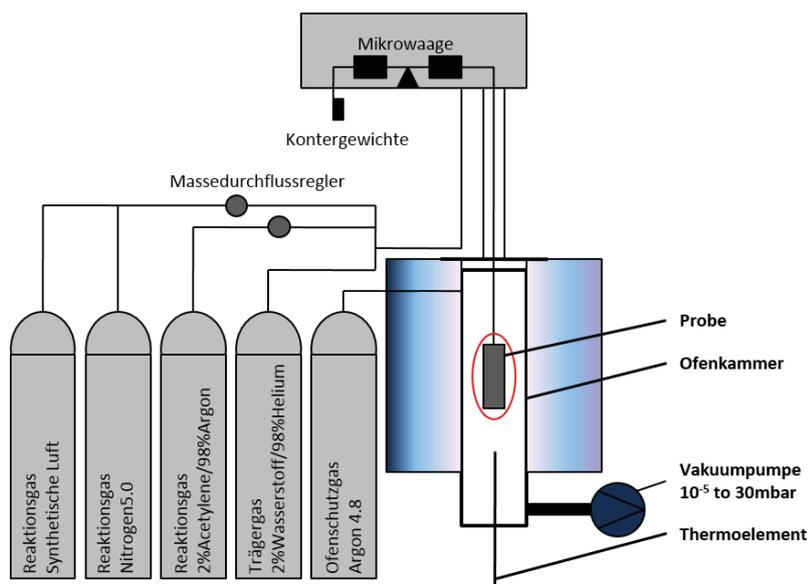
## 3.2 Messverfahren

### 3.2.1 Glühung im Ofen

Die einfachste Methode zur Durchführung von Hochtemperaturmessungen stellt die Verwendung eines Kammerofens dar. Die Bedienung des Ofens ist vergleichsweise einfach. Vorab können die Aufheiz- und Abkühlrampen definiert werden. Auch Auslagerungen nach der Glühung sind so möglich. Im Anschluss an die Glühung werden die Proben an Raumluft abgekühlt. Idealerweise wird die Probe vor und nach der Messung gewogen, so dass eine Aussage über die Massezunahme getroffen werden kann. Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Glühungen unter Laborluft wurden in einem Nabertherm N61/h Glühofen durchgeführt.

### 3.2.2 Thermogravimetrie

Zu Beginn dieser Arbeit stand die Inbetriebnahme der Thermowaage Setaram TG92 mit CS92 Controller. Dazu wurde die Waage mit einem Vakuumpumpstand HiCube-80Eco von Pfeifer Vacuum nachgerüstet. Damit kann ein Endvakuum von  $10^{-5}$  mbar erreicht werden. Außerdem wurden für das Gasversorgungssystem die Massedurchflussregler Brooks-SLA5850 von Westphal Mess- und Regeltechnik zur präzisen Dosierung der verwendeten Reaktions- und Trägergase, wie Stickstoff, He-H<sub>2</sub> und synthetische Luft, ergänzt. Die Verrohrung erfolgt mit Edelstahlrohren und Verschraubungen der Firma Swagelok. Der Aufbau der Thermowaage ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt.

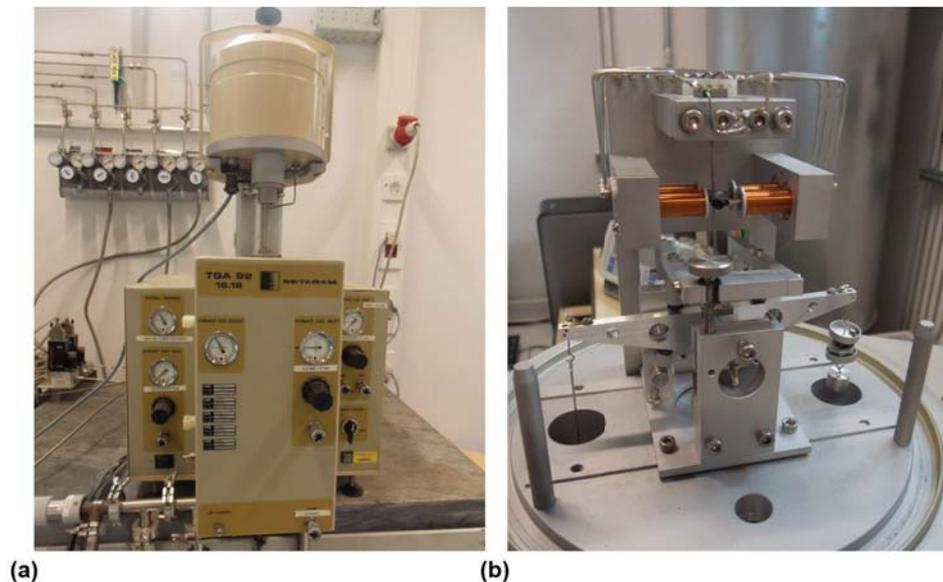


**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung der Thermowaage

Die Thermowaage besteht aus einem Wägesystem, das einen Messbereich von 0 bis 20 g aufweist. Die Detektionsgrenze liegt bei  $1\mu\text{g}$ . Der Reaktor besteht aus einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramikkrohr mit einem Innendurchmesser von 15 mm und wird von oben nach unten mit dem Prozessgas durchströmt. Die Volumenströme können zwischen 2 bis 50 ml/min geregelt werden. Die Ofenkammer kann mit Heizraten von 5 bis  $30\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  auf eine maximale Temperatur von  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  gebracht werden. Die Temperaturregelung erfolgt über ein von unten angebrachtes Platin-Platin/Rodium 10 %-Thermoelement. Bei dem im Thermoanalysator verwendeten Ofen handelt es sich um einen zylinderförmigen Graphitwiderstandsofen für einen Arbeitsbereich von Raum-

temperatur bis 1750 °C. Ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schutzrohr und ein Stutzen aus Graphit sorgen für die Isolierung des Heizrohres. Flansche und Ventile des Ofes werden durch zirkulierendes Wasser des angeschlossenen Kühlgerätes gekühlt.

Die elektronische Mikrowaage B92 (siehe Abbildung 3.2b)) ist eine Balkenwaage, die durch ein Torsionsband ausgelenkt wird und zwischen zwei Federn aufgehängt ist. Der Waagebalken wird durch folgendes System in einer konstanten Position gehalten: Ein am Waagenbalken befestigtes optisches Spaltfenster blendet teilweise eine Lichtquelle ab, die auf zwei justierte Photodioden gerichtet ist. Das Auflager dieses Spaltfensters ist mit zwei Dauermagneten hoher Stabilität versehen, deren Enden von vier Solenoiden (Zylinderspulen zum Erzeugen eines Magnetfeldes) umgeben sind. Ein leistungsstarker Verstärker empfängt dieses Photodioden-Signal. Der Ausgangsstrom des Verstärkers speist das Solenoidenpaar und bewirkt so eine Kraft auf einen der Magneten, wodurch der Balken in der horizontalen Lage gehalten wird. Durch ein elektrisches Korrekturglied im Verstärker wird die Stabilität dieser automatischen Steuerung gewährleistet. Es ergibt sich ein proportionales Verhältnis zwischen der Stromstärke und der elektromagnetischen Gleichgewichtskraft, aus welchem sich analog entsprechend der Stromänderungen die Massenvariationen ableiten lassen. Abbildung 3.2 zeigt die Thermowaage sowie den Wägebalken.



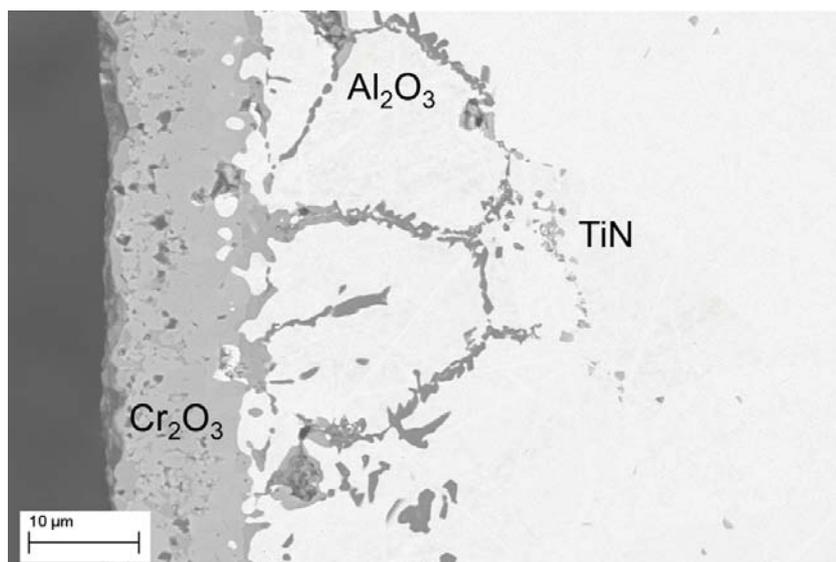
**Abbildung 3.2:** Thermowaage Setaram TG92, (a) Frontalansicht, (b) Waagebalken, links: Probenaufhängung, rechts: Kontergewichte.

Als Ofenschutzgas wird Argon verwendet. Das Graphit-Heizelement des Ofens muss stets mit einem Argondurchfluss von 2,5 l/h gespült werden. Die thermogravimetrischen Messungen erfolgen üblicherweise unter Gasspülung bei Normaldruck (Ausnahme: Niederdruckaufkohlung). Das (zumeist) inerte Schutzgas (Helium, Argon, He-H<sub>2</sub>) dient als Messprobenschutz gegen Oxidation während des Erwärmens und spült die aus der Messprobe emittierenden Dämpfe weg. Bei Oxidationsversuchen wird unter Raumluft gearbeitet. Bei Nitrierungsversuchen wird mit einem He-H<sub>2</sub> Gasgemisch als Trägergas und Stickstoff als Reaktionsgas gearbeitet. Die Durchflussraten werden dabei abhängig vom jeweiligen Versuch über den Massedurchflussregler gesteuert.

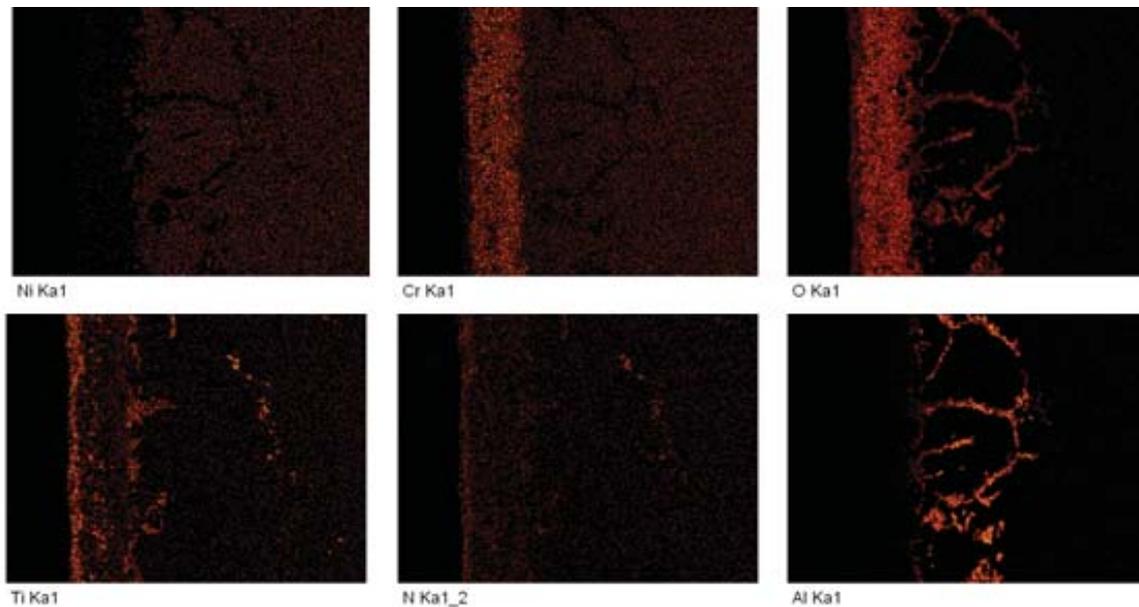
### 3.3 Oxidationsversuche bei 1100 °C

Die Oxidationsversuche unter Laborluft wurden sowohl im Ofen als auch unter Verwendung einer Thermowaage an den Legierungen Alloy 80a und Alloy C263 durchgeführt. Untersucht wurden dabei die Bildung innerer Ausscheidungen und der äußeren Oxidschicht, sowie die Ausscheidungstiefe und die Oxidschichtdicke. Des Weiteren wurde die flächennormierte Masseänderung analysiert.

Abbildung 3.3 zeigt die Ergebnisse im Querschliff an der Legierung Alloy 80a nach 100 h Glühzeit bei 1000 °C in Raumluft. In Abbildung 3.4 ist das zugehörige EDX-Mapping dargestellt.



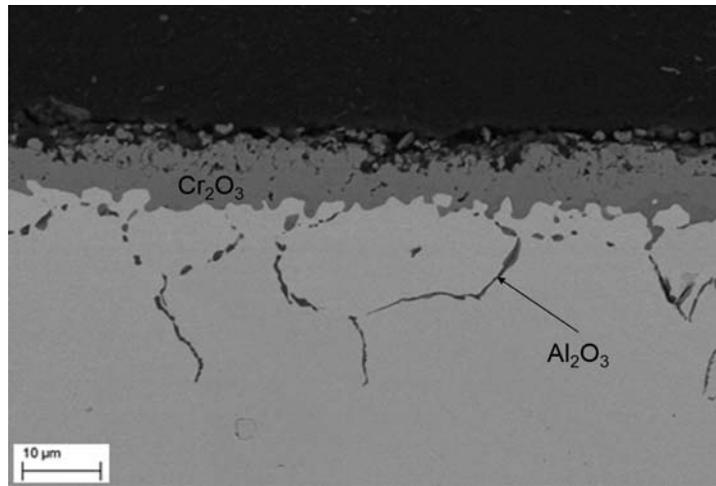
**Abbildung 3.3:** Querschliff an Alloy 80a nach 100 h Oxidation bei 1000 °C in Raumluft.



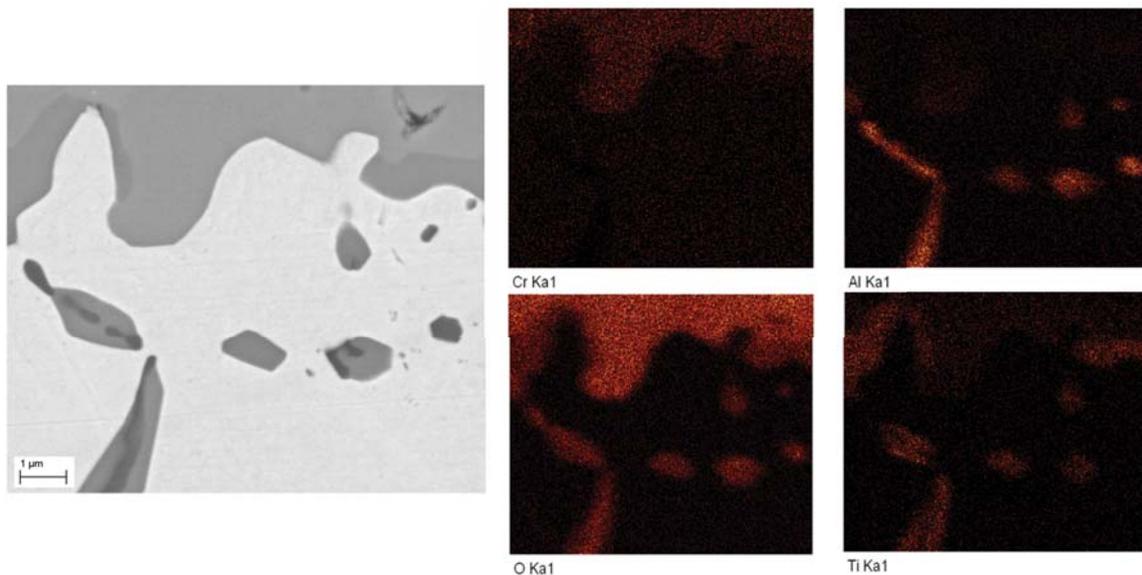
**Abbildung 3.4:** EDX-Analyse zu Abbildung 3.3 an Alloy 80a nach 100 h Oxidation an Raumluft: Mapping.

Deutlich ist die Bildung einer äußeren Oxidschicht sowie innerer Ausscheidungen zu erkennen. Anhand des EDX-Mappings in Abbildung 3.4 lässt sich durch das vermehrte Vorkommen der jeweiligen Elemente erkennen, dass sich die externe Oxidschicht aus Chrom und Sauerstoff zusammensetzt. Eine Punktanalyse zeigt, dass es sich hierbei um  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  handelt. Außerdem ist ersichtlich, dass sich an den Rändern der Oxidschicht Titanoxide bilden. Unterhalb der Oxidschicht lassen sich Ausscheidungen aus Aluminium und Sauerstoff erkennen. Bei diesen Ausscheidungen handelt es sich um  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Es ist klar erkennbar, dass sich diese Ausscheidungen vornehmlich entlang der Korngrenzen bilden. Außerdem ist in Abbildung 3.3 innerhalb der Ausscheidungszone in den Korngrenzen in den dunklen Bereichen die Bildung von inneren Titanoxiden ersichtlich. Im Korn selbst lassen sich nahezu keine Ausscheidungen ausmachen. Unterhalb der Ausscheidungszone des Sauerstoffs lassen sich außerdem vereinzelt Titanitride ausmachen.

Ein ähnliches Verhalten lässt sich auch bei der Legierung C263 erkennen. Abbildung 3.5 zeigt die Ergebnisse für diese Legierung im Querschliff und Abbildung 3.6 das zugehörige EDX-Mapping eines Teilausschnitts mit dem Fokus auf den unteren Teil der gebildeten Oxidschicht und inneren Ausscheidungen.



**Abbildung 3.5:** Querschliff an Alloy C263 nach 72 h Oxidation bei 1000 °C in Raumluft.

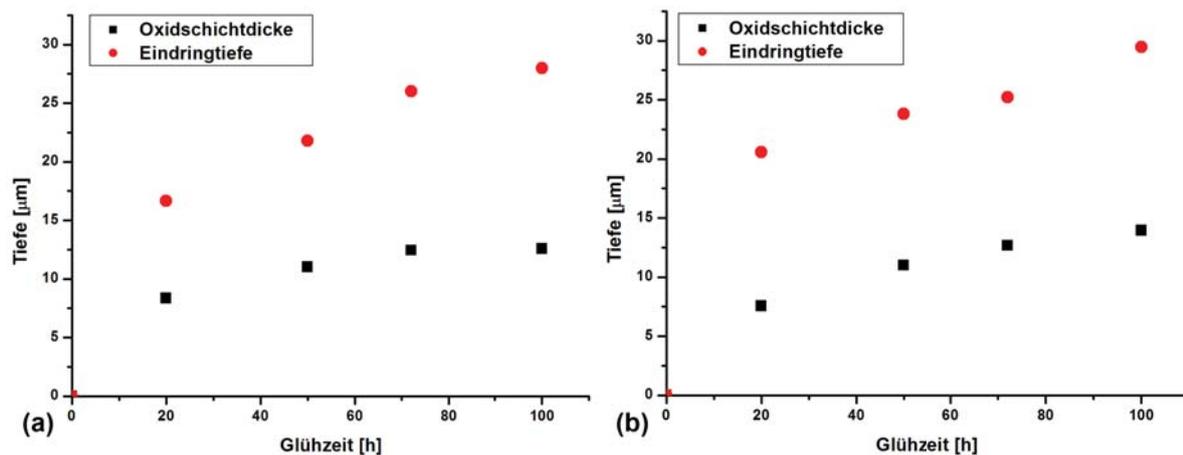


**Abbildung 3.6:** EDX-Analyse an Alloy C263 nach 72 h Oxidation bei 1000 °C an Raumluft: Mapping.

Bei einer Glühzeit von 72 h an Laborluft bei 1100 °C erkennt man deutlich die Bildung einer Oxidschicht an der Oberfläche. Eine Punktanalyse ergibt wieder, dass es sich dabei um Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> handelt. Anhand des EDX-Mappings lässt sich außerdem erkennen, dass sich an der Unterseite der Oxidschicht Titanoxid bildet. Innerhalb der Korngrenzen lässt sich sowohl Titan, Aluminium als auch Sauerstoff ausmachen. Das EDX-Mapping zeigt, dass es in den helleren Bereichen in

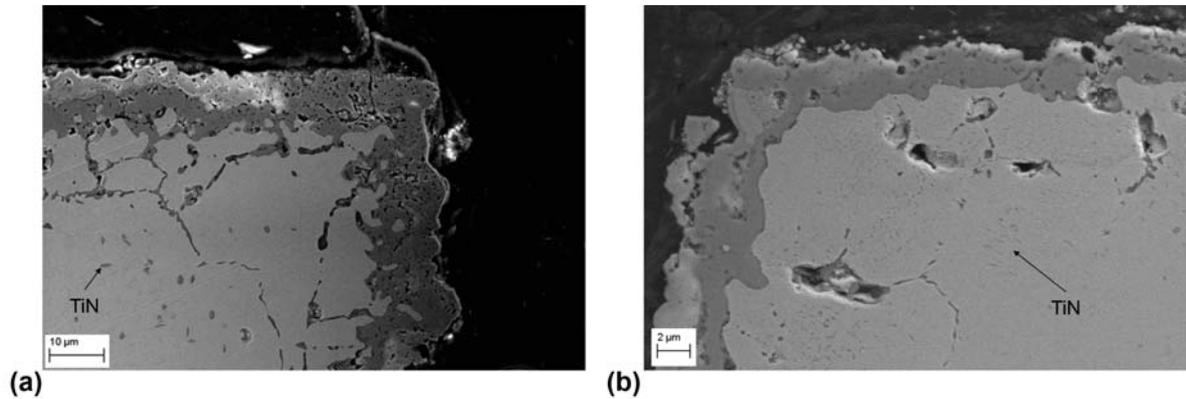
Abbildung 3.6 zur Bildung von Titanoxiden gekommen ist und es sich in den dunklen Bereichen um Aluminiumoxide handelt. Bei dem Aluminiumoxid handelt es sich, wie auch im Fall von Alloy 80a, wiederum um  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Zur Charakterisierung der Materialeigenschaften dient ebenfalls die Ausmessung der Oxidschicht und der Ausscheidungstiefe. In Abbildung 3.7 sind die jeweils gemessenen Oxidschichtdicken und Ausscheidungstiefen abgebildet. Hierbei wurden für jeden eingetragenen Wert fünf unterschiedliche Messungen verwendet und gemittelt. Man erkennt für alle Messungen den erwarteten parabolischen Verlauf.



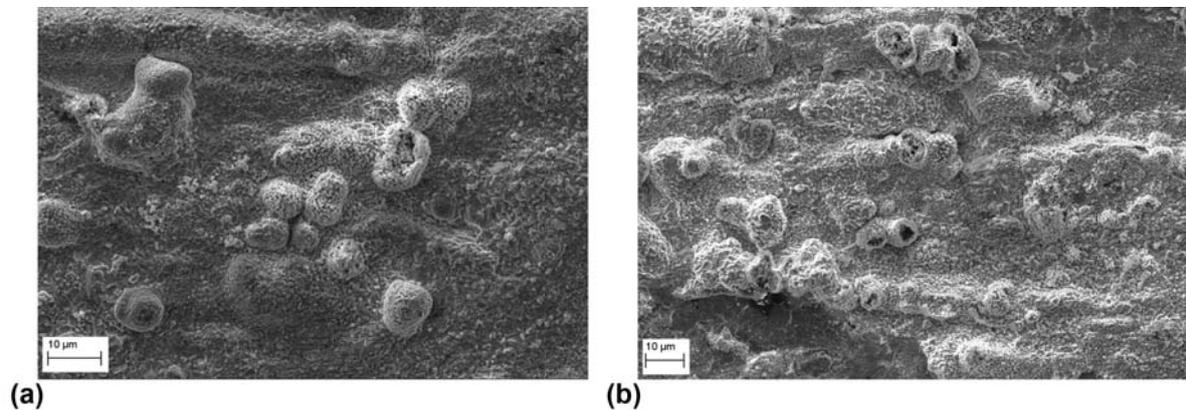
**Abbildung 3.7:** Oxidschichtdicke und Ausscheidungstiefe von (a) Alloy 80a und (b) Alloy C263

Neben der Bildung von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ausscheidungen lassen sich tiefer im Material auch Titanitride ( $\text{TiN}$ ) nachweisen. Diese können sich erst nach der Bildung von Oxiden formieren. Wenn der Stickstoff von mehreren Seiten in die Legierung eindiffundieren kann, wie zum Beispiel an den Ecken der Probe, dann kommt es vermehrt zur Bildung von Nitriden. Dieses Verhalten ist in Abbildung 3.8 für beide Legierungen zu sehen. Man erkennt deutlich die Bildung kleiner Titanitride unterhalb der Ausscheidungszone des Sauerstoffs. Das EDX-Mapping aus Abbildung 3.6 bestätigt das Auftreten von  $\text{TiN}$  in diesem Bereich. Für den Fall von Alloy C263 ist außerdem die Bildung von Poren zu erkennen.



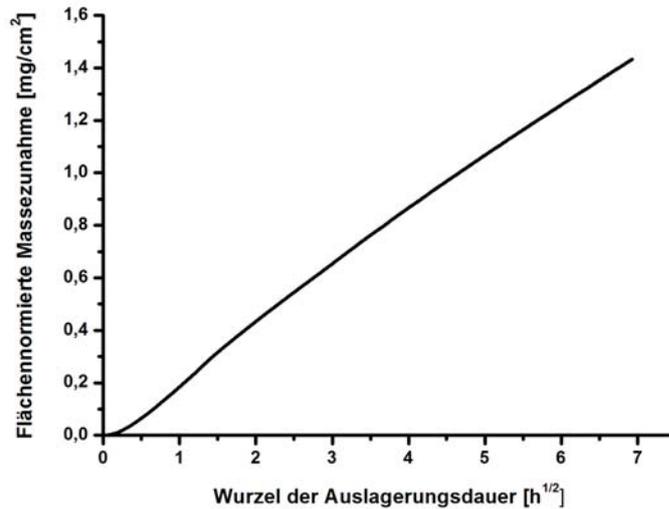
**Abbildung 3.8:** Querschliff nach 72 h Oxidation bei 1000 °C an Raumluft, (a) Alloy 80a, (b) Alloy C263.

Abbildung 3.9 zeigt die Oberfläche von Alloy C263 nach einer Glühzeit von 72 h an Laborluft. Es ist zu erkennen, dass die Probenoberfläche mit einer Vielzahl von Grundwerkstoffprotrusionen belegt ist.



**Abbildung 3.9:** Protrusionsbildung an der Oberfläche von Alloy C263 nach 72 h Oxidation bei 1000 °C an Raumluft

Zur Bestimmung der Oxidationsrate, auch Zunderkonstante genannt, wird die flächennormierte Massezunahme betrachtet. Abbildung 3.10 zeigt die Ergebnisse der thermogravimetrischen Messung unter Verwendung der in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Messapparatur.



**Abbildung 3.10:** Parabolisch aufgetragene flächennormierte Massezunahme von Alloy C263 nach 48 h Oxidation bei 1000 °C an Raumluft

In Abbildung 3.10 ist die Massezunahme über der Wurzel der Zeit aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass ein linearer Verlauf vorliegt und somit insgesamt ein parabolischer Zusammenhang besteht. Aus der Steigung dieser Kurve kann die Oxidationsrate bestimmt werden. Unter isothermen Bedingungen folgt die flächennormierte Masseänderung einem parabolischen Zundergesetz nach BÜRGELE ET AL. [1] und es gilt

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = k_p \cdot t \quad (3.1)$$

In diesem konkreten Fall ergibt sich eine Oxidationsrate von  $k_p = 4,1 \cdot 10^{-2} \text{ mg}^2\text{cm}^{-4}\text{h}^{-1}$ , sowie umgerechnet von  $k_p = 1,13 \cdot 10^{-9} \text{ kg}^2\text{m}^{-4}\text{s}^{-1}$ . Dieser Wert liegt nach BÜRGELE ET AL. [1] bei 1000 °C im Bereich für eine Nickelbasislegierung, die eine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht bildet.

## Kapitel 4

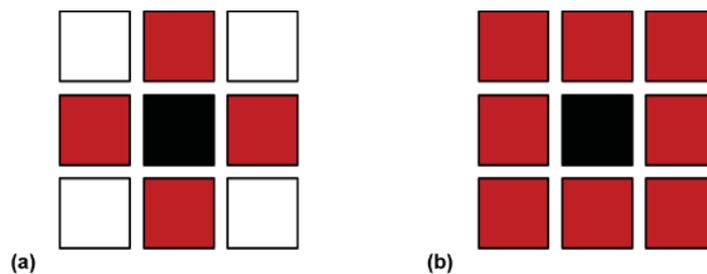
# Entwicklung eines Modells zur Simulation der Hochtemperaturkorrosion

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Modell zur Simulation diffusionskontrollierter Ausscheidungsprozesse mit Hilfe zellulärer Automaten entwickelt. Hierfür wurden die bereits bestehenden, bisher aber voneinander unabhängigen Modelle zur Beschreibung der Diffusion nach CHOPARD und DROZ [106] und der Keimbildung nach ZHOU und WEI [96,97] separat und gekoppelt betrachtet, implementiert und optimiert. Das daraus resultierende Modell wurde ferner um ein selbstentwickeltes Modell zur Beschreibung der Ausscheidungskinetik und der intergranularen Korrosion erweitert. Insgesamt wird in diesem Kapitel ein Ansatz zur Simulation von Hochtemperaturkorrosionsprozessen mit Hilfe von zellulären Automaten vorgestellt, der sowohl die Gasdiffusion in Metallen, Keimbildungs- und Wachstum, Ausscheidungskinetiken, Oxidschichtbildung, sowie Korngrenzendiffusion beschreibt.

### 4.1 Simulation von Gasdiffusion im Metall: Das Modell nach CHOPARD und DROZ

CHOPARD und DROZ beschreiben in ihrer Veröffentlichung [106] einen zellulären Automaten für die Simulation von Atomdiffusion. Auch hier wird wieder von einem zweidimensionalen, quadratischen Gitter mit der Größe  $d$  ausgegangen, dessen Zellen teilweise mit beweglichen Atomen besetzt sind. In ihrem einfachen Modell wird angenommen, dass jedes Atom zufallsbasiert in die Nachbarzellen wechseln und eine dieser Zellen sogleich besetzen kann. Dieses könnte zu

Problemen führen, da alle Atome gleichzeitig die Zellen wechseln und sich so mehrere Atome in die gleiche Zelle bewegen können. Aus diesem Grund kann sich in jeder Zelle nur eine begrenzte Anzahl an Atomen befinden. Diese Atome sind mit einer konkreten Geschwindigkeit und Bewegungsrichtung belegt. In Abhängigkeit von diesen Werten bewegen sich die Atome durch das Gitter, wobei nur die Bewegungsrichtungen „oben“, „unten“, „links“ und „rechts“ in der VON NEUMANN-Nachbarschaft erlaubt sind. Die VON NEUMANN-Nachbarschaft ist durch die Zellen definiert, die eine gemeinsame Kante mit der Basiszelle besitzen, und wird dementsprechend auch als 4er-Nachbarschaft bezeichnet. Dem gegenüber steht die MOORE-Nachbarschaft oder 8er-Nachbarschaft, die alle Nachbarzellen beschreibt, welche mit der Basiszelle mindestens eine gemeinsame Ecke teilen. In Abbildung 4.1 sind beide Arten der Nachbarschaft schematisch dargestellt.

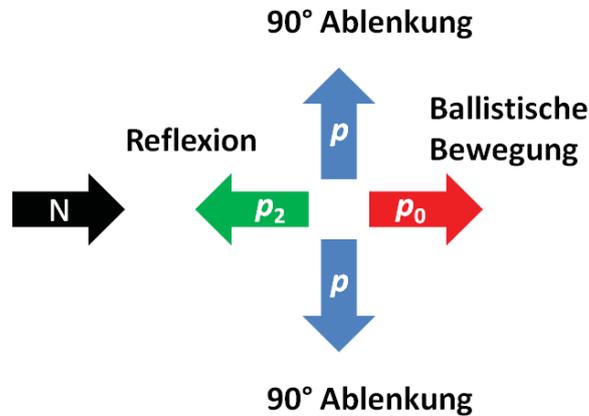


**Abbildung 4.1:** Unterscheidung der beiden betrachteten Nachbarschaften im zellularen Automaten (schwarz: Basiszelle, rot: Nachbarschaftszelle), (a) VON NEUMANN-Nachbarschaft, (b) MOORE-Nachbarschaft.

Beim Übergang in eine neue Zelle kann sich die Bewegungsrichtung der Atome ändern. Diese neue Bewegungsrichtung ist zufallsbasiert und wird aus der vorherigen Bewegungsrichtung durch Rotation ermittelt. Diese Bewegungsrichtungen sind nach Abbildung 4.2 mit Wahrscheinlichkeiten gewichtet, wobei angenommen wird, dass die Wahrscheinlichkeiten für Ablenkungen um  $90^\circ$  mit und gegen den Uhrzeigersinn den gleichen Wert  $p$  haben. Die Wahrscheinlichkeit für die ballistische Bewegung wird mit  $p_0$  bezeichnet und die für eine  $180^\circ$  Reflexion mit  $p_2$ . Insgesamt müssen die Wahrscheinlichkeiten den Zusammenhang

$$p_0 + 2p + p_2 = 1 \quad (4.1)$$

erfüllen.



**Abbildung 4.2:** Erlaubte Richtungen und Übergangswahrscheinlichkeiten für die Diffusionsbeschreibung nach CHOPARD und DROZ.

Mit dieser einfachen Annahme gelang es CHOPARD und DROZ einen Zusammenhang zwischen den Wahrscheinlichkeiten aus 4.1 und dem Diffusionskoeffizienten  $D$  herzuleiten [106]. An dieser Stelle soll die Herleitung skizziert werden. Für eine ausführliche Herleitung sei der interessierte Leser an [106] verwiesen.

Wie oben beschrieben, wird die zufallsbasierte Bewegung durch Permutation der ankommenden Atome errechnet. In einem quadratischen Gitter mit der Dimension  $d$  sind insgesamt  $2d$  Gitterrichtungen vorhanden [106]. Die beiden Gitter aus Abbildung 4.1 haben beispielsweise jeweils die Dimension  $d = 3$ . Diese  $2d$  Bewegungsrichtungen können durch  $2d!$  Permutationen beschrieben werden. Allerdings reicht es aus, nur wenige von diesen möglichen Bewegungsrichtungen zu betrachten und trotzdem die gewünschte Bewegung ausreichend zu beschreiben. Durch Benennung der Gitterrichtung mit dem Einheitsvektor  $\vec{c}_i$  kann die Belegungszahl  $n_i(\vec{r})$  definiert werden als die Zahl der Teilchen an der Eintrittsstelle  $\vec{r}$  zum Zeitpunkt  $t$  und der Geschwindigkeit in Richtung  $\vec{c}_i$ :

$$n_i(\vec{r} + \lambda \vec{c}_i, t + \tau) = \sum_{l=0}^{2d-1} p_l(\vec{r}, t) n_{i+l}(\vec{r}, t) . \quad (4.2)$$

Hierbei sind  $\lambda$  und  $\tau$  diskrete Schritte in Raum und Zeit. Wie oben beschrieben erfolgt in diesem Fall eine Beschränkung auf die Bewegung in der VON NEUMANN-Nachbarschaft, so dass Gleichung 4.2 vereinfacht geschrieben werden kann als

$$n_i(\vec{r} + \lambda \vec{c}_i, t + \tau) = p_0 n_i + p_1 n_{i+1} + p_2 n_{i+2} + p_3 n_{i+3} , \quad (4.3)$$

sowie, unter der Voraussetzung dass  $p_1 = p_3 = p$  ist (siehe Abbildung 4.2), als

$$n_i(\vec{r} + \lambda \vec{c}_i, t + \tau) = p_0 n_i + 2p n_{i+1, i+3} + p_2 n_{i+2} . \quad (4.4)$$

Die Operation der zufälligen Rotation wird durch einen externen Mechanismus angetrieben, der für alle Zellen gleich und statistisch unabhängig von der konkreten Belegungszahl  $N_i$  in einer bestimmten Zelle ist. Somit gilt

$$\langle p_l n_{i+l} \rangle = p_l \langle n_{i+l} \rangle = p_l N_{i+l} , \quad (4.5)$$

sowie

$$N_i(\vec{r} + \lambda \vec{c}_i, t + \tau) - N_i(\vec{r}, t) = (p_0 - 1) N_i + 2p N_{i+1, i+3} + p_2 N_{i+2} . \quad (4.6)$$

Gleichung 4.6 ist die „Lattice-Boltzmann-Gleichung“ im Zusammenhang mit den Diffusionsregeln. Sie ist exakt und benötigt keine Faktorisierungsannahmen.

Durch Darstellung der linken Seite von 4.6 als Taylorreihenentwicklung und Abbruch nach dem quadratischen Glied sowie der Annahme, dass die Zusammenhänge  $\lambda \propto \varepsilon \lambda$  und  $\tau \propto \varepsilon^2 \tau$  gelten, erhält man den folgenden Zusammenhang:

$$N_i(\vec{r} + \lambda \vec{c}_i, t + \tau) - N_i(\vec{r}, t) = \left[ \tau \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\tau^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \lambda \left( \vec{c}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \right) + \frac{\lambda^2}{2} \left( \vec{c}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \right)^2 + \tau \lambda \frac{\partial}{\partial t} \left( \vec{c}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \right) \right] N_i \quad (4.7)$$

mit

$$N_i = N_i^{(0)} + \varepsilon N_i^{(1)} + \dots . \quad (4.8)$$

Nach [106] kann die Ordnung  $O(\varepsilon^0)$  der Taylorreihenentwicklung von Gleichung 4.6 angegeben

werden zu  $O(\varepsilon^0) : \Omega N^{(0)}$  mit

$$\Omega = \begin{pmatrix} p_0 - 1 & p & p_2 & p \\ p & p_0 - 1 & p & p_2 \\ p_2 & p & p_0 - 1 & p \\ p & p_2 & p & p_0 - 1 \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

sowie

$$N^{(0)} = \begin{pmatrix} N_1^{(0)} \\ N_2^{(0)} \\ N_3^{(0)} \\ N_4^{(0)} \end{pmatrix} . \quad (4.10)$$

Den Zusammenhang nach Gleichung 4.9 erhält man nach Durchführung einer CHAPMAN-ENSKOG-Erweiterung entsprechend der Ausführungen in [106]. Somit können nun die einzelnen Komponenten der Taylorreihenentwicklung bestimmt werden zu

$$N_i^{(0)} = \frac{\rho}{4} , \quad (4.11)$$

sowie

$$N_i^{(1)} = -\frac{\lambda}{8(p+p_2)} c_{i\alpha} \partial_\alpha \rho , \quad (4.12)$$

wobei  $c_{i\alpha}$  die Eigenwerte der Matrix  $\Omega$  sind und  $\rho$  die aus dem FICKSchen Gesetz bekannte Teilchendichte. Nach Einsetzen in 4.6 und Summierung über  $i$  ergibt sich nach [106] der Gesamtzusammenhang

$$\partial_i \rho + \partial_\alpha \left[ -\frac{\lambda^2}{\tau} \left( \frac{1}{8(p+p_2)} - \frac{1}{8} \right) \sum_{i=1}^4 c_{i\alpha} c_{i\beta} \partial_\beta \rho \right] = 0 . \quad (4.13)$$

Da nach [106] zusätzlich der Zusammenhang  $\sum c_{i\alpha} c_{i\beta} = 2\delta_{\alpha\beta}$  gilt, kann man insgesamt schreiben

$$\partial_t \rho + \operatorname{div}[-D \operatorname{grad} \rho] = 0 \quad (4.14)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten

$$D = \frac{\lambda^2}{\tau} \left( \frac{1}{4(p+p_2)} - \frac{1}{4} \right) = \frac{\lambda^2}{\tau} \left( \frac{p+p_0}{4(1-p-p_0)} \right), \quad (4.15)$$

sowie

$$\lambda = \frac{x_{tot}}{n_x} \quad \text{und} \quad \tau = \frac{t_{tot}}{n_t}. \quad (4.16)$$

$\lambda$  und  $\tau$  sind somit jeweils normalisierte Parameter für Raum und Zeit.  $x_{tot}$  und  $t_{tot}$  repräsentieren jeweils die totale, simulierte Größe in Ort und Zeit,  $n_x$  und  $n_t$  die Anzahl der jeweiligen Orts- und Zeitschritte.

Gleichung 4.15 bildet die Basis für alle Berechnungen in dieser Arbeit, da die Diffusion den Antrieb für alle behandelten Themen, nämlich die diffusionskontrollierten Ausscheidungsprozesse, darstellt. Darüber hinaus erweist sich Gleichung 4.15 als überaus mächtig, da durch sie und die Parameter  $\lambda$  und  $\tau$  eine Skalierung des Modells auf reale Werte erfolgen und somit das Modell direkt anhand von empirischen Daten verifiziert werden kann. Die Vorgehensweise kann dabei auf zwei mögliche Arten erfolgen:

1. Man legt einen material- und temperaturspezifischen Diffusionskoeffizienten fest, wobei man hierbei auf Werte zugreift, die vorab empirisch ermittelt wurden. Nun kann man anhand von Gleichung 4.15 die entsprechenden Ablenkungswahrscheinlichkeiten  $p_0$ ,  $p$  und  $p_2$  bestimmen, indem man eine Wahrscheinlichkeit vorab festsetzt,  $\lambda$  und  $\tau$  anpasst und das nun resultierende Gleichungssystem mit zwei Unbekannten löst. Auf diese Weise können für jedes beliebige Material bei jeder beliebigen Temperatur die Ablenkungswahrscheinlichkeiten berechnet und das gesamte System entsprechend skaliert werden.
2. Man legt die Ablenkungswahrscheinlichkeiten  $p_0$ ,  $p$  und  $p_2$  nach Ermessen fest. Durch Anpassung von  $\lambda$  und  $\tau$  kann so jeder beliebige Diffusionskoeffizient dargestellt und das System skaliert werden.

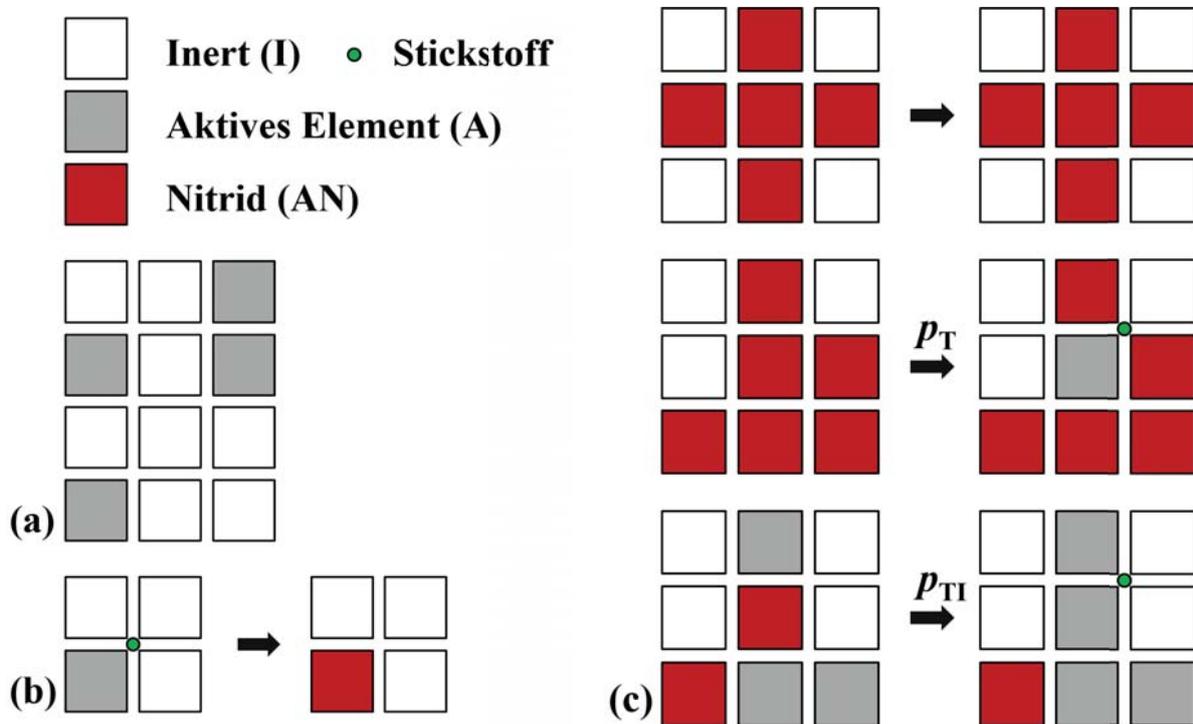
Da im Rahmen dieser Arbeit Hochtemperaturkorrosionsprozesse von genau definierten Materialien bei ausgewiesenen Temperaturen betrachtet werden, wird im Folgenden ausschließlich

nach der ersten Methode verfahren. Die entsprechenden Diffusionskoeffizienten, sowie die Skalierung, richten sich dabei nach den durchgeführten Verifikationsexperimenten.

## 4.2 Simulation von Keimbildung und Wachstum: Das Modell nach ZHOU und WEI

Zur Simulation der Keimbildung mit Hilfe der zellularen Automaten wird der Ansatz von ZHOU und WEI [96, 97] als Basis herangezogen und weiterentwickelt. Bei diesem Automaten können die einzelnen Zellen die drei Zustände „Inert (I)“, „Aktives Element (A)“ und „Nitrid (AN)“ einnehmen, die durch Übergangsregeln ineinander transformiert werden können. Das diffundierende Gas bewegt sich dabei auf den Knotenpunkten des Gitters mit jeder Iteration. Hierbei wird zunächst angenommen, dass das diffundierende Gas ausschließlich eine ballistische Bewegung durchführt, so wie es ursprünglich von ZHOU und WEI angenommen wurde. An dieser Stelle sei erwähnt, dass der Einfachheit halber hier das Modell zur Nitrierung vorgestellt wird. Letztendlich ist es so, dass dieses Modell für jegliche Art von Ausscheidungsbildung verwendet werden kann, bei der genau ein ausscheidungsbildendes Element - wie zum Beispiel Titan - und ein diffundierendes Gas - wie zum Beispiel Stickstoff - aufeinandertreffen. Somit ist dieses Modell auch für Oxidation oder Aufkohlung anzuwenden, wobei die entsprechenden Übergangsregeln angepasst werden müssen. Ein Ausblick auf die Ausweitung auf mehrere ausscheidungsbildende und diffundierende Elemente erfolgt am Ende dieses Kapitels.

Eine graphische Darstellung des Automaten und der Übergangsregeln ist in Abbildung 4.3 zu sehen. Jedes Rechteck repräsentiert dabei eine Zelle des Automaten, wobei die Farbe jeweils einen der drei möglichen Zustände I, A oder AN angibt. Die Kreise auf den Knotenpunkte stehen für das diffundierende Gas, hier den Stickstoff. Es wird somit angenommen, dass das Reaktionsgas auf den Knotenpunkten des Gitters diffundiert. Dargestellt ist jeweils die Situation der Zelle in der Mitte mit seiner direkten Nachbarschaft vor und nach Anwendung der Übergangsregel, also zum Zeitpunkt  $t$  und  $t + 1$ .



**Abbildung 4.3:** Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten nach ZHOU und WEI, (a) Initialisierung des Automaten mit den Zuständen A und I, (b) Bildung von dem Zustand AN in der Anwesenheit von Stickstoff, (c) Übergangsregeln für den Zustand AN: in Abhängigkeit von der Nachbarschaft kann der Zustand in den Zustand A zerfallen; oben: bei voll besetzter VON NEUMANN-Nachbarschaft zerfällt der Zustand AN nicht, mitte: bei einem kompakten 4er-Block in der MOORE-Nachbarschaft zerfällt der Zustand AN in A mit der Wahrscheinlichkeit  $p_T$ , unten: in allen anderen Fällen zerfällt der Zustand AN in A mit der Wahrscheinlichkeit  $p_{TI}$ .

Zu Beginn der Simulation wird das Gitter mit den Zuständen I und A initialisiert (siehe Abbildung 4.3a)), wobei beide Zustände mit ihrer jeweiligen Konzentration  $a_I$  bzw.  $a_A$  (in % (Massenanteil)) auftreten. Somit ist die Menge der Zustände I und A im Gitter zu Beginn der Simulation vorgegeben. Hierbei wird die linke Seite des Gitters als Oberfläche des Systems angesehen. Somit diffundiert das Gas von links nach rechts in das Material hinein. Außerdem kann das aktive Element zur Oberfläche hin diffundieren. Da diese Diffusionsgeschwindigkeit in der Regel deutlich langsamer ist, erfolgt die Diffusion des aktiven Elements nach jeder  $s$ -ten Iteration der Gasdiffusion. Somit können die Gasdiffusion und die Diffusion des aktiven Elements relativ zueinander betrachtet werden. Mit jedem Iterationsschritt werden alle Zustände in den Zellen gleichzeitig

anhand der folgenden Übergangsregeln entwickelt:

1. Zustand I: Keine Transformation tritt auf.
2. Zustand A: Wenn in keinem der vier Knotenpunkten Stickstoff vorhanden ist, dann tritt keine Transformation auf. Ansonsten wird der Zustand A in den Zustand AN transformiert und eines der in den Knotenpunkten sitzenden Stickstoffatome verschwindet zufallsbasiert (siehe Abbildung 4.3b)).
3. Zustand AN: Wenn alle vier Nachbarn in der VON NEUMANN-Nachbarschaft ebenfalls den Zustand AN haben, dann findet keine Transformation statt (siehe Abbildung 4.3c) oben). Wenn mehr als  $l$  der Nachbarn in der MOORE-Nachbarschaft den Zustand AN besitzen und zusammen mindestens einen kompakten, quadratischen 4er Block formen (siehe Abbildung 4.3c) mitte), dann kann der Zustand mit der Wahrscheinlichkeit  $p_T$  in den Zustand A zerfallen, wobei ein Stickstoffatom zufallsbasiert auf den Knotenpunkten freigesetzt wird. In allen anderen Fällen kann der Zustand mit der Wahrscheinlichkeit  $p_{TI} = p_T^{1/r}$  in den Zustand A zerfallen und ein Stickstoffatom wird zufallsbasiert auf den Knotenpunkten freigesetzt (siehe Abbildung 4.3c) unten). Nach ZHOU und WEI wird der Exponent  $r$  mit dem Wert 3 angenommen.

Diese Transformationsregeln bestimmen die resultierende Morphologie der simulierten Ausscheidungen. Der Effekt der Grenzflächenenergie zwischen der gebildeten Ausscheidung und der Matrix ist von besonderer Bedeutung für Keimbildung und Wachstum innerer Ausscheidungen. Die Änderung der GIBBSschen freien Enthalpie für die Bildung eines Keims mit dem Radius  $r$  ist gegeben durch

$$\Delta G_{\text{Keim}}(r) = 4\pi r^2 g_i + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v, \quad (4.17)$$

wobei  $g_i$  die spezifische freie Grenzflächenenergie und  $\Delta G_v$  die Änderung der freien Energie pro Einheitszelle der gebildeten Ausscheidung während der Reaktion darstellt [125]. Nach BIRKS und MEIER beginnen die Ausscheidungen erst dann spontan zu wachsen, wenn ein kritischer Radius  $r^*$  überschritten wird. Genau dieses Verhalten ist mit Regel 2 und 3 des Keimbildungsmodells realisiert. In Kapitel 6.2.2 wird das Keimbildungsmodell und die Bedeutung der Parameter diskutiert. Außerdem wird das Modell in Kapitel 6.5 aus werkstoffkundlicher Sicht erörtert.

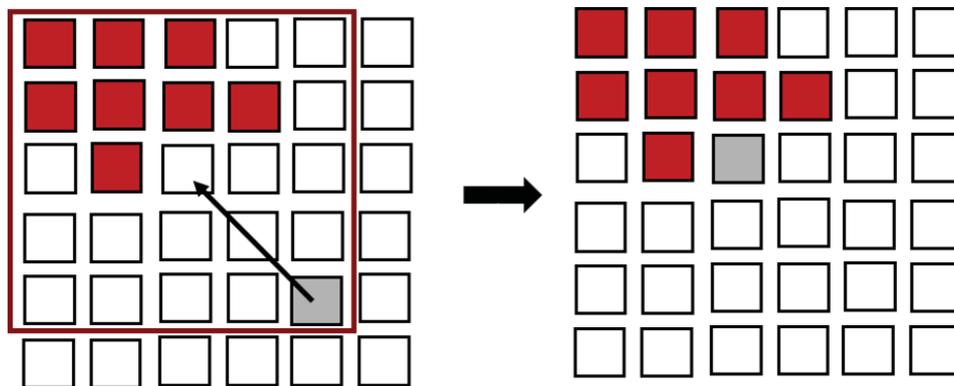
### 4.3 Gekoppelter Automat zur Simulation von Gasdiffusion, Keimbildung und Wachstum

Wie in Kapitel 4.2 beschrieben, berücksichtigt der ursprüngliche Automat nach ZHOU und WEI [96,97] nur eine einfache ballistische Bewegung des diffundierenden Gases in das Material hinein. Um das Modell realistischer zu gestalten, wurde ein eigenes Modell entwickelt, in dem die Ansätze zur Diffusion in Metallen nach CHOPARD und DROZ und zur Keimbildung nach ZHOU und WEI miteinander gekoppelt werden. Die diffundierenden Gasatome bewegen sich nunmehr nicht nur ausschließlich in ballistischer Richtung sondern können, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, abgelenkt werden. Der Diffusionskoeffizient ist über Gleichung 4.15 mit den Wahrscheinlichkeiten gekoppelt. Da die Diffusion und die Keimbildung nun im selben Automaten und somit auch in den selben Datenstrukturen stattfinden, kann das Gesamtsystem über Gleichung 4.15 und über Einstellung von  $\lambda$  und  $\tau$  skaliert werden. Bei den durch Regel 3 freigesetzten Gasatomen wird die Bewegungsrichtung zufällig zugewiesen. Dieses ist notwendig, da die Bewegungsrichtung der Gasatome, die in Regel 2 eine Keimbildung hervorrufen, nicht gespeichert wird, und somit vor der Diffusionsbewegung den neu entstandenen Teilchen eine zufallsmäßige Bewegungsrichtung zugewiesen werden muss. Der große Vorteil des gekoppelten Automaten ist somit neben einem realistischeren Modell die Möglichkeit, das System zu skalieren und in einer gemeinsamen Datenstruktur zu beschreiben. Die im Folgenden beschriebenen Erweiterungen basieren ebenfalls auf dem gekoppelten Automaten.

### 4.4 Einbeziehung der Senkendiffusion

Der Ansatz nach ZHOU und WEI berücksichtigt, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, grundsätzlich die Diffusion des aktiven Elements zur Oberfläche hin, auch wenn diese Diffusion im Vergleich zur Gasdiffusion sehr langsam ist. Für die Keimbildung ist diese Gegendiffusion notwendig. Wenn diese nicht stattfinden würde, dann ändert sich die direkte Nachbarschaft der Zellen niemals und es können sich keine stabilen Ausscheidungen bilden. Mit der Zeit würde entweder das gesamte aktive Element wegreaktiert sein und kein Nachschub kommen, sodass die Ausscheidungen nicht mehr wachsen können, oder es ergibt sich ein Oszillieren zwischen Zustand A und Zustand AN, da die Ausscheidung immer wieder neu gebildet wird, aber nicht stabil genug ist um Regel 3 zu überleben und darum direkt wieder zerfällt.

Im ursprünglichen Modell von ZHOU und WEI führt das aktive Element eine einfache ballistische Bewegung in Richtung der Oberfläche durch. Außerdem wird der Einfluss der gebildeten Ausscheidungen auf die Bewegung des aktiven Elements nicht berücksichtigt. An dieser Stelle soll das bislang verwendete Modell um den Einfluss der Ausscheidungen auf die Kinetiken im Inneren des Gefüges erweitert werden. Abbildung 4.4 zeigt schematisch die Erweiterung des Modells.

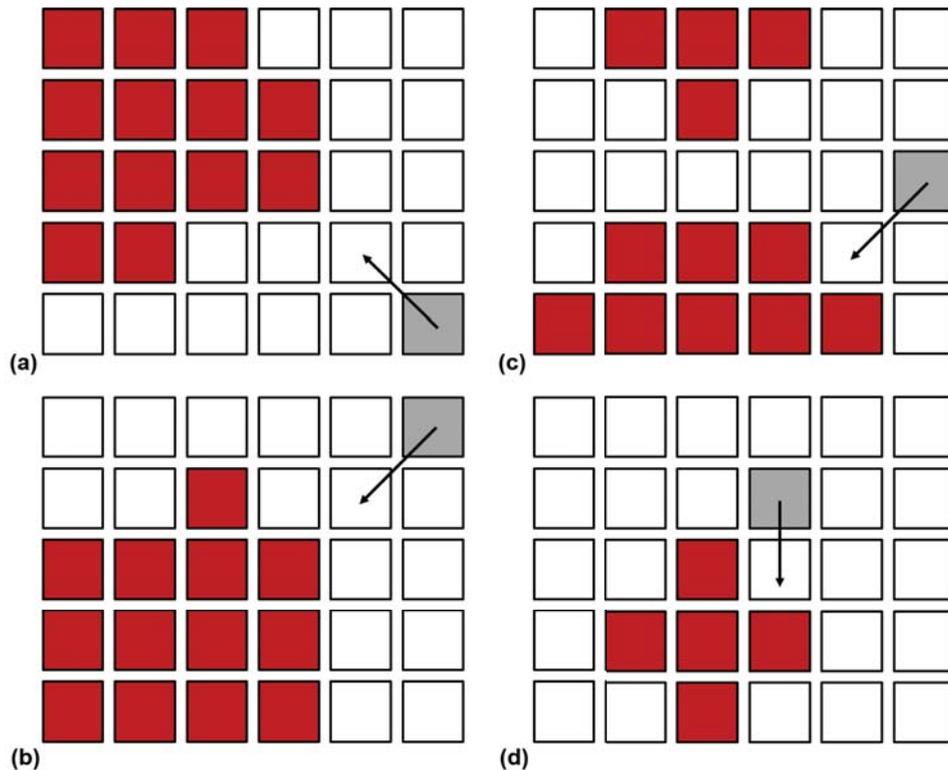


**Abbildung 4.4:** Bewegung des aktiven Elements in der Nähe einer Ausscheidung: (a) eine Ausscheidung größer als  $g_n$  wird im Radius  $n$  um das aktive Element gefunden, das aktive Element verlässt seine ursprüngliche Richtung und bewegt sich in Richtung der Ausscheidung, (b) das aktive Element dockt an die Ausscheidung und wartet auf das nächste Gasatom, um selber in den Zustand AN transformiert zu werden

In diesem erweiterten Modell wird angenommen, dass die gebildeten Ausscheidungen Senken repräsentieren, von denen das diffundierende aktive Element angezogen wird. Zunächst bewegt sich das aktive Element ballistisch in Richtung der Oberfläche mit einer rein ballistischen Bewegung. Diese Bewegung erfolgt nach jeder  $s_1$ -ten Iteration der CHOPARD/DROZ-Diffusion der Gasatome wie oben beschrieben. Nach jeder  $s_2$ -ten Iteration der CHOPARD/DROZ-Diffusion der Gasatome wird für jedes aktive Element des Automaten überprüft, ob sich eine Ausscheidung in der Nähe des aktiven Elements befindet. Diese Ausscheidung muss als stabil angesehen werden und insgesamt aus mindestens  $g_n$  zusammenhängenden Zellen mit dem Zustand AN bestehen. Die nach Ausscheidungen abgesuchte Umgebung um das aktive Element hat dabei den Radius von  $n$  Zellen. In dem Fall, dass eine Ausscheidung im Radius  $n$  gefunden wurde, verlässt das aktive Element seine bisherige Bewegungsrichtung und bewegt sich auf die Ausscheidung zu. Sobald es die Ausscheidung erreicht hat verweilt es an dieser Position bis es durch ein Gasatom

auf den Knotenpunkten nach der Regel 2 des Keimbildungsmodells ebenfalls in den Zustand AN transformiert wird.

Abbildung 4.5 zeigt schematisch die Bewegung des aktiven Elements in unterschiedlichen Situationen, nachdem es sich in den Einflussbereich der Ausscheidung bewegt hat.



**Abbildung 4.5:** Mögliche Situationen, die zum Auslösen der Senkendiffusion auftreten können. Angenommen werden  $n=4$  und  $g_n=3$ . (a) Bewegung des aktiven Elements nach oben links hin zur Ausscheidung, (b) Bewegung des aktiven Elements nach unten links hin zur Ausscheidung, (c) Bewegung des aktiven Elements nach unten links hin zur größten Ausscheidung im Radius  $n=4$ , (d) Bewegung des aktiven Elements nach unten hin zu einer Ausscheidung, die erst im letzten Iterationsschritt im Radius  $n$  die Anzahl  $g_n$  an zusammenhängenden Zellen erreicht hat.

Generell kann sich das aktive Element, je nach Lage der größten Ausscheidung, in jede der acht Zellen der MOORE-Nachbarschaft bewegen. Da sich das aktive Element in Richtung der Oberfläche bewegt, also von rechts nach links, ist das Erscheinen einer Ausscheidung, in die sich das aktive Element bewegen kann, im linken Bereich innerhalb des Radius  $n$  am Wahrscheinlichsten. In den Abbildungen 4.5a) und 4.5b) ist dargestellt, dass sich das aktive Element in Richtung

der Ausscheidung nach oben links oder nach unten links bewegt. In dem Fall, dass sich mehrere Ausscheidungen in der Nähe des aktiven Elements befinden, bewegt sich das aktive Element in die Richtung des größten Nitrids, siehe Abbildung 4.5c). Sollte sich die größte Ausscheidung oberhalb, unterhalb oder rechts von dem aktiven Element befinden, dann wurde diese Ausscheidung in den vorherigen Schritten nicht als ausreichend groß identifiziert, da das aktive Element diese bereits passiert hat. Lediglich dann, wenn diese Ausscheidung erst im letzten Iterationsschritt die Anzahl  $g_n$  an zusammenhängenden Zellen überschritten hat, die zur Auslösung der Senkendiffusion von Nöten ist, kann sie sich als die größte Ausscheidung innerhalb des Radius  $n$  entwickeln. Ein solches Verhalten ist in Abbildung 4.5d) dargestellt.

## 4.5 Einbeziehung der Korngrenzendiffusion

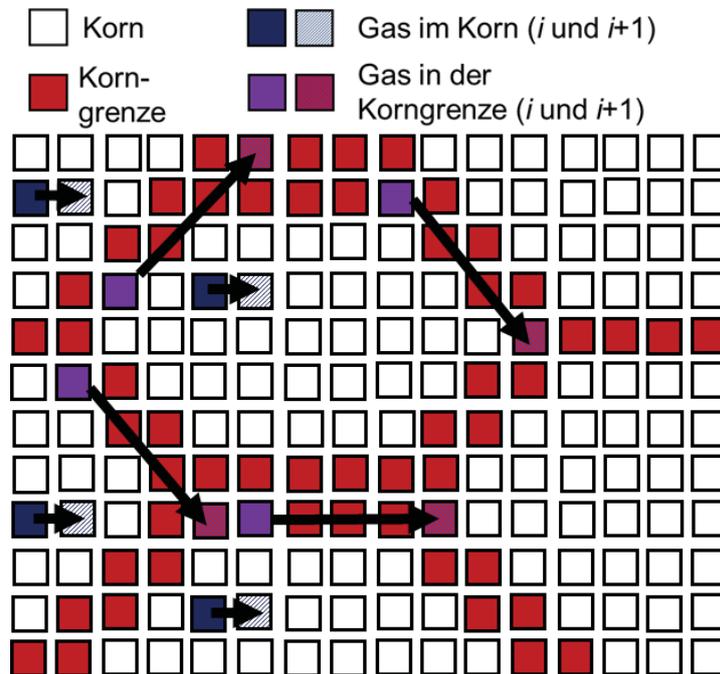
Eine sehr weitreichende Erweiterung des Modells erfolgt in der Einbeziehung von Korngrenzendiffusion. Dabei wird dem Grundgefüge eine Struktur in Form von Körnern zugewiesen, die durch wohldefinierte Bereiche, die Korngrenzen, voneinander getrennt sind. Im Bereich dieser Korngrenzen wird dann die CHOPARD/DROZ-Diffusion der Gasatome in dem Sinne angepasst, dass die Gasatome

1. eine Vorzugsrichtung entlang der Korngrenze bekommen, und sich
2. entlang dieser Korngrenze schneller bewegen als im Korn.

Abbildung 4.6 zeigt schematisch die Integration der Einbindung der Korngrenzendiffusion. Dem bisherigen Modell wird eine Korngrenzenstruktur in Form von regelmäßigen Hexagonen überlagert. Die Ränder dieser Hexagone stellen die Korngrenzen dar (rote Bereiche in Abbildung 4.6), die eine bestimmte Breite  $\delta$  mit  $\delta = 0,5$  nm besitzen. Entlang dieser Korngrenzen wird ein Diffusionskoeffizient  $D_{GB}$  angenommen, wobei der Diffusionskoeffizient entlang der Korngrenzen einen deutlich größeren Wert als im Korn hat, so dass die Bedingung

$$D \ll D_{GB} \tag{4.18}$$

mit  $D_{GB} \cong 100D <$  gilt.



**Abbildung 4.6:** Einbezug der Korngrenzendiffusion in das bestehende Modell: dem zellularen Automaten wird eine Kornstruktur in der Form regelmäßiger Hexagone überlagert. Innerhalb des Kornes und der Korngrenzen werden unterschiedliche Diffusionskoeffizienten angenommen: für die Diffusion im Korn wird  $D$  und in den Korngrenzen  $D_{GB}$  mit  $D \ll D_{GB}$  angenommen. Tritt das Gas aus dem Korn in eine Korngrenze, dann verändert es seine Bewegungsrichtung und diffundiert entlang der Korngrenzen.

Bei jedem Iterationsschritt wird nun überprüft, ob das diffundierende Reaktionsgas sich in einer Zelle befindet, die von einer Korngrenze überlagert wird. Sollte dieses zutreffen, dann wird an Stelle des bisherigen Diffusionskoeffizienten der Korngrenzendiffusionskoeffizient angenommen. Das Reaktionsgas verändert seine bisherige Bewegungsrichtung und diffundiert nun zunächst entlang der Korngrenze entsprechend der langen Pfeile in Abbildung 4.6. Mit Hilfe des Diffusionskoeffizienten  $D_{GB}$  werden nach Gleichung 4.15 die Wahrscheinlichkeiten  $p_{GB}$ ,  $p_{0,GB}$  und  $p_{2,GB}$  berechnet. Auf Grund der Bedingung aus Gleichung 4.18 ist die Wahrscheinlichkeit  $p_{0,GB}$  nun deutlich größer als  $p_0$ , so dass die Wahrscheinlichkeit, die Korngrenze zu verlassen, sehr gering wird: das Gas diffundiert auch weiterhin entlang der Korngrenze. Durch die Segregation in die Korngrenzen hinein können nun dort in Abhängigkeit der vorher definierten Transformationsregeln Ausscheidungen gebildet werden. Innerhalb des Kornes diffundiert das dort eindiffundierte Gas nun weiter nach Gleichung 4.15 (kleine Pfeile in Abbildung 4.6).

## 4.6 Implementierung der Simulationssoftware

Das hier beschriebene Modell wurde komplett in MATLAB 7, einer kommerziellen Software der Firma TheMathWorks, unter Verwendung der „MATLAB Symbolic Toolbox“ implementiert. Das in Kapitel 2.3.1 beschriebene zweidimensionale, quadratische Gitter mit  $d \times d$  Zellen wird in der Software durch quadratische Matrizen der Dimension  $d \times d$  realisiert. Im Keimbildungsmodell werden die Zustände des Automaten aus Kapitel 4.2 als Matrixelemente durch ganze Zahlen dargestellt (Inertmaterial 0, Aktives Element 1, Ausscheidung 2). Mit jedem Iterationsschritt ändern diese Matrixelemente in Abhängigkeit von den Transformationsregeln ihre Werte. Die Diffusion der Gaspartikel, die auf den Knotenpunkten des Gitters des Keimbildungsautomaten erfolgt, ist durch eine Matrix der Dimension  $d + 1 \times d + 1$  realisiert, damit alle Knotenpunkte der Keimbildungsmatrix erfasst sind. Durch eine geschickte Wahl der Laufparameter können nun die Matrizen miteinander verknüpft und der gekoppelte Automat realisiert werden.

Die Arbeitsweise von MATLAB ist primär für numerische Berechnungen auf Basis von Matrizen und Matrixoperationen konzipiert, und stellt eine sehr große Anzahl an bereits implementierten Matrixoperationen zur Verfügung. Diese Arbeitsweise wurde bei der Implementierung der Software ausgenutzt. Außerdem wird möglichst auf Funktionen zugegriffen, die von MATLAB selbst zur Verfügung gestellt werden, wie zum Beispiel die Funktionen `solve` zum Lösen des Gleichungssystems aus Gleichung 4.15 und `circshift` zur Realisierung der Rotationen der Diffusion nach CHOPARD und DROZ. Durch diese Maßnahmen wurde die Laufzeit der Software so weit wie möglich optimiert. Hinzu kommt, dass MATLAB sowohl von der Benutzeroberfläche als auch von der Softwareentwicklung her sehr anwenderfreundlich ist. Insbesondere die vordefinierten Funktionen für die graphische Ausgabe, sowie die einfache Möglichkeit der GUI (Graphic User Interface) - Programmierung, sprechen für die Verwendung von Matlab.

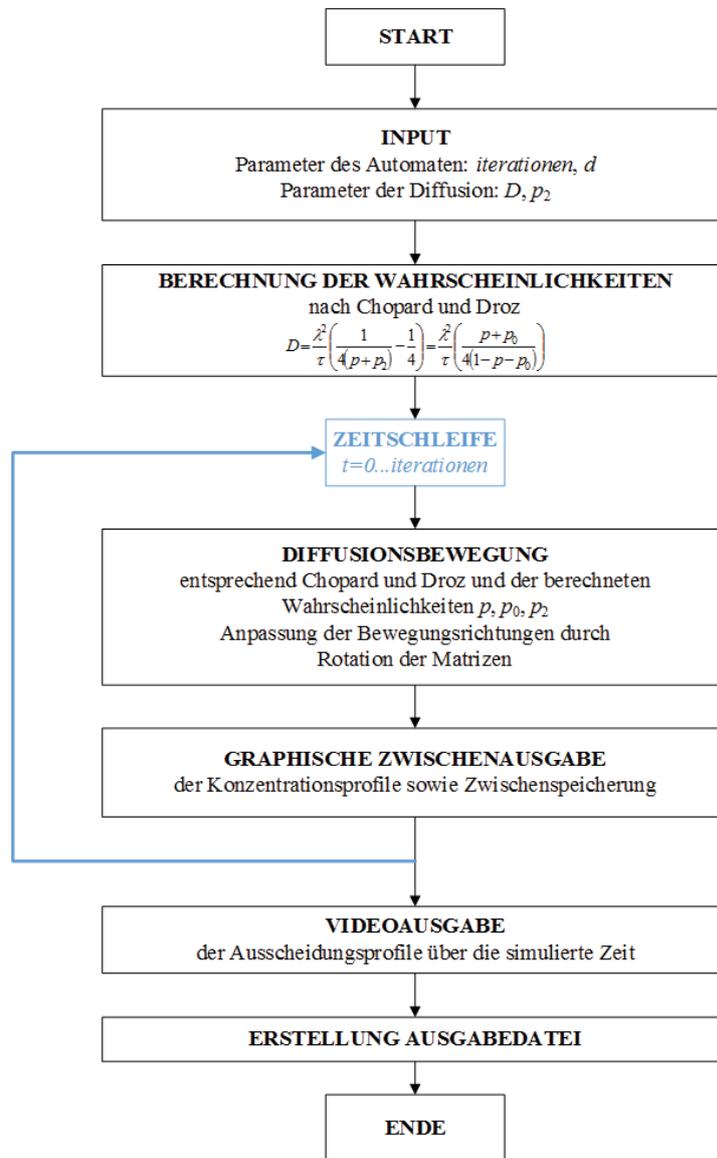
Im Folgenden wird die genaue Implementierung der einzelnen Modelle näher erläutert. Generell ist zur Implementierung zu sagen, dass der Quellcode nicht sequentiell in einem Programm abgearbeitet wird, sondern auf mehrere Unterprogramme aufgeteilt ist. Dieses Vorgehen hat zum Vorteil, dass der Quellcode durch kleine, funktional zusammenhängende Programmfragmente insgesamt deutlich übersichtlicher und leichter erweiterbar ist.

### 4.6.1 Implementierung des Diffusionsprozesses

Die Implementierung des Diffusionsprozesses nach CHOPARD und DROZ, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, ist aufgeteilt auf die folgenden Programmteile:

- `DiffusionChopardDroz.m`  
Eingabeprogramm, in dem die Simulationsparameter festgelegt und das Hauptprogramm aufgerufen wird.
- `CA.m`  
Hauptprogramm zur Bestimmung der Bewegungsrichtungen der Gasatome im nächsten Iterationsschritt entsprechend der in Abbildung 4.2 dargestellten Bewegungsrichtungen und Wahrscheinlichkeiten.
- `CA_Ps.m`  
Unterprogramm zur Bestimmung der Wahrscheinlichkeiten nach Abbildung 4.2 und Gleichung 4.15, sowie Festlegung der Parameter  $\lambda$  und  $\tau$  nach Gleichung 4.16.
- `CA_circshift.m`  
Hilfsfunktion zur Rotation der Hilfsmatrizen zur Beschreibung der Umlenkung der Gasatome.

Zusammenfassend ist der Programmablauf des Automaten zur Beschreibung des Diffusionsprozesses schematisch in Abbildung 4.7 dargestellt.



**Abbildung 4.7:** Algorithmus des Automaten zur Beschreibung des Diffusionsprozesses

Über den Aufruf

```
[P0_tmp, P_tmp] = CA_Ps(P2,nSteps,time,N,d);
```

wird aus dem Eingabeprogramm `DiffusionChopardDroz.m` das Unterprogramm `CA_Ps.m` aufgerufen. Die Übergabeparameter `P`, `nSteps`, `time`, `N` und `d` werden dabei entsprechend Tabelle 4.1 im Hauptprogramm definiert. An das Eingabeprogramm zurückgegeben werden die beiden berechneten Wahrscheinlichkeiten für die ballistische Bewegung `P0_tmp`, sowie für die  $90^\circ$

Reflexion P2\_tmp.

**Tabelle 4.1:** Übergabeparameter an das Unterprogramm CA\_Ps.m

Übergabeparameter	Beschreibung
P	Wahrscheinlichkeit für eine 180° Reflexion
nSteps	Anzahl der Iterationen
time	Simulierte Zeit in Sekunden
N	Anzahl der Zellen in $x$ - und $y$ -Richtung
d	Dimension des simulierten Gebiets in $x$ - und $y$ -Richtung in mm

Im Unterprogramm CA\_Ps.m erfolgt die Festlegung des Diffusionskoeffizienten, der Parameter  $\lambda$  und  $\tau$  nach Gleichung 4.16 sowie die Berechnung der verbliebenen Wahrscheinlichkeiten nach Gleichung 4.15. Dazu wird das aus Gleichung 4.15 resultierende Gleichungssystem mit der MATLAB-internen Lösungsfunktion für Gleichungssysteme `solve` durch den Aufruf

```
C2 = solve(lambda^2/tau*(1/(4*(P+P2))-1/4)-D,P);
```

für die Wahrscheinlichkeit P zur Beschreibung der 90° Reflexion gelöst. Die dritte verbliebene Wahrscheinlichkeit P0 für die ballistische Bewegung wird anschließend über Gleichung 4.1 mit  $P_0=1-P_2-(2*P)$  berechnet.

Die eigentliche Bewegung ist im Unterprogramm ca.m implementiert. Nach der Berechnung der Wahrscheinlichkeiten im Unterprogramm CA\_Ps.m und der Rückgabe der berechneten Wahrscheinlichkeiten an das Eingabeprogramm DiffusionChopardDroz.m wird von dort aus das Hauptprogramm ca.m über

```
ca(nSteps,N,P,P0,P2);
```

aufgerufen. Dort werden zunächst vier Hilfsmatrizen erstellt und mit Nullen gefüllt:

```
cells1 = zeros(N,N);
cells2 = zeros(N,N);
cells3 = zeros(N,N);
cells4 = zeros(N,N);
```

Mit Hilfe dieser 4 Matrizen wird die Bewegung der Gasatome beschrieben. Diese werden benötigt, da im zellularen Automaten nach Chopard und Droz jede Zelle über die von VON NEUMANN-Nachbarschaft generell aus 4 Richtungen erreicht werden kann, siehe Kapitel 4.1. In den einzelnen Matrizen werden die Gasatome aus unterschiedlichen Bewegungsrichtungen kommend („oben“, „unten“, „links“, „rechts“) abgespeichert: In `cells1` haben die Gasatome im letzten Iterationsschritt eine Bewegung nach unten durchgeführt, in `cells2` eine Bewegung nach rechts, in `cells3` eine Bewegung nach oben, sowie in `cells4` eine Bewegung nach links. Da zu Beginn noch keine Gasatome vorhanden sind, werden alle Matrizen mit 0 initialisiert.

Im Anschluss an die Initialisierung beginnt die Zeitschleife in Form einer `for`-Schleife über die im Hauptprogramm festgelegte Anzahl an Iterationen mit `for i=1:nSteps`. Alle Zeit- und Ortsschleifen, die im hier dokumentierten Quellcode implementiert sind, werden in dieser Art definiert.

Zu Beginn der Zeitschleife wird der linke Rand des zellularen Automaten, und somit die erste Spalte der Matrix, als Oberfläche des simulierten Gebiets definiert. Dafür werden eine definierte Anzahl an Zellen in der erste Zeile zufallsbasiert über

```
cells2(:,1) = rand(N,1);  
cells2 = cells2>=0.98;
```

mit dem Zahlenwert 1 belegt, in diesem Beispiel handelt es sich dabei um genau 2 % der Zellen. Mit jedem Iterationsschritt wird somit das Reaktionsgas an der Oberfläche aufgefüllt.

Im Folgenden wird nun entschieden, in welche Richtung sich die jeweiligen Gasatome im nächsten Iterationsschritt bewegen. Dabei wird für jeden Eintrag in den Hilfsmatrizen an Hand der berechneten Wahrscheinlichkeiten entschieden, in welche Zelle es sich im nächsten Iterationsschritt bewegt. Auch dieses geschieht wieder mit Hilfe von Zufallszahlen über einen Aufruf wie z.B.

```
tmp = (cells1.*rand(N))>P2;  
cells1 = cells1-tmp;
```

bei dem die 180° Reflexion eines Gasatoms berechnet wird. Analog erfolgen die Überprüfungen aller Zellen in den Hilfsmatrizen. Gleichzeitig werden die Gasatome entsprechend ihrer Bewegungsrichtung in die entsprechenden Matrizen aufgeteilt, so dass über den Aufruf des Unterprogramms `CA_circshift.m` über

```
cells1 = CA_circshift(cells1,1,0,N);
```

die Bewegung des Gasatoms durchgeführt wird. Übergeben werden die jeweilige Hilfsmatrix, die entsprechende Bewegungsrichtung in  $y$ - und  $x$ -Richtung sowie die Anzahl der Zellen in jede Richtung. Hier wird die MATLAB-interne Funktion `circshift(cells, [y, x])` aufgerufen, mit der Vektoren und Matrizen in eine Richtung verschoben werden können. Im dargestellten Beispiel erfolgt eine Verschiebung der Matrix in positive  $y$ -Richtung und somit insgesamt nach unten. Analog werden die anderen Bewegungsrichtungen realisiert.

Zur Darstellung aller Gasatome werden nun die einzelnen Hilfsmatrizen summiert mit

```
plot_cells = cells1(:,:)+cells2(:,:)+cells3(:,:)+cells4(:,:);
```

und anschließend in jedem Iterationsschritt graphisch dargestellt über

```
imagesc(plot_cells);
```

Nach der graphischen Darstellung endet der Zeitschritt. Wenn die maximale Anzahl an Iterationsschritten erreicht ist, wird aus den jeweiligen Einzelbildern ein Video erstellt und das Programm wird beendet. Ansonsten wird mit dem nächsten Zeitschritt fortgefahren. Neben der graphischen Ausgabe können außerdem Konzentrationsprofile erstellt werden, indem die vorhandenen Gasatome über jede Zeile aufsummiert werden. Das daraus resultierende Konzentrationsprofil kann nun außerdem mit der analytischen Lösung verglichen werden.

#### 4.6.2 Implementierung des gekoppelten zellularen Automaten unter Einbeziehung der Senkendiffusion

Die Implementierung des gekoppelten Automaten ist sehr viel umfangreicher als die soeben beschriebene Implementierung des Diffusionsprozesses. Der gekoppelte Automat umfasst das Diffusionsmodell sowie das Keimbildungsmodell wie in Kapitel 4.3 beschrieben und berücksichtigt außerdem die Senkendiffusion nach Kapitel 4.4. Insgesamt besteht die Simulationssoftware des betrachteten Automaten aus den folgenden Programmteilen:

- `CA_RC21.m`

Eingabeprogramm, in dem die Simulationsparameter festgelegt und die Unterprogramme aufgerufen werden.

- `CA_nucleation.m`

Hauptprogramm, in dem das Keimbildungsmodell und der Diffusionsprozess implementiert sind.

- `CA_Ps.m`

Unterprogramm zur Bestimmung der Wahrscheinlichkeiten nach Abbildung 4.2 und Gleichung 4.15, sowie Festlegung der Parameter  $\lambda$  und  $\tau$  nach Gleichung 4.16.
- `CA_init_matrix.m`

Hilfsfunktion zur Initialisierung des zellularen Automaten mit den Zuständen I und A entsprechend der vorgegebenen Konzentration für das aktive Element, siehe Abbildung 4.3a).
- `CA_get_A_Nodes.m`

Hilfsfunktion zur Identifizierung des Zustands A im zellularen Automaten und Abspeicherung der entsprechenden Koordinaten in einem Array.
- `CA_get_nodes.m`

Hilfsfunktion zur Identifizierung der Gasatome in den Knotenpunkten des zellularen Automaten.
- `CA_remove_N.m`

Hilfsfunktion zur Entfernung eines Gasatoms entsprechend der Transformationsregeln nach Kapitel 4.2, siehe Abbildung 4.3b).
- `CA_get_AN_Nodes.m`

Hilfsfunktion zur Identifizierung des Zustands AN im zellularen Automaten und Abspeicherung der entsprechenden Koordinaten in einem Array.
- `CA_checkneighbor.m`

Unterprogramm zur Überprüfung des Auftretens des Zustands AN in der MOORE-Nachbarschaft im zellularen Automaten.
- `CA_moveAleft.m`

Hilfsfunktion zur Verschiebung des Zustands A in Richtung der Oberfläche nach links.
- `CA_diffA.m`

Unterprogramm zur Beschreibung der Senkendiffusion nach Kapitel 4.4.
- `CA_draw_automat.m`

Hilfsfunktion zum Darstellen der Ausscheidungsprofile des zellularen Automaten entsprechend der vorgenommenen Skalierung.

- `CA_circshift.m`

Hilfsfunktion zur Rotation der Hilfsmatrizen zur Beschreibung der Umlenkung der Gasatome.

- `CA_getPenetrationDepth.m`

Unterprogramm zur Bestimmung der Eindringtiefe  $\xi$ .

Da die Implementierung sehr umfangreich ist, wird die Dokumentation des Quellcodes im Folgenden auf das Wesentliche beschränkt. Wie im Falle der Implementierung des Diffusionsprozesses werden auch hier sämtliche Parameter vorab festgelegt. Dieses erfolgt im Eingabeprogramm `CA_RC21.m` über den Aufruf

```
cells2 = CA_nucleation(run,nSteps,N,d,time,amount_gas,
                    amount_A,T,PT,AUTOMATIK_PLOT,P_tmp, stepsleft,stepsleft2)
```

wird das Hauptprogramm `CA_nucleation.m` aufgerufen. Die einzelnen Parameter sind dabei entsprechend Tabelle 4.2 definiert.

**Tabelle 4.2:** Übergabeparameter an das Hauptprogramm `CA_nucleation.m`

Übergabeparameter	Beschreibung
<code>P_temp</code>	Wahrscheinlichkeit für eine 180° Reflexion
<code>nSteps</code>	Anzahl der Iterationen
<code>time</code>	Simulierte Zeit in Sekunden
<code>N</code>	Anzahl der Zellen in $x$ - und $y$ -Richtung
<code>d</code>	Dimension des simulierten Gebiets in $x$ - und $y$ -Richtung in mm
<code>run</code>	Name des simulierten Parametersatzes
<code>amount_gas</code>	Festlegung der Gaskonzentration
<code>amount_A</code>	Festlegung der Konzentration des aktiven Elements
<code>T</code>	Temperatur in ° C
<code>PT</code>	Zerfallswahrscheinlichkeit des Keimbildungsmodells
<code>AUTOMATIK_PLOT</code>	Parameter für die Zwischenspeicherung der einzelnen Profile
<code>stepsleft</code>	Parameter für Bewegung des aktiven Elements nach links
<code>stepsleft2</code>	Parameter für die Senkendiffusion

Im Hauptprogramm wird zunächst eine Ausgabedatei über

```
fd = fopen([pfad 'properties.txt'], 'w');
```

erzeugt und die Simulationsparameter abgespeichert. Im vorher festgelegten Dateipfad werden sowohl die berechneten Ausscheidungsprofile als auch die Ausgabedateien abgespeichert.

Im nächsten Schritt werden Vorbereitungen für die Implementierung des Keimbildungsmodells getroffen. Zunächst erfolgt die Definition symbolischer Matrizen zur Beschreibung des Gitters des zellularen Automaten. Symbolische Variablen stellen in MATLAB einen eigenen Datentyp dar, der für symbolische Berechnungen optimiert ist: die Variablen müssen nicht mehr mit Werten belegt werden, sondern man kann Operationen auf den Variablen selbst ausführen. Die Verwendung dieses Datentyps setzt die „MATLAB Symbolic Toolbox“ voraus. Im hier implementierten Quellcode werden drei symbolische Variablen definiert mit

```
syms AN_w_n;  
syms AN_w;  
syms AN_stern;
```

die jeweils die drei möglichen Belegungen der Nachbarschaftszellen nach Abbildung 4.3c) wiedergeben: AN\_stern repräsentiert den Fall mit komplett gefüllter VON NEUMANN-Nachbarschaft (Abbildung 4.3c) oben), AN\_w\_n steht für den Fall, dass mehr als  $l$  der Nachbarn in der MOORE-Nachbarschaft den Zustand AN besitzen und zusammen mindestens einen kompakten, quadratischen  $4er$  Block formen (Abbildung 4.3c) mitte), und AN\_w für alle anderen Fälle (Abbildung 4.3c) unten). Die Übergangsregel für den letzten Fall wird über

```
Np = 3;  
PTI = P^(1/Np);
```

definiert. Nun erfolgt der bereits bekannte Aufruf aus dem Diffusionsmodell zur Bestimmung der Wahrscheinlichkeiten nach Gleichung 4.15 für die Bewegung der Gasatome mit

```
[P0_tmp, P2_tmp] = CA_Ps(P_tmp, arg, amount_gas, T, N);
```

Zur Initialisierung des zellularen Automaten mit den Zuständen I und A entsprechend der vorgegebenen Konzentration für das aktive Element entsprechend Abbildung 4.3a) wird die Hilfsfunktion CA\_init\_matrix.m aufgerufen über

```
[cells1, nodes2] = CA_init_matrix(N, amount_A);
```

Hier werden neben der Belegung mit den Zuständen I und A in der Matrix `cells1` auch die Knotenpunkte des Gitters für die Diffusion der Gasatome initialisiert und in `nodes` abgespeichert. Befindet sich in der entsprechenden Zelle im zellularen Automaten der Zustand I, dann wird in der Matrix eine 0 abgespeichert. Der Zustand A wird durch den Eintrag 1 realisiert. Nach den Initialisierungen beginnt nun die Zeitschleife mit `for iteration=1:steps`, in der sowohl das Keimbildungsmodell als auch der Diffusionsprozess realisiert sind. Zuerst erfolgt nun die Umwandlung des aktiven Elements in eine Ausscheidung entsprechend Abbildung 4.3b). Dafür werden über den Aufruf

```
a = CA_get_A_Nodes(cells1,iteration,N);
```

zunächst die Koordinaten aller im zellularen Automaten vorhandener Zellen mit dem Zustand A in der Hilfsvariable `a` abgespeichert. Die Umwandlung von einem aktiven Element in eine Ausscheidung erfolgt im folgenden Programmausschnitt:

```
if length(a) > 2
    for i=1:length(a)
        y = a(i,1);
        x = a(i,2);
        b = CA_get_nodes(y,x,nodes2);
        if max(max(b)) > 0
            cells2(y,x) = 2;
            nodes2(y:y+1, x:x+1) = CA_remove_N(b);
        end
    end
end
```

Sofern sich der Zustand A im zellularen Automaten befindet, werden aus dem Hilfsarray `a` in einer Schleife die Koordinaten einer solchen Zelle herausgelesen mit `y = a(i,1)` und `x = a(i,2)`. Durch Aufruf der Hilfsfunktion `CA_get_nodes.m` wird nun überprüft, ob sich in einem der an die Zelle angrenzenden Knotenpunkte ein Gasatom befindet. In diesem Fall wird in der entsprechenden Zelle im Array `cells2` eine 2 eingetragen - der Zustand wird von A zu AN geändert - und eines der Gasatome wird über die Hilfsfunktion `CA_remove_N` entfernt. Dann wird mit dem nächsten Eintrag im Hilfsarray `a` fortgefahren. Nachdem alle Einträge abgearbeitet sind, ist die Umwandlung des Zustands von A nach AN für diesen Iterationsschritt abgeschlossen. Im nächsten Schritt wird nun der Zerfall des Zustands AN in A implementiert. Dafür werden wieder die Koordinaten der mit dem Zustand AN belegten Zellen über den Aufruf

```
AN = CA_get_AN_Nodes(cells2,iteration,N);
```

im Hilfsarray AN abgespeichert. Mit Hilfe der Hilfsfunktion CA\_checkneighbor über

```
[AN_w_n, AN_w, AN_stern] = CA_checkneighbor(AN,cells2);
```

wird nun für jede Zelle im zellularen Automaten die Nachbarschaft überprüft entsprechend der in Abbildung 4.3c) dargestellten Situationen und in den jeweiligen symbolischen Matrizen abgespeichert. Nun werden die entsprechenden Transformationsregeln angewendet. Sind alle Zellen in der VON NEUMANN-Nachbarschaft mit dem Zustand AN belegt, dann ändert sich an dem Zustand nichts (siehe Abbildung 4.3c) oben). Für den Fall, dass mehr als  $l$  der Nachbarn in der MOORE-Nachbarschaft den Zustand AN besitzen und zusammen mindestens einen kompakten, quadratischen 4er Block formen (Abbildung 4.3c) mitte), wird der Zustand mit der Wahrscheinlichkeit  $p_T$ , hier realisiert über PT, wieder in den Zustand A überführt:

```
for i=1:length(AN_w_n);
    if rand() < PT
        cells2(double(AN_w_n(i,1)), double(AN_w_n(i,2))) = 1;
    end
end
```

Entsprechend Abbildung 4.3c) unten erfolgt in allen anderen Fällen eine Umwandlung des Zustands AN in A mit der Wahrscheinlichkeit  $p_{TI}$ , hier realisiert über PTI:

```
for i=1:length(AN_w);
    if rand() < PTI
        cells2(double(AN_w(i,1)), double(AN_w(i,2))) = 1;
    end
end
```

Nach diesen Überprüfungen ist die Implementierung des Keimbildungsmodells abgeschlossen. Im Anschluss daran erfolgt die Realisierung der Diffusionsprozesse für das aktive Element und das Reaktionsgas. Zunächst erfolgt die Diffusion des aktiven Elements, also aller Zellen mit dem Zustand A. Ist der jeweilige Iterationsschritt ganzzahlig durch `stepsleft` teilbar (für `stepsleft=5` wäre das bei den Iterationen 5, 10, 15, 20, ... der Fall), dann bewegt sich das aktive Element um eine Zelle nach links zur Oberfläche hin. Dafür wird die Unterfunktion CA\_moveAleft aufgerufen:

```
if mod(iteration,stepsleft)== 0
    cells2 = CA_moveAleft(cells2);
end
```

Parallel zur Bewegung des aktiven Elements wird die letzte Spalte zufallsbasiert wieder entsprechend der eingestellten Konzentration des aktiven Elements initialisiert. Ist der jeweilige Iterationsschritt ganzzahlig durch `stepsleft2` teilbar, dann erfolgen zusätzlich die Überprüfungen der Senkendiffusion, die eine Bewegung des aktiven Elements in Richtung einer Ausscheidung zur Folge hat entsprechend Kapitel 4.4. Realisiert wird dieses über das Unterprogramm `CA_diffA.m` über

```
if mod(iteration,stepsleft2)== 0
    cells2 = CA_diffA(cells2);
end
```

Nachdem die Bewegung des aktiven Elements abgeschlossen ist, wird das aktuelle Ausscheidungsprofil über die Hilfsfunktion `CA_draw_automat` erstellt, abgespeichert und für die Videoerstellung in `M` aufgenommen. `f1` steht für die entsprechende Figur, in der die Ausscheidungsprofile dargestellt sind:

```
f1 = figure(1);
CA_draw_automat(f1,'Legende',cells2);
saveas(f1,[pfad name],'fig');
M(iteration)=getframe(f1);
```

Im Anschluss an die Abspeicherung der Ausscheidungsprofile erfolgt die Diffusion des Reaktionsgases über die Hilfsfunktion `CA_circshift.m` und die Wahrscheinlichkeiten nach Gleichung 4.15, wie bereits in Kapitel 4.6.1 beschrieben. Auch die Diffusionsprofile werden analog zu den Ausscheidungsprofilen abgespeichert.

Zuletzt wird nun in diesem Iterationsschritt die aktuelle Ausscheidungstiefe bestimmt sowie Konzentrationsprofile erstellt. Die Konzentrationsprofile erhält man durch spaltenweise Bestimmung, Aufsummierung und Normierung der Zustände AN über

```
AN_conc = cells2>=2;
y_AN = sum(AN_conc);
```

sowie der Zustände A über

```
A_conc = cells2==1;  
y_A = sum(A_conc);
```

Die entsprechenden Werte können nun mit der MATLAB-internen Funktion `plot` graphisch dargestellt und ebenfalls abgespeichert werden. Aus den Konzentrationsprofilen heraus wird die Eindringtiefe über die Hilfsfunktion `CA_getPenetrationDepth.m` als die Zelle bestimmt, in der das aktive Element erstmalig einen Wert von 1 % erreicht.

An dieser Stelle endet die Zeitschleife. Wenn die maximale Anzahl an Iterationsschritten erreicht ist, wird aus den jeweiligen Einzelbildern ein Video erstellt und das Programm wird beendet. Ansonsten wird mit dem nächsten Zeitschritt fortgefahren.

Zusammengefasst ist der Programmablauf des gekoppelten Automaten unter Berücksichtigung der Senkendiffusion (ohne Korngrenzendiffusion) schematisch in Abbildung 4.8 dargestellt.

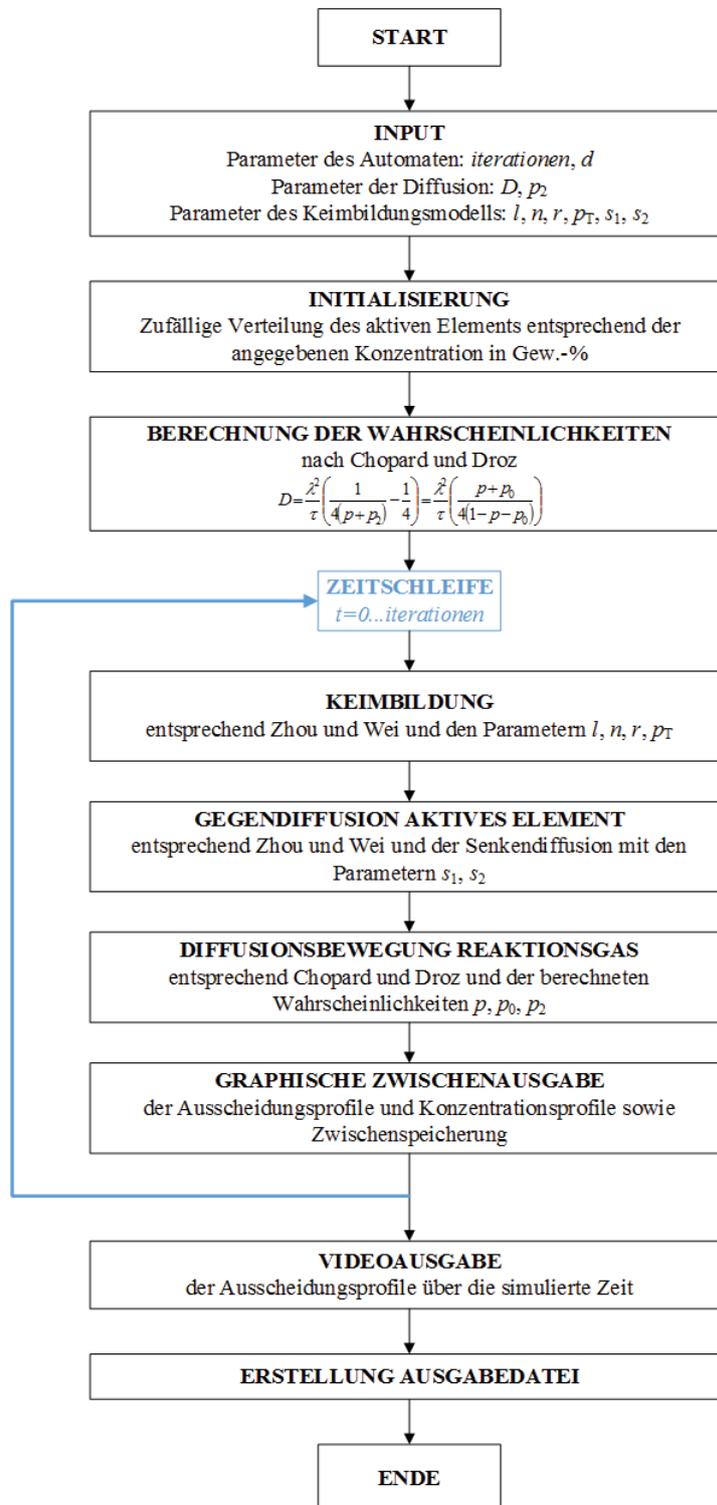


Abbildung 4.8: Algorithmus des gekoppelten Automaten

Bevor in Kapitel 4.6.3 mit der Implementierung des Korngefüges fortgefahren wird, soll an dieser Stelle noch kurz auf die Implementierung der Senkendiffusion eingegangen werden. Diese ist in dem Unterprogramm `CA_diffA.m` realisiert. Zunächst wird der Radius  $n$ , hier  $N$ , um das diffundierende aktive Element festgelegt, in dem nach möglichen Zellen im Zustand AN gesucht wird. Wie auch im Keimbildungsmodell werden nun in einem Array  $m$  die Zellen mit ihren Koordinaten abgespeichert, die sich im Zustand AN befinden. Im Anschluss daran wird nun für jede Zelle im Zustand A geprüft, ob sich im festgelegten Radius eine stabile Ausscheidung befindet, die sich per Definition aus mehreren Zellen mit dem Zustand AN zusammensetzt. Im Modell wird dieses über den Parameter  $g_n$  realisiert, siehe Kapitel 4.4. Sollte sich eine solche Ausscheidung im Radius  $n$  befinden, dann bewegt sich das aktive Element nicht zur Oberfläche hin, sondern wird in Richtung der Ausscheidung abgelenkt. Dazu wird zunächst bestimmt, in welcher Richtung sich die Ausscheidung befindet. Im folgenden Beispiel wird überprüft, ob diese sich im linken, oberen Bereich des aktiven Elements befindet:

```
m_ol = m(y-(N-1):y,x-(N-1):x);
sum_ol = sum(sum((m_ol ==2)));
direction = 1;
```

Zunächst wird in der Variable `m_ol` abgespeichert, wo sich genau im Radius  $N$  Zellen mit dem Zustand AN befinden. Anschließend wird die Anzahl der belegten Zellen über Aufsummierung bestimmt und in der Variablen `sum_ol` abgespeichert. Zunächst wird nun die Variable `direction` mit dem Wert 1 belegt. Sollte sich in einer anderen Richtung eine größere Ausscheidung befinden, dann wird dieser Wert angepasst. Dieses wird im folgenden Beispiel für den rechten, oberen Bereich überprüft:

```
m_or =m(y-(nachbarschaft-1):y,x:(x+nachbarschaft-1));
sum_or = sum(sum((m_or ==2)));
if sum_or > sum_ol
    direction = 2;
end
```

Hier ist der Quellcode um eine weitere `if`-Schleife erweitert worden. Ist die Ausscheidung in diesem Bereich größer als die im linken oberen Bereich, dann wird der Wert der Variable `direction` angepasst. Analog werden die anderen möglichen Bewegungsrichtungen überprüft.

Nachdem so die Bewegungsrichtung bestimmt wurde, erfolgt nun die Implementierung der jeweiligen Bewegungsrichtung. Folgendes Beispiel beschreibt wieder die Bewegung mit `direction=1`

in die linke, obere Zelle. In der Matrix `m_tmp` werden dabei die Zustände nach der Bewegung abgespeichert:

```
if direction == 1
    if m_tmp(y-1,x-1) == 0
        m_tmp(y-1,x-1) = 1;
    else
        m_tmp(y,x) = 1;
    end
end
```

Wenn diese Zelle den Zustand I hat, dann bewegt sich das aktive Element in diese Richtung, indem in der Zelle mit den Koordinaten `m_tmp(y-1,x-1)` der Zustand I in den Zustand A wechselt. Sollte die Zelle bereits den Zustand A haben, dann bewegt sich das aktive Element nicht. Analog werden alle Bewegungsrichtungen definiert. Nachdem so für alle aktiven Elemente die Bewegungsrichtung bestimmt wurde, ist das Unterprogramm abgeschlossen und es wird mit dem Hauptprogramm fortgefahren.

### 4.6.3 Einbeziehung des Korngefüges

Zur Berücksichtigung der Korngrenzendiffusion nach Kapitel 4.5 wird das bisherige Modell um ein Korngefüge erweitert. Dieses Korngefüge kann generell jegliche Struktur annehmen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Gefüge in Form regelmäßiger Hexagone realisiert. Diese Hexagonstruktur wird im Unterprogramm `hexagon.m` implementiert. Zunächst wird über die Parameter `size_hexa` und `number_hexa` Größe (in Zellen) und Anzahl der Hexagone festgelegt. Anschließend wird über geometrische Funktionen die Hexagonstruktur zusammen gesetzt und an das Hauptprogramm zurückgegeben.

Zur Berücksichtigung der Korngrenzendiffusion wird außerdem die bereits bekannte Unterfunktion `CA_circshift.m` angepasst, da nun auch die Hexagonstruktur mit übergeben wird:

```
nodes_temp1 = CA_circshift(nodes1,1,0,N+1,HEXAGON);
```

Hier werden nun zunächst die Knoten gesucht, die sich innerhalb des überlagerten Korngefüges befinden und in denen sich Gasatome befinden. Nachdem diese Knoten identifiziert sind wird das Gasatom mit den nach CHOPARD und DROZ berechneten Wahrscheinlichkeiten für den Diffusionskoeffizienten in der Korngrenze bewegt. Diese wurden vorher über einen erneuten Aufruf

des Unterprogramms CA\_Ps.m berechnet. An Hand dieser neuen Werte bewegt sich das Gasatom nun diagonal entlang der Korngrenze. Außerdem wird überprüft, ob sich das Gasatom nach der Bewegung noch in der Korngrenze befindet. Wenn es die Korngrenze während der Bewegung verlässt, dann wird es wieder eine Zelle in Richtung der Korngrenze verschoben.

## Kapitel 5

# Simulationsergebnisse

Das in Kapitel 4 vorgestellte Modell zur Beschreibung von diffusionskontrollierten Ausscheidungsprozessen wird im Folgenden anhand von Parameterstudien an einfachen Nickelbasis-Modelllegierungen in Kapitel 5.2 verifiziert und im Anschluss daran in Kapitel 5.3 auf unterschiedliche reale Szenarien angewendet. Als Anwendungsbeispiele dienen hierbei die Bildung von TiN in einer NiCr20Ti2-Modelllegierung, die Bildung von MnO in Advanced High Strength Steel, sowie die Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entlang von Korngrenzen in Alloy 625Si.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Keimbildungsmodell auf Basis der Arbeiten von ZHOU und WEI [96,97] verwendet, siehe Kapitel 4.2. Dieses Modell wurde kontinuierlich weiterentwickelt, so dass sich unterschiedliche Versionen identifizieren lassen:

**Version 1:** Keimbildungsmodell nach ZHOU und WEI mit einfacher ballistischer Bewegung des Reaktionsgases von der Oberfläche in das Material hinein, sowie einfacher ballistischer Bewegung des aktiven Elements zur Oberfläche hin.

**Version 2:** Keimbildungsmodell nach ZHOU und WEI mit Bewegung des Reaktionsgases nach Chopard und Droz sowie einfacher ballistischer Bewegung des aktiven Elements zur Oberfläche hin.

**Version 3:** Keimbildungsmodell nach ZHOU und WEI mit Bewegung des Reaktionsgases nach CHOPARD und DROZ sowie Bewegung des aktiven Elements zur Oberfläche hin mit gleichzeitiger Berücksichtigung der Senkendiffusion.

**Version 4:** Keimbildungsmodell nach ZHOU und WEI mit einfacher ballistischer Bewegung des Reaktionsgases von der Oberfläche in das Material hinein, sowie einfacher ballistischer Bewegung des aktiven Elements zur Oberfläche hin und Betrachtung der Korngrenzendiffusion.

Gemeinsam haben diese Versionen das in Kapitel 4.2 beschriebene Prinzip zur Bildung und zum Zerfall von Ausscheidungen, das in allen Versionen identisch ist. Im Folgenden werden die Simulationsergebnisse der einzelnen Versionen in Abhängigkeit von den eingestellten Simulationsparameter dargestellt.

## 5.1 Überprüfung von Funktionsweise und Implementierung des Modells

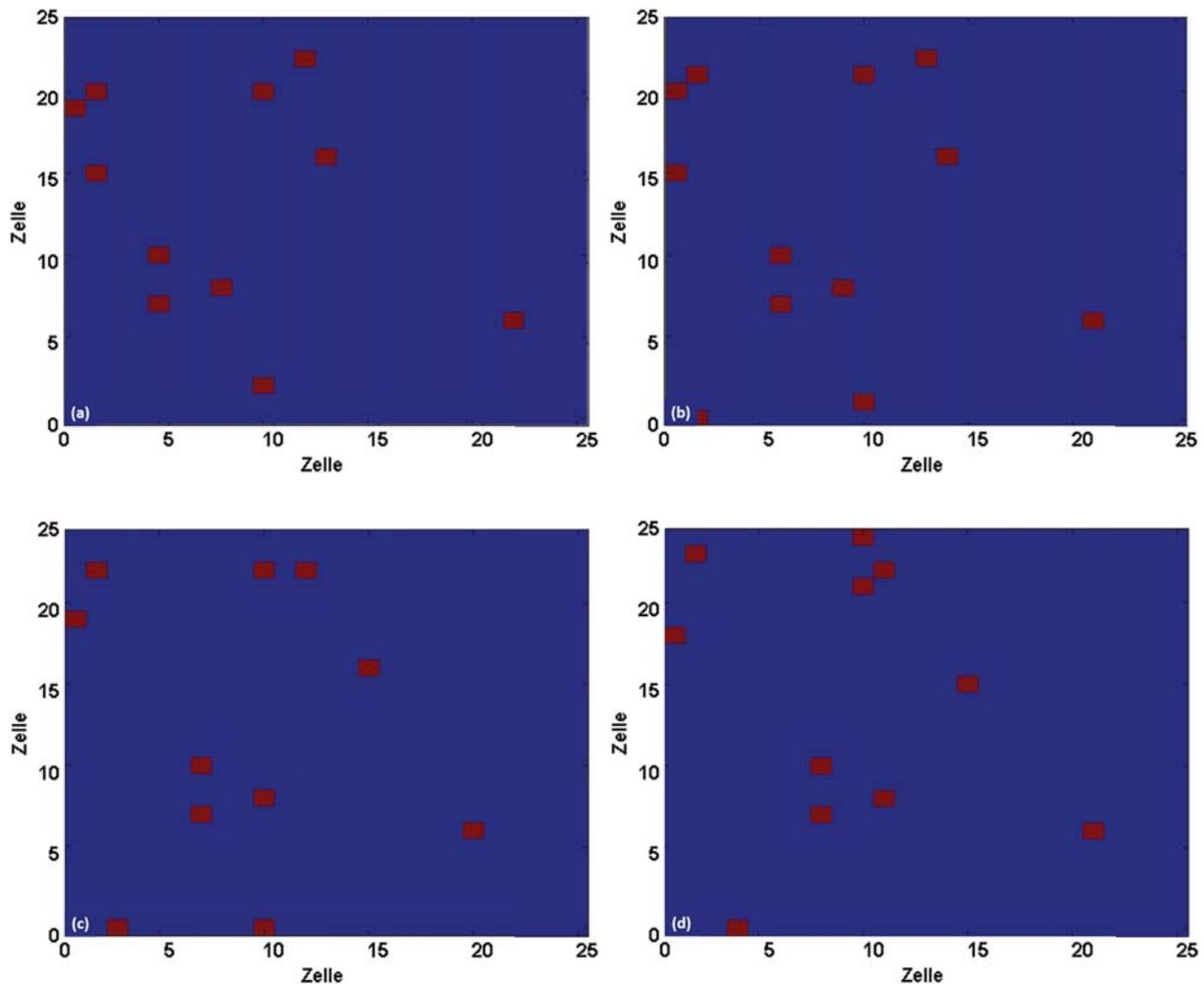
Bevor die Simulationsergebnisse anhand von Verifikations- und Anwendungsbeispielen getestet werden, erfolgt eine Überprüfung der Funktionsweise und der Implementierung des entwickelten Modells. Zu diesem Zweck wird die Entwicklung eines kleinen zellularen Automaten verfolgt. Die Überprüfung wird im Folgenden für

- das Modell der Diffusion,
- das Keimbildungsmodell, sowie für
- das Modell der Senkendiffusion

durchgeführt.

### 5.1.1 Diffusion

Zur Überprüfung der Funktionsweise des zellularen Automaten zur Beschreibung der Diffusion nach CHOPARD und DROZ [106], siehe Kapitel 4.1, wird eine Simulation mit einem kleinen Automaten mit 25x25 Zellen durchgeführt. Der Fokus liegt bei dieser Simulation nicht auf dem Erstellen eines korrekten Diffusionsprofils, sondern in der Überprüfung der Wahrscheinlichkeiten und den daraus resultierenden Bewegungsänderungen entsprechend Abbildung 4.2 und Gleichung 4.15. Durch die Annahme eines kleinen Automaten kann die Bewegung der einzelnen Partikel verfolgt und ausgewertet werden. Abbildung 5.1 zeigt das Diffusionsprofil in einer Sequenz aus vier aufeinanderfolgenden Iterationen.



**Abbildung 5.1:** Diffusionsprofile nach CHOPARD und DROZ [106] als Sequenz von vier aufeinanderfolgenden Iterationen.

Die dargestellte Sequenz zeigt, dass sich die Partikel in alle Richtungen bewegen und dabei ihre jeweilige Richtung auch ändern können. Außerdem bewegen sich die Teilchen vornehmlich in ihre ursprüngliche Richtung weiter und werden nur selten abgelenkt. Ferner erkennt man in den Bildern c) und d) die Annahme der periodischen Randbedingung für den oberen und unteren Rand: zunächst bewegt sich das Teilchen nach unten in Richtung Rand und erscheint dann im nächsten Iterationsschritt am oberen Rand des Simulationsgebietes.

Insgesamt lässt sich somit sagen, dass die Diffusion nach dem Modell aus Kapitel 4.1 korrekt implementiert wurde und so funktioniert wie erwartet.

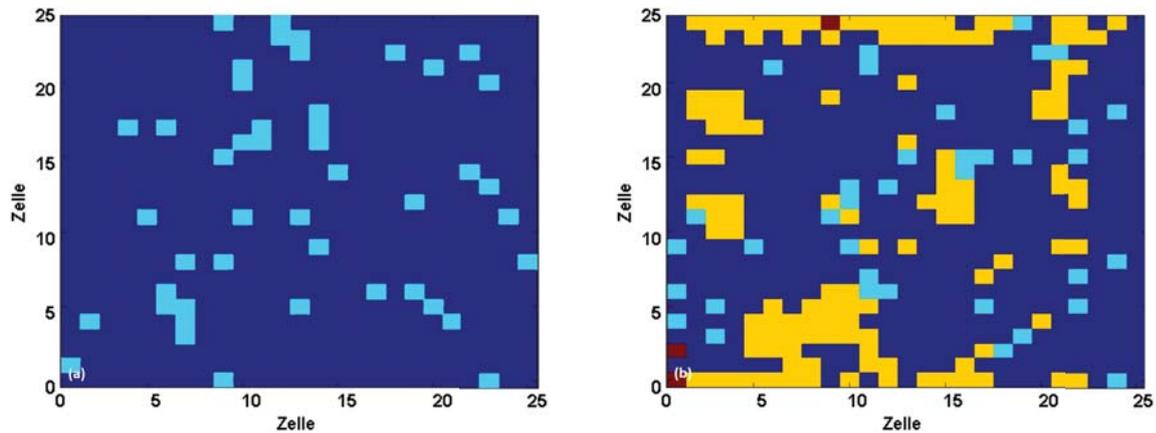
### 5.1.2 Keimbildung und -wachstum

Zur Überprüfung des Keimbildungsmodells wird ebenfalls ein kleiner zellulärer Automat mit 25x25 Zellen für 1000 Iterationen verfolgt. Dabei können die in Kapitel 4.2 beschriebenen Regeln nach ZHOU und WEI [96, 97] genau verfolgt und ausgewertet werden. Die so ermittelten Ausscheidungsprofile sind in den Abbildungen 5.2 bis 5.6 zusammengefasst. In diesen Beispielen sind die betrachteten interessanten Gebiete markiert. Tabelle 5.1 gibt eine Übersicht über die verwendete Farbgebung der Ausscheidungsprofile. Diese Farbgebung wird für alle simulierten Ausscheidungsprofile der Kapitel 5 und 6 verwendet. Auf die Diffusion wird nicht mehr gesondert eingegangen, da deren Funktionsweise bereits im vorherigen Kapitel betrachtet wurde.

**Tabelle 5.1:** Farbgebung der simulierten Ausscheidungsprofile

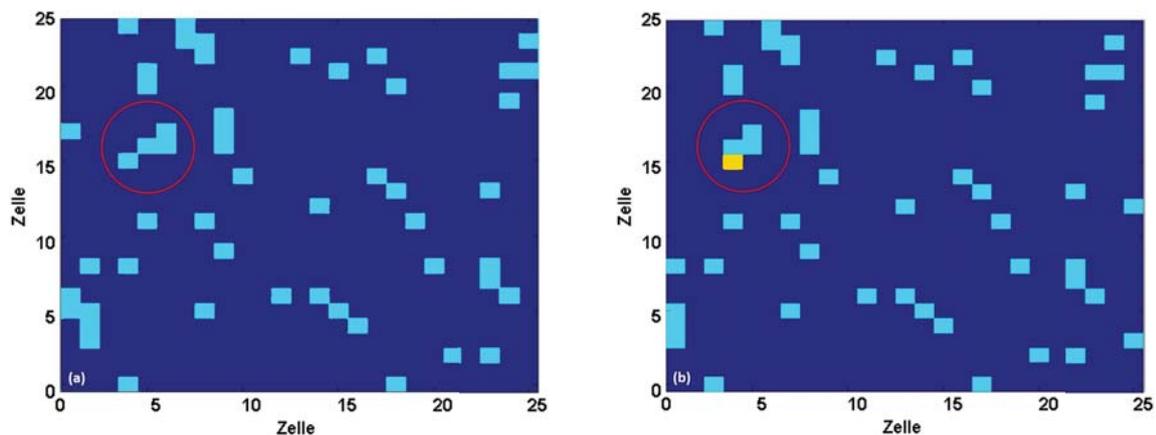
Farbe	Zustand	Bedeutung	Beispiel
dunkelblau	I	Matrix	Ni-Basis, Fe-Basis
hellblau	A	aktives Element	Ti, Al, Cr, Mn
gelb	AN	Ausscheidung	TiN, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnO
rot	AN	Ausscheidung	doppelt belegte Zelle

Für die Simulation wurde eine Zerfallswahrscheinlichkeit von  $p_T = 0,01$  %, ein Nachbarschaftsfaktor von  $l = 3$ , ein Exponent von  $r = 3$ , sowie ein Massenanteil des aktiven Elements von 7 % angenommen. Das aktive Element bewegt sich mit jedem Iterationsschritt zur Oberfläche hin. Abbildung 5.2 zeigt sowohl den ersten als auch den letzten Schritt der durchgeführten Simulation.



**Abbildung 5.2:** Ausscheidungsprofile nach dem Modell von ZHOU und WEI [96, 97], (a) Initialisierung des zellularen Automaten, (b) Zustand nach 1000 Iterationen.

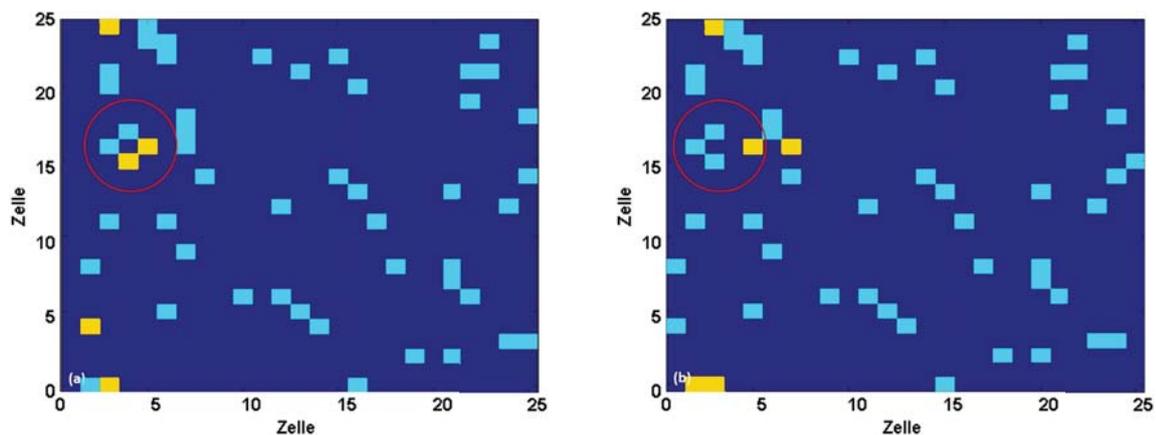
Im linken Bild ist die Initialisierungsphase des zellularen Automaten dargestellt. Zu diesem Zeitpunkt treten nur die Zustände I und A auf, vgl. Abbildung 4.3a). Das rechte Bild gibt den Zustand des zellularen Automaten nach 1000 Iterationen wieder. Hierbei treten nun die Zustände I, A und AN auf. Außerdem ist klar ersichtlich, dass sich wie gewünscht Ansammlungen von AN formiert haben, welche nun zusammenhängende Ausscheidungen bilden. Die Bildung von Ausscheidungen entsprechend Abbildung 4.3b) zeigt Abbildung 5.3 in Form der Ausscheidungsprofile zweier aufeinanderfolgender Iterationen (11 und 12).



**Abbildung 5.3:** Ausscheidungsprofile nach dem Modell von ZHOU und WEI [96, 97], Bildung einer Ausscheidung.

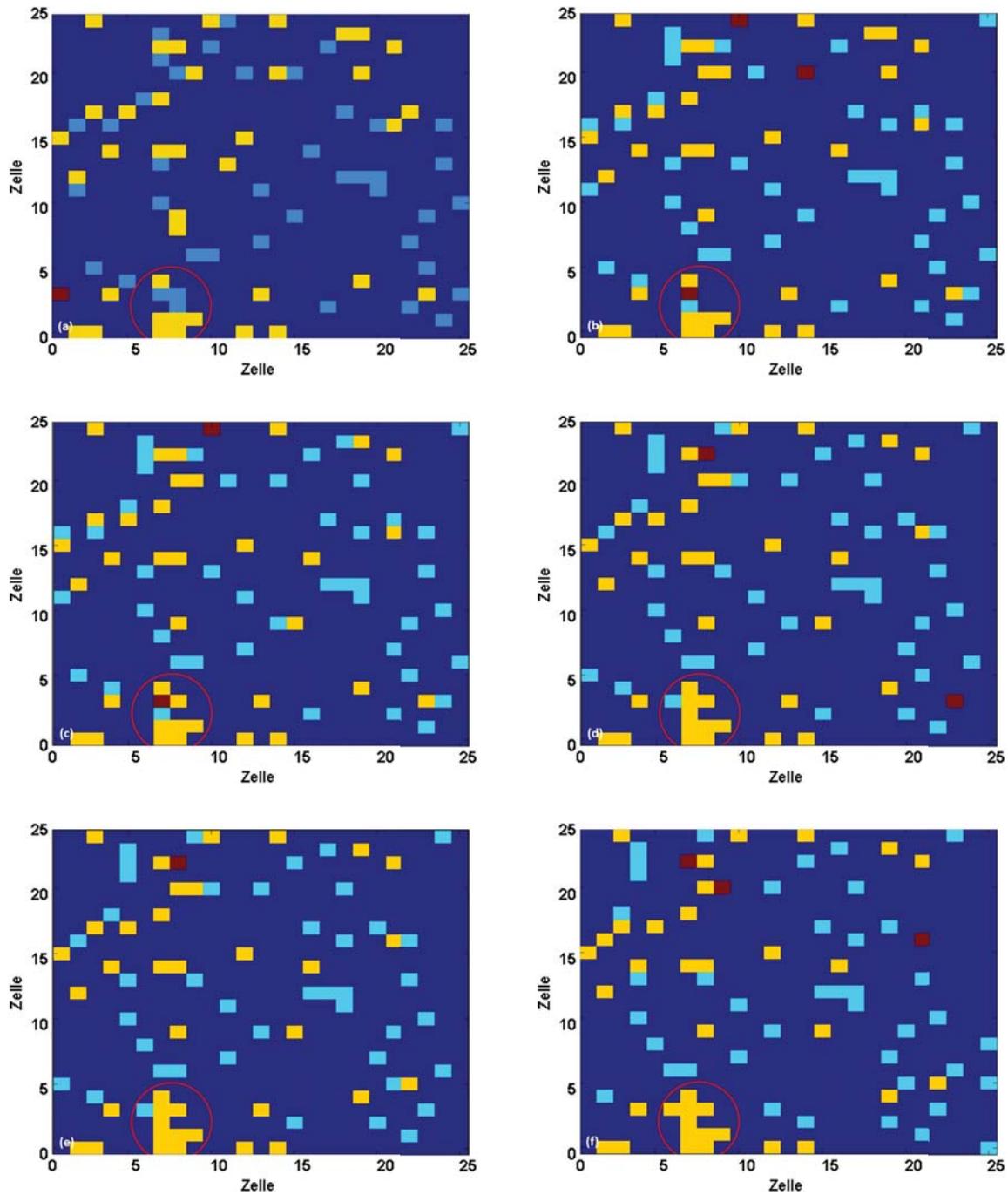
Vergleicht man den rot markierten Bereich in beiden Bildern, dann erkennt man, dass der Zustand A in den Zustand AN transformiert wurde. Außerdem hat sich das aktive Element um eine Zelle zur Oberfläche hin bewegt. Damit ist genau die Funktionsweise beschrieben, die in dem Keimbildungsmodell nach ZHOU und WEI [96, 97] erreicht werden soll. Weitere Beispiele für die Bildung von AN sind in den Abbildungen 5.4 bis 5.6 ebenfalls zu erkennen.

Im Folgenden steht der Zerfall gebildeter Ausscheidungen im Fokus. Ein Beispiel für den Zerfall von AN ist in Abbildung 5.4 für die Iterationen 15 und 16 dargestellt.



**Abbildung 5.4:** Ausscheidungsprofile nach dem Modell von ZHOU und WEI [96,97], Zerfall einer Ausscheidung.

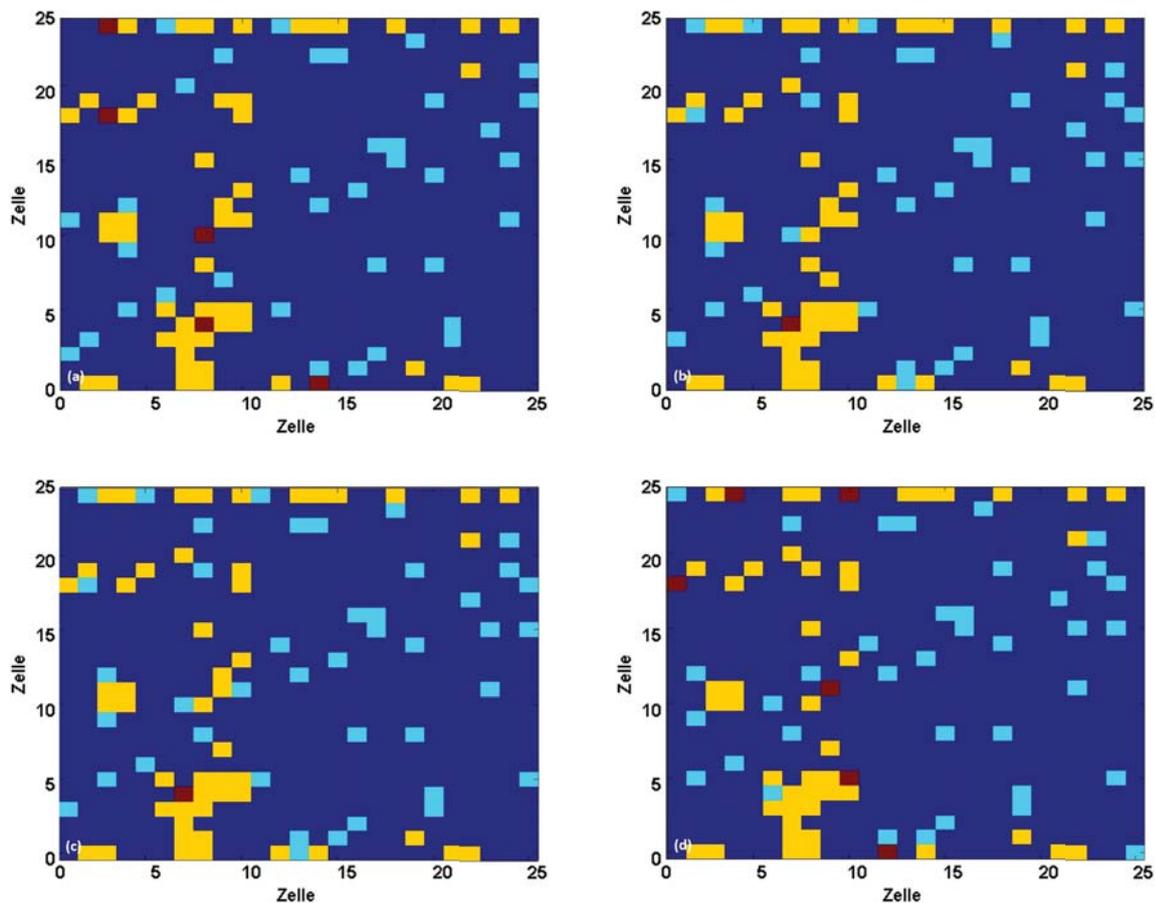
Es ist erkennbar, dass entsprechend Abbildung 4.3.(c) unten bei einer nur spärlich mit AN gefüllten MOORE-Nachbarschaft die Ausscheidung zerfällt und dabei wieder ein aktives Element A entsteht. Eine stabilere Umgebung, in der ein kompakter 4er-Block aus AN gebildet wird, der nur mit einer sehr geringen Wahrscheinlichkeit zerfällt, ist in Abbildung 5.5 zu sehen (Iteration 127-132, rote Markierung, unterer Bereich).



**Abbildung 5.5:** Ausscheidungsprofile nach dem Modell von ZHOU und WEI [96,97], Zerfall und Fortbestand von Ausscheidungen.

In diesem Fall wird nach den Regeln aus Kapitel 4.2 (vgl. Abbildung 4.3c) mitte) eine stabilere

Ausscheidung gebildet als in dem Beispiel aus Abbildung 5.4, so dass diese Ausscheidung im nächsten Iterationsschritt nicht zerfällt. Insgesamt ist die Wahrscheinlichkeit in diesem Beispiel mit  $p_T=0,01\%$  als sehr gering angenommen worden, so dass ein solcher Block mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht zerfällt. Abbildung 5.5 zeigt außerdem die Bildung einer Ausscheidung mit komplett gefüllter VON-NEUMANN-Nachbarschaft wie in Abbildung 4.3c) oben dargestellt (rote Markierung, oberer Bereich). Eine solche Ausscheidung wird als stabil angesehen und zerfällt im weiteren Verlauf der Simulation nicht mehr. Sie lässt sich außerdem in Abbildung 5.6 nach 375 bis 378 Iterationen sowie in Abbildung 5.2 nach 1000 Iterationen zum Ende der Simulation im Ausscheidungsprofil erkennen.



**Abbildung 5.6:** Ausscheidungsprofile nach dem Modell von ZHOU und WEI [96, 97], Bildung einer stabilen Ausscheidung und Zusammenfassung aller auftretenden Mechanismen.

Abbildung 5.6 zeigt zusammenfassend das Auftreten aller diskutierten Mechanismen zur Bil-

dung und zum Zerfall von Ausscheidungen. Dargestellt ist

- die Bildung einer Ausscheidung,
- die Diffusion des aktiven Elements zur Oberfläche hin,
- das Fortbestehen einer Ausscheidung mit komplett aus AN gefüllter VON-NEUMANN-Nachbarschaft,
- das Fortbestehen einer Ausscheidung mit kompaktem 4er Block aus AN in der MOORE-Nachbarschaft, sowie
- der Zerfall einer Ausscheidung mit nur spärlich mit AN besetzter MOORE-Nachbarschaft.

Insgesamt lässt sich somit sagen, dass die Funktionsweise des in Kapitel 4.2 beschriebenen Modells korrekt in die Simulationssoftware implementiert wurde.

### 5.1.3 Senkendiffusion

Zuletzt soll die Funktionsweise der Senkendiffusion überprüft werden. Wie in Kapitel 4.4 beschrieben, bewegt sich das aktive Element so lange in Richtung der Oberfläche hin, bis es in Nähe einer Ausscheidung gelangt. Befindet es sich in einem definierten Radius  $n$  um eine genügend große Ausscheidung, dann ändert es seine direkte Bewegung zur Oberfläche und bewegt sich diagonal zur Ausscheidung. Dieses Verhalten ist in Abbildung 5.7 zu sehen. Die eingezeichneten Pfeile geben jeweils die Bewegungsrichtung im nächsten Iterationsschritt an. Das aktive Element ändert seine ballistische Bewegungsrichtung in Richtung der Oberfläche und diffundiert diagonal zur Ausscheidung hin. Genau dieses Verhalten soll mit der Einführung realisiert werden, so dass die Senkendiffusion korrekt implementiert ist.

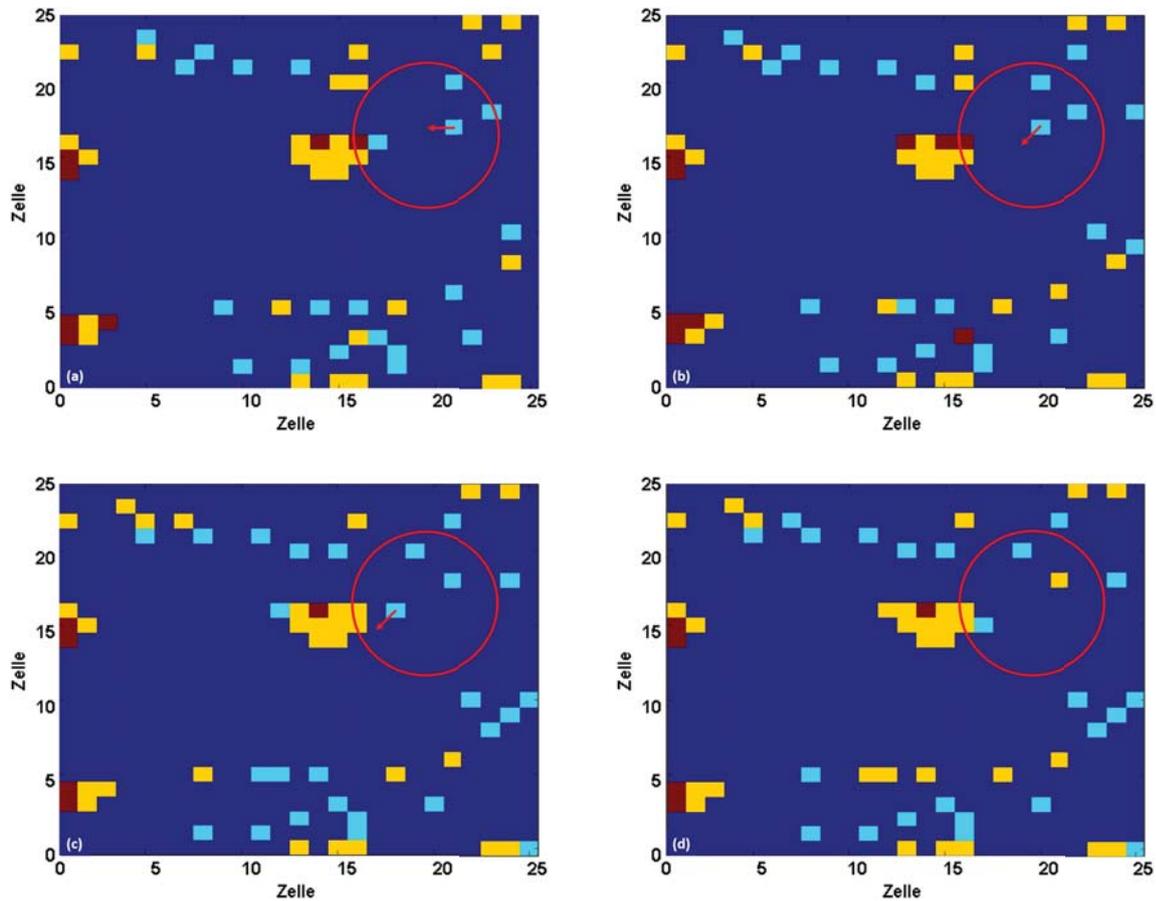


Abbildung 5.7: Ausscheidungsprofile entsprechend der Senkendiffusion.

## 5.2 Verifikation des Modells am Beispiel der inneren Nitrierung in einer Ni–20Cr–2Ti-Modelllegierung

### 5.2.1 Stickstoffdiffusion in Nickelbasis-Modelllegierungen

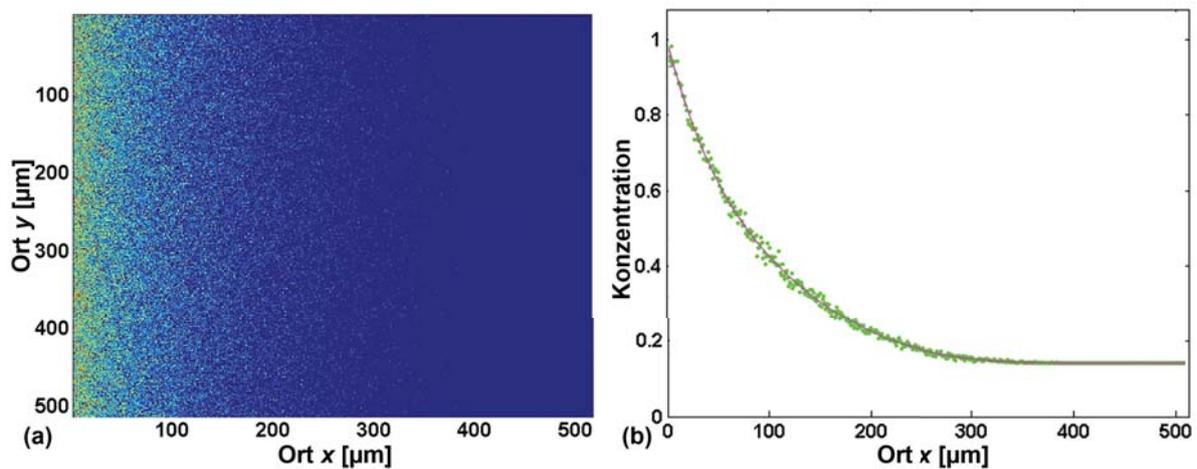
Zur Simulation der Diffusion wird der Ansatz nach CHOPARD und DROZ herangezogen [106]. Wie in Kapitel 4.1 beschrieben, kann der Diffusionskoeffizient über Gleichung 4.15 durch Wahrscheinlichkeiten dargestellt und das Gleichungssystem unter Festlegung des Diffusionskoeffizienten, einer der Wahrscheinlichkeiten, sowie der Skalierungsfaktoren  $\lambda$  und  $\tau$ , vgl. Gleichung 4.16, gelöst werden. Für den Diffusionskoeffizienten wird im gesamten Kapitel, sofern nicht anders

vermerkt, der Literaturwert nach [126, 127] von

$$D_N = 1,99 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \exp\left(\frac{-132,64 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad (5.1)$$

für die Diffusion von Stickstoff in einer Nickelbasislegierung angenommen. Die Parameter  $\lambda$  und  $\tau$  ergeben sich nach Gleichung 4.16 jeweils aus den Dimensionen des simulierten Gebietes  $x_{tot}$  und der Anzahl der Zellen  $n_x$ , beziehungsweise aus der simulierten Zeit  $t_{tot}$  und der Anzahl der Iterationsschritte  $n_t$ . Sofern nicht anders vermerkt, wird in allen Beispielen eine Anzahl von  $n_{tot} = 512$  Zellen in  $x$ - und  $y$ -Richtung verwendet. Die Werte für  $x_{tot}$ ,  $t_{tot}$  und  $n_t$  sind in den jeweiligen Abbildungen und Bildunterschriften vermerkt. Weiterhin wird die Wahrscheinlichkeit  $p_2$  der Reflexion um  $180^\circ$  mit 0,003 angenommen. Die Temperatur wird durch Einsetzen des entsprechenden Wertes in die ARRHENIUS-Darstellung des Diffusionskoeffizienten entsprechend Gleichung 2.24 eingestellt (hier: Gleichung 5.1).

Abbildung 5.8 zeigt die Simulationsergebnisse für die Wahrscheinlichkeiten  $p = 0,010$  (Ablenkung um  $90^\circ$ ),  $p_0 = 0,977$  (ballistische Bewegung) und  $p_2 = 0,003$  (Ablenkung um  $180^\circ$ ) bei einer Temperatur von  $T = 1100^\circ\text{C}$ .



**Abbildung 5.8:** Simulation der Stickstoffdiffusion in Nickel für eine Temperatur von  $T = 1100^\circ\text{C}$ ; (a) Verteilung der Stickstoffteilchen; (b) Konzentrationsprofil und Vergleich zwischen Simulation (grün) und der analytischen Lösung entsprechend Gleichung 2.30 (magenta).

Die Werte für die Wahrscheinlichkeiten ergeben sich nach der Lösung von Gleichung 4.15 mit

Hilfe der MATLAB-eigenen Funktion `solve`. Die daraus resultierende Verteilung der diffundierenden Partikel ist in Abbildung 5.8a) zu sehen. Der dunkelblaue Bereich stellt dabei die Matrix dar, die anderen Farben Stickstoffteilchen mit der jeweiligen Anzahl an Teilchen in der Zelle (orange: vier Teilchen, gelb: drei Teilchen, grün: zwei Teilchen, hellblau: ein Teilchen). Aus diesem Verteilungsprofil kann nun durch Aufsummation der vorhandenen Stickstoffteilchen in der jeweiligen Spalte ein Konzentrationsprofil erstellt werden. Dieses ist in Abbildung 5.8b) in grün zu sehen. Ebenfalls dargestellt ist die Verteilung nach der analytischen Lösung (vgl. Gleichung 2.45) in magenta. Die simulierte Zeit beträgt in diesem Beispiel  $t_{tot} = 300$  s bei einer Anzahl an Iterationen von  $n_t = 200$ . Zu erkennen ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der numerischen und analytischen Lösung. Aufgrund dieser Übereinstimmung wurden die hier bestimmten Werte der Wahrscheinlichkeiten für alle Simulationen mit dem in Gleichung 5.1 angenommenen Diffusionskoeffizienten verwendet.

### 5.2.2 Festlegung der Standardparameter und Randbedingungen des Keimbildungsmodells

Das Keimbildungsmodell nach ZHOU und WEI aus Kapitel 4.2 basiert auf den drei Parametern

1. Zerfallswahrscheinlichkeit  $p_T$ ,
2. Nachbarschaftsparameter  $l$ , und
3. Exponent  $r$ .

Diese drei Parameter beeinflussen die Bildung der Ausscheidungen maßgeblich. Während die Zerfallswahrscheinlichkeit  $p_T$  deutlich variieren kann, werden der Nachbarschaftsparameter  $l$  und der Exponent  $r$  zumeist auf den Standardeinstellungen belassen.

Für den Nachbarschaftsparameter wird dabei ein Standardwert von  $l = 3$  angenommen. Diese Annahme ist in der Transformationsregel zum Zustand AN begründet: Wenn mehr als  $l$  der Nachbarn in der MOORE-Nachbarschaft den Zustand AN besitzen und zusammen mindestens einen kompakten, quadratischen 4er-Block formen, dann kann der Zustand mit der Wahrscheinlichkeit  $p_T$  in den Zustand A zerfallen, wobei ein Stickstoffatom zufallsbasiert auf den Knotenpunkten freigesetzt wird. Durch die Annahme  $l = 3$  wird genau die Bildung eines solchen kompakten, quadratischen 4er-Blocks abgebildet.

Für den Exponenten wird ebenfalls ein Wert von  $r = 3$  angenommen. Diese Annahme beruht auf den ursprünglichen Annahmen nach ZHOU und WEI in [96, 97].

Eine Abweichung von diesen Standardeinstellungen hat Veränderungen in der Ausscheidungs-  
bildung zur Folge, zum Beispiel Anzahl, Größe und Morphologie der Ausscheidungen. In den  
folgenden Abschnitten werden die Effekte der Parameterseinstellungen näher erläutert. Eine Dis-  
kussion der Bedeutung der Parameter ist in Kapitel 6 zu finden.

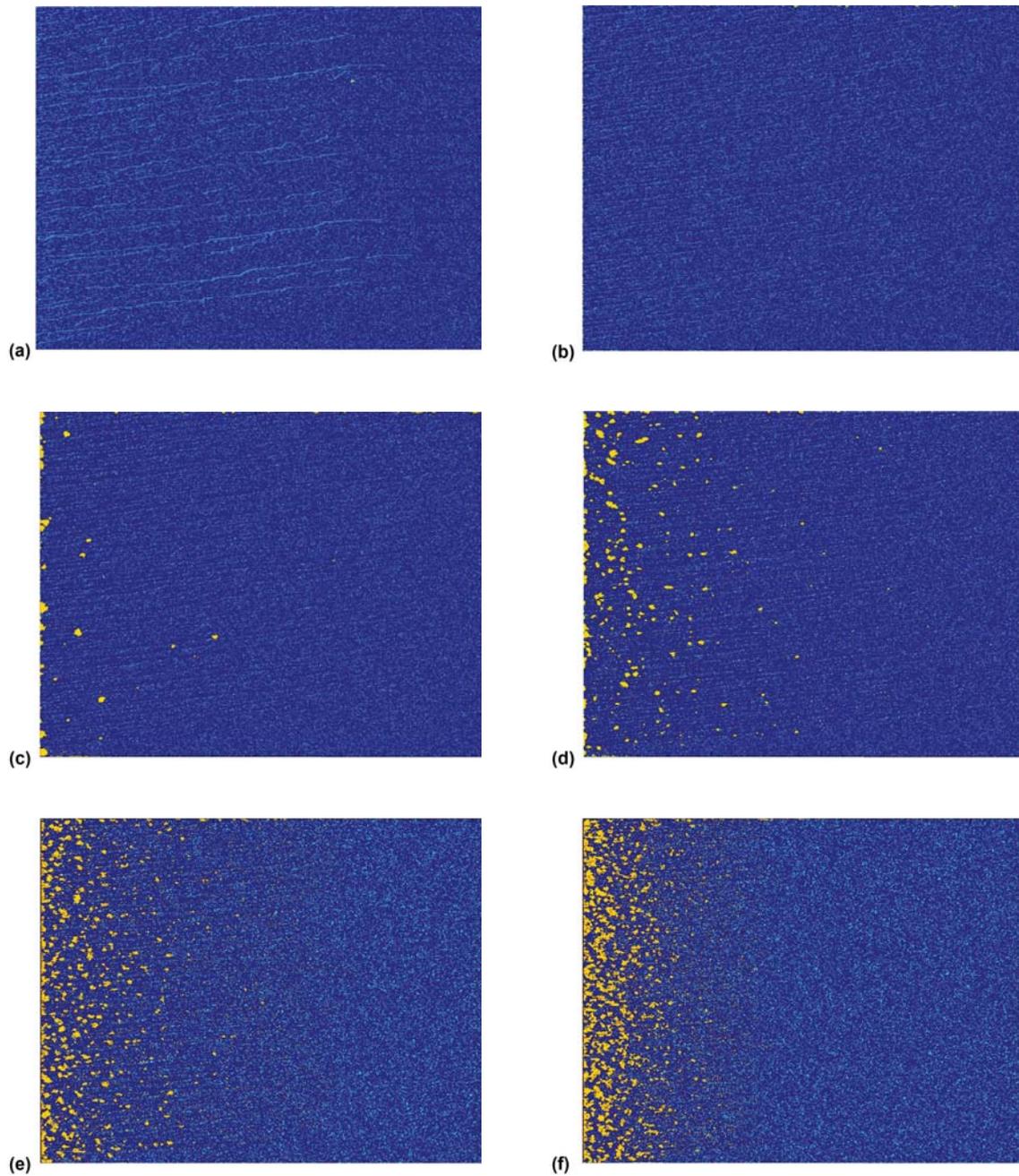
In allen Untersuchungen dieser Arbeit wurde eine Gaskonzentration von 2 Volumenanteilen ge-  
wählt. Dieser sehr hohe Wert ist der Diskretisierung des zellularen Automaten geschuldet und  
wird in Kapitel 6.5.4 diskutiert. Die verwendeten Diffusionskoeffizienten sind allesamt der je-  
weils angegebenen Literatur entnommen. Zusätzlich wurde in Kapitel 5.3.3 mit einem effektiven  
Diffusionskoeffizienten zur Berücksichtigung der sich bildenden Oxidschicht gerechnet. Dieses  
Vorgehen wird in Kapitel 6.5.3 diskutiert.

Zu Beginn der Simulation wird das Gitter des zellularen Automaten zufallsbasiert mit dem ak-  
tiven Element und dem zugehörigen Zustand A entsprechend der angegebenen Konzentration  
initialisiert.

### 5.2.3 Keimbildung in Nickelbasis-Modelllegierungen: einfaches Modell

Die hier dargestellten Ergebnisse sind teilweise in [128] zusammengefasst. Abbildung 5.9 zeigt  
die Simulationsergebnisse der Parameterstudie nach Version 1. Bei dieser Version ist anzumer-  
ken, dass das Ausscheidungsverhalten lediglich qualitativ beurteilt werden kann. Da hierbei das  
Keimbildungsmodell noch nicht mit der Diffusion nach CHOPARD und DROZ gekoppelt ist, kann  
der zellulare Automat nicht über die Gleichungen 4.15 und 4.16 skaliert werden. Dargestellt ist  
jeweils ein Gebiet von 512x512 Zellen. Angenommen wurde eine simulierte Zeit von  $t = 100$  h  
sowie eine Temperatur von  $T = 1100$  °C. Die Parameter  $l = 3$  (Nachbarschaftsparameter),  $r = 3$   
(Exponent nach [96, 97]) und  $s_1 = 10$  (Häufigkeit der Diffusion des aktiven Elements) werden  
dabei in allen Beispielen nicht verändert. Variiert wird hingegen die Zerfallswahrscheinlichkeit  
 $p_T$ . In den jeweiligen Bildern a) bis f) ist die Abhängigkeit von der Zerfallswahrscheinlichkeit  
 $p_T$  abgebildet.

Man erkennt deutlich, dass sich in Abhängigkeit von der Zerfallswahrscheinlichkeit die Aus-  
scheidungsprofile voneinander unterscheiden. Sowohl die Größe als auch die Menge der gebilde-  
ten Ausscheidungen zeigen eine klare Abhängigkeit. In Abbildung 5.9a) wird eine Zerfallswahr-  
scheinlichkeit von  $p_T = 100$  % angenommen. In diesem Fall ist erwartungsgemäß keine Bildung

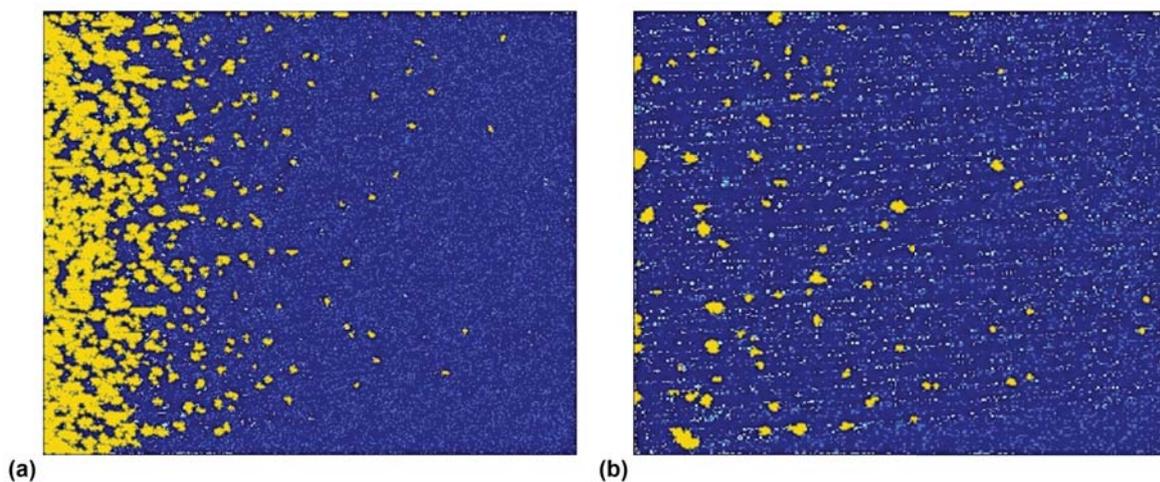


**Abbildung 5.9:** Ausscheidungsprofile für die Simulation innerer Nitrierung nach 2000 Iterationen, 512x512 Zellen,  $T = 1100$  °C,  $t = 100$  h,  $r = 3$ ,  $s_1 = 10$ ,  $l = 3$ , 15 % (Massenanteil) aktives Element und einer Zerfallswahrscheinlichkeit von (a)  $p_T = 100$  %, (b)  $p_T = 10$  %, (c)  $p_T = 1$  %, (d)  $p_T = 0,1$  %, (e)  $p_T = 0,01$  %, (f)  $p_T = 0,001$  %.

von Ausscheidungen erkennbar, da diese nach der Bildung direkt wieder zerfallen. Auch bei einer Zerfallswahrscheinlichkeit von  $p_T = 10\%$ , (siehe Abbildung 5.9b), findet kein Wachstum von Ausscheidungen statt. Erst ab einer Zerfallswahrscheinlichkeit von  $p_T = 1\%$  treten vereinzelte stabile Ausscheidungen auf (Abbildung 5.9c). Verringert man die Zerfallswahrscheinlichkeit weiter, (siehe Abbildungen 5.9d)-f), dann vergrößert sich die Anzahl der gebildeten Ausscheidungen. Es ist ebenfalls ersichtlich, dass die Ausscheidungstiefe  $\xi$  kleiner wird und die Ausscheidungen insgesamt feiner sind.

Auffällig ist außerdem, dass in den Abbildungen 5.9a)-d) eine Schlierenbildung von unten links nach oben rechts erkennbar ist. Besonders auffällig ist dieses Verhalten bei einer Zerfallswahrscheinlichkeit von  $p_T = 100\%$ . Bei der Implementierung des einfachen Modells wird angenommen, dass das Gas beim Zerfall einer Ausscheidung immer in den unteren linken Knotenpunkt freigesetzt wird. Insbesondere dann, wenn die Ausscheidungen sehr schnell wieder zerfallen, kommt es somit zu der auftretenden Vorzugsrichtung, die in Form der dargestellten Schlieren erkennbar ist. Im gekoppelten Automaten wird das Gas zufallsbasiert freigesetzt. Dort ist die Schlierenbildung nicht erkennbar.

Weicht man von den Standardeinstellungen ab, dann verändert sich das Ausscheidungsverhalten deutlich. Abbildung 5.10 zeigt jeweils ein Beispiel bei Variation des Nachbarschaftsparameters  $l$ .



**Abbildung 5.10:** Ausscheidungsprofile für 2000 Iterationen, 512x512 Zellen,  $T = 1100\text{ °C}$ ,  $t = 100\text{ h}$ ,  $r = 3$ ,  $s = 10$  sowie (a)  $p_T = 1\%$ ,  $l = 2$ , (b)  $p_T = 0.001\%$ ,  $l = 4$ .

Bei einem Wert von  $l = 2$  werden selbst bei einer Zerfallswahrscheinlichkeit von 1% sehr viele

stabile Ausscheidungen gebildet. Das simulierte Profil entspricht dem für die Kombination  $l=3$  und  $p_T=0,001\%$  aus Abbildung 5.9f). Setzt man den Wert auf  $l=4$ , dann werden selbst bei einer sehr geringen Zerfallswahrscheinlichkeit von  $0.001\%$  eine geringe Anzahl an Ausscheidungen gebildet und das simulierte Profil entspricht der Kombination  $l=3$  und  $p_T=0,001\%$  aus Abbildung 5.9d). Auch hier ist wiederum die Schlierenbildung erkennbar. Somit muss bei einem höheren Wert für  $l$  die Zerfallswahrscheinlichkeit  $p_T$  herabgesetzt werden, damit der zellulare Automat stabile Ausscheidungen bilden kann. Insgesamt erzielt man die besten Ergebnisse für die Kombinationen  $l=3$  und  $p_T=0,01\%$  bzw.  $p_T=0,1\%$ . Aus diesem Grund wird für alle folgenden Simulationen eine dieser beiden Kombinationen verwendet.

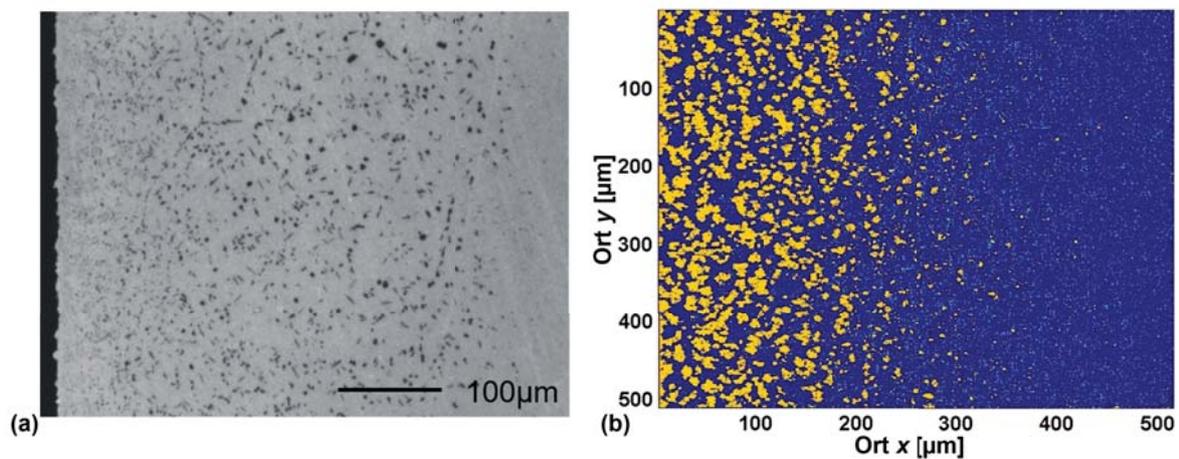
Grundsätzlich kann gesagt werden, dass das einfache Keimbildungsmodell nach Version 1 die Ausscheidungsbildung darstellen kann. Allerdings ist die Gasdiffusion durch die einfache Bewegung von der Oberfläche ins Innere der Legierung nur sehr stark vereinfacht realisiert. Aus diesem Grunde wird das bestehende Modell um die Gasdiffusion nach CHOPARD und DROZ erweitert. Ein weiterer Punkt, der durch das Modell nicht berücksichtigt wird, ist der Einfluss der gebildeten Ausscheidungen sowie einer Oxidschicht auf die Diffusion des Gases. Dieser Punkt wird in Kapitel 6.5.3 diskutiert.

#### **5.2.4 Keimbildung in Nickelbasis-Modelllegierungen: gekoppelter Automat**

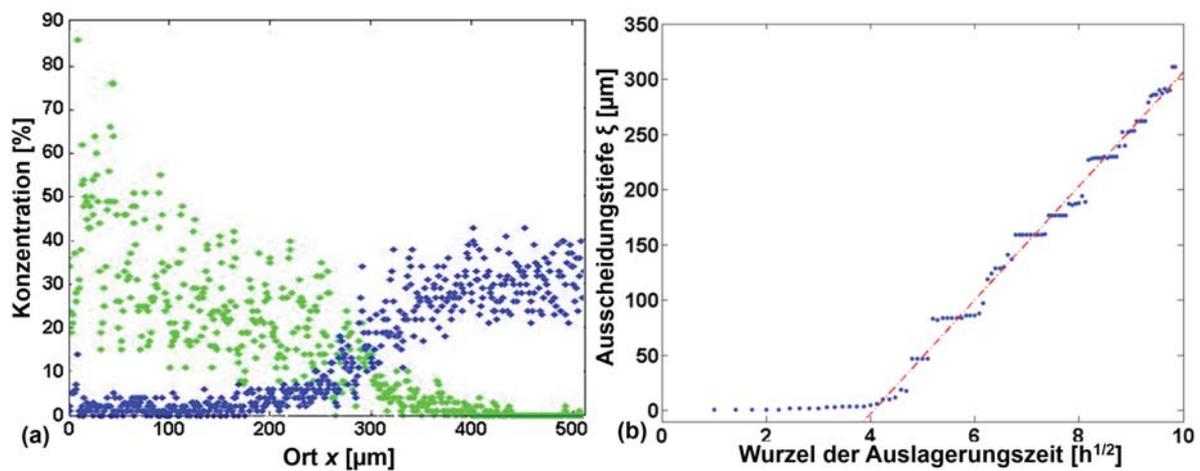
Die hier dargestellten Ergebnisse sind teilweise in [89, 128] zusammengefasst. Zur Einbeziehung der Diffusion nach CHOPARD und DROZ werden die in Kapitel 4.1 und 4.2 beschriebenen Ansätze miteinander gekoppelt. Dabei werden die beiden Gitter so gegeneinander verschoben, dass die Gasteilchen sich auf den Knotenpunkten des Gitters des Keimbildungsmodells bewegen. Durch diese Kopplung kann nun die Ausscheidungsbildung über die Gleichungen 4.15 und 4.16 skaliert werden.

Aus den simulierten Ausscheidungsprofilen lassen sich, ähnlich wie in Kapitel 5.2.1, Konzentrationsprofile durch Aufsummation der vorhandenen Zustände A und AN in der jeweiligen Spalte erstellen. Die Ausscheidungstiefe kann dann aus den Konzentrationsprofilen bestimmt werden. Sie ist definiert als der Bereich, in dem das aktive Element komplett reagiert und Ausscheidungen gebildet hat. Als Grenze wird hierbei eine maximale Konzentration des aktiven Elements von  $1\%$  in der jeweiligen Spalte angenommen. Somit wird in den Diagrammen zur Ausscheidungstiefe immer der Wert dargestellt, bei dem die Konzentration von  $1\%$  überschritten wird.

Abbildung 5.11 zeigt beispielhaft die innere Nitrierung in einer Ni–20Cr–2Ti-Modelllegierung nach einer Glühzeit von 100 h bei 1100 °C. Dargestellt sind sowohl in Abbildung 5.11a) die experimentellen (vgl. [129]) als auch die simulierten Ausscheidungsprofile in Abbildung 5.11b). Das zugehörige Konzentrationsprofil für die Konzentration des aktiven Elements und des gebildeten Nitrids ist in Abbildung 5.12a) zu sehen.



**Abbildung 5.11:** Bildung von TiN für 2000 Iterationen,  $T = 1100$  °C,  $t = 100$  h,  $l = 3$ ,  $r = 3$ ,  $p_T = 0.01$  %,  $s = 5$ ; (a) Experiment, vgl. [129], (b) Simulation.



**Abbildung 5.12:** Bildung von TiN, (a) Konzentrationsprofil zu Abbildung 5.11, (b) Ausscheidungstiefe  $\xi$  über der Wurzel der Zeit zu Abbildung 5.11.

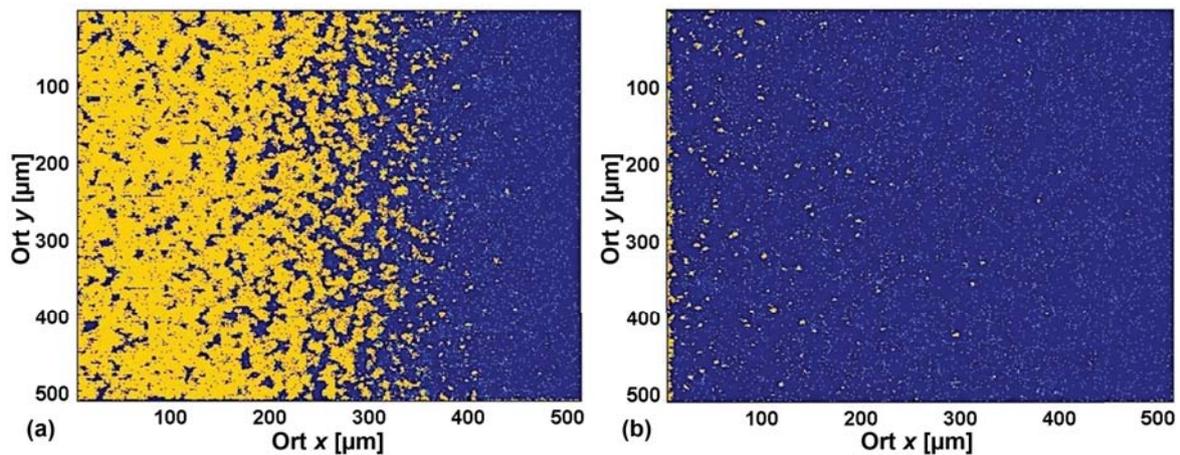
Es ist erkennbar, dass das Ausscheidungsverhalten in beiden Fällen hinsichtlich der Menge, der

Größe und der Morphologie der Ausscheidungen vergleichbar ist. Des Weiteren liegt in beiden Fällen eine Ausscheidungstiefe nach 100 h Glühzeit von  $\xi \approx 325 \mu\text{m}$  vor. Auffällig ist, dass die Konzentration des Nitrids in der Ausscheidungszone sehr stark streut und hingegen der Theorie nach WAGNER auch noch ein relativ großer Anteil an aktivem Element vorhanden ist. Die Ausscheidungstiefe  $\xi$  in Abhängigkeit von der Zeit ist in Abbildung 5.12b) aufgetragen. Es ist deutlich erkennbar, dass bei einer Auftragung über der Wurzel der Zeit ein linearer und somit insgesamt ein parabolischer Zusammenhang zwischen Ausscheidungstiefe und Zeit vorliegt. Aus der Steigung dieser Auftragung lässt sich die Nitrierungskonstante zu  $k_n = 44 \mu\text{m h}^{-1/2}$  bestimmen. Dieser Wert ist in der selben Größenordnung wie der experimentell bestimmte Wert für diese Modelllegierung von  $k_n = 33 \mu\text{m h}^{-1/2}$  aus [129].

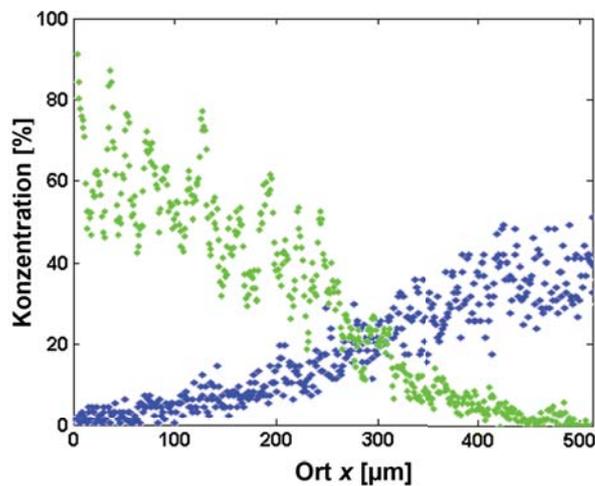
In Abbildung 5.12b) tritt zu Beginn der Simulation ein Bereich auf, in der die Ausscheidungstiefe nicht bedeutend anwächst. Dieses Verhalten ist einer Initialisierungsphase des zellularen Automaten geschuldet. Die Eindringtiefe  $\xi$  ist im Modell als die Zelle definiert, in der das aktive Element pro Spalte erstmalig einen Wert von 1 % unterschreitet. Da die Diffusion des aktiven Elements in diesem Modell nur sehr grob durch eine einfache Diffusion aus dem Inneren der Legierung in Richtung der Oberfläche realisiert ist, wird die Konzentration des aktiven Elements insbesondere in der Initialisierungsphase überschätzt, so dass die notwendigen 1 % im gesamten simulierten Bereich überschritten sind. Erst durch die Keimbildung und das Keimwachstum wird diese Überschätzung ausgeglichen. Die Gegendiffusion wird im nächsten Kapitelabschnitt näher untersucht. Außerdem ist im weiteren Verlauf der Kurve in Abbildung 5.12b) ein stufenförmiger Verlauf der Ausscheidungstiefe erkennbar. Diese Stufen sind ebenfalls der oben erwähnten Definition der Ausscheidungstiefe geschuldet. Berücksichtigt man, dass die Konzentrationsprofile durch die Aufsummierung des aktiven Elements pro Spalte berechnet werden, sowie die Ausdehnung der Ausscheidungen über mehrere Spalten, so erfolgt ein sprunghafter Anstieg immer genau dann, wenn durch eine über mehrere Spalten ausgedehnte Ausscheidung zur Unterschreitung der Konzentration von 1 % führt.

Neben den bislang diskutierten Parametern des Keimbildungsmodells spielt die Gegendiffusion des aktiven Elements zur Oberfläche eine wichtige Rolle. Generell wird im Ansatz nach ZHOU und WEI diese Gegendiffusion berücksichtigt, auch wenn der Diffusionskoeffizient im Vergleich zur Gasdiffusion als sehr klein angesehen wird [96, 97]. Im zellularen Automaten wird die Gegendiffusion über den Parameter  $s_1$  eingestellt: Mit jedem  $s_1$ -ten Iterationsschritt diffundiert das aktive Element zur Oberfläche hin. Abbildung 5.13 zeigt die Ausscheidungsprofile für

unterschiedliche Werte von  $s_1$ . Abbildung 5.14 zeigt das zu Abbildung 5.13a) zugehörige Konzentrationsprofil.



**Abbildung 5.13:** Übergang von innerer zu äußerer Nitrierung. Ausscheidungsprofile für 20000 Iterationen,  $T = 1100$  °C,  $t = 100$  h,  $l = 3$ ,  $r = 3$ ,  $p_T = 0.1$  %, sowie (a)  $s_1 = 1$ , (b)  $s_1 = 20$ .

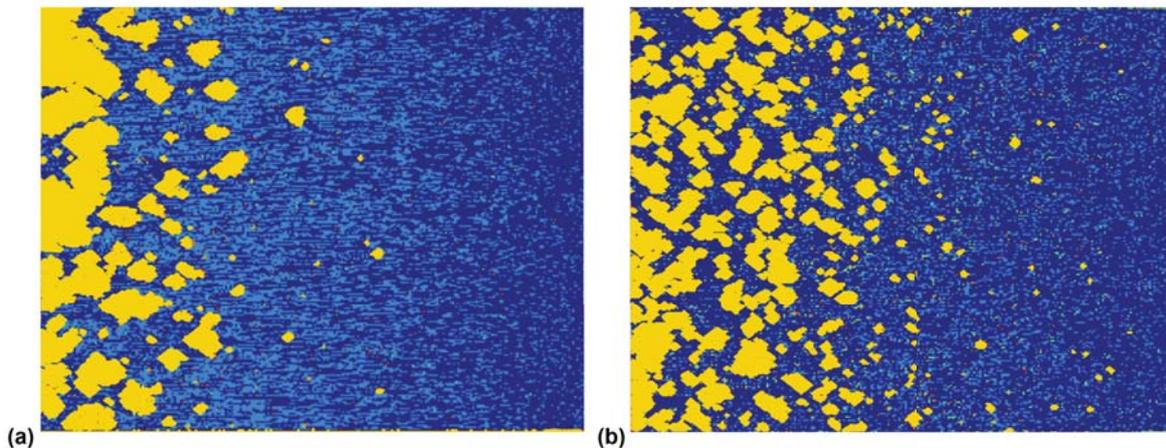


**Abbildung 5.14:** Konzentrationsprofil zu Abbildung 5.13a).

Es ist ersichtlich, dass es bei kleiner werdendem  $s_1$  zu einer Schichtbildung an der Oberfläche kommt, siehe Abbildung 5.13a). Dieses kann dadurch begründet werden, dass durch das kleine  $s_1$  das aktive Element schneller an die Oberfläche gelangen und dort Ausscheidungen bilden kann. Durch die höhere Konzentration an aktivem Element und die damit verbundene höhere

Anzahl an Ausscheidungen an der Oberfläche kommt es häufiger dazu, dass nach dem in Kapitel 4.2 beschriebenen Modell und den in Abbildung 4.3 dargestellten Übergangsregeln entweder die VON NEUMANN-Nachbarschaft einer Zelle komplett mit dem Zustand AN gefüllt ist, oder in der MOORE-Nachbarschaft ein kompakter Block aus dem Zustand AN besteht. In diesem Fall ist die Wahrscheinlichkeit des Zerfalls der Ausscheidung gering. Ein solches Verhalten ist in Übereinstimmung mit experimentellen Beobachtungen, nach denen die Bildung einer Schicht an der Oberfläche von den Konzentrationen des aktiven Elements und des Gases abhängt (siehe auch Gleichung 2.62 und die Ausführungen in [12, 66, 125]).

Eine Möglichkeit, die Morphologie der Ausscheidungen zu beeinflussen, ist die Annahme von extremen Werten für die Simulationsparameter im Keimbildungsmodell. In Abbildung 5.15 ist dieses Verhalten dargestellt.



**Abbildung 5.15:** Ausscheidungsprofile für unterschiedliche Parameterkonstellationen bei  $T = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 100 \text{ h}$ ; (a)  $p_T = 60 \%$ ,  $l = 4$ ,  $n = 3$ , 15 % (Massenanteil) aktives Element, 2000 Iterationen, (b)  $p_T = 10 \%$ ,  $l = 4$ ,  $n = 2$ , 15 % (Massenanteil) aktives Element, 2 % (Massenanteil) Stickstoff, 2000 Iterationen.

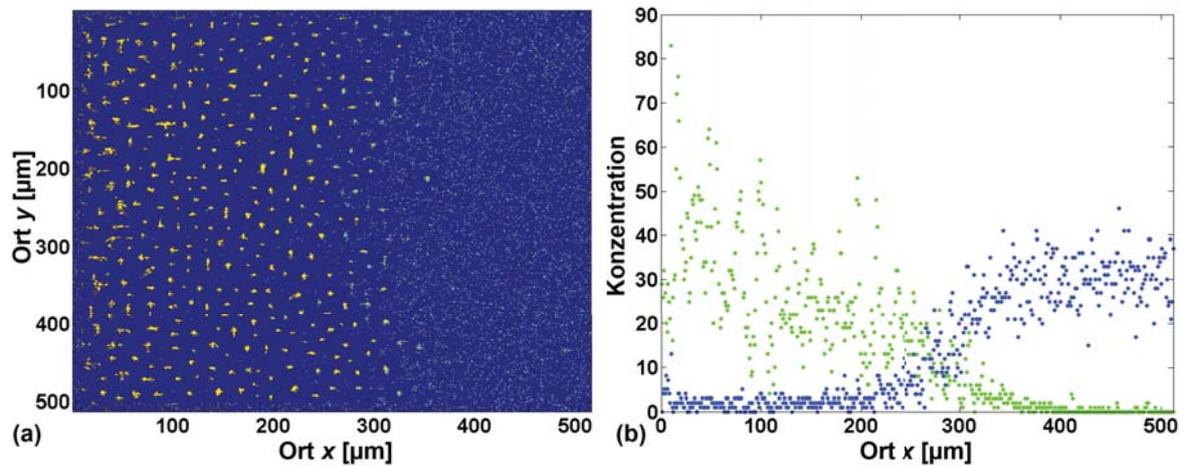
Im linken Beispiel wird eine Zerfallswahrscheinlichkeit von  $p_T = 60 \%$ , rechts wird der Exponent bei  $p_{TI}$  mit 2 angenommen. Durch diese Annahmen zerfallen die Ausscheidungen sehr viel häufiger als bei den identifizierten Standardeinstellungen. Das Ergebnis ist die Bildung von deutlich größeren Ausscheidungen und der Ansammlung des aktiven Elements unterhalb der Ausscheidungszone, da durch die hohe Zerfallswahrscheinlichkeit sehr viele Ausscheidungen

direkt wieder zerfallen und das aktive Element freigegeben. Dieses Verhalten ist besonders bei Abbildung 5.15a) zu sehen.

### 5.2.5 Keimbildung in Nickelbasis-Modelllegierungen: Einbeziehung der Senkendiffusion

Trotz der guten Übereinstimmung zwischen experimentellen und simulierten Ergebnissen der Ausscheidungsprofile und der Nitrierungskonstanten, treten vor allem bei den Konzentrationsprofilen (vgl. Abbildung 5.12) große Unterschiede zwischen den simulierten Ergebnissen und der analytischen Lösung nach WAGNER auf. Der Grund dafür liegt in dem Verhältnis zwischen der Stickstoffkonzentration und der Konzentration des aktiven Elements: der Unterschied zwischen beiden Werten ist zu groß, so dass nur eine kleine Menge des aktiven Elements reagieren und eine stabile Ausscheidung bilden kann, ohne dass diese direkt wieder zerfällt. Somit wird eine zu kleine Menge des aktiven Elements wegreaktiert, und in der Ausscheidungszone ist zu viel aktives Element vorhanden. Ganz besonders auffällig ist dieses Verhalten in Abbildung 5.15 zu erkennen. Hier ist zwischen den Ausscheidungen an der Oberfläche trotz Keimbildung sehr viel aktives Element vorhanden. Darum wird das bisherige Modell um die Diffusion des aktiven Elements in Richtung der Ausscheidungen erweitert.

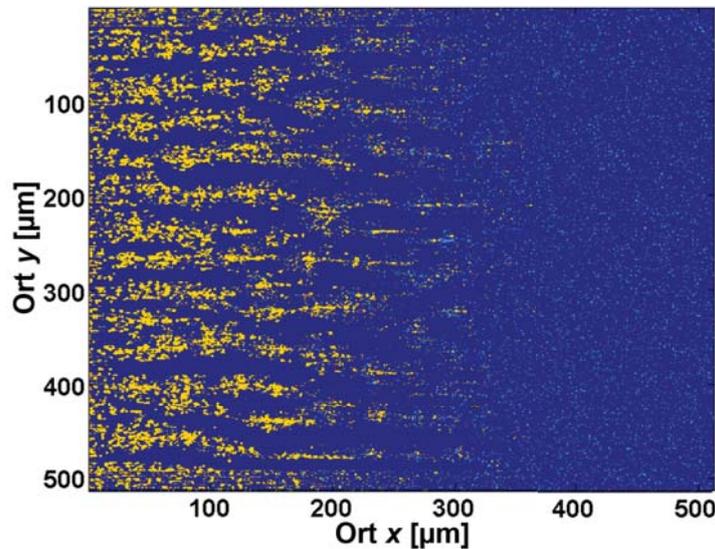
Wie in Kapitel 4.4 beschrieben, werden die gebildeten Ausscheidungen als Senken betrachtet. Sie haben Einfluss auf die Bewegungsrichtung des aktiven Elements. Nachdem das aktive Element von den Ausscheidungen innerhalb eines Radius  $n$  angezogen wird, bewegt es sich zu der Ausscheidung hin und harrt dort aus, bis es durch ein Reaktionsgas ebenfalls in eine Ausscheidung umgewandelt wird. Dieses Verhalten tritt aber nur dann auf, wenn sich das aktive Element innerhalb eines Radius  $n$  in der Nähe einer Ausscheidung befindet und die Ausscheidung auch groß genug ist. Wie in den vorherigen Abschnitten beschrieben, sind die Ausscheidungsprofile stark von den eingestellten Parametern abhängig. Über diese Parameter können auch Ausscheidungen unterschiedlicher Morphologie und Dimensionen gebildet werden. Von besonderer Bedeutung hierbei sind sowohl die Zerfallswahrscheinlichkeit  $p_T$  als auch die beiden Diffusionsparameter  $s_1$  und  $s_2$ . In Abbildung 5.16 ist ein Beispiel zu sehen in dem ausschließlich die Diffusion in Richtung der Ausscheidung dargestellt ist ( $s_1 = 0$ ). Abbildung 5.16a) zeigt das Ausscheidungsprofil und Abbildung 5.16b) das zugehörige Konzentrationsprofil.



**Abbildung 5.16:** Ausscheidungs- und Konzentrationsprofile für 2000 Iterationen,  $T = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 100 \text{ h}$ ,  $l = 3$ ,  $r = 3$ ,  $p_T = 0.01 \text{ \%}$ ,  $s_1 = 0$ ,  $s_2 = 10,6 \text{ \%}$  (Massenanteil) aktives Element; (a) Ausscheidungsprofil, (b) Konzentrationsprofil.

Es ist ersichtlich, dass die Ausscheidungen ganz klar voneinander getrennt sind und das aktive Element zwischen den Ausscheidungen gänzlich reagiert hat. Dieses wird noch deutlicher, wenn man das Konzentrationsprofil hinzuzieht: nur eine sehr geringe Menge an aktivem Element ist in der Ausscheidungszone vorhanden. Dieses aktive Element befindet sich in unmittelbarer Nähe zu den Ausscheidungen und wartet dort auf weiteres Reaktionsgas, um selbst transformiert werden zu können. Das Ausscheidungsprofil ist außerdem in Übereinstimmung mit WAGNERS Theorie der inneren Oxidation [65]. Die zugehörige Nitrierungskonstante hat einen Wert von  $k_N = 28 \text{ } \mu\text{m/h}^{1/2}$  und somit wieder in der gleichen Größenordnung wie der experimentelle Wert [33].

Ein Beispiel, bei dem sowohl  $s_1$  und  $s_2$  betrachtet werden, ist in Abbildung 5.17 dargestellt.



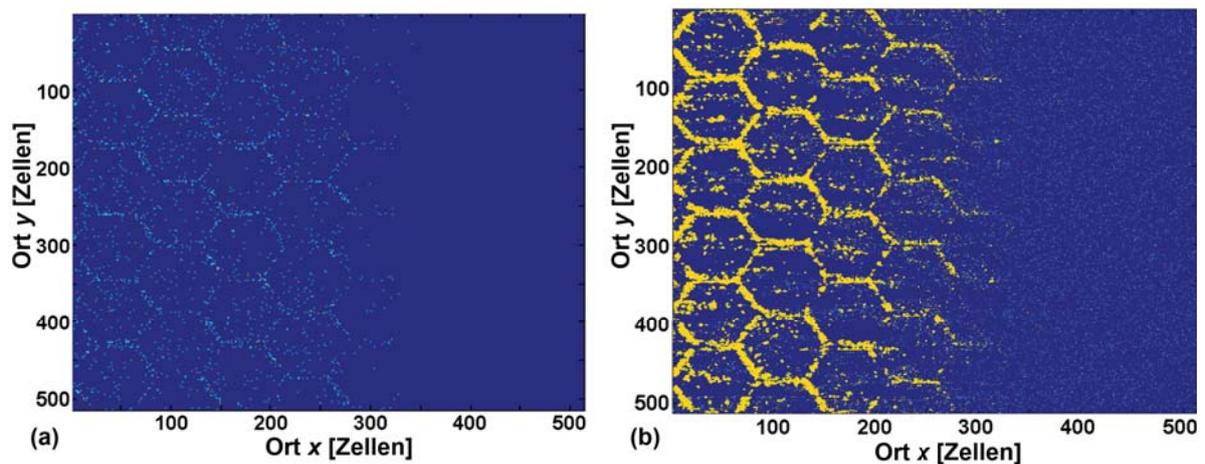
**Abbildung 5.17:** Ausscheidungsbildung für 2000 Iterationen,  $T = 1100 \text{ °C}$ ,  $t = 100 \text{ h}$ ,  $l = 3$ ,  $r = 3$ ,  $p_T = 0.01 \%$ ,  $s_1 = 10$ ,  $s_2 = 5, 6 \%$  (Massenanteil) aktives Element.

Das dort abgebildete Ausscheidungsprofil unterscheidet sich deutlich von allen bisher beschriebenen Profilen. Es ist ersichtlich, dass das Modell in der Lage ist, nadelförmige Ausscheidungen abzubilden. Dieses Verhalten ist typisch für innere Nitrierung in Nickelbasis-Superlegierungen [125] aufgrund der Kristallographie in diesem Material. Hier kann es vorkommen, dass die Diffusion des aktiven Elements zu einer wachsenden Ausscheidung hin so schnell auftritt, dass keine neuen Partikel gebildet werden können. Dieses resultiert in der Bildung von langgezogenen oder nadelförmigen Ausscheidungen.

### 5.2.6 Einbeziehung der Korngrenzendiffusion

Als letzte in dieser Arbeit vorgenommene Erweiterung soll nun die Einbeziehung der Korngrenzendiffusion genauer betrachtet werden. An dieser Stelle soll nur anhand eines einfachen Beispiels dargestellt werden, dass die Ausscheidungsbildung entlang der Korngrenzen prinzipiell möglich ist. Eine Anwendung auf konkrete Beispiele erfolgt in Kapitel 5.3.2.

Abbildung 5.18 zeigt ein Beispiel für Korngrenzendiffusion und die Bildung von Ausscheidungen in der Korngrenze für eine NiCr20Ti2-Modelllegierung, die bei  $800 \text{ °C}$  für  $100 \text{ h}$  geglüht wurde.



**Abbildung 5.18:** Ausscheidungsbildung entlang Korngrenzen für 3000 Iterationen,  $T = 800$  °C,  $t = 100$  h,  $l = 3$ ,  $r = 3$ ,  $p_T = 0.01$  %,  $s_1 = 10$ ,  $s_2 = 5$ ,  $d = 64$ ,  $w = 2$ , 6 % (Massenanteil) aktives Element; (a) Gasverteilung des diffundierenden Stickstoffs, (b) Ausscheidungsprofil.

Um Gleichung 4.18 gerecht zu werden, wurde für die Korngrenzendiffusion ein Diffusionskoeffizient angenommen, der um eine Größenordnung größer ist als der Diffusionskoeffizient im Korn nach Gleichung 5.1. Die Annahme unterschiedlicher Diffusionskoeffizienten für die Diffusion im Korn und in der Korngrenze führt nach CHOPARD und DROZ zu unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten (vergleiche Gleichung 4.15). Somit erhalten die Partikel eine Vorzugsrichtung entlang der Korngrenzen. Dieses Verhalten ist in Abbildung 5.18 dargestellt. Links ist die Verteilung der Stickstoffpartikel dargestellt, rechts das Ausscheidungsprofil. Es ist ersichtlich, dass die Stickstoffpartikel vornehmlich entlang der Korngrenzen diffundieren. Da sich somit innerhalb der Korngrenzen mehr Stickstoff befindet als im Korn, kommt es dort auch vorrangig zur Ausscheidungsbildung. Aufgrund der Senkendiffusion diffundiert das aktive Element in Richtung der Ausscheidungen in den Korngrenzen, so dass es ebenfalls zu einer Anreicherung des aktiven Elements im Bereich der Korngrenzen kommt.

### 5.3 Anwendungsbeispiele

Die bislang vorgestellten Ergebnisse beziehen sich auf die innere Nitrierung in einer NiCr20Ti2-Modelllegierung. Von besonderer Bedeutung für die Entwicklung einer Simulationssoftware ist der direkte Vergleich zwischen den Simulationsergebnissen und der Anwendung anhand von experimentellen Ergebnissen. Dieses wurde bereits in den Abbildungen 5.11 und 5.12 exemplarisch

für die Modelllegierung durchgeführt. In diesem Kapitel wird das entwickelte Modell für innere Oxidation anhand einiger konkreter Anwendungen getestet. Im Fokus steht dabei die Bildung von Manganoxiden in einem AHSS-Modellstahl, sowie die Betrachtung der interkristallinen Oxidation in unterschiedlichen kommerziellen Nickelbasis-Superlegierungen.

### 5.3.1 Bildung von MnO in Advanced High Strength Steel

Die experimentellen Untersuchungen basieren auf den Ausführungen aus der Dissertation von LASHGARI an der Delft University of Technology, die in [24] veröffentlicht sind. Die hier dargestellten Simulationsergebnisse sind teilweise in [130] zusammengefasst.

Wie in Kapitel 2 dargestellt, untersucht LASHGARI in seiner Dissertation die Bildung von Manganoxiden in einem AHSS-Modellstahl. Die chemischen Zusammensetzungen der von ihm untersuchten Stähle ist in Tabelle 5.2 aufgeführt.

**Tabelle 5.2:** Chemische Zusammensetzung in % (Massenanteil).

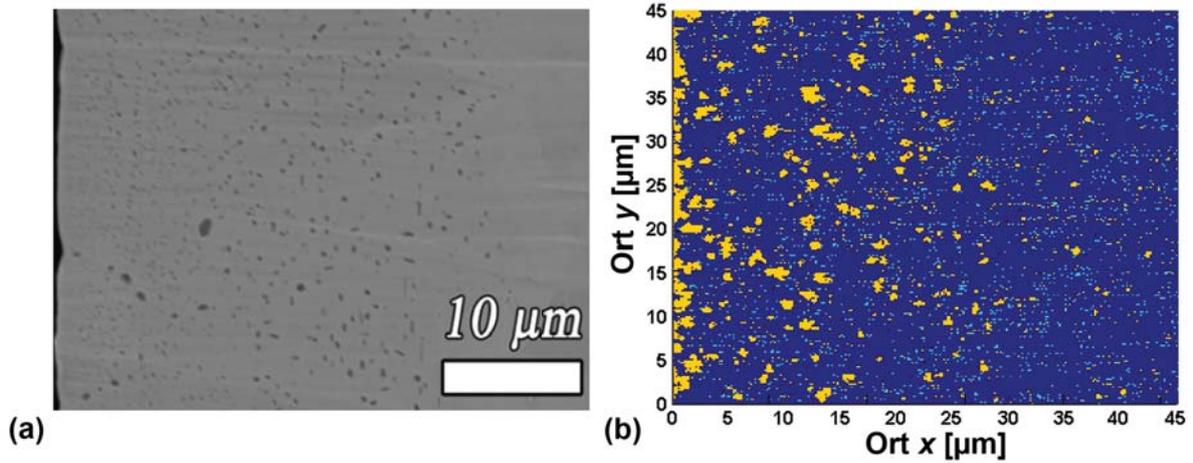
Legierung	C	Mn	Si	Al	Cr
Fe – 1,7 Mn	0,103	1,70	0,049	0,002	-
Fe – 3,5 Mn	0,093	3,48	0,053	0,023	0,019
Fe – 7,0 Mn	0,084	6,99	0,051	0,029	0,031

Nach LASHGARI [24] wird der Diffusionskoeffizient für Sauerstoff bei einer Temperatur von 950 °C in diesem Material angenommen mit

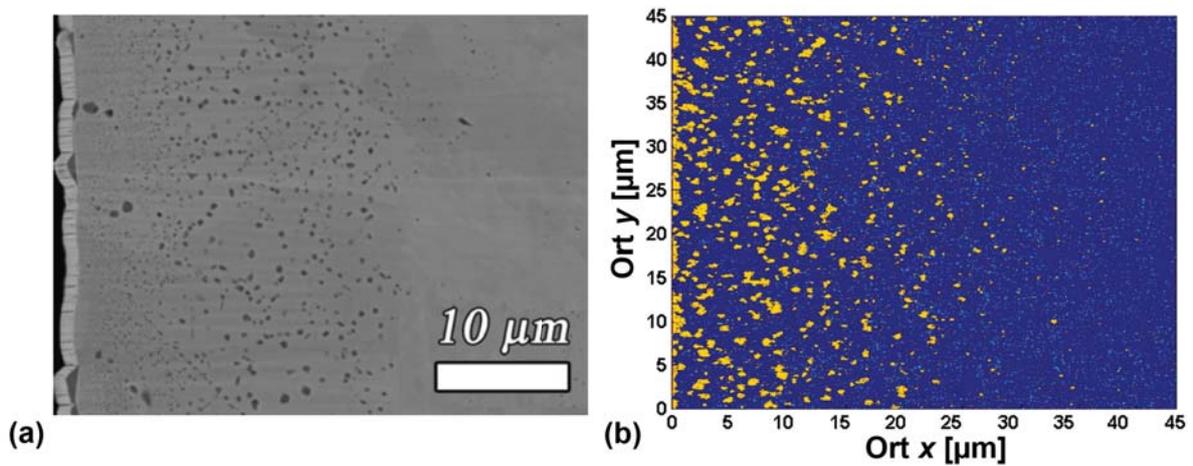
$$D_{\text{O}} = 3,34 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} . \quad (5.2)$$

Die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten nach CHOPARD und DROZ werden mit  $p_0 = 0,987$ ,  $p = 0,004$  und  $p_2 = 0,005$  angenommen.

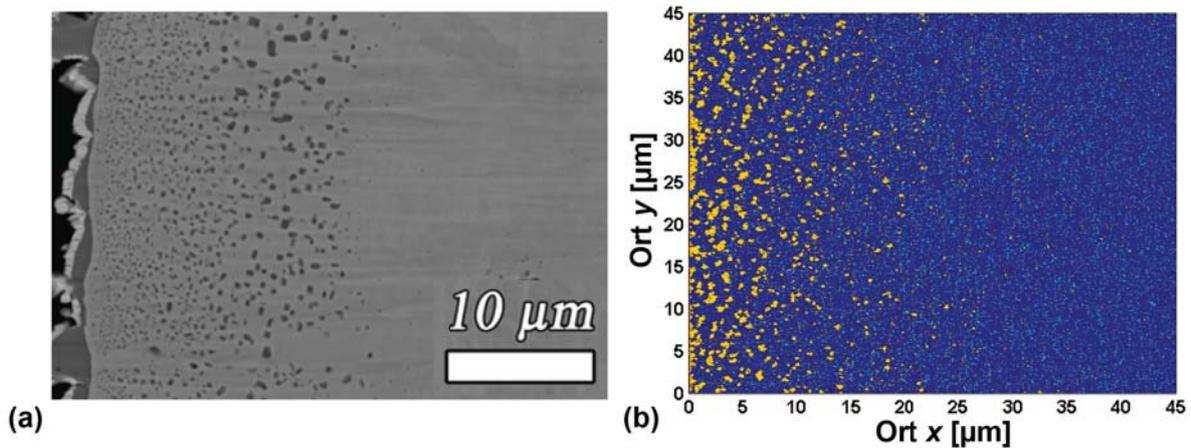
Ein Vergleich der experimentellen Ergebnisse und der Simulationsergebnisse ist in den Abbildungen 5.19 bis 5.21 für die drei untersuchten Stähle zu finden. Die Proben wurden bei einer Temperatur von 950 °C für 20 Stunden in N<sub>2</sub> plus 5 Vol.% H<sub>2</sub> [24] geglüht. Abgebildet ist jeweils der mit dem REM aufgenommene Querschliff der Probe, sowie das simulierte Ausscheidungsprofil.



**Abbildung 5.19:** Bildung von MnO in einem Modellstahl mit 1,7 % (Massenanteil) Mangan für 10000 Iterationen,  $T = 950 \text{ °C}$ ,  $t = 20 \text{ h}$ ,  $l = 3$ ,  $r = 3$ ,  $p_T = 0.1 \%$ ,  $s = 10$ ; (a) Experiment, (b) Simulation.



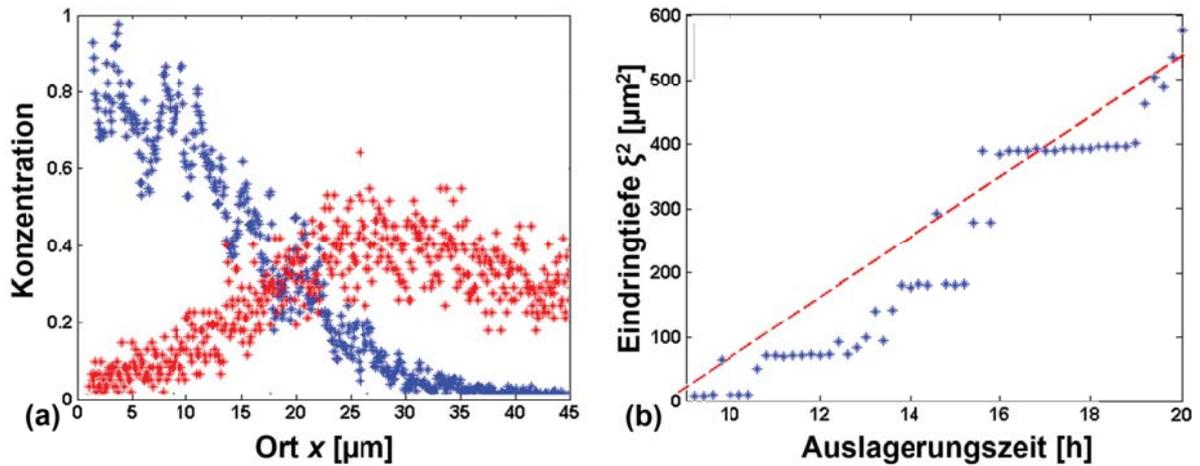
**Abbildung 5.20:** Bildung von MnO in einem Modellstahl mit 3,5 % (Massenanteil) Mangan für 10000 Iterationen,  $T = 950 \text{ °C}$ ,  $t = 20 \text{ h}$ ,  $l = 3$ ,  $r = 3$ ,  $p_T = 0.1 \%$ ,  $s = 10$ ; (a) Experiment, (b) Simulation [130].



**Abbildung 5.21:** Bildung von MnO in einem Modellstahl mit 7 % (Massenanteil) Mangan für 10000 Iterationen,  $T = 950$  °C,  $t = 20$  h,  $l = 3$ ,  $r = 3$ ,  $p_T = 0.1$  %,  $s = 10$ ; (a) Experiment, (b) Simulation.

Man erkennt deutlich, dass in Abhängigkeit von der Mn-Konzentration die Ausscheidungstiefe, sowie Größe und Anzahl der Ausscheidungen, variiert. Durch den zellularen Automaten kann die geringere Ausscheidungstiefe mit steigender Mn-Konzentration wiedergegeben werden, siehe dazu auch die Ergebnisse in Tabelle 5.3. Ein großer Unterschied ist allerdings in der Entwicklung der Ausscheidungsgröße erkennbar. Bei allen experimentellen Untersuchungen lassen sich an der Oberfläche der Legierung keine Ausscheidungen ausmachen. Mit zunehmender Eindringtiefe treten Ausscheidungen auf, die zum Legierungsinernen hin immer größer werden. Dieses Verhalten kann derzeit mit dem zellularen Automaten nicht abgebildet werden und wird in Kapitel 6.5.1 diskutiert.

Abbildung 5.22 zeigt exemplarisch das zu Abbildung 5.20 zugehörige simulierte Konzentrationsprofil in a), sowie die Ausscheidungstiefe in Abhängigkeit von der Zeit in b).



**Abbildung 5.22:** Bildung von MnO in einem Modellstahl mit 3,5 % (Massenanteil) Mangan für 10000 Iterationen,  $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 20 \text{ h}$ ,  $l = 3$ ,  $r = 3$ ,  $p_T = 0.1 \text{ } \%$ ,  $s = 10$ ; (a) Konzentrationsprofil zu Abbildung 5.20, (b) Ausscheidungstiefe zu (a) [130].

Aus der Steigung der Auftragung der Ausscheidungstiefe über der Zeit lässt sich die Oxidationskonstante  $k_p$  bestimmen. In Tabelle 5.3 sind sowohl die so bestimmten  $k_p$  Werte als auch die Ausscheidungstiefen  $\xi$  für die Beispiele aus den Abbildungen 5.19 bis 5.21 zusammengefasst.

**Tabelle 5.3:** Übersicht der experimentell und numerisch ermittelten Werte für die Ausscheidungstiefe  $\xi$  und der Oxidationskonstante  $k_p$ .

Legierung	$\xi$ [ $\mu\text{m}$ ]	$k_p$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
Fe – 1,7 Mn	29	$6,9 \cdot 10^{-11}$
Fe – 3,5 Mn	24	$4,5 \cdot 10^{-11}$
Fe – 7 Mn	18	$2,4 \cdot 10^{-11}$

### 5.3.2 Bildung von $\text{Al}_2\text{O}_3$ entlang von Korngrenzen in Alloy 80a und 625 Si

Zur Simulation der interkristallinen Oxidation wird das Verhalten von Alloy 80a und 625 Si genauer betrachtet. Im Fall von Alloy 80a erfolgt dabei ein Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen aus Kapitel 3 und Abbildung 3.3 bei einer Glühzeit von 100 h und einer Temperatur von  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  in Laborluft. Die Simulationsergebnisse für Alloy 625 Si für eine Glühzeit von 90 h bei  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  in Laborluft werden dagegen den experimentellen Ergebnissen aus [3] gegenüber-

gestellt.

Das in Abbildung 3.3 gezeigte Beispiel in Kombination mit der zugehörigen EDX-Analyse aus Abbildung 3.4 zeigt, dass sich bei Alloy 80a entlang der Korngrenzen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ausscheidungen bilden. Dieses Verhalten soll nun mit dem zellularen Automaten abgebildet werden. Die Bildung der externen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht kann bislang mit dem Modell noch nicht realisiert werden (siehe auch Kapitel 6.6). Der Diffusionskoeffizient im Korn wird nach PARK und ALSTÄTTER [131] näherungsweise angegeben mit

$$D_{\text{O in Ni}} = 4,9 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \exp\left(\frac{-164 \text{ kJ/mol}}{RT}\right), \quad (5.3)$$

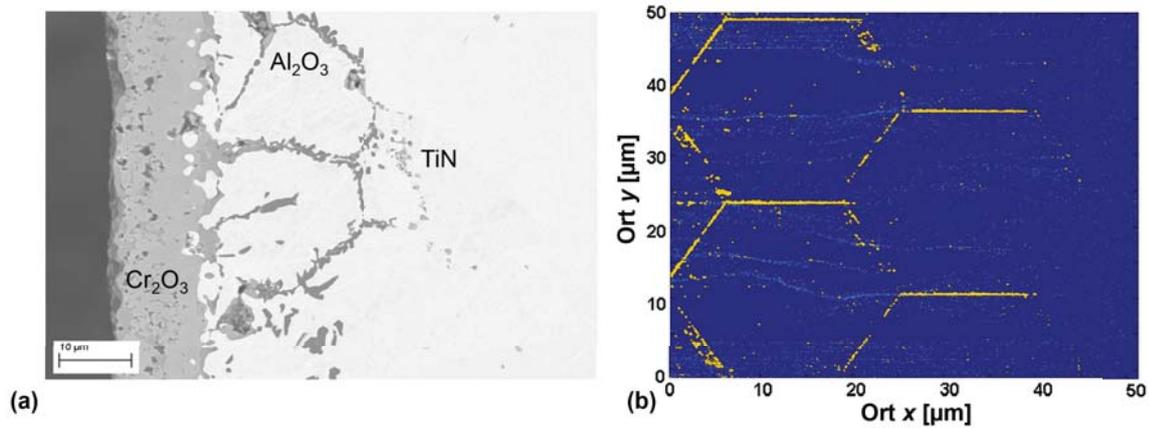
so dass bei einer Temperatur von  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  der Wert

$$D_{\text{O in Ni}} = 2,8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s} \quad (5.4)$$

angenommen wird. Daraus ergeben sich Wahrscheinlichkeiten nach CHOPARD und DROZ von  $p_0 = 0,965$ ,  $p = 0,016$  und  $p_2 = 0,003$ . Ferner wird angenommen, dass der Wert für den Diffusionskoeffizienten in der Korngrenze um den Faktor 100 größer ist als im Korn, und es gilt

$$D_{\text{O in Ni,KG}} = 2,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} . \quad (5.5)$$

Die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten werden mit  $p_0 = 0,983$ ,  $p = 0,007$  und  $p_2 = 0,003$ . Weiterhin ist durch diese Annahme ebenfalls Gleichung 4.18 erfüllt. Nach Tabelle 3.1 liegt außerdem eine Al-Konzentration von 1,2 % (Massenanteil) vor. Abbildung 5.23 zeigt einen Vergleich der Simulationsergebnisse mit den experimentellen Ergebnissen aus Kapitel 3. Der Vollständigkeit halber und zum besseren Vergleich ist in Abbildung 5.23a) der Querschliff aus Abbildung 3.3 erneut aufgeführt.



**Abbildung 5.23:** Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Alloy 80a entlang der Korngrenzen für 3000 Iterationen,  $T = 1100\text{ °C}$ ,  $t = 100\text{ h}$ ,  $l = 3$ ,  $r = 3$ ,  $p_T = 0.01\%$ ,  $s_1 = 10$ ,  $s_2 = 5$ ,  $d = 64$ ,  $w = 2$ , 1,2 % (Massenanteil) aktives Element; (a) Experiment (vgl. Abbildung 3.3), (b) Simulation.

Im zweiten Beispiel werden die experimentellen Ergebnisse von TRINDADE [3] mit Hilfe des zellularen Automaten simuliert. Entsprechend Gleichung 4.18 werden in diesem Beispiel für die Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in der Korngrenze der Wert nach PARK und ALSTÄTTER [131]

$$D_{\text{O,KG}} = 1,10 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \quad (5.6)$$

mit den resultierenden Wahrscheinlichkeiten nach CHOPARD und DROZ von  $p_0 = 0,981$ ,  $p = 0,008$  und  $p_2 = 0,003$ , und im Korn der Wert nach BRICKNELL und WOODFORD [132] von

$$D_{\text{O}} = 9,06 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s} \quad (5.7)$$

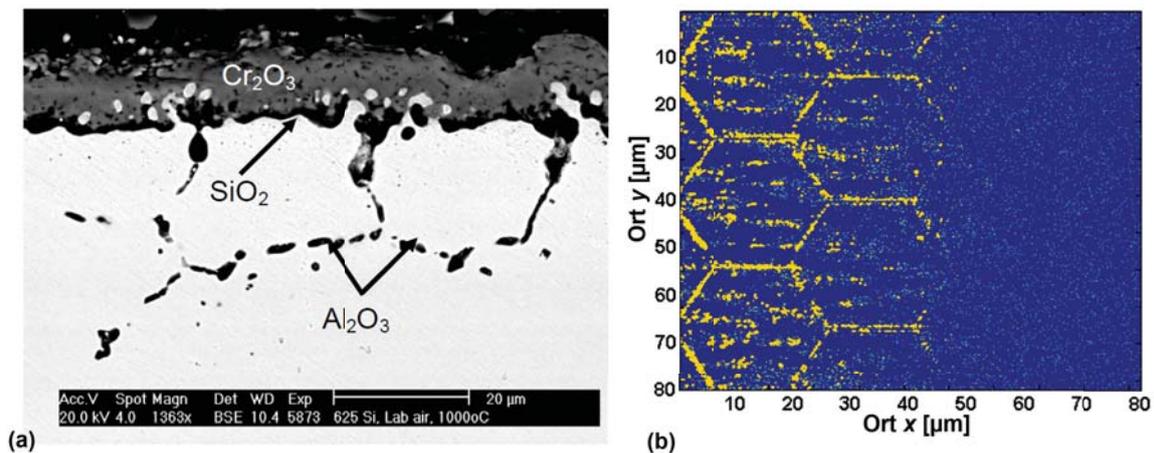
mit den Wahrscheinlichkeiten  $p_0 = 0,963$ ,  $p = 0,017$  und  $p_2 = 0,003$  angenommen. In dem hier angenommenen Beispiel liegt zwischen dem Diffusionskoeffizienten im Korn und in der Korngrenze ein höherer Faktor als 100 vor. Der Grund für die Abweichung von dem Faktor 100 ergibt sich dadurch, dass in der Arbeit von TRINDADE [3], die zur Verifikation dieses Anwendungsbeispiels dient, ebenfalls die angegebenen Diffusionskoeffizienten gewählt wurden. Damit die Ergebnisse vergleichbar bleiben, werden an dieser Stelle die Diffusionskoeffizienten gewählt analog zu [3]. Die chemische Zusammensetzung des betrachteten Werkstoffs Inconel 625 Si ist

in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

**Tabelle 5.4:** Chemische Zusammensetzung von Inconel 625 Si in % (Massenanteil).

	Cr	C	Si	Mn	Mo	Al	Fe	Ni
Inconel 625 Si	19,00	0,01	1,20	0,07	8,90	0,24	2,80	Rest

Abbildung 5.24 zeigt sowohl die experimentellen als auch die simulierten Ergebnisse für die Betrachtung der interkristallinen Oxidation in Alloy 625 Si nach einer Glühzeit von 90 h bei 1000 °C in Laborluft.



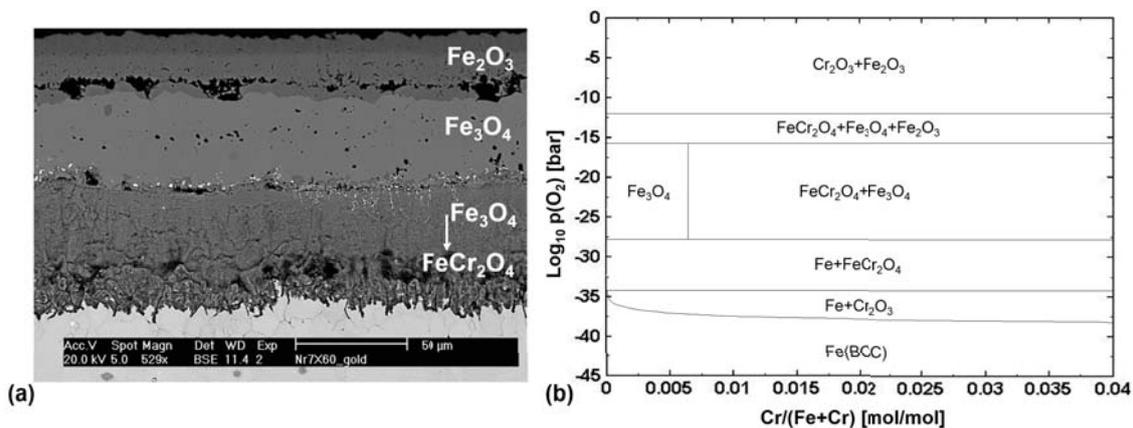
**Abbildung 5.24:** Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Inconel 625 Si entlang der Korngrenzen für 3000 Iterationen,  $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 90 \text{ h}$ ,  $l = 3$ ,  $r = 3$ ,  $p_T = 0.01 \%$ ,  $s_1 = 10$ ,  $s_2 = 5$ ,  $d = 64$ ,  $w = 2$ , 0,24 % (Massenanteil) aktives Element; (a) Experiment, (b) Simulation.

Die beiden aufgeführten Beispiele in Abbildung 5.23 und 5.24 zeigen, dass die Oxidation hauptsächlich an den Korngrenzen auftritt, so dass dort  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ausscheidungen gebildet werden [53]. Dieses Verhalten ist sowohl im Experiment als auch in der Simulation ersichtlich. Außerdem erkennt man, dass sowohl die Korngröße, die Ausscheidungsbreite in den Korngrenzen als auch die Ausscheidungstiefe durch den zellularen Automaten korrekt wiedergegeben werden kann. Unterschiede zwischen der Simulation und den experimentellen Ergebnissen sind im zweiten Beispiel ersichtlich. Hier ist erkennbar, dass es auch innerhalb des Kornes zur Ausscheidungsbildung kommt. Dieses ist im ersten Beispiel nur minimal erkennbar. Dort findet die Ausscheidungsbildung nahezu ausschließlich in den Korngrenzen statt. Erkennbar ist in beiden Fällen,

dass es entlang des diagonalen Teils der Korngrenze zu einer Lückenbildung kommt, in der sich keine Ausscheidungen befinden. Im diagonalen Teil der Hexagone muss das diffundierende Gas im Falle der ballistischen Bewegung in Richtung der Korngrenzen ebenfalls eine diagonale Bewegung entlang dieser durchführen. Auch wenn die Wahrscheinlichkeit für die ballistische Bewegung durch den hohen Wert für den Diffusionskoeffizienten als sehr groß angenommen wird, kann durch die  $90^\circ$  Reflektion das Gas die Korngrenze wieder verlassen und innerhalb des Kornes Ausscheidungen bilden.

### 5.3.3 Oxidschichtbildung und interkristalline Oxidation bei dem Rohrstuhl X60

Das letzte Beispiel, das in dieser Arbeit betrachtet werden soll, ist die Oxidation niedriglegierter Stähle am Beispiel des Rohrstahts X60. Hierbei tritt sowohl die Bildung einer inneren und äußeren Schicht als auch interkristalline Oxidation auf. Abbildung 5.25 zeigt dieses exemplarisch für den niedriglegierten Stahl X60 nach einer Glühung von 72 h bei  $550^\circ\text{C}$  an Luft. Die chemische Zusammensetzung ist in Tabelle 5.5 zu finden.



**Abbildung 5.25:** Oxidation des niedriglegierten Stahls X60 ( $550^\circ\text{C}$  für 72 h): (a) Oxidschichtaufbau im Querschliff, vgl. [3], (b) mit dem Programm FactSage berechnetes isothermes Phasendiagramm für das System Fe-Cr-O<sub>2</sub> bei  $550^\circ\text{C}$  für einen Chromanteil von 0 bis 4 % (Massenanteil).

**Tabelle 5.5:** Chemische Zusammensetzung in % (Massenanteil).

	C	Cr	Si	Al	Ni	Mn	Cu	Ce	Fe
X60	0,06	1,44	0,22	0,04	0,04	0,59	0,01	0,001	Rest

Die experimentellen Ergebnisse sind in Abbildung 5.25a) dargestellt. Das dargestellte Experiment wurde im Rahmen der Dissertation von TRINDADE durchgeführt, siehe auch [3]. Man sieht deutlich die Bildung einer äußeren Schicht aus Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) und Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), sowie einer inneren Schicht aus Hämatit, die sich teilweise in die Spinellphase  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  transformiert. Außerdem erkennt man unterhalb der inneren Schicht interkristalline Oxidation mit der Bildung von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in den Korngrenzen. Direkt unterhalb der Schicht wird außerhalb  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  in den Korngrenzen gebildet. Hierbei diffundiert Sauerstoff entlang der Korngrenzen, was zu der Bildung von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und einer Cr-Verarmung führt. Somit werden die Spinellphase  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  und letztendlich auch  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zu stabilen Phasen, die ausgehend von den Korngrenzen in die Körner hineinwachsen. Abbildung 5.25b) zeigt das zugehörige Phasendiagramm, welches die experimentellen Untersuchungen bestätigt.

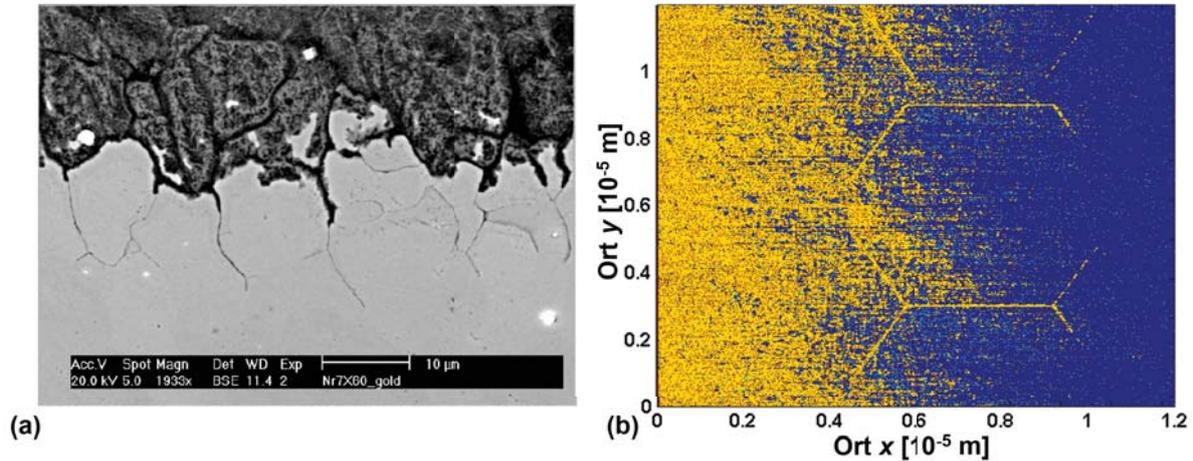
Für die numerische Betrachtung mit dem zellularen Automaten wird die in Abbildung 5.25 zu sehende innere Schicht, sowie die interkristalline Oxidation, betrachtet. Nach [133] und analog zu [3] wird der Diffusionskoeffizient für Sauerstoff in X60 angenommen mit

$$D_{\text{O}} = 2,8 \text{ m}^2\text{s}^{-1} \cdot 10^{-4} \exp(-251 \text{ kJ}/RT) . \quad (5.8)$$

Aus diesem Diffusionskoeffizient ergeben sich bei einer Temperatur von  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  Wahrscheinlichkeiten nach CHOPARD und DROZ von  $p_0 = 0,957$ ,  $p = 0,020$  und  $p_2 = 0,003$ . Zur Berücksichtigung des Einflusses der gebildeten Schichten auf die Sauerstoffdiffusion wird nach einer simulierten Zeit von  $t_{\text{eff}} = 20 \text{ h}$  mit einem effektiven Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffs von  $D_{\text{O,eff}} = 1,65 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  gerechnet, analog zu den Ausführungen in [3]. Daraus ergeben sich die Wahrscheinlichkeiten  $p_0 = 0,781$ ,  $p = 0,108$  und  $p_2 = 0,003$ .

Außerdem wird für die Korngrenzendiffusion ein 100 fach höherer Wert angenommen als für die Diffusion im Korn, mit den zugehörigen Wahrscheinlichkeiten  $p_0 = 0,979$ ,  $p = 0,009$  und  $p_2 = 0,003$ . Diese Werte wurden ebenfalls für die numerischen Betrachtungen mit der Finite-Differenzen-Methode in [3] verwendet. In Abbildung 5.26a) ist eine Nahaufnahme der inneren Schicht, sowie der interkristallinen Oxidation dargestellt. Abbildung 5.26b) zeigt das mit dem zellularen Automaten simulierte Ausscheidungsmodell, für die Spinellphase  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , siehe dazu

auch [134].



**Abbildung 5.26:** Oxidation des niedriglegierten Stahls X60 (550° C für 72 h): (a) Oxidationsschichtaufbau im Querschliff, Nahaufnahme zu Abbildung 5.25a), vgl. [3], (b) mit dem zellularen Automaten simuliertes Ausscheidungsprofil für die Spinellphase FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Das simulierte Ausscheidungsprofil zeigt deutlich für die Spinellphase FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> die Bildung einer inneren Schicht, sowie interkristalline Oxidation an den Korngrenzen direkt unterhalb dieser Schicht, die auch im Experiment ersichtlich ist [3]. Der Sauerstoff diffundiert entlang der Korngrenzen und führt dort zu einer Ausscheidungsbildung innerhalb selbiger. Außerdem findet ein Transport des aktiven Elements Chrom zur Oberfläche hin statt, so dass dort die innere Schicht gebildet werden kann. Die Schichtdicke liegt hier bei etwa  $d = 0.5 \cdot 10^{-5}$  m, was in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen ist.

# Kapitel 6

## Diskussion

### 6.1 Generelle Betrachtung des verwendeten Modells und Gründe für die Wahl des zellularen Automaten

Bevor die Simulationsergebnisse aus Kapitel 5 analysiert und diskutiert werden, soll zunächst eine generelle Betrachtung des entwickelten Modells und der verwendeten Methode durchgeführt werden. Bei der Auswahl der anzuwendenden numerischen Methode fiel die Entscheidung auf den zellularen Automaten. Bereits BUSCHMANN untersuchte die Partikeldiffusion bei hohen Temperaturen auf heterogenen Gebieten [98]. Dafür verwendete er die Ansätze nach TOFFOLI und MARGOLUS [73], sowie nach CHOPARD und DROZ [106]. In der Literatur finden sich einige Arbeiten, bei denen der zellulare Automat auf dem Gebiet der Werkstofftechnik bereits eingesetzt wurde (vgl. [96, 97, 99, 100, 102, 103, 105], siehe dazu auch Kapitel 2.3.2). Im Bereich der Hochtemperaturkorrosion wurden bislang die unterschiedlichen auftretenden Mechanismen, wie zum Beispiel die Diffusion nach CHOPARD und DROZ [106] und die Keimbildung nach ZHOU und WEI [96, 97], separat beschrieben. Eine Kopplung der einzelnen Modelle, sowie eine Ausweitung des Modells auf reale Szenarien, hat hingegen bislang noch nicht stattgefunden. An dieser Stelle setzt die hier vorliegende Doktorarbeit an. Um ein möglichst realistisches und komplexes Modell zu entwickeln, müssen möglichst viele auftretende Phänomene gemeinsam beschrieben werden. Dazu wurden die schon existierenden Modelle als Basis genommen, um auf deren Grundlage ein neues Modell zu entwickeln. Dieses wurde sukzessive weiterentwickelt, bis es nicht nur die unterschiedlichen betrachteten physikalischen Vorgänge einzeln betrachtet, sondern in einem einheitlichen Ansatz zusammenführt und das Zusammenspiel der einzelnen Phänomene beschreiben kann. So entstand ein numerisches Modell, mit dem die Diffusion, die

Keimbildung, die Ausscheidungskinetiken, der Übergang von innerer zu äußerer Korrosion, sowie die intergranulare Oxidation beschrieben werden kann. Ein derartiges Modell ist bislang einzigartig. Eine Erweiterung des Modells zur Einbeziehung der externen Korrosion ist außerdem bereits Bestandteil der Modellentwicklung (siehe auch Kapitel 6.6.3).

Für die Realisierung eines solchen Modells eignet sich der zellulare Automat außerordentlich gut. Die Gründe hierfür sind vielzählig:

- Da der zellulare Automat ein regelbasiertes Modell ist, lassen sich definierte Übergänge und Zustandsänderungen mit Hilfe von Übergangsregeln einfach beschreiben.
- Formelbasierte Systeme lassen sich nur bedingt beliebig erweitern, da sich die zu lösenden Differentialgleichungen zumeist nur unter einschneidenden Näherungen lösen lassen. Der zellulare Automat hingegen lässt sich als phänomenologisches Modell stetig erweitern, da die einzelnen physikalischen Vorgänge möglichst einfach dargestellt werden.
- Obwohl es sich um ein phänomenologisches Modell handelt, können die einzelnen Parameter des zellularen Automaten mit realen Größen korreliert werden.
- Eine Skalierung der Simulation für reale Szenarien ist problemlos möglich.
- Die zeitliche Entwicklung der Simulation ist direkt zur Laufzeit nachvollziehbar.

Als Ergebnis entsteht ein Modell, das möglichst nahe an den physikalischen Vorgängen ist, aber trotzdem einfach zu verstehen und nahezu beliebig erweiterbar ist. Die limitierenden Größen an dieser Stelle sind Speicherkapazität und Rechenzeit der verwendeten Hardware. Ein ausführlicher Vergleich des verwendeten zellularen Automaten mit anderen modernen Modellierungsansätzen zur Beschreibung der Hochtemperaturkorrosion ist in Kapitel 6.4 zu finden.

Zusammengefasst ist der Programmablauf des gekoppelten Automaten unter Berücksichtigung der Senkendiffusion (ohne Korngrenzendiffusion) schematisch in Abbildung 4.8 dargestellt. Ein Nachteil des hier entwickelten Modells ist, dass bislang eine direkte Einbindung der Thermodynamik noch nicht realisiert werden konnte. Eine mögliche Realisierung der Kopplung des zellularen Automaten mit der Thermodynamiksoftware ChemApp wird in Kapitel 6.6.1 diskutiert. Außerdem kann das Modell bislang nur für einfache Systeme mit einem Reaktionsgas und einem aktiven Element angewendet werden. Auch zu dieser Einschränkung ist in Kapitel 6.6.2 eine mögliche Erweiterung dargestellt.

## 6.2 Diskussion und physikalische Bedeutung der Parameter des Modells

Die hier vorgestellte Simulationssoftware arbeitet mit einigen in Kapitel 4 vorgestellten und im Kapitel 5 verwendeten Parametern, die in Abhängigkeit des Materials und der auftretenden chemischen Reaktionen für jede Simulation neu adaptiert werden müssen. Tabelle 6.1 gibt eine Übersicht dieser Parameter.

Bei dem zellularen Automaten wird auf einem Gitter gearbeitet, dessen Zellen mit Zuständen belegt und auf die mit jedem Iterationsschritt Transformationsregeln angewendet werden. Von besonderer physikalischer Relevanz sind dabei die definierten Transformationsregeln. Die Parameter, die in einer Transformationsregel zur Anwendung kommen, sind in Tabelle 6.1 grau hinterlegt.

**Tabelle 6.1:** Parameterübersicht

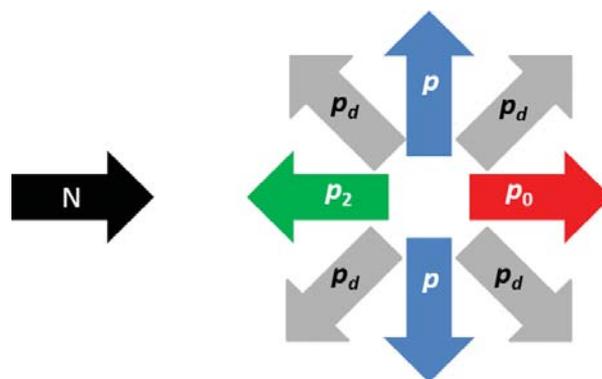
Parameter	Definition
$i$	Anzahl der Iterationsschritte
$m$	Matrixdimensionen
$p, p_0, p_2$	Wahrscheinlichkeiten nach CHOPARD und DROZ
$\lambda, \tau$	Skalierungsfaktoren
$p_T$	Zerfallswahrscheinlichkeiten (Übergangsregeln) nach ZHOU und WEI
$r$	Exponent (Übergangsregeln) nach ZHOU und WEI
$l$	Nachbarschaftsfaktor (Übergangsregeln) nach ZHOU und WEI
$n$	Radius um das aktive Element, in dem bei der Senkenbetrachtung nach Nitriden gesucht wird
$g_n$	Anzahl der Nitride innerhalb des Radius $n$ bei der Senkenbetrachtung
$s_1$	Schrittweite für die Diffusion des aktiven Elements nach ZHOU und WEI
$s_2$	Schrittweite für die Diffusion des aktiven Elements bei der Senkenbetrachtung
$d$	Durchmesser des Kornes bei Betrachtung der Korngrenzendiffusion
$w$	Breite der Korngrenze bei Betrachtung der Korngrenzendiffusion

### 6.2.1 Diffusion

Gleichung 4.15, die mit den Bewegungswahrscheinlichkeiten alle Parameter zur Beschreibung der Diffusion nach CHOPARD und DROZ beinhaltet, wurde direkt aus dem zweiten FICKschen Gesetz hergeleitet (siehe Kapitel 4.1). Sie stellt somit die einzige direkte Lösung der Diffusions-Differentialgleichung des in dieser Arbeit dargestellten Modells dar.

Die Wahrscheinlichkeiten, die durch die MATLAB-Routine `solve` aus Gleichung 4.15 berechnet werden, sind sowohl material- als auch temperaturabhängig. Der Diffusionskoeffizient, dessen Temperaturabhängigkeit durch die ARRHENIUS-Beziehung ausgedrückt wird, ist materialspezifisch und fließt direkt in die Lösung des Gleichungssystems ein. Somit kann für jeden beliebigen Diffusionskoeffizienten ein Satz an Wahrscheinlichkeiten berechnet und Simulationen durchgeführt werden. Vergleiche der Konzentrationsprofile zwischen der analytischen Lösung und den Simulationsergebnissen zeigen nach Abbildung 5.8 eine gute Übereinstimmung.

Die Wahrscheinlichkeiten  $p$ ,  $p_0$  und  $p_2$  geben an, mit welcher Wahrscheinlichkeit das Gasteilchen sich in seine Ursprungsrichtung bewegt ( $p_0$ ), um  $90^\circ$  ( $p$ ) oder um  $180^\circ$  ( $p_2$ ) abgelenkt wird. Somit findet die Bewegung nur innerhalb der VON-NEUMANN-Nachbarschaft statt. Eine Erweiterung auf die MOORE-Nachbarschaft, die ebenfalls diagonale Bewegungen in Vielfachen von  $45^\circ$  erlaubt, wurde nicht angewendet. Diese Erweiterung hätte zur Folge, dass die Lattice-Boltzmann-Gleichung nach Gleichung 4.6 um mindestens Wahrscheinlichkeiten  $p_d$  zur diagonalen Ablenkung erweitert werden muss. In Abbildung 6.1 ist diese Erweiterung schematisch dargestellt. Die grauen Pfeile geben dabei die diagonale Bewegung wieder.



**Abbildung 6.1:** Erlaubte Richtungen und Übergangswahrscheinlichkeiten für die Diffusionsbeschreibung nach CHOPARD und DROZ mit der Erweiterung der diagonalen Bewegungsrichtung.

Hierbei wird vereinfacht angenommen, dass die Wahrscheinlichkeit  $p_d$  zur diagonalen Ablenkung für  $45^\circ$ ,  $135^\circ$ ,  $225^\circ$  und  $315^\circ$  als jeweils gleich angesehen wird. Diese Erweiterung hat Einfluss auf die Taylorreihenentwicklung nach Gleichung 4.7 und deren Lösungen und letztendlich auch auf Gleichung 4.15, die nun um die Wahrscheinlichkeit  $p_d$  erweitert ist. Damit besteht Gleichung 4.15 aus zwei Gleichungen mit vier Unbekannten, so dass zwei Variablen im Vorfeld angenommen werden müssen, um das Gleichungssystem lösbar zu machen. Die Erweiterung macht somit die Simulation nicht nur komplizierter, sondern auch ungenauer und unflexibler. Da außerdem durch die angenommene Diffusion in der VON-NEUMANN-Nachbarschaft eine gute Übereinstimmung mit der analytischen Lösung erreicht wird (vgl. Abbildung 5.8), wird auf eine Ausweitung auf die MOORE-Nachbarschaft verzichtet.

### 6.2.2 Keimbildungsmodell

Im Keimbildungsmodell nach ZHOU und WEI werden die Parameter  $p_T$ ,  $l$  und  $r$  verwendet. Physikalisch lassen sich die Übergangsregeln der Keimbildung wie folgt erklären: Durch die Übergangsregeln wird die Keimbildung von zwei miteinander reagierenden Komponenten beschrieben. Die dadurch entstandenen Ausscheidungen können entweder stabil sein oder wieder zerfallen. Regel 1 beschreibt den Fall des inerten Matrixgefüges, wenn kein ausscheidungsbildendes Material in der Zelle vorhanden ist. In diesem Fall kann sich auch keine Ausscheidung bilden, so dass keine Transformation stattfindet.

Die Keimbildung an sich wird in der Regel 2 betrachtet. Diese Regel beschreibt, dass sich immer genau dann eine Ausscheidung bildet, wenn ausscheidungsbildendes Material und diffundierendes Gas aufeinander treffen. Sollte im direkten Umfeld des Materials kein Gas vorhanden sein, dann bildet sich keine Ausscheidung.

Der komplizierteste Fall ist die Regel 3. Diese Regel gibt an, dass die Ausscheidungen unterschiedlich stabil sind und mit bestimmten Wahrscheinlichkeiten auch wieder zerfallen können. Wie früher beschrieben können Ausscheidungen nur dann stabil wachsen, wenn ihr Radius größer ist als  $r^*$ . Wenn die Ausscheidungen klein sind und die Nachbarschaft ebenfalls nur rar mit AN-Zuständen gefüllt ist - sprich, die Anzahl der AN-Zustände in den Nachbarzellen kleiner als  $l$  oder kein kompakter 4er-Block aus AN-Zuständen vorhanden ist -, dann ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Ausscheidung wieder zerfällt, deutlich größer als in einer dicht mit AN-Zuständen besiedelten Nachbarschaft. An dem Punkt, wenn die Nachbarschaft komplett mit AN-Zuständen gefüllt ist, wächst auch der Gesamtradius der Ausscheidung, und die Wahrscheinlichkeit, dass diese Ausscheidung wieder zerfällt, ist gering. Somit gibt es auch einen Punkt mit  $r > r^*$ , an

dem die Ausscheidung stabil wird und beständig weiter wächst. Durch geschickte Anpassung der Wahrscheinlichkeiten  $p_T$  und  $p_{TI}$  kann dieser Radius eingestellt und verifiziert werden. Aus den in Kapitel 5.2 durchgeführten Parameterstudien lassen sich die Effekte der einzelnen Parameter des Keimbildungsmodells wie in Tabelle 6.2 dargestellt zusammenfassen.

**Tabelle 6.2:** Einfluss der Parameter des Keimbildungsmodells

Parameter	Wert	Effekt
$p_T$	<1 %	Bildung von vielen und kleinen Ausscheidungen
	0,1 %	Standardeinstellung
	>1 %	Bildung von wenigen großen oder keinen Ausscheidungen
$r$	<3	Bildung von vielen und kleinen Ausscheidungen
	3	Standardeinstellung
	>3	Bildung von wenigen großen oder keinen Ausscheidungen
$l$	<3	Bildung von vielen und kleinen Ausscheidungen
	3	Standardeinstellung
	>3	Bildung von wenigen großen oder keinen Ausscheidungen

Die Anpassung der Wahrscheinlichkeiten  $p_T$  und  $p_{TI}$  erfolgt nun gemäß der in Tabelle 6.2 zusammengefassten Parameter. Für ein stabiles Wachstum der Ausscheidungen wählt man jeweils die Standardeinstellungen. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Übergangsregeln sowohl die Keimbildung als auch das Keimwachstum beschreiben. Mit dem gekoppelten Automaten kann eine sehr große Anzahl unterschiedlichster Szenarien mit jeweils einer reaktiven Spezies und einem Reaktionsgas realisiert werden. Insgesamt beeinflussen die Übergangswahrscheinlichkeit  $p_T$  und der Nachbarschaftsfaktor  $l$  dabei direkt die Größe und Geometrie der gebildeten Ausscheidungen.

### 6.2.3 Senkendiffusion

Bei der Einführung der Senkendiffusion wurden die Parameter  $s_1$  und  $s_2$  eingeführt. Sie ersetzen den Parameter  $s$  aus dem bisher angenommenen Keimbildungsmodell. Über diese beiden Parameter lässt sich sowohl die Relation der Diffusionsflüsse des Reaktionsgases und des aktiven Elements einstellen (Parameter  $s_1$ ) als auch das Verhalten des aktiven Elements in der Nähe

einer Ausscheidung beschreiben (Parameter  $s_2$ ). Somit erfolgt eine Einbeziehung des Verhaltens des aktiven Elements in dem Grenzbereich zwischen Ausscheidung und Matrix. Nach BIRKS und MEIER kommt es zu einem beschleunigten Transport an der Grenzfläche zwischen den Ausscheidungen und der Matrix [125]. Wird für  $s_2$  nun ein kleinerer Wert als für  $s_1$  angenommen, dann diffundiert das aktive Element, sofern es sich in der Nähe einer Ausscheidung befindet, schneller zur Ausscheidung hin als die aktiven Elemente, die sich nicht in der Nähe einer Ausscheidung befinden. Somit kann ein schnellerer Transport in der Nähe einer Ausscheidung modelliert werden, indem man das Modell zur Senkendiffusion in den zellularen Automaten integriert.

### 6.2.4 Korngrenzendiffusion

Bei der Einbeziehung der Korngrenzendiffusion werden die Parameter  $d$  für den Korndurchmesser und  $w$  für die Korngrenzenbreite verwendet. Durch die beiden Parameter wird eine Korngrenzenstruktur in Form von regelmäßigen Hexagonen definiert, die dem eigentlichen zellularen Automaten überlagert wird. Die dafür einzusetzenden Werte können direkt aus experimentellen Ergebnissen angenommen und entsprechend des simulierten Gebietes, vgl. Gleichung 4.16, normiert werden. Somit findet bei der Berücksichtigung der Kornstruktur keine Voraussage selbiger statt. Stattdessen wird eine resultierende Kornstruktur eingesetzt, um die intergranulare Ausscheidungsbildung zu beschreiben.

Für eine realistischere Einbeziehung der Korngrenzenstruktur können prinzipiell zwei Ansätze verfolgt werden:

1. Entwicklung eines eigenen Modells zur Beschreibung des zeitabhängigen Kornwachstums, und
2. Übernahme eines Gefüges aus experimentell bestimmten Kornstrukturen, zum Beispiel über EBDS-Messungen.

Eine Möglichkeit, die zeitabhängige Entwicklung der Kornstruktur mit Hilfe des zellularen Automaten zu beschreiben, wird von RAABE [104, 135] am Beispiel der Rekristallisation diskutiert. Die Einbeziehung eines solchen Modells für die zeitliche Änderung der Kornstruktur in Kombination mit dem in Kapitel 4.5 beschriebenen Modell zur Berücksichtigung der Korngrenzendiffusion bedeutet auf der einen Seite eine „echte“ Voraussage der interkristallinen Oxidation, macht die komplette Simulation auf der anderen Seite aber äußerst kompliziert und langsam. Da der Fokus dieser Arbeit vermehrt auf die Bildung von Ausscheidungen ausgerichtet ist, wurde

an dieser Stelle auf die Einbeziehung des zeitabhängigen Kornwachstums verzichtet.

Eine weitere Möglichkeit, eine realistischere Kornstruktur anzunehmen, besteht in der Einbindung realer Mikrostrukturen in den Automaten. Dafür werden über EBSD-Messungen die Orientierungen der Körner bestimmt und anschließend über eine Rekonstruktion die Kornstruktur ermittelt. Aus dieser Rekonstruktion wird dann eine Kornstruktur ermittelt, die in den zellularen Automaten eingelesen wird. Somit ist eine Kornstruktur entstanden, die aus Messdaten heraus ermittelt wurde um eine möglichst realistische Kornstruktur zu erhalten. Die Parameter  $w$  und  $d$  entfallen in diesem Fall. Eine Realisierung dieser Methode ist momentan in Planung. Im Rahmen dieser Arbeit wird ausschließlich die Kornstruktur in der Form regelmäßiger Hexagone angewendet.

### 6.2.5 Diskretisierung des Gitters

Die Diskretisierung des Gitters und der Zellgröße nimmt physikalisch gesehen eine untergeordnete Rolle ein. Ähnlich wie bei der Finite-Differenzen-Methode werden durch das Gitter Intervalle abgebildet, auf denen physikalische Prozesse simuliert werden. So lange das Verhältnis der Diskretisierungen in Raum und Zeit stabil ist, wird durch die Wahl der Diskretisierung der betrachtete Bereich in einer höheren bzw. niedrigeren Auflösung, sowie einer anderen Vergrößerung, dargestellt. Dieses Verhältnis ist vergleichbar mit dem Stabilitätskriterium bei der FDM entsprechend Gleichung 2.70. An den abgebildeten physikalischen Prozessen ändert sich dadurch hingegen nichts, da diese über die Transformationsregeln abgebildet werden.

## 6.3 Vergleich zwischen Anwendung und Simulation

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die folgenden Hochtemperaturkorrosionsszenarien analysiert:

- Diffusion von Stickstoff in Nickel (Vergleich mit der analytischen Lösung),
- Nitrierung bei NiCr20Ti2-Modelllegierungen (Parameterstudien, Vergleich mit der analytischen Lösung und Experiment),
- Oxidation eines Stahls mit 3,5% Mn (Massenanteil) (Vergleich mit Experiment),
- Interkristalline Oxidation von Alloy 80a und 625 Si (Vergleich mit Experiment).

### 6.3.1 Vergleich der Verifikationsexperimente mit den Simulationsergebnissen

Die Simulation der Stickstoffdiffusion nach dem Ansatz von CHOPARD und DROZ [106] zeigt eine gute Übereinstimmung mit der analytischen Lösung. Diese Übereinstimmung ist für alle verwendeten Diffusionskoeffizienten bei unterschiedlichen Temperaturen und Materialien erreicht. Somit kann jeder dieser Diffusionskoeffizienten durch einen Satz an Wahrscheinlichkeiten ausgedrückt werden. Auch die Wahl unterschiedlicher Werte für  $\lambda$  und  $\tau$  zeigt keinen negativen Einfluss auf die Qualität der Übereinstimmung. Somit kann der hier implementierte Ansatz für die Simulation des Reaktionsgases angewendet werden.

Das Keimbildungsmodell nach ZHOU und WEI [96,97] ist im Rahmen dieser Arbeit angepasst und implementiert worden. Parameterstudien an einfachen NiTi und NiCrTi-Modelllegierungen zeigen, dass das Modell Bildung und Wachstum von Ausscheidungen gut abbildet. Außerdem können unterschiedliche Morphologien dargestellt werden.

Die Kopplung der Diffusions- und Keimbildungsmodelle ist in der hier vorgenommenen Vorgehensweise neu. Im ursprünglichen Modell nach ZHOU und WEI wird angenommen, dass das Reaktionsgas mit einer ballistischen Bewegung in das Material eindiffundiert. Bei CHOPARD und DROZ wird die Keimbildung nicht berücksichtigt. Eine Kopplung der beiden Ansätze ist sinnvoll, da nun diffusionskontrollierte Ausscheidungsprozesse genauer und physikalisch richtiger dargestellt werden als mit beiden bisherigen Ansätzen alleine. Außerdem erlaubt eine Kopplung der beiden Ansätze, den Diffusionsprozess gemeinsam mit der Ausscheidungsbildung über die Parameter  $\lambda$  und  $\tau$  zu skalieren.

Ein Vergleich der Simulationsergebnisse mit experimentellen Ergebnissen an einer NiCr20Ti2-Modelllegierung zeigt eine gute Übereinstimmung. Mit dem REM erzeugte Querschliffbilder der bei 1100 °C für 100 Stunden geglühten Proben und die jeweiligen simulierten Ausscheidungsprofile zeigen ein vergleichbares Verhalten der Ausscheidungen. Die Ausscheidungstiefe lässt sich mit dem zellularen Automaten korrekt abbilden. Die Konzentrationsprofile, die sich durch Summierung über die jeweilige Spalte und anschließender Normierung ergeben, stimmen generell mit den analytischen Konzentrationsprofilen überein. Allerdings fällt auf, dass der Konzentrationsverlauf für TiN nicht so scharf abgegrenzt ist, wie zum Beispiel in [129] gezeigt wurde. Zu erwähnen ist außerdem, dass die Werte relativ stark streuen. Aus den Konzentrationen

onsprofilen wird der zeitliche Verlauf der Ausscheidungstiefe quantitativ ermittelt, aus dessen Steigung die Nitrierungskonstante  $k_N$  bestimmt wird. Die so ermittelten Werte für  $k_N$  weichen von den experimentell ermittelten Werten ab, sind aber immer noch in der gleichen Größenordnung. Berücksichtigt man, dass das gesamte Modell auf Wahrscheinlichkeiten basiert, dann ist die Übereinstimmung insgesamt trotz dieser Abweichung zufriedenstellend. Somit können diffusionskontrollierte Ausscheidungsprozesse mit dem hier vorgestellten Modell für einfache, binäre Systeme mit einer chemischen Reaktion abgebildet und modelliert werden.

Bei der Auswertung der Simulationen des gekoppelten Automaten fällt auf, dass trotz der im Allgemeinen guten Übereinstimmung mit experimentellen Daten Unterschiede im Konzentrationsprofil in Form von Schwankungen auftreten. Außerdem ist im Ausscheidungsbereich nicht reagiertes, aktives Element zu finden. Nach der analytischen Vorgabe von WAGNER [65] und der Thermodynamik, insbesondere der Betrachtung des Löslichkeitsprodukts, ist ein solches Verhalten untypisch. Der Grund dafür ist, dass das aktive Element nach dem Modell von Zhou und Wei lediglich eine ballistische Bewegung zur Oberfläche hin durchführt. Durch diese Bewegung bilden sich viele kleine Ausscheidungen, die aber auf Grund ihres kleinen Radius sehr schnell wieder zerfallen und dabei wieder aktives Element freisetzen. Dadurch befindet sich im Ausscheidungsbereich mehr aktives Element als durch die Transformationsregeln in Ausscheidungen umgewandelt werden kann. Um das Modell realistischer zu gestalten wird angenommen, dass das aktive Element von seiner ursprünglichen Bewegung in Richtung der Oberfläche abweicht und in Richtung der größten, sich in der Nähe befindenden Ausscheidung diffundiert. Hier lagert es sich an der Ausscheidung ab und verweilt dort so lange, bis es durch das Reaktionsgas ebenfalls in eine Ausscheidung transformiert wird. Durch diese Erweiterung ist es nun möglich, klar voneinander getrennte Ausscheidungen unterschiedlicher Morphologien zu erzeugen. Außerdem nimmt durch diese Anpassung die Konzentration des aktiven Elements in der Ausscheidungszone ab, wie das Beispiel in Abbildung 5.16 zeigt.

### 6.3.2 Vergleich der Anwendungsbeispiele mit den Simulationsergebnissen

Im vorherigen Kapitel wurde beschrieben, dass das entwickelte Modell grundsätzlich in der Lage ist, diffusionskontrollierte Ausscheidungsprozesse in den Aspekten Diffusion, Keimbildung und Korngrenzendiffusion korrekt zu beschreiben. Zur Überprüfung der Anwendbarkeit des Modells auf reale Szenarien werden in diesem Kapitel die Simulationsergebnisse im Zusammenhang mit realen Anwendungsbeispielen diskutiert.

Zunächst werden die experimentellen Ergebnisse nach [24] und die Simulationsergebnisse für die Bildung von MnO in Mn-Modellstählen gegenübergestellt. Ein Vergleich der simulierten Ausscheidungsprofile mit den REM-Aufnahmen der Querschliffe ergibt qualitativ eine relativ gute Übereinstimmung. Sowohl die Größe als auch die Morphologie der Ausscheidungen stimmt in beiden Profilen überein.

Zum quantitativen Vergleich werden aus den simulierten Konzentrationsprofilen sowohl die Ausscheidungstiefe als auch die  $k_p$  Werte bestimmt. In Tabelle 6.3 sind diese Werte zusammengefasst. Außerdem sind die Simulationsergebnisse des zellularen Automaten den experimentell bestimmten Werten nach LASHGARI [24] gegenübergestellt.

**Tabelle 6.3:** Vergleich zwischen experimentell und numerisch ermittelten Werten für die Ausscheidungstiefe  $\xi$  und der Oxidationskonstante  $k_p$  (CA: Simulation mit dem zellularen Automaten).

Legierung	Referenz	$\xi$ [ $\mu\text{m}$ ]	$k_p$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
Fe – 1,7 Mn	Experiment [24]	30	$6,9 \cdot 10^{-11}$
	CA	29	$6,1 \cdot 10^{-11}$
Fe – 3,5 Mn	Experiment [24]	23	$3,9 \cdot 10^{-11}$
	CA	24	$4,5 \cdot 10^{-11}$
Fe – 7 Mn	Experiment [24]	15	$2,1 \cdot 10^{-11}$
	CA	16	$2,4 \cdot 10^{-11}$

Insgesamt ergibt sich eine relativ gute Übereinstimmung der hier ermittelten Ergebnisse im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen nach LASHGARI. Die Ausscheidungstiefe stimmt in allen Fällen überein, und auch der  $k_p$ -Wert ist in allen Fällen vergleichbar. Allerdings ist es wichtig zu berücksichtigen, dass in dem hier beschriebenen Modell zur Beschreibung der inneren Korrosion der Effekt einer äußeren Oxidschicht auf die innere Korrosion vernachlässigt wird. Dadurch wird die Sauerstoffkonzentration in der Ausscheidungszone insgesamt überschätzt, da die Oxidschicht die Diffusion des Sauerstoffs in die Legierung verringert. Die zur Einbindung notwendige Anpassung des zellularen Automaten wird in Kapitel 6.5.3 diskutiert. Ein erstes Konzept zur Einbeziehung der externen Korrosion in das Modell ist in Kapitel 6.6.3 dargestellt. Ein weiterer Unterschied, der zwischen den experimentellen und simulierten Ausscheidungspro-

zessen auftritt, ist die Entwicklung der Ausscheidungsgröße. Im Experiment wird die Ausscheidungsgröße mit zunehmender Eindringtiefe größer, in der Simulation ist der umgekehrte Effekt erkennbar. Der Grund für das im Experiment beobachtete Verhalten liegt in der Umlösung der Ausscheidungen, nach WAGNER auch OSTWALD-Reifung genannt [136]. Im derzeitigen Modell wird dieser Effekt, auf den der Fokus in Kapitel 6.5.1 liegt, ebenfalls nicht berücksichtigt. Zusammengefasst lässt sich somit sagen, dass der zellulare Automat zwar prinzipiell dazu geeignet ist, einfache diffusionskontrollierte Ausscheidungsprozesse zu simulieren. Sobald die Vorgänge in der Legierung aber komplexer werden, sind Anpassungen von Nöten, um die ablaufenden Prozesse korrekt abbilden zu können.

Beispielrechnungen zur Simulation der interkristallinen Oxidation und der Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entlang der Korngrenzen wurden für zwei unterschiedliche Nickelbasis-Superlegierungen durchgeführt. Für die beiden Materialien Alloy 80a und 625 Si lässt sich qualitativ eine relativ gute Übereinstimmung zwischen den simulierten Ausscheidungsprofilen und den experimentellen Untersuchungen feststellen. In beiden Fällen ist ersichtlich, dass es vornehmlich an den Korngrenzen zur Ausscheidungsbildung kommt, wobei auch das Ausscheidungswachstum im Korn auftritt. Prinzipiell lässt sich also mit dem hier angenommenen Modell der Einfluss der Korngrenzendiffusion beschreiben. Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, dass durch die Wahl der Hexagone als Kornstruktur ein künstliches Gefüge angenommen wird, das reale Kornstrukturen lediglich annähern kann. Eine mögliche Verwendung realer Gefüge wurde bereits in Kapitel 6.2.4 diskutiert. Dieser Ansatz würde auch hier zu einer realistischeren Einbeziehung der Kornstruktur führen. Außerdem muss berücksichtigt werden, dass derzeit die Korngrenzenbreite überschätzt wird. Diese Einschränkung ergibt sich aus dem Problem der Skalierung im mesoskalischen Modell und wird näher in Kapitel 6.5.4 beschrieben. Anzumerken ist ebenfalls, dass auch in diesen Beispielen der Effekt der äußeren Oxidschicht auf die innere Korrosion vernachlässigt wird.

Bei der Diskussion des entwickelten Modells muss außerdem beachtet werden, dass es sich um eine zweidimensionale Näherung handelt. Prozesse wie die Diffusion, die Keimbildung oder auch die Bildung von Körnern sind dreidimensionale Prozesse. Für eine korrekte Darstellung dieser Phänomene müsste ein ebenfalls dreidimensionaler Automat implementiert werden. Nach CHOPARD und DROZ wurde das Diffusionsproblem bereits für den dreidimensionalen Fall gelöst [106]. Demnach lässt sich Gleichung 4.15 umschreiben zu

$$D_{3d} = \frac{\lambda^2}{\tau} \left( \frac{1 + p_0 - p_3}{6(1 - p_0 + p_3)} \right) = \frac{\lambda^2}{\tau} \left( \frac{2p + p_0}{6(1 - 2p - p_0)} \right), \quad (6.1)$$

wobei die Wahrscheinlichkeit  $p_0$  wiederum die ballistische Bewegung,  $p_3$  die  $180^\circ$  Reflektion und  $p$  die Umlenkung um  $90^\circ$  repräsentiert. Zu berücksichtigen ist dabei, dass nun auch die Ablenkung in  $z$ -Richtung betrachtet wird und sich daraus nunmehr sechs mögliche Bewegungsrichtungen ergeben. Anhand der Lösung von Gleichung 6.1 ist es somit möglich, die dreidimensionale Diffusion mit dem zellularen Automaten zu beschreiben.

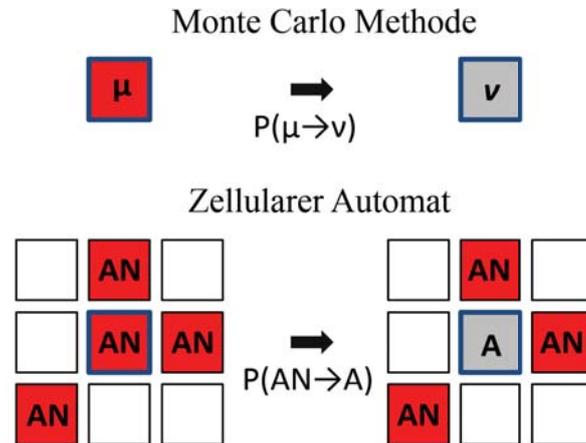
Das Keimbildungsmodell lässt sich ebenfalls auf drei Dimensionen erweitern. Dabei müssen die Transformationsregeln entsprechend Kapitel 4.2 auf die dreidimensionale VON NEUMANN- und MOORE-Nachbarschaft ausgeweitet werden. Analog muss im Fall der Senkendiffusion verfahren werden. Bringt man dann die einzelnen Modelle der Diffusion, der Keimbildung und der Senkendiffusion zusammen, dann ergibt sich insgesamt eine dreidimensionale Version des zellularen Automaten. Auch eine Einbeziehung der Korngrenzendiffusion ist durch die Integration einer dreidimensionalen Kornstruktur möglich. Der limitierende Faktor einer solchen Implementierung ist allerdings die Rechenkapazität des verwendeten Computers. Im Falle eines zellularen Automaten mit  $512 \times 512 \times 512$  Zellen ergibt sich eine 134.217.728 Zellen, auf die in jedem Iterationsschritt gleichzeitig die Transformationsregeln angewendet werden müssen. Außerdem erfolgt die Diffusion des Reaktionsgases auf den Knotenpunkten des Gitters. Somit muss eine Implementierung gewählt werden, die möglichst effizient die geforderten Operationen abarbeiten kann, zum Beispiel durch Parallelisierung oder Programmierung auf Grafikkarten. Letztendlich würde eine dreidimensionale Implementierung des zellularen Automaten zu einer realistischeren Abbildung der diffusionskontrollierten Ausscheidungsprozesse führen.

## 6.4 Vergleich und Abgrenzung zu anderen Ansätzen

Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, kommen im Bereich der Hochtemperaturkorrosion sowohl formelbasierte als auch regelbasierte Modelle zum Einsatz. Bei formelbasierten Ansätzen, wie zum Beispiel der FDM oder der FEM, werden die zu lösenden Differentialgleichungen mit unterschiedlichen Verfahren und Annäherungen gelöst. Bei dem zellularen Automaten hingegen handelt es sich um einen regelbasierten Ansatz, bei dem über Wahrscheinlichkeiten die Realität abgebildet wird. Besonders in den letzten Jahren, in denen die Leistungsfähigkeit moderner Computersysteme enorm gestiegen ist, wurde bevorzugt auf die ersteren Ansätze zurückgegriffen, da diese eine genauere Lösung versprochen. Außerdem gibt es insbesondere im Bereich der FEM eine große Anzahl kommerziell verfügbarer Softwarepakete, wie zum Beispiel Abaqus, die durch eine benutzerfreundliche Oberfläche und vordefinierte Makros das Entwickeln von Simulationswerkzeuge sehr stark vereinfacht haben. Bei den zellularen Automaten hingegen handelt

es sich um ein theoretisches Modell, zu dem keine kommerzielle Software verfügbar ist und das durch die Verwendung von Wahrscheinlichkeiten auf den ersten Blick willkürlich erscheint. Der große Vorteil des Modells ist allerdings, dass es zum einen sehr anschaulich ist und die Bildung der Ausscheidungsprofile, sowie die Konzentrationsverläufe während der Simulation mitverfolgt werden können, und dass es zum Anderen mit vergleichsweise geringem Aufwand beliebig erweitert werden kann. Bei den Methoden, die auf der Lösung der Differentialgleichung basieren, ist eine Erweiterung nur bedingt möglich. Zwar kann die Diffusions-Differentialgleichung erweitert werden, zum Beispiel durch Erweiterung zur Einbeziehung mechanischer Spannungen (vgl. [137]), aber eine stetige Erweiterung eines Modells durch unterschiedliche Effekte (Diffusion, Keimbildung, Ausscheidungskinetiken, Korngrenzendiffusion, sowie perspektivisch externe Korrosion), wie es im Rahmen dieser Arbeit erfolgte, ist ohne weiteres nicht möglich. Außerdem bietet kaum eine andere Methode (abgesehen von kommerziellen Werkzeugen wie Abaqus) die Möglichkeit, das Voranschreiten der Simulation direkt mit dem gebildeten Profil, sowie den zugehörigen Konzentrationen, verfolgen zu können. Ein weiterer Vorteil ist, dass durch die anschaulichen Transformationsregeln das Modell sehr einfach zu verstehen ist und auch durch Fachfremde und Experimentatoren leicht nachvollzogen werden kann.

Dem zellularen Automaten am Ähnlichsten ist die Monte-Carlo-Methode. Wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben wird aus einem Zustand  $\mu$  mit einer Übergangswahrscheinlichkeit  $P(\mu \rightarrow \nu)$  ein Zustand  $\nu$  generiert und diese Übergangswahrscheinlichkeit ist unabhängig von allen Zuständen außer  $\mu$  und  $\nu$ , oder anders ausgedrückt: der Zustand  $\nu$  resultiert immer ausschließlich aus dem Zustand  $\mu$  und wird nicht von anderen Zuständen beeinflusst. Genau an dieser Stelle liegt der Unterschied zwischen der Monte-Carlo-Methode und dem zellularen Automaten: auch beim zellularen Automaten wird aus einem Zustand  $\mu$  im nächsten Iterationsschritt über die Transformationsregeln ein Zustand  $\nu$  generiert, aber dieser ist nicht nur abhängig vom vorherigen Zustand  $\mu$ , sondern auch von den Zuständen in den Nachbarzellen. Ebenso hängt die angewandte Transformationsregel von den Zuständen in den Nachbarzellen ab, vgl. Abbildung 4.3. Die Übergänge von einem Zustand in den Anderen ist schematisch für beide Ansätze in Abbildung 6.2 dargestellt.

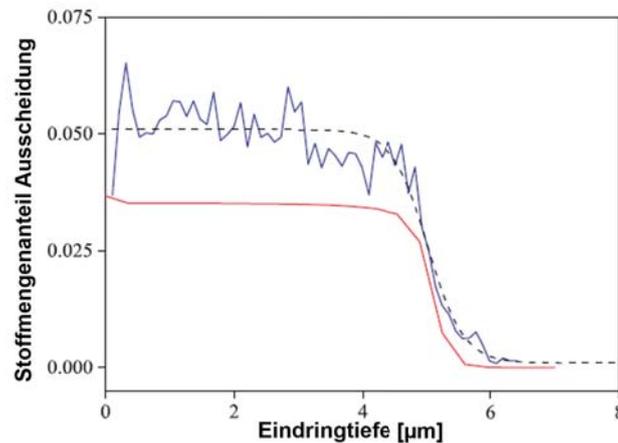


**Abbildung 6.2:** Vergleich zwischen den Zustandsübergängen bei der Monte Carlo Methode und dem zellularen Automaten. Betrachtet wird jeweils der Zustand in der blau umrandeten Basiszelle.

Betrachtet man zum Beispiel den Übergang vom Zustand AN in den Zustand A (Zerfall einer Ausscheidung in ein aktives Element, siehe Abbildung 4.3c), dann wird vor der Umwandlung überprüft, ob in der MOORE-Nachbarschaft weniger als  $l$  Zellen den Zustand AN haben. Erst dann wird im nächsten Iterationsschritt der Zustand AN in den Zustand A umgewandelt. Bei der Monte-Carlo-Simulation wäre eine solche Regel per Definition verboten.

Die in dieser Arbeit betrachteten Verifikations- und Anwendungsbeispiele wurden bislang vornehmlich mit Hilfe der FDM simuliert. Im Folgenden werden die Simulationsergebnisse des zellularen Automaten mit denen der FDM verglichen.

In seiner Doktorarbeit verwendete LASHGARI die FDM zur Simulation von Konzentrationsprofilen für die Bildung von MnO in Mn-Stählen mit einem Mn-Gehalt von 1,7 % (Massenanteil), 3,5 % (Massenanteil) und 7 % (Massenanteil), vgl. Kapitel 5.3.1. Hierbei wendete LASHGARI ein explizites Verfahren zur Lösung der Diffusions-Differentialgleichung an. Abbildung 6.3 zeigt beispielhaft das Konzentrationsprofil für einen Mn-Gehalt von 3,5 % (Massenanteil). Ein Vergleich dieser Konzentrationsprofile mit denen des zellularen Automaten aus Kapitel 5.3.1 (vergleiche Abbildung 5.20) ergibt eine relativ gute Übereinstimmung. Aus den Konzentrationsprofilen berechnete LASHGARI ebenfalls die Oxidationskonstante  $k_p$ . In Tabelle 6.4 sind zum Vergleich die experimentell ermittelten Werte, sowie die Simulationsergebnisse des zellularen Automaten und der FDM, gegenübergestellt.



**Abbildung 6.3:** Simulierte Konzentrationsprofile bei der inneren Oxidation in einem Mn-Stahl mit 3,5 % (Massenanteil) Mn bei einer Temperatur von 850°C nach einer Stunde ( $N_2$  Atmosphäre plus 9,5 vol%  $H_2$ ). Die blaue durchgezogene Linie ergibt sich aus Aufsummierung der Ausscheidungen aus den REM-Aufnahmen, die gestrichelte schwarze Linie stellt den zugehörigen Fit dar und die rote Linie gibt die Ergebnisse der FDM wieder, vgl. [24, 108]

**Tabelle 6.4:** Vergleich zwischen experimentell und numerisch ermittelten Werten für die Ausscheidungstiefe  $\xi$  und der Oxidationskonstante  $k_p$  (FDM: Simulation mit der Finite-Differenzen-Methode, CA: Simulation mit dem zellularen Automaten).

Legierung	Referenz	$\xi$ [ $\mu\text{m}$ ]	$k_p$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
Fe – 1,7 Mn	Experiment [24]	30	$6,9 \cdot 10^{-11}$
	FDM [24]	–	$7,3 \cdot 10^{-11}$
	CA	29	$6,9 \cdot 10^{-11}$
Fe – 3,5 Mn	Experiment [24]	23	$3,9 \cdot 10^{-11}$
	FDM [24]	–	$3,5 \cdot 10^{-11}$
	CA	24	$4,5 \cdot 10^{-11}$
Fe – 7,0 Mn	Experiment [24]	15	$2,1 \cdot 10^{-11}$
	FDM [24]	–	$2,8 \cdot 10^{-11}$
	CA	18	$2,4 \cdot 10^{-11}$

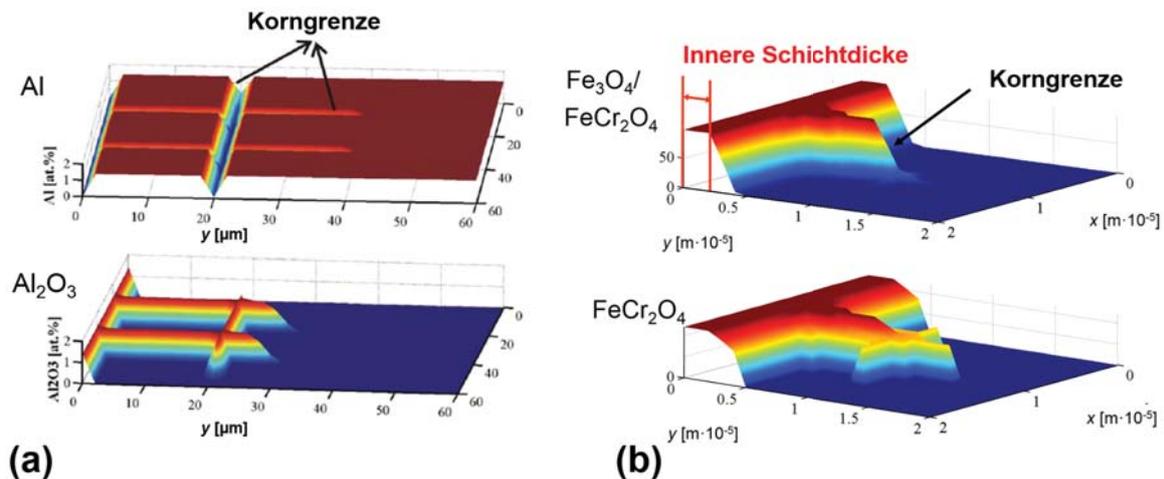
Insgesamt lässt sich feststellen, dass die numerischen Ergebnisse mit dem zellularen Automaten und der FDM gut übereinstimmen und auch die experimentellen Ergebnisse gut wiedergegeben werden. Der Verlauf des Konzentrationsprofils für die gebildete Ausscheidung ist im Vergleich zu den Profilen in den Abbildungen 5.19 und 5.20 ähnlich. Allerdings fällt auf, dass die Werte bei der Simulation mit dem zellularen Automaten sehr viel stärker streuen.

Ähnliche Konzentrationsprofile wurden von KRUPP in seiner Dissertation zur inneren Nitrierung in Nickelbasislegierungen simuliert [33]. Auch hier fällt auf, dass der Konzentrationsverlauf im Vergleich zu dem in Abbildung 5.12 korrekt wiedergegeben wird, der Kurvenverlauf bei der FDM aber sehr viel glatter ist. Der Grund dafür ist, dass das Konzentrationsprofil bei dem zellularen Automaten durch die Summation der Zellen im Zustand AN pro Spalte entsteht. Dadurch, dass Ausscheidungen zerfallen und wieder gebildet werden können, entsteht ein sehr dynamisches System und es kommt zu einer größeren Streuung der Werte. Letztendlich wird sowohl die Diffusion des Reaktionsgases als auch die Keimbildung und das Keimwachstum über Wahrscheinlichkeiten abgebildet, und diese Lösung ist bei dem Konzentrationsprofil nicht so genau wie die direkte Lösung der Diffusions-Differentialgleichung. Durch die Einbeziehung der Senkendiffusion wird dieser Effekt zwar verbessert, vgl. Abbildung 5.16, kann aber nicht vollständig behoben werden. Eine vollständige Behebung dieses Effekts ist sehr schwierig, da der statistische Charakter des zellularen Automaten auch bei Anpassungen des Modells erhalten bleibt. Eine deutliche Verbesserung ist nur nach einer erfolgreichen Einbindung der computergestützten Thermodynamik und der zugehörigen Korrektur der Konzentrationsprofile für jeden Iterationsschritt zu erwarten, siehe Kapitel 6.6.1.

Ein weiterer Unterschied zwischen der FDM und dem zellularen Automaten ist, dass bei der FDM auch mehrere reaktive Spezies berücksichtigt werden können. Durch Kopplung der FDM mit ChemApp wie in Abbildung 2.18 gezeigt und in Kapitel 2.3.2 beschrieben sind Anzahl und Art der reaktiven Spezies durch die ChemApp-Datenbank vorgegeben. Somit ist man nicht wie im momentanen Modell des zellularen Automaten auf eine reaktive Spezies beschränkt. Anpassungsvorschläge, um multiple reaktive Spezies einbeziehen zu können, sind in Kapitel 6.6.2 beschrieben. Möglich wären hier die Festlegung von Transformationsregeln für jede mögliche auftretende chemische Reaktion oder die Integrierung von ChemApp in den Automaten.

Weitere Beispiele für mit der FDM berechnete Konzentrationsprofile ist in Abbildung 6.4 zu sehen. Diese Konzentrationsprofile zur interkristallinen Oxidation wurde im Rahmen der Disser-

tation von TRINDADE für die in Kapitel 5.3.2 betrachtete Legierung Alloy 625 Si und für den Rohrstuhl X60 aus Kapitel 5.3.3 erstellt [3].

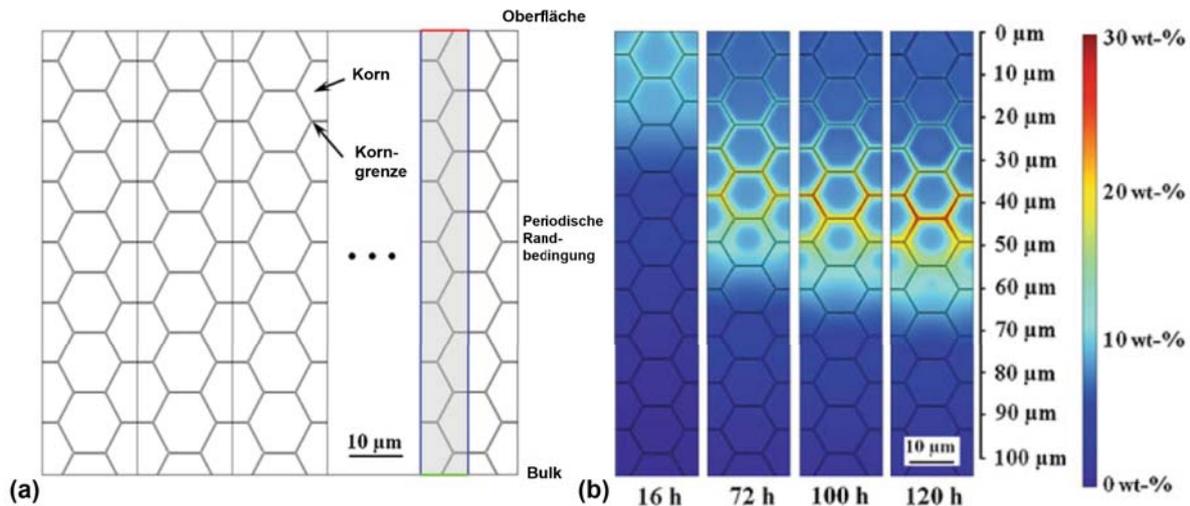


**Abbildung 6.4:** Konzentrationsprofile entsprechend [3] für (a) Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Inconel 625 Si entlang der Korngrenzen nach einer Glühzeit von 90 h bei  $1000^\circ\text{C}$  in Laborluft: simulierte Konzentrationsprofile für Al und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , und (b) Bildung der Spinellphase  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  des niedriglegierten Stahls X60 nach einer Glühzeit von 72 h bei einer Temperatur von  $550^\circ\text{C}$  für 72 h in Laborluft.

Zu sehen ist in Abbildung 6.4a) zum einen ein Konzentrationsprofil über den gesamten simulierten Bereich für das aktive Element Al, sowie die gebildete Ausscheidung  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Abbildung 6.4b) zeigt die Bildung der Spinellphase  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  in Form einer Schicht sowie die interkristalline Ausscheidungsbildung direkt unterhalb der Schicht. In beiden Beispielen ergibt sich eine gute Übereinstimmung der Simulationsergebnisse des zellularen Automaten aus den Kapiteln 5.3.2 und 5.3.3 und den Ergebnissen der FDM-Simulation. Allerdings ist die Erstellung eines solchen Konzentrationsprofils derzeit mit dem zellularen Automaten nicht möglich, da hierfür Informationen über die Konzentrationen in den jeweiligen Zellen fehlen. Mit ChemApp ist es möglich, für jede Position auf dem diskretisierten Gitter die Konzentrationswerte und die zugehörigen Phasenzusammensetzungen zu bestimmen, so dass ein ähnlich informationsreiches Konzentrationsprofil erstellt werden kann.

Den in dieser Arbeit gewählten Ansatz zur Beschreibung der Korngrenzen durch Überlagerung eines Korngefüges ist ebenfalls bei AUINGER zu finden [118]. Er verwendete einen FEM-Ansatz in Kombination mit ChemApp zur Beschreibung der interkristallinen Oxidation in Fe-Cr-Stählen

mit unterschiedlichen Chromgehalten (9 und 12 % (Massenanteil)). Abbildung 6.5 zeigt als Beispiel die Oxidation zu unterschiedlichen Glühzeiten bei einem Chromgehalt von 12 % (Massenanteil) bei einer Temperatur von 750 °C.



**Abbildung 6.5:** Simulation der interkristallinen Oxidation nach AUINGER [118]. (a) Angenommene Mikrostruktur und Randbedingungen, (b) Berechnete Verteilung des oxidierten Chroms ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) bei einem Chromgehalt von 9 % (Massenanteil) Cr für unterschiedliche Oxidationszeiten bei 750 °C.

Zunächst fällt auf, dass sowohl für den zellularen Automaten als auch für das FEM-Modell eine feste Korngrenzenstruktur in Form von regelmäßigen Hexagonen angenommen wird. Die Berücksichtigung der Korngrenzen erfolgt durch die Überlagerung des Gitters des Automaten mit einer festen Kornstruktur und einer definierten Korngrenzenbreite  $w$ . Analog wird auch bei AUINGER vorgegangen [118]. Entlang der Korngrenzen wird dann bei beiden Ansätzen die Ausscheidungsbildung betrachtet. Bei der FEM hat man noch zusätzlich die Möglichkeit, die Zusammensetzung der gebildeten Ausscheidungen quantitativ zu beschreiben. Wie schon bei den dreidimensionalen Konzentrationsprofilen beschrieben, ist eine genaue Quantifizierung der Zusammensetzung der Ausscheidungen derzeit beim zellularen Automaten noch nicht möglich. Dieses erfordert die Kopplung des zellularen Automaten mit ChemApp.

Generell ist es möglich, das Gitter des zellularen Automaten mit jeder beliebigen Art von Kornstrukturen zu überlagern. Zur besseren Anpassung an experimentelle Ergebnisse kann ein Schlibbild mit deutlich erkennbaren und kontrastierten Körnern in MATLAB eingelesen werden. Hier wird dann über Farbabgleiche der Körner aus dem Schlibbild eine Textur erzeugt, die an die Simulation übergeben wird.

Ein weiterer Ansatz, bei dem eine Kopplung der FEM mit der computerstützten Thermodynamik erfolgt, ist in der Doktorarbeit von AZIM beschrieben [119]. Ähnlich wie bei dem Modell von AUINGER wird auch hier Comsol und ChemApp miteinander verknüpft. Der große Unterschied zwischen den bisher vorgestellten Modellen und den Ausführungen in [119] besteht darin, dass hier das chemische Potential als Triebkraft angenommen wird und nicht die Konzentration.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die große Stärke des zellularen Automaten in seiner Einfachheit und seiner Anschaulichkeit liegt. Die simulierten Ausscheidungsprofile passen gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Allerdings können durch andere Methoden - wie die FDM - Konzentrationsprofile besser berechnet werden. Diese sind allerdings in der Darstellungsweise der Ausscheidungsprofile eingeschränkt oder lassen dieses gar nicht erst zu. Eine quantitative Beschreibung der gebildeten Ausscheidungen ist derzeit noch nicht durchführbar, kann aber perspektivisch durch eine Einbindung der computergestützten Thermodynamik realisiert werden. Diese mögliche Erweiterung ist genauer in Kapitel 6.6 beschrieben.

## 6.5 Das Modell aus werkstoffkundlicher Sicht: Kritische Betrachtung und Limitierungen

Das in dieser Arbeit vorgestellte Modell zur Simulation der Hochtemperaturkorrosion auf Basis des zellularen Automaten zeigt insgesamt eine gute Übereinstimmung mit Verifikationsexperimenten und der analytischen Lösung nach WAGNER. Wie jedes Modell ist auch das hier vorgestellte Modell des zellularen Automaten zur Beschreibung der inneren Korrosion limitiert. Damit das Modell mit einer annehmbaren Rechenzeit realistische Ergebnisse produziert, muss es möglichst einfach und auf die wesentlichen Prozesse reduziert sein. Dabei kann es zu Ungenauigkeiten und Näherungen kommen. Im Folgenden werden diese Limitierungen aufgeführt und das Modell kritisch betrachtet. Dabei sollen insbesondere die folgenden Punkte Erwähnung finden:

- Betrachtung der OSTWALD-Reifung,
- Betrachtung der Morphologie der Ausscheidungen,
- Einfluss einer Oxidschicht auf die Diffusion des Reaktionsgases und Verwendung von  $D_{\text{eff}}$ ,

- Skalierung im mesoskalischen Modell und Berücksichtigung kleiner Konzentrationen des Gases,
- Berücksichtigung von multiplen Reaktionsgasen und aktiven Elementen,
- Einbeziehung der Thermodynamik.

Auf die letzten beiden Punkte wird im Ausblick in Kapitel 6.6 im Zusammenhang mit geplanten Erweiterungen eingegangen.

### 6.5.1 Betrachtung der OSTWALD-Reifung

In Kapitel 5 wurden verschiedene Beispiele vorgestellt, in der diffusionskontrollierte Ausscheidungsprozesse beschrieben werden. Auch wenn die Simulationsergebnisse insgesamt gute Ergebnisse liefern, müssen aus werkstoffkundlicher Sicht Einschränkungen gemacht werden. Ein zentraler Punkt des in dieser Arbeit vorgestellten Modells ist die Bildung und das Wachstum von Ausscheidungen. Die Simulationsbeispiele aus Kapitel 5.3.1 zur Bildung von MnO in einem AHSS-Modellstahl zeigen eine homogene Ausscheidungsgröße in der inneren Ausscheidungszone für alle Beispiele aus den Abbildungen 5.19, 5.20 und 5.21. Im Experiment ist dieses nicht zu beobachten. Vielmehr ist dort zu erkennen, dass die Ausscheidungen mit zunehmender Eindringtiefe größer werden. Nach dem Durchgang der Oxidationsfront setzt die Umlösung der Ausscheidungen ein, die erst nach Abkühlung der Probe zum Stillstand kommt. Dabei wachsen die größeren Ausscheidungen auf Kosten kleineren Ausscheidungen. Der mittlere Ausscheidungsradius vergrößert sich mit der Zeit, während die Anzahl der Ausscheidungen dementsprechend abnimmt. Dieser Vorgang wurde von WAGNER als OSTWALD-Reifung bezeichnet [68, 136]. WAGNER berechnet die quasistationäre Verteilungskurve eines alternden Niederschlags bei einem diffusionsbestimmten Phasenübergang und nimmt für die anfängliche Verteilung eine schmale GAUSS-Kurve an. In diesem Fall ergibt sich für die Abnahme der Teilchenzahl mit der Zeit  $\vartheta$

$$\frac{Z_0}{Z}(\vartheta) = 1 + \frac{\vartheta}{\tau} . \quad (6.2)$$

Dabei ist  $Z_0 = Z(\vartheta = 0)$  und  $\vartheta = \vartheta(X)$  die Zeit, die zwischen dem Durchgang der Oxydationsfront an der Stelle  $X$  bis zum Abschluss des Versuchs verstreicht.  $\tau$  ist nach [136] gegeben durch

$$\tau(X) = \frac{9RT}{8\sigma DC_s V^2} r_0^3(X) \quad , \quad (6.3)$$

wobei  $R$  die Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur,  $\sigma$  die Grenzflächenspannung zwischen Ausscheidung und Legierung,  $D$  des Oxids,  $C_s$  die Sättigungskonzentration der Ausscheidung in der Legierung,  $V$  das Molvolumen der Ausscheidung und  $r_0$  den mittleren Ausscheidungsradius nach Durchgang der Oxydationsfront an der Stelle  $X$  darstellen. Nach BÖHM und KAHLWEIT ist dieser gegeben durch

$$r_0 = \left( \frac{3VC_B^0}{4\pi Z_0(X)} \right) \quad . \quad (6.4)$$

Bezeichnet  $t_e$  die Dauer des gesamten Oxidationsversuchs und  $X_e$  die Tiefe der Ausscheidungszone, dann lässt sich für  $\vartheta(X)$  der Zusammenhang

$$\vartheta(X) \approx \frac{C_B^0}{2D_O a_O} (X_e^2 - X^2) \quad (6.5)$$

näherungsweise finden. Insgesamt kann nach BÖHM und KAHLWEIT die Abnahme der Ausscheidungszahl mit dem Löslichkeitsprodukt  $K_L$  durch

$$\frac{Z_0(X)}{Z(X)} = 1 + \frac{Z_0(X)}{K_z} (X_e^2 - X^2) \quad (6.6)$$

mit

$$K_z = \frac{3^4}{2^6 \pi} \frac{RTD_O a_0^2}{\sigma V D_B K_L} \quad , \quad (6.7)$$

und die Änderung des Radius der Ausscheidungen mit der Zeit

$$r^3(X) - r_0^3(X) = \frac{1}{K_r} (X_e^2 - X^2)^{1/3} \quad (6.8)$$

mit

$$K_r = \frac{3^3}{2^4 \pi} \frac{RTD_O a_0^2}{\sigma V^2 D_B K_L C_B^0} \quad (6.9)$$

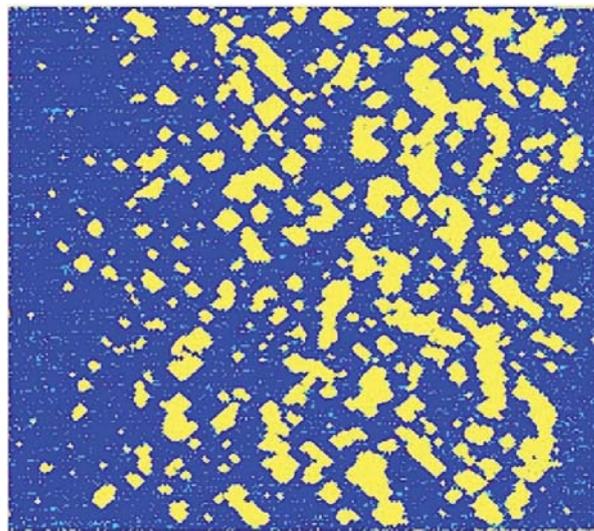
dargestellt werden.

Damit die Prozesse Keimbildung, Keimwachstum und die Entwicklung der Keimgröße korrekt abgebildet sind, muss somit neben der Berücksichtigung der WAGNER-Theorie der inneren Oxidation nach [65] auch die OSTWALD-Reifung nach [136] durch das Modell wiedergegeben werden. Die Simulationsergebnisse aus Kapitel 5.3.1 zeigen, dass dieses für die OSTWALD-Reifung derzeit noch nicht der Fall ist. Das derzeitige Modell berücksichtigt die Bildung und das Wachstum der Ausscheidungen. Entsprechend der in Kapitel 4.2 definierten Übergangsregeln nach ZHOU und WEI [96, 97] wird die Bildung sowie Wachstum und Zerfall von Ausscheidungen betrachtet. Kleine Ausscheidungen, die entsprechend der Übergangsregeln zu Abbildung 4.3c) weder eine komplett mit dem Zustand AN gefüllte VON NEUMANN-Nachbarschaft noch einen kompakten 4er-Block mit dem Zustand AN in der MOORE-Nachbarschaft besitzen, zerfallen mit der Wahrscheinlichkeit  $p_{TI}$  und setzen damit wieder ein aktives Element frei. Dieses diffundiert im nächsten Iterationsschritt wieder in Richtung der Oberfläche der Legierung. Befindet sich in der Umgebung  $n$  dieses aktiven Elements wiederum eine Ausscheidung, die mindestens aus  $g_n$  zusammenhängenden Zellen besteht, dann wird die Senkendiffusion entsprechend der Modellbeschreibung aus Kapitel 4.4 aktiviert und das aktive Element bewegt sich in diese Richtung. Dieser hier beschriebene Modellablauf reicht allerdings nicht aus, um die OSTWALD-Reifung abzubilden. Für eine korrekte Darstellung ist es notwendig, (i) die Abnahme der Ausscheidungsanzahl nach Gleichung 6.6, sowie (ii) die Änderung des Radius der Ausscheidungen mit der Zeit nach Gleichung 6.8 im Modell zu berücksichtigen.

Im Fall (i) kann durch Aufsummierung der Zustände AN die Anzahl der Ausscheidungen in Abhängigkeit von der Eindringtiefe ermittelt werden, ähnlich der Erstellung der Konzentrationsprofile wie in Kapitel 4.6.2 beschrieben. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass nicht nur die Anzahl an Zellen AN pro Spalte auszuwerten ist, sondern dass auch eine Überprüfung erfolgen muss, welche zusammenhängenden Zellen eine Ausscheidung bilden. Vernachlässigt man diese Überprüfung, dann kommt es zu einer Überschätzung der Ausscheidungsanzahl. Hat man die Anzahl der Ausscheidungen bestimmt, dann kann entsprechend Gleichung 6.6 berechnet werden, ob sich die Anzahl an Ausscheidungen verringern muss. In diesem Fall zerfällt im nächsten Iterationsschritt die kleinste Ausscheidung und setzt an ihrer Stelle ein aktives Element frei, welches dann zur nächsten größeren Ausscheidung diffundiert. Ein zusätzlicher Effekt wäre, dass auch Fall (ii) an dieser Stelle berücksichtigt wäre: durch die Diffusion des aktiven Elements zur nächsten großen Ausscheidung wächst diese weiter an auf Kosten der kleinen Ausscheidung. Somit sind beide Gleichungen im Modell berücksichtigt.

Setzt man im Fall (ii) an, dann kann eine Berücksichtigung der Entwicklung des Ausscheidungsradius entsprechend Gleichung 6.8 über eine zeitangepasste Parameterwahl der Parameter  $p_T$ ,  $p_{TI}$  und  $l$  aus dem Keimbildungsmodell nach Kapitel 4.2 erfolgen. Ähnlich der Anpassung des Diffusionskoeffizienten über die Annahme eines effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{eff}}$  nach einer definierten simulierten Zeit, siehe auch Kapitel 6.5.3, können die Werte der jeweiligen Parameter des Keimbildungsmodells in Abhängigkeit von der simulierten Zeit angepasst werden. Durch die Wahl von  $p_{TI}$  und  $l$  kann der kritische Radius  $r^*$  entsprechend Gleichung 4.17 zum Wachstum einer Ausscheidung berücksichtigt werden durch die Wahl eines großen Werts für  $p_{TI}$  sowie eines Wertes von  $l > 4$  (vgl. Parameterstudien aus Kapitel 5.2.3), so dass kleine Ausscheidungen direkt wieder zerfallen. Erlaubt man zu Beginn der Simulation noch die Bildung von kleinen Ausscheidungen, so kann dieses durch Anpassung der Parameter zeitabhängig reguliert werden, so dass mit steigender simulierter Zeit nur noch große Ausscheidungen stabil bleiben. Das freigewordene aktive Element würde sich auch in diesem Fall in Richtung einer größeren Ausscheidungen bewegen und diese wachsen lassen. Da bei diesem Ansatz ebenfalls die Anzahl der Ausscheidungen reguliert wird, indem kleine Ausscheidungen direkt wieder zerfallen, ist hier auch der Fall (i) berücksichtigt.

Abbildung 6.6 zeigt ein Ausscheidungsprofil im Rahmen einer ersten Machbarkeitsstudie für 2000 Iterationen unter Annahme einer zeitabhängigen Zerfallswahrscheinlichkeit und eines zeitabhängigen Nachbarschaftsparameters.



**Abbildung 6.6:** Bildung von TiN für 2000 Iterationen,  $T = 1100$  °C,  $t = 100$  h, sowie unter Verwendung von zeitangepassten Simulationsparametern.

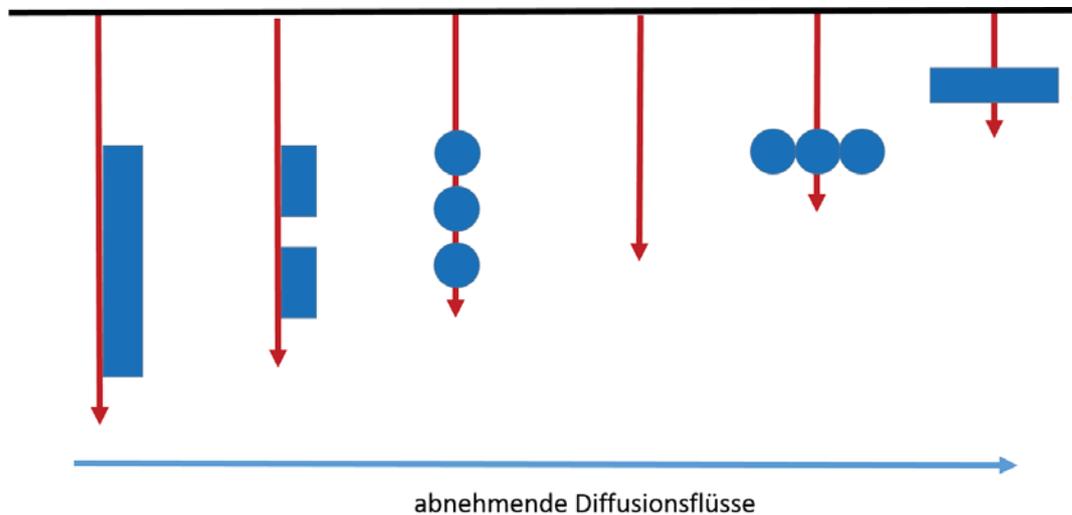
Die Zerfallswahrscheinlichkeit hat zu Beginn der Simulation noch den Standardwert  $p_T = 0,1 \%$ , der im Laufe der Simulation linear mit jedem Iterationsschritt auf  $p_T = 10 \%$  ansteigt. Gleichzeitig wird nach 1000 Iterationen ein Wert von  $l = 4$  und  $r = 2$  angenommen, die zu Beginn der Simulation noch mit dem Wert  $l = r = 3$  belegt waren. Außerdem wurde eine Konzentration des aktiven Elements von  $6 \%$  (Massenanteile) sowie eine Temperatur von  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  und eine Glühzeit von  $100 \text{ h}$  angenommen. Man erkennt, dass die Entwicklung der Ausscheidungsgröße nun korrekt dargestellt wird.

### 6.5.2 Betrachtung der Morphologie der Ausscheidungen

Ein wesentlicher Aspekt der inneren Oxidation und der hier untersuchten Ausscheidungsprofile ist die Betrachtung der Morphologie der Ausscheidungen. Auffällig ist, dass sowohl im Experiment als auch in der Simulation unterschiedliche Morphologien auftreten können. So ist zum Beispiel nach BIRKS und MEIER bei Nickelbasis-Superlegierungen aufgrund der Kristallographie das Auftreten von langgezogenen, nadelförmigen Ausscheidungen typisch [125]. Ferner führen sie auf, dass die Bildung von größeren Ausscheidungen im Allgemeinen durch die folgenden Faktoren bestimmt ist:

1. hohe Eindringtiefe  $\xi$ ,
2. hohe Konzentration des aktiven Elements,
3. geringe Löslichkeit des diffundierenden Gases,
4. hohe Temperatur,
5. hohe freie Energie an der Partikel-Matrix-Grenzfläche, sowie
6. Ausscheidungen mit geringer Stabilität.

Ferner kann ein beschleunigter Transport an der Grenzfläche zwischen den Ausscheidungen und der Matrix auftreten, der die Bildung nadelförmiger Ausscheidungen und eine höhere Eindringtiefe bewirkt. Die Bedeutung und Auswirkung der Morphologie der Ausscheidungen wurde von STOTT und WOOD untersucht [66]. Sie stellten fest, dass Form, Größe und Orientierung der Partikel einen wesentlichen Einfluss auf die relative Weglänge der diffundierenden Gasatome haben. Abbildung 6.7 zeigt schematisch die Abhängigkeit der Ausscheidungsmorphologie von dem Diffusionsfluss.



**Abbildung 6.7:** Einfluss der Ausscheidungs-Morphologie auf das Diffusionsverhalten

Betrachtet man die unterschiedlichen Ausscheidungsverhalten der in dieser Arbeit betrachteten Beispiele, dann lassen sich grundsätzlich drei Phänomene identifizieren, welche die Ausscheidungsbildung und Morphologie maßgeblich beeinflussen:

1. die Stabilität der Ausscheidungen, realisiert durch die Parameter  $p_T$ ,  $l$  und  $r$ ,
2. die Konzentration des aktiven Elements in der inneren Oxidationszone (IOZ), und
3. die Relation der Flüsse des diffundierenden Gases und des aktiven Elements, realisiert durch die Parameter  $s$ ,  $s_1$  und  $s_2$ .

In Kapitel 5.2 wurde gezeigt, dass durch die Wahl der Parameter  $p_T$ ,  $l$  und  $r$  die Größe und Anzahl der Ausscheidungen variiert werden kann. Insbesondere die Wahl extremer Werte, wie in Abbildung 5.15, hat die Bildung von besonders großen Ausscheidungen zur Folge. Sie beeinflussen direkt die Stabilität und damit auch das Wachstum der Ausscheidungen. Dieses ist in Übereinstimmung mit Punkt 6 der oben beschriebenen Einflussfaktoren nach BIRKS und MEIER: je instabiler die Ausscheidungen sind, desto größere Ausscheidungen bilden sich. Die Form der Ausscheidungen bleibt dabei allerdings unverändert: die Ausscheidungen sind vornehmlich rund.

Verändert man nach Punkt 2 die Konzentration des aktiven Elements in der IOZ, dann kommt es ebenfalls zur Bildung großer Ausscheidungen, sowie letztendlich zum Übergang von innerer zu äußerer Oxidation, siehe Abbildung 5.13. Im zellularen Automaten erfolgt durch die Annahme einer schnelleren Gegendiffusion ein Anstieg des aktiven Elements in der IOZ, so dass dieser

Übergang erfolgen kann. Ferner wird mit zunehmendem Volumenverhältnis der ausgeschiedenen Teilchen zur Werkstoffmatrix auch die Gasdiffusion zur Reaktionsfront verstärkt beeinträchtigt. Möchte man allerdings eine andere Morphologie der Ausscheidungen erreichen, wie zum Beispiel nadelförmige oder quadratische Ausscheidungen, dann muss man die unterschiedlichen Diffusionsflüsse in Betracht ziehen. Im zellularen Automaten wird dieses durch das Modell der Senkendiffusion und somit durch die Parameter  $s$ ,  $s_1$  und  $s_2$  realisiert. Nach BIRKS und MEIER kommt es zu einem beschleunigten Transport an der Grenzfläche zwischen den Ausscheidungen und der Matrix. Die Bildung von nadelförmigen Ausscheidungen erfolgt dadurch, dass an der Reaktionsfront die Wachstumsgeschwindigkeit der Ausscheidungen genauso groß ist wie die Geschwindigkeit der voranschreitenden Reaktionsfront [138]. Dadurch hat das aktive Element genügend Zeit, sich zur Ausscheidung hin zu bewegen, was in der Bildung nadelförmiger Ausscheidungen resultiert [139]. Genau dieses Verhalten kann durch eine geschickte Annahme der Parameter  $s_1$  und  $s_2$  unter Verwendung des Modells der Senkendiffusion realisiert werden, siehe Abbildung 5.17. In der Nähe einer Ausscheidung kommt es durch die Senkendiffusion zu einem beschleunigten Transport, wenn wie in dem Beispiel aus Abbildung 5.17 ein kleinerer Wert für  $s_2$  als für  $s_1$  angenommen wird. In dem hier gezeigten Beispiel werden die Werte  $s_2 = 5$  und  $s_1 = 10$  angenommen, sprich: mit jedem 10ten Iterationsschritt bewegt sich das gesamte aktive Element zur Oberfläche hin und mit jedem 5ten Iterationsschritt bewegen sich die aktiven Elemente, die sich in einem definierten Umkreis  $n$  um eine Ausscheidung befinden. Somit bewegt sich ein aktives Element innerhalb von  $n$  doppelt so schnell wie ein aktives Element außerhalb. Außerdem ist es durch die Variation von  $s_1$  und  $s_2$  möglich, Ausscheidungen mit anderen Morphologien zu erzeugen, wie zum Beispiel die rechteckigen Ausscheidungen in Abbildung 5.16.

Für eine korrekte Erfassung der Morphologie der Ausscheidungen ist es ebenfalls nötig, die Hinderniswirkung der gebildeten Ausscheidungen zu berücksichtigen. Bilden sich während einer Glühung stabile Ausscheidungen, dann findet keine Diffusion durch diese statt: Sie stellen Hindernisse für die weiter andauernde Diffusion dar und verändern grundlegend das Gebiet, innerhalb dessen die Diffusion stattfindet. Dieser Effekt wurde von BUSCHMANN im Rahmen seiner Dissertation untersucht [98], wie auch in Abbildung 2.14 dargestellt ist. BUSCHMANN verwendete das Diffusionsmodell nach CHOPARD und DROZ mit der Erweiterungen auf drei Dimensionen und fügte in das Diffusionsgebiet Zellen ein, die von Gasatomen nicht besetzt werden können. Diese verbotenen Zellen repräsentieren die gebildeten Ausscheidungen. Ähnlich kann auch in dem Fall des in dieser Arbeit diskutierten Modells vorgegangen werden: Die Knotenpunkte, die sich innerhalb einer Ausscheidungen befindet, die durch eine zusammenhängende Anzahl

von Zellen mit dem Zustand AN befindet, werden für die Gasdiffusion blockiert und stehen für eine Besetzung mit dem diffundierenden Gas nicht zur Verfügung. Die Anzahl der zusammenhängenden Zellen kann über einen neuen Parameter definiert werden. Durch diese Erweiterung wird es möglich sein, die Morphologie der Ausscheidungen realistischer zu beschreiben. Bisher ist die Hinderniswirkung noch nicht im Modell implementiert, dieses ist aber perspektivisch geplant.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der zellulare Automat grundsätzlich in der Lage ist, unterschiedliche Ausscheidungsmorphologien zu beschreiben. Mit dem verwendeten Modell können die oben beschriebenen Einflussfaktoren durch die Regeln des Automaten beschrieben werden. Die Temperatur ist direkt über das Modell von CHOPARD und DROZ und den Zusammenhang aus Gleichung 4.15 über die Verwendung eines experimentell ermittelten, temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten berücksichtigt. Durch das verwendete Keimbildungsmodell und die dabei verwendeten Parameter  $p_T$ ,  $l$  und  $r$  werden sowohl die Eindringtiefe, die Löslichkeit des diffundierenden Gases als auch die Stabilität der Ausscheidungen definiert. Zuletzt kann die Konzentration des aktiven Elements, sowie das Diffusionsverhalten an den Partikel-Matrix Grenzflächen, durch die Senkendiffusion mit den Parametern  $s$ ,  $s_1$  und  $s_2$  beschrieben werden.

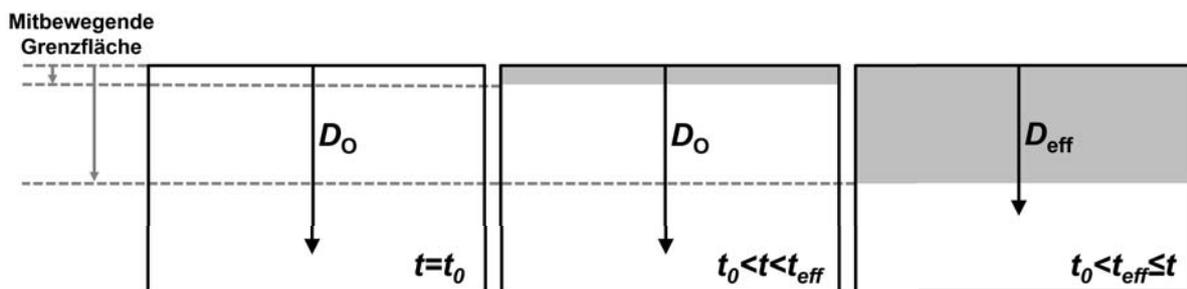
### 6.5.3 Einfluss einer Oxidschicht auf die Diffusion des Reaktionsgases und Verwendung von $D_{\text{eff}}$

Kommt es während der Glühung einer Legierung zur Bildung von Ausscheidungen, einer Oxidschicht oder zum Übergang von innerer zu äußerer Oxidation, dann kommt es zu einer Verringerung und schließlich zu einer Blockierung der Sauerstoffdiffusion von der Umgebungsatmosphäre in das Innere der Legierung. Die gebildeten Ausscheidungen fungieren wie Hindernisse, so dass die Diffusion ins Innere entweder durch Annahme eines zeitabhängigen Diffusionskoeffizienten oder durch Reduzierung der Gaskonzentration berücksichtigt werden müsste.

Im ursprünglichen Modell nach ZHOU und WEI [96, 97] entsprechend Kapitel 4.2 wird der Einfluss einer Schichtbildung auf die innere Korrosion nicht berücksichtigt. Zur Einbeziehung dieses Effekts muss die Sauerstoffdiffusion angepasst werden. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt die Anpassung durch die Verwendung eines effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{eff}}$ . Ähnlich wurde auch bei TRINDADE zur Beschreibung einer nach innen gerichteten Oxidschichtbildung bei Chromstählen verfahren [3]. Das dort entwickelte FDM-Modell berücksichtigt, dass inner-

halb der verschiedenen Phasen (Metall und Oxid) und Bereichen (Korn und Korngrenze) unterschiedliche Diffusionskoeffizienten für den Sauerstoff vorliegen. TRINDADE verwendet in seinem Modell einen effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{eff}}$  zur Beschreibung der Sauerstoffdiffusion beim Vorliegen einer Oxidschicht. Dieses Vorgehen basiert auf den Erkenntnissen von DIEKMANN [140] und SCHMALZRIED [141], dass der Sauerstoffdiffusionskoeffizient in der Spinellphase von der Chromkonzentration und der Sauerstoffaktivität abhängt [3].

Im Rahmen dieser Arbeit wird in Kapitel 5.3.3 angenommen, dass ab einem Zeitpunkt  $t_{\text{eff}}$  die Diffusion des Sauerstoffs nicht mehr durch den Sauerstoffdiffusionskoeffizienten, sondern durch einen effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{eff}}$  beschrieben wird. Abbildung 6.8 zeigt schematisch den Einsatz des effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{eff}}$  im vorliegenden Modell zu den Zeitpunkten  $t = t_0$  (Beginn der Simulation),  $t_0 < t < t_{\text{eff}}$  und  $t_0 < t_{\text{eff}} \leq t$ .



**Abbildung 6.8:** Zum Einsatz des effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{eff}}$  im vorliegenden Modell.  $t = t_0$ : Beginn der Simulation und Verwendung von  $D_{\text{O}}$ ;  $t_0 < t < t_{\text{eff}}$ : Verwendung von  $D_{\text{O}}$ , da  $t_{\text{eff}}$  noch nicht erreicht wurde;  $t_0 < t_{\text{eff}} \leq t$ : Verwendung von  $D_{\text{eff}}$ , da  $t_{\text{eff}}$  überschritten wurde.

Zu Beginn der Simulation ( $t = t_0$ ) hat sich noch keine Schicht gebildet, so dass als Diffusionskoeffizient für die Sauerstoffdiffusion  $D_{\text{O}}$  angenommen wird. Mit zunehmender simulierter Zeit beginnt die Oxidschicht zu wachsen. Ist diese Schicht noch dünn, dann wird näherungsweise weiterhin  $D_{\text{O}}$  für die Sauerstoffdiffusion angenommen. Erst wenn die simulierte Zeit  $t_{\text{eff}}$  erreicht ist, dann wird für die Sauerstoffdiffusion der effektive Diffusionskoeffizient  $D_{\text{eff}}$  angenommen ( $t_0 < t_{\text{eff}} \leq t$ ).

Bei der hier vorgestellten Näherung handelt es sich um eine starke Vereinfachung, die den Einfluss der Oxidschicht auf die Sauerstoffdiffusion unterschätzt. Für eine bessere Abbildung des Effekts müsste ein zeitabhängiger Diffusionskoeffizient für die Sauerstoffdiffusion angenommen werden. Erst in diesem Fall erfolgt eine korrekte Einbeziehung des Einflusses der Oxidschicht.

Als Alternative zur Verwendung einer effektiven Diffusionskoeffizienten kann auch die Sauerstoffkonzentration in Abhängigkeit von der simulierten Zeit reduziert werden. In diesem Fall treten allerdings Probleme auf, die mit der Skalierung des zellularen Automaten zusammenhängen. Diese Probleme werden im nächsten Kapitel 6.5.4 diskutiert.

#### **6.5.4 Skalierung im mesoskalischen Modell und damit verbundene Einschränkungen**

Ein wichtiger Aspekt bei der Betrachtung des zellularen Automaten ist die Skalierung. Bei dem hier vorgestellten Modell handelt es sich um ein mesoskalisches Modell. Die Skalierung für Ort und Zeit erfolgt über die Parameter  $\lambda$  und  $\tau$  entsprechend Gleichung 4.16. Über diese Parameter ist es möglich, die Diffusion nach Chopard und Droz sowie den gekoppelten Automaten zu skalieren. Diese Skalierung ist unproblematisch, sofern sich die dargestellten Prozesse in der gleichen Skalengröße abspielen. Sollen allerdings Prozesse integriert werden, sich über mehrere Größenordnungen voneinander unterscheiden, dann müssen diese im derzeitigen Modell angenähert werden. An dieser Stelle sollen die vorgenommenen Näherungen für die beiden Beispiele

- Berücksichtigung sehr kleiner Gaskonzentrationen, und
- Berücksichtigung der Korngrenzenbreite

diskutiert werden.

Eines der Hauptprobleme des bisherigen Modells ist, dass die Gaskonzentration üblicherweise sehr viel kleiner ist als die Konzentration des aktiven Elements in der Legierung. Diese geringe Konzentration kann in der jetzigen Implementierung nur bedingt wiedergegeben werden. Dieses ist darin begründet, dass die Skalierung und Diskretisierung sehr schwierig ist, wenn mehrere Größenordnungen zwischen den einzelnen Konzentrationen liegen. In dem Fall würde in jedem Iterationsschritt nur sehr wenige bis keine Knotenpunkte mit dem Reaktionsgas belegt werden. Dieses würde wiederum dazu führen, dass nur sehr wenige Ausscheidungen entstehen können und diese auch direkt wieder zerfallen, da über das Keimbildungsmodell aus Kapitel 4.2 keine stabilen Ausscheidungen gebildet werden können. Zur Abbildung dieser geringen Konzentrationen müsste eine sehr feine Diskretisierung des Ortsgitters gewählt werden. Dieses resultiert allerdings in einer sehr hohen Anzahl an Zellen und somit in einer sehr langen Rechenzeit. Dieses

Problem lässt sich nur mit sehr leistungsstarker Hardware oder einem geeigneten Parallelisierungskonzept bewältigen.

Ein weiterer Aspekt, der im aktuellen Modell lediglich angenähert wird, ist die Annahme der Korngrenzenbreite. Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben wird diese üblicherweise mit einem Wert von  $\delta \approx 0,5$  nm angenommen [53]. Im Modell ist die überlagerte Kornstruktur im zellularen Automaten in der Form regelmäßiger Hexagone durch geometrische Anpassungen eingebracht, über die Parameter  $d$  werden der Durchmesser des Hexagons und über  $w$  die Korngrenzenbreite eingestellt. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass für die überlagerte Struktur die selbe Diskretisierung angenommen wird wie für den zellularen Automaten. Im Fall der Beispiele aus Kapitel 5.3.2 wurden jeweils simulierte Gebiete von  $60 \mu\text{m}$  (vgl. Abbildung 5.23 für die Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Alloy 80a) und  $80 \mu\text{m}$  (vgl. Abbildung 5.24 für die Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Inconel 625 Si) bei einer Zellenanzahl von 512 Zellen angenommen. Daraus resultiert, dass durch eine Zelle jeweils ein Bereich von  $0,12 \times 0,12 \mu\text{m}^2$  im Fall von Alloy 80a und  $0,16 \times 0,16 \mu\text{m}^2$  im Fall von Inconel 625 Si dargestellt wird. Somit wird die Korngrenzenbreite im aktuellen Modell überschätzt. Für eine korrekte Darstellung der Korngrenzenbreite muss eine sehr hohe Anzahl an Zellen für den selben simulierten Bereich berücksichtigt werden, so dass eine Zelle genau die Abmessung  $0,5 \times 0,5 \text{ nm}^2$  besitzt. Dieses Verfahren ist allerdings sehr zeitaufwendig, da mit jedem Iterationsschritt eine sehr große Anzahl an Zellen abgearbeitet werden müsste, und somit wieder das gleiche Problem vorliegt wie im Fall der sehr geringen Konzentrationen.

## 6.6 Geplante Erweiterungen des Modells

Das hier vorgestellte Modell ist umfangreich. Es ist fähig, Diffusionsprozesse, Keimbildung und -wachstum, den Übergang von innerer zu äußerer Oxidation, sowie innere Ausscheidungskinetiken und Korngrenzendiffusion zu beschreiben. Trotzdem ist auch dieses Modell begrenzt. Unter anderem werden die folgenden Prozesse derzeit nicht mit dem zellularen Automaten abgebildet:

- multiple aktive Elemente und Reaktionsgase,
- externe Korrosion,
- Fehlstellen und Porositäten, sowie
- mechanische Spannungen und Rissbildung.

An dieser Stelle erfolgt nun ein Ausblick, inwieweit das Modell verbessert und erweitert werden kann. Die hier dargestellte Vorgehensweise ist bislang noch nicht implementiert und existiert somit nur im Konzept.

### 6.6.1 Integrierung der computergestützten Thermodynamik und Verbesserung der Performance

Eine große Veränderung des vorgestellten Modells stellt die Integrierung der computergestützten Thermodynamik dar. Hierbei wird eine Schnittstelle zwischen dem zellularen Automaten und der Thermodynamikbibliothek ChemApp [109] geschaffen: ChemApp wird aus dem zellularen Automaten heraus aufgerufen. Die in Kapitel 4.2 vorgestellten Transformationsregeln des Keimbildungsmodells nach ZHOU und WEI werden durch Thermodynamikberechnungen ersetzt. Da mit Hilfe von ChemApp auch das chemische Potential  $\mu$  berechnet werden kann, ist es somit möglich, dieses als Triebkraft der Hochtemperaturkorrosion zu berücksichtigen.

Eine derartige Kopplung des zellularen Automaten mit der computergestützten Thermodynamik ist neu. Zwar wurde ChemApp schon häufig in Kombination mit der FDM eingesetzt (vgl. zum Beispiel [114, 115]), aber eine Verknüpfung mit dem zellularen Automaten existiert bislang nicht. Einer der Hauptgründe dafür ist, dass eine solche Kopplung sehr rechenintensiv ist. Geht man davon aus, dass mit jedem Iterationsschritt für jede Zelle des Automaten ein Aufruf von ChemApp erfolgt, dann ergibt sich für ein System wie das in Abbildung 5.11 gezeigte Beispiel mit 2000 Iterationen und 512 x 512 Zellen eine Anzahl von 524.288.000 Aufrufen. Die Zahl unterschätzt die eigentliche Anzahl an Aufrufen noch bei weitem, da für jede Zelle nicht nur ein Aufruf erfolgt, sondern mindestens zwei: die Werte der Zelle müssen an die Bibliothek übergeben werden über den Aufruf `tqsetc` und wieder aus der Bibliothek herausgelesen werden über den Aufruf `tqgetr`. Hinzu kommen noch mindestens folgende weitere Aufrufe

- zur Initialisierung von ChemApp: `tqini`,
- zum Öffnen der Input-Datenbank, abhängig vom Datentyp: `tqopna` (ASCII), `tqopnb` (binär), `tqopnt` (transparent),
- zum Lesen der Input-Datenbank, abhängig vom Datentyp: `tqrfil` (ASCII), `tqrbn` (binär), `tqgrcst` (transparent),
- zum Schließen der Datenbank: `tqclos`, sowie

- zur Durchführung von Equilibriumsberechnungen: `tqce`.

Mit Ausnahme des Aufrufs `tqce`, der für jeden Iterationsschritt ausgeführt werden muss, erfolgen die Aufrufe nur einmalig im Programmablauf. Neben den hier aufgeführten Aufrufen gibt es noch eine große Anzahl weiterer Aufrufe, auf die an dieser Stelle nicht weiter eingegangen wird. Letztendlich ist ersichtlich, dass für das hier betrachtete System mehr als 1.000.000.000 Aufrufe von ChemApp nötig wären, sofern man für jede Zelle in jedem Iterationsschritt Thermodynamikberechnungen durchführen möchte. Eine solch gewaltige Anzahl an Aufrufen bedeutet eine enorm große Rechenzeit. Hinzu kommt noch, dass ChemApp auf der Programmiersprache FORTRAN basiert, nur in FORTRAN und C vom Vertreiber angeboten wird und somit beim Aufruf aus Matlab heraus mit Hilfe von mex-Files jedes Mal in einer fremden Programmiersprache aufgerufen werden muss. Auch dieses ist sehr rechenintensiv. Aus diesem Grunde sind die folgenden Ansätze zur Laufzeitoptimierung identifiziert worden:

1. Wechsel der Programmiersprache zu C++,
2. Parallelisierung der Software, und
3. Reduzierung der Aufrufe.

Punkt 1 ist dabei am leichtesten realisierbar: die Software wird nicht mehr mit Matlab sondern mit Hilfe von Microsoft Visual Studio in C++ implementiert.

Zur Parallelisierung (Punkt 2) wird der in C++ implementierte Code mit Hilfe von CUDA (Compute Unified Device Architecture) auf Grafikkarten ausgeführt. CUDA ist eine von Nvidia entwickelte Berechnungs-Architektur zur Abarbeitung von Programmteilen durch den Grafikprozessor (GPU). Ferner besteht noch die Möglichkeiten, den Programmcode an sich durch Multithreading zu parallelisieren.

Eine Reduzierung der Aufrufe (Punkt 3) ist durch mehrere Varianten möglich:

- (i) Definition von Bereichen gleichen Verhaltens (z.B. Körner) innerhalb des Automaten und Bildung von Konglomeraten aus Zellen.
- (ii) Kopplung der ursprünglichen Transformationsregeln nach ZHOU und WEI mit der computergestützten Thermodynamik: die ChemApp-Aufrufe werden erst dann ausgeführt, nachdem überprüft wurde, ob überhaupt eine Umwandlung stattfindet.
- (iii) Verwendung eines Cache, in dem eine große Anzahl an Zuständen vorab berechnet wird, zum Beispiel durch Implementierung des ISAT-Algorithmus (In Situ Adaptive Tabulation) [142]. Dieser Ansatz wird auch bei ANSYS Fluent verwendet [143].

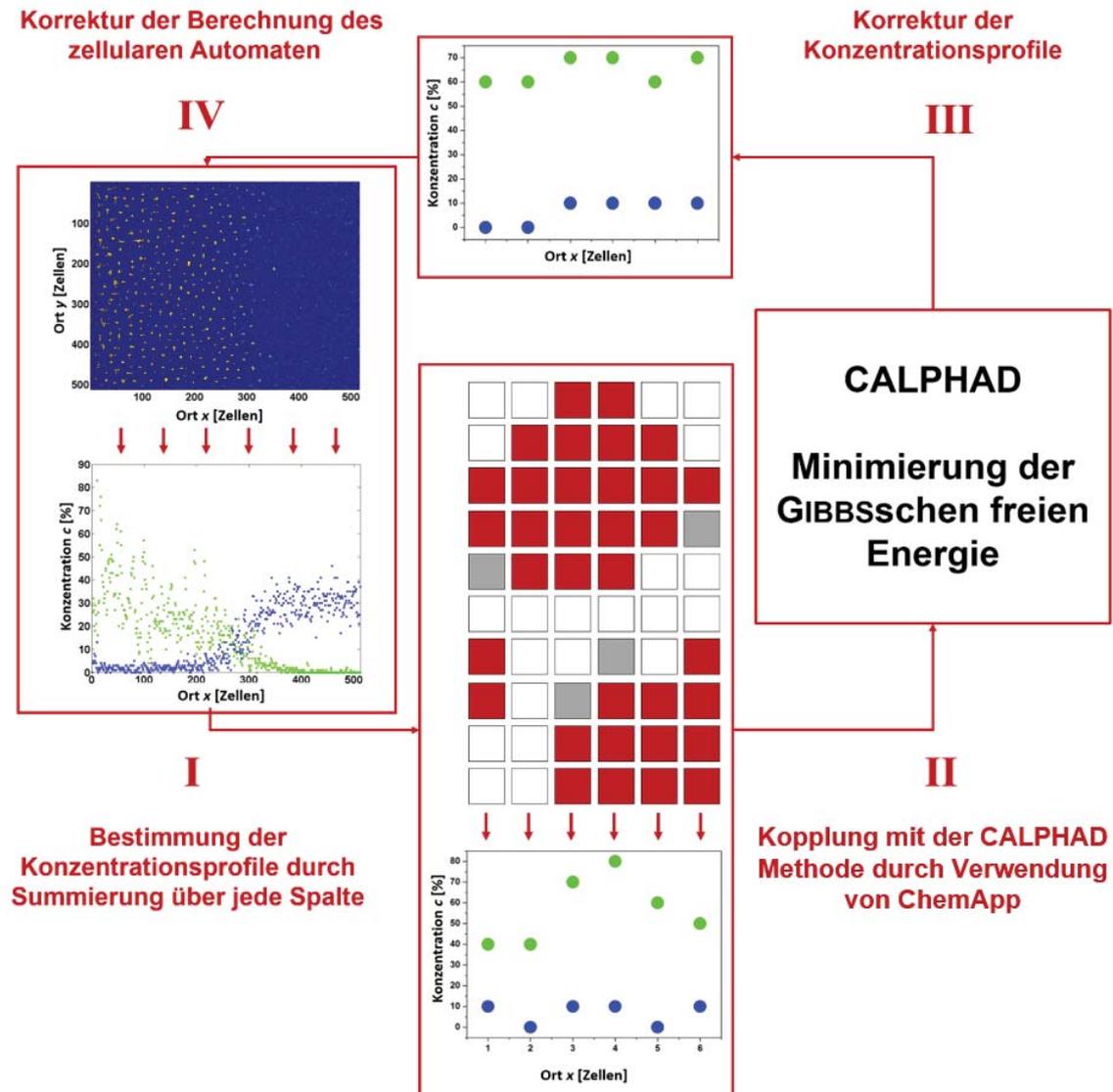
Letztendlich ist eine effektive Einbindung der computergestützten Thermodynamik nur unter Einbeziehung mehrerer der hier vorgestellten Maßnahmen möglich.

Ein weiteres Problem ist, dass in dem hier vorliegenden Modell auf Grund des mesoskalischen Modells bislang keine Konzentrationen definiert sind. Dieses ist aber beim Aufrufen der Funktionen von ChemApp von Nöten. Somit muss eine Definition der Konzentrationen erfolgen. Für diese Definition sind zwei Varianten denkbar:

1. Definition der Konzentration für jede Zelle, und
2. Definition der Konzentration für jede Spalte.

Die Definition der Konzentration für jede Zelle gestaltet sich als außerordentlich schwierig. In diesem Fall muss ein Weg gefunden werden, realistische Konzentrationswerte in den zellularen Automaten einzupflegen, damit ChemApp sinnvolle und richtige Ergebnisse liefert.

Die Definition der Konzentration für jede Spalte ist bereits im jetzigen Modell vorhanden: Sie wird durch Aufsummierung des jeweiligen Zustands über eine Spalte des Automaten berechnet und entsprechend normiert, vgl. zum Beispiel Abbildung 5.8b) und 5.19c). Die daraus resultierenden Konzentrationswerte pro Spalte können dann mit jedem Iterationsschritt an ChemApp übertragen und anhand dieser Berechnungen die Zwischenergebnisse korrigiert werden. Dieses würde außerdem die Aufrufe von ChemApp deutlich reduzieren. Abbildung 6.9 zeigt schematisch den Ablauf der Kopplung zwischen dem zellularen Automaten und ChemApp unter der Annahme, dass die Definition der Konzentration für jede Spalte erfolgt.



**Abbildung 6.9:** Schema zur Integration von ChemApp in den Zellularen Automaten; dargestellt ist die Kopplung für einen Iterationsschritt. I. Bestimmung des Konzentrationsprofils aus den Ausscheidungsprofilen durch Summierung über jede Spalte. II. Aufruf von ChemApp aus dem Zellularen Automaten heraus und Übergabe der Konzentrationsprofile. III. Durchführung der Thermodynamikberechnung innerhalb von ChemApp, Rückgabe der resultierenden Konzentrationsprofile und Korrektur der ursprünglichen Konzentrationsprofile. IV. Korrektur der Ausscheidungsprofile anhand der korrigierten Konzentrationsprofile.

Insgesamt ergeben sich vier Schritte, die für jede Iteration durchgeführt werden:

**I:** Keimbildungsmodell nach ZHOU und WEI mit einfacher ballistischer Bewegung des Reaktionsgases von der Oberfläche in das Material hinein, sowie einfacher ballistischer Bewegung des aktiven Elements zur Oberfläche hin. Berechnung des Konzentrationsprofils aus den Ausscheidungsprofilen durch Summierung über jede Spalte.

**II:** Übergabe der jeweiligen Konzentrationen vom zellularen Automaten an ChemApp mit Hilfe des Aufrufs `tqsetc` übergeben. In ChemApp werden Gleichgewichtsberechnungen durchgeführt und die daraus bestimmten Daten werden wieder an den zellularen Automaten über `tqgetc` zurückgegeben.

**III:** Korrektur der Konzentrationsprofile des zellularen Automaten entsprechend der Thermodynamikberechnungen von ChemApp.

**IV:** Korrektur der Ausscheidungsprofile entsprechend der korrigierten Konzentrationsprofile.

Zunächst wird, wie in Kapitel 4.6.2 beschrieben, für jede Spalte die Konzentration der dort auftretenden Zustände I, A und AN ermittelt. Dazu werden zunächst die Ausscheidungsprofile erstellt, aus denen dann über Aufsummierung der jeweils belegten Zellen pro Zustand für jede Spalte ein Konzentrationswert ermittelt wird (Schritt I). Die so ermittelten Konzentrationsprofile werden entsprechend der Gesamtanzahl der Zellen pro Spalte normiert. Anschließend werden die Konzentrationswerte an ChemApp übergeben und dienen dort als Startwerte (Schritt II). Innerhalb von ChemApp wird dann durch Aufruf von `tqce` die Thermodynamikberechnung gestartet. Das berechnete Konzentrationsprofil wird dann in Schritt III wieder an den zellularen Automaten zurückgegeben. Dort wird das vom zellularen Automaten berechnete Konzentrationsprofil entsprechend der Ergebnisse der Thermodynamikberechnungen korrigiert. Zuletzt wird das ursprüngliche Ausscheidungsprofil unter Verwendung des korrigierten Konzentrationsprofil an dieses angepasst (Schritt IV) und die jeweiligen Matrizen in der Implementierung konfiguriert. Somit ist dieser Iterationsschritt beendet. Im nächsten Iterationsschritt werden dann die Regeln des in Kapitel 4 beschriebenen Modells auf die in Schritt IV erreichte Konfiguration angewendet und ein neues Ausscheidungsprofil erstellt, auf welches die vier beschriebenen Schritte wieder angewendet werden können.

### 6.6.2 Erweiterung auf multiple aktive Elemente und Reaktionsgase

Eine große Limitierung des bisherigen Modells ist die Beschränkung auf einfache binäre Systeme mit nur einem Reaktionsgas und einem ausscheidungsbildenden Element. Für die Abbildung von realistischen Systemen ist diese Einschränkung sehr schlecht, da bestenfalls bei Modelllegierungen nur ein ausscheidungsbildendes Element in der Legierung enthalten ist und im Normalfall auch mehrere Reaktionsgase in das Material eindiffundieren. Aus diesem Grunde ist eine Erweiterung des Systems zwingend notwendig.

Prinzipiell hat man für die Erweiterung auf multiple aktive Elemente und Reaktionsgase zwei Möglichkeiten:

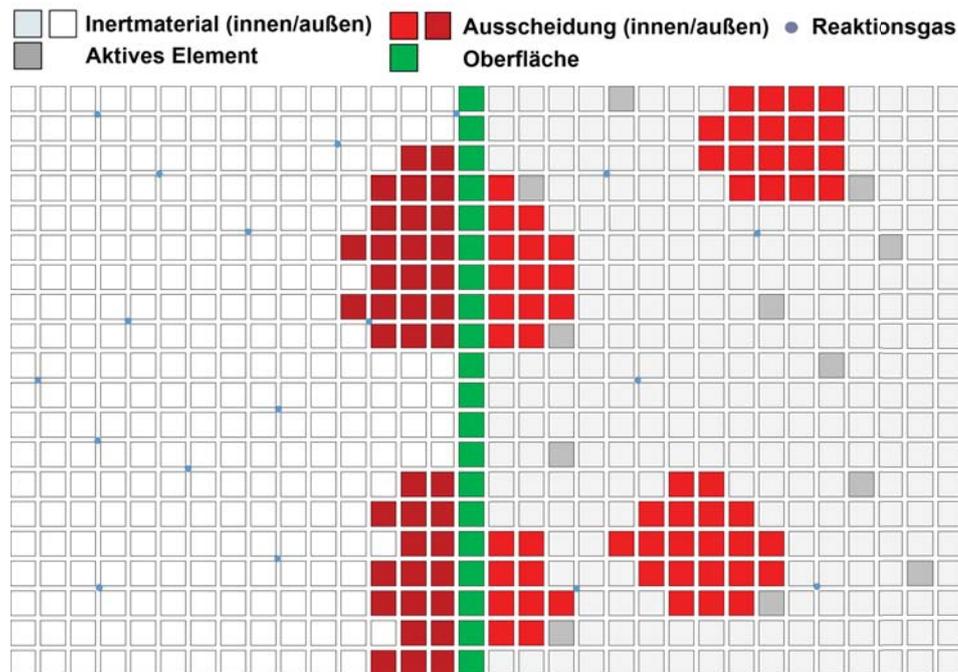
1. Definition der Übergangsregeln nach ZHOU und WEI für jede mögliche auftretende Ausscheidungsbildung des Systems, und
2. Einbeziehung der computergestützten Thermodynamik unter Verknüpfung des zellularen Automaten mit ChemApp.

Die Einbeziehung der computergestützten Thermodynamik wurde bereits in Kapitel 6.6.1 diskutiert. Durch die Thermodynamikberechnungen würde automatisch eine Erweiterung auf multiple ausscheidungsbildende Elemente und Reaktionsgase erfolgen, da die Bildung unterschiedlicher Phasen durch die CALPHAD-Methode abgebildet wird. Hierbei treten dann die Probleme wie in Kapitel 6.6.1 beschrieben auf.

Eine Definition der Transformationsregeln nach ZHOU und WEI für jede auftretende Ausscheidungsbildung des Systems ist generell möglich. Allerdings würde das Modell in diesem Fall sehr kompliziert werden. Entsprechend der Regeln nach ZHOU und WEI aus Kapitel 4.2 müssen die dort aufgeführten Parameter für jede Ausscheidungsbildung einzeln definiert werden. Außerdem müssen die Wahrscheinlichkeiten nach CHOPARD und DROZ aus Gleichung 4.15 für jedes diffundierende Gas berechnet werden. Insgesamt entsteht so eine Vielzahl von zu setzenden Parametern. Eine Stärke des zellularen Automaten liegt allerdings in seiner Einfachheit, die er durch diese Anpassung einbüßt. Hinzu kommt noch, dass durch die vielen unterschiedlichen Parameter und die dadurch entstehenden Abfragen wieder ein großer Anstieg der Rechenzeit sowie der Speicherkapazität, verbunden ist. Somit muss auch hier eine Parallelisierung der Software stattfinden, um ein effizientes Simulationswerkzeug zu entwickeln.

### 6.6.3 Einbeziehung externer Korrosion

Das in dieser Arbeit beschriebene Modell kann die Vorgänge der inneren Korrosion beschreiben. Perspektivisch ist es angedacht, auch die externe Korrosion in den zellularen Automaten einzubeziehen. Bislang existiert kein solches Modell auf Basis des zellularen Automaten. Somit werden eigene Transformationsregeln für die externe Korrosion definiert, die sich an dem ursprünglichen Keimbildungsmodell nach ZHOU und WEI orientieren. Die Oberfläche des Materials kann sich dabei sowohl nach innen als auch nach außen bewegen, in Abhängigkeit von den jeweiligen Gleichgewichtszuständen. Abbildung 6.10 zeigt schematisch die Bildung von externen Ausscheidungen an der Oberfläche.



**Abbildung 6.10:** Schematische Darstellung eines zellularen Automaten unter Berücksichtigung der externen Korrosion.

Zunächst ist es notwendig, die Oberfläche des Materials vom linken Rand des simulierten Bereichs, wie es momentan im Modell realisiert ist, so zu verschieben, dass sowohl das Innere des Materials als auch die Atmosphäre außerhalb abgebildet wird. Somit entstehen drei Bereiche: das Material an sich (hellgrau), die äußere Atmosphäre (weiß), sowie die Oberfläche des Materials (grün). Innerhalb des Materials gelten die Transformationsregeln zur Keimbildung und -wachstum wie in Kapitel 4.2 beschrieben. Die Simulation der Reaktionsgase erfolgt nach dem

Ansatz von CHOPARD und DROZ (blaue Kreise). Dabei werden jeweils unterschiedliche Diffusionskoeffizienten und Konzentrationen für die Gasdiffusion innerhalb und außerhalb des Materials angenommen.

Für die Zellen an der Oberfläche sowie den Bereich außerhalb des Materials müssen nun neue Transformationsregeln zur Bildung von Ausscheidungen gefunden werden. Die Definition dieser Regeln ist angelehnt an die bisherigen Regeln nach ZHOU und WEI, berücksichtigt aber auch die Neubildung von Ausscheidungen außerhalb des ursprünglichen Materials. Eine solche Regel könnte wie folgt aussehen: Befindet sich zum Beispiel eine Zelle im Zustand AN in der direkten Nachbarschaft der Oberfläche und bildet außerdem innerhalb des Materials einen kompakten 4er-Block mit dem Zustand AN in der MOORE-Nachbarschaft, dann wird die angrenzende Zelle außerhalb des Materials im nächsten Iterationsschritt in den Zustand AN transformiert, sofern sich in den Knotenpunkten Gas befindet. Zum Wachstum dieser so gebildeten externen Ausscheidungen werden nun wiederum Transformationsregeln definiert, zum Beispiel in Analogie zu der soeben beschriebenen Regel. Solche externen Ausscheidungen sind in Abbildung 6.10 in dunkelrot dargestellt. Diese Ausscheidungen können zusammenwachsen und nach einiger Zeit eine zusammenhängende Schicht auf der Oberfläche bilden.

Ebenfalls ist es möglich, dass eine Neubildung von Phasen berücksichtigt wird, die eine andere chemische Zusammensetzung hat als die Ausscheidung im Inneren des Materials. Ist die chemische Zusammensetzung gleich, dann wird der Übergang von innerer zu äußerer Oxidation mit aufwachsender Schicht beschrieben. Unterscheidet sich die chemische Zusammensetzung, dann kann auch das Aufwachsen einer neugebildeten Phase realisiert werden. Dazu können Übergangsregeln in Abhängigkeit von dem schichtbildenden, aktiven Element und dem Reaktionsgas definiert werden. Dieses ist auch dann von Interesse, wenn mehrere aktive Elemente vorhanden sind und somit auch unterschiedliche Ausscheidungen und Schichten gebildet werden können.

Kommt es zu dieser Schichtbildung, dann muss zusätzlich die Oberflächenkonzentration des Gases im Material begrenzt werden. Insgesamt ist es durch dieses Modell möglich, mit dem zellularen Automaten innere und externe Korrosion gleichzeitig zu realisieren.

## Kapitel 7

# Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war es, eine Software zur Simulation von Hochtemperaturkorrosionsprozessen zu entwickeln, zu verifizieren und anzuwenden. Das Modell soll in der Lage sein, diffusionskontrollierte Ausscheidungsprozesse korrekt abzubilden. Als Simulationsszenarien dienen hierbei Nitrierungsversuche an Nickelbasis-Modelllegierungen und kommerziellen Nickelbasis-superlegierungen, sowie Oxidationsversuche an AHSS-Modellstählen mit Mangan als ausscheidungs bildende Komponente und kommerziellen Nickelbasissuperlegierungen. Weiterhin wird die intergranulare Oxidation in unterschiedlichen Nickelbasis-Superlegierungen untersucht.

Als Basis des Modells dient die Methode der zellularen Automaten. Zellulare Automaten repräsentieren verteilte dynamische Systeme, deren Struktur besonders gut dafür geeignet ist, die zeitliche Entwicklung eines Systems abzubilden. Innerhalb des Modells wird das Diffusionsgebiet in ein System aus Zellen unterteilt, die mit unterschiedlichen Zuständen belegt werden. Mit jedem Iterationsschritt können diese Zustände in andere transformiert werden. Diese Transformationen sind abhängig von der Wechselwirkung mit den Nachbarzellen und den damit verknüpften Übergangsregeln. Durch die Definition von physikalisch aussagekräftigen Zuständen und den besagten Übergangsregeln können so auch komplexe Szenarien beschrieben, auf reale Experimente angewendet und diskutiert werden. Im Verlauf der Arbeit wurde dieses Modell stetig weiterentwickelt.

Zur Abbildung von Diffusionsvorgängen dient der Ansatz nach Chopard und Droz. Die Methode nach Chopard und Droz ist ein einfacher Random-Walk-Algorithmus, bei dem angenommen wird, dass sich Gasatome durch das Gitter des zellularen Automaten bewegen und hierbei zufallsbasiert ihre Richtung ändern können, so dass letztendlich eine Bewegung entsteht, die der

Brownschen Molekularbewegung ähnelt. Die Atome können entweder ballistisch ihrer bisherigen Bewegungsrichtung folgen, um  $180^\circ$  zurückreflektiert oder um  $90^\circ$  abgelenkt werden, wobei jede dieser Bewegungsrichtungen mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit gewichtet ist. Über diese Wahrscheinlichkeiten kann nach Chopard und Droz über den Zusammenhang der Diffusionskoeffizient bestimmt werden. Außerdem ist es möglich, bei einem gegebenen Diffusionskoeffizienten die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten zu berechnen.

Die Simulation der Ausscheidungsbildung erfolgt nach dem Ansatz von Zhou und Wei. Hierbei wird angenommen, dass die Zellen des Automaten die Zustände Inert (I), Aktives Element (A) oder Nitrid (AN) annehmen können. Anhand von Übergangsregeln und der jeweiligen Nachbarschaft können diese Zustände in die jeweils anderen übergehen. Auf diese Art können größere Ansammlungen von Zellen mit dem Zustand AN ein stabiles Nitrid bilden. Ausscheidungen, die weniger stabil sind, können mit einer geringen Zerfallswahrscheinlichkeit wieder zerfallen und vom Zustand AN in den Zustand N zurückgehen. Die Diffusion des Reaktionsgases erfolgt mit jedem Iterationsschritt auf den Knoten des Gitternetzes. Zu Beginn einer Simulation wird das Gitter mit den Zuständen I und A und mit Startkonzentrationen initialisiert. Mit jedem Iterationsschritt werden nun die Zustände aller Zellen simultan anhand von Übergangsregeln neu berechnet. Insgesamt bestimmen diese Übergangsregeln die resultierende Morphologie der simulierten Ausscheidungen. Diese können entweder zerfallen oder wachsen und große Ausscheidungen bilden, jeweils in Abhängigkeit der Zustände in der direkten Nachbarschaft.

Der hier beschriebene Zellulare Automat nach Zhou und Wei berücksichtigt grundsätzlich ebenfalls die Gegendiffusion des aktiven Elements zur Oberfläche hin, auch wenn der zugehörige Diffusionskoeffizient relativ gering ist im Vergleich zum Diffusionskoeffizienten des eindiffundierenden Gases in das Material hinein. Dieses ist für die Bildung von stabilen Ausscheidungen von grundlegender Bedeutung. Eine Vernachlässigung der Gegendiffusion würde die Bildung der Ausscheidungen verhindern, da sich die Nachbarschaft der Zellen nie ändert und die Übergangsregeln nicht effizient genug wären, um stabile Ausscheidungen zu bilden. In einem ersten Modell wurde angenommen, dass das aktive Element lediglich eine ballistische Bewegung vollführt. Im Laufe des Projekts wurde diese Annahme angepasst und somit eine realistischere Beschreibung des Problems eingeführt. Hierbei wird angenommen, dass die gebildeten Ausscheidungen als Senken fungieren. Befindet sich in einem definierten Umkreis eines aktiven Elementes eine stabile Ausscheidung, dann ändert das aktive Element seine bisherige Diffusionsrichtung und bewegt sich in Richtung der Ausscheidung. Hier wartet es so lange, bis es durch das diffundierende

Reaktionsgas ebenfalls in den AN Zustand transformiert wird.

Zuletzt wurde das Modell außerdem um den Einfluss der Korngrenzendiffusion erweitert. Hierfür wird dem bisherigen Modell eine Korngrenzenstruktur in Form von regelmäßigen Hexagonen überlagert. Die Ränder dieser Hexagone stellen die Korngrenzen dar, die eine bestimmte Breite  $\delta$  mit  $\delta=0,5$  nm besitzen. Entlang dieser Korngrenzen wird ein Diffusionskoeffizient angenommen, wobei der Diffusionskoeffizient entlang der Korngrenzen einen deutlich größeren Wert als im Korn hat. Bei jedem Iterationsschritt wird nun überprüft, ob das diffundierende Reaktionsgas sich in einer Zelle befindet, die von einer Korngrenze überlagert wird. Sollte dieses zutreffen, dann wird an Stelle des bisherigen Diffusionskoeffizienten der Diffusionskoeffizient der Korngrenze angenommen. Das Reaktionsgas verändert seine bisherige Bewegungsrichtung und diffundiert nun entlang der Korngrenze. Durch die Segregation in die Korngrenzen hinein können nun dort in Abhängigkeit von den vorher definierten Transformationsregeln Ausscheidungen gebildet werden.

Vergleicht man die Simulationsergebnisse mit den Verifikations- und Anwendungsbeispielen, dann lässt sich insgesamt eine relativ gute Übereinstimmung feststellen. Der Verlauf des Konzentrationsprofils für die Stickstoffdiffusion entspricht der analytischen Lösung und beschreibt somit die Diffusion in korrekter Weise. Die simulierten Ausscheidungsprofile liefern qualitativ ähnliche Ergebnisse wie die Querschliffe der realen Proben. Auch quantitativ sind die Ergebnisse in Übereinstimmung hinsichtlich der Ausscheidungstiefe und der parabolischen Zunderkonstanten. Insgesamt lässt sich feststellen, dass sowohl eine qualitative als auch eine quantitative Übereinstimmung der experimentellen und simulierten Ergebnisse vorliegt. Das entwickelte Modell ist in seiner Komplexität bisher einzigartig. Es ist in der Lage, die Diffusion, die Keimbildung, Ausscheidungskinetiken, den Übergang von innerer zu äußerer Korrosion, sowie die interkristalline Oxidation korrekt zu beschreiben. Dabei können unterschiedliche Ausscheidungsmorphologien realisiert werden. Durch die Verwendung von Texturen kann außerdem die Kornstruktur des zu untersuchenden Materials in die Simulation integriert werden. Bisher wird dieses durch die Annahme eines festen Modellgefüges in der Form regelmäßiger Hexagone angenommen. Perspektivisch soll hier eine Schnittstelle zu realen Kornstrukturen mit Hilfe von Rekonstruktionswerkzeugen und realen EBSD-Daten geschaffen werden.

Obwohl das Modell sehr komplex ist, unterliegt es einer Reihe begrenzender Randbedingungen. Die größte derzeitige Einschränkung ist die Beschränkung des Modells auf nur ein Reaktions-

---

gas und ein aktives Element. Außerdem wird die externe Korrosion, sowie eine Integration der Thermodynamik in den zellularen Automaten, bisher nicht berücksichtigt. Im Ausblick werden Lösungsvorschläge zur Behebung dieser Probleme beschrieben. Ferner soll die Implementierung möglichst speicher- und rechenzeitfreundlich realisiert werden, zum Beispiel durch Parallelisierung oder Verwendung von CUDA-Grafikkartenprogrammierung. Weiterführende Studien sind sodann ebenfalls nötig, um das so entstehende erweiterte Modell zu verifizieren und anzuwenden. Perspektivisch soll so eine Simulationssoftware entstehen, welche die Hochtemperaturkorrosion möglichst detailgetreu beschreibt und trotzdem einfach in seiner Anwendbarkeit bleibt.

## Literaturverzeichnis

- [1] R. Bürgel, H.J. Maier, and T. Niendorf. *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik*. Vieweg, Wiesbaden, Deutschland, 2001.
- [2] D. Bankiewicz, P. Yrjas, and M. Hupa. High-Temperature Corrosion of Superheater Tube Materials Exposed to Zinc Salts. *Energy & Fuels*, 23(7):3469–3474, 2009.
- [3] V.B. Trindade. *Hochtemperaturoxidation chromlegierter Stähle und von Nickel-Basislegierungen: experimentelle Untersuchung und Computersimulation*. Shaker, Herzogenrath, Deutschland, 2006.
- [4] R.C. Lobb and H.E. Evans. Formation of Protective Oxide Film on Chromium-Depleted Stainless Steel. *Metal Science*, 15(6):267–274, 1981.
- [5] W.E. Boggs. The Oxidation of Iron-Aluminum Alloys from 450°C to 900°C. *Journal of the Electrochemical Society*, 118(6):906–913, 1971.
- [6] V.B. Trindade, U. Krupp, P.E.-G. Wagenhuber, and H.-J. Christ. Oxidation Mechanisms of Cr-Containing Steels and Ni-Base Alloys at High-Temperatures. Part I: The Different Role of Alloy Grain Boundaries. *Materials and Corrosion*, 56(11):785–790, 2005.
- [7] R.E. Lobnig and H.J. Grabke. Mechanisms of Simultaneous Sulfidation and Oxidation of Fe Cr and Fe Cr Ni-Alloys and of the Failure of Protective Chromia Scales. *Corrosion Science*, 30(10):1045–1071, 1990.
- [8] H. Grabke and M. Schütze. *Corrosion by Carbon and Nitrogen: Metal Dusting, Carburation and Nitridation*. Woodhead Publishing, Cambridge, USA, 2007.

- [9] D.J. Young, J. Zhang, C. Geers, and M. Schütze. Recent Advances in Understanding Metal Dusting: a Review. *Materials and Corrosion*, 62(1):7–28, 2011.
- [10] C. Geers, M. Galetz, and M. Schütze. Investigation of the Effect of the Alloy 600 Substrate for the Stability of a Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> Coating for Metal Dusting Protection at 620°C. *Surface and Coatings Technology*, 215:2–6, 2013.
- [11] J.L. Meijering. *Internal Oxidation in Alloys*. Wiley-Interscience, New York, USA, 1971. in: *Advances in Materials Science*, H. Herman, Hrsg.
- [12] U. Krupp. *Nitridation of Alloys*. Elsevier, Amsterdam, Niederlande, 2010. in: *Shreir's Handbook of Corrosion Vol 1*, T. Richardson et. al., Hrsg.
- [13] M. Welker, A. Rahmel, and M. Schütze. Oxidation and Nitridation of Alloy 800 H at a Growing Creep Crack and for Unstressed Samples. *Metallurgical Transactions A*, 20(8):1541–1551, 1989.
- [14] M.J. Bennett, J.R. Nicholls, G. Borchardt, and G. Strehl. Crevice Corrosion of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Forming Alloys in Mixed Nitrogen-Oxygen Environments. *Materials at High Temperatures*, 19(3):117–125, 2002.
- [15] G.C. Wood. *The Structure of Thick Scales on Alloys, Oxidation of Metals and Alloys*. American Society of Metals, Russell Township, USA, 1971.
- [16] A. Rahmel, M. Schütze, and W.J. Quadackers. Fundamentals of TiAl Oxidation - a Critical Review. *Materials and Corrosion*, 46(5):271–285, 1995.
- [17] C. Rosado and M. Schütze. Protective Behaviour of Newly Developed Coatings Against Metal Dusting. *Materials and Corrosion*, 54(11):831–853, 2003.
- [18] A. Gil, V. Shemet, R. Vassen, M. Subanovic, J. Toscano, D. Naumenko, L. Singheiser, and W.J. Quadackers. Effect of Surface Condition on the Oxidation Behaviour of MCrAlY Coatings. *Surface and Coatings Technology*, 201(7):3824–3828, 2006.
- [19] D. Naumenko, V. Shemet, L. Singheiser, and W.J. Quadackers. Failure Mechanisms of Thermal Barrier Coatings on MCrAlY-Type Bondcoats Associated with the Formation of the Thermally Grown Oxide. *Journal of Materials Science*, 44(7):1687–1703, 2009.

- [20] S. Leistikow, I. Wolf, and H.J. Grabke. Effects of Cold Work on the Oxidation Behavior and Carburization Resistance of Alloy 800. *Materials and Corrosion*, 38(10):556–562, 1987.
- [21] R. Naraparaju, H.-J. Christ, F.U. Renner, and A. Kostka. Effect of Shot-Peening on the Oxidation Behaviour of Boiler Steels. *Oxidation of Metals*, 76(3-4):233–245, 2011.
- [22] H.J. Grabke, E.M. Muller-Lorenz, S. Strauss, E. Pippel, and J. Woltersdorf. Effects of Grain Size, Cold Working, and Surface Finish on the Metal-Dusting Resistance of Steels. *Oxidation of Metals*, 50(3-4):241–254, 1998.
- [23] D. Caplan, M.J. Graham, and M. Cohen. Effect of Cold Work on the Oxidation of Nickel at High Temperature. *Journal of the Electrochemical Society*, 119(9):1205–1215, 1972.
- [24] V.A. Lashgari. *Internal and External Oxidation of Manganese in Advanced High Strength Steels*. Dissertation, Delft University of Technology, Delft, Niederlande, 2014.
- [25] S. Keeler and M. Kimchi. *Advanced High-Strength Steels Application Guidelines V5*. WorldAutoSteel, Brüssel, Belgien, 2015.
- [26] H.J. Grabke, V. Leroy, and H. Viehhaus. Segregation on the Surface of Steels in Heat Treatment and Oxidation. *ISIJ International*, 35(2):95–113, 1995.
- [27] G.M. Song, W.G. Sloof, T. Vystavel, and J. De Hosson. Interface Microstructure and Adhesion of Zinc Coatings on TRIP Steels. In *Materials Science Forum*, volume 539, pages 1104–1109. Trans Tech Publishing, 2007.
- [28] G.M. Song, T. Vystavel, N. van der Pers, and W.G. De Hosson, J.Th.M. and Sloof. Relation Between Microstructure and Adhesion of Hot Dip Galvanized Zinc Coatings on Dual Phase Steel. *Acta Materialia*, 60(6):2973–2981, 2012.
- [29] J. Maki, J. Mahieu, B.C. De Cooman, and S. Claessens. Galvanisability of Silicon Free CMnAl TRIP Steels. *Materials Science and Technology*, 19(1):125–131, 2003.
- [30] R.F. Decker. Strengthening Mechanisms in Nickel-Base Superalloys, 1969. in: *Steel Strengthening Mechanisms Symposium*.
- [31] C.T. Sims, N.S. Stoloff, and W.C. Hagel. *Superalloys II*. Wiley-Interscience, New York, USA, 1987.

- [32] D.C. Agarwal, W.R. Herda, and U. Brill. Nickel Alloys Combat High-Temperature Corrosion. *Advanced Materials & Processes*, 148(4):42–45, 1995.
- [33] U. Krupp. *Innere Nitrierung von Nickelbasislegierungen*. VDI-Verlag, Düsseldorf, Deutschland, 1998.
- [34] Y. Ikeda and M. Yata. Mechanism for Beneficial Effect of  $Y_2O_3$  Dispersion for Protective Coating. *ISIJ International*, 31(7):750–752, 1991.
- [35] G.H. Meier, F.S. Pettit, and J.L. Smialek. The Effects of Reactive Element Additions and Sulfur Removal on the Adherence of Alumina to Ni- and Fe-Base Alloys. *Materials and Corrosion*, 46(4):232–240, 1995.
- [36] H. Harada and H. Murakami. Design of Ni-Base Superalloys. In *Computational Materials Design*, pages 39–70. Springer, 1999.
- [37] A.J. Porter and R.A. Ricks. Temperature Dependence of Precipitate/Matrix Lattice Mismatch in Nickel-Base Superalloy. In *Conference Series - Institute of Physics*, volume 68, pages 51–54. Institute of Physics, 1983.
- [38] R. Orosz. *Hochtemperaturkorrosion von Nickelbasis-Superlegierungen unter Berücksichtigung von Einflüssen aus mechanischer und thermozyklischer Beanspruchung*. Der Andere Verlag, Uelvesbüll, Deutschland, 2008.
- [39] S.-Y. Chang. *Innere Oxidation und Nitrierung als Folge einer nicht schützenden Oxidschicht auf Nickelbasis-Legierungen*. Dissertation, Universität Siegen, Siegen, Deutschland, 2001.
- [40] P. Kofstad. *High Temperature Oxidation of Metals*. Wiley-Interscience, New York, USA, 1966.
- [41] M. Welker, A. Rahmel, and M. Schütze. Investigations on the Influence of Internal Nitridation on Creep Crack Growth in Alloy 800 H. *Metallurgical Transactions A*, 20(8):1553–1560, 1989.
- [42] O. Kubaschewski, A.L. Evans, and C.B. Alcock. *Metallurgical Thermochemistry*. Pergamon Press, Oxford, Großbritannien, 1967.
- [43] C.H.P. Lupis. Chemical Thermodynamics of Materials. *Elsevier Science Publishing Co., Inc.*, 1983, page 581, 1983.

- [44] O. Kubaschewski and E.L. Evans. *Metallurgische Thermochemie*. VEB Verlag Technik, Berlin, Deutschland, 1959.
- [45] C.E. Mortimer and U. Müller. *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Deutschland, 2007.
- [46] J.-O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. Shi, and B. Sundman. Thermo-Calc & DICTRA, Computational Tools for Materials Science. *Calphad*, 26(2):273–312, 2002.
- [47] C.W. Bale, P. Chartrand, S.A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, B.R. Mahfoud, J. Melançon, A.D. Pelton, and S. Petersen. FactSage Thermochemical Software and Databases. *Calphad*, 26(2):189–228, 2002.
- [48] K. Hack. *The SGTE Casebook: Thermodynamics at Work*. Woodhead Publishing, Cambridge, USA, 2008.
- [49] A. Einstein. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik*, 322(8):549–560, 1905.
- [50] M. Von Smoluchowski. Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen. *Annalen der Physik*, 326(14):756–780, 1906.
- [51] G. Gottstein. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer, London, Großbritannien, 1998.
- [52] C. Weißmantel, C. Hamann, and H. Burghardt. *Grundlagen der Festkörperphysik*. Springer, Berlin, Deutschland, 1979.
- [53] H. Mehrer. *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*. Springer, Berlin, Deutschland, 2007.
- [54] J. Crank. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, Oxford, Großbritannien, 1979.
- [55] L.S. Darken. Diffusion, Mobility and their Interrelation through Free Energy in Binary Metallic Systems. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 175(1):184–201, 1948.

- [56] K. Hauffe. Diffusionsvorgänge in festen Stoffen. In *Reaktionen in und an festen Stoffen*, pages 372–605. Springer, 1966.
- [57] R.S. Barnes. Diffusion of Copper along the Grain Boundaries of Nickel. 1950.
- [58] A.D. Le Claire. Grain Boundary Diffusion in Metals. *Philosophical Magazine*, 42(328):468–474, 1951.
- [59] V. Randle. *The Measurement of Grain Boundary Geometry*. Institute of Physics Publication, Bristol, Großbritannien, 1993.
- [60] J.C. Fisher. Calculation of Diffusion Penetration Curves for Surface and Grain Boundary Diffusion. *Journal of Applied Physics*, 22(1):74–77, 1951.
- [61] I. Kaur, Y. Mishin, and W. Gust. *Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion*. Wiley, Chichester, Großbritannien, 1995.
- [62] G.B. Gibbs. Grain Boundary Impurity Diffusion. *Physica Status Solidi (b)*, 16(1):K27–K29, 1966.
- [63] L.G. Harrison. Influence of Dislocations on Diffusion Kinetics in Solids with Particular Reference to the Alkali Halides. *Transactions of the Faraday Society*, 57:1191–1199, 1961.
- [64] I.V. Belova and G.E. Murch. The Transition from Harrison Type-B to Type-A Kinetics in Grain-Boundary Tracer Diffusion. *Philosophical Magazine A*, 81(10):2447–2455, 2001.
- [65] C. Wagner. Reaktionstypen bei der Oxydation von Legierungen. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 63(7):772–782, 1959.
- [66] F.H. Stott and G.C. Wood. Internal Oxidation. *Materials Science and Technology*, 4(12):1072–1078, 1988.
- [67] R.A. Rapp. Kinetics, Microstructures and Mechanism of Internal Oxidation - its Effect and Prevention in High Temperature Alloy Oxidation. *Corrosion*, 21(12):382–401, 1965.
- [68] G. Böhm and M. Kahlweit. Über die innere Oxydation von Metallegierungen. *Acta Metallurgica*, 12(5):641–648, 1964.
- [69] R.A. Rapp. The Transition from Internal to External Oxidation and the Formation of Interruption Bands in Silver-Indium Alloys. *Acta Metallurgica*, 9(8):730–741, 1961.

- [70] F. Gesmundo and F. Viani. Transition from Internal to External Oxidation for Binary Alloys in the Presence of an Outer Scale. *Oxidation of Metals*, 25(5-6):269–282, 1986.
- [71] S. Ulam. Random Processes and Transformations. In *Proceedings of the International Congress on Mathematics*, volume 2, pages 264–275. Public School Publishing, 1952.
- [72] J. von Neumann and A.W. Burks. Theory of Self-Reproducing Automata. *IEEE Transactions on Neural Networks*, 5(1):3–14, 1966.
- [73] T. Toffoli and N. Margolus. *Cellular Automata Machines: A new Environment for Modeling*. MIT Press, Cambridge, USA, 1987.
- [74] S. Chen, K. Diemer, G.D. Doolen, K. Eggert, C. Fu, S. Gutman, and B.J. Travis. Lattice Gas Automata for Flow through Porous Media. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 47(1):72–84, 1991.
- [75] E. Aharonov and D.H. Rothman. Non-Newtonian Flow (through Porous Media): A Lattice-Boltzmann Method. *Geophysical Research Letters*, 20(8):679–682, 1993.
- [76] D.W. Grunau, T. Lookman, S.Y. Chen, and A.S. Lapedes. Domain Growth, Wetting, and Scaling in Porous Media. *Physical Review Letters*, 71(25):4198, 1993.
- [77] D.H. Rothman. Immiscible Lattice Gases: New Results, New Models. In *Cellular Automata and Modeling of Complex Physical Systems*, pages 232–238. Springer, 1989.
- [78] M. Bonetti, A. Noullez, and J.-P. Boon. Lattice Gas Simulation of 2-D Viscous Fingering. In *Cellular Automata and Modeling of Complex Physical Systems*, pages 239–241. Springer, 1989.
- [79] A.K. Gunstensen, D.H. Rothman, S. Zaleski, and G. Zanetti. Lattice Boltzmann Model of Immiscible Fluids. *Physical Review A*, 43(8):4320, 1991.
- [80] D. Grunau, S. Chen, and K. Eggert. A Lattice Boltzmann Model for Multiphase Fluid Flows. *Physics of Fluids A: Fluid Dynamics*, 5(10):2557–2562, 1993.
- [81] D.H. Rothman and S. Zaleski. *Lattice-Gas Cellular Automata: Simple Models of Complex Hydrodynamics*, volume 5. Cambridge University Press, Cambridge, USA, 2004.
- [82] B.M. Boghosian, P.V. Coveney, and A.N. Emerton. A Lattice-Gas Model of Microemulsions. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 452(1948):1221–1250, 1996.

- [83] J.T. Wells, D.R. Janecky, and B.J. Travis. A Lattice Gas Automata Model for Heterogeneous Chemical Reactions at Mineral Surfaces and in Pore Networks. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 47(1):115–123, 1991.
- [84] J.P. Boon, D. Dab, Ra. Kapral, and A. Lawniczak. Lattice Gas Automata for Reactive Systems. *Physics Reports*, 273(2):55–147, 1996.
- [85] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, and B.P. Flannery. *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, Cambridge, USA, 1992.
- [86] J.A. Nesbitt. Numerical Modeling of High-Temperature Corrosion Processes. *Oxidation of Metals*, 44(1-2):309–338, 1995.
- [87] M.E.J. Newman and G.T. Barkema. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. Oxford University Press, New York, USA, 1999.
- [88] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 5/1, Quantenmechanik Grundlagen*, volume 5. Springer, Berlin, Deutschland, 2002.
- [89] K. Jahns, M. Landwehr, J. Wübbelmann, and U. Krupp. Numerical Analysis of High Temperature Internal Corrosion Mechanisms by the Cellular Automata Approach. *Materials and Corrosion*, 65(3):305–311, 2014.
- [90] J.W. Cahn and J.E. Hilliard. Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy. *The Journal of Chemical Physics*, 28(2):258–267, 1958.
- [91] R. Kobayashi. Modeling and Numerical Simulations of Dendritic Crystal Growth. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 63(3):410–423, 1993.
- [92] I. Singer-Loginova and H.M. Singer. The Phase Field Technique for Modeling Multiphase Materials. *Reports on Progress in Physics*, 71(10):106501, 2008.
- [93] C. Shen, Q. Chen, Y.H. Wen, J.P. Simmons, and Y. Wang. Increasing Length Scale of Quantitative Phase Field Modeling of Concurrent Growth and Coarsening Processes. *Scripta Materialia*, 50(7):1029–1034, 2004.
- [94] M.A. Zaeem, H. Yin, and S.D. Felicelli. Comparison of Cellular Automaton and Phase Field Models to Simulate Dendrite Growth in Hexagonal Crystals. *Journal of Materials Science & Technology*, 28(2):137–146, 2012.

- [95] W. Kohn. Nobel Lecture: Electronic Structure of Matter - Wave Functions and Density Functionals, 1999.
- [96] L. Zhou and X. Wei. A Randomwalk-Cellular Automaton Model of Precipitation of Internal Oxides. *Scripta Materialia*, 37(10):1483–1489, 1997.
- [97] L. Zhou and X. Wei. A Randomwalk-Cellular Automaton Simulation of Internal Oxidation and its Transition to External Oxidation. *Scripta Materialia*, 40(3):365–374, 1999.
- [98] U. Buschmann. *Modellierung und Simulation von Hochtemperatur-Korrosionsprozessen*. Dissertation, Universität Siegen, Siegen, Deutschland, 2007.
- [99] S.G.R. Brown and N.B. Bruce. A 3-dimensional Cellular Automaton Model of ‘Free’ Dendritic Growth. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 32(2):241–246, 1995.
- [100] M.F. Zhu and C.P. Hong. A three Dimensional Modified Cellular Automaton Model for the Prediction of Solidification Microstructures. *ISIJ International*, 42(5):520–526, 2002.
- [101] C.-A. Gandin and M. Rappaz. A 3D cellular automaton algorithm for the prediction of dendritic grain growth. *Acta Materialia*, 45(5):2187–2195, 1997.
- [102] T. Carozzani. *Développement d’un Modèle 3D Automate Cellulaire-Éléments Finis (CAFE) Parallèle pour la Prédiction de Structures de Grains lors de la Solidification d’Alliages Métalliques*. Dissertation, l’École Nationale Supérieure des Mines de Paris, Paris, Frankreich, 2012.
- [103] J. Kroc. Application of Cellular Automata Simulations to Modelling of Dynamic Recrystallization. In *Computational Science—ICCS 2002*, pages 773–782. Springer, 2002.
- [104] D. Raabe. Cellular Automata in Materials Science with Particular Reference to Recrystallization Simulation. *Annual Review of Materials Research*, 32(1):53–76, 2002.
- [105] S. Kundu, M. Dutta, S. Ganguly, and S. Chandra. Prediction of Phase Transformation and Microstructure in Steel Using Cellular Automaton Technique. *Scripta Materialia*, 50(6):891–895, 2004.
- [106] B. Chopard and M. Droz. *Cellular Automata*. Cambridge University Press, Cambridge, Großbritannien, 1998.

- [107] G. Zimbitas and W.G. Sloof. Modeling Internal Oxidation of Binary Ni Alloys. In *Materials Science Forum*, volume 696, pages 82–87. Trans Tech Publishing, 2011.
- [108] V.A. Lashgari, G. Zimbitas, C. Kwakernaak, and W.G. Sloof. Kinetics of Internal Oxidation of Mn-Steel Alloys. *Oxidation of Metals*, pages 1–21, 2014.
- [109] S. Petersen and K. Hack. The Thermochemistry Library ChemApp and its Applications. *International Journal of Materials Research*, 98(10):935–945, 2007.
- [110] C.W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S.A. Deckerov, G. Eriksson, K. Hack, I.-H. Jung, Y.-B. Kang, J. Melançon, A.D. Pelton, C. Robelin, and S. Petersen. FactSage Thermochemical Software and Databases — Recent Developments. *Calphad*, 33(2):295–311, 2009.
- [111] U. Krupp and H.-J. Christ. Internal Nitridation of Nickel-Base Alloys. Part II. Behavior of Quaternary Ni-Cr-Al-Ti Alloys and Computer-Based Description. *Oxidation of Metals*, 52(3-4):299–320, 1999.
- [112] U. Krupp, R. Orosz, H.-J. Christ, U. Buschmann, and W. Wiechert. Internal Nitridation during Creep Loading of Polycrystalline Ni-Base Superalloys. In *Materials Science Forum*, volume 461, pages 37–44. Trans Tech Publishing, 2004.
- [113] U. Krupp and H.-J. Christ. Internal Corrosion of Engineering Alloys: Experiment and Computer Simulation. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 26(5):487–493, 2005.
- [114] U. Krupp, V.B. Trindade, P. Schmidt, H.-J. Christ, U. Buschmann, and W. Wiechert. Oxidation Mechanisms of Cr-Containing Steels and Ni-Base Alloys at High Temperatures. Part II: Computer-Based Simulation. *Materials and Corrosion*, 57(3):263–268, 2006.
- [115] U. Krupp, V.B. Trindade, B.Z. Hanjari, S. Yang, H.-J. Christ, U. Buschmann, and W. Wiechert. Experimental Analysis and Computer Simulation of Inward Oxide Growth during High-Temperature Corrosion of Low-Alloy Boiler Steels. In *Materials Science Forum*, volume 461, pages 571–578. Trans Tech Publishing, 2004.
- [116] H.G. Sockel, H.J. Christ, and W. Christl. Penetration of Foreign Elements Connected with Internal Precipitation: a Computer-Based Description and First Experimental Verification. *Materials Science and Engineering*, 87:119–124, 1987.
- [117] Y. Li and J. Morral. A Local Equilibrium Model for Internal Oxidation. *Acta Materialia*, 50(14):3683–3691, 2002.

- [118] M. Auinger, R. Naraparaju, H.-J. Christ, and M. Rohwerder. Modelling High Temperature Oxidation in Iron-Chromium Systems: Combined Kinetic and Thermodynamic Calculation of the Long-Term Behaviour and Experimental Verification. *Oxidation of Metals*, 76(3-4):247–258, 2011.
- [119] M.A. Azim. Persönliche Mitteilung vom 12.02.2016.
- [120] M.A. Azim, S. Burk, B. Gorr, H.-J. Christ, D. Schliephake, M. Heilmaier, R. Bornemann, and P.H. Bolívar. Effect of Ti (Macro-) Alloying on the High-Temperature Oxidation Behavior of Ternary Mo-Si-B Alloys at 820–1,300 °C. *Oxidation of Metals*, 80(3-4):231–242, 2013.
- [121] E. Clouet, C. Hin, D. Gendt, M. Nastar, and F. Soisson. Kinetic Monte Carlo Simulations of Precipitation. *Advanced Engineering Materials*, 8(12):1210–1214, 2006.
- [122] E.E. Zhurkin, D. Terentyev, M. Hou, L. Malerba, and G. Bonny. Metropolis Monte-Carlo Simulation of Segregation in Fe-Cr Alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 417(1):1082–1085, 2011.
- [123] M. Levesque, E. Martínez, C.-C. Fu, Ma. Nastar, and F. Soisson. Simple Concentration-Dependent Pair Interaction Model for Large-Scale Simulations of Fe-Cr Alloys. *Physical Review B*, 84(18):184205, 2011.
- [124] P.K. Liaw, M.E. Fine, G. Ghosh, Ma.D. Asta, C.T. Liu, Z. Sun, S. Huang, Z. Teng, and G. Wang. Computational and Experimental Design of Fe-Based Superalloys for Elevated-Temperature Applications. Technical report, University Of Tennessee, 2012.
- [125] N. Birks, G.H. Meier, and F.S. Pettit. *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals*. Cambridge University Press, Cambridge, USA, 2006.
- [126] R.P. Rubly and D.L. Douglass. Internal Nitridation of Ni–Cr–Al Alloys. *High Temperature Corrosion of Advanced Materials and Protective Coatings*, pages 133–146, 1990.
- [127] D.L. Douglass. Anomalous Behavior during Internal Oxidation and Nitridation. *Journal Of Materials*, 43(11):74–79, 1991.
- [128] K. Jahns, M. Landwehr, J. Wübbelmann, and U. Krupp. Numerical Analysis of Internal Oxidation and Nitridation by the Cellular Automata Approach. *Oxidation of Metals*, 79(1-2):107–120, 2013.

- [129] U. Krupp and H.-J. Christ. Internal Nitridation of Nickel-Base Alloys. Part I. Behavior of Binary and Ternary Alloys of the Ni-Cr-Al-Ti System. *Oxidation of Metals*, 52(3-4):277–298, 1999.
- [130] K. Jahns, K. Balinski, M. Landwehr, J. Wübbelmann, and U. Krupp. Prediction of High Temperature Corrosion Phenomena by the Cellular Automata Approach. *Materials and Corrosion*, DOI: 10.1002/maco.201508777, 2016.
- [131] J.-W. Park and C.J. Altstetter. The Diffusion and Solubility of Oxygen in Solid Nickel. *Metallurgical Transactions A*, 18:43–50, 1987.
- [132] R.H. Bricknell and D.A. Woodford. The Mechanism of Cavity Formation during High Temperature Oxidation of Nickel. *Acta Metallurgica*, 30(1):257–264, 1982.
- [133] T. Heumann. *Diffusion in Metallen: Grundlagen, Theorie, Vorgänge in Reinmetallen und Legierungen*. Springer-Verlag, Berlin, Deutschland, 2013.
- [134] K. Jahns, K. Balinski, M. Landwehr, J. Wübbelmann, and U. Krupp. Modelling of Intergranular Oxidation by the Cellular Automata Approach. *Oxidation of Metals*, akzeptiert, 2016.
- [135] D. Raabe and R.C. Becker. Coupling of a Crystal Plasticity Finite-Element Model with a Probabilistic Cellular Automaton for Simulating Primary Static Recrystallization in Aluminium. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 8(4):445, 2000.
- [136] Carl Wagner. Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung). *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 65(7-8):581–591, 1961.
- [137] Y. Xu. *Crack Propagation Associated with Stress-Assisted Diffusion of Impurities under Creep Conditions*. Dissertation, University of Pennsylvania, Philadelphia, USA, 1999.
- [138] D.L. Douglass. A Critique of Internal Oxidation in Alloys during the Post-Wagner Era. *Oxidation of Metals*, 44(1-2):81–111, 1995.
- [139] J. Megusar and G.H. Meier. Internal Oxidation of Dilute Co-Ti Alloys. *Metallurgical Transactions A*, 7(8):1133–1140, 1976.
- [140] R. Dieckmann and H. Schmalzried. Defects and Cation Diffusion in Magnetite. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 81(3):344–347, 1977.

- 
- [141] H. Schmalzried. Grundsätzliche Überlegungen zur Spinellbildung in Zunderschichten und zu den Transporteigenschaften der Spinelle. *Materials and Corrosion*, 22(5):371–382, 1971.
- [142] S.B. Pope. Computationally Efficient Implementation of Combustion Chemistry using in situ Adaptive Tabulation. *Combustion Theory and Modelling*, 1:41–63, 1997.
- [143] ANSYS FLUENT. 12.0 Theory Guide, Release 12.0. *ANSYS Inc.*, 2009.

**Im Rahmen dieser Dissertation sind die folgenden Publikationen entstanden:**

Artikel in Zeitschriften und Tagungsbänden:

1. K. Jahns, M. Landwehr, J. Wübbelmann, U. Krupp, Numerical Analysis of Internal Oxidation and Nitridation by the Cellular Automata Approach, *Oxidation of Metals* 79, 2013 (107).
2. K. Jahns, M. Landwehr, J. Wübbelmann, U. Krupp: Numerical Analysis of High Temperature Internal Corrosion Mechanisms by the Cellular Automata Approach, *Materials and Corrosion* 65(3), 2014 (305).
3. K. Jahns, K. Balinski, M. Landwehr, J. Wübbelmann, U. Krupp: Prediction of High Temperature Corrosion Phenomena by the Cellular Automata Approach: Challenges, Modelling Concept and Application, *Materials and Corrosion*, DOI: 10.1002/maco.201508777.
4. K. Jahns, K. Balinski, M. Landwehr, V.B. Trindade, J. Wübbelmann, U. Krupp: Modeling of Intergranular Oxidation by the Cellular Automata Approach, *Oxidation of Metals*, akzeptiert.
5. K. Jahns, M. Landwehr, J. Wübbelmann, U. Krupp: Evaluation of a Novel Tool to Predict High Temperature Corrosion Processes: Cellular Automata Approach and Experimental Comparison, Tagungsband zur Konferenz „2013 Bring on the Heat Europe Conference“, 14.–15.11.2013, Frankfurt am Main.
6. K. Balinski, K. Jahns, M. Landwehr, J. Nicholls, J. Wübbelmann, U. Krupp: Electrodeposition of Oxidant-Resistant Interdiffusion Layers in Plain Carbon Steel: Experimental Characterization and Simulation, Tagungsband zur Konferenz „9th International Symposium on High-Temperature Corrosion and Protection of Materials (HTCPM)“, 15.-20.05.2016, Les Embiez, Frankreich.

## Konferenzbeiträge

7. 19.05.2011: Konferenz (VDI) „Materials Day“, Osnabrück, Deutschland  
Tagungsbeitrag Vortrag „Simulation diffusionskontrollierter Ausscheidungsprozesse mit Hilfe zellulärer Automaten, der Finite-Differenzen-Methode und computergestützter Thermodynamik“.
8. 28.06.2011: Arbeitskreissitzung (GfKorr) „Korrosionsschutz bei erhöhten Temperaturen“, Frankfurt am Main, Deutschland  
Tagungsbeitrag Vortrag „Simulation diffusionskontrollierter Ausscheidungsprozesse mit Hilfe zellulärer Automaten, der Finite-Differenzen-Methode und computergestützter Thermodynamik“.
9. 24.-29.07.2011: Gordon Research Conference „High Temperature Corrosion“, New London, NH, USA  
Tagungsbeitrag Posterpräsentation „Simulation of Internal Corrosion Mechanisms by the Finite Difference and the Cellular Automata Approach“.
10. 25.-30.03.2012: Konferenz (Deutsche Physikalische Gesellschaft) „Gemeinsame DPG-Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie (SKM), den Fachverbänden Kristallographie (KR), Strahlen und Medizinphysik (ST), Physik sozio-ökonomischer Systeme (SOE) und des Arbeitskreises Industrie und Wirtschaft (AIW)“, Berlin, Deutschland  
Tagungsbeitrag Vortrag „Simulation of Internal Nitridation Phenomena with a Cellular Automata Approach“.
11. 19.-21.09.2012: Workshop (EFC) „Beyond Single Oxidants“, Frankfurt am Main, Deutschland  
Tagungsbeitrag Posterpräsentation „Numerical Analysis of High Temperature Internal Corrosion Mechanisms by the Finite Difference and the Cellular Automata Approach“.
12. 20.-21.07.2013: Gordon Research Seminar „High Temperature Corrosion“, New London, NH, USA  
Tagungsbeitrag Posterpräsentation „Computer Modeling of Internal Corrosion: New Aspects on Numerical Simulation by Using the Finite Difference and the Cellular Automata Approach“.
13. 21.-26.07.2013: Gordon Research Conference „High Temperature Corrosion“, New London, NH, USA

- Tagungsbeitrag Posterpräsentation „Computer Modeling of Internal Corrosion: New Aspects on Numerical Simulation by Using the Finite Difference and the Cellular Automata Approach“.
14. 14.-15.11.2013: Konferenz (EFC) „2013 Bring on the Heat Europe“, Frankfurt am Main  
Tagungsbeitrag Vortrag „Evaluation of a Novel Tool to Predict High Temperature Corrosion Processes: Cellular Automata Approach and Experimental Comparison“.
  15. 24.-27.06.2014: Konferenz (ICMEg) „1st International Workshop on Software Solutions for ICME“, Rolduc, Niederlande  
Tagungsbeitrag Vortrag „Cellular Automata Approach for the Prediction of High Temperature Corrosion Phenomena: Status Quo and Perspectives“.
  16. 25.-26.07.2015: Gordon Research Seminar „High Temperature Corrosion“, New London, NH, USA  
Tagungsbeitrag Vortrag „Application of the Cellular Automata Approach for the Prediction of High Temperature Corrosion Phenomena“.
  17. 26.-31.07.2015: Gordon Research Conference „High Temperature Corrosion“, New London, NH, USA  
Tagungsbeitrag Posterpräsentation „Application of the Cellular Automata Approach for the Prediction of High Temperature Corrosion Phenomena“.
  18. 28.-30.10.2015: Workshop (EFC) „Insight, Mechanisms and Modelling in High Temperature Corrosion“, Frankfurt am Main, Deutschland  
Tagungsbeitrag Vortrag „Prediction of High Temperature Corrosion Phenomena by the Cellular Automata Approach: Challenges, Modelling Concept and Application“.
  19. 15.-20.05.2016: Konferenz „9th International Symposium on High-Temperature Corrosion and Protection of Materials (HTCPM)“, Les Embiez, Frankreich  
Tagungsbeitrag Posterpräsentation „Modelling of Intergranular Oxidation by the Cellular Automata Approach“.
  20. 15.-20.05.2016: Konferenz „9th International Symposium on High-Temperature Corrosion and Protection of Materials (HTCPM)“, Les Embiez, Frankreich  
Tagungsbeitrag Posterpräsentation (als Zweitautor) „Electrodeposition of Oxidant-Resistant Interdiffusion Layers in Plain Carbon Steel: Experimental Characterization and Simulation“.