

Atomistische Modellierung und Computersimulation der Ostwald-Reifung von Ausscheidungen beim Einsatz von kupferhaltigen Stählen

Von der Fakultät Maschinenbau der Universität Stuttgart zur Erlangung
der Würde eines Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Dipl.-Phys. Peter Binkele
aus Karlsruhe

Hauptberichter: Prof. Dr. rer. nat. S. Schmauder
Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. M. Resch

Tag der mündlichen Prüfung: 17. November 2006

Institut für Materialprüfung, Werkstoffkunde und Festigkeitslehre (IMWF)
Universität Stuttgart
2006

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit an der Staatlichen Materialprüfungsanstalt (MPA) und am Institut für Materialprüfung, Werkstoffkunde und Festigkeitslehre (IMWF) an der Universität Stuttgart.

Bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. S. Schmauder möchte ich mich herzlich für das Ermöglichen dieser Arbeit, seine freundliche Unterstützung, die Übernahme des Hauptberichts und die Einbindung dieser Forschungsarbeit in die Vorlesung 'Werkstofftechnik und -simulation' bedanken.

Herrn Prof. Dr.-Ing. M. Resch danke ich herzlich für die Übernahme des Mitberichts und Herrn Prof. G. Lohnert, Ph.D., für den Prüfungsvorsitz und für sein Interesse an dieser Arbeit.

Meinen Fachgruppenleitern Frau Dr. rer. nat. E. Soppa und Herrn Dr. rer. nat. P. Kizler danke ich für die freundschaftliche und kollegiale Atmosphäre sowie für ihren fachkundigen Rat, der wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Bei Herrn Dr. F. Soisson und Herrn Dr. G. Martin (CEA, Saclay) bedanke ich mich für ihre Unterstützung bei der Entwicklung der Monte-Carlo Software.

Herrn Dr. K.-H. Katerbau, Frau Dipl.-Ing. D. Kuppler und Herrn Dipl.-Ing. D. Willer danke ich für hervorragende Zusammenarbeit und für die Bereitstellung ihrer experimentellen Ergebnisse zu den Kupferausscheidungen.

Bei meinen Kollegen Dr. C. Kohnle, Dr. L. Mishnaevsky, Dr. A. Siddiq sowie bei Dr. V. Mohles in Münster bedanke ich mich für die kollegiale Atmosphäre und die hervorragende Zusammenarbeit.

Frau Dr.-Ing. A. C. Jooss und Herrn Dipl.-Ing. K. Binkele danke ich für die kritische Durchsicht und das Korrekturlesen der schriftlichen Ausarbeitung.

Bei meinen Eltern H. und G. Binkele bedanke ich mich besonders herzlich für ihre jahrelange beständige Unterstützung.

Für die finanzielle Förderung dieser Arbeit mit dem übergeordneten Vorhabentitel 'Entwicklung von Softwarebausteinen zur Modellierung von Schädigungsvorgängen mit besonderer Berücksichtigung der Nanosimulation' (Kennzeichen 1501029) danke ich dem Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit (BMWA).

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung / Abstract	4
1 Bezeichnungen / Abkürzungen	8
2 Einleitung	10
3 Simulationsmodell	13
3.1 Grundidee des Simulationsmodells	13
3.2 Modell für binäre Systeme	14
3.3 Modell für ternäre Systeme	19
3.4 Modell für quaternäre Systeme	23
3.5 Residence-Time-Algorithmus	28
3.6 Zufallszahlen	29
3.7 Bewertung der Modelle	31
4 Daten zum System Eisen - Kupfer - Nickel - Mangan	32
4.1 Verschiedene Festkörpereigenschaften	32
4.2 Phononenspektren, Debye-Frequenzen	33
4.3 Leerstellenkonzentration	35
4.4 Löslichkeiten von Cu, Ni, Mn in Fe	37
4.5 Cu-Ausscheidungen in Fe	38
4.6 Materialdaten und Simulationsparameter	42
5 Simulationsergebnisse für binäre Systeme	43
5.1 Kinetik und Mechanismen der Ausscheidungsbildung	43
5.2 Energieminimierung, JMA-Gesetz und Morphologie der Ausscheidungen	47
5.3 Ostwald-Reifung in einem Fe-Cu-Modellsystem	58
5.4 Berechnung der zeitabhängigen Spannungserhöhung im System Fe-Cu	72
6 Simulationsergebnisse für ternäre Systeme	83
6.1 Zielsetzung	83
6.2 Ungeordnete, reine und geordnete Ausscheidungen	83
7 Simulationsergebnisse für quaternäre Systeme	88
7.1 Schalenstruktur von Cu-Mn-Ni-Ausscheidungen	88
7.2 Ostwald-Reifung im System Fe-Cu-Mn-Ni	92
7.3 Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Ausscheidungsbildung	99
8 Literaturverzeichnis	102
9 Anhang	107

Kurzfassung

Atomistische Monte-Carlo-Simulationen der Bildung und des Wachstums von Ausscheidungen können einen wichtigen Beitrag zu einem tiefgehenden physikalischen Verständnis der thermischen Alterung in kupferlegierten Stählen leisten. Diese Arbeit hat zum Ziel, die Bildung kohärenter Ausscheidungen im kubisch-raumzentrierten α -Eisen auf atomarer Ebene mit Hilfe von Monte-Carlo-Algorithmen numerisch zu modellieren, Simulationen des Wachstums der Ausscheidungen durchzuführen sowie den Einfluss dieser Partikel auf das Werkstoffverhalten der Stähle zu berechnen. Die Diffusion von Atomen auf einem festen kubisch-raumzentrierten Kristallgitter wurde mittels eines thermisch aktivierten Leerstellenmechanismus beschrieben. Ausgehend von einem binären System lieferte eine Energiebetrachtung den für die Berechnung der Aktivierungsenergien benötigten Formalismus. Mit dem Hintergrund, dass in realen Werkstoffen meistens mehr als zwei Legierungselemente vorhanden sind, wurde das kinetische Modell sowohl auf ternäre als auch auf quaternäre Systeme erweitert.

Die erste Simulation konzentriert sich auf die Kinetik und die Mechanismen der Ausscheidungsbildung in einem relativ kleinen Modellvolumen. Sie liefert detaillierte Einsichten in den Wachstumprozess und in die Ostwald-Reifung von Ausscheidungen. In einer weiteren Simulation wurde der Verlauf der Gesamtenergie des Systems untersucht und gezeigt, dass die Simulation mit den verwendeten Simulationsparametern in Übereinstimmung mit dem Fe-Cu-Phasendiagramm steht.

Die Ostwald-Reifung der Ausscheidungen wurde mit guter statistischer Genauigkeit simuliert und analysiert. Um die Ergebnisse der atomistischen Simulation mit den Vorhersagen der klassischen kontinuumsmechanischen Modelle zu vergleichen, wurden die zeitabhängigen Radienverteilungen der Ausscheidungen sowie die zeitliche Entwicklung des mittleren Radius berechnet und mit den Vorhersagen der Theorie von Lifshitz, Slyozov und Wagner verglichen. Die Vergrößerungsrate der Ausscheidungen wurde hierbei berechnet. Um Informationen über die räumliche Verteilung der Ausscheidungen zu erhalten, wurden die Abstandsverteilungen zu nächst benachbarten Ausscheidungen sowie die Paarkorrelationsfunktion berechnet.

Eine weitere umfangreiche Simulation hat zum Ziel, die durch die Kupferausscheidungen verursachte Erhöhung der Fließspannung zu berechnen. Im ersten Teil dieser Simulation entstanden bei hoher Temperatur wenige große Ausscheidungen, während sich im zweiten Teil bei niedriger Temperatur zunächst viele kleine Ausscheidungen bildeten, die sich im weiteren Verlauf der Simulation langsam wieder auflösten, indem sie ihre Atome mittels Diffusion durch die Matrix an die vorhandenen großen Ausscheidungen abgaben. Dieses Verhalten ist realitätsnah und beschreibt den Vorgang der thermischen Alterung in realen Stählen. Um die durch diese sekundäre Ausscheidung von Kupfer verursachte zeitabhängige

Erhöhung der Fließspannung zu berechnen, wurde die Theorie von Russel und Brown auf die Simulationsergebnisse angewendet, wodurch sich bei einem Kupfergehalt von 1,0 at.% eine Spannungserhöhung von 107 MPa im Maximum ergibt.

Die Bildung und das Wachstum von ungeordneten, von reinen und von geordneten Ausscheidungen wurde simuliert. Hiermit wurde anhand der Simulationen von ternären Modellsystemen gezeigt, dass die sich bildenden Ausscheidungen innere Strukturen aufweisen können.

Anhand der Simulationen des quaternären Systems Fe-Cu-Ni-Mn wurde gezeigt, dass die 'Kupferausscheidungen' nicht nur aus Kupfer bestehen, sondern aus einem Kupferkern, der von einer Schicht aus Mangan und Nickel umgeben ist. Ausblickend erscheinen weitere Simulationen der Bildung von kupfer-, nickel- und manganhaltigen Ausscheidungen, die bei der thermischen Alterung eine wesentliche Rolle spielen, zielgerichtet und erfolgversprechend.

Die erzielten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Das beschriebene Computerprogramm ermöglicht die Simulation der Diffusion auf atomarer Ebene in binären, ternären und quaternären Modellsystemen mittels eines Leerstellenmechanismus und liefert detaillierte Einblicke in die Kinetik der Bildung und des Wachstums von Ausscheidungen.
- Die zeitabhängige Radienverteilung der entstandenen Ausscheidungen wurde für ein Fe-Cu-Modellsystem berechnet und mit der theoretischen Verteilung nach Lifshitz, Slyozov und Wagner (LSW) verglichen. Die Simulationen bestätigen das LSW-Zeitgesetz für Ostwald-Reifung und ermöglichen die Berechnung ihrer Vergrößerungsrate.
- Mithilfe der Ergebnisse einer realitätsnahen Simulation des Systems Fe-Cu wurde die durch die Ausscheidungen verursachte zeitabhängige Spannungserhöhung (Materialverfestigung) berechnet. Hierfür wurde die Theorie von Russel und Brown verwendet.
- Im Rahmen der Simulationen des Systems Fe-Cu-Ni-Mn wurde die Schalenstruktur der Cu-Ni-Mn-Ausscheidungen, in Übereinstimmung mit SANS-Untersuchungen (Odette, USA) und APFIM-Untersuchungen (Al-Kassab, Göttingen), gefunden, sowie die Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Ausscheidungsbildung untersucht.
- Monte-Carlo-Simulationen der Diffusion auf atomarer Ebene fördern ein tiefgehendes physikalisches Verständnis der Grundprinzipien der Ostwald-Reifung von Ausscheidungen. Weitere Simulationen des Systems Fe-Cu-Ni-Mn auf der Basis des vorliegenden Computer-Programmes und die Weiterentwicklung des Programmes im Hinblick auf realitätsnahe Simulationen von weiteren Modellsystemen, z. B. Al-Zn-Mg-Cu-Legierungen, erscheinen sinnvoll und erfolgversprechend.

Abstract

Atomistic Monte Carlo simulations of the formation and growth of precipitates promote a profound physical understanding of thermal ageing in copper alloyed steels. The aim of this work is to model the formation of coherent precipitates in body-centered cubic α -iron with the aid of a Monte Carlo algorithm and therewith to perform simulations of the growth of precipitates and to calculate the influence of the precipitates on the material behaviour of the steels.

The diffusion of atoms on a fixed body-centered cubic crystal lattice has been described by means of a thermally activated vacancy mechanism. Starting from a binary system an energetic consideration provides the formalism which is used to calculate the activation energies. The kinetic model is also extended to ternary and quaternary systems as there are mostly more than two alloyed elements in real materials.

The focus of the first simulation is on the kinetics and mechanisms of the formation of precipitates in a comparatively small model. It provides a detailed insight in the growth and in the Ostwald-ripening of precipitates. In a further simulation the total energy of the system is investigated and it is shown that the simulation with its parameters is in accordance with the Fe-Cu phase diagram.

The Ostwald-ripening of precipitates is simulated and analysed with good statistical accuracy. In order to compare the results of the atomistic simulation with the predictions of the classical continuum mechanical models, the radii distributions and the time-development of the mean radius are calculated and compared with the predictions of the theory of Lifshitz, Slyozov and Wagner. The coarsening-rate-constant of the precipitates is calculated. The pair correlation function and the distribution of distances to nearest neighbouring precipitates were calculated in order to get information about the spatial distribution of the precipitates.

A further simulation aims at the calculation of the increase in strength caused by copper precipitates. In the first part of this simulation few large precipitates were formed at high temperature. In the second part at low temperature many small precipitates were formed at first. In the course of the simulation they dissolve slowly by losing their atoms to the large precipitates via diffusion through the matrix. This behaviour is close to reality and describes the process of thermal ageing in real steels. The theory of Russel and Brown is applied to the results of the simulation in order to calculate the time-dependent increase in strength caused by secondary copper precipitation. For the used copper concentration of 1.0 at.% a maximum stress increase of 107 MPa was found.

The formation and the growth of unordered, of pure and of ordered precipitates has been simulated. Simulations of a ternary model system show that the formed precipitates can possess inner structures.

Simulations of the quaternary system Fe-Cu-Ni-Mn show that the 'copper precipitates' do not consist of pure copper, but rather of a copper kernel which is surrounded by a shell of manganese and nickel. Further simulations of the formation of Cu-Ni-Mn precipitates which play an important part during thermal ageing, seem promising.

The results can be summarized as follows:

- The computer program enables the simulation of diffusion on the atomistic scale for binary, ternary and quaternary systems via a vacancy mechanism and provides a detailed insight in the kinetics of the formation and growth of precipitates.
- For a Fe-Cu model system the time-dependent radii distributions of the simulated precipitates have been calculated and compared to the theoretical Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW) distribution. The simulations confirm the LSW time law for Ostwald-ripening of precipitates and enable the calculation of their coarsening-rate-constant.
- Using the results of a simulation of the system Fe-Cu, the time-dependent increase of stress (material hardening), caused by copper precipitates has been calculated. The basis of these calculations is the theory of Russel and Brown.
- Within the scope of simulations of the system Fe-Cu-Ni-Mn the shell structure of the Cu-Ni-Mn-precipitates has been found in agreement with SANS measurements (Odette, USA) and APFIM measurements (Al-Kassab, Göttingen). The time-dependence and the temperature-dependence of the formation of the precipitates has been calculated as well.
- Monte Carlo simulations of the diffusion on the atomistic scale promote a profound physical understanding of the fundamentals of precipitation and Ostwald-ripening. Further simulations of the system Fe-Cu-Ni-Mn on the basis of the existing source code and further development of the code with respect to simulations of other systems, e.g. Al-Zn-Mg-Cu-alloys, seem useful and promising.

1 Bezeichnungen / Abkürzungen

a	Gitterkonstante	[m]
a_{XY}^*	Asymmetrie-Parameter, $(X, Y) \in \{A, B, C, D\}$	[-]
A, B, C, D	Atomsorten	[-]
c_{XY}^*	Asymmetrie-Parameter, $(X, Y) \in \{A, B, C, D\}$	[eV]
c_X	Konzentration X -Atome, $X \in \{A, B, C, D\}$	[-]
c_n	Anzahlkonzentration	[-]
$c_{V,sim}$	Leerstellenkonzentration in der Simulation	[-]
$c_{V,real}$	Leerstellenkonzentration in der Realität	[-]
$D_{0,X}$	Diffusionskonstante Atomsorte X , $X \in \{A, B, C, D\}$	[m ² /s]
D_X	Diffusionskoeffizient Atomsorte X , $X \in \{A, B, C, D\}$	[m ² /s]
$E_{coh,X}$	Bindungsenergie X -Atom, $X \in \{A, B, C, D\}$	[eV]
$E_{V,X}^M$	Migrationsenergie X -Atom, $X \in \{A, B, C, D\}$	[eV]
$E_{V,X}^F$	Leerstellenbildungsenergie X -Atom, $X \in \{A, B, C, D\}$	[eV]
ΔE_{XV}	Aktivierungsenergie für ein X -Atom, $X \in \{A, B, C, D\}$	[eV]
$E_{Sp,X}$	Sattelpunktenergie, Atomsorte X , $X \in \{A, B, C, D\}$	[eV]
$g(r)$	Paarkorrelationsfunktion	[-]
$g_{ln}(r)$	Logarithmische Normalverteilung	[-]
g_{LSW}	Verteilungsfunktion nach Lifshitz, Slyozov und Wagner (LSW)	[-]
h	Planck-Konstante: $h = 6,626069 \cdot 10^{-34}$ Js = $4,135667 \cdot 10^{-15}$ eVs	[Js]
k	Boltzmann-Konstante: $k = 1,380651 \cdot 10^{-23}$ J/K = $8,617343 \cdot 10^{-5}$ eV/K	[eV/K]
K	Vergrößerungsrate	[m ³ /s]
L	Kantenlänge des Simulationsvolumens	[a]
$n_{XY}^{(i)}$	Anzahl XY-Bindungen zu i -ten Nachbarn, $(X, Y) \in \{A, B, C, D\}$, $i = 1, 2$	[-]
$n_{XV}^{(1)}$	Anzahl XV-Bindungen zu 1. Nachbarn, $X \in \{A, B, C, D\}$	[-]
N	Anzahl Atome	[-]
N_{Av}	Avogadro-Konstante: $N_{Av} = 6,022142 \cdot 10^{23}$ 1/mol	[1/mol]
N_P	Partikelanzahl	[-]
N_V	Anzahl Leerstellen	[-]
N_X	Anzahl X -Atome, $X \in \{A, B, C, D\}$	[-]
p	Druck	[Pa]
r	Abstand	[m]
R	Partikelradius	[m]
R^*	Kritischer Radius	[m]
\bar{R}	Mittlerer Partikelradius	[m]
r_{ij}	Abstand zwischen zwei Ausscheidungen	[m]
R_i	Radius der Ausscheidung i	[m]

R_j	Radius der Ausscheidung j	[m]
S_V^F	Leerstellenbildungsentropie	[eV/K]
t	Zeit	[s]
t_{MC}	Monte-Carlo-Zeit	[s]
T	Temperatur	[K]
T_{Debye}	Debye-Temperatur	[K]
V	Leerstelle (Vacancy)	[-]
V	Volumen	[m ³]
V_{Ks}	Volumen einer Kugelschale	[m ³]
$w_{1.N.}(r)$	Abstandsverteilung zu nächst benachbarten Ausscheidungen	[-]
z_1	Anzahl erster Nachbarn im Kristallgitter	[-]
z_2	Anzahl zweiter Nachbarn im Kristallgitter	[-]
$Z(\nu)$	Zustandsdichte im Phononenspektrum	[s]
α	Wachstumsexponent	[-]
$\epsilon_{XY}^{(i)}$	Energie einer XY-Bindung zu i -ten Nachbarn, $(X, Y) \in \{A, B, C, D\}$	[eV]
$\epsilon_{XV}^{(1)}$	Energie einer XV-Bindung zu 1. Nachbarn, $X \in \{A, B, C, D\}$	[eV]
$\Gamma_1, \dots, \Gamma_8$	Sprungraten	[1/s]
ν_{Debye}	Debye-Frequenz	[1/s]
ν_X	Schwingungsfrequenz Atomsorte X , $X \in \{A, B, C, D\}$	[1/s]
ρ	Reduzierter Partikelradius	[-]
ω_{XY}	Mischungsenergie der Atomsorten X und Y , $(X, Y) \in \{A, B, C, D\}$	[eV]

Mit Ausnahme der Einheit für Energie werden in dieser Arbeit SI-Einheiten verwendet. Für die Energie wird die bei Berechnungen auf atomarer Ebene günstige Einheit Elektronenvolt (eV) verwendet. Für die Umrechnung auf die SI-Einheit Joule (J) [1 J = 1 Nm] gilt: 1 eV = 1,602177 · 10⁻¹⁹ J. Atom-Massen sind in der Einheit u angegeben. 1 u ist definiert als 1/12 der Masse eines ¹²₆C Kohlenstoff-Atoms und es gilt: 1 u = 1,660539 · 10⁻²⁷ kg. Weiterhin gilt für die Umrechnung der SI-Einheit Kelvin (K) der Temperatur auf die Celsiuskala (°C) die folgende Gleichung: T[°C] = T[K] - 273,15 K.

Bei der atomistischen Modellierung werden die Abkürzungen A, B, C und D verwendet. Diese stehen in der gesamten vorliegenden Arbeit stellvertretend für Fe, Cu, Ni und Mn (Ausnahme: Kapitel 6, in welchem ein hypothetisches Modellsystem behandelt wird).

Abkürzung	Elementsymbol	Atomsorte
A	Fe	Eisen
B	Cu	Kupfer
C	Ni	Nickel
D	Mn	Mangan

2 Einleitung

Während der letzten Jahrzehnte sind die konventionellen Methoden der experimentellen und der theoretischen Physik durch Computersimulationen ergänzt worden. Diese neuen Methoden sind einerseits theoretisch begründet und erlauben die Durchführung von numerischen Modellrechnungen, andererseits sind sie aber in mancher Hinsicht ähnlich zu realen Experimenten, so dass der Begriff 'Computer-Experiment' durchaus seine Berechtigung hat (Bergmann-Schaefer [1]). Die jüngere Entwicklung in der Computertechnik stellt mittlerweile Rechenanlagen zur Verfügung, die in Verbindung mit einer geeigneten Simulationsmethode detaillierte Einsichten in die Struktur und Dynamik von Modell-Festkörpern, -Flüssigkeiten und -Gasen ermöglichen. Als vielversprechende und erfolgreiche Methoden sind hierbei insbesondere Molekulardynamik (MD) - Simulationen und Monte-Carlo (MC) - Simulationen zu nennen. Alle diese Simulationen haben gemeinsam, dass sie auf einem dem jeweiligen Problem angepassten Modell basieren, welches die als wichtig angesehenen Eigenschaften des betrachteten Systems berücksichtigt. Der Zweck einer Simulation kann sein, Einsichten in Bereiche zu bekommen, die experimentell überhaupt nicht oder nur schwierig zugänglich sind. Hierbei bieten Simulationen Vorteile, da sie im Vergleich zu realen Experimenten oftmals schneller sind, kostengünstige Parametervariationen ermöglichen und auch oftmals eine sehr hohe Genauigkeit und Auflösung erreichen. Allerdings erfordern Simulationen zunächst ein geeignetes physikalisches Modell zur mathematischen Beschreibung der zu untersuchenden Problematik und verursachen üblicherweise einen erheblichen Programmieraufwand.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit atomistischen Monte-Carlo-Simulationen der Bildung und des Wachstums von Ausscheidungen in einem Einkristall. Sie hat zum Ziel, die Bildung von Ausscheidungen auf atomarer Ebene besser zu verstehen und numerisch zu beschreiben. Mit Hilfe geeignet gewählter Simulationsparameter, wie zum Beispiel den verwendeten interatomaren Wechselwirkungsenergien, den Schwingungsfrequenzen und der Temperatur, lassen sich, unter Verwendung eines aus Rechenzeitgründen sowie Speicherplatzbedarfgründen notwendigerweise kleinen Simulationsvolumens, Computer-Experimente durchführen, die interessante Voraussagen über den Zustand der Ausscheidungen zu verschiedenen Zeitpunkten und somit über die thermische Alterung von Werkstoffen ermöglichen. Schon seit Jahrhunderten wird versucht, Materialeigenschaften durch gezieltes Zulegieren von Fremdelementen und Wärmebehandlungen in eine erwünschte Richtung zu verändern. Ein erfolgreiches Beispiel hierfür aus der jüngeren Vergangenheit stellen legierte und wärmebehandelte Aluminiumwerkstoffe dar, die nahezu die Festigkeit eines Stahles erreichen, und dies bei deutlich geringerem Gewicht. Bei vielen Legierungen bleiben die erzielten Materialeigenschaften jedoch nicht konstant, sie verändern sich mit der Zeit, wenn auch abhängig von den Umgebungsbedingungen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten und unterschiedlich starken Auswirkungen. Dieser Vorgang wird als thermische Alterung bezeichnet, und besitzt

bei kupferlegierten Stählen u. a. eine sicherheitsrelevante Bedeutung.

Die thermische Alterung kupferlegierter Stähle wird unter anderem durch eine Ausscheidung von Kupfer aus dem übersättigten Mischkristall des α -Eisens verursacht [2]. Kupferlegierte Stähle werden in großem Umfang als Rohrleitungswerkstoff und auch als Behälterwerkstoff eingesetzt und sind typischerweise mit bis zu ca. 1,5 gew.% Kupfer legiert. Durch das Zulegieren von Kupfer wird eine verbesserte Fließspannung bei höheren Temperaturen erreicht. In deutschen Kernkraftwerken beispielsweise liegt die Betriebstemperatur dieser Stähle in Rohrleitungen meistens unterhalb 573 K, in Druckbehältern reicht sie bis 613 K. In konventionellen Kraftwerken kann die Betriebstemperatur bis ca. 723 K betragen. Nach langzeitigem Betrieb wird eine betriebsbedingte Verfestigung und damit verbunden eine Zähigkeitsabnahme (Versprödung) des Werkstoffs festgestellt. Diese Änderung der mechanischen Materialeigenschaften ist z. B. nach Willer et al. [3] und Uhlmann et al. [4] auf eine sekundäre Ausscheidung von Kupfer zurückzuführen. Eine atomistische Simulation der Bildung und des Wachstums von Ausscheidungen kann daher einen wichtigen Beitrag zu einem vertieften Verständnis der mechanischen Eigenschaften kupferlegierter Stähle leisten.

Ein Monte-Carlo-Programm von F. Soisson (CEA, Saclay) [5], das es erlaubt, die Diffusion in binären Systemen atomistisch mittels eines Leerstellenmechanismus zu simulieren, wurde vom Autor auf ternäre und quaternäre Systeme erweitert. Es ermöglicht nun atomistische Simulationen des Systems Fe-Cu-Ni-Mn, die in dieser Arbeit vorgestellt werden. In einem weiteren Schritt wurde das Programm dahingehend erweitert, dass es die gleichzeitige Simulation mittels des Leerstellen- und des interstitiellen Diffusionsmechanismus ermöglicht. Weiterhin erlaubt es nun die Simulation der Diffusion sowohl auf Gitter- als auch auf Zwischengitterplätzen in der Nähe einer Korngrenze. Diese Programmversion wurde vom Autor erfolgreich für Simulationen des Systems Fe-P-C für die Berechnung der zeitabhängigen Korngrenzenbedeckung mit P und C eingesetzt [6], [7].

Nachdem in Kapitel 1 die verwendeten Bezeichnungen und in Kapitel 2 diese Einleitung mit der Zielsetzung dieser Arbeit vorgestellt wird, werden in Kapitel 3 zunächst die für die atomistischen Simulationen verwendeten Diffusions- und Kinetikmodelle detailliert behandelt. Hierbei wird die Diffusion von Atomen auf einem festen kubisch-raumzentrierten Kristallgitter mittels eines thermisch aktivierten Leerstellenmechanismus beschrieben. Ausgehend von einem binären System liefert eine Energiebetrachtung den für die Berechnung der Aktivierungsenergien benötigten Formalismus. Mit dem Hintergrund, dass in realen Werkstoffen meistens mehr als zwei Legierungselemente vorhanden sind, wird das kinetische Modell sowohl auf ternäre als auch auf quaternäre Systeme erweitert. Danach wird der in den Monte-Carlo-Simulationen verwendete sehr effektive und schnelle Residence-Time-Algorithmus erläutert und die Qualität sowie die Anforderungen an den benötigten Zufallszahlengenerator beschrieben.

In Kapitel 4 sind einige Materialdaten und Eigenschaften von Fe, Cu, Ni sowie Mn zusammengestellt, insbesondere sind hierbei die Phononenspektren, Debyefrequenzen sowie einige Diffusionsdaten von Interesse. Weiterhin wird ein kurzer Überblick über den aktuellen Wissensstand bezüglich der Kupferausscheidungen in Stählen vorgestellt.

Kapitel 5 beinhaltet die Ergebnisse von vier Simulationen für binäre Systeme: In der *ersten* Simulation werden die Kinetik und die Mechanismen der Ausscheidungsbildung in einem sehr kleinen Modellvolumen untersucht. In der *zweiten* Simulation wird der Verlauf der Gesamtenergie des Systems untersucht und gezeigt, dass die Simulation mit den verwendeten Simulationsparametern in Übereinstimmung mit dem Fe-Cu-Phasendiagramm steht. Um das Verhalten der atomistischen Simulation mit den Vorhersagen der klassischen kontinuumsmechanischen Modelle zu vergleichen, wird in der *dritten* Simulation die Ostwald-Reifung der Ausscheidungen mit guter statistischer Genauigkeit untersucht. Die Größenverteilungen der Ausscheidungen sowie die zeitliche Entwicklung des mittleren Radius werden mit den Vorhersagen der Theorie von Lifshitz, Slyozov und Wagner verglichen. Um Informationen über die räumliche Verteilung der Ausscheidungen zu erhalten, wird die Paarkorrelationsfunktion für einen Zustand des simulierten Systems berechnet. Die *vierte* Simulation hat zum Ziel, die durch die Kupferausscheidungen verursachte Spannungserhöhung zu berechnen. Im ersten Teil dieser Simulation entstehen bei hoher Temperatur wenige große Ausscheidungen, während sich im zweiten Teil bei niedrigerer Temperatur zunächst viele kleine Ausscheidungen bilden, die sich im weiteren Verlauf der Simulation langsam wieder auflösen, indem sie ihre Atome mittels Diffusion durch die Matrix an die vorhandenen großen Ausscheidungen abgeben. Dieses Verhalten ist realitätsnah und beschreibt den Vorgang der thermischen Alterung in realen Stählen. Um die durch diese sekundäre Ausscheidung von Kupfer verursachte zeitabhängige Spannungserhöhung zu berechnen, wird die Theorie von Russel und Brown auf die Simulationsergebnisse angewendet, wodurch sich bei einem Kupfergehalt von 1,0 at.% eine Spannungserhöhung von 107 MPa im Maximum ergibt.

In Kapitel 6 werden Simulationen von ternären Modellsystemen vorgestellt und die Bildung und das Wachstum von ungeordneten, von reinen und von geordneten Ausscheidungen simuliert. Es wird gezeigt, dass die sich bildenden Ausscheidungen innere Strukturen aufweisen können.

In Kapitel 7 werden Simulationen des quaternären Systems Fe-Cu-Ni-Mn vorgestellt. Das Ziel dieser Simulationen ist die genauere Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Ausscheidungen. Es wird gezeigt, dass die 'Kupferausscheidungen' nicht nur aus Kupfer bestehen, sondern aus einem Kupferkern, der von einer Schicht aus Mangan und Nickel umgeben ist. Weiterhin wird die Ostwald-Reifung im System Fe-Cu-Ni-Mn sowie die Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Ausscheidungsbildung behandelt.

3 Simulationsmodell

3.1 Grundidee des Simulationsmodells

Mit dem Begriff 'Diffusion' wird in dieser Arbeit ein Materialtransport im Kristallgitter als Folge vieler atomarer Platzwechselforgänge bezeichnet. Es ist heute weitgehend gesichert, dass Platzwechsel von Gitteratomen fast ausschließlich über Sprünge von Leerstellen oder Zwischengitteratomen erfolgen (Bergmann-Schaefer, [8]). In den in dieser Arbeit vorgestellten Modellen wird die Diffusionskinetik mittels eines Leerstellenmechanismus auf einem kubisch-raumzentrierten Kristallgitter beschrieben. Das Kristallgitter ist mit Atomen der Atomsorten A, B, C und D sowie mit einer Leerstelle V besetzt (eine Leerstelle ist ein nicht besetzter Gitterplatz). Die Bewegung der Atome erfolgt über Platzwechsel der Leerstelle mit nächst benachbarten Gitteratomen. Um von Rand- und Wandeffekten unbeeinflusste Ergebnisse aus den Simulationen erhalten zu können, werden periodische Randbedingungen verwendet. Die Wände des Simulationsvolumens werden als durchlässig für die Atome bzw. die Leerstelle programmiert. Wenn ein Atom oder die Leerstelle das Simulationsvolumen auf einer Seite verlässt, tritt es auf der gegenüberliegenden Seite wieder in das Simulationsvolumen ein. Damit ist die Erhaltung der Teilchenanzahl gesichert.

Ein Platzwechsel der Leerstelle mit benachbarten Gitteratomen ist thermisch aktiviert und die Sprungraten, definiert als reziproke Aufenthaltsdauer der Leerstelle auf einem Gitterplatz, folgen einem Arrhenius-Gesetz, hier exemplarisch geschrieben für den Sprung eines A-Atoms in die Leerstelle [5]:

$$\Gamma_{A,V} = \nu_A \exp\left(-\frac{\Delta E_{A,V}}{kT}\right) \quad (1)$$

Dabei ist $\Delta E_{A,V}$ die Aktivierungsenergie für Migration, k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Die Aktivierungsenergie ist die Energiedifferenz zwischen der Sattelpunktlage und Gleichgewichtslage eines Atoms. Abbildung 1 verdeutlicht die Energieverhältnisse bei dem Sprung eines A-Atoms in die Leerstelle: Das A-Atom springt direkt in den freien Gitterplatz. Gemäß Abbildung 1 kann die Aktivierungsenergie als die zur Überwindung des Sattelpunktes benötigte Energie aufgefasst werden. In einem reinen Einkristall, bestehend aus nur einer Atomsorte, ist die Aktivierungsenergie eine Konstante, in mehrphasigen Systemen ist sie jedoch sowohl von der Atomsorte des springenden Atoms als auch von der lokalen Atomanordnung in der näheren Umgebung des springenden Atoms abhängig. ν_A heisst Schwingungsfrequenz (vibration frequency, attempt frequency) und kann als die Frequenz verstanden werden, mit der die Nachbaratome in ihrer Gleichgewichtslage zur Leerstelle hin schwingen. Nach diesem ersten Überblick über das in den Simulationen verwendete Modell werden nun detaillierte Modelle für binäre, ternäre und quaternäre Systeme sowie der zur Berechnung der Aktivierungsenergien und Schwingungsfrequenzen verwendete Formalismus vorgestellt.

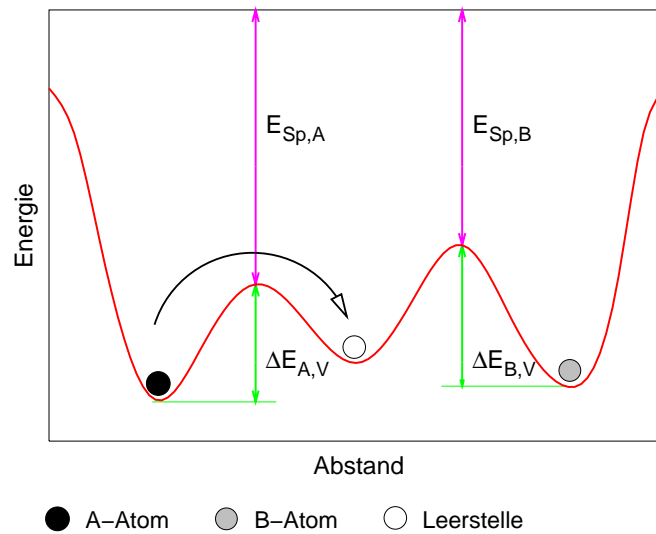


Abbildung 1: Aktivierungsenergien und Sattelpunktenergien. Schematische Darstellung der potentiellen Energie beim Sprung eines Gitteratoms in eine Leerstelle. Die Aktivierungsenergie ist von der Atomsorte sowie von der lokalen Atomanordnung in der Umgebung des springenden Atoms abhängig.

3.2 Modell für binäre Systeme

In den Simulationen wird ein festes kubisch-raumzentriertes (bcc) Kristallgitter mit insgesamt $N = 2 \cdot L^3$ Gitterplätzen verwendet. Das Gitter ist mit N_A Atomen der Sorte A, N_B Atomen der Sorte B sowie mit einer Leerstelle ($N_V = 1$) besetzt. Für die Gesamtzahl der Gitterplätze gilt: $N = N_A + N_B + N_V$. Die Bewegung der Atome erfolgt über Platzwechsel der Leerstelle mit nächst benachbarten Gitteratomen. Ein solcher Platzwechsel ist thermisch aktiviert und die Sprungraten $\Gamma_{A,V}$ für ein A-Atom und $\Gamma_{B,V}$ für ein B-Atom betragen:

$$\Gamma_{A,V} = \nu_A \exp\left(-\frac{\Delta E_{A,V}}{kT}\right) \quad (2)$$

$$\Gamma_{B,V} = \nu_B \exp\left(-\frac{\Delta E_{B,V}}{kT}\right) \quad (3)$$

Hierbei ist ν_A die Schwingungsfrequenz eines A-Atoms und ν_B die Schwingungsfrequenz eines B-Atoms. Die Aktivierungsenergie $\Delta E_{A,V}$ (für ein A-Atom) bzw. $\Delta E_{B,V}$ (für ein B-Atom) ist die Energiedifferenz zwischen der stabilen Lage und der Sattelpunktlage eines diffundierenden Atoms, welches nächst benachbart zur Leerstelle liegt, siehe Abbildung 1. Die Aktivierungsenergien hängen stark von der lokalen Atomanordnung ab und werden für jeden möglichen Platzwechsel separat bestimmt.

Für die Berechnung der Aktivierungsenergien wird ein einfaches Modell verwendet, welches hier für die Atomsorten A und B vorgestellt wird. Eine grundlegende Idee des verwendeten Mo-

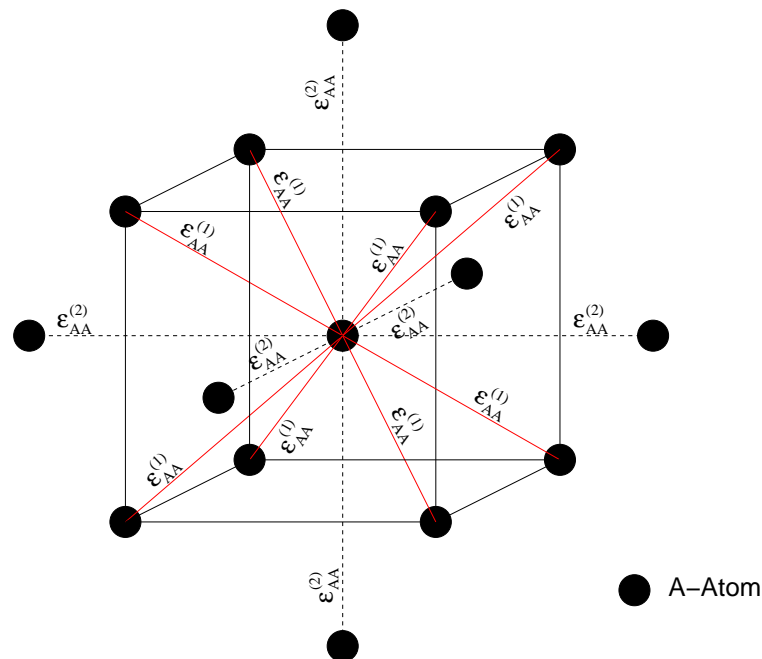


Abbildung 2: Schematische Darstellung der interatomaren Bindungen in einem kubisch-raumzentrierten (bcc) Kristallgitter unter Berücksichtigung der ersten und zweiten Nachbarn. Das Kristallgitter ist ausschließlich mit A-Atomen besetzt.

dells besteht darin, die Bindungsenergie eines Atoms auf dessen erste und zweite Nachbarn aufzuteilen. Die Bindungen zwischen den Atomen werden mit Paar-Wechselwirkungsenergien zu den ersten und zweiten Nachbarn beschrieben. In einem kubisch-raumzentrierten Kristallgitter sind $z_1 = 8$ erste Nachbarn und $z_2 = 6$ zweite Nachbarn vorhanden. Die Bindungsenergie $E_{coh,A}$ eines A-Atoms, welches ausschließlich von A-Atomen umgeben ist, kann als Summe von interatomaren Energien geschrieben werden. Eine analoge Gleichung gilt für die Bindungsenergie $E_{coh,B}$ eines B-Atoms:

$$E_{coh,A} = -\frac{z_1}{2}\epsilon_{AA}^{(1)} - \frac{z_2}{2}\epsilon_{AA}^{(2)} \quad (4)$$

$$E_{coh,B} = -\frac{z_1}{2}\epsilon_{BB}^{(1)} - \frac{z_2}{2}\epsilon_{BB}^{(2)} \quad (5)$$

Die Mischungsenergie ω_{AB} ist für ein binäres System unter Berücksichtigung von ersten und zweiten Nachbarn definiert als:

$$\omega_{AB} = \frac{z_1}{2}(\epsilon_{AA}^{(1)} + \epsilon_{BB}^{(1)} - 2\epsilon_{AB}^{(1)}) + \frac{z_2}{2}(\epsilon_{AA}^{(2)} + \epsilon_{BB}^{(2)} - 2\epsilon_{AB}^{(2)}) \quad (6)$$

Für Mischungsenergien $\omega_{AB} < 0$ hat das System die Tendenz sich zu entmischen, für $\omega_{AB} = 0$ liegt eine ideale Löslichkeit der Atomsorten A und B vor, und für $\omega_{AB} > 0$ besteht eine Tendenz, geordnete Strukturen (Überstrukturen) zu bilden [5].

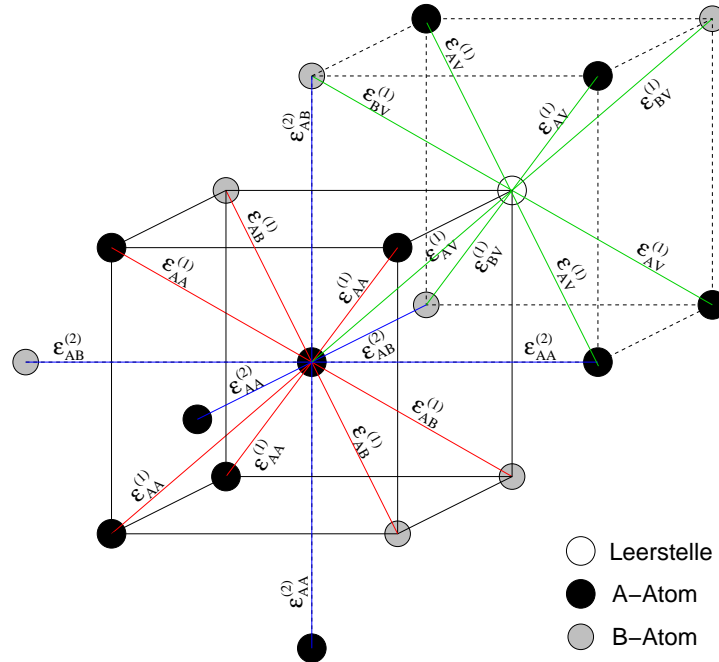


Abbildung 3: Schematische Darstellung der interatomaren Wechselwirkungsenergien in einem kubisch-raumzentrierten Kristallgitter, die zur Berechnung der Aktivierungsenergien benötigt werden. Das Kristallgitter ist mit A-Atomen und mit B-Atomen besetzt.

Nun wird von der vereinfachenden Annahme Gebrauch gemacht, dass die interatomare Bindungsenergien zu den zweiten Nachbarn die Hälfte der interatomaren Bindungsenergien zu den ersten Nachbarn betragen sollen:

$$\epsilon_{AA}^{(2)} = \frac{\epsilon_{AA}^{(1)}}{2}, \quad \epsilon_{BB}^{(2)} = \frac{\epsilon_{BB}^{(1)}}{2}, \quad \epsilon_{AB}^{(2)} = \frac{\epsilon_{AB}^{(1)}}{2} \quad (7)$$

Dies ist eine sinnvolle Annahme, die durch die Form von Atom-Wechselwirkungspotentialen begründet ist [9]. Mit dieser Annahme können die interatomaren Bindungsenergien unter Verwendung der Gleichungen (4) - (7) berechnet werden. Es ergibt sich:

$$\epsilon_{AA}^{(1)} = \frac{-4E_{coh,A}}{2z_1 + z_2} \quad (8)$$

$$\epsilon_{AA}^{(2)} = \frac{-2E_{coh,A}}{2z_1 + z_2} \quad (9)$$

$$\epsilon_{BB}^{(1)} = \frac{-4E_{coh,B}}{2z_1 + z_2}, \quad (10)$$

$$\epsilon_{BB}^{(2)} = \frac{-2E_{coh,B}}{2z_1 + z_2} \quad (11)$$

$$\epsilon_{AB}^{(1)} = \frac{1}{2} \left(\epsilon_{AA}^{(1)} + \epsilon_{BB}^{(1)} - \frac{4\omega_{AB}}{2z_1 + z_2} \right) \quad (12)$$

$$\epsilon_{AB}^{(2)} = \frac{1}{2} \left(\epsilon_{AA}^{(2)} + \epsilon_{BB}^{(2)} - \frac{2\omega_{AB}}{2z_1 + z_2} \right) \quad (13)$$

Weiterhin gilt die folgende Beziehung für die Wechselwirkungsenergie zwischen einem A-Atom bzw. B-Atom und der Leerstelle:

$$\epsilon_{AV}^{(1)} = \frac{1}{z_1}(E_{V,A}^F - E_{coh,A}) \quad (14)$$

$$\epsilon_{BV}^{(1)} = \frac{1}{z_1}(E_{V,B}^F - E_{coh,B}) \quad (15)$$

Hierbei sind $E_{V,A}^F$ bzw. $E_{V,B}^F$ die Leerstellenbildungsenergien der Atomsorten A bzw. B. Die zur Berechnung der Aktivierungsenergie in das Modell einfließenden Wechselwirkungsenergien sind in Abbildung 3 für einen möglichen Sprung des A-Atoms im Schnittpunkt der Raumdiagonalen in die Leerstelle dargestellt. Wichtig hierbei ist, dass die Aktivierungsenergie ΔE_A als Sattelpunktenergie $E_{Sp,A}$ abzüglich der Energiebeiträge der ersten und zweiten Nachbarn des A-Atoms, sowie abzüglich den Energiebeiträgen der ersten Nachbarn der Leerstelle beschrieben werden kann. Die Aktivierungsenergie ΔE_A wird berechnet als die Differenz zwischen der Gesamtenergie des Systems in seiner Sattelpunktslage und der Gesamtenergie vor dem Sprung [10]. Daher ergibt sich folgende Gleichung für die Aktivierungsenergie eines A-Atoms:

$$\begin{aligned} \Delta E_A(n_{XY}^{(i)}) = & E_{Sp,A} - \\ & n_{AA}^{(1)} \epsilon_{AA}^{(1)} - n_{AB}^{(1)} \epsilon_{AB}^{(1)} - \\ & n_{AA}^{(2)} \epsilon_{AA}^{(2)} - n_{AB}^{(2)} \epsilon_{AB}^{(2)} - \\ & n_{AV}^{(1)} \epsilon_{AV}^{(1)} - n_{BV}^{(1)} \epsilon_{BV}^{(1)} \end{aligned} \quad (16)$$

Hierbei bezeichnen die Besetzungszahlen $n_{XY}^{(i)}$, $(X, Y) \in \{A, B\}$ die Anzahl der XY-Bindungen mit den i -ten Nachbarn des A-Atoms, $n_{AA}^{(1)}$ ($n_{AB}^{(1)}$) die Anzahl AA-Bindungen (AB-Bindungen) mit den ersten Nachbarn des A-Atoms, $n_{AA}^{(2)}$ ($n_{AB}^{(2)}$) die Anzahl AA-Bindungen (AB-Bindungen) mit den zweiten Nachbarn des A-Atoms, und $n_{AV}^{(1)}$ ($n_{BV}^{(1)}$) die Anzahl AV-'Bindungen' (BV-'Bindungen') mit den ersten Nachbarn der Leerstelle. Eine analoge Betrachtung führt auf folgende Gleichung für die Aktivierungsenergie eines B-Atoms:

$$\begin{aligned} \Delta E_B(n_{XY}^{(i)}) = & E_{Sp,B} - \\ & n_{AB}^{(1)} \epsilon_{AB}^{(1)} - n_{BB}^{(1)} \epsilon_{BB}^{(1)} - \\ & n_{AB}^{(2)} \epsilon_{AB}^{(2)} - n_{BB}^{(2)} \epsilon_{BB}^{(2)} - \\ & n_{AV}^{(1)} \epsilon_{AV}^{(1)} - n_{BV}^{(1)} \epsilon_{BV}^{(1)} \end{aligned} \quad (17)$$

Die Sattelpunktenergien werden durch die Leerstellenmigrationsenergien $E_{V,A}^M$ und $E_{V,B}^M$ in den reinen Metallen A und B festgelegt, und zu ihrer Berechnung werden Diffusionsdaten verwendet, wobei ein Arrhenius-Gesetz angenommen wird. Im folgenden gilt für die Diffusionskoeffizienten:

$$D_A = D_{0,A} \exp\left(\frac{-Q_A}{kT}\right) \quad \text{mit} \quad Q_A = E_{V,A}^F + E_{V,A}^M \quad (18)$$

$$D_B = D_{0,B} \exp\left(\frac{-Q_B}{kT}\right) \quad \text{mit} \quad Q_B = E_{V,B}^F + E_{V,B}^M \quad (19)$$

Hierbei ist D_A der Diffusionskoeffizient und $D_{0,A}$ die Diffusionskonstante für die Atomsorte A, während mit $E_{V,A}^F$ die Leerstellenbildungsenergie und mit $E_{V,A}^M$ die Leerstellenmigrationsenergie für die Atomsorte A bezeichnet ist. Entsprechende Bezeichnungen gelten für die Atomsorte B. Die Sattelpunktenergie ist die Gesamtenergie des Systems in seiner Sattelpunktlage, siehe Abbildung 1. In diesem Diffusionsmodell sind die Sattelpunktenergien unabhängig von der lokalen Atomanordnung, sie sind für die jeweilige Atomsorte konstant. Ausgehend von einer regulären Lösung von A- und B-Atomen ergeben sich daher für die Berechnung der Sattelpunktenergien durch Summation über die einzelnen Energiebeiträge die folgenden Gleichungen:

$$E_{Sp,A} = E_{V,A}^M + z_1 \epsilon_{AV}^{(1)} + c_A((z_1 - 1)\epsilon_{AA}^{(1)} + z_2 \epsilon_{AA}^{(2)}) + c_B((z_1 - 1)\epsilon_{AB}^{(1)} + z_2 \epsilon_{AB}^{(2)}) \quad (20)$$

$$E_{Sp,B} = E_{V,B}^M + z_1 \epsilon_{BV}^{(1)} + c_A((z_1 - 1)\epsilon_{AB}^{(1)} + z_2 \epsilon_{AB}^{(2)}) + c_B((z_1 - 1)\epsilon_{BB}^{(1)} + z_2 \epsilon_{BB}^{(2)}) \quad (21)$$

Hierbei sind $E_{V,A}^M$ bzw. $E_{V,B}^M$ die Leerstellenmigrationsenergien der Atomsorten A bzw. B und c_A bzw. c_B ihre globalen Atomkonzentrationen. Die Gleichungen für die Berechnung der Sattelpunktenergien sind so aufgestellt, dass sich in den reinen Metallen als Aktivierungsenergie genau die jeweilige Leerstellenmigrationsenergie ergibt.

In diesem Diffusionsmodell können nach Athénes et al. [11] und Soisson et al. [10] zwei Asymmetrie-Parameter a_{AB}^* und c_{AB}^* definiert werden:

$$a_{AB}^* = \sum_{i=1}^2 \frac{\epsilon_{AA}^{(i)} - \epsilon_{BB}^{(i)}}{\epsilon_{AA}^{(i)} + \epsilon_{BB}^{(i)} - 2\epsilon_{AB}^{(i)}} \quad (22)$$

$$c_{AB}^* = E_{Sp,A} - E_{Sp,B} \quad (23)$$

Sie beeinflussen die Tendenz der Leerstelle, Platzwechsel bevorzugt entweder mit A- oder mit B-Atomen durchzuführen. Ein wichtiges Ergebnis von Athénes et al. [11] ist, dass die relative Mobilität von B-Monomeren (= gelöste B-Atome) und kleinen B-Clustern (= Dimere, Trimere, etc.) stark von den Werten von a_{AB}^* und c_{AB}^* abhängt. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Simulationen für das System Fe-Cu führen die verwendeten Materialdaten auf die Werte $a_{AB}^* = 0$ und $c_{AB}^* < 0$: Bezüglich a_{AB}^* wird mit $E_{coh,A} = E_{coh,B}$ (siehe Tabellen 5 und 6, Seite 43) ein symmetrisches Modell verwendet, d. h.:

$$\epsilon_{AA}^{(i)} = \epsilon_{BB}^{(i)}, \quad i = 1, 2 \quad \Rightarrow \quad a_{AB}^* = 0 \quad (24)$$

während das Modell aufgrund der Gleichungen (20) und (21) für die Sattelpunktenergien und der Materialdaten von Tabelle 5 einen Asymmetrie-Parameter $c_{AB}^* < 0$ beinhaltet. Mit $a_{AB}^* = 0$ und $c_{AB}^* < 0$ zeigen die Simulationen, dass die Bildung und das Wachstum von Cu-Ausscheidungen überwiegend diffusionsgesteuert und nur zu einem kleinen Teil koagulationsgesteuert stattfindet.

Als Schwingungsfrequenzen der Atome wurde in den Simulationen die Debye-Frequenz ν_{Debye} als physikalisch begründbare maximale Grenzfrequenz verwendet:

$$\nu_A = \nu_B = \nu_{\text{Debye}} \quad (25)$$

Hierauf wird in Kapitel 4 näher eingegangen. Die totale Energie des Gesamtsystems kann berechnet werden, indem über alle atomaren Bindungsenergien summiert wird. Mit Berücksichtigung der Bindungen zu den ersten und zweiten Nachbarn gilt für die totale Energie des binären Gesamtsystems in einem gegebenen Zustand:

$$E = N_{AA}^{(1)}\epsilon_{AA}^{(1)} + N_{BB}^{(1)}\epsilon_{BB}^{(1)} + N_{AB}^{(1)}\epsilon_{AB}^{(1)} + N_{AA}^{(2)}\epsilon_{AA}^{(2)} + N_{BB}^{(2)}\epsilon_{BB}^{(2)} + N_{AB}^{(2)}\epsilon_{AB}^{(2)} + N_{AV}^{(1)}\epsilon_{AV}^{(1)} + N_{BV}^{(1)}\epsilon_{BV}^{(1)} \quad (26)$$

Hierbei sind $N_{XY}^{(1)}$, $(X, Y) \in \{A, B\}$ die Anzahl aller XY-Bindungen zu den ersten Nachbarn, $N_{XY}^{(2)}$, $(X, Y) \in \{A, B\}$ die Anzahl aller XY-Bindungen zu den zweiten Nachbarn, und $N_{AV}^{(1)}$ bzw. $N_{BV}^{(1)}$ die Anzahl der 'Bindungen' der Leerstelle mit einem A- bzw. B-Atom in erster Nachbarschaft.

3.3 Modell für ternäre Systeme

Das zuvor für binäre Systeme vorgestellte Modell kann zur Beschreibung von ternären Systemen erweitert werden. Das Kristallgitter ist nun mit N_A Atomen der Sorte A, N_B Atomen der Sorte B, N_C Atomen der Sorte C sowie mit einer Leerstelle ($N_V = 1$) besetzt. Für die Gesamtzahl der Gitterplätze gilt: $N = N_A + N_B + N_C + N_V$. Die Sprungraten $\Gamma_{A,V}$ für ein A-Atom, $\Gamma_{B,V}$ für ein B-Atom und $\Gamma_{C,V}$ für ein C-Atom betragen:

$$\Gamma_{A,V} = \nu_A \exp\left(-\frac{\Delta E_{A,V}}{kT}\right) \quad (27)$$

$$\Gamma_{B,V} = \nu_B \exp\left(-\frac{\Delta E_{B,V}}{kT}\right) \quad (28)$$

$$\Gamma_{C,V} = \nu_C \exp\left(-\frac{\Delta E_{C,V}}{kT}\right) \quad (29)$$

Die Aufteilung der Bindungsenergien auf erste und zweite Nachbarn liefert:

$$E_{\text{coh},A} = -\frac{z_1}{2}\epsilon_{AA}^{(1)} - \frac{z_2}{2}\epsilon_{AA}^{(2)} \quad (30)$$

$$E_{\text{coh},B} = -\frac{z_1}{2}\epsilon_{BB}^{(1)} - \frac{z_2}{2}\epsilon_{BB}^{(2)} \quad (31)$$

$$E_{\text{coh},C} = -\frac{z_1}{2}\epsilon_{CC}^{(1)} - \frac{z_2}{2}\epsilon_{CC}^{(2)} \quad (32)$$

Für die Beschreibung eines ternären Systems werden drei Mischungsenergien benötigt:

$$\omega_{AB} = \frac{z_1}{2}(\epsilon_{AA}^{(1)} + \epsilon_{BB}^{(1)} - 2\epsilon_{AB}^{(1)}) + \frac{z_2}{2}(\epsilon_{AA}^{(2)} + \epsilon_{BB}^{(2)} - 2\epsilon_{AB}^{(2)}) \quad (33)$$

$$\omega_{AC} = \frac{z_1}{2}(\epsilon_{AA}^{(1)} + \epsilon_{CC}^{(1)} - 2\epsilon_{AC}^{(1)}) + \frac{z_2}{2}(\epsilon_{AA}^{(2)} + \epsilon_{CC}^{(2)} - 2\epsilon_{AC}^{(2)}) \quad (34)$$

$$\omega_{BC} = \frac{z_1}{2}(\epsilon_{BB}^{(1)} + \epsilon_{CC}^{(1)} - 2\epsilon_{BC}^{(1)}) + \frac{z_2}{2}(\epsilon_{BB}^{(2)} + \epsilon_{CC}^{(2)} - 2\epsilon_{BC}^{(2)}) \quad (35)$$

Auch bei ternären Systemen wird von der vereinfachenden Annahme Gebrauch gemacht, dass die interatomare Bindungsenergien zu den zweiten Nachbarn die Hälfte der interatomaren Bindungsenergien zu den ersten Nachbarn beträgt, d. h. es soll gelten:

$$\epsilon_{AA}^{(2)} = \frac{\epsilon_{AA}^{(1)}}{2}, \quad \epsilon_{BB}^{(2)} = \frac{\epsilon_{BB}^{(1)}}{2}, \quad \epsilon_{CC}^{(2)} = \frac{\epsilon_{CC}^{(1)}}{2}, \quad (36)$$

$$\epsilon_{AB}^{(2)} = \frac{\epsilon_{AB}^{(1)}}{2}, \quad \epsilon_{AC}^{(2)} = \frac{\epsilon_{AC}^{(1)}}{2}, \quad \epsilon_{BC}^{(2)} = \frac{\epsilon_{BC}^{(1)}}{2} \quad (37)$$

Mit dieser Annahme können die interatomaren Bindungsenergien unter Verwendung der Gleichungen (30) - (37) berechnet werden. Es ergibt sich:

$$\epsilon_{AA}^{(1)} = \frac{-4E_{coh,A}}{2z_1 + z_2} \quad (38)$$

$$\epsilon_{AA}^{(2)} = \frac{-2E_{coh,A}}{2z_1 + z_2} \quad (39)$$

$$\epsilon_{BB}^{(1)} = \frac{-4E_{coh,B}}{2z_1 + z_2} \quad (40)$$

$$\epsilon_{BB}^{(2)} = \frac{-2E_{coh,B}}{2z_1 + z_2} \quad (41)$$

$$\epsilon_{CC}^{(1)} = \frac{-4E_{coh,C}}{2z_1 + z_2} \quad (42)$$

$$\epsilon_{CC}^{(2)} = \frac{-2E_{coh,C}}{2z_1 + z_2} \quad (43)$$

$$\epsilon_{AB}^{(1)} = \frac{1}{2} \left(\epsilon_{AA}^{(1)} + \epsilon_{BB}^{(1)} - \frac{4\omega_{AB}}{2z_1 + z_2} \right) \quad (44)$$

$$\epsilon_{AB}^{(2)} = \frac{1}{2} \left(\epsilon_{AA}^{(2)} + \epsilon_{BB}^{(2)} - \frac{2\omega_{AB}}{2z_1 + z_2} \right) \quad (45)$$

$$\epsilon_{AC}^{(1)} = \frac{1}{2} \left(\epsilon_{AA}^{(1)} + \epsilon_{CC}^{(1)} - \frac{4\omega_{AC}}{2z_1 + z_2} \right) \quad (46)$$

$$\epsilon_{AC}^{(2)} = \frac{1}{2} \left(\epsilon_{AA}^{(2)} + \epsilon_{CC}^{(2)} - \frac{2\omega_{AC}}{2z_1 + z_2} \right) \quad (47)$$

$$\epsilon_{BC}^{(1)} = \frac{1}{2} \left(\epsilon_{BB}^{(1)} + \epsilon_{CC}^{(1)} - \frac{4\omega_{BC}}{2z_1 + z_2} \right) \quad (48)$$

$$\epsilon_{BC}^{(2)} = \frac{1}{2} \left(\epsilon_{BB}^{(2)} + \epsilon_{CC}^{(2)} - \frac{2\omega_{BC}}{2z_1 + z_2} \right) \quad (49)$$

Weiterhin gilt für die Wechselwirkungsenergie zwischen einem A-, B- bzw. C-Atom und der Leerstelle:

$$\epsilon_{AV}^{(1)} = \frac{1}{z_1} (E_{V,A}^F - E_{coh,A}) \quad (50)$$

$$\epsilon_{BV}^{(1)} = \frac{1}{z_1} (E_{V,B}^F - E_{coh,B}) \quad (51)$$

$$\epsilon_{CV}^{(1)} = \frac{1}{z_1} (E_{V,C}^F - E_{coh,C}) \quad (52)$$

Für die Berechnung der Aktivierungsenergien liefert eine zu den binären Systemen analoge Betrachtung die Gleichungen:

$$\begin{aligned} \Delta E_A(n_{XY}^{(i)}) &= E_{Sp,A} - \\ & n_{AA}^{(1)} \epsilon_{AA}^{(1)} - n_{AB}^{(1)} \epsilon_{AB}^{(1)} - n_{AC}^{(1)} \epsilon_{AC}^{(1)} - \\ & n_{AA}^{(2)} \epsilon_{AA}^{(2)} - n_{AB}^{(2)} \epsilon_{AB}^{(2)} - n_{AC}^{(2)} \epsilon_{AC}^{(2)} - \\ & n_{AV}^{(1)} \epsilon_{AV}^{(1)} - n_{BV}^{(1)} \epsilon_{BV}^{(1)} - n_{CV}^{(1)} \epsilon_{CV}^{(1)} \end{aligned} \quad (53)$$

$$\begin{aligned} \Delta E_B(n_{XY}^{(i)}) &= E_{Sp,B} - \\ & n_{AB}^{(1)} \epsilon_{AB}^{(1)} - n_{BB}^{(1)} \epsilon_{BB}^{(1)} - n_{BC}^{(1)} \epsilon_{BC}^{(1)} - \\ & n_{AB}^{(2)} \epsilon_{AB}^{(2)} - n_{BB}^{(2)} \epsilon_{BB}^{(2)} - n_{BC}^{(2)} \epsilon_{BC}^{(2)} - \\ & n_{AV}^{(1)} \epsilon_{AV}^{(1)} - n_{BV}^{(1)} \epsilon_{BV}^{(1)} - n_{CV}^{(1)} \epsilon_{CV}^{(1)} \end{aligned} \quad (54)$$

$$\begin{aligned} \Delta E_C(n_{XY}^{(i)}) &= E_{Sp,C} - \\ & n_{AC}^{(1)} \epsilon_{AC}^{(1)} - n_{BC}^{(1)} \epsilon_{BC}^{(1)} - n_{CC}^{(1)} \epsilon_{CC}^{(1)} - \\ & n_{AC}^{(2)} \epsilon_{AC}^{(2)} - n_{BC}^{(2)} \epsilon_{BC}^{(2)} - n_{CC}^{(2)} \epsilon_{CC}^{(2)} - \\ & n_{AV}^{(1)} \epsilon_{AV}^{(1)} - n_{BV}^{(1)} \epsilon_{BV}^{(1)} - n_{CV}^{(1)} \epsilon_{CV}^{(1)} \end{aligned} \quad (55)$$

Wie bei den binären Systemen wird auch hier für die Berechnung der Aktivierungsenergien über die Bindungsenergien des betrachteten Atoms mit seinen ersten und zweiten Nachbarn summiert. Weiterhin werden die Wechselwirkungsenergien der Leerstelle mit ihren ersten Nachbarn berücksichtigt. Die Sattelpunktenergien werden durch die Leerstellenmigrationsenergien in den reinen Metallen A, B und C festgelegt, und zu ihrer Berechnung werden Diffusionsdaten verwendet, wobei ein Arrhenius-Gesetz angenommen wird:

$$D_A = D_{0,A} \exp\left(\frac{-Q_A}{kT}\right) \quad \text{mit} \quad Q_A = E_{V,A}^F + E_{V,A}^M \quad (56)$$

$$D_B = D_{0,B} \exp\left(\frac{-Q_B}{kT}\right) \quad \text{mit} \quad Q_B = E_{V,B}^F + E_{V,B}^M \quad (57)$$

$$D_C = D_{0,C} \exp\left(\frac{-Q_C}{kT}\right) \quad \text{mit} \quad Q_C = E_{V,C}^F + E_{V,C}^M \quad (58)$$

Hierbei ist D_A wieder der Diffusionskoeffizient und $D_{0,A}$ die Diffusionskonstante, während mit $E_{V,A}^F$ wieder die Leerstellenbildungsenergie und mit $E_{V,A}^M$ die Leerstellenmigrationsenergie für die Atomsorte A bezeichnet ist. Entsprechende Bezeichnungen gelten für die Atomsorten B und C. Die Sattelpunktenergie ist die Gesamtenergie des Systems in seiner Sattelpunktlage, siehe Abbildung 1. In diesem Diffusionsmodell sind die Sattelpunktenergien unabhängig von der lokalen Atomanordnung, sie sind für die jeweiligen Atomsorten konstant. Zur Berechnung

der Sattelpunktenergien ergeben sich analog zu den binären Systemen folgende Gleichungen:

$$E_{Sp,A} = E_{V,A}^M + z_1 \epsilon_{AV}^{(1)} + c_A((z_1 - 1)\epsilon_{AA}^{(1)} + z_2 \epsilon_{AA}^{(2)}) + c_B((z_1 - 1)\epsilon_{AB}^{(1)} + z_2 \epsilon_{AB}^{(2)}) + c_C((z_1 - 1)\epsilon_{AC}^{(1)} + z_2 \epsilon_{AC}^{(2)}) \quad (59)$$

$$E_{Sp,B} = E_{V,B}^M + z_1 \epsilon_{BV}^{(1)} + c_A((z_1 - 1)\epsilon_{AB}^{(1)} + z_2 \epsilon_{AB}^{(2)}) + c_B((z_1 - 1)\epsilon_{BB}^{(1)} + z_2 \epsilon_{BB}^{(2)}) + c_C((z_1 - 1)\epsilon_{BC}^{(1)} + z_2 \epsilon_{BC}^{(2)}) \quad (60)$$

$$E_{Sp,C} = E_{V,C}^M + z_1 \epsilon_{CV}^{(1)} + c_A((z_1 - 1)\epsilon_{AC}^{(1)} + z_2 \epsilon_{AC}^{(2)}) + c_B((z_1 - 1)\epsilon_{BC}^{(1)} + z_2 \epsilon_{BC}^{(2)}) + c_C((z_1 - 1)\epsilon_{CC}^{(1)} + z_2 \epsilon_{CC}^{(2)}) \quad (61)$$

Hierbei sind $E_{V,A}^M$, $E_{V,B}^M$ und $E_{V,C}^M$ die Leerstellenmigrationsenergien der Atomsorten A, B und C und c_A , c_B und c_C ihre Atomkonzentrationen. Die Gleichungen für die Berechnung der Sattelpunktenergien sind so aufgestellt, dass sich in den reinen Metallen als Aktivierungsenergie wieder genau die jeweilige Leerstellenmigrationsenergie ergibt.

Für ein ternäres System können analog zu einem binären System sechs Asymmetrie-Parameter a_{XY}^* und c_{XY}^* , $(X, Y) \in \{A, B, C\}$ definiert werden:

$$a_{AB}^* = \sum_{i=1}^2 \frac{\epsilon_{AA}^{(i)} - \epsilon_{BB}^{(i)}}{\epsilon_{AA}^{(i)} + \epsilon_{BB}^{(i)} - 2\epsilon_{AB}^{(i)}} \quad (62)$$

$$a_{AC}^* = \sum_{i=1}^2 \frac{\epsilon_{AA}^{(i)} - \epsilon_{CC}^{(i)}}{\epsilon_{AA}^{(i)} + \epsilon_{CC}^{(i)} - 2\epsilon_{AC}^{(i)}} \quad (63)$$

$$a_{BC}^* = \sum_{i=1}^2 \frac{\epsilon_{BB}^{(i)} - \epsilon_{CC}^{(i)}}{\epsilon_{BB}^{(i)} + \epsilon_{CC}^{(i)} - 2\epsilon_{BC}^{(i)}} \quad (64)$$

$$c_{AB}^* = E_{Sp,A} - E_{Sp,B}, \quad c_{AC}^* = E_{Sp,A} - E_{Sp,C}, \quad c_{BC}^* = E_{Sp,B} - E_{Sp,C} \quad (65)$$

In den in Kapitel 6 vorgestellten Simulationen für ternäre Modellsysteme A-B-C führen die verwendeten Materialdaten auf Werte $a_{XY}^* = 0$, $(X, Y) \in \{A, B, C\}$ und $c_{XY}^* \leq 0$. Bezüglich a_{XY}^* wird mit $E_{coh,A} = E_{coh,B} = E_{coh,C}$ (siehe z. B. die Tabellen 17 und 18, Seite 86) aus Gründen der Einfachheit ein symmetrisches Modell angesetzt, d. h.:

$$\epsilon_{AA}^{(i)} = \epsilon_{BB}^{(i)} = \epsilon_{CC}^{(i)}, \quad i = 1, 2 \quad \Rightarrow \quad a_{AB}^* = a_{AC}^* = a_{BC}^* = 0 \quad (66)$$

während das Modell aufgrund der Gleichungen (59) - (61) für die Sattelpunktenergien und der Materialdaten von den Tabellen 17, 19 und 21 Asymmetrie-Parameter $c_{XY}^* \leq 0$ beinhaltet. Mit $a_{XY}^* = 0$ und $c_{XY}^* \leq 0$ findet die Bildung und das Wachstum von Ausscheidungen analog zum System Fe-Cu wieder überwiegend diffusionsgesteuert statt. Als Schwingungsfrequenzen

der Atome wurde in den Simulationen die Debye-Frequenz ν_{Debye} als physikalisch begründbare maximale Grenzfrequenz verwendet:

$$\nu_A = \nu_B = \nu_C = \nu_{\text{Debye}} \quad (67)$$

Die totale Energie des Gesamtsystems kann berechnet werden, indem über alle atomaren Bindungsenergien summiert wird. Mit Berücksichtigung der Bindungen zu den ersten und zweiten Nachbarn gilt für die totale Energie des ternären Systems in einem gegebenen Zustand:

$$\begin{aligned} E = & N_{AA}^{(1)}\epsilon_{AA}^{(1)} + N_{BB}^{(1)}\epsilon_{BB}^{(1)} + N_{CC}^{(1)}\epsilon_{CC}^{(1)} + N_{AB}^{(1)}\epsilon_{AB}^{(1)} + N_{AC}^{(1)}\epsilon_{AC}^{(1)} + N_{BC}^{(1)}\epsilon_{BC}^{(1)} + \\ & N_{AA}^{(2)}\epsilon_{AA}^{(2)} + N_{BB}^{(2)}\epsilon_{BB}^{(2)} + N_{CC}^{(2)}\epsilon_{CC}^{(2)} + N_{AB}^{(2)}\epsilon_{AB}^{(2)} + N_{AC}^{(2)}\epsilon_{AC}^{(2)} + N_{BC}^{(2)}\epsilon_{BC}^{(2)} + \\ & N_{AV}^{(1)}\epsilon_{AV}^{(1)} + N_{BV}^{(1)}\epsilon_{BV}^{(1)} + N_{CV}^{(1)}\epsilon_{CV}^{(1)} \end{aligned} \quad (68)$$

Hierbei sind $N_{XY}^{(1)}$, $(X, Y) \in \{A, B, C\}$ die Anzahl aller XY-Bindungen zu den ersten Nachbarn, $N_{XY}^{(2)}$, $(X, Y) \in \{A, B, C\}$ die Anzahl aller XY-Bindungen zu den zweiten Nachbarn, und $N_{AV}^{(1)}$, $N_{BV}^{(1)}$ bzw. $N_{CV}^{(1)}$ die Anzahl der 'Bindungen' der Leerstelle mit einem A-, B- bzw. C-Atom.

3.4 Modell für quaternäre Systeme

Das vorgestellte Modell kann auch zur Beschreibung von quaternären Systemen erweitert werden. Das Kristallgitter ist nun mit N_A Atomen der Sorte A, N_B Atomen der Sorte B, N_C Atomen der Sorte C, N_D Atomen der Sorte D, sowie mit einer Leerstelle ($N_V = 1$) besetzt. Für die Gesamtzahl der Gitterplätze gilt: $N = N_A + N_B + N_C + N_D + N_V$. Die Sprungraten $\Gamma_{A,V}$ für ein A-Atom, $\Gamma_{B,V}$ für ein B-Atom, $\Gamma_{C,V}$ für ein C-Atom und $\Gamma_{D,V}$ betragen nun:

$$\Gamma_{A,V} = \nu_A \exp\left(-\frac{\Delta E_{A,V}}{kT}\right) \quad (69)$$

$$\Gamma_{B,V} = \nu_B \exp\left(-\frac{\Delta E_{B,V}}{kT}\right) \quad (70)$$

$$\Gamma_{C,V} = \nu_C \exp\left(-\frac{\Delta E_{C,V}}{kT}\right) \quad (71)$$

$$\Gamma_{D,V} = \nu_D \exp\left(-\frac{\Delta E_{D,V}}{kT}\right) \quad (72)$$

Die Aufteilung der Bindungsenergien auf erste und zweite Nachbarn liefert:

$$E_{coh,A} = -\frac{z_1}{2}\epsilon_{AA}^{(1)} - \frac{z_2}{2}\epsilon_{AA}^{(2)} \quad (73)$$

$$E_{coh,B} = -\frac{z_1}{2}\epsilon_{BB}^{(1)} - \frac{z_2}{2}\epsilon_{BB}^{(2)} \quad (74)$$

$$E_{coh,C} = -\frac{z_1}{2}\epsilon_{CC}^{(1)} - \frac{z_2}{2}\epsilon_{CC}^{(2)} \quad (75)$$

$$E_{coh,D} = -\frac{z_1}{2}\epsilon_{DD}^{(1)} - \frac{z_2}{2}\epsilon_{DD}^{(2)} \quad (76)$$

Für ein quaternäres System werden hierbei sechs Mischungsenergien benötigt:

$$\omega_{AB} = \frac{z_1}{2}(\epsilon_{AA}^{(1)} + \epsilon_{BB}^{(1)} - 2\epsilon_{AB}^{(1)}) + \frac{z_2}{2}(\epsilon_{AA}^{(2)} + \epsilon_{BB}^{(2)} - 2\epsilon_{AB}^{(2)}) \quad (77)$$

$$\omega_{AC} = \frac{z_1}{2}(\epsilon_{AA}^{(1)} + \epsilon_{CC}^{(1)} - 2\epsilon_{AC}^{(1)}) + \frac{z_2}{2}(\epsilon_{AA}^{(2)} + \epsilon_{CC}^{(2)} - 2\epsilon_{AC}^{(2)}) \quad (78)$$

$$\omega_{AD} = \frac{z_1}{2}(\epsilon_{AA}^{(1)} + \epsilon_{DD}^{(1)} - 2\epsilon_{AD}^{(1)}) + \frac{z_2}{2}(\epsilon_{AA}^{(2)} + \epsilon_{DD}^{(2)} - 2\epsilon_{AD}^{(2)}) \quad (79)$$

$$\omega_{BC} = \frac{z_1}{2}(\epsilon_{BB}^{(1)} + \epsilon_{CC}^{(1)} - 2\epsilon_{BC}^{(1)}) + \frac{z_2}{2}(\epsilon_{BB}^{(2)} + \epsilon_{CC}^{(2)} - 2\epsilon_{BC}^{(2)}) \quad (80)$$

$$\omega_{BD} = \frac{z_1}{2}(\epsilon_{BB}^{(1)} + \epsilon_{DD}^{(1)} - 2\epsilon_{BD}^{(1)}) + \frac{z_2}{2}(\epsilon_{BB}^{(2)} + \epsilon_{DD}^{(2)} - 2\epsilon_{BD}^{(2)}) \quad (81)$$

$$\omega_{CD} = \frac{z_1}{2}(\epsilon_{CC}^{(1)} + \epsilon_{DD}^{(1)} - 2\epsilon_{CD}^{(1)}) + \frac{z_2}{2}(\epsilon_{CC}^{(2)} + \epsilon_{DD}^{(2)} - 2\epsilon_{CD}^{(2)}) \quad (82)$$

Auch bei quaternären Systemen wird von der vereinfachenden Annahme Gebrauch gemacht, dass die interatomare Bindungsenergien zu den zweiten Nachbarn die Hälfte der interatomaren Bindungsenergien zu den ersten Nachbarn beträgt, d. h. es soll gelten:

$$\epsilon_{AA}^{(2)} = \frac{\epsilon_{AA}^{(1)}}{2}, \quad \epsilon_{BB}^{(2)} = \frac{\epsilon_{BB}^{(1)}}{2}, \quad \epsilon_{CC}^{(2)} = \frac{\epsilon_{CC}^{(1)}}{2}, \quad \epsilon_{DD}^{(2)} = \frac{\epsilon_{DD}^{(1)}}{2}, \quad (83)$$

$$\epsilon_{AB}^{(2)} = \frac{\epsilon_{AB}^{(1)}}{2}, \quad \epsilon_{AC}^{(2)} = \frac{\epsilon_{AC}^{(1)}}{2}, \quad \epsilon_{AD}^{(2)} = \frac{\epsilon_{AD}^{(1)}}{2}, \quad (84)$$

$$\epsilon_{BC}^{(2)} = \frac{\epsilon_{BC}^{(1)}}{2}, \quad \epsilon_{BD}^{(2)} = \frac{\epsilon_{BD}^{(1)}}{2}, \quad \epsilon_{CD}^{(2)} = \frac{\epsilon_{CD}^{(1)}}{2}, \quad (85)$$

Mit dieser Annahme können die interatomaren Bindungsenergien unter Verwendung der Gleichungen (73) - (85) berechnet werden. Es ergibt sich:

$$\epsilon_{AA}^{(1)} = \frac{-4E_{coh,A}}{2z_1 + z_2}, \quad \epsilon_{AA}^{(2)} = \frac{-2E_{coh,A}}{2z_1 + z_2} \quad (86)$$

$$\epsilon_{BB}^{(1)} = \frac{-4E_{coh,B}}{2z_1 + z_2}, \quad \epsilon_{BB}^{(2)} = \frac{-2E_{coh,B}}{2z_1 + z_2} \quad (87)$$

$$\epsilon_{CC}^{(1)} = \frac{-4E_{coh,C}}{2z_1 + z_2}, \quad \epsilon_{CC}^{(2)} = \frac{-2E_{coh,C}}{2z_1 + z_2} \quad (88)$$

$$\epsilon_{DD}^{(1)} = \frac{-4E_{coh,D}}{2z_1 + z_2}, \quad \epsilon_{DD}^{(2)} = \frac{-2E_{coh,D}}{2z_1 + z_2} \quad (89)$$

$$\epsilon_{AB}^{(1)} = \frac{1}{2} \left(\epsilon_{AA}^{(1)} + \epsilon_{BB}^{(1)} - \frac{4\omega_{AB}}{2z_1 + z_2} \right), \quad \epsilon_{AB}^{(2)} = \frac{1}{2} \left(\epsilon_{AA}^{(2)} + \epsilon_{BB}^{(2)} - \frac{2\omega_{AB}}{2z_1 + z_2} \right) \quad (90)$$

$$\epsilon_{AC}^{(1)} = \frac{1}{2} \left(\epsilon_{AA}^{(1)} + \epsilon_{CC}^{(1)} - \frac{4\omega_{AC}}{2z_1 + z_2} \right), \quad \epsilon_{AC}^{(2)} = \frac{1}{2} \left(\epsilon_{AA}^{(2)} + \epsilon_{CC}^{(2)} - \frac{2\omega_{AC}}{2z_1 + z_2} \right) \quad (91)$$

$$\epsilon_{AD}^{(1)} = \frac{1}{2} \left(\epsilon_{AA}^{(1)} + \epsilon_{DD}^{(1)} - \frac{4\omega_{AD}}{2z_1 + z_2} \right), \quad \epsilon_{AD}^{(2)} = \frac{1}{2} \left(\epsilon_{AA}^{(2)} + \epsilon_{DD}^{(2)} - \frac{2\omega_{AD}}{2z_1 + z_2} \right) \quad (92)$$

$$\epsilon_{BC}^{(1)} = \frac{1}{2} \left(\epsilon_{BB}^{(1)} + \epsilon_{CC}^{(1)} - \frac{4\omega_{BC}}{2z_1 + z_2} \right), \quad \epsilon_{BC}^{(2)} = \frac{1}{2} \left(\epsilon_{BB}^{(2)} + \epsilon_{CC}^{(2)} - \frac{2\omega_{BC}}{2z_1 + z_2} \right) \quad (93)$$

$$\epsilon_{BD}^{(1)} = \frac{1}{2} \left(\epsilon_{BB}^{(1)} + \epsilon_{DD}^{(1)} - \frac{4\omega_{BD}}{2z_1 + z_2} \right), \quad \epsilon_{BD}^{(2)} = \frac{1}{2} \left(\epsilon_{BB}^{(2)} + \epsilon_{DD}^{(2)} - \frac{2\omega_{BD}}{2z_1 + z_2} \right) \quad (94)$$

$$\epsilon_{CD}^{(1)} = \frac{1}{2} \left(\epsilon_{CC}^{(1)} + \epsilon_{DD}^{(1)} - \frac{4\omega_{CD}}{2z_1 + z_2} \right), \quad \epsilon_{CD}^{(2)} = \frac{1}{2} \left(\epsilon_{CC}^{(2)} + \epsilon_{DD}^{(2)} - \frac{2\omega_{CD}}{2z_1 + z_2} \right) \quad (95)$$

Weiterhin gilt für die Wechselwirkungsenergie zwischen einem A-, B-, C- bzw. D-Atom und der Leerstelle:

$$\epsilon_{AV}^{(1)} = \frac{1}{z_1}(E_{V,A}^F - E_{coh,A}) \quad (96)$$

$$\epsilon_{BV}^{(1)} = \frac{1}{z_1}(E_{V,B}^F - E_{coh,B}) \quad (97)$$

$$\epsilon_{CV}^{(1)} = \frac{1}{z_1}(E_{V,C}^F - E_{coh,C}) \quad (98)$$

$$\epsilon_{DV}^{(1)} = \frac{1}{z_1}(E_{V,D}^F - E_{coh,D}) \quad (99)$$

Für die Berechnung der Aktivierungsenergien liefert eine zu dem ternären System analoge Betrachtung die Gleichungen:

$$\begin{aligned} \Delta E_A(n_{XY}^{(i)}) &= E_{Sp,A} - \\ & n_{AA}^{(1)}\epsilon_{AA}^{(1)} - n_{AB}^{(1)}\epsilon_{AB}^{(1)} - n_{AC}^{(1)}\epsilon_{AC}^{(1)} - n_{AD}^{(1)}\epsilon_{AD}^{(1)} - \\ & n_{AA}^{(2)}\epsilon_{AA}^{(2)} - n_{AB}^{(2)}\epsilon_{AB}^{(2)} - n_{AC}^{(2)}\epsilon_{AC}^{(2)} - n_{AD}^{(2)}\epsilon_{AD}^{(2)} - \\ & n_{AV}^{(1)}\epsilon_{AV}^{(1)} - n_{BV}^{(1)}\epsilon_{BV}^{(1)} - n_{CV}^{(1)}\epsilon_{CV}^{(1)} - n_{DV}^{(1)}\epsilon_{DV}^{(1)} \end{aligned} \quad (100)$$

$$\begin{aligned} \Delta E_B(n_{XY}^{(i)}) &= E_{Sp,B} - \\ & n_{AB}^{(1)}\epsilon_{AB}^{(1)} - n_{BB}^{(1)}\epsilon_{BB}^{(1)} - n_{BC}^{(1)}\epsilon_{BC}^{(1)} - n_{BD}^{(1)}\epsilon_{BD}^{(1)} - \\ & n_{AB}^{(2)}\epsilon_{AB}^{(2)} - n_{BB}^{(2)}\epsilon_{BB}^{(2)} - n_{BC}^{(2)}\epsilon_{BC}^{(2)} - n_{BD}^{(2)}\epsilon_{BD}^{(2)} - \\ & n_{AV}^{(1)}\epsilon_{AV}^{(1)} - n_{BV}^{(1)}\epsilon_{BV}^{(1)} - n_{CV}^{(1)}\epsilon_{CV}^{(1)} - n_{DV}^{(1)}\epsilon_{DV}^{(1)} \end{aligned} \quad (101)$$

$$\begin{aligned} \Delta E_C(n_{XY}^{(i)}) &= E_{Sp,C} - \\ & n_{AC}^{(1)}\epsilon_{AC}^{(1)} - n_{BC}^{(1)}\epsilon_{BC}^{(1)} - n_{CC}^{(1)}\epsilon_{CC}^{(1)} - n_{CD}^{(1)}\epsilon_{CD}^{(1)} - \\ & n_{AC}^{(2)}\epsilon_{AC}^{(2)} - n_{BC}^{(2)}\epsilon_{BC}^{(2)} - n_{CC}^{(2)}\epsilon_{CC}^{(2)} - n_{CD}^{(2)}\epsilon_{CD}^{(2)} - \\ & n_{AV}^{(1)}\epsilon_{AV}^{(1)} - n_{BV}^{(1)}\epsilon_{BV}^{(1)} - n_{CV}^{(1)}\epsilon_{CV}^{(1)} - n_{DV}^{(1)}\epsilon_{DV}^{(1)} \end{aligned} \quad (102)$$

$$\begin{aligned} \Delta E_D(n_{XY}^{(i)}) &= E_{Sp,D} - \\ & n_{AD}^{(1)}\epsilon_{AD}^{(1)} - n_{BD}^{(1)}\epsilon_{BD}^{(1)} - n_{CD}^{(1)}\epsilon_{CD}^{(1)} - n_{DD}^{(1)}\epsilon_{DD}^{(1)} - \\ & n_{AD}^{(2)}\epsilon_{AD}^{(2)} - n_{BD}^{(2)}\epsilon_{BD}^{(2)} - n_{CD}^{(2)}\epsilon_{CD}^{(2)} - n_{DD}^{(2)}\epsilon_{DD}^{(2)} - \\ & n_{AV}^{(1)}\epsilon_{AV}^{(1)} - n_{BV}^{(1)}\epsilon_{BV}^{(1)} - n_{CV}^{(1)}\epsilon_{CV}^{(1)} - n_{DV}^{(1)}\epsilon_{DV}^{(1)} \end{aligned} \quad (103)$$

Wie bei den ternären Systemen wird auch hier für die Berechnung der Aktivierungsenergien über die Bindungsenergien des betrachteten Atoms mit seinen ersten und zweiten Nachbarn summiert. Weiterhin werden die Wechselwirkungsenergien der Leerstelle mit ihren ersten Nachbarn berücksichtigt. Die Sattelpunktenergien werden durch die Leerstellenmigrationsenergien in den reinen Metallen A, B, C und D festgelegt und zu ihrer Berechnung werden

Diffusionsdaten verwendet, wobei wieder ein Arrhenius-Gesetz angenommen wird:

$$D_A = D_{0,A} \exp\left(\frac{-Q_A}{kT}\right) \quad \text{mit} \quad Q_A = E_{V,A}^F + E_{V,A}^M \quad (104)$$

$$D_B = D_{0,B} \exp\left(\frac{-Q_B}{kT}\right) \quad \text{mit} \quad Q_B = E_{V,B}^F + E_{V,B}^M \quad (105)$$

$$D_C = D_{0,C} \exp\left(\frac{-Q_C}{kT}\right) \quad \text{mit} \quad Q_C = E_{V,C}^F + E_{V,C}^M \quad (106)$$

$$D_D = D_{0,D} \exp\left(\frac{-Q_D}{kT}\right) \quad \text{mit} \quad Q_D = E_{V,D}^F + E_{V,D}^M \quad (107)$$

Hierbei ist D_A der Diffusionskoeffizient und $D_{0,A}$ die Diffusionskonstante, während mit $E_{V,A}^F$ die Leerstellenbildungsenergie und mit $E_{V,A}^M$ die Leerstellenmigrationsenergie für die Atomsorte A bezeichnet ist. Entsprechende Bezeichnungen gelten für die Atomsorten B, C und D. Die Sattelpunktenergie ist wieder die Gesamtenergie des Systems in seiner Sattelpunktlage, siehe Abbildung 1. In diesem Diffusionsmodell sind die Sattelpunktenergien unabhängig von der lokalen Atomanordnung, sie sind für die jeweilige Atomsorte konstant. Zur Berechnung der Sattelpunktenergien ergeben sich analog zu den ternären Systemen die folgenden Gleichungen:

$$E_{Sp,A} = E_{V,A}^M + z_1 \epsilon_{AV}^{(1)} + c_A((z_1 - 1)\epsilon_{AA}^{(1)} + z_2 \epsilon_{AA}^{(2)}) + c_B((z_1 - 1)\epsilon_{AB}^{(1)} + z_2 \epsilon_{AB}^{(2)}) \\ + c_C((z_1 - 1)\epsilon_{AC}^{(1)} + z_2 \epsilon_{AC}^{(2)}) + c_D((z_1 - 1)\epsilon_{AD}^{(1)} + z_2 \epsilon_{AD}^{(2)}) \quad (108)$$

$$E_{Sp,B} = E_{V,B}^M + z_1 \epsilon_{BV}^{(1)} + c_A((z_1 - 1)\epsilon_{AB}^{(1)} + z_2 \epsilon_{AB}^{(2)}) + c_B((z_1 - 1)\epsilon_{BB}^{(1)} + z_2 \epsilon_{BB}^{(2)}) \\ + c_C((z_1 - 1)\epsilon_{BC}^{(1)} + z_2 \epsilon_{BC}^{(2)}) + c_D((z_1 - 1)\epsilon_{BD}^{(1)} + z_2 \epsilon_{BD}^{(2)}) \quad (109)$$

$$E_{Sp,C} = E_{V,C}^M + z_1 \epsilon_{CV}^{(1)} + c_A((z_1 - 1)\epsilon_{AC}^{(1)} + z_2 \epsilon_{AC}^{(2)}) + c_B((z_1 - 1)\epsilon_{BC}^{(1)} + z_2 \epsilon_{BC}^{(2)}) \\ + c_C((z_1 - 1)\epsilon_{CC}^{(1)} + z_2 \epsilon_{CC}^{(2)}) + c_D((z_1 - 1)\epsilon_{CD}^{(1)} + z_2 \epsilon_{CD}^{(2)}) \quad (110)$$

$$E_{Sp,D} = E_{V,D}^M + z_1 \epsilon_{DV}^{(1)} + c_A((z_1 - 1)\epsilon_{AD}^{(1)} + z_2 \epsilon_{AD}^{(2)}) + c_B((z_1 - 1)\epsilon_{BD}^{(1)} + z_2 \epsilon_{BD}^{(2)}) \\ + c_C((z_1 - 1)\epsilon_{CD}^{(1)} + z_2 \epsilon_{CD}^{(2)}) + c_D((z_1 - 1)\epsilon_{DD}^{(1)} + z_2 \epsilon_{DD}^{(2)}) \quad (111)$$

Hierbei sind $E_{V,A}^M$, $E_{V,B}^M$, $E_{V,C}^M$ und $E_{V,D}^M$ die Leerstellenmigrationsenergien der Atomsorten A, B, C und D und c_A , c_B , c_C und c_D ihre Atomkonzentrationen. Die Gleichungen für die Berechnung der Sattelpunktenergien sind wieder so aufgestellt, dass sich in den reinen Metallen als Aktivierungsenergie genau die jeweilige Leerstellenmigrationsenergie ergibt.

Für ein quaternäres System können analog zu einem ternären System zwölf Asymmetrie-

Parameter a_{XY}^* und c_{XY}^* , $(X, Y) \in \{A, B, C, D\}$ definiert werden:

$$a_{AB}^* = \sum_{i=1}^2 \frac{\epsilon_{AA}^{(i)} - \epsilon_{BB}^{(i)}}{\epsilon_{AA}^{(i)} + \epsilon_{BB}^{(i)} - 2\epsilon_{AB}^{(i)}}, \quad a_{AC}^* = \sum_{i=1}^2 \frac{\epsilon_{AA}^{(i)} - \epsilon_{CC}^{(i)}}{\epsilon_{AA}^{(i)} + \epsilon_{CC}^{(i)} - 2\epsilon_{AC}^{(i)}} \quad (112)$$

$$a_{AD}^* = \sum_{i=1}^2 \frac{\epsilon_{AA}^{(i)} - \epsilon_{DD}^{(i)}}{\epsilon_{AA}^{(i)} + \epsilon_{DD}^{(i)} - 2\epsilon_{AD}^{(i)}}, \quad a_{BC}^* = \sum_{i=1}^2 \frac{\epsilon_{BB}^{(i)} - \epsilon_{CC}^{(i)}}{\epsilon_{BB}^{(i)} + \epsilon_{CC}^{(i)} - 2\epsilon_{BC}^{(i)}} \quad (113)$$

$$a_{BD}^* = \sum_{i=1}^2 \frac{\epsilon_{BB}^{(i)} - \epsilon_{DD}^{(i)}}{\epsilon_{BB}^{(i)} + \epsilon_{DD}^{(i)} - 2\epsilon_{BD}^{(i)}}, \quad a_{CD}^* = \sum_{i=1}^2 \frac{\epsilon_{CC}^{(i)} - \epsilon_{DD}^{(i)}}{\epsilon_{CC}^{(i)} + \epsilon_{DD}^{(i)} - 2\epsilon_{CD}^{(i)}} \quad (114)$$

$$c_{AB}^* = E_{Sp,A} - E_{Sp,B}, \quad c_{AC}^* = E_{Sp,A} - E_{Sp,C}, \quad c_{AD}^* = E_{Sp,A} - E_{Sp,D} \quad (115)$$

$$c_{BC}^* = E_{Sp,B} - E_{Sp,C}, \quad c_{BD}^* = E_{Sp,B} - E_{Sp,D}, \quad c_{CD}^* = E_{Sp,C} - E_{Sp,D} \quad (116)$$

Da die genauen Werte der Bindungsenergien von bcc-Cu, bcc-Ni bzw. bcc-Mn in bcc-Fe bis heute unbekannt sind, wird bezüglich a_{XY}^* ein symmetrisches Modell verwendet, d. h. $E_{coh,A} = E_{coh,B} = E_{coh,C} = E_{coh,D}$ (siehe z. B. die Tabellen 23 und 24, Seite 91). Bei den in Kapitel 7 vorgestellten Simulationen des Systems Fe-Cu-Ni-Mn führen hiermit die verwendeten Materialdaten¹ auf Werte $a_{XY}^* = 0$, $(X, Y) \in \{A, B, C, D\}$:

$$\epsilon_{AA}^{(i)} = \epsilon_{BB}^{(i)} = \epsilon_{CC}^{(i)} = \epsilon_{DD}^{(i)}, \quad i = 1, 2 \quad \Rightarrow \quad a_{AB}^* = a_{AC}^* = a_{AD}^* = a_{BC}^* = a_{BD}^* = a_{CD}^* = 0 \quad (117)$$

während das Modell aufgrund der Gleichungen (108) - (111) für die Sattelpunktenergien und der verwendeten Materialdaten (siehe z. B. die Tabellen 23 und 24, Seite 91) mit den verschiedenen c_{XY}^* Asymmetrie-Parameter beinhaltet, die sich in den verschiedenen Mobilitäten der Fe-, Cu-, Ni- und Mn-Atome widerspiegeln. Auch in diesen Simulationen findet das Wachstum von Cu-Ni-Mn-Ausscheidungen vorwiegend diffusionsgesteuert statt.

Als Schwingungsfrequenzen der Atome wurde in den Simulationen die Debye-Frequenz ν_{Debye} als physikalisch begründbare maximale Grenzfrequenz verwendet:

$$\nu_A = \nu_B = \nu_C = \nu_D = \nu_{Debye} \quad (118)$$

Die totale Energie des Gesamtsystems kann analog zu den ternären Systemen berechnet werden, indem über alle atomaren Bindungsenergien summiert wird. Für die totale Energie des quaternären Systems gilt:

$$\begin{aligned} E = & N_{AA}^{(1)}\epsilon_{AA}^{(1)} + N_{BB}^{(1)}\epsilon_{BB}^{(1)} + N_{CC}^{(1)}\epsilon_{CC}^{(1)} + N_{DD}^{(1)}\epsilon_{DD}^{(1)} + N_{AB}^{(1)}\epsilon_{AB}^{(1)} + N_{AC}^{(1)}\epsilon_{AC}^{(1)} + \\ & N_{AD}^{(1)}\epsilon_{AD}^{(1)} + N_{BC}^{(1)}\epsilon_{BC}^{(1)} + N_{BD}^{(1)}\epsilon_{BD}^{(1)} + N_{CD}^{(1)}\epsilon_{CD}^{(1)} + N_{AA}^{(2)}\epsilon_{AA}^{(2)} + N_{BB}^{(2)}\epsilon_{BB}^{(2)} + \\ & N_{CC}^{(2)}\epsilon_{CC}^{(2)} + N_{DD}^{(2)}\epsilon_{DD}^{(2)} + N_{AB}^{(2)}\epsilon_{AB}^{(2)} + N_{AC}^{(2)}\epsilon_{AC}^{(2)} + N_{AD}^{(2)}\epsilon_{AD}^{(2)} + N_{BC}^{(2)}\epsilon_{BC}^{(2)} + \\ & N_{BD}^{(2)}\epsilon_{BD}^{(2)} + N_{CD}^{(2)}\epsilon_{CD}^{(2)} + N_{AV}^{(1)}\epsilon_{AV}^{(1)} + N_{BV}^{(1)}\epsilon_{BV}^{(1)} + N_{CV}^{(1)}\epsilon_{CV}^{(1)} + N_{DV}^{(1)}\epsilon_{DV}^{(1)} \end{aligned} \quad (119)$$

¹Die Bindungsenergien von bcc-Cu, bcc-Ni und bcc-Mn sind in diesem Modell gleich der Bindungsenergie von bcc-Fe gesetzt. Der Versuch, für $E_{coh,B}$, $E_{coh,C}$ bzw. $E_{coh,D}$ die Bindungsenergien von *reinem* Cu, Ni bzw. Mn zu verwenden, führt auf physikalisch unrealistische Aktivierungsenergien für Cu, Ni bzw. Mn. Dies zeigt, dass die Kenntnis der genauen Werte der Bindungsenergien von bcc-Cu, bcc-Ni bzw. bcc-Mn (jeweils in bcc-Fe) für eine genauere Modellierung von wichtiger Bedeutung ist.

3.5 Residence-Time-Algorithmus

In den hier beschriebenen Simulationen wird ein 'Residence-Time-Algorithmus' verwendet, welcher im Vergleich zu einem Metropolis-Algorithmus deutliche Rechenzeitvorteile bietet [5]. Acht nächste Nachbarn umgeben die Leerstelle. Für jeden dieser acht Sprungkandidaten wird unter Berücksichtigung deren erster und zweiter Nachbarn seine Sprungrate berechnet. Dies ergibt acht im Allgemeinen unterschiedlich hohe Sprungraten $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_8$. Einer dieser acht möglichen Sprünge wird nun mit Hilfe einer Zufallszahl auf der Basis der zugehörigen Wahrscheinlichkeit ausgewählt und der Platzwechsel zwischen der Leerstelle und dem ausgewählten Atom durchgeführt, siehe Abbildung 4. Die Anzahl der während einer Simulation auf diese Weise durchgeführten Sprünge ist aus Rechenzeitgründen derzeit auf maximal 10^{12} beschränkt. Ein 1,0 GHz-Prozessor benötigt 24 h für 10^{10} Monte-Carlo-Schritte (= Sprünge).

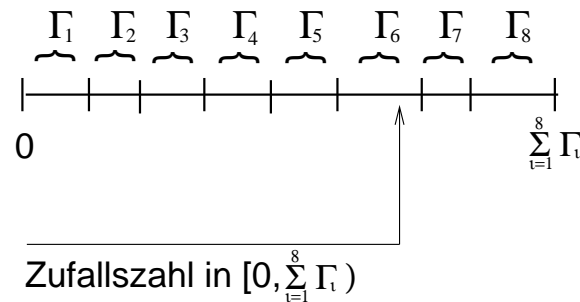


Abbildung 4: Eine Zufallszahl zeigt auf einen der 8 möglichen Leerstellensprünge, dargestellt durch deren Sprungraten.

Die durchschnittliche Verweilzeit der Leerstelle auf ihrer Position ist gegeben als das Reziproke der Summe der Sprungraten:

$$t_{MC} = \left(\sum_{i=1}^8 \Gamma_i \right)^{-1} \quad (120)$$

Damit ist eine Zeitskala definiert. Allerdings sind noch die unterschiedlichen Leerstellenkonzentrationen in der Simulation [$c_{V,sim} = 1/(2 \cdot L^3)$] und in der Realität [hier wurde die Anpassung $c_{V,real} = 280 \cdot \exp(E_{V,A}^F/kT)$ verwendet, siehe Kapitel 4.3] zu berücksichtigen. Um die der tatsächlichen Leerstellenkonzentration entsprechende Zeit t zu erhalten, wird daher die Monte-Carlo-Zeit t_{MC} mit einem entsprechenden Zeitanpassungsfaktor multipliziert.

$$t = \left(\frac{c_{V,sim}}{c_{V,real}} \right) \cdot t_{MC} \quad (121)$$

Die auf diese Weise berechnete Zeitskala hängt empfindlich von den verwendeten Energien, den Schwingungsfrequenzen und der realen Leerstellenkonzentration ab. Aus diesem Grund sind die bei den Simulationsergebnissen angegebenen Zeiten mit etwas Vorsicht zu betrachten. In jedem Fall ist die auf diese Weise berechnete Zeit direkt proportional zur Realzeit.

3.6 Zufallszahlen

Ein guter Zufallszahlengenerator ist ein wichtiger Baustein für jede stochastische Modellierung und für Monte-Carlo-Simulationen, da die Verwendung von 'Zufallszahlen' niedriger Qualität die Simulationsergebnisse verfälschen kann. An die verwendeten Zufallszahlen sind daher folgende Anforderungen zu stellen:

- Sie sollen zufällig verteilt sein.
- Sie sollen reproduzierbar sein. Wenn der Zufallszahlengenerator bei zwei aufeinanderfolgenden Programmläufen mit demselben Startwert aufgerufen wird, dann soll er beide Male dieselbe Folge von Zufallszahlen erzeugen. Hierdurch wird eine identische Reproduzierbarkeit der Simulationen ermöglicht.
- Sie sollen sehr langperiodisch sein. Die Folge der erzeugten Zufallszahlen darf sich nicht oder nur mit einer Periode größer als die Anzahl der durchgeführten Monte-Carlo-Schritte in einer Simulation wiederholen. Hierdurch wird eine Wiederholung derselben Folge von Zufallszahlen vermieden.

Die meisten der auf den Computern vorinstallierten Zufallszahlengeneratoren erfüllen diese Anforderungen nicht. Daher ist im Programm ein verbesserter Zufallszahlengenerator implementiert (die Routine `ran2` von L'Ecuyer aus 'Numerical Recipes in Fortran', [12]), was außerdem Unabhängigkeit vom verwendeten Rechnertyp und Portierbarkeit des Programmes garantiert. Dieser Zufallszahlengenerator liefert erstklassig verteilte und reproduzierbare Zufallszahlen, wobei die bei vielen anderen Generatoren beobachteten seriellen Korrelationen zwischen den erzeugten Pseudozufallszahlen hier nicht auftreten. Die Periode des Zufallszahlengenerators `ran2` ist größer als $2 \cdot 10^{18}$ und liegt damit weit oberhalb 10^{12} , der maximalen Anzahl an ausgeführten Monte-Carlo-Schritten in den hier vorgestellten Simulationen.

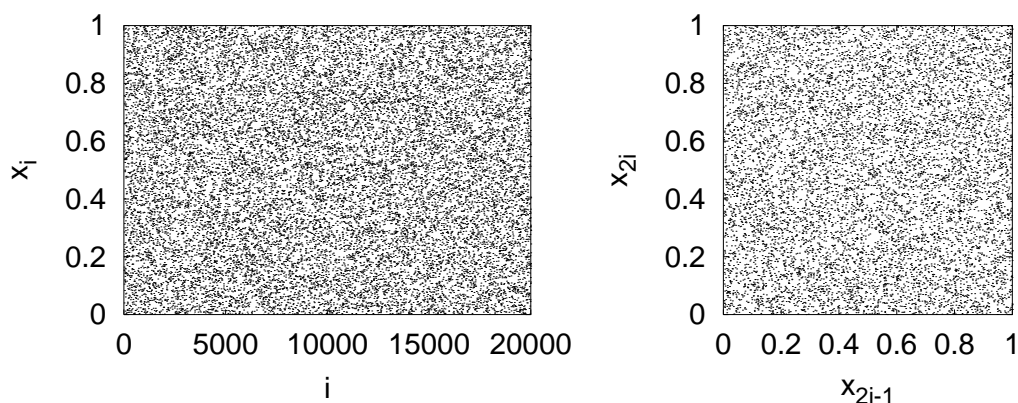


Abbildung 5: Verteilung der ersten 20000 mit der Routine `ran2` erzeugten Zufallszahlen im '1-dimensionalen' Raum (links) und im 2-dimensionalen Raum (rechts).

Der n-Tupel Test von MacLaren und Marsaglia [13] ist eine einfache und schnelle Methode, um die Verteilung von Zufallszahlen visuell zu analysieren. Die Idee hierbei ist, aufeinanderfolgende Werte aus der Folge der erzeugten Zufallszahlen als Koordinaten in einem n-dimensionalen Raum zu verwenden: Für den zweidimensionalen Fall sind dies die 2-Tupel aus je zwei aufeinanderfolgenden Zufallszahlen (x_1, x_2) , (x_3, x_4) , ... , und für den eindimensionalen Fall werden die Zufallszahlen x_i über ihrem Index i aufgetragen. In Abbildung 5 sind die Verteilungen der von der Routine ran2 gelieferten Zufallszahlen im 1- und 2-dimensionalen Raum dargestellt. Es sind hierbei keine Korrelationen zwischen den Zufallszahlen erkennbar. Diese würden beispielsweise als eine lokale Anhäufung oder Verarmung, als Linien oder leere Gebiete oder als eine andere Art unregelmässiger Verteilung der Zufallszahlen sichtbar werden.

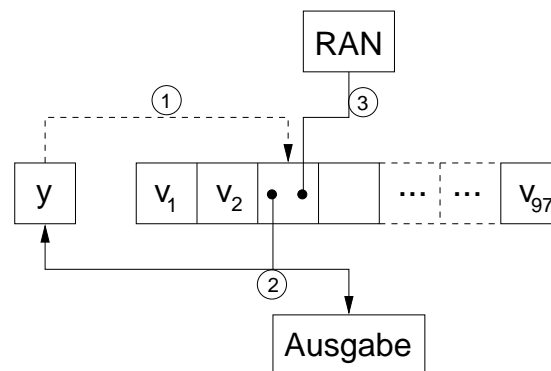


Abbildung 6: Schema einer Bays-Durham-Mischung der Zufallszahlen [12], um sequentielle Korrelationen zwischen den Zufallszahlen zu vermeiden: Die ersten 97 erzeugten Zufallszahlen werden in das Feld v geschrieben. Eine separate Variable y speichert die jeweils letzte erzeugte Zufallszahl. Die eingekreisten Ziffern bezeichnen die Abfolge der Ereignisse: Bei jedem Aufruf wird die Zufallszahl in y dazu benutzt, um ein Zufallselement im Feld v auszuwählen. Dieses Element wird zu der ausgegebenen Zufallszahl (Ausgabe) und wird gleichzeitig auch der nächste Wert für y . Sein Platz im Feld v wird mit einer von RAN neu erzeugten Zufallszahl wiederaufgefüllt.

In der Routine ran2 wird weiterhin eine Bays-Durham-Mischung der Zufallszahlen verwendet, um sequentielle Korrelationen zwischen den Zufallszahlen zu vermeiden, siehe Abbildung 6. Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass der hier verwendete Zufallszahlengenerator von hoher Qualität ist, und dass die Simulationsergebnisse nicht durch die Verwendung von Zufallszahlen niedriger Qualität verfälscht werden.

3.7 Bewertung der Modelle

Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Modellen handelt es sich um relativ einfache atomare Diffusionsmodelle, welche die Details der Diffusion mittels eines Leerstellenmechanismus in einem kristallinen Festkörper nach heutigem Wissen annähernd richtig beschreiben können. Sie ermöglichen auf der Basis der Sprungratentheorie [14], die den Platzwechsel von Atomen im Kristallgitter energetisch beschreibt, eine phänomenologische Beschreibung der Diffusion auf atomarer Ebene. Die benötigten Daten für diese Modelle stehen mittlerweile für mehrere Systeme, z. B. für Fe-Cu-Ni-Mn (diese Arbeit), für Al-Zn-Mg-Cu (Sha und Cerezo [15]) und für Co-Cu (Ullrich [16], [17]) zu Verfügung. Diese Daten können durch die Entwicklung und Anwendung von immer zuverlässiger werdenden interatomaren Potenzialen, z. B. Embedded Atom Method (EAM)-Potenzialen ständig verbessert werden. Mit dem Residence-Time-Algorithmus steht ein sehr effizienter und schneller Diffusionsalgorithmus zur Verfügung, der neben einer physikalisch fundierten Definition der Zeit eine hohe Genauigkeit der Beschreibung der Diffusion auf atomarer Ebene ermöglicht. Alle Informationen über die Diffusion sind in den atomaren Sprungraten enthalten, und die jeweiligen lokalen Atomanordnungen sind bei der Berechnung der Sprungraten über die Besetzungszahlen der Atomsorten bei den ersten und zweiten Nachbarn eines Atoms berücksichtigt. Ein wesentlicher Vorteil der Modelle ist, dass die Mischungsenergien direkt in die Modellierung als Parameter einfließen. Ein weiterer Vorteil ist, dass sie sich ausgehend von einem binären System auf ternäre sowie auf quaternäre Systeme erweitern lassen. Weiterhin besteht die Möglichkeit, die Modelle auf beliebig viele Atomsorten zu erweitern, auch wenn dies einen erheblichen Programmieraufwand erfordert.

Ein Nachteil dieser Modelle besteht bis jetzt jedoch darin, dass bei der Berechnung der Aktivierungsenergie für ein springendes Atom nur die Anzahl der beteiligten XY-Bindungen (die Besetzungszahlen), nicht jedoch deren genaue räumliche Anordnung berücksichtigt wird. Ein sogenanntes five-frequency-Modell, wie z. B. in Philibert [14] für die Diffusion eines einzelnen gelösten Fremdatoms in der Matrix beschrieben, ermöglicht in diesem Punkt eine genauere Beschreibung. Es erfordert allerdings die Kenntnis mehrerer unabhängiger Parameter, und berücksichtigt nicht die Wechselwirkung zwischen Fremdatomen. Für eine Simulation der Bildung von Ausscheidungen müsste ein five-frequency-Modell beträchtlich erweitert werden und wäre nur sehr schwierig auf ternäre oder quaternäre Systeme ausbaufähig.

4 Daten zum System Eisen - Kupfer - Nickel - Mangan

4.1 Verschiedene Festkörpereigenschaften

Reines Eisen besitzt bei Temperaturen zwischen 0 K und 1184 K eine kubisch-raumzentrierte Kristallstruktur und wird als α -Eisen oder Ferrit bezeichnet. Bei Temperaturen unterhalb der Curie-Temperatur $T_C = 1041$ K ist α -Eisen ferromagnetisch, oberhalb T_C paramagnetisch. Dieser magnetische Phasenübergang ist von zweiter Ordnung, was bedeutet, dass die zweite Ableitung der freien Energie nach der Temperatur (= die spezifische Wärme) bei T_C einen Sprung aufweist. Bei Temperaturen zwischen 1183 K und 1673 K besitzt reines Eisen eine kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur und wird als γ -Eisen oder Austenit bezeichnet. Zwischen 1673 K und der Schmelztemperatur $T_M = 1809$ K ist reines Eisen wieder kubisch raumzentriert und wird als δ -Eisen bezeichnet. Ein nicht ferromagnetisch ordnendes Eisen hätte bei kleinen Temperaturen nach Haasen [18] eine hexagonal dichtest gepackte Kristallstruktur. Ein solches Eisen wird bei 150 bar hydrostatischen Drucks beobachtet, der sich damit als wichtiger zusätzlicher Parameter bei der Untersuchung der Stabilität metallischer Phasen erweist. Es ist also der Ferromagnetismus, der die innere Energie von α -Eisen bei tiefer Temperatur soweit absenkt, dass α -Eisen die stabile Tieftemperaturphase (bei Atmosphärendruck) ist [18].

Reines Kupfer besitzt bei Temperaturen zwischen 0 K und der Schmelztemperatur $T_M = 1356$ K eine kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur und ist diamagnetisch [19]. Auffallend ist seine hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit. In Stählen bewirkt das Zulegieren von Kupfer eine Erhöhung der Streckgrenze und eine verbesserte Härbarkeit. Cu-Gehalte über ca. 0,2 % können Aushärtungen verursachen. In schwachlegierten Stählen wird durch Cu eine bedeutende Verbesserung der Witterungsbeständigkeit erreicht [20].

Reines Nickel besitzt bei Temperaturen zwischen 0 K und der Schmelztemperatur $T_M = 1728$ K eine kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur und eine ferromagnetische Curie-Temperatur von $T_C = 626$ K [19]. In Stählen wird durch das Zulegieren von Nickel eine Erhöhung der Streckgrenze, der Kerbzähigkeit und der Zähigkeit bewirkt [20].

Reines Mangan besitzt eine Schmelztemperatur von $T_M = 1517$ K und kristallisiert in mehreren komplizierten kubischen Modifikationen mit Koordinationszahlen zwischen 12 und 15 [19]. Mangan bindet in Stählen Schwefel als Mangan-Sulfide und verringert dadurch den ungünstigen Einfluss des Eisen-Sulfides. Die Streckgrenze und die Festigkeit werden durch Mangan-Zusatz erhöht, weiterhin setzt Mangan die kritische Abkühlgeschwindigkeit stark herab und erhöht damit die Härbarkeit [20]. Um sich einen ersten Überblick zu verschaffen, sind in Tabelle 1 einige wichtige Materialeigenschaften der reinen Übergangsmetalle Fe, Cu, Ni und Mn zusammengestellt.

	Fe	Cu	Ni	Mn	
Ordnungszahl im Periodensystem	26	29	28	25	[19]
Atom-Masse [u]	55,847	63,546	58,693	54,938	[19]
Bindungsenergie [eV/Atom]	4,28	3,49	4,44	2,92	[21]
Schalenbesetzung	2,8,14,2	2,8,18,1	2,8,16,2	2,8,13,2	[19]
Elektronenorbitale	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁶ 4s ²	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ¹	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁸ 4s ²	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁵ 4s ²	[19]
1. Ionisierungsenergie [eV]	7,902	7,726	7,640	7,434	[19]
2. Ionisierungsenergie [eV]	16,180	20,292	18,168	15,640	[19]
3. Ionisierungsenergie [eV]	30,651	36,830	35,170	33,667	[19]
Elektr. Leitf. (300 K) [1/Ωcm]	0,993	5,96	1,43	0,0695	[19]
Therm. Leitf. (300 K) [W/cmK]	0,802	4,01	0,907	0,0782	[19]
Therm. Ausdehnungskoeff. [10 ⁻⁶ /K]	12,1	17,0	13,3	23,0	[21]
Debye-Temperatur T_D [K]	470	343	450	410	[21]
Schmelztemperatur T_M [K]	1809	1356	1728	1517	[19]
Siedetemperatur T_B [K]	3134	2840	3186	2334	[19]
Spezifische Wärme c_V [J/gK]	0,44	0,38	0,44	0,48	[19]
Schmelzwärme [kJ/mol]	13,80	13,50	17,47	12,05	[19]
Verdampfungswärme [kJ/mol]	349,60	300,30	370,40	226,0	[19]
Atomradius [nm]	0,172	0,157	0,162	0,179	[19]
Ionenradius [nm]	0,055	0,073	0,069	0,067	[19]
Kovalentradius [nm]	0,117	0,117	0,115	0,117	[19]
Atomvolumen [cm ³ /mol]	7,1	7,1	6,59	7,39	[19]
Dichte bei 293 K [g/cm ³]	7,86	8,96	8,90	7,43	[19]
Kristallstruktur bei 300 K	bcc	fcc	fcc	kub.	[21]
Gitterkonstante (273 K) [nm]	0,287	0,361	0,350	—	[21]

Tabelle 1: Verschiedene atomare und Festkörpereigenschaften von Fe, Cu, Ni und Mn.

4.2 Phononenspektren, Debye-Frequenzen

Für die Bestimmung der in den Simulationen verwendeten Versuchsfrequenzen ist die Kenntnis der Phononenspektren (= Frequenzspektren der Gitterschwingungen) der einzelnen reinen Metalle hilfreich. In Abbildung 7 sind die normierten Phononenspektren von Fe (bei 296 K), Cu (bei 296 K) und Ni (bei 298 K) aufgetragen. Diese Kurven sind aus Landolt-Börnstein [22] entnommen und wurden dort mit Hilfe eines Born-von-Karman-Modells aus den gemessenen Phononendispersionsrelationen für verschiedene Temperaturen mit hoher Genauigkeit

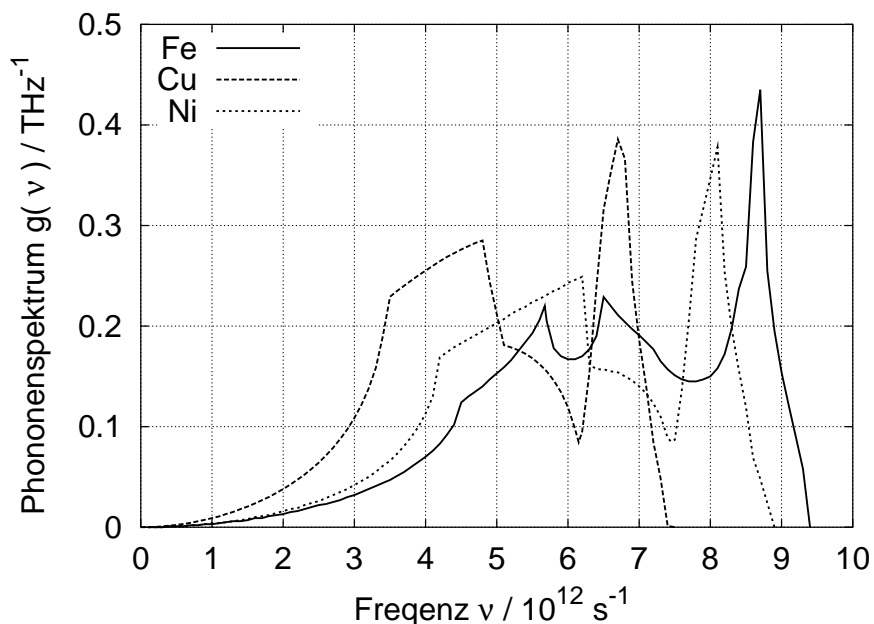


Abbildung 7: Normierte Phononenspektren von reinem Fe, Cu bzw. Ni (Daten aus [22]).

berechnet. Die Temperaturabhängigkeit der auf diese Weise berechneten Phononenspektren ist gering, so dass die Spektren für den Zweck der Bestimmung der Versuchsfrequenzen als konstant über einen weiten Temperaturbereich angesehen werden können.

In der Debye-Näherung wird ein Kristall mit N Atomen als ein isotropes Kontinuum betrachtet, und die Gitterstruktur nur dadurch berücksichtigt, dass die Anzahl der Frequenzen der Gitterschwingungen auf $3N$ Eigenschwingungen begrenzt wird. In einem echten Kontinuum ist die Anzahl der Frequenzen nicht begrenzt. Die Debye-Frequenz ergibt sich aus der Forderung [21]:

$$\int_0^{\nu_{\text{Debye}}} Z(\nu) d\nu = 3N \quad (122)$$

Für die Zustandsdichte $Z(\nu)$ im Phononenspektrum gilt in der Debye-Näherung:

$$Z(\nu) = \frac{9N}{\nu_{\text{Debye}}^3} \nu^2 \quad (123)$$

Hiernach steigt die Zustandsdichte des Phononenspektrums bis zur Debye-Frequenz quadratisch mit der Frequenz an und wird bei der Debye-Frequenz abgeschnitten. Weit verbreitet ist die Verwendung der Debye-Temperatur T_{Debye} , die durch die Beziehung

$$h\nu_{\text{Debye}} = kT_{\text{Debye}} \quad (124)$$

definiert ist. Die Herleitung obiger Beziehungen ist beispielsweise in Kopitzki [21] zu finden. In Landolt-Börnstein [22] sind Debye-Temperaturen für Fe, Cu und Ni mit hoher Genauigkeit angegeben und im folgenden für $T = 300$ K zusammengestellt. Für Mn wird die in Kopitzki [21] angegebene Debye-Temperatur verwendet:

	Debye-Temperatur T_{Debye} [K]		Debye-Frequenz ν_{Debye} [1/s]
Fe	418	Landolt-Börnstein [22]	$8,70 \cdot 10^{12}$
Cu	320	Landolt-Börnstein [22]	$6,67 \cdot 10^{12}$
Ni	385	Landolt-Börnstein [22]	$8,02 \cdot 10^{12}$
Mn	410	Kopitzki [21]	$8,54 \cdot 10^{12}$

Tabelle 2: Debye-Temperaturen und Debye-Frequenzen von Fe, Cu, Ni und Mn.

Es ist auffallend, dass die Debyefrequenzen von reinem Fe, Cu, Ni und Mn relativ nahe beieinander liegen. Weiterhin ist zu bemerken, dass in den in dieser Arbeit untersuchten Systemen mit einer hohen Fe-Konzentration und kleinen Cu-, Ni- und Mn-Konzentrationen die Gitterschwingungen des Eisen die dominierende Rolle spielen.

Zusammenfassend erscheint es sinnvoll, für die in dem Simulationsmodell benötigten konstanten Schwingungsfrequenzen der Materialien A (= Fe), B (= Cu), C (= Ni) und D (= Mn) die Debye-Frequenz von Fe als maximal mögliche physikalisch begründbare Frequenz zu verwenden:

$$\nu_A = \nu_B = \nu_C = \nu_D = 8,70 \cdot 10^{12} \text{s}^{-1} \quad (125)$$

Ein genaueres Simulationsmodell, welches anstelle von konstanten Schwingungsfrequenzen der beteiligten Materialien die detaillierte Frequenzverteilung der Phononen berücksichtigt wäre mit geringem Programmieraufwand realisierbar. Allerdings würde es die genaue Kenntnis der Phononenspektren in der Umgebung einer Leerstelle erfordern, die im Vergleich mit den gemessenen und berechneten Spektren in Einkristallen typischerweise zu etwas kleineren Frequenzen hin verschoben sind [8].

4.3 Leerstellenkonzentration

Thermische Leerstellen sind in einem Kristall bei Temperaturen oberhalb des absoluten Nullpunktes stets vorhanden. Ihre Gleichgewichtskonzentration kann in einem Kristall durch eine Minimierung der freien Enthalpie berechnet werden. Nach Bergmann, Schaefer [8] gilt hierfür

$$c_V = \exp\left(\frac{S_V^F}{k}\right) \cdot \exp\left(\frac{-E_V^F}{kT}\right) \cdot \left(1 - \frac{pV_V^F}{kT}\right) \quad (126)$$

mit den Annahmen, dass die Leerstellenkonzentration sehr klein sein soll ($c_V \ll 1$), sowie $(pV_V^F/kT) \ll 1$, d. h. dass typischerweise $T > 100$ K und $p < 10^8$ Pa sind. Die Leerstellenbildungsenergie E_V^F , die Bildungsentropie S_V^F und das Bildungsvolumen V_V^F geben den Unterschied in Energie, Entropie und Volumen zwischen einem Kristall mit einer Leerstelle und einem Idealkristall mit der gleichen Anzahl von Atomen an. S_V^F berücksichtigt u. a. die Änderung der Entropie durch die geänderten Schwingungsamplituden der Atome an einem Defekt und in dessen Nachbarschaft, typische Werte hierfür liegen im Bereich zwischen $1 \cdot k$ und $7 \cdot k$ [8].

Natürlich bedarf es für das Einstellen des thermischen Fehlstellengleichgewichts Quellen und Senken für Leerstellen. Als solche wirken vor allem die äußere Oberfläche sowie Korngrenzen und Versetzungen. Diese weisen eine größere Zahl von leerstellenartigen, strukturellen Unregelmäßigkeiten auf, in die leicht Gitteratome hineinspringen können, so dass auf diese Weise Leerstellen in den Kristall injiziert werden [8]. Mit

$$\left(1 - \frac{pV_V^F}{kT}\right) \approx 1 \quad (127)$$

$$1 < \underbrace{\exp\left(\frac{S_V^F}{k}\right)}_{= C_1} < 1100 \quad (128)$$

ergibt sich eine vereinfachte Gleichung, die die Temperaturabhängigkeit der Leerstellenkonzentration für viele Materialien richtig wiedergibt:

$$c_V = C_1 \cdot \exp\left(\frac{-E_V^F}{kT}\right) \quad (129)$$

Diese Gleichung wurde in den Simulationen mit der in Landolt-Börnstein [23] angegebenen Leerstellenbildungsenergie für Eisen $E_V^F = 1,6$ eV und der mit Hilfe der Diffusionskonstanten $D_0 = 2,01 \cdot 10^{-4}$ m²/s für paramagnetisches α -Eisen [24] abgeschätzten Konstanten $C_1 = 280$ verwendet.

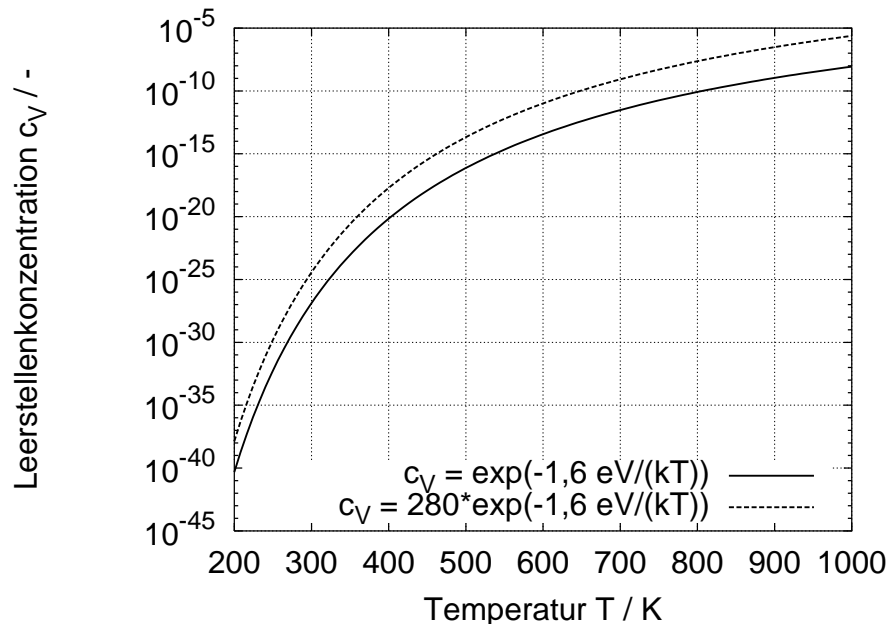


Abbildung 8: Temperaturabhängigkeit der Leerstellenkonzentration c_V in Eisen, jeweils berechnet mit der Leerstellenbildungsenergie $E_V^F = 1,6$ eV und dem Faktor $C_1 = 1$ (untere Kurve) bzw. $C_1 = 280$ (obere Kurve). In den Monte-Carlo-Simulationen wurde die Anpassung mit $C_1 = 280$ verwendet.

Wie aus Abbildung 8 ersichtlich, ist die Leerstellenkonzentration sehr stark temperaturabhängig und erstreckt sich in dem betrachteten Temperaturbereich über viele Zehnerpotenzen. Die Temperaturabhängigkeit wird durch Gleichung (129) richtig wiedergegeben, jedoch kann der damit berechnete Wert durchaus von der in realen Stählen vorhandenen Leerstellenkonzentration abweichen. Für die Simulationen bedeutet dies jedoch lediglich eine Änderung der Zeitskala um einen konstanten Faktor, so dass die bei den Simulationsergebnissen angegebenen Zeiten direkt proportional zur Realzeit bleiben.

4.4 Löslichkeiten von Cu, Ni, Mn in Fe

Um genaue Informationen über die Löslichkeit von Kupfer in α -Eisen zu erhalten, berechnete Ziegler [25] einen Ausschnitt aus dem Fe-Cu-Phasendiagramm mit dem Programm Thermo-Calc [26].

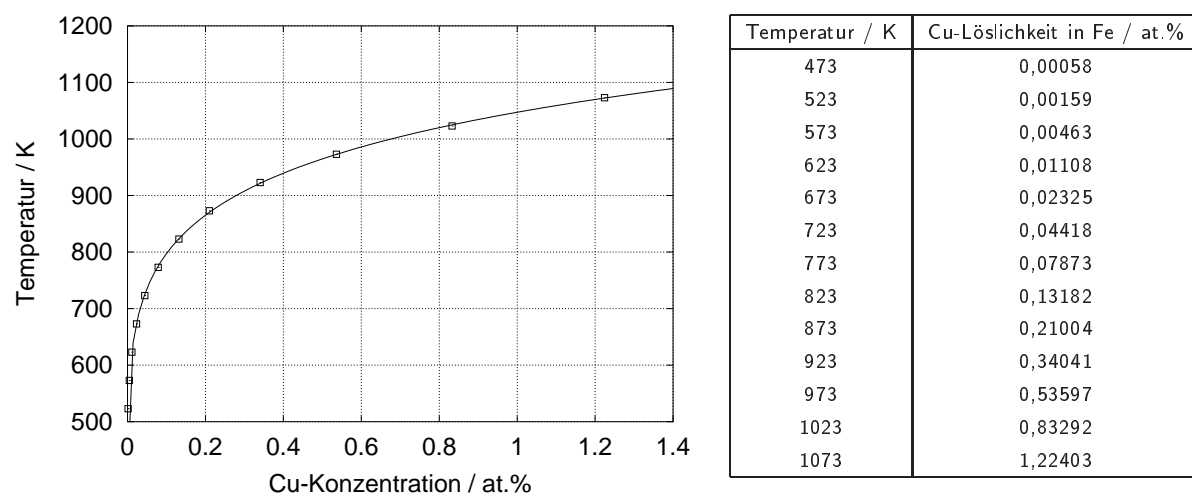


Abbildung 9: Ausschnitt aus dem Eisen-Kupfer-Phasendiagramm, berechnet von Ziegler [25] mit dem Programm Thermo-Calc [26]. Die Kurve entspricht der Löslichkeitsgrenze von Kupfer in Eisen.

Die Löslichkeit von Kupfer in α -Eisen ist gering, sie beträgt 0,02 at.% bei $T = 673$ K, 0,53 at.% bei $T = 973$ K, und erreicht ein Maximum von 1,8 at.% bei $T = 1123$ K. Die Löslichkeit von Nickel in α -Eisen beträgt ca. 6,0 at.% bei $T = 673$ K, ca. 2,5 at.% bei $T = 973$ K und nimmt mit steigender Temperatur weiter ab, bis sie bei 1183 K auf null gesunken ist. Die Löslichkeit von Mangan in α -Eisen beträgt ca. 3,5 at.% bei $T = 673$ K, ca. 2,5 at.% bei $T = 973$ K und sinkt auf null bei 1183 K, siehe hierzu Smithell [27].

4.5 Cu-Ausscheidungen in Fe

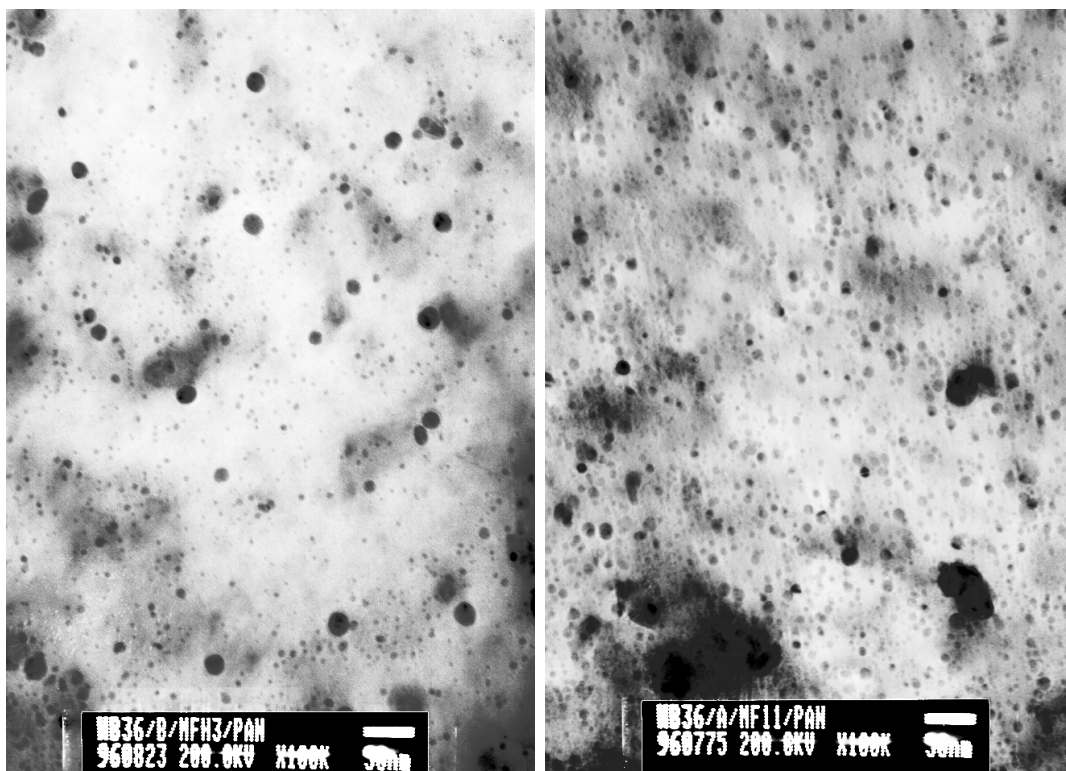
Reines Eisen besitzt bei Temperaturen unterhalb von 1183 K eine kubisch-raumzentrierte (bcc) Kristallstruktur, reines Kupfer eine kubisch-flächenzentrierte (fcc) Kristallstruktur. Über die Struktur der Kupferausscheidungen in der Eisenmatrix ist durch Untersuchungen von Othens et al. [28] und Pizzini et al. [29] bekannt, dass sie vom Ausscheidungsradius abhängig ist:

- Kleine Ausscheidungen mit Radien kleiner als ca. 2 nm sind kohärent und besitzen die kubisch raumzentrierte Kristallstruktur des Eisens [28], [29].
- Ausscheidungen mit Radien zwischen 2 nm und 9 nm weisen eine 9R-Struktur auf. Hierbei handelt es sich um eine verzerrte raumzentrierte Struktur mit Zwillingsbildungen [28].
- Für Ausscheidungen mit Radien größer als 9 nm entsteht eine 3R-Struktur, eine verzerrte flächenzentrierte Struktur, die bei weiter wachsendem Radius in die natürliche kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur des Kupfers übergeht [28].

Soisson et al. [5] veröffentlichten 1996 Monte-Carlo-Simulationen des Fe-Cu Systems, in denen die ersten Stadien der Bildung und des Wachstums von Cu-Ausscheidungen untersucht wurden. Die Hauptideen dieser Simulationen (Leerstellenmechanismus und direkter Monte-Carlo Algorithmus) liegen der vorliegenden Arbeit zugrunde. Ludwig et al. [30] entwickelten ein EAM (Embedded Atom Method)-Potential für Fe-Cu und konnten 1998 die Phasenstabilität der Cu-Ausscheidungen mit Molekulardynamik (MD)-Simulationen untersuchen. Ausscheidungen mit Radien kleiner als 2 nm blieben im relaxierten Zustand kohärent, wohingegen eine Ausscheidung mit einem Radius von 7,5 nm starke Umordnungen der Cu-Atome mit der Tendenz zu Zwillingsbildungen aufweist, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Othens und Pizzini. Nedelcu et al. [31] konnten 2000 mit MD-Simulationen den kritischen Winkel zwischen den beiden Versetzungsarmen einer Stufenversetzung, die eine Cu-Ausscheidung durchläuft, bestimmen. Schmauder, Uhlmann et al. [32] veröffentlichten 2002 die Ergebnisse von experimentellen und numerischen Untersuchungen an zwei Werkstoffzuständen des Stahls 15NiCuMoNb5. Sie zeigten, dass die Kupferausscheidungen eine Spannungserhöhung von ca. 100 MPa und einen signifikant verringerten Risswiderstand im gealterten Zustand verursachen. Die Arbeitsgruppe um Odette untersuchte 1998 mit statischen Lattice-Monte-Carlo (LMC)-Methoden Fe-Cu-Ni-Mn-Si-Stähle und fand Hinweise auf die Existenz von kupferreichen als auch von manganreichen Ausscheidungen bei Temperaturen unterhalb 573 K [33], [34]. Einige Ergebnisse aus der vorliegenden Arbeit bezüglich der Ostwald-Reifung von Cu-Ausscheidungen und der dadurch verursachten Spannungserhöhung (Materialverfestigung) wurden zwischen 2000 und 2003 veröffentlicht, siehe hierzu [35], [36], [37], [38], [39] und [40]. Kizler et al. [41] konnten 2004 mit MD-Simulationen die Bewegung von Versetzungen durch ein Hindernisfeld von Ausscheidungen simulieren. Hierbei konnten aufbauend auf die vorliegende Arbeit die Radienverteilung, die Abstandsverteilung und die chemische Inhomogenität der Ausscheidungen berücksichtigt werden.

4.5.1 TEM-Untersuchungen

Abbildung 10 zeigt zwei typische Transmissionselektronenmikroskopie(TEM)-Aufnahmen der Kupferausscheidungen im Werkstoff 15NiCuMoNb5 in einem definierten Ausgangszustand sowie in einem thermisch gealterten Zustand. Die Kupferausscheidungen im Ferrit sind hierbei als kleine dunkle Scheiben erkennbar. Im thermisch gealterten Zustand war der Werkstoff für die Dauer von 57000 Stunden einer Temperatur von 613 K ausgesetzt. Anhand der TEM-Aufnahmen ist klar zu erkennen, dass die Anzahl von 'kleinen' Ausscheidungen im thermisch gealterten Zustand im Vergleich mit dem Ausgangszustand deutlich erhöht ist, während sich der mittlere Abstand zwischen zwei benachbarten Ausscheidungen deutlich verringert. Bei der Auswertung der TEM-Aufnahmen ist zu beachten, dass Kupferausscheidungen mit Radien kleiner als 2 nm mit der verwendeten Methode nicht mehr sicher erfasst werden, so dass in der Realität noch eine beträchtliche Anzahl sehr kleiner Ausscheidungen mit Radien kleiner als 2 nm vorliegen kann. Da Ausscheidungen Hindernisse für sich bewegende Versetzungen sind, führt die erhöhte Zahl von Ausscheidungen zu einer Materialverfestigung (Versprödung).



a) Ausgangszustand

b) Thermisch gealterter Zustand

Abbildung 10: TEM-Aufnahmen der Kupferausscheidungen im Stahl 15NiCuMoNb5 in a) einem definierten Ausgangszustand und b) in einem thermisch gealterten Zustand (57000 h, 613 K), nach Pan [42] und Schick [43]. Die Kupferausscheidungen sind als kleine dunkle Scheiben erkennbar (— 50 nm).

4.5.2 SANS-Untersuchungen

Vor Kurzem wurden diese Kupferausscheidungen von Willer et al. [3] an mehreren Proben des Werkstoffs 15NiCuMoNb5 in einem definierten Ausgangszustand sowie in einem thermisch gealterten Zustand mittels Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS = Small Angle Neutron Scattering) analysiert. Der Stahl 15NiCuMoNb5 ist mit ca. 0,6 at.% Kupfer legiert. Im Ausgangszustand der Probe E59 des Werkstoffs zeigten die SANS-Messungen Kupferausscheidungen mit einem Maximum in der Radienverteilung bei $R = 2,79$ nm, wobei noch ca. 0,3 at.% Kupfer in der Eisenmatrix gelöst sind, siehe hierzu die Verteilung V2 in Abbildung 11. Weiterhin wurde im Ausgangszustand ein Maximum bei $R = 1,05$ nm gefunden (Verteilung V1), das aber aufgrund des minimalen Volumenanteils f völlig vernachlässigt werden kann.

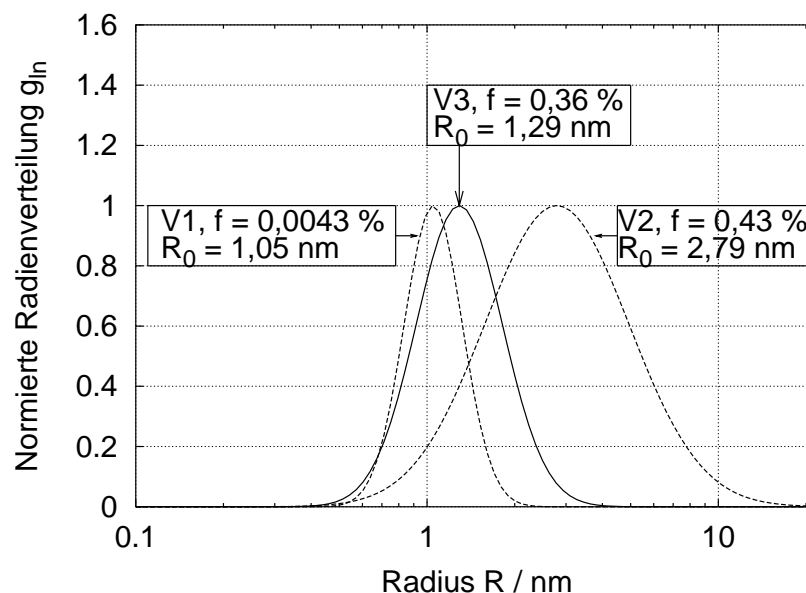


Abbildung 11: Die mit SANS-Messungen bestimmten Radienverteilungen der Probe E59 des Stahls 15NiCuMoNb5, nach Willer et al. [3]: Die Verteilungen V1 und V2 entsprechen dem Ausgangszustand des Stahls. Im thermisch gealterten Zustand wurde zusätzlich zu V1 und V2 die Radienverteilung V3 von neu gebildeten Ausscheidungen gefunden.

Im thermisch gealterten Zustand (z. B. 57000 h, 623 K) wurde zusätzlich zu der Radienverteilung des Ausgangszustandes eine Radienverteilung von neu gebildeten Ausscheidungen mit einem Maximum bei $R = 1,29$ nm gefunden, wobei fast kein Kupfer in der Eisenmatrix gelöst ist. Aus den 0,3 at.% Kupfer, die im Ausgangszustand noch in der Matrix gelöst waren, haben sich also Ausscheidungen gebildet. Weiterhin ergaben sich bei der Auswertung der SANS-Daten Hinweise, dass die Ausscheidungen nicht nur aus reinem Kupfer bestehen, sondern auch weitere Legierungselemente beteiligt sind. Bei der Auswertung der SANS-Untersuchungen wurden für die jeweiligen Radienverteilungsfunktionen logarithmische Normalverteilungen angenom-

men. In Abbildung 11 sind die Ergebnisse der SANS-Messungen an der Probe E59 als auf den Maximalwert eins normierte Radienverteilungen dargestellt:

$$g_{\ln}(R) = \exp \left\{ - \left(\frac{\ln(R/R_0)}{\sqrt{2}\beta} \right)^2 \right\} \quad (130)$$

Hierbei ist R_0 die Position des Maximums, β beschreibt die Breite der Verteilung, $\langle R \rangle$ und σ sind Zentralwert (Schwerpunkt) und Standardabweichung der Verteilung und f ist der in der jeweiligen Verteilung enthaltene Volumenanteil.

Probe	Verteilung	R_0 / nm	β	$\langle R \rangle$ / nm	σ / nm	f
E 59 EG	V1	1,05	0,23	1,14	0,26	0,0043
E 59 EG	V2	2,79	0,57	4,59	2,88	0,4310
E 59 B	V3	1,29	0,34	1,54	0,54	0,3600

Tabelle 3: Parameter der logarithmischen Normalverteilungen, aus Willer et al. [3].

Entsprechend der hohen Anzahl neu gebildeter Ausscheidungen im thermisch gealterten Zustand ist der mittlere Abstand zwischen zwei benachbarten Ausscheidungen drastisch reduziert. Zusammenfassend kann die thermische Alterung aufgrund einer sekundären Ausscheidung von Kupfer folgendermaßen verstanden werden: Ausscheidungen stellen Hindernisse für sich bewegende Versetzungen dar und die Versetzungsbewegung wird durch die neu gebildeten kleinen Ausscheidungen stark behindert. Die Duktilität des Werkstoffs wird reduziert, weil im thermisch gealterten Zustand eine erhöhte Anzahl an Ausscheidungen vorhanden ist und daher auch der mittlere Abstand zwischen zwei benachbarten Ausscheidungen deutlich verringert ist. Als Folge hiervon ist makroskopisch betrachtet eine durch die Ausscheidungen verursachte Materialverfestigung feststellbar. Kohler et al. [44] veröffentlichten 2005 unter Verwendung von EAM-Potenzialen für die Elemente Fe, Cu und Ni Molekulardynamik (MD) - Simulationen, in denen die Bewegung einer Stufenversetzung durch eine unendliche Reihe von Ausscheidungen für verschiedene chemische Zusammensetzungen und geometrische Formen der Ausscheidungen simuliert wurde. Insbesondere konnten hierbei die kritischen Schubspannungen für die Ablösung der Versetzungen von den Ausscheidungen berechnet werden. Diese Ergebnisse zeigen, dass mittels atomistischer Simulationen ein tiefgehendes Verständnis der durch Ausscheidungen verursachten Materialverfestigung erreicht werden kann. Nach Fine et al. [45] wird die Verfestigung hauptsächlich durch die Änderung der Energie des Kerns einer Schraubenversetzung beim Durchgang durch eine Cu-Ausscheidung verursacht. Der Beitrag zur Verfestigung aufgrund der Gitterfehlpassung zwischen einer bcc-Cu-Ausscheidung und der umgebenden Fe-Matrix ist dagegen klein [45]. Der Beitrag der Modulhärtung aufgrund der unterschiedlichen Schubmoduln von Fe und Cu als auch der Beitrag der chemischen Härtung aufgrund der geänderten chemischen Bindungen, wenn viele Versetzungen auf verschiedenen Gleitebenen eine Cu-Ausscheidung scheren, ist sehr klein und nicht signifikant [45].

4.6 Materialdaten und Simulationsparameter

In Tabelle 4 sind Materialdaten von Fe, Cu, Ni und Mn zusammengestellt, die als Eingangsdaten zur Berechnung der interatomaren Wechselwirkungsenergien, der Aktivierungsenergien und der Leerstellenkonzentration verwendet wurden. Die Bindungsenergien von Cu, Ni und Mn sind gleich der Bindungsenergie von Fe gesetzt, hiermit wird bzgl. der Parameter a_{XY}^* ein symmetrisches Modell verwendet. In Landolt-Börnstein [24] sind in dem relevanten Temperaturbereich zwischen 573 K und 973 K stark streuende Diffusionsdaten angegeben. Daher wird teilweise auf bei höheren Temperaturen gemessene Werte zurückgegriffen.

Gitterkonstante in bcc Fe	a	0,287 nm	[46]
Anzahl erste Nachbarn	z_1	8	
Anzahl zweite Nachbarn	z_2	6	
Boltzmann-Konstante	k	$1,380651 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} =$ $8,617343 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$	[21]
Bindungsenergie Fe	$E_{coh,Fe}$	4,28 eV	[46]
Bindungsenergie Cu (in Fe)	$E_{coh,Cu}$	4,28 eV	gleich wie für Fe
Bindungsenergie Ni (in Fe)	$E_{coh,Ni}$	4,28 eV	gleich wie für Fe
Bindungsenergie Mn (in Fe)	$E_{coh,Mn}$	4,28 eV	gleich wie für Fe
Leerstellenbildungsenergie Fe	$E_{V,Fe}^F$	1,60 eV	[23], [24]
Leerstellenbildungsenergie Cu	$E_{V,Cu}^F$	1,60 eV	gleich wie für Fe
Leerstellenbildungsenergie Ni	$E_{V,Ni}^F$	1,60 eV	gleich wie für Fe
Leerstellenbildungsenergie Mn	$E_{V,Mn}^F$	1,60 eV	gleich wie für Fe
Migrationsenergie Fe	$E_{V,Fe}^M$	0,90 eV (1041-1184 K)	berechnet mit [8], [47]
	$E_{V,Fe}^M$	1,20 eV (773 K)	berechnet mit [24]
Migrationsenergie Cu (in Fe)	$E_{V,Cu}^M$	0,90 eV (573-723 K)	berechnet mit [43]
Migrationsenergie Ni (in Fe)	$E_{V,Ni}^M$	0,90 eV (873-953 K)	berechnet mit [24]
Migrationsenergie Mn (in Fe)	$E_{V,Mn}^M$	0,90 eV (973-1033 K)	berechnet mit [24]
Mischungsenergie FeCu	ω_{FeCu}	-0,49 eV (-0.51 eV)	berechnet mit [33]
Mischungsenergie FeNi	ω_{FeNi}	-0,02 eV	berechnet mit [33]
Mischungsenergie FeMn	ω_{FeMn}	-0,17 eV	berechnet mit [33]
Mischungsenergie CuNi	ω_{CuNi}	-0,05 eV	berechnet mit [33]
Mischungsenergie CuMn	ω_{CuMn}	+0,00 eV	berechnet mit [33]
Mischungsenergie NiMn	ω_{NiMn}	+0,32 eV	berechnet mit [33]
Diffusionskonstante Fe	$D_{0,Fe}$	$2,01 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$	[24]
Diffusionskonstante Cu	$D_{0,Cu}$	$2,16 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$	berechnet mit [43]
Diffusionskonstante Ni	$D_{0,Ni}$	$1,40 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$	[24]
Diffusionskonstante Mn	$D_{0,Mn}$	$1,49 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$	[24]

Tabelle 4: Materialdaten für das System Fe-Cu-Ni-Mn

5 Simulationsergebnisse für binäre Systeme

5.1 Kinetik und Mechanismen der Ausscheidungsbildung

Bei einer ersten Simulation wurde ein kubisch-raumzentriertes Kristallgitter mit einer Kantenlänge von 32 Gitterkonstanten, dies entspricht ca. 9,2 nm, und periodischen Randbedingungen verwendet. Das Gitter besteht aus $2 \cdot 32^3 = 65536$ Gitterplätzen, die mit 64480 A-Atomen (99 %), 655 B-Atomen (1 %) sowie einer Leerstelle besetzt sind. Die Temperatur wurde während der gesamten Simulation konstant auf 673 K gehalten, die benutzten Daten und Simulationsparameter sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengestellt.

$E_{coh,A}$	4,28 eV
$E_{coh,B}$	4,28 eV
ω_{AB}	-0,49 eV
$E_{V,A}^F$	1,60 eV
$E_{V,B}^F$	1,60 eV
$E_{V,A}^M$	0,90 eV
$E_{V,B}^M$	0,90 eV
a	0,287 nm
$D_{0,A}$	$2,01 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$
$D_{0,B}$	$2,16 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$

Tabelle 5: Verwendete Daten

$\epsilon_{AA}^{(1)}$	-0,778 eV	$\epsilon_{AA}^{(2)}$	-0,389 eV
$\epsilon_{BB}^{(1)}$	-0,778 eV	$\epsilon_{BB}^{(2)}$	-0,389 eV
$\epsilon_{AB}^{(1)}$	-0,734 eV	$\epsilon_{AB}^{(2)}$	-0,367 eV
$\epsilon_{AV}^{(1)}$	-0,335 eV		
$\epsilon_{BV}^{(1)}$	-0,335 eV		
$E_{Sp,A}$	-9,557 eV		
$E_{Sp,B}$	-9,121 eV		
ν_A	$8,70 \cdot 10^{12} \text{ 1/s}$		
ν_B	$8,70 \cdot 10^{12} \text{ 1/s}$		

Tabelle 6: Simulationsparameter

Zu Beginn der Simulation sind die A (= Fe)- und B (= Cu)-Atome in einer statistisch zufälligen Anordnung auf die Gitterplätze verteilt. Nach jeweils $1 \cdot 10^8$ Leerstellensprüngen (= Monte-Carlo-Schritten = MCS) wurden die Koordinaten der B-Atome ausgegeben. Das Ziel bei diesen Simulationen besteht in einer Untersuchung der Mechanismen und der Kinetik der Ausscheidungsbildung. Diese Simulation und die folgenden zeigen, dass die Bildung und das Wachstum von Ausscheidungen ein komplizierter Vorgang ist, der sich jedoch aus mehreren beobachteten Einzelprozessen aufbauen lässt:

- Diffundierende B-Atome bilden spontan einen Ausscheidungskeim, bestehend aus wenigen Atomen. Ein solchen Keim kann wieder zerfallen oder weiter wachsen.
- In der Matrix gelöste B-Atome wandern an eine bereits existierende Ausscheidung (Anlagerung, Kondensation).
- B-Atome lösen sich von einer existierenden Ausscheidung und wandern in die Matrix (Wiederauflösung, Verdampfung).
- Eine existierende Ausscheidungen kann als ein ganzes Objekt durch den Kristall wandern.

- Koagulation von Ausscheidungen: Zwei Ausscheidungen treffen sich und bilden eine größere Ausscheidung.

In welchem Maße diese Prozesse in den Simulationen stattfinden ist stark von den verwendeten Simulationsparametern (Energien, Temperaturen, Konzentrationen) abhängig. Bei der in den Abbildungen 12 und 13 gezeigten Simulation ist die Kinetik der Ausscheidungsbildung vorwiegend diffusionsgesteuert. Dies bedeutet, dass der Austausch von Atomen von einer bestehenden Ausscheidung zu einer anderen hauptsächlich durch Diffusion der B-Atome durch die Matrix erfolgt. Die A-Atome sind transparent und alle B-Atome sind als kleine Kugeln dargestellt. Beginnend mit einer zufälligen Verteilung der A- und B-Atome auf dem Kristallgitter bilden sich zunächst viele kleine Ausscheidungskeime, von denen sich die meisten wieder auflösen und einige wenige weiter wachsen. Eine bestehende Ausscheidung kann sowohl B-Atome aus der Matrix aufnehmen als auch an die Matrix wieder abgeben. Sie kann sich daher sowohl als Senke als auch als Quelle für die B-Atome verhalten. Im gesamten Verlauf der Simulation wird beobachtet, dass große Ausscheidungen weiter wachsen, während kleine Ausscheidungen sich auflösen, bis am Ende der Simulation nur noch eine einzige Ausscheidung vorhanden ist. Insbesondere gibt es keine ungestörte Keimbildungsperiode, sondern die ersten gebildeten Ausscheidungen konkurrieren sogleich ihrer Größe nach, obwohl die Matrix noch weit übersättigt ist; der Mechanismus der Ostwald-Reifung (vgl. auch S. 58 - 71) setzt schon mit den ersten gebildeten Teilchen ein. Diese Simulation verdeutlicht in einem sehr kleinen Simulationsvolumen den gesamten Vorgang der Ausscheidungsbildung.

Die klassische Beschreibung der Ausscheidungsbildung ist unterteilt in die drei Phasen Keimbildung, Wachstum, Vergrößerung (Ostwald-Reifung), wobei für jede Phase eigene Theorien und Modelle entwickelt wurden, siehe beispielsweise Haasen [18]. Die hier vorgestellte atomare Beschreibung der Ausscheidungsbildung kommt ohne diese Unterteilung aus. Alle Information, die die Simulation über das System kennt, ist in den Sprungraten für verschiedene lokale Atomanordnungen enthalten. Es ist ein selbstorganisierendes System, wobei die Minimierung der freien Enthalpie die treibende Kraft der Entmischung ist.

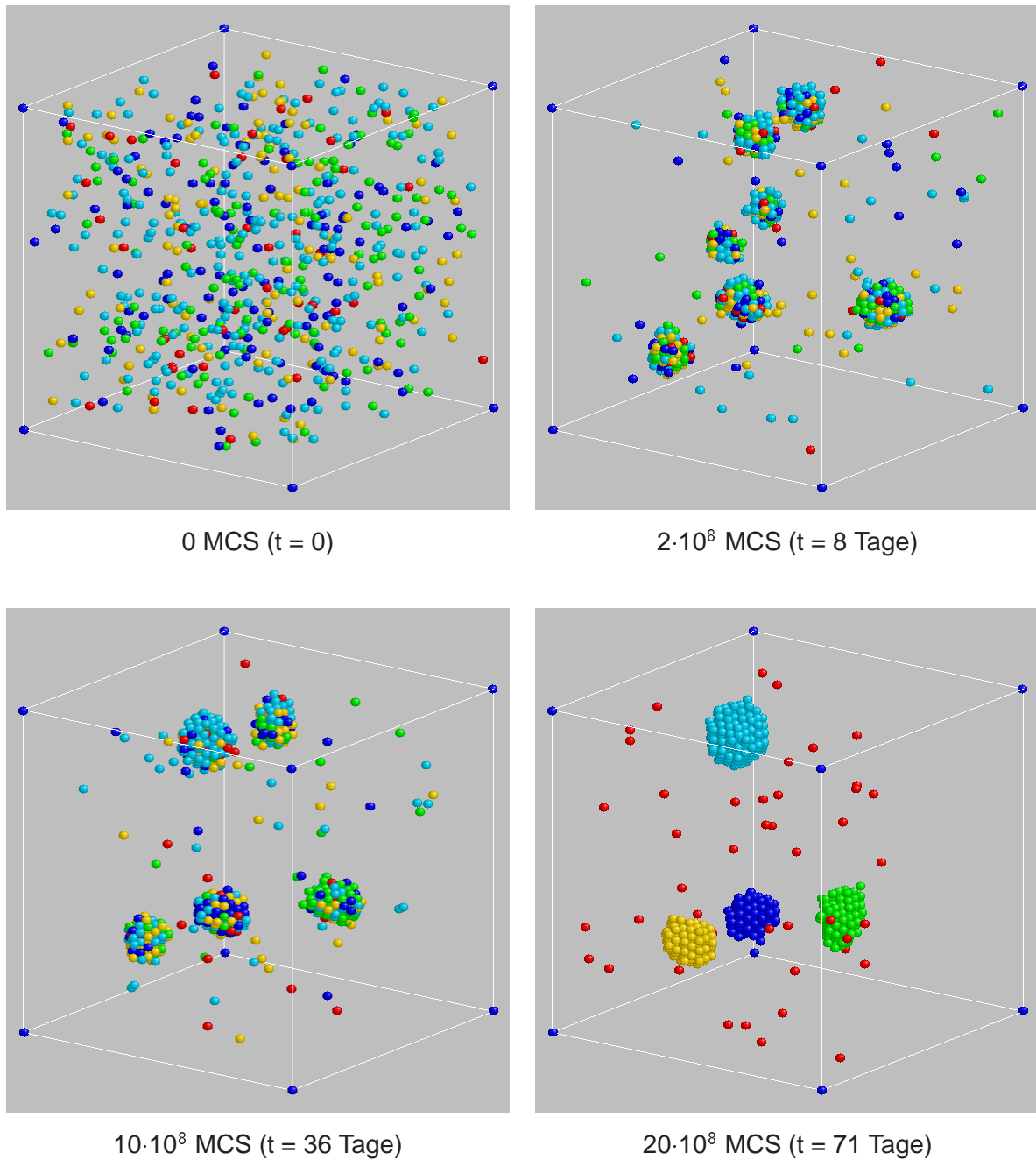


Abbildung 12: Vier Zustände des Systems für $T = 673$ K nach 0 , $2 \cdot 10^8$, $10 \cdot 10^8$ und $20 \cdot 10^8$ Monte-Carlo-Schritten (MCS). Aus den anfangs statistisch zufällig auf das Kristallgitter verteilten B-Atomen sind nach $20 \cdot 10^8$ MCS vier Ausscheidungen entstanden, die farblich verschieden markiert wurden; in der Matrix gelöste B-Atome sind rot markiert. Ausgehend von diesem Zustand kann die Kinetik der Ausscheidungsbildung zurückverfolgt werden. So ist z. B. die gelbe Ausscheidung aus den gelben Atomen in früheren Zuständen des Systems entstanden.

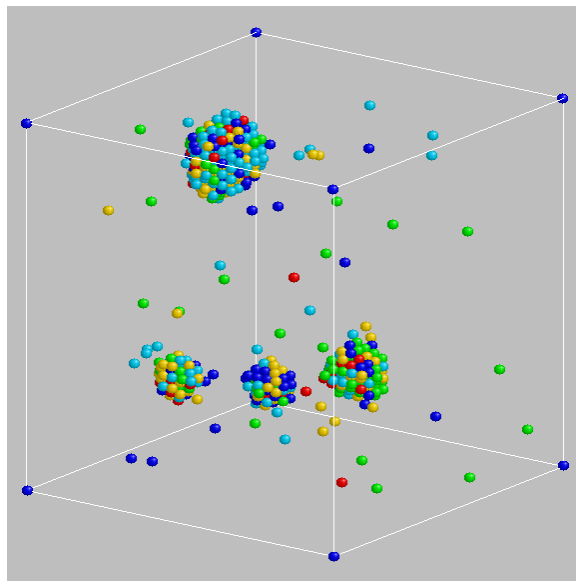
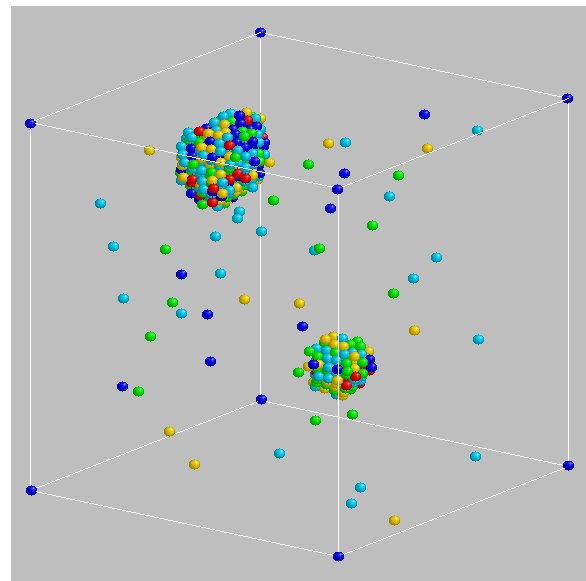
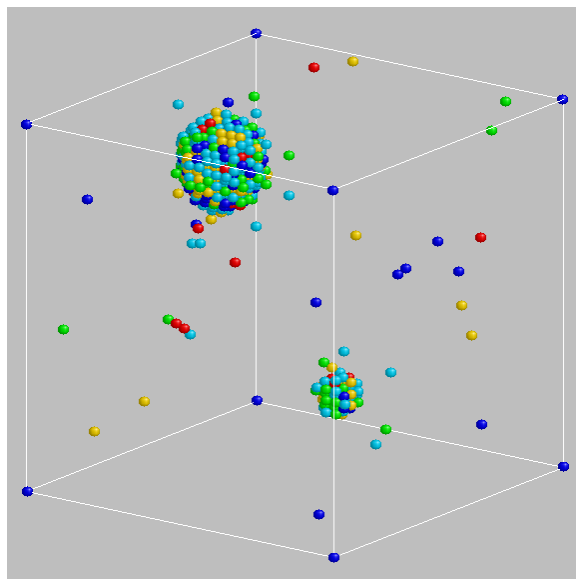
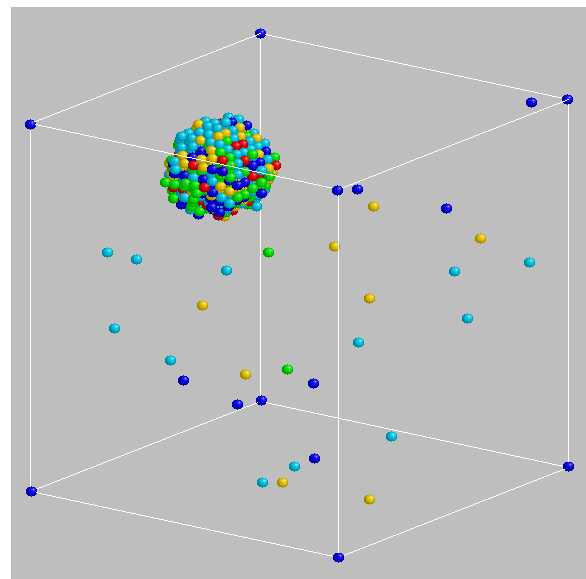
 $30 \cdot 10^8$ MCS (t = 106 Tage) $40 \cdot 10^8$ MCS (t = 141 Tage) $50 \cdot 10^8$ MCS (t = 176 Tage) $56 \cdot 10^8$ MCS (t = 197 Tage)

Abbildung 13: Vier Zustände des Systems für $T = 673$ K nach $30 \cdot 10^8$, $40 \cdot 10^8$, $50 \cdot 10^8$ und $56 \cdot 10^8$ MCS. Ausgehend von den vier farblich verschieden markierten Ausscheidungen nach $20 \cdot 10^8$ MCS kann die weitere Entwicklung des Ausscheidungswachstums beobachtet werden. Nach $40 \cdot 10^8$ MCS sind noch zwei Ausscheidungen vorhanden, nach $56 \cdot 10^8$ MCS existiert nur noch eine einzige 'große' Ausscheidung.

5.2 Energieminimierung, JMA-Gesetz und Morphologie der Ausscheidungen

Das Kristallgitter besteht nun aus $2 \cdot 64^3 = 524288$ Gitterplätzen, die mit 519044 A-Atomen (99 %), 5243 B-Atomen (1 %) sowie einer Leerstelle besetzt sind. Die Kantenlänge des Simulationsvolumens beträgt 64 Gitterkonstanten, dies entspricht ca. 18,4 nm. Es wurde eine konstante Temperatur von 623 K verwendet, und die benutzten Daten und Simulationsparameter sind in den Tabellen 7 und 8 zusammengefasst.

$E_{coh,A}$	4,28 eV
$E_{coh,B}$	4,28 eV
ω_{AB}	-0,49 eV
$E_{V,A}^F$	1,60 eV
$E_{V,B}^F$	1,60 eV
$E_{V,A}^M$	0,90 eV
$E_{V,B}^M$	0,90 eV
a	0,287 nm
$D_{0,A}$	$2,01 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$
$D_{0,B}$	$2,16 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$

Tabelle 7: Verwendete Daten

$\epsilon_{AA}^{(1)}$	-0,778 eV	$\epsilon_{AA}^{(2)}$	-0,389 eV
$\epsilon_{BB}^{(1)}$	-0,778 eV	$\epsilon_{BB}^{(2)}$	-0,389 eV
$\epsilon_{AB}^{(1)}$	-0,734 eV	$\epsilon_{AB}^{(2)}$	-0,367 eV
$\epsilon_{AV}^{(1)}$	-0,335 eV		
$\epsilon_{BV}^{(1)}$	-0,335 eV		
$E_{Sp,A}$	-9,557 eV		
$E_{Sp,B}$	-9,121 eV		
ν_A	$8,70 \cdot 10^{12} \text{ 1/s}$		
ν_B	$8,70 \cdot 10^{12} \text{ 1/s}$		

Tabelle 8: Simulationsparameter

Wiederum ausgehend von einer zufälligen Anfangsverteilung der B-Atome im Kristallgitter bilden sich zunächst während der ersten 10^8 Monte-Carlo Schritte (MCS) viele kleine Ausscheidungen mit einer sehr unregelmäßigen Form. Aus einer atomistischen Sichtweise lautet die Bedingung für eine Energieminimierung bei kleinen Temperaturen, die Anzahl der AB-Bindungen zu minimieren, da die Mischungsenergie ein negatives Vorzeichen besitzt. Dieses ist gleichbedeutend mit einer Maximierung der Anzahl von BB-Bindungen. Dies führt auf einem Kristallgitter mit diskretisierten Gitterpositionen und definierten Kristallebenen zur Ausbildung von nahezu polyederförmigen Ausscheidungen, die mit wachsender Größe immer regelmäßiger, kugelhähnliche Formen annehmen. Aus einer kontinuumsmechanischen Sichtweise ist die energetisch günstigste Form einer Ausscheidung eine Kugel, da hierbei das Verhältnis Oberfläche/Volumen minimiert wird. Einer polyederförmigen Ausscheidung kann als 'Radius' der Radius derjenigen Kugel zugeordnet werden, die das selbe Volumen wie die Ausscheidung besitzt.

Im Verlauf der Simulation wachsen große Ausscheidungen auf Kosten der kleineren, wobei die Anzahl der Ausscheidungen stark abnimmt. Nach 10^8 Monte-Carlo Schritten sind 97 Ausscheidungen mit einem mittleren Radius von 1,76 Gitterkonstanten (= 0,50 nm) vorhanden.

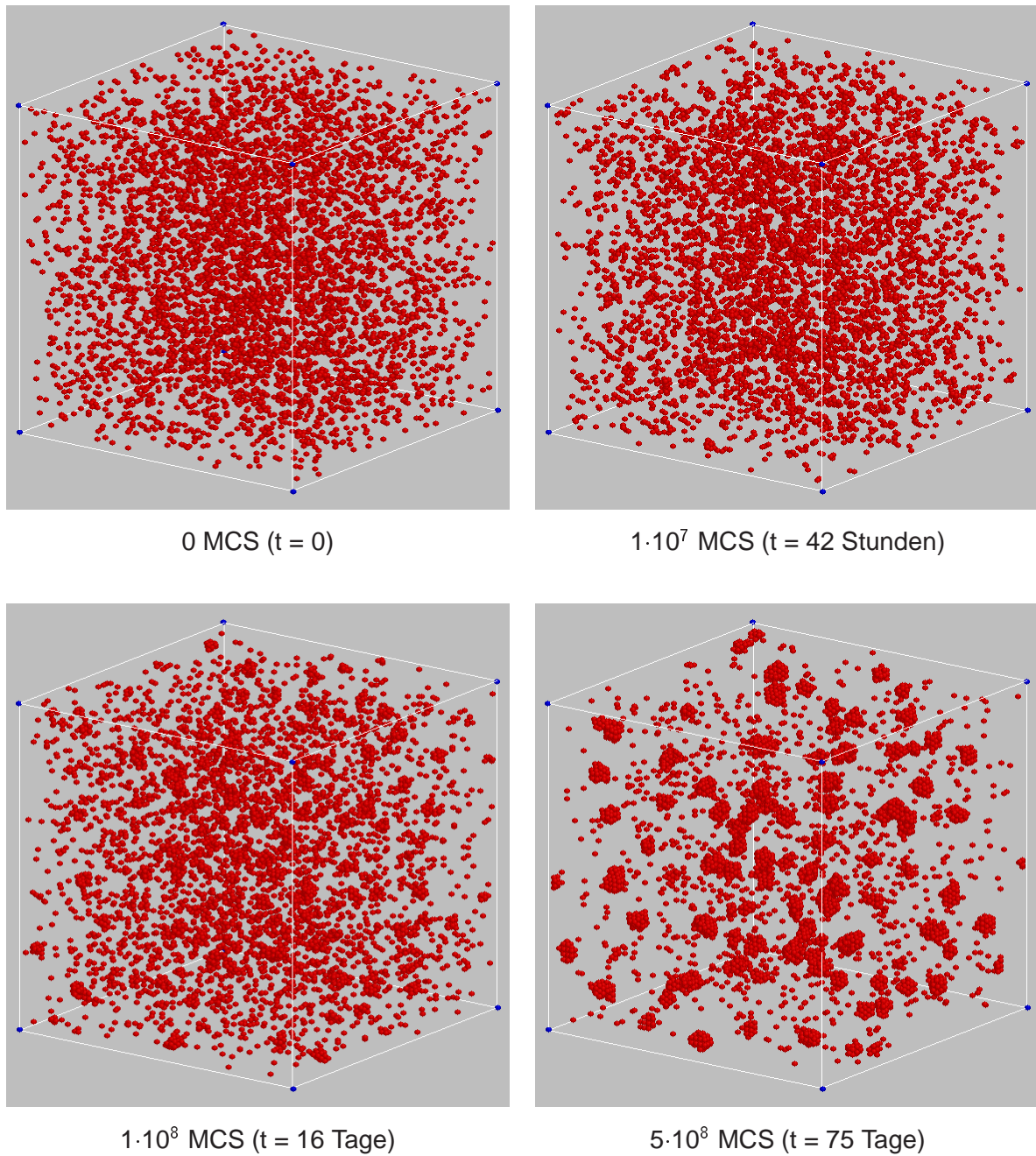
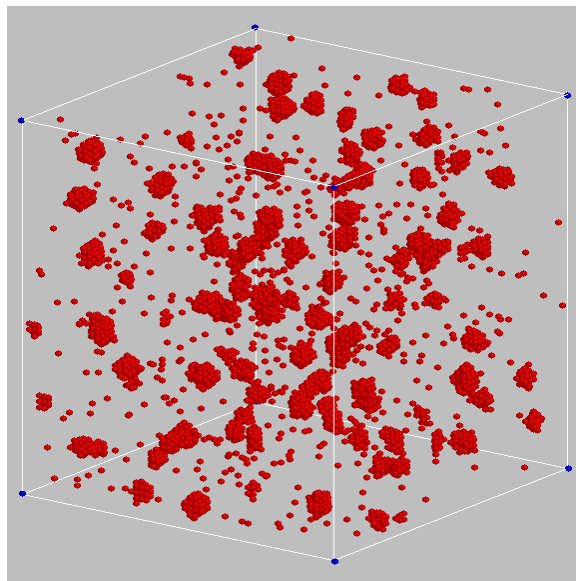
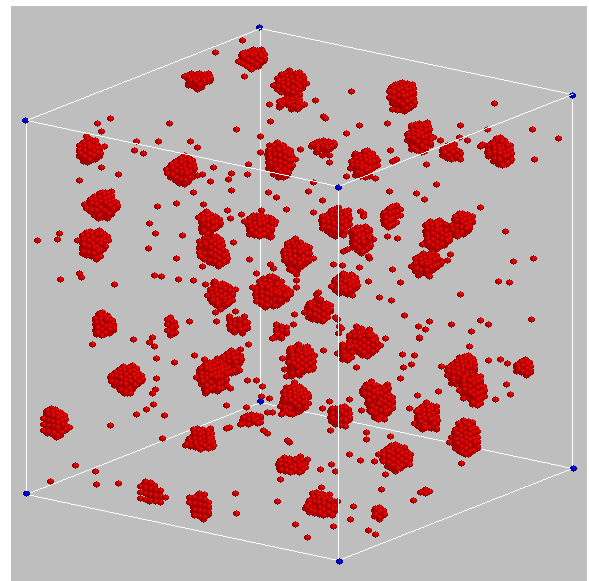


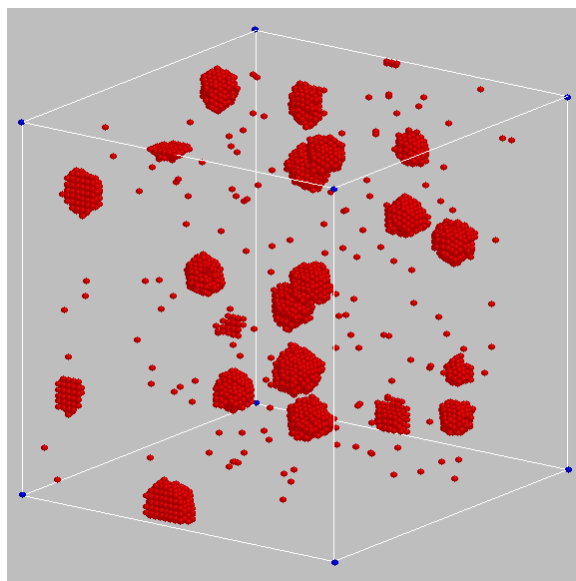
Abbildung 14: Vier Zustände des Systems für $T = 623$ K nach 0 , $1 \cdot 10^7$, $1 \cdot 10^8$ und $5 \cdot 10^8$ Monte-Carlo-Schritten (MCS). Die anfangs zufällig auf das Kristallgitter verteilten B-Atome bilden zunächst viele kleine Ausscheidungen mit einer unregelmäßigen Form. Nach $5 \cdot 10^8$ Monte-Carlo-Schritten haben sich 65 Ausscheidungen mit einem mittleren Radius von 2,04 Gitterkonstanten (= 0,58 nm) gebildet.



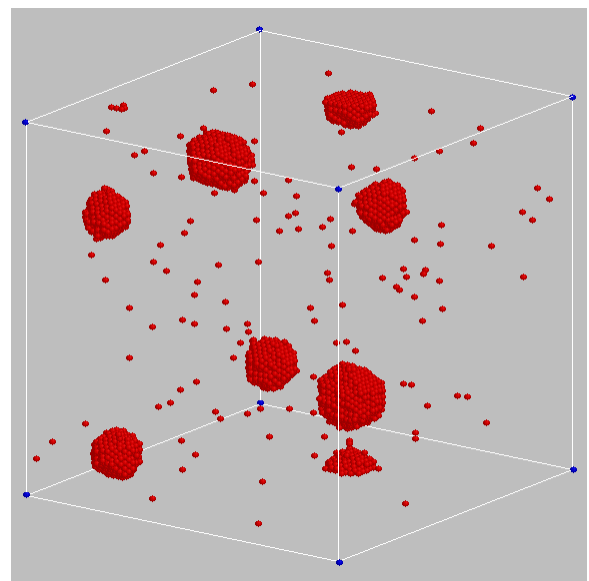
$1 \cdot 10^9$ MCS (t = 142 Tage)



$1 \cdot 10^{10}$ MCS (t = 3,5 Jahre)



$1 \cdot 10^{11}$ MCS (t = 33 Jahre)



$3 \cdot 10^{11}$ MCS (t = 99 Jahre)

Abbildung 15: Vier Zustände des Systems für $T = 623$ K nach $1 \cdot 10^9$, $1 \cdot 10^{10}$, $1 \cdot 10^{11}$ und $3 \cdot 10^{11}$ Monte-Carlo-Schritten (MCS). Aus einer anfänglich zufälligen Verteilung der B-Atome haben sich nach $3 \cdot 10^{11}$ Monte-Carlo-Schritten sieben Ausscheidungen mit facettierten Oberflächen in den $\{110\}$ - und $\{100\}$ -Ebenen und einem mittleren Radius von 4,37 Gitterkonstanten (= 1,25 nm) gebildet.

Schon nach $1 \cdot 10^{10}$ Monte-Carlo-Schritten existieren nur noch 49 Ausscheidungen mit einem mittleren Radius von 2,24 Gitterkonstanten (= 0,64 nm). Im weiteren Verlauf der Simulation existieren nach $1 \cdot 10^{11}$ Monte-Carlo-Schritten noch 16 Ausscheidungen mit einem mittleren Radius von 3,30 Gitterkonstanten (= 0,95 nm), bis nach $3 \cdot 10^{11}$ Monte-Carlo-Schritten nur noch 7 Ausscheidungen mit einem mittleren Radius von 4,37 Gitterkonstanten (= 1,25 nm) vorhanden sind.

Die Energie des Systems in einem stabilen Zustand, d. h. es findet gerade kein Leerstellensprung statt, kann berechnet werden, indem über alle atomaren Bindungsenergien summiert wird. Mit Berücksichtigung der Bindungen zu den ersten und zweiten Nachbarn ist die Energie des Systems bei einer gegebenen Konfiguration nach Gleichung (26):

$$E = N_{AA}^{(1)}\epsilon_{AA}^{(1)} + N_{BB}^{(1)}\epsilon_{BB}^{(1)} + N_{AB}^{(1)}\epsilon_{AB}^{(1)} + N_{AA}^{(2)}\epsilon_{AA}^{(2)} + N_{BB}^{(2)}\epsilon_{BB}^{(2)} + N_{AB}^{(2)}\epsilon_{AB}^{(2)} + N_{AV}^{(1)}\epsilon_{AV}^{(1)} + N_{BV}^{(1)}\epsilon_{BV}^{(1)} \quad (131)$$

Hierbei sind $N_{XY}^{(1)}$, $(X, Y) \in \{A, B\}$ die Anzahl aller XY-Bindungen zu den ersten Nachbarn, $N_{XY}^{(2)}$, $(X, Y) \in \{A, B\}$ die Anzahl aller XY-Bindungen zu den zweiten Nachbarn, und $N_{AV}^{(1)}$ und $N_{BV}^{(1)}$ die Anzahl der 'Bindungen' der Leerstelle mit einem A- bzw. B-Atom. Bei dieser Simulation beträgt die Leerstellenkonzentration $c_{V, \text{sim}} = 1/524288$. Weiterhin gilt $\epsilon_{AV}^{(1)} = \epsilon_{BV}^{(1)}$. Somit kann der Beitrag der 'Leerstellenbindungen' zur Energie des Systems völlig vernachlässigt werden, und es gilt:

$$E = N_{AA}^{(1)}\epsilon_{AA}^{(1)} + N_{BB}^{(1)}\epsilon_{BB}^{(1)} + N_{AB}^{(1)}\epsilon_{AB}^{(1)} + N_{AA}^{(2)}\epsilon_{AA}^{(2)} + N_{BB}^{(2)}\epsilon_{BB}^{(2)} + N_{AB}^{(2)}\epsilon_{AB}^{(2)} \quad (132)$$

Diese Energie wurde während der Simulation an vielen verschiedenen Zuständen des Systems berechnet und ist in Abbildung 16 während der ersten 10^{10} Monte-Carlo-Schritte (= Leerstellensprünge) dargestellt. Mit den in dieser Simulation verwendeten Simulationsparametern bedeutet eine Energieminimierung, die Anzahl der AB-Bindungen zu reduzieren. Da die 5243 B-Atome zu Beginn der Simulation zufällig auf dem Kristallgitter verteilt sind, ist fast jedes B-Atom von acht A-Atomen (erste Nachbarn) und sechs A-Atomen (zweite Nachbarn) umgeben. Daher ist die Anzahl an AB-Bindungen im Anfangszustand der Simulation sehr hoch und wird in einer ersten Phase der Simulation sehr schnell durch das Zusammendiffundieren von B-Atomen, d. h. durch die Bildung von Ausscheidungen, verkleinert.

Zu Beginn der Simulation befindet sich das System in einem Nichtgleichgewichtszustand. Es ist bestrebt, seine freie Energie zu minimieren; dies ist gleichbedeutend mit der Bildung und dem Wachstum von Ausscheidungen, d. h. der Minimierung der Anzahl an AB-Bindungen. Der Gleichgewichtszustand ist erst dann erreicht, wenn nur noch eine einzige 'kugelförmige' Ausscheidung vorhanden ist. Eine weitere Energieminimierung ist dann nicht mehr möglich.

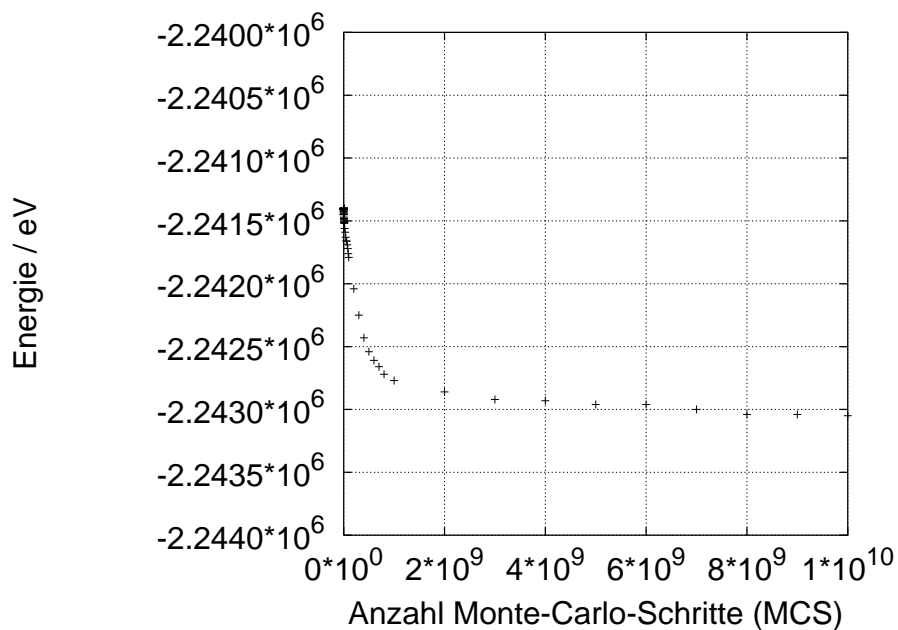


Abbildung 16: Die Energie E des Systems während der ersten 10^{10} Monte-Carlo-Schritte der Simulation. Die Energieminimierung verläuft anfänglich sehr schnell, danach konvergiert die Kurve langsam gegen das Energieminimum.

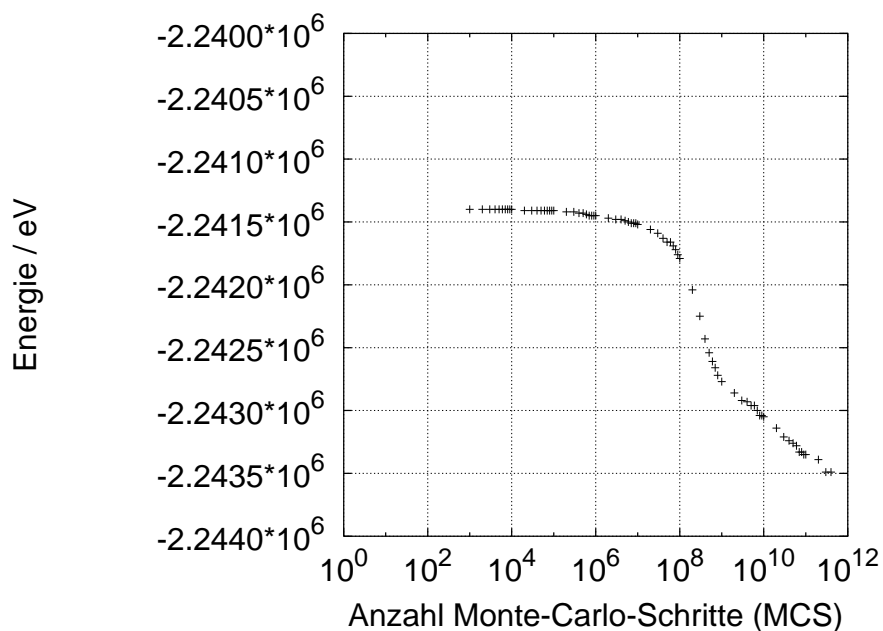


Abbildung 17: Die Energie E des Systems während $4 \cdot 10^{11}$ Monte-Carlo-Schritten der Simulation mit logarithmischer Skalierung der MCS-Achse. Gegen Ende der Simulation ist die Konvergenz gegen das Energieminimum sehr langsam.

Die Minimierung der Energie erfolgt während der ersten 10^9 Monte-Carlo-Schritte sehr schnell, danach konvergiert die Kurve langsam gegen das Energieminimum, siehe Abbildung 16. In Abbildung 17 ist die Energie während der gesamten Simulation in Abhängigkeit von der Anzahl an Monte-Carlo-Schritten (= Leerstellensprüngen) mit einer logarithmisch skalierten MCS-Achse dargestellt. Hierbei ist zu erkennen, dass schon nach den ersten 10^9 Monte-Carlo-Schritten eine deutliche Energieabsenkung eingetreten ist. Von hier an verläuft die weitere Energieabsenkung deutlich verlangsamt, was an dem Knick in der Kurve bei 10^9 MCS zu erkennen ist.

Während der Simulation konnten an vielen Zuständen des Systems die Anzahl von B-Atomen, die $n_{BB}^{(1)}$ BB-Bindungen zu ihren ersten Nachbarn besitzen, gezählt werden. Da in einem kubisch-raumzentrierten Kristallgitter 8 erste Nachbarn existieren, ist $n_{BB}^{(1)}$ eine natürliche Zahl im geschlossenen Intervall zwischen 0 und 8. $n_{BB}^{(1)} = 0$ bedeutet beispielsweise, dass das B-Atom von 8 A-Atomen umgeben ist, es ist also in der Matrix gelöst. $n_{BB}^{(1)} = 5$ bedeutet, dass das B-Atom 5 BB-Bindungen und 3 AB-Bindungen besitzt. $n_{BB}^{(1)} = 8$ bedeutet, dass das B-Atom 8 BB-Bindungen besitzt, es hat also ausschließlich B-Atome als erste Nachbarn und befindet sich daher vollständig innerhalb einer Ausscheidung. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Abbildung 18 dargestellt.

Im Anfangszustand der Simulation mit einer zufälligen Verteilung der B-Atome auf dem Kristallgitter gibt es 4810 B-Atome mit $n_{BB}^{(1)} = 0$, dieses sind gelöste Atome. Es gibt weiterhin 419 B-Atome mit $n_{BB}^{(1)} = 1$, 13 B-Atome mit $n_{BB}^{(1)} = 2$, und ein B-Atom mit $n_{BB}^{(1)} = 3$. Schon zu Beginn der Simulation sind also einige wenige sehr kleine Cluster, bestehend aus zwei oder drei B-Atomen (Dimere, Trimere) vorhanden.

Die Kurve für $n_{BB}^{(1)} = 0$ fällt während der Simulation stetig ab, wobei der stärkste Abfall im Bereich zwischen 10^6 MCS und 10^9 MCS zu verzeichnen ist. Danach verläuft sie fast horizontal und konvergiert gegen die Anzahl von B-Atomen, die bei $T = 623$ K nach dem Eisen-Kupfer-Phasendiagramm noch in der Matrix gelöst sein sollen.

Die Kurve für $n_{BB}^{(1)} = 8$ bleibt während der ersten 10^8 MCS annähernd bei null, um danach steil anzusteigen, bis nach $3 \cdot 10^{11}$ MCS ein Wert von 2797 erreicht ist. Am Ende der Simulation gibt es also 2797 B-Atome, die sich vollständig im Inneren einer Ausscheidung aufhalten.

Eine interessante Eigenschaft der Kurven für $n_{BB}^{(1)} = 1, 2, \dots, 7$ ist, dass sie im Verlauf der Simulation alle ein Maximum aufweisen. Je größer der Wert von $n_{BB}^{(1)}$, desto später tritt das Maximum in der Simulation auf. So gibt es beispielsweise bei 10^7 MCS ein Maximum für $n_{BB}^{(1)} = 1$ und bei 10^9 MCS ein Maximum für $n_{BB}^{(1)} = 4$.

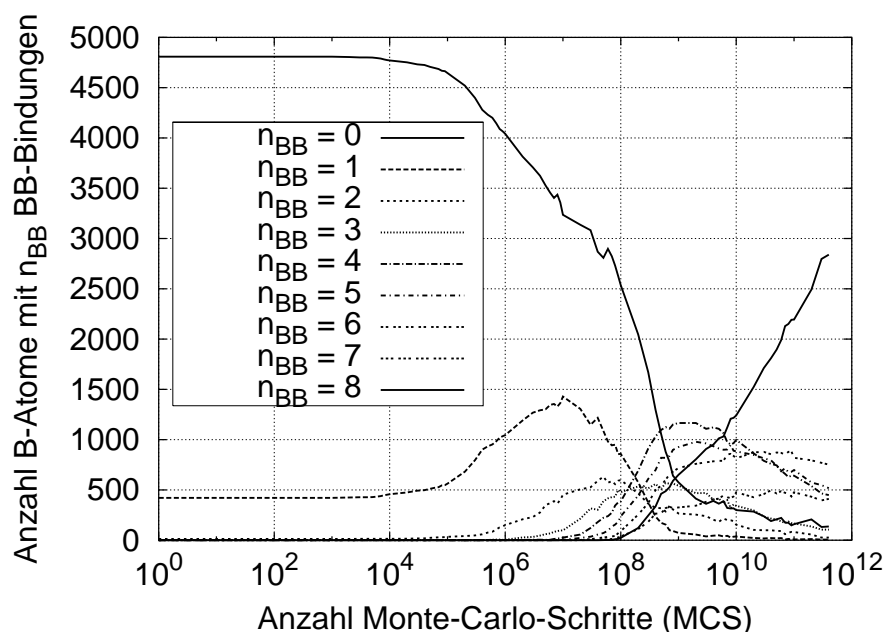


Abbildung 18: Anzahl B-Atome mit $n_{BB}^{(1)}$ BB-Bindungen. $n_{BB}^{(1)} = 0$ bedeutet, dass das B-Atom ausschließlich von A-Atomen umgeben ist, es ist also in der Matrix gelöst. $n_{BB}^{(1)} = 8$ bedeutet, dass das B-Atom ausschließlich von B-Atomen umgeben ist, es befindet sich innerhalb einer Ausscheidung.

Das Maximum für $n_{BB}^{(1)} = 1$ kann mit Hilfe von Abbildung 14 bei 10^7 MCS gut verstanden werden. In diesem Zustand des Systems gibt es eine sehr hohe Anzahl von sehr kleinen Clustern, die aus zwei Atomen bestehen (Dimere), wodurch dieses Maximum erklärt werden kann. Das Maximum für $n_{BB}^{(1)} = 4$ kann mit Hilfe von Abbildung 15 bei 10^9 MCS verstanden werden. In diesem Zustand existieren bereits 49 Ausscheidungen, die teilweise schon regelmäßige geometrische Formen mit Facetten in bestimmten Kristallebenen eingenommen haben (siehe S. 56, 57). Ein B-Atom an der Oberfläche einer Ausscheidung besitzt daher mit hoher Wahrscheinlichkeit vier AA- und vier BB-Bindungen zu seinen ersten Nachbarn.

Im Gleichgewichtszustand sollen bei 623 K nach dem Eisen-Kupfer-Phasendiagramm (Abbildung 9) 0,011 at.% Kupfer in der Eisenmatrix gelöst sein. Nun wird eine Funktion definiert, die ein Maß für die Abweichung vom Gleichgewichtszustand darstellt:

$$\xi(t) = \frac{c_B^m(t=0) - c_B^m(t)}{c_B^m(t=0) - c_B^m(\infty)} \quad (133)$$

Hierbei ist $c_B^m(t)$ die B-Konzentration in der Matrix zur Zeit t . Bei $\xi(t) = 1$ sind genauso viele B-Atome in der Matrix gelöst, wie nach dem Fe-Cu-Phasendiagramm zu erwarten ist. Werte von $\xi(t) < 1$ ($\xi(t) > 1$) bedeuten, dass sich mehr (weniger) B-Atome in Lösung befinden, als nach dem Fe-Cu-Phasendiagramm zu erwarten ist. Unter den Annahmen, dass der Beitrag der Ausscheidungen zum elektrischen Widerstand vernachlässigt werden kann und der Widerstand

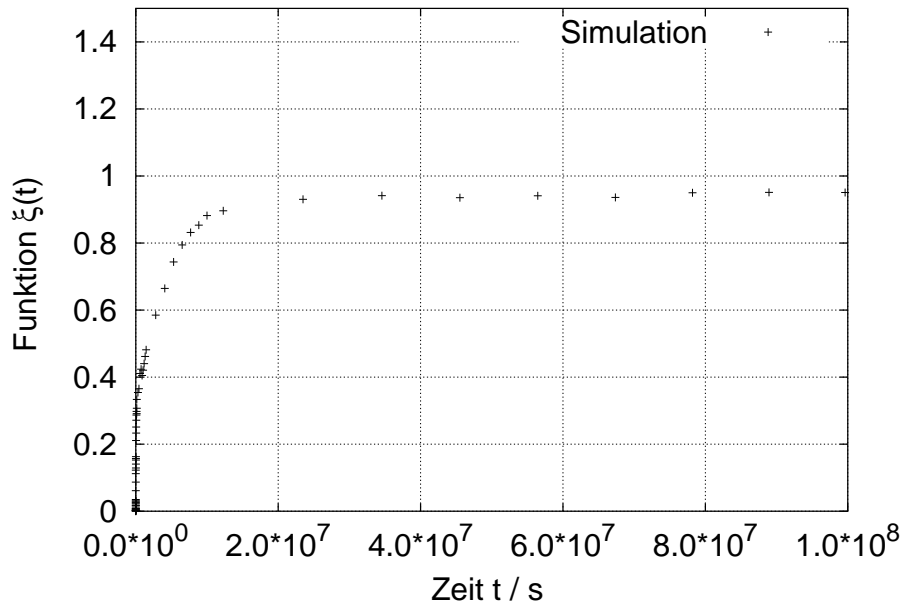


Abbildung 19: Die Funktion $\xi(t)$ für die ersten 10^8 Sekunden (ca. 3 Jahre) der Simulation. Während der ersten 10^7 Sekunden erreicht $\xi(t)$ Werte größer als 0,8 und konvergiert danach langsam gegen den Wert 1.

der Matrix ρ^m entsprechend der Matthiessenschen Regel linear mit dem Kupfergehalt abnimmt, kann $\xi(t)$ direkt mit dem elektrischen Widerstand in Beziehung gesetzt werden [5].

$$\xi(t) = \frac{\rho^m(t) - \rho^m(0)}{\rho^m(\infty) - \rho^m(0)} \quad (134)$$

Die Funktion $\xi(t)$ ist hiermit direkt proportional zur zeitlichen Änderung des elektrischen Widerstands, die durch die Abnahme der Anzahl an gelösten B-Atomen verursacht wird. Der Proportionalfaktor ist die Konstante C_2 .

$$\rho^m(t) = \underbrace{\rho^m(0)}_{C_1} + \underbrace{(\rho^m(\infty) - \rho^m(0))}_{C_2} \cdot \xi(t) \quad (135)$$

$$\rho^m(t) = C_1 + C_2 \cdot \xi(t) \quad (136)$$

Die Auswertung der Simulationsdaten ergibt, dass die Funktion $\xi(t)$ ein Johnson-Mehl-Avrami (JMA)-Gesetz [48] mit einem Exponenten n kleiner als eins befolgt.

$$\xi(t) = 1 - \exp \left\{ - \left(\frac{t}{\tau} \right)^n \right\} \quad (137)$$

Die Funktionswerte von $\xi(t)$ wurden während der Simulation berechnet und sind für die ersten 10^8 Sekunden in Abbildung 19 mit einer linearen Zeitachse, und für den gesamten Zeitbereich der Simulation von $4,2 \cdot 10^9$ Sekunden in Abbildung 20 mit einer logarithmischen Zeitachse dargestellt. Die Berechnung von $\xi(t)$ aus der Simulation erfordert die Kenntnis von $c_B^m(\infty)$.

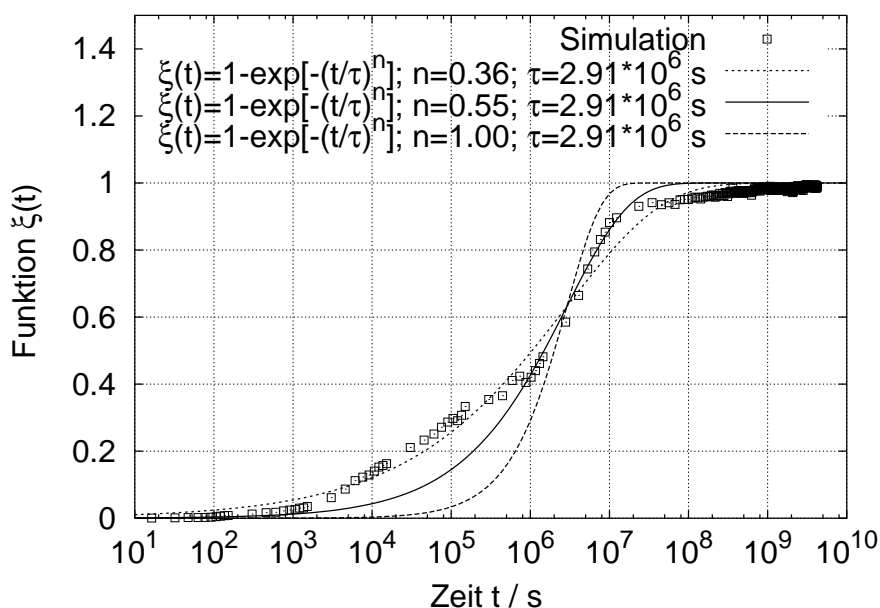


Abbildung 20: Die Funktion $\xi(t)$ für den gesamten Zeitbereich der Simulation von $4,2 \cdot 10^9$ Sekunden, aufgetragen mit einer logarithmischen Zeitskala. $\xi(t)$ befolgt ein Johnson-Mehl-Avrami (JMA)-Gesetz mit einem Exponenten n kleiner als eins.

Hierfür wurde der mit dem Programm Thermo-Calc [26] berechnete Gleichgewichtswert von 0,011 at.% für eine Temperatur von 623 K verwendet. Die in der Simulation berechneten Werte für $\xi(t)$ konvergieren mit hoher Genauigkeit gegen den Wert eins. Dieses Verhalten zeigt, dass die in dieser Simulation verwendete Mischungsenergie $|\omega_{AB}| = 0,49$ eV gut gewählt ist. Bei einer deutlich kleineren Mischungsenergie bliebe eine zu große Anzahl B-Atome in der Matrix gelöst und $\xi(t)$ würde gegen einen Wert kleiner als eins konvergieren. Bei einer deutlich größeren Mischungsenergie bliebe eine zu kleine Anzahl B-Atome in der Matrix gelöst und $\xi(t)$ würde gegen einen Wert größer als eins konvergieren.

Die JMA-Theorie sagt für den Exponenten n Werte größer als eins voraus, allerdings sind in mehreren Experimenten Werte von n kleiner als eins beobachtet worden [5]. Mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate konnten die Parameter des JMA-Gesetzes an die aus der Simulation erhaltenen Daten angepasst werden. Die Anpassung liefert für die Relaxationszeit τ und den Exponenten n :

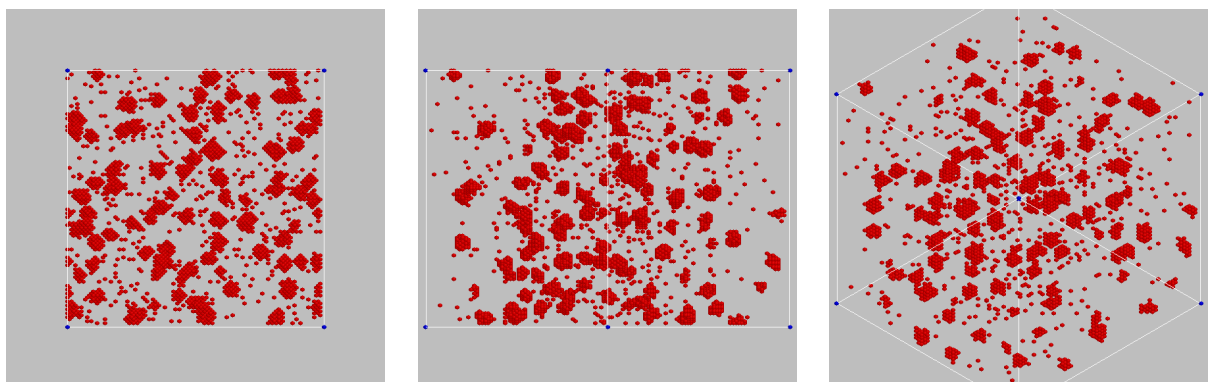
$$\tau = 2,906 \cdot 10^6 \text{ s} \pm 3,6\% \quad (138)$$

$$n = 0,361 \pm 1,5\% \quad (139)$$

In Abbildung 20 sind außer der mit Hilfe der rechnerischen Anpassung erhaltenen Kurve zwei weitere Kurven mit den Exponenten $n = 1,00$ und $n = 0,55$ eingezeichnet, um den Einfluss von n zu verdeutlichen. Mit $n = 1,00$ bleibt die erhaltene Kurve bis 10^5 Sekunden

sehr nahe bei null, steigt dann steil an und hat nach 10^7 Sekunden schon fast den Wert eins erreicht. Mit $n = 0,55$ ist der Anstieg der Kurve weniger steil, und Werte nahe eins werden erst nach ca. $7 \cdot 10^7$ Sekunden erreicht. Ab 10^6 Sekunden liefert die Kurve mit $n = 0,55$ eine sehr gute Übereinstimmung mit den aus der Simulation erhaltenen Werten, liegt aber bei kleineren Zeiten deutlich zu tief. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass sich die aus der Simulation erhaltenen Werte für $\xi(t)$ gut mit Hilfe eines JMA-Gesetzes mit Exponenten im Bereich zwischen 0,36 und 0,55 darstellen lassen.

In allen Simulationen werden zu Beginn kleine Ausscheidungen mit unregelmäßigen Formen beobachtet, siehe Abbildung 21. Sie sind nicht kugelförmig und die Grenzfläche zwischen einer Ausscheidung und der Matrix ist nicht perfekt eben. Die Grenzfläche ist jedoch 'scharf', d. h. es existiert ein abrupter Übergang zwischen einer Ausscheidung und der Matrix. Die Ausscheidungen bestehen in ihrem Inneren fast ausschließlich aus B-Atomen. Weiterhin zeigt sich, dass sich nach der gleichen Anzahl an Leerstellensprüngen und bei gleicher Konzentration der B-Atome bei hohen Temperaturen (z. B. 973 K) wenige große Ausscheidungen bilden, während bei niedrigen Temperaturen (z. B. 573 K) viele kleine Ausscheidungen entstehen. Mit zunehmender Größe der Ausscheidungen wird ihre Form regelmäßiger und es bilden sich ebene Grenzflächen zwischen Ausscheidung und Matrix aus. Ein typisches Beispiel für eine regelmäßig geformte Ausscheidung ist in den Abbildungen 23 und 22 dargestellt. Diese Ausscheidung ist bei 573 K nach längeren Simulationszeiten entstanden. Sie besteht aus 3276 Atomen und ihre Oberfläche stellt einen 18-Flächner dar, der aus 12 Sechsecken in den $\{110\}$ -Ebenen und 6 Vierecken in den $\{100\}$ -Ebenen aufgebaut ist. Eine vom Kristallwachstum bekannte Tatsache ist auch beim Wachstum von Ausscheidungen zu beobachten: Die Ausscheidungen wachsen am ehesten an nicht aufgefüllten Ebenen, da hier der Energiegewinn durch die Anlagerung eines B-Atoms am größten ist.



a) Ansicht aus $[100]$ -Richtung b) Ansicht aus $[110]$ -Richtung c) Ansicht aus $[111]$ -Richtung

Abbildung 21: Unregelmäßige Form von kleinen Ausscheidungen: Die Ausscheidungen werden aus der a) $[100]$ -, b) $[110]$ - und c) der $[111]$ -Richtung betrachtet (Simulation nach $1 \cdot 10^9$ MCS).

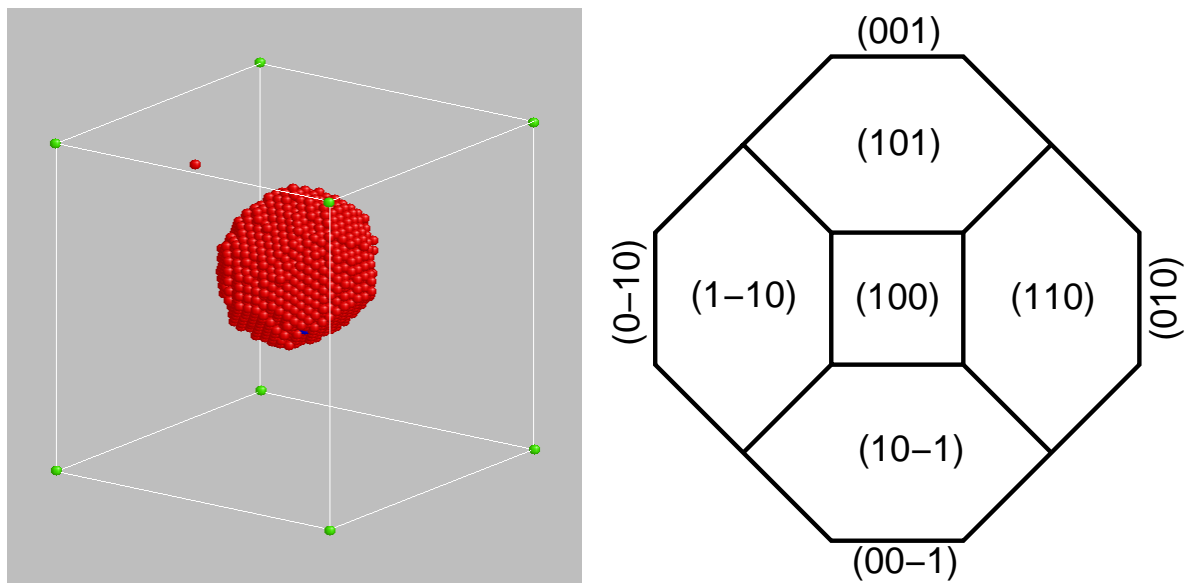
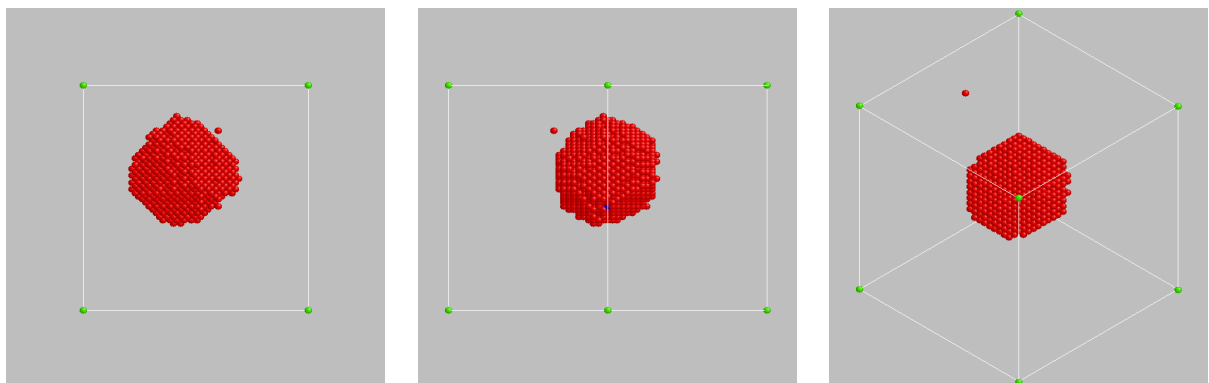


Abbildung 22: Regelmäßige Form einer größeren Ausscheidung aus 3276 Atomen: Ihre Oberfläche ist ein 18-Flächner, bestehend aus 12 Sechsecken in den $\{110\}$ -Ebenen und 6 Vierecken in den $\{100\}$ -Ebenen.



a) Ansicht aus $[100]$ -Richtung b) Ansicht aus $[110]$ -Richtung c) Ansicht aus $[111]$ -Richtung

Abbildung 23: Regelmäßige Form einer größeren Ausscheidung aus 3276 Atomen: Ihre Oberfläche ist ein 18-Flächner, bestehend aus 12 Sechsecken in den $\{110\}$ -Ebenen und 6 Vierecken in den $\{100\}$ -Ebenen. Die Ausscheidung wird aus der a) $[100]$ -, b) $[110]$ - und c) der $[111]$ -Richtung betrachtet.

5.3 Ostwald-Reifung in einem Fe-Cu-Modellsystem

5.3.1 Definition der Ostwald-Reifung

Mit dem Begriff Ostwald-Reifung oder Partikelvergrößerung wird ein Vorgang bezeichnet, in welchem ein mindestens zweiphasiges (= binäres) System seine freie Energie durch Verkleinerung seiner Grenzflächen minimiert. Ostwald-Reifung geschieht durch Auflösung von kleinen Partikeln und dem Wachstum von großen Partikeln. Große Partikel wachsen auf Kosten der kleinen. Dieses führt zu einer Zunahme der mittleren Partikelgröße mit der Zeit und damit verbunden zu einer Abnahme der Anzahl der Partikel im System. Die klassische Theorie der Ostwald-Reifung wurde zeitgleich und nahezu unabhängig voneinander von Lifshitz und Slyozov (1961) [49] und Wagner (1961) [50] veröffentlicht (LSW-Theorie). Nach LSW wachsen Partikel mit Radien größer als der kritische Radius $R^*(t)$, während Partikel mit Radien kleiner als $R^*(t)$ sich mit der Zeit auflösen [51]. LSW konnten zeigen, dass der kritische Radius gleich dem mittleren Radius ist, also $R^*(t) = \bar{R}(t)$, und berechneten eine stationäre Partikelradienverteilungsfunktion für kugelförmige Ausscheidungen unter den folgenden vereinfachenden Annahmen:

- Die Kinetik soll ausschließlich durch Diffusion in der Matrix erfolgen, und nicht durch eine Reaktion an der Grenzfläche.
- Die Konzentration des ausgeschiedenen Volumenanteils soll sehr klein sein, oder anders formuliert, die Partikel sollen unendlich weit voneinander entfernt sein, so dass sich ihre Diffusionsfelder nicht überlagern.
- Die Keimbildungsrate soll gleich null sein.

Es handelt sich hierbei um eine selbstähnliche Partikelradienverteilungsfunktion, wenn sie mit dem zeitabhängigen mittleren Partikelradius \bar{R} skaliert wird. Eine weitere Besonderheit dieser Funktion ist, dass sie bei $\rho = R/\bar{R} = 1,5$ einen Abschneideradius aufweist:

$$g_{\text{LSW}}(R/\bar{R}) = \begin{cases} \frac{4}{9}(R/\bar{R})^2 \left(\frac{3}{3+R/\bar{R}}\right)^{7/3} \left(\frac{1,5}{1,5-R/\bar{R}}\right)^{11/3} \exp\left(\frac{R/\bar{R}}{R/\bar{R}-1,5}\right) & : R/\bar{R} < 1,5 \\ 0 & : R/\bar{R} \geq 1,5 \end{cases} \quad (140)$$

Hierbei bezeichnet R den Radius eines individuellen Partikels, \bar{R} den mittleren Radius der Partikel und $\rho = R/\bar{R}$ stellt einen reduzierten Partikelradius dar. Unter Verwendung von ρ läßt sich die LSW-Partikelradienverteilungsfunktion etwas einfacher darstellen [52]:

$$g_{\text{LSW}}(\rho) = \begin{cases} \frac{4}{9}\rho^2 \left(\frac{3}{3+\rho}\right)^{7/3} \left(\frac{1,5}{1,5-\rho}\right)^{11/3} \exp\left(\frac{\rho}{\rho-1,5}\right) & : \rho < 1,5 \\ 0 & : \rho \geq 1,5 \end{cases} \quad (141)$$

Die Partikelradienverteilungsfunktion $g_{\text{LSW}}(\rho)$ ist normiert, es gilt also:

$$\int_0^{\infty} g_{\text{LSW}}(\rho) d\rho = 1 \quad (142)$$

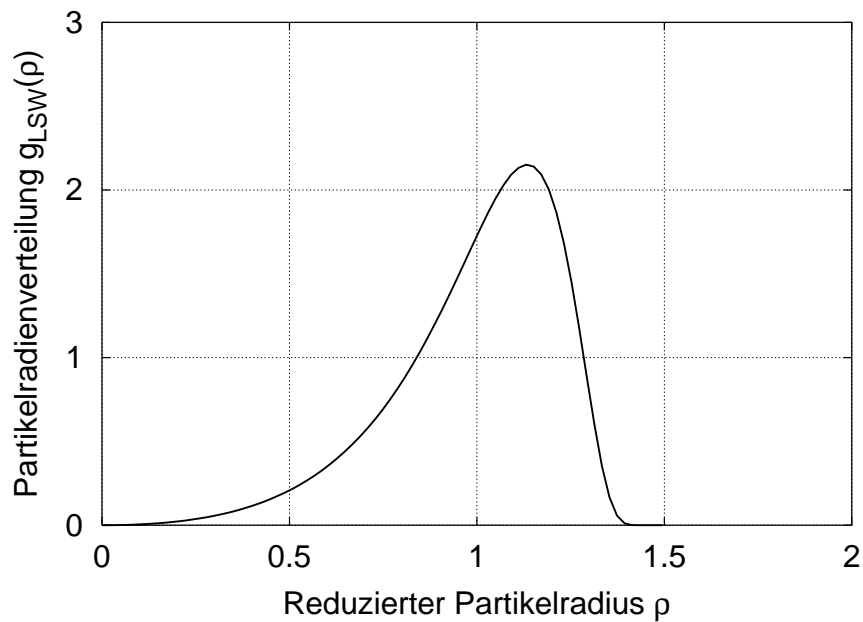


Abbildung 24: Normierte Partikelradienverteilungsfunktion $g_{\text{LSW}}(\rho)$ nach Lifshitz, Slyozov und Wagner (LSW) für diffusionsgesteuerte Kinetik. Der mittlere Partikelradius befindet sich an der Stelle $\rho = 1$ und das Integral unter der Kurve ist gleich eins.

Für die zeitliche Entwicklung des mittleren Radius bei einer Ostwald-Reifung fanden LSW den wichtigen und experimentell überprüfbaren Zusammenhang:

$$\overline{R}^3(t) - \overline{R}^3(t_0) = K \cdot (t - t_0) \quad (143)$$

Hierbei gibt die Vergrößerungsrate K an, wie schnell der mittlere Partikelradius im Laufe der Zeit wächst, und $\overline{R}(t_0)$ ist der mittlere Partikelradius bei der Zeit null.

5.3.2 Simulation der Ostwald-Reifung von Ausscheidungen

Die bisher vorgestellten Simulationen ermöglichen einen detaillierten Einblick in die Mechanismen der Ausscheidungsbildung. Sie beantworten jedoch nicht die Frage nach der Größenverteilung der Ausscheidungen, da sowohl das Simulationsvolumen als auch die Konzentration von B-Atomen zu klein sind, um hinreichend gute statistische Aussagen treffen zu können. Das Ziel der in diesem Abschnitt vorgestellten Simulation besteht darin, die Größenverteilung der Ausscheidungen bei verschiedenen Zuständen des Systems mit möglichst guter Genauigkeit zu berechnen, sowie Informationen über die räumliche Verteilung der Ausscheidungen zu erhalten. Zu diesem Zweck wurde das Simulationsvolumen um einen Faktor acht vergrößert und die Konzentration der B-Atome auf 9 % erhöht. Das Kristallgitter besteht nun aus $2 \cdot 128^3 = 4194304$ Gitterplätzen, die mit 3816816 A-Atomen (91 %), 377487 B-Atomen (9 %) und einer Leerstelle besetzt sind. Die Kantenlänge des Simulationvolumens beträgt 128 Gitterkonstanten, dies entspricht in Realität ca. 36,8 nm. Weiterhin wurde eine konstante Temperatur von 773 K verwendet, und die benutzten Daten und Simulationsparameter sind in den Tabellen 9 und 10 zusammengefasst. Im Unterschied zu den bisher vorgestellten Simulationen wurde hier die von Soisson [5] für ferromagnetisches Fe bei 773 K berechnete Leerstellenmigrationsenergie $E_{V,A}^M = 1,20$ eV (anstelle 0,90 eV) verwendet. Hiermit und auch aufgrund der erhöhten Cu-Konzentration (9 % anstelle 1 %) ergeben sich nach den Gleichungen (20) und (21) die geänderten Sattelpunktenergien $E_{Sp,A}$ und $E_{Sp,B}$.

$E_{coh,A}$	4,28 eV
$E_{coh,B}$	4,28 eV
ω_{AB}	-0,49 eV
$E_{V,A}^F$	1,60 eV
$E_{V,B}^F$	1,60 eV
$E_{V,A}^M$	1,20 eV
$E_{V,B}^M$	0,90 eV
a	0,287 nm
$D_{0,A}$	$2,01 \cdot 10^{-4}$ m ² /s
$D_{0,B}$	$2,16 \cdot 10^{-4}$ m ² /s

Tabelle 9: Verwendete Daten

$\epsilon_{AA}^{(1)}$	-0,778 eV	$\epsilon_{AA}^{(2)}$	-0,389 eV
$\epsilon_{BB}^{(1)}$	-0,778 eV	$\epsilon_{BB}^{(2)}$	-0,389 eV
$\epsilon_{AB}^{(1)}$	-0,734 eV	$\epsilon_{AB}^{(2)}$	-0,367 eV
$\epsilon_{AV}^{(1)}$	-0,335 eV		
$\epsilon_{BV}^{(1)}$	-0,335 eV		
$E_{Sp,A}$	-9,222 eV		
$E_{Sp,B}$	-9,156 eV		
ν_A	$8,70 \cdot 10^{12}$ 1/s		
ν_B	$8,70 \cdot 10^{12}$ 1/s		

Tabelle 10: Simulationsparameter

Zunächst wurde ein umfangreiches Programm entwickelt, das unter Ausnutzung von Nachbarschaftsbeziehungen die entstandenen Ausscheidungen erkennt. Weiterhin liefert es die Atomnummern der zu einer Ausscheidung gehörenden B-Atome und somit die Anzahl von Atomen, aus welchen die Ausscheidung besteht. Es erlaubt außerdem die Berechnung der Schwerpunkte und der Radien der entstandenen Ausscheidungen sowie des mittleren Radius und der Radienverteilung. Für die Programmierung dieser Auswertungs-Software sind hierbei

unter Anderem zwei Fragen zu beantworten: Erstens 'Wie ist eine Ausscheidung definiert ?' und zweitens 'Wie ist der Radius einer Ausscheidung definiert ?'

Ein B-Atom wird als in der Matrix gelöst betrachtet, wenn alle seine acht ersten Nachbarn A-Atome sind, oder anders formuliert, wenn unter seinen ersten Nachbarn kein weiteres B-Atom vorhanden ist. Die kleinste denkbare Ausscheidung kann daher aus zwei Atomen bestehen. In den Simulationen treten tatsächlich solche Dimere, Trimere etc. auf, bestehend aus sehr wenigen Atomen, sie werden jedoch bei der Berechnung der Radienverteilung der Ausscheidungen nicht berücksichtigt. Bei der Auswertung dieser Simulation wurden nur Ausscheidungen gezählt, die aus mindestens sechs Atomen bestehen.

Geometrisch betrachtet bestehen die in der atomistischen Simulation erhaltenen Ausscheidungen aus Polyedern. Von Interesse ist ein Vergleich der aus der Simulation berechneten Größenverteilungen mit der Lifshitz-Slyozov-Wagner(LSW)-Verteilungsfunktion, bei der kugelförmige Ausscheidungen zugrunde gelegt sind. Daher muss ein sinnvolles Verfahren angewandt werden, um die Radien der simulierten Ausscheidungen zu berechnen. Hierzu bietet sich die Berechnung derjenigen Kugel an, die dasselbe Volumen wie die Ausscheidung besitzt. Diese Methode wurde bei der Auswertung benutzt und wird nun erläutert: Eine Elementarzelle eines kubisch-raumzentrierten Gitters beinhaltet zwei Atome und besitzt das Volumen $V_{EZ} = a^3$. Da die Anzahl N der Atome, aus denen eine Ausscheidung besteht, bekannt ist, muss also gelten:

$$V_K = \frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{N}{2}a^3 \quad (144)$$

Diese Gleichung nach R aufgelöst ergibt den für die Auswertung der Simulation verwendeten zugeordneten Radius einer Ausscheidung:

$$R = \left(\frac{3a^3}{8\pi} N \right)^{1/3} \quad (145)$$

Der Radius einer Ausscheidung ist proportional zur dritten Wurzel der Anzahl der Atome, aus denen die Ausscheidung besteht. Um beispielsweise den Radius einer Ausscheidung zu verdoppeln, werden achtmal so viele Atome benötigt (vgl. Abbildung 25).

Die Abbildungen 26 und 27 zeigen exemplarisch fünf Zustände des binären Systems aus A- und B-Atomen. Ausgehend von einer statistisch zufälligen Anfangsverteilung der Atome auf dem Kristallgitter haben sich nach $5 \cdot 10^9$ Monte-Carlo-Schritten (9 Stunden) 1732 Ausscheidungen mit einem mittleren Radius von 2,81 Gitterkonstanten gebildet. Im weiteren Verlauf der Simulation wachsen die großen Ausscheidungen auf Kosten der kleinen, bis nach $500 \cdot 10^9$ Monte-Carlo-Schritten (45 Tage) nur noch 151 Ausscheidungen mit einem mittleren Radius von 6,37 Gitterkonstanten vorhanden sind. Wie zu erwarten war, ist das Ansteigen der mittleren Radien verbunden mit einer signifikanten Abnahme der Anzahl von Ausscheidungen (siehe Abbildung 32).

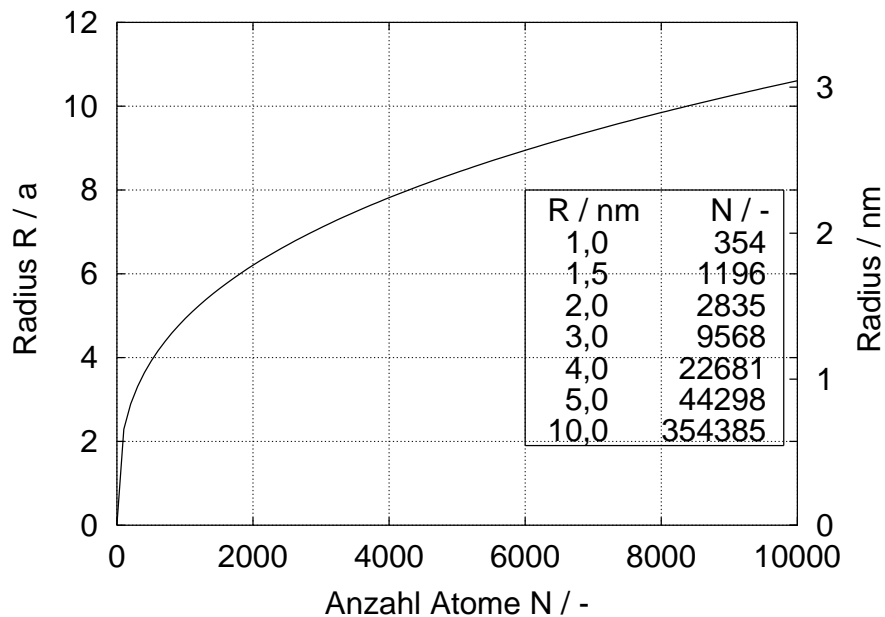
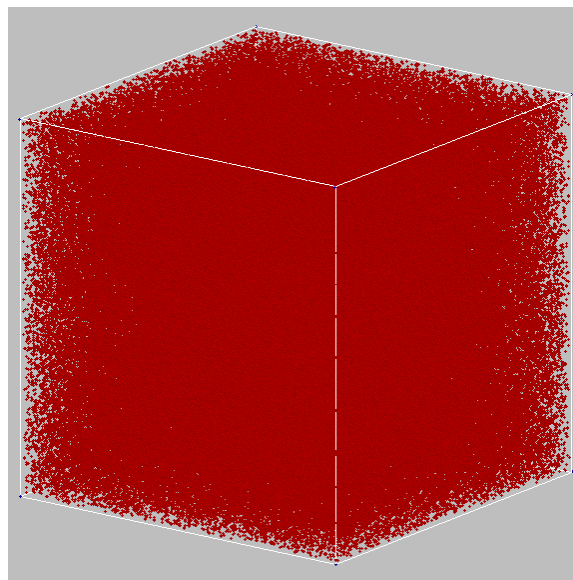


Abbildung 25: Radius R einer Ausscheidung nach Gleichung (145) in Abhängigkeit von der Anzahl Atome, aus denen die Ausscheidung besteht. Eine Ausscheidung mit Radius 1,0 nm besteht aus 354 Atomen, mit Radius 2,0 nm besteht sie aus 2835 Atomen und für eine Ausscheidung mit Radius 3,0 nm werden 9568 Atome benötigt.



0 MCS ($t = 0$)

Abbildung 26: Simulation für $T = 773$ K: Zufällige Anfangsverteilung der 377487 B-Atome auf dem Kristallgitter. Die Kantenlänge des kubischen Simulationsvolumens beträgt 128 Gitterkonstanten ($a = 0,287$ nm), dies entspricht 36,8 nm. Das Kristallgitter ist mit 91 % A-Atomen und 9 % B-Atomen besetzt. A-Atome sind transparent dargestellt.

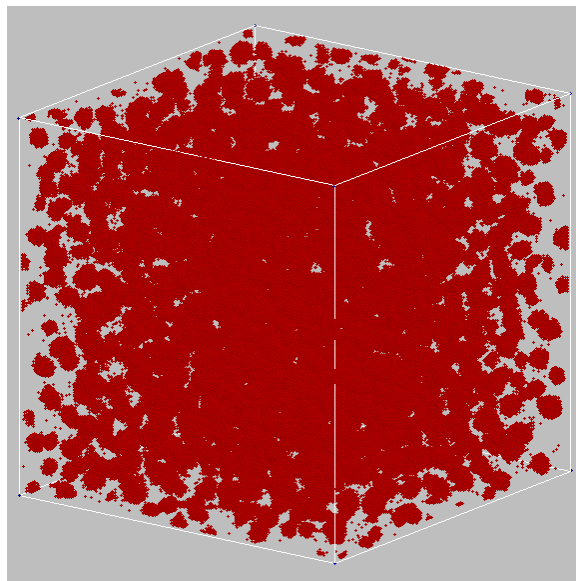
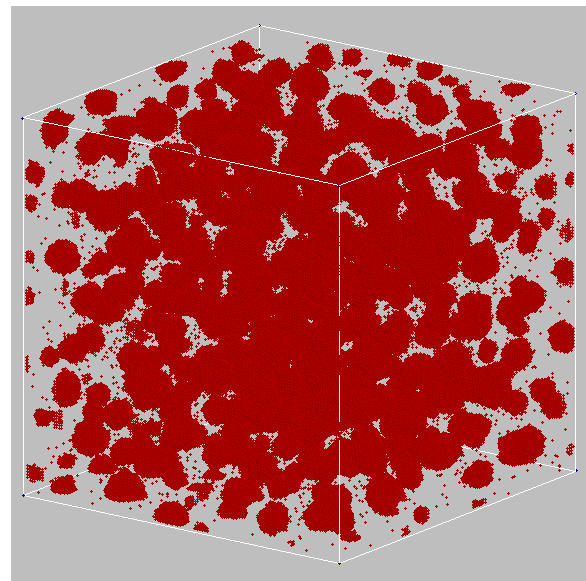
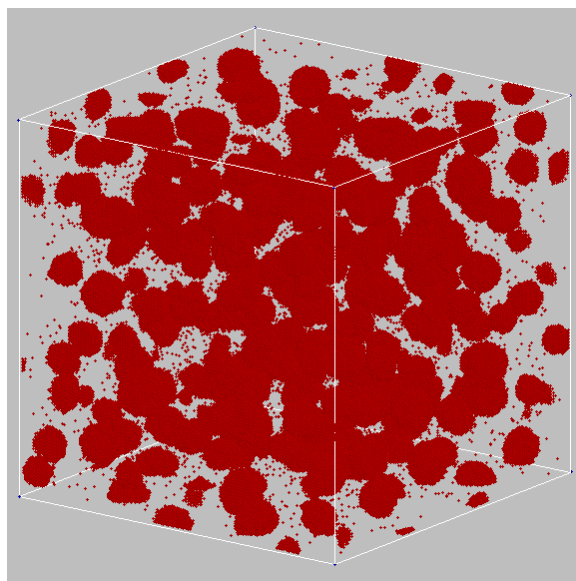
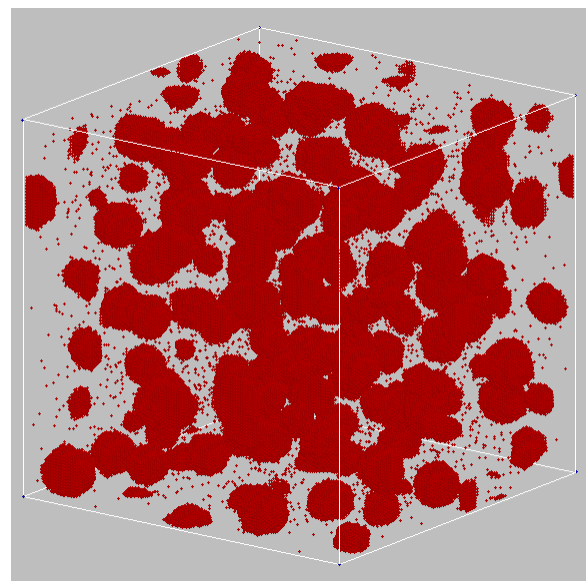
 $5 \cdot 10^9$ MCS (t = 9 Stunden) $70 \cdot 10^9$ MCS (t = 6 Tage) $210 \cdot 10^9$ MCS (t = 18 Tage) $500 \cdot 10^9$ MCS (t = 45 Tage)

Abbildung 27: Zustand des Systems für $T = 773$ K nach $5 \cdot 10^9$ MCS, $70 \cdot 10^9$ MCS, $210 \cdot 10^9$ MCS und $500 \cdot 10^9$ MCS. Beginnend mit einer zufälligen Anfangsverteilung der Atome haben sich nach 9 Stunden 1732 kleine Ausscheidungen mit einem mittleren Radius von 0,81 nm gebildet. Sie durchlaufen im weiteren Verlauf der Simulation eine Ostwald-Reifung, die großen Ausscheidungen wachsen auf Kosten der kleinen, bis am Ende der Simulation nach 45 Tagen nur noch 151 Ausscheidungen mit einem mittleren Radius von 1,83 nm existieren.

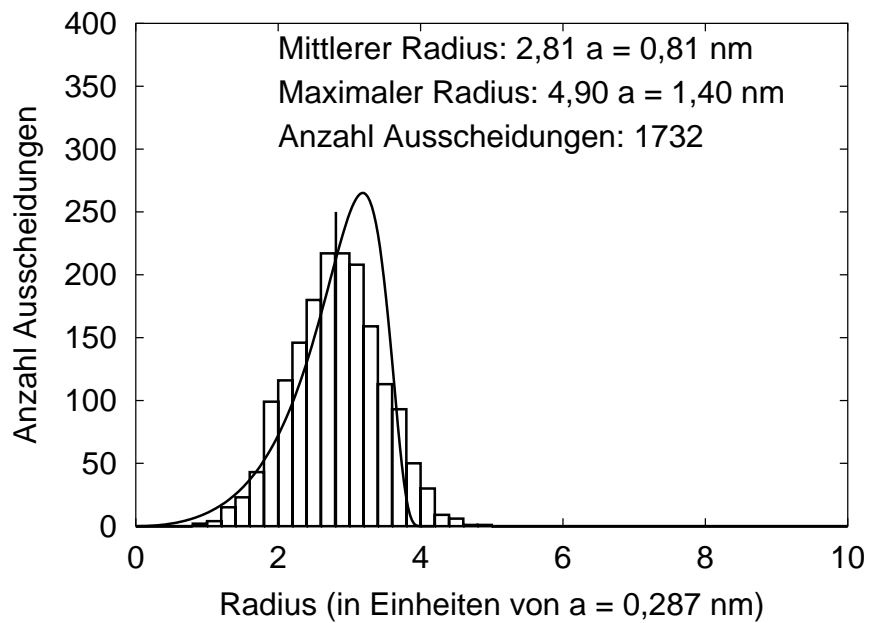


Abbildung 28: Radienverteilung nach $5 \cdot 10^9$ MCS ($t = 9$ Stunden). Histogramm: Simulation; Kurve: Verteilung nach Lifshitz, Slyozov und Wagner (LSW).

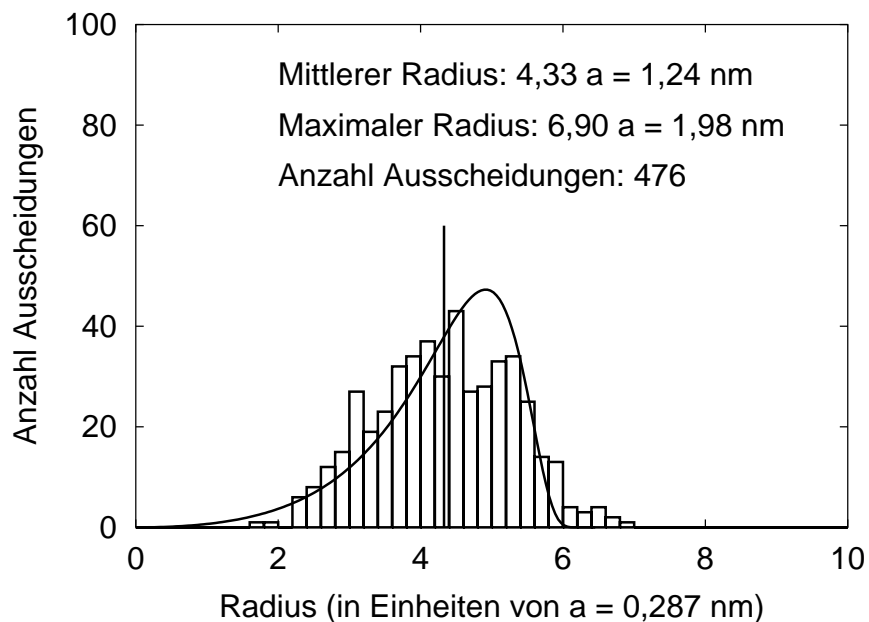


Abbildung 29: Radienverteilung nach $70 \cdot 10^9$ MCS ($t = 6$ Tage). Histogramm: Simulation; Kurve: Verteilung nach Lifshitz, Slyozov und Wagner (LSW).

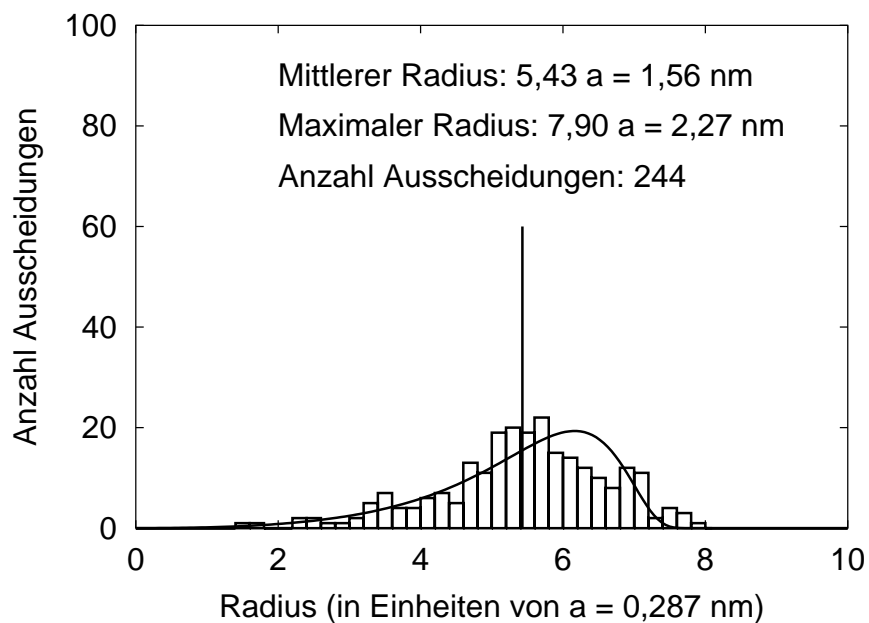


Abbildung 30: Radienverteilung nach $210 \cdot 10^9$ MCS ($t = 18$ Tage). Histogramm: Simulation; Kurve: Verteilung nach Lifshitz, Slyozov und Wagner (LSW).

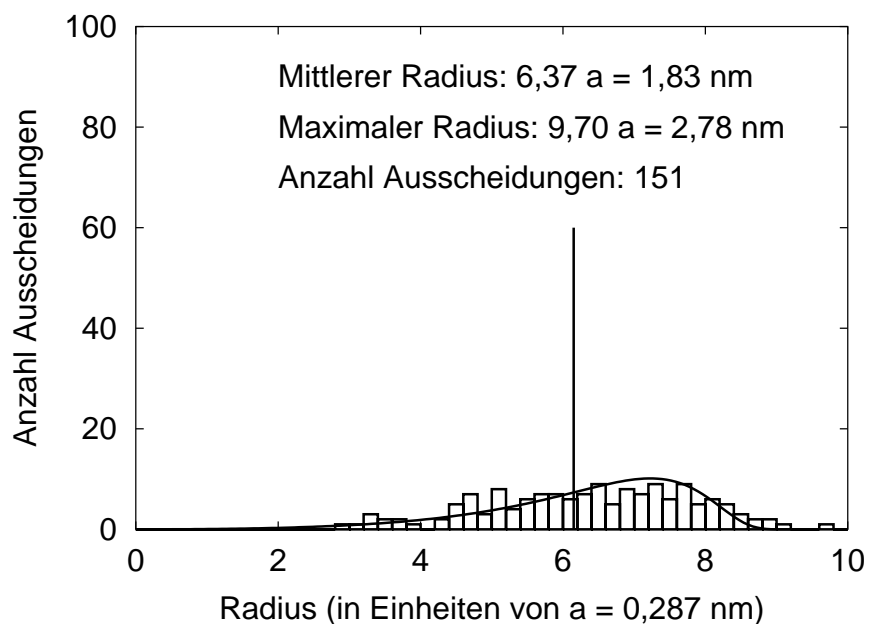


Abbildung 31: Radienverteilung nach $500 \cdot 10^9$ MCS ($t = 45$ Tage). Histogramm: Simulation; Kurve: Verteilung nach Lifshitz, Slyozov und Wagner (LSW).

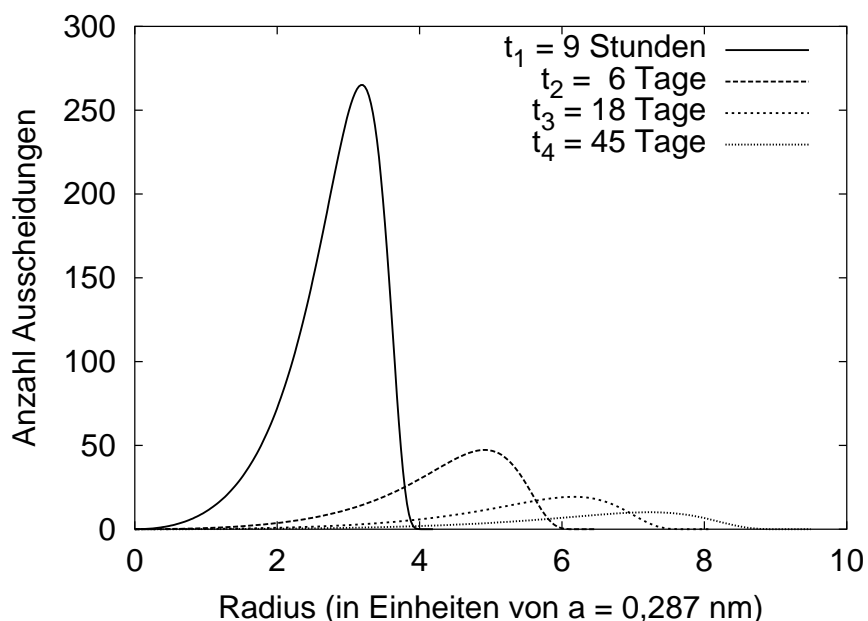


Abbildung 32: LSW-Radienverteilungen nach 9 Stunden, 6 Tagen, 18 Tagen, 45 Tagen.

Für die Berechnung der Radienverteilungsfunktion nach Lifshitz, Slyozov und Wagner (LSW) fand folgendes Verfahren Anwendung: Das oben beschriebene Auswertungsprogramm liefert für jeden Zustand des Systems die Radienverteilung und den mittleren Radius \bar{R} der Ausscheidungen. Mit der Bedingung, dass die Integrale über die simulierte und die LSW-Radienverteilung gleich sein sollen, also dass gilt

$$\int_0^{\infty} g_{\text{sim}}(R) dR = \int_0^{\infty} g_{\text{LSW}}(R) dR \quad (146)$$

kann nun die LSW-Radienverteilung für jeden Zustand des Systems berechnet werden. Ein Vergleich der simulierten Radienverteilungen mit den LSW-Radienverteilungen zeigt eine ungefähre Übereinstimmung; es ist jedoch bemerkenswert, dass die simulierten Radienverteilungen zumindest zu Beginn des Teilchenvergrößerungsprozesses einer Gaußverteilung ähnlich sind. Weiterhin entstehen bei der Simulation Ausscheidungen mit Radien, die größer als der Abschneideradius der zugehörigen LSW-Verteilung sind.

Von Interesse ist nun, die zeitliche Entwicklung des mittleren Radius zu bestimmen. Hierzu wurden an 17 Zuständen des Systems jeweils die Radienverteilungen und die mittleren Radien $\bar{R}(t)$ berechnet. In Abbildung 33 ist $\bar{R}(t)$ über der Zeit dargestellt. Ein Zeitgesetz der Form

$$\bar{R}(t) = K \cdot t^{\alpha} \quad (147)$$

mit einem Wachstumsexponenten von $\alpha = 0,180$ liefert am Beginn der Ausscheidungsbildung eine sehr gute Anpassung an die aus der Simulation erhaltenen Werte für $\bar{R}(t)$. Die zeitliche Entwicklung des mittleren Teilchenradius in der Simulation kann nun mit dem bekannten klas-

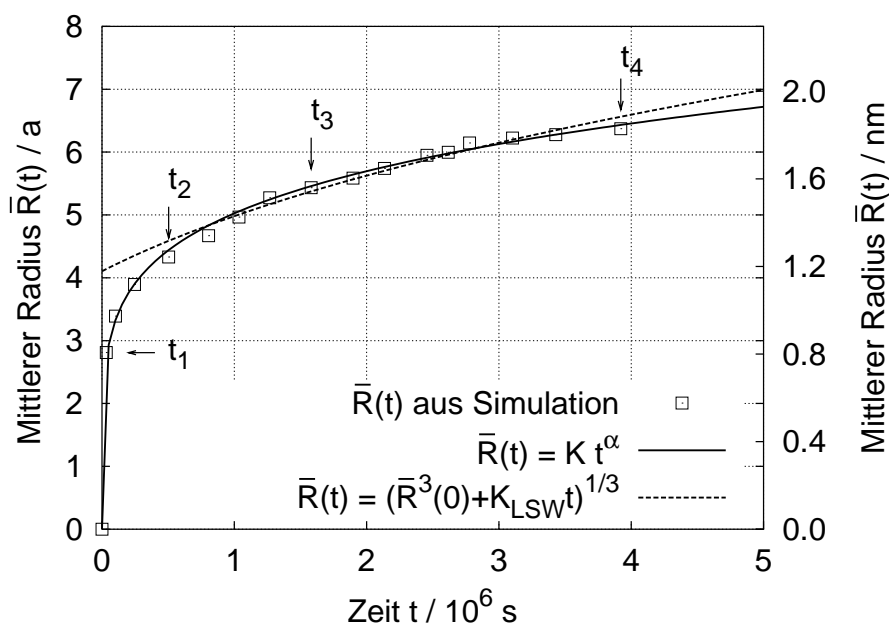


Abbildung 33: $\bar{R}(t)$ über der Zeit t . Die aus der Simulation erhaltenen Werte für $\bar{R}(t)$ sind als Quadrate eingezeichnet. Eine Zeitgesetz der Form $\bar{R}^3(t) = K \cdot t^\alpha$ liefert eine sehr gute Anpassung mit einem Wachstumsexponenten $\alpha = 0,180$. Eine Anpassung unter der Annahme des klassischen Zeitgesetzes $\bar{R}(t) = (\bar{R}^3(0) + K_{LSW} \cdot t)^{1/3}$ ist als gestrichelte Linie eingezeichnet.

sischen Zeitgesetz für eine Ostwald-Reifung verglichen werden:

$$\bar{R}^3(t) - \bar{R}^3(t_0) = K_{LSW} \cdot t \quad (148)$$

Hierbei gibt die Vergrößerungsrate K_{LSW} an, wie schnell der mittlere Teilchenradius wächst, und $\bar{R}(t_0)$ ist ein Teilchenradius bei der Zeit null. In Abbildung 34 ist $\bar{R}^3(t)$ über der Zeit dargestellt. Die aus der Simulation erhaltene Kurve beginnt bei $\bar{R}^3(0) = 0$ mit einer großen Steigung und nähert sich dann mit guter Genauigkeit asymptotisch einer Geraden an. Nach $3 \cdot 10^6$ Sekunden wird die Steigung der Kurve nochmals flacher. Der Grund hierfür kann in einer unzureichenden Statistik liegen, da am Ende der Simulation nur noch 151 Ausscheidungen mit einer sehr breiten Radienverteilung vorhanden sind. Im linearen Bereich der Kurve konnte eine Ausgleichsgerade berechnet werden. Die Steigung dieser Geraden entspricht der Vergrößerungsrate K_{LSW} und der y-Achsenabschnitt entspricht $\bar{R}^3(t_0)$. Die Auswertung ergibt:

$$K_{LSW} = 1,50 \cdot 10^{-6} \text{ nm}^3/\text{s} \quad (149)$$

$$\bar{R}(t_0) = 1,09 \text{ nm} \quad (150)$$

Als ein wichtiges Resultat dieser Simulation kann festgehalten werden, dass der mittlere Teilchenradius $\bar{R}(t)$ zu Beginn der Ausscheidungsbildung proportional zu $t^{0,180}$ wächst, und zu späteren Zeiten nähert sich der Wachstumsexponent dem klassischen Wert von $1/3$ an. Mit der Annahme des klassischen Zeitgesetzes einer Ostwald-Reifung kann aus der zeitlichen Entwicklung des mittleren Radius die Vergrößerungsrate der Ausscheidungen berechnet werden.

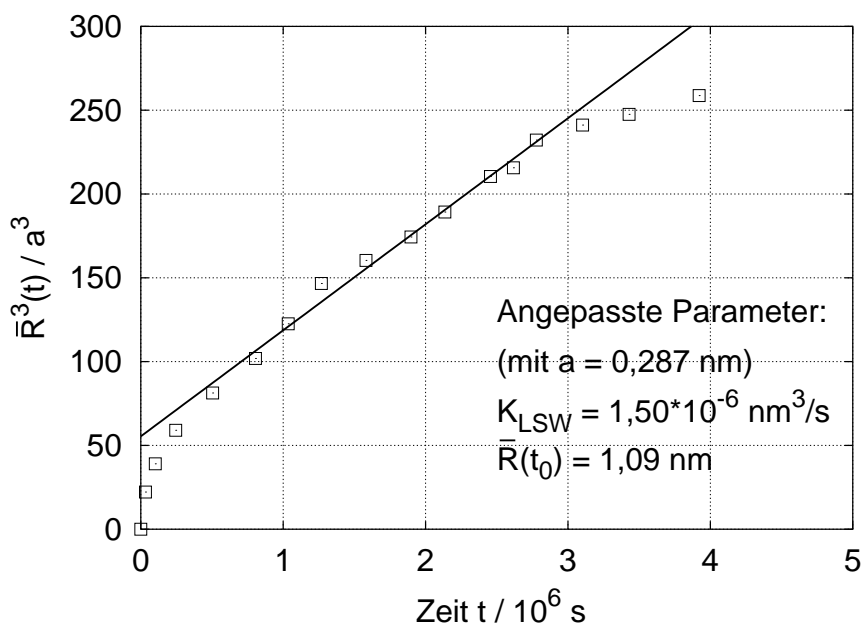


Abbildung 34: $\bar{R}^3(t)$ über der Zeit t . Die aus der Simulation erhaltenen Werte für $\bar{R}^3(t)$ sind als Quadrate eingezeichnet. Im linearen Bereich dieser Werte wurde eine Ausgleichsgerade berechnet, deren Steigung die Vergrößerungsrate K_{LSW} ist.

5.3.3 Abstandsverteilung zu nächst benachbarten Ausscheidungen

Für die quantitative Charakterisierung der Ausscheidungszustände ist neben der oben behandelten Radienverteilung auch die Abstandsverteilung der Ausscheidungen von wichtiger Bedeutung. Daher wurden für die in Abbildung 27 dargestellten Zustände die Abstandsverteilungen, d. h. der Abstand Mittelpunkt - Mittelpunkt, zu nächst benachbarten Ausscheidungen $w_{1.N.}(r)$ berechnet. Hierbei zeigt sich, dass $w_{1.N.}(r)$ in guter Näherung gaußverteilt [53] sind:

$$w_{1.N.}(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(r-r_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (151)$$

Hierbei ist r_0 der Mittelwert und σ ist der Abstand zwischen r_0 und den Wendepunkten der Gaußverteilung. Die Auswertung liefert hierfür folgende Daten:

Zeit t	r_0/a	σ/a
9 Stunden	8,390	1,178
6 Tage	12,780	1,705
18 Tage	15,792	2,454
45 Tage	18,619	2,715

Mit zunehmender Zeit vergrößert sich der Abstand zwischen nächst benachbarten Ausscheidungen, wobei sich die Verteilung verbreitert, siehe Abbildung 35.

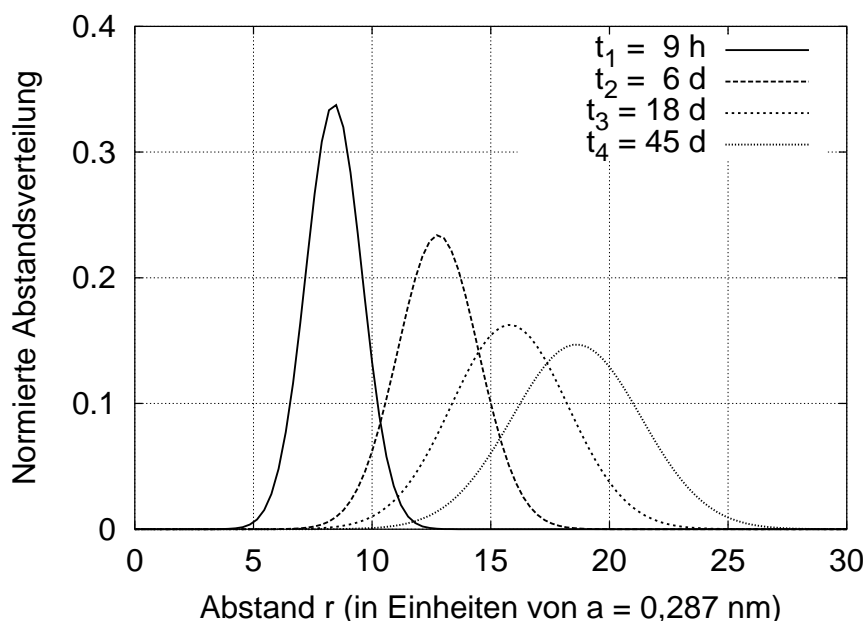


Abbildung 35: Normierte Abstandsverteilung zwischen einer Ausscheidung und ihrem nächsten Nachbarn zu verschiedenen Zeiten: Mit zunehmender Zeit vergrößert sich der Abstand zwischen nächst benachbarten Ausscheidungen, wobei sich die Verteilung verbreitert.

5.3.4 Paarkorrelationsfunktion

Die Paarkorrelationsfunktion $g(\vec{r})$ ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, im Abstand \vec{r} von einem beliebig gewählten Bezugspartikel einen weiteren Partikelmittelpunkt zu finden. Wenn man Isotropie der Partikelverteilung voraussetzt, verliert $g(\vec{r})$ ihre Richtungsabhängigkeit [54]:

$$g(\vec{r}) = g(r) \quad (152)$$

Es ist üblich, Paarkorrelationsfunktionen so zu normieren, dass $g(r)$ für eine statistisch regellose Partikelverteilung für alle Abstände r den Wert 1 besitzt:

$$g(r)_{\text{random}} = 1 \quad (153)$$

Für isotrope Partikelverteilungen kann die Paarkorrelationsfunktion definiert werden durch:

$$g(r) = \frac{c_n(r)}{c_n} \quad (154)$$

Hierbei ist $c_n(r)$ die Anzahlkonzentration der Partikel im Abstand r von einem Bezugspartikel, und $c_n = \frac{N_P}{V_{ges}}$ ist die globale Anzahlkonzentration des Systems, wobei N_P die Gesamtanzahl der Partikel und V das Gesamtvolumen ist.

$$c_n = \frac{N_P}{V} = \frac{N_P}{L^3} \quad (155)$$

Für einen gegebenen Zustand des Systems sind die Anzahl an vorhandenen Ausscheidungen,

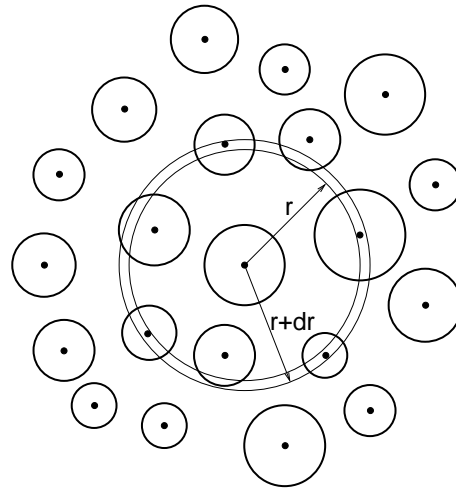


Abbildung 36: Schematische Erläuterung der Paarkorrelationsfunktion $g(r)$: Die Anzahl $N_P(r, r + dr)$ der Schwerpunkte von Ausscheidungen, die in Kugelschalen der Dicke dr um eine Bezugsausscheidung liegen, wird gezählt.

die Koordinaten ihres Schwerpunktes und auch deren 'Radius' bekannt. Somit stehen alle Informationen zur Berechnung der Paarkorrelationsfunktion zur Verfügung. Jeweils ausgehend vom Schwerpunkt einer Referenzausscheidung wird nun die Anzahl $N_P(r, r + dr)$ der Schwerpunkte von anderen Ausscheidungen, die in Kugelschalen der Dicke dr um die Referenzausscheidung liegen, gezählt. Für das Volumen einer Kugelschale gilt:

$$V_{Ks}(r, r + dr) = \frac{4}{3}\pi(r + dr)^3 - \frac{4}{3}\pi r^3 \quad (156)$$

Hiermit kann die Anzahlkonzentration $c_n(r, r + dr)$ der Ausscheidungen im Abstandintervall $[r, r + dr]$ bestimmt werden:

$$c_n(r, r + dr) = \frac{N_P(r, r + dr)}{V_{Ks}(r, r + dr)} \quad (157)$$

Die Berechnung der Paarkorrelationsfunktion kann mit umso höherer statistischer Genauigkeit erfolgen, je mehr Partikel für die Auswertung zur Verfügung stehen. In Abbildung 37 ist die Paarkorrelationsfunktion für den Zustand des Systems nach $5 \cdot 10^9$ MCS dargestellt. In diesem Zustand sind 1732 Ausscheidungen vorhanden, was für eine statistische Auswertung relativ wenig ist. Hierdurch lassen sich die auftretenden Schwankungen der Anzahlkonzentration pro Abstandintervall erklären. Mit Hilfe geeignet gewählter kubischer Spline-Funktionen kann eine Glättung berechnet werden, die den Verlauf der Paarkorrelationsfunktion deutlich erkennen lässt, siehe Abbildung 37.

Für eine statistisch regellose Partikelverteilung hätte die Paarkorrelationsfunktion für alle Abstände den Wert eins. An der Abweichung der berechneten Paarkorrelationsfunktion vom Wert eins sind die Abweichungen der räumlichen Verteilung der Partikel von einer statistisch zufälligen Verteilung, die beispielsweise auch eine gegenseitige Durchdringung der Partikel erlaubt, erkennbar.

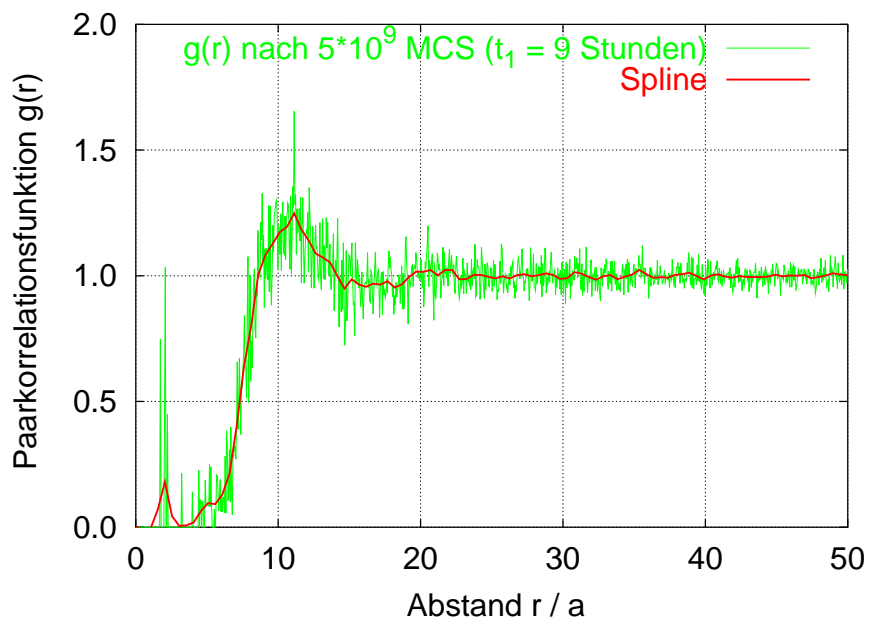


Abbildung 37: Die Paarkorrelationsfunktion $g(r)$, berechnet aus dem Zustand des Systems nach $5 \cdot 10^9$ MCS (9 h). Der Abstand r ist skaliert in Vielfachen der Gitterkonstanten a .

Da der Abstand zwischen den Schwerpunkten zweier Ausscheidungen nicht kleiner als die Summe ihrer Radien sein kann, hat die Paarkorrelationsfunktion für sehr kleine Abstände den Wert null. Die berechnete Paarkorrelationsfunktion besitzt ein erstes kleines Maximum bei einem Abstand von zwei Gitterkonstanten. Dies bedeutet, dass einige wenige sehr kleine Ausscheidungen existieren, deren Schwerpunkte nur zwei Gitterkonstanten voneinander entfernt sind. Die Funktion übersteigt den Wert eins bei ca. 8,5 Gitterkonstanten und erreicht ein deutlich ausgeprägtes Maximum im Abstand von 11,5 Gitterkonstanten. Dieses Maximum entspricht der ersten Koordinationsschale von benachbarten Ausscheidungen. Im Vergleich zu einer statistisch regellosen Partikelverteilung ist die Wahrscheinlichkeit, hier Partikelmittelpunkte zu finden, um den Faktor 1,2 erhöht. Die Paarkorrelationsfunktion erreicht ein Minimum bei ca. 17 Gitterkonstanten und weist bei ca. 22 Gitterkonstanten noch ein schwach ausgeprägtes Maximum auf, welches der zweiten Koordinationsschale entspricht. Für größere Abstände konvergiert die Funktion sehr genau gegen den Wert eins; dies bedeutet, dass kein Unterschied zu einer statistisch regellosen Partikelverteilung zu erkennen ist, es besteht keine Fernordnung.

Mit der Kenntnis der Paarkorrelationsfunktion, welche Informationen über die räumliche Verteilung der Ausscheidungen liefert, und der zuvor berechneten Radien- und Abstandsverteilungen lassen sich die in der Simulation entstandenen Ausscheidungszustände des Systems sehr gut charakterisieren.

5.4 Berechnung der zeitabhängigen Spannungserhöhung im System Fe-Cu

Das Ziel der in diesem Abschnitt vorgestellten Simulation besteht darin, die Bildung und das Wachstum von Ausscheidungen von B-Atomen in einer Matrix aus A-Atomen bei zwei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen. Im ersten Teil dieser Simulation beträgt die Temperatur konstant 973 K, wobei eine Anfangsverteilung der B-Atome mit einigen sehr kleinen Ausscheidungskeimen verwendet wurde. Im zweiten Teil der Simulation wurde mit einer konstanten Temperatur von 673 K weitergerechnet. Das Kristallgitter besteht aus $2 \cdot 128^3 = 4194304$ Plätzen, die mit 4152360 A-Atomen (99 %), 41943 B-Atomen (1 %) und einer Leerstelle besetzt sind. Die Kantenlänge des Simulationvolumens beträgt 128 Gitterkonstanten, dies entspricht in Realität 36,8 nm. Die benutzten Daten und Simulationsparameter sind in den Tabellen 11 und 12 zusammengestellt. Unterschiedlich zu den bisherigen Simulationen wurde hier die an die mit Thermo-Calc berechnete Cu-Löslichkeit in Fe bei 873 K angepasste Mischungsenergie $\omega_{AB} = -0,51$ eV (anstelle $\omega_{AB} = -0,49$ eV) verwendet. Die durch diese Änderung verursachten Auswirkungen auf die Simulation sind minimal. Es ergeben sich nach den Gleichungen (12) und (13) leicht geänderte Werte für $\epsilon_{AB}^{(1)}$ und $\epsilon_{AB}^{(2)}$, sowie nach den Gleichungen (20) und (21) leicht geänderte Werte für die Sattelpunktenergien $E_{Sp,A}$ und $E_{Sp,B}$. Weiterhin wurde wieder die Fe-Leerstellenmigrationsenergie $E_{V,A}^M = 0,90$ eV verwendet.

$E_{coh,A}$	4,28 eV
$E_{coh,B}$	4,28 eV
ω_{AB}	-0,51 eV
$E_{V,A}^F$	1,60 eV
$E_{V,B}^F$	1,60 eV
$E_{V,A}^M$	0,90 eV
$E_{V,B}^M$	0,90 eV
a	0,287 nm
$D_{0,A}$	$2,01 \cdot 10^{-4}$ m ² /s
$D_{0,B}$	$2,16 \cdot 10^{-4}$ m ² /s

Tabelle 11: Verwendete Daten

$\epsilon_{AA}^{(1)}$	-0,778 eV	$\epsilon_{AA}^{(2)}$	-0,389 eV
$\epsilon_{BB}^{(1)}$	-0,778 eV	$\epsilon_{BB}^{(2)}$	-0,389 eV
$\epsilon_{AB}^{(1)}$	-0,731 eV	$\epsilon_{AB}^{(2)}$	-0,366 eV
$\epsilon_{AV}^{(1)}$	-0,335 eV		
$\epsilon_{BV}^{(1)}$	-0,335 eV		
$E_{Sp,A}$	-9,557 eV		
$E_{Sp,B}$	-9,098 eV		
ν_A	$8,70 \cdot 10^{12}$ 1/s		
ν_B	$8,70 \cdot 10^{12}$ 1/s		

Tabelle 12: Simulationsparameter

Der in Abbildung 38 eingezeichnete Weg A→B→C→D veranschaulicht den Verlauf dieser Simulation im Eisen-Kupfer-Phasendiagramm. In der Simulation sind 41943 B-Atome (1 at.%) vorhanden, die zu Beginn bei 973 K nahezu vollständig in der Matrix gelöst sind. Dieser Zustand entspricht Punkt A in Abbildung 38. Bei 973 K beträgt die Löslichkeit von Kupfer in Eisen nach dem Phasendiagramm im Gleichgewicht 0,536 at.%. Es ist daher zu erwarten, dass 0,464 at.% Kupfer Ausscheidungen bilden, während die restlichen 0,536 at.% Kupfer in der Matrix gelöst bleiben. Dies entspricht Punkt B in Abbildung 38. Nach einer gedachten unendlich schnellen Abkühlung von 973 K auf 673 K sind immer noch 0,536 at.% Kupfer in

Lösung, während die Löslichkeit im Gleichgewicht nun auf 0,023 at.% gesunken ist (Punkt C). Es stehen daher auf dem Weg von C nach D zur Bildung von Ausscheidungen weitere 0,513 at.% Kupfer zur Verfügung.

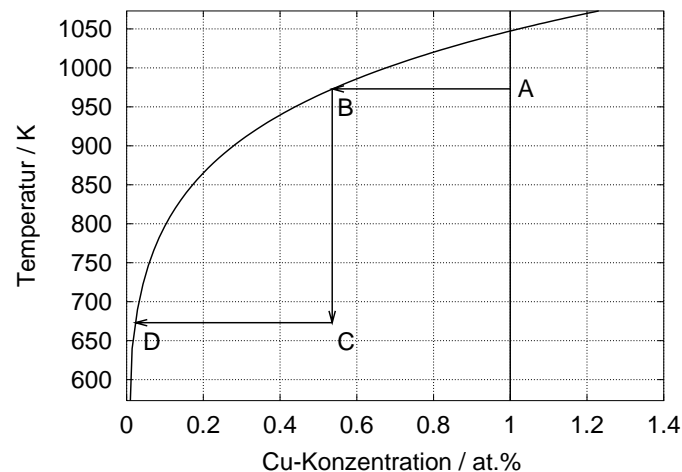
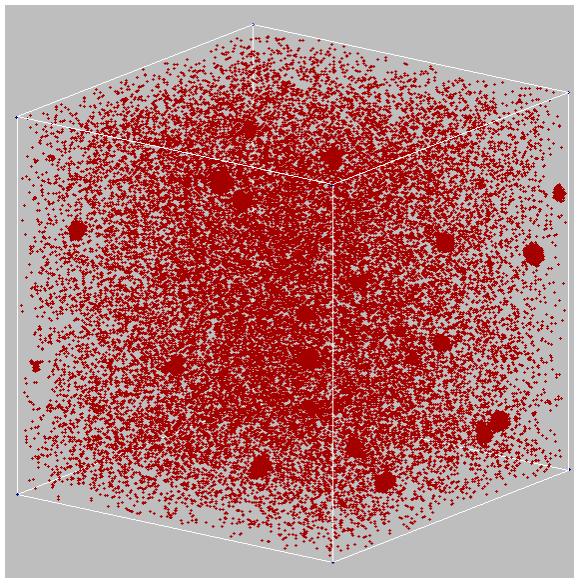
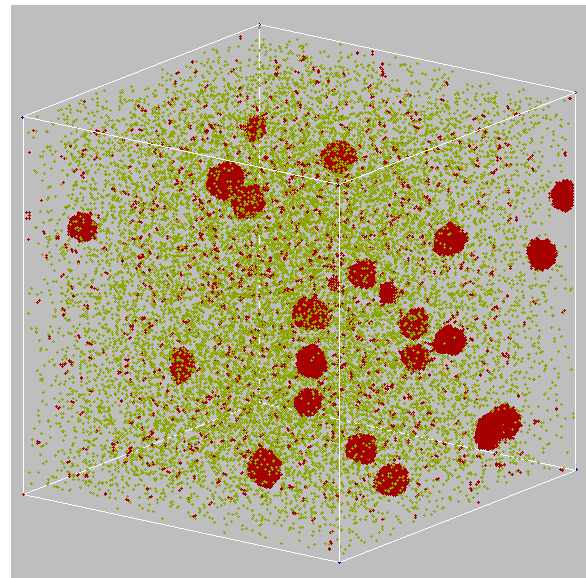


Abbildung 38: Ausschnitt aus dem Eisen-Kupfer-Phasendiagramm, berechnet mit ThermoCalc. Bei 973 K beträgt die Löslichkeit von Kupfer in Eisen 0,536 at.%, bei 673 K nur noch 0,023 at.%. Der Weg A→B→C→D veranschaulicht den Verlauf der Simulation.

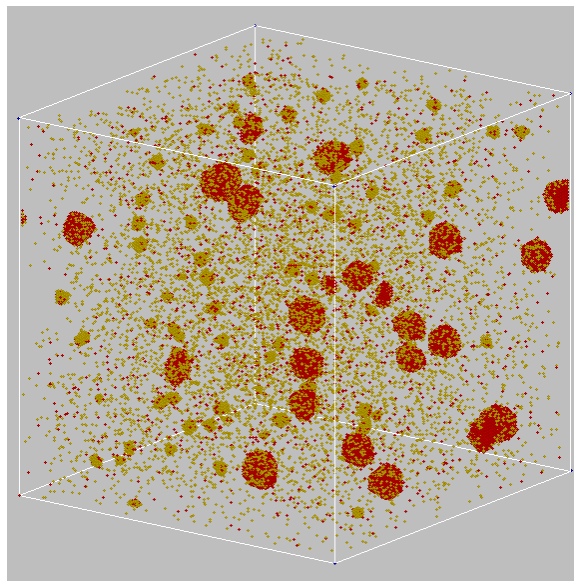


$2 \cdot 10^{10}$ MCS ($t = 1$ s) $T = 973$ K

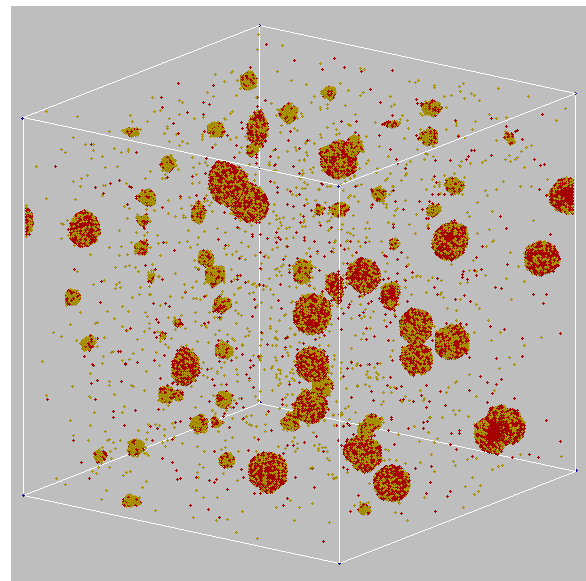


$7 \cdot 10^{10}$ MCS ($t = 10$ s) $T = 973$ K

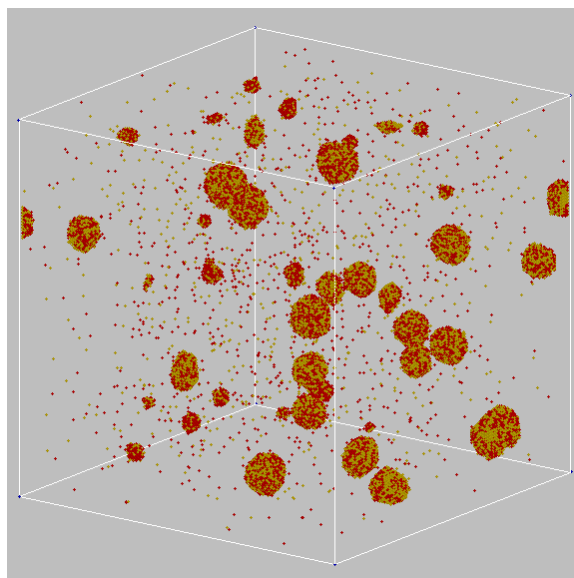
Abbildung 39: Bei 973 K haben sich nach 10 s neunzehn 'große' Ausscheidungen mit Radien zwischen 1,1 nm und 1,7 nm gebildet, diese sind rot markiert. Weiterhin existieren einige Dimere, Trimere etc., die aus zwei, drei oder mehr Atomen bestehen (rot). Es sind ca. 0,5 at.% der B-Atome noch in der Matrix gelöst, diese sind gelb markiert.



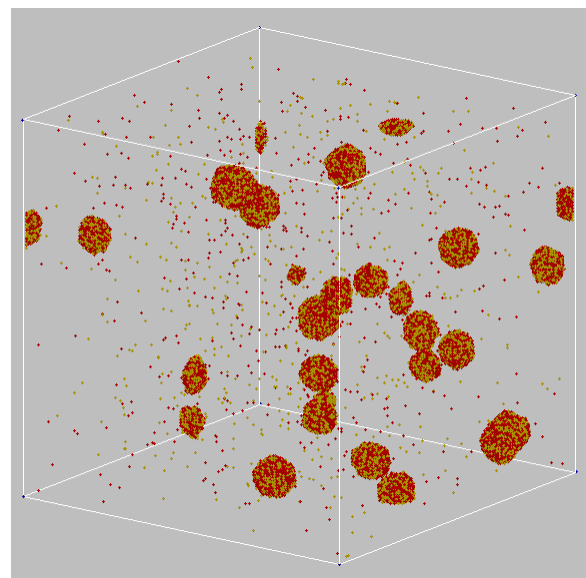
$1 \cdot 10^{10}$ MCS ($t_1 = 140$ h) T = 673 K



$15 \cdot 10^{10}$ MCS ($t_2 = 1933$ h) T = 673 K



$35 \cdot 10^{10}$ MCS ($t_3 = 4504$ h) T = 673 K



$75 \cdot 10^{10}$ MCS ($t_4 = 9680$ h) T = 673 K

Abbildung 40: Die Simulation wird mit T = 673 K fortgesetzt. Ein Teil der bei 973 K noch gelösten B-Atome (gelb markiert) bildet neue kleine Ausscheidungen, während ein anderer Teil die bei 973 K entstandenen Ausscheidungen vergrößert. Im weiteren Verlauf der Simulation wachsen die neunzehn großen Ausscheidungen auf Kosten der kleinen, wobei sich die Anzahl der kleinen Ausscheidungen deutlich verringert. Die großen Ausscheidungen bleiben während dieses Vorganges nahezu ortsfest.

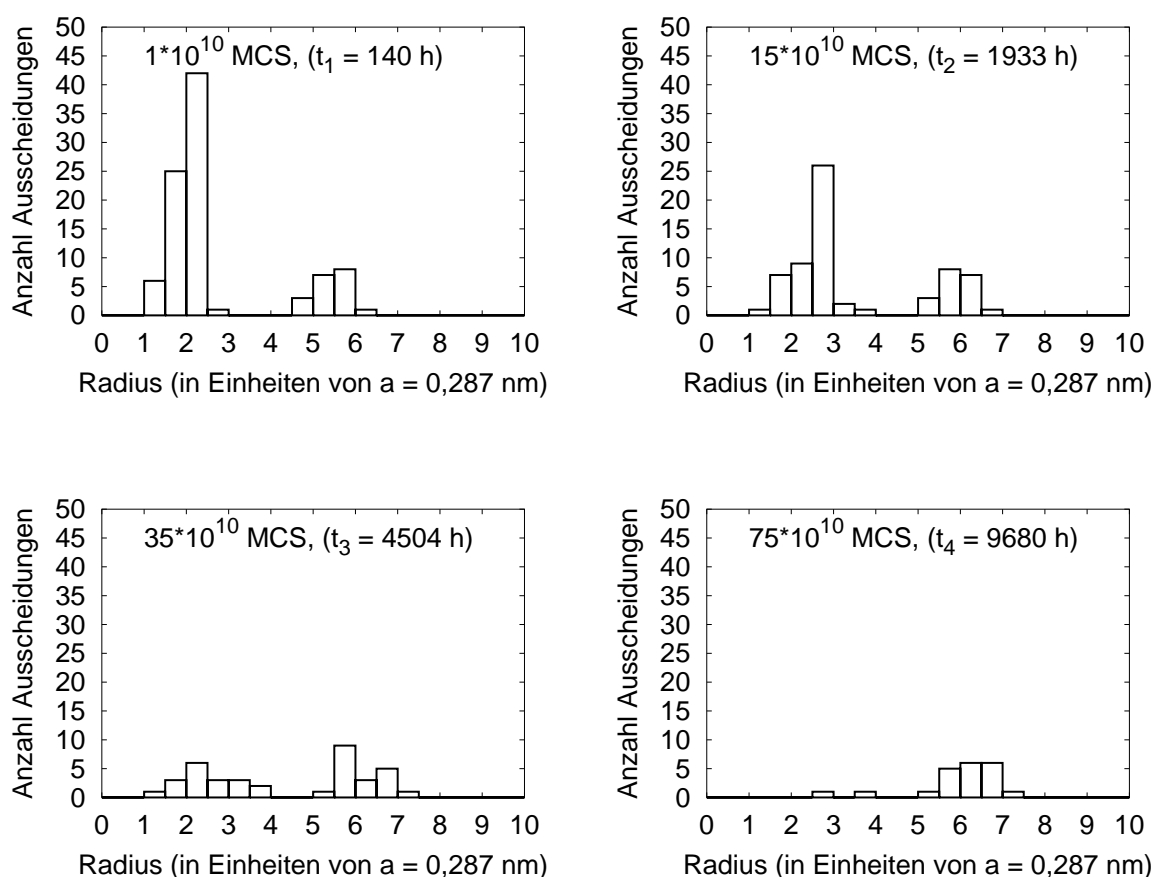


Abbildung 41: Berechnete Radienverteilungen der Ausscheidungen zu den in Abbildung 40 dargestellten vier Zuständen des Systems.

Im ersten Teil der Simulation bei 973 K haben sich innerhalb weniger Sekunden 19 große Ausscheidungen mit Radien zwischen 1,1 nm und 1,7 nm gebildet, wobei in Übereinstimmung mit dem Phasendiagramm noch ca. 0,5 at.% der B-Atome in der Matrix gelöst sind. Ein B-Atom wird hierbei als 'gelöst' bezeichnet, wenn unter seinen acht nächsten Nachbarn kein weiteres B-Atom vorhanden ist. Diese gelösten Atome sind in Abbildung 39 gelb markiert, um ihr weiteres Verhalten nach einer unendlich schnellen Abkühlung auf 673 K verfolgen zu können. Es fällt auf, dass außer den 19 großen Ausscheidungen und den gelösten B-Atomen auch eine Reihe von sehr kleinen Clustern (Dimere, Trimere etc.), bestehend aus zwei, drei oder mehr Atomen, im Simulationsvolumen existieren. Diese sind als kleine rote Punkte erkennbar.

Im zweiten Teil der Simulation bei 673 K bildet ein Teil der gelösten Atome viele kleine Ausscheidungen, während ein anderer Teil die bei 973 K entstandenen Ausscheidungen vergrößert. Nach $15 \cdot 10^{10}$ Monte-Carlo-Schritten (MCS) sind nur noch sehr wenige B-Atome in der Matrix gelöst, fast alle sind in Ausscheidungen gebunden – in Übereinstimmung mit dem Phasendiagramm. Im weiteren Verlauf der Simulation wachsen die großen Ausscheidungen auf Kosten der kleinen, wobei sich die Anzahl der kleinen Ausscheidungen deutlich verringert. Die bei

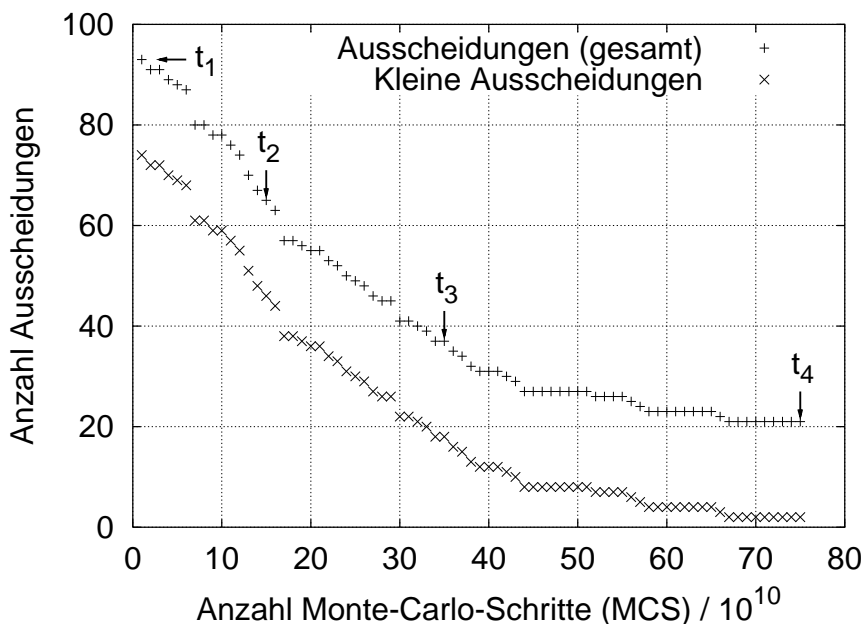


Abbildung 42: Abnahme der Anzahl von Ausscheidungen während der Simulation bei 673 K.

973 K entstandenen großen Ausscheidungen bleiben während dieses Vorganges nahezu ortsfest. In einem weiteren Schritt wurden die Radienverteilungen der Ausscheidungen an vielen Zuständen des Systems berechnet, wobei wieder die zuvor hergeleitete Beziehung für den zugeordneten Radius einer Ausscheidung,

$$R = \left(\frac{3a^3}{8\pi} N \right)^{1/3}, \quad (158)$$

verwendet wurde. Abbildung 41 zeigt die berechneten Radienverteilungen der Ausscheidungen zu den in Abbildung 40 vorgestellten vier Zuständen des Systems. Bei 973 K sind nach $7 \cdot 10^{10}$ MCS neunzehn große Ausscheidungen mit Radien zwischen 1,1 und 1,7 nm entstanden, wobei der mittlere Radius 1,43 nm beträgt. Nach der sprunghaften Abkühlung auf 673 K sind nach $1 \cdot 10^{10}$ MCS zusätzlich zu den 19 großen 74 neue kleine Ausscheidungen mit Radien zwischen 0,3 und 0,9 nm entstanden, wobei sich der mittlere Radius aller Ausscheidungen in diesem Zustand aufgrund der hohen Anzahl von kleinen Ausscheidungen auf 0,79 nm verringert. Nach $15 \cdot 10^{10}$ MCS sind 19 große und 46 kleine Ausscheidungen vorhanden, wobei der mittlere Radius auf 1,01 nm angestiegen ist. Nach $35 \cdot 10^{10}$ MCS existieren 19 große und 18 kleine Ausscheidungen, und der mittlere Radius beträgt in diesem Zustand 1,26 nm. Am Ende der Simulation nach $75 \cdot 10^{10}$ MCS existieren 19 große und nur noch 2 kleine Ausscheidungen. Die 19 großen Ausscheidungen besitzen nun Radien zwischen 1,4 und 2,2 nm und der mittlere Radius aller Ausscheidungen ist auf 1,72 nm angestiegen. In Abbildung 42 sind die Abnahme der Anzahl von Ausscheidungen und in Abbildung 43 der Anstieg des mittleren Radius während der Simulation bei 673 K dargestellt. Es ist nun von Interesse, die durch die simulierten Kupferteilchen verursachte Ausscheidungshärtung zu berechnen. Hierfür wird eine

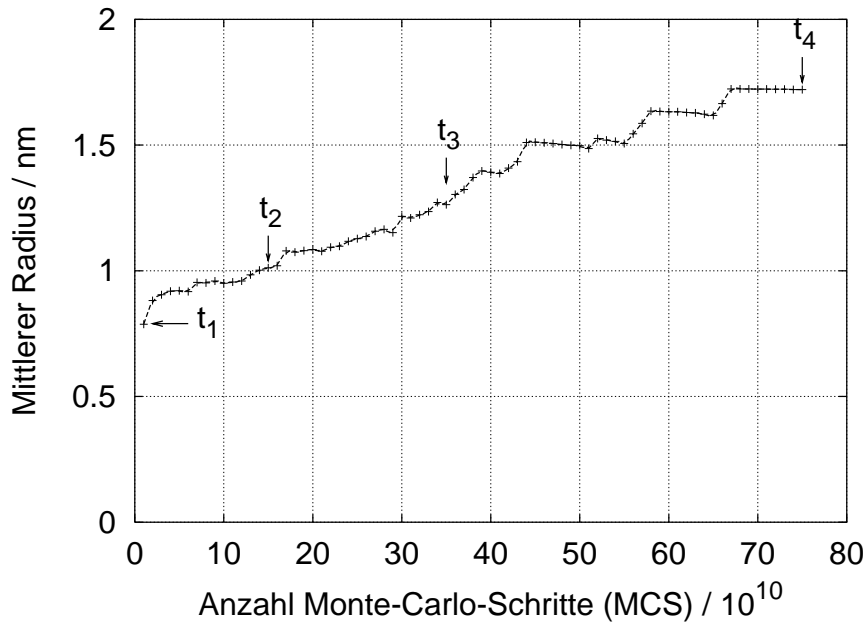


Abbildung 43: Anstieg des mittleren Radius der Ausscheidungen während der Simulation bei 673 K. Der mittlere Radius wächst von 0,79 nm auf 1,72 nm.

Theorie von Russel und Brown [55] angewendet, die zur Berechnung der Spannungserhöhung $\Delta\sigma$ für den Fall von schneidbaren Ausscheidungen, die weicher als die sie umgebende Matrix sind, folgende empirische Gleichungen zur Verfügung stellt:

$$\Delta\sigma = 2,5 \cdot \Delta\tau \quad (159)$$

$$\Delta\tau = \frac{Gb}{D} \left(1 - \frac{E_1^2}{E_2^2}\right)^{3/4}, \text{ mit} \quad (160)$$

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{E_1^\infty \log \frac{r_{\text{ppt}}}{r_0}}{E_2^\infty \log \frac{r_c}{r_0}} + \frac{\log \frac{r_c}{r_{\text{ppt}}}}{\log \frac{r_c}{r_0}} \quad (161)$$

Hierbei ist G der Schubmodul der Matrix; b , der Betrag des Burgersvektors der Versetzung; D , der Abstand zwischen den Ausscheidungen; E_1^∞ und E_2^∞ sind die Energien pro Einheitslänge einer Versetzung in den reinen Materialien (Fe oder Cu); r_{ppt} ist der Radius einer Ausscheidung; r_c und r_0 sind der äußere und innere Abschneideradius bei der Berechnung der Energie der Versetzung. Russel und Brown validierten folgende Werte für das System Fe-Cu:

$$\frac{E_1^\infty}{E_2^\infty} = 0,6 \quad (162)$$

$$b = 0,248 \text{ nm} \quad (163)$$

$$r_0 = 2,5 \cdot b \quad (164)$$

$$r_c = 1000 \cdot r_0 \quad (165)$$

$$G = 83 \text{ GPa} \quad (166)$$

Gleichung (160) verdeutlicht den starken Einfluss des Abstandes D auf die Spannungs-

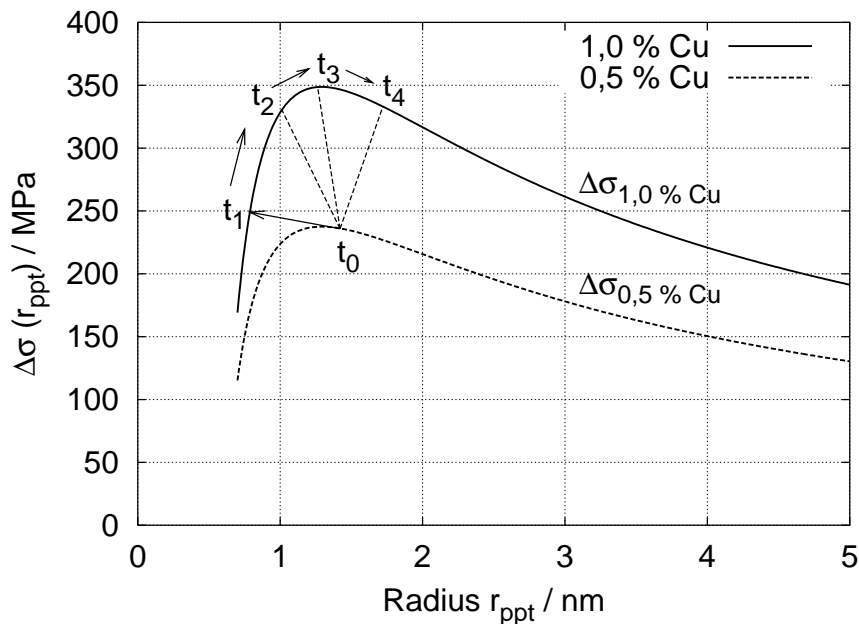


Abbildung 44: Spannungserhöhung nach Russel und Brown für $f = 0,5$ at.% Cu und $f = 1,0$ at.% Cu. Der Weg $t_0 \rightarrow t_1 \rightarrow t_2 \rightarrow t_3 \rightarrow t_4$ zeigt den Verlauf der Simulation.

erhöhung. Die Bewegung einer Versetzung wird schwach behindert, wenn der Abstand zwischen den Ausscheidungen groß ist, und stark behindert, wenn der Abstand klein ist. Mit den idealisierten Annahmen einer räumlich homogenen Partikelverteilung und einem konstanten Radius der Ausscheidungen gilt nach Russel und Brown [55]

$$D = \sqrt{\pi} r_{ppt} f^{-1/2} \quad (167)$$

wobei f die Cu-Konzentration ist. Mit Hilfe dieser $D(r_{ppt})$ -Beziehung kann die Spannungserhöhung $\Delta\sigma$ direkt als eine Funktion des mittleren Radius der Ausscheidungen berechnet werden. Für die beiden interessierenden Cu-Konzentrationen (0,5 at.% Cu und 1,0 at.% Cu) sind diese beiden Funktionen in Abbildung 44 dargestellt. Die Kurve für 1,0 at.% Cu liegt deutlich oberhalb der Kurve für 0,5 at.% Cu. Beide Funktionen liefern eine Spannungserhöhung ab einem mittleren Radius der Ausscheidungen von 0,7 nm, erreichen ihr Maximum bei 1,3 nm und fallen für größere Werte von r_{ppt} langsam ab. Im ersten Teil der Simulation bei 973 K sind aus 0,5 at.% Cu-Atomen 19 Ausscheidungen mit einem mittleren Radius von 1,43 nm entstanden, während die restlichen 0,5 at.% B-Atome in der Matrix gelöst sind. Dieser Zustand ist in Abbildung 44 mit t_0 bezeichnet. Im zweiten Teil der Simulation sinkt der mittlere Radius zunächst auf 0,79 nm, wobei nahezu alle 1,0 at.% Cu-Atome in Ausscheidungen gebunden sind. Dies ist mit t_1 bezeichnet. Im weiteren Verlauf der Simulation wächst der mittlere Radius, wobei die in den Abbildungen 41 - 45 eingezeichneten Zeitpunkte t_1, t_2, t_3 und t_4 den vier in Abbildung 40 gezeigten Zuständen des Systems entsprechen.

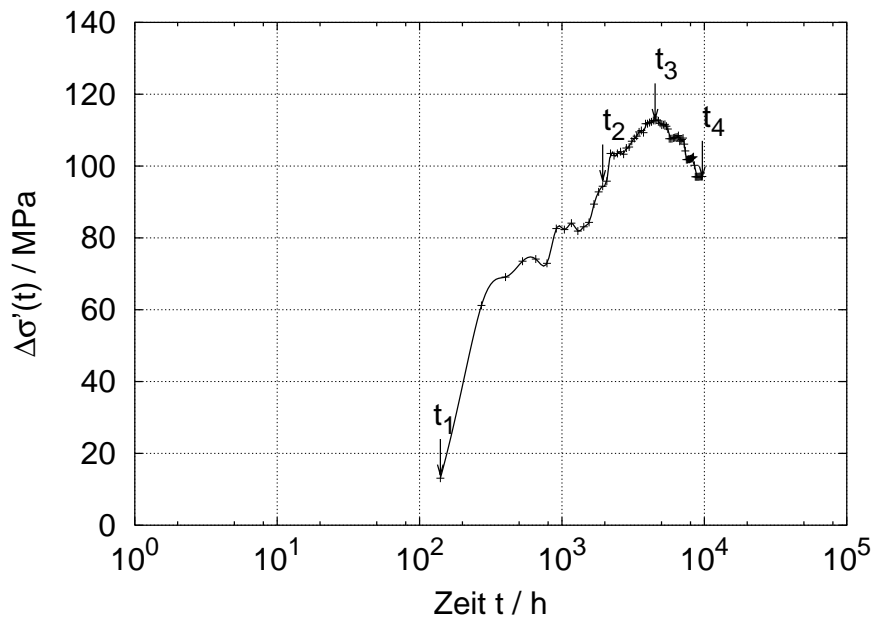


Abbildung 45: Zeitabhängige Spannungserhöhung nach Russel und Brown während der Simulation bei 673 K. $\Delta\sigma'(t) = \Delta\sigma_{1,0\%Cu}(t) - \Delta\sigma_{0,5\%Cu}(t_0)$ durchläuft bei 4504 Stunden ein Maximum von 112,7 MPa.

Mit Hilfe der Simulationsergebnisse und der Theorie von Russel und Brown kann die Spannungserhöhung $\Delta\sigma'(t)$ als eine Funktion der Zeit berechnet werden und ist in Abbildung 45 dargestellt. Kurz nach Beginn der Simulation mit 673 K zum Zeitpunkt t_1 ist die Spannungserhöhung trotz der Existenz von 74 kleinen Ausscheidungen gering, da der mittlere Radius von 0,79 nm zu klein ist, um die Bewegung von Versetzungen merklich zu behindern. Zur Zeit t_2 beträgt der mittlere Radius der Ausscheidungen 1,01 nm und die Spannungserhöhung 94,4 MPa. Die Spannungserhöhung durchläuft ihr Maximum von 112,7 MPa bei der Zeit t_3 mit einem mittleren Radius von 1,26 nm und ist bei der Zeit t_4 mit einem mittleren Radius von 1,72 nm auf 97,1 MPa gesunken. Von den auf diese Weise berechneten Werten der Spannungserhöhung aufgrund von Ausscheidungshärtung muss noch die Änderung des Beitrages der Mischkristallhärtung subtrahiert werden [56]. Dieser Beitrag kommt dadurch zustande, dass bei 973 K noch 0,5 at.% Cu im Fe gelöst sind, während bei 673 K nahezu kein Cu im Fe gelöst sondern fast vollständig in Ausscheidungen gebunden ist. Für die Mischkristallhärtung gilt [57]:

$$\Delta\sigma_{MK} = \alpha_F G \sqrt{c} \quad (168)$$

Hierbei ist α_F ein Faktor, der die spezifische Verfestigungswirkung einer Atomart infolge des Atomgrößen- und Schubmodulunterschiedes angibt, G der Schubmodul der Matrix und c die Konzentration der Fremdatome. Mit $\alpha_F = 0,001$, $G = 83$ GPa und $c = 0,005$ ergibt sich eine Mischkristallhärtung von $\Delta\sigma_{MK} = 5,9$ MPa. Dies bedeutet, dass das Maximum der Spannungserhöhung anstelle bei 112,7 MPa nun bei 106,8 MPa liegt.

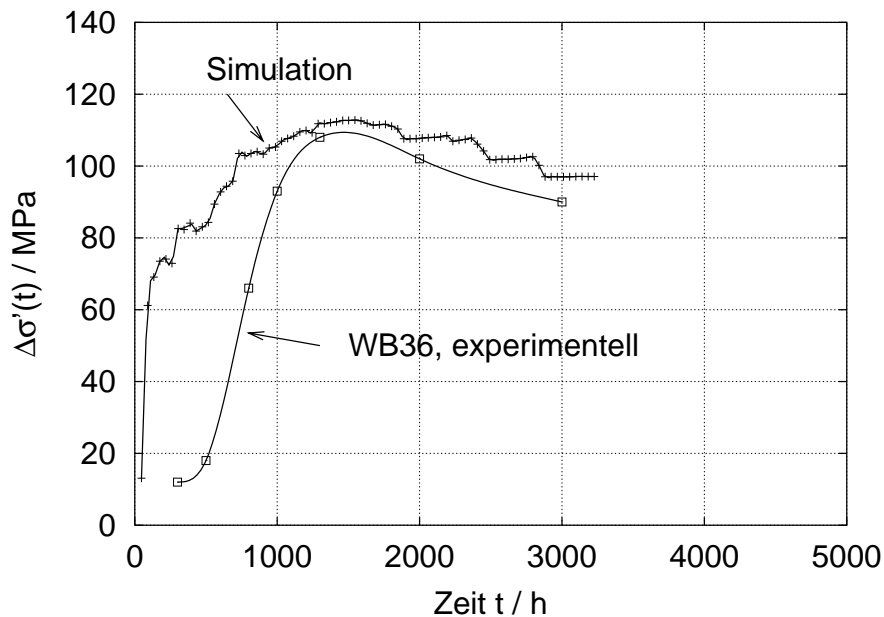


Abbildung 46: Das Experiment und die Simulation liefern nahezu denselben Wert für die maximale Spannungserhöhung von ca. 110 MPa. Die experimentellen Werte wurden aus gemittelten Härtemessungen am Stahl 15NiCuMoNb5 [3] nach Glühung bei 673 K (400 °C) bestimmt. Die Zeitskala bei der Simulation wurde hier um den Faktor 3,0 verkürzt.

Bei der hier vorgestellten Anwendung der Theorie von Russel und Brown ist zu beachten, dass Gleichung (167) unter der Voraussetzung einer räumlich homogenen Partikelverteilung und eines konstanten Radius der Ausscheidungen gilt. Da sowohl in realen Materialien als auch in den Simulationen eine inhomogene Partikelverteilung und eine Verteilung der Radien vorliegt, ist Gleichung (167) nur näherungsweise gültig. Diese Problematik wird in den Arbeiten von Weber [58], [59] und in den MD-Simulationen von Kohler et al. [44] näher untersucht. Weiterhin fällt auf, dass die Theorie von Russel und Brown für Partikel mit Radien kleiner als 0,67 nm eine Spannungserhöhung von 0,0 MPa vorhersagt, siehe hierzu Abbildung 44. Dies zeigt die Grenzen dieser Theorie auf.

Abbildung 46 zeigt einen Vergleich von der mit der Monte-Carlo-Simulation und der Theorie von Russel und Brown berechneten Spannungserhöhung mit der mithilfe experimenteller Härtemessungen am Stahl 15NiCuMoNb5 bestimmten Spannungserhöhung [3]. Der qualitative Verlauf der beiden Kurven stimmt in etwa überein. Zunächst steigt die durch die Kupferausscheidungen verursachte Spannungserhöhung während der ersten 1000 Stunden steil an, durchläuft dann bei 1500 Stunden ihr Maximum (maximale Alterung) und fällt danach wieder langsam ab (Überalterung). Insbesondere liefern sowohl das Experiment als auch die Simulation nahezu denselben maximalen Wert der Spannungserhöhung von ca. 110 MPa.

Temperatur T=973 K, erster Teil der Simulation																
Anzahl Ausscheidungen im Radienintervall / a																
MCS /10 ¹⁰	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5
1	-0,5	-1,0	-1,5	-2,0	-2,5	-3,0	-3,5	-4,0	-4,5	-5,0	-5,5	-6,0	-6,5	-7,0	-7,5	-8,0
2			9	10	13	3										
3			1	2	3	8	7									
4						3	2	12	2							
5							3	3	9	4						
6								1	3	7	2					
7									3	9	6					
									3	7	7	2				
Temperatur T=673 K, zweiter Teil der Simulation																
0									3	7	7	2				
1			6	25	42	1				3	7	8	1			
2				7	35	30				1	8	5	5			
3			1	6	22	43				1	6	7	5			
4			1	4	22	42	1			1	5	8	5			
5				8	22	38	1			1	5	8	5			
6			1	6	23	37	1				5	9	5			
7				2	20	37	2				5	8	5			
8				2	21	35	3				5	8	5			1
9				2	22	32	3				5	7	6			1
10			1	5	18	31	4			4	8	6	6			1
11			1	5	20	27	3	1		3	9	6	6			1
12			3	6	15	27	3	1		3	9	6	6			1
13			1	5	15	27	2	1		3	9	6	6			1
14				6	13	26	2	1		3	8	7	7			1
15			1	7	9	26	2	1		3	8	7	7			1
16				6	10	24	3	1		3	8	7	7			1
17					11	23	3	1		3	8	7	7			1
18				2	9	23	3	1		3	8	7	7			1
19				2	9	22	3	1		3	8	7	7			1
20				2	8	22	3	1		3	8	5	3			
21			1	3	6	22	3	1		3	8	5	3			
22			1	3	8	18	3	1		3	7	6	3			
23			1	3	7	17	4	1		3	7	5	4			
24			1	3	8	14	4	1		3	7	5	4			
25				3	9	13	4	1		3	7	4	5			
26				2	9	13	4	1		3	7	4	5			
27				5	5	12	4	1		3	7	4	5			
28				4	7	11	3	1		3	7	4	5			
29			3	2	8	8	3	2		2	8	4	5			
30				1	9	8	2	2		2	8	3	6			
31				2	8	7	3	2		1	9	3	6			
32				3	6	7	3	2		1	9	3	6			
33				4	4	7	3	2		1	9	3	6			
34				2	6	5	3	2		1	9	3	6			
35				3	6	5	3	2		1	9	3	5			1
36			1	3	5	3	3	2		1	9	2	6			1
37				3	4	4	2	2		1	9	2	6			1
38				1	4	4	2	2		1	7	4	6			1
39					4	4	2	2		1	7	4	6			1
40				1	3	5	1	2		1	7	4	6			1
41				3	1	5	1	2		1	7	4	6			1
42				3		5	1	2		1	7	4	6			1
43			1	1		4	2	2		1	6	5	6			1
44						4	2	2		1	6	5	6			1
45						4	2	2		1	6	5	6			1
46					1	3	2	2		1	6	5	6			1
47					1	4	1	2		1	6	5	6			1
48					1	4	1	2		1	6	5	6			1
49					2	3	1	2		1	6	5	6			1
50					1	4		2		1	6	5	6			1
51						3	2	2		1	6	5	6			1
52			1		3	2	2	2		1	6	5	6			1
53				1	2	2	2	2		1	6	5	6			1
54				2	1	2	2	2		1	6	5	6			1
55			1	2	2	2	1	1		1	6	5	6			1
56				2	2	2	1	1		1	6	5	6			1
57				1	2	2	1	1		1	6	5	6			1
58					1	1	1	1		1	5	6	6			1
59					1	1	1	1		1	5	6	6			1
60					2	1	1	1		1	5	6	6			1
61					2	1	1	1		1	5	6	6			1
62					2	1	1	1		1	5	6	6			1
63					2	1	1	1		1	5	6	6			1
64				1	1	1	1	1		1	5	6	6			1
65				2	1	1	1	1		1	5	6	6			1
66				1	1	1	1	1		1	5	6	6			1
67					1	1	1	1		1	5	6	6			1
68					1	1	1	1		1	5	6	6			1
69					1	1	1	1		1	5	6	6			1
70					1	1	1	1		1	5	6	6			1
71					1	1	1	1		1	5	6	6			1
72					1	1	1	1		1	5	6	6			1
73					1	1	1	1		1	5	6	6			1
74						1	1	1		1	5	6	6			1
75						1	1	1		1	5	6	6			1

Tabelle 13: Radienverteilung der Ausscheidungen für den gesamten Verlauf der Simulation. Im ersten Teil der Simulation bei 973 K bilden sich sehr schnell 19 'große' Ausscheidungen, während noch 0,5 at.% B-Atome in der Matrix gelöst sind. Im zweiten Teil bei 673 K entstehen aus diesen 0,5 at.% gelösten B-Atomen zunächst viele 'kleine' Ausscheidungen, die sich im weiteren Verlauf wiederauflösen; die großen Ausscheidungen wachsen auf Kosten der kleinen.

Temperatur T=673 K								
MCS / 10 ¹⁰	Zeit t / h	Anzahl Ausscheidungen	Anzahl kleine Ausscheidungen	Anzahl große Ausscheidungen	\bar{R} / nm	$\Delta\sigma_{1,0\%Cu}(t)$ / MPa	$\Delta\sigma'(t)$ / MPa	
1	140	93	74	19	0,7874	249,0	13,1	
2	272	91	72	19	0,8815	297,1	61,2	
3	401	91	72	19	0,9049	305,0	69,1	
4	528	89	70	19	0,9190	309,4	73,5	
5	655	88	69	19	0,9206	310,0	74,1	
6	784	87	68	19	0,9172	308,8	72,9	
7	912	80	61	19	0,9537	318,5	82,6	
8	1039	80	61	19	0,9517	318,2	82,3	
9	1166	78	59	19	0,9593	320,0	84,1	
10	1294	78	59	19	0,9506	317,8	81,9	
11	1423	76	57	19	0,9554	319,0	83,1	
12	1551	74	55	19	0,9596	320,2	84,3	
13	1679	70	51	19	0,9841	325,3	89,4	
14	1808	67	48	19	1,0023	328,7	92,8	
15	1933	65	46	19	1,0119	330,3	94,4	
16	2064	63	44	19	1,0201	331,7	95,8	
17	2192	57	38	19	1,0791	339,4	103,5	
18	2321	57	38	19	1,0743	338,8	102,9	
19	2449	56	37	19	1,0802	339,4	103,5	
20	2577	55	36	19	1,0847	339,9	104,0	
21	2706	55	36	19	1,0778	339,2	103,3	
22	2834	53	34	19	1,0936	340,9	105,0	
23	2963	52	33	19	1,0975	341,2	105,3	
24	3092	50	31	19	1,1173	342,8	106,9	
25	3220	49	30	19	1,1277	343,6	107,7	
26	3349	48	29	19	1,1361	344,2	108,3	
27	3478	46	27	19	1,1575	345,4	109,5	
28	3607	45	26	19	1,1651	345,8	109,9	
29	3735	45	26	19	1,1521	345,1	109,3	
30	3864	41	22	19	1,2165	347,6	111,8	
31	3993	41	22	19	1,2101	347,6	111,8	
32	4122	40	21	19	1,2231	347,9	112,1	
33	4251	39	20	19	1,2354	348,2	112,3	
34	4380	37	18	19	1,2715	348,6	112,7	
35	4504	37	18	19	1,2630	348,6	112,7	
36	4637	35	16	19	1,3037	348,6	112,7	
37	4766	34	15	19	1,3231	348,5	112,6	
38	4895	32	13	19	1,3710	347,8	111,9	
39	5024	31	12	19	1,3972	347,3	111,4	
40	5152	31	12	19	1,3921	347,4	111,5	
41	5281	31	12	19	1,3870	347,5	111,6	
42	5410	30	11	19	1,4085	347,0	111,1	
43	5540	29	10	19	1,4342	346,2	110,3	
44	5669	27	8	19	1,5102	343,5	107,6	
45	5798	27	8	19	1,5111	343,5	107,6	
46	5927	27	8	19	1,5093	343,5	107,6	
47	6056	27	8	19	1,5061	343,7	107,8	
48	6184	27	8	19	1,5022	343,8	107,9	
49	6314	27	8	19	1,4990	343,9	108,0	
50	6444	27	8	19	1,4976	344,0	108,1	
51	6573	27	8	19	1,4861	344,4	108,5	
52	6702	26	7	19	1,5261	342,8	106,9	
53	6832	26	7	19	1,5198	343,1	107,2	
54	6960	26	7	19	1,5147	343,3	107,4	
55	7090	26	7	19	1,5062	343,7	107,8	
56	7219	25	6	19	1,5450	342,0	106,1	
57	7349	24	5	19	1,5864	340,1	104,2	
58	7478	23	4	19	1,6351	337,7	101,8	
59	7608	23	4	19	1,6338	337,7	101,8	
60	7737	23	4	19	1,6327	337,8	101,9	
61	7867	23	4	19	1,6325	337,8	101,9	
62	7996	23	4	19	1,6295	337,9	102,0	
63	8125	23	4	19	1,6279	338,0	102,1	
64	8255	23	4	19	1,6229	338,3	102,4	
65	8385	23	4	19	1,6180	338,5	102,6	
66	8514	22	3	19	1,6653	336,1	100,2	
67	8644	21	2	19	1,7235	332,9	97,0	
68	8773	21	2	19	1,7234	332,9	97,0	
69	8903	21	2	19	1,7231	332,9	97,0	
70	9032	21	2	19	1,7229	332,9	97,0	
71	9162	21	2	19	1,7226	332,9	97,0	
72	9292	21	2	19	1,7222	333,0	97,1	
73	9422	21	2	19	1,7223	333,0	97,1	
74	9551	21	2	19	1,7209	333,0	97,1	
75	9680	21	2	19	1,7210	333,0	97,1	

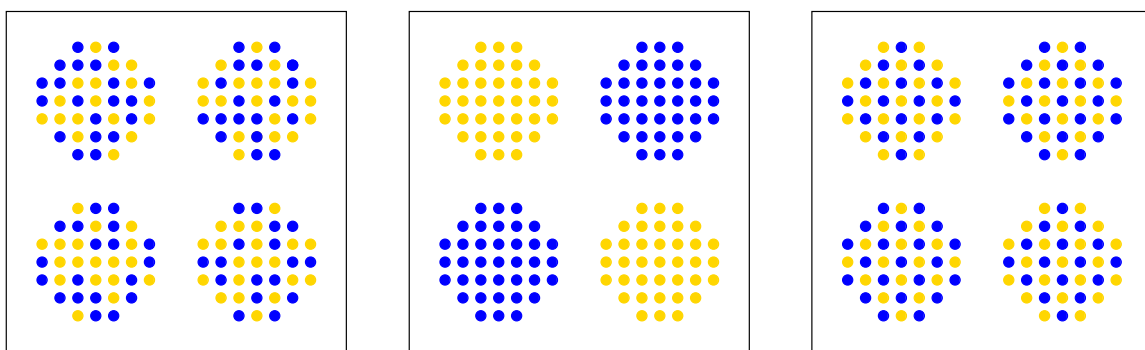
Tabelle 14: Die Anzahl an Ausscheidungen, die mittleren Radien und die mit der Theorie von Russel und Brown berechnete Spannungserhöhung $\Delta\sigma'(t)$ während der Simulation bei 673 K. $\Delta\sigma'(t)$ durchläuft bei 4504 Stunden ein Maximum von 112,7 MPa.

Die Tabellen 13 und 14 stellen die Ergebnisse dieser Simulation detailliert dar. In Tabelle 13 wird insbesondere die Bildung und Wiederauflösung der kleinen, bei 673 K entstandenen Ausscheidungen ersichtlich, wobei die großen Ausscheidungen wachsen. Tabelle 14 repräsentiert die Auswertung der auf die Simulation angewandten Theorie von Russel und Brown und enthält die in Abbildung 45 dargestellte zeitabhängige Spannungserhöhung $\Delta\sigma'(t)$ in tabellierter Form.

6 Simulationsergebnisse für ternäre Systeme

6.1 Zielsetzung

Bei den bisherigen Simulationen für binäre Systeme bestanden die Ausscheidungen aus einer einzigen Atomsorte, bei ternären Systemen können sie auch aus zwei verschiedenen Atomsorten bestehen. Das Ziel der in diesem Kapitel vorgestellten Simulationen besteht darin, anhand von drei Grenzfällen mögliche innere Strukturen von Ausscheidungen in ternären Systemen zu untersuchen sowie den Einfluss der für die Simulation notwendigen Parameter auf die inneren Strukturen zu verstehen und zu verdeutlichen. Abbildung 47 zeigt im Vorgriff auf die Simulationsergebnisse drei mögliche innere Strukturen von Ausscheidungen in ternären Systemen.



a) Ungeordnete Ausscheidungen b) Reine Ausscheidungen c) Geordnete Ausscheidungen

Abbildung 47: Schematische Darstellung von möglichen inneren Strukturen in Ausscheidungen: Es können a) ungeordnete Ausscheidungen, die aus zwei Atomsorten bestehen, b) reine Ausscheidungen, die jeweils aus nur einer einzigen Atomsorte bestehen, und c) geordnete Ausscheidungen, die sich in ihrem Inneren schichtweise in Monolagen anordnen, auftreten (Atomsorte A: Matrix, transparent; Atomsorte B: hell; Atomsorte C: dunkel).

6.2 Ungeordnete, reine und geordnete Ausscheidungen

Bei diesen Simulationen wurde wieder ein Kristallgitter mit periodischen Randbedingungen und mit einer Kantenlänge von $L = 32$ Gitterkonstanten verwendet; dies entspricht einer Kantenlänge von 9,2 nm. Das Modellvolumen besteht aus $N = 2 \cdot L^3 = 65536$ Gitterplätzen, die mit 64225 A-Atomen (98 %), 655 B-Atomen (1 %), 655 C-Atomen (1 %) und einer Leerstelle besetzt sind. Alle A-, B- und C-Atome wurden zu Beginn der Simulation in statistisch zufälliger Weise auf das Kristallgitter verteilt. Die Temperatur wurde bei den in diesem Kapitel vorgestellten Simulationen auf dem konstanten Wert 673 K bzw. 873 K gehalten.

Für die Simulationen wurde ein ternäres System, das aus den Atomsorten A, B und C besteht, verwendet. Die Atomsorte A besitzt für die drei hier vorgestellten Simulationen die Eigenschaften von Fe, während die Atomsorten B und C hypothetische Materialien sind, denen durch die Vorgabe ihrer Mischungsenergien ω_{AB} , ω_{AC} und insbesondere ω_{BC} interessante Eigenschaften verliehen werden können. Die Bindungsenergien $E_{coh,X}$, die Leerstellenbildungsenergien $E_{V,X}^F$, die Leerstellenmigrationsenergien $E_{V,X}^M$ und die Schwingungsfrequenzen ν_X , $X \in \{A, B, C\}$ wurden für alle Atomsorten A, B und C aus Gründen der Einfachheit als gleich groß und konstant gewählt. Für die Mischungsenergien ω_{AB} und ω_{AC} wurde in allen Simulationen $\omega_{AB} = \omega_{AC} = -0,49$ eV, dies entspricht der Mischungsenergie zwischen Fe und Cu, verwendet. Die Wirkung von ω_{AB} und ω_{AC} auf AB- und AC-Bindungen ist in Tabelle 15 zusammengestellt.

Mischungsenergie	Wirkung auf Bindungen	Auswirkung auf Ausscheidungen
$\omega_{AB} = -0,49$ eV Simulation a), b), c)	Minimierung von AB-Bindungen	Bildung von Ausscheidungen mit minimalem Verhältnis Oberfläche/Volumen ('Kugeln').
$\omega_{AC} = -0,49$ eV Simulation a), b), c)	Minimierung von AC-Bindungen	Bildung von Ausscheidungen mit minimalem Verhältnis Oberfläche/Volumen ('Kugeln').

Tabelle 15: Wirkung der Mischungsenergien ω_{AB} und ω_{AC} bei den Simulationen a), b) und c).

Die Mischungsenergie ω_{BC} ist in diesen Simulationen derjenige Simulationparameter, der die Ausbildung von Strukturen in den Ausscheidungen steuert. Um den Einfluss von ω_{BC} zu verdeutlichen, wurde in den Simulationen a) $\omega_{BC} = 0$ eV, b) $\omega_{BC} = -1,47$ eV und c) $\omega_{BC} = +1,47$ eV verwendet. Die Wirkung dieser unterschiedlichen Werte von ω_{BC} auf BC-Bindungen und die Auswirkung auf die innere Struktur der Ausscheidungen ist in Tabelle 16 zusammengestellt.

Mischungsenergie	Wirkung auf Bindungen	Auswirkung auf Ausscheidungen
$\omega_{BC} = 0,00$ eV Simulation a)	BC-Bindung \equiv BB-Bindung BC-Bindung \equiv CC-Bindung keine Wirkung	Bildung von ungeordneten Ausscheidungen
$\omega_{BC} = -1,47$ eV Simulation b)	Minimierung von BC-Bindungen	Bildung von reinen B-Ausscheidungen und reinen C-Ausscheidungen
$\omega_{BC} = +1,47$ eV Simulation c)	Maximierung von BC-Bindungen	Bildung von Ausscheidungen mit geordneten Monoschichten in den $\{100\}$ -Ebenen

Tabelle 16: Wirkung der Mischungsenergie ω_{BC} bei den Simulationen a), b) und c).

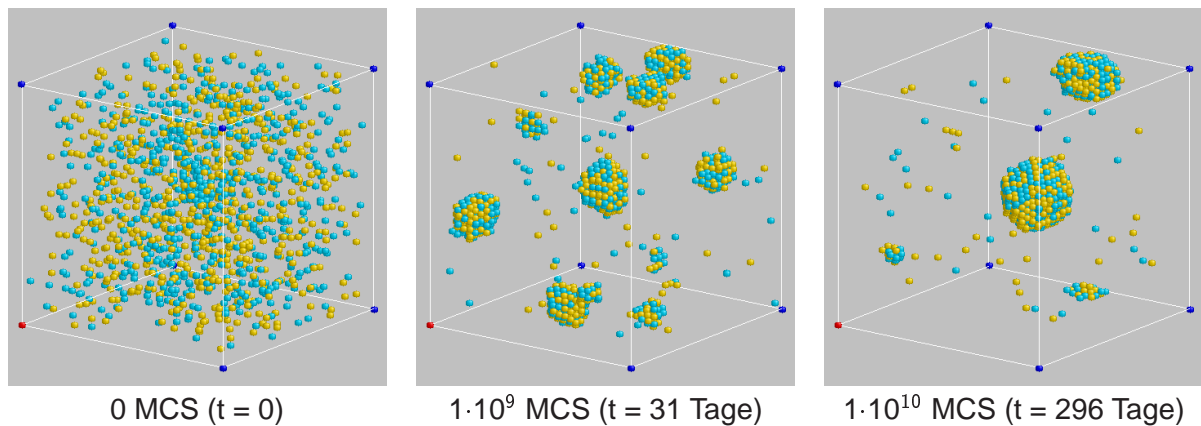


Abbildung 48: Simulation a): Mit der Mischungsenergie $\omega_{BC} = 0,00$ eV bilden sich ungeordnete Ausscheidungen, in denen B-Atome (blau) und C-Atome (gelb) statistisch regellos verteilt sind (T = 673 K).

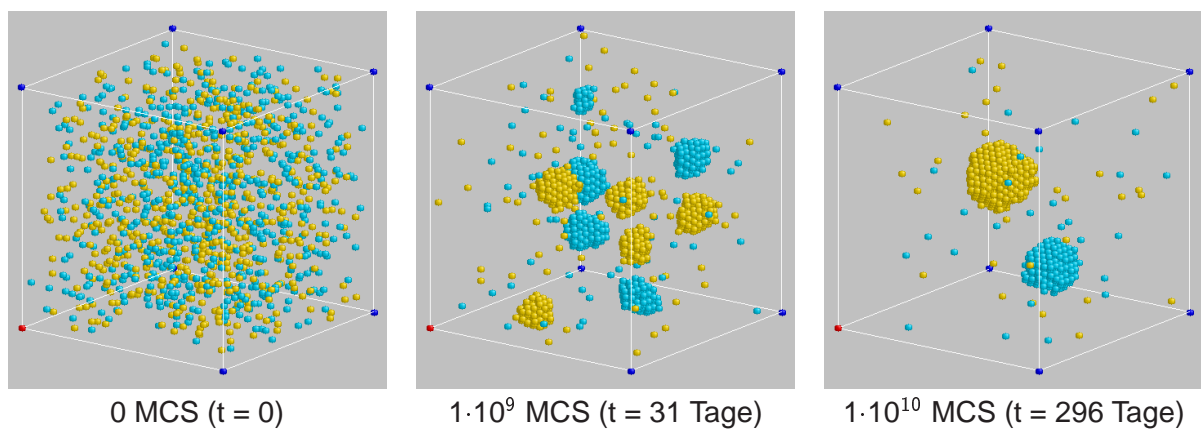


Abbildung 49: Simulation b): Mit der Mischungsenergie $\omega_{BC} = -1,47$ eV bilden sich jeweils reine Ausscheidungen, die aus den Atomsorten B (blau) oder C (gelb) bestehen (T = 673 K).

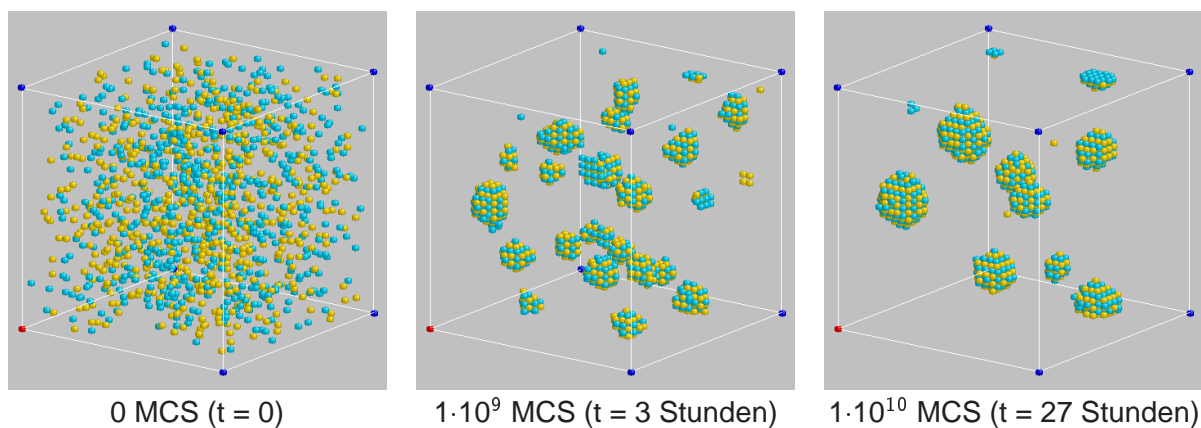


Abbildung 50: Simulation c): Mit der Mischungsenergie $\omega_{BC} = +1,47$ eV ordnen sich B-Atome (blau) und C-Atome (gelb) schichtweise in Monolagen in den $\{100\}$ -Ebenen (T = 873 K).

Die Ergebnisse der Simulationen a), b) und c) sind in den Abbildungen 48, 49 und 50 dargestellt. Bei allen Simulationen sind die Mischungsenergien ω_{AB} zwischen den Atomsorten A und B, und ω_{AC} zwischen den Atomsorten A und C gleich groß und negativ (-0,49 eV). Somit besteht zwischen den Materialien A und B (bzw. A und C) eine gleichermaßen starke Tendenz, sich zu entmischen. In der Simulation a) ist die Mischungsenergie $\omega_{BC} = 0,00$ eV. Dies bedeutet, dass die Energie einer BC-Bindung exakt gleich der Energie einer BB-Bindung (bzw. CC-Bindung) ist. Als Folge hiervon entstehen ungeordnete Ausscheidungen, in denen die B-Atome und die C-Atome statistisch regellos verteilt sind, siehe Abbildung 48. Die für diese Simulation verwendeten Daten und Simulationsparameter sind in den Tabellen 17 und 18 zusammengestellt. In der Simulation b) beträgt die Mischungsenergie $\omega_{BC} = -1,47$ eV. Hiermit ist das System bestrebt, die Anzahl von BC-Bindungen zu minimieren. Als Folge hiervon entstehen jeweils reine B-Ausscheidungen und reine C-Ausscheidungen, siehe Abbildung 49. Die verwendeten Daten und Simulationsparameter sind in den Tabellen 19 und 20 zusammengestellt. In der Simulation c) beträgt die Mischungsenergie $\omega_{BC} = +1,47$ eV. Hiermit ist das System bestrebt, die Anzahl von BC-Bindungen zu maximieren. Als Folge hiervon entstehen Ausscheidungen mit einer geordneten inneren Struktur: Die $\{100\}$ -Ebenen der Ausscheidungen bestehen abwechselnd aus einer Atomlage B-Atome und einer Atomlage C-Atome, siehe Abbildung 50. Die für Simulation c) verwendeten Daten und Simulationsparameter sind in den Tabellen 21 und 22 zusammengestellt.

$E_{coh,A}$	4,28 eV
$E_{coh,B}$	4,28 eV
$E_{coh,C}$	4,28 eV
ω_{AB}	-0,49 eV
ω_{AC}	-0,49 eV
ω_{BC}	+0,00 eV
$E_{V,A}^F$	1,60 eV
$E_{V,B}^F$	1,60 eV
$E_{V,C}^F$	1,60 eV
$E_{V,A}^M$	0,90 eV
$E_{V,B}^M$	0,90 eV
$E_{V,C}^M$	0,90 eV
a	0,287 nm
$D_{0,A}$	$2,01 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$

Tabelle 17: Verwendete Daten für Simulation a)

$\epsilon_{AA}^{(1)}$	-0,778 eV	$\epsilon_{AA}^{(2)}$	-0,389 eV
$\epsilon_{BB}^{(1)}$	-0,778 eV	$\epsilon_{BB}^{(2)}$	-0,389 eV
$\epsilon_{CC}^{(1)}$	-0,778 eV	$\epsilon_{CC}^{(2)}$	-0,389 eV
$\epsilon_{AB}^{(1)}$	-0,734 eV	$\epsilon_{AB}^{(2)}$	-0,367 eV
$\epsilon_{AC}^{(1)}$	-0,734 eV	$\epsilon_{AC}^{(2)}$	-0,367 eV
$\epsilon_{BC}^{(1)}$	-0,778 eV	$\epsilon_{BC}^{(2)}$	-0,389 eV
$\epsilon_{AV}^{(1)}$	-0,335 eV		
$\epsilon_{BV}^{(1)}$	-0,335 eV		
$\epsilon_{CV}^{(1)}$	-0,335 eV		
$E_{Sp,A}$	-9,553 eV		
$E_{Sp,B}$	-9,125 eV		
$E_{Sp,C}$	-9,125 eV		
ν_A	$8,70 \cdot 10^{12} \text{ 1/s}$		
ν_B	$8,70 \cdot 10^{12} \text{ 1/s}$		
ν_C	$8,70 \cdot 10^{12} \text{ 1/s}$		

Tabelle 18: Simulationsparameter für Simulation a)

$E_{coh,A}$	4,28 eV
$E_{coh,B}$	4,28 eV
$E_{coh,C}$	4,28 eV
ω_{AB}	-0,49 eV
ω_{AC}	-0,49 eV
ω_{BC}	-1,47 eV
$E_{V,A}^F$	1,60 eV
$E_{V,B}^F$	1,60 eV
$E_{V,C}^F$	1,60 eV
$E_{V,A}^M$	0,90 eV
$E_{V,B}^M$	0,90 eV
$E_{V,C}^M$	0,90 eV
a	0,287 nm
$D_{0,A}$	$2,01 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$

Tabelle 19: Verwendete Daten für Simulation b)

$\epsilon_{AA}^{(1)}$	-0,778 eV	$\epsilon_{AA}^{(2)}$	-0,389 eV
$\epsilon_{BB}^{(1)}$	-0,778 eV	$\epsilon_{BB}^{(2)}$	-0,389 eV
$\epsilon_{CC}^{(1)}$	-0,778 eV	$\epsilon_{CC}^{(2)}$	-0,389 eV
$\epsilon_{AB}^{(1)}$	-0,734 eV	$\epsilon_{AB}^{(2)}$	-0,367 eV
$\epsilon_{AC}^{(1)}$	-0,734 eV	$\epsilon_{AC}^{(2)}$	-0,367 eV
$\epsilon_{BC}^{(1)}$	-0,645 eV	$\epsilon_{BC}^{(2)}$	-0,322 eV
$\epsilon_{XV}^{(1)}$	-0,335 eV		
$\epsilon_{BV}^{(1)}$	-0,335 eV		
$\epsilon_{CV}^{(1)}$	-0,335 eV		
$E_{Sp,A}$	-9,553 eV		
$E_{Sp,B}$	-9,112 eV		
$E_{Sp,C}$	-9,112 eV		
ν_A	$8,70 \cdot 10^{12} \text{ 1/s}$		
ν_B	$8,70 \cdot 10^{12} \text{ 1/s}$		
ν_C	$8,70 \cdot 10^{12} \text{ 1/s}$		

Tabelle 20: Simulationsparameter für Simulation b)

$E_{coh,A}$	4,28 eV
$E_{coh,B}$	4,28 eV
$E_{coh,C}$	4,28 eV
ω_{AB}	-0,49 eV
ω_{AC}	-0,49 eV
ω_{BC}	+1,47 eV
$E_{V,A}^F$	1,60 eV
$E_{V,B}^F$	1,60 eV
$E_{V,C}^F$	1,60 eV
$E_{V,A}^M$	0,90 eV
$E_{V,B}^M$	0,90 eV
$E_{V,C}^M$	0,90 eV
a	0,287 nm
$D_{0,A}$	$2,01 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$

Tabelle 21: Verwendete Daten für Simulation c)

$\epsilon_{AA}^{(1)}$	-0,778 eV	$\epsilon_{AA}^{(2)}$	-0,389 eV
$\epsilon_{BB}^{(1)}$	-0,778 eV	$\epsilon_{BB}^{(2)}$	-0,389 eV
$\epsilon_{CC}^{(1)}$	-0,778 eV	$\epsilon_{CC}^{(2)}$	-0,389 eV
$\epsilon_{AB}^{(1)}$	-0,734 eV	$\epsilon_{AB}^{(2)}$	-0,367 eV
$\epsilon_{AC}^{(1)}$	-0,734 eV	$\epsilon_{AC}^{(2)}$	-0,367 eV
$\epsilon_{BC}^{(1)}$	-0,912 eV	$\epsilon_{BC}^{(2)}$	-0,456 eV
$\epsilon_{AV}^{(1)}$	-0,335 eV		
$\epsilon_{BV}^{(1)}$	-0,335 eV		
$\epsilon_{CV}^{(1)}$	-0,335 eV		
$E_{Sp,A}$	-9,553 eV		
$E_{Sp,B}$	-9,139 eV		
$E_{Sp,C}$	-9,139 eV		
ν_A	$8,70 \cdot 10^{12} \text{ 1/s}$		
ν_B	$8,70 \cdot 10^{12} \text{ 1/s}$		
ν_C	$8,70 \cdot 10^{12} \text{ 1/s}$		

Tabelle 22: Simulationsparameter für Simulation c)

7 Simulationsergebnisse für quaternäre Systeme

7.1 Schalenstruktur von Cu-Mn-Ni-Ausscheidungen

Bei dieser Simulation wurde ein Kristallgitter mit periodischen Randbedingungen und mit einer Kantenlänge von $L = 64$ Gitterkonstanten verwendet; dies entspricht einer Kantenlänge von 18,4 nm. Das Modellvolumen besteht aus $N = 2 \cdot L^3 = 524288$ Gitterplätzen, die mit 445642 Fe-Atomen (85 %), 26215 Cu-Atomen (5 %), 26215 Ni-Atomen (5 %) und 26215 Mn-Atomen (5 %) und einer Leerstelle besetzt sind. Um zu erreichen, dass die sich bildende Ausscheidung ungefähr in der Mitte des Simulationsvolumens entsteht, wurde ein kleiner Ausscheidungskeim in die Mitte des Simulationsvolumens plziert. Alle anderen Atome wurden zu Beginn der Simulation in statistisch zufälliger Weise auf das Kristallgitter verteilt. Zu Beginn der Simulation beträgt die Temperatur 1373 K, dann wird sie nach jeweils 10^9 Leerstellensprüngen (= Monte-Carlo-Schritte) um 40 K abgesenkt, solange bis die Temperatur 573 K beträgt. Ab hier wird die Temperatur auf dem konstanten Wert 573 K gehalten, siehe Abbildung 51. Die benutzten Daten und Simulationsparameter sind in den Tabellen 23 und 24 zusammengestellt. Abbildung 52 zeigt den Zustand des simulierten quaternären Systems nach $40 \cdot 10^9$ Monte-Carlo-Schritten. Es ist eine fast kugelförmige Ausscheidung mit einem Radius von ca. 5,7 nm entstanden, die aus einem Kern aus Cu-Atomen (rot) und einer den Kern umgebenden Schicht aus Mn-Atomen (blau) und Ni-Atomen (gelb) besteht. In Abbildung 52 b) sind alle Atome, die nicht zu der Ausscheidung gehören, ausgeblendet. Hierbei ist auffallend, dass die Oberfläche der Ausscheidung fast nur aus Ni- und Mn-Atomen (gelb bzw. blau) besteht.

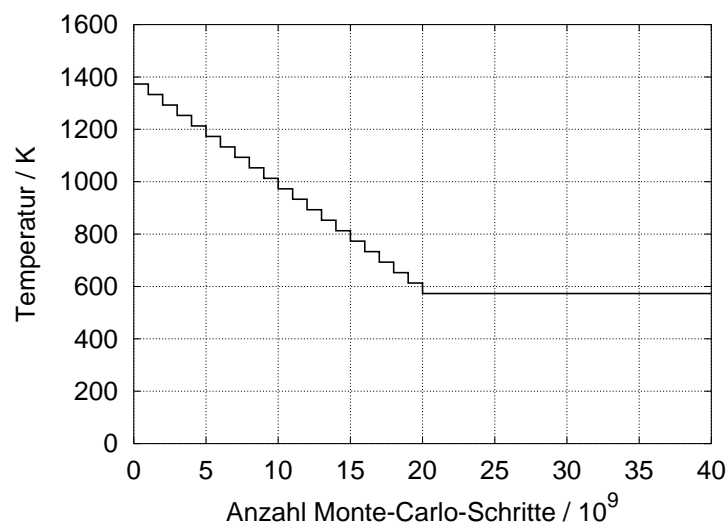


Abbildung 51: Temperaturverlauf: Zu Beginn der Simulation beträgt die Temperatur 1373 K, dann wird sie in 20 Intervallen um jeweils 40 K abgesenkt, danach wird mit einer konstanten Temperatur von 573 K weitergerechnet.

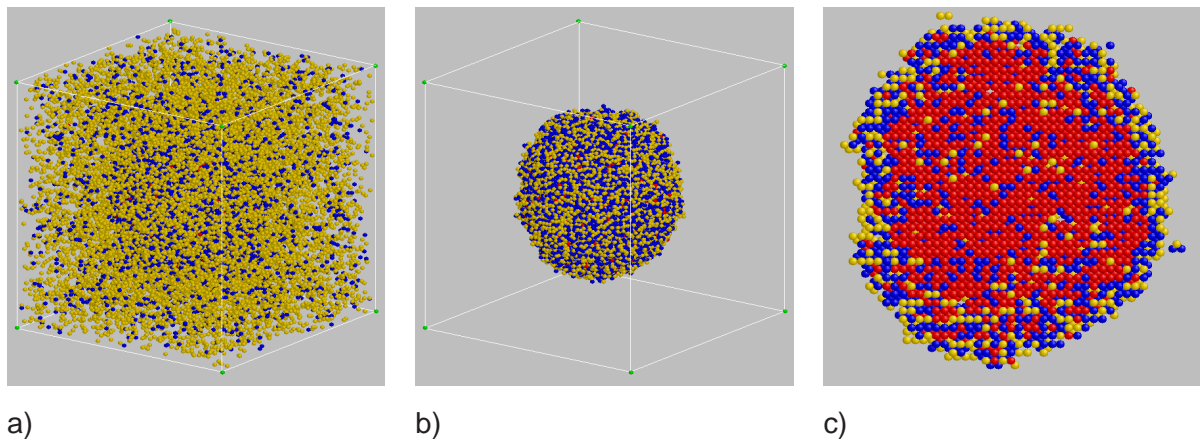


Abbildung 52: Die Ausscheidung befindet sich in der Mitte des Simulationsvolumens und ist in Bild a) fast vollständig von in der Matrix gelösten Ni- und Mn-Atomen verdeckt (Zustand nach $40 \cdot 10^9$ MCS). Die in der Matrix gelösten Atome sind in Bild b) ausgeblendet. Die Ausscheidung ist fast kugelförmig mit einem Radius von 5,7 nm und besteht aus 64716 Atomen. Bild c) zeigt einen Schnitt durch das Zentrum der Ausscheidung in der $\{100\}$ -Ebene. Die Ausscheidung besteht aus einem Kern aus Kupfer (rot), der von einer Schicht aus Nickel (gelb) und Mangan (blau) umgeben ist. Fe-Atome sind transparent dargestellt.

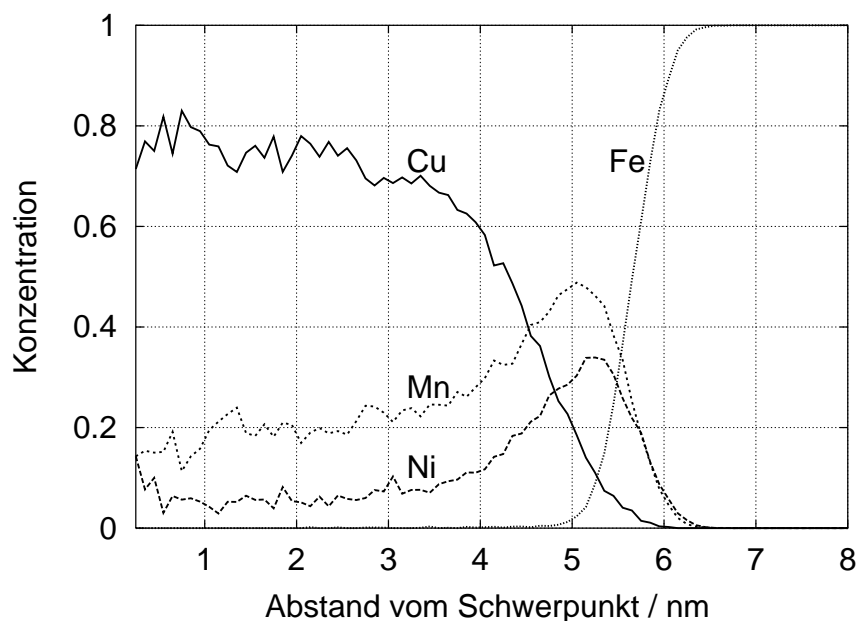


Abbildung 53: Konzentration der Atomsorten in Abhängigkeit des Abstands vom Schwerpunkt der simulierten Cu-Mn-Ni-Ausscheidung.

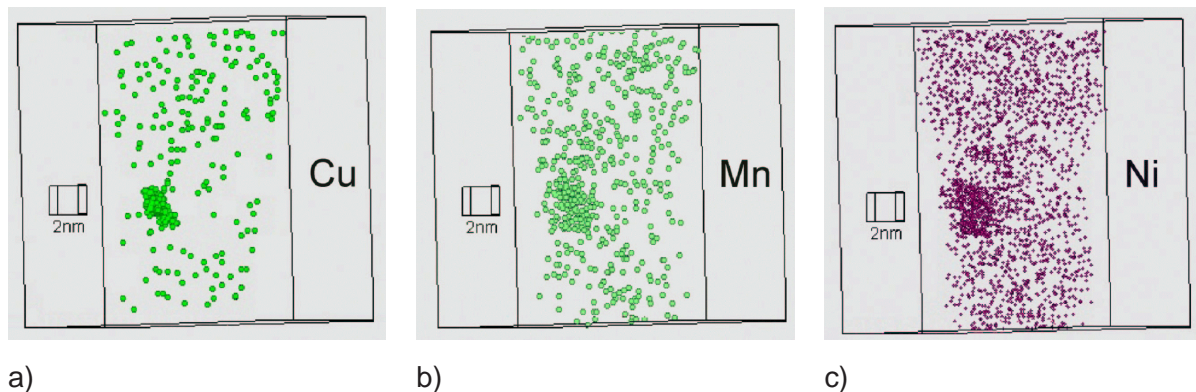


Abbildung 54: Die mit APFIM/TAP (Atom Probe Field Ion Microscopy / Topographic Atom Probe) experimentell gemessene Zusammensetzung einer Ausscheidung im Stahl 15NiCu-MoNb5 (WB 36) bestätigt, dass die Ausscheidungen aus einem Cu-Kern, der aus einer Schicht Mn und Ni umgeben ist, bestehen.

Um genauere Informationen über die chemische Zusammensetzung innerhalb der Ausscheidung zu erhalten wurde eine Software entwickelt, die alle an der Ausscheidung beteiligten Atome, den Schwerpunkt der Ausscheidung und die Konzentration der verschiedenen Atomsorten in Abhängigkeit des Abstands zum Schwerpunkt berechnet. Diese Auswertung erlaubt die Quantifizierung der in Abbildung 52 erkennbaren Konzentrationsunterschiede der beteiligten Atomsorten innerhalb der Ausscheidung. In den inneren Bereichen ist die Ausscheidung aus 75 % Kupfer, 20 % Mangan und 5 % Nickel zusammengesetzt, während die äußeren Bereiche der Ausscheidung fast ausschließlich aus Nickel- und Manganatomen bestehen, siehe Abbildung 53. Etwas vereinfacht dargestellt besteht die Ausscheidung aus einem Kern aus Kupferatomen, der von einer Schicht aus Nickel- und Manganatomen umgeben ist. Dieses Simulationsergebnis steht in sehr guter Übereinstimmung mit kürzlich von Al-Kassab [60] durchgeführten experimentellen Atom Probe Field Microscope (APFIM)-Untersuchungen im Stahl 15NiCuMoNb5. Anhand der verwendeten Mischungsenergien für das System Fe-Cu-Mn-Ni kann dieses Verhalten gut erklärt werden [33]:

- Die Mischungsenergie ω_{FeCu} ist stark negativ. Die Löslichkeit von Cu in Fe ist sehr gering, daher hat Cu die Tendenz, fast reine Cluster mit scharfen Grenzflächen zu bilden. Die Grenzflächenenergien sind hierbei hoch.
- Die Mischungsenergien ω_{FeMn} und ω_{FeNi} sind schwach negativ und die Löslichkeit von Mn und Ni in Fe ist deutlich höher als die Löslichkeit von Cu in Fe. Daher sind die Mn(Ni)-Fe Grenzflächenenergien kleiner als die entsprechenden Cu-Fe Grenzflächenenergien. Da die Wechselwirkung von Mn und Ni mit Cu nur schwach ist, erfolgt eine Minimierung der freien Energie mittels eines Cu-Mn(Ni)-Fe-Übergangs. Das System versucht einen

energetisch ungünstigen direkten Kontakt zwischen Fe und Cu zu vermeiden und benutzt hierfür eine aus Mn und Ni bestehende Schicht um eine Cu-Ausscheidung.

- Die Mischungsenergie ω_{NiMn} ist stark positiv. Daher hat das System die Tendenz, die Anzahl der Mn-Ni-Bindungen in der Mn-Ni-Schicht zu maximieren. Bei tieferen Temperaturen führt dies zur Bildung von geordneten Mn-Ni-Strukturen.

Ausblickend erscheinen weitere Simulationen mit realistischen Cu-, Ni- und Mn-Konzentrationen sinnvoll und erfolgversprechend. Hiervon können Ergebnisse über die chemische Zusammensetzung und den Aufbau der für die thermische Alterung wichtigen kleinen Ausscheidungen mit Radien von ca. 1 nm erwartet werden. Beispielsweise kann die Bildung von manganreichen Ausscheidungen, von denen in den Arbeiten von Liu [33] und Odette [34] bei Temperaturen unterhalb 573 K berichtet wird, mit guter Genauigkeit untersucht werden.

$E_{coh,A}$	4,28 eV
$E_{coh,B}$	4,28 eV
$E_{coh,C}$	4,28 eV
$E_{coh,D}$	4,28 eV
ω_{AB}	-0,49 eV
ω_{AC}	-0,02 eV
ω_{AD}	-0,17 eV
ω_{BC}	-0,05 eV
ω_{BD}	-0,00 eV
ω_{CD}	+0,32 eV
$E_{V,A}^F$	1,60 eV
$E_{V,B}^F$	1,60 eV
$E_{V,C}^F$	1,60 eV
$E_{V,D}^F$	1,60 eV
$E_{V,A}^M$	0,90 eV
$E_{V,B}^M$	0,90 eV
$E_{V,C}^M$	0,90 eV
$E_{V,D}^M$	0,90 eV
a	0,287 nm
$D_{0,A}$	$2,01 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$
$D_{0,B}$	$2,16 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$
$D_{0,C}$	$1,40 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$
$D_{0,D}$	$1,49 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$

Tabelle 23: Verwendete Daten

$\epsilon_{AA}^{(1)}$	-0,778 eV	$\epsilon_{AA}^{(2)}$	-0,389 eV
$\epsilon_{BB}^{(1)}$	-0,778 eV	$\epsilon_{BB}^{(2)}$	-0,389 eV
$\epsilon_{CC}^{(1)}$	-0,778 eV	$\epsilon_{CC}^{(2)}$	-0,389 eV
$\epsilon_{DD}^{(1)}$	-0,778 eV	$\epsilon_{DD}^{(2)}$	-0,389 eV
$\epsilon_{AB}^{(1)}$	-0,734 eV	$\epsilon_{AB}^{(2)}$	-0,367 eV
$\epsilon_{AC}^{(1)}$	-0,776 eV	$\epsilon_{AC}^{(2)}$	-0,388 eV
$\epsilon_{AD}^{(1)}$	-0,763 eV	$\epsilon_{AD}^{(2)}$	-0,381 eV
$\epsilon_{BC}^{(1)}$	-0,774 eV	$\epsilon_{BC}^{(2)}$	-0,387 eV
$\epsilon_{BD}^{(1)}$	-0,778 eV	$\epsilon_{BD}^{(2)}$	-0,389 eV
$\epsilon_{CD}^{(1)}$	-0,807 eV	$\epsilon_{CD}^{(2)}$	-0,404 eV
$\epsilon_{AV}^{(1)}$	-0,335 eV		
$\epsilon_{BV}^{(1)}$	-0,335 eV		
$\epsilon_{CV}^{(1)}$	-0,335 eV		
$\epsilon_{DV}^{(1)}$	-0,335 eV		
$E_{Sp,A}$	-9,556 eV		
$E_{Sp,B}$	-9,129 eV		
$E_{Sp,C}$	-9,547 eV		
$E_{Sp,D}$	-9,415 eV		
ν_A	$8,70 \cdot 10^{12} \text{ 1/s}$		
ν_B	$8,70 \cdot 10^{12} \text{ 1/s}$		
ν_C	$8,70 \cdot 10^{12} \text{ 1/s}$		
ν_D	$8,70 \cdot 10^{12} \text{ 1/s}$		

Tabelle 24: Simulationsparameter

7.2 Ostwald-Reifung im System Fe-Cu-Mn-Ni

Bei dieser Simulation wurde ein Kristallgitter mit periodischen Randbedingungen und mit einer Kantenlänge von $L = 64$ Gitterkonstanten verwendet; dies entspricht einer Kantenlänge von 18,4 nm. Das Modellvolumen besteht aus $N = 2 \cdot L^3 = 524288$ Gitterplätzen, die mit 508558 Fe(A)-Atomen (97 %), 5243 Cu(B)-Atomen (1 %), 5243 Ni(C)-Atomen (1 %) und 5243 Mn(D)-Atomen (1 %) und einer Leerstelle besetzt sind. Zu Beginn der Simulation sind alle Atome in statistisch zufälliger Weise auf das Kristallgitter verteilt. Die Temperatur beträgt für die gesamte Simulation konstant 573 K. Die benutzten Materialdaten und Simulationsparameter sind in den Tabellen 25 und 26 zusammengestellt. Abbildung 55 zeigt den Zustand des simulierten quaternären Systems nach 0, 3, 25, 254, 2754 und 9550 Jahren.

$E_{coh,A}$	4,28 eV
$E_{coh,B}$	4,28 eV
$E_{coh,C}$	4,28 eV
$E_{coh,D}$	4,28 eV
ω_{AB}	-0,49 eV
ω_{AC}	-0,02 eV
ω_{AD}	-0,17 eV
ω_{BC}	-0,05 eV
ω_{BD}	-0,00 eV
ω_{CD}	+0,32 eV
$E_{V,A}^F$	1,60 eV
$E_{V,B}^F$	1,60 eV
$E_{V,C}^F$	1,60 eV
$E_{V,D}^F$	1,60 eV
$E_{V,A}^M$	0,90 eV
$E_{V,B}^M$	0,90 eV
$E_{V,C}^M$	0,90 eV
$E_{V,D}^M$	0,90 eV
a	0,287 nm
$D_{0,A}$	$2,01 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$
$D_{0,B}$	$2,16 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$
$D_{0,C}$	$1,40 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$
$D_{0,D}$	$1,49 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$

Tabelle 25: Verwendete Daten

$\epsilon_{AA}^{(1)}$	-0,778 eV	$\epsilon_{AA}^{(2)}$	-0,389 eV
$\epsilon_{BB}^{(1)}$	-0,778 eV	$\epsilon_{BB}^{(2)}$	-0,389 eV
$\epsilon_{CC}^{(1)}$	-0,778 eV	$\epsilon_{CC}^{(2)}$	-0,389 eV
$\epsilon_{DD}^{(1)}$	-0,778 eV	$\epsilon_{DD}^{(2)}$	-0,389 eV
$\epsilon_{AB}^{(1)}$	-0,734 eV	$\epsilon_{AB}^{(2)}$	-0,367 eV
$\epsilon_{AC}^{(1)}$	-0,776 eV	$\epsilon_{AC}^{(2)}$	-0,388 eV
$\epsilon_{AD}^{(1)}$	-0,763 eV	$\epsilon_{AD}^{(2)}$	-0,381 eV
$\epsilon_{BC}^{(1)}$	-0,774 eV	$\epsilon_{BC}^{(2)}$	-0,387 eV
$\epsilon_{BD}^{(1)}$	-0,778 eV	$\epsilon_{BD}^{(2)}$	-0,389 eV
$\epsilon_{CD}^{(1)}$	-0,807 eV	$\epsilon_{CD}^{(2)}$	-0,404 eV
$\epsilon_{AV}^{(1)}$	-0,335 eV		
$\epsilon_{BV}^{(1)}$	-0,335 eV		
$\epsilon_{CV}^{(1)}$	-0,335 eV		
$\epsilon_{DV}^{(1)}$	-0,335 eV		
$E_{Sp,A}$	-9,556 eV		
$E_{Sp,B}$	-9,129 eV		
$E_{Sp,C}$	-9,547 eV		
$E_{Sp,D}$	-9,415 eV		
ν_A	$8,70 \cdot 10^{12} \text{ 1/s}$		
ν_B	$8,70 \cdot 10^{12} \text{ 1/s}$		
ν_C	$8,70 \cdot 10^{12} \text{ 1/s}$		
ν_D	$8,70 \cdot 10^{12} \text{ 1/s}$		

Tabelle 26: Simulationsparameter

Abbildung 56 verdeutlicht die zeitliche Entwicklung der Bildung und des Wachstums der entstandenen Ausscheidungen. Am Beginn der Simulation sind alle Atome mit einer zufälligen

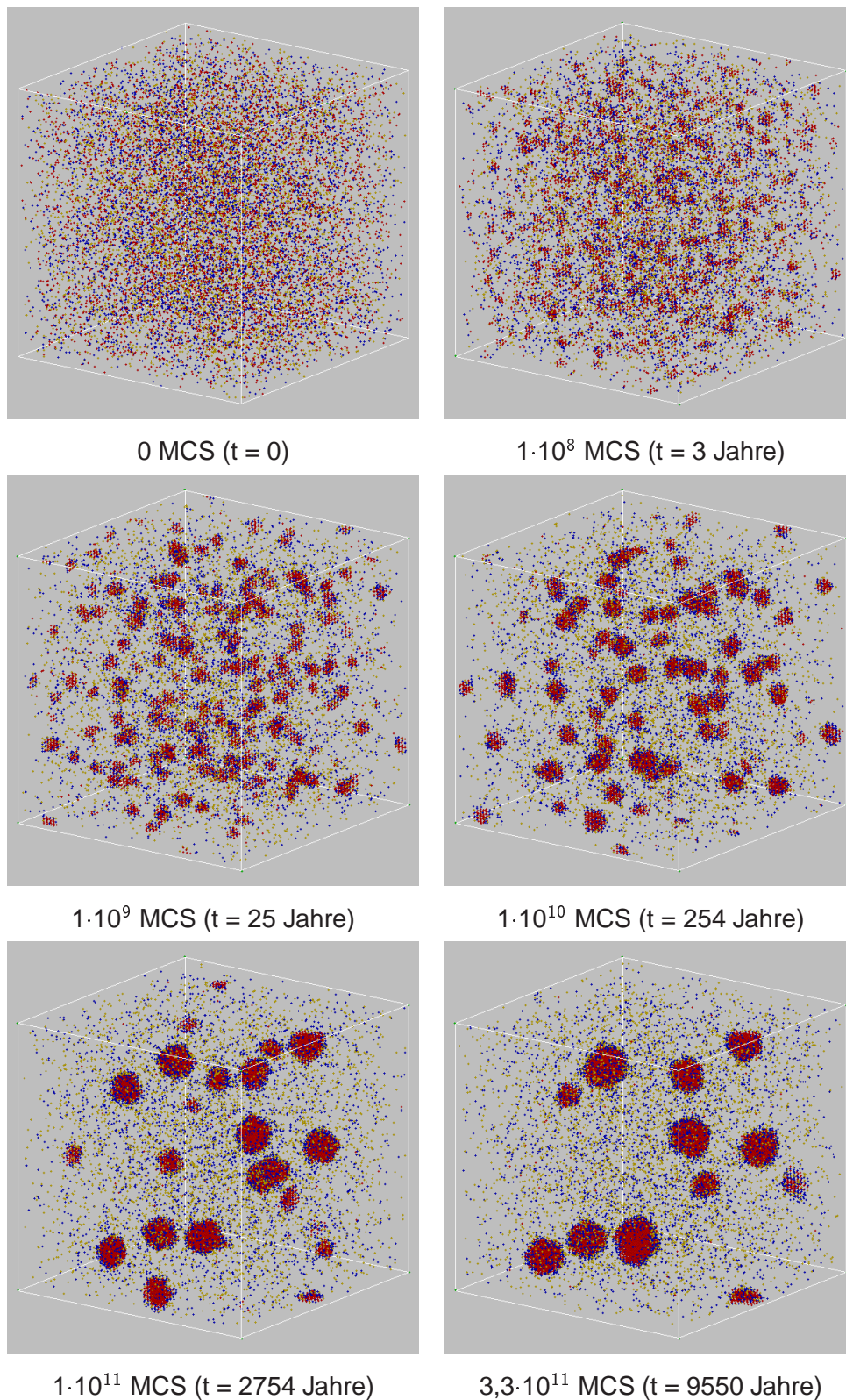


Abbildung 55: Simulation für 573 K: Nach 3 Jahren haben sich viele kleine Ausscheidungen gebildet, die im weiteren Verlauf der Simulation eine Ostwald-Reifung durchlaufen, bis nach 9550 Jahren nur noch wenige große Ausscheidungen existieren (Cu: rot, Ni: gelb, Mn: blau).

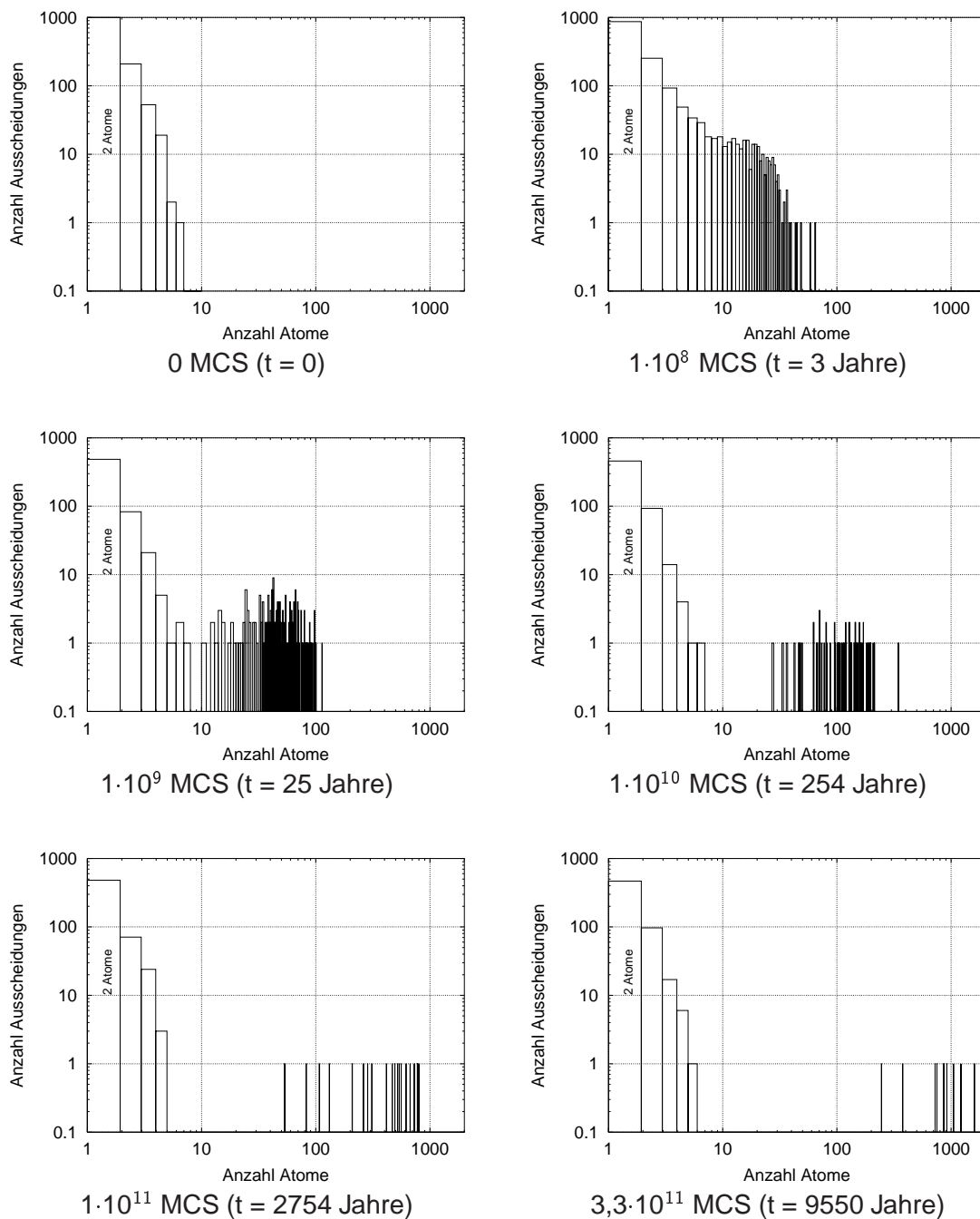


Abbildung 56: Simulation für 573 K: Die Histogramme zeigen die Anzahl an Ausscheidungen über der Anzahl an Atomen, aus denen die Ausscheidungen bestehen, in doppeltlogarithmischer Darstellung. Ausgehend von einer zufälligen Anfangsverteilung aller Atome bei $t = 0$ haben sich nach 3 Jahren viele kleine Ausscheidungen gebildet, von denen jede aus weniger als 100 Atomen besteht. Im weiteren Verlauf durchlaufen sie eine Ostwald-Reifung, bis nach 9550 Jahren nur noch wenige große Ausscheidungen existieren. Weiterhin ist bemerkenswert, dass in der gesamten Simulation sehr kleine Cluster, die aus zwischen 2 und 7 Atomen bestehen, auftreten.

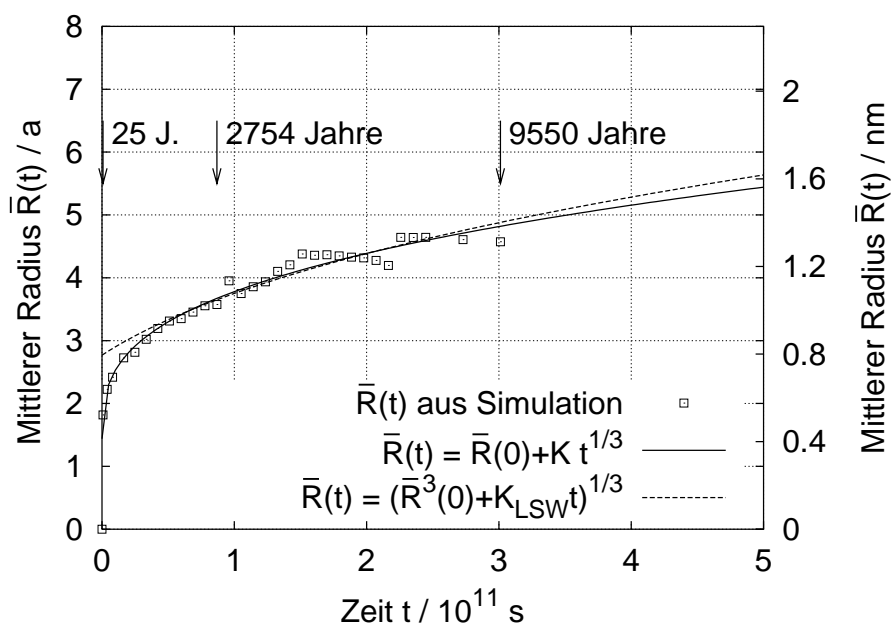


Abbildung 57: $\bar{R}(t)$ über der Zeit t bei 573 K: Die aus der Simulation erhaltenen Werte für $\bar{R}(t)$ sind als Quadrate eingezeichnet. Nach einiger Zeit nähert sich der aus der Simulation erhaltene mittlere Radius der Ausscheidungen dem klassischen Wachstumsgesetz für Ostwald-Reifung $\bar{R}(t) = (\bar{R}^3(0) + K_{LSW} \cdot t)^{1/3}$ mit dem Wachstumsexponenten $1/3$ an.

Verteilung im Kristallgitter angeordnet. Die in der Matrix gelösten Cu-, Mn- und Ni-Atome bilden zunächst viele kleine Ausscheidungen, die im weiteren Verlauf der Simulation ihrer Größe nach konkurrieren; die großen Ausscheidungen wachsen auf Kosten der kleinen, wobei der Materialtransport mittels Diffusion durch die Matrix erfolgt. Am Ende der Simulation existieren nur noch wenige große Ausscheidungen, die kleinen haben sich aufgelöst und sind zu den großen diffundiert. Das System hat eine Ostwald-Reifung durchlaufen.

Die entstandenen Ausscheidungen bestehen in ihrem Inneren hauptsächlich aus Kupfer, während die äußeren Bereiche vorwiegend aus Mangan und Nickel bestehen. Für die weitere Untersuchung der Ostwald-Reifung wurden die mittleren Radien $\bar{R}(t)$ der Ausscheidungen an mehreren Zeitpunkten berechnet, wobei für den Radius einer einzelnen Ausscheidung die in Kapitel 5.3.2 hergeleitete Gleichung

$$R = \left(\frac{3a^3}{8\pi} N \right)^{1/3} \quad (169)$$

verwendet wurde. Hierbei ist N die Anzahl an Cu-, Mn- und Ni-Atomen innerhalb der jeweiligen Ausscheidung. Die Berechnung von \bar{R} erfolgt dann als Mittelung über die Radien aller vorhandenen Ausscheidungen eines Zustandes des Systems. Das Ergebnis ist in Abbildung 57 dargestellt: Die aus der Simulation erhaltene Kurve beginnt bei $\bar{R}(0) = 0$ mit einer großen Steigung und nähert sich dann asymptotisch dem klassischen Wachstumsgesetz für Ostwald-

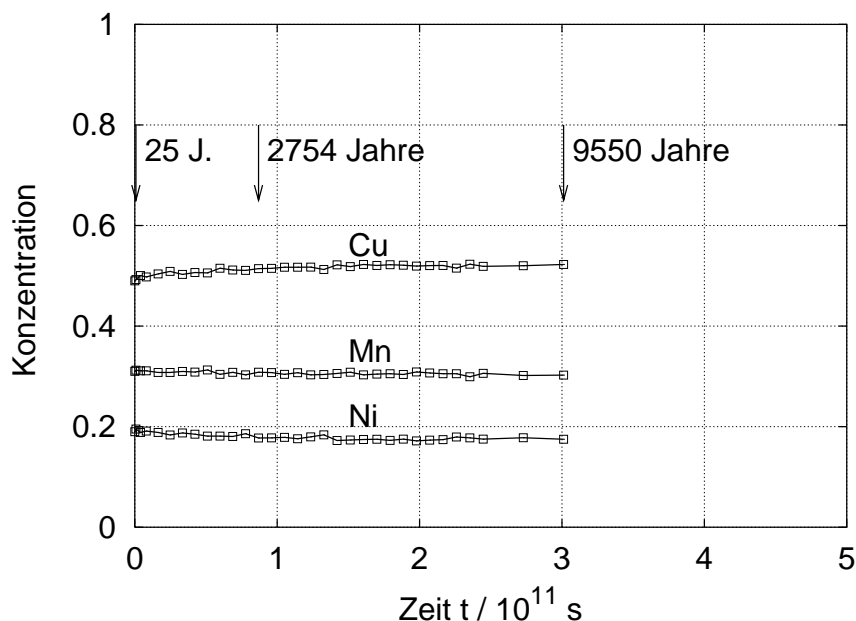


Abbildung 58: Zeitabhängigkeit der Atomkonzentrationen von Cu, Mn und Ni innerhalb der entstandenen Ausscheidungen bei der Simulation für 573 K: Die Konzentrationen bleiben für den gesamten Zeitbereich der Simulation nahezu konstant.

Reifung an:

$$\bar{R}(t) = (\bar{R}^3(0) + K_{\text{LSW}} \cdot t)^{1/3} \quad (170)$$

Die Auswertung der aus dieser Simulation erhaltenen Daten ergibt für $\bar{R}(0)$ und für die Vergrößerungsrate K_{LSW} :

$$\bar{R}(0) = 0,795 \text{ nm} \quad (171)$$

$$K_{\text{LSW}} = 7,463 \cdot 10^{-12} \text{ nm}^3/\text{s} \quad (172)$$

Im folgenden wurde die Zeitabhängigkeit der Atomkonzentrationen von Kupfer, Mangan und Nickel innerhalb der entstandenen Ausscheidungen berechnet und in Abbildung 58 dargestellt. Die Atomkonzentrationen bleiben für den gesamten Vorgang der Bildung und der Ostwald-Reifung der Ausscheidungen nahezu konstant. Die Ausscheidungen bestehen aus ca. 50 % Cu-Atomen, 30 % Mn-Atomen und 20 % Ni-Atomen. Dieses Ergebnis gilt für die Simulation bei 573 K. Bei höheren Temperaturen ist allerdings zu erwarten, dass sich sowohl Mangan als auch Nickel zunehmend aus den Ausscheidungen entfernen und in die Matrix diffundieren. So werden beispielsweise Ausscheidungen, die bei 773 K entstanden sind, deutlich geringere Anteile an Mangan und Nickel enthalten als Ausscheidungen, die bei 573 K entstanden sind.

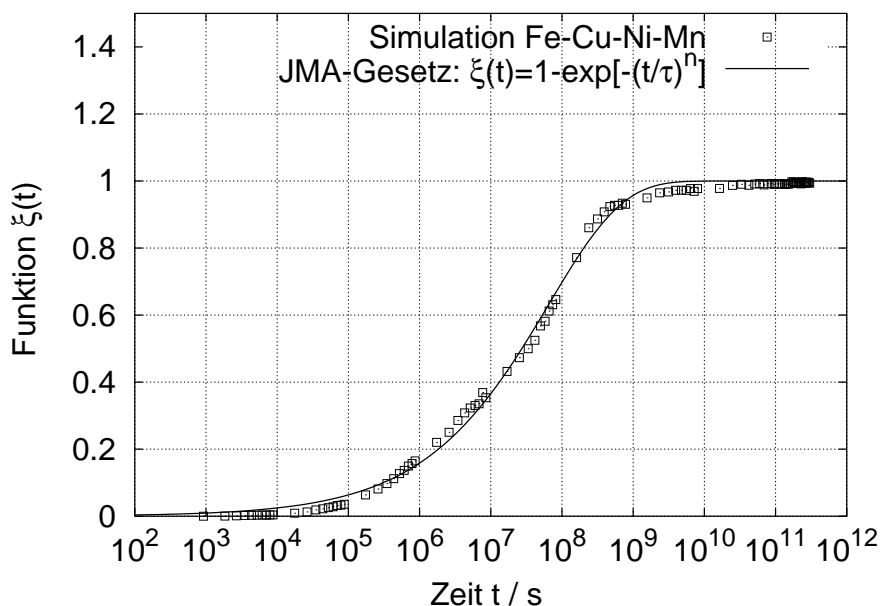


Abbildung 59: Die Funktionen $\xi(t)$ bei der Simulation für 573 K: Auch bei der Bildung von Cu-Mn-Ni-Ausscheidungen befolgt $\xi(t)$ ein JMA-Gesetz.

Für die weitere Untersuchung der Zeitabhängigkeit der Ausscheidungsbildung wird für die vorgestellte Simulation die in Kapitel 5.2 eingeführte Funktion $\xi(t)$ berechnet, siehe Abbildung 59:

$$\xi(t) = \frac{c_B^m(t=0) - c_B^m(t)}{c_B^m(t=0) - c_B^m(\infty)} = 1 - \exp \left\{ - \left(\frac{t}{\tau} \right)^n \right\} \quad (173)$$

Der Wert $\xi(t) = 0$ bedeutet, dass das gesamte Kupfer in der Matrix gelöst ist und der Wert $\xi(t) = 1$ bedeutet, dass sich fast das gesamte Kupfer (entsprechend dem Fe-Cu-Phasendiagramm) in Ausscheidungen befindet. Die Funktion $\xi(t)$ befolgt auch für diese Simulation des Systems Fe-Cu-Mn-Ni bei 573 K ein JMA-Gesetz und die Auswertung ergibt für die Relaxationszeit τ und den Exponenten n :

$$\tau = 6,525 \cdot 10^7 \text{ s} \quad (174)$$

$$n = 0,420 \quad (175)$$

Für die detaillierte Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Ausscheidungsbildung wurden mehrere Simulationen mit genau derselben Anfangsverteilung der Atome und denselben Atomkonzentrationen, allerdings mit anderen Temperaturen im Bereich zwischen 273 K und 773 K durchgeführt. Die Funktion $\xi(t)$ wurde für jede dieser Simulationen berechnet und die Ergebnisse sind in Abbildung 60 dargestellt. Sie verdeutlichen die sehr ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Ausscheidungsbildung: Astronomen schätzen das bisherige Alter des Universums grob auf ca. 10^{18} s [61] (mittels der Gleichung $t_{Univ.} = 1/H_0$, H_0 ist hierbei die experimentell bestimmbare Hubble-'Konstante' und ein Maß für die Expansion des Universums). Bei 373 K, der Temperatur kochenden Wassers, dauert es länger als das geschätzte bisherige

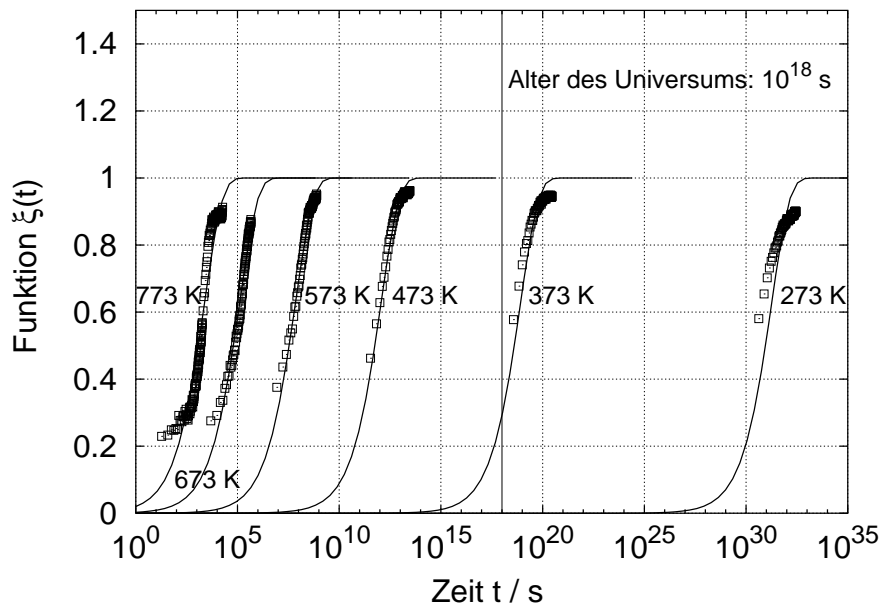


Abbildung 60: Die Funktionen $\xi(t)$ für Temperaturen zwischen 273 K und 773 K: Diese Simulationsergebnisse verdeutlichen die starke Temperaturabhängigkeit der Ausscheidungsbildung. Beispielsweise dauert es bei 373 K länger als das bisherige Alter des Universums, bis alles Kupfer in Ausscheidungen gebildet hat ($\xi(t) \rightarrow 1$). Bei 773 K hingegen wird für denselben Vorgang weniger als 1 Stunde benötigt.

Alter des Universums, bis sich alles Kupfer in Ausscheidungen befindet ($\xi(t) \rightarrow 1$). Bei 773 K hingegen findet derselbe Vorgang in weniger als 1 Stunde statt!

7.3 Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Ausscheidungsbildung

Bei diesen Simulationen wurde ein Kristallgitter mit periodischen Randbedingungen und mit einer Kantenlänge von $L = 64$ Gitterkonstanten verwendet; dies entspricht einer Kantenlänge von 18,4 nm. Das Modellvolumen besteht aus $N = 2 \cdot L^3 = 524288$ Gitterplätzen, die mit 511598 A-Atomen (97,685 %), 922 B-Atomen (0,176 %), 6437 C-Atomen (1,123 %), 5330 D-Atomen (1,016 %) und einer Leerstelle besetzt sind. Alle Atome wurden zu Beginn der Simulationen in statistisch zufälliger Weise auf das Kristallgitter verteilt. Es wurden drei voneinander unabhängige Simulationen mit den gleichen Simulationsparametern und den gleichen Anfangsanordnungen der Atome, aber für verschiedene Temperaturen $T = 543$ K, 573 K und 603 K durchgeführt. Die Figuren 61, 62 und 63 zeigen den Zustand der simulierten quaternären Systeme nach jeweils 0, 30, 60 und 180 Jahren.

Diese Simulationen zeigen, dass auch in Stählen mit einem sehr kleinen Cu-Anteil von 0,176 at.% Ausscheidungen entstehen können. Bei den Simulationen wurde beobachtet, dass die weiteren Legierungselemente Mn und Ni als Keimbildner für die Ausscheidungsbildung wirken: Bei drei weiteren Simulationen, allerdings ohne Ni- und Mn-Atome, bildeten sich auch nach 180 Jahren überhaupt keine Ausscheidungen. Auch bei drei weiteren Simulationen, mit Ni- und Mn-Atomen aber mit halbiertes Cu-Konzentration (0,088 at. %) bildeten sich keine Ausscheidungen.

Weiterhin verdeutlichen diese Simulationen den wesentlichen Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Ausscheidungsbildung. Für die weitere Auswertung der Simulationen wird die in Kapitel 5.2 eingeführte Funktion $\xi(t)$ verwendet, die ein Maß für den zeitlichen Verlauf der Cu-Ausscheidungsbildung darstellt:

$$\xi(t) = \frac{c_B^m(t=0) - c_B^m(t)}{c_B^m(t=0) - c_B^m(\infty)} \quad (176)$$

Hierbei ist $c_B^m(t)$ die B-Konzentration in der Matrix zur Zeit t . Bei $\xi(t) = 1$ sind genauso viele B-Atome in der Matrix gelöst, wie nach dem Fe-Cu-Phasendiagramm zu erwarten ist. Werte von $\xi(t) < 1$ ($\xi(t) > 1$) bedeuten, dass sich mehr (weniger) B-Atome in Lösung befinden, als nach dem Fe-Cu-Phasendiagramm zu erwarten ist. Die Auswertung der Simulationsdaten ergibt, dass die Funktion $\xi(t)$ ein Johnson-Mehl-Avrami (JMA)-Gesetz mit einem Exponenten von $n = 1,5$ befolgt.

$$\xi(t) = 1 - \exp \left\{ - \left(\frac{t}{\tau} \right)^n \right\} \quad (177)$$

Die Funktionswerte von $\xi(t)$ wurden während der Simulationen berechnet und sind für den gesamten Zeitbereich der Simulationen von $1,0 \cdot 10^{12}$ Sekunden in Abbildung 64 mit einer logarithmischen Zeitachse dargestellt. Die Berechnung von $\xi(t)$ aus der Simulation erfordert die Kenntnis von $c_B^m(\infty)$. Hierfür wurden die mit dem Programm Thermo-Calc berechneten Gleichgewichtswerte für die Temperaturen 543 K, 573 K und 603 K verwendet.

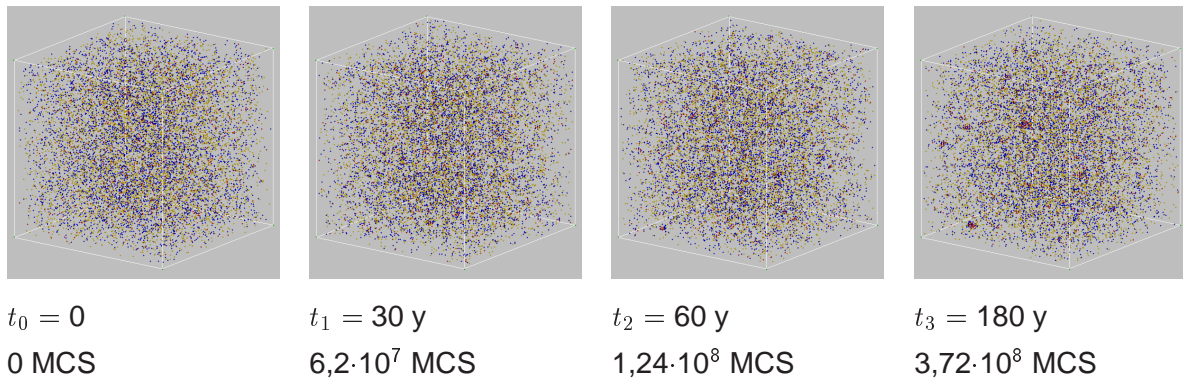


Abbildung 61: Simulation für 543 K: Die Bildung von Ausscheidungen erfolgt sehr langsam. Nach 180 Jahren haben sich einige sehr kleine Keime mit Radien von ca. 0,4 nm gebildet. Sie bestehen aus ca. 40 Atomen. Zusammensetzung: 0,176 % Cu-, 1,123 % Ni-, 1,016 % Mn-Atome (Cu: rot, Ni: gelb, Mn: blau, Fe: transparent).

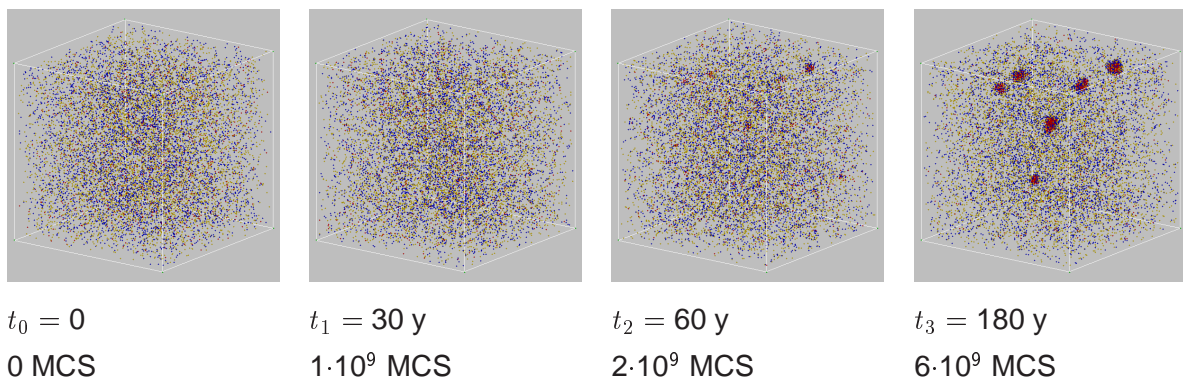


Abbildung 62: Simulation für 573 K: Die Bildung von Ausscheidungen erfolgt deutlich schneller. Nach 180 Jahren haben sich Ausscheidungen mit Radien von ca. 0,8 nm gebildet. Sie bestehen aus ca. 220 Atomen. Zusammensetzung: 0,176 % Cu-, 1,123 % Ni-, 1,016 % Mn-Atome.

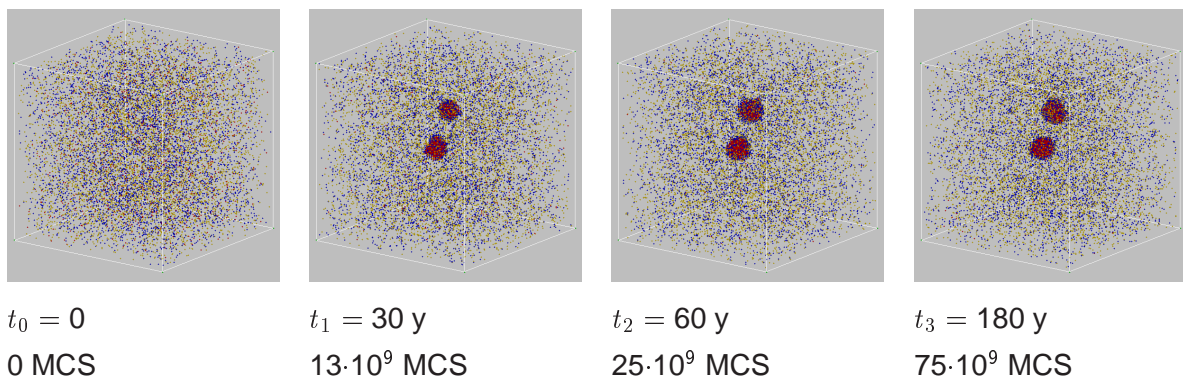


Abbildung 63: Simulation für 603 K: Die Bildung von Ausscheidungen erfolgt beschleunigt. Nach 180 Jahren haben Ausscheidungen mit Radien von ca. 1,3 nm gebildet. Sie bestehen aus ca. 830 Atomen. Zusammensetzung: 0,176 % Cu-, 1,123 % Ni-, 1,016 % Mn-Atome.

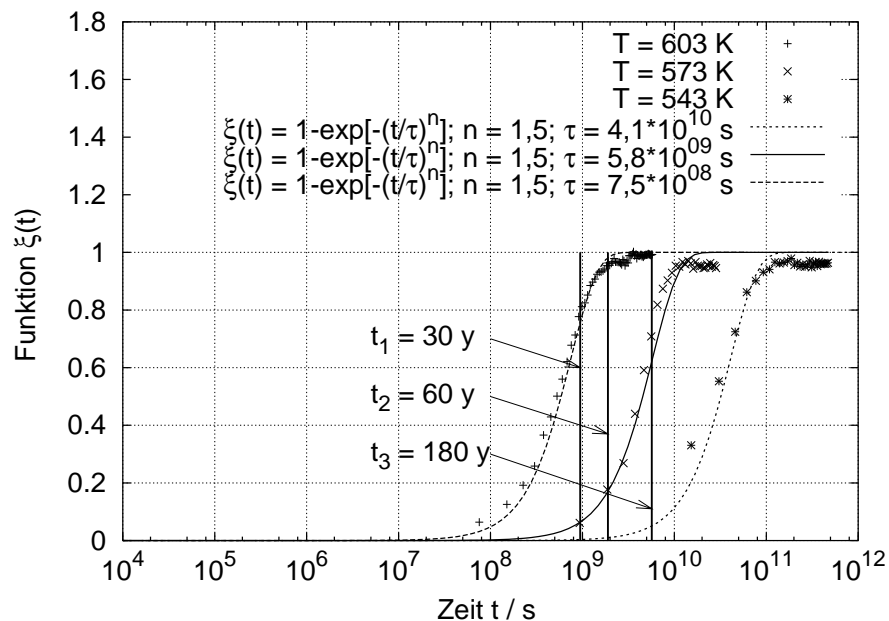


Abbildung 64: Die Funktion $\xi(t)$ für den gesamten Zeitbereich der Simulationen von $1,0 \cdot 10^{12}$ Sekunden, aufgetragen mit einer logarithmischen Zeitskala. $\xi(t)$ befolgt ein Johnson-Mehl-Avrami (JMA)-Gesetz mit einem Exponenten $n = 1,5$.

Mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate konnten die Parameter des JMA-Gesetzes an die aus den Simulationen erhaltenen Daten angepasst werden. Die Anpassung liefert für die Relaxationszeiten τ und den Exponenten n :

$$\text{für } T = 543 \text{ K : } \tau = 4,1 \cdot 10^{10} \text{ s, } n = 1,5 \quad (178)$$

$$\text{für } T = 573 \text{ K : } \tau = 5,8 \cdot 10^{09} \text{ s, } n = 1,5 \quad (179)$$

$$\text{für } T = 603 \text{ K : } \tau = 7,5 \cdot 10^{08} \text{ s, } n = 1,5 \quad (180)$$

Aus diesen Daten lässt sich berechnen, dass eine Temperaturerhöhung um 30 K die Geschwindigkeit der Ausscheidungsbildung um den Faktor 8 steigert; oder anders formuliert, für eine Verdoppelung der Geschwindigkeit der Ausscheidungsbildung ist eine Temperaturerhöhung von lediglich 10 K erforderlich.

Dies ist in Analogie zur van't Hoff-Regel [62]: Eine Temperaturerhöhung um 10 K bewirkt eine Verdoppelung der Geschwindigkeit der Ausscheidungsbildung.

Die Simulationen reproduzieren also bezüglich der Geschwindigkeit der Ausscheidungsbildung das van't Hoff-Gesetz, das bei Chemikern für die Reaktionsgeschwindigkeit von vielen chemischen Reaktionen (in einem 'kleinen' Temperaturintervall) bekannt ist. Dies spricht für die sehr hohe Qualität der Simulationen.

8 Literaturverzeichnis

Literatur

- [1] Bergmann, Schaefer: Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 5, Vielteilchensysteme, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1991.
- [2] I. Altpeter, G. Dobmann, K.-H. Katerbau, M. Schick, P. Binkele, P. Kizler, S. Schmauder: Copper precipitates in 15 NiCuMoNb 5 (WB36) steel: material properties and microstructure, atomistic simulation, and micromagnetic NDE techniques, Nuclear Engineering and Design 206 (2001) pp. 337-350.
- [3] D. Willer, G. Zies, D. Kuppler, J. Föhl, K.-H. Katerbau: Service-Induced Changes of the Properties of Copper-Containing Ferritic Pressure-Vessel and Piping Steels, Final Report, MPA Stuttgart, 2001.
- [4] P. Kizler, D. Uhlmann, S. Schmauder: Linking nanoscale and macroscale: calculation of the change in crack growth resistance of steels with different states of Cu precipitation using a modification of stress-strain curves owing to dislocation theory, Nuclear Engineering and Design 196 (2000) pp. 175-183.
- [5] F. Soisson, A. Barbu, G. Martin: Monte-Carlo simulations of copper precipitates in dilute iron-copper alloys during thermal ageing and under electron irradiation, Acta Materialia 44 (1996) pp. 3789-3800.
- [6] P. Binkele, P. Kizler, S. Schmauder: Atomistic Monte Carlo simulations of the diffusion of P and C near grain boundaries in bcc iron, 30th MPA-Seminar in conjunction with the 9th German-Japanese Seminar, Stuttgart, October 6 and 7, 2004, pp. 25.1-25.22.
- [7] P. Binkele, P. Kizler, S. Schmauder: Atomistic Monte Carlo simulations of the diffusion of P and C near grain boundaries in bcc iron, Project Phosphorus influence on steels ageing (PISA), final report, 2005, pp. 1-27.
- [8] Bergmann, Schaefer: Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6, Festkörper, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1992.
- [9] F. Soisson: Private communication, 1998.
- [10] F. Soisson, G. Martin: Monte Carlo simulations of the decomposition of metastable solid solutions: Transient and steady-state nucleation kinetics, Physical Review B, 62,1 (2000) pp. 203-214.
- [11] M. Athènes, P. Bellon, G. Martin, F. Haider: A Monte-Carlo study of B2 ordering and precipitation via vacancy mechanism in bcc lattices, Acta Mater. 44,12 (1996) pp. 4739-4748.

- [12] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery: Numerical Recipes in Fortran, 2nd edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- [13] M.D. MacLaren, G. Marsaglia: Uniform Random Number Generators, J. ACM 12 (1965) pp. 83-89.
- [14] J. Philibert: Atom movements. Diffusion and mass transport in solids, Les Éditions de Physique, Les Ulis Cedex A, France, 1991.
- [15] G. Sha, A. Cerezo: Kinetic Monte Carlo simulation of clustering in an Al-Zn-Mg-Cu alloy (7050), Acta Materialia 53 (2005) pp. 907-917.
- [16] A. Ullrich, M. Bobeth, W. Pompe: Monte Carlo investigation of the thermal stability of coherent multilayers, Scripta Materialia 43 (2000) pp. 887-892.
- [17] A. Ullrich: Theoretische Untersuchung der thermischen Stabilität und morphologischer Umwandlungen in nanoskaligen Multischichten, Dissertation, Technische Universität Dresden, (2004), pp. 1-97.
- [18] P. Haasen: Physikalische Metallkunde, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1994.
- [19] Eidgenössische Technische Hochschule Zürich: Periodic table of the elements, chemical element data sheet, www.vcs.ethz.ch/chemglobe/ptoe/index
- [20] Überblick über Stähle im Internet (1996): <http://stahl.profzone.ch/stahlx.htm>
- [21] K. Kopitzki: Einführung in die Festkörperphysik, B.G. Teubner, Stuttgart, 1989.
- [22] Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series III, Vol. 13a, Metals: Phonon States, Electron States and Fermi Surfaces, Editors K.-H. Hellwege, J.L. Olsen, Springer-Verlag, Heidelberg, 1981.
- [23] Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series III, Vol. 25, Atomic Defects in Metals, Editor H. Ullmaier, Springer-Verlag, Heidelberg, 1991.
- [24] Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series III, Vol. 26, Diffusion in Solids, Metals and Alloys, Editor H. Mehrer, Springer-Verlag, Heidelberg, 1991.
- [25] S. Ziegler, private communication, 02/2000.
- [26] Thermo-Calc AB, Stockholm Technology Park, Björnnesvägen 21, SE-11347 Stockholm, Sweden, <http://www.thermocalc.se>
- [27] C.J. Smithell: Smithells Metals Reference Book, 6th edition, Editor E.A. Brandes, Butterworths, London, 1983.

- [28] P.J. Othens, M.L. Jenkins and G.D.W. Smith: High-resolution electron microscopy studies of the structure of Cu precipitates in α -Fe, *Phil. Mag. A* 70 (1994) pp. 1-24.
- [29] S. Pizzini, K.J. Roberts W.J. Pythian, C.A. English and G.N. Greaves: A fluorescence EXAFS study of the structure of copper-rich precipitates in Fe-Cu and Fe-Cu-Ni alloys, *Phil. Mag. Lett.* 61 (1990) pp. 223-229.
- [30] M. Ludwig, D. Farkas, D. Pedraza, S. Schmauder: Embedded atom potential for Fe-Cu interactions and simulations of precipitate-matrix interfaces, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 6 (1998) pp. 19-28.
- [31] S. Nedelcu, P. Kizler, S. Schmauder, N. Moldovan: Atomic-scale modelling of edge dislocation movement in the α -Fe-Cu system, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 8 (2000) pp. 181-191.
- [32] S. Schmauder, D. Uhlmann, G. Zies: Experimental and numerical investigations of two material states of the material 15NiCuMoNb5 (WB36), *Computational Materials Science* 25 (2002) pp. 174-192.
- [33] C.L. Liu, G.R. Odette, B.D. Wirth, G.E. Lucas: A lattice Monte Carlo simulation of nano-phase compositions and structures in irradiated pressure vessel Fe-Cu-Ni-Mn-Si steels, *Materials Science and Engineering A238* (1997) pp. 202-209.
- [34] G.R. Odette and B.D. Wirth: A computational microscopy study of nanostructural evolution in irradiated pressure vessel steels, *J. Nucl. Mater.* 251 (1997) pp. 157-171.
- [35] P. Binkele, S. Schmauder: Computersimulation der Ostwaldreifung von Cu-Ausscheidungen in Reaktorstählen und deren schädigungsmechanische Auswirkung, *Proceedings des Workshops 'Kompetenzerhaltung in der Kerntechnik'*, Karlsruhe, 20. Mai 1999, pp. 1-5.
- [36] P. Binkele, S. Schmauder: Atomistische Computersimulation der Bildung von Kupferausscheidungen in Reaktorstählen, *Proceedings des Workshops 'Kompetenzerhaltung in der Kerntechnik'*, Bonn, 22. Mai 2000, pp. 1-15.
- [37] P. Binkele, S. Schmauder: Atomistische Computersimulation der Bildung von Kupferausscheidungen in Reaktorstählen (Teil 2), *Proceedings des Workshops 'Kompetenzerhaltung in der Kerntechnik'*, Stuttgart, 16. Mai 2002, pp. 1-22.
- [38] P. Binkele, S. Schmauder: Entwicklung von Softwarebausteinen zur Modellierung von Schädigungsvorgängen mit besonderer Berücksichtigung der Nanosimulation. Anhang 1: Computersimulation der Ostwaldreifung von Cu-Ausscheidungen in Reaktorstählen und deren schädigungsmechanische Auswertung, *Abschlussbericht, Staatliche Materialprüfungsanstalt (MPA), Universität Stuttgart, Dezember 2002*, pp. 1-88.

- [39] P. Binkele, S. Schmauder: An atomistic Monte-Carlo simulation of precipitation in a binary system, *Zeitschrift für Metallkunde* 94 (2003) pp. 858-863.
- [40] S. Schmauder, P. Binkele: Atomistic computer simulation of the formation of Cu-precipitates in steels, *Computational Materials Science* 24 (2002) pp. 42-53.
- [41] P. Kizler, P. Binkele, C. Kohler, S. Schmauder: Anwendungsorientierte Entwicklung der nanomechanisch basierten Simulation von Änderungen des Werkstoffverhaltens von Stählen aufgrund von Ausscheidungen, Abschlussbericht, Staatliche Materialprüfungsanstalt (MPA), Universität Stuttgart, Juni 2004, pp. 1-122.
- [42] F. Pan, H. Ruoff, D. Willer, K.-H. Katerbau: Investigation on the Microstructure of a Pressure Vessel/Pipe Steel 15 NiCuMoNb 5 (WB36), MPA Report, Stuttgart, 1996.
- [43] M. Schick, J. Wiedemann, D. Willer: Untersuchungen zur sicherheitstechnischen Bewertung von geschweissten Komponenten aus Werkstoff 15 NiCuMoNb 5 (WB36) im Hinblick auf die Zähigkeitsabnahme unter Betriebsbeanspruchung, Technischer Bericht, MPA Stuttgart, 1997.
- [44] C. Kohler, P. Kizler and S. Schmauder: Atomistic simulation of precipitation hardening in α -iron: influence of precipitate shape and chemical composition, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 13 (2005) pp. 35-45.
- [45] M.E. Fine, D. Isheim: Origin of copper precipitation strengthening in steel revisited, *Scripta Materialia* 53 (2005) pp. 115-118.
- [46] C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York, 1976.
- [47] G. Gottstein: *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, Springer, Heidelberg, 2001.
- [48] A.E. Kolmogorov, *Izv. Akad. Nauk SSR Ser. Fiz. Mat. Nauk* 1, 355 (1937); W.A. Johnson, R.F. Mehl: *Trans. Am. Inst. Min. Metal. Pet. Eng.* 135, 416 (1939); M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 7, 103 (1939)
- [49] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov: The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solidsolutions, *J. Phys. Chem. Solids* 19 (1961) pp. 35-50.
- [50] C. Wagner: Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung), *Zeitschrift Elektrochemie* 65 (1961) pp. 327-339.
- [51] D. Raabe: *Computational materials science: the simulation of materials, microstructures and properties*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [52] E. Nembach: *Particle strengthening of metals and alloys*, Wiley, New York, 1997.
- [53] I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew: *Taschenbuch der Mathematik*, Harri Deutsch, 1985.

-
- [54] T. Hill: Statistical Mechanics, McGraw-Hill, New York, 1956.
- [55] K.C. Russel, L.M. Brown: A dispersion strengthening model based on different elastic moduli applied to the Fe-Cu system, Acta Met. 20 (1972) pp. 969-974.
- [56] P. Kizler, private communication, 04/2001.
- [57] W. Schatt: Einführung in die Werkstoffwissenschaft, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1987.
- [58] U. Weber: Zum Einfluss unterschiedlich großer Teilchen auf Festigkeit und Schädigungsvorgänge durch skalengerechte Werkstoffmodellierung, Abschlussbericht, MPA Stuttgart, 2002.
- [59] U. Weber: Modellierung von Verformung und Schädigung in Werkstoffgefügen mit unterschiedlich großen Teilchen und unter Wasserstoffeinfluss, Dissertation, IMWF Universität Stuttgart, 2005.
- [60] T. Al-Kassab, R. Kirchheim, P. Binkele, P. Kizler, S. Schmauder: Shell structure of Cu precipitates in steel - results from APFIM/TAP measurements and from Monte-Carlo simulations, (unpublished results).
- [61] Bergmann, Schaefer: Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 1, Mechanik, Relativität, Wärme, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1998.
- [62] H.R. Christen: Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie, Verlag Sauerländer, 1977.

9 Anhang

Die Aktivierungsenergien für das binäre System Fe-Cu werden in diesem Anhang in Matrix-Schreibweise je für ein Fe- und ein Cu-Atom angegeben (Fe = A, Cu = B). Für die Aktivierungsenergie ΔE_A für ein A-Atom gilt:

$$\Delta E_A(n_{XY}^{(i)}) = \underbrace{E_{Sp,A}}_{\text{const.}} - n_{AA}^{(1)}\epsilon_{AA}^{(1)} - n_{AB}^{(1)}\epsilon_{AB}^{(1)} - n_{AA}^{(2)}\epsilon_{AA}^{(2)} - n_{AB}^{(2)}\epsilon_{AB}^{(2)} - \underbrace{n_{AV}^{(1)}\epsilon_{AV}^{(1)} - n_{BV}^{(1)}\epsilon_{BV}^{(1)}}_{\text{const.}} \quad (181)$$

mit der konstanten Sattelpunktenergie:

$$E_{Sp,A} = E_{V,A}^M + z_1\epsilon_{AV}^{(1)} + c_A((z_1 - 1)\epsilon_{AA}^{(1)} + z_2\epsilon_{AA}^{(2)}) + c_B((z_1 - 1)\epsilon_{AB}^{(1)} + z_2\epsilon_{AB}^{(2)}) \quad (182)$$

Mit $\epsilon_{AV}^{(1)} = \epsilon_{BV}^{(1)}$ (siehe Tabelle 6, Seite 43) ist der Term $-n_{AV}^{(1)}\epsilon_{AV}^{(1)} - n_{BV}^{(1)}\epsilon_{BV}^{(1)}$, der die 'Bindungen' der Leerstelle mit ihren ersten Nachbarn berücksichtigt, in Gleichung (181) konstant. Weiterhin gelten die Gleichungen:

$$n_{AA}^{(1)} + n_{AB}^{(1)} = z_1 - 1 \quad \text{und} \quad n_{AA}^{(2)} + n_{AB}^{(2)} = z_2 \quad (183)$$

Sie besagen, dass die Summe über alle Bindungen des A-Atoms zu anderen Atomen gleich $z_1 - 1$ bei den ersten Nachbarn bzw. gleich z_2 bei den zweiten Nachbarn ist. Somit können die Aktivierungsenergien für ein A-Atom in Abhängigkeit von zwei voneinander unabhängigen Besetzungszahlen, beispielsweise $n_{AB}^{(1)}$ und $n_{AB}^{(2)}$, als Matrix geschrieben werden und sind in der Tabelle 27 zusammengestellt. Für die Aktivierungsenergie ΔE_B für ein B-Atom gilt in völlig analoger Weise:

$$\Delta E_B(n_{XY}^{(i)}) = \underbrace{E_{Sp,B}}_{\text{const.}} - n_{AB}^{(1)}\epsilon_{AB}^{(1)} - n_{BB}^{(1)}\epsilon_{BB}^{(1)} - n_{AB}^{(2)}\epsilon_{AB}^{(2)} - n_{BB}^{(2)}\epsilon_{BB}^{(2)} - \underbrace{n_{AV}^{(1)}\epsilon_{AV}^{(1)} - n_{BV}^{(1)}\epsilon_{BV}^{(1)}}_{\text{const.}} \quad (184)$$

$$E_{Sp,B} = E_{V,B}^M + z_1\epsilon_{BV}^{(1)} + c_A((z_1 - 1)\epsilon_{AB}^{(1)} + z_2\epsilon_{AB}^{(2)}) + c_B((z_1 - 1)\epsilon_{BB}^{(1)} + z_2\epsilon_{BB}^{(2)}) \quad (185)$$

$$n_{AB}^{(1)} + n_{BB}^{(1)} = z_1 - 1 \quad \text{und} \quad n_{AB}^{(2)} + n_{BB}^{(2)} = z_2 \quad (186)$$

Somit können die Aktivierungsenergien für ein B-Atom in Abhängigkeit von zwei voneinander unabhängigen Besetzungszahlen, beispielsweise $n_{BB}^{(1)}$ und $n_{BB}^{(2)}$, als Matrix geschrieben werden und sind in der Tabelle 28 zusammengestellt.

Für ternäre und quaternäre Systeme sind die Aktivierungsenergien nur sehr aufwendig in Matrix-Schreibweise darstellbar. Bei ternären Systemen hängen die Aktivierungsenergien von 4 voneinander unabhängigen Besetzungszahlen ab, beispielsweise gilt für ein A-Atom: $\Delta E_A = \Delta E_A(n_{AB}^{(1)}, n_{AB}^{(2)}, n_{AC}^{(1)}, n_{AC}^{(2)})$. Dies führt auf eine 4-dimensionale Matrix. Bei quaternären Systemen hängen die Aktivierungsenergien von 6 voneinander unabhängigen Besetzungszahlen ab, beispielsweise gilt für ein A-Atom: $\Delta E_A = \Delta E_A(n_{AB}^{(1)}, n_{AB}^{(2)}, n_{AC}^{(1)}, n_{AC}^{(2)}, n_{AD}^{(1)}, n_{AD}^{(2)})$. Dies führt auf eine 6-dimensionale Matrix.

		$n_{AB}^{(2)}$							
		0	1	2	3	4	5	6	
$n_{AB}^{(1)}$	0	0,90	0,88	0,86	0,84	0,82	0,79	0,77	
	1	0,86	0,84	0,82	0,79	0,77	0,75	0,73	
	2	0,82	0,79	0,77	0,75	0,73	0,70	0,68	
	3	0,77	0,75	0,73	0,70	0,68	0,66	0,64	
	4	0,73	0,70	0,68	0,66	0,64	0,62	0,59	
	5	0,68	0,66	0,64	0,62	0,59	0,57	0,55	
	6	0,64	0,62	0,59	0,57	0,55	0,53	0,50	
	7	0,59	0,57	0,55	0,53	0,50	0,48	0,46	

Tabelle 27: Aktivierungsenergien ΔE_A (in eV) für ein A-Atom in Abhängigkeit von den Besetzungszahlen $n_{AB}^{(1)}$ (1. Nachbarn) und $n_{AB}^{(2)}$ (2. Nachbarn). Es werden exemplarisch zwei Extremfälle diskutiert: Für $n_{AB}^{(1)} = 0$ und $n_{AB}^{(2)} = 0$, d. h. es existieren keine AB-Bindungen, ergibt sich für $\Delta E_A(0, 0) = 0,90$ eV, dies ist genau die Leerstellenmigrationsenergie $E_{V,A}^M$ von A. Für $n_{AB}^{(1)} = 7$ und $n_{AB}^{(2)} = 6$, d. h. ein A-Atom ist ausschließlich von B-Atomen umgeben (es befindet sich in einer Ausscheidung), ist die Aktivierungsenergie mit $\Delta E_A(7, 6) = 0,46$ eV sehr klein, so dass für ein solches A-Atom die Tendenz besteht, die Ausscheidung zu verlassen.

		$n_{BB}^{(2)}$							
		0	1	2	3	4	5	6	
$n_{BB}^{(1)}$	0	0,90	0,92	0,94	0,96	0,99	1,01	1,03	
	1	0,94	0,96	0,99	1,01	1,03	1,05	1,07	
	2	0,99	1,00	1,03	1,05	1,07	1,10	1,12	
	3	1,03	1,05	1,07	1,10	1,12	1,14	1,16	
	4	1,07	1,10	1,12	1,14	1,16	1,19	1,21	
	5	1,12	1,14	1,16	1,19	1,21	1,23	1,25	
	6	1,16	1,19	1,21	1,23	1,25	1,27	1,30	
	7	1,21	1,23	1,25	1,27	1,30	1,32	1,34	

Tabelle 28: Aktivierungsenergien ΔE_B (in eV) für ein B-Atom in Abhängigkeit von den Besetzungszahlen $n_{BB}^{(1)}$ (1. Nachbarn) und $n_{BB}^{(2)}$ (2. Nachbarn). Es werden exemplarisch zwei Extremfälle diskutiert: Für $n_{BB}^{(1)} = 0$ und $n_{BB}^{(2)} = 0$, d. h. es existieren keine BB-Bindungen (das B-Atom ist in der Matrix gelöst), ergibt sich für $\Delta E_B(0, 0) = 0,90$ eV, dies ist genau die Leerstellenmigrationsenergie $E_{V,B}^M$ von B in A. Für $n_{BB}^{(1)} = 7$ und $n_{BB}^{(2)} = 6$, d. h. ein B-Atom ist ausschließlich von B-Atomen umgeben (es befindet sich in einer Ausscheidung), ist die Aktivierungsenergie mit $\Delta E_B(7, 6) = 1,34$ eV sehr hoch, so dass für ein solches B-Atom die Tendenz besteht, in der Ausscheidung zu bleiben.