

3.4 Umwandlungs- und Ausscheidungskinetik

Übersicht der Mathcad-Programme in diesem Abschnitt

Abschn.	Programm	Inhalt	Zusatzfile
3.4.4	Nukleation	Keimbildung	
3.4.4	Al-Cu	Aushärtung der Al-Cu-Legierungen	Al-Cu.bmp
3.4.4	Zementitaussch.	Kinetik der Zementitausscheidung	
3.4.4	Alnitrid	Ausscheidungskinetik von AlN im Ferrit	
3.4.4	VC-Diss	Auflösung von VC-Ausscheidungen	
3.4.4	NbC_Aufl	Auflösung von NbC bei hohen Temperaturen	
3.4.4	Ostwald	Teilchenvergrößerung / Ostwald-Reifung	Ostwald.bmp

Phasenumwandlungen im festen Zustand sind von großer technischer Bedeutung, da über sie Gefüge und Eigenschaften der Werkstoffe gezielt verändert werden können. Ihre Abhängigkeit von den Zustandsgrößen Temperatur, Konzentration und Druck wird im Zustandsdiagramm, die Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit im Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubild erfasst, siehe Tabelle 3.4.1. Zustandsschaubilder gelten also nur für den thermodynamischen Gleichgewichtszustand bzw. nur für sehr geringe Abkühlgeschwindigkeiten. Bei den meisten technisch interessanten Vorgängen ist jedoch die Kinetik der Phasenumwandlungen von Bedeutung.

Die Phasenumwandlung bzw. auch die Ausscheidung von Teilchen erfolgt dabei in drei Phasen:

- Keimbildung
- Wachstum
- Vergrößerung

Tabelle 3.4.1. Thermodynamik und Kinetik der Phasenumwandlungen

Grafische Darstellung	Gefügestand	Einflussgrößen	Beschreibung
Zustandsdiagramm	Gleichgewicht	Temperatur, Konzentration Druck	Chemische Thermodynamik
ZTU-Schaubild	Ungleichgewicht	Temperatur-Zeit-Verlauf	Umwandlungskinetik Keimbildung Wachstum
Aushärtungsdiagramm			Ausscheidungskinetik Vergrößerung
ZTA-Diagramm			Auflösungskinetik

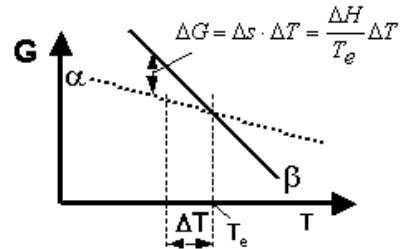
3.4.1 Keimbildung

Die metallphysikalischen Ansätze zur Beschreibung der Keimbildung einer neuen Phase sind in Bild 3.4.1 zusammengefasst. Als Ergebnis ergibt sich die Startkurve der Umwandlung bzw. der Ausscheidungsbeginn von feinen Ausscheidungen. Aufgrund der charakteristischen Form spricht man auch von der sog. „C-Kurve“, d.h. bei geringer Unterkühlung ist die zur Unterkühlung ΔT proportionale Treibkraft und bei großer Unterkühlung die Diffusivität D geschwindigkeitsbestimmend.

Kinetik der Umwandlung/Ausscheidung von Phase β zur Phase α

Treibkraft der Umwandlung von $\beta \rightarrow \alpha$

$\Delta G \sim$ Unterkühlung ΔT



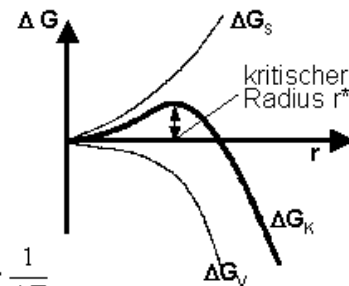
Energiebilanz zur Ermittlung der kritischen Keimgröße

kugelförmiger α -Keim mit Radius r

erfordert Energiezufuhr $\Delta G_s = \gamma \cdot 4 \cdot r^2 \cdot \pi$ (für neue Oberfläche)

bringt Energieminderung $\Delta G_v \cdot 4r^3 \pi / 3$

Keimbildungsenergie $\Delta G_K = 4r^2 \pi \gamma + 4r^3 \pi / 3 \cdot \Delta G_v$



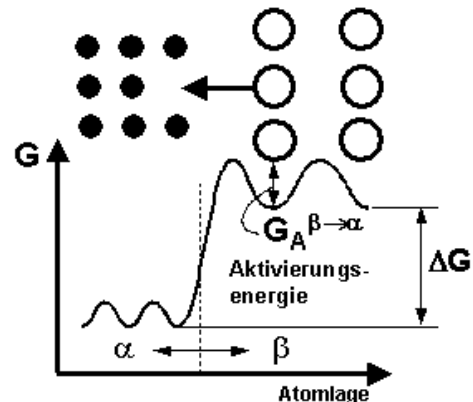
kritischer Keimradius: $\frac{d\Delta G_K}{dr} = 0 \rightarrow r^* = -\frac{2 \cdot \gamma}{\Delta G_v} = -\frac{2 \cdot \gamma}{\Delta s} \cdot \frac{1}{\Delta T}$

Anzahl der Keime der Größe r^* : $N(r^*) = N_0 \cdot \exp(-\Delta G_K(r^*) / RT)$ $\Delta G_K \approx \frac{1}{\Delta T^2}$

Keimbildungsrate :

$$\dot{N} = N(r^*) \cdot v \cdot \eta \cdot N_s \cdot e^{-G_A^{\beta \rightarrow \alpha} / RT}$$

Anzahl krit. Keime
 Sprungfrequenz
 Anlagerungskoeffizient
 Anzahl der Atome in Grenzfläche
 Anteil der Atome mit genügend Energie für Platzwechsel



$$\rightarrow \dot{N} \approx e^{-\frac{1}{T \cdot (\Delta T)^2}} \cdot e^{-\frac{G_A^{\beta \rightarrow \alpha}}{RT}}$$

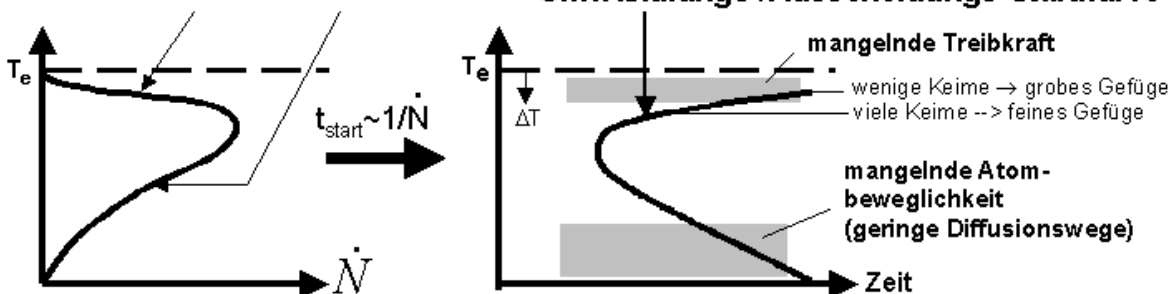


Bild 3.4.1. Metallphysikalische Ansätze zur Beschreibung der Keimbildung als Grundlage zur Beschreibung des Ausscheidungs-/Umwandlungsbeginns im Zeit-Temperatur-Umwandlungs-(ZTU)-Schaubild

Bild 3.4.1 erklärt auch die dominante Wirkung der Unterkühlung auf die Gefügeausbildung. Eine stärkere Unterkühlung führt zu einem kleineren kritischen Keimradius, somit zu einer kürzeren Zeit für die Keimbildung und auch zu einer größeren Anzahl von Keimen pro Zeiteinheit. Insgesamt führt dies zu einem wesentlich feineren Gefüge mit verbesserten mechanischen Eigenschaften.

3.4.2 Wachstumskinetik neugebildeter Phasen

Entsprechend der Darstellungen im Bild 3.4.1 ist die Anlagerung neuer Atome am kritischen Keim proportional der Atomübergänge von der Phase β zur Phase α , wofür jedes Mal die Aktivierungsenergie $\Delta G_A^{\beta \rightarrow \alpha}$ aufgewendet werden muss. Mit der Sprungfrequenz ν und der Treibkraft ΔG der Umwandlung ergibt sich die Wachstumsrate (\sim atomarer Nettofluss) mit:

$$\dot{R} = \text{const} \cdot \nu \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_A^{\beta \rightarrow \alpha}}{RT}\right) \cdot \frac{\Delta G}{RT} \quad \text{bzw. vereinfacht} \quad \dot{R} = \text{const} \cdot D \cdot \Delta T,$$

wobei D der Diffusionskoeffizient für Korngrenzendiffusion ist. Die Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate ist daher ähnlich zu jener der Keimbildung, d.h. bei geringer Unterkühlung ergibt sich ein lineares Wachstum ($r \sim t$) bzw. nimmt das Volumen mit t^3 zu.

Fasst man die Keimbildung und das Wachstum einer neuen Phase in einer Gesamtkinetik zusammen, so ergibt sich die sog. *Johnson-Mehl-Avrami-Gleichung* mit

$$f_\alpha = \frac{V_\alpha}{V_\alpha + V_\beta} = 1 - \exp(-b \cdot t^n),$$

wobei f_α der Volumenanteil oder der Umwandlungsgrad ist. Im Faktor b ist die Keimbildungsrate und die Wachstumsrate inkludiert. Der Exponent n nimmt für gleichmäßig fortlaufende Keimbildung ($N \sim t$) den Wert $5/2$ an, während für einmalige (spontane) Keimbildung ($N = \text{const.}$) der Wert $n = 3/2$ ist. Ein typischer zeitlicher Verlauf einer Phasenumwandlung ist in Bild 3.4.2 dargestellt.

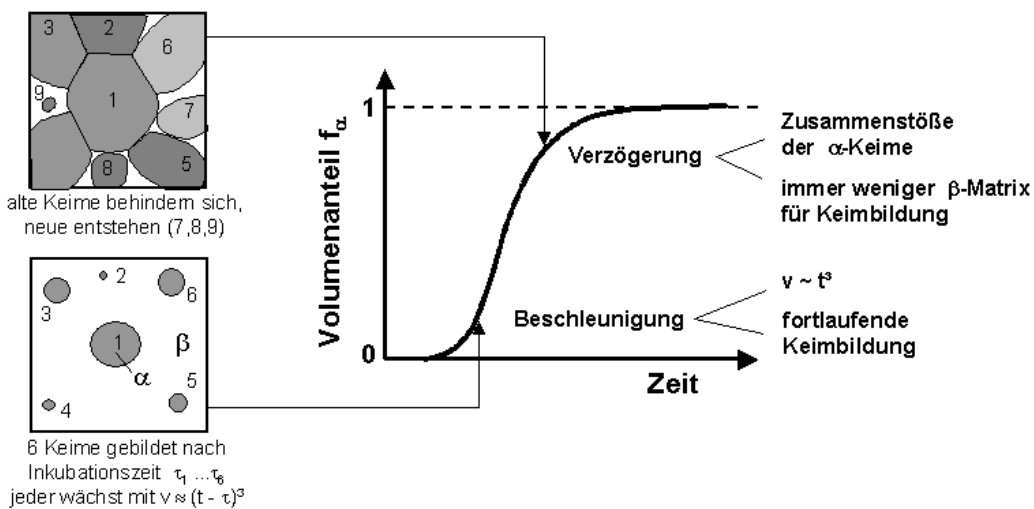


Bild 3.4.2. Gesamtkinetik einer Phasenumwandlung, beschreibbar mit der Johnson-Mehl-Avrami-Gleichung

3.4.3 Ausscheidungshärtung (Aushärtung)

Eine sehr wirksame Methode zur Festigkeitssteigerung besteht in der Behinderung der Versetzungsbewegung durch sehr fein in der Matrix verteilte Teilchen. Voraussetzung für die Möglichkeit einer Ausscheidungshärtung ist ein Zustandsdiagramm, welches bei höherer Temperatur einen Mischkristallbereich und eine mit sinkender Temperatur abnehmende Löslichkeit für das Legierungselement aufweist. Die Vorgänge sollen anhand des Zweistoffsystems Al-Cu beschrieben werden, siehe Bild 3.4.3. Wird eine Legierung mit 3%Cu bei Temperaturen von etwa 550°C gegläht, so bildet sich bei dieser Temperatur ein homogener Mischkristall. Wird nun langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, so entsteht ein Zweiphasengefüge mit groben Al_2Cu -Ausscheidungen, die hinsichtlich einer Festigkeitssteigerung eher unwirksam sind. Bei schneller Abkühlung liegt bei Raumtemperatur ein metastabiler, an Cu-Atomen übersättigter Mischkristall vor. Durch mäßige Erwärmung können die Cu-Atome diffundieren und Ausscheidungen bilden. Bei diesem Aushärteprozess kann es je nach Auslagerungstemperatur und -zeit zu einer homogenen, meist *kohärenten* Ausscheidung im Kristallgitter (keine Phasengrenzfläche, d.h. gleiche Gitterebenen wie Matrix) oder zu einer heterogenen Keimbildung an Gitterfehlstellen in *inkohärenter* Form kommen. Bei höheren Auslagerungstemperaturen und längeren Zeiten bilden sich stabilere, gleichgewichtsnahe und grobe Ausscheidungen, die zu starken Festigkeitsverlusten führen. In diesem Falle spricht man von *Überalterung*.

Die Ausscheidungskinetik als Funktion von Temperatur und Zeit lässt sich im Zeit-Temperatur-Ausscheidungsschaubild als C-Kurve für den Ausscheidungsbeginn beschreiben. Liegen mehrere Zwischenformen vor, so kann jeder Phase eine eigene C-Kurve zugeordnet werden; die sich auch überlappen können. Dies trifft auch beim Al-Cu-System zu. Es bilden sich zunächst einschichtige, kohärente Atomlagen auf $\{100\}$ -Ebenen (sog. *Guinier-Preston/GP-Zonen*), dann mehrschichtige, parallel angeordnete GPII-Zonen, dann eine teilkohärente θ' -Phase und schließlich die Gleichgewichtsphase θ ($=\text{Al}_2\text{Cu}$). Wird die Wärmebehandlung auf zwei unterschiedlichen Temperaturniveaus durchgeführt, so können bimodale (grobe und feine) Ausscheidungsstrukturen eingestellt werden. Dieser Mechanismus wird bspw. bei einigen Nickelbasislegierungen genutzt. Ergänzend sei hier noch angeführt, dass durch eine Kaltumformung und damit Erhöhung der Leerstellendichte die Entmischung schneller verläuft.

Direkt mit dem Ausscheidungszustand korreliert sind die mechanische Eigenschaften, die von der Menge, Größe und Gitterkohärenz der Teilchen abhängen. Der zeitliche Verlauf bei einer Warmaushärtung einer AlSiMg-Legierung bei verschiedenen Aushärtungstemperaturen zeigt Bild 3.4.4.

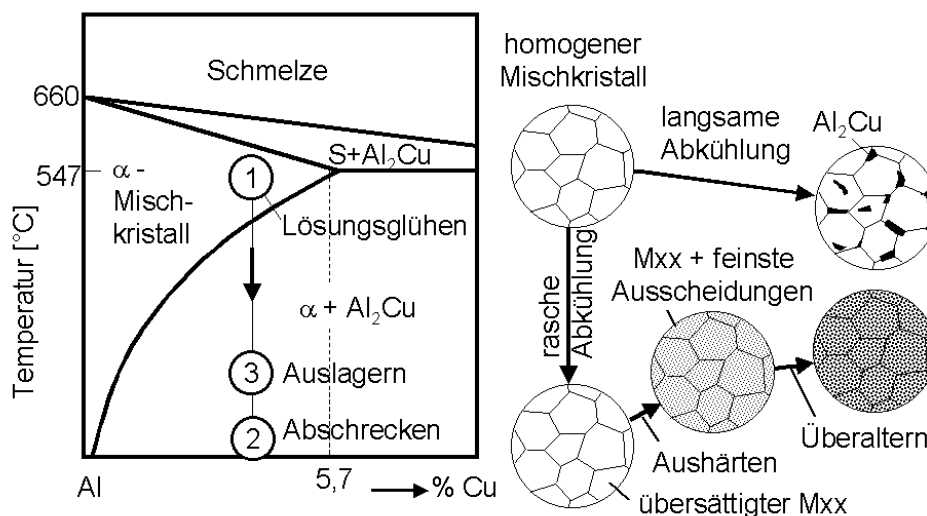


Bild 3.4.3. Prinzip der Ausscheidungshärtung und Gefügestände in Abhängigkeit der Wärmebehandlung

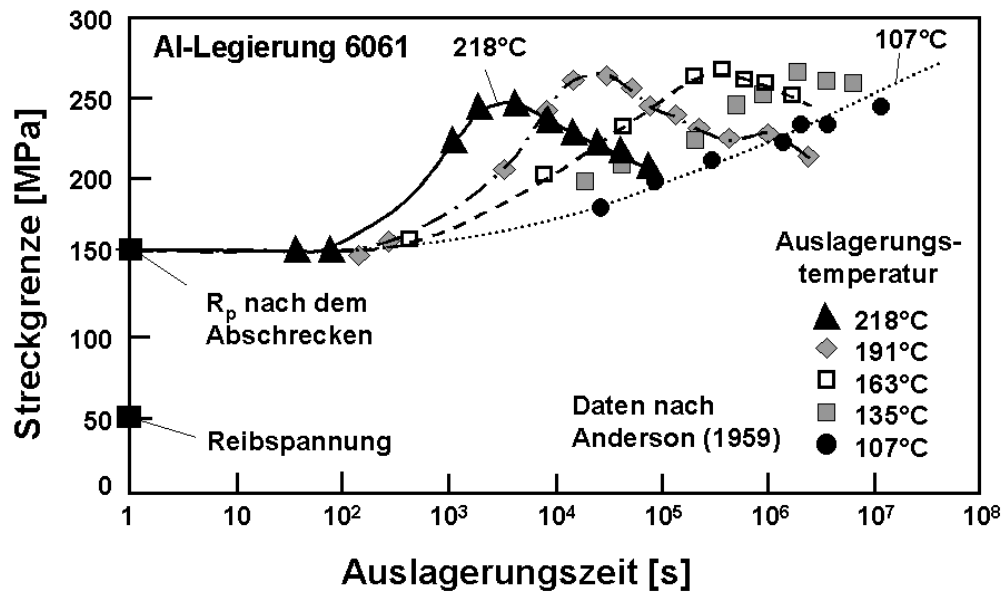


Bild 3.4.4. Einfluss unterschiedlicher Auslagerungstemperaturen und Auslagerungszeiten auf die Höhe der Streckgrenze einer AlMgSi-Legierung

3.4.3.1 Aushärtbare Legierungssysteme

Der Aushärtungsmechanismus ist insbesondere für jene Legierungssysteme interessant, die keine polymorphe Umwandlung aufweisen bzw. in einem weichen Zustand vorliegen. Aber auch bei Stählen wird diese Maßnahme zur zusätzlichen Festigkeitssteigerung genutzt. Tabelle 3.4.1 gibt einen Überblick über bedeutungsvolle Legierungssysteme, die meist im ausgehärteten Zustand eingesetzt werden.

Tabelle 3.4.1. Übersicht aushärtbarer Legierungssysteme

Legierungssystem	Ausscheidende Phase	Lösungstemperatur [°C]	Aushärtetemperatur [°C]	Typische Anwendungen
AlCuMg (2xxx)	GP-Zonen, Al ₂ Cu (Θ'' , Θ' , Θ)	500	25 od. 160	Flugzeugbau
AlMgSi (6xxx)	Mg ₂ Si	530	150-170	Stranggussprofile
AlZnMg (Cu) (7xxx)	MgZn ₂	465	100 + 150	Sportgeräte
Nickelbasislegierungen	Ni ₃ (Al, Ti) = γ'	1150	850	Gasturbinenschaufeln
CuBe ₂	γ	750-900	200-300	Federn
CuCrZr		900-1000	400-500	Punktschweißelektroden
TiAl5Sn2,5 (α + β)	Intermetall. Phasen	950	450	Feinmech., Medizintechnik
Maraging Stähle	intermetall. Phasen	800-850	450-500	höchstbeanspruchte Teile
Warmfeste Stähle	Mo ₂ C, V ₄ C ₃	900	550-600	Kraftwerkskomponenten
17-4(7)PH-Stähle	Cu, Ti, Al, Nb, Ta	1050	550	korrosionsbest. Federn
Schnellarbeitsstähle	Sonderkarbide	1150	600	Werkzeuge
AFP-Stähle	V(C,N)	900	600	Pleuel, Schmiedeteile
höherfeste Feinkornstähle	Ti(C,N), Nb(C,N),	1200	850, 600	Druckrohrleitungen
Bake-hardening-Stähle	ϵ -Karbid, Zementit	650	170	Karosseriebleche

3.4.4 Anwendungsbeispiele

Al-Cu.mcd

Aushärtung von Al-Cu-Legierungen MPa := 1·10⁶·Pa Al-Cu.mcd

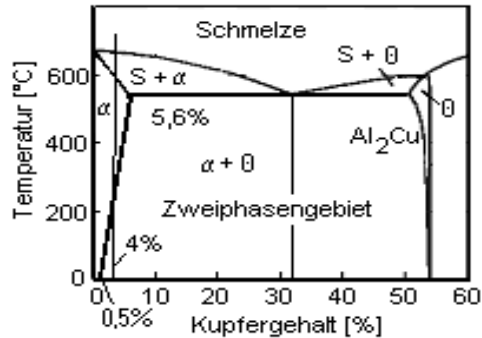
Eine Al-Cu-Legierung mit 4% Kupfer hat eine Festigkeit von etwa 600 MPa.
 Es soll der Teilchenabstand und die Größe der ausgeschiedenen θ -Phase bestimmt werden.
 Es wird angenommen, daß die Teilchen nach dem Orowan-Mechanismus übergangen werden.

Eingabedaten:	Rm := 600·MPa	
Schubmodul:	Burgersvektor:	Schubspg.:
$G := 27.6 \cdot 10^9 \cdot \text{Pa}$	$b := 0.25 \cdot 10^{-9} \cdot \text{m}$	$\tau := \frac{R_m}{2}$
Dichte von Al:	Dichte von Al ₂ Cu:	
$\rho_\alpha := 2700 \cdot \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	$\rho_\theta := 4430 \cdot \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	
Teilchenabstand:	$\lambda := G \cdot \frac{b}{\tau} \quad \lambda = 2.3 \cdot 10^{-8} \cdot \text{m}$	
Gewichtsprozent α -Phase:	$w_\alpha := \frac{54 - 4}{54 - 0.5} \cdot 100$	$w_\alpha = 93.458$
Gewichtsprozent θ -Phase:	$w_\theta := \frac{4 - 0.5}{54 - 0.5} \cdot 100$	$w_\theta = 6.542$
Volumen der α -Phase:	$V_\alpha := \frac{w_\alpha \cdot \text{kg}}{\rho_\alpha}$	$V_\alpha = 0.035 \cdot \text{m}^3$
Volumen der θ -Phase:	$V_\theta := \frac{w_\theta \cdot \text{kg}}{\rho_\theta}$	$V_\theta = 1.477 \cdot 10^{-3} \cdot \text{m}^3$
Volumenanteil der θ -Phase:	$f := \frac{V_\theta}{(V_\alpha + V_\theta)}$	$f = 0.041$

Unter Annahme von kugelförmigen θ -Ausscheidungen ergibt sich der Teilchenradius mit

$$r := \frac{3 \cdot f \cdot \lambda}{4 \cdot (1 - f)} \quad r = 7.359 \cdot 10^{-10} \cdot \text{m}$$

Al-Cu.mcd



Nucleation.mcd

Dieses Mathcad-Programm zeigt die Energiebilanz für die Bildung eines kritischen Keims.

Frei-Energie dG

$\frac{\Delta G_{\text{vol}}(\Delta T, r)}{\text{eV}}$

$\frac{\Delta G_{\text{int}}(r)}{\text{eV}}$

$\frac{\Delta G_{\text{r}}(\Delta T, r)}{\text{eV}}$

0



Zementitausscheidung.mcd

In Weiterführung der thermodynamischen Berechnung des Tertiärzementitbereiches (s. Abschn. 3.2) wird in diesem Programm zusätzlich die Kinetik der Zementitausscheidung berechnet. Diese Ausscheidung spielt eine Rolle bei modernen Feinblechen aus sog. bake-hardening-Stählen, die bei der Umformung noch ca. 50 ppm Kohlenstoff in Lösung haben und die beim anschließenden Lackeinbrennlackieren zunächst durch die Wechselwirkung zwischen Versetzungen und dem Kohlenstoff (Cottrell-Effekt) und bei höherer Temperatur und längerer Zeit über die Zementitausscheidung verfestigt werden.

2.) Ausscheidungskinetik des Zementits bei isothermer Zustandsbedingung:

Theoretischer Hintergrund: Der Werkstoff wird im Zustand, in dem der C vollständig gelöst ist, auf eine gewünschte Temperatur schnell abgekühlt und dort auf dieser Temperatur gehalten

Dieser Vorgang ist durch 3 Mechanismen definiert:

- α .) Keimbildung
- β .) Wachstum
- γ .) Vergrößerung (Nicht berücksichtigt)

Physikalische Grundlagen: - Keimbildungsrate (\sim Keime / Zeit und Volumen)
 - Keimwachstum
 - Df (Treibkraft zur Zementitbildung)

Parameterfestlegung:

Anzahl der Zeitschritte:	ns := 350	
Zeitintervall in Sekunden:	dt := 10	
Temperatur:	T := 200	Tsol (wc) =
Ausgangskonzentrat:	Xc0 := X(wc)	X(wc) =
Gleichgewichtskonzentrat.:	Xce := Res (T, wc)	XM =
Keimbildungsparameter:	$\beta := 4.0 \cdot 10^{37}$	
Diffusionskoeffizient:	D0 := $2 \cdot 10^{-6}$	
Aktivierungsenergie:	Q := 84000	
Boltzmannkonstante:	k := $1.38 \cdot 10^{-23}$	
Diffusivität:	$D(T) := D0 \cdot e^{-\frac{Q}{R \cdot (T + 273)}}$	D := D(T)
Molvolumen:	vm := $2.5 \cdot 10^{-5}$	
spez. Grenzflächenenergie:	$\sigma := 0.11$	
Zwischenspeichervariablen:		
Datenarray:	A _{ns,2} := 0	
Zementitanteil	fcem := 0	
Treibkraft	Df := 0	
aktuelle Kohlenstoffkonzentration in der Matrix	Xc := 0	
kritische Keimbildungsenergie	Gkrit := 0	
kritischer Keimradius	rkrit := 0	

(Fortsetzung)

 Zementitausscheidung.mcd
Lösungsalgorithmus zur Bestimmung von f_{cem} in Abhängigkeit der Zeit unter Zuhilfenahme der

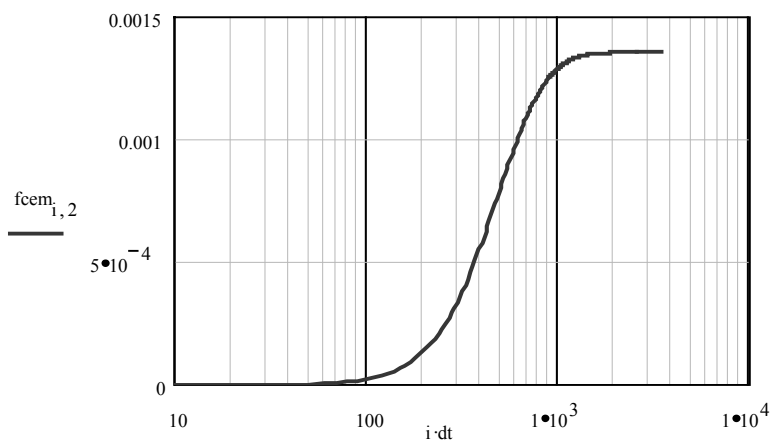
MathCad-Programmierung:

```

Res(A) := for i ∈ 0, 1.. ns
  Ai,0 ← 0
  Ai,1 ← 0
  Ai,2 ← 4 · Xc0
  for i ∈ 0, 1.. ns
    fcem ←  $\frac{4}{3} \cdot \frac{\pi}{v_m} \cdot \sum_{j=0}^i A_{j,0} \cdot (A_{j,1})^3$ 
    Xc ← Xc0 -  $\frac{1}{4} \cdot f_{cem}$ 
    break if Xc ≤ 0
    for j ∈ 0, 1.. i
      Aj,1 ←  $\sqrt{(A_{j,1})^2 + 2 \cdot (Xc - Xce) \cdot D \cdot dt}$ 
      Df ← R · (T + 273) · 0.25 ·  $\ln\left(\frac{Xc}{Xce}\right)$ 
      Gkrit ←  $16 \cdot \frac{\pi}{3} \cdot \frac{(\sigma)^3}{Df^2} \cdot v_m^2$ 
      rkrit ←  $2 \cdot \frac{\sigma}{Df} \cdot v_m$ 
      Ai,0 ←  $\beta \cdot D \cdot (Xc0 - Xce) \cdot e^{-\frac{G_{krit}}{k \cdot (T + 273)}}$ 
      Ai,1 ← rkrit
      Ai,2 ← fcem
  A

```

i := 1.. ns f_{cem} := Res(A) Ergebnis: Zementitgehalt in Abhängigkeit der Zeit für T=200 °C





Ausscheidungskinetik von Aluminiumnitrid im Ferrit

Alnitrid.mcd

modifizierte Avrami-Gleichung:
$$X = 1 - \exp\left(-K \cdot T \cdot \exp\left(-\frac{U + W(T)}{R \cdot T}\right) \cdot D(T)^{\frac{3}{2}} \cdot t^k\right)$$

wobei X die Phasenmenge, T die abs. Temperatur, U die Aktivierungsenergie für Al-Diffusion in Ferrit, W(T) die Keimbildungsenergie, D(T) der temp.abhängiger Diffusionskoeffizient, t die Zeit, R die Gaskonstante, k der Avrami-Exponent und K eine Fitkonstante ist.

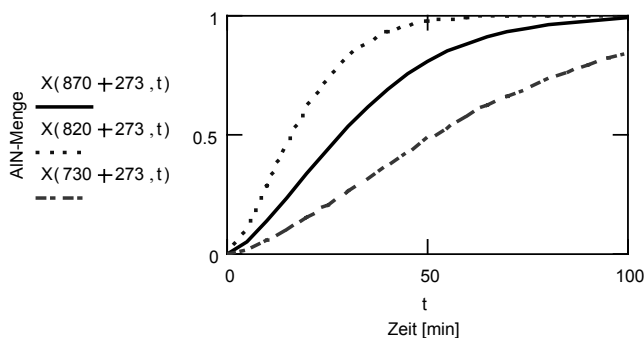
$R := 8.31$ $U := 228200$ [J/mol] $K := 1.19 \cdot 10^{34}$ $k := \frac{3}{2}$ $D(T) := 1.8 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(-\frac{U}{R \cdot T}\right)$

Für die Oberflächenenergie wird $\sigma_3 = 16/3 \cdot \pi \cdot V_m^2 \cdot N_a \cdot \sigma^3$ gesetzt, wobei Vm das Molvolumen, Na die Avagadro-Zahl, und σ die spez. Oberflächenenergie zwischen dem Nitrid-Teilchen und dem Ferrit ist.

$w_{Al} := 0.08$ [wt%] $w_N := 0.006$ [wt%] $\sigma_3 := 6.103 \cdot 10^{14}$

Krit. Keimbildungsenergie:
$$W(T) := \frac{\sigma_3}{\left[\ln(10) \cdot \left(5.806 - \frac{13563}{T}\right) - \ln(w_{Al} \cdot w_N)\right]^2 \cdot (R \cdot T)^2}$$

Avrami-Funktion für die AlN-Ausscheidungskinetik:
$$X(T, t) := 1 - \exp\left(-K \cdot T \cdot \exp\left(-\frac{U + W(T)}{R \cdot T}\right) \cdot D(T)^{\frac{3}{2}} \cdot t^k\right)$$
 Betrachtetes Zeitintervall $t := 0, 5 \dots 100$



Zeitliche Entwicklung der AlN-Ausscheidungen bei 730, 820 und 870 °C

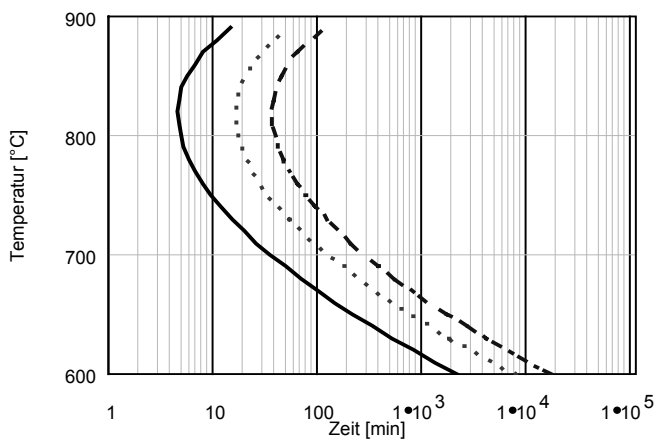
Die Zeitdauer τ , bis X Anteile der Ausscheidung bei konst. Temperatur erreicht sind, ist:

$$\tau(T, X) := \left(\frac{-\ln(1 - X)}{K \cdot \exp\left(-\frac{U - W(T)}{R \cdot T}\right) \cdot T \cdot D(T)^{\frac{3}{2}}}\right)^{\frac{1}{k}}$$

Die Zeitdauer τ , bis X Anteile der Ausscheidung bei konst. Temperatur erreicht sind, ist:

Mit dieser Funktion können die "C-Kurven" für bestimmte Mengenanteile (bspw. 0.1, 0.5 und 0.9) als Funktion der Temperatur graphisch dargestellt werden.

Festlegung des Temperaturbereiches in[K] und der Schrittweite: $T := 873, 883 \dots 890 + 273$



Berechnetes Ausscheidungsdiagramm für AlN in Ferrit



(Fortsetzung)



Alnitrid.mcd

$$\int_0^t \frac{1}{\tau(T(tt), X)} dt = 1$$

Zur Berechnung der Ausscheidungen bei kontinuierlicher Abkühlung wird die Avrami-Gl. integriert:

Zur Bestimmung der Ausscheidungsmenge als Funktion der Temperatur und Zeit kann die MathCad Funktion root (f(x),x) zur Nullstellenbestimmung verwendet werden.

Startwert: $x := 0.01$

$$Xx(TT, t) := \text{root}\left(\int_0^t \frac{1}{\tau(TT(tt), x)} dt - 1, x\right)$$

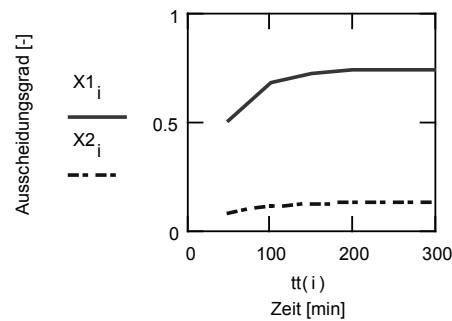
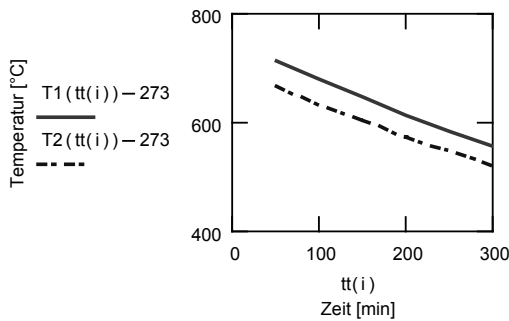
darin beschreibt TT(tt) die Kühlkurve

Wir betrachten nun zwei Fälle: a) Abkühlung von Haspeltemperatur 750°C und b) von 700°C.

$$T1(t) := 273 + 750 \cdot \exp\left(\frac{t}{-1000}\right) \quad T2(t) := 273 + 700 \cdot \exp\left(\frac{t}{-1000}\right)$$

Nun wird die Ausscheidungsmenge nach einer Kühlzeit von 50, 100, ... , 300 min berechnet. Die Ausscheidungsmengen werden im Vektor X_i gespeichert. Zuvor muß noch der Eingabestartwert x stets neu definiert werden, da die Funktion root(...) eine iterative Methode ist.

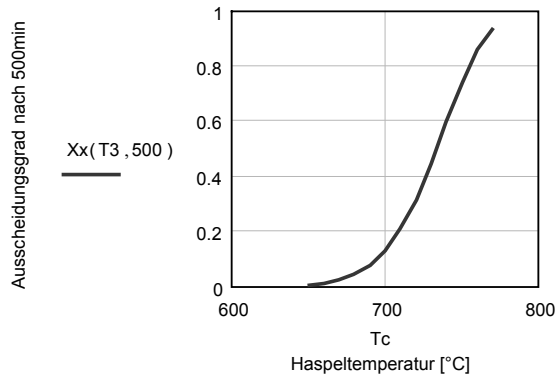
$$i := 1..6 \quad tt(i) := i \cdot 50 \quad x := 0.1 \quad X1_i := Xx(T1, tt(i)) \quad x := 0.02 \quad X2_i := Xx(T2, tt(i))$$



Einfluss der Haspeltemperatur auf den Ausscheidungsgrad von AlN

$$X(600 + 273, 500) = 0.013 \quad (\text{Bereichsvariable } T_c \text{ und Kühlkurve } T3(t):$$

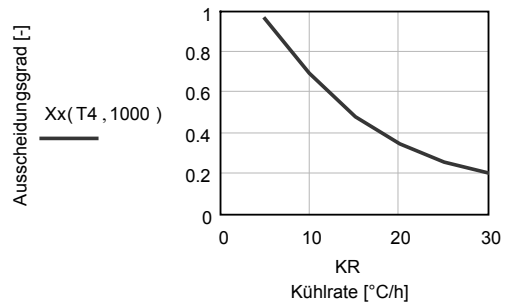
$$T_c := 650, 660..780 \quad x := 0.004 \quad T3(t) := 273 + T_c \cdot \exp\left(\frac{t}{-1000}\right)$$



Einfluss der Abkühlrate KR

$$KR := 5, 10..30 \quad x := 0.9$$

$$T4(t) := 273 + 700 \cdot \exp\left(\frac{t}{-700 \cdot \frac{60}{KR}}\right)$$





AUFLÖSUNG von VC-AUSSCHIEDUNGEN

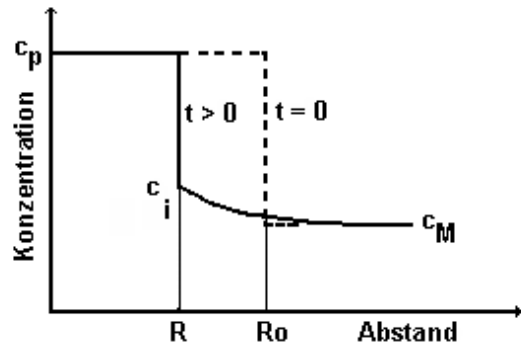
VC_DISS.mcd

Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes: $dc/dt = D \cdot d^2c/dx^2$

$$\begin{aligned} \text{Randbed.: } c(r-R, t) &= c_1 \quad 0 < t < \infty \\ c(r, t=0) &= c_M \quad r > R \\ c(r = \infty, t) &= c_M \quad 0 < t < \infty \end{aligned}$$

Stoffbilanz an der Grenzfläche: $(c_p - c_1) \cdot dR/dt = D \cdot (dc/dr)$

Wenn $(c_p - c_M) \gg (C_1 - c)$, dann variiert R kaum mit der Zeit.
Für diesen Fall ist die Gesamtauflösungsdauer gleich $t = R^2 / (k \cdot D)$, mit der Übersättigung $k = 2 \cdot (C_1 - C_M) / (c_p - c_M)$.



Beispiel: Bestimme die Zeit für die diffusionskontrollierte Auflösung von $0,5 \mu\text{m}$ großen V_4C_3 -Teilchen im Austenit bei 1200°C .

$$Q := 263.76 \text{ kJ/mol} \quad A := 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s} \quad R := 0.5 \cdot 10^{-6} \quad T := 1473 \text{ K} \quad R_g := 8.31 \text{ J/Kmol}$$

$$\text{Matrixkonz. an Grenzfläche Teilchen/Matrix} \quad c_1 := 2.7 \quad \text{wt. \% V}$$

$$\text{Matrixkonz. weit entfernt vom Teilchen} \quad c_M := 0.12 \quad \text{wt. \% V}$$

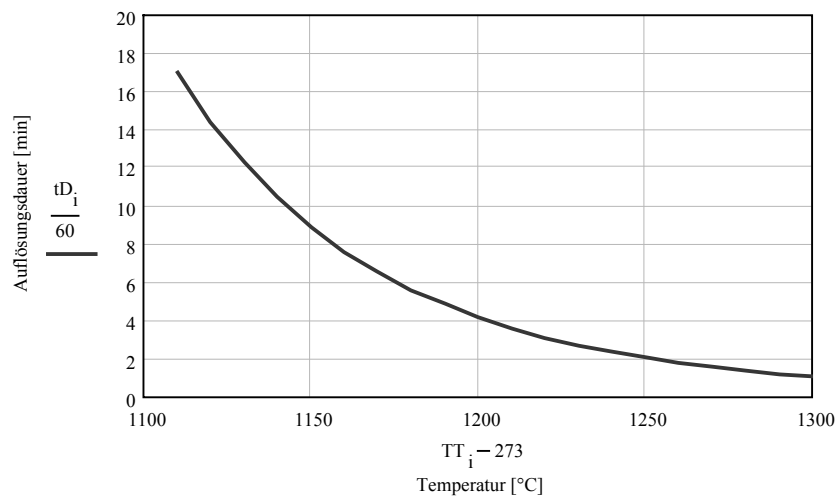
$$\text{V-Konzentration des Teilchens} \quad c_p := 57 \quad \text{wt. \% V}$$

$$k := 2 \cdot \frac{c_1 - c_M}{c_p - c_M} \quad k = 0.0907 \quad D := A \cdot \exp\left(-\frac{Q \cdot 1000}{R_g \cdot T}\right) \quad D = 1.096 \cdot 10^{-14}$$

$$tD := \frac{R^2}{k \cdot D} \quad tD = 251.4482 \quad \frac{tD}{60} = 4.1908 \text{ min.}$$

Grafische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Auflösung

$$i := 1..20 \quad TT_i := 1100 + i \cdot 10 + 273 \quad DD_i := A \cdot \exp\left(-\frac{Q \cdot 1000}{R_g \cdot TT_i}\right) \quad tD_i := \frac{R^2}{k \cdot DD_i}$$



**Auflösung von NbC-Teilchen bei hohen Temperaturen**

NbC_Aufl.mcd

Aufgabenstellung: Zur Vermeidung der Grobkornbildung von Feinkornbaustählen werden diese mit Nb mikrolegiert. Es soll die Auflösungszeit der feinen Nb-Karbid-Ausscheidungen im Austenitgebiet bei 1300°C berechnet werden.

R := 8.314

Eingabedaten:

Stahlzusammensetzung: Temperatur:

C := 0.08 Nb := 0.04 T := 1300

Diffusionskoeff. $D_{Nb} := 5.9 \cdot 10^4 \cdot \exp\left[\frac{-343009}{R \cdot (T + 273)}\right]$ $D_{Nb} = 2.4 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mm}^2}{\text{s}}$

Ausgangsgröße des Nb C-Teilchens: $r_0 := 100 \cdot 10^{-6}$ [mm]Atomgewichte: $AG_{Nb} := 92.9$ $AG_C := 12.0$ **Lösungsweg:**

Die Auflösungs geschwindigkeit wird von der Diffusion von Nb im Austenit bestimmt und ist abhängig von der Übersättigung bzw. dem Konzentrationsprofil an der Grenzfläche Teilchen/Matrix.

Übersättigung $\alpha = (c_i - c_m) / (c_p - c_i)$ für die allgemeine Teilchenzusammensetzung $Nb_n C_m = n Nb + m C$ gilt allgemein

für die freie Gibbs-Energie mit [a] für die Aktivität und K für das Löslichkeitsprodukt

 $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -RT \ln K = -RT (\ln(10)) \cdot \log([a_{Nb}]^n [a_C]^m / a_{NbC})$ wobei $a_{NbC} = 1$ $\log[\%Nb]^n [\%C]^m = \Delta S^\circ / R \cdot \ln(10) - \Delta H^\circ / RT \ln(10) = A - B/T$... LöslichkeitsproduktAuflösungstemperatur von NbC: $T = B / (A - \log[\%Nb] \cdot [C])$ A := 2.26 B := 6770
$$\text{Taufl} := \frac{B}{A - \log(Nb \cdot C)} \quad \text{Taufl} - 273 = 1.151 \cdot 10^3 \quad [^\circ\text{C}]$$

Nb-Konzentration an der Grenzfläche Matrix/Teilchen

(unter Annahme eines inkohärenten Teilchens - kein Gibbs-Thomson-Effekt)

$$c_i := \frac{\exp(A \cdot \ln(10))}{C} \cdot \exp\left(-\frac{B \cdot \ln(10)}{T + 273}\right) \quad c_i = 0.113 \quad \text{Gew.}\%$$

Nb-Konzentration im Teilchen

$$c_p := \frac{AG_{Nb}}{(AG_{Nb} + AG_C)} \cdot 100 \quad c_p = 88.561 \quad \text{Gew.}\%$$

Nb-Übersättigung $\alpha := \frac{c_i}{c_p} \quad \alpha = 1.276 \cdot 10^{-3}$

Auflösungszeit bei Temp. T ergibt sich aus $r^2 = r_0^2 - 2 \cdot \alpha \cdot D$, wobei $r=0$:
$$\text{taufl} := \frac{r_0^2}{2 \cdot \alpha \cdot D_{Nb}} \quad \text{taufl} = 16.332 \quad [\text{s}]$$



Teilchenvergrößerung bzw. Ostwald-Reifung

ostwald.mcd

Gesetz nach Wagner, Lifshitz und Slyozov:

$$d^3 - d_0^3 = k \cdot t \quad \text{mit } k = \alpha \cdot D \cdot \gamma \cdot c_0 \cdot V_m^{-2} / (R \cdot T)$$

α ... Konstante $\alpha=8/9$ für kugelförmige Teilchen, $\alpha=64/9$ für würfelförmige Teilchen

D ... Diffusionskoeffizient der langsamsten Atomsorte im Teilchen

γ ... spez. Phasengrenzflächenenthalpie zw. Matrix u. Teilchen [J/m²]

c_0 ... Sättigungskonzentration des teilchenbildenden Legierungselements

V_m ... Molvolumen des Teilchens [m³/mol]

d.h. niedrige Vergrößerungsrate bei Legieren von Ni₃Al mit Ta, geringer Fehlpassung zwischen γ und γ' , sowie geringer Löslichkeit der Teilchen-bildenden Elemente in der Matrix.

Beispiel: Vergrößerung der γ' -Phase (=Ni₃Al) in Nickelbasislegierungen:

-aus obiger Gleichung gilt für $k=C \cdot D/T$ mit $D=D_0 \cdot \exp(-Q/RT)$. Durch Logarithmieren ergibt sich

$$\log(k) = C_1 - 0,434 \cdot Q/R \cdot 1/T$$

Für eine typische Gasturbinen-Schaufel-Legierung wie bspw. IN738LC mit ca. 40 bis 45 Vol.% γ' -Anteil gilt für den monodispersen Dendritenkernbereich:

$$\log(k) = 15,89 - 14500 \cdot 1/T \quad \text{mit } k[\text{nm}^3/\text{s} \text{ und } T[\text{K}]$$

Die leicht gekrümmte Kurve kann mit

$$\log(k) = -13,96 + 0,00994 \cdot T[\text{C}] \quad \text{beschrieben werden.}$$

Eingabedaten:

$$TC := 900 \quad [^\circ\text{C}]$$

$$t := 30000 \quad [\text{h}]$$

$$\lg k := -13,96 + 0,00994 TC \quad k := 10^{\lg k} \quad k = 9,683 \cdot 10^{-6} \quad [\mu\text{m}^3/\text{h}]$$

$$d_0 := 0,3 \quad \mu\text{m}$$

$$d := \sqrt[3]{8 \cdot k \cdot t + d_0^3} \quad d = 1,33$$

Für praktische Fragestellung, wie z.B. Ermittlung der Temperatur aus der Größe der γ' -Phase ergibt sich aus den obigen Gleichungen

$$T[^\circ\text{C}] = 1404 + 100,6 \cdot \log[(d^3 - d_0^3) / 8 \cdot t[\text{h}]] \quad \text{mit } d \text{ in } \mu\text{m}$$



(Fortsetzung)

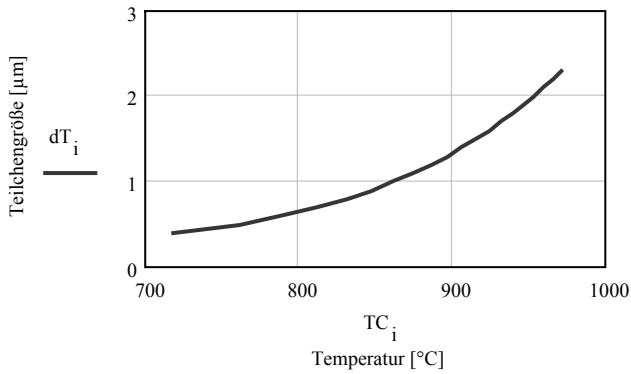


Ostwald.mcd

Grafische Darstellung:

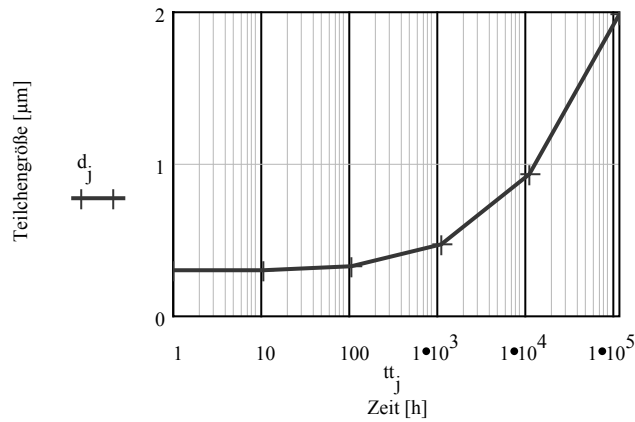
a) Teilchengröße nach 30000 h $t = 3 \cdot 10^4$ $d_0 = 0.3$ $i := 1..20$ $dT_i := d_0 + i \cdot 0.1$

$$TC_i := 1404 + 100.6 \log \left[\frac{(dT_i)^3 - d_0^3}{8 \cdot t} \right]$$

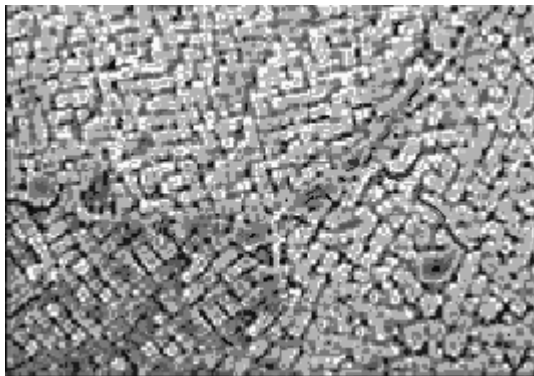


b) Teilchengröße bei 900°C $j := 0..5$ $tt_j := 10^j$ $k = 9.683 \cdot 10^{-6}$

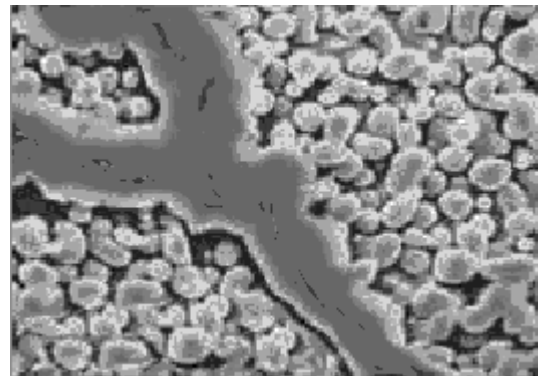
$$d_j := \sqrt[3]{8 \cdot k \cdot tt_j + d_0^3}$$



Ausgangsgefüge (kubische γ' -Phase)



Gefüge nach 25.000 Stunden (runde γ' -Phase) und Karbidvergrößerung an der Korngrenze





<http://www.springer.com/978-3-540-43014-8>

Werkstoff- und Produktionstechnik mit Mathcad
Modellierung und Simulation in Anwendungsbeispielen

Buchmayr, B.

2002, X, 402 S., Softcover

ISBN: 978-3-540-43014-8