

Beschreibung der Gefügeentwicklung in der
Grobblecherzeugung mithilfe von statistisch
modellierten und thermodynamisch
simulierten Mikrostrukturen

Dissertation
zur Erlangung des Grades
des Doktors der Ingenieurwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität des Saarlandes

von
Marc-Alexander Klaus Laub

Saarbrücken
2025

Tag des Kolloquiums: 09.02.2026

Dekan: Prof. Dr.-Ing. Dirk Bähre

Berichterstatter: Prof. Dr. mont. Christian Motz
Prof. Dr.-Ing. Frank Mücklich

Vorsitz: Prof. Dr.-Ing. Stefan Diebels

Akad. Mitglied: Priv.-Doz. Dr. Oliver Janka

"Failure is always an option!"
Adam Savage

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich anlässlich meiner Promotion von ganzem Herzen bei all denjenigen bedanken, die mich auf diesem Weg begleitet und unterstützt haben.

Zuallererst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. mont. Christian Motz bedanken, der mir in den vergangenen Jahren die Möglichkeit gegeben hat, meine Promotion an seinem Lehrstuhl durchzuführen und mich während dieser Zeit nicht nur fachlich kompetent betreut hat, sondern auch immer ein offenes Ohr für meine Fragen und Anliegen hatte. Ohne seine Anleitung und Unterstützung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Die Zeiten am Lehrstuhl waren für mich sowohl fachlich als auch persönlich eine Bereicherung.

Ich danke Herrn Prof. Dr.-Ing. Frank Mücklich für die hilfsbereite Betreuung der Promotion als wissenschaftlicher Begleiter und Förderer der Kooperation zwischen der Universität des Saarlandes und der AG der Dillinger Hüttenwerke.

Mein Dank gilt ebenfalls Andreas Kirsch, Peter Limbach, Rita Maron und Stephan Schmitz für ihre stets hilfsbereite Art und Unterstützung in der Durchführung dieser Arbeit.

Ich möchte mich auch bei meinen Kollegen Patrick Grünewald, Jonas Rauber, Jutta Luksch, Valeria Lemkova und Florian Schäfer bedanken, mit denen ich während meiner Promotionszeit zusammenarbeiten durfte. Ihre Ideen und Anregungen haben mir stets geholfen, meine Arbeit weiterzuentwickeln und zu verbessern.

Da diese Dissertation ohne die Zusammenarbeit mit Dillinger nicht möglich gewesen wäre, möchte ich mich für die umfassende Unterstützung durch die Betreuung durch Dr. Eric Detemple, Dr. Bastian Philippi, Dr. Frederik Scherff und Dr. Sebastian Scholl bedanken. Außerdem gilt mein Dank den Techniker von Seiten Dillinger, welche viele der Experimente erst ermöglicht haben.

Ich danke Lionel Germain für die Möglichkeit kostenlos mit seiner Software Merengue2 arbeiten zu können.

An dieser Stelle gilt mein besonderer Dank Björn Bachmann, der durch seine Hilfe und Zusammenarbeit gerade gegen Ende der Promotion so manches erst ermöglicht hat und hierbei auch private Zeit geopfert hat.

Mein größter Dank gilt meiner Mutter Christiane, welche mich in den Jahren der Schule, des Studiums und der Promotion stets gefördert und gefordert hat. Ohne deine unermüdliche Unterstützung, deine Liebe und deine Motivation, hätte ich es nicht geschafft, meine Promotion erfolgreich abzuschließen.

Kurzfassung

Die mechanischen Eigenschaften von Grobblechen werden maßgeblich durch die Mikrostruktur beeinflusst. Ein möglichst feines austenitisches Gefüge ist hierbei wünschenswert, da hierdurch das ferritische Gefüge nach der Phasenumwandlung ebenfalls fein wird, und sich somit positiv auf die gewünschten Eigenschaften auswirkt. Der einfachste Weg, dies zu realisieren, wären möglichst hohe Umformgrade und möglichst geringe Umformtemperaturen beim Warmwalzen. Dies ist jedoch aufgrund der dabei sehr hohen Kräfte auf das Walzgerüst aus prozesstechnischer Sicht nicht möglich.

Neue Legierungskonzepte erlauben es jedoch, die gewünschte Mikrostruktur zu erzielen, während man nicht mehr auf eine extreme Wahl der Prozessparameter angewiesen ist. Mikrolegierungselemente wie Niob und Titan haben diesbezüglich einen sehr großen Einfluss. Ihre Ausscheidungen, welche sie primär zusammen mit Kohlenstoff und Stickstoff bilden, sind bei richtig gewählter Prozessführung dazu in der Lage, die zwangsläufig auftretende Kornvergrößerung zu reduzieren und die Rekristallisation zu verzögern oder kurzfristig ganz zu unterbinden. Da das durch die Deformation verfeinerte Gefüge auf diese Weise zwischen den einzelnen Walzstichen weniger stark vergrößert, können somit vergleichsweise feinkörnige Mikrostrukturen eingestellt werden, ohne auf hohe Umformgrade angewiesen zu sein.

Die Fenster, in welchen alle Prozessparameter so zusammenspielen, dass der gewünschte Effekt erzielt wird, sind jedoch sehr eng, weshalb eine genaue Kenntnis der Einflussgrößen und deren Beeinflussung untereinander, von äußerster Wichtigkeit ist.

Die Ermittlung dieser Prozessfenster, der Einflussgrößen, als auch deren Überlagerungen, sollen in dieser Arbeit ermittelt werden. Hierzu werden sowohl Kornwachstums- als auch Rekristallisationsexperimente an verschiedenen Schmelzen im Labormaßstab durchgeführt. Die daraus gewonnenen Kornwachstums- und Rekristallisationskinetiken dienen als Validierung für eine selbst entwickelte Simulation. Mit deren Hilfe soll es zukünftig möglich sein, für ähnliche Stähle die Parameter für günstige Prozessfenster zu ermitteln, um auf diese Weise die Herstellungsprozesse für neu entwickelte Stähle zu optimieren.

Abstract

The mechanical properties of heavy plate are significantly influenced by its microstructure. A microstructure with the finest possible austenitic grain is desirable, as this results in a similarly fine ferritic microstructure after phase transformation, which has a beneficial effect on the desired material properties. The simplest way to achieve this would be through the highest possible degrees of deformation and the lowest possible forming temperatures during hot rolling. However, from a process engineering perspective, this is not feasible due to the extremely high forces exerted on the rolling stand. New alloying concepts, however, make it possible to achieve the desired microstructure without relying on such extreme choices of process parameters. Microalloying elements such as niobium and titanium have a significant influence in this regard. Their precipitates, primarily formed with carbon and nitrogen, can—given appropriately selected processing conditions—effectively reduce the inevitable grain coarsening and delay or even temporarily suppress recrystallization. As a result, the microstructure refined by deformation experiences less coarsening between rolling passes, allowing the production of comparatively fine-grained microstructures without requiring high degrees of deformation.

However, the process windows in which all parameters interact to produce the desired effect are very narrow, making a precise understanding of the influencing variables and their interdependencies critically important.

This study aims to determine these process windows, the influencing parameters, and their interactions. To this end, both grain growth and recrystallization experiments will be conducted on various laboratory-scale heats. The grain growth and recrystallization kinetics obtained from these experiments will serve to validate a self-developed simulation. With the aid of this simulation, it should be possible in the future to determine favorable process window parameters for similar steels, thereby optimizing the manufacturing processes for newly developed steel grades.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

Symbolverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand der Forschung	9
2.1	Kornwachstum	9
2.1.1	Korngrenzen und Korngrenzenergie	13
2.1.2	Mobilität von Korngrenzen	21
2.1.3	Einflussparameter auf die Korngrenzmigration	29
2.1.4	Zener-Pinning	37
2.2	Rekristallisation	43
2.2.1	Ver- und Entfestigung	45
2.2.2	Keimbildung und Rekristallisation	48
2.3	Ausscheidungen	52
2.3.1	Triebkräfte	52
2.3.2	Phasengrenzen, Phasengrenzenergie und andere Energiebarrieren	56
2.3.3	Diffusion	63
2.3.4	Nukleations- Wachstums- und Auflösungsverhalten	65
3	Konzeptionierung der Arbeit	69
3.1	Ziel der Arbeit	69
3.2	Materialien	71
3.2.1	Phase-2	71
3.2.2	Phase-3	72
3.3	Methodik	73
3.4	Problemstellungen	77
4	Veröffentlichungen	79
4.1	Überblick	79

4.2	Veröffentlichung I	82
4.3	Veröffentlichung II	105
4.4	Veröffentlichung III	119
4.5	Unveröffentlichte Erweiterungen der mean-field Simulation	155
4.5.1	a) Korngrößenabhängiges Zener-Pinning	155
4.5.2	b) Erweiterung des Diffusionsmodells im Zusammenhang mit Ostwald-Reifung	159
5	Diskussion und Einordnung der Ergebnisse	163
5.1	Kornwachstum	163
5.2	Rekristallisation	168
5.3	Ausscheidungen	171
5.4	Wechselwirkungen	172
6	Zusammenfassung	175
	Literaturverzeichnis	XIX

Abbildungsverzeichnis

1.1	a) schematische Darstellung der Prozessparameter Temperatur und Umformung auf die Korngröße und den gelösten Nb-Gehalt während des Vorwärmens und des Walzens b) schematische Darstellung eines Walzstiches und der Änderung der Austenitkornform- und Größe über die Zeit	4
2.1	a) Eine Blase mit 3 Nachbarn deren Grenzflächen nach Außen gekrümmt sind, um den Dihedralwinkel von 120° einzuhalten. Die Bewegungsrichtung der Grenzflächen und Tripelpunkte ist mit Pfeilen dargestellt. b) Eine Blase mit 7 Nachbarn deren Grenzflächen nach Innen gekrümmt sind, um den Dihedralwinkel von 120° einzuhalten. Die Bewegungsrichtung der Grenzflächen und Tripelpunkte ist mit Pfeilen dargestellt. . .	12
2.2	a) Relative Änderung der Kristallflächen mit der Zeit [64]. Die mittlere Änderung der Fläche entspricht dem durch Gleichung 2.8 beschriebenen Verhalten, die starke Streuung zeigt jedoch auch Abweichungen von dieser Gesetzmäßigkeit. b) Verteilungsfunktion des Dihedralwinkels in Silizium dotiertem Aluminiumoxid in Abhängigkeit der Segregationsart an der Korngrenze (rot und blau) [66]	13
2.3	a) Zwei Kristalle mit unterschiedlichen Orientierungen (rot und blau) relativ zum Referenzsystem (schwarz). Der relative Unterschied beider Orientierungen, die Missorientierung, spiegelt die 3 rotatorischen Freiheitsgrade wieder b) Zwei möglichen Lagen einer Korngrenze zwischen beiden Kristallen (Normalenvektor \mathbf{n} in grün und lila) verdeutlichen die rotatorischen Freiheitsgrade der Korngrenze selbst, welche auch lateral (schwarz) bewegt werden kann.	14

2.4	a) Korngrenzen erzeugt über ein Bubbleraft, mit gut sichtbaren periodischen Versetzungen innerhalb der Kleinwinkelkorngrenze (oben links) und dem freien Volumen (dunkle Bereiche) und der Facettierung der Großwinkelkorngrenzen [74] b) Korngrenzen in einer Perovskit Probe im TEM, mit gut sichtbaren periodischen Versetzungen innerhalb der Kleinwinkelkorngrenze (oben links) und dem freien Volumen (dunkle Bereiche) und der Facettierung der Großwinkelkorngrenzen [75] c) schematischer Aufbau einer Kleinwinkelkippkorngrenze, konstruiert aus Versetzungen [76] d) schematischer Aufbau einer Großwinkelkorngrenze mit eingezeichneten Korngrenzenversetzungen des DSC-Gitters [76]	17
2.5	a) Thermisch geätzte Korngrenze mit eingezeichnetem Dihedralwinkel θ . b) Kräftegleichgewicht an der Probenoberfläche aus Korngrenzenergie γ_{GB} und der Grenzflächenenergie zwischen Festkörper und Gasphase γ_{FG}	18
2.6	atomistisch berechnete spezifische Korngrenzenergien für verschiedene Missorientierungsachsen und Korngrenztypen, aufgetragen über den Missorientierungswinkel [79].	18
2.7	a) Mackenzie-Plot: theoretische (Linie) und berechnete (Quadrate) Missorientierungswinkelverteilung [89]. Der Peak bei 45° und die maximale Missorientierung von $62,8^\circ$ sind auf die kubische Symmetrie zurückzuführen. b) Missorientierungswinkelhistogramm einer Silizium Probe. Die Peaks in der Verteilung korrelieren von links nach rechts zu den CSL-Korngrenzen $\Sigma 5, \Sigma 9, \Sigma 29a, \Sigma 11$ und $\Sigma 3$ [90]	20
2.8	oberen Abbildungen: relative Korngrenzenergien in MgO für verschiedene Netzebenennormalen \mathbf{n} bei einer 20° Missorientierung bezüglich der [100]-, [110]- und [111]-Missorientierungsachsen untere Abbildungen: relative Häufigkeit der Korngrenzen in MgO für verschiedene Netzebenennormalen \mathbf{n} bei einer 20° Missorientierung bezüglich der [100]-, [110]- und [111]-Missorientierungsachsen [91].	20
2.9	Korngrenzenergie für Kupfer aufgetragen über den Missorientierungswinkel für die [100]- und [111]-Missorientierungsachse [91].	21
2.10	Kleinwinkelkippkorngrenze (grau), aufgebaut aus zwei Arten Stufenversetzungen (grau), welche sich in Richtung der Korngrenzennormalen bewegt. a) Neue Korngrenze (blau) und neue Konfiguration der Versetzungen (schwarz), rein durch Klettern b) Neue Korngrenze (blau) und neue Konfiguration der Versetzungen (schwarz), rein durch Gleiten c) Neue Korngrenze (blau) und neue Konfiguration der Versetzungen (schwarz), durch Gleiten und durch Klettern. Nur in Teilbild c) entspricht die neue Konfiguration der Versetzungen der alten Konfiguration und die Abstände der Versetzungen untereinander und auch die Energie der Korngrenze bleiben somit unverändert.	22

-
- 2.11 a) Aktivierungsenergie für LAGBs mit verschiedenen Missorientierungsachsen, in Abhängigkeit vom Missorientierungswinkel [105] b) Mobilität für LAGBs mit verschiedenen Missorientierungsachsen, in Abhängigkeit vom Missorientierungswinkel [105] 25
- 2.12 a) Ablösung bzw. Anlagerung von Atomen an Ecken und Kanten atomarer Stufen aufgrund lokaler Bindungsverhältnisse [107] b) Draufsicht auf das Profil einer Korngrenze (G.B.) mit einer unterschiedlichen Anzahl an Ablöse- bzw. Anlagerungsstellen hervorgerufen durch das Durchstoßen der Korngrenznormale mit Schraubenversetzung (s.d.) mit Burgersvektor b (oben) und durch atomare Stufen (unten) [107] 27
- 2.13 Konstruktion einer Disconnection in einer Korngrenze a) Eine Stufe in der Korngrenze führt zu einer Lücke $\Delta = d_{100} - d_{110}$ [109]. b) Die Disconnection mit Breite h und Burgersvektor b gleicht den Misfit an der Stufe aus [109]. 27
- 2.14 a) Ausgangslage einer symmetrischen $\Sigma 17$ -Kippkorngrenze in Kupfer, Atome der jeweiligen (200) Ebenen sind schwarz und weiß markiert, adaptiert von [116]. b) Endzustand nach Migration der Korngrenze. Die dadurch entstandene Disconnection und die dafür nötigen atomaren Bewegungen sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Gut sichtbar die Abscherung des unteren Kristalls, und die leichte Anpassung aller Atome innerhalb der Korngrenze, als Reaktion auf die koordinierte Bewegung der mittleren geometrischen Einheit, adaptiert von [116]. 29
- 2.15 a) Vergleich der Wechselwirkungsenergie verschiedener Modelle abhängig von der Konzentration [131]. b) Fowler-Isothermen für die gemessene Segregation von Tellur (Quadrat) und Selen (Kreis) in Eisen und für verschiedene stark berechnete Wechselwirkungen ω mit $K = \exp(-\Delta G/RT)$. Noch stärkere Wechselwirkungen als die von Selen, sollten in der Ausscheidung an der Korngrenze resultieren. [132] adaptiert von [123]. 32

- 2.16 a) Konzentrationsprofile an der Korngrenze für 2 verschiedene Spezies an Fremdatome mit identischer Bulkkonzentration $C_1^\infty = C_2^\infty$. Obwohl beide Spezies segregieren können, exkludiert die Segregation des Elements mit der kleineren Segregationsenergie (Spezies 2, $E_2 = -0.9eV$) die Segregation des anderen Elements (Spezies 1, $E_1 = -0.7eV$). Dieses segregiert eher weiter weg von der Korngrenze, dort wo die Konzentration von Spezies 2 nicht ausreicht, alle möglichen Segregationsorte zu sättigen. [134]. b) Konzentrationsprofile an der Korngrenze für 2 verschiedene Spezies an Fremdatome mit $C_1^\infty = 5 \times 10^{-3}$ und $C_2^\infty = 10^{-6}$. Nur Spezies 2 kann aufgrund der negativen Segregationsenergie ($E_1 = -0.9eV$) segregieren, während Spezies 1 mit einer positiven Segregationsenergie ($E_2 = 0.7eV$) abgestoßen wird. Die niedrige Diffusivität von Spezies 1 ($D_1 = 25nm^2/s$) im Vergleich zu Spezies 2 ($D_2 = 17000nm^2/s$) sorgt für eine beträchtlichen Reduktion der Mobilität der Korngrenze, da die langsam diffundierende Spezies 1 vor der Korngrenze hergeschoben wird (vgl. Abbildung 2.17) [134]. 33
- 2.17 a) Mögliche Mobilitäten der Korngrenze abhängig von der Bulkkonzentration der Spezies 2 für eine fixierte Bulkkonzentration der Spezies 1 $C_1^\infty = 5 \times 10^{-3}$, abhängig von der Segregationsenergie und Diffusivität der Spezies. $E_1 = -0.7eV, E_2 = -0.9eV, D_1 = 25nm^2/s, D_2 = 17000nm^2/s$ -durchgezogene Linie, $E_1 = -0.7eV, E_2 = -0.9eV, D_1 = 17000nm^2/s, D_2 = 25nm^2/s$ -gestrichelte Linie, $E_1 = -0.9eV, E_2 = -0.7eV, D_1 = 25nm^2/s, D_2 = 17000nm^2/s$ -gestrichelt-gepunktete Linie, $E_1 = -0.9eV, E_2 = -0.7eV, D_1 = 17000nm^2/s, D_2 = 25nm^2/s$ -gepunktete Linie. [134] b) Mögliche Mobilitäten der Korngrenze abhängig von der Bulkkonzentration der Spezies 2 für eine fixierte Bulkkonzentration der Spezies 1 $C_1^\infty = 5 \times 10^{-3}$, den Diffusivitäten $D_1 = 25nm^2/s, D_2 = 17000nm^2/s$ abhängig von den Segregationsenergien der Spezies. $E_1 = -0.7eV, E_2 = -0.9eV$ -durchgezogene Linie, $E_1 = -0.7eV, E_2 = +0.9eV$ -gestrichelte Linie, $E_1 = +0.7eV, E_2 = -0.9eV$ -gestrichelt-gepunktete Linie, $E_1 = +0.7eV, E_2 = +0.9eV$ -gepunktete Linie. [134] 33
- 2.18 a) Auswölbungen einer Korngrenze zwischen segregierten Atomen, wobei die Korngrenze dadurch eine Kraft F_X auf die Atome ausübt, welche die Aktivierungsenergie reduziert. b) Energieprofil normal zur Korngrenze für einen Sprung nach links, aus der Korngrenze heraus, oder einen Sprung nach rechts, in Bewegungsrichtung der Korngrenze, wie in Teilbild a) zu sehen. Unabhängig von der Sprungrichtung wird die Aktivierungsenergie, welche sich aus Selbstdiffusion U_X^s und Interaktionsenergie U_X^0 zwischen verschiedenen Spezies zusammensetzt, um $F_X b$ reduziert [135, 136]. 34

2.19	a) Korngrenzmobilitäten aufgetragen über die inverse Temperatur. Die verschiedenen Regime sind deutlich zu erkennen. Eine Erhöhung der Mobilität und damit einhergehend abnormales Kornwachstum (AGG - abnormal grain growth) trifft für Complexion III - VI zu und normales Kornwachstum (NGG - normal grain growth) für Complexion I - III [141].	36
2.20	Vergleich der verschiedenen Korngrenz-Complexions mit abnehmender Struktur an der Korngrenze von links nach rechts [147], adaptiert von [142–146, 148, 149]. a) Schematische Zeichnung der Korngrenz Complexions nach Dillon-Harmer [141] b) mit STEM und REM experimentell beobachtete Korngrenzsegregationen c) mit MD-Simulation, MC-Simulation, DFT-Simulation atomistische Simulationen	37
2.21	a) Korngrenzen mit Gleichgewichtswinkel an Tripelpunkten in Abwesenheit einer Zweitphase zu einem Zeitpunkt t_1 und einem späteren Zeitpunkt t_2 (gestrichelte Korngrenzkonfiguration) b) Korngrenzen mit Gleichgewichtswinkel an Tripelpunkten und an der Grenzschicht der Körner zu den Partikeln der Zweitphase zu einem Zeitpunkt t_1 und einem späteren Zeitpunkt t_2 (gestrichelte Korngrenzkonfiguration).	38
2.22	In situ TEM-Untersuchung der Bewegung einer Korngrenze in einem CMn-Stahl (α -Phase). Die Auswölbung der Korngrenze an dem mit schwarzem Pfeil markierten Partikel ist deutlich zu erkennen. Zwischen den Bildern a) bis d) vergehen in etwa 17 Sekunden (adaptiert von [155])	39
2.23	a) Schemazeichnung der Wechselwirkung zwischen der Korngrenze (rot) und einer sphärischen Ausscheidung, adaptiert von [156]. b) planare Korngrenze (rot) und ihr Wechselwirkungsbereich im Abstand $\pm r$. Partikel außerhalb dieses Bereichs sind nur gestrichelt gezeichnet.	41
2.24	Schematische Zeichnung der Erholung, von links nach rechts: Versetzungsstruktur des deformierten Gefüges - Ausbildung von Zellstrukturen durch Erholung - Reduktion der Versetzungsdichte innerhalb der Zellen durch Annihilation - Polyorganisation durch Bildung von Korngrenzen, adaptiert von [9].	50
2.25	Konzentrationsunterschiede aufgetragen gegen den Ort für verschiedene Zeiten a) Bildung von Ausscheidungen über Keimbildung und Keimwachstum. Die Konzentration in der Matrix sinkt mit der Zeit während die Bereiche mit konstanter erhöhter Konzentration wachsen b) Bildung von Ausscheidungen über eine Entmischung. Die örtlichen Konzentrationsunterschiede steigern sich stetig mit der Zeit.	53
2.26	Gedankenexperiment zur Bestimmung der Grenzflächenenergie, adaptiert von [230]	58

2.27	Beispiele für verschiedene Interphasen zwischen den Phasen A und B mit den Gitterparameter a_α und a_β , adaptiert von [236]. a) kohärente Interphase mit identischen Gitterparametern und keiner Missorientierung b) kohärente Interphase mit unterschiedlichen Gitterparametern, aber ohne Missfit aufgrund ausgleichender Missorientierung c) teil- bzw. semikohärente Interphase mit Missfit-Dehnungen an der Grenzfläche aufgrund unterschiedlicher Gitterparameter d) teil- oder semikohärent Interphase mit Versetzung entlang der Grenzfläche zur Reduktion der Missfit-Dehnungen e) inkohärente Interphase aufgrund unterschiedlicher Gitterparameter und Orientierung bei gleicher Gitterstruktur f) inkohärente Interphase aufgrund unterschiedlichem Gitterstruktur	60
2.28	a) REM SE-Aufnahme einer primären Titanitrid-Ausscheidung, ausgeschieden aus der Schmelze b) TEM BF-Aufnahme von sekundären Titanitriden, ausgeschieden aus der austenitischen Phase	62
2.29	TEM-Bilder von Niob reichen, dehnungsinduzierten Ausscheidungen, adaptiert von [241] a) DF-STEM Aufnahme von globularen Niob-Ausscheidung b) HADDF-STEM Aufnahme von niobreichen, sphärischen Ausscheidungen, aufgewachsen als Halbkugeln auf kubischen Titanitriden	62
3.1	Schematische Darstellung einiger Effekte und deren Wechselwirkungen wie sie sowohl in der Realität beobachtet werden als auch in der Simulation berücksichtigt werden	70
3.2	a) Darstellung des Temperatur-Zeit-Verlaufs der Pendelglühung und Wärmebehandlung aus Phase 2. Die vertikalen Linien kennzeichnen die Zeitpunkte der Probenentnahme. Die Zeit bezieht sich auf die Gesamtdauer der Wärmebehandlungen und berücksichtigt nicht den Transport der Proben nach der Pendelglühung b) Darstellung des Temperatur-Zeit-Verlaufs der Aufheizphase der Wärmebehandlung an der UdS in Phase 2	72
3.3	Darstellung des Temperatur-Zeit-Verlaufs der Wärmebehandlung in Phase 3. Die vertikalen Linien kennzeichnen die Zeitpunkte der Probenentnahme für die 1250°C-Wärmebehandlung. Aufgrund der unterschiedlichen langen Aufheizphasen verschieben sich die Zeitpunkte der Probenentnahmen bei den restlichen Wärmebehandlungen entsprechend.	73

4.1	a) Grafische Darstellung der möglichen Anzahl an Ecken eines Polyeders, abhängig von der Anzahl der Flächen. Der breite Spielraum zwischen minimaler und maximaler Eckanzahl ergibt sich aus dem Freiheitsgrad der Form der einzelnen Grenzflächen. b) Darstellung eines Polyeders mit Grenzflächen verschiedenster Formen und in rot markierten Quadruplepunkten. Beispielhaft eingezeichnet sind drei unterschiedliche Abstände zwischen den Quadruplepunkten.	157
4.2	a) Schematische Konzentrationsprofile von Matrix und Ausscheidungen zum Zeitpunkt der Keimbildung und Keimwachstum. Die Konzentration C in der Matrix ist weit entfernt von der GG-Konzentration C_{equ} . b) Schematische Konzentrationsprofile von Matrix und Ausscheidungen zum Zeitpunkt der Ostwald-Reifung. Die Konzentration C in der Matrix ist sehr nah an der GG-Konzentration C_{equ}	159
5.1	a) Vergleich verschiedener Messfeldgrößen relativ zur Kornstruktur des 2Nb-Stahls bei 1150°C nach 2h. b) Vergleich der mittleren Korngröße abhängig von der Bestimmungsmethode. Die Beschriftung an der X-Achse gibt die mögliche Über- bzw. Unterschätzung der mittleren Korngröße bei Betrachtung eines einzelnen Mittelwertes bzgl. mittleren Korngröße der Ätzung (gesamte Fläche Abbildung 5.1 a) an.	166
5.2	Schematischer Vergleich der Mittelwerte und Modi von drei verschiedenen Log-Normalverteilungen.	167

Tabellenverzeichnis

3.1	Zusammensetzung der Stähle aus Projektphase 2, Angaben in wt.%. Der Eisengehalt ergibt sich als Differenz der Summen zu 100%	71
3.2	Zusammensetzung der Stähle aus Projektphase 3, Angaben in wt.%. Der Eisengehalt ergibt sich als Differenz der Summen zu 100%	72
4.1	tabellarischer Überblick der veröffentlichten und unveröffentlichten Beiträge	81

Abkürzungsverzeichnis

HSLA-Stahl high-strength low-alloy steel

TMCP thermo-mechanical controlled process

Fe Eisen

Nb Niob

Ti Titan

V Vanadium

Mo Molybdän

Al Aluminium

C Kohlenstoff

N Stickstoff

TiN Titannitride

NbC Niobcarbide

T_r Rekristallisationstemperatur

SIP strain induced precipitation

ϑ Temperatur - °Celsius

T Temperatur - Kelvin

t Zeit

φ Umformgrad

$\dot{\varphi}$ Umformrate

KI künstliche Intelligenz

NN neuronale Netze

GG Gleichgewicht

CALPHAD CALculation of PHAse Diagrams

MC-Simulation Monte Carlo Simulation

CA-Simulation Cellular Automata Simulation

PF-Simulation Phasen Feld Simulation

DFT-Simulation density functional theory Simulation

MD-Simulation Molekular Dynamik Simulation

LAGB low angle grain boundary

HAGB high angle grain boundary

CSL coincidence site lattice

DSC displacement shift complete

TEM Transmissionselektronenmikroskop

kfz kubisch-flächenzentriert

fcc face centered cubic

krz kubisch-raumzentriert

bcc body centered cubic

SSD statistically stored dislocations

GND geometrically necessary dislocations

BET Brunauer-Emmett-Teller

AGG abnormal grain growth

NGG normal grain growth

FIB focused ion beam

TEM Transmissionselektreonenmikroskop

STEM scanning transmission electron microscope

REM Rasterelektronenmikroskop

F_Z Zener-Kraft

CEF compound energy formalism

NNBB nearest neighbor broken bond

OR Orientierungsbeziehung

A_Z Zener-Anisotropiefaktor

CNT classical nucleation theory

DH AG der Dillinger Hüttenwerke

UdS Universität des Saarlandes

RUB Ruhr Universität Bochum

REM Rasterelektronenmikroskop

TEM Transmissionselektronenmikroskop

STEM Scanning-Transmissionselektronenmikroskop

EBS electron backscatter diffraction

EDX Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Lumet laser ultrasonics system for metallurgy

GOS grain orientation spread

GAM grain average misorientation

SIP strain induced precipitates

Symbolverzeichnis

a	Gitterkonstante
A	Fläche, Fitparameter
α	Kippwinkel Korngrenze
\mathbf{b}	Burgersvector
B	Fitparameter
$beta$	Anlagerungsrate
c	Konzentration
C	Fitparameter
C_{ijkl}	Steifigkeit
γ	Oberflächenspannung
γ_{FG}	Grenzflächenenergie Festkörper-Gas
γ_{GB}	Korngrenzenergie
d	Abstand Versetzungen
D	Korngröße, Diffusionskonstante
D_{krit}	kritische Korngröße
δ	Dicke Korngrenze, Größe Zellstruktur
E	Wechselwirkungsenergie, E-Modul
E_c	Core-Energie
E_e	elastische Energie
\tilde{E}	reduzierter E-Modul
ϵ	Exzentrizität
ε	Dehnung
$\dot{\varepsilon}$	Dehnrage
f_V	volumen Anteil
F	Triebkraft
F_R	rücktreibende Kraft
G	Gibbs-Enthalpie
H	Enthalpie
θ	Rotationswinkel, Dihedralwinkel
J	Diffusionsstrom
k_B	Boltzmann Konstante
K	Konstante

κ	Krümmung
$L_{i,j}$	Redlich-Kistner WW-Parameter
Λ	freie Weglänge
M	Mobilität, Taylor-Faktor
μ	Schubmodul
μ_i	chemisches Potential
n	Exponent, Monomereinheiten
\mathbf{n}	Korngrenznormale
N	Anzahl
N_A	Avogadro-Konstant
\dot{N}	Keimbildungsrate
ν	Querkontraktions- / Poisson Zahl
p	Druck
Q	Aktivierungsenergie
r	Partikelradius
r_C	kritische Keimgröße
r_m	mittlere Korngröße
r_0	initiale Korngröße
\dot{r}	Änderung Radius
\mathbf{r}_A	Missorientierungsachse
R	Gas-Konstante
ρ	Versetzungsdichte
S	Entropie
t	Zeit
T	Temperatur
T_H	homologe Temperatur
T_r	Rekristallisationstemperatur
\dot{T}	Heizrate
τ	Scherung
τ_0	Fließspannung
v	Geschwindigkeit
φ	Umformgrad
$\dot{\varphi}$	Umformrate
x	Molenbruch
X_A	Grenzflächenanteil
Z	Zeldovich-Faktor, Koordinationszahl

1 Einleitung

Weltweit werden heutzutage in etwa 2500 verschiedene Stahlsorten hergestellt. Je nach dem welche Eigenschaften des späteren Produkts im Vordergrund stehen sollen, kommen verschiedene Systeme zur Benennung in Frage. Die Stähle können sowohl nach ihrer Zusammensetzung, Einsatzgebiet, Mikrostruktur oder auch dem Herstellungsprozess klassifiziert werden, um nur einige Beispiele zu nennen. In Zeiten des Klimawandels, spielen an dieser Stelle die high-strength low-alloy steels (HSLA-Stähle) eine große Rolle. Im Gegensatz zur gängigen Unterteilung, welche sich primär an der chemischen Zusammensetzung orientiert, werden diese Stähle primär auf ihre mechanischen Eigenschaften hin konditioniert [1]. Auch wenn die mechanischen Eigenschaften nicht komplett von der Zusammensetzung entkoppelt werden können, ist das Hauptziel bei HSLA-Stählen, diese Eigenschaften über eine genau abgestimmte thermomechanische Prozessführung (TMCP- thermo-mechanical controlled process) zu erhalten. Die so erhaltenen Stähle haben herausragend mechanische Eigenschaften, welche bei herkömmlichen Stählen nur über eine größere Dimensionierung des verwendeten Bauteils möglich wären. Der Einsatz dieser hochfesten Stähle ist dementsprechend weit gefächert und reicht vom Karosseriebau, bei welchem die Sicherheit im Vordergrund steht, bis hin zur strukturellen Infrastruktur, wie Brücken, bei denen es primär um die Reduktion des Eigengewichtes geht. Die Einstellung der gewünschten mechanischen Eigenschaften über das TMCP hat zusätzliche Vorteile. Durch die Reduktion der Legierungselemente, allen voran Kohlenstoff, sind die Stähle weiterhin schweißbar, ohne zu einer Rissanfälligkeit an den Schweißnähten zu neigen, weshalb sie nicht mehr genietet werden müssen, wie es früher bei Stählen mit ähnlichen mechanischen Eigenschaften der Fall war.

Die hohe Festigkeit bei HSLA-Stähle ist mehrheitlich auf eine Kornfeinung und nur zu einem geringen Anteil auf eine Ausscheidungshärtung zurückzuführen [2]. Die über das feine Gefüge erhaltene Festigkeit hat im Gegensatz zu anderen festigkeitssteigernden Mechanismen den Vorteil sich ebenfalls positiv auf die Zähigkeit auszuwirken. Daher ist das Ziel, am Ende des Warmwalzprozesses ein möglichst feines Austenitkorn vorliegen zu haben, welches seinerseits über die somit erhöhte Anzahl an Keimbildungsstellen für ein möglichst feines ferritisches Gefüge im Endprodukt verantwortlich ist. Dementsprechend liegt das Hauptaugenmerk auf der Verhinderung des Kornwachstums des austenitischen Gefüges in allen Stadien des Prozesses. Das Wissen über die dafür erforderlichen Abläufe während des TMCP sind daher von entscheidender Bedeutung. Nach

dem Guss des Halbzeugs wird der Stahl typischerweise in einem Nachwärmofen auf eine Temperatur $T > A_3$ erwärmt. Dies dient dazu die Temperatur innerhalb des Stahls homogenisieren, das durch das Gießen entstandene dendritische Gefüge zu beseitigen und den Stahl so zu erweichen, dass er im weiteren Verlauf gewalzt werden kann [3]. Auch wenn in diesem Prozessschritt das Kornwachstum gewünscht ist, um das sowohl chemisch als auch kristallografisch inhomogene Gussgefüge in ein homogeneres, globulares Gefüge umzuwandeln, ist jegliches Kornwachstum, welches über die Homogenisierung hinausgeht unerwünscht, da jegliche Vergrößerung der Austenitkörner sich auf die Nachfolgenden Prozessschritte negativ auswirkt. Das Kornwachstum muss deshalb limitiert werden. Dies geschieht über die Zugabe von Legierungselementen wie Niob (Nb), Titan (Ti), Vanadium (V) und auch Aluminium (Al). Hierbei reichen bereits geringe Mengen, typischerweise 0,05-0,4 gew.% aus, um den gewünschten Effekt zu erzielen, weshalb die HSLA-Stähle im deutschen Sprachgebrauch auch häufig als mikrolegierte niederkohlige Stähle bezeichnet werden. Die kornwachstumshemmende Wirkung dieser Mikrolegierungselemente ist hauptsächlich auf zwei Effekte zurückzuführen. Zum einen ist hier der Solute-Drag Effekt zu nennen, dessen Wirkweise darauf beruht, dass die Mobilität der Korngrenzen reduziert wird, wenn die Konzentration dieser Elemente an den Korngrenzen erhöht ist [4]. Da unter den Mikrolegierungselementen Nb im Verhältnis zu Eisen (Fe) den größten Unterschied bezüglich der Atomradien aufweist, profitiert Nb insbesondere von der Segregation im freien Volumen an Korngrenzen, um so die Verzerrung des Eisengitters zu reduzieren [5], weshalb es zusammen mit Molybdän (Mo) als Hauptverursacher für diesen Effekt angeführt wird. Eine zusätzliche und die wohl weitaus wichtigere Wirkung entfalten die Mikrolegierungselemente durch ihre hohe Affinität zu den Elementen Kohlenstoff (C) und Stickstoff (N). Die sich auf diese Weise bildenden Phasen, welche alle oben genannten Elemente enthalten können, werden häufig als Misch-Karbonitride bezeichnet. In den meisten Fällen lässt sich die Zusammensetzung aber auf die in diesen Phasen am weitaus häufigsten vorkommenden Elemente Nb, Ti, C und N reduzieren, im weiteren Verlauf $(Nb, Ti)(C, N)$ genannt. Die Wirkung dieser Ausscheidungsphasen kann über das sogenannte Zener-Pinning erklärt werden, bei welchem eine Korngrenze, die während ihrer Migration auf eine dieser Phasen trifft, ihre Korngrenzenergie und somit die Triebkraft zum weiteren Wachstum reduziert, da ein Teil der Grenze zwischen beiden Körnern, durch eine energetisch günstigere Phasengrenze zwischen Korn und Ausscheidungsphase ersetzt wird [6]. Die verschiedenen Zusammensetzungen der Ausscheidungsphasen entfalten ihre Wirkung dabei jeweils in verschiedenen Temperaturbereichen. Im Nachwärmofen, genauso wie bei der Verschweißung der HSLA-Stähle, also bei Temperaturen deutlich über 1200°C , hindern fast ausschließlich Titanitride (TiN) die Körner am Wachsen, da Niobcarbide (NbC) und andere Phasen bei diesen Temperaturen nicht stabil sind und somit nur in gelöster Form in der Matrix vorliegen und über den Solute-Drag Effekt

ihren Teil beitragen.

Im Anschluss an das Vorwärmen muss der Stahl gewalzt werden. Dies dient einerseits dazu, das Produkt auf seine gewünschten Endmaße zu bringen, auf der anderen Seite stellt dieser sowohl mechanische als auch thermische Prozessschritt des Halbzeugs den Hauptteil des TMCP dar. Der Fokus liegt hierbei auf der Kornfeinung durch Rekristallisation [7, 8]. Hierbei wird die durch das Walzen eingebrachte Energie nicht ausschließlich in die Änderung der Form des Halbzeugs umgewandelt, sondern führt auch innerhalb der einzelnen Austenitkörner zu einer hohen Defektdichte in Form von Versetzungen. Die auf diese Weise gespeicherte Energie wird anschließend wieder über Erholungsprozesse und die Rekristallisation abgebaut. Hierbei stellen die Erholung und die Rekristallisation zwei konkurrierende Mechanismen dar. Da die Erholung im Vergleich zur Rekristallisation keine Inkubationszeit hat, startet sie zwangsläufig vor der Rekristallisation und reduziert somit die Triebkraft für dieselbige. Gleichzeitig fördert die Erholung über die Ausbildung von Subkorn Grenzen, welche als Keimstellen dienen, aber auch die Rekristallisation [9]. Während der Rekristallisation wachsen die bei der Erholung entstandenen Keime in das sie umgebende deformierten Gefüge [10]. Da im allgemeinen auf jedes deformierte Korn mehr als eine Keimstelle kommt, wird auf diese Weise mit jedem Durchgang das Ausgangsgefüge weiter verfeinert. Mit einer genauen Kenntnis über die Rekristallisationskinetik ist es möglich die Zeit zwischen den einzelnen Walzdurchgängen auf die Geschwindigkeit der Rekristallisation abzustimmen. Hierdurch kann vermieden werden, dass der Effekt der Kornfeinung durch die Rekristallisation nicht durch ein auf die Rekristallisation folgendes Kornwachstum reduzieren wird. Zusätzlich bietet dieses Wissen die Möglichkeit, nachfolgende Walzdurchgänge zu durchlaufen, während die Rekristallisation des vorherigen Durchgangs noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Die somit akkumulierte Deformation führt zu einer zusätzlichen Kornfeinung. Um diesen Effekt besser Ausnutzen zu können, ist eine langsame Rekristallisationskinetik ideal. Folglich wäre es sinnvoll die Walztemperatur unter die Rekristallisationstemperatur (T_r) zu senken, um die Rekristallisation so weit es geht zu unterdrücken. Dies ist aber technologisch nicht möglich. Ohne die entfestigende Wirkung von Erholung und Rekristallisation würde die durch akkumulierte Deformation eingebrachte Verfestigung die Kräfte für jede weitere Deformation enorm ansteigen lassen, womit kein weiteres Walzen möglich wäre. Die Entfestigung über Erholung und Rekristallisation sind dementsprechend notwendig, um das Walzen in dem gewünschten Ausmaß durchführen zu können. Entsprechend muss bei Temperaturen $> T_r$ gewalzt werden und die Geschwindigkeit der Kinetik angepasst werden. Diese kann durch den gelösten Nb-Gehalt und die $(Nb, Ti)(C, N)$ -Ausscheidungen maßgeblich beeinflusst werden [2]. Das genaue Ausscheidungsverhalten des Nb hängt von der Temperatur, der Nb-Konzentration, aber auch vom der aktuellen Versetzungsdichte, dem Umformgrad φ , der Umformrate $\dot{\varphi}$ und auch von der aktuellen Korngröße ab. Um die Rekristallisation

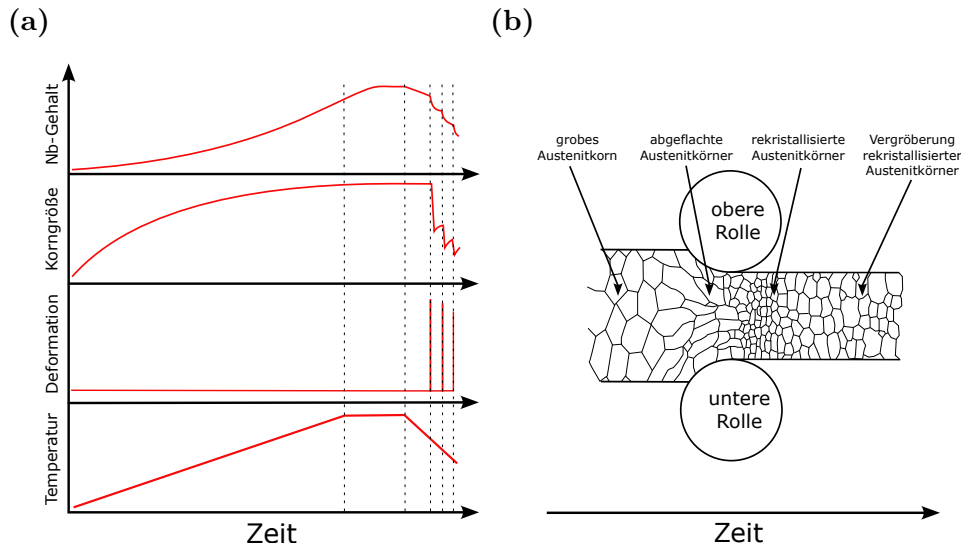


Abb. 1.1: a) schematische Darstellung der Prozessparameter Temperatur und Umformung auf die Korngröße und den gelösten Nb-Gehalt während des Vorwärmens und des Walzens
 b) schematische Darstellung eines Walzstiches und der Änderung der Austenitkornform- und Größe über die Zeit

onskinetik zur richtigen Zeit zu verlangsamen oder eventuell sogar einzufrieren, ist es deshalb wichtig das zu erwartende Ausscheidungsverhalten genauestens zu kennen und deshalb die genauen Wechselwirkungen der genannten Einflussparameter auf selbiges zu beachten. Hauptverantwortlich für die Entschleunigung der Kinetik ist Nb aus zweierlei Gründen. Dies liegt daran, dass es das einzige der Mikrolegierungselemente ist, welches sich beim Vorwärmen in der Matrix löst und dessen Löslichkeit im Temperaturbereich des Walzens wieder so weit abgenommen hat, dass es sich während der Rekristallisation wieder ausscheidet. Die hohe Versetzungsdichte beim Walzen führt hierbei zu einer Verstärkung dieses Effekts, da die Versetzungen einerseits als Keimbildungsstellen dienen, andererseits die Diffusion über das Versetzungsnetzwerk beschleunigt abläuft und somit die Ausscheidungskinetik erheblich beschleunigt wird [11, 12]. Die auf diese Weise entstandenen Ausscheidungen werden deshalb auch dehnungsinduzierte Ausscheidungen (SIP- strain induced precipitates) genannt. Eine schematische Darstellung der verschiedenen Stadien des Vorwärmens und Warmwalzens ist in Abbildung 1.1 gegeben.

Um die genauen Eigenschaften des finalen Produkts einstellen zu können ist es unerlässlich die genauen Abläufe innerhalb des Walzgutes während des Vorwärmens und der Rekristallisation vorhersagen zu können und alle darauf einflussnehmenden Größen zu jedem Zeitpunkt zu kennen. Dies ist keine triviale Aufgabe, da die meisten der Größen während des Prozesses nicht messbar sind und sie sich binnen kurzer Zeit ändern können. Während es Methoden gibt, mit welchen sich die Korngröße während des Prozesses in gewissem Maße ermitteln lässt [13, 14], ist dies für den in der Matrix gelösten Nb- und Ti-Gehalt oder für den rekristallisierten Anteil nicht möglich. Um diese Größen zu ermitteln können Versuche im Labormaßstab durchgeführt werden. Hierbei

werden für verschiedene Kombinationen an Prozessparametern, wie der Austenitisierungstemperatur, der Heizrate \dot{T} , der Zeit t , dem Umformgrad φ , der Umformrate $\dot{\varphi}$, der Umformtemperatur und natürlich der Materialzusammensetzung die unbekanntenen Größen bestimmt. Aus diesen Messdaten werden anschließend empirische Gleichungen abgeleitet mit deren Hilfe die unbekanntenen Größen inter- und extrapoliert werden können [15–17]. Auch wenn diese physikalisch basierten Gleichungen die Tendenzen richtig widerspiegeln, fehlt ihnen letztendlich eine detaillierte Beschreibung der Interaktion der Parameter, welche letzten Endes für die beobachteten Effekte verantwortlich sind und mithilfe der Gleichungen unzureichend modelliert werden. Häufig sind die Abweichungen der empirischen Modelle auch darauf zurückzuführen, dass sich das System thermodynamisch gesehen zu keinem Zeitpunkt im Gleichgewicht befindet und die Wechselwirkungen, welche während einer Kinetik eine große Rolle spielen können, unzureichend wiedergegeben werden, wenn nur die Konditionen zum Start der Kinetik in der Formel eine Rolle spielen.

Die bessere Möglichkeit einen Einblick in die Gesamtheit der Abläufe innerhalb der Prozesse zu bekommen, ist eine Simulation. Erste Arbeiten hierzu erschienen in den 1970er und 1980er Jahren [18] und wurden rasch weiterentwickelt [19–21]. Viele dieser Arbeiten bauen auf den Ansätzen von [22–29] auf. Spätestens mit der Arbeit von [30] begann der Durchbruch der Simulationsmethoden zur Prozessoptimierung in der Stahlproduktion. Während die Mehrzahl der gängigen Simulationen die Mikrostruktur innerhalb der Stähle während des Prozesses beschreiben, versuchen neuere Modelle auch gezielt mit künstlicher Intelligenz (KI) oder neuronalen Netzen (NN) das Gefüge zu beschreiben [31–33] oder mit einer Kombination beider Ansätze [34]. Der Vorteil der physikalisch basierten Modelle besteht darin, dass sie gegenüber den Modellen, welche auf KI oder NN basieren und somit eine gewisse "Blackbox" darstellen, Einsicht in die physikalischen und metallurgischen Vorgänge gewähren [35], weshalb an dieser Stelle nur auf die erst genannten weiter eingegangen wird.

Die bekannten Modelle lassen sich nach diversen Gesichtspunkten unterteilen, seien es Prozessabschnitte die simuliert werden, als Beispiel seien hier Erstarrungsmodelle, Rekristallisationsmodelle, Ausscheidungsmodelle oder Phasenumwandlungsmodelle genannt, oder der Grad an Details beziehungsweise die Größenordnung, welche simuliert werden soll. Auf der makroskopischen Größenskala, ist die Ähnlichkeit der Modelle mit den zuvor genannten empirischen Gleichungen oft nicht von der Hand zu weisen. Mit identischen Ansätzen aber in iterativer Form dargestellt, benötigen diese Modelle teils noch zu viele Fit-Parameter, welche wegen unzureichender Abhängigkeiten innerhalb des Modells, auf die genaue Problemstellung angepasst werden müssen [36–45]. Aus diesem Grund sind die Ergebnisse solcher Modelle, bei Änderung der Randbedingungen, nur bedingt vertrauenswürdig und es lassen nur sehr wenig Rückschlüsse auf messtechnisch schwer zugängliche Wechselwirkungen zu. Auf der Mesoskopischen Größenskala

sind eine Vielzahl von Modellen mit verschiedenen Ansätzen anzutreffen. Hier sollten zuerst zwischen denen ohne eine laterale Auflösung und denen mit unterschieden werden. Modelle ohne laterale Auflösung versuchen das Geschehen auf einem statistischem Weg zu beschreiben. Oftmals werden, aufgrund des Mangels der Möglichkeit der individuellen Berechnungen ohne laterale Auflösung, Mittelwerte zur Beschreibung des gesamten Systems herangezogen, weshalb diese Modelle oft auch "mean field models" genannt werden. Die Idee dahinter ist, eine Vielzahl an unbekanntem oder schwer zu bestimmenden Wechselwirkungen, durch eine von außen zu beobachtende effektive oder auch "mittlere" Wechselwirkung zu beschreiben. Als Beispiel sei an dieser Stelle ein Austenitkorn angeführt, dessen individuelles Wachstum bezüglich seiner Nachbarkörnern von viele Faktoren abhängt. Die jeweiligen Korngrenzenergien, welche ihrerseits wiederum abhängig von der Missorientierung der Körner und der Lage und der Krümmung der Korngrenze abhängt, sei hier nur als ein Beispiel genannt um die Komplexität der Situation zu verdeutlichen. Da solche Werte schwer zu quantifizieren sind, wird die Korngrenzenergie als ein konstanter, mittlerer Wert angenommen und die Krümmung der Korngrenze ebenfalls als der reziproke Radius eines flächenäquivalenten Kreises gemittelt [23, 46]. Im Bereich der Simulation von Ausscheidungen spielt der Ansatz des Extremalprinzips eine noch größere Rolle. Während hier das Wachstum der ausgeschiedenen Partikel ebenfalls proportional zum reziproken Radius ist, ist es auch abhängig von der Zusammensetzung. Dieser klassische, in der Nicht-Gleichgewichts-Thermodynamik, häufig anzutreffende Ansatz, trifft hierbei die Annahme, dass ein System, welches sich nicht im Gleichgewicht (GG) befindet, dieses so schnell wie möglich erreichen möchte und zu diesem Zweck extreme Zustände annimmt. Anwendung findet dieser Ansatz häufig in thermodynamischen Simulationen, welche auf dem CALPHAD-Ansatz (CALculation of PHase Diagrams) beruhen [47–49], sind aber nicht auf diese limitiert [50, 51].

Als Simulationsmethoden mit lateraler Auflösung können an dieser Stelle als Grundtypen MC-Simulationen, Cellular Automata Simulationen (CA-Simulationen) und Phasen Feld Simulationen (PF-Simulationen) genannt werden, welche sich wiederum in viele Unterkategorien, die sich auch teils zwischen den Grundtypen bewegen, unterteilen lassen. Mit der Hilfe von Monte Carlo Algorithmen können eine Vielzahl von Problemen gelöst werden. MC-Simulationen welche einen Simulationsraum lateral diskretisieren werden häufig auch Monte-Carlo Potts Modelle genannt und zur Simulation von Kornwachstum oder Rekristallisation genutzt, können auch aber genutzt werden um diffusionskontrollierte Phasenumwandlungen abzubilden. Kern einer jeden MC-Simulation ist eine Energie-Funktion, welche bestimmt wie sich eine Zustandsänderung eines diskreten Volumens auf die Gesamtenergie des Systems auswirken würde. Eine Zustandsänderung, welche die Gesamtenergie minimiert wird hierbei gegenüber dem Status Quo oder einer Erhöhung der Energie bevorzugt. Iterativ über die Zeit und für alle Volumenelemente der Simulation ausgeführt entwickelt sich so das System von einem Zustand in

einen anderen. Während bei einer MC-Simulation die Zustandsänderungen auf Wahrscheinlichkeiten basieren, gehorchen diese Änderungen bei CA-Simulationen deterministischer Natur. Die deterministischen Ansätze werden hierbei nicht auf das gesamte System, sondern lokal angewendet. Im Gegensatz zu MC-Simulationen, in welchen die Anzahl der Iterationen drüber entscheidet, wie das Ergebnis ausfällt, wird die Zeitabhängigkeit in CA-Simulationen über physikalische Gesetzmäßigkeiten berücksichtigt. Eine Kombination beider Ansätze, bei welchem die lokalen Wechselwirkungen der CA-Simulationen zusätzliche probabilistische Einflüsse haben, sind auch möglich. Sie werden daher probabilistische CA-Simulationen genannt. Sowohl der MC-Simulation als auch der CA-Simulation ist gemein, dass sie aufgrund der Diskretisierung des Raums nicht in der Lage sind kontinuierliche Übergänge darzustellen sondern intrinsisch dazu veranlagt sind ausschließlich scharfe Grenzflächen auszubilden. Letztendlich gibt es auch Diskussionen, die sich damit beschäftigen inwiefern die verschiedenen Diskretisierungen, quadratisch, dreieckig oder hexagonal, die Ergebnisse selbst beeinflussen [52]. Die PF-Simulationen umgehen dieses Problem. Sogenannte Ordnungsparameter, zb Kristallorientierung, Phasen oder Konzentrationen beschreiben den Raum kontinuierlich. Eine dynamische Änderung dieser Ordnungsparameter und deren Ableitungen bewirkt eine Änderung der Energie das gesamten Systems, was letzten Endes zur Evolution der Mikrostruktur führt. Für eine vollständige Implementierung müssen jedoch viele physikalische und thermodynamische Abhängigkeiten bekannt sein, damit die Änderung der Ordnungsparameter auch den gewünschten Effekt auf das System haben. Die Möglichkeit, durch eine einfach Erhöhung der Anzahl der Ordnungsparameter die zu berücksichtigenden Wechselwirkungen, mit einzubeziehen und das Model somit komplexer und zunehmend physikalisch inhärent zu gestalten, machen PF-Simulationen zu den gefragtesten Methoden, nicht nur innerhalb der Materialwissenschaften. Da die Evolution des Gefüges allerdings auch auf der Lösung von Differentialgleichungen beruht, geht im Vergleich zu MC-Simulationen oder CA-Simulationen jede Erweiterung der Problemstellung mit erheblichen Kosten was die Rechenzeit betrifft einher.

Auf einer noch kleinere Größenskala spielen atomistische Simulationen, allen voran MD-Simulationen eine große Rolle. Im Vergleich zu den bisher genannten Simulationen, werden hier die wenigsten Annahmen, aber mit Abstand die folgenreichsten getroffen. In MD-Simulationen werden die Positionen und Bewegungen einzelner Atome berechnet. Die hierzu notwendigen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Atomen werden in Form von interatomaren Potentialen, wie Lennard-Jones- oder Coulomb-Potential hinterlegt. Da diese Kalkulationen äußerst rechenintensiv sind, können mit Hilfe von MD-Simulationen selbst für mikroskopische Systeme keine Berechnungen durchgeführt werden. Daher beschränken sich die Anwendungen auf sehr kleine Volumen, meist nicht größer als einige Tausend, in Ausnahmefällen einige Millionen Atome, und sehr kleine Zeitskalen im Piko- bis Nanosekunden Bereich. Ihren größten nutzen haben atomisti-

sche Simulationen vermutlich um Vorarbeit für andere Simulationstechniken zu leisten, um auf eine sehr fundierte Weise Inputgrößen zu Berechnen, welche messtechnisch nicht zugänglich sind. Als Beispiel können hierfür Grenzflächenenergien, sowohl für Korn- als auch für Phasengrenzen, oder Segregationsenergien genannt werden.

Jede Simulationsmethode hat ihren Platz und erfüllt die für sie vorgesehene Aufgabe mit allen Vor- und Nachteilen die damit einhergehen. Aus diesem Grund kommen immer wieder neue Modelle oder Kombinationen aus bestehenden Modelle hinzu, die auf die für sie vorgesehenen Aufgaben optimiert sind. Das allgemeine Ziel hierbei ist, möglichst wenige unbekannte Größen benutzen zu müssen, und möglich viel physikalisch begründen zu können. Im besten Fall können diese Größen messtechnisch bestätigt oder über fundamentale Simulationen erhalten werden. Dennoch müssen letztendlich Abstriche gemacht werden was den Grad an simulierten Details und die Zeit, die dafür beansprucht wird, betrifft. Das Berücksichtigen lateraler Informationen, sei es diskret oder kontinuierlich, bringt zwar viele Vorteile mit sich, kostet andererseits aber auch extrem viel Zeit und Rechenkapazität. Sollte die hieraus gewonnen Information nicht essentiell für den Benutzer sein, sollte darauf verzichtet werden. Ein Problem ergibt sich jedoch, falls die räumliche Auflösung nicht per se von Interesse ist, ihr Einfluss auf die Ergebnisse von Interesse allerdings nicht von der Hand zu weisen ist. An dieser Stelle setzt diese Arbeit an, die einen Mittelweg aufzeigt, die Einflüsse lateraler Informationen zu berücksichtigen, ohne die dafür normalerweise notwendige Kapazität aufbringen zu müssen. Als Basis hierfür dienen altbewährte sowohl deterministische als auch empirische Modelle, welche probabilistisch als auch stochastisch erweitert werden, um die fehlende laterale Information, auf heuristischem Weg zu kompensieren.

2 Stand der Forschung

Thermodynamische Systeme versuchen zu jedem Zeitpunkt in einem möglichst energiearmen Zustand zu verweilen. Auf welche Weise die Energie des Systems reduziert werden kann, hängt hierbei von der Art des Systems ab und auf welche Arten Energie in diesem gespeichert werden können. Genau wie bei Gasen, bei welchen die Energie in Form von Temperatur oder Druck eingebracht werden kann, so kann auch bei polykristallinen Festkörper die Energie durch die Summe ihrer Bestandteile ausgedrückt werden. Typischerweise wird hierzu die Gibbs-Enthalpie, auch Gibbs-Energie genannt, in der Thermodynamik verwendet, um als eine allumfassende Größe Auskunft über die Stabilität des energetischen Zustands zu geben. Eine Reduktion der Gibbs-Enthalpie resultiert in einem stabileren, eine Erhöhung der Gibbs-Enthalpie in einem labilerem Zustand. Als wichtigster Einflussparameter ist an dieser Stelle die Temperatur zu nennen. Andere Einflussgrößen sind die Zusammensetzung des Systems, Grenzflächen innerhalb des Systems oder anderweitig im System gespeicherte Energie, zb. in Form von Verformungsenergie. Da die Temperatur, im Rahmen einer Prozessführung, extern vorgegeben wird, versucht das System folglich seine Energie zu reduzieren, indem die zuvor genannten Einflussgrößen reduziert, bzw. im Fall einer Co-Abhängigkeit der Einflussgrößen, diese optimiert werden. Die genauen Mechanismen zur Reduktion und Optimierung, sowie deren Bestimmung und Beschreibung werden nachfolgend erläutert.

2.1 Kornwachstum

In polykristallinen Werkstoffen beginnen bei Temperaturen $> 0.5T_H$ die einzelnen Kristalle, auch Körner genannt, zu wachsen, sodass sich die mittlere Korngröße mit der Zeit vergrößert. Dieser Prozess dient primär der Reduktion von Grenzflächen, und somit der gesamten Grenzflächenenergie γ , zwischen einzelnen kristallografischen Bereichen. Aufgrund der Volumenkonstanz schrumpfen daher einige Körner während andere wachsen. Der zugrunde liegende Mechanismus beim Kornwachstum basiert hierbei auf dem Transport von Atomen über die Korngrenzen hinweg, von einem Korn zum andern Korn.

Die mittlere Korngröße r_m , definiert als Radius eines flächenäquivalenten Kreises, lässt sich hierbei in Abhängigkeit der Zeit t wie folgt beschreiben:

$$r_m - r_0 = (Kt)^n \quad (2.1)$$

Hierbei ist r_0 die initiale mittlere Korngröße, K eine positive Konstante, welche sich später als die Mobilität der Korngrenzen zeigen wird und n ist eine Konstante mit Werten < 0.5 . Das obere Limit von 0.5 wird nur in theoretischen, idealisierten Fällen wie z.B. bei hochreinen Metallen erreicht. Kleinere Exponenten in der Größenordnung von $1/3$ sind eher die Regel, wenn Verunreinigungen, Zweitphasen oder Poren vorhanden sind [53–57].

Abgeleitet nach der Zeit ergibt sich die sukzessive Änderung der mittleren Korngröße zu:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{K}{t^n} \quad (2.2)$$

Die Folgerung ist, dass das Kornwachstum mit zunehmender Zeit langsamer wird, theoretisch jedoch nie zum Erliegen kommt. Über die Darstellung der Quadratwurzel als rekursive Folge mit:

$$n_i = n_{i-1} + \frac{1}{n_{i-1}} \quad (2.3)$$

kann das inkrementelle Kornwachstum in Abhängigkeit von der Korngröße dargestellt werden als:

$$\frac{dr_i}{dt} = \frac{K}{r_i} \quad (2.4)$$

Die Proportionalität der Wachstumsgeschwindigkeit zum inversen Radius, lässt sich auch über die Krümmung $\kappa = 2r^{-1}$ darstellen. Zusätzlich sollte die Wachstumsgeschwindigkeit proportional zur Grenzflächenenergie γ_{GB} sein, um zu gewährleisten, dass Materialien mit einer hohen Korngrenzenergie ein schnelleres Kornwachstum aufweisen. Somit ergibt sich letztendlich die Formulierung:

$$\frac{dr}{dt} = K \frac{\gamma_{GB}}{r} = K \gamma_{GB} \kappa \quad (2.5)$$

[58, 59] bemerkten schon früh die Ähnlichkeit der Kornstruktur mit der von Seifenschäumen und das Kornwachstum in Metallen über zunehmende Vergrößerung von solchen beschrieben werden kann [60]. Für Seifenblasen lässt sich über die Young-Laplace Gleichung (Gl. 2.6) der Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung γ (analog zur Grenzflächenenergie), der Oberflächenkrümmung und dem Druckunterschied (analog zur Triebkraft) zwischen benachbarten Blasen beschreiben.

$$\begin{aligned} \Delta p &= \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad , \text{ für Ellipsoide} \\ \Delta p &= \gamma \frac{2}{r} \quad , \text{ für Kugeln mit } r_1 = r_2 \end{aligned} \quad (2.6)$$

Der Gleichgewichtszustand zwischen den einzelnen Blasen kann an den Tripelpunkten, den Punkten an denen die Blasen aufeinander treffen, bestimmt werden. Da an diesen Punkten ein Kräftegleichgewicht herrschen muss, gilt im 2-dimensionalen Fall:

$$\frac{\gamma_{ij}}{\sin(\theta_k)} = \frac{\gamma_{jk}}{\sin(\theta_i)} = \frac{\gamma_{ki}}{\sin(\theta_j)} \quad (2.7)$$

Hierbei ist γ_{ij} die Oberflächenspannung zwischen den Blasen ij und θ_k der Dihedralwinkel in Blase k gegenüber der Grenzfläche ij . Da die Oberflächenspannung als homogen angesehen werden kann, folgt aus $\gamma_{ij} = \gamma_{jk} = \gamma_{ki}$, dass $\theta_k = \theta_j = \theta_i$. Entsprechen formen die Grenzflächen 120° Winkel an ihren Berührungspunkten. Dieser Zustand stellt in der Realität aber selten einen Gleichgewichtszustand dar. Der energetisch günstigste Zustand wäre nur erreicht, wenn die Grenzflächen eben sind, also keine Krümmung aufweisen. Im zweidimensionalen Raum trifft dies auf gleichseitige Sechsecke zu, welche den Raum lückenlos füllen und hierbei die geringste Grenzfläche zwischen den einzelnen Formen aufweisen. Um den Gleichgewichtswinkel auch für Blasen mit weniger oder mehr als 6 Nachbarn einhalten zu können, müssen sich die Grenzflächen für Blasen mit weniger als 6 Nachbarn zwangsläufig nach außen wölben, für Blasen mit mehr als sechs Nachbarn nach innen. Gekrümmte Grenzflächen weisen im Vergleich zu geradlinigen Grenzfläche, den kürzesten Verbindungen zwischen zwei Punkten, jedoch eine erhöhte Länge und somit eine erhöhte Energie auf. Diese kann reduziert werden, in dem sich die Grenzfläche gerade zieht, sprich zum Krümmungsmittelpunkt hin bewegen und somit die Länge der Grenzfläche reduziert wird. Um dies zu erreichen muss sich die Grenzfläche zum Krümmungsmittelpunkt hin bewegen. Unter gleichzeitiger Erhaltung des Dihedralwinkels von 120° müssen sich daher die Tripelpunkte auch zur Blasenmitte hin bewegen. (Abb. 2.1). Dies führt zwangsläufig zu einem Schrumpfen von Körpern mit weniger als 6 Seiten und einem Wachstum von Körpern mit mehr als 6 Seiten. Körper mit exakt 6 Seiten sind hingegen stabil. Dieses Verhalten ist auch als Mullins-Von-Neumann-Gesetz oder "N-6"-Gesetz bekannt (siehe Gleichung 2.8) [26, 27], welches das Kornwachstum auf ein rein topologisches Problem reduziert.

$$\frac{\delta A}{\delta t} = \pi \frac{k}{6} (N - 6), \text{ mit } k = M\gamma \quad (2.8)$$

Hierbei ist A die Fläche einer Blase, t die Zeit, N die Anzahl der Nachbarn, M die Mobilität und γ die isotrope Grenzflächenenergie.

Im 3-dimensionalen Fall hingegen formen die Grenzflächen von jeweils 4 benachbarten Blasen an den Quadrupelpunkten Winkel mit $109,28^\circ$. Da es im 3-dimensionalen Fall jedoch keinen Körper gibt, der den Raum lückenlos füllt, ebene Grenzflächen und gleichzeitig einen Trihedralwinkel von $109,28^\circ$ besitzt, gibt es für den 3D Fall keine direkte äquivalente Formulierung des Von-Neumann-Gesetzes.

Messungen zeigen, dass die mittlere Seitenanzahl für stabile Körner sich zwischen 13,4 und 15,8 bewegt [61, 62], während analytische Lösungen eine mittlere Nachbaran-

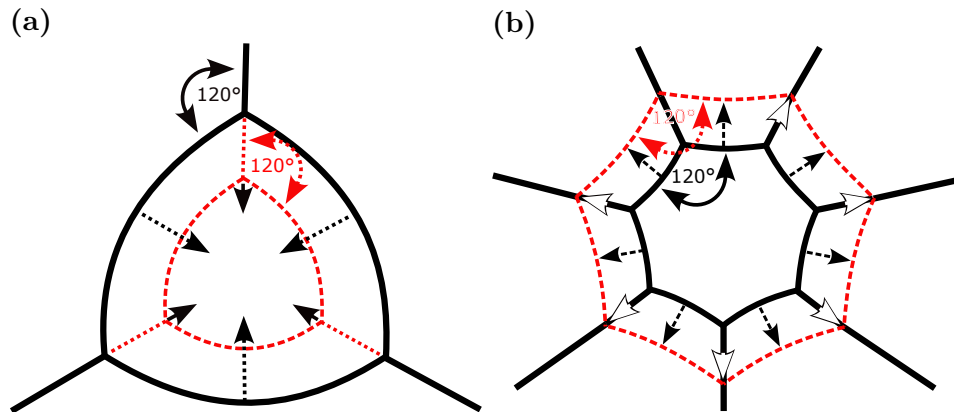


Abb. 2.1: a) Eine Blase mit 3 Nachbarn deren Grenzflächen nach Außen gekrümmt sind, um den Dihedralwinkel von 120° einzuhalten. Die Bewegungsrichtung der Grenzflächen und Tripelpunkte ist mit Pfeilen dargestellt.
 b) Eine Blase mit 7 Nachbarn deren Grenzflächen nach Innen gekrümmt sind, um den Dihedralwinkel von 120° einzuhalten. Die Bewegungsrichtung der Grenzflächen und Tripelpunkte ist mit Pfeilen dargestellt.

zahl von 13,397 ergeben [63]. Häufig angenommene Kornform zur Vereinfachung im 3-dimensionalen ist das Dodekaeder mit 12 Flächen und einem Trihedralwinkel von $121,72^\circ$.

Während die Proportionalität der Wachstumsgeschwindigkeit zur Krümmung in Gleichung 2.5 aus der empirischen Beschreibung der zeitlichen Veränderung der mittleren Korngröße resultiert, liefert Gleichung 2.6 die physikalische Begründung für Grenzflächen zwischen individuellen Blasen aufgrund ihrer Topologie. Da beide Ansätze Kornwachstum bzw. Blasenwachstum sehr gut beschreiben können, stellt sich zwangsläufig die Frage, inwiefern die getroffene Annahmen der isotropen Grenzflächenenergie bei den Seifenblasen auch auf das Kornwachstum in Kristallen anwendbar ist. Hierzu untersuchte [64] inwiefern das Mullin-Von-Neumann Kornwachstum auf kristalline organische Verbindungen zutrifft. Die Ergebnisse zeigen, dass zwar der allgemeine Trend, welcher durch Gleichung 2.8 beschrieben wird, beobachtet werden kann, aber auch, dass es abweichendes Verhalten hiervon gibt, wie in Abbildung 2.14 a) zu sehen ist. Die Tatsache, dass individuelle Körner von dem über die Topologie hergeleiteten Verhalten abweichen, lässt nur die Schlussfolgerung zu, dass die Korngrenzen entgegen der Erwartung gekrümmt sind, was sich auch auf den Dihedralwinkel auswirkt, wie in Abbildung 2.14 b) zu sehen ist. Demzufolge trifft die Isotropie der Grenzflächenenergie auf die Korngrenzen von kristallinen Stoffen, was sowohl Metalle, Keramiken als auch kristalline Polymere betrifft, nicht zu. Dennoch zeigt Abbildung 2.14 a), dass der Topologische Ansatz zur Beschreibung des Kornwachstums im Mittel zutreffend ist, auch wenn er nicht akkurat die Bewegung einzelner Grenzflächen erklären kann. Diese Erkenntnis wird auch von [65] gedeckt, der zeigte, dass das von Mullins-Von-Neumann-Gesetz das Kornwachstum statistisch korrekt beschreiben kann, solange die Korngrößenverteilung während des Wachstums selbständig bleibt. Da dies, mit Ausnahme des Auftretens von abnormalem Kornwachstum, welches als ein Sonderfall betrachtet werden muss,

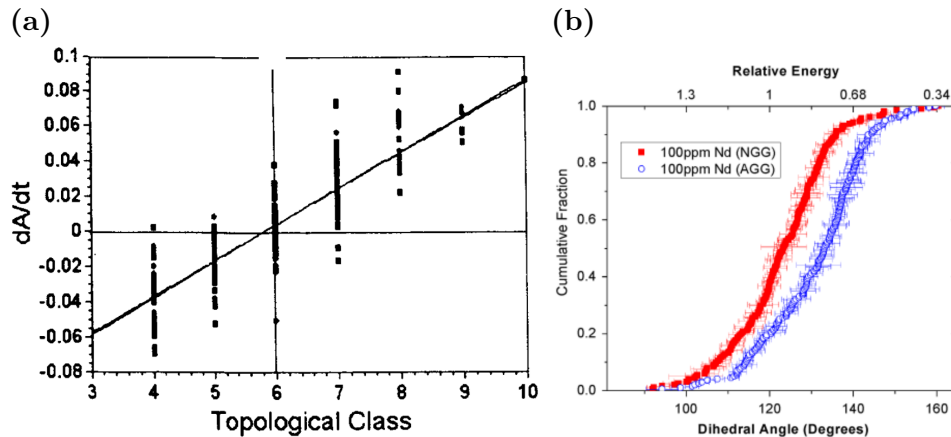


Abb. 2.2: a) Relative Änderung der Kristallflächen mit der Zeit [64]. Die mittlere Änderung der Fläche entspricht dem durch Gleichung 2.8 beschriebenen Verhalten, die starke Streuung zeigt jedoch auch Abweichungen von dieser Gesetzmäßigkeit.
 b) Verteilungsfunktion des Dihedralwinkels in Silizium dotiertem Aluminiumoxid in Abhängigkeit der Segregationsart an der Korngrenze (rot und blau) [66]

immer der Fall ist, ist das Mullins-von-Neumann-Gesetz bis heute ein gängiger Ansatz zur Beschreibung von Kornwachstum. Umgekehrt ergibt sich aus dieser Sachlage allerdings auch die Theorie, dass abnormales Kornwachstum durch die Anisotropie der Korngrenzenergie gekoppelt mit lokalen Konfigurationen von Körnern und Korngrenzen hervorgerufen werden könnte. Während das Kornwachstum folglich makroskopisch und statistisch gesehen, als ein topologisches Problem behandelt werden kann, sind die individuellen Veränderungen einer jeden Korngrenze jedoch nicht rein topologischer Natur, sondern von einer Vielzahl von lokal variierenden Parametern abhängig. Allen voran sind hierbei die Energie der Korngrenzen, deren Anisotropie und verschiedene Einflussparameter auf die selbigen zu nennen, welche allgemein aufgefasst, als die Energie gilt, welche es zu minimieren gilt. Zusätzlich spielt die Mobilität der einzelnen Korngrenzen und ihre Abhängigkeit von lokalen Einflussparametern und kristallografischen Gegebenheiten eine Rolle, welche allgemein als ein mögliches Potential zur Reduzierung der Korngrenzenergie angesehen werden kann. Aus diesem Grund soll in den Folgenden Kapiteln detaillierter auf diese zwei für die Korngrenzbewegung ursächlichen Parameter sowie die Einflussfaktoren auf diese eingegangen werden.

2.1.1 Korngrenzen und Korngrenzenergie

Korngrenzen trennen Körner, also individuelle Kristalle mit unterschiedlichen Kristallorientierungen, voneinander ab. Die Korngrenze kann hierbei eindeutig über 8 Parameter definiert werden. Diese teilen sich auf in:

- 3 rotatorische Freiheitsgrade, welche die relative Orientierung der beiden Kristalle zueinander widerspiegelt (Missorientierung). Diese werden häufig auch über eine Missorientierungsachse \mathbf{r}_A und einen Rotationswinkel θ , den Missorientierungswinkel, angegeben.

- 3 rotatorische Freiheitsgrade, welche die Orientierung der Korngrenze bezüglich der beiden Kristalle bestimmt (Korngrenzennormale \mathbf{n}). Diese sind aufgrund einer möglichen Normierung des Vektors auf 2 reduzierbar.
- 3 translatorische Freiheitsgrade, welche die Beschreibung Lage der Korngrenze relativ zu beiden Kristallgittern ermöglichen.

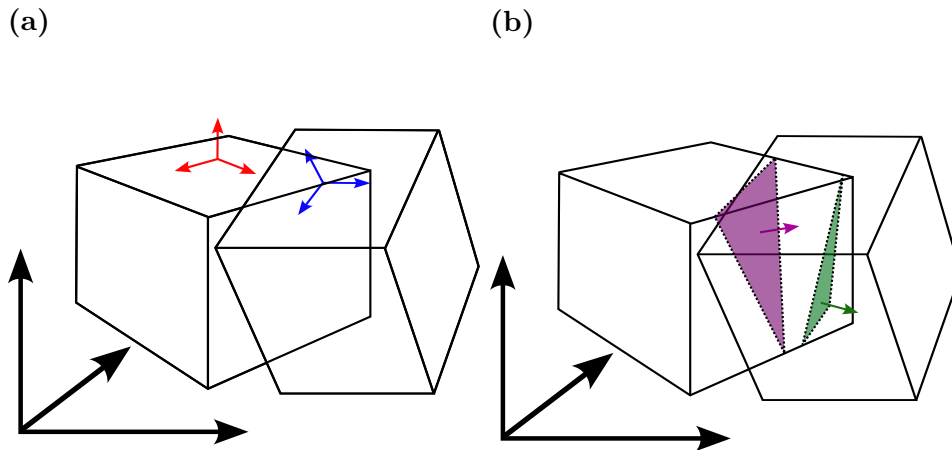


Abb. 2.3: a) Zwei Kristalle mit unterschiedlichen Orientierungen (rot und blau) relativ zum Referenzsystem (schwarz). Der relative Unterschied beider Orientierungen, die Missorientierung, spiegelt die 3 rotatorischen Freiheitsgrade wieder
 b) Zwei möglichen Lagen einer Korngrenze zwischen beiden Kristallen (Normalenvektor \mathbf{n} in grün und lila) verdeutlichen die rotatorischen Freiheitsgrade der Korngrenze selbst, welche auch lateral (schwarz) bewegt werden kann.

Eine Darstellung dieser Parameter ist in Abbildung 2.3 zu sehen. Eine Möglichkeit sich die Energie einer Korngrenze besser vorzustellen ist, sie als Differenz zu einem ungestörten Kristallgitter zu betrachten. Eine Korngrenze kann konstruiert werden, indem man zwei Kristalle mit beliebiger Orientierung nimmt und sie versucht an jeweils einer freien Oberfläche wieder zu verbinden. Hierbei hätten die jeweiligen freien Oberflächen eine Oberflächenenergie γ_S , die aus der reduzierten Anzahl an Bindungen an der freien Oberfläche resultiert, und eine zusätzliche Bindungsenergie E_B , die sich aus den zusätzlichen neu geschaffenen Bindungen ergibt, wenn die beiden freien Oberflächen zusammengebracht werden. Die Energie der Korngrenze γ_{GB} ergibt sich somit als Summe der einzelnen Größen zu:

$$\gamma_{GB} = \gamma_{S1} + \gamma_{S2} - E_B \quad (2.9)$$

Für den Fall, dass zwei identische kristallografische Oberflächen passgenau zusammengebracht werden, würden alle an einer freien Oberfläche fehlenden Bindungen wieder hergestellt werden und die somit nicht vorhandene Korngrenze hätte eine spezifische Energie von $0 \frac{J}{m^2}$, da $\gamma_{S1} + \gamma_{S2} = E_B$. Unter der Annahme, dass im Regelfall nicht alle Bindungen, sondern in grober Näherung eher die Hälfte aller Bindungen wieder hergestellt werden, lässt sich die Korngrenzenenergie zu:

$$\gamma_{GB} = \frac{1}{2}(\gamma_{S1} + \gamma_{S2}) \quad (2.10)$$

abschätzen. Die Energie einer Korngrenze befindet sich demnach in der selben Größenordnung wie die Oberflächenenergie von $0.5 \frac{J}{m^2}$ bis $1 \frac{J}{m^2}$, wie [67] feststellte. Zudem muss die Energie der Korngrenze, da sie von Bindungsenergien abhängig ist, zwangsläufig auch von der Temperatur abhängen. Hinsichtlich der Annahme von Gleichung 2.9 ist ersichtlich, dass die Korngrenzenergie zwar in der angegebenen Größenordnung liegen mag, die genaue Energie einer Korngrenze aber von den einzelnen Summanden abhängt. Auch lässt sich die aus Abbildung 2.14 geschlussfolgerte Anisotropie der Korngrenzenergie auf zwei mögliche Ursachen zurückführen: eine Anisotropie der Oberflächenenergien und/oder eine Anisotropie der Bindungsenergien an der Korngrenze. Um diese beiden, die Korngrenzenergie beeinflussenden Faktoren, unabhängig voneinander untersuchen zu können, ist die Struktur der Korngrenze von hohem Interesse.

Aufgrund des Missorientierungswinkels θ lassen sich Korngrenzen grob in zwei Klassen unterteilen: Kleinwinkelkorngrenzen (LAGB - low angle grain boundary) und Großwinkelkorngrenzen (HAGB - high angle grain boundary). Als Sonderfall der HAGB müssen an dieser Stelle noch die CSL-Korngrenzen (coincidence site lattice) genannt werden. Dies sind Korngrenzen, welche aus einer besonderen Orientierungsbeziehung zwischen den zwei an der Korngrenze aufeinander treffenden Gittern hervorgehen. Eine detaillierte Beschreibung von CSL-Korngrenzen und CSL-Gittern kann [68–70] entnommen werden. Zusätzlich können Korngrenzen aufgrund der Lage der Missorientierungsachse unterschieden werden. Die zwei Grenzfälle ergeben eine Missorientierungsachse senkrecht zur Korngrenzennormalen $\mathbf{r}_A \perp \mathbf{n}$ bzw. eine Missorientierungsachse parallel zur Korngrenzennormalen $\mathbf{r}_A \parallel \mathbf{n}$. Da die Missorientierung im ersten Fall rein aus Stufenversetzungen erzeugt werden kann, werden diese Korngrenzen Kippkorngrenzen genannt. Die im zweiten Fall rein aus Schraubenversetzungen aufgebauten werden Drehkorngrenzen genannt. Die Anzahl der geometrisch notwendigen Versetzungen, um den jeweiligen Missorientierungswinkel zu erzeugen, ist direkt proportional zum Verkippungs- bzw. Rotationswinkel zwischen den beiden Körnern. Daraus lässt sich über eine einfach Näherung auch die Korngrenzenergie dieser Grenzfälle an Korngrenzen berechnen. [71] nahmen dazu an, dass alleinig das Spannungsfeld der Versetzungen in der Korngrenze zu deren Energie beiträgt, weshalb sich über eine Integration dieser Spannungsfelder eine spezifische Korngrenzenergie berechnen lässt (Gleichung 2.11).

$$\begin{aligned} \gamma_{TW-LAGB} &= \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} [\eta_0 \coth(\eta_0) - \ln(2 \sinh(\eta_0))] \quad , \text{ für Drehkorngrenzen} \\ \gamma_{TI-LAGB} &= \frac{\mu b^2}{4\pi} [\eta_0 \coth(\eta_0) - \ln(2 \sinh(\eta_0))] \quad , \text{ für Kippkorngrenzen} \quad (2.11) \\ \text{mit } \eta_0 &= \pi \frac{b}{\alpha d} \end{aligned}$$

Hierbei steht μ für den Schubmodul, b für den Burgersvektor, ν für die Poisson-Zahl, α für den Kippwinkel der Korngrenze und d für den Abstand der Veretzungen innerhalb der Korngrenze. Der Schubmodul μ und die Querkontraktionszahl ν lassen sich experimentell an makroskopischen Proben leicht bestimmen. Die anderen Größen lassen sich an Korngrenzen in einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) messen oder für theoretische Korngrenzkonfigurationen geometrisch ermitteln.

Der mit steigendem Missorientierungswinkel immer kleiner werdende Abstand zwischen den Versetzungen führt dazu, dass sich die Spannungsfelder der einzelnen Versetzungen zunehmend überlappen und sich somit teilweise gegenseitig aufheben. Deshalb steigt die Energie der Korngrenze zunächst linear an, bis ab etwa 5° die Zunahme mit steigender Missorientierung schwächer wird und letztendlich ab etwa 15° die Kerne der Versetzungen überlappen [72], sodass die so erzeugten Verzerrungsfelder nicht mehr durch die analytische Lösung für kleine Dehnungen von [73] beschrieben werden können. Aus dieser Tatsache resultiert auch die Einteilung in Kleinwinkelkorngrenzen für $\theta < 15^\circ$ und Großwinkelkorngrenzen für $\theta > 15^\circ$.

Die genaue Energie von HAGB lässt sich nicht einfach anhand makroskopisch zugänglicher Größen berechnen, da sich ihre Struktur Grundlegend von der von LAGB unterscheidet. Während sich die atomistische Struktur letzterer aus einer Anordnung aus klassischen Versetzungen konstruieren lässt, ist dies für HAGB nicht ohne weiteres möglich. Als Ausgangspunkt ist es sinnvoll Großwinkelkorngrenzen als eine kleine Abweichung von der nächst möglichen CSL-Korngrenze zu betrachten. Diese Sichtweise geht in ihren Ursprüngen auf die O-Gittertheorie von [77] zurück. Die Versetzungen, die nötig sind, um die Abweichung der Struktur der Korngrenze vom CSL zu erzeugen, sind, was ihre Burgersvektoren angeht, nicht auf die des Kristallgitters beschränkt. Die viel kleineren Burgersvektoren des DSC-Gitters (displacement shift complete) sind für eine energetische Minimierung der Korngrenze hierzu besser geeignet. Die genaue Konstruktion der Korngrenzversetzungen ist in [78] beschrieben. Eine Visualisierung dieser Strukturen ist in Abbildung 2.4 zu sehen. Neben Simulationen [79] ist die Messung des Dihedralwinkels an dünnen thermisch geätzten Proben [80, 81] eine gängige Methoden zur Bestimmung der Energie von HAGB. Hierbei wird eine sehr dünne Probe erhitzt, sodass es zum Kornwachstum kommt und sich aufgrund der geringen Dicker der Probe die Korngrenzen senkrecht zur Oberfläche gerade ziehen und sich somit an der Probenoberfläche der Gleichgewichtswinkel einstellt. Die einzige unbekannt Größe in Abbildung 2.5 ist somit die Grenzflächenenergie γ_{FG} . Diese kann mit geeigneten Experimenten bestimmt werden [82–84]. Da diese Untersuchungen einen enormen experimentellen Aufwand bedeuten, können zwangsläufig nicht alle möglichen Konfigurationen an Korngrenzen auf diese Weise untersucht werden. Problematisch ist außerdem die Trennung der Beiträge von Missorientierung und Inklination zur Korngrenzenergie. Eine Alternative bietet die Interpolation von Korngrenzenergien wenn die Datenlage hierfür ausreichend ist [85]. Ein Beispiel für die Korngrenzenergien abhängig von der

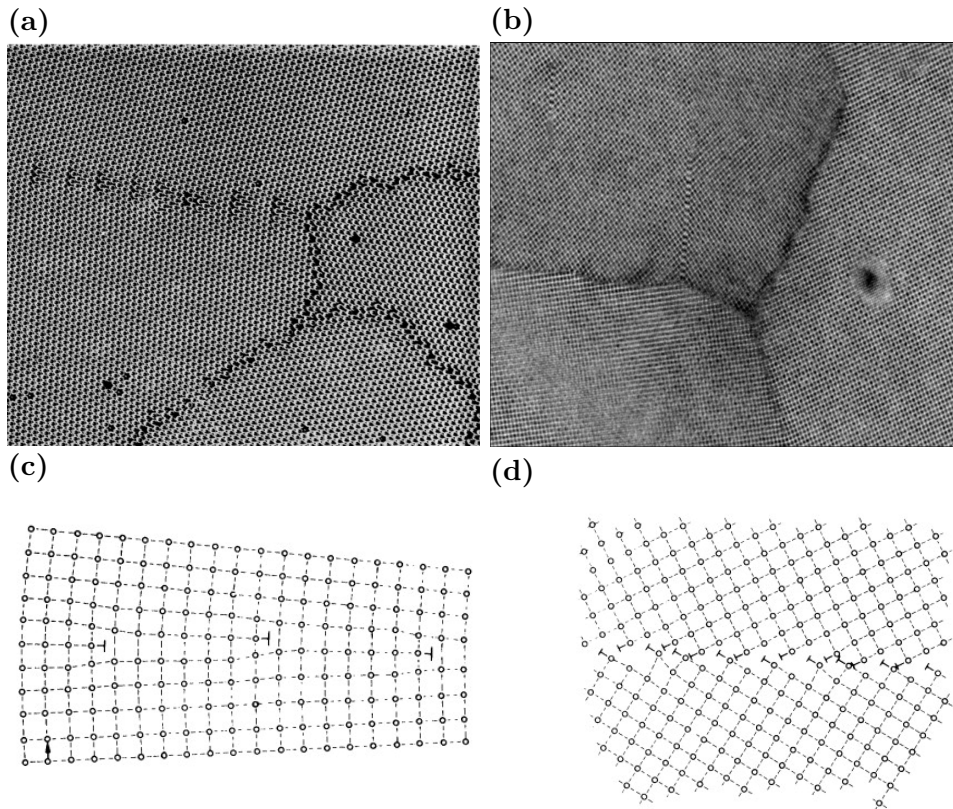


Abb. 2.4: a) Korngrenzen erzeugt über ein Bublerraft, mit gut sichtbaren periodischen Versetzungen innerhalb der Kleinwinkelkorngrenze (oben links) und dem freien Volumen (dunkle Bereiche) und der Facettierung der Großwinkelkorngrenzen [74]
 b) Korngrenzen in einer Perovskit Probe im TEM, mit gut sichtbaren periodischen Versetzungen innerhalb der Kleinwinkelkorngrenze (oben links) und dem freien Volumen (dunkle Bereiche) und der Facettierung der Großwinkelkorngrenzen [75]
 c) schematischer Aufbau einer Kleinwinkelkippkorngrenze, konstruiert aus Versetzungen [76]
 d) schematischer Aufbau einer Großwinkelkorngrenze mit eingezeichneten Korngrenzenversetzungen des DSC-Gitters [76]

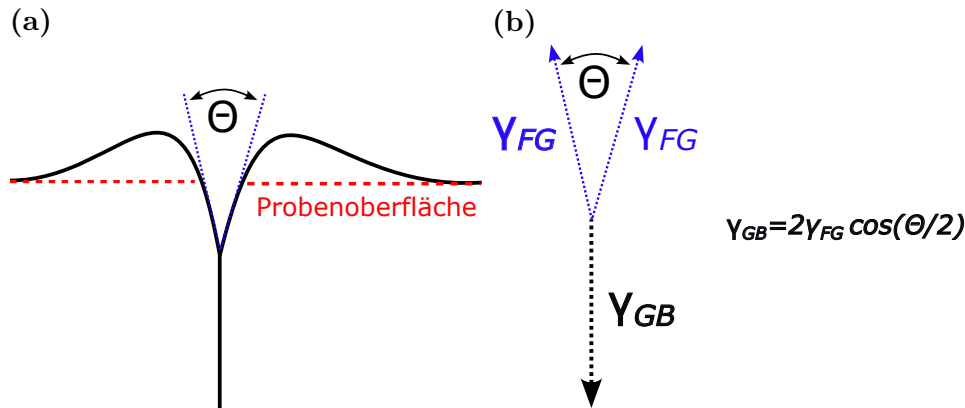


Abb. 2.5: a) Thermisch geätzte Korngrenze mit eingezeichnetem Dihedralwinkel θ .
 b) Kräftegleichgewicht an der Probenoberfläche aus Korngrenzenergie γ_{GB} und der Grenzflächenenergie zwischen Festkörper und Gasphase γ_{FG} .

Missorientierung für verschiedene Korngrenztypen ist in nachfolgender Abbildung 2.6 zu sehen.

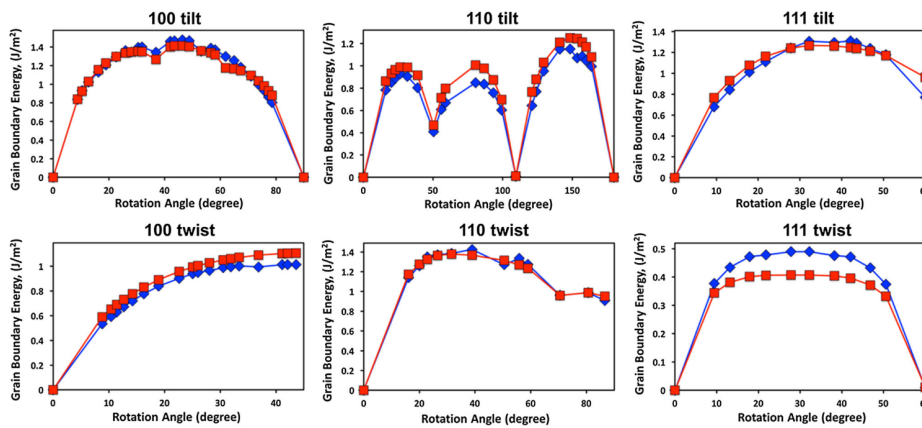


Abb. 2.6: atomistisch berechnete spezifische Korngrenzenergien für verschiedene Missorientierungsachsen und Korngrenztypen, aufgetragen über den Missorientierungswinkel [79].

Aufgrund der unterschiedlichen spezifischen Korngrenzenergien bietet nicht nur die allgemeine Reduktion der Korngrenzfläche eine Möglichkeit die Energie zu reduzieren. Auch die Bevorzugung von Korngrenzen mit niedriger spezifischer Energie stellt eine Möglichkeit dar. Dementsprechend wäre ein energieärmerer Zustand, ein Gefüge mit möglichst großen Körnern welche durch Kleinwinkel- oder CSL-Korngrenzen voneinander getrennt sind. Statistische Untersuchungen über Häufigkeit des Missorientierungswinkels von Korngrenzen zeigen jedoch das genaue Gegenteil. [86, 87] zeigte rein mathematisch, dass für zufällig orientierte Würfel im Raum, eine Häufigkeitsverteilung für den Missorientierungswinkel θ existiert, welche eine auffällig geringe Wahrscheinlichkeit für kleine Missorientierungswinkel, also Kleinwinkelkorngrenzen, hat. Diese Verteilung ist auch an Proben mit kubischer Kristallsymmetrie nachweisbar, abhängig von der genauen Raumgruppe nur von den sehr häufig vorkommenden CSL-Korngrenzen unterbrochen (siehe Abbildung 2.7). Die Gesamtenergie der Korngrenzen muss folglich, da sie fast ausschließlich nur aus Großwinkelkorngrenzen und für das Kornwachstum

irrelevanten CSL-Korngrenzen besteht, über eine Minimierung der Korngrenzenergie innerhalb der Großwinkelkorngrenzen erzielt werden. An dieser Stelle wird nochmals auf Gleichung 2.9 verwiesen. Da im Fall von Großwinkelkorngrenzen der Anteil der wiederhergestellten Bindungen, beziehungsweise ihre Bindungsenergie vernachlässigt werden kann, bleibt nur die Möglichkeit die Korngrenzenergie über die Grenzflächenenergien γ_{S1} und γ_{S2} der angrenzenden Körner zu reduzieren. In der Theorie sollten demnach Großwinkelkorngrenzen weniger abhängig von ihrem Missorientierungswinkel bevorzugt werden, sondern eher abhängig von einer Korngrenznormalen \mathbf{n} , welche eine möglichst geringen Grenzflächenenergie beider angrenzenden Körner gewährleistet. Dies ist deutlich in Abbildung 2.8 zu sehen. Hinsichtlich eines Missorientierungswinkel θ von 20° um die $[100]$ -, $[110]$ - und $[111]$ -Missorientierungsachsen, weisen die Korngrenznormalen der $\langle 100 \rangle$ -Familie Minima in der Korngrenzenergie auf (rötlich-gelbe Bereiche). Zusätzlich korrelieren das Energieminima auch mit einem Minima bzgl. der Menge an geometrisch notwendigen Versetzungen [88]. Da die Korngrenzenergie in 2.8 nur relativ angegeben sind, ist noch hinzuzufügen, dass sich die absoluten Energien abhängig von der Rotationsachse erheblich unterscheiden. Am Beispiel von Kupfer beträgt der Unterschied im Bereich der am wahrscheinlichsten anzutreffenden Missorientierungen mehr als einen Faktor 2 (siehe Abbildung 2.9)). Diese Tatsache erklärt auch, wieso der Unterschied der in Abbildung 2.8 dargestellte relative Häufigkeit der Netzebenennormalen bzgl. der $[100]$ -Rotationsachse nur etwa 3,8 beträgt, wohingegen sie bei einer Rotation um die $[111]$ -Achse in etwa 13 beträgt. Alles in allem treten Korngrenzen demnach höchstwahrscheinlich als Großwinkelkorngrenzen auf, bevorzugt mit Rotationsachsen und Korngrenznormalen welche die Energie der Korngrenze reduzieren. Da dies nicht vereinbar ist mit den Krümmungen und Richtungen, welche die Korngrenzen in einer realen Mikrostruktur einschlagen müssen, beginnen die Korngrenzen zu facettieren, wie bereits in Abbildung 2.4 b) dargestellt. Makroskopisch ergibt sich somit die sichtbare Krümmung und Richtung einer jeden Korngrenze aus verschiedenen einzelnen Korngrenzsegmenten, welche in Summe die energetisch günstigste Konfiguration einnehmen.

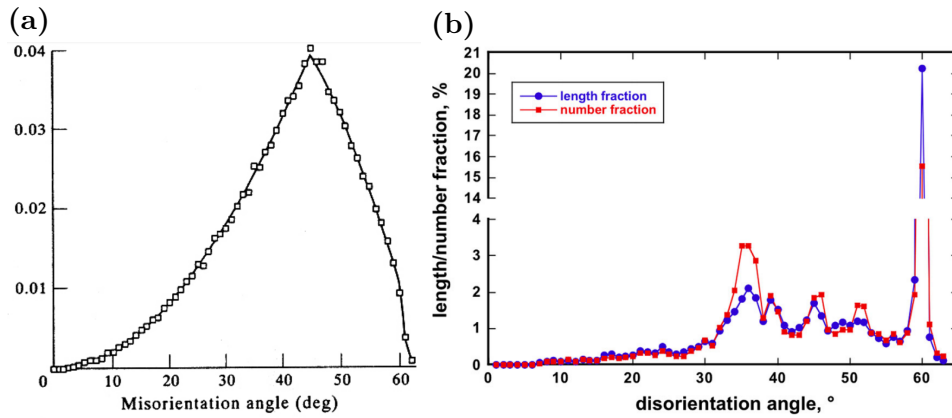


Abb. 2.7: a) Mackenzie-Plot: theoretische (Linie) und berechnete (Quadrate) Missorientierungswinkelverteilung [89]. Der Peak bei 45° und die maximale Missorientierung von $62,8^\circ$ sind auf die kubische Symmetrie zurückzuführen.
 b) Missorientierungswinkelhistogramm einer Silizium Probe. Die Peaks in der Verteilung korrelieren von links nach rechts zu den CSL-Korngrenzen $\Sigma 5$, $\Sigma 9$, $\Sigma 29a$, $\Sigma 11$ und $\Sigma 3$ [90]

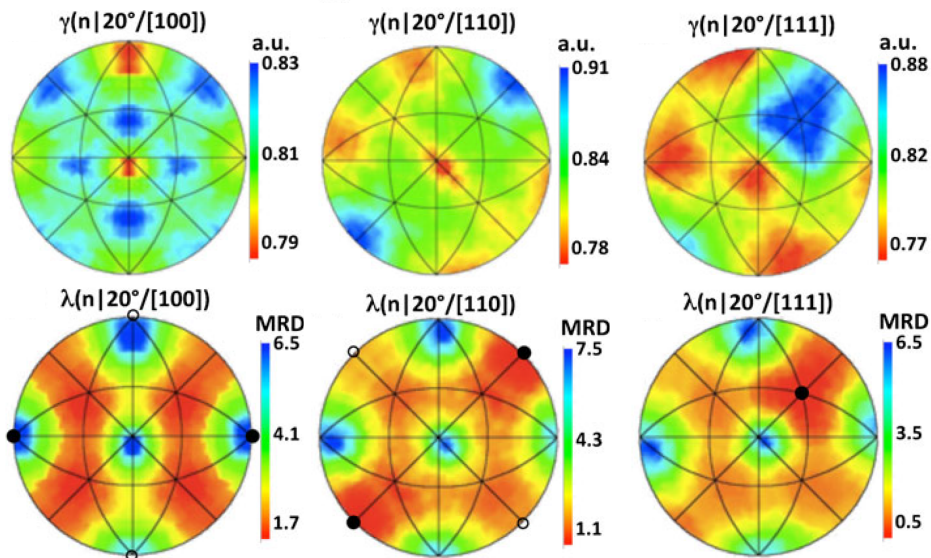


Abb. 2.8: oberen Abbildungen: relative Korngrenzenergien in MgO für verschiedene Netzebenenormalen \mathbf{n} bei einer 20° Missorientierung bezüglich der [100]-, [110]- und [111]-Missorientierungsachsen
 untere Abbildungen: relative Häufigkeit der Korngrenzen in MgO für verschiedene Netzebenenormalen \mathbf{n} bei einer 20° Missorientierung bezüglich der [100]-, [110]- und [111]-Missorientierungsachsen [91].

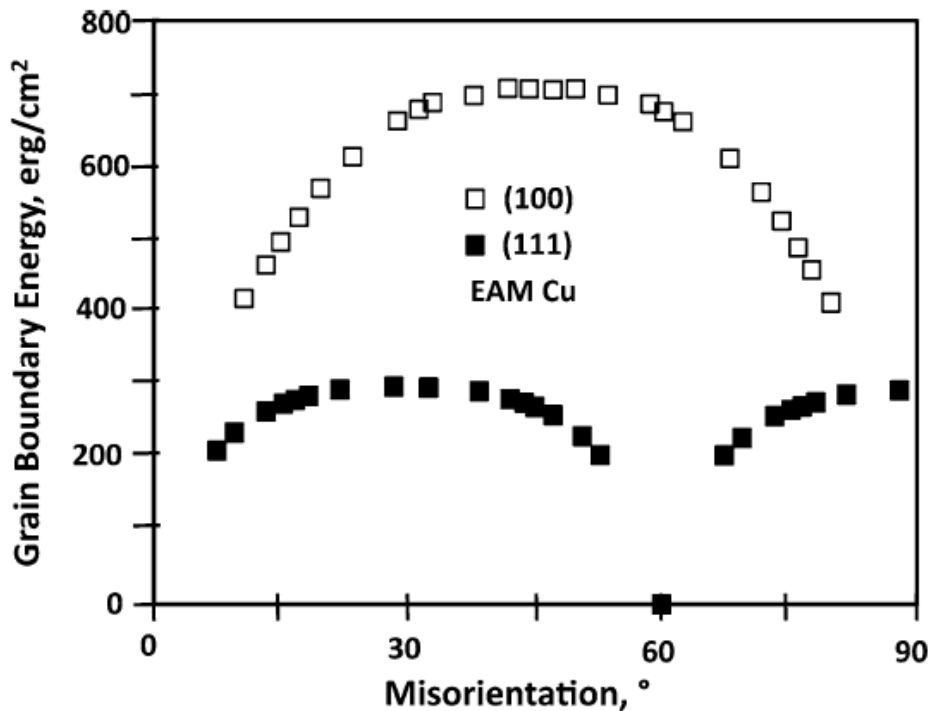


Abb. 2.9: Korngrenzenergie für Kupfer aufgetragen über den Missorientierungswinkel für die [100]- und [111]-Missorientierungsachse [91].

2.1.2 Mobilität von Korngrenzen

Während die im vorangegangenen Kapitel 2.1.1 diskutierte Energie von Korngrenzen eine Aussage darüber zulässt, wie wahrscheinlich gewissen Korngrenztypen anzutreffen sind und wie groß das Bestreben danach ist, die durch sie eingebrachte Exzessenergie zu reduzieren, werden in diesem Kapitel Mechanismen dargestellt, über welche der Prozess des Energieabbaus stattfindet. Wie bereits aus Gleichung 2.8 ersichtlich, lässt sich makroskopisch der Anteil einer jeden Korngrenze zur Änderung der Triebkraft als Produkt aus Korngrenzenergie γ und Korngrenzmobilität M darstellen. Hierbei kann γ als die Größe aufgefasst werden, welche eine Aussage darüber zulässt, wie günstig eine Bewegung der Korngrenze hinsichtlich der Reduktion der Gesamtenergie des Systems ist und M als die geschwindigkeitsbestimmende Größe, welche die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für die jeweilige Änderung abdeckt.

Üblicher Weise wird zwischen der Mobilität von Kleinwinkelkorngrenzen und Großwinkelkorngrenzen unterschieden. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass beide in jeweils verschiedenen Prozessen zum Tragen kommen. Während HAGB beim Kornwachstum wichtig sind, spielen LAGB bei der Rekristallisation und bei der Erholung eine zentrale Rolle, weshalb die Evaluation ihrer Mobilitäten essentiell für Rekristallisationsmodelle sind.

Da LAGB aus einem diskreten Versetzungsnetzwerk bestehen, ist die Bewegungsgeschwindigkeit der Versetzungen der ausschlaggebende Faktor. Um die strukturelle Integrität der Korngrenze während ihrer Bewegung zu erhalten, reicht die Bewegung ein-

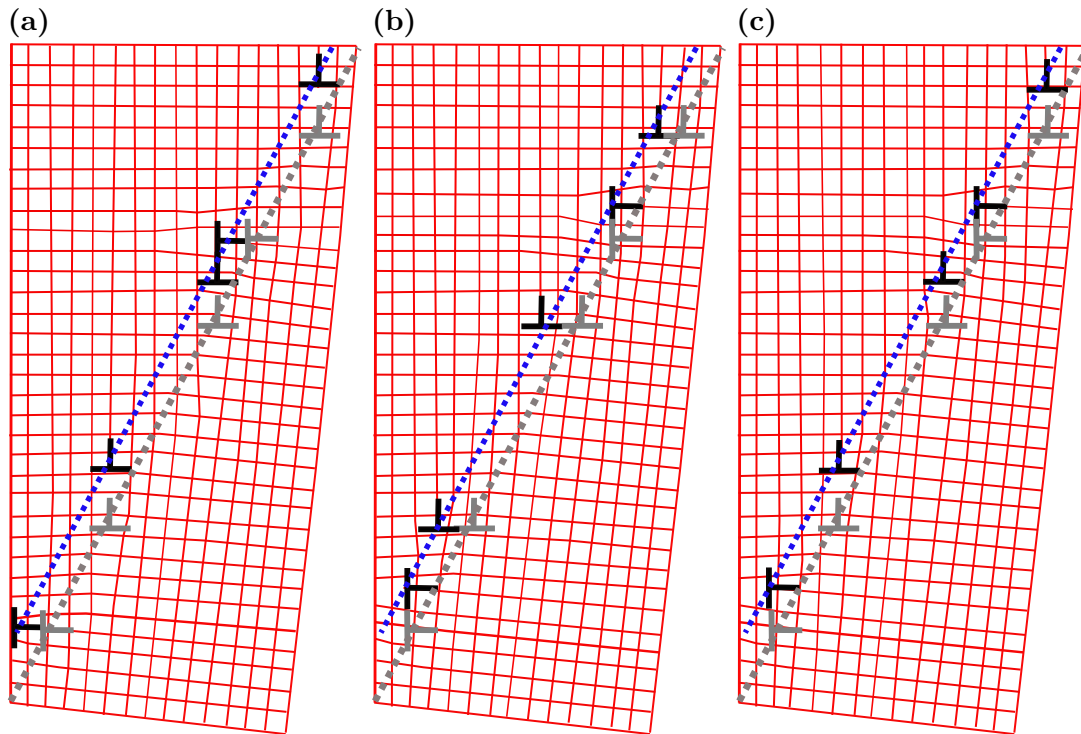


Abb. 2.10: Kleinwinkelkippkorngrenze (grau), aufgebaut aus zwei Arten Stufenversetzungen (grau), welche sich in Richtung der Korngrenznormalen bewegt.
 a) Neue Korngrenze (blau) und neue Konfiguration der Versetzungen (schwarz), rein durch Klettern
 b) Neue Korngrenze (blau) und neue Konfiguration der Versetzungen (schwarz), rein durch Gleiten
 c) Neue Korngrenze (blau) und neue Konfiguration der Versetzungen (schwarz), durch Gleiten und durch Klettern.
 Nur in Teilbild c) entspricht die neue Konfiguration der Versetzungen der alten Konfiguration und die Abstände der Versetzungen untereinander und auch die Energie der Korngrenze bleiben somit unverändert.

zelter Versetzungen nicht aus, sondern das Versetzungsnetzwerk muss sich als Ganzes bewegen. Ein Beispiel für diese Art der Korngrenzmigration ist in Abbildung 2.10 zu sehen.

Insbesondere wenn es sich um reine Kippkorngrenzen oder Kipp-Dreh-Mischkorngrenzen handelt, bei denen der Burgersvektor der Versetzungen eine Komponente in Richtung der Korngrenznormalen aufweist, sind für den Erhalt der Korngrenzkonfiguration nicht-konservative Bewegung der Versetzungen notwendig. Die für das Klettern nötigen Leerstellen stehen meist erst bei hohen Temperaturen ausreichend zur Verfügung. Drehkorngrenzen hingegen sollten aufgrund der Möglichkeit des Quergleitens von Schraubenversetzungen deutlich mobiler sein. Mit steigendem Missorientierungswinkel und damit der einhergehenden Erhöhung der Versetzungen in der Korngrenze, nimmt die Wahrscheinlichkeit ab, dass eine solche koordinierte Bewegung des gesamten Netzwerkes stattfindet. Daher sollte die Mobilität von Kleinwinkelkorngrenzen mit steigendem Missorientierungswinkel abnehmen. Diese theoretischen Ansätze können jedoch nur teilweise von Experimenten bestätigt werden. Die gemessene Mobilität von Kleinwinkelkorngrenzen in [92] ergaben eine Aktivierungsenergie sehr ähnlich zu der von Bulkdifusion des

verwendeten Materials. Da Bulkdiffusion über Leerstellen erfolgt, unterstützen diese Messergebnisse den vorgeschlagenen Mechanismus, dass das Klettern von Versetzungen der limitierende Faktor bei der Bewegung von Kleinwinkelkorngrenzen ist. Die von [93] gemessene reduzierte Mobilität von Kippkorngrenzen im Vergleich zu Drehkorngrenzen, welche aufgrund von Quergleiten nicht auf Leerstellendiffusion angewiesen sind, liefert ein weiteres Argument hierfür. Allerdings fanden beide, entgegen der Erwartungen, eine deutliche Zunahme der Mobilität mit der Missorientierung. [92] begründet dies mit einer Änderung der Quelle des Diffusionsstroms. Während Korngrenzen mit sehr geringer Missorientierung eher vom Verhalten einzelnen Versetzungen dominiert werden und die Korngrenzmigration somit über die Bulkdiffusion begrenzt ist, wird mit zunehmendem Missorientierungswinkel und damit einhergehend zunehmender Versetzungsdichte in der Korngrenze eine Art sukzessiver Ringtausch unter den Versetzungen der Korngrenze selbst vorgeschlagen. Die mit zunehmender Missorientierung verringerte Distanz zwischen den Versetzungen würde somit zu einer Erhöhung der Mobilität proportional zum Missorientierungswinkel führen. Die Messergebnisse von [93] unterstützen diesen Vorschlag ebenfalls und zeigen, dass der Wechsel des Mechanismus bei einem Winkel von etwa $\theta=10^\circ$ stattfinden muss. An dieser Stelle müssen allerdings auch die Ergebnisse erwähnt werden, die keine Abhängigkeit zwischen der Mobilität und der Missorientierung finden konnten [94, 95] oder die theoretisch vorhergesagte Abnahme der Mobilität mit steigendem Missorientierungswinkel nachweisen konnten [96, 97]. Allen Arbeiten gemein ist, dass nicht nur Abhängigkeiten vom Missorientierungswinkel gefunden wurden, sondern auch von der Missorientierungsachse, wie bereits [98]. Hierbei zeigen alle Untersuchungen, dass die Mobilität von LAGB mit einer $\langle 001 \rangle$ Missorientierungsachse deutlich verringert ist im Vergleich zu Korngrenzen mit einer $\langle 101 \rangle$ - oder $\langle 111 \rangle$ -Missorientierungsachse. Dies wird allerdings auf die nachweislich höhere Energie dieser Korngrenzen zurückgeführt und nicht auf die Mobilität selbst. Da eine genaue Trennung der Einflussparameter und auch eine engmaschige Untersuchung aller Einflussgrößen experimentell unmöglich ist, ist die Mobilität von Korngrenzen auch Thema von ab-initio Simulationen geworden. Während auch hier die systematische Untersuchung aller Parameterkombinationen aufwendig ist, können die in der Realität gemessenen Werte direkt mit Eigenschaften der Simulation korreliert werden [99–101]. [102] bestätigt hierbei die Ergebnisse von [94, 95] und auch von [93], wenn man die Messunsicherheit der Messwerte in Betracht zieht. Argumentativ hält sich die Erklärung eng an die von [92], erweitert das Sichtfeld jedoch um die extrinsischen Versetzungen im Material, welche zusätzlich zu den intrinsischen, die Korngrenze ausmachenden geometrisch notwendigen Versetzungen, vorhanden sind. Hierbei deuten die Simulationsergebnisse an, dass sich die Versetzungen innerhalb der Korngrenze selbst nicht im Gleichgewicht befinden, sondern sich nur unter Einbeziehung der extrinsischen, statistisch verteilten Versetzungen (SSD - statistically stored dislocations) in einem stabilem Gleichgewicht befinden. Durch Anlegen einer äußeren Triebkraft $p = \tau\theta$, mit der Scherspannung τ , bewegt

sich die Korngrenze mit einer Geschwindigkeit, umgekehrtproportional zur Anzahl der intrinsischen, geometrisch notwendigen Versetzungen (GND - geometrically necessary dislocations). Die Burgersvektoren der statistisch verteilten extrinsischen Versetzungen müssen in Summe Null ergeben, da ansonsten der Charakter der Korngrenze verändert werde würde. Da sich diese mehrheitlich auf anderen Gleitsystemen befinden als die intrinsischen Versetzungen, müssen auch diese Klettern wenn sich die Korngrenze bewegt. Hierbei dient das Klettern sowohl als Leerstellenquelle als auch als Leerstellensenke für Versetzungen mit einem Burgersvektor b mit dem jeweiligen umgekehrten Vorzeichen, da diese in entgegengesetzte Richtung klettern müssen um die Korngrenzkonfiguration beizubehalten. Über die Wechselwirkung der GNDs mit den SSDs ist somit die Fähigkeit der extrinsischen Versetzungen zu Klettern der geschwindigkeitslimitierende Faktor, welcher selbst unabhängig vom Missorientierungswinkel ist. Der Leerstellendifusionsstrom J zwischen den SSDs bestimmt sich somit aus der Diffusivität des Gitters D_L und aus dem Abstand d_{SSD} der extrinsischen Versetzungen zu:

$$J = -\frac{D_L}{k_B T} \frac{2\tau}{d_{SSD}} \quad (2.12)$$

mit $k_B T$ als die thermische Energie des Systems. Da der Diffusionsstrom über eine Fläche b^2 erfolgt und über die Dicke der Korngrenze δ erfolgen muss, ergibt sich für die Korngrenzmobilität aus der Migrationsgeschwindigkeit v :

$$\begin{aligned} v &= Mp = M\tau\theta \\ &\Leftrightarrow \\ M &= \frac{2\delta b^2}{d_{SSD}} \frac{D_L}{k_B T} \frac{1}{\theta} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Dieses Model wird sowohl von [103] als auch von [104] prognostiziert und durch Simulationen von [102] bestätigt. Alternativ wurden aber auch Modelle entwickelt die entsprechend den experimentellen Ergebnissen ihrerseits die Unabhängigkeit der Mobilität von θ oder den Anstieg der Mobilität mit steigendem Missorientierungswinkel vorhersagen. Während die Grundannahme der Modelle, die Limitierung der Mobilität über das Klettern von Versetzungen gleich bleiben, werden zusätzliche Mechanismen in Betracht gezogen. Eine alternativ vorgeschlagener Mechanismus beruht auf der Annahme, dass die für den Transport von Leerstellen wichtige Gitterdiffusion, nur eine untergeordnete Rolle spielt, da die Diffusion der Leerstellen über die Korngrenze hinweg, von der sogenannten "Pipe-Diffusion", einer beschleunigten Diffusion entlang der Versetzungskerne der intrinsischen Versetzungen der Korngrenze, bestimmt wird. Diese ist deutlich schneller und würde mit steigendem Missorientierungswinkel, somit erhöhter Versetzungsdichte, immer mehr ins Gewicht fallen. Der Diffusionsstrom ergibt sich somit zu:

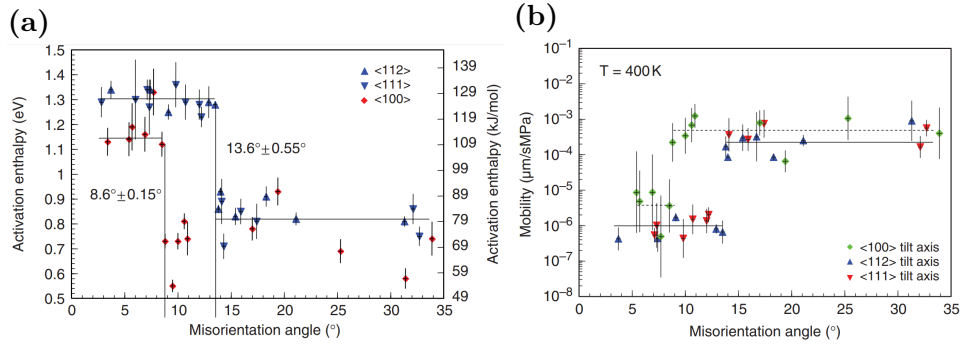


Abb. 2.11: a) Aktivierungsenergie für LAGBs mit verschiedenen Missorientierungsachsen, in Abhängigkeit vom Missorientierungswinkel [105]
 b) Mobilität für LAGBs mit verschiedenen Missorientierungsachsen, in Abhängigkeit vom Missorientierungswinkel [105]

$$J = -\frac{\tau}{k_B T} \left(D_L + \frac{\pi \delta^2 D_{pipe}}{d_{GND} d_{SSD}} \right) \quad (2.14)$$

In diesem Fall ist δ der Radius des Versetzungskerns, D_{pipe} die Diffusivität der Pipe-Diffusion und d_{GND} der Abstand der intrinsischen Versetzungen welcher proportional zu $\frac{1}{\theta}$ ist. Somit ergibt sich, im Gegensatz zu Gleichung 2.12, welche eine inverse Proportionalität von M bezüglich θ annimmt:

$$v = \frac{1}{k_B T b} \left(D_L + \frac{\pi \delta^2 D_{pipe} \theta}{b d_{SSD}} \right) \tau$$

$$\Leftrightarrow \quad (2.15)$$

$$M = \frac{1}{k_B T b} \left(\frac{D_L}{\theta} + \frac{\pi \delta^2 D_{pipe}}{b d_{SSD}} \right)$$

Hierdurch bleibt die inverse Proportionalität erhalten, wird jedoch durch einen konstanten Term ergänzt. Abhängig von der jeweiligen Größenordnung von D_L und D_{pipe} könnte dies in den Messungen auch als eine Unabhängigkeit von θ gedeutet werden, sogar als eine Mobilität, die je nach Temperatur und Versetzungsdichte einen Übergangsbereich hat, welcher invers zu θ ist und durch die Gitterdiffusion limitiert ist oder unabhängig von θ und durch die Pipe-Diffusion dominiert wird. Den deutlichen Einfluss der Missorientierungsachse, so gering der Beitrag zur Mobilität auch sein mag und sowohl von [93, 98] als auch [105] beschrieben wird, kann das Model jedoch nicht erklären. Ohnehin sind ihre Beschreibungen nicht konsistent.

Während wie in Abbildung 2.11 zu sehen, [105] eine um eine Größenordnung erhöhte Mobilität von Korngrenzen mit einer $\langle 100 \rangle$ Missorientierungsachse feststellte, gehen [93] und [98] von einer um mehr als zwei Größenordnungen erhöhten Mobilität von Korngrenzen mit einer $\langle 111 \rangle$ -Missorientierungsachse aus. Gemein haben alle Messungen nur, dass die Aktivierungsenergie der Bewegung von Kleinwinkelkorngrenzen immer wieder sehr gut mit der Aktivierungsenergie der Eigendiffusion in den jeweiligen Materialien korreliert werden kann und ein mehr oder weniger deutlicher Übergang hin zur

Mobilität von Großwinkelkorngrenzen beobachtet werden kann.

Es ist daher davon auszugehen, dass die Mobilität von LAGBs mit der Bewegung von Versetzungen in Zusammenhang gebracht werden kann. Für eine grobe Abschätzung der Mobilität reichen simple, wie oben vorgestellte analytische Modelle meistens aus. Für die genaue Vorhersage der Bewegungsrichtung von spezifischen Korngrenzen ist es jedoch unumgänglich, die exakte Konfiguration an Versetzungen in der Korngrenze und auch die der in der Nähe befindlichen SSD zu kennen. Da diese Art der Modellierung einen enormen rechentechnischen Aufwand bedeutet, haben diese Modelle, außer für ab-initio Simulationen um ein tieferes Verständnis über die vorherrschenden Mechanismen zu erlangen, keine weitere Anwendung.

Wie bereits in 2.11 deutlich zu sehen, unterscheidet sich die Mobilität von Großwinkelkorngrenzen deutlich von der Mobilität der zuvor behandelten Kleinwinkelkorngrenzen. Da HAGB, aufgrund ihrer Auswirkungen auf das Kornwachstum viel früher von Interesse für die Materialwissenschaften waren und auch leichter zu untersuchen sind, gibt es dementsprechend weitaus mehr und ausgereifere Modelle zur Beschreibung ihrer Mobilität.

[25] waren eine der ersten die sich der Beschreibung der Mobilität von HAGB annahmen. Ihr Model (Gleichung 2.16) beruht auf der Annahme, dass sich während der Korngrenzmigration, einzelne Atome über die Korngrenze hinweg bewegen, wenn diese eine Energiebarriere überwunden haben.

$$M = \frac{a^4 \nu_D}{k_B T} \exp\left(\frac{-G_{GB}}{k_B T}\right) \quad (2.16)$$

Hierbei entspricht a der Größe der Atome, ν_D ist die Vibrationsfrequenz der Atome (10^{13} Hz) und G_{GB} der Aktivierungsenergie für den Sprung über die Korngrenze. Vom Ansatz her, ist diese Formulierung identisch mit der eines Korngrenzdifusionskoeffizienten. Dieser Ansatz sowie ähnliche Ansätze mit anderen Ausdrücken für den Vorfaktor M_0 erfreuen sich auch heute noch großer Beliebtheit, da sie den Großteil experimenteller Daten mit sehr hoher Genauigkeit makroskopisch beschreiben können [106]. Dennoch sind sie nicht in der Lage die Bewegung individueller Korngrenzen in Polykristallen vorherzusagen. Die hohe Streubreite an gemessenen Aktivierungsenergien, spricht jedoch dafür, dass dieser einfach Ansatz über die Diffusion falsch ist, und deutet eher auf einen Ringtausch-Mechanismus. Hierbei tauschen mindestens zwei benachbarte Atome gleichzeitig die Plätze und sind deshalb nicht auf Leerstellen im Kristallgitter angewiesen.

[107, 108] sprach sich deshalb nicht für einen diffusionsgesteuerten Mechanismus aus, sondern sah die Migration von Korngrenzen analog zum Wachstum von Kristallen in Schmelzen oder Gasphasen. Die Annahme beim sogenannten "terrace-ledge-kink model", dass sich die Atome auf einer Seite der Korngrenze dort ablösen, wo sie am we-

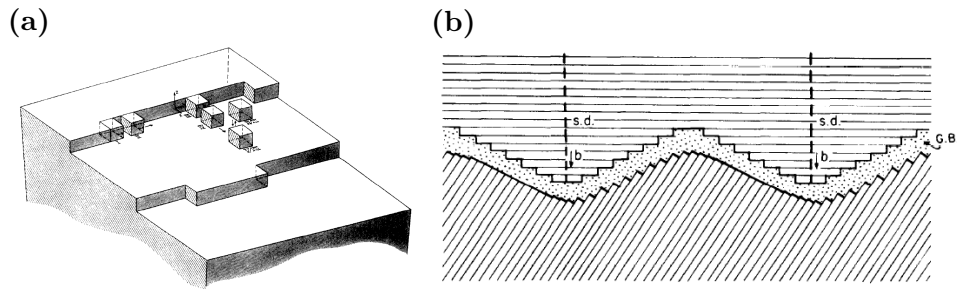


Abb. 2.12: a) Ablösung bzw. Anlagerung von Atomen an Ecken und Kanten atomarer Stufen aufgrund lokalen Bindungsverhältnisse [107]
 b) Draufsicht auf das Profil einer Korngrenze (G.B.) mit einer unterschiedlichen Anzahl an Ablöse- bzw. Anlagerungsstellen hervorgerufen durch das Durchstoßen der Korngrenznormalen mit Schraubenversetzungen (s.d.) mit Burgersvektor b (oben) und durch atomare Stufen (unten) [107]

nigsten stark gebunden sind und sich am Kristall auf der anderen Seite der Korngrenze dort anlagern, wo die meisten offenen Bindungen sind. Als Beispiel für solche Stellen können die Schnittpunkte von Schraubenversetzungen mit der Korngrenznormalen oder atomare Stufen innerhalb der Korngrenze sein, wie in Abbildung 2.12 dargestellt.

Durch die orientierungsabhängigen Bindungskräfte, Stufenhöhe und Länge der Burgersvektoren, ist dies das erste Model, welches eine Mobilität, welche abhängig von der genauen kristallografischen Konfiguration an der Korngrenze abhängt, und gilt zugleich als Vorreiter der Disconnection-Modelle.

Als Disconnections werden Linienfehler an Grenzflächen bezeichnet, welche einen Stufen und/oder einen Versetzungscharakter haben (Abbildung 2.13).

Je nach Misfit an der Korngrenze, sind eine Vielzahl an Disconnections, mit verschiedenen Burgersvektoren, Stufen- und Schraubenanteilen notwendig, um diesen zu kompensieren. Dank der Erweiterung mathematischer Modelle zur Beschreibung der verschiedenen notwendigen Disconnections in Bikristallen [110], ist es mittlerweile möglich diese generell für verschiedene Korngrenze zu berechnen. Die Energiebarriere, die zur

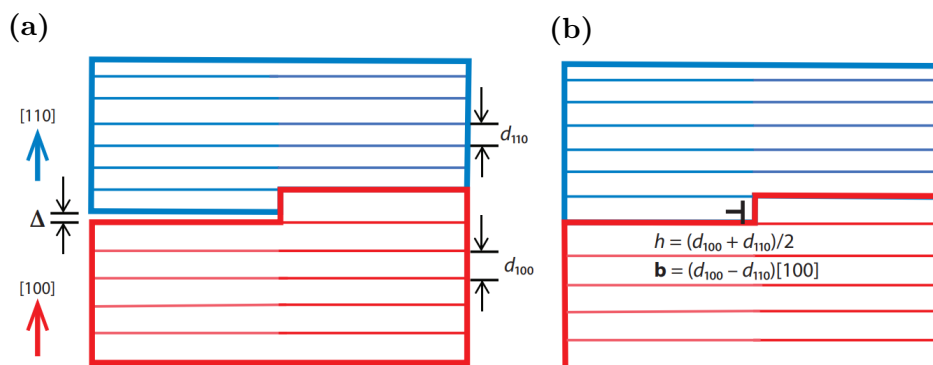


Abb. 2.13: Konstruktion einer Disconnection in einer Korngrenze a) Eine Stufe in der Korngrenze führt zu einer Lücke $\Delta = d_{100} - d_{110}$ [109].
 b) Die Disconnection mit Breite h und Burgersvektor b gleicht den Misfit an der Stufe aus [109].

Migration einer Korngrenze von einer initialen Position hin zu einer anderen Position notwendig ist, setzt sich aus drei Beiträgen zusammen:

$$E_{tot} = E_c + E_e + E_m = A|h| + Cb^2 + E_m \quad (2.17)$$

Hierbei beschreibt E_c die Core-Energie der Disconnection, E_e beschreibt die elastische Wechselwirkung unter den Disconnections und E_m kann als Peierls-Spannung für die Bewegung der Disconnection entlang der Grenzfläche aufgefasst werden. A und C sind hierbei Fitparameter und h und b stehen für die Höhe bzw. den Burgersvektor der Disconnection. Die für eine Migration der Korngrenze notwendigen atomaren Bewegungen werden in Abbildung 2.14 verdeutlicht. Da hierbei durch die Migration ein Kristall eine Schwebewegung durchführen muss, ist diese Art der Korngrenzmigration auch als "Shear coupling"-Model bekannt. Durch die große Anzahl an koordinativen Bewegungen, wird auch ersichtlich, dass diese Art der Korngrenzmigration nicht als eine einzige Bewegung stattfindet, sondern sich aus vielen einzelnen Bewegungen zusammensetzt, welche äußerlich einer Migration der Korngrenze gleich kommen. Die jeweiligen Zwischenstadien befinden sich hierbei nicht im Gleichgewicht und jedes einzelne muss, versehen mit einer einzigartigen Energiebarriere gemäß Gleichung 2.17, durchlaufen werden um am Ende einen stabilen Zustand zu erreichen. Hierdurch ergeben sich für die verschiedenen Korngrenzen und Bewegungsrichtungen der selbigen sehr charakteristische und breit gefächerte Energiebarrieren, die für die jeweilige Migration nacheinander überwunden werden müssen. Somit kann nicht nur die große Streuung an gemessenen Aktivierungsenergien für die Migration von HAGB erklärt werden, sondern auch die Anisotropie der Korngrenzmobilität, da die Bewegung der Korngrenzen in die verschiedenen Richtungen, durch die womöglichen eingeschränkten Möglichkeiten der Disconnection zu Gleiten, Klettern oder Quergleiten, unterschiedlich ausfallen kann. Die genauen Energiespektren für spezifische Korngrenzbewegungen können atomistisch simuliert werden, was aufgrund des großen Aufwands bisher allerdings nur für die einfachsten Fälle von symmetrischen Kippkorngrenzen in kubisch-flächenzentrierten Metallen geschehen ist [111–113]. Allerdings gelten diese Ergebnisse nur für planare, alleinstehenden Korngrenze. Gekrümmte Korngrenze und solche die Teil eines Korngrenznetzwerkes sind, verbunden über Tripellinien und Quadruple Punkte, stellen jedoch noch Probleme dar, welche zu lösen sind. Hierzu gehört die Annihilation oder Nukleation von Disconnections aufgrund der sich ändernden Krümmung während der Migration. Diese Mechanismen sorgen für den Abbau von Eigenspannungen, welche aus der sich verändernden Dichte an Disconnections resultiert, und gilt mitunter als Grund für die beobachteten abrupten Bewegungen mancher Korngrenzen. Weitere Baustellen des Modells sind Diskrepanzen mit experimentellen Daten. Die in Abbildung 2.13 dargestellte Abscherung oder sogar die Rotation der Kristalle während der Korngrenzmigration tritt teilweise nur aufgrund der gewählten Randbedingungen der Simulation auf, ist in der Realität beim Wachs-

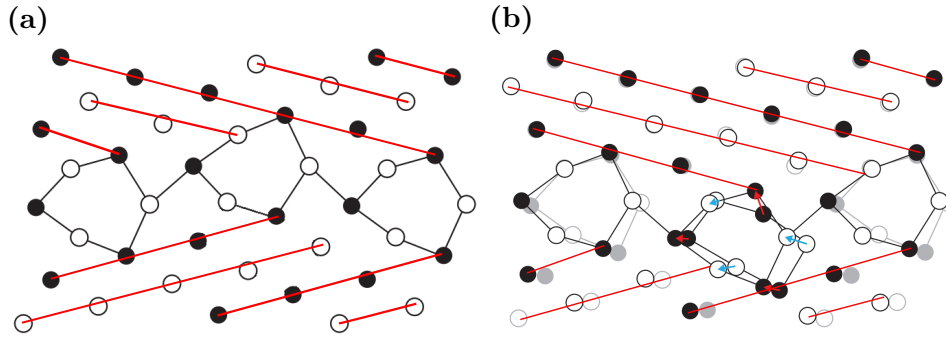


Abb. 2.14: a) Ausgangslage einer symmetrischen $\Sigma 17$ -Kippkorngrenze in Kupfer, Atome der jeweiligen (200) Ebenen sind schwarz und weiß markiert, adaptiert von [116].
 b) Endzustand nach Migration der Korngrenze. Die dadurch entstandene Disconnection und die dafür nötigen atomaren Bewegungen sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Gut sichtbar die Abscherung des unteren Kristalls, und die leichte Anpassung alle Atome innerhalb der Korngrenze, als Reaktion auf die koordinierte Bewegung der mittlere geometrischen Einheit, adaptiert von [116].

tum von Polykristallen nicht zu beobachten. Zwangsläufig muss es also koordinative Bewegungen der Disconnections gebe, welche in keiner Rotation oder Scherung der benachbarten Kristalle resultieren. Die an die Migration gekoppelte Scherung des "Shear couple"- Models entfällt also. Modelle die dies berücksichtigen stecken allerdings noch in den Anfängen [114, 115].

2.1.3 Einflussparameter auf die Korngrenzmigration

Eine Schwierigkeit bei der Evaluation und dem Vergleich von Korngrenzenergien und Korngrenzmobilitäten, ist die Unsicherheit ob besagte Messgröße von zusätzlichen, unberücksichtigten Parametern beeinflusst wird. Dieser Kritikpunkt ist deshalb auch in allen Diskussion der in Kapitel 2.1.1 und 2.1.2 genannten Quellen zu finden. Phänomenologisch kann dies am einfachsten am Vergleich des Kornwachstums von polykristallinen Proben mit verschiedenen Reinheitsgraden beobachtet werden. Die Tatsache, dass hierbei die Kristalle mit steigender Reinheit immer größer werden, deutet bereits an, dass kleinste Verunreinigungen die Korngrenzmigration merklich reduzieren können. Erste Arbeiten hierzu stammen von [117] und [54], welche einen "impurity drag"-Effekt beschrieben, heutzutage besser als "solute drag" bekannt. Die Annahme ist, dass in der Matrix gelöste Atome sich an den Korngrenzen anreichern, segregieren, und somit die Bewegung der Korngrenze verlangsamen, da diese auf die meiste langsamer diffundierenden Verunreinigungen warten muss. Hierbei wird die Geschwindigkeit v der Korngrenze beschrieben als:

$$v = \frac{PD}{k_B T \Gamma}$$

mit

$$\Gamma = \sqrt{2} \frac{4C_0}{a^2 e^{\frac{-E}{k_B T}}}$$
(2.18)

P beschreibt hierbei die Triebkraft, D den Bulkdiffusionskoeffizienten der Fremdatome und Γ eine auf die Korngrenzfläche normierte Anzahl an adsorbierten Fremdatomen. Dabei steht C_0 für die Bulkkonzentration der Fremdatome, a die Gitterkonstante und E die Wechselwirkungsenergie, auch Segregationsenergie genannt, der Fremdatome an einer Korngrenze des betreffenden Bulkmaterials. Die Segregation ist hierbei in erster Linie thermodynamisch begründet und ist der Versuch, die Energie von zwei-dimensionalen Defekten wie Oberflächen, Korngrenzen, Phasengrenzen oder Stapelfehlern zu reduzieren, indem lokal die chemische Zusammensetzung geändert wird [118, 119]. Ausschlaggebend hierfür ist das veränderte chemische Potential von Fremdatomen an den Defektstrukturen im Vergleich zum umgebenden, homogenen Bulkmaterial. So gesehen unterscheidet sich Korngrenzsegregation nicht von der Oberflächenadsorption, wenn man die Quelle der Fremdatome außen vor lässt, und wurde in ersten Ansätzen auch so gehandhabt. [120], später durch [121] erweitert, beschrieb bereits die Anreicherung von Atomen an einer Oberfläche, wenn diese dadurch die Oberflächenenergie reduzieren. Durch die Schwierigkeit seiner Zeit die Oberflächenenergie in Abhängigkeit der Konzentration vom Fremdatomen und der Temperatur zu bestimmen, wird der Ansatz von nur wenigen Daten untermauert. Durch modernere Messmethoden haben sich jedoch weitere Adsorptionstheoreme entwickelt, wie beispielsweise von Temkin [122], Seah [123], Freundlich [124], Brunauer-Emmett-Teller (BET) [125] oder Langmuir [126]. [127] griff dabei die Arbeit von letzterem auf, auch als "Langmuir-McLean Theory bekannt". Unter der Annahme, dass die Segregationsenergie nur direkt an der Grenzfläche auftritt und eine Konstante ist, lässt sich die Segregationsenergie aus Gleichung 2.19 bestimmen.

$$\frac{X_B}{X_B^0 - X_B} = \frac{X_C}{1 - X_C} \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) \quad (2.19)$$

Hierbei beschreibt X_B den Anteil der Grenzfläche welcher von adsorbierten Fremdatomen belegt ist, X_B^0 den theoretischen maximalen Anteil der Grenzfläche an dem Adsorption stattfinden kann und X_C ist die Konzentration der Fremdatome im Bulk. [127] schätzte $-\Delta E$ hierbei aus der Verzerrungsenergie ab, welche, wie er annahm, bei der Segregation freigesetzt wird. Dieser Ansatz liefert, bis auf etwa einen Faktor 2, korrekte Werte für die Segregationsenergie und hilft somit Segregation qualitativ vorherzusagen, ist aber nicht genau genug für quantitative Prognosen. Bessere Werte für die Segregationsenergie erhält man aus der Theory von [123], welche Gleichung 2.19 anpasste, um die maximale Löslichkeit X_C^0 der Fremdatome zu inkludieren:

$$\frac{X_B}{X_B^0 - X_B} = \frac{X_C}{X_C^0} \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) \quad (2.20)$$

Für Konzentrationen $X_C \leq X_C^0$ sollte X_C^0 eine Funktion der Löslichkeitsenthalpie sein, wohingegen für $X_C > X_C^0$, X_C auf X_C^0 limitiert ist und Gleichung 2.20 somit zu Gleichung 2.21 wird.

$$\frac{X_B}{X_B^0 - X_B} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) \quad (2.21)$$

Der Übergang zwischen den Gleichungen 2.20 und 2.21 konnte bei der Segregation von Zinn in Eisen von [128] nachgewiesen werden.

Während die beiden zuvor beschriebenen Modelle auf einer Monolayer Adsorption aufbauen, gingen [125] noch einen Schritt weiter. Ihre Idee, die erste einatomige Schicht an jeder Grenzflächen als Adsorption aufzufassen und die somit entstandene Phasengrenze auch als solche zu behandeln, verändert die Segregationsenergie für jede weitere Schicht, da diese nun nicht mehr die Korngrenzenergie reduzieren, sondern die Gibbs-Enthalpie des gesamten Systems durch Phasenwachstum reduzieren. Dieser drastische Übergang der Segregationsenergie von der ersten zur zweiten Schicht, mag nicht der Realität entsprechen. Die Idee der Konzentrations- bzw. Schichtdickenabhängigen Segregationsenergie wurde aber von [129] und [130] aufgegriffen. Dies ist notwendig, da die Grundannahme von [126], welche den meisten Modellen zugrunde liegt, besagt, dass die Segregation an einer beliebigen Stelle an der Korngrenze, die weitere Segregation an benachbarten Stellen nicht beeinflusst. Dies ist aber nur bei sehr geringer Segregation der Fall und wird in der Realität in den meisten Fällen nicht zutreffen. Deshalb führten [129, 130] eine Koordinationszahl Z für die segregierende Atome innerhalb der Korngrenze ein und auch die Interaktionen der segregierenden Atome untereinander (ω) wird berücksichtigt:

$$\frac{X_B}{X_B^0 - X_B} = \frac{X_C}{1 - X_C} \exp\left(\frac{-\Delta E - Z\omega \frac{X_B}{X_B^0}}{RT}\right) \quad (2.22)$$

Für geringe Segregation ($\lim_{X_B \rightarrow 0}$) oder sehr schwache Wechselwirkung zwischen den Fremdatomen ($\lim_{\omega \rightarrow 0}$) ergibt sich wieder das Langmuir-McLean-Model. Für positive ω , repulsive Wechselwirkungen, erhöht sich die Segregationsenergie, was in einer weniger lokalisierten und breiteren Segregationsschicht resultiert. Für attraktive Wechselwirkungen wird diese verringert und es bilden sich sehr lokalisierte Segregationen aus. Ein Vergleich der Segregationsenergien für verschiedene Modelle ist in Abbildung 2.15 zu sehen.

Eine gute Übersicht über weitere mit der Zeit entstandenen Adsorptionsmodelle ist in [133] zu finden.

Während die vorgestellten Modelle alle in der Lage sind, die Konzentration von Fremdatomen an Korngrenzen zu beschreiben, fehlt es ihnen jedoch an technischer Relevanz. Ihre Vorhersagen treffen nur in den durch sie beschriebenen hochreinen Modellmaterialien zu, die in der Industrie keine Rolle spielen und es mangelt an einer quantitativen

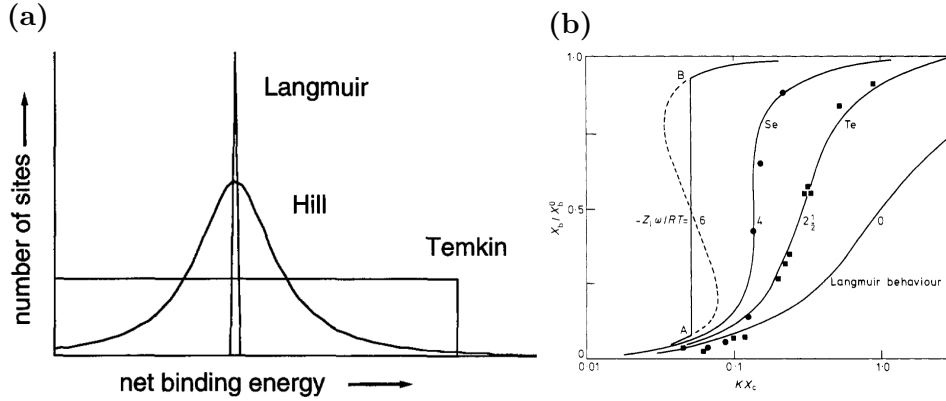


Abb. 2.15: a) Vergleich der Wechselwirkungsenergie verschiedener Modelle abhängig von der Konzentration [131].

b) Fowler-Isothermen für die gemessene Segregation von Tellur (Quadrate) und Selen (Kreise) in Eisen und für verschieden starke berechnete Wechselwirkungen ω mit $K = \exp(-\Delta G/RT)$. Noch stärkere Wechselwirkungen als die von Selen, sollten in der Ausscheidung an der Korngrenze resultieren. [132] adaptiert von [123].

Vorhersage, wie sich die beschriebene Segregation auf die Migration der Korngrenze auswirkt, denn hierzu müsste das erste Fick'sche Gesetz in einem sich bewegenden Referenzsystem gelöst werden. [134] ging auf die Co-Segregation, die gleichzeitige Segregation von mehr als einem Element, ein, indem er zwar nicht die Wechselwirkung zwischen den segregierenden Elementen betrachtete, aber die Tatsache, dass die Anlagerung des einen Elements, die des anderen ausschließt. Demzufolge sind die verzögernde Wirkung von mehreren segregierenden Elementen nicht additiv und die sich herausbildenden Konzentrationsprofile, welche die Migrationsrate der Korngrenze bestimmen, komplex (siehe Abbildung 2.16)). Die Mobilität einer solchen Kerngrenze kann wie folgt bestimmt werden:

Eine sich bewegende Korngrenze wird während ihrer Migration, in der Matrix gelöste Fremdatome aufsammeln, welche in Folge an der Korngrenze segregieren. Im Lauf der Zeit wird sich eine konstante Konzentration und damit einhergehend eine konstante Geschwindigkeit der Korngrenze einstellen. Dieser Zustand stellt sich genau dann ein, wenn die Rate, mit der Atome der Spezies X die Korngrenze verlassen, Φ_X^- , genau so groß ist wie die Rate mit der die Korngrenze Fremdatome aufsammelt, Φ_X^+ . Da Atome, die die Korngrenze in deren Bewegungsrichtung verlassen, sofort wieder aufgesammelt werden, tragen nur Atome, die die Korngrenze entgegen deren Bewegungsrichtung verlassen, zu Φ_X^- bei.

$$\Phi_X^- + \Phi_X^+ = 0 \quad (2.23)$$

Φ_X^- kann abgeschätzt werden als:

$$\Phi_X^- = c_X^b n^b \lambda \nu_X^- \quad (2.24)$$

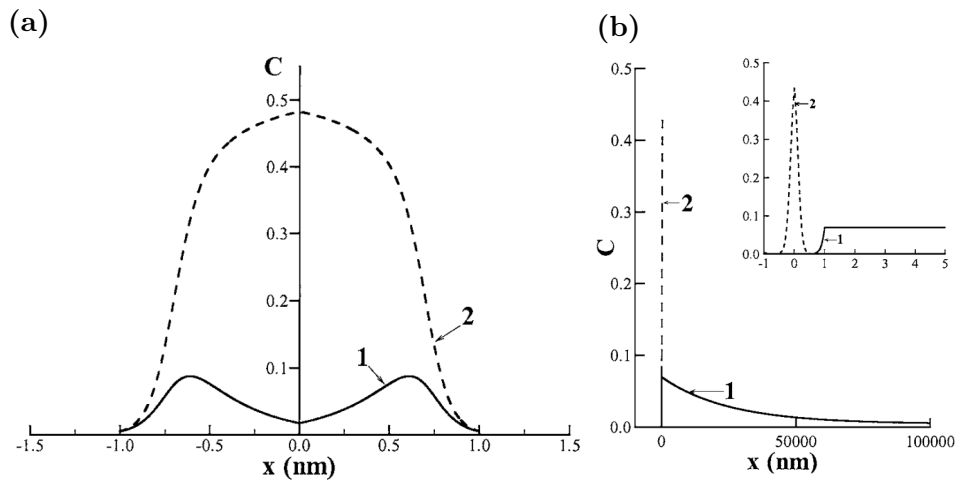


Abb. 2.16: a) Konzentrationsprofile an der Korngrenze für 2 verschiedene Spezies an Fremdatome mit identischer Bulkkonzentration $C_1^\infty = C_2^\infty$. Obwohl beide Spezies segregieren können, exkludiert die Segregation des Elements mit der kleineren Segregationsenergie (Spezies 2, $E_2 = -0.9\text{eV}$) die Segregation des anderen Elements (Spezies 1, $E_1 = -0.7\text{eV}$). Dieses segregiert eher weiter weg von der Korngrenze, dort wo die Konzentration von Spezies 2 nicht ausreicht, alle möglichen Segregationsorte zu sättigen. [134].

b) Konzentrationsprofile an der Korngrenze für 2 verschiedene Spezies an Fremdatome mit $C_1^\infty = 5 \times 10^{-3}$ und $C_2^\infty = 10^{-6}$. Nur Spezies 2 kann aufgrund der negativen Segregationsenergie ($E_1 = -0.9\text{eV}$) segregieren, während Spezies 1 mit einer positiven Segregationsenergie ($E_2 = 0.7\text{eV}$) abgestoßen wird. Die niedrige Diffusivität von Spezies 1 ($D_1 = 25\text{nm}^2/\text{s}$) im Vergleich zu Spezies 2 ($D_1 = 17000\text{nm}^2/\text{s}$) sorgt für eine beträchtlichen Reduktion der Mobilität der Korngrenze, da die langsam diffundierende Spezies 1 vor der Korngrenze hergeschoben wird (vgl. Abbildung 2.17) [134].

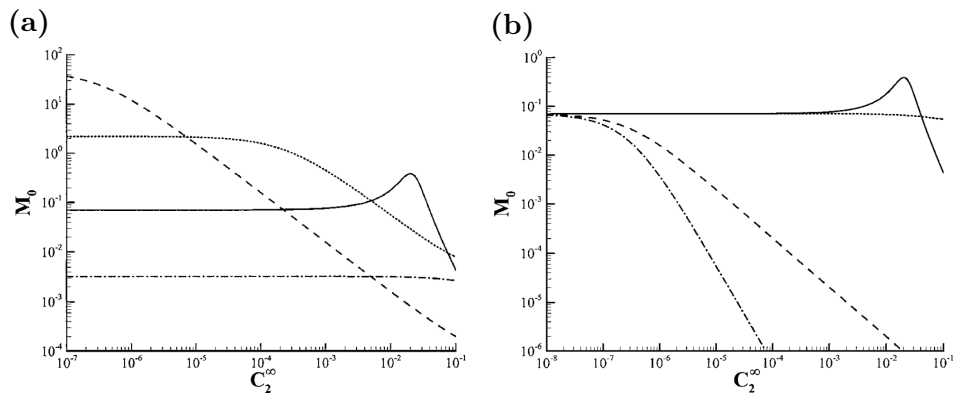


Abb. 2.17: a) Mögliche Mobilitäten der Korngrenze abhängig von der Bulkkonzentration der Spezies 2 für eine fixierte Bulkkonzentration der Spezies 1 $C_1^\infty = 5 \times 10^{-3}$, abhängig von der Segregationsenergie und Diffusivität der Spezies. $E_1 = -0.7\text{eV}, E_2 = -0.9\text{eV}, D_1 = 25\text{nm}^2/\text{s}, D_2 = 17000\text{nm}^2/\text{s}$ -durchgezogene Linie, $E_1 = -0.7\text{eV}, E_2 = -0.9\text{eV}, D_1 = 17000\text{nm}^2/\text{s}, D_2 = 25\text{nm}^2/\text{s}$ -gestrichelte Linie, $E_1 = -0.9\text{eV}, E_2 = -0.7\text{eV}, D_1 = 25\text{nm}^2/\text{s}, D_2 = 17000\text{nm}^2/\text{s}$ -gestrichelt-gepunktete Linie, $E_1 = -0.9\text{eV}, E_2 = -0.7\text{eV}, D_1 = 17000\text{nm}^2/\text{s}, D_2 = 25\text{nm}^2/\text{s}$ -gepunktete Linie. [134]

b) Mögliche Mobilitäten der Korngrenze abhängig von der Bulkkonzentration der Spezies 2 für eine fixierte Bulkkonzentration der Spezies 1 $C_1^\infty = 5 \times 10^{-3}$, den Diffusivitäten $D_1 = 25\text{nm}^2/\text{s}, D_2 = 17000\text{nm}^2/\text{s}$ abhängig von den Segregationsenergien der Spezies. $E_1 = -0.7\text{eV}, E_2 = -0.9\text{eV}$ -durchgezogene Linie, $E_1 = -0.7\text{eV}, E_2 = +0.9\text{eV}$ -gestrichelte Linie, $E_1 = +0.7\text{eV}, E_2 = -0.9\text{eV}$ -gestrichelt-gepunktete Linie, $E_1 = +0.7\text{eV}, E_2 = +0.9\text{eV}$ -gepunktete Linie. [134]

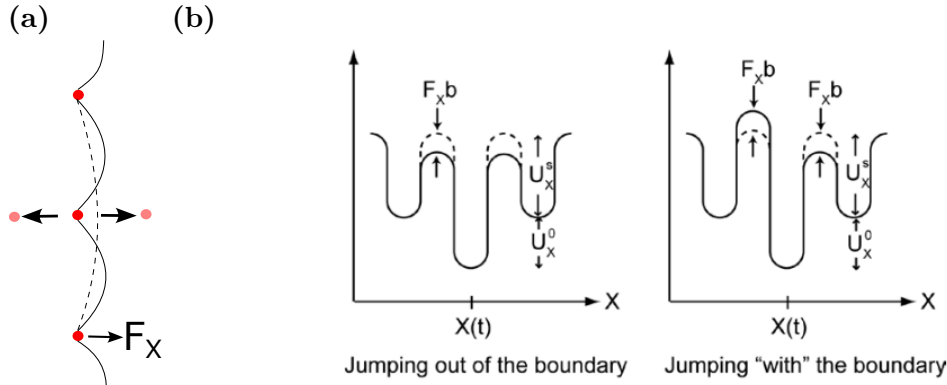


Abb. 2.18: a) Auswölbungen einer Korngrenze zwischen segregierten Atomen, wobei die Korngrenze dadurch eine Kraft F_X auf die Atome ausübt, welche die Aktivierungsenergie reduziert. b) Energieprofil normal zur Korngrenze für einen Sprung nach links, aus der Korngrenze heraus, oder einen Sprung nach rechts, in Bewegungsrichtung der Korngrenze, wie in Teilbild a) zu sehen. Unabhängig von der Sprungrichtung wird die Aktivierungsenergie, welche sich aus Selbstdiffusion U_X^s und Interaktionsenergie U_X^0 zwischen verschiedenen Spezies zusammensetzt, um $F_X b$ reduziert [135, 136].

wobei c_X^b der Konzentration der Spezies X an der Korngrenze entspricht, n^b der atomaren Dichte innerhalb der Korngrenze, λ der Breite der Korngrenze und ν_X^- der Frequenz, mit der Atome die Korngrenze entgegen deren Bewegungsrichtung verlassen. Eine weitere Annahme ist, wie in Abbildung 2.18 a) zu sehen, dass sich die Korngrenze zwischen den segregierten Atomen, auswölbt, da sie sich dort langsamer bewegt. Durch die entstehenden Kapillarspannungen, reduziert sich die Aktivierungsenergie um $F_X b$, wobei F_X die auf die Atome ausgeübte Kraft ist, und b die Sprungdistanz.

ν_X^- lässt sich somit berechnen als:

$$\nu_X^- = \Gamma_X^- \nu_D \exp\left(-\frac{U_X^s + U_X^0 - F_X b}{k_B T}\right) \quad (2.25)$$

und folglich:

$$\Phi_X^- = \Gamma_X^- c_X^b n^b \lambda \nu_D \exp\left(-\frac{U_X^s + U_X^0 - F_X b}{k_B T}\right) \quad (2.26)$$

mit der Konstanten Γ_X^- und der Debye-Frequenz ν_D . Die Rate mit welcher Atome von der Korngrenze aufgesammelt werden setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Einem Term, der für den Sprung von Atomen aus dem Bulk in die Korngrenze aufkommt, und einem der für das Aufsammeln der Atome mit der Bewegung der Korngrenze mit der Geschwindigkeit v_B verantwortlich ist.

$$\Phi_X^+ = -\left[\Gamma_X^+ c_X n b \nu_D \exp\left(-\frac{U_X^s}{k_B T}\right) + c_X n v_b\right] \quad (2.27)$$

mit der Konstanten Γ_X^+ , der Bulkkonzentration c_X und n der atomaren Dichte im Bulk. Wenn sich die Korngrenze mit konstanter Geschwindigkeit bewegt, wird diese Bewe-

gung durch die die Korngrenze verlassende Atome bestimmt. Daraus ergibt sich für die Geschwindigkeit der Korngrenze v_b :

$$v_b = b \left[\nu_X^- - \Gamma_X^- \nu_D \exp \left(-\frac{U_X^s + U_X^0 + F_X b}{k_B T} \right) \right] \quad (2.28)$$

Der zweite Summand in Gleichung 2.28, mit dem positiven Beitrag von $F_X b$, kompensiert den Fall, dass sich die Korngrenze mitsamt der die Korngrenze verlassende Atome entgegen der Auswölbung bewegt. In diesem Fall müssen die segregierenden Atome, die durch die Kraft F_X geleistete Arbeit zusätzlich überwinden, anstatt dass diese die Aktivierungsenergie reduziert. Mit Hilfe der Gleichungen 2.28 und 2.25 und der Annahmen, dass $\Gamma_X^- = \Gamma_X^+$ und $nb = n^b \lambda$, ergibt sich somit:

$$v_b = 2b \Gamma_X^- \nu_D \exp \left(-\frac{U_X^s + U_X^0}{k_B T} \right) \sinh \left(\frac{F_X b}{k_B T} \right) \quad (2.29)$$

Durch einsetzen von Gleichung 2.29 in Gleichung 2.23 lässt sich die Konzentration an der Korngrenze bestimmen. Ähnlich Modelle, welchen sich mit der Mobilität von Korngrenzen unterm dem Einfluss von Segregation beschäftigen, wurden von auch von [54] entwickelt und finden breite Anwendung [134, 137, 138]. Je nach Sinn und Zweck des Modells, können diese beliebig erweitert werden.

Die Anisotropie der Segregation spielt hierbei eine wichtige Rolle und ist Thema der aktuellen Forschung, wenn es um die exakte Vorhersage der Bewegungsrichtung und Geschwindigkeit individueller Korngrenzen geht. Aufgrund der unterschiedlichen Struktur verschiedener Korngrenzen, zeigen sie unterschiedliche Segregationsverhalten. Während allgemein gesagt werden kann, dass Korngrenzen mit mehr freiem Volumen auch höhere Segregationen aufweisen [139], kann dies nicht zwangsläufig mit der Mobilität der jeweiligen Korngrenzen korreliert werden. Die Anisotropie der Diffusion könnte hierbei auch eine Rolle spielen, wird in gängigen Modellen bisher aber nicht berücksichtigt. Wie [119, 140] beschrieben, ist das Segregationsverhalten jedoch sensitiv für sowohl Missorientierungswinkel,- Achse als auch die Korngrenznormale, und zwar nicht nur bzgl. der Quantität sondern auch bzgl. der Mengenverhältnisse der segregierenden Spezies. Das genaue Bild der Segregation weicht hierbei deutlich von den analytischen Lösungen des Konzentrationsverlaufs normal zur Korngrenze, wie in Abbildung 2.16 dargestellt, ab. In der Literatur werden hierbei zwischen mindestens 5 verschiedenen Arten des Segregationsverhaltens, der "grain boundary complexion" unterschieden [141].

- Complexion I : (Sub)-Monolayer
- Complexion II : clean interface
- Complexion III: Bilayer
- Complexion IV : Trilayer (Multilayer)

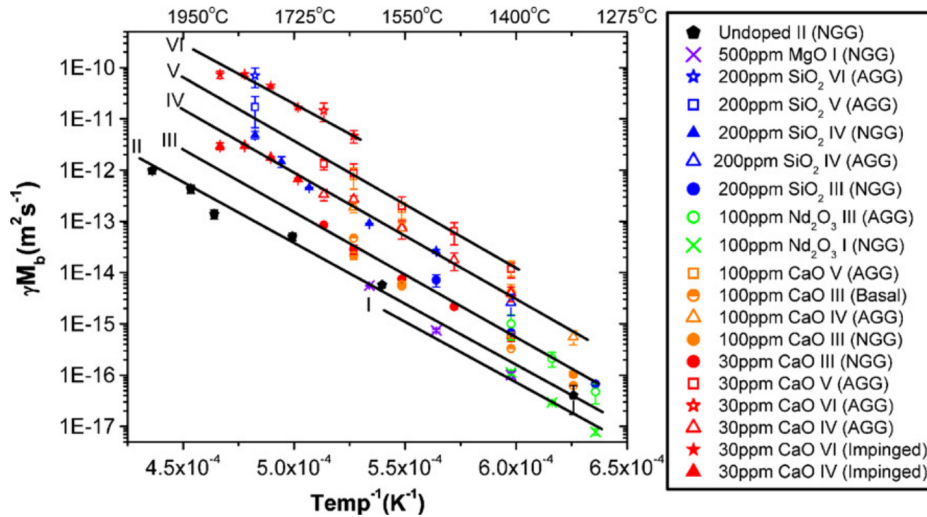


Abb. 2.19: a) Korngrenzmobilitäten aufgetragen über die inverse Temperatur. Die verschiedenen Regime sind deutlich zu erkennen. Eine Erhöhung der Mobilität und damit einhergehend abnormales Kornwachstum (AGG - abnormal grain growth) trifft für Complexion III - VI zu und normales Kornwachstum (NGG - normal grain growth) für Complexion I - III [141].

- Complexion V : Nanolayer (Equilibrium Thickness)
- Complexion VI : Wetting film

Die unterschiedlichen Complexions weisen hierbei unterschiedliche Mobilitäten auf, die sich über mehrere Größenordnungen erstrecken, wobei auch eine segregationsinduzierte Beschleunigung der Migration beobachtet werden kann (siehe Abbildung 2.19), welche unter anderem auch als Grund für abnormales Kornwachstum angeführt wird.

Die verschiedenen Migrationsgeschwindigkeiten und die dazugehörige Complexion konnten mittels FIB-Zielpräparation und anschließender Analyse in STEM und REM nachgewiesen werden. Die ursprünglichen Beobachtungen von [141], welche vorwiegend an Keramiken gemacht wurden, konnten jedoch auch in metallischen System beobachtet werden, wie in Abbildung 2.20 zu sehen [142–146].

Aufgrund der enormen Komplexität des Segregationsverhaltens und dessen Auswirkungen sowohl auf das Kornwachstum, als auch auf die mechanischen Eigenschaften, werden auch zunehmend evolutionäre Algorithmen und machine learning und Ansätze verfolgt [150–153]. Hierfür werden Daten aus Experimenten, DFT-Simulation- oder MD-Simulation-Simulationen zusammengetragen um eine Datenbank aus verschiedenen Korngrenztypen, Segregationsenergien, atomaren Strukturen und chemischen Zusammensetzungen zu erhalten. Diese wird im Anschluss parametrisiert hinsichtlich atomaren Radien, Elektronegativität, Missorientierungswinkeln oder anderen numerisch Charakteristika um auf Grundlage dieser Basis mit Gauß-Prozessen oder neuronalen Netzen Vorhersagen oder Trends hinsichtlich des Segregationsverhaltens abzuleiten.

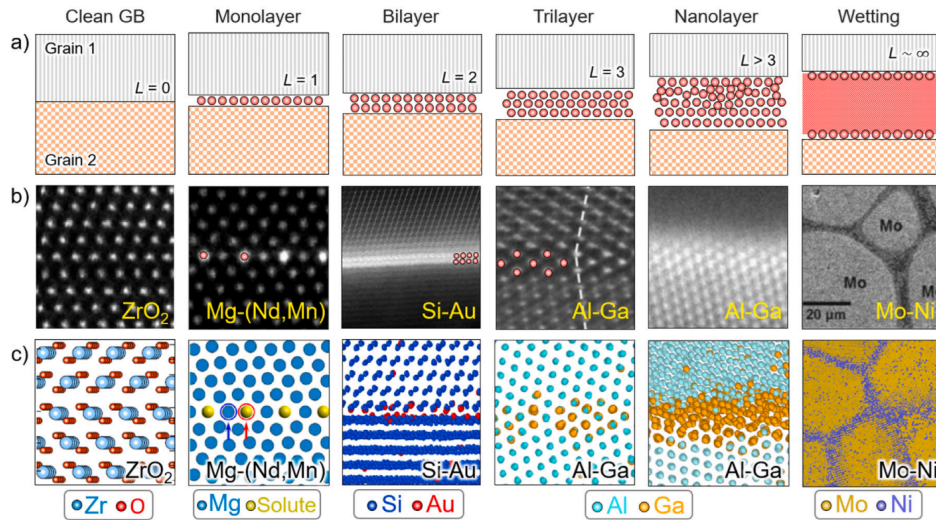


Abb. 2.20: Vergleich der verschiedenen Korngrenz-Complexions mit abnehmender Struktur an der Korngrenze von links nach rechts [147], adaptiert von [142–146, 148, 149].

a) Schematische Zeichnung der Korngrenz-Complexions nach Dillon-Harmer [141]

b) mit STEM und REM experimentell beobachtete Korngrenzsegregationen

c) mit MD-Simulation, MC-Simulation, DFT-Simulation atomistische Simulationen

2.1.4 Zener-Pinning

Während im letzten Kapitel die Beeinflussung der Mobilität von Korngrenzen durch einzelne Atome an der Korngrenze oder atomaren Schichten auf dieser beschrieben wurde, können auch größere zusammenhängende Partikel einer zweiten Phase, sogenannte Ausscheidungen, einen ähnlichen retardierenden Effekt haben. Auf die erste Arbeit zu dieser Thematik von [154] folgen viele weitere, welche sich mit diesem Effekt bis heute beschäftigen. Der vorgeschlagene Mechanismus lässt sich einfach beschreiben. Korngrenzen versuchen beim Aufeinandertreffen die Energie des Systems über die Bildung eines Gleichgewichtswinkels zu minimieren. Dies ist auch der Fall wenn Korngrenzen, eine kristallografische Grenze zwischen ein und der selben Phase, auf Partikel einer anderen Phase treffen. Oftmals steht allerdings der Gleichgewichtswinkel zwischen Korngrenze und der Zweitphase im Widerspruch zur Form der Korngrenze, die sie ohne die Anwesenheit dieser Zweitphase annehmen würde. Die Formänderung der Korngrenze in Anwesenheit von Partikel aus einer zweiten Phasen wird in Abbildung 2.21 ersichtlich. Durch den zusätzlichen Gleichgewichtswinkel an der Phasengrenze ändert sich die Form der Korngrenze. Durch eine Bewegung der Korngrenze, wie sie beim Kornwachstum der Fall ist, wird die Gesamtlänge der Korngrenze nicht verkürzt, wie in Abbildung 2.21 a) zu sehen, sondern über die stärker gekrümmten Teilsegmente der Korngrenze verlängert. Diese Verlängerung der Korngrenze, und somit Erhöhung der Grenzflächenenergie, bei der Bewegung in eine Richtung, die vermeintlich zu einer Reduktion der Grenzflächenenergie führen sollte, stellt eine zu überwindende Energiebarriere dar, welche der Triebkraft zum Kornwachstum entgegenwirkt. Die Auswölbung der Korngrenze zwischen den Partikeln, welche lokal zu einer höheren Krümmung κ führt, kann auch als eine lokale Verringerung der Korngröße $d = \frac{1}{\kappa}$ interpretiert werden. Diese Vorstellung,

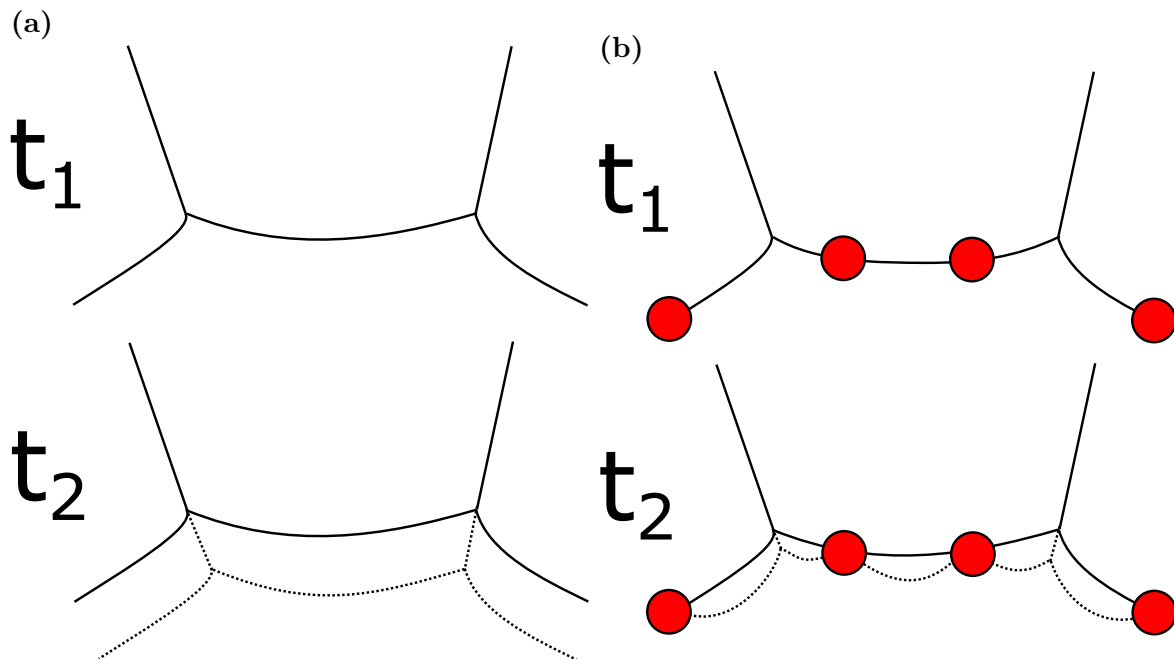


Abb. 2.21: a) Korngrenzen mit Gleichgewichtswinkel an Tripelpunkten in Abwesenheit einer Zweitphase zu einem Zeitpunkt t_1 und einem späteren Zeitpunkt t_2 (gestrichelte Korngrenzkonfiguration)
 b) Korngrenzen mit Gleichgewichtswinkel an Tripelpunkten und an der Grenzschicht der Körner zu den Partikeln der Zweitphase zu einem Zeitpunkt t_1 und einem späteren Zeitpunkt t_2 (gestrichelte Korngrenzkonfiguration).

dass Kornwachstum vorübergehend und lokal zu einer "Kornfeinung" führt, verdeutlicht den kornwachstumshemmenden Einfluss der Partikel. Dass dies nicht nur eine theoretische Überlegung ist, lässt sich anhand mikroskopischer Aufnahmen, wie beispielhaft in Abbildung 2.22, zeigen.

Das Verhältnis in welchem die Form, Größe oder Anzahl der Partikel zur Reduktion der Triebkraft des Kornwachstum aufgrund der Auswölbung der Korngrenzen steht, lässt sich mit theoretischen Ansätzen in seinen Grundzügen erfassen. Zur Vereinfachung wird die Annahme getroffen, dass die Grenzflächenenergie zwischen den Körnern und den Ausscheidungen unabhängig von der Misorientierung zwischen den einzelnen Körnern und den Ausscheidungen ist. Analog zu Abbildung 2.5 ergibt sich hieraus, da sich die Partikeloberfläche nicht auswölbt, ein Gleichgewichtswinkel der Korngrenze an den Partikeloberflächen von 90° . In Anlehnung an Abbildung 2.21 und unter Berücksichtigung der Vereinfachung wird ersichtlich, dass die Krümmung der Korngrenze mit abnehmendem Abstand der Partikel zunehmen muss. Bei einem konstanten Volumen bzw. Phasenanteil der Ausscheidungsphase, ist der Abstand der Partikel somit umgekehrt proportional zur Partikelgröße, da weniger große Partikel im Schnitt einen größeren Abstand untereinander haben als viele kleine Partikel. Auf der anderen Seite, würde bei einer gegebenen Partikelgröße der Abstand zwischen den Partikeln sinken, wenn ihre Anzahl, also der Phasenanteil zunimmt. In erster Näherung ergibt sich hieraus für die rücktreibende Kraft F_R :

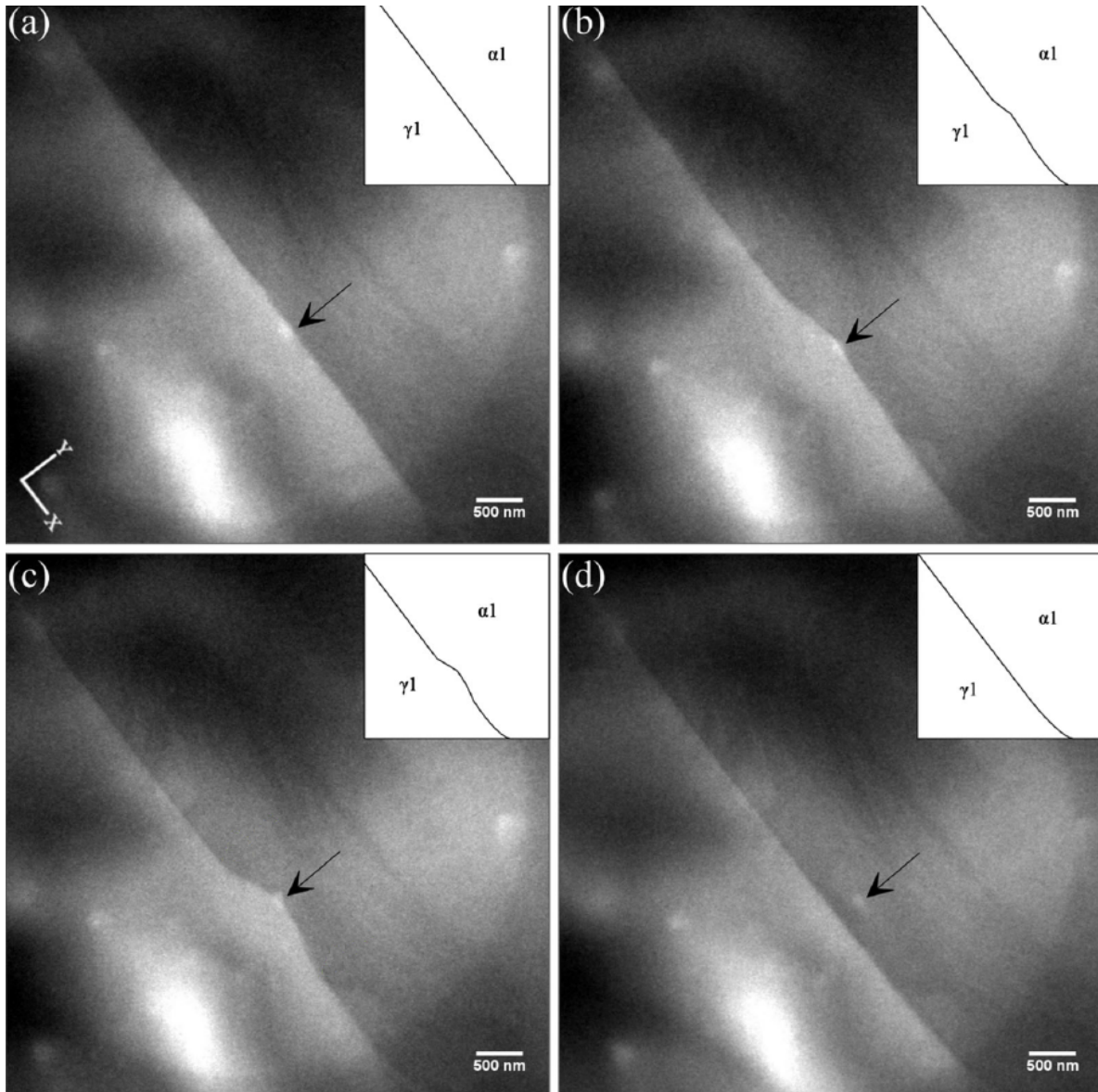


Abb. 2.22: In situ TEM-Untersuchung der Bewegung einer Korngrenze in einem CMn-Stahl (α -Phase). Die Auswölbung der Korngrenze an dem mit schwarzem Pfeil markierten Partikel ist deutlich zu erkennen. Zwischen den Bildern a) bis d) vergehen in etwa 17 Sekunden (adaptiert von [155])

$$F_R \propto \frac{f_V}{r} \quad (2.30)$$

wobei f_V den volumetrischen Phasenanteil und r als Radius die Größe der Ausscheidungen beschreibt. Für eine genauere Evaluierung der rücktreibenden Kraft, nach ihrem Erstbeschreiber auch Zener-Kraft (häufig F_Z abgekürzt) genannt, bedarf es einer detaillierteren Beschreibung der lokal wirkenden Kräfte. Im folgenden soll anhand von Abbildung 2.23 a) die Pinnigkraft einzelnen Partikels berechnet werden. Für die Wechselwirkung einer planaren Korngrenze mit einem sphärischen Partikel ergibt sich eine kreisförmige Kontaktlinie mit dem Umfang $2\pi r \cos(\theta)$. Der Anteil der Korngrenzenergie, welche dem Partikel entgegenwirkt lässt sich als $\gamma \sin(\theta)$ beschreiben. Die Gesamtkraft entlang der Kontaktlinie beträgt somit:

$$F = 2\pi r \gamma \cos(\theta) \sin(\theta) \quad (2.31)$$

und ist somit aufgrund ihrer Abhängigkeit von r abhängig von der Partikelgröße bzw. abhängig von der Position der Kontaktlinie. Die maximale Rückhaltekraft bei einer gegebenen Partikelgröße ergibt sich für $\theta=45^\circ$.

Um die Zener-Kraft, welche durch eine Verteilung von Partikeln hervorgerufen wird, beschreiben zu können, werden im Weiteren folgende Vereinfachung herangezogen:

- Die Ausscheidungen sind Kugelförmig.
- Die Dichte der Ausscheidungen auf der Grenzfläche ist die zu erwartende bei einer zufälligen Partikelverteilung.
- Jeder Partikel übt die maximale Pinnigkraft aus, unabhängig von der Position der Kontaktlinie.
- Die Wechselwirkung zwischen Korngrenze und Ausscheidung wird nicht durch den Durchgang der Korngrenze durch die Partikel beeinflusst.
- Die Gitter von Matrix und Ausscheidungen sind inkohärent.

Die Anzahl der Ausscheidungen pro Volumen lässt bei gegebener Größe und Phasenanteil bestimmen zu:

$$N = \frac{f_V}{\frac{4}{3}\pi r^3} \quad (2.32)$$

In Bewegungsrichtung der Korngrenze können nur diejenigen Ausscheidungen mit der Korngrenze interagieren, dessen Zentrum sich in einer Distanz $\pm r$ zur Korngrenze befindet (vgl. Abbildung 2.23 b)). Somit reduziert sich der effektiv wechselwirkende Phasenanteil und dadurch auch die effektive Anzahl an pinnenden Partikeln auf diese in

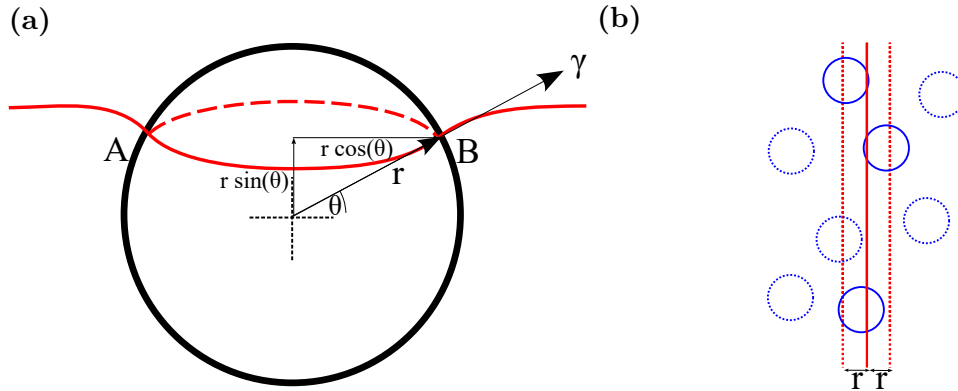


Abb. 2.23: a) Schemazeichnung der Wechselwirkung zwischen der Korngrenze (rot) und einer sphärischen Ausscheidung, adaptiert von [156].
 b) planare Korngrenze (rot) und ihr Wechselwirkungsbereich im Abstand $\pm r$. Partikel außerhalb dieses Bereichs sind nur gestrichelt gezeichnet.

einer Scheibe der Dicke $2r$. Multipliziert mit der maximalen Pinning-Kraft welche laut Annahme von allen Ausscheidungen ausgeübt wird, ergibt sich:

$$F_Z = 2r \cdot \frac{f_V}{\frac{4}{3}\pi r^3} \cdot 2\pi r \gamma = \frac{3f_V \gamma}{2r} \quad (2.33)$$

Die ursprünglich in Gleichung 2.30 genannte Proportionalität wird demnach nur durch den Faktor $\frac{3}{2}\gamma$ ergänzt. Da die Triebkraft des Kornwachstums mit $\frac{\gamma}{D}$ beschrieben werden kann, lässt sich eine kritische Korngröße berechnen, bei welcher das Kornwachstum zum Erliegen kommen sollte.

$$\begin{aligned} F_Z &= \frac{\gamma}{D_{krit}} \\ \Leftrightarrow \frac{3f_V \gamma}{2r} &= \frac{\gamma}{D_{krit}} \\ \Leftrightarrow D_{krit} &= \frac{2r}{3f_V} \end{aligned} \quad (2.34)$$

Diese kritische Korngröße ist alles andere als ein hartes Limit, sondern ist allenfalls als eine Abhängigkeit eines oberen Korngrößenlimits von der Ausscheidungsverteilung zu betrachten. Abhängig davon, welche der gemachten Annahmen man in Frage stellt oder wie die oft in Sätzen formulierten Gleichungen auszulegen sind, ergeben sich andere Werte. Der Wechselwirkungsbereich von $\pm r$, würde dafür sorgen, dass die Korngrenze von Partikeln, die in Bewegungsrichtung der Korngrenze liegen, angezogen werden und von Partikeln hinter der Korngrenze aufgehalten wird. Diese beiden Effekten würden sich in Summe aufheben, sodass netto keine Pinningkraft auf die Korngrenze wirken würde. Diese Schlussfolgerung, welche auch nur aufgrund der Annahme der planaren Form der Korngrenze basiert, wurde auch von [157, 158] aufgegriffen. Auch sie gehen von einem Wechselwirkungsbereich von $\pm r$ aus, beziehen jedoch die Krümmung der Korngrenze in der Nähe der Partikel mit in ihre Überlegungen ein. Ihrer Annahme nach gibt es eine Asymmetrie im Krümmungsverhalten je nachdem ob die Korngrenze auf eine

Ausscheidung zuläuft oder sich von ihr entfernt, wodurch die Korngrenze sich beim Entfernen von den Ausscheidungen länger mit diesen interagiert als bei der Annäherung, wodurch sie in Summe wieder eine Pinningkraft ergibt. Mit der Zeit nahmen sich weitere Autoren den unterschiedlichen, zur Vereinfachung getroffenen Annahmen an, und erweiterten somit den ursprünglichen Ansatz oder arbeiteten Sonderfälle aus. [159] sah sich die Wechselwirkung im Fall von kohärenten Ausscheidungen an und kam auf eine um den Faktor zwei erhöhte Pinningkraft. [160] erweiterte diese Arbeit um den experimentell beobachteten Fall, dass eine sich bewegende Korngrenze kohärente Partikel absorbieren kann. Der Einfluss der Partikelform wurde ebenfalls untersucht, sowie die Richtung der Orientierung relativ zur Korngrenze. [161] formulierte die Ergebnisse über den Parameter ϵ welcher die Exzentrizität beschreibt und normierte die Pinningkraft auf die eines sphärischen Partikels gleichen Volumens F_Z^s . Für den Fall, dass die Hauptachse parallel zur Korngrenzenormalen steht, ergibt sich:

$$\begin{aligned} F_Z &= \frac{F_Z^s}{\pi} \left[\frac{1 + 2.14\epsilon}{\epsilon^{0.33}} \right] , \epsilon \geq 1 \\ F_Z &= F_Z^s \epsilon^{0.47} , \epsilon \leq 1 \end{aligned} \quad (2.35)$$

und für den Fall dass die senkrecht auf dieser steht:

$$F_Z = F_Z^s \left[\frac{2}{1 + \epsilon} \epsilon^{0.33} \right] \quad (2.36)$$

Für Ausscheidungen mit einem sehr großen Aspektverhältnis, wie es für Platten oder Nadeln der Fall ist, ist die Pinningkraft um einiges größer als durch die einfache Beschreibung in Gleichung 2.33. [162] schaute sich den selben Sachverhalt für Ausscheidungen kubischer Form an und kam, abhängig von der Orientierung, auf eine Erhöhung der Pinningkraft um bis zu einem Faktor zwei. Zahlreich weitere Arbeiten befassen sich mit der Berücksichtigung der Grenzflächenenergie der Interphase zwischen Korn und Ausscheidung, mit dem Einfluss der Kornform [163], der Berücksichtigung der Größenverteilung der Ausscheidungen [164], der Wirkung von inhomogenen Partikelverteilungen [165], da Ausscheidungen präferiert an Korngrenzen nukleieren. Hinzu kommt die Tatsache, dass die Interaktion mit der Korngrenze sich von der an Tripellinien oder Quadruple-Punkten unterscheidet und berücksichtigt werden sollte [166] und dass die Wahrscheinlichkeit, mit der sich Partikel an eben diesen Punkten aufhalten sowohl von der räumlichen Anordnung der Partikel als auch von der Korngröße bzw. der räumlichen Anordnung der Tripellinien und Quadruple-Punkten, abhängig ist [9, 167–169]. Eine Zusammenfassung dieser Arbeiten und mehr, sowie die Motivation der Autoren zur Modifikation des Zener-Ansatzes als auch die sich daraus ergebenden Formeln zur kritischen Korngröße sind in [6] aufgelistet.

In Anbetracht der Tatsache wie viele Einflussgrößen es gibt, untersucht werden und experimentell nachgewiesen werden, ist die Interaktion dieser Einflussgrößen in ihrer Komplexität nicht greifbar. Beispielsweise unterliegen was die Gesamtheit aller Aus-

scheidungen angeht sowohl die Größe als auch die Zusammensetzung einer gewissen Verteilung. Die unterschiedlichen Zusammensetzungen können über die Oberflächenenergie bzw. die Anisotropie derselbigen wiederum zu verschiedenen Formen führen. Möglich ist auch, dass sich diese unterschiedlichen Populationen zu verschiedenen Zeiten und/oder aus Gründen der Kinetik an verschiedenen Stellen im Werkstück bilden, wodurch sie unterschiedlich stark wirken können. Dieses Spektrum an möglichen Wirkungsweisen der verschiedenen Ausscheidungstypen im Blick, scheint es fast unmöglich die Wechselwirkungen in der Gesamtheit durch einen einzigen Zahlenwert zu beschreiben. Das Wirkungsverhalten einzelner Ausscheidungen kann sehr detailliert beschrieben und verstanden werden, die lokale Wechselwirkung sollte aber nicht repräsentativ für die Gesamtheit aller anderen Ausscheidungen dienen. Andererseits ist es teilweise möglich, die mittlere Wechselwirkung so zu kalibrieren, dass die daraus resultierende mittlere Korngröße den experimentellen Daten mehr oder minder entspricht. Da hierdurch aber die individuellen Wechselwirkungen zu Gunsten eines korrekten gemittelten Ergebnisses geopfert werden, ist nicht zu erwarten, dass die Korngrößenverteilung richtig wiedergegeben wird. Insbesondere bei rein statistischen Modellen, bei welchen fast alle Parameter von Kohärenz über Lage der Partikel, hin zur Form oder Orientierung unbekannt sind, ist es in den meisten Fällen nur möglich für einen sehr eng begrenzten experimentellen Rahmen den korrekten Einfluss der Ausscheidungen auf die Korngröße vorherzusagen. Nicht grundlos gehen deshalb viele der zusätzlich eingebrachten Faktoren und Abhängigkeiten in [6] auf eine Abweichung der beobachteten von den zu erwartenden Korngrößen zurück. Obwohl der Einfluss von Zweitphasen auf das Kornwachstum seit mehreren Jahrzehnten bekannt ist und in seinen Grundzügen besser verstanden ist als manch anderer Effekt, lässt sich seine Gesamtheit dennoch schwerlich in wenigen Zahlen zusammenfassen. Insbesondere wenn es nicht um den Einfluss beim Kornwachstum geht, verhältnismäßig langsame Kinetiken, sondern auf den Einfluss bei der Erholung oder der Rekristallisation, sind noch viele dort scheinbar wirkenden Mechanismen nicht verstanden und nur in ihren Grundzügen empirisch beschrieben [170].

2.2 Rekristallisation

Die Rekristallisation, eine Gefügeneubildung, ist im Gegensatz zur Kristallisation, welche eine Phasenumwandlung vom flüssigen oder gasförmigen Zustand in den festen Zustand beschreibt, eine Umwandlung innerhalb der festen Phase. Im Gegensatz zum Kornwachstum, welches durch die Absorption kleiner Körner zugunsten größerer auch eine Gefügeneubildung beschreibt und deshalb oft auch als sekundäre Rekristallisation bezeichnet wird, versteht man unter der Rekristallisation im allgemeinen Sprachgebrauch die primäre Rekristallisation, welche eine Gefügeumwandlung von einem deformierten hin zu einem undeformierten Gefüge beschreibt. Die primäre Rekristallisation, im folgenden nur noch Rekristallisation genannt, ist ein Mechanismus von enormem

wirtschaftlichem und technologischem Interesse. Auf der einen Seite ist es ein Prozess der zwangsläufig unter gewissen Umständen abläuft, weshalb es von entscheidendem Vorteil ist diesen zu verstehen. Auf der anderen Seite werden diese Umstände gezielt herbeigeführt um verfestigten Gefügen wieder zu Duktilität zu verhelfen oder um die Mikrostruktur, insbesondere die Korngröße, genaustens einstellen zu können. Ein weiterer Prozess, welcher im Zusammenhang mit der Rekristallisation nicht undiskutiert bleiben kann, ist die Erholung.

Die Rekristallisation kann als die Bildung einer neuen undeformierten Kornstruktur in einem deformierten Gefüge aufgefasst werden, welche maßgeblich durch die Bildung und Migration von Großwinkelkorngrenzen zum Abbau der Verformungsenergie, beeinflusst wird. Die Erholung hingegen wird eher durch den Abbau der Defektdichte getrieben und kommt ohne die Migration von Korngrenzen aus. Aus diesen Definitionen geht bereits die antagonistische Rolle von Rekristallisation und Erholung einher, da sie beide auf die Deformation und Defekte als Triebkraft angewiesen sind. Bezüglich der Rekristallisation ist ein großes empirischen Wissen vorhanden, mit welchem verschiedene Gefüge und Korngrößen eingestellt werden können. Dennoch ist die Empirie aufgrund der Komplexität und den diversen Interaktionen unzureichend um Gefüge perfekt auf ihre jeweilige Einsatzzwecke maßzuschneidern. Der Wunsch diese Hürde zu nehmen führte letztendlich dazu, das wissenschaftliche Verständnis der vorherrschenden Prozesse erweitern zu wollen.

In ihren Grundzügen kann die Rekristallisation in wesentlich 3 Abschnitte unterteilt werden:

- Entfestigung (Annihilation/Erholung)
- Keimbildung
- Keimwachstum

Es ist allgemeiner Konsens, dass die Verformungsenergie, dessen Abbau das Ziel der genannten Prozesse ist, in Form von Versetzungen bzw. Versetzungsdichte im Gefüge vorliegt. Der Abbau der Spannungsfelder, die mit diesen Versetzungsnetzwerken einhergehen sind, bildet die treibende Kraft für die Rekristallisation. Da die Rekristallisation ein Prozess ist welcher über Keimbildung und Keimwachstum abläuft, geht er mit einer Inkubationszeit einher. Diese Inkubationszeit resultiert aus der Tatsache, dass sich wachstumsfähige Keime erst bilden müssen und diese auf die Bewegung von Korn, bzw. Subkorngrenzen angewiesen sind. Während dieser Zeit findet eine Entfestigung statt. Diese Entfestigung, welche sich ihrerseits aus der Annihilation und der Erholung zusammensetzt, wird auch häufig verallgemeinernd einfach als Erholung bezeichnet. Bei der Erholung findet eine Bewegung von Versetzungen statt um die ins Material eingebrachte Verformungsenergie zu reduzieren. Hierbei finden verschiedene Prozesse statt, welche

die Versetzungsdichte reduzieren. An erster Stelle ist dabei die Annihilation zu nennen. Hierunter wird das Auslöschten zweier Versetzungen verstanden, welche aufgrund entgegengerichteter Spannungsfelder anziehend aufeinander wirken. Diese Auslöschung kann nur stattfinden wenn sich beide Versetzungen auf der selben Gleitebene befinden. Ist dies nicht der Fall müssen die Versetzungen die Gleitebenen verlassen. Für Stufenversetzungen erfolgt dieser Vorgang über das Klettern, bei Schraubenversetzungen über Quergleiten. Da der Vorgang des Kletterns von Diffusionsprozessen abhängt, unterliegt dieser Effekt einer hohen Temperaturabhängigkeit. Für den Fall, dass sich Versetzungen nicht auslöschten können, da sie zum Beispiel durch Spannungsfelder, induziert von anderen Versetzungen, an der Bewegung gehindert werden, versuchen diese möglichst energiearme Strukturen zu bilden. Zum Beispiel können eine Anzahl an Versetzungen mit gleichem Vorzeichen so umorganisiert werden, dass sie eine Kipp- oder Drehkorngrenze bilden. Dieser Vorgang hinterlässt große versetzungsarme Bereiche und konzentriert die Verformungsenergie auf die so gebildeten Kleinwinkelkorngrenzen, welche fortan als Keime für die Rekristallisation dienen können. Dieser Vorgang wird auch als Polyganisation bezeichnet.

2.2.1 Ver- und Entfestigung

Um die Rekristallisation gut beschreiben zu können, muss deshalb zu aller erst die Erholung genauestens beschrieben werden können; und um diese beschreiben zu können ist es wichtig die physikalischen Prozesse zu verstehen, welche für das Einbringen von Versetzungen ins das Material verantwortlich (Verfestigung) und für den Abbau der selbigen zuständig sind (Annihilation/Erholung). Jedes Model zur Beschreibung von Ver- und Entfestigungsverhalten versucht im wesentlichen eine Vorhersage oder Erklärung der zu erwartenden Spannungs-Dehnungskurve. Zweifelsohne ist dieses makroskopische Verhalten untrennbar mit der Entwicklung der Versetzungsstrukturen auf mikroskopischer Ebene verbunden. Leider erfordern selbst sehr vereinfachte Modelle zur Beschreibung der Entwicklung von Versetzungsstrukturen eine Vielzahl an Parametern, wohingegen ein Model zur Beschreibung einer Spannungs-Dehnungskurve mit relativ wenigen Parametern auskommt. Allerdings sind zuletzt genannte Modelle nicht oder nur sehr bedingt in der Lage Rückschlüsse auf die zugrunde liegende Versetzungsstruktur zuzulassen. Bereits in den 50er und frühen 60er Jahren war man sich darüber einig, dass die Verfestigung sich aus zwei Anteilen zusammensetzt: einer athermischen Verfestigungsrate und einer dynamischen Erholung, welche stark temperatur- und dehnratenabhängig ist und mit der Stapelfehlernergie zusammenhängen zu schien [171]. In Folge entwickelten sich verschiedenste Modelle, alle mit ihren Vor- und Nachteilen und ihren jeweiligen Schwerpunkten [172–178]. Eine wichtige Änderung hinsichtlich der Modelle ist die Abkehr von dem Versuch, die Verfestigung in verschiedene Segmente unterschiedlicher Charakteristika zu unterteilen (stage I hardening, stage II hardening,...), sondern den Fokus auf

eine genauer Beschreibung der zugrunde liegenden Mechanismen zu legen, welche alle parallel ablaufen aber durch ihre jeweilige Dominanz zu verschiedenen Zeiten ursächlich für die beobachteten Segmente sind.

Eine der wichtigsten Beobachtungen ist die Abhängigkeit der Fließspannung τ von der Versetzungsdichte ρ wie in Gleichung 2.37 beschrieben:

$$\tau = \tau_0 + \alpha\mu b\sqrt{\rho} \quad (2.37)$$

Hierbei ist τ_0 die Fließspannung bei einer plastischen Dehnung von $\varepsilon_{pl} = 0$. α ist eine Konstante, welche mit steigender Temperatur abnimmt und mit steigender Dehnrage zunimmt. Diese Abhängigkeit ist sehr generell und auch unterschiedliche Versetzungsstrukturen haben nur einen sehr geringen Einfluss auf die Gültigkeit dieser Aussage. Der einzige zu beachtende Aspekt ist, dass sie nur zutrifft, wenn das Verfestigungsverhalten ausschließlich auf die Interaktion zwischen Versetzungen zurückzuführen ist und findet deshalb nur bei hoch reinen fcc-Metallen, hcp-Metallen oder bcc-Metallen bei erhöhten Temperaturen Anwendung. Dennoch hängt der genaue Wert von α von der Bestimmungsmethode der Versetzungsdichte ab. Für Kupfer ergeben sich bei Raumtemperatur für α Werte zwischen 0.5 und 1 [179]. Diese Werte führten zu korrekten Ergebnissen hinsichtlich der gemessenen Versetzungsdichte bei Ein- und Polykristallen in stage-II und stage-III Verfestigungen. Bzgl. stage-I sind die Werte für α nur korrekt, wenn Wald-Versetzungen zusätzlich berücksichtigt werden. Eine weitere wichtige empirische Beobachtung ist, dass die Größe der Zellstruktur der Versetzungen δ invers proportional zur Fließspannung ist.

$$\delta = \frac{KGb}{\tau - \tau_0} \quad (2.38)$$

Im Zusammenhang mit Gleichung 2.37 ergibt sich damit die Zellgröße zu:

$$\delta = \frac{K}{\sqrt{\rho}} \quad (2.39)$$

K ist hierbei ein zu kalibrierender Materialparameter [180]. Die mit zunehmender Scherung γ zunehmende Versetzungsdichte kann formal beschrieben werden als:

$$\frac{\partial \rho}{\partial \gamma} = \frac{1}{b\Lambda} \quad (2.40)$$

wobei Λ einer Art freien Weglänge entspricht. In einem Einkristall würde Λ in etwa der Korn bzw. Kristallgröße entsprechen. Gleichung 2.40 zum Beschreiben der Akkumulation von Versetzungen ist essentiell für alle Verfestigungsmodelle. Die Differenzierung von Gleichung 2.37 nach γ ergibt:

$$\begin{aligned}
& \tau \frac{\partial \tau}{\partial \gamma} = \frac{(\alpha \mu b)^2}{2} \frac{\partial \rho}{\partial \gamma} \\
\Leftrightarrow & \tau \frac{\partial \tau}{\partial \gamma} = \frac{(\alpha \mu b)^2}{2} \frac{1}{b \Lambda} \\
\Leftrightarrow & \alpha \mu b \sqrt{\rho} \frac{\partial \tau}{\partial \gamma} = \frac{(\alpha \mu b)^2}{2} \frac{1}{b \Lambda} \\
\Leftrightarrow & \frac{1}{\mu} \frac{\partial \tau}{\partial \gamma} = \frac{\alpha}{2} \frac{1}{\sqrt{\rho} \Lambda}
\end{aligned} \tag{2.41}$$

Um das Verfestigungsverhalten von Polykristallen auf der Basis von Einkristallen beschreiben zu können, bedarf es einer Ergänzung. Wenn ein Korn um das Inkrement $\delta \varepsilon$ verformt wird, wird es darauf mit einer Scherung $\delta y(\mathbf{g})$ auf verschiedenen Gleitsystemen \mathbf{g} reagieren. Hierbei scheren die individuellen Gleitsysteme so ab, dass die Summe der Abscherungen der aufgebrauchten Dehnung $\delta \varepsilon$ entspricht. Welche Gleitsysteme dabei aktiviert werden, hängt von der Orientierung des jeweiligen Kornes ab. Das Verhältnis von benötigter Scherung zu von außen aufgebrachtener Dehnung wird mit dem Faktor M gekennzeichnet. Da die unterschiedlichen Gleitsysteme zur Kompensation der Dehnung unterschiedliche Beiträge leisten, ist der Faktor M im Gegensatz zum Schmidfaktor bei Einkristallen, für jedes Gleitsystem verschieden. Für texturfreie Polykristalle, also zufällig verteilte Orientierungen, ergibt sich somit ein Mittelwert für M , welcher als Taylor-Faktor bezeichnet wird.

$$M(\mathbf{g}) = \frac{\delta y(\mathbf{g})}{\delta \varepsilon} \tag{2.42}$$

Bei der Bestimmung des Faktors wird zwischen zwei Philosophien unterschieden, welche in der Realität beide nicht zutreffen, da es sich in aller Regel um eine Mischform beider Ansätze handelt. [181] nahm zur Bestimmung des Faktors an, dass das Dehnungsinkrement in allen Körnern identisch ist, [182] hingegen, dass die Spannung in allen Körnern identisch ist. Im ersten Fall beträgt der über alle Gleitsysteme gemittelte Wert für $M=3,06$, im zweiten Fall ist $M=2,24$. An dieser Stelle ist nicht nur zu betonen, dass es sich bei diesen Werten um einen Mittelwert handelt, sondern auch, dass dieser Mittelwert streng genommen nur unter der zuvor angenommenen Randbedingung der zufällig verteilten Orientierungen der einzelnen Kristalle gültig ist. Da dies nicht unbedingt der Fall sein muss, bzw. sich insbesondere bei der Rekristallisation Texturen im Gefüge einstellen, ist die Benutzung des Taylor-Faktors in diesen Bereichen mit Vorsicht zu genießen. Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen können die Verfestigungsmodelle für Einkristalle erweitert werden. Eine gängige Form zur Beschreibung der Entwicklung der Versetzungsdichte in fcc-Polykristallen ist das Modell von Kocks [183], welches auf den Arbeiten von [184] und [185] basiert:

$$\frac{\partial \rho}{\partial \epsilon} = \frac{\partial \rho^+}{\partial \epsilon} + \frac{\partial \rho_d^-}{\partial \epsilon} = \frac{M}{bA} \sqrt{\rho} - 2BM \frac{d_{crit}}{b} \rho \tag{2.43}$$

mit

$$d_{crit} = \frac{\mu b^4}{2\pi(1-\nu)Q_{vac}} \quad (2.44)$$

A und B sind hierbei zu kalibrierender Materialparameter und Q_{vac} die Aktivierungsenergie zur Bildung einer Leerstelle. Der Index d im Term ρ_d^- betont, dass es sich bei dem Annihilationsterm um dynamische Erholung handelt. d_{crit} steht für die kritische Distanz zur Annihilation von Versetzungen und kann über theoretische Ansätze zur Annihilation hergeleitet werden. Die an dieser Stelle benutzte Formulierung geht auf den Ansatz von [186] zurück, alternative Ansätze sind in [187] zu finden. Insbesondere bei erhöhten Temperaturen kommt es zum bereits zuvor erwähnten Versetzungsklettern, ein Mechanismus der aufgrund seiner Abhängigkeit von Leerstellen diffusionsgesteuert ist und als eine statische Erholung aufgefasst werden kann. Deshalb kommt zuzüglich zu den beiden bereits vorhandenen Termen in Gleichung 2.43 ein dritter Term hinzu, welcher von [188] eingeführt wurde. Ähnliche Ansätze werden von [189–191] verwendet.

$$\frac{\partial \rho_s^-}{\partial \epsilon} = -2CD_d \frac{\mu b^3}{\dot{\epsilon} kT} (\rho^2 - \rho_{eq}^2) \quad (2.45)$$

mit

$$D_d = D_{d0} \exp\left(\frac{Q_d}{RT}\right) \quad (2.46)$$

Hierbei steht ρ_{eq} für die Gleichgewichts-Versetzungsdichte und D_d steht für die Diffusion entlang von Versetzungskernen, mit dem jeweiligen Vorfaktor und der Aktivierungsenergie. Die Parameter A , B und C können anhand von experimentellen Spannungs-Dehnungskurven ermittelt werden, wobei $C = \frac{1}{A}$. Eine genaue Beschreibung der Validierung dieser Parameter ist in [192] zu finden.

2.2.2 Keimbildung und Rekristallisation

Es herrscht allgemeine Einigkeit darüber, dass die ersten Schritten bei der Rekristallisation auf die Keimbildung entfallen, und nicht auf anderen Phasenumwandlungsmechanismen wie zum Beispiel die spinodale Entmischung zurückzuführen sind. Keimbildungsmechanismen haben alle eine Gemeinsamkeit, nämlich dass ihnen eine Energiebarriere G^* , welche es zu überschreiten gilt, zugrunde liegt. Diese Energiebarriere setzt sich im einfachsten Fall aus zwei Größen zusammen. Dem Energiegewinn ΔG_V , der mit der Bildung der neuen Phase einhergeht und der Energie γ_{in} , welche aufgebracht werden muss, um die Interphase zwischen der alten und der neuen Phase zu bilden.

$$\Delta G^* = \frac{\alpha \gamma_{in}}{\Delta G_V^2} f(\cos(\theta)) \quad (2.47)$$

Hierbei ist α ein Parameter, welcher etwas über die Form (genauer Oberflächen/Volumen-Verhältnis) zum Ausdruck bringt und $f(\cos(\theta))$ berücksichtigt die Korrektur von α im Fall von heterogener Keimbildung. Thermische Fluktuationen sorgen nun dafür, dass diese Energiebarriere, abhängig von der thermischen Energie des Systems, mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit, überwunden werden kann, wodurch sich die Keimbildungsrate allgemein durch eine Arrhenius-Gleichung darstellen lässt:

$$\dot{N} \propto \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right) \quad (2.48)$$

Dieser Ansatz, ursprünglich in der physikalischen Chemie entwickelt, wird sehr erfolgreich in Erstarrungs- oder Festphasenumwandlungsmodellen, welche über Keimbildung ablaufen, angewendet [193–195]. Während diese Modelle bei typischen Nukleationsprozessen wie Erstarrung oder der Bildung von Ausscheidungen sehr gute Ergebnisse liefern, treffen sie im Fall der Rekristallisation nicht zu [196]. Hierfür ist der Energiegewinn ΔG_V ($\sim 1Jm^{-3}$ für die gespeicherte Deformationsenergie im Referenzvolumen) viel zu gering im Verhältnis zur aufzubringenden Interphasenenergie ($\sim 0.5Jm^{-2}$ für die spezifische Grenzflächenenergie im Referenzvolumen), sodass sich bei thermischen Energien weit über der Hälfte der homologen Temperatur kaum Keime bilden würden, obwohl die Keimbildungsrate, um die gemessenen Kinetiken erklären zu können, ausgesprochen hoch sein müsste. [197] schlug daher vor, dass die Keime nicht wie in der klassischen Nukleationstheorie Atom für Atom wachsen müssen, sondern dass kleine erholte Bereiche, Subkörner oder Zellen in den Versetzungsnetzwerken, als Keime dienen. Dieser Mechanismus und auch seine Konsequenz, die Abhängigkeit der Orientierung der Keime von der Orientierung der deformierten Mikrostruktur, wurde mehrfach nachgewiesen [198–200]. Begründet werden kann dies damit, dass im Fall der Erstarrung oder Ausscheidung, die Kristallstruktur der sich bildenden Phase in der Mutterphase nicht vorliegt. Dies ist aber im Fall der Rekristallisation der Fall, bestätigt durch die Tatsache, dass obwohl das Gefüge stark deformiert und von Versetzungen durchsetzt ist, die Gitterstruktur an sich unverändert vorliegt. Eine schematische Darstellung des gesamten Vorgangs der Polyganisation als Keimbildungsmechanismus ist in Abbildung 2.24 gegeben.

Aufgrund dieser Überlegung ergibt sich für Gleichung 2.48 auch eine neue Aktivierungsenergie. Zwar ist die Keimbildung, wie soeben beschrieben, kein diffusionsgesteuerter Prozess im eigentlichen Sinne, dennoch nimmt die Diffusion Einfluss darauf. Da für die Bildung der Subkörner aufgrund der Erholung die Bewegung von Versetzungen notwendig ist, welche zwangsläufig das auf Leerstellendiffusion basierte Klettern umfasst, kommt an dieser Stelle ebenfalls Q_{vac} aus Gleichung 2.44 zur Geltung. Da die Selbstdiffusion als Mechanismus ebenfalls auf Leerstellen angewiesen ist, liegen beide Werte in der selben Größenordnung, weshalb als Aktivierungsenergie häufig Werte für die Selbstdiffusion angenommen werden, je nach Quelle auch modifiziert um die beschleunigende Wirkung von Versetzungen.

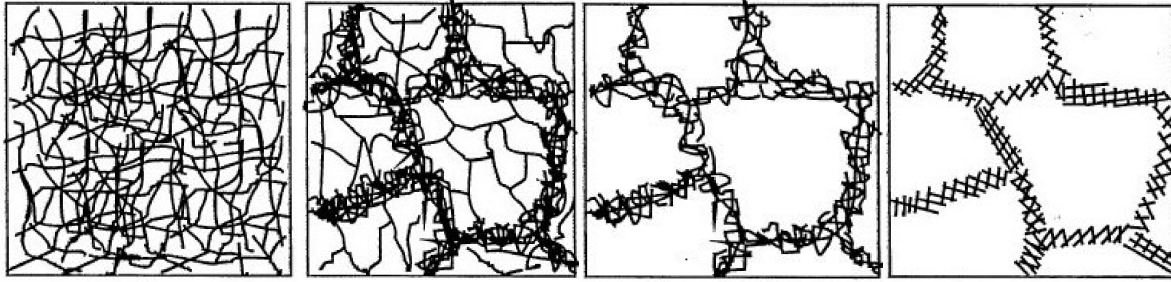


Abb. 2.24: Schematische Zeichnung der Erholung, von links nach rechts: Versetzungsstruktur des deformierten Gefüges - Ausbildung von Zellstrukturen durch Erholung - Reduktion der Versetzungsdichte innerhalb der Zellen durch Annihilation - Polygonisation durch Bildung von Korngrenzen, adaptiert von [9].

nigte Pipe-Diffusion entlang von Versetzungskernen zu berücksichtigen [137, 201]. Da die Selbstdiffusion durch substitutionelle Atome beeinflusst wird, wird auch die Aktivierungsenergie der Rekristallisation durch die Zusammensetzung der Matrix beeinflusst. Deshalb werden in der Forschung für die vermeintlich selben Werkstoffe, eine ganze Bandbreite an Aktivierungsenergien angegeben [202–204]. Die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie wird teils auch systematisch untersucht [205].

Noch während und nach der Keimbildung startet die eigentliche Rekristallisation, bei welcher es sich von der Terminologie her, streng genommen nur um das Wachstum der entstandenen Keime handelt. Wenn man sich die Größe der Subkörner/Keime ansieht, wie sie zu Beginn der Rekristallisation vorliegen, und mit der Korngröße nach Abschluss der Rekristallisation vergleicht, stellt sich eine weitere Frage. Eine typische Keimgröße von in etwa $1\mu\text{m}$ kann zu einer finalen Korngröße von $100\mu\text{m}$ wachsen [206], was einer Volumenänderung von $100^3 = 10^6$ entspricht, demzufolge auch nur eines von einer Millionen Subkörnern zur Rekristallisation beiträgt. [207] machte hierfür die geringe Mobilität der Korngrenzen der Subkörner verantwortlich, da diese Korngrenzen, aus Versetzungen bestehend, meist Kleinwinkelkorngrenzen sind. Demzufolge können nur diejenigen Keime wachsen, welche eine hohe Missorientierung zum umliegend deformierten Gefüge haben, wie es beispielsweise an bereits existierenden Großwinkelkorngrenzen oder an Scherbändern der Fall ist. In der unmittelbaren Nähe von Einschlüssen oder Ausscheidungen kann es aufgrund der unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften der Phasen aber auch zu großen Deformationsgradienten kommen. Das Vorhandensein einer Großwinkelkorngrenze wird allerdings nur als notwendiges, nicht als hinreichendes Kriterium angesehen, damit ein Keim zur Rekristallisation beitragen kann [208] und ein Vorteil einzelner Keime hinsichtlich ihrer Triebkraft, wird zusätzlich vorausgesetzt. Während dieser Effekt zum Teil beobachtet werden kann [209, 210], trifft diese Annahme nicht immer zu. In anderen Fällen konnte der Vorteil der Keimgröße über einen thermisch Aktivierten Prozess, die Subkorn-Koaleszenz beobachtet werden [211–213]. Für die unterschiedlichen Keimbildungsmechanismen wurden dementsprechend verschiedene Modelle erarbeitet, welche auf die jeweiligen zu beobachtenden Mechanismen angepasst waren. Unabhängig von den jeweiligen Bildungsmechanismen, ist die

Existenz von Keimen aber für die Rekristallisation notwendig. Zur korrekten Beschreibung der Rekristallisationskinetik ist es daher unabdingbar, zusätzlich zur Beschreibung des Wachstums der Keime, auch deren Anzahl abschätzen zu können. Mit den bereits vorgestellten Sachverhalten lassen sich darüber einige Schlussfolgerungen ziehen.

In einem Referenzvolumen V_0 ist die Kornanzahl invers proportional zur dritten Potenz der Korngröße D . Die Grenzfläche hingegen ist proportional zur zweiten Potenz der Korngröße. Die Gesamtfläche an Großwinkelkorn Grenzen ergibt sich demzufolge als:

$$A_{HAGB} = \frac{1}{2} \frac{V_0 4\pi D^2}{\frac{1}{6}\pi D^3} = \frac{3V_0}{4D} \quad (2.49)$$

Zusätzlich kann die Fläche A_{HAGB} modifiziert werden, für den Fall, dass die Körner aufgrund der plastischen Deformation von der Kugelform abweichen und mit zunehmender Dehnung einem Ellipsoid ähneln [214]. Im einfachsten Fall der Nukleation, der Nukleation an bereits vorhandenen Großwinkelkorn Grenzen wie von [215] vorgeschlagen, ist die Anzahl der möglichen Keime abhängig von deren Querschnitt $\pi\delta^2$ relativ zur Fläche A_{HAGB} . Für die Keime pro Volumen ergibt sich somit unter Berücksichtigung von Gleichung 2.39:

$$N_0 = \frac{A_{HAGB} f(\varepsilon)}{\pi\delta^2} = \frac{3V_0}{4\pi K^2} \frac{\rho}{D} f(\varepsilon) \quad (2.50)$$

Das Wachstumsverhalten der Keime wird in Folge der Nukleation durch den kontinuierlichen Abbau der Verzerrungsenergie der eingebrachten Versetzungen bestimmt. Die Verzerrungsenergie als Triebkraft kann als Summe der Linienenergien aller Versetzungen interpretiert werden. In Anlehnung an Gleichung 2.11 kann die elastische Linienenergie eines Versetzungsdipols beschrieben werden als:

$$E_{el} = \frac{\mu b^2}{2\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{R}{r_0}\right) \quad (2.51)$$

Als oberes Limit für R kann hierbei die Hälfte des mittleren Versetzungsabstandes $\propto \frac{1}{\sqrt{\rho}}$ gewählt werden und als unteres Limit r_0 für den Versetzungskern der Burgersvektor b . Häufig wird zur Vereinfachung $\ln\left(\frac{R}{r_0}\right)$ als 2π angenommen. Multipliziert mit der Versetzungsdichte ergibt sich somit für die Triebkraft:

$$P_{rex} = E_{el}\rho = \alpha\mu b^2\rho \quad (2.52)$$

wobei α Werte von 0,5 bis 1 annehmen kann.

Neben dem Versuch der analytischen und empirischen Beschreibung der Rekristallisation, treten in der Realität zusätzliche Abhängigkeiten auf, deren Behandlung an dieser Stelle zu viel wäre. Hierzu gehören die verschiedensten Arten der Keimbildung und Nukleation, abhängig von Material und vorliegender Textur, die verschiedenen Wachstumsbedingungen der Keime, ebenfalls abhängig von Textur und den genauen

Nukleationsbedingungen, verschiedene Deformationszustände im Materialinneren und an der Oberfläche oder der Einfluss von Zweitphasen auf Nukleation und Wachstum. Eine gute Übersicht zu diesen Einflussgrößen mit Angaben zu weiterführender Literatur ist in [216] gegeben.

2.3 Ausscheidungen

Unter Ausscheidungen versteht man Partikel einer zur Matrix unterschiedlichen Phase, welche in die Matrix eingebettet sind. Der Name ergibt sich aus dem Entstehungsverhalten dieser Partikel, da diese sich durch lokale Anreicherung bestimmter Elemente innerhalb der Matrix bilden und diese Stoffe somit aus der Matrix ausgeschieden werden. Im Folgenden soll auf die genauen Bedingungen der Bildung der Ausscheidungen eingegangen werden, sowie anhand klassischer Modelle versucht werden, die Kinetik zu beschreiben.

Bei der Bildung von Ausscheidungen wird grundsätzlich zwischen zwei Mechanismen, der klassischen Ausscheidungsbildung über Keimbildung mit anschließendem Keimwachstum und der spinodalen Entmischung, unterschieden, welche in Abbildung 2.25 dargestellt werden. Beide Mechanismen führen letzten Endes zum selben Ergebnis, der Ausbildung einer Zweitphase. Ausschlaggebend darüber, ob eine Keimbildung oder eine Entmischung stattfindet, ist der thermodynamische Ausgangszustand des Systems. Während bei der klassischen Keimbildung ein metastabiles System (stabil, aber nicht im energetischen Minimum) als Ausgangszustand vorliegt, ist das System bei der spinodalen Entmischung instabil (liegt in einem lokalen oder globalen energetischem Maximum). Als Mechanismus ist die Keimbildung von wesentlich größerer technologischer Relevanz als die Entmischung, weshalb diese in den folgenden Kapiteln ausschließlich behandelt wird.

2.3.1 Triebkräfte

Die Triebkraft zur Ausscheidung ist, wie bei den vorhergehenden Kapitel, die Minimierung der Energie des Gesamtsystems. Hierzu ist es notwendig die Energie eines Systems beschreiben zu können. In den aller meisten Fällen wird zu diesem Zweck die Gibbs-Enthalpie G (engl. Gibbs free energy) genutzt. Systeme die sich im Gleichgewicht befinden, sei es global oder lokal, also stabil oder metastabil, weisen hierbei auch immer ein globales oder lokales Minimum in der Gibbs-Enthalpie auf. In anderen Worten führt die Reduktion der Gibbs-Enthalpie hin zu stabileren Systemen. Die Gibbs-Enthalpie ist definiert als:

$$G = H - TS \quad (2.53)$$

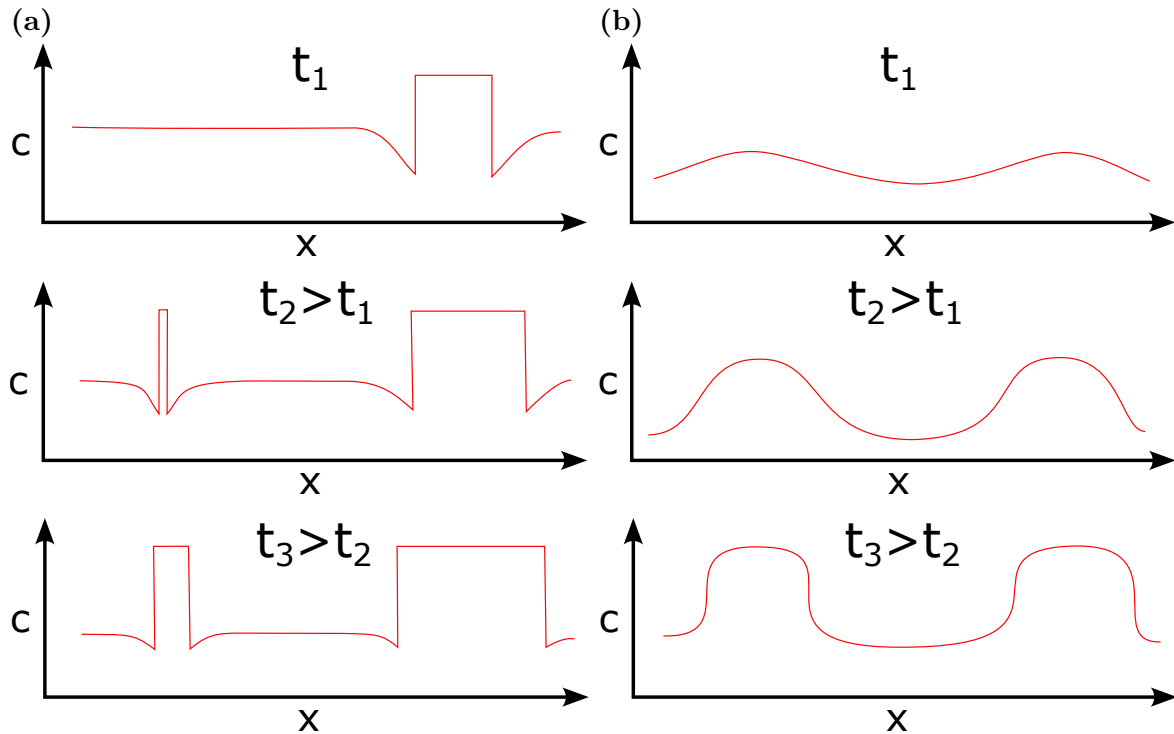


Abb. 2.25: Konzentrationsunterschiede aufgetragen gegen den Ort für verschiedene Zeiten
a) Bildung von Ausscheidungen über Keimbildung und Keimwachstum. Die Konzentration in der Matrix sinkt mit der Zeit während die Bereiche mit konstanter erhöhter Konzentration wachsen
b) Bildung von Ausscheidungen über eine Entmischung. Die örtlichen Konzentrationsunterschiede steigern sich stetig mit der Zeit.

wobei H die Enthalpie und S die Entropie beschreibt. Für Systeme, welche aus mehreren Phasen bestehen, kann die Gibbs-Enthalpie des Systems als Summe der Gibbs-Enthalpie der einzelnen Phasen n , gewichtet mit dem jeweiligen Phasenanteil f_V^i , berechnet werden.

$$G_{sys} = \sum_{i=1}^n f_V^i G^i = \sum_{i=1}^{n-1} f_V^i G^i + \left(1 - \sum_{i=1}^{n-1} f_V^i\right) G^n \quad (2.54)$$

Die Gibbs-Enthalpien der einzelnen Phasen sind abhängig von ihrer jeweiligen Zusammensetzung, was aufgrund der Massebilanz zwangsläufig bedeutet, dass die Zusammensetzung, und somit die Gibbs-Enthalpie der Matrix sowohl von den Zusammensetzungen als auch von den Phasenanteilen der ausgeschiedenen Phasen abhängig ist. Die Minimierung von G_{sys} kann bei einfachen Systemen mit nur einer Ausscheidungsphase und stöchiometrischer Zusammensetzung derselbigen noch analytisch erfolgen, wird mit zunehmender Anzahl der Phasen, berücksichtigten Elementen und an den einzelnen Ausscheidungsphasen beteiligten Elementen aber schnell sehr komplex, sodass Lösungen nur unter Zuhilfenahme von numerisch basierten Optimierungsverfahren gefunden werden können. Grundlage all dieser Ansätze ist die Beschreibung der Gibbs-Enthalpien jeder einzelnen Phase über den compound energy formalism (CEF) [217–220]. Diese setzt sich für gewöhnlich aus drei bis vier Termen zusammen.

$$G^i = G_{ref}^i + G_{id}^i + G_{ex}^i + G_{mag}^i \quad (2.55)$$

G_{ref}^i steht hierbei für die Gibbs-Enthalpie der reinen Referenzphase, beispielsweise γ -Eisen, und G_{mag}^i steht für magnetische Beiträge zur Gibbs-Enthalpie. Im Fall von Mischphasen kommen die zusätzlichen Terme für die Konfigurationsentropie einer idealen Lösung G_{id}^i und die Exzess-Enthalpie G_{ex}^i hinzu. Die Funktionen zur Beschreibung von G_{ref} sind stets in der Form:

$$G(T)_{ref} = a + bT + cT \log(T) + dT^2 + eT^3 + \dots + fT^{-1} + gT^{-2} + \dots \quad (2.56)$$

gegeben. In speziellen Fällen kann $G(T)_{ref}$ auch zusätzlich vom Druck abhängig sein und/oder separat für verschiedene Temperaturintervalle definiert sein. Parameter für a, b, c, \dots sind für die meisten Elemente und ihre verschiedenen Phasen in [221] gegeben und bilden das Rückgrat jeder thermodynamischen Datenbank. Der Beitrag durch G_{mag}^i ist bereits deutlich komplizierter. Abhängig vom Element, gibt es verschiedene Formulierung jeweils für ferro- oder paramagnetische Phasen. Die Grundlagen hierfür werden ebenfalls in [221] beschrieben. Bei Mischphasen muss allerdings die Abhängigkeit der Curie- bzw. Néel-Temperatur von der Zusammensetzung zusätzlich berücksichtigt werden, sowie der Einfluss der Legierungselemente auf den Magnetismus selbst. Einblicke in die Formulierungen sind in [222, 223] zu finden. Die Konfigurationsentropie wird durch eine verallgemeinerte Form der Boltzmann-Planck Gleichung beschrieben. Bei Phasen, welche aus mehr als einem Untergitter (engl. sublattice) bestehen, müssen diese separat behandelt werden, da diese Untergitter untereinander nicht mischbar sind. Als Beispiel hierfür sind die interstitiellen Oktaeder- und Tetraederlücken in einem fcc-Gitter oder die geordneten Phasen des Typs $L1_2$. In diesen Fällen muss das Verhältnis der Größe der Untergitter zueinander berücksichtigt werden.

$$G(T)_{id} = aRT \sum_{i=1}^{n^1} x_i^1 \log(x_i^1) + bRT \sum_{j=1}^{n^2} x_j^2 \log(x_j^2) + \dots \quad (2.57)$$

In Gleichung 2.57 steht $n^{1,2}$ für die Anzahl der verschiedenen Elemente auf den verschiedenen Untergittern und $x_i^{1,2}$ für die Molenbrüche der Elemente in den jeweiligen Untergittern, wobei $x_n^{1,2} = 1 - \sum_{i=1}^{n-1} x_i^{1,2}$. a, b stehen für das relative Verhältnis der Größe der Untergitter zueinander. Im Fall eines fcc-Gitters, bei welchem die Anzahl der Oktaederlücken in einer Elementarzelle, auf welchen sich die Kohlenstoffatome befinden, identisch mit der Anzahl der Atome pro Elementarzelle ist, ergeben sich für a und b somit jeweils 1. In einem bcc-Gitter hingegen kommen auf 2 Atome 6 Oktaederlücken pro Elementarzelle, wodurch sie für $a = 1$ und $b = 3$ ergibt.

Den wichtigste Aspekt jeder thermodynamischen Datenbank bilden die Terme zur Beschreibung der Exzessenthalpie. Mit Hilfe dieser wird die Abweichung der Gibbs-Enthalpie im Vergleich zu einer idealen Lösung beschrieben, ausgelöst dadurch, dass die

Anwesenheit eines jeden Elements die Wechselwirkungen zwischen den anderen Elementen beeinflusst. Je nachdem wie stark und demnach wichtig diese Wechselwirkungen für eine akkurate Beschreibung des Systems sind, wird zwischen Wechselwirkungstermen verschiedener Ordnung unterschieden. Da der Einfluss eines Elements auf die Wechselwirkung zwischen anderen Elementen mit zunehmender Anzahl der Elemente immer schwieriger zu quantifizieren ist, werden häufig maximal ternäre-, in seltenen Fällen auch quaternäre-Wechselwirkungsterme zur Beschreibung genutzt.

$$G_{ex_2} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i x_j \sum_v^{v_{max}} {}^v L_{i,j}(T) (x_i - x_j)^v \quad (2.58)$$

$$G_{ex_3} = \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j=i+1}^{n-1} \sum_{k=j+1}^n x_i x_j x_k (u_i L_i(T) + u_j L_j(T) + u_k L_k(T)) \quad (2.59)$$

mit

$$\begin{aligned} u_i &= x_i + \frac{1 - x_i - x_j - x_k}{3} \\ u_j &= x_j + \frac{1 - x_i - x_j - x_k}{3} \\ u_k &= x_k + \frac{1 - x_i - x_j - x_k}{3} \end{aligned} \quad (2.60)$$

Unter den Termen erster Ordnung G_{ex_1} werden im allgemeinen die $G(T)_{ref}$ Terme verstanden. Die einzelnen Wechselwirkungsterme ${}^v L_{i,j}$, welche die Vorfaktoren für die Redlich-Kister-Polynome bilden, sind ihrerseits wiederum in Form von Gleichung 2.56 gegeben. Da quaternäre Terme selten genutzt werden, existiert für sie keine einheitliche Schreibweise und ihr Aufbau hängt von der Fitfunktion der jeweiligen Autoren ab.

Um thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen durchführen zu können, müssen die für das System benötigten Wechselwirkungsparameter experimentell bestimmt oder über Literatur aufgearbeitet und zu einer Datenbank zusammengestellt werden. Als Einstiegsliteratur zur experimentellen Erhebung kann an dieser Stelle [224] genannt werden. Wichtige Veröffentlichungen hinsichtlich der thermodynamischen Datenbanken mit besonderem Fokus auf das (Nb,Ti)(C,N)-System wurden von [225–229] veröffentlicht.

Da die Minimierung von Gleichung 2.54 rechnerisch sehr aufwendig ist, wird im Falle der Betrachtung einer Kinetik anstelle eines Gleichgewichtszustandes, ein anderer Weg gewählt. Hierfür empfiehlt es sich Gleichung 2.55 umzuschreiben, sodass die Darstellung über die chemischen Potentiale μ , auch als partielle Gibbs-Enthalpie bekannt, erfolgt. Die Gibbs-Enthalpie einer Phase lässt sich als Summe der partielle Gibbs-Enthalpien beschreiben.

$$G^i = \sum_{j=1}^m c_j^i \mu_j^i \quad (2.61)$$

Hierbei steht c_j^i für die Konzentration von Element j in der Phase i . Die Triebkraft ΔG , welche zu der Veränderung des Ist-Zustandes hin zu einem energetisch günstigerem Zustand führt, kann demnach definiert werden als:

$$\Delta G^i = - \sum_{j=1}^m c_j^i (\mu_j^i - \mu_j^0) \quad (2.62)$$

Der Index 0 steht hierbei für die Matrixphase. Phasen mit einer hohen Triebkraft bilden sich im Vergleich zu Phasen mit einer geringen Triebkraft auf diese Weise vermehrt im Laufe der Kinetik und steuern so mehr zur Minimierung von G_{sys} bei. Im Gleichgewichtszustand, welcher als Punkt definiert ist, an dem die chemischen Potentiale μ_j in allen Phasen i bis n identisch sind, beträgt die Triebkraft zur Minimierung von G_{sys} gleich 0. Die dafür benötigten chemischen Potentiale lassen sich als partielle Ableitungen von G^i herleiten:

$$\mu^i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} \quad (2.63)$$

Anzumerken an dieser Stelle ist die Tatsache, dass G_{sys} in Abhängigkeit der voneinander nicht unabhängigen Molenbrüche x_i der jeweiligen Untergitter, wie in den Gleichungen 2.57 bis 2.60 zu sehen, gegeben ist, G in Gleichung 2.63 aber nach der absoluten, von einander unabhängigen Teilchenanzahl N_i differenziert werden muss. Aus diesem Grund muss eine alternative Formulierung für Gleichung 2.63 verwandt werden, welche im Details im Apendix von Veröffentlichung 4.4 gegeben ist. Als partielle Ableitung sind diese Formulierungen genau wie G^i analytische Funktionen und können in Datenbanken hinterlegt werden, was den Rechenaufwand im Vergleich zu einer numerischen Optimierung von G_{sys} erheblich vereinfacht.

2.3.2 Phasengrenzen, Phasengrenzenergie und andere Energiebarrieren

Der Energiegewinn ΔG^i durch die Ausscheidung einer Phase i bedingt eine Abgrenzung dieser neu gebildeten Phase von der Matrix, aus welcher diese ausgeschieden wurde. Genau wie die in Kapitel 2.1.1 beschriebene Energie einer Korngrenze, leistet diese Phasengrenze, auch Interphase genannt, einen energetischen Beitrag zur gesamten Energie des Systems. Ähnlich zu den Korngrenzen, gibt es zahlreiche Parameter, welche die Energie dieser Grenzfläche beeinflussen. Hierzu zählen die Zusammensetzung der aneinander grenzenden Phasen und der Verlauf der Zusammensetzung des Übergangs dazwischen, ihre jeweilige Gitterstruktur und Orientierung. Weitere Parameter, welche die Energie der Grenzfläche indirekt beeinflussen sind die Kohärenz und Spannungen an der Grenzfläche und/oder im umgebenden Volumen.

Da die Energie der Interphase genau wie die Korngrenzenergie ein Maß für die Ordnung des Übergangs zwischen zwei voneinander unterschiedlichen kristallografischen Bereichen ist, ist zu erwarten, dass diese mit zunehmender Unordnung steigt, da sich die Bindungsverhältnisse lokal abrupt ändern. Aufgrund dieser Annahmen lassen sich bereits einige Schlüsse ziehen:

- Die Energie der Interphase steigt mit zunehmendem Konzentrationsgradienten.
- Die Energie der Interphase steigt mit zunehmenden Unterschieden der Gitterparameter.
- Die Energie der Interphase steigt mit zunehmender Missorientierung (Sonderfälle beachten)
- Die Energie der Interphase steigt mit zunehmenden Unterschieden in den elastischen Konstanten beider Phasen

Bei den zuvor genannten Punkten ist zu beachten, dass diese nicht pauschalisiert werden können, da viel dieser Eigenschaften anisotrop sind und von einander abhängig sind. Um das Verständnis zu erleichtern, soll im Folgenden zwischen den Grenzflächenenergie an sich, welche aus den chemischen Bindungen an der Grenzfläche resultiert, und der Verzerrungsenergie unterschieden werden. Die Verzerrungsenergie kann an der Grenzfläche oder im Volumen vorliegt. Im ersten Fall ist sie auf die Güte der Anbindung der Gittertypen von Matrix und Ausscheidungen zurückzuführen, im zweiten Fall auf Unterschiede im spezifischen Volumen von in Lösung vorliegenden oder ausgeschiedenen Stoffen.

Die Ausscheidung von Atomen der Sorte B in eine Phase β aus einer Matrix aus vorwiegend A-Atomen, führt dazu, dass die vorliegenden Bindungen, der in Lösung vorliegenden Atome der β -Phase, aufgebrochen werden müssen und die Atome der β -Phase im Folgenden untereinander Bindungen eingehen müssen. Dies geschieht, da die B-B Bindungen stabiler sind und durch ihre Zunahme G_{sys} reduziert werden kann. Dies geht an der Grenzfläche aber immer mit der Bildung von A-B Bindungen einher. Diese sind zwar energetisch ungünstig, sind in der Summe aber weniger als für den Fall dass B vollständig in Lösung bleiben sollte. Die im Vergleich zum optimalen Zustand, ausschließlich A-A und B-B Bindungen, aufzubringende Energie dieser A-B Bindungen, charakterisiert die Energie der Interphase. Auf ähnliche Gedanken begründete [230] sein Model zur Berechnung der Grenzflächenenergie, dargestellt in Abbildung 2.26.

Um die Grenzflächenenergie F aus Abbildung 2.26 bestimmen zu können, müssen die zur Realisierung der rechten Seite aufzubrechenden und zu bildenden Bindungen aufsummiert werden. Hieraus ergibt sich:

$$\gamma = \frac{F}{2A_{A-B}} = nz(2\epsilon_{A-B} - \epsilon_{A-A} - \epsilon_{B-B}) = nz\epsilon^* \quad (2.64)$$

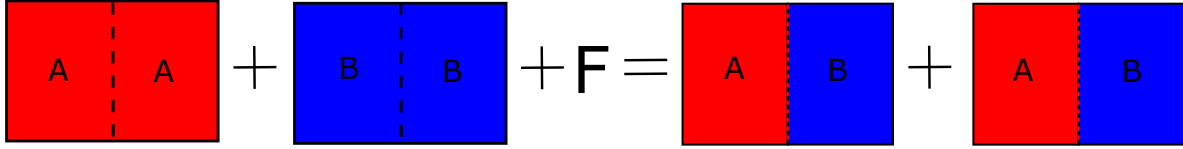


Abb. 2.26: Gedankenexperiment zur Bestimmung der Grenzflächenenergie, adaptiert von [230]

Hierbei steht A_{A-B} für die Größe der Grenzfläche A-B, n ist die atomare Dichte an der Grenzfläche, z die Koordinationszahl der Grenzfläche und ϵ steht für die verschiedenen Bindungsenergien. Die Bindungsenergien können gemäß dem Ansatz von [231] aus der Änderung der Lösungsenthalpie bestimmt werden, bei der Grenzfallbetrachtung, dass der Phasenanteil der Ausscheidungsphase gegen 0 geht. Dies entspricht der Änderung der Energie des Systems beim Aufbrechen und Bilden der minimal notwendigen Bindungen für die Ausbildung der Grenzfläche.

$$\gamma = C \lim_{f_V^i \rightarrow 0} \left(\frac{\partial H_0}{\partial f_V^i} \right) \quad (2.65)$$

C steht hierbei für eine Konstante, in welche die an der Grenzfläche aufzubrechenden und zu bildenden Bindungen eingehen. Aufgrund dieser Ansatz wird diese Vorgehensweise zur Bestimmung der Grenzflächenenergie auch als nearest neighbor broken bond (NNBB)-Model bezeichnet. Die Anzahl der für C zu berücksichtigenden Bindungen hängt von der Kristallstruktur und der Orientierung beider Phasen zueinander ab. Eine genaue Herleitung für C unter Berücksichtigung der Orientierung und der Gitterstruktur und auch der Reichweite der Wechselwirkungen ist in [232] zu finden. Anhand dieser Analyse ist bereits ersichtlich, dass die Anisotropie von kohärenten fcc oder bcc Ausscheidungen in einer fcc-Matrix in etwa 18% beträgt (18,4% für fcc, 17,6 % für bcc). Zusätzlich ist γ natürlich abhängig von H_0 und somit abhängig von der Zusammensetzung der Matrix und der Ausscheidungsphase. Eine detaillierte Erklärung zur Bestimmung von $\left(\frac{\partial H_0}{\partial f_V^i} \right)$ ist in Kapitel 4.4 zu finden.

Dennoch ergeben sich mit dieser Methode häufig zu große Werte für γ . Dies geht auf die Tatsache zurück, dass bei der Bestimmung von C von einer planaren Grenzfläche ausgegangen wird. Die Ausscheidungen sind insbesondere bei der Nukleation aber in einem Größenbereich von etwa einem Nanometer oder weniger, weshalb der Einfluss der extremen Krümmung der Oberfläche auf die Nachbarschaften und deren Bindungsverhältnisse berücksichtigt werden muss, wie durch die Gibbs-Thomson Gleichung beschrieben. Eine Adaption von Gleichung 2.65 an diese Tatsache ist in [233] gegeben. Weitere Anpassungen des Modells beinhalten die Änderung der scharfen Grenzfläche um eine diffuse Grenzfläche, bei welcher sich die Konzentration nicht schlagartig sondern kontinuierlich ändert. Diese Modifikation ist der Tatsache geschuldet, dass die berechneten Grenzflächenenergien nicht zu den gemessenen Vergrößerungsraten von γ -Ausscheidungen in NiAl passen [234] und wurde von [235] im NNBB-Model berücksich-

tigt. Je nach Ausscheidungstyp können zusätzliche Einflussparameter mit einbezogen werden. Während das NNBB-Modell hinsichtlich der Anisotropie der Grenzflächenenergie gute Ergebnisse für metallische Bindungen liefert, müssen bei Ausscheidungen mit ionischem Bindungsanteil weitere Parameter berücksichtigt werden. So würde eine 111-Oberfläche nicht Ladungsneutral sein, eine 100-Oberfläche hingegen schon. Diese Tatsache verschiebt das Minimum der Grenzflächenenergie im Vergleich zum NNBB-Modell hin zur 100-Oberfläche. Die Ladungsneutralität der Oberfläche hängt wiederum von der Zusammensetzung der Ausscheidung ab.

Zusätzlich zur Grenzflächenenergie spielt die Verzerrung des Gitters um die Ausscheidung herum und die damit einhergehende Verzerrungsenergie eine Rolle. Die Dehnung des Gitters an der Grenzfläche kann verschiedene Ursachen haben. Da Matrix und Ausscheidung bis auf wenige Ausnahmen (γ' -Ausscheidungen in der γ -Matrix von Nickelbasislegierungen) unterschiedliche Gitterparameter haben, kommt es an der Grenzfläche zu einem Missfit, einer Dehnung des Gitters, beim Übergang der Matrix in die Ausscheidungsphase. Diese Dehnung kann durch den Einbau von Versetzungen oder durch eine Orientierungsbeziehung (OR) zwischen Matrix und Ausscheidung reduziert werden. Es gibt allerdings auch Fälle, in denen die Gitterparameter oder sogar die Gitterstruktur der beiden Phasen unterschiedlich sind, sodass kein klarer Übergang von einer zur anderen Phase möglich ist und sich somit eine mehr oder minder diffuse Interphase mit ungeordneter Struktur, ähnlich der einer HAGB, ausbildet. Exemplarisch sind einige dieser Beispiele schematisch in Abbildung 2.27 zu sehen. Zusätzlich zu der Dehnung an der Grenzfläche kann auch eine Kompression der Matrix in Richtung der Normalen zur Oberfläche der Ausscheidung erfolgen. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass die Ausscheidungsphase häufig ein höheres spezifisches Volumen hat im Vergleich zum Volumen, welches ihre Komponenten in Lösung in der Matrix einnehmen würden. In beiden Fällen hängt die Verzerrungsenergie aber nicht ausschließlich von der Verzerrung selbst ab, sondern auch von der Steifigkeit der Matrix und Ausscheidung in die jeweiligen Richtungen, in welche die Dehnung aufgebracht wird.

Um das energetische Minimum der Grenzfläche zu erreichen, wird in der Regel der best mögliche Kompromiss zwischen den einzelnen Einflussparametern angestrebt und zusätzliche Freiheitsgrade, wie die Form der Ausscheidung, mit einbezogen. Ein gutes Beispiel zur Illustration sind Titanitrid-Ausscheidungen in γ -Eisen. Die Form der TiN ist ausschließlich kubisch, was auf Grenzflächen mit 100-Orientierung hinweist, da sie die einzigen Netzebenen sind, welche einen 90° Winkel bilden. Bezüglich des NNBB-Modells bedeutet dies folglich, dass die vorgefundenen Oberflächen nicht die energetisch günstigsten 111-Ebenen sind. [237] unterstrich unterdessen den Einfluss der Ladungsneutralität auf die Grenzflächenenergie von Phasen mit partiell ionischen Bindungen am Beispiel von TiN, was die beobachtete kubische Form erklären könnte. Sprich, eine Ladung der Grenzfläche, welche für alle Ebenen außer der 100-Ebenen auftreten wür-

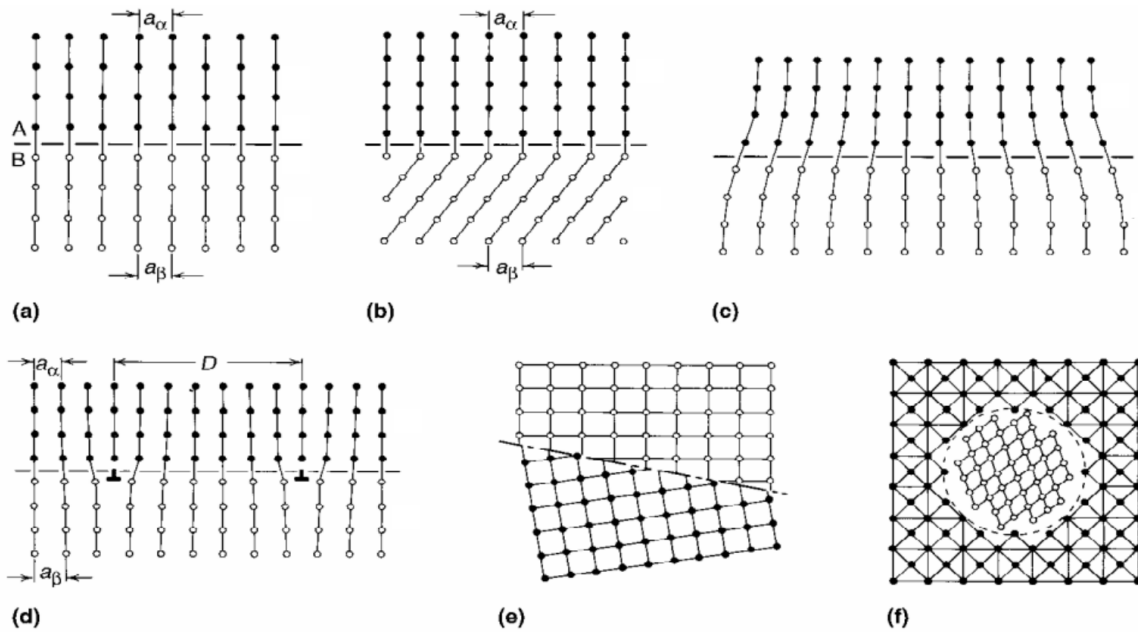


Abb. 2.27: Beispiele für verschiedene Interphasen zwischen den Phasen A und B mit den Gitterparameter a_α und a_β , adaptiert von [236].

- kohärente Interphase mit identischen Gitterparametern und keiner Missorientierung
- kohärente Interphase mit unterschiedlichen Gitterparametern, aber ohne Missfit aufgrund ausgleichender Missorientierung
- teil- bzw. semikohärente Interphase mit Missfit-Dehnungen an der Grenzfläche aufgrund unterschiedlicher Gitterparameter
- teil- oder semikohärente Interphase mit Versetzung entlang der Grenzfläche zur Reduktion der Missfit-Dehnungen
- inkohärente Interphase aufgrund unterschiedlicher Gitterparameter und Orientierung bei gleicher Gitterstruktur
- inkohärente Interphase aufgrund unterschiedlicher Gitterstruktur

de, ist energetisch ungünstiger, als die bzgl. Bindungsanzahl günstigeren 111-Ebenen. Zusätzlich spielen die sich ausbildenden Spannungen an den Grenzflächen eine große Rolle. Aufgrund der unterschiedlichen Gitterparameter von Matrix und Ausscheidungsphase, kann es in die verschiedenen kristallografischen Richtungen zu Verzerrungen der Gitter an der Grenzfläche kommen. Die Energie, die mit diesen Verzerrungen einhergeht, hängt einerseits von den aufgetragenen Dehnungen selbst ab, andererseits von dem Unterschied der elastischen Eigenschaften der beiden Phasen. Diese sind in den meisten Fällen anisotrop, wodurch auch hierdurch eine Richtungsabhängigkeit entsteht. Die energetisch günstigste Orientierungsbeziehung ergibt sich also, indem das Minimum der Summen der Produkte von Misfit-Dehnung und Steifigkeit gefunden wird, wie in Gleichung 2.66 beschrieben. Hierbei ist C_{ijkl} die Steifigkeit, ε_{ij} und ε_{kl} die Verzerrungen und a_n ein Gewichtungsfaktor, welcher die relative Größe der ausgebildeten Flächen n berücksichtigt. [238] zeigte anhand von Phasenfeldsimulationen, wie sich die Wechselwirkung der Anisotropie von Grenzflächenenergie und Verzerrungsenergie, auf die Form von Ausscheidungen auswirken kann. Seine Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Form deutlich von der Ausprägung der Anisotropie der Verzerrungsenergie domi-

niert wird und sich im Fall von Anisotropiefaktoren $A_Z < 1$ kubische Formen, und im Fall von $A_Z \geq 1$ sphärische Formen ausbilden.

$$\min \left(\sum_{n=1}^{n_{max}} a_n C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \right) \quad (2.66)$$

Im Fall von teilkohärenten Grenzflächen kann diese Energie um die Energie der eingebrachten Versetzungen reduziert werden. Hierzu muss die Anzahl der Versetzungen abgeschätzt werden. Im Fall von Stufenversetzungen kann dies einfach über das Verhältnis von Burgersvektor zu Dehnung geschehen. Hieraus ergibt sich der zur Kompensation des Verzerrungsfeldes notwendige Gleichgewichtsabstand der Versetzungen, mithilfe dessen und der Größe der Grenzfläche die Versetzungsanzahl abgeschätzt werden kann. Über die Anzahl und die Energie pro Versetzung (siehe Gleichung 2.52) kann die gesamte Energiereduktion abgeschätzt werden. Diese ist in der Regel sehr klein und reduziert nur die spezifische Grenzflächenspannung. Die Grenzflächenspannung spielt auch bei den Titanitriden eine große Rolle. [239] fand gleich mehrere Orientierungsbeziehungen, für welche er den Misfit berechnete. Seiner Berechnung nach hat die vorgefundene OR:

$$(100)_{TiN} // (1\bar{1}1)_{\gamma-Fe}, [0\bar{1}1]_{TiN} // [\bar{1}12]_{\gamma-Fe} \quad (2.67)$$

den absolut geringsten Misfit. Diese OR vereint alle energieminimierenden Maßnahmen, da sie für die Matrix die energetisch günstigste (111)-Fläche als Grenzfläche vorsieht, für die TiN-Ausscheidung die, unter Berücksichtigung ionischer Bindungen, günstige (100)-Grenzfläche vorsieht, und gleichzeitig die Verzerrung entlang der Grenzflächen minimiert. Zusätzlich zur minimalen Verzerrung sind auch die Steifigkeiten in der (100)-Ebene am geringsten, im Vergleich zu den relativ hohen Steifigkeiten von fcc-Kristallen in [111]-Richtung, was die Verzerrungsenergie zusätzlich reduziert. Nichts desto trotz sind auch andere Orientierungsbeziehung vorzufinden. Aufgrund des hohen Messaufwands kann nicht mit abschließender Sicherheit festgestellt werden, ob diese eine statistische Relevanz haben. Sie alle haben gemein, dass die (100)-Fläche der TiN in der OR keine Rolle zu spielen scheint, trotz ihrer kubischen Form. Folglich müssen die Grenzflächen facetiert sein oder über zusätzliche Mechanismen zur Kompensation, wie Versetzungen oder Verzerrungsfelder, verfügen.

In den allermeisten Fällen, haben die Ausscheidungen Gitterparameter welche von denen der Matrixphase abweichen, weshalb es in einem 3-dimensionalen Raum keine Kohärenz in allen 3 Dimensionen geben kann. Aus diesem Grund werden die energetisch günstigeren kohärenten Grenzflächen gegenüber den teil- oder inkohärenten Grenzflächen bevorzugt. Eine Maximierung der kohärenten und Minimierung der semi- bzw. teilkohärenten Grenzflächen kann nur über eine nicht sphärische Form der Ausscheidung realisiert werden. Je nachdem wie groß die Inkohärenz ist und in wie vielen Dimensio-

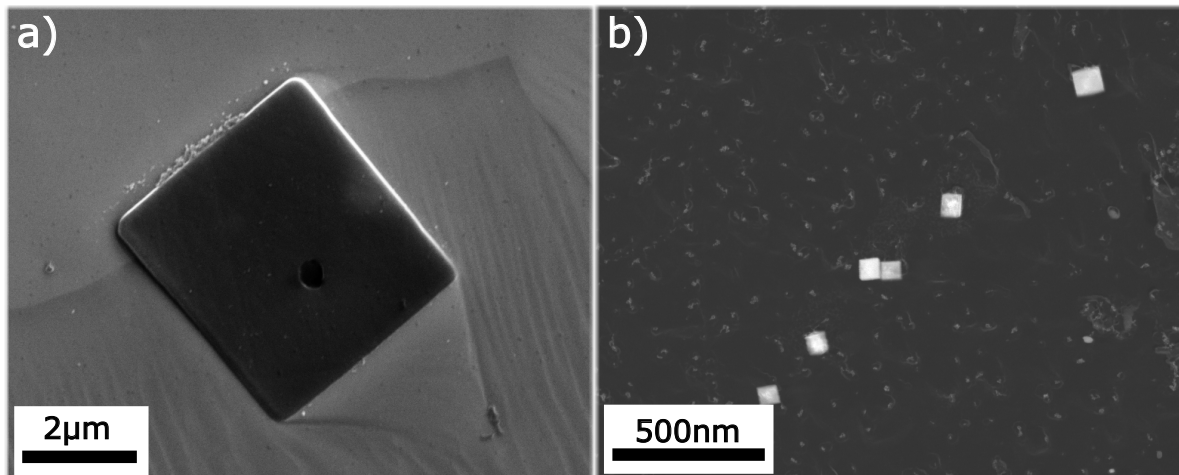


Abb. 2.28: a) REM SE-Aufnahme einer primären Titannitrid-Ausscheidung, ausgeschieden aus der Schmelze
 b) TEM BF-Aufnahme von sekundären Titannitriden, ausgeschieden aus der austenitischen Phase

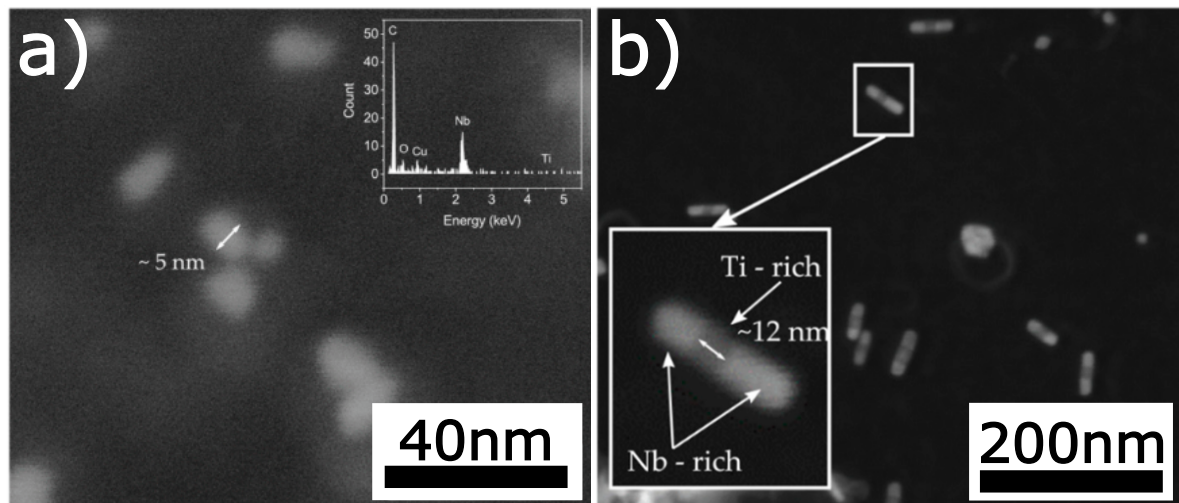


Abb. 2.29: TEM-Bilder von Niob reichen, dehnungsinduzierten Ausscheidungen, adaptiert von [241]
 a) DF-STEM Aufnahme von globularen Niob-Ausscheidung
 b) HADDF-STEM Aufnahme von niobreichen, sphärischen Ausscheidungen, aufgewachsen als Halbkugeln auf kubischen Titannitriden

nen diese vorliegt, bilden sich Ausscheidungen mit einem erhöhten Aspektverhältnis, z. Bsp. entweder dünne Scheiben oder nadelförmige Ausscheidungen aus. Teilweise können teilkohärente Grenzflächen in Gänze vermieden werden, wenn sowohl die Form als auch die Missorientierung der Ausscheidung dies zulassen. Dies könnte ein möglicher Grund für die kubische Form der TiN sein, wie sie in Abbildung 2.28 zu sehen ist. Allerdings können die Partikel auch inkohärent sein. Zu dieser Schlussfolgerung kam [240], da an der Grenzfläche kein Beugungskontrast im TEM auftrat.

Im Kontrast zu TiN, bilden Ausscheidungen, welche reich an Niob sind, eine eher sphärische Form aus, wie aus Abbildung 2.29 ersichtlich wird. Diese kann nicht durch die zuvor genannten Argumente erklärt werden, weshalb weitere Aspekte der Bildung von Ausscheidungen berücksichtigt werden müssen.

Hierzu gehört die Tatsache, dass nicht nur jede Ausscheidung für sich den günstigsten Zustand anstrebt, sondern auch das gesamte System. Hierbei kann eine günstige Form ein Hindernis darstellen, wenn es um ein möglichst schnelles Erreichen des energetischen Minimums des Systems geht. Wenn sich die Energie des gesamten Systems in der Nähe des Gleichgewichts befindet, die Triebkräfte also gering sind, ist es von Nutzen, den weiteren Energiegewinn zu optimieren, in dem die Ausscheidungen energetisch günstige Oberflächen ausbilden. Zustände, welche weit vom Gleichgewicht entfernt sind, können die Energie wesentlich schneller reduzieren, in dem die Form der Ausscheidung angepasst wird. Der resultierende Endzustand ist in diesem Fall zwar nicht das absolute Minimum, kann dadurch aber wesentlich schneller erreicht werden und bildet somit einen Kompromiss zwischen den beiden Fällen. Sphärische Ausscheidungen haben demnach zwar nicht die günstigste spezifische Oberflächenenergie, über ihre Form aber das beste Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. Das Volumen, und dessen möglichst schneller Zuwachs, stehen hierbei im Vordergrund, da es das ausgeschiedene Volumen ist, welches die Gibbs-Energie des Systems reduziert und die Oberflächenenergie diesen Vorgang nur optimiert. Auch hinsichtlich der Wachstumskinetik hat die sphärische Form einige Vorteile. Sie erlaubt es Diffusionsströme aus allen Richtungen zu nutzen um das Wachstum zu maximieren, wohingegen kubische Partikel ein wesentlich kleineres Volumen in ihrer Umgebung als Einzugsgebiet nutzen können oder zusätzlich auf Oberflächendiffusion an der Interphase angewiesen sind, wie von [242] gezeigt. Die Anisotropie des zum Wachstum beitragenden Diffusionsstroms kann an Korngrenzausscheidungen verdeutlicht werden, welche durch die erhöhte Diffusion innerhalb der Korngrenze zu einer Stäbchen- oder Plattenform neigen können, wie in Abbildung 2.29 b) oder in [243] gezeigt wird. Die durch diffusionsdominiert bedingte Form von neu nukleierten Ausscheidungen konnte auch von [244] gezeigt werden, ebenso wie die kubische Form von bereits vorhandenen Titanitriden, welche sich bei hohen Temperatur über Migration der Interphasen gebildet hatten. Berücksichtigt man zusätzlich die unterschiedlichen chemischen Potentiale und Diffusionsgeschwindigkeiten von Niob und Titan oder die Tatsache, dass eine Ausscheidung als Keim für epitaktisches Wachstum dienen kann, können auch die komplexen "Core-Shell"- Konfigurationen, mit einem titanreichen Kern und einer niobreichen Hülle, wie von [245–247] beschrieben, erklärt werden.

2.3.3 Diffusion

Um eine korrekte Beschreibung des Einflusses von Ausscheidungen auf das Kornwachstumsverhalten zu gewährleisten, muss ihre Bildung, ihr Wachstum und ihr Auflösungsverhalten akkurat beschrieben werden können. Zum diesem Zweck ist es unumgänglich, die Diffusion, der an der Ausscheidung beteiligten Elemente, zu erfassen und physikalisch darstellen zu können. Während in der Realität, je nach Sachverhalt, zwischen den verschiedenen Arten der Diffusion zu unterscheiden ist, als Beispiel sei die chemi-

sche Diffusion genannt, ist es abhängig von Herangehensweise bzgl. der Beschreibung der Ausscheidungen, unmöglich diese akkurat widerzuspiegeln. Die chemische Diffusion, angetrieben durch die Differenz in chemischen Potentialen, oder die von normale Diffusion, ursprünglich von [248] beschrieben, sind von der lateralen Verteilung der diffundierenden Elemente abhängig und können sich demnach lokal stark unterscheiden. Ohne die Informationen müssen in der Beschreibung der Diffusion Annahmen zur Umgehung dieses Problems getroffen werden. Häufig wird von einer homogenen Verteilung ausgegangen, sodass hinsichtlich der Diffusion weder lokal noch nach Richtung unterschieden werden muss. In der Realität trifft dies am ehesten auf die Selbst- bzw. Tracerdiffusion zu. Der zur Beschreibung von Nukleation und Wachstum nötige Parameter ist hierbei der Diffusionskoeffizient D , welche die Proportionalität zwischen der Teilchenstromdichte und dem Konzentrationsgradienten angibt. In Festkörpern kann dieser allgemein in Form einer Arrhenius-Gleichung (siehe Gleichung 2.68) angegeben werden, wobei Q die zu überwindende Energiebarriere für einen Gittersprung beschreibt und D_0 für die Grundfrequenz der Sprungversuche steht. RT beschreibt die thermische Energie des Systems.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2.68)$$

In Multikomponentensystemen mit mehreren Phasen sind sowohl die Grundfrequenz D_0 als auch die Energiebarriere Q für die einzelnen Komponenten abhängig von der eigenen Konzentration und der Zusammensetzung der jeweiligen Phase. Dies folgt aus der Tatsache, dass verschiedene Phasen über unterschiedliche Bindungsenergien unter den einzelnen Atomen verfügen, welche wiederum Einfluss auf D_0 und Q haben. Diese Abhängigkeit wird in Diffusionsdatenbanken beschrieben. Einfachheitshalber und aus Gründen der Übersichtlichkeit wird hierzu Gleichung 2.68 in folgende Form überführt:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) = \exp\left(\frac{RT \ln(D_0)}{RT}\right) \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-Q + RT \ln(D_0)}{RT}\right) \quad (2.69)$$

Der Term $-Q + RT \ln(D_0)$ kann nun analog zu den Gleichungen 2.56 - 2.60 über ein Redlich-Kister Polynom beschrieben werden:

$$\Phi_k = \sum_i x_i \Phi_k^i + \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j \left[\sum_v^{v_{max}} {}^v L_{i,j}(T) (x_i - x_j)^v \right] \quad (2.70)$$

Die Größen x_i , v und $L_{i,j}$ sind hierbei analog zu Kapitel 2.3.1 definiert. Φ_k^i steht für den Anteil der idealen Lösung von $-Q + RT \ln(D_0)$ von Komponente k , gelöst in Komponente i , die restliche Summe steht für den Einfluss der Wechselwirkung, also den Excessanteil von $-Q + RT \ln(D_0)$. Ausführlichere Erläuterungen können in [249–255] nachgelesen werden.

Die so berechneten Diffusionskoeffizienten für die Bulkdifusion können anschließend für Sonderfälle modifiziert werden. Hierzu zählen zum Beispiel die Diffusion entlang von Versetzungslinien oder die Korngrenzdifusion. Beide Fälle wurden von [256] anhand vorliegender Literatur untersucht und quantifiziert. Grundlegend kann ein Unterschied zwischen interstitiellen und substitutionellen Atomen festgestellt werden, dennoch scheinen die zugrunde liegenden Effekte abhängig von Versetzungsstruktur, Umformgrad oder Art der Korngrenze so komplex zu sein, sodass die Daten über mehrere Größenordnungen streuen. Somit kann eine Beschleunigung der Diffusion über die genannten Effekte übereinstimmend bestätigt werden, inwiefern diese Daten aber zur Verbesserung von Simulationsergebnissen beitragen können, ist nicht abschließend geklärt.

2.3.4 Nukleations- Wachstums- und Auflösungsverhalten

In statistischen Simulationen ist der weit verbreitetste Ansatz zur Beschreibung der Keimbildung die klassische Nukleationstheorie, CNT, deren Ergebnis eine Anzahl an Nukleation-Events bzgl. eines Referentvolumens innerhalb eines Zeitintervalls ist. Die Keimbildungsrate \dot{N} kann generell beschrieben werden als:

$$\dot{N} = NZ\beta \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \quad (2.71)$$

Dabei steht N für die Anzahl an möglichen Keimbildungsstellen im Referenzvolumen, Z für den Zeldovichfaktor, β für die atomare Anlagerungsrate und ΔG für die Triebkraft zur Keimbildung.

Für eine Abschätzung von N muss zunächst zwischen homogener und heterogener Keimbildung unterschieden werden. Während bei ersterer theoretisch jedes Atom eine Möglichkeit zur Keimbildung liefert ($N = N_A \text{mol}^{-1}$), müssen heterogene Keimbildungsstellen je nach Art abgeschätzt werden. Dies können zum Beispiel Versetzungen sein, aber auch andere Ausscheidungen oder Korngrenzen. An diesen Stellen findet die Keimbildung vorrangig statt, da sie im Gegensatz zur homogenen Keimbildung energetisch begünstigt sind. So würde die Nukleation an einer Versetzung die Linienenergie der Versetzung auf einer Länge, welche der kritischen Keimgröße entspricht, ersetzen. Bei vorhandenen Ausscheidungen und Korngrenzen ist die Nukleation durch die bereits vorhandene Grenzfläche begünstigt, die durch die Keimbildung weiter reduziert werden kann, indem die ursprüngliche Grenzfläche lokal durch eine günstigere ersetzt wird [257]. In Zweiphasengebieten, wie es häufig bei der thermomechanischen Behandlung von Stählen der Fall ist, oder während der Rekristallisation, können zusätzlich die Phasengrenzen oder Subkorngrenzen als Nukleationszentren berücksichtigt werden [258]. In technischen Werkstoffen ist dabei davon auszugehen, dass die Versetzungsdichte, und die damit eingehenden Keimbildungsstellen, allen anderen Möglichkeiten der Nukleation quantitativ um Größenordnungen überlegen ist. Deshalb werden häufig aus-

schließlich Versetzungen, auch weil ihre Anzahl gegenüber Nukleationspunkten an Korngrenzen besser abzuschätzen bzw. zu berechnen ist, als mögliche heterogene Keimstellen angesehen. Gängige Abschätzungen wie $N_0^{disl} \propto 0.5\rho^{\frac{3}{2}}$ [259–261], $N_0^{disl} \propto \rho \left(\frac{N_A}{V_M}\right)^{\frac{1}{3}}$ [262] oder $N_0^{disl} \propto \frac{\rho}{b}$ [263, 264] unterscheiden sich bei einer Versetzungsdichte von $\rho = 10^{11} \frac{1}{m^2}$ bereits um einen Faktor 10^4 .

Der Zeldovichfaktor Z , eingeführt von [265] kann als eine Wahrscheinlichkeit aufgefasst werden, die berücksichtigt, dass Keime trotz Erreichen der kritischen Größe r_c , aufgrund Fluktuationen auch wieder zerfallen können. Ausschlaggebend hierfür ist die Form der zur Keimbildung zu überwindenden Energiebarriere an der Stelle r_c . Eine flache Kurve resultiert in nur kleinen Änderungen der freien Energie bei einer Veränderung von r , wohingegen bei einer schmalen, steilen Kurve, eine kleine Änderung von r zu einer großen Änderung der freien Energie führt. Der Unterschied dieser Änderungen kann in einem Fall dazu führen, dass der Keim trotz großer Änderung im Radius noch relativ nah an der Energiebarriere ist, oder sich von dieser sehr weit entfernt. Je nach Literatur ist der Zeldovichfaktor leicht unterschiedlich definiert, und ist auch davon abhängig ob es sich um homogene oder heterogene Keimbildung handelt [266–268], allen gemein ist die Proportionalität zum Gradienten von ΔG_{r_c} .

$$Z = \sqrt{-\frac{1}{2\pi k_b T} \frac{\partial^2 \Delta G_n}{\partial n^2}}, \text{ für } n = n_C \quad (2.72)$$

Hierbei beschreibt n bzw. n_C die Anzahl an Monomereinheiten im Keim. Diese Darstellung ist üblich, da ΔG in der Einheit $\frac{J}{mol}$ vorliegt.

Die atomare Anlagerungsrate β bringt zusätzlich zu den rein statischen Beiträgen von N und Z die Kinetik mit ins Spiel. Im ersten Schritt werden hierzu die möglichen Anlagerungspunkte für neue Atome auf der Oberfläche der Keime mit kritischer Größe abgeschätzt, also die Stellen, die für zum Wachstum des Keims notwendig sind. Hierzu wird die Oberfläche des Keims zum Quadrat der Gitterkonstanten ins Verhältnis gesetzt. Ein zweiter Term ist zusätzlich für die Kinetik verantwortlich, in dem über den Diffusionskoeffizienten der Komponenten in der Matrix D_M^i , normiert auf die Oberfläche a^2 , die zur Besetzung der Plätze notwendige Zeit berechnet wird, um die Konzentrationsdifferenz der Konzentrationen c^i auszugleichen. Für den Kinetik Term gibt es mehrere leicht unterschiedliche Definitionen, je nachdem ob es sich um eine ein komponentige oder mehr komponentige Ausscheidung handelt [48, 268, 269].

$$\beta = \frac{4\pi r_C^2}{a^4} \left[\sum_{i=1}^n \frac{(c^i - c_M^i)^2}{c_M^i D_M^i} \right]^{-1} \quad (2.73)$$

Die zu überwindende Energiebarriere zur Nukleation ΔG ist der kritischste Punkt. Abhängig von homogener oder heterogener Nukleation, Form der Ausscheidung, Oberflächenenergie, Grenzflächenspannungen aufgrund von Kohärenz, Teilkohärenz oder Inkohärenz können oder müssen mehrere Terme berücksichtigt werden. Während sie phänomenologisch gut zu beschreiben sind, stößt man bzgl. der vielen unbekanntenen Parameter schnell an Grenzen. So sind beispielsweise die elastischen Konstanten, welche in die Berechnung der Linienenergie der Versetzung oder die Missfitstrain-Energie eingehen häufig nur unzureichend bekannt. Auch ist zu berücksichtigen, dass bestimmte energetische Terme nur für bestimmte N_0 eine Rolle spielen und das deshalb bei Nukleation an Korngrenzen die Linienenergie einer Versetzung energetisch nicht mit einbezogen werden darf. Dennoch wird häufig vom einfachsten Fall, der homogenen Nukleation, nur unter Berücksichtigung der thermodynamischen Triebkraft und der Oberflächenenergie ausgegangen [270, 271]. Zum Teil werden aber auch weitere Terme bei der Nukleationsbarriere berücksichtigt, welche sich aber nicht auf die Berechnung der kritische Keimgröße auswirken, da es hierzu keine analytischen Lösungen gibt [48, 272]. Eine vollständige Beschreibung der Triebkraft ist gegeben mit:

$$\Delta G = \Delta G_{chem} + \Delta G_{int} + \Delta G_{het} + \Delta G_{vols} + \Delta G_{inters} \quad (2.74)$$

wobei die einzelnen Terme wie folgt definiert sind:

- $\Delta G_{chem} = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G^i$, siehe Gleichung 2.62
- $\Delta G_{int} = 4\pi r^2 \gamma$, siehe Gleichung 2.65
- - $\Delta G_{het} = 0$, bei homogener Keimbildung
 - $\Delta G_{het} = -\frac{1}{2}\mu b^2 r$, bei Nukleation an Versetzungen [257, 261]
 - $\Delta G_{het} = -\pi r^2 \gamma_{GB}$, bei Nukleation an einer Korngrenzfläche [257]
 - $\Delta G_{het} = -\frac{3}{2}\pi r^2 \gamma_{GB}$, bei Nukleation an einer Korngrenzlinie [257]
 - $\Delta G_{het} = -6\arctan(\sqrt{2})r^2 \gamma_{GB}$, bei Nukleation an einem Quadrupelpunkt [257]
 - $\Delta G_{het} = \pi r^2 \gamma_{second-Phase}$, bei Nukleation an einer zweiten Phase [257]
- $\Delta G_{vols} = \frac{3}{N}\varepsilon^2 E^i$, als volumetric strain energy [273]
- $\Delta G_{inters} = \frac{3}{N} \frac{(1-2v_i)(1+v_M)}{2E_M} \left(\frac{2\sigma}{R}\right)^2$, als interface strain energy [273]

Hierbei ist $N = (1 + v_M)\tilde{E} + 2(1 - 2v_i)$, $\tilde{E} = \frac{E_i}{E_M}$ mit v als Poissonzahl, E als E-Modul, ε als Misfit-Dehnung, σ als Grenzflächenspannung und den Indizes i für die Ausscheidungsphase und M für die Matrix. Die Dehnungskomponenten werden je nach Ansatz entweder über temperaturabhängig bekannte Gitterkonstanten oder die Molvolumina berechnet. Die Berechnung über die Gitterkonstanten bietet den Vorteil, dass eventuelle

Orientierungsbeziehung mit berücksichtigt werden können. Zusätzlich können alle Terme mit Formfaktoren bei einer Abweichung von der angenommenen sphärischen Form versehen werden. Somit ergibt sich eine Nukleationsrate welche sich durch miteinbeziehen einer Inkubationszeit in der Simulation verwenden lässt.

Das Wachstum bzw. die Auflösung der Ausscheidungen kann ähnlich der Nukleation betrachtet werden, unter der Annahme, dass Wachstum oder Auflösung als zusätzliche Anlagerung oder Entfernen von Atomen an einem bereits vorhandenen, großen Keim, aufgefasst wird. Infolgedessen kann der Kinetikterm der atomare Anlagerungsrate β übernommen werden, erweitert um einen Term, welcher die bei weiterem Wachstum größer werdende Grenzflächenenergie ins Verhältnis zur durch das Wachstum gewonnenen Energie setzt. Dieses Verhältnis wird mit zunehmender Größe der Ausscheidung immer schlechter. Daraus folgt:

$$\dot{r} = \frac{\Delta G - \frac{2\gamma}{r}}{RT r} \left[\sum_{i=1}^n \frac{(c^i - c_M^i)^2}{c_M^i D_M^i} \right]^{-1} \quad (2.75)$$

Die mit Annäherung an den Gleichgewichtszustand immer kleiner werdende Triebkraft sorgt so im Laufe der Zeit für einen immer größer werdenden kritischen Radius. Der Anstieg des kritischen Radius erfolgt schneller als das Wachstum der Partikel, weshalb nahe des GG-Zustandes kleine Ausscheidungen beginnen sich aufzulösen und die somit in Lösung gehenden Atome zum Wachstum für Partikel mit $r > r_C$ zur Verfügung stehen. Somit ist die Ostwaldreifung als Mechanismus in diesem Ansatz bereits inkludiert und erfordert keine gesonderte Behandlung. Dennoch gibt es auch Modelle, die noch weiter gehen, und abhängig von Korngröße und Grenzflächenanteil der Korngrenzen die Möglichkeit in Betracht ziehen, dass Partikel auf Korngrenzen aufgrund erhöhter Diffusion schneller vergrößern können [274].

3 Konzeptionierung der Arbeit

Zum besseren Verständnis, soll vorab das Ziel der Arbeit, die verwendeten Materialien und Messmethoden und die Herangehensweisen an die einzelnen Problemstellungen erläutert werden.

3.1 Ziel der Arbeit

Das Ziel der Arbeit ist die Entwicklung eines Simulationstools zur Beschreibung der Gefügeentwicklung bei der Herstellung von Grobblechen aus Stahl. Hierbei liegt der Fokus auf der Korngrößenentwicklung in der Austenitphase während des Aufheizens der Brammen und dem anschließenden Warmwalzen. Die zukünftige Zugänglichkeit, Modifikation oder Entwicklung bzw. der Austausch der zur Beschreibung der Vorgänge verwendeten physikalischen Modelle standen hierbei im Vordergrund.

Das Kornwachstum wird von diversen Faktoren bestimmt, welche im Prozess entweder direkt oder indirekt beeinflusst werden können. Um diese Abhängigkeiten korrekt abbilden zu können, ist es notwendig diese zu Validierungszwecken zu Quantifizieren und Modelle zu finden, welche diese Wechselwirkungen beschreiben können bzw. falls dies nicht der Fall ist, diese zur Erreichung der Ziele zu Modifizieren oder gar zu Entwickeln. Hierbei ist es notwendig stets die möglichen Auswirkungen der Mechanismen abwägen zu können um so die Notwendigkeit einer Implementierung oder gar Verbesserung von vorhandenen Ansätzen evaluieren zu können. Dies ist nicht immer leicht, da die verschiedenen Einflüsse experimentell oft nicht trennbar und/oder gar unbekannt sind. Der gängige Ansatz besteht deshalb darin zu sehen inwiefern die Vorhersagen von altbewährte Modellen zutreffend sind, ob die Präzision ausreichend ist, Abweichen auftreten und wie in den jeweiligen Fällen gegengesteuert werden kann. Eine Auswahl an möglichen und berücksichtigten Wechselwirkungen ist in nachstehender Abbildung zu sehen, welche aber nicht als abschließend verstanden werden soll.



Abb. 3.1: Schematische Darstellung einiger Effekte und deren Wechselwirkungen wie sie sowohl in der Realität beobachtet werden als auch in der Simulation berücksichtigt werden

3.2 Materialien

Zur Validierung der Simulation wurden einige Stähle hinsichtlich der Entwicklung ihrer Korngrößen und ihres Ausscheidungsverhaltens für verschiedene Temperaturen und Zeit untersucht.

3.2.1 Phase-2

In der zweiten Projektphase beschränken sich die Stähle auf einen niedriglegierten Kohlenmangan (CMn)-Stahl und 3 weitere Stähle, welche sich zur Quantifizierung des Einflusses von NbC-Ausscheidungen auf das Kornwachstum, ausschließlich über verschiedene Gehalte an Niob von dem CMn-Stahl unterscheiden. Ihre Zusammensetzung kann aus Tabelle 3.1 entnommen werden.

Element/ Stahl	Mn	Ti	Nb	Ni	Al	Mo	Cr	Cu	Si	V	C	N	B
CMn-1	1.62	0.0005	0.0003	0.2	0.03	0.02	0.04	0.2	0.3	0	0.041	0.005	0
2Nb	1.65	0.0004	0.021	0.2	0.04	0.02	0.04	0.2	0.3	0	0.045	0.005	0
4Nb	1.67	0.0007	0.041	0.2	0.02	0.02	0.04	0.2	0.3	0	0.041	0.005	0
8Nb	1.67	0.0006	0.082	0.2	0.03	0.02	0.05	0.2	0.3	0	0.040	0.008	0

Tab. 3.1: Zusammensetzung der Stähle aus Projektphase 2, Angaben in wt.%. Der Eisengehalt ergibt sich als Differenz der Summen zu 100%

Die Laborschmelzen wurden nach dem Abgießen und Erstarren einer Pendelglühung bei der AG der Dillinger Hüttenwerke (DH) unterzogen, um durch die mehrmalige Phasenumwandlung das dendritische Gussgefüge und die damit einhergehenden Makroseigerungen zu entfernen und die Stähle zu homogenisieren. Im Anschluss wurden aus Grundwerkstoff die einzelnen Proben mit einer Größe von jeweils 2 cm x 2 cm x 2 cm geschnitten und durchliefen verschiedene Wärmebehandlungen an der UdS. Hierfür wurden die drei Temperaturen 1050°C, 1150°C und 1250°C gewählt, sowie eine Haltezeit nach dem Aufheizen von jeweils 10 min, 25 min, 40 min, 60 min, 120 min und 240 min. Hierzu wurden die Proben in den vorgeheizten Ofen eingebracht und die einzelnen Proben nach der jeweiligen Wärmebehandlung dem Ofen genommen und in Wasser abgeschreckt um den Ist-Zustand einzufrieren. Der Temperaturverlauf während der Aufheizphase wurde für die drei Temperaturen einmalig über das Einbringen eines NiCr/Ni-Thermoelements Typ K in die Kernbohrung einer Dummyprobe bestimmt. Dies diente zum einen dazu die Aufheizphase hinsichtlich der Haltedauer bei den isothermen Temperaturen korrekt bestimmen zu können, andererseits dienten die Messungen als Input für die Simulation der Wärmebehandlungen. Eine grafische Darstellung der Wärmebehandlung mitsamt der Pendelglühung ist in Abbildung 3.2 zu sehen.

Nach dem Abschrecken wurden die Proben mittel Drahterosion halbiert und die Mitte der jeweiligen Hälften den verschiedenen Analysemethoden unterzogen.

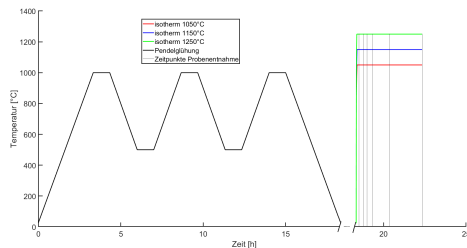
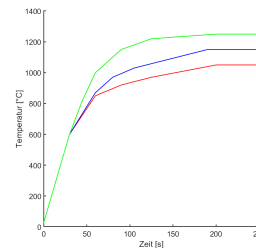
(a) Verlauf der Pendelglühung
+ Wärmebehandlung(b) Verlauf der Aufheizphase der
Wärmebehandlung

Abb. 3.2: a) Darstellung des Temperatur-Zeit-Verlaufs der Pendelglühung und Wärmebehandlung aus Phase 2. Die vertikalen Linien kennzeichnen die Zeitpunkte der Probenentnahme. Die Zeit bezieht sich auf die Gesamtdauer der Wärmebehandlungen und berücksichtigt nicht den Transport der Proben nach der Pendelglühung
b) Darstellung des Temperatur-Zeit-Verlaufs der Aufheizphase der Wärmebehandlung an der UdS in Phase 2

3.2.2 Phase-3

In der dritten Projektphase wurden die Auswahl der Stähle auf solche mit zulegiertem Titan erweitert, um zusätzlich zu dem Einfluss von Nb-Ausscheidungen auf das Kornwachstum, auch den Einfluss von Ti-Ausscheidungen und die Wechselwirkungen zwischen Niob und Titan zu untersuchen. Zusätzlich wurde der Kohlenstoffgehalt von ~ 0.04 wt.% auf ~ 0.1 wt.% erhöht, um sich hierdurch Vorteile bei der Analyse der Korngröße zu verschaffen. Als "ausscheidungsfreies" Referenzmaterial wurden in dieser Phase zwei CMn-Stähle aus der Produktion von DH hinzugezogen, welche sich hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung im Vergleich zu den Laborschmelzen gut eignen. Die Zusammensetzungen der in Phase 3 verwandten Stähle ist in Tabelle 3.2 ersichtlich.

Element/ Stahl	Mn	Ti	Nb	Ni	Al	Mo	Cr	Cu	Si	V	C	N	B
CMn-2	1.41	0.0023	0.0003	0.03	0.03	0.01	0	0.02	0.3	0	0.086	0.003	0
CMn-3	1.19	0.0017	0.0002	0.03	0.04	0.004	0	0.02	0.4	0	0.13	0.005	0
3Nb	1.76	0.0054	0.035	0.03	0.02	0.0006	0	0.03	0.4	0	0.10	0.005	0
3NbTi	1.80	0.026	0.036	0.03	0.02	0.005	0	0.03	0.3	0	0.11	0.006	0
6Nb	1.80	0.003	0.060	0.03	0.02	0.005	0	0.03	0.3	0	0.11	0.005	0
6NbTi	1.8	0.021	0.067	0.03	0.02	0.006	0	0.03	0.3	0	0.10	0.006	0
Ti	1.72	0.024	0.012	0.04	0.03	0.005	0	0.03	0.3	0	0.12	0.006	0

Tab. 3.2: Zusammensetzung der Stähle aus Projektphase 3, Angaben in wt.%. Der Eisengehalt ergibt sich als Differenz der Summen zu 100%

Im Gegensatz zu Phase 2, wurden die Stähle keiner Pendelglühung unterzogen, um die Randbedingungen für das Kornwachstum näher am realen Prozess zu belassen, bei welchem auch keine Pendelglühung statt findet. Die Probengröße wurde zudem auf 3 cm x 3 cm x 3cm vergrößert und die Wärmebehandlungen angepasst. So wurden 1100°C und 1200°C als zusätzliche Temperaturen hinzugefügt wobei die die Anzahl der Zeitpunkte der Probenentnahme von sechs auf drei, nämlich 10 min, 30 min und 120 min, reduziert wurde. Zusätzlich wurden die Wärmebehandlung nicht mehr durch die

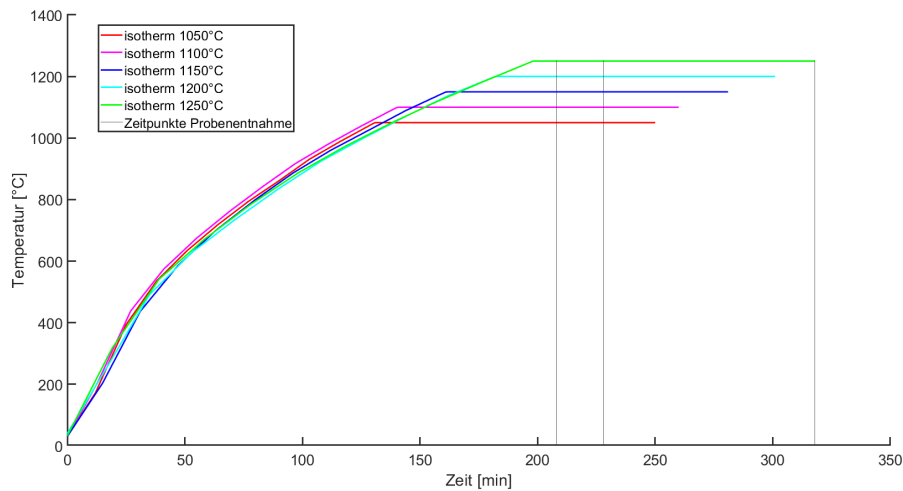


Abb. 3.3: Darstellung des Temperatur-Zeit-Verlaufs der Wärmebehandlung in Phase 3. Die vertikalen Linien kennzeichnen die Zeitpunkte der Probenentnahme für die 1250°C-Wärmebehandlung. Aufgrund der unterschiedlichen langen Aufheizphasen verschieben sich die Zeitpunkte der Probenentnahmen bei den restlichen Wärmebehandlungen entsprechend.

UdS, sondern durch die DH durchgeführt, wobei sich auch hier Änderungen ergaben. So wurden die Proben nicht mehr in einen vorgeheizten Ofen gegeben, sondern in einen kalten ($T < 500^\circ\text{C}$) Ofen gegeben und anschließend gemeinsam mit dem Ofen auf die Zieltemperatur gebracht. Da die Proben mitsamt dem Ofen aufgeheizt wurden ist anzunehmen, dass sie stets die selbe Temperatur wie der Ofen hatten, wodurch sich der zeitliche Verlauf des Aufheizens aus der im Ofen gemessenen Temperatur ergibt. Die Probenentnahme und die darauf folgenden Schritte erfolgten analog zu Phase 2. Eine grafische Darstellung der Wärmebehandlung für Phase 3 ist in Abbildung 3.3 zu sehen. Zusätzlich zu den Wärmebehandlungen wurden Rekristallisationsexperimente durchgeführt. Hierzu wurden aus dem selben Grundmaterial Zylinder mit 8 mm Länge und 4 mm Durchmesser hergestellt und deren Rekristallisationskinetik im Anschluss unter verschiedenen Bedingungen gemessen. Hierzu wurden die Proben in der GleebleTM, einem Umformsimulator, auf eine Austenitisierungstemperatur T_{Aust} aufgeheizt, für 10 min isotherm gehalten und im Anschluss auf die Deformationstemperatur T_{def} abgekühlt und gestaucht. Hierbei wurden verschiedene Parametersätze bzgl. Austenitisierungstemperatur (zwischen 1000°C und 1250°C), Deformationstemperatur (zwischen 800°C und 1050°C) und Umformgraden (zwischen 0.15 und 0.5) gewählt.

3.3 Methodik

Die verschiedenen Messgrößen wurden mit einer Vielzahl an unterschiedlichen Methoden und Messtechniken ermittelt. Nicht an jeder Proben wurden alle Messgrößen erfasst, sondern die wichtigen, für die Validierung notwendigen, an allen bzw. so vielen Proben

wie möglich, andere Messgrößen, welche wesentlich aufwendiger zu messen oder von geringerem Interesse sind, nur für den Initialzustand oder Stichprobenartig.

Zu den ermittelten Größen zählen:

- Korngrößen bzw. Korngrößenverteilungen
- Niob und/oder Titan Gehalt in der Matrix
- Rekristallisationsgrad
- Zusammensetzung von sekundären Ausscheidungen (nur für Stähle der Phase 3)
- Größenverteilung von sekundären Ausscheidungen
- Zusammensetzung von primären Ausscheidungen (nur für Stähle der Phase 3)
- Phasenanteil von primären Ausscheidungen (nur für Stähle der Phase 3)

Für die jeweiligen Messgrößen wurden verschiedene Methoden gewählt, welche auch mit der Zeit weiterentwickelt wurden, um die Effizienz zu erhöhen.

Korngröße:

Zur Bestimmung der Austenitkorngröße wurde zur Beginn von Phase 2 eine Rekonstruktionsmethode anhand von EBSD-Daten durchgeführt. Hierzu wurden die einzelnen Proben metallografisch präpariert und im Anschluss in einem REM eine EBSD-Messung durchgeführt. Über die kristallografische Information der im abgeschreckten Zustand vorliegenden martensitischen Phase und deren Orientierungsbeziehung zur ehemaligen Austenitphase, können die ehemaligen Austenitkörner über eine Software rekonstruiert werden. Die hierzu verwendete Software ist *Merengue 2*, es gibt aber auch Freeware wie beispielsweise *ARPGE* oder die Toolbox *MTEX* für MatLab®. Auch Hersteller von EBSD-Systemen bieten Lösungen an wie z.B. *AztecCrystal* von Oxford Instruments oder *APEX™* von EDAX. Aufgrund von Schwierigkeiten bei der Verwendung der Rekonstruktionsmethode von nicht vollständig martensitisch abgeschreckten Proben, wurde im Übergang zu Projektphase 3 eine alternative Methodik entwickelt. Diese setzt sich aus einer modifizierten chemischen Ätzung zur Kontrastierung der Korngrenzen und einer anschließenden Erkennung derselbigen über einen Deep Learning Ansatz. Eine detaillierte Beschreibung dieser Methodik kann Veröffentlichung I in Kapitel 4.2 entnommen werden.

Nb/Ti Gehalt in Lösung:

Eine Bestimmung der Ausscheidungskinetik, also die zeitliche Veränderung des Phasenanteils, ist schwierig. Die Partikel sind einerseits schwer zu finden, bzw. wenn man sie mittels geeigneter Methodik aus der Matrix auslöst, ist das Referenzvolumen für die angereicherten Partikel unbekannt. Aus diesem Grund bedient man sich einer indirekten

Messung, in dem man die Probe in Säure auflöst, die Ausscheidungen herausfiltert und im Anschluss die Zusammensetzung des Überstandes bestimmt. Da dieser homogen ist, birgt diese Vorgehensweise nicht die Gefahr einer Über- oder Unterschätzung, wie es bei den heraus gefilterten Partikeln der Fall wäre. Aus der Differenz der Zusammensetzung des Überstands und der nominalen Zusammensetzung der Probe, lässt sich somit bestimmen, welcher Anteil der verschiedenen Elemente in den Ausscheidungen gebunden sein muss.

Alle nasschemischen Messungen zur Bestimmung des Gehalts von Niob und Titan in Lösung wurden von der DH durchgeführt.

Rekristallisationsgrad:

Die Bestimmung des rekristallisierten Anteils erfolgte überwiegend über Doppelstauchversuche. In wenigen Einzelfällen erfolgten aber auch Spannungsrelaxationsversuche.

Bei den Doppelstauchversuchen wird die Probe initial um den gewünschten Umformgrad deformiert. Um den Rekristallisationsgrad nach einer Zeit Δt zu bestimmen, wird die Probe zu diesem Zeitpunkt abermals um den selben Umformgrad deformiert. Durch eine Auswertung der Fließkurven der einzelnen Stauchversuche kann auf den rekristallisierten Anteil der Probe geschlossen werden. Hierbei gilt die Annahme, dass bei 0% Rekristallisation sich die zweite Fließkurve nahtlos an die erste anschließt, da in der Zwischenzeit Δt keine Entfestigung durch Rekristallisation stattgefunden hat. Bei 100% Rekristallisation sieht die zweite Fließkurve aus wie die erste, da die Probe in der Zwischenzeit über Rekristallisation vollständig entfestigt ist. Es muss berücksichtigt werden, dass keine Rekristallisation direkt gemessen wird, lediglich eine Entfestigung, welche mit dieser weitestgehend korreliert. Zur genauen Auswertung der Entfestigung aus den Fließkurven gibt es verschiedene Vorgehensweisen, je nachdem bei welchem Dehnungswert die Fließspannung abgelesen wird, wie die Fließkurve aus der ersten Stauchung extrapoliert wird oder ob die Fläche unter der Fließkurve ausgewertet wird.

Bei Spannungsrelaxationsversuchen wird die Entfestigung nicht zu bestimmten Zeitpunkten bestimmt, sondern dynamisch über den Zeitraum des gesamten Versuches. Hierzu wird die Probe nach der ersten Deformation weggeregelt gehalten. Die Stempel zum Stauchen der Probe verbleiben somit an Ort und Stelle und die auf die Stempel wirkende Kraft wird über die Zeit aufgezeichnet. Diese reduziert sich aufgrund der Entfestigung der Probe mit der Zeit. Da die Aufzeichnung dynamisch erfolgt, können sogar einzelne Bereiche der Entfestigung den verschiedenen Entfestigungsmechanismen, wie Erholung, Rekristallisation und Kornwachstum zugeschrieben werden. Die dynamische Messung und der Bedarf an nur einer Probe pro zu messender Kinetik bietet viele Vorteile, allerdings ist die Deutung der Entfestigung bei zusätzlich ablaufenden Ver- und Entfestigungsmechanismen schnell schwierig und uneindeutig.

Alle Messungen zur Bestimmung des rekristallisierten Anteils wurden von der DH

durchgeführt.

Zusammensetzung von sekundären Ausscheidungen:

Die Bestimmung der Zusammensetzung von sekundären Ausscheidungen wurde ausschließlich für die Stähle aus Phase 3 durchgeführt. Aufgrund des niedrigen Titangehalts und allgemeiner Erfahrung wurde für Phase 2 angenommen, dass sich die Zusammensetzung der Ausscheidungen auf Niobkarbide beschränken müsste. In Phase 3 wurden die Zusammensetzung der Ausscheidungen für fast alle Proben gemessen. Hierzu wurden TEM-Proben mittels elektrochemischer- und Ionenätzung angefertigt und untersucht. Da die Partikel, abhängig von der Zusammensetzung, in den STEM-Bildern nicht gut zu erkennen waren, wurden EDX-Mappings durchgeführt und die Zusammensetzung der hierüber gefundenen Partikel über Punktmessungen bestimmt. Auf diese Weise konnte einer Verfälschung der statistischen Häufigkeit von bestimmten Zusammensetzungen aufgrund ihrer schwierigen Sichtbarkeit in STEM-Bildern vermieden werden.

Alle Messungen zur Bestimmung der Zusammensetzung von sekundären Ausscheidungen von Proben aus normalen Wärmebehandlungen oder Rekristallisationsexperimenten wurden durch die Ruhr Universität Bochum (RUB) durchgeführt.

Größenverteilung von sekundären Ausscheidungen:

Die Bestimmung der Größenverteilung von sekundären Ausscheidungen erfolgte über die gefilterten Partikel, welche bei der Bestimmung des gelösten Niob und Titan Gehalts zwangsläufig anfallen. Die Partikel werden hierzu in eine Suspension gegeben und über eine Ultrazentrifuge angereichert. Ein Tropfen des angereicherten Bodensatzes wird auf ein TEM-Grid gegeben und im Anschluss in einem STEM automatisch mit einer Software detektiert und vermessen. Aufgrund des Aufwands der Methodik wurden nur die initialen Zustände der Proben, vor der Wärmebehandlung, analysiert.

Alle Messungen zur Bestimmung der Größenverteilung von sekundären Ausscheidungen wurden von der DH durchgeführt.

Zusammensetzung und Größe von primären Ausscheidungen:

Die Messung der Zusammensetzung von primären Ausscheidungen erfolgte im REM. Primäre Ausscheidungen sind im Fall von TiN leicht über ihre Form oder allgemein im RE-Kontrast sichtbar und können einzeln mittels EDX untersucht werden. Eine Bestimmung ihrer Größe ist ebenfalls möglich.

Messungen bzgl. der Zusammensetzung und Größe erfolgten durch die RUB als auch durch die Uds.

Phasenanteil von primären Ausscheidungen:

Für primäre TiN-Ausscheidungen kann der Phasenanteil über die Auswertung von lichtmikroskopischen Bildern erfolgen. Durch ihre kontrastreiche, gold-gelbe Farbe in der

weiß-grauen Matrix können sie leicht identifiziert und ihr Phasenanteil bestimmt werden. Allerdings ist hierzu die Auswertung einer relativ großen Fläche notwendig um eine statistische Sicherheit zu erlangen. Niobkarbid-Ausscheidungen sind durch ihren fehlenden Kontrast im Lichtmikroskop nicht erkennbar.

3.4 Problemstellungen

Die Problemstellungen bei der Entwicklung der Simulation zum Kornwachstum ergeben sich stets aus den Abweichungen der Vorhersage der Simulation und den Messwerten in der Realität. Zwar ist es sinnvoll die Qualität der Messwerte oder die Sinnhaftigkeit der verwendeten Messmethoden kritisch zu betrachten, die Abweichungen liegen aber in aller Regel in einer unwissentlichen nicht Beachtung oder einer wissentlichen Geringschätzung von auftretenden Effekten oder Wechselwirkungen. Auch hier muss sich immer die Frage gestellt werden, welche Details oder Nuancen in der Simulation gerade noch abgebildet werden sollen bzw. wie groß der Aufwand ist um dies zu realisieren. Allgemein ist es gängige Praxis zu versuchen mit altbewährtem so weit wie möglich zu kommen, und bei Problemen zu hinterfragen ob das bereits berücksichtigte korrekt implementiert ist oder modifiziert bzw. verbessert werden kann, bevor versucht wird die Abweichungen über neu einzubringende, bisher unberücksichtigte Effekte, zu erklären. Als Beispiel seien an dieser Stelle die primären Ausscheidungen genannt. In erster Linie sind diese von untergeordnetem Interesse, da ihr Einfluss auf das Kernproblem, die Beschreibung des Kornwachstums, nur von äußerst geringfügig, falls überhaupt vorhanden ist. Deshalb kann ihr Einfluss schnell unterschätzt werden, da sie sich indirekt, über ihre Stabilität und somit über die Abbindung von enormen Mengen von Legierungselementen, massiv in die Ausprägung von sekundären Ausscheidungen einbringen können, welche maßgeblich Einfluss auf das Kornwachstum haben. Ebenso kann man sich Fragen ob es einen Mehrwert hat, Verteilungen, sowohl was die Zusammensetzung von Ausscheidungen betrifft als auch Korngrößen, zu beschreiben, anstatt nur einen Mittelwert zu betrachten. Diesen und noch weiteren Fragen muss nachgegangen werden in dem Versuch eine Antwort zu finden und soll in den einzelnen Veröffentlichungen in Kapitel 4 abgehandelt werden.

4 Veröffentlichungen

4.1 Überblick

An dieser Stelle werden die drei referierten Veröffentlichung, die Teil dieser Arbeit sind, übersichtlich eingeführt, indem die generelle Fragestellung und verwandte Methodik kurz dargestellt wird. Zusätzlich werden nicht veröffentlichte, jedoch nennenswerte Beiträge zur Verbesserung der Simulation, erwähnt.

Um die Ergebnisse von Korngrößensimulationen validieren zu können, ist es in erster Linie essentiell, die Korngrößen an den realen Proben messen zu können. Im besten Fall sollten diese Messungen reproduzierbar, artefaktfrei und statistisch abgesichert sein. Insbesondere die beiden zuletzt genannten Punkte stellen keine triviale Aufgabe dar. Das jeweilige Gefüge der Proben kann im Zusammenspiel mit der gewählten Methodik schnell zu Artefakten führen. Ebenso birgt eine gute Statistik immer eine ausreichend große Stichprobe, was abhängig von der vorliegenden Korngröße die zu wählende Methode zur Bestimmung selbiger beeinflusst. Entweder fällt die Wahl auf eine Methodik mit hoher lateraler Auflösung bei einer sehr kleinen Korngröße oder bei sehr grobem Korn auf eine Methode welche große Probenbereiche erfassen kann. Hierbei ist anzumerken, dass sich diese beiden Eigenschaften meist gegenseitig ausschließen bzw. nur durch einen sehr hohen zeitlichen Aufwand kompensiert werden können. Aus diesem Grund, wurde eine Methodik zu entwickeln, welche diese Spannweite lückenlos abdeckt. Die Wahl fiel hierbei auf eine Ätzung, da diese Art der chemischen Kontrastierung in erster Näherung unabhängig von der Größenordnung des zu untersuchenden Gefüges funktioniert. Der durch die Ätzung erzeugte Kontrasts wurden mit Hilfe von lichtmikroskopischen Aufnahmen festgehalten, da dies eine altbewährte Methode ist, welche in den notwendigen Größenordnungsbereichen hinreichen genau und vor allem schnell ist. Zur Extraktion der Korngrenzen aus den Bildern wurden Ansätze des maschinellen Lernens verwandt, welche anhand aufwendig erstellter korrelativer Rekonstruktionsergebnisse trainiert wurden. Der Schwerpunkt der Arbeit liegt eindeutig auf der Parameterstudie zur Bestimmung der Ätzrezeptur für die Anwendung an den verwendeten Stählen, da diese durch ihre chemische Zusammensetzung eine große Hürde für die gewählte Methode darstellen. Ebenfalls stellt das Training des neuronalen Netzes sowie die Nach- und Aufbereitung der Ergebnisse während dieses Prozesses einen Großteil der Arbeit dar. Das Resultat ist ein Softwaretool, welches in der Lage ist die Korngrößenverteilung

anhand der Gefügeaufnahmen binnen kurzer Zeit zu bestimmen. Hierdurch stellen die Methode zur Datenaufnahme und Extraktion nicht mehr den Flaschenhals innerhalb des Gesamtprozesses dar, während die notwendige Ätzung nur einen einzigen zusätzlichen Schritt in der auch für andere Verfahren ohnehin notwendigen metallografischen Präparation bedeutet.

Bedingt durch die verbesserte Methodik zur Ermittlung der Korngrößenverteilung steigen auch die Ansprüche an die Ergebnisse der Simulation derselbigen. Bisherige Kornwachstumsmodelle werden diesen Bedingungen nicht gerecht, wenn die Korngrößenverteilung als Ganzes simuliert werden soll, auf der anderen Seite die Simulation aber aus Effizienzgründen auf eine laterale Auflösung verzichtet und einen rein statistischen Ansatz verfolgt. Diverse Vorarbeiten wurden im Lauf der Zeit erbracht um genau diese Lücke zu füllen, welche aber in der Anwendung nicht zu gewünschten Ergebnis führen. Aus diesem Grund wurden die bisherigen Modelle erweitert und ergänzt. Der Fundament bildet hierbei ein klassisches Kornwachstumsmodell, welches das Kornwachstum zwar immer noch rein empirisch beschreibt, die jeweilige Beschreibung des Wachstums von individuellen Körnern aber auf einer diskreten, künstlich erzeugten Mikrostruktur basiert, welche keiner lateralen Auflösung bedarf. Die aus dieser Mikrostruktur hergeleiteten Nachbarschaftsverhältnisse sind essentiell und prägen das Kornwachstumsverhalten nachhaltig. In Kombination mit einem erweiterten Modell des Zener-Pinnings, welches das Verhalten von Ausscheidungen im Bereich der Ostwald-Reifung verbessern und den Einfluss der Korngröße auf das Zener-Pinning abbilden soll, ist es nun möglich Korngrößenverteilungen und deren Kinetik besser abzubilden und zu verstehen.

In diesem Zusammenhang ist es unmöglich bei der Vielzahl der betrachteten Stähle auf eine genauere Beschreibung der Ausscheidungskinetik zu verzichten. Bestehende Modelle sind limitiert dadurch, dass der Anwender vorab darüber entscheiden kann welche Phasen in der Simulation berücksichtigt werden sollen bzw. kann unbeabsichtigt durch deren Ausschluss das Ergebnis maßgeblich beeinflussen. Ein weiterer Kritikpunkt stellt die Reduktion der jeweiligen Ausscheidungsphasen auf eine mittlere Zusammensetzung dar. Die Verteilung der Zusammensetzung, teils auch abhängig von der Größe, ist messtechnisch nachweisbar und sollte nicht unberücksichtigt bleiben. Aus diesem Grund wurde das bisher vorherrschende, auf Phasen basierende Modell, überarbeitet um die Vielfalt an Zusammensetzungen der Ausscheidungen mitsamt den Folgen für deren Wachstum und ihren Einfluss auf das Kornwachstum zu berücksichtigen. Ein Monte-Carlo Modell bildet hierbei die Grundlage, in dem abhängig von den möglichen chemischen Zusammensetzungen Wahrscheinlichkeiten berechnet werden, welche über die weitere Entwicklung der Ausscheidungen entscheiden. Über diesen stochastischen Ansatz der Dynamik der Phasen hinsichtlich der möglichen Zusammensetzungen kann die Kinetik als Ganzes wesentlich besser abgebildet werden, als dies mit bisherigen Mo-

dellen der Fall ist.

Nr.	Fragestellung	Methodik
I	Ist es möglich ehemalige Austenitkorngrenzen selektiv anzuätzen, sodass der Kontrast ausreichend ist, um diese mittels eines deep learning Ansatzes zu extrahieren und zu analysieren? Inwiefern ist diese Methode der klassischen EBSD-Rekonstruktion überlegen?	Eine modifizierte Rezeptur der Bechet-Beaujard Ätzung wurde für die Stähle entwickelt. Mittels EBSD-Rekonstruktion wurden die PAGB ermittelt und hierüber ein neuronales Netz zur Extraktion von Korngrenzen anhand von lichtmikroskopischen Bildern trainiert.
II	Können die Nachbarschaftsverhältnisse von Körnern in Gefügen, welche sich durch ihre laterale Anordnung der selbigen auszeichnen, auf eine statistische Art und Weise in Simulationen implementiert werden, sodass hierdurch ein Mehrwert für die Ergebnisse der Simulation entsteht, ohne dass man den rechnerischen Aufwand der Implementierung einer lateral ausgelösten Simulation mit tragen muss?	Ein Algorithmus zur Zuweisung von Nachbarschaften wurde entwickelt, dessen Ergebnisse mit Charakteristika realer Mikrostrukturen verglichen wurde.
III	Kann die klassische thermodynamische Simulation von Ausscheidungen über dem CALPHAD-Ansatz verbessert werden, wobei nicht nur die mittlere Zusammensetzungen der einzelnen Phasen und deren Veränderung über die Zeit von Interesse ist, sondern die Streuung der Verteilung der Zusammensetzung und deren Validierung?.	Der klassische CALPAD-Ansatz wurde über die zusätzliche Implementierung eines Monte-Carlo Ansatzes erweitert, welcher die An- und Abreicherung von Ausscheidungen über wahrscheinlichkeitsbedingt festlegt.
a)	Kann der Einfluss von Ausscheidungen auf das Kornwachstumsverhalten verbessert werden, indem die Effizienz unterschiedlicher Pinning-Orte und deren räumliche Verteilung auf statistische Art berücksichtigt werden?	Über die aus Veröffentlichung II bekannten Nachbarschaften konnte die Anzahl und räumliche Verteilung von Quadrupelpunkten statistisch berücksichtigt werden.
b)	Ist es möglich die Kinetik der Ostwald-Reifung besser abzubilden, indem die zugrundeliegende inhomogene Verteilung der Konzentration berücksichtigt wird?	Indem mögliche Diffusionswege und räumliche Verteilungen in Relation gesetzt werden, konnte ein Maß für die Inhomogenität der Konzentrationsverteilung ermittelt werden, welche sich in einem effektiven Diffusionskoeffizienten äußert.

Tab. 4.1: tabellarischer Überblick der veröffentlichten und unveröffentlichten Beiträge

4.2 Veröffentlichung I

Titel: Determination of grain size distribution of prior austenite grains through a combination of a modified contrasting method and machine learning

Autoren: M. Laub, B.-I. Bachmann, E. Detemple, F. Scherff, T. Staudt, M. Müller, D. Britz, F. Mücklich und C. Motz

veröffentlicht in: De Gruyter/Practical Metallography, vol. 60, no. 1, 2023, pp. 4-36

DOI: <https://doi.org/10.1515/pm-2022-1025>

Abstract The prior austenite grain size (PAGS) represents one of the most significant microstructural parameters for steel research and process development. Since the PAGS directly correlates with recrystallisation during rolling in the manufacturing process of steel plates, it has a huge influence on its mechanical properties. Methods to determine the PAGS reliably and reproducibly are in high demand. There are several different approaches, based on different working principles, aiming to measure the PAGS. In this paper, the focus will be held on chemical etching methods because they allow, other than indirect techniques, space-resolved images as output, coupled with a fast application with good statistics and do not necessarily require a pretreatment of the specimen that can alter properties of interest. A parameter study has been conducted to identify unknown influencing variables as well as to tune well known parameters for their application to low-carbon steels. In the scope of this work, a novel and objective way of determining the PAGS is being presented. A reproducible approach has been developed that is able to automatically reconstruct the prior austenite grain boundaries (PAGB) from low-carbon steels and thereby determining the PAGS. Based on an improved etching recipe, a routine could be elaborated using modern methods of machine learning in the field of computer vision that is able to quantitatively analyze optical micrographs. Semantic segmentation is used to detect the PAGB based on correlative EBSD data and expert's annotations; thus, reconstructing the prior morphological microstructure. Therefore, besides the determination of the average grain size, the distribution of the PAGS and their morphological parameters can be quantified.

Accepted manuscript

Determination of grain size distribution of parental austenite grains through a combination of a modified contrasting method and machine learning

Marc Laub, Björn-Ivo Bachmann, Eric Detemple, Frederik Scherff, Thorsten Staudt, Martin Müller, Dominik Britz, Frank Mücklich, Christian Motz

Abstract:

The prior austenite grain size (PAGS) represents one of the most significant microstructural parameters for steel research and process development. Since the PAGS directly correlates with recrystallisation during rolling in the manufacturing process of steel plates, it has a huge influence on the mechanical properties. Methods to determine the PAGS reliably and reproducibly are in high demand. There are several different approaches, based on different working principles, aiming to measure the PAGS. In this paper, the focus will be held on chemical etching methods because they allow, other than indirect techniques, space-resolved images as output, coupled with a fast application with good statistics and do not necessarily require a pretreatment of the specimen that can alter properties of interest. A parameter study has been conducted to identify unknown influencing variables as well as to tune well known parameters for their application to low-carbon steels. In the scope of this work, a novel and objective way of determining the PAGS is being presented. A reproducible approach has been developed that is able to automatically reconstruct the prior austenite grain boundaries (PAGB) from low-carbon steels and thereby determining the PAGS. Based on an improved etching recipe, a routine could be elaborated, using modern methods of machine learning in the field of computer vision that is able to quantitatively analyze optical micrographs. Semantic segmentation is used to detect the PAGB based on correlative EBSD data and expert's annotations; thus, reconstructing the prior morphological microstructure. Therefore, besides the determination of the average grain size, the distribution of the PAGS and their morphological parameters can be quantified.

1 Introduction:

The mechanical properties of heat-treated steels strongly depend on the PAG size since the austenitic phase passes many properties to the low temperature phase during quenching. Revealing the PAGS is therefore highly demanded for industrial application, as well as in research. There are several methods to extract the desired information from the specimens, each with their advantages and disadvantages.

1.1 Indirect measurement

A method for indirect measurement is presented in [1], where laser-induced ultrasound is used to obtain the grain size information by analyzing the dampening of the scattered wave on the backside of the specimen. While this method has an excellent resolution in time, needing only one specimen per grain growth kinetically investigated, it gives limited information about the grain size itself, because only the integral dampening is analyzed to get a mean grain size estimation.

1.2 Reconstruction method

A method that is able to give more information, than solely an average grain size, is to reconstruct the PAGs from crystallographic orientation data [2], [3]. This methodology requires the orientation data of the phases within the sample at room temperature and those phases mandatorily need an orientation relationship (OR) to the PAGs from which they formed during quenching. The most common ORs found are Nishiyama-Wassermann (NW), Kurdjumov-Sachs (KS) and Greninger-Troiano (GT) [4]. The lateral resolution of the data mapping in this case is the advantage and disadvantage at the same time. The mapping allows to extract the distribution of the grain sizes after reconstruction and contains location and size information of the PAGs and its crystallographic orientations, but requires time consuming EBSD measurements and therefore, limits the size of the regions that can be analyzed resulting in limited statistics. Moreover, the reliability of this method strongly depends on the compliance of the OR.

1.3 Grain boundary precipitate etching

Another method to reveal PAGB, is the MCQuaid-Ehn Method [5]. This approach relies on the fact that, in medium carbon steels, proeutectoid ferrite (proeutectoid cementite in higher carbon steels) will form at the austenite grain boundaries at specific cooling rates. For low carbon steels, the steel can be carburized at about 925°C for 8 hours so that during subsequent cooling, cementite forms at the grain boundaries. At room temperature, the specimens are ground, polished and etched, using a sodium picric acid solution. The PAG size can now be estimated by the size of the darkly etched cementite mesh. Since these specific cooling conditions are mostly met for as-cast or as-rolled steels and often, steels may not be carburized after a heat treatment, this method has a limited range for application.

1.4 Thermal Etching

The most common methods to reveal PAGBs nowadays are etching techniques. Thermal etching, as presented in [6], is opposed to chemical etching. Expensive equipment, to allow fast cooling under vacuum conditions and 'ghost' PAGBs, traces of thermal etching grooves of former PAGBs, are the main reasons, why a single chemical etching solution is preferred to delineate PAGBs [7].

1.5 Chemical Etching

In the past, many etchants have been used to reveal PAGB, but their common disadvantage was that the etching only worked for a narrow range of chemical compositions and conditions. [8] had some early success to reveal PAGBs in tool steels. Nital, Beraha or aqueous ferric chloride [9] also work for some selected highly alloyed steels. In most cases, the etching results could be improved by the addition of a few drops of HCl. The first successful recipe that satisfied the demand for a universal etchant was made by [10] and is commonly referred to as Bechet-Beaujard's etchant. They used a saturated aqueous picric acid solution at room temperature containing the wetting agent sodium alkylsulfonate. Although their recipe is a good starting point for modifications, its ineffectiveness for low and ultra-low carbon steels ($C < 0.3\%$) cannot be neglected. [11] [12] strongly supports the assertion that the contrasting mechanism of the etchant is based on attacking micro segregations of phosphorus. Steels with a phosphorus content below 0.05% could not be contrasted successfully. Excessive studies of [13 - 16] revealed that the right wetting agent and the its respective amount could strongly change the effectiveness, depending on the carbon content, as shown in [17]. Tempering the specimen at 650°C for at least 15 minutes, up to 16 hours, has also been reported to improve results depending on the steel, but is sometimes not suggested due to altering the desired microstructural properties. A common problem of the picric acid-based etchants is that a recipe will not necessarily work on a steel, even though the composition is nearly identical with one described in literature. Some etchants that are not based on picric acid have been proposed by [18] and [19]. Their downsides are chromic and hydrofluoric acid as components which limits their wide application. Therefore finding the proper wetting agent to reveal PAGB in ultra-low carbon steels, is the holy grail for many metallographers.

1.6 Methods to extract grain boundaries from a contrasted micrograph

In many cases, the features to be extracted are clearly visible and distinguishable for the observer but a quantitative analysis is not always easy to execute. Traditionally, phase fractions or grain boundaries can be segmented using threshold segmentation. By selecting a proper gray level threshold value, the contrasted regions of interests can be separated from the background. Though, in many cases, especially where the microstructure becomes more complex, this method is not easily applicable anymore. Often, the contrasts are not sufficient to yield a clear segmentation or microstructural features show the same contrasts as the requested grain boundaries, which makes them not easily separable. There, manual corrections can help to obtain a segmented picture that can be further used to analyze the microstructure quantitatively, which is very elaborate and prone to errors due to lack of objectivity and reproducibility. In the case of grain boundary segmentation, morphological properties and domain knowledge of microstructure development are the way to manually distinguish grain boundaries from the rest of the microstructure. The attempt to determine the PAG size based on the captured micrographs of the presented modified Bechet-Beaujard etchant comes up with the beforementioned challenges. Indeed, most of the PAGBs can be contrasted, but it seems almost impossible to achieve homogeneous etching results, where only the PAGBs show a high contrast compared to the rest of the microstructure. Thus, traditional segmentation methods reach their limits and even more advanced, machine learning based segmentation methods, such as the trainable *WEKA* segmentation [20], embedded in the commercial scientific image processing tool *ImageJ* [21], are not able to reliably segment the grain boundaries. It can be assumed that the visual features in the respective micrographs are too complicated for simple classification approaches based on traditional machine learning. To bypass the subjective influence of the manual segmentation, a convolutional neural network (CNN) as a more advanced deep learning (DL) method, offers a promising approach to fulfill this segmentation task reproducibly and faster than any human expert.

1.7 Semantic Segmentation using CNNs

In the materials science community, various DL based approaches have been published already. Among classification problems [22], there are DL approaches that allow segmentation [23] [24], object detection and even instance segmentation tasks, being a combination of segmentation and object detection [25]. It has been shown that DL approaches are able to overcome the well-known problem of subjectivity in microstructure characterization [23] and can take over the elaborate manual segmentation from materials science experts in cases where the traditional segmentation alternatives reach their limits. Simple segmentation methods fail due to bad contrasting including different contrasts and etching artefacts or e.g. fuzzy boundaries, where only the human eye is able to locate missing parts based on domain knowledge and adjacent visual features.

Semantic segmentation has already widely been used in scientific image analysis. It describes the pixel-wise classification of digital images, thereby segmenting specific regions of interests according to their related classes. Recent approaches for semantic segmentations are based on convolutional neural networks (CNN), whose basic principles were already proposed in the 80s [23], but could not be verified according to their feasibility, due to the lack of computational power at those times. Within the last decade, DL methods, especially CNNs, continuously gained attention due to their ability of autonomously detecting the hierarchical structure of visual data and extracting low-level features (edges, shapes, color gradients) as well as high-level features based on raw image data as an input [24]. The basic principle of CV is the aggregation of pixels to represent an image as a high dimensional tensor [25], based on which, ML algorithms can classify the corresponding images.

Through an adaption process, called training, the specific CNN architectures adjust to the particular data and the respective task. DL algorithms learn by minimizing the respective loss function, which acts as a mathematical representation of the objective. The loss is minimized through backpropagations, which calculate the gradient of the loss functions in respect of the trainable parameters of the layers of the network's architecture. Traditional CNN cannot be used directly for segmentation tasks. Though technically, semantic segmentation is nothing else but pixel-wise classification. Here, the corresponding semantic classes of each pixel in a picture are being classified, resulting in a segmented image. These can be distinguished between binary segmentation tasks, with only two distinguishable classes, and multiclass segmentation.

One of the most common approaches for semantic segmentation for scientific images comes from [26]. The network has been specifically developed for microscopic images in the field of medical analysis and owes its name "UNet" to the U-shaped architecture, which originates in the encoder-decoder mechanism. UNet's encoder part consists of a CNN based contracting path to capture the images' semantic context information by increasing the number of features, and the symmetric expanding path (decoder) that enables a precise localization [26]. Both spatial and feature information are then concatenated, resulting in a more precise segmentation result. For further information the authors refer to the respective publications.

2 Materials and Methods

2.1 Sample preparation and Etching methods

The investigations were carried out on 4 steels that mainly differ in niobium content. The chemistry of the steels is shown in Table 1.

Table 1: steel compositions in wt.%

element	0Nb-steel	2Nb-steel	4Nb-steel	8Nb-steel
C	0.04	0.04	0.04	0.04
Si	0.30	0.29	0.32	0.31
Mn	1.62	1.65	1.67	1.67
P	0.010	0.015	0.008	0.012
S	0.0015	0.0016	0.0009	0.0012
Cu	0.21	0.20	0.21	0.21
Al	0.032	0.035	0.022	0.029
N	0.004	0.004	0.005	0.007
Mo	0.02	0.02	0.02	0.02
Ni	0.20	0.20	0.21	0.22
Cr	0.03	0.03	0.04	0.04
Nb	0.000	0.021	0.041	0.081

The steels have all been placed in a pre-heated oven at 1050°C, held for 10 minutes and subsequently quenched in water. Based on these process parameters, it could be ensured that all grains were austenitized without altering the initial grain size, as value of interest.

After the heat treatment, specimens were ground up to 2500 grit and afterwards polished up to 1 μ m, ending with a final polish with an alkaline alumina oxide suspension.

Basic ingredients of the etchant that have been used in the parameter study are listed in the table below:

Table 2: basic ingredients of the etchant

Basis	Acids	Wetting agents
distilled water	Hydrochloric acid (HCl)	sodium coco sulfate
		sodium lauryl sulfate
	Picric acid (moistened with water, \geq 98%)	sodium laureth sulfate (70% paste)
		sodium alkylate sulfonate
		sodium lauryl sulfoacetat
		sodium cocoyl isethionate

The etching was carried out in a glass beaker with the setup shown in Figure 1 below.

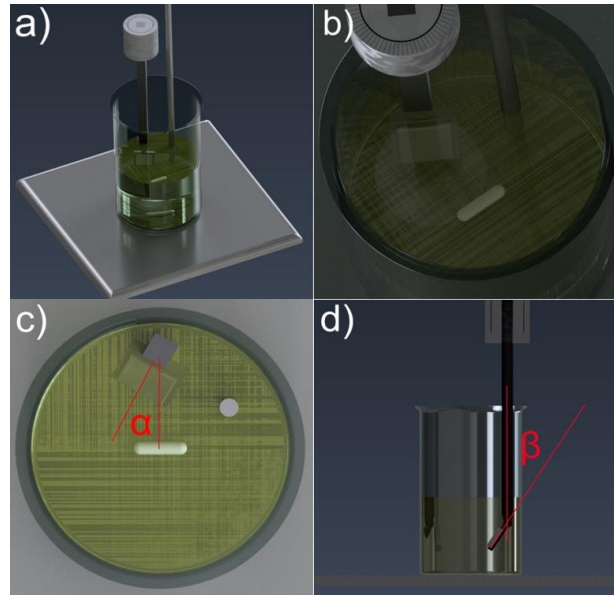


Figure 1: a) Overview of the etching setup with heating plate, glass beaker, specimen holder, thermometer and magnetic stirrer, b) Top view into the beaker, c) Top view with plotted α -angle, d) Side-view with plotted β -angle

The parameters that have been varied during the studies were temperature (60°C-90°C, 10°C steps), α - and β -angle (0°-90°, 10° steps), current velocity (0rpm-800rpm, 100rpm steps), etching time (30s-5min, 30s steps), picric acid content (1g/100ml-6g/100ml, 1g/100ml steps), hydrochloric acid content (0 drops -10 drops, 1 drop steps), wetting agent content (0g-5g, 0.5g steps), the combination of different wetting agents and repetitive etching with back-polishing steps with alkaline alumina oxide in between and at the end. Back-polishing has been done by hand on a Struers MD-Chem cloth with very little pressure and about 10 revolutions.

The preparation of the etchant was done by heating the distilled water while stirring. During the heating process, the picric acid was added. For the reproducibility, only the bottom of the oversaturated aqueous picric acid solution with as little water as possible was used and weighted. While the picric acid dissolved, the wetting agents were added. Reaching the final temperature, the etchant level was marked at the beaker and kept constant over time by adding distilled water to compensate for evaporation losses. If HCl was added, this was done prior to the very first etching with the etching solution.

2.2 Data Handling and Segmentation Pipeline

The micrographs were taken and stitched together using a Zeiss Axio Imager M2 in darkfield mode with magnifications of 50x and 100x. As training pictures representative areas of 30 samples were captured. Each image was downscaled by a factor of 2 and sliced in patches with the size of 256x256 px², representing different length scales for the respective samples, yielding over 8000 single patches. Downscaling before tiling results in more context per patch and can improve the segmentation performance and training time, especially where long range features, such as grain boundaries, are crucial [32]. The size of the PAG varied a lot among the samples, thus different magnifications were used for the image acquisition. Reasons for doing so, was to be able to capture a comparable amount of PAG for each sample and to see how well the model can handle variance in the data in an application-based environment. CNNs are known to be able to be scale-invariant, as long as the training dataset is representative in terms of the difference in scales.

Based on corresponding EBSD data the PAGB could be reconstructed using the approach from [2]. For the groundtruth assignment the approach of correlative microscopy [33] [34] was used, combining the images taken by a LOM with EBSD data of the respective regions. Image registration was done derived by the method introduced in [34], using the in ImageJ embedded Plug-in bUnwarpJ [35], but in this study based on manual selection of the corresponding features from LOM and EBSD. In case of bainitic samples, where the EBSD reconstruction did not yield well-structured boundaries, manual annotation was used to draw the corresponding masks based on the visual features of the contrasted PAGBs (Figure 2).

The segmentation pipeline was implemented using the segmentation models package [27] in the Keras environment, compiled in the programming language python. As IDE, a Jupyter Notebook in Google Colab Pro was used in combination with a Nvidia Tesla P100 GPU. As network architecture, a UNet using a DenseNet [39] as the backbone for the encoder, pre-compiled in the segmentation models package, was chosen. By trial and error, the DenseNet121 architecture could be determined as most promising after comparing with VGG16 and VGG19 [28], the different ResNet [29] architectures, as well as Inception [30]. Here, it was noticeable that the performance metrics did not differ significantly, but using DenseNet yielded better segmentation results of the PAGB. It can be assumed that the DenseNet is able to more efficiently extract the significant visual features of the PAGB. Main characteristic of the DenseNet architecture is the dense connections of each layer to every subsequent layer. Thereby, the feature maps of all preceding layers are used as inputs in every following layer. Hence, the model can stand out through a strong feature propagation, an advanced feature reuse and a high efficiency through an effective reduction of the model's parameters without losing any significant information. The principle of parameter reduction assumes that there is no need to relearn redundant features in cases where they can just be fed forward through the network architecture by dense connections, referred as "collective knowledge" [31].

Before training, all the patches were randomly split into train, test, and validation datasets (70-20-10). The test dataset was used by the algorithm for validation purpose and the validation dataset was used for manual validation using unseen data after the training process has been finished to judge the quality of the model beside the used metrics. For the training process, a batch size of 8 was chosen as default and rotation by 90 degrees, different zooms (20% max), shifts (15% max), vertical and horizontal flip were used in the data augmentation pipeline, filling the yielding empty space by mirroring the actual images. Since the loss function is a mathematical representation of the objective, choosing it according to the data and the task is essential to build a robust and accurate model [36]. The present classes in the PAGB segmentation task are highly imbalanced, thus a weighted loss function is recommended. [36] examined different types of loss functions and concluded that there is no absolute loss function for any data set. The main goal is to ensure that the mathematical representation of the objective is covered by the loss function. In our research, several loss functions and their combinations have been tested and the best results could be achieved by use of a linear combination of binary-crossentropy loss, Jaccard loss, which is a representation of the IOU metric and a weighted dice loss, according to the amount of pixel of the respective classes. The model's performance already stagnated after 15 epochs of training, where it was stopped to avoid undesired overfitting.

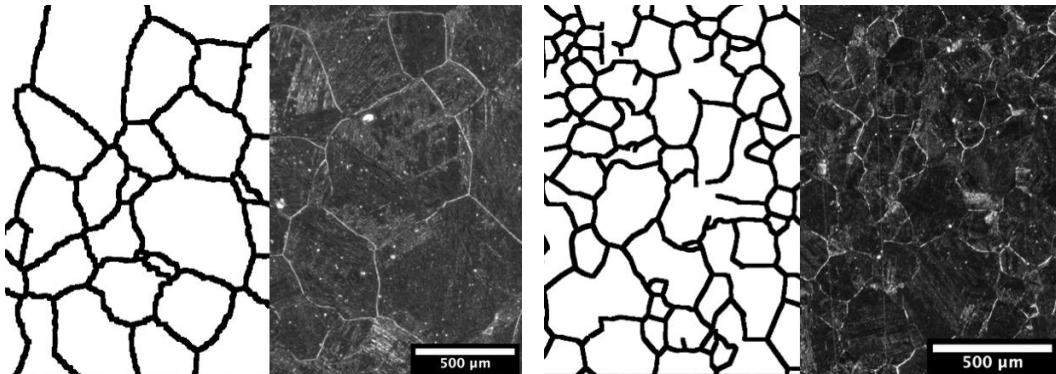


Figure 2: Excerpts of the darkfield LOM images of two samples, used for training and the corresponding masks.

Left: LOM and the corresponding mask, obtained by EBSD reconstruction

Right: LOM and the corresponding mask, obtained by manual annotation. Missing grain boundaries have only been closed when the correct progression could be ensured, which results in some open grains.

For the application of the obtained model to new, unseen images (=inference), a special approach is chosen. Although the UNet has the benefit, compared to common CNNs, that the input size can be freely chosen, it has been shown that it leads to bad results if images shall be segmented whose resolutions and amount of features exceed the training patch-size by orders of magnitude. The training input size limits the size of the microstructural features based on which segmentation is executed. If those features are getting too small, by using too large images as input, the model is not able to detect all of them which results in large regions of missing boundaries. Instead, a segmentation approach has been chosen where the image that should be analyzed is split into single patches which are segmented individually. To overcome the problem of missing context, which leads to misalignments of the grain boundaries in adjacent patches, an overlap is used. Hence, the patches are being segmented and pasted on a dark background with the same resolution as the entire image that is being analyzed. By pasting the results patch-by-patch with the respective overlap, a continuous network of grain boundaries without any misalignment or stitching artefacts can be achieved.

3 Results and Discussion

3.1 Etching Results

Only the wetting agents sodium lauryl sulfate and sodium laureth sulfate had considerable effects on the etching results. While sodium lauryl sulfate showed promising results, adding sodium laureth sulfate made the etchant extremely aggressive and tended to pit the polished surface significantly. However, small amounts of sodium laureth sulfate had the benefit that any forming oxide layer could be easily removed without any residues by wiping over the specimen's surface using a cotton ball while submerged under ethanol. This was not the case using solely sodium lauryl sulfate. The use of HCl made the etchant too aggressive most of the time, leading to a predominant etched microstructure that suppressed any contrast from PAGB's. Besides the etching time, the α -angle had a strong influence on the results, because it controls the current flow of the etchant over the sample and therefore continuously removes forming oxide layers. Apart from the influence of the etching time itself, it was observed that the workflow significantly impacts the result, e.g., if the etching procedure was executed all at once or divided into multiple etching steps. Overall, a longer etching time and less separate steps showed to be beneficial for the etching results. Though, if PAGBs were visible but did not provide enough contrast compared to the remaining microstructure, the best way is to go for multiple etching steps. By doing so, one slightly flattens the relief of the microstructure while back-polishing, leaving the poorly etched PAGBs as a predominant point of attack in the next etching steps. Repeating this procedure leads to the preferred results most of the time. By checking if the etching results improve or not it can be determined if back-polishing must be reduced or increased. A good opportunity for this is the observation with an optical microscope under dark field illumination. It must be mentioned that this procedure cannot be repeated arbitrarily often, since the surface of the specimen becomes wavy after too many etching steps, leading to irregular contact pressure during back-polishing, worsening the results.

Best results over all steels were achieved by using the following recipe and conditions:

- 200ml of distilled water
- 6g of picric acid
- 0 drops HCl
- 2g of sodium lauryl sulfate
- 0.1g of sodium laureth sulfate
- stirring velocity: 500 rpm
- etchant temperature: 80°C
- α -angle: 30° into the current
- β -angle: as small as possible without the specimen tipping over
- etching time 1-3 minutes

Some results of applying this etchant to the different steels for the grain growth kinetic evaluation are shown in the following figures.

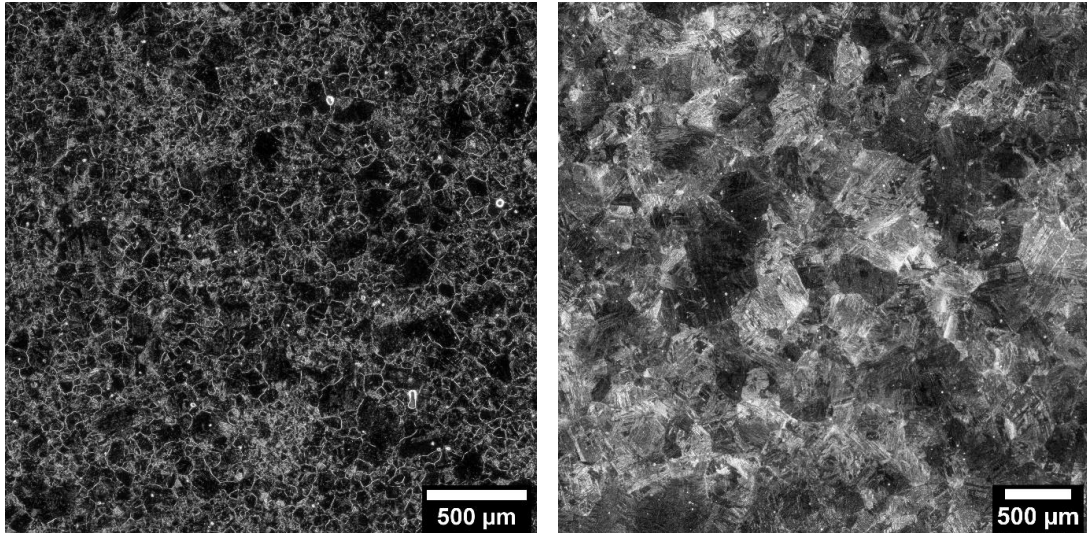


Figure 3: Two examples of etchings of the ONb-steel at 1050°C (left) and 1150°C (right)

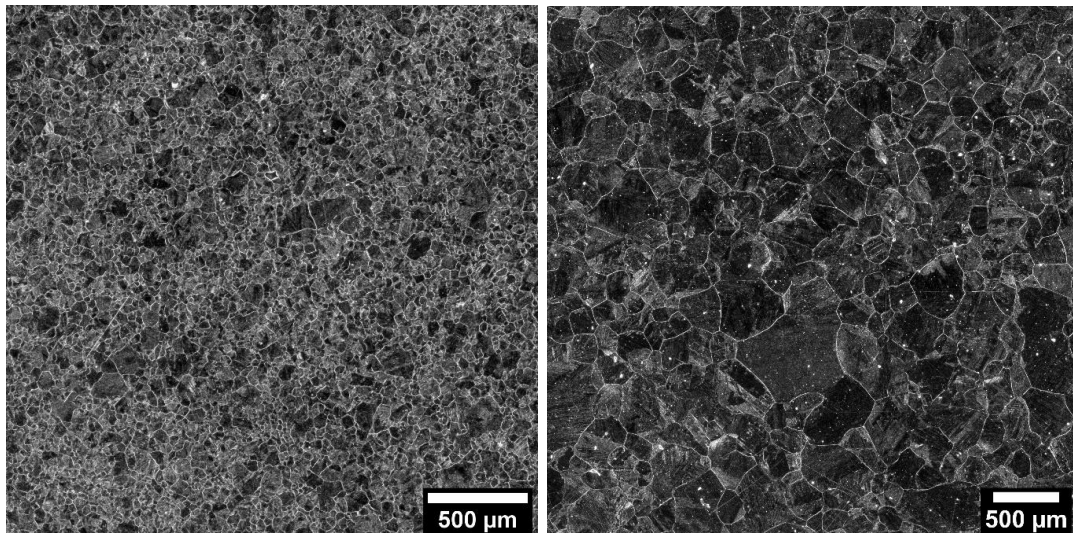


Figure 2: Two examples of etchings of the 2Nb-steel at 1050°C (left) and 1150°C (right)

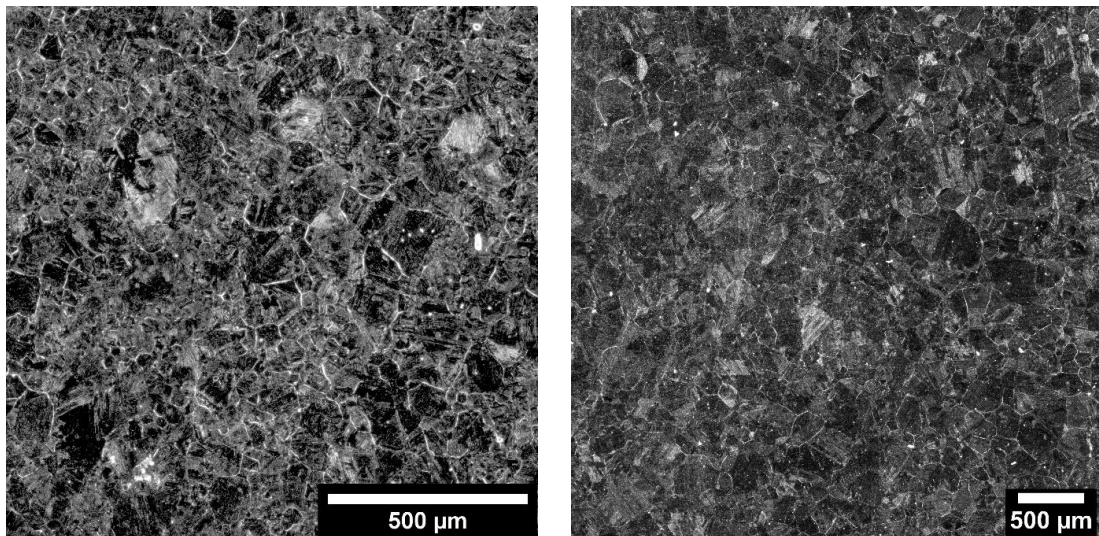


Figure 5: Two examples of etchings of the 4Nb-steel at 1050°C (left) and 1150°C (right)

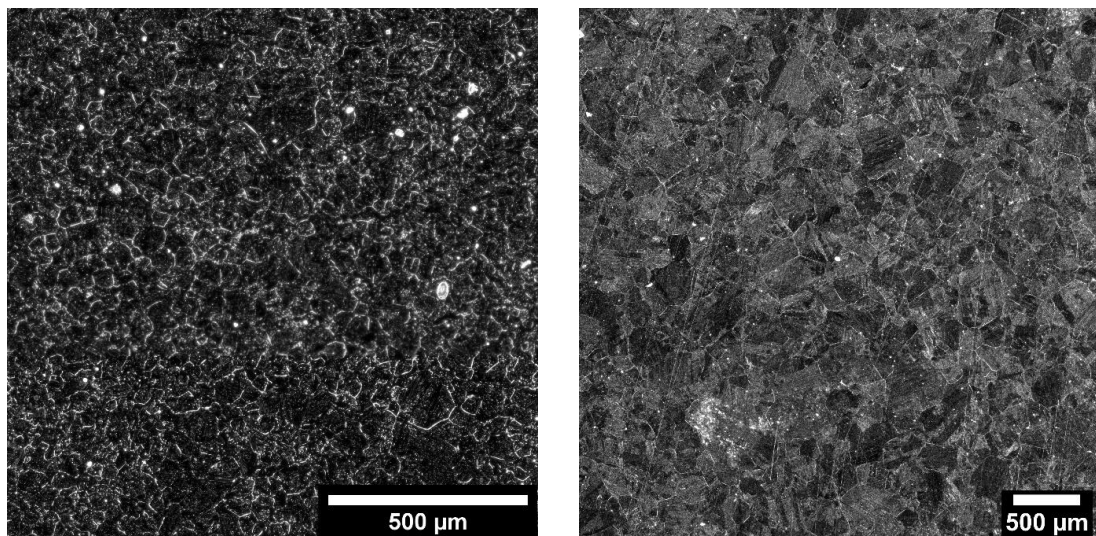


Figure 6: Two examples of etchings of the 8Nb-steel at 1050°C (left) and 1150°C (right)

For an experienced metallographer, the microstructure is visible in most of the cases, but extracting the mean grain sizes or even grain size histograms is not straight forward. On the one hand, not all the PAGBs are etched, so multiple grains are interconnected with larger structures, and on the other hand, they cannot be extracted by simply binarizing the image because of bad contrast due to the etched microstructural features. In some cases, the etching is inhomogeneous or etching artefacts cannot be distinguished from PAGBs themselves. Even though, in those cases the PAGBs could be delineated manually by retracing them, this work is very elaborate and time consuming. Examples for such etching results can be seen in Figure 7.

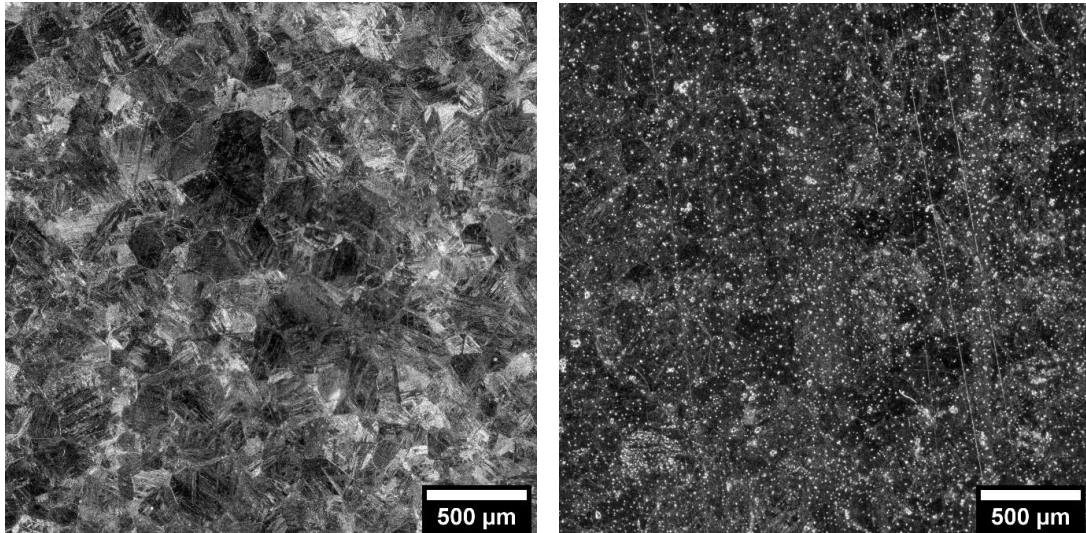


Figure 7: Inhomogeneous etching with PAGB's on left top, dominant microstructure below (left), and pitting on the overetched surface outshining the PAGB's (right)

The chemical etching with Bechet-Beaujard's etchant is able to widespread contrast grain boundaries. In order to make the etchant work properly, a significant amount of segregating elements at the austenite grain boundaries and a diffusionless cooling process from austenite to martensite is preferred, to preserve the segregations at the PAGB. Especially in the case of low alloyed steels, containing only little segregating elements in small amounts, this is a critical step. Insufficient cooling rates during quenching and the resulting partial bainitic microstructure attest too much diffusion during the cooling process, which will lead to unsatisfactory segregations at PAGB and therefore, too minor PAGB contrasting. Hence the highest possible carbon content is desired to support the martensitic transformation. Another disadvantage of low alloy steels is that only small fluctuations of the segregating elements lead to locally insufficient concentrations. A segregation behavior, depending on the misorientation in the austenitic phase, is one reason for those fluctuations, leading to variable etching results. To achieve the possibly best results for low alloy steels, it is crucial to allow the etchant to attack the PAGB locally as easy as possible, hence, the right choice for the wetting agents is important. Unfortunately, in most literature considering etching PAGB with Bechet-Beaujard, the composition of the steel is described inadequately, naming only some major components such as carbon, manganese or nickel, and micro-alloying elements such as titanium, niobium or vanadium. Elements like phosphorus or sulfur, that are very important for the metallographer considering the Bechet-Beaujard etchant, are not included in the analysis most of the time. Therefore Bechet-Beaujard recipes in literature, that work for a very similar low alloy steels, often yield unsatisfactory etching results.

For the observed steels, sodium lauryl sulfate turned out to be the best among the wetting agents. Sodium laureth sulfate also showed promising results, but only in small doses since higher amounts led to an over etched sample surface. One beneficial side effect of sodium laureth sulfate was the improved removability of the forming oxides during etching, even for very long immersion times. Therefore, it is included in the proposed formulation as a minor additive. As can be seen in Figures 3-6, not every sample had the same reaction to the etchant, even though the composition of all four steels were kept very similar with the exception of niobium. One possibility to improve insufficient etching results is to back-polish the samples after etching as described in section 2.1. This method reduced the topography of the martensite lamellas and therefore improved the contrast of the etching grooves at the PAGB. For some samples, multiple etching steps and a back-polishing could improve the micrograph in such a way, that the PAGB were

contrasted well enough for post processing, though, in other cases, even several etching and subsequent back-polishing steps did not lead to the desired results. Unfortunately, not a single formulation could be found to satisfactorily etch the PAGB in all 4 steels. Minor modifications of the etching procedure, such as little variations of the immersion time and multiple etching steps were necessary to yield the desired etching result. Overall, the results of the modified contrasting method are a significant improvement compared to state-of-the-art approaches for low-carbon steels. In most of the cases, the quality of the contrasted microstructure is sufficient for estimating the average grain sizes, using standard diagrams. Despite, the goal is, to be able to yield an estimation of a grain size distribution. The segmentation approach addresses this obstacle.

3.2 Segmentation Results

The obtained model achieved an overall IOU of 73 % on the train-dataset and 72% for the validation-dataset. Since the main goal of the model is to efficiently segment the PAGBs based on unseen LOM pictures, inference will be carried out on new LOM images to obtain a statistically meaningful estimation of the distribution of the PAG size among the different samples. First, it will be tested on a Nb2-steel sample annealed at 1150 °C for 120 minutes, where correlative data is available. This sample represents the limits of a PAGB reconstruction based on EBSD by showing physically unreasonable PAGBs and fuzzy restorations due to a partially bainitic microstructure (Figure 8).

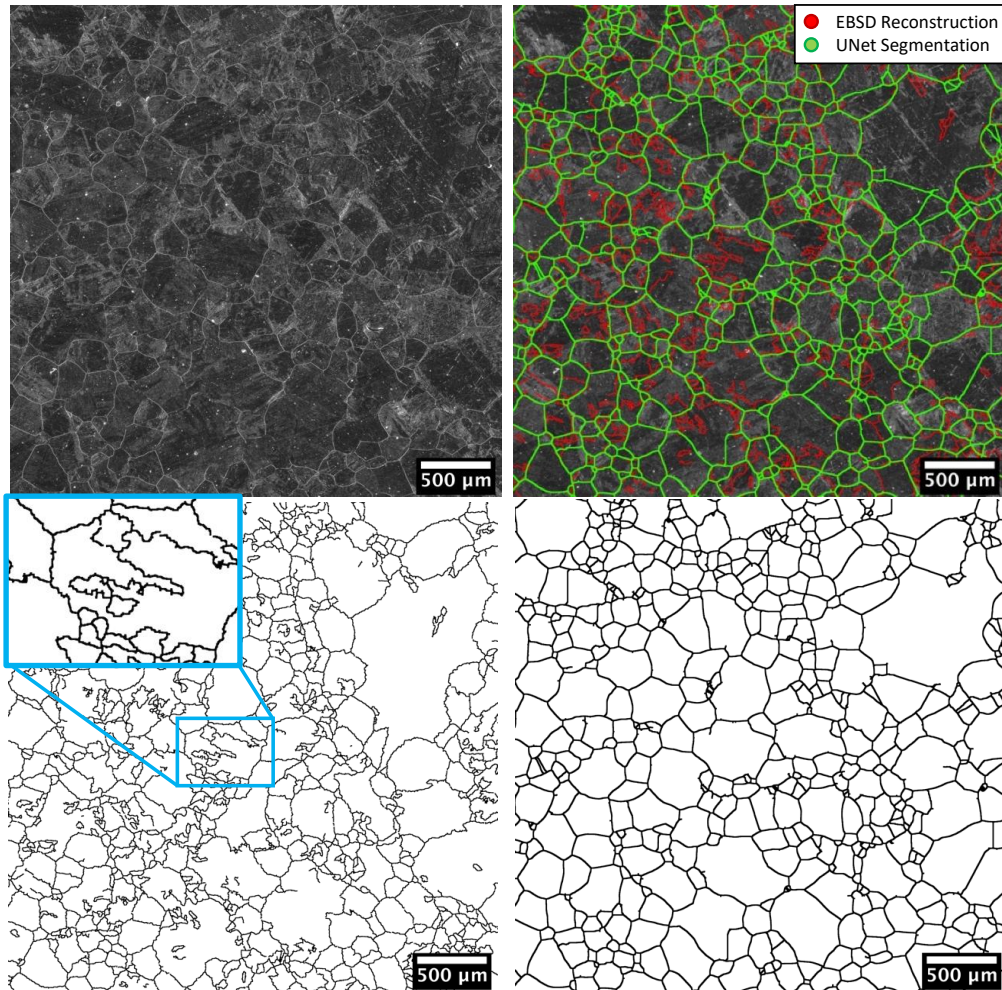


Figure 8: LOM micrograph of the Nb2-steel sample (top, left), annealed at 1150°C for 120 minutes. The PAGB are clearly visible for the human eye using the introduced etchant. Though, parts of the microstructure are visible as artefacts in form of white spots. The EBSD reconstruction (bottom, left) shows fuzzy grain boundaries and badly reconstructed island grains, which are physically meaningless and not present based on the LOM image. The PAGB, obtained by the UNet prediction (bottom, right) are much smoother and perfectly aligned to the PAGB thanks to the LOM image as an input.

The segmented output has been postprocessed by setting a threshold and morphological operations, such as dilatation and closing, to achieve a better result. Threshold segmentation for further analysis is recommended, since the output of the network is a probability map of the identified classes, due to the softmax function of the network architecture. The segmentation results benefit from the fact that it purely relies on the visual features from the micrograph. Thus, the alignment of the predictions as well as the shape of the segmented PAGB is not influenced by the microstructure achieving a significant better segmentation. Though, this advantage is accompanied by a drawback: If the PAGB is not sufficiently contrasted by the etching, it usually cannot be able to be segmented (Figure 9). This also applies to cases where not the entire grain boundaries are contrasted, resulting in gaps in the grain boundary network in the LOM. An additional watershed segmentation [37] to fill those gaps and allow further object-based analysis might be beneficial, but should be approached with care since not all the filled boundaries are always physically meaningful. By optimizing the parameters for the watershed flooding, best possible results can be obtained (Figure 10).

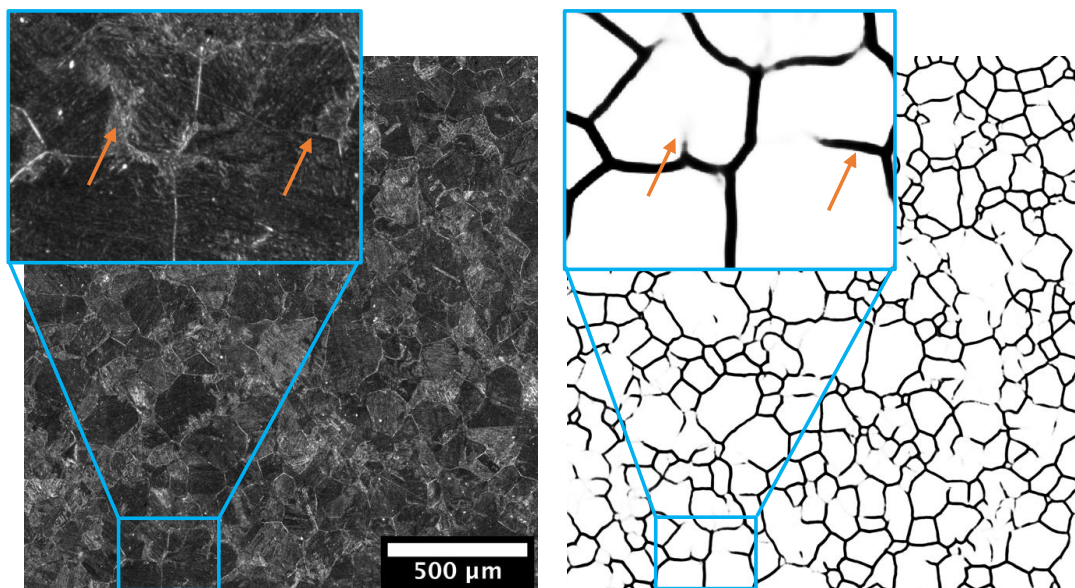


Figure 9: LOM micrograph of the Nb8-steel sample (left), annealed at 1150°C for 60 minutes. In this LOM image the contrasted microstructure acts as a distracting factor for segmentation. Also, not all grain boundaries are equally contrasted. Still, the model is able to identify the grain boundaries for the most part and even detects parts of PAGB which are almost invisible (magnified excerpt).

Trying to segment etched micrographs as shown in Figures 5 – 7 showed the limits of the model. Whereas images, such as Figures 5 and 6, showing only partially contrasted PAGB, yielded a fragmentary PAGB network reconstruction due to the insufficient contrasting and missing homogeneity of the contrasted PAGB, the segmentation result of the micrograph, shown in Figure 7, was unusable. Hence, it can be concluded that the model is already able to detect the PAGB to a certain extent, even if the boundaries are not clearly contrasted, but as soon as the etching result gets beyond a certain level of missing visible features, the segmentation becomes insufficient

The goal of this approach is to validate the reproducible and statistically meaningful analysis of the size of PAG. Thus, the model is designed to be applied on large areas. One constraining factor is the required resolution to map large regions of interest, while maintaining the necessary amount of features for a high-quality segmentation. One of the benefits of UNet, opposed to the usage of CNN for classification due to dense layers is to be able to handle any input dimensions of the image that should be segmented. The actual size of the input image is only constrained by the computational resources. Thus, theoretically any micrographs can be segmented using the same model. Although it turned out that, as the features get relatively small, by trying to segment large regions of the samples at once, the segmentation results get worse. This obstacle can be overcome by the described patch-wise segmentation approach and subsequent merging with a respective overlap. Figure 10 shows a sequence of a successfully segmented region of the material Nb0-steel, which was annealed at 1050°C for 25 minutes, with the dimensions of 1 x 1 cm². The problem of missing parts of the grain boundaries due to weak contrasting could be solved by subsequent postprocessing using the beforementioned watershed segmentation, done in python using the function implemented in the OpenCV package [38].

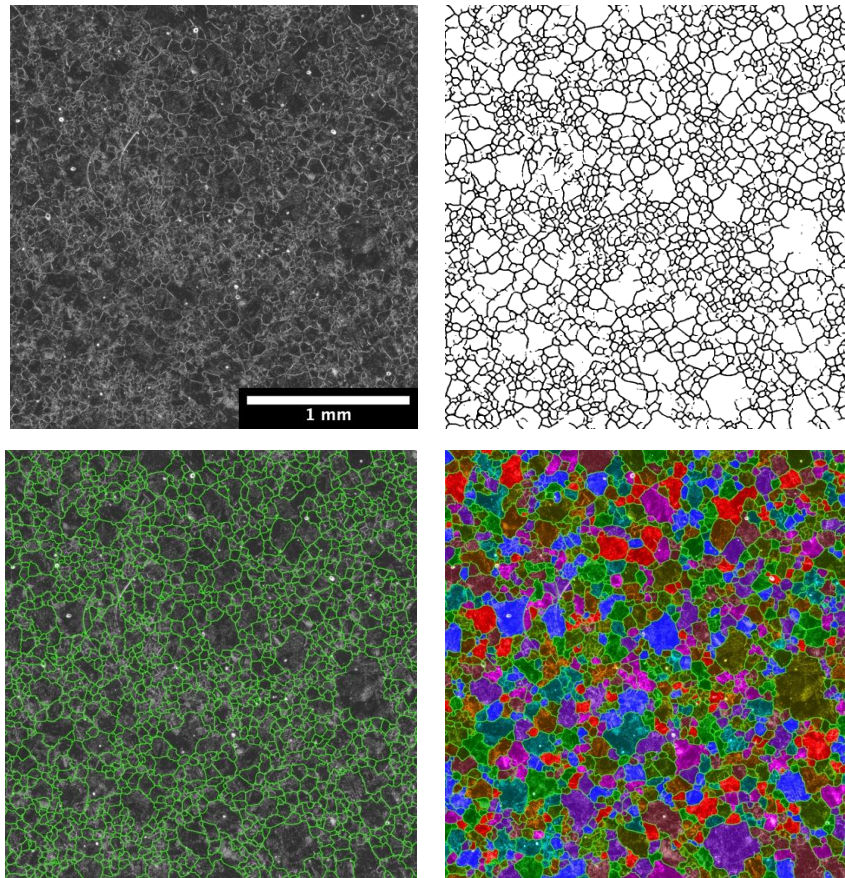


Figure 10: LOM micrograph of the Nb0-steel sample (upper left), annealed at 1050°C for 25 minutes. The segmented result of the model (upper right) is being post-processed for further analysis. Due to artefacts, as well as badly contrasted grain boundaries which results in grains that are not fully closed, a watershed algorithm is able to encapsulate the respective grains. This overlay (lower left) shows the final reconstructed PAGB network and the colorized image (lower right) shows individually colored grains, as they can be used for further, object-based, quantitative analysis.

The segmentation results, combined with the introduced postprocessing steps can be seen as a promising alternative to time consuming manual annotations of an etched micrograph by an expert. The proposed model is able to neglect microstructural features, as well as etching artefacts, and successfully detects major parts of the PAGB. Since the method is based on the visible features of the micrographs, it is not able to fully reconstruct missing parts of the PAGB out of the etched microstructural image. Though, the set of reconstructed boundaries of invisible sections of the PAGB (Figure 9) allows the postprocessing to yield physically reliable reconstructions.

Due to the complexity and the black box character of the working principles of CNNs it is very tough, even for DL-experts, to comprehend the processes within the CNNs. Hyperparameters and settings, especially loss function, can mainly be optimized by trial and error and consideration of basic principles. For this application, DenseNet yielded the best results. Additionally, during the training, the model quickly converged and only needed 15 epochs for achieving the best metrics in both training and validation dataset. Training for longer than 15 epochs resulted in undesired overfitting. The high efficiency of DenseNet, mainly based on the feature reuse and the high interconnectivity [31], can be confirmed in the presented work. As loss function, the Jaccard loss, representing the metric IOU in combination with a weighted region-based dice loss, yielded the best results. Assuming that the annotations of the ground truth are perfect, the highest possible IOU is desired, in order to be able to detect all grain boundaries reliably. Since the amount of pixels belonging to the class of the PAGB is significantly lower than the amount of the pixels belonging to

the grains themselves, the use of the regulating weighted dice function turned out to be beneficial for the segmentation results. For the ground truth annotations, a compromise has to be found between the best representation of the grain boundaries themselves and the line thickness of the boundaries. In case, if the annotations are too thin not all boundaries are recognized by the model. Though, if the boundaries in the labeled masks are too thick, the model yielded worse segmentation results, due to the distracting features of parts of the matrix being labeled as PAGB. It is well known in the field of machine learning that the amount and especially the quality of the training data is crucial to yield a robust and applicable model. By varying the amount of available data, clear differences in the model's performance became obvious. Much annotated data, especially for those micrographs whose etching results were worse than others, in combination with a bainitic microstructure resulting in unusable PAG reconstruction by EBSD, needed to be created manually. Creating the entire dataset, consisting of over 8000 patches from 30 different samples, turned out to be the most time-consuming part. It can be assumed that the segmentation results get better when even more training data can be acquired. By increasing the variance in the etched micrographs, the model's robustness can continuously be improved to be able to perform even better.

4 Conclusion and Outlook

The base of a formulation for a Bechet-Beaujard etchant, capable of etching PAGB in low-carbon steels, has been presented. With minor modifications of the immersion time or the number of etching steps, it was possible to extract the grain boundaries for a major part. For those samples whose etching results were not sufficient, a better understanding of the detailed etching mechanisms is necessary to adjust the etching procedure accordingly. There, a local analysis of the segregating could help to understand the segregation behavior, also depending on the misorientations in the austenitic phase.

Overall, a reliable segmentation pipeline could be elaborated, trying to find optimized settings, to be able to successfully segment PAGB based on optical micrographs using the optimized Bechet-Beaujard etchant. The approach of using deep learning methods, such as semantic segmentation, for a reproducible way to efficiently evaluate the PAGS of low-carbon steels, shows the high potential of interdisciplinary routines. Novel techniques in the field of machine learning seem to be promising to solve miscellaneous current problems in materials science. By being able to reconstruct the PAG based on simple optical micrographs new possibilities arise. Further steps to improve the model could be done by optimizing and increasing the training dataset, as well as including more steels with different compositions and processing history. Additionally, it would be interesting, though, even more challenging, to investigate the reconstruction of the PAGB from optical micrographs, contrasted using more conventional and more user-friendly etching agents, such as nital.

Bibliography

- [1] M. Maalekian, R. Radis, M. Militzer, A. Moreau and W. Poole, "In situ measurement and modelling of austenite grain growth in a Ti/Nb microalloyed steel," *Acta Materialia*, vol. 60, p. 1015–1026, 2012.
- [2] L. Germain, N. Gey, R. Mercier, P. Blaineau and M. Humbert, "An advanced approach to reconstructing parent orientation maps in the case of approximate orientation relations: Application to steels," *Acta Materialia*, vol. 60, p. 4551–4562, 2012.
- [3] L. Bracke, L. M. Sanchez and N. Bernier, "Austenite reconstruction via EBSD measurements: a tool to understand low Carbon martensite steel properties," in *MATEC Web of Conferences*, 2015.
- [4] F. Barcelo, J.-L. Bechade and B. Fournier, "Orientation relationship in various 9% Cr ferritic/martensitic steels—EBSD comparison between Nishiyama–Wassermann, Kurdjumov–Sachs and Greninger–Troiano," *Phase transitions*, vol. 83, p. 601–614, 2010.
- [5] V. Sinha, E. J. Payton, M. Gonzales, R. A. Abrahams and B. S. Song, "Delineation of prior austenite grain boundaries in a low-alloy high-performance steel," *Metallography, Microstructure, and Analysis*, vol. 6, p. 610–618, 2017.
- [6] D. San Martín, Y. Palizdar, R. C. Cochrane, R. Brydson and A. J. Scott, "Application of Nomarski differential interference contrast microscopy to highlight the prior austenite grain boundaries revealed by thermal etching," *Materials characterization*, vol. 61, p. 584–588, 2010.
- [7] C. G. de Andrés, F. G. Caballero, C. Capdevila and D. San Martín, "Revealing austenite grain boundaries by thermal etching: advantages and disadvantages," *Materials Characterization*, vol. 49, p. 121–127, 2002.
- [8] J. R. Vilella, *Metallographic technique for steel*, Society for Metals, 1938.
- [9] O. O. Miller and M. J. Day, "Ferric chloride etchant for austenite grain size of low-carbon steel," *Metal Progress*, vol. 56, p. 692–695, 1949.
- [10] S. Bechet and L. Beaujard, "New reagent for the micrographical demonstration of the austenite grain of hardened or hardened-tempered steels," *Rev. Met*, vol. 52, p. 830–836, 1955.
- [11] A. H. Ücisik, C. J. McMahon and H. C. Feng, "The influence of intercritical heat treatment on the temper embrittlement susceptibility of an Sb-Doped Ni-Cr steel," *Metallurgical Transactions A*, vol. 9, p. 604–606, 1978.
- [12] A. K. Cianelli, H. C. Feng, A. H. Ucisik and C. J. McMahon, "Temper embrittlement of Ni-Cr steel by Sn," *Metallurgical Transactions A*, vol. 8, p. 1059–1061, 1977.
- [13] J. A. Nelson, "The use of wetting agents in metallographic etchants," *Practical Metallography*, vol. 4, p. 192–198, 1967.
- [14] A. Brownrigg, P. Curcio and R. Boelen, "Etching of prior austenite grain boundaries in martensite," *Metallography*, vol. 8, p. 529–533, 1975.

- [15] D. R. Barraclough, "Etching of prior austenite grain boundaries in martensite," *Metallography*, vol. 6, p. 465–472, 1973.
- [16] G. F. Vander Voort, "Wetting agents in metallography," *Materials characterization*, vol. 35, p. 135–137, 1995.
- [17] R. Thackray, E. J. Palmiere and O. Khalid, "Novel Etching Technique for Delineation of Prior-Austenite Grain Boundaries in Low, Medium and High Carbon Steels," *Materials*, vol. 13, p. 3296, 2020.
- [18] D. San Martin, P. R. D. Del Castillo, E. Peekstok and S. Van Der Zwaag, "A new etching route for revealing the austenite grain boundaries in an 11.4% Cr precipitation hardening semi-austenitic stainless steel," *Materials characterization*, vol. 58, p. 455–460, 2007.
- [19] L. Zhang and D. C. Guo, "A general etchant for revealing prior-austenite grain boundaries in steels," *Materials Characterization*, vol. 30, p. 299–302, 1993.
- [20] I. Arganda-Carreras, V. Kaynig, C. Rueden, K. W. Eliceiri, J. Schindelin, A. Cardona and H. Sebastian Seung, "Trainable Weka Segmentation: a machine learning tool for microscopy pixel classification," *Bioinformatics*, vol. 33, p. 2424–2426, 2017.
- [21] T. J. Collins, "ImageJ for microscopy," *Biotechniques*, vol. 43, p. S25–S30, 2007.
- [22] J. Masci, U. Meier, D. Ciresan, J. Schmidhuber and G. Fricout, "Steel defect classification with max-pooling convolutional neural networks," in *The 2012 international joint conference on neural networks (IJCNN)*, 2012.
- [23] S. M. Azimi, D. Britz, M. Engstler, M. Fritz and F. Mücklich, "Advanced steel microstructural classification by deep learning methods," *Scientific reports*, vol. 8, p. 1–14, 2018.
- [24] B. L. DeCost and E. A. Holm, "A computer vision approach for automated analysis and classification of microstructural image data," *Computational materials science*, vol. 110, p. 126–133, 2015.
- [25] E. A. Holm, R. Cohn, N. Gao, A. R. Kitahara, T. P. Matson, B. Lei and S. R. Yarasi, "Overview: Computer vision and machine learning for microstructural characterization and analysis," *Metallurgical and Materials Transactions A*, p. 1–15, 2020.
- [26] O. Ronneberger, P. Fischer and T. Brox, "U-net: Convolutional networks for biomedical image segmentation," in *International Conference on Medical image computing and computer-assisted intervention*, 2015.
- [27] P. Yakubovskiy, *Segmentation Models*, GitHub, 2019.
- [28] K. Simonyan and A. Zisserman, "Very deep convolutional networks for large-scale image recognition," *arXiv preprint arXiv:1409.1556*, 2014.
- [29] K. He, X. Zhang, S. Ren and J. Sun, "Deep residual learning for image recognition," in *Proceedings of the IEEE conference on computer vision and pattern recognition*, 2016.

- [30] C. Szegedy, W. Liu, Y. Jia, P. Sermanet, S. Reed, D. Anguelov, D. Erhan, V. Vanhoucke and A. Rabinovich, "Going deeper with convolutions," in *Proceedings of the IEEE conference on computer vision and pattern recognition*, 2015.
- [31] G. Huang, Z. Liu, L. Van Der Maaten and K. Q. Weinberger, "Densely connected convolutional networks," in *Proceedings of the IEEE conference on computer vision and pattern recognition*, 2017.
- [32] A. Goetz, A. R. Durmaz, M. Müller, A. Thomas, D. Britz, P. Kerfriden and C. Eberl, "Addressing materials' microstructure diversity using transfer learning," *arXiv preprint arXiv:2107.13841*, 2021.
- [33] D. Britz, J. Webel, J. Gola and F. Mücklich, "A Correlative Approach to Capture and Quantify Substructures by Means of Image Registration," *Practical Metallography*, vol. 54, p. 685–696, 2017.
- [34] M. Müller, D. Britz and F. Mücklich, "Scale-bridging Microstructural Analysis – A Correlative Approach to Microstructure Quantification Combining Microscopic Images and EBSD Data," *Practical Metallography*, vol. 58, p. 408–426, 2021.
- [35] I. Arganda-Carreras, C. O. S. Sorzano, J. Kybic and C. Ortiz-de-Solorzano, "bunwarpj: Consistent and elastic registration in imagej, methods and applications," in *Second ImageJ User & Developer Conference*, 2008.
- [36] S. Jadon, "A survey of loss functions for semantic segmentation," in *2020 IEEE Conference on Computational Intelligence in Bioinformatics and Computational Biology (CIBCB)*, 2020.
- [37] B. Preim and C. Botha, "Chapter 4 - Image Analysis for Medical Visualization," in *Visual Computing for Medicine (Second Edition)*, Second Edition ed., B. Preim and C. Botha, Eds., Boston, Morgan Kaufmann, 2014, pp. 111-175.
- [38] G. Bradski, "The OpenCV Library," *Dr. Dobb's Journal of Software Tools*, 2000.
- [39] M. Pal, "Random forest classifier for remote sensing classification," *International journal of remote sensing*, vol. 26, p. 217–222, 2005.

4.3 Veröffentlichung II

Titel: Grain growth simulation of steels during heat treatment with statistically modeled discrete neighborhood

Autoren: M. Laub, E. Detemple, S. Scholl, C. Motz

veröffentlicht in: Elsevier/Materialia, vol. 40, 2025, Article 102391

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2025.102391>

Lizenz: <https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>

Abstract A new grain growth model is proposed that extends classical mean-field models to include the local neighborhood of grains. The theoretical basis of the approach is the equilibrium angle of grain boundaries at triple junctions, which is estimated to be 120° considering 2 dimensions, in the case of isotropic grain boundary energy. Based on this fact and a size comparison of individual grains, an algorithm is developed that assigns a discrete neighborhood relationship to all grains, resulting in the generation of an artificial microstructure. For validation, samples of a CMn steel were examined in different states after heat treatments and the microstructure was characterized using deep learning approaches to extract grain boundaries from etched samples with excellent statistics and reliability. The properties and statistical characteristics of the artificial and real microstructures are presented and compared. It is shown that simple topological approaches, such as the linear relationship between the number of grain neighbors and the relative grain size, are good only in a first approximation, but collapse in detail. The proposed model is able to resemble these small deviations of a real microstructure from topological models. Furthermore, the grain growth behavior of such an artificial microstructure is compared with real grain growth experiments. The comparison shows that by implementing the discrete neighborhood of grains, behaviors such as abnormal grain growth seem to be covered to a certain extent without additional treatment as required in other models.

Published version



Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

Materialia

journal homepage: www.elsevier.com/locate/mtla



Full length article

Grain growth simulation of steels during heat treatment with statistically modeled discrete neighborhood

Marc Laub ^a,* Eric Detemple ^b, Sebastian Scholl ^b, Christian Motz ^a

^a Saarland University, Chair for Material Science and Methods, Saarbuecken, 66123, Saarland, Germany

^b AG der Dillinger Hüttenwerke, Dillingen/Saar, 66763, Saarland, Germany

ARTICLE INFO

Keywords:

Simulation
Grain growth
Microstructure
Austenite
Discrete neighborhood
Statistical

ABSTRACT

A new grain growth model is proposed that extends classical mean-field models to include the local neighborhood of grains. The theoretical basis of the approach is the equilibrium angle of grain boundaries at triple junctions, which is estimated to be 120° considering 2 dimensions, in the case of isotropic grain boundary energy. Based on this fact and a size comparison of individual grains, an algorithm is developed that assigns a discrete neighborhood relationship to all grains, resulting in the generation of an artificial microstructure. For validation, samples of a CMn steel were examined in different states after heat treatments and the microstructure was characterized using deep learning approaches to extract grain boundaries from etched samples with excellent statistics and reliability. The properties and statistical characteristics of the artificial and real microstructures are presented and compared. It is shown that simple topological approaches, such as the linear relationship between the number of grain neighbors and the relative grain size, are good only in a first approximation, but collapse in detail. The proposed model is able to resemble these small deviations of a real microstructure from topological models. Furthermore, the grain growth behavior of such an artificial microstructure is compared with real grain growth experiments. The comparison shows that by implementing the discrete neighborhood of grains, behaviors such as abnormal grain growth seem to be covered to a certain extent without additional treatment as required in other models.

1. Introduction

The manipulation of grain growth in such a way, that microstructural dependent properties evolve favorable, is the high art of thermo-mechanical processing of steel slabs toward the ready for sale products. Properties as the yield strength or the velocity of the recrystallization kinetic are directly connected to the grain size by the Hall–Patch effect. Depending on how exact those properties have to be adjusted, the time slots of the necessary processing steps need to be hit to the second. Hence knowledge about the microstructure is a huge benefit.

Grain growth simulations have over time become the tool of choice when it comes to predict the evolution of microstructure, but these forecasts are only as good as the included physics. If grain size refining mechanisms such as recrystallization are neglected, the grain size distribution during grain growth is inalterable over time if the examined histogram is normed on the mean grain size [1]. The distribution itself can be described by a logarithmic normal distribution [2]. This basic rule can simply be illustrated by a Voronoi tessellation, where the seeds are not put in place at the same time but one after another, resulting in

a power-diagram or Laguerre–Voronoi diagram. The rate of microstructural evolution slows down as it evolves toward an asymptotic state [3]. A grain growth simulation should be able to cover all these features. One of the earliest models for grain size prediction was proposed by Burke [4], suggesting that the driving force of a grain boundary to move is proportional to its curvature and its direction is toward its center of curvature. This fact is often represented as an inverse proportionality of the grains diameter as the corresponding curvature, that originally results from the reduction of interfacial energy as stated by [5–7].

This model described the microstructure evolution with only few parameters, depending on the (initial) grain size, time passed during heat treatment and proportional constants [4], but over time, more advanced models arose, more and more focusing on local events that required simulations capable to circumstantiate grain boundary movement with lateral resolution. Phase field models [8], cellular automata models [9], Monte Carlo Potts models [10,11] and vertex models [12] are the most popular modern frameworks. They all have their advantages and disadvantages, just to name the compact data in vertex models or the continuum descriptions in phase field models on the

* Corresponding author.

E-mail address: m.laub@matsci.uni-saarland.de (M. Laub).

<https://doi.org/10.1016/j.mtla.2025.102391>

Received 9 September 2024; Accepted 12 March 2025

Available online 22 March 2025

2589-1529/© 2025 The Authors. Published by Elsevier Inc. on behalf of Acta Materialia Inc. This is an open access article under the CC BY-NC license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

positive side, but also the required discretization of space that is a major drawback for all of them since the discretization limits the fidelity of the simulation, as noted by [13]. In the same work, [13] provides a solution for the space discretization problem in two dimensions by presenting a model, that based on the assumptions of [14] calculates the movement of triple junctions and boundary vertices without the necessity of discretization. It can easily be expanded to three dimensions as demonstrated in [15,16]. Although this model permits a very sophisticated way to calculate the movement of grain boundaries at discrete time steps, vertex models lack a fundamental feature. The fact, that grains itself do not exist in vertex models, but are only defined by the boundaries that limit their spatial distention, makes it hard to implement additional driving forces that result from characteristics of the grain itself, contrary to the forces yielding from the curvature of the boundary. Such properties, namely the dislocation density, cannot be neglected when it comes to strain induced grain growth or recrystallization, two peculiarities that are impossible to circumnavigate during hot forming.

Also the validation of a grain growth model is important. This task is often not trivial, since the grain size of the high temperature phase has to be determined. While [17] overcame this problem by measuring the grain size insitu via laser ultrasound, this method might not be applicable for the vast majority of users. Notwithstanding this method provides an excellent time resolution, only providing a mean value, this methods is unfeasible if the shape of the grain size distribution is of interest. In such cases more direct methods should be considered such as the reconstruction of the prior austenitic phase from EBSD orientation data which is applicable for martensitic and partially bainitic structures after quenching [18] or the conventional etching of the specimens with the standard Bechet–Beaujard–etchand [19] or with modified recipes [20]. For extreme low carbon steels the choice of the wetting agent as stated by [21] has a large impact on the results as can be seen in [22]. For the sake of completeness thermal etching can also be named in this context and can be gathered in [23].

2. Mean field models

In many cases, not only the capability of the model is of interest, but also the time required by the simulation itself. If no detailed lateral information about the microstructure is of interest, a more inchoate model, that still provides the desired quantities, might be the better choice. Most of these models are still focused on the mean grain boundary curvature, based on the work of [4,24] or on the number of sides (coordination number) of the grains, as shown by [25,26]. These early models illustrate the meaning of mean-field models, by reducing the microstructure in all its facettes to a only one parameter, the mean grain size, as can be seen in Eq. (1) of the Burke–Turnbull model.

$$\frac{d\bar{R}}{dt} \propto \frac{\gamma_{GB}}{\bar{R}} \quad (1)$$

Here γ_{GB} is the isotropic grain boundary energy and \bar{R} the mean grain size.

Hillert [3] for example considered individual grains R_i that are surrounded by a hypothetical medium, that represents the average microstructure by the mean grain size \bar{R} , thus altering the Burke–Turnbull model. The advantage of this model is, that the result is not only a mean grain size, but a full grain size distribution, which contains much more information.

$$\frac{d\bar{R}}{dt} \propto \gamma_{GB} \left(\frac{1}{\bar{R}} - \frac{1}{R_i} \right) \quad (2)$$

Later, [27] further improved Hillert's model. He argued that Hillert's assumption of \bar{R} representing the average microstructure, is only true if the system is large enough. For smaller systems, or more localized observations, \bar{R} should show variations. A grain of particular size could therefore shrink in one place, but grow at another. These local variations of grain growth are not covered by Hillert. The constant growth

rate provided by Eq. (2) are therefore only valid after a stationary grain size distribution is already obtained, thus only describing normal grain growth. By assigning individual neighboring grains to each single grain, [27] bypassed this problem with his so called linear bubble model. The assignment of the neighborhood for his 1 dimensional growth scenario is given by:

$$4\pi (R_i + \bar{R})^2 = \sum_{j=1}^{j_{max}} \pi \min(R_i^2, R_j^2) \quad (3)$$

This equation basically tries to occupy the surface of a sphere with radius $R_i + \bar{R}$ with spheres of size R_j . This is done by estimating the contact area between every two spheres to be $\pi \min(R_i^2, R_j^2)$. In this case, the choice of picking the minimum radius, leads to a symmetric contact area, meaning the contact area from grain i to grain j is the same as for grain j with grain i . This ensures the constancy of the overall volume of all spheres. Although [27] basic idea was to implement local neighbor variations, his model does not fully exclude \bar{R} from his growth model, as can be seen on the left hand side of Eq. (3). Therefore in his model, the histogram of the coordination numbers, i.e. the probability distribution for the number of neighbors, does not fit to observed microstructures, because the mode is too small and the spread too narrow. His equation for grain growth yields :

$$\frac{dR_i}{dt} = -\frac{dR_j}{dt} \propto \gamma_{GB} \left(\frac{1}{R_j} - \frac{1}{R_i} \right) \quad (4)$$

Abbruzzese and Lücke [28,29] are also using Eq. (4) for the grain growth kinetic, but differ in the assignment of the neighborhood. Their approach is a statistical neighbor assignment instead of a discrete one. Therefore, they calculate the probability of grains with radius R_i to be neighboring a grain of radius R_j . Since this probability is symmetric, the probability of a grain i to be neighbor of grain j is the same as the probability of grain j to be adjacent to grain i , this approach intrinsically guarantees the overall grain area to be constant. While their approach is unimpeachable from a mathematical point of view, its implementation is kind of impractical. The probabilistic assignment of neighbors is based on an inherent probability function, that outputs the probability of a given grain, to be within size class r_i and having n neighbors. [28,29] obtained this function by fitting it to the data, extracted from the microstructure of a Al 3% Mg sample.

The model proposed here fits into this group of models that try to expand the basic models by incorporating microstructural features that arise from local inhomogeneities, without the necessity of a lateral resolution of the simulation itself, hereby bypassing the increased computation time that is characteristic for these models. Nevertheless, if results with a lateral resolution is desired, vertex or phase field models are still the way to go.

3. Experimental procedure

For the model validation, a CMn-steel (0.04 wt% C, 1.6 wt% Mn, 0.3 wt% Si, 0.03 wt% Al) has been analyzed during grain growth regarding its grain size kinetics and its characteristics concerning grain neighbor counts and grain neighbor size analysis. Equivalent grain diameters in a 2D cross section were determined in the initial state and for heat treatments at 1050 °C, 1150 °C and 1250 °C respectively for 10, 20, 45, 60, 120 and 240 min. Samples were cut open in the middle and the grain size was determined. To do so, a substantial amount of grains is necessary to confirm the reliability of the measured values and to prevent misinterpretation due to statistical insufficiency. Due to the limited scanning area and time, an EBSD reconstruction is therefore not the method of choice, especially when the microstructure has formed mainly diffusion controlled. A new procedure has been used that has been particularly developed to overcome this problem. It is based on deep learning algorithms and capable to analyze a couple thousands of grains within minutes from a Bechet–Beaujard etching, as described in [20]. It has been calibrated using reconstructed microstructure from EBSD data and has been extensively tested to provide reliable results.

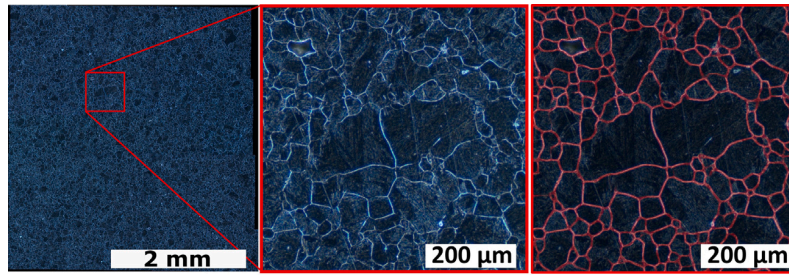


Fig. 1. Example of a panorama image of an etching. Grain boundaries have been extracted as described in [20] and shown on the right.

Grain size analysis and grain neighbor analysis have been done using the Software Fiji and MatLab. To ensure a good agreement between simulated and present temperature profile within the sample, the exact temperature profile of the heating up phase was measured with a thermocouple in the core of a dummy specimen. An example of the etchings where grain size and the neighbor grain analysis have been performed is shown in Fig. 1 below.

4. The proposed model

4.1. Creating neighbor relations from grain size distribution

Although [27] never presented the distribution regarding the number of neighbors of the grains in his work, applying the algorithm given with Eq. (3) to the given grain size distribution of a given microstructure, the resulting distribution is too narrow in comparison. Considering that the method is intended for 3 dimensions, compared to a two dimensional cross section of a three dimensional structure, the neighbor distribution peak value at four seems to be too small. A distribution peak value of four to five can be observed in measurements of 2D cross sections, whereas the value in three dimension has to be higher, due to the additional neighboring grains in the missing third dimension. Therefore a similar but different procedure is presented that is independent of the assumptions of the contact area between grains, as used in Eq. (3). It also bypasses the correction value of \bar{R} , which could easily confound the results for bi- or multi modal size distributions, and also does not require the probability calculations and fits as in [28,29].

The principle of the new method is based on the idea, that at equilibrium conditions the angle at triple junctions of grains should be 120° in 2D and 109° at quadruple junctions in 3D for misorientation independent interfacial energies γ_{GB} . Assuming an extreme monomodal grain size distribution this results in six neighbors for each grain in the 2D case and in 12 for the 3D case. The 12 neighbors in three dimensions come from the sufficient similarity between the 109° equilibrium angle and the 108° angles of a dodecahedron which has 12 faces. In mathematical terms this breaking condition can be expressed in similar ways as Eq. (3), as:

$$\text{for grain } i: \quad 1 \leq \sum_{j=1}^{j_{\max}} \frac{1}{6} \frac{R_i}{R_j} \quad \text{in 2D} \quad (5)$$

and

$$\text{for grain } i: \quad 1 \leq \sum_{j=1}^{j_{\max}} \frac{1}{12} \frac{R_i}{R_j} \quad \text{in 3D} \quad (6)$$

The denominator values of 6 and 12 ensure, that a grain that is on average larger than its neighbors, has more neighbors than the denominator value and vice versa. This ensures, according to Eq. (9), the von Neumann–Mullins relationship, consequently in 2 dimensions grains with more than 6 neighbors (12 in 3 dimensions) grow and grains with less than 6 neighbors, respectively 12, shrink. Even though in reality the observations deviate in the individual cases, the overall grain growth behavior follows the von Neumann–Mullins relationship, even for anisotropic grain boundary energy, as shown by [30].

For fine tuning, the denominator values of the prefactors in Eqs. (5) and (6) can be slightly adapted until the generated distribution represents reality in the best possible way. A similar effect has been observed by [28], as he had to correct the grains perimeter compared to its radius. It is assumed that also in the case presented the reason is the same and can be traced back to not perfectly equiaxed grains, which results in a slight deviation from the spherical assumed shape of the grains. Applying the presented approach to a given grain size distribution, results in a coordination number distribution as shown in Fig. 2.

As displayed in Fig. 2, the neighbor assignment can start at any arbitrary grain. Starting at any index i , grain i is linked alternating to grains with higher and lower index, until the breaking condition in Eq. (5) occurs. If the index would become smaller than zero or larger than the number of radii, it attains the corresponding index value from the end of the array or at the start of the array. Visually, the array is virtually connected to its own end as pictured. This procedure is repeated for every grain, considering their already existing links from earlier treated grains, linked to them. Eqs. (5) and (6) are in fact inequations, since it can be assumed that there is no linear array of arbitrary grain radii R_i , that would result in Eqs. (5) and (6) being exactly 1. For this reason, the contact area between two grains, cannot be extracted from these equations, since those contact areas would be asymmetric, accordingly the conservation of area or volume during grain growth would be violated. Hence, a symmetric expression for the contact area a_{ij} is given in following Eqs. (7) and (8).

$$a_{ij} = \pi \frac{2}{6} \frac{R_i + R_j}{2} \quad \text{in 2D} \quad (7)$$

and

$$a_{ij} = \pi \frac{1}{9} \left(\frac{R_i + R_j}{2} \right)^2 \quad \text{in 3D} \quad (8)$$

These equations, which draw the grain boundary between grain i and grain j exactly in the middle at $\frac{R_i + R_j}{2}$, can be interpreted as the construction of a Voronoi cell, as depicted in Fig. 3.

4.2. Re-adjusting neighbors during grain growth

During grain growth it inevitably comes to the disappearance of grains, since they are absorbed by their neighbors. Consequently, the neighbors lose the vanished grain as their neighbor. For growing grains, this leads to the stage that no neighbors are left, and their ability to grow is reduced to zero. To avoid this, their grain boundary area has to be reoccupied. This reoccupation is conducted under the same rules as given in Eq. (5) or (6), with one exception. Only grains that also lost the exact same neighbor come into consideration for reoccupation and this method is applied for all grains that lost a neighbor. For simplicity, the reallocation is only done when a grain disappears and not after each discrete time step, even though Eq. (5) or (6) might not be satisfied in between anymore due to the change of size of individual grains. A disadvantage of this method is that time steps cannot have arbitrary values, but the values are limited to a value so that only one grain

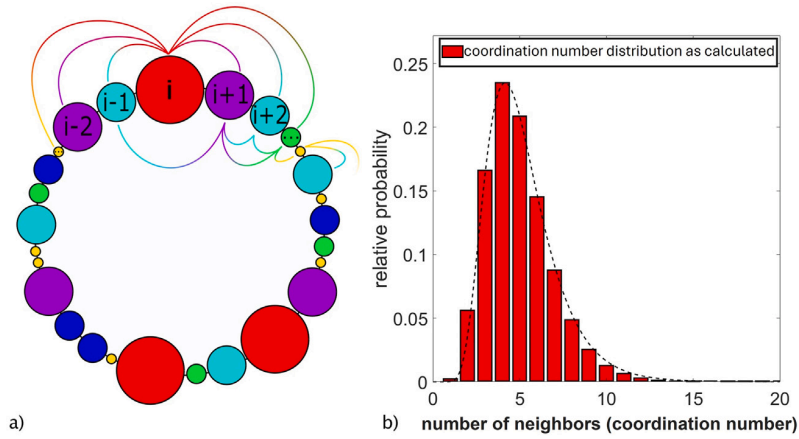


Fig. 2. (a) An array of grain radii in random order is generated so that their histogram represents the desired size distribution. Subsequent the grains are linked. (b) Corresponding coordination number distribution generated by Eq. (5) for 67,000 grains, with a log-normal distribution fitted to it.

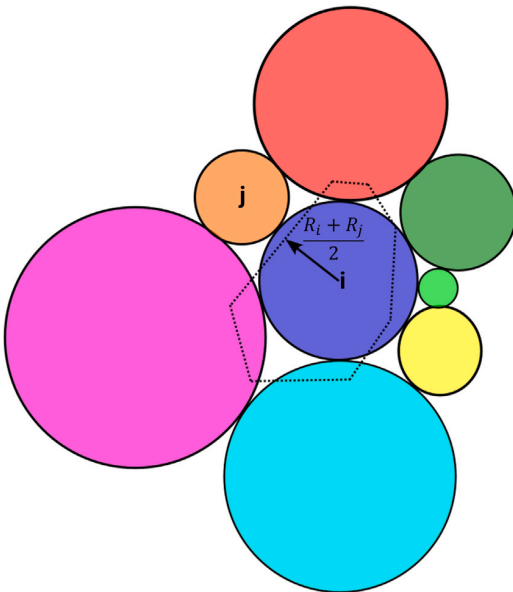


Fig. 3. Visualization of Eq. (7). Grain boundary segments of a polygon, constructed as a Voronoi cell.

among all will disappear in that particular time step. The reason behind is simply that after a grain disappears and the neighbors are reallocated, the individual driving forces (see Section 4.3) have to be reevaluated. If an individual time step might be too large so that the individual volume change for each grain indicates that more than one grain would vanish, this can be corrected by rescaling the time step so that only for one grain the negative volume change equals the grains area or volume. Thus the whole following procedure in Sections 4.3 to 4.4 does not have to be recalculated. This method can also be applied to refine the calculations in such a way that time steps limit the grains volume change per time step, so that they do not change their size over magnitudes in a single time step.

4.3. Evaluation of the driving force

The driving force in this work is still based on the thoughts of [4], but with respect to the generated neighbor relations in Section 4.1. It is composed of 2 terms, respectively for driving forces through boundary

curvature and driving forces by dislocation density differences. The driving force of grain “ i ” with regard to its neighbor grain “ j ” can be expressed as:

$$F_{i \rightarrow j} = -F_{j \rightarrow i} = \gamma_{ij} \left(\frac{1}{d_j} - \frac{1}{d_i} \right) + 0.5Gb^2 (\rho_j - \rho_i) \quad (9)$$

where γ_{ij} is the homogeneous, isotropic grain boundary energy, $d_{i,j}$ the diameter of grain i and j , G is the shear modulus, b the burgers vector and $\rho_{i,j}$ the dislocation density of grain i and j . If grains are of equal size, the force resulting through boundary curvature is zero. In cases where recrystallization occurs, hence deformation free small nuclei start growing at the expense of their surrounding deformed grains, the second term based on the dislocation density overwhelms the first one. The fact that $F_{i \rightarrow j} = -F_{j \rightarrow i}$ ensures the simulated volume to remain constant during grain growth, since the fluxes for the Eulerian control volume for each grain boundary add up to zero.

For all grains the calculations by Eq. (9) are independent and therefore can be parallelized. Because of the symmetry in the same equation, the quantity of calculation can be further reduced making this approach very efficient with respect to computation time.

4.4. Bypassing the limitation of maximum grain size to be about the simulation area or volume

In reality grains cannot grow larger than a monocrystal. The maximum grain size is thus limited by the available volume. Therefore it is necessary in the simulation as well, to provide enough total volume at the beginning to not confound the final grain size by too few initial grains. However, a large number of grains at simulation start also provokes disadvantages. Even though the computation time per time step will diminish over time due to the decreasing number of grains, the total computation time will be drastically increased. To avoid this dissipation and at the same time bypass the maximum grain size problem described above, a new method is presented.

For better visualization, one can imagine observing grain growth in a limited area under a microscope. When the number of grains in this area is decreased in such a way, that it is impossible to calculate values as mean grain size etc. with high statistical certainty, one decreases the magnification and continues observing grain growth, but now with better statistics.

In reality this is simple, because after enlarging the field of view, it is obvious if the now statistical sufficient number of grains matches the expectations from the small area before or if the small area represented some outliers compared to its surrounding. In the simulation this is impossible because there are no grains outside the box. The newly created structure and its properties are entirely based on the previous

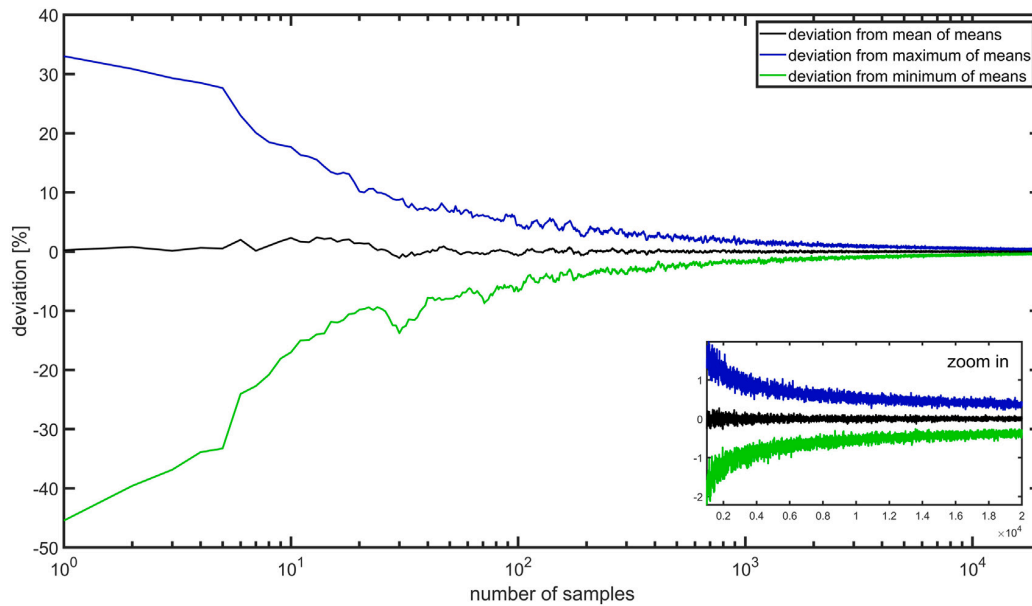


Fig. 4. For every integer value on the x -axis, x random numbers were taken 10 times, following the log-normal distribution with the parameters. $\mu = \log(20)$ and $\sigma = \log(1.4)$. For each of the 10 test series the mean value was calculated. On the y -axis the deviation from the expected value of the mean of those 10 mean values (black), the maximum of the mean values (blue) and the minimum of the means (green) is plotted. For the mean to have a maximum deviation of 1% from the expectation value $e^{\mu + \frac{\sigma^2}{2}}$, at least 2000 data points or more are necessary. Adding a security margin, 2500 samples are required.

structure. Thus the “zoom out” in the simulation has to happen before the number of grains is too few and the system becomes indescribable in a statistical manner. In Fig. 4 it is shown how the lower limit of necessary grains is statistically determined by a simple evaluation of statistics.

To increase the number of grains, the existing grains including their properties, except their neighbor relations, are copied and replicated. The replication factor can be any integer value greater than or equal to 2. The manifold grains are then attached in a special way to the existing grain array. One can imagine from Fig. 2 (a), that the circle is broken down, bend up and the gap is filled with an almost copy of its own. The modifications applied to the duplicated array are the following:

1. For each of the two grains bordering the insertion point, determine their neighbors on the opposite side of the insertion point.
2. Keep the grains from point 1. in this exact sequence, to not manipulate the neighbor relations of the existing grains at both ends of the insertion point.
3. Mix the remaining grains in a random order and allocate neighbors to them according to Eqs. (5) or (6). The mixing has to be done, since otherwise the copied grains would have allocated the corresponding neighbors of the original array. This would result in an amplification of the characteristics of the grain size distribution that might not be beneficial.

A schematic example of this procedure is illustrated in Fig. 5:

5. Results and discussion

The calculated neighbor histogram matches the measured neighbor histogram very well for only being based in the 120° equilibrium angle assumption, as can be seen in Fig. 6.

The artificial microstructure can be further analyzed to compare it with properties of the real microstructure. Therefore, both the artificial as well as the real microstructure were examined for grain-neighbor grain properties. In detail, the correlation between the grain size and the number of neighboring grains (coordination number) was evaluated

(Fig. 7), as well as the correlation between the grain size and the size of the neighboring grains (Fig. 8).

While the shapes of both probability distributions in Fig. 7 are similar, they have minor differences. The width of the artificial distribution (middle) seems a bit wider than its counterpart (top). Related to Fig. 6 and its deviations it can be concluded that those deviations can only result from the deviation of a spherical grain shape in the measured microstructure, whereas a spherical shaped grain in the model is assumed. On the other hand, the relative size of the neighbor grains (Fig. 8) seems unaffected by this. Compared with the microstructural data from an Al 3% Mg sample provided by [28], the data from the sample in this work as well as from the artificial microstructure show a very good agreement. In all cases the spread of the distribution is in conformity. Fig. 7 (bottom) confirms this, where only minor deviations of the linear regression from real and artificial microstructures are visible. The largest difference can be observed when comparing the data to the coordination number calculated by $n = 3 + 3\bar{R}$. While this theoretical approach is also based on the assumption of 6 neighbors for equally sized grains, it also assumes a minimum neighbor count of 3 in 2-dimensions. This is in contradiction to the real microstructure which shows as little as 2 neighbors on a regular basis, which is also the case for the artificial microstructure proposed in this paper.

Parameters in Table 1 were chosen to give the best overall agreement for the values of maximum grain size, area weighted mean grain size, number weighted mean grain size and the 95% percentile of all grains and for all times and temperatures as can be seen in Fig. 9.

The influence of the artificial microstructure on the grain growth behavior itself has been also put to the test. Fig. 10 shows a comparison between experimental results for a CMn-steel and 4 nearly identical simulations. All 4 simulations have the exact same grain size distribution as starting condition in common, but since the order is different, they differ in the assignment of the neighbor relations of the individual grains. As can be seen, the tendency of all 4 simulations is the same. The 5 properties displayed, namely minimum grain diameter, number weighted mean grain diameter, area weighted mean grain diameter, 95% percentile and maximum grain diameter, all have about the same values with a good agreement of the measured values. The spread of

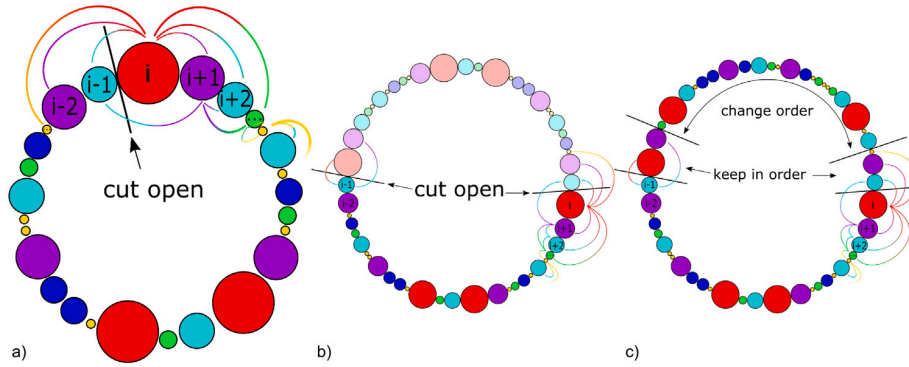


Fig. 5. (a) Cut the grain array from Fig. 2 (a) open at any arbitrary position. Count to how many grains the grains at one cut side are connected to grains of the other cut side (red grain (i) is connected to 3 to grains to the left, turquoise grain ($i-1$) is connected to 2 grains to the right) (b) insert a copy of the array into the cutting point (c) keep the 3 new neighbors to the left of the red grain (i) and accordingly the 2 new neighbors to the right of turquoise grain ($i-1$) in the exact sequence while the order of the grains between is mixed up. Subsequently assign neighbors to the new grains according Eq. (5) or (6).

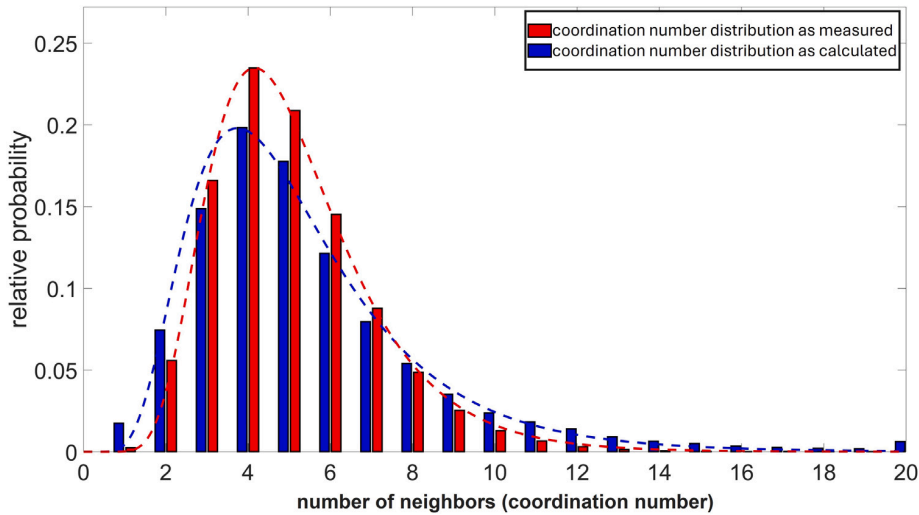


Fig. 6. Comparison between measured (blue) coordination number distribution and calculated (red) coordination number distribution. Both are characterized by a maximum number of neighbors of 20 and a peak value at 4. The slight left shift of the measured distribution compared to the calculated one, is argued to come from the assumption of spherical grains, which seems to be not fully applicable. The blue histogram is based on 67 000 grains, measured by EBSD, the red one is also based on 67 000 grains, following the same size distribution as measured.

Table 1

Input parameters for grain growth simulation.

Parameter	Value	Source
γ	1.3111-0.0005T	[31]
G	$\frac{E}{2(1+\nu)}$	general knowledge
ν	0.3	this work
E	(191000-73T)·10 ⁶	this work
b	360·10 ⁻¹²	this work
Fine tuned denominator value Eq. (5)	5.5	this work

these values displayed and evaluated in Table 2 is expected to be the same for 4 individual samples that have been heat treated under the same conditions.

Comparing simulations where the “zoom out” method proposed from Section 4.4 was applied and simulations where it was not applied (Fig. 11), show a close match up to a distinctive point.

Both progressions in Fig. 11 are nearly identical beyond the point where the conventional method drops below 2500 grains, showing that the new method does not influence the results. Noteworthy diverging between both simulations starts between the “500 grains” mark and

Table 2

Mean values (A.M.) and standard deviations (SD) after 4 h at 1250 °C of plotted properties in Fig. 10 based on 10 simulations.

Property	A.M. [μm]	SD [μm]	$\frac{SD}{A.M.}$ [%]
Maximum grain size	3,461.3	519.9	15.0
95% of grains below	1,321.7	107.6	8.1
Area weighted mean grain size	1,055.6	91.9	8.7
Number weighted mean grain size	779.1	33.1	4.3
Minimum grain size	150.7	23.7	15.7

“200 grains” mark, which flag the points where the conventional method drops below 500, respectively 200 grains. Even though the diverging itself could be of statistical nature, due to too few grains, it is also fact that with too few grains the chances for every grain to satisfy Eq. (5) during neighbor reallocation is reduced. This leads to a wrong neighbor distribution which also influences further performance. In summary, the new method presents a favorable alternative since the results are less influenced by the individual behavior of single grains, if the number of grains is statistically insufficient (kinks in dashed lines). The major advantage remains in the reduction of computation time

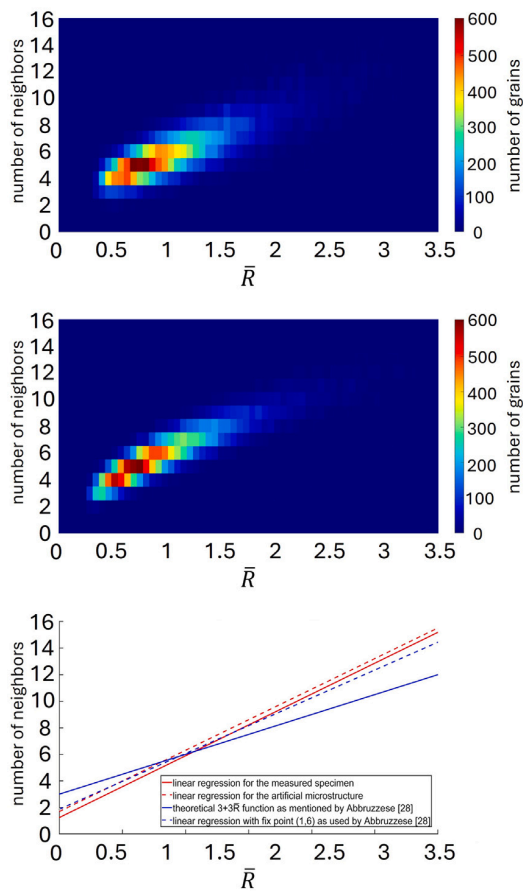


Fig. 7. Comparison between the correlation of the normalized grain size regarding \bar{R} and its number of neighbors for the measured specimen (top) and the calculated artificial microstructure (middle). Comparison is also possible with respect to the fit function used by [28] (bottom).

which has been reduced by 97% from about 8.61 h to 13 min, for the simulation of 1 h grain growth at 1250 °C including the heating-up.

To underline [32], in which the state is independent on initial conditions, this can be put to the test by simulating the same heat treatment but with different initial grain size distributions. Three distributions have been chosen which not only differ in parameters of the distribution but in the distribution itself, namely a left skewed log-normal distribution, right skewed log-normal distribution and a Gaussian distribution. It can be seen in Fig. 12 that independent on the initial distribution, within the relative deviations of the grain sizes illustrated in Fig. 10 and Table 2, the results remain the same. In the zoomed in version, Fig. 12 (c), this converging point can be found very early after only about 6 min, which is before the final temperature has been reached at 6:40 min.

Looking at 13, it is evident that the grain size distributions is widening with time (see Fig. 13). [3] published data that are very similar and also support this behavior. A general observation is, that even if the maximum grain size relative to the mean grain size is very large at the start, it drops almost immediately to a value of about 2, which is the maximum value according to [3] observed for normal grain growth. The fact that, in agreement with the measurements, after this drop the ratio starts to increase again up to a steady state value of about 3.5 to 4 for all temperatures, suggests that all samples undergo some kind of abnormal grain growth and that this behavior is already covered by the simulation. While it is very hard to backtrack this

manner, it is assumed that it must come from special configurations of the neighborhood relationship of individual grains.

By manipulating the rather random order of the grains size array before the neighbor relations are allocated, their sequence can be influenced and the effect on grain growth can be observed. For example an humongous grain surrounded by tiny grains, compared to the same enormous grain surrounded by average sized grains could be analyzed for the impact of the neighbor configuration on the grain growth kinetics. Considering strain induced grain growth and recrystallization this dependency gains in significance. Questions such as if some giant grains, arisen by coarsening, can totally change a recrystallization kinetic or if this would additionally depend on their neighbors can be answered. For such purposes the here proposed method is ideal if a more complex model with lateral resolution is too time consuming.

5.1. Possible expansions to include texture evolution

The model expansion discussed hereinafter is not included yet, but would be easy to implement and favor from the structure of the general approach:

In 4.3, the interfacial energy is taken as a temperature dependent value, independent of the grain neighborhood. In reality γ is depending on the missorientation of the grains and the exact geometry of the grain boundary, such as the normal vectors of the grain boundaries. While the grain boundary geometry is not included by the presented approach, assigning each grain an orientation, the missorientation between neighboring grains can be calculated and also the dependency of γ on the same. The calculation of the interfacial energy is taken from [33]. Since the iterative evaluation would be too time consuming, the orientation space is discretized and these discrete orientations are randomly assigned to the grains. The precalculated missorientation concerning the grains orientations and the corresponding γ -values are taken from look up tables. The mobility of the grain boundary is dependent on the missorientation θ and calculated by

$$M(\theta) = M_0 \cdot \left[1 - \exp\left(-5 \left(\frac{\theta}{\theta_0}\right)^4\right) \right] \quad (10)$$

according to [34], with $\theta_0 = 15^\circ$ being the threshold missorientation with a constant, missorientation independent mobility above it.

The grain boundary mobility M_0 is directly taken from the mobility values provided by the CALPHAD approach. These values can be further corrected for solute drag and Zener pinning, presented in [35].

During deformation and recrystallization the texture, hence the individual orientations of the grains will change. The path in orientation space that each orientation will take during deformation can be calculated by either Taylor- or Sachs model. Since these orientation changes require the orientation space to be discretized very fine, it is advised to interpolate the misorientation and interfacial energies between those states, otherwise the fine discretization, resulting in a number of precalculated misorientations proportional to the square of the discrete orientations, would be very hungry for system resources.

New grains forming during recrystallization could be initialized with a random orientation that has a low interfacial energy towards its neighbor grains.

6. Conclusion

In this work, an algorithm to link individual grains to generate an artificial microstructure with discrete neighbors is presented. The approach is based on the observations of dihedral angles of 120° in structures with isotropic interfacial energy. Its independent of assumptions about the contact area between grains and bypasses the problems of older ideas that were dependent on informations extracted from real microstructures. Based on that, multiple examinations within the simulation can be investigated, that cannot be studied with other purely statistical grain growth models:

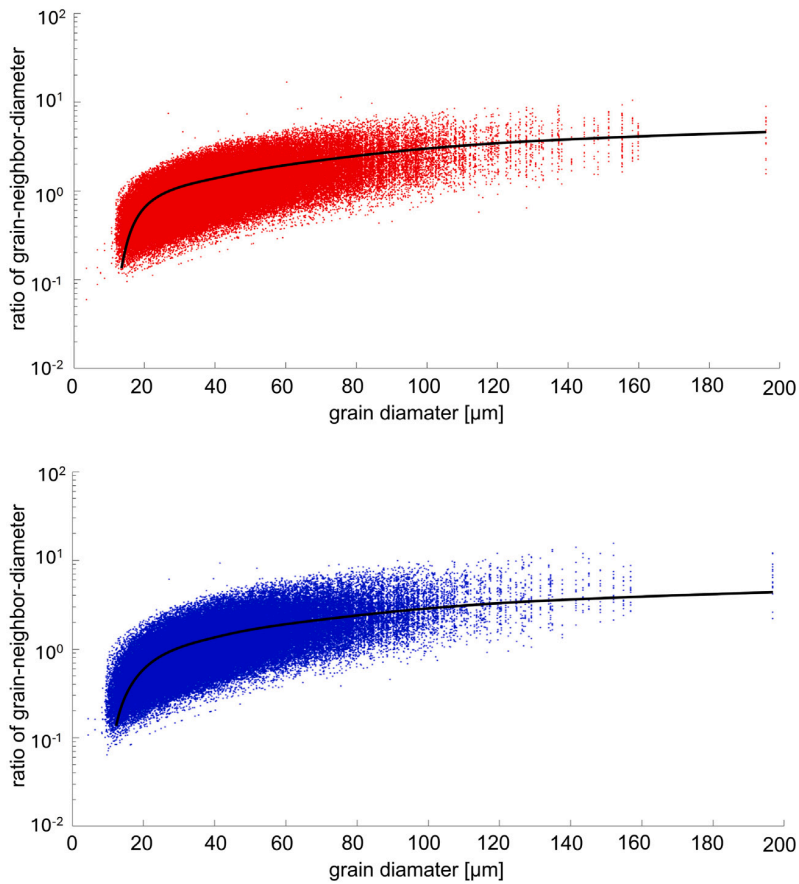


Fig. 8. Comparison between the correlation of grain size and the size of its neighbor grains for the measured specimen (top) and the calculated artificial microstructure (bottom).

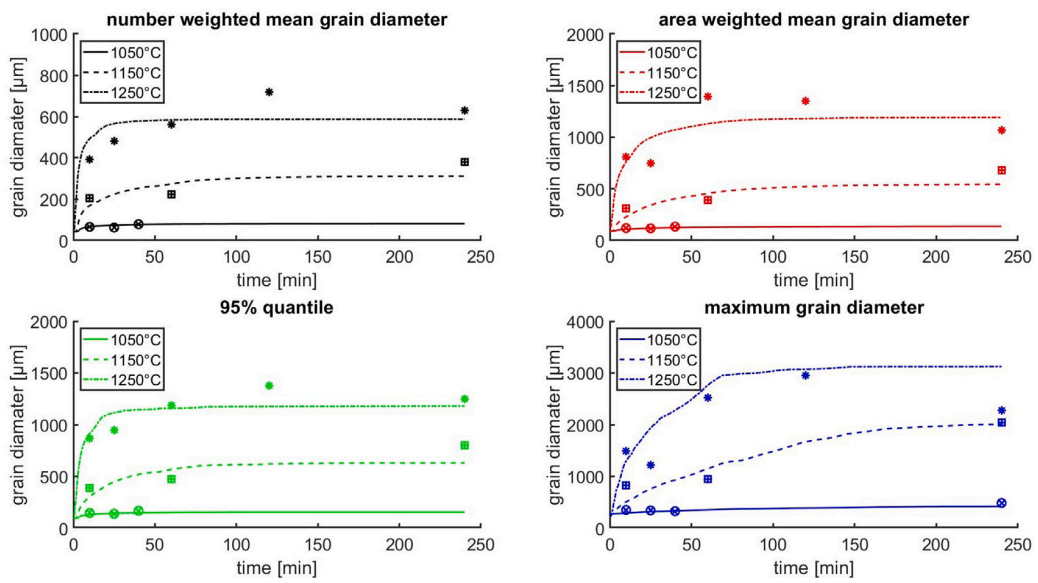


Fig. 9. Temperature dependent grain growth: Comparison between simulation and measurements. Measured data points are marked with \otimes for 1050 °C, \boxplus for 1150 °C and $*$ for 1250 °C, whereas the simulation results are plotted in solid, dashed and dotted lines for the different temperatures. Missing datapoints are owed to the fact that from some samples no grain size could be extracted, due to bad etching quality, mainly caused by bainitic dominated microstructures.

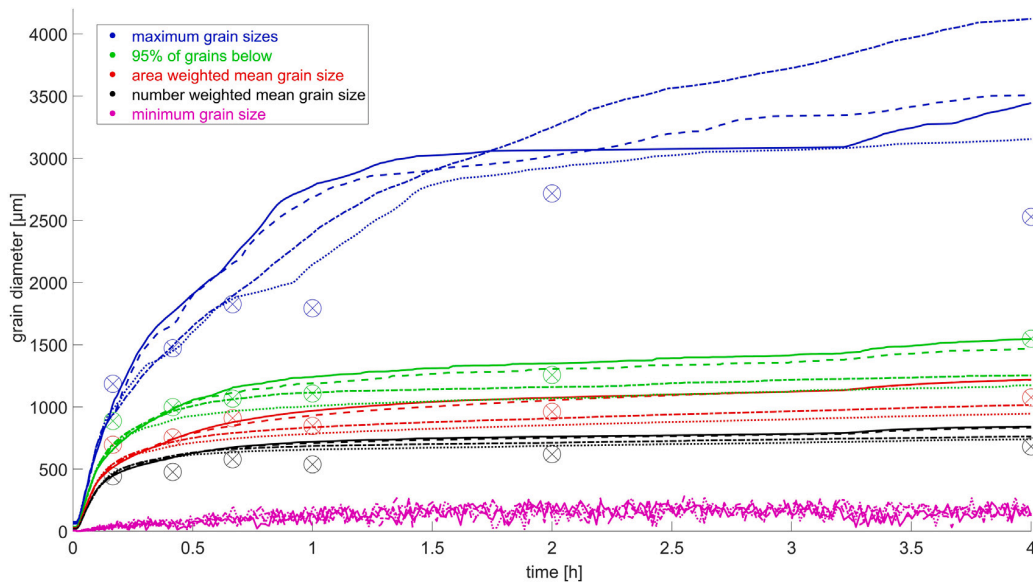


Fig. 10. Comparison between measured values (marked with \otimes) and corresponding simulated values for 4 simulations of a CMn- steel at 1250 °C. It can be observed that the different profiles of the 5 properties plotted all have the same tendency and order of magnitude (see Table 2).

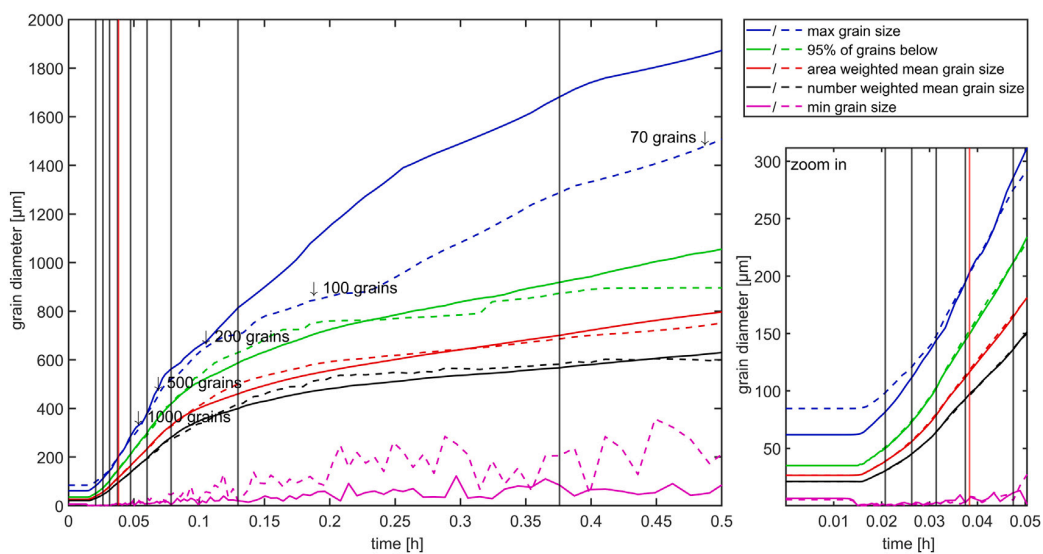


Fig. 11. Comparison between the new method (continuous lines) and a conventional method (dashed lines). The simulation with the new method started with 5000 grains, using the “zoom out” function when the grain number would drop below 2500 grains, marked with black vertical lines. The Conventional simulation started with 40000 grains. The vertical red line marks the time where the conventional simulation drops below 2500 grains.

- The model is able to reflect morphological aspects of a real microstructure. This includes:
 - the dependency of the coordination number distribution of the grain size distribution
 - the dependency of the coordination number of the grain size
 - the dependency of the grain size on the size of the neighboring grains
- For microstructures that are statistically identical regarding its grain size, the influence of the individual grain neighbor on the coarsening behavior can be observed. In the case of a random linking, it can be shown that different linkings result in a slight

scatter in the grain size over time, as one would expect it to be for different samples that went through the same heat treatment. The amount of scatter within grain size development over time can therefore be investigated.

- The initial grain size distribution affects the grain neighbor size correlation. It can be shown that the grain size distribution always evolves into a log-normal distribution, unaffected by the initial grain size distribution.
- To continue the thought of point 3, it is possible to investigate how different nucleation sites during nucleation, either nucleation at smaller grains or larger grains, can affect the recrystallization kinetics and the grain size distribution after recrystallization.

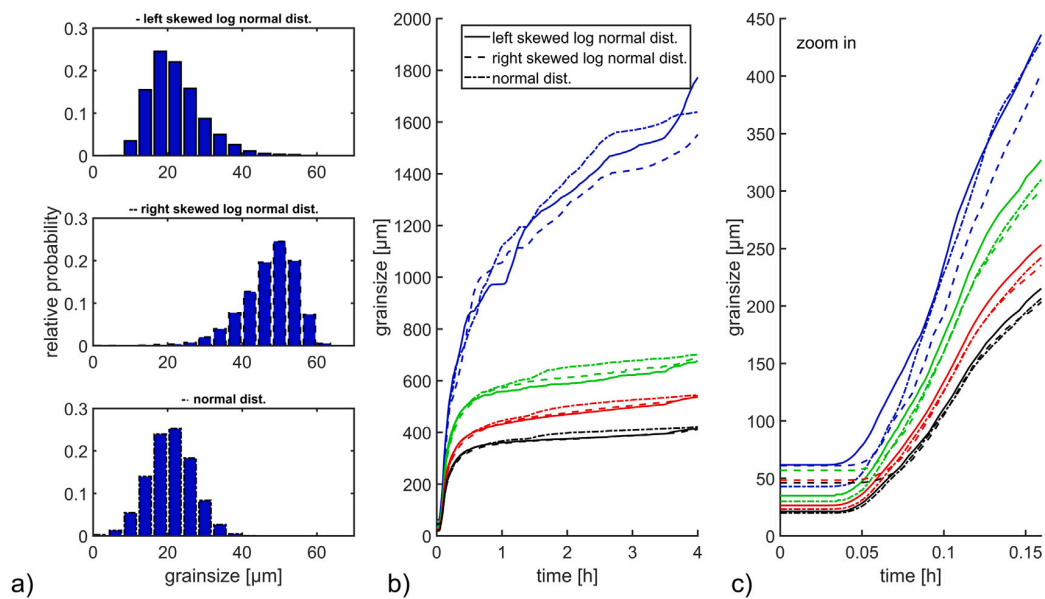


Fig. 12. Grain growth independent on initial state. Colors assignment identical to previous Figures: blue for maximum grain diameter, green for 95% quantile, red for area weighted mean grain diameter and black for number weighted mean grain diameter (a) different initial grain size distributions (b) grain growth over time at 1150 °C for 4 h (c) zoomed in version of first 10 min of (b) with visible heating-up section at the beginning.

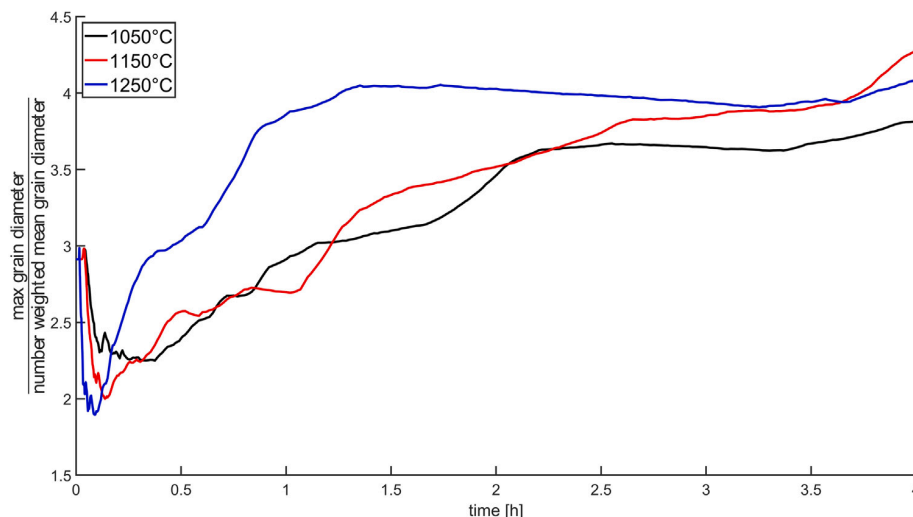


Fig. 13. Analysis of the widening of the grain size distribution with time. The increase in ratio of the maximum grain size in relation to the mean grain size indicates that the largest grains grow faster than the average.

CRediT authorship contribution statement

Marc Laub: Writing – review & editing, Writing – original draft, Validation, Software, Methodology, Investigation, Conceptualization. **Eric Detemple:** Writing – review & editing. **Sebastian Scholl:** Writing – review & editing. **Christian Motz:** Writing – review & editing, Project administration.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

- [1] P.A. Beck, Annealing of cold worked metals, *Adv. Phys.* 3 (11) (1954) 245–324, <http://dx.doi.org/10.1080/00018735400101203>.
- [2] P. Feltham, Grain growth in metals, *Acta Metall.* 5 (2) (1957) 97–105, [http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160\(57\)90136-0](http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(57)90136-0).
- [3] M. Hillert, On the theory of normal and abnormal grain growth, *Acta Metall.* 13 (3) (1965) 227–238, [http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160\(65\)90200-2](http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(65)90200-2).
- [4] J.E. Burke, Some factors affecting the rate of grain growth in metals, *Aime Trans.* 180 (1949) 73–91.
- [5] J.A. Ewing, W. Rosenhain, Viii. the crystalline structure of metals.(second paper), *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A, Contain. Pap. A Math. Phys. Character* 195 (262–273) (1900) 279–301.
- [6] R. Vogel, Über den wechselseitigen auf-und abbau sich berührender metallischer kristallite im konglomerat, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 126 (1) (1923) 1–38.
- [7] G. Tammann, Über die änderung der eigenschaften bei der bearbeitung von metallen, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* 18 (14) (1912) 584–601.

- [8] C.E. Krill III, L.Q. Chen, Computer simulation of 3-d grain growth using a phase-field model, *Acta Mater.* 50 (12) (2002) 3059–3075, [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00084-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00084-8).
- [9] D. Raabe, Introduction of a scalable three-dimensional cellular automaton with a probabilistic switching rule for the discrete mesoscale simulation of recrystallization phenomena, *Phil. Mag. A* 79 (10) (1999) 2339–2358, <http://dx.doi.org/10.1080/01418619908214288>.
- [10] M.P. Anderson, D.J. Srolovitz, G.S. Grest, P.S. Sahni, Computer simulation of grain growth—I. Kinetics, *Acta Metall.* 32 (5) (1984) 783–791, [http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160\(84\)90151-2](http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(84)90151-2).
- [11] D.J. Srolovitz, M.P. Anderson, P.S. Sahni, G.S. Grest, Computer simulation of grain growth—II. Grain size distribution, topology, and local dynamics, *Acta Metall.* 32 (5) (1984) 793–802, [http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160\(84\)90152-4](http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(84)90152-4).
- [12] K. Kawasaki, T. Nagai, K. Nakashima, Vertex models for two-dimensional grain growth, *Phil. Mag. B* 60 (3) (1989) 399–421, <http://dx.doi.org/10.1080/13642818908205916>.
- [13] E.A. Lazar, R.D. MacPherson, D.J. Srolovitz, A more accurate two-dimensional grain growth algorithm, *Acta Mater.* 58 (2) (2010) 364–372, <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2009.09.008>.
- [14] L.S. Shvindlerman, G. Gottstein, A.D. Rollett, The Von Neumann-Mullins theory of grain growth—Valid or not?! in: *Materials Science Forum*, Vol. 467, *Trans Tech Publ*, 2004, pp. 1111–1116, <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.467-470.1111>.
- [15] E.A. Lazar, J.K. Mason, R.D. MacPherson, D.J. Srolovitz, A more accurate three-dimensional grain growth algorithm, *Acta Mater.* 59 (17) (2011) 6837–6847, <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2011.07.052>.
- [16] E.A. Lazar, J.K. Mason, R.D. MacPherson, D.J. Srolovitz, Corrigendum to: A more accurate three-dimensional grain growth algorithm [*Acta Mater.* 59 (2011) 6837–6847], *Acta Mater.* 71 (2014) 390, <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2014.02.025>.
- [17] M. Maalekian, R. Radis, M. Militzer, A. Moreau, W.J. Poole, In situ measurement and modelling of austenite grain growth in a ti/nb microalloyed steel, *Acta Mater.* 60 (3) (2012) 1015–1026, <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2011.11.016>.
- [18] L. Germain, N. Gey, R. Mercier, P. Blaineau, M. Humbert, An advanced approach to reconstructing parent orientation maps in the case of approximate orientation relations: Application to steels, *Acta Mater.* 60 (11) (2012) 4551–4562, <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2012.04.034>.
- [19] S. Béchet, L. Beaujard, Nouveau réactif pour la mise en évidence micrographique du grain austénitique des aciers trempés ou trempés-revenus, *Rev. Métallurgie* 52 (10) (1955) 830–836.
- [20] M. Laub, B.-I. Bachmann, E. Detemple, F. Scherff, T. Staudt, M. Müller, D. Britz, F. Mücklich, C. Motz, Determination of grain size distribution of prior austenite grains through a combination of a modified contrasting method and machine learning, *Pr. Met.* 60 (1) (2022) 4–36.
- [21] G. Vander Voort, Wetting agents in metallography, *Mater. Charact.* 35 (2) (1995) 135–137, [http://dx.doi.org/10.1016/1044-5803\(95\)80111-1](http://dx.doi.org/10.1016/1044-5803(95)80111-1).
- [22] R. Thackray, E.J. Palmiere, O. Khalid, Novel etching technique for delineation of prior-austenite grain boundaries in low, medium and high carbon steels, *Materials* 13 (15) (2020) 3296, <http://dx.doi.org/10.3390/ma13153296>.
- [23] D. San Martín, Y. Palizdar, R.C. Cochrane, R. Brydson, A.J. Scott, Application of nomarski differential interference contrast microscopy to highlight the prior austenite grain boundaries revealed by thermal etching, *Mater. Charact.* 61 (5) (2010) 584–588, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2010.03.001>.
- [24] J. Burke, D. Turnbull, Recrystallization and grain growth, *Prog. Met. Phys.* 3 (1952) 220–292.
- [25] J. Von Neumann, *Metal Interfaces*, vol. 108, American Society for Metals, Cleveland, 1952, pp. 108–110.
- [26] W.W. Mullins, Two-dimensional motion of idealized grain boundaries, *J. Appl. Phys.* 27 (8) (1956) 900–904, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1722511>.
- [27] O. Hunderi, N. Ryum, H. Westengen, Computer simulation of grain growth, *Acta Metall.* 27 (2) (1979) 161–165, [http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160\(79\)90091-9](http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(79)90091-9).
- [28] G. Abbruzzese, I. Heckelmann, K. Lücke, Statistical theory of two-dimensional grain growth—I. The topological foundation, *Acta Met. Mater.* 40 (3) (1992) 519–532, [http://dx.doi.org/10.1016/0956-7151\(92\)90401-Y](http://dx.doi.org/10.1016/0956-7151(92)90401-Y).
- [29] K. Lücke, I. Heckelmann, G. Abbruzzese, Statistical theory of two-dimensional grain growth—II. Kinetics of grain growth, *Acta Met. Mater.* 40 (3) (1992) 533–542, [http://dx.doi.org/10.1016/0956-7151\(92\)90402-Z](http://dx.doi.org/10.1016/0956-7151(92)90402-Z).
- [30] M. Palmer, V. Fradkov, M. Glicksman, K. Rajan, Experimental assessment of the mullins-von neumann grain growth law, *Scr. Met. Mater.* 30 (5) (1994) 633–637.
- [31] H.S. Zurob, C.R. Hutchinson, Y. Brechet, G. Purdy, Modeling recrystallization of microalloyed austenite: effect of coupling recovery, precipitation and recrystallization, *Acta Mater.* 50 (12) (2002) 3077–3094, [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00097-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00097-6).
- [32] W.W. Mullins, The statistical self-similarity hypothesis in grain growth and particle coarsening, *J. Appl. Phys.* 59 (4) (1986) 1341–1349, <http://dx.doi.org/10.1063/1.336528>.
- [33] V.V. Bulatov, B.W. Reed, M. Kumar, Grain boundary energy function for fcc metals, *Acta Mater.* 65 (2014) 161–175.
- [34] E. Miyoshi, T. Takaki, S. Sakane, M. Ohno, Y. Shibuta, T. Aoki, Large-scale phase-field study of anisotropic grain growth: Effects of misorientation-dependent grain boundary energy and mobility, *Comput. Mater. Sci.* 186 (2021) 109992.
- [35] H. Buken, E. Kozeschnik, Modeling static recrystallization in Al-Mg alloys, *Met. Mater. Trans. A* (2020) 1–9, <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-020-06100-9>.

4.4 Veröffentlichung III

Titel: (Nb,Ti)(C,N)-Precipitates in High Strength Low Alloyed Steels - modelling, characterization and validation

Autoren: M. Laub, C. Motz, E. Detemple, S. Scholl,

Manuskript eingereicht in: Wiley/Advanced Engineering Materials, April 2025

Abstract The chemical composition and microstructural evolution during thermomechanical treatments of high-strength low-alloy (HSLA) steels containing Nb and Ti determine the mechanical properties. To optimize processing and heat treatment, it is important to characterize the microstructures and to understand how the mechanical properties are affected by the different elements of the microstructures. In the present study, we attempt to investigate the nucleation and growth of niobium-titanium carbides using TEM-EDS measurements. Since TEM measurements alone tend to suffer from poor statistics, an attempt is made to establish a kinetic/thermodynamic model that is representative for larger volumes of material, while giving fair credit to the local TEM results. The present work goes beyond the simulation of temperature-dependent average compositional changes of precipitates. Instead, we aim to capture the entire compositional spectrum of precipitates and their evolution during processing and heat treatment. The model used is based on the CALPHAD approach but has been extended by a Monte Carlo approach. The focus is on the rationalization of particle compositions that are experimentally observable by TEM and cannot be obtained by conventional mean field models based on extremum principles.

Submitted manucript

(Nb,Ti)(C,N)-Precipitates in High Strength Low Alloyed Steels- modelling, characterization and validation

Marc Laub^a, Christian Motz^a, Eric Detemple^b, Sebastian Scholl^b

^aSaarland University, Chair for Material Science and Methods, Saarbuecken, 66123, Saarland, Germany

^bAG der Dillinger Hüttenwerke, Dillingen/Saar, 66763, Saarland, Germany

Abstract

The chemical composition and microstructural evolution during thermo-mechanical treatments of high-strength low-alloy (HSLA) steels containing Nb and Ti determine the mechanical properties. To optimize processing and heat treatment, it is important to characterize the microstructures and to understand how the mechanical properties are affected by the different elements of the microstructures. In the present study, we attempt to investigate the nucleation and growth of niobium-titanium carbonitrides using TEM-EDS measurements. Since TEM measurements alone tend to suffer from poor statistics, an attempt is made to establish a kinetic/thermodynamic model that is representative for larger volumes of material, while giving fair credit to the local TEM results. The present work goes beyond the simulation of temperature-dependent average compositional changes of precipitates. Instead, we aim to capture the entire compositional spectrum of precipitates and their evolution during processing and heat treatment. The model used is based on the CALPHAD approach but has been extended by a Monte Carlo approach. The focus is on the rationalization of particle compositions that are experimentally observable by TEM and cannot be obtained by conventional mean field models based on extremum principles.

Keywords:

microalloyed steel, titanium-niobium-carbonitrides, precipitates, thermodynamics, kinetics

1. Introduction

High-strength low-alloy steels (HSLAs) play a significant role in critical structural components, due to their good combination of strength, fatigue resistance, toughness, ductility and weldability. Their high strength-to-weight ratio enables their use in applications which require improved energy efficiency and benefit from reduced material volumes. Furthermore, compared to advanced composite materials [1, 2, 3, 4, 5, 6], the recyclability of HSLA steels offers a significant advantage. Often their unique properties are established in a well-designed thermo-mechanically controlled process (TMCP), where grain refinement plays a crucial role in enhancing yield strength through the Hall-Petch effect [7], which allows to simultaneously improve strength and toughness.

Precipitates formed by microalloying elements such as niobium (Nb) and titanium (Ti) as well as solute drag triggered by niobium segregation inhibit austenite grain growth and retard recrystallization, resulting in a refined ferritic matrix after phase transformation. In the present work, close attention is paid to niobium and titanium. By tying up carbon, niobium can also improve weldability. Titanium nitrides, on the other hand, reduce austenite grain growth during slab reheating. Due to their high solution temperature, they increase the toughness of heat affected zones of welds [8, 9]. However, larger particles can have a detrimental effect by acting as crack initiation sites. Therefore, a comprehensive understanding of the formation, evolution and dissolution behavior of these precipitates is essential.

The presence of second-phase particles formed during aging [10], effectively increases the ultimate tensile strength (UTSs). Advancements in transmission electron microscopy (TEM) and atom probe tomography (APT) paved the way for an in-depth analysis of chemical and physical particle properties, including the local chemical heterogeneity within the particles [11, 12, 13, 14, 15]. However, these techniques are time-consuming, expensive and, most importantly, only allow the examination of small material volumes, providing localized information and often suffer from poor statistics. To overcome this shortcoming, thermodynamic/kinetics simulations which capture overall tendencies while also rationalizing local experimental TEM and APT results are promising. These simulations are mainly based on thermodynamic mean-field calculations based on the CALPHAD method

[16, 17, 18, 19, 20, 21, 22]. On their own, approaches involving Cellular automata [23, 24], Monte-Carlo methods [25] or Cluster dynamics [26] are less commonly used for the simulation of precipitation processes. Instead, these tools are more relevant for studying grain growth and recrystallization.

CALPHAD approaches rely on extremum principles. A critical issue with such models is their tendency to utilize the highest or lowest local value of a specific property as the representative value. The composition of a precipitate is such a property. All simulation approaches have one feature in common: They minimize the Gibbs free energy (G) of the system, albeit in different ways. Related common concepts are para-equilibria, ortho-equilibria and criteria addressing minimum energy barriers and maximum nucleation rates. The first two approaches generally assume, that precipitates adopt the composition associated with the highest driving force (ΔG_{max}). Depending on the temperature, kinetics might be limited by diffusion. Therefore, contrary to the ortho-equilibrium, para-equilibrium calculations minimize G with respect only to fast diffusion elements. Minimum energy barrier approaches correct the driving force by accounting for a composition dependent interfacial energy, which increases the growth rate of large particles on the expense of small ones. The last approach focuses on Gibbs enthalpy minimization by nucleation instead of growth; thus, the relevant composition is the one which yields the highest nucleation rate.

While all these approaches have their specific merits, they also have limitations. Limiting possible chemical compositions to just one without allowing for variations reduces the accuracy of the simulation. For example, using fixed extremum principles, does not allow to simulate the phase separation in the miscibility gap, which represents one of the key-features of the Nb-Ti-C-N system [27]. Moreover, it is tedious to evaluate the turning points of higher dimensional functions, because it requires the optimization of numerical methods and is associated with the need of high computational power.

In the present work, we combine the CALPHAD fundamentals with a Monte-Carlo approach. This allows to simulate a dynamic range of particle compositions, resulting in a better representation of the compositional spreads compared to the mean-field models.

2. Experimental procedure

In the present study, four experimental HSLAs were investigated to provide reference data for modelling. Their chemical compositions are given in Table 1. The main interest of the present work was to explore the effect of Nb and Ti, which is reflected in the designations used for the four materials in Table 1. Two Nb levels (0.03 wt.% and 0.06 wt.%) were considered (HSLAs: 3Nb-steel and 6Nb-steel). These Nb-levels were combined with two Ti-levels (<0.005 wt.% and 0.025 wt.%), named 3NbTi-steel and 6NbTi-steel in Table 1. Notably, in all four HSLAs, manganese (Mn) and silicon (Si) levels were maintained constant at 1.7 wt.% and 0.3 wt.% respectively, and the C and N levels remained the same.

For all four HSLAs listed in Table 1, as-cast conditions and various heat-treated states were examined in cubic samples of $3 \times 3 \times 3 \text{ cm}^3$. Heat treatments involved temperature exposures at 1050, 1100, 1150, 1200 and 1250°C for holding periods of 10, 30 and 120 minutes, followed by quenching.

Table 1: Four experimental HSLAs with varying Nb and Ti levels in wt.-%.

steel/composition	Nb	Ti	C	N	Mn+Si	Fe
3Nb-steel	0.030	0.005	0.10	0.0053	2.0	97.8
3NbTi-steel	0.030	0.026	0.12	0.0056	2.0	97.8
6Nb-steel	0.060	0.003	0.11	0.0050	2.0	97.8
6NbTi-steel	0.066	0.021	0.11	0.0056	2.0	97.8

After processing, the samples were cut into halves. One half was used for the characterization of primary precipitates using optical microscopy (LOM) and scanning electron microscopy (SEM). The second part was used to prepare thin foils for TEM-investigations of secondary precipitates and small pieces for wet chemical analysis, to measure the amount of niobium and titanium in solution.

In the as cast state, the size distribution for primary precipitates was determined, distinguishing between titanium and nitrogen rich primary TiN and niobium and carbon rich primary NbC. Primary TiN particles could be directly observed on the polished surfaces using a Zeiss Axio Imager M light optical microscope, as can be seen in Figure 1 d), the chemical composition was confirmed with EDS measurements (Figure 1 a-c). The TiN

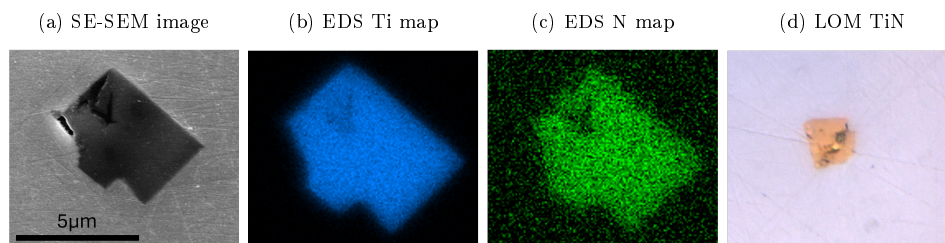


Figure 1: SEM image and Ti-N-EDS maps of primary TiN-precipitates, LOM image of primary TiN

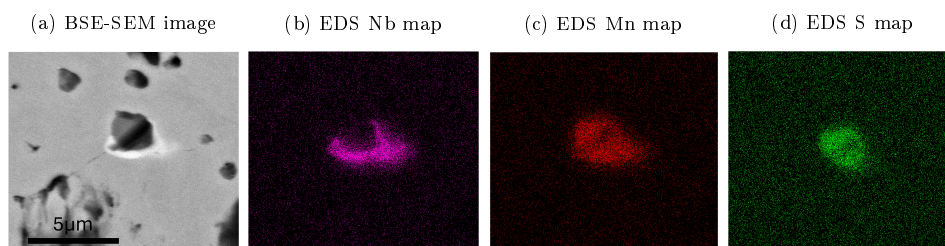


Figure 2: SEM image and Nb-Mn-S-EDS maps of primary-NbC, grown on top of a MnS-precipitate

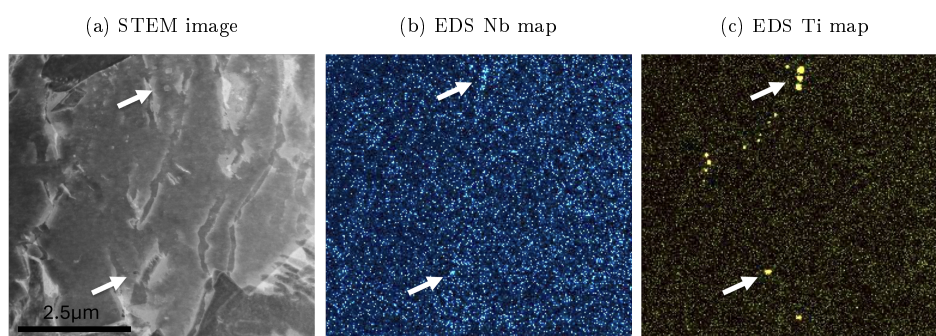


Figure 3: STEM image and Nb-Ti-EDS maps of secondary NbTiCN-precipitates

particles show a distinct gold-yellowish color. NbC particles, which exhibit the same color as the matrix in optical cross-sections, were detected using a Zeiss Sigma VP SEM with back scatter electron (BSE) contrast (see Figure 2). Additionally, the phase fraction for primary TiN and NbC precipitates has been measured in all samples. The wet chemical analysis was done by dissolution of steel swarf in hydrochloric acid, filtration of the suspension and combustion analysis of the (Nb,Ti)(C,N) residues.

TEM was performed using a JEOL JEM2100 Plus, equipped with a LaB_6 gun operating at 200 kV. Chemical analysis of (Nb,Ti)(C,N)-precipitates was performed using energy dispersive X-ray analysis (EDS) with a system from Oxford Instruments, as can be seen in Figure 3. Thin foils were prepared by grinding 3 mm-diameter discs to a thickness of 50 μm , followed by twin-jet electropolishing in a TenuPol-5 (from Struers) to achieve electron-transparent foils with a thickness of no more than 200 nm. Good thinning conditions were achieved using an electrolyte consisting of 70 vol.% methanol, 20 vol.% glycerin and 10 vol.% perchloric acid, with flow rates between 15 and 20 and voltages of 30 ± 5 V at -13 ± 2 °C. From the four HSLAs in Table 1, a total of 32 TEM foils were investigated and a total number of more than 3000 particles were considered, which is about 94 particles per sample. For samples at lower heat treatment temperatures, this number is even higher whereas for samples at higher temperatures this number can be as low as 18 particles. This similar particle analysis approach has been documented and applied in [28, 29]. The size distribution of (Nb,Ti)(C,N)-precipitates was measured in the as cast state by dissolution of steel swarf in hydrochloric acid and scanning transmission electron microscopy (STEM) of ultra-centrifuged particle suspension [30, 31]. This method has been used since the TEM-EDS analysis showed that many particles showing up in EDS-mappings are invisible in TEM bright or dark field images and size measurements of particles from EDS-mappings is too inaccurate.

3. Simulation model

Precipitation models using the CALPHAD approach per definition assume that the system tends towards an equilibrium state. While this state is the most stable from a thermodynamic point of view, it can be observed very rarely, especially when it's about kinetics. The major drawback is the implementation of the mean-field theory, which attempts to approximate multiple degrees of freedom by averaging them into effective mean values. The present

model aims to minimize this error, inherent to mean-field approximations, by considering the distribution with a particular focus on the composition distribution. In the current model, nucleus compositions are not restricted to only one composition, but can occupy the whole compositional space between Nb-Ti and N-C. During the subsequent kinetic processes, these compositions can change. To cover the kinetics of the change in compositional distribution, the direction of compositional change is coupled to the local gradient of the composition-dependent chemical driving force, which is implemented through a Monte-Carlo approach. The change in composition is therefore given by a probability that considers the possible change in free energy due to the change in composition with respect to the thermal energy of the system. The kinetics of this transition is determined by diffusion. For this purpose, Fick's second law for radial diffusion in one dimension is implemented. Within the CALPHAD system, elements occupying different sublattices are treated independently. However, for species on the same sublattice, the diffusion rate is determined by the species with the lowest diffusion, as it limits the overall diffusion process.

3.1. Introduction of precipitation populations

The continuous change in composition, in addition to the change in size, makes it inefficient to categorize precipitates solely based on size, since particles within the same size class may have different compositions and, therefore, different driving forces. Consequently, particles must be categorized according to size and composition. This results in a so called "population", in which particles of same size and same composition are handled. Populations can change continuously in size and composition, however, the number of particles within a population always remains the same. Since the probability of two populations having the same size and composition is extremely low, merging of populations is not implemented. The resulting error, even if it is small, from merging of two populations outweighs the minor computational benefits of population reduction. The parameters which define a population class are listed in Table 2.

The equilibrium composition c^{eq} is defined as the composition on the outer shell of the particle. It is decisive for the determination of the driving force of the considered population class. At the same time, it is the composition that the population class strives for. The mean composition \tilde{c} can be calculated by numerical integration of the composition profile c along the radius. The composition profile c of the population class is an array representing the

Table 2: Parameters identifying a precipitation population

parameter	abbraviation
number of particles in the population	N
radius	r
equilibrium composition	c^{eq}
mean composition	\tilde{c}
composition	c
lateral resolution	δr
population volume	v^{pop}

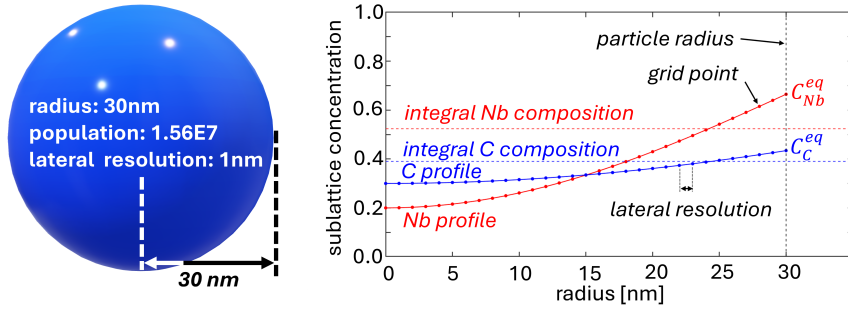


Figure 4: Parameters of a precipitation population class

calculated concentration profile of each element along the radius at distinctive grid points. The last entry value of the composition array is the composition at the outer shell, c^{eq} . The lateral resolution holds the information of the spacing of the grid points, δr . The class volume v^{pop} , which represents the phase fraction of the population class when normalized to the simulation volume of one mole, is required, together with \tilde{c} , to calculate the precipitated amount of each element within the population class. The calculation of N and the kinetic equations governing size can be found in the appendix A. The definition of a population class is visually represented in Figure 4.

3.2. Composition evolution

Regarding the compositional evolution of the population classes, three assumptions are made:

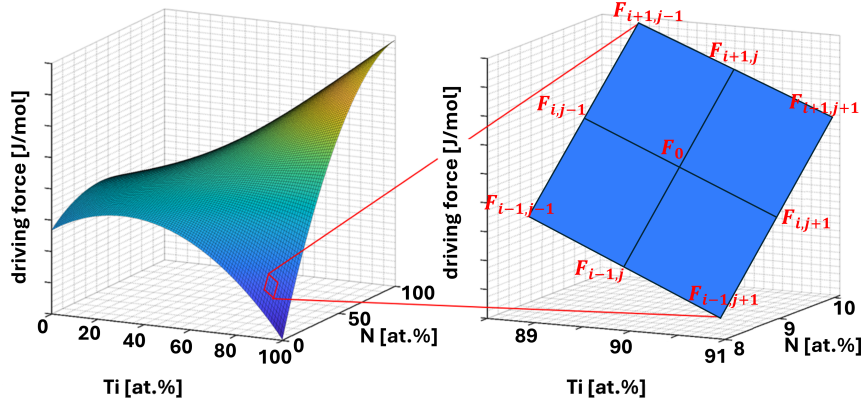


Figure 5: left: composition dependent driving forces, right: enlarged section of the driving force surface with marked driving forces of the neighboring compositions of c^{eq}

- The outer shell of a particle is always in equilibrium with the surrounding matrix.
- Exchange of matter is based on diffusion, given by Fick's second law.
- The probability of a population class to adopt a certain equilibrium composition c^{eq} is calculated based on the gradient of the driving force at the current equilibrium composition relative to the thermal energy of the system.

The equilibrium composition that every particle tries to attain is calculated in every iteration by an Arrhenius evaluation of the driving forces of the neighboring compositions of the current equilibrium composition c^{eq} (see Figure 5 and Equation 1). The formalism for the kinetic evolution has been adopted from [16, 17].

The probability P of a population class with current driving force F_0 , according to its current equilibrium composition c^{eq} , to change its equilibrium composition by an increment δc to $i = c_{sublattice1} \pm \delta c$ and $j = c_{sublattice2} \pm \delta c$ is given by:

$$P_{i,j} = \frac{\exp\left(\frac{F_{i,j}-F_0}{RT}\right)}{\sum_{m=-1}^1 \sum_{n=-1}^1 \exp\left(\frac{F_{i+m,j+n}-F_0}{RT}\right)} \quad (1)$$

in which F_0 is the driving force corresponding to c^{eq} , $F_{i,j}$ is the driving force of the neighboring compositions of c^{eq} , R is the gas constant and T is temperature in Kelvin. The evaluation of the driving force is also given in the appendix A. Based on the probability $P_{i,j}$, the new equilibrium composition is chosen. Compositions with a higher driving force than the current c^{eq} have a higher probability to be selected as new c^{eq} than compositions with lower driving forces. At higher temperatures, the difference in probabilities between high and low driving forces is reduced, due to the increased thermal energy in the system. Therefore, coupling the equilibrium composition to the local gradient leads to an equilibrium composition that tends towards the composition with the highest driving force. This can be a local or global maximum. If the equilibrium composition is at a local maximum, the thermal energy RT and the depth of the miscibility gap determine whether it is beneficial to stay with the composition in the local maximum as metastable or to transition through the miscibility gap towards the composition in the global maximum. The change in composition is based on diffusion. The diffusion equation for this mechanism is assumed to be Fick's second law for spherical objects:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2D}{R} \frac{\partial c}{\partial r} \quad (2)$$

With the concentration c , time t , radius r and diffusion constant D . The side conditions are $\frac{\partial c(r=0)}{\partial r} = 0$ for reasons of symmetry and $c(r = R) = c^{eq}$. The diffusion equations for each particle population are solved by the highly optimized Crank-Nicolson method [32]:

$$\overline{\mathbf{A}}\bar{c}_{t+dt} = \overline{\mathbf{B}}\bar{c}_t \quad (3)$$

with \bar{c}_t being the known concentration at time t of the desired element at known gridpoints and \bar{c}_{t+dt} the unknown concentration at time $t + dt$. This equation is solved independently for each sublattice. In the present case, where each sublattice is limited to only two species, the problem can be reduced to one diffusion equation per sublattice. It is assumed that, for each sublattice, the rate limiting species determining the exchange of matter, is the one with the smaller diffusion coefficient, since particles cannot enrich faster with one element than they can deplete on the other element, without growing. Therefore, Equation 3 always solves for the concentration profile of the slower diffusing species, receiving the concentration profile of the faster

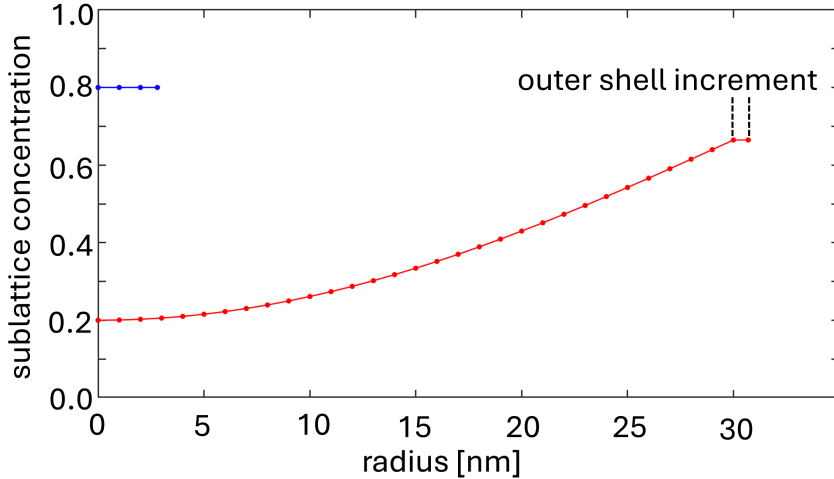


Figure 6: schematic concentration profiles: a particle larger than $4 \cdot dr$ (red) and a particle smaller than $4 \cdot dr$ (blue)

diffusing species by its difference to unity. The first boundary condition of zero concentration gradient at the core of a precipitate $\frac{\partial c(r=0)}{\partial r} = 0$ is implemented using second order accuracy backward finite difference coefficients. This discretization scheme necessitates three grid points to work. Consequently, the method for simulating matter exchange by diffusion can only be applied to particles encompassing at least four grid points. In simpler terms, the radius must be at least four times larger than the lateral resolution of the grid. For particles smaller than this threshold, the change in composition is assumed to be instantaneous. Considering a default lateral resolution of 1 nm and the limited change of c^{eq} to the neighbor compositions, this assumption seems to be a reasonable simplification for smaller particles. The change of composition of the size increment on the most outer shell of the particle, $R - \text{floor}\left(\frac{R}{dr}\right) \cdot dr$, smaller than the lateral resolution, can not be calculated by diffusion. It is instead assumed that the outermost shell composition is the same as the composition at the last grid point, namely c^{eq} , as can be seen in Figure 6.

Because the equilibrium compositions that each population class tries to achieve are randomly chosen based on their probability, it is therefore theoretically possible for specific classes to dominate the overall kinetic behavior.

For instance, a population class consisting of many large particles might continually attempt to adopt compositions that result in a lower or even negative driving force, leading to the slow dissolution of these particles. Conversely, small particles could enrich in some elements faster compared to a scenario with fewer but larger particles of the same overall phase fraction. These contrasting events would result in totally different outcomes. To prevent a single population class from dominating the overall kinetics, population classes with a relative phase fraction larger than 1‰ are subdivided. This is achieved by creating a clone of the affected population class and halving the population in each of them. Both newly formed population classes are subsequently treated independently, each taking their own path according to Equation 1.

3.3. Nuclei composition

Contrary to most commonly used extremum principles, all compositions that result in a positive driving force are allowed as nuclei composition. The exact composition initialized is random. This way each composition has the same probability, but the initialized population class will differ in the amount of particles N , based on the nucleation rate; and in the size of the particles, based on the critical radius. Furthermore, the number of different population classes will be initialized at once per discrete timestep. The maximum number should be kept as low as possible to reduce calculation time, but must be high enough to cover the profile of the composition-dependent nucleation rate. A number of 25 population classes has been chosen for this purpose, satisfying both conditions. Figure 7 shows an example image of nuclei with different compositions initialized with a population proportional to their nucleation rate.

4. Results and Discussion

Unfortunately, no literature has been found that deals with the compositional distribution of Nb/Ti-carbonitrides within HSLA steels in great detail, neither measurements nor simulations. Most publications only present mean values of the measured data or grade the particles according to their dominant anions [13, 33, 12, 34]. Most of the time, precipitation compositions are assumed to be stoichiometric [35] or at equilibrium composition, either calculated using a thermodynamic approach [16, 36, 37] or based on solubility products [27, 21]. Only [38] and [8] showed the spread in composition for a

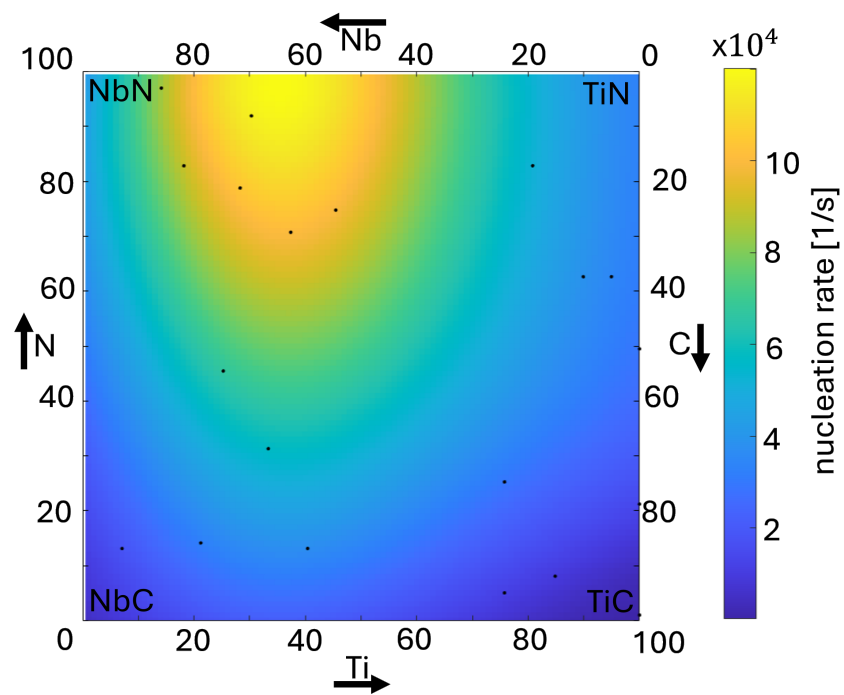


Figure 7: composition dependent nucleation rate, composition at which population classes are initialized are marked with black points

handful of particles. [39] discussed the fact that the assumption of a constant composition throughout the precipitation process is a bad approximation and that neglecting non-stoichiometric and non-equilibrium compositions, supported by differences in solute diffusivities and segregations, may lead to an underestimation of the nucleation rate. Additionally, the wide range of possible C/N ratios and the miscibility gap within the Nb/Ti system makes the use of the compound energy formalism (CEF) within computational thermodynamics superior compared to the use of solubility products. Also [40] emphasizes the importance of composition-dependent interfacial energies and their effect on the kinetics of nucleation, phase fraction and particle size. Unfortunately, the capability of current modelling approaches does not cover these crucial features to their full extend.

The presented model successfully captures the kinetic and the transition of the compositional distribution from stable particles around a local equilibrium, through the miscibility gap of metastable particles, to particle composition distributions spreading around the global equilibrium composition. Figure 8 depicts a snapshot showing the transition of the initial particle composition of the 3Nb-steel (around a $Nb_{80}Ti_{20}C_{90}N_{10}$ -composition, as shown in Figure 11 a)) evolving towards the most stable composition in the titanium- and nitrogen-rich region. It is also evident that new particles have formed sparsely within that region. Also, within the miscibility gap, nucleation of precipitates takes place, but they start to enrich with niobium or titanium to stabilize. In the illustrated case, due to the high temperature, the compositions within the miscibility gap have a negative driving force, leading to the dissolution of small particles while larger ones reach stable compositions before dissolving. Consequently, the particle distribution is separated into two distinct populations: initial particles that change their composition towards more stable ones, and newly formed particle populations which may dissolve over time, particularly for compositions with a highly negative driving force (e.g. TiC). In contrast, populations with a less negative driving force (e.g. NbN) might persist and eventually achieve stability through further enrichment with titanium.

The process of enrichment, as well as the dependency of size and composition or the change in composition over time, is shown in Figure 9. Several effects are displayed: In subfigure 9 a) the concentration profile of 10 randomly selected populations from Figure 8 can be seen. While most of the concentration profile show a steady trend, two of them stick out. One profile shows a steep increase in Nb concentration, indicating a core shell configura-

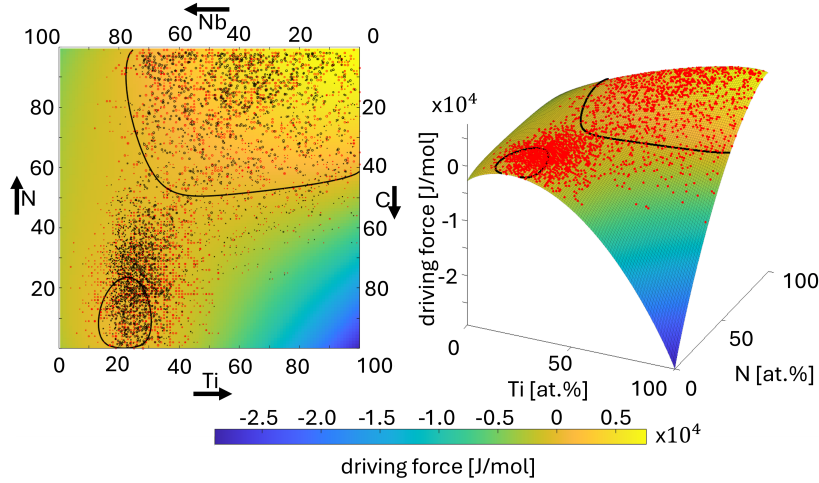


Figure 8: Example images for the 3Nb-steel at 1150°C, left: topview on composition dependent driving force with integral particle compositions (black points) of the populations and corresponding equilibrium compositions (red points) of the populations, the black line represents the zero driving force iso-line, right: sideview on composition dependent driving force with only equilibrium compositions (red points) and zero driving force iso-line.

tion of a small particle near the local equilibrium composition in the Nb/C rich corner, the other profile shows a continuous decrease in Nb reaching almost pure Ti at the outer shell, larger particles enriching with titanium on their way to the global equilibrium. In Subfigure 9 b) two distinct population clusters, corresponding to the local and global equilibrium composition, can be observed. The population in front with the higher probability consists of particles with a Nb-concentration of less than 50 at.% and a size up to 50 nm, whereas the second population, which has a higher Nb-concentration and also larger in size is hiding behind the first one. These two populations correspond to newly formed Ti-rich particles that have formed during the annealing and to the initial particles, formed during cooling after casting, that are currently in a transitional state from their initial composition towards a Ti-rich composition. Unlike subfigure 9 a) and b), which are only a snapshot in time, subfigure 9 c) shows the development of the particle composition during the kinetics. While at the start, the particle Nb-concentration scatters around the initial particle composition ($Nb_{80}Ti_{20}C_{90}N_{10}$), a change in composition can be seen during heating. Surprisingly, even though the most

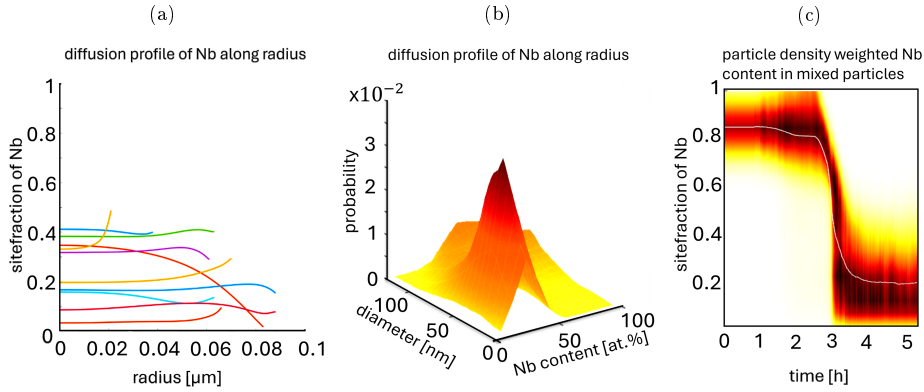


Figure 9: a) Nb concentration profiles along the radius of 10 randomly selected population classes

b) size dependent composition histogram with the majority of smaller, low Nb particles and a second, half hidden peak for larger particles with a higher Nb concentration

c) color coded histogram (probability of particle composition increasing from white over yellow-orange-red to black) of particle Nb concentration over time for the 1250°C isothermal heat treatment given in Figure 10 a), shifting from Nb-rich at the beginning to Ti-rich at the end, white line represents mean sitefraction of Nb

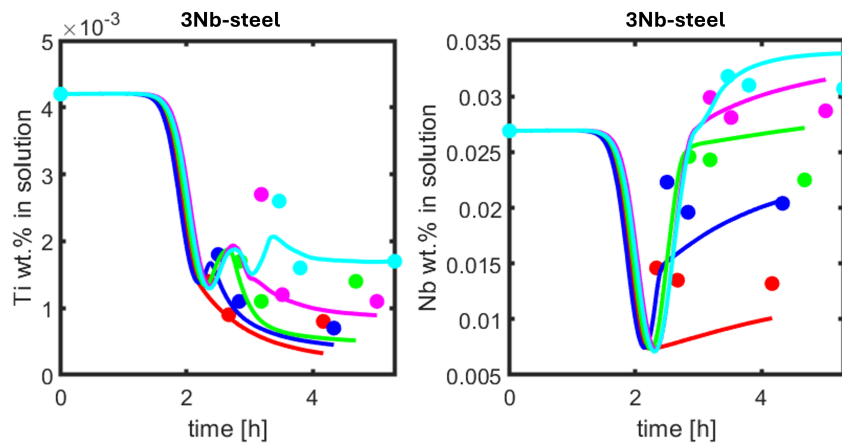
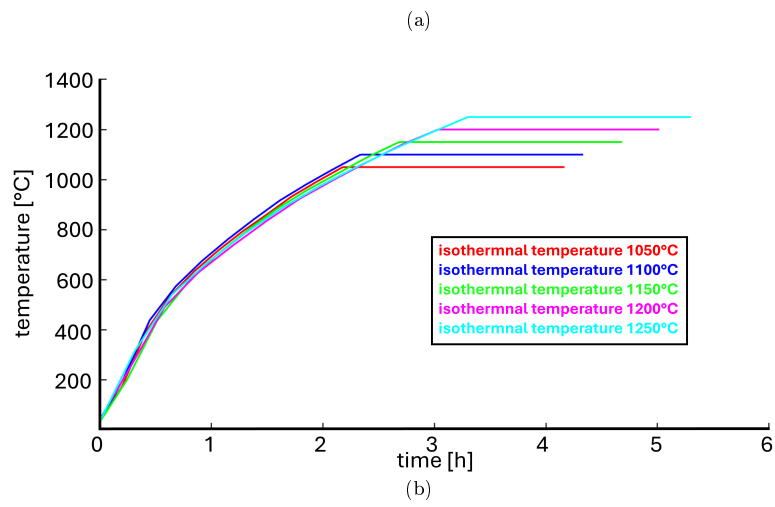
stable particle composition (according to the driving force in Figure 8 a)) is very close to a pure TiN (bright yellow region), the majority of the particles in the simulation as well as in measurements (comparison of most stable compositions in Fig. 8 and the 1250°C 30min treatments in Fig. 11) do not attain this composition, but scatter around the composition corresponding to the turning point in the driving force, meaning that for the given thermal energy of the system and the given driving forces at these compositions, the probability of enrichment is the same as for the impoverishment. This can be interpreted as that the additional gain in free energy by a compositional change towards a stoichiometric TiN composition might be too small compared to the thermal energy of the system at a given temperature. This results in a lower Ti-concentration within the particles in comparison to equilibrium calculations and therefore an increased Ti-concentration within the matrix, as one might expect, according to extremum principle calculations.

4.1. Experimental validation of the model

The overall behavior of all precipitated phases is hard to quantify. Direct observation of the growth, nucleation and dissolution is impossible, but some

properties can give a hint about the ongoing kinetics. For this purpose, the niobium and titanium content in solution have been measured and have been compared to the values of the simulation, as presented in Figure 10 b) to e). As can be seen, the amount of Nb and Ti in solution has the same tendency and order of magnitude when comparing measurements with simulation. In some cases, the simulation is more or less on spot with the measured data, but most of the time, the deviation from simulation to measurements is about 10%-50%. All data and simulations follow the tendency to first decrease the amount in solution, sometimes followed by an increase, depending on the heat treatment. This can be traced back to the precipitation of particles during the heating up phase, followed by a dissolution at higher temperatures. Regarding the Ti content in solution, the data from the wet chemical analysis scatter way more than the data for the Nb content. This is due to the lower Ti content compared to niobium, especially for the Ti-free steels, in the first place and founded in the resolution limit of Ti with this method, leading to an uncertainty way larger than the influence of temperature for the different heat treatments. For Nb, the picture is much clearer, showing explicit difference for the different temperatures in the simulation as well as for the measured data. In all cases, it is important to take the influence of primary precipitations into account. Contrary to small secondary precipitates, that will rapidly dissolve at given temperatures, primary precipitates can tie up large amounts of Ti and Nb, that will, if at all, only very slowly go back into solution at the used heat treatments. Therefore, the phase fraction of these particles must not be neglected when setting up the initial conditions for the simulation. Phase fractions in the range of $3 \cdot 10^{-4}$ up to $6 \cdot 10^{-4}$, as measured for primary TiN in the Ti containing steels, can tie up to 50% of the overall Ti within the steel, 50% of Ti that is bound in the long term and cannot contribute to any future nucleation of fine dispersed, effectively pinning, secondary precipitates.

The simulated particle compositions were validated against experimental data. The particle compositions of the samples listed in chapter 2 were compared to the integral particle compositions from the simulation at the same conditions. It should be mentioned that the simulated precipitates consist of Nb, Ti, C and N, but quantification of C in EDX is in general problematic. Therefore, Carbon was excluded from all the quantification results of the obtained particle spectra. In the following approach, the contents of Nb and Ti in the particles are normalized and the relative Nb (at.%) is calculated by the following equation:



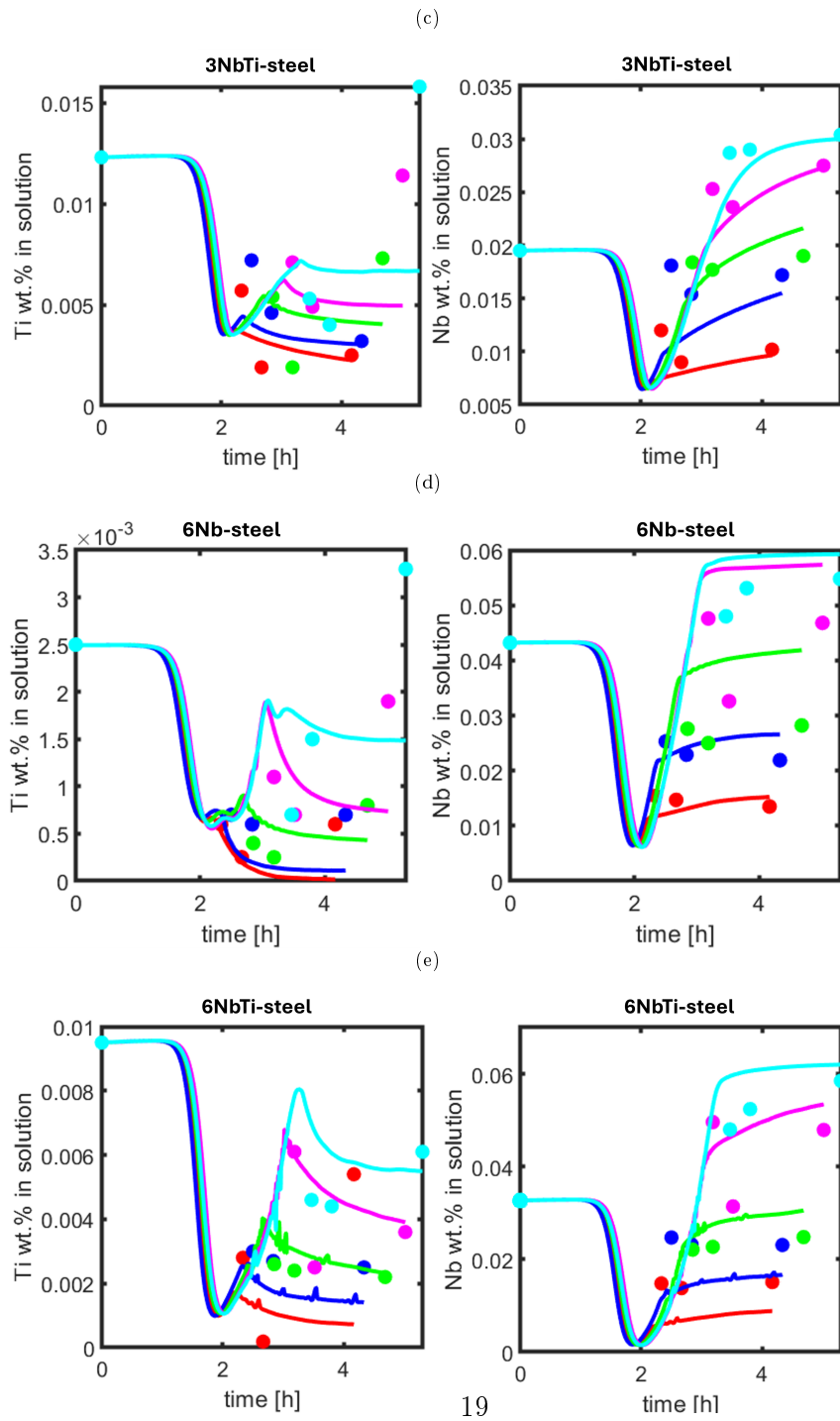
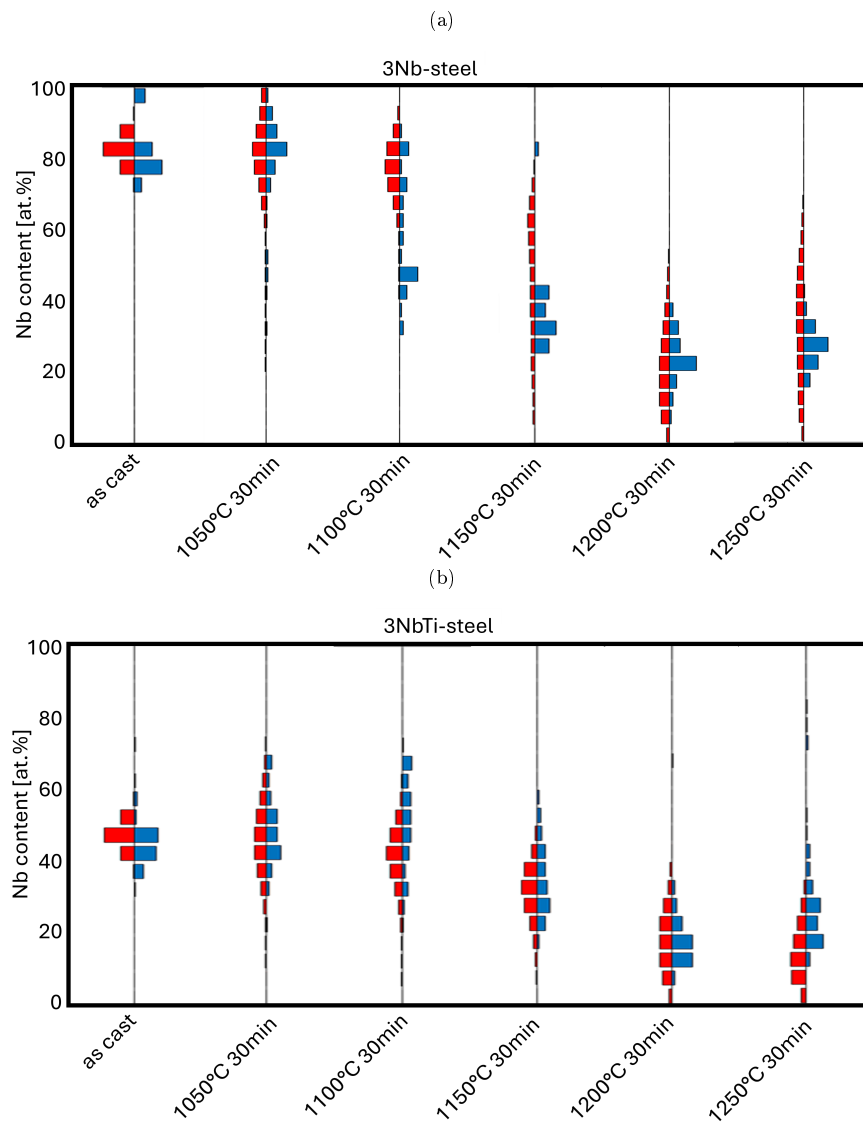


Figure 10: a) temperatur profiles of the different heat treatments
 b)-e) Ti- and Nb content in solution for the different steels, colorcoding according to Figure 10 a), simulation results in solide lines, wet chemical measurements marked as dots

$$rel. Nb(at.\%) = \frac{Nb\ at.\%_{EDS/simulation}}{Nb\ at.\%_{EDS/simulation} + Ti\ at.\%_{EDS/simulation}} \cdot 100\% \quad (4)$$

It can be seen from Figure 11 that all simulated results show good agreement with the experimental results. As expected, at high temperatures, only titanium-rich compositions are stable, whereas depending on the steel composition, particles with a higher niobium content can be found at lower temperatures. A closer look at the change in particle composition in time is shown in Figure 12. For the two Ti-free steels, the particle composition has been measured at three points in time for the 1150°C isothermal heat treatment. It is evident that for the majority of the measurements, the simulated particle composition spectrum is wider than the corresponding measured particle compositions. It can be also seen, that for both steels, even though the particle compositions of the simulation represents the measured values quite well, the simulation seems to be lagging behind regarding the kinetics of the change in composition. A significant benefit of this approach is its ability to assign unique compositions and kinetic profiles to each population. This aligns well with the principles of statistical thermodynamics and offers a more realistic representation compared to models where all particles exhibit identical behavior. The implementation of a full diffusion model offers a substantial benefit by enabling time-dependent compositional changes. In contrast, traditional models assume instantaneous adoption of equilibrium concentration by particles. This combined approach, along with the calculation of probability-driven kinetic pathways for each population class, allows for highly accurate simulations of particle composition transitions. Notably, the model can capture the transformation of Nb-rich particles to Ti-rich particles through the miscibility gap. The unique capabilities of this CALPHAD-based approach, combines the advantage of a very accurate particle composition distribution as well as the temporal resolution of transition states. At the same time, the possibility to check for size dependent compositions or even compositional changes along the radius paves the way for many interesting topics, such as process conditions for multimodal compositional particle distributions or the formation of core shell particle configurations.

While diffusion is undeniably the primary mechanism responsible for compositional changes in particles, solving Fick's second law remains a hurdle that some researchers rather bypass for the sake of performance [41]. The



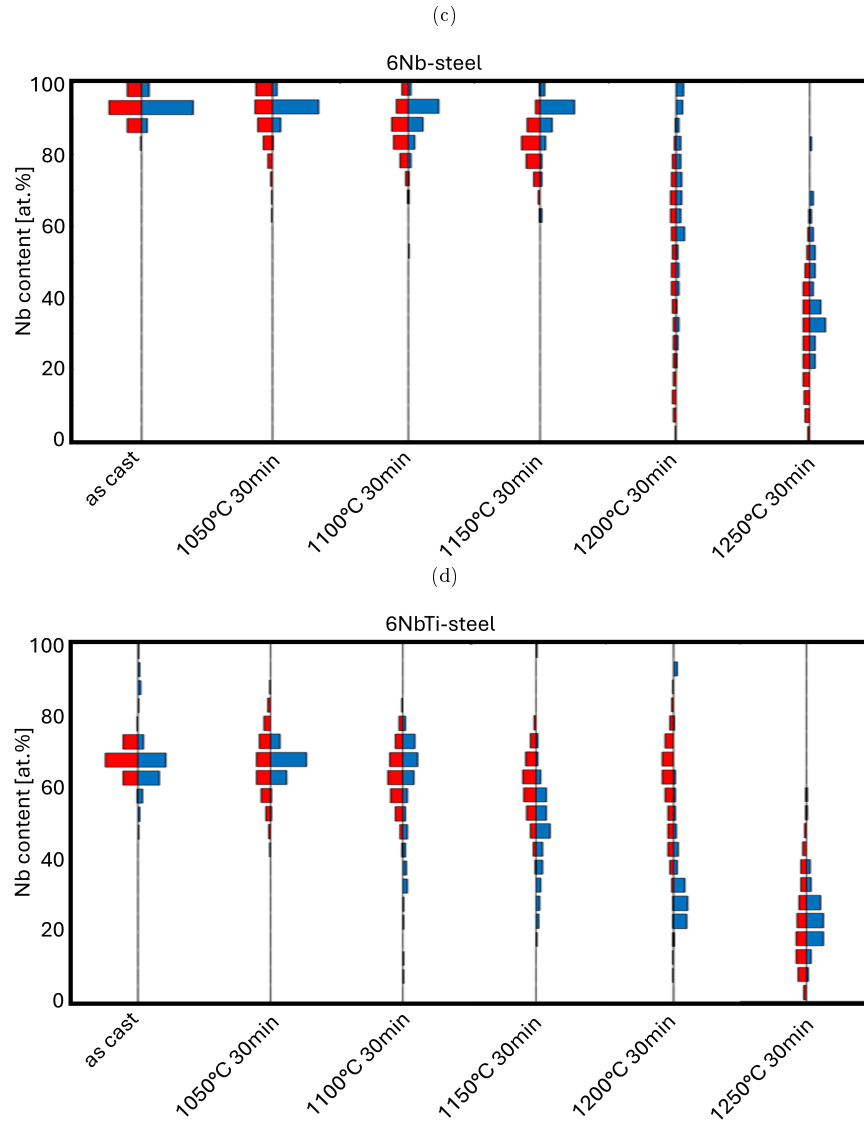


Figure 11: comparative histograms of measured particles composition in blue and simulated particles compositions in red. All histograms are normalized to the same height for better comparison of the Nb content of the main lattice of precipitates within the steels a) 3Nb-steel, b) 3NbTi-steel, c) 6Nb-steel, d) 6NbTi-steel

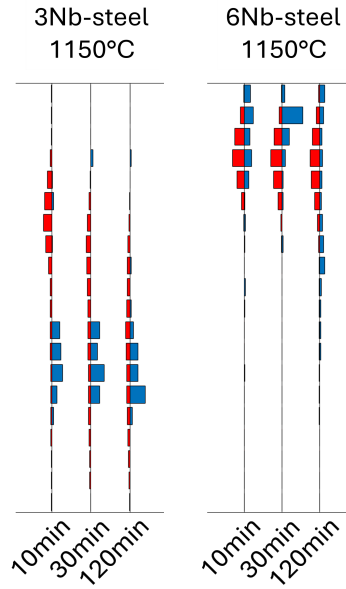


Figure 12: detailed view of Figure 11 b) and d) for 1150°C heat treatment showing measured and simulated particle composition evolution over time. Measured particles in blue and simulated particles in red

proposed method effectively reduces the number of diffusion equations that are necessary to solve to $n-1$, where n is the number of species per sublattice. This approach demonstrates promising results and yields accurate precipitation composition predictions for 4-component precipitates. Although solving diffusion equations requires substantial computational time, the assumptions made in this model allow for a significant reduction in computational cost. By solving only the two necessary equations, the time required for simulations is greatly reduced. In the code used for the current study, computational time could be reduced to as little as 300 seconds on a workstation depending on the specific heat treatment, which is very fast compared to other methods and represents a minimal investment considering the added value of the results.

5. Conclusion

Multi-scale characterization of the precipitation status of Nb-Ti microalloyed HSLA-steels was performed. Due to the tremendous amount of analyzed particles, the behavior of the composition spectrum of carbonitride precipitates could be investigated with unprecedented accuracy in terms of compositional and temporal resolution.

State-of-the-art computational thermodynamic simulations based on extremum principles are not capable of covering the presented behavior, leading to deviations because of the neglect of the underlying characteristics of the compositional distribution.

The presented model aims to compensate for these disadvantages by allowing different compositions, managing their enrichment and depletion behavior by a probabilistic Monte-Carlo approach. This unique combination of CALPHAD and Monte-Carlo simulations enables the model to reproduce the measured behavior and reveal the underlying effects.

The data in correlation with the simulation lead to the conclusion that in the thermodynamic system of Nb/Ti-carbonitrides, two precipitation clusters, on one hand the niobium/carbon rich particles, on the other hand the titanium/nitrogen rich particles coexist most of the time. Nucleation can take place in both regions, and a transition of particles between both equilibrium compositions can appear.

This study shows that the kinetics of the transition of particles between the local and the global equilibrium composition though the miscibility gap of the Nb/Ti system can be accurately simulated by a simple one-dimensional radial diffusion model.

Acknowledgement

We would like to express our sincere gratitude to Hongcai Wang, Alireza Parsa and Gunther Eggeler from the Ruhr-University Bochum for their invaluable contributions to this work. Their expertise and assistance with the SEM, TEM, and STEM measurements were essential to the progress of this research. We also greatly appreciate the insightful discussions we shared, which significantly deepened the understanding of the topic.

A. Appendix

Following the equation for the calculation of driving forces, critical radii and nucleation rates are given for completion. They are taken from [16, 17, 42, 43].

The driving force can be divided into a chemical component λ_c and into a mechanical component λ_m . The chemical component is based on the difference in chemical potentials of the participating elements in the precipitation phase and the matrix. The mechanical component is associated with misfit strains at the interface and is therefore dependent on the misfit of the lattice constants and mechanical properties of the precipitation phase and the matrix.

$$F = -\lambda_c - \lambda_m \quad (\text{A1})$$

λ_c is given as:

$$\lambda_c = \sum_{i=1}^n c_i^p (\mu_i^p - \mu_i^0) \quad (\text{A2})$$

with c_i^p being the concentration in mole fraction of element i in precipitation phase p , μ_i^p as the chemical potential of element i in precipitation phase p , and μ_i^0 as the chemical potential of element i in the matrix. The mechanical component λ_m is given by:

$$\lambda_m = \frac{3}{N} \varepsilon^2 E_0 \quad (\text{A3})$$

with

$$N = (1 + \nu_0) \frac{E_p}{E_0} + 2(1 - 2\nu_p) \quad (\text{A4})$$

and

$$\varepsilon = \frac{1}{3} \frac{\sqrt{2}a_0 - a_p}{\sqrt{2}a_0} \quad (\text{A5})$$

Here E_p and E_0 are the Youngs modulus of the precipitating phase and the matrix and ν_p and ν_0 the Poisson ratios of the precipitation phase and the matrix. a_p and a_0 are the lattice constants of the precipitating phase and the matrix. The value of $\sqrt{2}$ corrects the misfit ε for the Nutting-Baker

orientation relation. Note that the values of E_p , v_p and a_p can be dependent on composition.

The interfacial energy γ between precipitation phase and matrix can be estimated by the enthalpy of solution ΔH_{sol} .

$$\gamma = \frac{n_s Z_s}{n_L Z_L} \Delta H_{sol} \quad (\text{A6})$$

n_s , Z_s , n_L and Z_L are values depending on the crystal structure of the matrix, of the interface and on the molar volume of the precipitation phase. The molar volume of the precipitation phase can be expressed in terms of the lattice constant a_p . For a [100] interface in an FCC matrix, a mean value, averaged over all matrix-precipitate misorientations, can be given as:

$$K = \frac{n_s Z_s}{n_L Z_L} = 0.329 \frac{\left(\frac{4\sqrt{3}}{3}\right)}{N_A} \quad (\text{A7})$$

where N_A is the Avogadro constant. Therefore, γ can be written as:

$$\gamma = K \Delta H_{sol} = K \lim_{f_p \rightarrow 0} \frac{\partial H_0}{\partial f_p} \quad (\text{A8})$$

with H_0 as Enthalpy of the matrix and f_p as the phase fraction of the precipitation phase.

The Enthalpy as well as the chemical potentials can be extracted from the Gibbs free Energy, provided by the CALPHAD approach (see Appendix B).

The energy barrier for nucleation ΔG can then be evaluated as:

$$\Delta G = f \frac{\gamma^3}{F^2} \quad (\text{A9})$$

Here f is a geometric factor which is equal to $f = \frac{16\pi}{3}$ for homogeneous nucleation of spherical particles. The critical radius r_c for nucleation is then given by:

$$r_c = \frac{2\gamma}{F} \quad (\text{A10})$$

The steady state nucleation rate (\dot{N}_{SS}) is calculated according to the classical nucleation theory (CNT):

$$\dot{N}_{SS} = \frac{1}{2}\rho^{\frac{3}{2}}Z\beta\exp\left(\frac{-\Delta G}{k_B T}\right) \quad (\text{A11})$$

The term $\frac{1}{2}\rho^{\frac{3}{2}}$ represents the number of possible nucleation sites, with ρ as the dislocation density. Z is the Zeldovich factor, β the atomic attachment rate, k_B the Boltzmann constant and T the temperature in Kelvin. The Zeldovich factor corresponds to the curvature of ΔG at r_c and reflects the fluctuations of the critical radius according to Brownian motion.

$$Z = \sqrt{\frac{A\gamma}{9\pi k_B T} \frac{1}{n^{\frac{4}{3}}}} \quad (\text{A12})$$

Since the gain and loss of ΔG for a nucleus is discretized in terms of the number of monomer units in the nucleus, Z also depends on the monomer number n , not on r . n can be calculated from r by the molar volume v_{mol} :

$$n = \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3}{(v_{mol}N_A)^{-1}} \quad (\text{A13})$$

A is also a constant, linking the critical volume of the nucleus to the monomer number n :

$$A = \left(\frac{36\pi}{(v_{mol}N_A)^{-2}}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{A14})$$

The atomic attachment rate correlates the nucleus surface area with the diffusional flux through onto this area:

$$\beta = \frac{4\pi r_c^2}{a_0^4} \left[\frac{(c_i^p - c_i^0)^2}{c_i^0 D_i^0} \right]^{-1} \quad (\text{A15})$$

D_i^0 represents the diffusion coefficient of element i in the matrix.

The steady state nucleation rate \dot{N}_{SS} can further be modified by an incubation time to express the transient nucleation rate (\dot{N}_{tr}):

$$\dot{N}_{tr} = \dot{N}_{SS}\exp\left(\frac{-\tau}{t}\right) \quad (\text{A16})$$

Here, t is the current time and τ is the incubation time, with:

$$\tau = \frac{1}{2\beta Z^2} \quad (\text{A17})$$

The evolution of particles of phase p with time is given by the kinetics equation:

$$\dot{r} = \frac{F - \frac{2\gamma}{r_p}}{RT r_p} \left[\frac{(c_i^p - c_i^0)^2}{c_i^0 D_i^0} \right]^{-1} \quad (\text{A18})$$

B. Appendix

The calculation of the chemical potential from the Gibbs free energy is given by:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{i \neq j}} = \frac{\partial c_i}{\partial N_i} \left(\frac{\partial G}{\partial c_i} \right)_{T,P,N_{i \neq j}} = G + \frac{\partial G}{\partial c_i} + \frac{\partial G}{\partial c_{V_a}} - c_{V_a} \frac{\partial G}{\partial c_{V_a}} - \sum_{i=1}^n c_i \frac{\partial G}{\partial c_i} \quad (\text{B1})$$

The calculation of the derivative of the Enthalpy from the Gibbs free energy:

$$\frac{\partial H}{\partial f_p} = \frac{\partial H}{\partial c_i} \frac{\partial c_i}{\partial f_p} = \left(\frac{\partial G}{\partial c_i} + T \frac{\partial S}{\partial c_i} \right) \frac{\partial c_i}{\partial f_p} \quad (\text{B2})$$

with the Entropy S equal to $S = \frac{\partial G}{\partial T}$. Due to the proportionality between f_p and $\sum \partial N_i$, the Enthalpy can be expressed as:

$$\frac{\partial H}{\partial N} = \sum \mu_i + T \frac{\partial S}{\partial N_i} = \sum \mu_i + T \frac{\partial}{\partial N_i} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) \quad (\text{B3})$$

With $\frac{\partial H}{\partial N} = \frac{\partial H_0}{\partial N} + \frac{\partial H_p}{\partial N}$, including $\lim_{f_p \rightarrow 0}$ and in analogy to the chemical potential this expression can be further simplified to:

$$\Delta H_{sol} = G_0 + T \frac{\partial G_0}{\partial T} - G_p - T \frac{\partial G_p}{\partial T} - \sum_i^n \Delta c_i \left(\mu_i + T \frac{\partial}{\partial c_i} \frac{\partial G_0}{\partial T} \right) + \sum_{j \neq i}^n \Delta c_j \left(\mu_j + T \frac{\partial}{\partial c_j} \frac{\partial G_0}{\partial T} \right) \quad (\text{B4})$$

Here Δc_i is the relative change of the matrix composition, of the elements that are not participating in precipitation.

Declaration of competing interests

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

- [1] H Meuser, F Grimpe, S Meimeth, CJ Heckmann, and C Träger. Development of nbtib microalloyed hsla steels for high-strength heavy plate. In Materials Science Forum, volume 500, pages 565–572. Trans Tech Publ, 2005.
- [2] Hiroshi TAMEHIRO, Naoomi YAMADA, and Hiroo MATSUDA. Effect of the thermo-mechanical control process on the properties of high-strength low alloy steel. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 25(1):54–61, 1985.
- [3] Stephanie Vervynckt, Kim Verbeken, B Lopez, and JJ Jonas. Modern hsla steels and role of non-recrystallisation temperature. International Materials Reviews, 57(4):187–207, 2012.
- [4] Imao Tamura, Hiroshi Sekine, and Tomo Tanaka. Thermomechanical processing of high-strength low-alloy steels. Butterworth-Heinemann, 2013.
- [5] Tadashi Maki, Tadashi Furuhashi, Nobuhiro Tsuji, Shigekazu Morito, Goro Miyamoto, and Akinobu Shibata. Thermomechanical processing of steel-past, present and future. Tetsu-To-Hagane/Journal of the Iron and Steel Institute of Japan, 100(9):1062–1075, 2014.
- [6] Jingwei Zhao and Zhengyi Jiang. Thermomechanical processing of advanced high strength steels. Progress in Materials Science, 94:174–242, 2018.
- [7] R Lumley, A Morton, and I Polmear. Nanoengineering of metallic materials. In Nanostructure control of materials, pages 219–250. Elsevier, 2006.

- [8] AJ Craven, K He, LAJ Garvie, and TN Baker. Complex heterogeneous precipitation in titanium–niobium microalloyed al-killed hsla steels—i.(ti, nb)(c, n) particles. Acta Materialia, 48(15):3857–3868, 2000.
- [9] AJ Craven, K He, LAJ Garvie, and TN Baker. Complex heterogeneous precipitation in titanium–niobium microalloyed al-killed hsla steels—ii. non-titanium based particles. Acta materialia, 48(15):3869–3878, 2000.
- [10] IEJJJ Weiss and JJ Jonas. Interaction between recrystallization and precipitation during the high temperature deformation of hsla steels. Metallurgical Transactions A, 10:831–840, 1979.
- [11] IB Timokhina, Peter D Hodgson, SP Ringer, RK Zheng, and EV Pereloma. Precipitate characterisation of an advanced high-strength low-alloy (hsla) steel using atom probe tomography. Scripta Materialia, 56(7):601–604, 2007.
- [12] Suman K Mishra, S Das, and S Ranganathan. Precipitation in high strength low alloy (hsla) steel: a tem study. Materials Science and Engineering: A, 323(1-2):285–292, 2002.
- [13] Miloslav Béréš, Thomas E. Weirich, Klaus Hulka, and Joachim Mayer. Tem investigations of fine niobium precipitates in hsla steel. steel research international, 75(11):753–758, 2004.
- [14] Johannes Webel, Hardy Mohrbacher, Eric Detemple, Dominik Britz, and Frank Mücklich. Quantitative analysis of mixed niobium-titanium carbonitride solubility in hsla steels based on atom probe tomography and electrical resistivity measurements. journal of materials research and technology, 18:2048–2063, 2022.
- [15] SG Hong, KB Kang, and CG Park. Strain-induced precipitation of nbc in nb and nb–ti microalloyed hsla steels. Scripta materialia, 46(2):163–168, 2002.
- [16] J Svoboda, FD Fischer, Peter Fratzl, and Ernst Kozeschnik. Modelling of kinetics in multi-component multi-phase systems with spherical precipitates: I: Theory. Materials Science and Engineering: A, 385(1-2):166–174, 2004.

- [17] Ernst Kozeschnik, J Svoboda, Peter Fratzl, and FD Fischer. Modelling of kinetics in multi-component multi-phase systems with spherical precipitates: Ii: Numerical solution and application. Materials Science and Engineering: A, 385(1-2):157–165, 2004.
- [18] Rene Radis and Ernst Kozeschnik. Numerical simulation of nbc precipitation in microalloyed steel. Modelling and simulation in materials science and engineering, 20(5):055010, 2012.
- [19] Chinese Society for Metals (CSM), Chinese Academy of Engineering (CAE), Shan Jin, Qing Chen, and Johan Bratberg. Thermodynamic calculations and precipitation simulations of hsla steels. In HSLA Steels 2015, Microalloying 2015 & Offshore Engineering Steels 2015: Conference Proceedings, pages 173–177. Springer, 2016.
- [20] JH Jang, CH Lee, HN Han, HKDH Bhadeshia, and DW Suh. Modelling coarsening behaviour of tic precipitates in high strength, low alloy steels. Materials Science and Technology, 29(9):1074–1079, 2013.
- [21] Kun Xu, Brian G Thomas, and Ron O’malley. Equilibrium model of precipitation in microalloyed steels. Metallurgical and Materials Transactions A, 42:524–539, 2011.
- [22] Y Zeng and W Wang. Computer simulation of carbonitride precipitation during deformation in nb-ti microalloyed steels. Journal of materials science, 43(3):874–882, 2008.
- [23] Przemysław Marynowski, Henryk Adrian, and Mirosław Głowacki. Modeling of the kinetics of carbonitride precipitation process in high-strength low-alloy steels using cellular automata method. Journal of Materials Engineering and Performance, 28:4018–4025, 2019.
- [24] Przemysław Marynowski and Marcin Hojny. Modeling of the kinetics of carbonitrides precipitation process and simulate the image of microstructure using cellular automata method in microalloyed steels. Archives of Metallurgy and Materials, pages 1117–1124, 2022.
- [25] J-M Liu and ZG Liu. Phase precipitation on grain boundaries in binary alloys: A monte-carlo approach. Solid state communications, 105(8):517–521, 1998.

- [26] Nadezda Korepanova, Long Gu, Mihai Dima, and Hushan Xu. Cluster dynamics modeling of niobium and titanium carbide precipitates in α -fe and γ -fe. Chinese Physics B, 31(2):026103, 2022.
- [27] EJ Palmiere, CM Sellars, and SV Subramanian. Modelling of thermo-mechanical rolling. In Proceeding of the international symposium of niobium, pages 501–526, 2001.
- [28] H Wang, C Somsen, G Eggeler, and E Detemple. Carbide types in an advanced microalloyed bainitic/ferritic cr–mo steel—tem observations and thermodynamic calculations: Karbide in einem mikrolegierten bainitisch-ferritischen cr–mo-stahl—tem charakterisierung und thermodynamische berechnungen. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 49(6):726–740, 2018.
- [29] H. C. Wang. Effect of nb on improving the impact toughness of mo-containing low-alloyed steels. Journal of Materials Science 54, 2019.
- [30] Andreas Hegetschweiler, Thorsten Staudt, and Tobias Kraus. An improved method for the matrix dissolution extraction of nanoparticles from microalloyed steel. Journal of Materials Science, 54:5813–5824, 2019.
- [31] Andreas Hegetschweiler, Aljosha-Rakim Jochem, Anna Zimmermann, Johannes Walter, Thorsten Staudt, and Tobias Kraus. Colloidal analysis of particles extracted from microalloyed steels. Particle & Particle Systems Characterization, 38(7):2000236, 2021.
- [32] Hans Petter Langtangen. Finite difference methods for diffusion processes. University of Oslo, 2013.
- [33] M Charleux, WJ Poole, M Militzer, and A Deschamps. Precipitation behavior and its effect on strengthening of an hsla-nb/ti steel. Metallurgical and Materials Transactions A, 32:1635–1647, 2001.
- [34] Johannes Webel, Adrian Herges, Dominik Britz, Eric Detemple, Volker Flaxa, Hardy Mohrbacher, and Frank Mücklich. Tracing microalloy precipitation in nb-ti hsla steel during austenite conditioning. Metals, 10(2):243, 2020.

- [35] B Dutta, Eric J Palmiere, and Christopher Michael Sellars. Modelling the kinetics of strain induced precipitation in nb microalloyed steels. Acta materialia, 49(5):785–794, 2001.
- [36] Karin Frisk and Ulrika Borggren. Precipitation in microalloyed steel by model alloy experiments and thermodynamic calculations. Metallurgical and Materials Transactions A, 47:4806–4817, 2016.
- [37] Harald Leitner, Michael Bischof, Helmut Clemens, Stefan Erlach, Bernhard Sonderegger, Ernst Kozeschnik, Jiri Svoboda, and Franz D Fischer. Precipitation behaviour of a complex steel. Advanced engineering materials, 8(11):1066–1077, 2006.
- [38] NH Van Dijk, WG Bouwman, SE Offerman, M Th Rekvelde, J Sietsma, S Van der Zwaag, A Bodin, and RK Heenan. High temperature sans experiments on nb (c, n) and mns precipitates in hsla steel. Metallurgical and Materials Transactions A, 33:1883–1891, 2002.
- [39] Alexis Deschamps and CR Hutchinson. Precipitation kinetics in metallic alloys: Experiments and modeling. Acta Materialia, 220:117338, 2021.
- [40] A Costa e Silva. Challenges and opportunities in thermodynamic and kinetic modeling microalloyed hsla steels using computational thermodynamics. Calphad, 68:101720, 2020.
- [41] Milan Pudar, Sabine Zamberger, Kristina Spiradek-Hahn, Rene Radis, and Ernst Kozeschnik. Computational analysis of precipitation during continuous casting of microalloyed steel. Steel research international, 81(5):372–380, 2010.
- [42] Ernst Kozeschnik and John M Vitek. Ortho-equilibrium and para-equilibrium phase diagrams for interstitial/substitutional iron alloys. Calphad, 24(4):495–502, 2000.
- [43] Bernhard Sonderegger and Ernst Kozeschnik. Interfacial energy of diffuse phase boundaries in the generalized broken-bond approach. Metallurgical and Materials Transactions A, 41:3262–3269, 2010.

4.5 Unveröffentlichte Erweiterungen der mean-field Simulation

4.5.1 a) Korngrößenabhängiges Zener-Pinning

Wie in Kapitel 2.1.4 dargelegt, befasst sich der klassische Ansatz des Zener-Pinnings mit einer der Korngrenzmigration entgegenwirkenden Kraft, welche sich auf alle Körner gleichermaßen auswirkt. Dies mag innerhalb der Theorie stimmig sein, da intrinsisch von einer homogenen Verteilung der Ausscheidungen ausgegangen wird, trifft bei genauerer Betrachtung aber nicht zu. Aufgrund der durch heterogene Nukleation präferierten Ausscheidung an Korngrenzen, Subkorngrenzen, Tripelpunkten u.v.m, sind die lokalen Auswirkungen auf die Bewegung der Korngrenzen wesentlich höher als angenommen. Dieser Effekt wurde bereits von [165] berücksichtigt, wenn auch nur durch eine Erhöhung des nominal Wertes für das Zener-Pinning. Viele weitere Ansätze wurden entwickelt, welche die genauen Wechselwirkungen der Korngrenze mit Ausscheidungen genauer beschreiben sollten, als es durch die sehr vereinfachten Annahmen im klassischen Zener-Pinning möglich ist [166, 275–277]. [167] betrachteten als erstes den Einfluss der Korngröße selbst auf das Zener-Pinning. Ihrem Argument zufolge ist die Korngrenze bei größeren Körnern flexibler, kann sich lokal mehr krümmen, und somit länger in Kontakt mit den Ausscheidungen bleiben, was zu einer Erhöhung des Zener-Pinnings führt. [168] betrachteten die Veränderung der Partikeldichte auf der Korngrenze mit steigender Korngröße, und kamen zu dem Schluss, dass sich die Dichte erhöht, was in einer kleineren limitierten Korngröße resultiert. [9] kombinierten letztendlich beide Ansätze und konnten zeigen, dass die Pinning Kraft sowohl von der Korngröße, als auch von der Partikeldichte bzw. ihrem Abstand abhängig ist. Dem Ansatz zufolge steigt das Zener-Pinning mit zunehmender Korngröße an, solange die Korngröße kleiner ist als der Abstand zwischen den Ausscheidungen. Für Körner mit der selben Größe wie der Partikelabstand ist die Zener-Kraft maximal und sinkt wieder ab, für Korngrößen größer als der Partikelabstand. [169] erweiterten diesen Ansatz, indem zusätzlich berücksichtigt wurde, dass Partikel an verschiedenen Lokalitäten ein unterschiedlich starkes Pinningverhalten aufweisen und setzen die Ausscheidungsichte ins Verhältnis zur Dichte dieser Lokalitäten. Für den Fall, dass die Partikeldichte kleiner ist als die Dichte der Quadruplepunkte, die Orte mit maximaler Pinningkraft, können nicht alle Quadruplepunkte von Ausscheidungen besetzt sein. Dementsprechend fällt das Zener-Pinning kleiner aus, als es für größere Körner, mit einer reduzierten Dichte an Quadruplepunkten, der Fall wäre. Dieser Ansatz beschreibt einen ähnlichen Verlauf der Pinningkraft wie das von [9] vorgeschlagene Model, führt aber ebenso zu Problemen. Während in beiden Modellen der tendenzielle Verlauf gut mit experimentellen Daten übereinstimmt, scheinen bei [9] die absoluten Werte, was die kritische Korngröße, ab welcher ein Abfallen der Pinningkraft zu beobachten ist, nicht zu stimmen, und im Ansatz von [169] fehlt es

an einer Möglichkeit den Abstand der für das Pinning besonders relevanten Quadruplepunkten zu bestimmen, weshalb diese einen fixen Wert annehmen, der gut zu dem gemessenen Verhalten passt. Der im folgende präsentierte Ansatz soll in Kombination mit den Daten, welche über das in Kapitel 4.3 vorgestellte Model zugänglich sind, für die dargelegte Problematik Abhilfe schaffen.

Über die bekannten Nachbarschaftsverhältnisse aus Kapitel 2.1.4, ist zu jedem Zeitpunkt die Anzahl der Nachbarkörner eines jeden Kornes bekannt. Stellt man sich die Körner als Polyeder vor, so ist damit die Anzahl deren Flächen bekannt. Die Form der Grenzflächen ist jedoch nicht bekannt und kann für ein gegebenes Polyeder auch variieren. Somit variiert auch die Anzahl der Ecken für ein Polyeder trotz bekannten Anzahl an Flächen. Dieser Varianz kann entweder mit einem Mittelwert begegnet werden oder mit einer Zufallszahl, welche sich zwischen der minimalen und maximalen Eckanzahl für die gegebene Flächenzahl bewegen kann (vgl. Abbildung 4.1). Die Benutzung des Mittelwertes ist zu interpretieren als hätten alle Polyederflächen die selbe Form, die Zufallszahl als würde die Form der Flächen im Rahmen der Möglichkeiten variieren. Die Korngrenzfläche kann über die Oberfläche einer Kugel A_K bei gegebener Korngröße d approximiert werden wodurch über die zuvor abgeschätzte mittlere Anzahl an Quadruplepunkten \tilde{N}_Q deren mittlere Dichte $\tilde{\rho}_Q$ und somit deren mittlere Abstand \tilde{d}_Q abgeschätzt werden kann:

$$\begin{aligned} A_K &= 4\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 \\ \tilde{\rho}_Q &= \frac{A_K}{\tilde{N}_Q} \\ \tilde{d}_Q &= \frac{1}{\sqrt{\tilde{\rho}_Q}} \end{aligned} \tag{4.1}$$

Will man die mögliche Streuung der Anzahl der Ecken berücksichtigen, ist es sinnvoll auch eine inhomogene Verteilung der Quadruplepunkte auf der Kornoberfläche in Betracht zu ziehen. Hierzu wird in Analogie zu Kapitel 4.3 das Verhältnis der der Größen benachbarter Körner herangezogen, um den Anteil der Flächenabdeckung der diskreten Nachbarschaften abzuschätzen. Körner einer gegebenen Größe R_i haben weniger Nachbarn, desto größer diese sind, wodurch auch der Abstand der Quadruplepunkte zunimmt und vice versa. Um einen symmetrisch Ausdruck für benachbarte Körner zu erhalten, wird die mittlere Krümmung der Nachbarschaft betrachtet und mit dem mittleren Abstand der Quadruplepunkte multipliziert, um auf diese Weise den Abstand der Quadruplepunkte für die Grenzfläche der Körner i und j zu ermitteln. Hierbei muss beachtet werden, dass die Körner i und j eine unterschiedliche Anzahl an Nachbarkörnern haben können, weshalb sich der mittlere Abstand der Quadruplepunkte von Korn i und j unterscheiden kann.

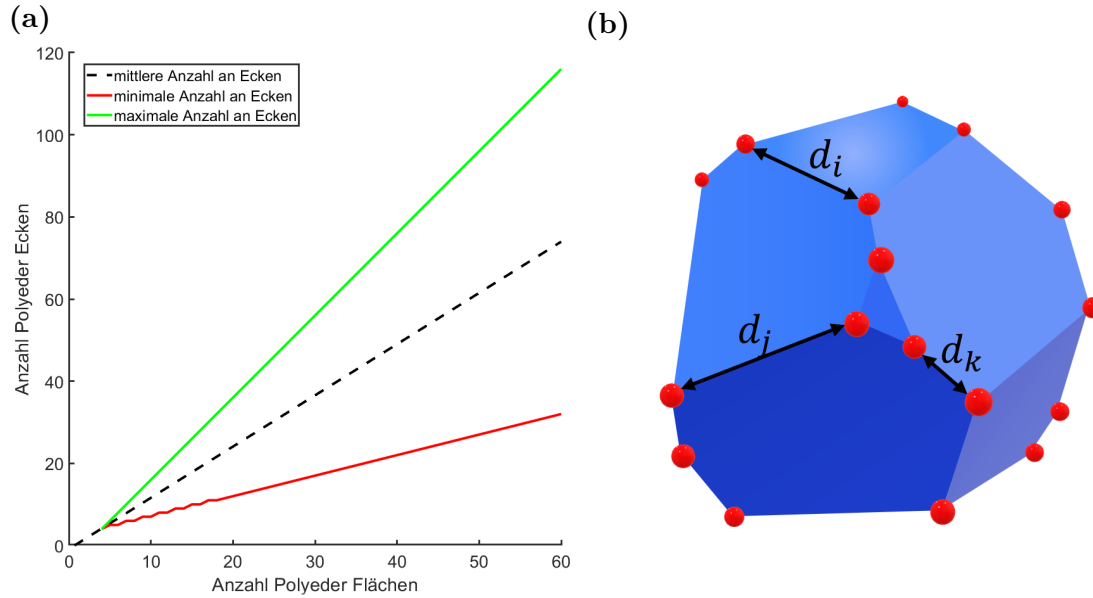


Abb. 4.1: a) Grafische Darstellung der möglichen Anzahl an Ecken eines Polyeders, abhängig von der Anzahl der Flächen. Der breite Spielraum zwischen minimaler und maximaler Eckenzahl ergibt sich aus dem Freiheitsgrad der Form der einzelnen Grenzflächen. b) Darstellung eines Polyeders mit Grenzflächen verschiedenster Formen und in rot markierten Quadruplepunkten. Beispielhaft eingezeichnet sind drei unterschiedliche Abstände zwischen den Quadruplepunkten.

$$d_Q^{ij} = \frac{(\tilde{d}_Q^i + \tilde{d}_Q^j)}{2} \frac{(R_i + R_j)}{2} \quad (4.2)$$

Der Abstand der Quadruplepunkte muss nun noch mit dem Abstand der Ausscheidungen verglichen werden. Der mittlere Abstand der Ausscheidungen ergibt sich aus der Annahme einer homogenen Verteilung einer bekannten Anzahl an Ausscheidungen im Referenzvolumen.

$$\tilde{d}_{prec} = \frac{1}{\left(\frac{N_{prec}}{V_{ref}}\right)^{\frac{1}{3}}} \quad (4.3)$$

Das maximale Zener-Pinning wirkt dementsprechend auf Grenzflächen bei denen der Abstand \tilde{d}_Q bzw. d_Q^{ij} dem Wert \tilde{d}_{prec} entspricht. Für $\tilde{d}_{prec} > \tilde{d}_Q$ bzw. d_Q^{ij} sind nicht alle Quadruplepunkte mit Ausscheidungen belegt, weshalb das Zener-Pinning in diesem Bereich linear bis zum Erreichen des maximalen Pinnings ansteigt. Für $\tilde{d}_{prec} < \tilde{d}_Q$ bzw. d_Q^{ij} sind zusätzlich zu allen den Quadruplepunkten noch Zusätzliche Ausscheidungen auf den Korngrenzflächen. Die Quadruplepunkte pinnen aber gleichzeitig mit zunehmendem Abstand immer weniger effektiv, weshalb sich in Summe ein Abfallen der Pinnkraft ergibt, welche exponentiell oder hyperbolisch beschrieben werden kann [169].

4.5.2 b) Erweiterung des Diffusionsmodells im Zusammenhang mit Ostwald-Reifung

Unter der Ostwald-Reifung versteht man einen Prozess, welcher ein System hinsichtlich seines energetischen Minimums optimiert. Allgemein kann dies anhand einer Vergrößerung vorhandener Zweitphasenpartikel beobachtet werden. Hierbei bleibt der Phasenanteil der Zweitphase in erster Näherung konstant, was wichtig für das energetische Minimum des Systems ist, dies wird jedoch durch eine Vergrößerung (Zunahme des Phasenanteils) einiger weniger Partikel auf Kosten anderer schrumpfender Partikel (Abnahme des Phasenanteils) erreicht. Auf diese Weise wird das Verhältnis von Grenzflächen und Volumen der Zweitphase optimiert, um die Energie zusätzlich weiter zu reduzieren. Der Effekt wurde zuerst beobachtet [278, 279] und später unabhängig von [280] und [281] beschrieben. In beiden Veröffentlichungen wird bereits das Vergrößerungsverhalten von Ausscheidungen mit $\propto t^{\frac{1}{3}}$ angegeben. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass bei der Ostwald-Reifung die Diffusion als Kinetik-limitierender Parameter auftritt, im Gegensatz zur Keimbildung und Keimwachstum, bei welcher die Diffusion keine limitierende Rolle spielt. Dieser Sachverhalt kann auf die Kelvin Gleichung zurück geführt werden, welche unter Berücksichtigung der Grenzflächenenergie zu der Schlussfolgerung kommt, dass, zur Erreichung eines stabilen Gleichgewichtszustands an der Grenzfläche, die hierfür notwendige Gleichgewichtskonzentration der Komponenten in Lösung, umso größer sein muss je kleiner die Ausscheidung. Bei Kinetiken, welche sich weit entfernt des energetischen Minimums des Systems abspielen, fällt dieser Unterschied nicht ins Gewicht, spielt bei niedrigen relativen Konzentrationen nahe des GG-Zustandes aber eine zunehmend tragende Rolle. Dies soll in Analogie zu Abbildung 2.25 an Abbildung 4.2 verdeutlicht werden.

Im Vergleich zu Abbildung 4.2 a), ist das Verhältnis von ΔC zu C in Abbildung 4.2 b) wesentlich kleiner, weshalb der Unterschied zwischen ΔC_1 und ΔC_2 mehr ins Gewicht fällt. Der sich hierdurch ausbildende Konzentrationsgradient, führt zu einem Diffusionsstrom von den kleineren Partikeln hin zu den größeren. Da ein Großteils des für die Vergrößerung notwendigen Materials von den kleineren Partikeln zu den größeren

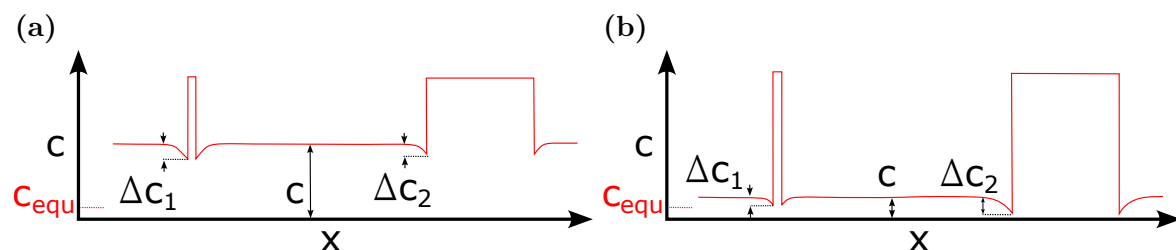


Abb. 4.2: a) Schematische Konzentrationsprofile von Matrix und Ausscheidungen zum Zeitpunkt der Keimbildung und Keimwachstum. Die Konzentration C in der Matrix ist weit entfernt von der GG-Konzentration C_{equ} .
b) Schematische Konzentrationsprofile von Matrix und Ausscheidungen zum Zeitpunkt der Ostwald-Reifung. Die Konzentration C in der Matrix ist sehr nah an der GG-Konzentration C_{equ} .

diffundieren muss und diese Materie nicht wie beim Wachstum vollständig der Matrix entzogen werden kann, wird ersichtlich weshalb die Ostwald-Reifung durch die Diffusion limitiert wird. Nicht nur ist der allgemeine Diffusionsstrom aufgrund der geringen Konzentration reduziert, ein Großteil des Diffusionsstroms muss im Vergleich zur Wachstumsphase auch deutlich längere Wege zurücklegen, da die Konzentration, durch die Auflösung kleinerer Partikel inhomogen verteilt ist. Diese zusätzliche Inhomogenität der Konzentration wird in klassischen mean-field Modellen nicht berücksichtigt, da, wie der Name bereits verdeutlicht, von einer homogen verteilten mittleren Konzentration ausgegangen wird. [274] versuchte dies zu Umgehen, in dem für die Vergrößerung die Korngrenzdifffusion in erhöhtem Maße berücksichtigt wurde. Dennoch musste innerhalb des Modells zwischen Wachstum ($\propto \frac{1}{r}$) und Vergrößerung ($\propto \frac{1}{r^3}$) von Ausscheidungen unterschieden werden. Zusätzlich ist durch die Kopplung der Vergrößerung an die Korngrenzdifffusion und damit eine Kopplung an die Korngröße, eine Simulation der Ostwald-Reifung nicht möglich ohne gleichzeitig die Korngröße zu berücksichtigen. Auch wenn dies in Teilen nachvollziehbar ist, soll an dieser Stelle ein alternativer Ansatz vorgeschlagen werden, welcher die inhomogene Verteilung der Konzentration aufgrund sich lokal auflösender Ausscheidungen kompensieren soll.

Die grundlegende Annahme des Ansatzes besteht darin, dass die homogene Verteilung der Konzentration in der Matrix zutrifft, wenn die diffundieren Spezies in der Lage ist, die in einem Zeitintervall auftauchende Konzentrationsunterschiede über Diffusion wieder auszugleichen. Dies trifft zu, wenn der zurückgelegte Weg über die Selbstdifffusion in einem Zeitintervall Δt größer oder gleich dem Mittleren Abstand der betrachteten Atome sind. Eine zusätzlich zu quantifizierende Größe ist der Anteil des Diffusionsstroms, welcher von sich auflösenden Ausscheidungen stammt. Hierzu wird ebenfalls zurückgelegte Weg über die Selbstdifffusion mit dem mittleren Abstand der Ausscheidungen verglichen.

Der mittlere Abstand der Ausscheidungen und damit der zurückzulegende Diffusionsweg ist analog zu Gleichung 4.3 definiert. Der mittlere Abstand der Atome d von Spezies i wird über den mittleren Abstand der Atome im jeweiligen Gitter, gewichtet mit der Konzentration c berechnet:

$$\begin{aligned} \rho_A &= \frac{4}{a_{FCC}^3} \\ d_i &= \frac{1}{(c_i \rho_A)^{\frac{1}{3}}} \end{aligned} \quad (4.4)$$

Der maximale Diffusionsweg kann über das 2. Fick'sche Gesetz bestimmt werden:

$$d_i^{diff} = \sqrt{2D_i \Delta t} \quad (4.5)$$

Im Anschluss werden die Verhältnisse aus maximaler Diffusionsdistanz und theoretisch zurückzulegender Distanz zur Erreichung von Homogenität addiert. Der so ermittelte Wert kann maximal 1 betragen und nimmt Werte kleiner 1 für über Diffusion limitierte Kinetiken an. Die effektive Diffusion ergibt sich somit zu:

$$D_i^{eff} = D_i \cdot \min \left(\left[\frac{d_i^{diff}}{d_i} + \frac{d_i^{diff}}{\tilde{d}_{prec}} \right], 1 \right) \quad (4.6)$$

Hierbei sollte bereits berücksichtigt werden, dass der Diffusionskoeffizient D_i bereits von Pipe-Diffusion oder ähnlichen Phänomenen beeinflusst werden kann.

5 Diskussion und Einordnung der Ergebnisse

5.1 Kornwachstum

Die experimentellen Arbeiten zum Thema Kornwachstum sind umfassend, beschränken sich im Wesentlichen aber auf zwei Randgebiete. Das erste bildete sich zu Anfangs aus, als versucht wurde das Kornwachstum als Phänomen in seinen Grundzügen beschreiben zu wollen. Hierzu wurden Grundlagenexperimente durchgeführt wie beispielsweise Beobachtungen von Korngrenzbewegungen in Bi-Kristallen oder ein Vergleich der Korngrenzmigration von speziell selektierten Klein- und Großwinkelkorngrenzen. Das zweite Randgebiet befasst sich mit der Beschreibung des Kornwachstums hinsichtlich sehr spezifischer Probleme und ist in seinen Bezügen eher anwendungsnah. Es befasst sich mit Kornwachstum während des Sinterns von Wolframkarbid, von High-Entropy-Alloys oder der Entwicklung der Textur von mittels gepulstem Laser abgeschiedenen Nanoschäumen. Das breite Spektrum dazwischen, was immer noch als Grundlagenforschung angesehen werden kann, wird nur selten, und wenn dann meistens in Form von Review-Veröffentlichungen, bedient. Dies mag der kontinuierlichen Zunahme der technischen Möglichkeiten und der Geschwindigkeit des Fortschritts geschuldet sein, birgt aber großes Potential, da längst nicht alle Mechanismen und ihre Wechselwirkungen in Gänze verstanden sind.

Hinsichtlich der Simulation von Kornwachstum teilen sich die Lager etwas anders auf. So gibt es sehr viele Modelle, welche noch auf den einfachsten Annahmen der ersten Grundlagenforschungen beruhen und das Kornwachstum phänomenologisch als ein topologisches Problem angehen. Zur Anpassung an den jeweilig zu beschreibenden Fall ist die Einführung von Fitfaktoren in der Größenordnung von 0.2 bis 5 keine Seltenheit. Die Beständigkeit der einfachsten Modelle liegt in ihrer Anwendung begründet. Häufig dient ihr Zweck der Vorhersage und die Validierung der Fitparameter über eine geringe Anzahl an Experimenten ist sehr effizient. Dem gegenüber stehen Simulationsmodelle, deren primärer Zweck nicht die Vorhersage ist, sondern die Evaluation der implementierten Physik. Ihr Ziel ist es, Kornwachstum besser zu Verstehen, indem die Wirkung von Modellen auf die Probe gestellt wird und analysiert wird, ob das in der Realität beobachtete Verhalten durch das Modell hinreichend beschrieben wird. Um diesen Zweck

erfüllen zu können, muss sich anfänglich immer die Frage gestellt werden welche Details des Kornwachstums über die Simulation abgedeckt werden sollen und welche Mindestanforderungen dies an das zu wählende Modell stellt.

Während sowohl die experimentelle als auch die simulatorische Seite ihren Part zur Modellbildung beitragen müssen, kommt der experimentellen Seite noch eine weitere Aufgabe zu. Diese besteht nicht in der analytischen Beschreibung des beobachteten, sondern in der Fähigkeit, die Beobachtungen in erster Linie erst möglich zu machen und damit die Schlussfolgerungen erst zu ermöglichen. Dazu steht eine Vielzahl an Verfahren zur Verfügung, welche jeweils ihre Vor und Nachteile mitbringen. Hierzu gehören:

- indirekte Verfahren:
 - Insitu Korngrößenbestimmung über Ultraschall (laser ultrasonics system for metallurgy (Lumet)) [14, 282–284]
- direkte Verfahren:
 - insitu Korngrößenbestimmung mittels Konfokalmikroskopie [285, 286]
 - insitu Korngrößenbestimmung mittels BSE-Kontrast im REM [286, 287]
 - insitu Korngrößenbestimmung mittels EBSD im REM [288, 289]
 - quasi insitu Korngrößenbestimmung über Rekonstruktion [290, 291]
 - quasi insitu Korngrößenbestimmung über Ätzungen [292–294]

Die indirekten Verfahren zeichnen sich dadurch aus, dass die Korngröße nicht die eigentliche Messgröße ist, sondern aus einer anderen, vermeintlich leichter zu messenden Größe, auf die Korngröße geschlussfolgert wird. Da die Methodik häufig ein wenig Abstraktion erfordert, muss diese stets zuerst Kalibriert werden und es gehen dabei fast immer Informationen verloren. So kann bei der Korngrößenbestimmung mittels Ultraschall nur die mittlere Korngröße bestimmt werden, über die Korngrößenverteilung aber keine Aussage getroffen werden.

Bei den direkten Verfahren gibt es eine ganze Bandbreite an mehr oder weniger aufwendigen Verfahren, welche sich alle zur Kalibration der indirekten Methoden eignen. Hier kommt es bei der Wahl der optimalen Methode auf die zu messende Eigenschaften an. Während mit optischen Methoden nur die Korngröße bestimmt werden kann, bieten Methoden wie EBSD zusätzliche kristallografische Informationen, welche von Nutzen sein können. Die insitu Untersuchungen zeichnen sich hierbei alle durch einen erhöhten Messaufwand aus, welcher zum Teil spezielles Equipment, eine hohe Expertise und einen großen Zeitaufwand erfordert. Quasi insitu Methoden vereinfachen die Messungen enorm, indem die äußeren Bedingung zum Zeitpunkt der Messung erleichtert werden, wodurch aber keine kontinuierliche Messung möglich ist.

Aus Gründen des reduzierten Messaufwandes, fiel die Wahl auf die beiden genannten quasi insitu Korngrößenbestimmungen. Zu Beginn wurde die Korngröße mit Hilfe der Rekonstruktion aus EBSD-Daten bestimmt. Hieraus ergab sich das Problem, dass selbst unter optimierten Bedingungen, teilweise keine gute Statistik bei der Bestimmung der Korngrößen erreicht werden konnte. Die Gründe hierfür sind vielfältig. Zum einen kann es vorkommen, dass es beim Abschrecken der Proben zu keiner vollständigen martensitischen Erstarrung kommt. Da dies zunehmend häufig bei Proben mit erhöhten Niob und Titan Gehalt und bei niedrigen Temperaturen vorkommt, ist anzunehmen, dass es an der Korngröße selbst liegt. Die naheliegendste Erklärung wäre, dass es bei der nicht volumenneutralen martensitischen Umwandlung zu Spannung kommt, welche bei kleineren Korngrößen nicht vollständig relaxieren können. Diese zunehmenden Spannungen reduzieren die Tendenz zur Martensitbildung hin zu einer diffusionsgesteuerten Phasenumwandlung mit erhöhten Bainitanteil. Mit zunehmendem Bainitanteil geht allerdings die Orientierungsbeziehung zwischen Austenit und Martensit, welche essentiell für die Rekonstruktion ist, verloren, wodurch die Rekonstruktionsergebnisse zunehmend fehlerbehaftet sind. Andere Gründe liegen schlicht in der schlechten Effizienz des Verfahrens, welche insbesondere bei sehr großen Körnern und den für die statistische Sicherheit damit einhergehenden immer größeren Messfeldern, rapide abnimmt. Aus diesem Grund wurde die Bestimmung der Korngröße über Rekonstruktion durch eine Bestimmung über eine Ätzung abgelöst. Die Methode erfordert zwar eine gewisse Expertise hinsichtlich der Abstimmung der Rezeptur der Ätzlösung, dies scheint aber nur auf die Laborschmelzen zuzutreffen. Stähle aus der Produktion sprechen bereits auf kommerziell erhältliche Ätzlösungen verlässlich an. Der Vorteil an Geschwindigkeit und Statistik ist hierbei unübertroffen, die Entwicklung der notwendigen Software zur automatischen Extraktion der Korngrenzen und der anschließenden Korngrößenbestimmung ist ausführlich in Kapitel 4.2 geschildert. Der Vorteil der Statistik kann auch mathematisch beschrieben werden. Wie bereits in Kapitel 4.2, Abbildung 4 zu sehen ist, ist es unerlässlich auf eine ausreichende Statistik an Messdaten zurückgreifen zu können, um aufgrund der Messdaten einen verlässlichen Mittelwert zu bestimmen. Hierbei kann gezeigt werden, dass es bei einer gegebenen zugrunde liegenden Verteilung, eine Anzahl von mindestens 2000 Messpunkten benötigt, damit der aus den Messpunkten bestimmte Mittelwert maximal um 1% vom Mittelwert der zugrundeliegenden Verteilung abweicht. Diese Tatsache kann auch anhand echter Messwerte verdeutlicht werden.

Wie anhand Abbildung 5.1 ersichtlich wird, führt ein relativ zur Korngröße zu klein gewählter Auswertebereich, zu einer sehr geringen Statistik. In Extremfällen, kann kein einziges Korn in Gänze abgebildet, sondern nur angeschnitten werden, wie in Abbildung 5.1 a) an den 800 μm EBSD Messfeldern ersichtlich wird. Im Vergleich zu der über eine Ätzung und mit guter Statistik als korrekt angenommenen mittleren Korngröße, kann dies zu einer massiven Unter- bzw. Überschätzung führen. Erst mit zunehmender Statistik nähert sich der daraus bestimmte Mittelwert dem wahren Mittelwert an. Doch

(a) Vergleich der verschiedenen Messfeldgrößen (b) Vergleich der mittleren Korngrößen in Abhängigkeit zur Messfeldgröße

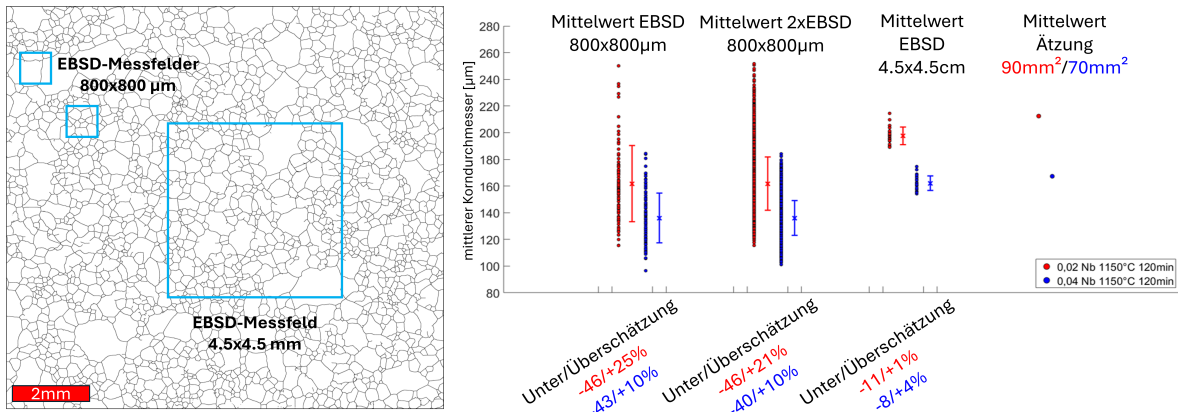


Abb. 5.1: a) Vergleich verschiedener Messfeldgrößen relativ zur Kornstruktur des 2Nb-Stahls bei 1150°C nach 2h.

b) Vergleich der mittleren Korngröße abhängig von der Bestimmungsmethode. Die Beschriftung an der X-Achse gibt die mögliche Über- bzw. Unterschätzung der mittleren Korngröße bei Betrachtung eines einzelnen Mittelwertes bzgl. mittleren Korngröße der Ätzung (gesamte Fläche Abbildung 5.1 a) an.

nicht nur der Mittelwert ist von großer Wichtigkeit, sondern die Verteilung als Ganzes. Dies ist der Asymmetrie der Korngrößenverteilung, wodurch der Mittelwert nicht dem Modus, dem Wert der statistisch gesehen am häufigsten vorkommt, entspricht, so wie es bei Normal- bzw. Gaußverteilungen der Fall ist. Die Folgen sind in Abbildung 5.2 zu erkennen. Während die rote und die blaue Verteilung den selben Modi haben und deshalb, bis auf den steileren Abfall der blauen Verteilung, subjektiv sehr ähnlich wirken, unterscheiden sie sich im Mittelwert stark (130%). Dem gegenüber steht die grüne Verteilung, welchem sich aufgrund der verschobenen Peakposition im Vergleich zu den anderen beiden stark unterscheidet, aber den selben Mittelwert wie die rote Verteilung hat.

Diese Tatsache zeigt, dass es unerlässlich ist, genügend Datenpunkte zu haben um über eine Stichprobe zu verfügen, welche groß genug ist, um statistisch auf der sicheren Seite zu sein. Gleichzeitig kann es fatal sein sich auf den Mittelwert bei der Bestimmung der Korngröße zu verlassen. Die Schiefe und die Varianz der Verteilung, deren Bestimmung abermals an eine ausreichende Statistik geknüpft ist, sollten nach Möglichkeit mit berücksichtigt werde. Durch die vorgestellte Methode in Kapitel 4.2 und beschrieben Modellerweiterung in Kapitel 4.3, ist beides sowohl messtechnisch als auch im Modell gegeben. Die ausgearbeitete Segmentierungsroutine extrahiert zuverlässig die Korngrenzen geätzter Proben und die benötigte Zeit zur anschließenden Aufarbeitung hin zu den fertigen Ergebnissen dauert nicht länger als bei klassischen Linienschnittverfahren. Die Qualität der Ergebnisse kann über einen direkten Vergleich der Ätzung und den extrahierten Korngrenzen bewertet werden, was einen wesentlichen Vorteil gegenüber als Blackbox operierenden Softwarelösungen darstellt.

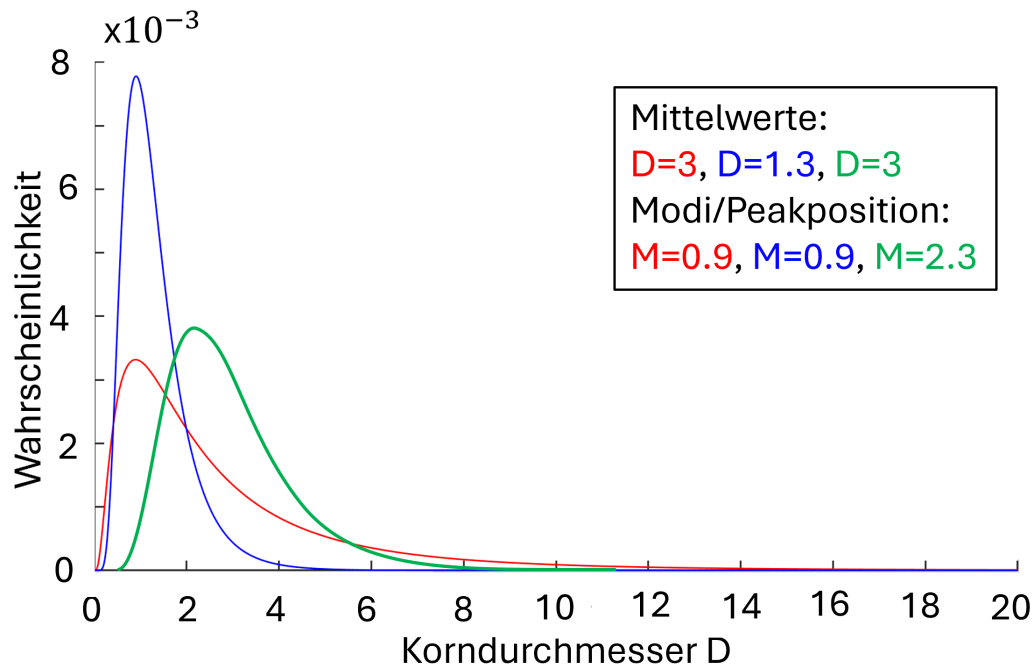


Abb. 5.2: Schematischer Vergleich der Mittelwerte und Modi von drei verschiedenen Log-Normalverteilungen.

Die Zunahme der relativen Breite einer Korngrößenverteilung wurde bereits in der Diskussion von Veröffentlichung II in Kapitel 4.3 angesprochen. Das hierfür verantwortliche abnormale Kornwachstum, kann durch das Model nur zum Teil wiedergegeben werden. Wenn auch erste Tendenzen in der Simulation ersichtlich sind, welche auf die Nachbarschaftsverhältnissen zurückzuführen sind, bleibt die Ausprägung zu schwach im Vergleich zu manchen Messwerten. Es ist daher anzunehmen, dass der grundlegende Ansatz der Nachbarschaften richtig, aber unvollständig ist. Eine vollumfängliche Beschreibung des abnormalen Kornwachstums würde wahrscheinlich unter zusätzlicher Berücksichtigung der unterschiedlichen Grenzflächenenergien und Mobilitäten der einzelnen Nachbarn gelingen, würde aber auch ein wesentlich komplexeres Model, inklusive kristallografischer Daten, missorientierungsabhängigen Grenzflächenenergien und Mobilitäten, voraussetzen. Der theoretische Ansatz hierzu ist bereits in Veröffentlichung II geschildert, die Validierung eines solchen Modells stellt jedoch einen enormen experimentellen Aufwand dar.

Ob die genauen Form der Verteilung letztendlich eine Rolle spielt, ist schwer zu beantworten und hängt von vielen Faktoren ab. Im engeren Sinn, ist die Korngröße bzw. deren Verteilung nie die eigentliche Größe, die von Interesse ist, sondern die mechanisch-technologischen Eigenschaften, die mit dieser einhergehen. Diese Eigenschaften müssen nicht direkt mit der beschriebenen Korngröße korrelieren. So kann es sein, dass die Korngröße in einem frühen Prozessschritt prinzipiell nicht von Bedeutung ist, es aber sehr wohl von Interesse ist, ob sich eine kleine Änderung dieser, über die weiteren Pro-

zessschritte wie Rekristallisation und Phasenumwandlung, massiv auf die Korngröße des Endprodukts auswirkt. Ob Auswirkungen zu erwarten sind, ob diese in der Messgenauigkeit der Qualitätskontrolle untergehen oder aufgrund großer erlaubter Toleranzen in der Abnahme keine Rolle spielen, muss jeweils für die einzelnen Fälle beurteilt werden. Falls es von großer Wichtigkeit ist, ist es aber ein wesentlicher Vorteil die Ursprünge dieser Entwicklung beschreiben zu können. Diese wurden in der Arbeit beschrieben und können je nach Bedarf erweitert oder modifiziert werden. Hierdurch stellt das erarbeitete Modell eine sehr gute Grundlage dar, die bedarfsweise erweitert werden kann.

5.2 Rekristallisation

Die Bestimmung der Rekristallisation stellt im Vergleich zur Korngröße ein wesentlich größeres Problem dar. Dies liegt nicht nur an der Tatsache, dass sie messtechnisch schwieriger zu erfassen ist, sondern beginnt bereits bei der Definition. Allgemein kann der rekristallisierte Anteil des Gefüges, welcher gemessen und dessen Entwicklung modelliert werden soll, als der Anteil des Gefüges verstanden werden, welcher über Keimbildung und Keimwachstum neu entstanden ist und im Vergleich zum bereits zuvor vorhandenen Gefüge weniger bzw. undeformiert ist. Die Verfahren zur Messung können auch hier wieder in direkte und indirekte Methoden aufgeteilt werden.

- indirekte Verfahren:
 - insitu Bestimmung der Rekristallisation über Spannungsrelaxation-Versuche [295]
 - quasi insitu Bestimmung der Rekristallisation über Doppel-Deformation-Versuche/ Unterbrochene-Torsions-Versuche [295, 296]

- direkte Verfahren:
 - quasi insitu Bestimmung der Rekristallisation über EBSD [297, 298]
 - quasi insitu Bestimmung der Rekristallisation über metallografische Methoden [299]

Hinsichtlich der direkten Messverfahren ist es unerlässlich eine Definition bzgl. deformiertem und undeformierten Gefüge zu finden. Bei der metallografischen Bestimmung ist es üblich, dies über die Korngröße zu tun, evtl. im Zusammenhang mit der Kornform. Bei der Betrachtung eines einzelnen Zustandes ist diese Methode quasi nicht anwendbar und kann nur im Zusammenhang mit der Kinetik und einem Vorher-Nachher-Vergleichen angewendet werden. Die Logik der Auswertung ist, dass die rekristallisierten Körner, im Gegensatz den großen und zu Ellipsen gestauchten unrekristallisierten Körnern, eher sphärisch und klein sind. Eine notwendige Bedingung für die Anwendung ist allerdings die Möglichkeit die Korngrenzen zu kontrastieren, was bei zunehmendem Deformationsgrad immer schwieriger wird, da die Korngrenzen diffuser und

weniger eindeutig erscheinen. Bei der Bestimmung über EBSD ist der Parameter, welcher über rekristallisiert oder unrekristallisiert bestimmt, weniger subjektiv gewählt. Hier bedient man sich lokalen Unterschieden in der kristallografischen Orientierung der Körner, entweder in Form des mittleren Orientierungsgradienten (grain average misorientation (GAM)) oder der mittleren Abweichung von der mittlere Orientierung (grain orientation spread (GOS)). Auch bei diesen Methoden erfordert es zur Bestimmung des rekristallisierten Anteil Kenntnisse zu den Randfällen des undeformierten und vollständig deformierten Gefüges und der Wahl eines geeigneten Schwellwertes, ab welchem GOS- oder KAM-Wert ein Korn als rekristallisiert bzw. als deformiert gilt. Eine zusätzliche Problematik ergibt sich aus der Tatsache, dass im Fall von EBSD-Daten, welche über eine Rekonstruktion entstanden sind, die Orientierungsdaten wesentlich verrauschter sind, weshalb die Grenzwerte etwas großzügiger ausgelegt werden müssen, wodurch kleine Unterschiede im rekristallisierten Anteil nicht mehr aufgelöst werden können. Die indirekten Verfahren bieten den großen Vorteil, dass die Rekristallisation im selben Versuchsaufbau wie die dafür ohnehin notwendige Deformation durchgeführt werden kann, was den gesamten Aufwand erheblich reduziert. Spannungsrelaxationsversuche haben weiterhin den Vorteil die Rekristallisation von der Erholung im Entfestigungsverhalten trennen zu können und die gesamte Rekristallisationskinetik mit nur einer einzelnen Probe ermitteln zu können. Gleichzeitig spricht die Auswertung der Kinetik aber extrem sensibel auf die Art des Versuchs (Stauchung oder Torsion) an und führt generell bei mikrolegierten Stählen häufig zu Problemen, da sich Schwankungen in der Versuchstemperatur und/oder eine Inhomogenität der Deformation schnell zu großen Änderungen in der gemessenen Spannung führen können. Aus diesem Grund werden Doppel-Stauch-Versuche als Standardexperiment angewendet. Allerdings ist die Wahl der richtigen Auswertemethode entscheidend. Diese unterscheiden sich darin, wie die zu vergleichenden Fließspannungen der beiden Deformationen ermittelt werden. Gängig sind die 0.2% Offset-Methode, die 2% Offset-Methode, die 5% True Strain-Methode, Rück-Extrapolations-Methode und die Mean-Flow Stress Methode. Eine genaue Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile der jeweiligen Methoden ist in [295] gegeben. Die 2% Offset-Methode und 5% True Strain findet besonders häufig Anwendung, da sie am ehesten die entfestigende Wirkung der Erholung ignorieren und somit die Korrelation zwischen Entfestigung und Rekristallisation zunimmt.

Die selbe Frage bezüglich der Beurteilung was rekristallisiert und was noch deformiert ist, stellt sich auch in der Modellierung, nur das hier ausschließlich ein Parameter, die Versetzungsdichte, zur Quantifizierung zur Verfügung steht. Das Gefüge kann erst als deformiert angesehen werden, wenn die Keimgröße der Rekristallisation die kritische Keimgröße überschreitet. Die Größe von beiden hängt wie in Gleichung 2.39 ersichtlich von der Versetzungsdichte und somit auch von dem benutzten Verfestigungsmodell ab. Diese beruhen in den einfachsten Fällen auf der Annahme, dass die Verfestigung

ausschließlich auf eine Interaktion zwischen den Versetzungen zurückzuführen ist. Die Wechselwirkung von Versetzungen mit Ausscheidungen oder Korngrenzen scheint allem Anschein nach in der Realität keine Rolle zu spielen, was die nur sehr geringen Schwankungen der Fließkurven der unterschiedlichen Stähle bei ansonsten identischen Bedingungen bestätigen. Im Fall von dehnungsinduzierten Ausscheidungen könnte der Einfluss aber dennoch eine große Rolle spielen.

Zusätzliche Parameter, die sich auf die Rekristallisationskinetik auswirken, sind die Mobilität der Korngrenzen und die Triebkraft. Hierbei ist festzuhalten, dass die Mobilität, wie sie für das normale Kornwachstum angenommen wird, und die Triebkraft, wie sie sich aus der gespeicherten Verzerrungsenergie der Versetzungen ergibt, die Kinetik der Rekristallisation nicht vollends erklären können. Hierfür müsste entweder die Mobilität oder die Triebkraft höher sein. Eine erhöhte Mobilität der Kleinwinkelkorngrenzen im Vergleich zu den beim Kornwachstum vorherrschenden Großwinkelkorngrenzen, steht allerdings im direkten Widerspruch zu Beobachtungen (vgl. Abbildung 2.11 b)). Dennoch konnte für einige Kleinwinkelkorngrenzen gezeigt werden, dass sie sich unter der Wirkung einer äußeren Spannung als Triebkraft sehr gut bewegen können [96, 300]. Demnach sind Kleinwinkelkorngrenzen generell unbeweglich, es könnte allerdings auch einige ratenbestimmende, hochmobile Kleinwinkelkorngrenzen geben, welche für die Gesamtkinetik ausschlaggebend sind. Auch eine Erhöhung der Triebkraft kann in Betracht gezogen werden, wenn von einer inhomogenen Verteilung, insbesondere einer Erhöhung der Versetzungsdichte an den Korngrenzen, ausgelöst durch einen Aufstau, ausgegangen wird. Das Argument, dass die gemessene Fließspannung nur ein Mittelwert der Fließspannungen aller Körner ist, und diese an der Korngrenze um bis zu 50% erhöht sein kann, benutzte auch [170] um aufgrund dieser Annahme eine wesentlich höhere Versetzungsdichte an den Korngrenzen zu bestimmen, welche aufgrund ihrer Lokalisation aber entscheidend für die Kinetik sind. Beide Effekte wurden in der Simulation berücksichtigt.

Eine zusätzliche Möglichkeit besteht darin, die Begrifflichkeiten "rekristallisiert" und "deformiert" und die diversen Zwischenstufen nicht über einen harten Schwellwert im Model zu kategorisieren, sondern den eigentlichen Messwert, die Entfestigung, zu beschreiben versuchen. Dies ist Grundsätzlich auf die selbe Weise möglich, wie die Kalibrierung der Parameter für das Verfestigungsmodel, nur das hier der umgekehrte Weg eingeschlagen wird und aus den aktuellen Versetzungsdichten der einzelnen Körner eine Fließspannung berechnet wird, welche flächen- oder volumengewichtet eine Fließspannung für das gesamte System ergibt. Auf diese Weise wird auch die Erholung in der Simulation und ihr Beitrag zur Entfestigung mit berücksichtigt. Ein Versuch der Implementierung dieses Ansatzes ergab eine sehr hohe Entfestigung der Probe von 50%-80% direkt zu Beginn der Rekristallisationskinetik, welche auf den Beitrag der Erholung zurückzuführen ist. Da solch hohe Entfestigungen allein durch die Erholung jeder

Grundlage entbehren, ist davon auszugehen, dass die Parameter für die Erholung im Verfestigungsmodell nicht korrekt gewählt sind, obwohl diese fast identisch mit den von [137] benutzten Werten für mikrolegierte Stähle sind und nur minimal für eine bessere Übereinstimmung der Fließkurven angepasst wurden. Es ist daher nicht auszuschließen, dass die drei gewählten Parameter für das Verfestigungsmodell zwar zu den richtigen Ergebnissen hinsichtlich der Fließkurven führen, diese aber möglicherweise nur eine Lösung von vielen darstellen. Eine andere Kombination von Parametern, bei welcher die Erholung weniger dominant ist, könnte bessere Ergebnisse hinsichtlich der resultierenden Entfestigung im Vergleich mit den Messwerten liefern.

Die Probleme in der Definition von Rekristallisation und Deformation auf der einen Seite, als auch die auf dieser Tatsache beruhende nicht leichte Quantifizierung der Korrelation von Rekristallisation und Entfestigung, machen es schwierig eine Aussage über die Güte der Übereinstimmung von Messung und Simulation zu treffen. Unter der Prämisse, dass die zuvor genannten Einflussfaktoren keine Rolle spielen und die Messwerte als korrekt angenommen werden können, stimmen die Ergebnisse der Simulation mit diesen gut überein. Dennoch ist anzunehmen, dass die Simulation durch eine Überarbeitung und/oder Erweiterung des Verfestigungsmodells stark profitiert. Die dafür notwendigen Voraussetzungen sind gegeben, da alle die Ver- und Entfestigung beeinflussenden Parameter zugänglich sind und so für ein vollumfängliches Verfestigungsmodell zur Verfügung stehen.

5.3 Ausscheidungen

Ausscheidungen bzw. ihre Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften der Produkte, in denen sie enthalten sind, spielen seit Jahrzehnten eine immense Rolle, weshalb eine Beschreibung und Modellierung ihrer zeitlichen Entwicklung enorm wichtig ist. Hierzu ist nicht nur der ausgeschiedene Phasenanteil entscheidend, sondern wie die Ausscheidung genau zu Stande kommt. Um die exakte Kinetik beschreiben zu können, ist es wichtig alle darauf Einfluss nehmenden Parameter zu kennen. Gängige Modelle können zwar häufig viele Parameter berücksichtigen, manche scheinen aber in Hinblick auf die Kinetik kaum einen Einfluss zu haben bzw. ihre Validierung ist nahezu unmöglich. So kann beispielsweise hinterfragt werden, ob die Berücksichtigung der Nukleationstendenz hinsichtlich des Stufen- oder Schraubencharakters von Versetzungen letzten Endes einen gravierenden Unterschied ausmacht, wenn es eigentlich um die Entwicklung der Korngröße geht und lediglich der Einfluss einer Zweitphase berücksichtigt werden soll. Auf der anderen Seite ermöglichen die Modelle Vereinfachungen vorzunehmen, deren reduzierte Komplexität enorme Auswirkungen auf das Ergebnis haben kann. So kann zum Teil festgelegt werden, ob bestimmte Phasen und deren Ausscheidung ignoriert werden sollen. Selbst wenn diese nicht von direktem Interesse sind, ist der mögliche Ausschluss ein massiver Eingriff in die Entwicklung des Systems. Nicht nur weil es

fernab der Realität ist, sondern auch weil eine Phase, die aufgrund ihres mangelnden Einflusses auf technologisch wichtige Kenngrößen als uninteressant eingestuft wird, die Bildung und Entwicklung anderer wichtiger Phasen beeinflussen kann.

Die in Kapitel 4.4 vorgestellte Modifikation des klassischen Modells zur Beschreibung der Nukleation und Entwicklung von Ausscheidungen greift genau an dieser Stelle an. In dem nicht nur Phasen und Phasenzusammensetzungen berücksichtigt werden, welche einem thermodynamischem Optimum entsprechen, sondern das gesamte mögliche Spektrum berücksichtigt wird, welches sich selbst, gesteuert über gewichtete Zufallsvariablen, in Richtung eines Optimums navigiert, sind die so erzielten Ergebnisse wesentlich Näher an der Realität. Dennoch mussten auch in diesem Modell Vereinfachungen getroffen werden, da eine Validierung nur schwer möglich ist. Die Vereinfachung mit dem möglicherweise größten Einfluss betrifft die Form der Ausscheidungen. Diese wurden stets als sphärisch angenommen, obwohl bekannt ist, dass es abhängig vom Typ der Ausscheidung hiervon Abweichungen gibt, wie in Kapitel 2.3 beschrieben. Hierbei ergibt sich allerdings das Problem, dass die Ursachen dieses Phänomens noch nicht abschließend geklärt sind, was die Modellierung erschwert, und eine mögliche Validierung der Abhängigkeit der Form von der Zusammensetzung, welche statistisch abgesichert ist, ein extremer Messaufwand wäre, welcher den Rahmen an dieser Stelle gesprengt hätte. Dennoch stellt der vorgestellte Ansatz ein Novum dar, da er eine bisher nie dagewesene Komplexität mitbringt, ohne gleichzeitig die zugrunde liegenden Modelle gravierend zu verändern. Die hierfür verantwortliche Kombination eines Monte-Carlo Ansatzes mit altgedienten thermodynamischen Modellen birgt großes Potential, da über den selben Ansatz auch der bisher vernachlässigte Einfluss der Form der Ausscheidungen auf das Pinning-Verhalten implementiert werden könnte.

5.4 Wechselwirkungen

Nicht nur die Beschreibung von Kornwachstum, Rekristallisation und Ausscheidungen spielt eine Rolle, sondern auch die Wechselwirkung zwischen diesen und die gegenseitige Beeinflussung. Diese sind von essentieller Bedeutung, da eine genaue Beschreibung der Ausscheidungen eigentlich von untergeordnetem Interesse ist, sondern deren Auswirkung auf die Festigkeit, wie es bei Vanadium Legierungskonzepten der Fall ist, oder deren Einfluss auf die Korngröße im Endprodukt, wie es bei Nb/Ti-Legierungskonzepten der Fall ist. Je mehr Wechselwirkungen es hierbei zu berücksichtigen gibt, um die eigentlich interessante Messgröße beschreiben zu können, desto anfälliger wird das Modell für etwaige falsche Einflüsse. Es steht fest, dass nicht nur bei der Beschreibung der jeweiligen Teilgebiete wie das Kornwachstum oder der Ausscheidungskinetik Annahmen zur Vereinfachung getroffen werden, sondern auch bei der Modellierung der Wechselwirkungen. Allem voran steht hierbei das Zener-Pinning, jene Kraft, welche von Ausscheidungen auf Korngrenzen ausgeübt wird und diese an der Migration hindert oder

diese zumindest reduziert. Die klassische Beschreibung des Zener-Pinnings sowie die zur Beschreibung getroffenen Annahmen wurde in Kapitel 2.1.4 erörtert. Unabhängig von der ursprünglichen Herleitung lässt sich die Formulierung in Gleichung 2.30 auch als eine Schätzung des Partikelabstandes sehen, welcher bei gleichbleibender Partikelgröße bei einer Erhöhung des Phasenanteils abnimmt, bzw. bei gleichbleibendem Phasenanteil und einer Vergrößerung der Partikel zunimmt. Der Abstand der Partikel wirkt sich unterdessen direkt auf die Auswölbung der Korngrenze zwischen den Ausscheidungen aus, wie in Abbildung 2.21 zu sehen, wodurch mit Abnahme des Partikelabstandes und somit Zunahme der Auswölbung die Länge der Korngrenzsegmente zunimmt, welche wiederum als Energieerhöhung und somit Reduktion der Triebkraft angesehen werden kann. Über diese Sichtweise wird deutlich, welche fatalen Auswirkungen die getroffenen Annahmen haben können, denn das Modell geht nicht nur davon aus, dass die Partikel homogen verteilt sind, sondern auch dass die Größenverteilung homogen verteilt ist. Diese Annahmen sind allerdings schwer zu halten, unter Anbetracht der Darlegung der verschiedenen Möglichkeiten und Präferenzen zur Nukleation (Gleichung 2.74) und der möglichen Modifikationen der Kinetik durch Korngrenz- oder Versetzungsdiffusion. Die Auswirkungen wären nicht dramatisch, wenn die extrem inhomogen verteilten Lokalitäten wie Korngrenzen, Subkorngrenzen und Deformation nicht als homogen verteilt angenommen werden würden, und diese zur selben Zeit eine sehr unterschiedliche Wirkweise haben. Ausscheidungen entstehen aufgrund erleichterter Nukleation und erhöhter Diffusion an Korn- und Subkorngrenzen und entfalten auch genau dort ihre maximale Wirkung, wohingegen eine Ausscheidung, welche mitten in einem Korn vorzufinden ist, keinerlei Wirkung auf eine Korngrenze hat. Das selbe gilt für die Wechselwirkung von Ausscheidungen mit der Rekristallisation. Auch hier ist anzunehmen, dass Ausscheidungen vermehrt in hoch deformierten Gebieten entstehen, den selben Gebieten die für die Kinetik der Rekristallisation ausschlaggebend sein können, das diese dort über die Keimbildung ihren Ursprung hat. Schlussendlich kommen die unterschiedlichen Wirkweisen der Ausscheidungen, abhängig von ihrer Form zum Tragen. So konnten [162, 301–303] zeigen, dass sowohl die Form als auch bei Orientierung der Partikel zur Korngrenzen einen großen Einfluss auf das Pinningverhalten haben können.

Das Kornwachstum, welches bei identischen Bedingungen bis auf wenige Ausnahmen sehr gleichmäßig über den gesamten Probenbereich geschieht, ist anzunehmen, dass die Annahmen einer zufälligen und homogenen Verteilung was Größe, Form, etc. der Ausscheidungen betrifft, noch am ehesten zutreffen. Die Beschreibung von globalen Phänomenen durch Mittelwerte, welche durch sehr lokale Mechanismen gesteuert werden, kommt wohl am ehesten an seine Grenzen, wenn die Umgebung selbst als sehr inhomogen angesehen werden kann, die Wirkweise aufgrund der Inhomogenität lokal sehr unterschiedlich sein kann und sich über eine schnelle Kinetik die Wirkweise auch zeitlich schnell ändern kann. Dies trifft alles auf die Wechselwirkung von Ausscheidungen mit Korn- oder Subkorngrenzen während der Rekristallisation zu, weshalb die Folgen

dieser Wechselwirkungen mithilfe statistischer Modelle wohl nur, wenn überhaupt, unter enormem Aufwand abgebildet werden können. Ein Phänomen, welches in dieses Rahmen passt, ist die Ausbildung von Plateaus in der Entfestigung von rekristallisierenden, mikrolegierten Stählen. Die eigentliche Ursache ist nicht abschließend geklärt, wobei sowohl Zenerpinning durch dehnungsinduzierte Ausscheidungen (SIP) als auch eine kompensierende Verfestigung durch eine Wechselwirkungen von Versetzungen und Ausscheidungen eine Möglichkeit wären. Bei beiden würde der Wahrscheinlichste Ort ihrer Entstehung mit dem Ort ihrer maximalen Wechselwirkung, nämlich an Subkorn- grenzen und an Versetzungen, übereinstimmen. Dennoch scheitert die Modellierung des beobachteten Verhaltens weitestgehend, da aufgrund der Annahmen der homogenen Verteilung, die lokal enorm verstärkten Wechselwirkungen drastisch unterschätzt werden. [170] versuchte diese zu umgehen, in dem für den Fall der Rekristallisation von anderen Bedingungen für das Zener-Pinning ausgegangen wird. Es mangelt allerdings an einem Übergang der verschiedenen Modelle je nach Anwendungsfall.

Lässt man die Auswirkungen von Inhomogenitäten bei Seite, können gewisse Tendenzen der Einflussgrößen sichtbar gemacht werden, welche sich über Sensitivitätsanalysen hinsichtlich ihrer Bedeutsamkeit einordnen lassen. So spielt die initiale Korngröße vor der Wärmebehandlung keine Rolle, da die finale Korngröße nur von der Dauer der Wärmebehandlung und der Temperatur, und den damit einhergehenden Verhalten von Ausscheidungen und deren Wechselwirkungen, abhängig ist. Wie viel Niob oder Titan zu Beginn der Wärmebehandlung ausgeschieden ist spielt eine untergeordnete Rolle. Hierbei kommt es darauf an, ob bzgl. der Gleichgewichtszustände während des Aufheizens zu viel oder zu wenig ausgeschieden ist. Eine reduzierte Ausscheidung führt zur Nukleation in der Aufheizphase, wodurch das Kornwachstum durch zusätzliche kleine Ausscheidungen reduziert wird, eine erhöhte Ausscheidung zu Beginn führt zu einer Auflösung und Schrumpfung der vorhandenen Partikel, was das Pinning im Verlauf des Aufheizens reduziert. Da die Pinning-Kraft durch die Erhöhung der Ausscheidung von Niob/Titan aber von vornherein für ein erhöhtes Pinning gesorgt hat, äußert sich dieser Einfluss allenfalls Kinetik und weniger im Endresultat. Dieses Verhalten kann jedoch, abhängig von der Temperaturführung umschlagen. Je nachdem wie viel Zeit den Ausscheidungen für Nukleation (niedrigerer Temperaturbereich von 800°C-1100°C) und Vergrößerung oder Auflösung (>1200°C) bleibt, können sich die resultierenden Korngrößen bei hohen Temperaturen extrem unterscheiden. Den größten Einfluss hat die initiale Größenverteilung der Ausscheidungen, da diese das Pinning und somit das Kornwachstumsverhalten am stärksten beeinflussen.

6 Zusammenfassung

Die Beschreibung des Kornwachstums kann bis auf eine zu geringe Ausprägung des abnormalen Kornwachstums gut wiedergegeben werden. Der Mehrwert, der sich durch die Betrachtung der gesamten Größenverteilung anstelle von Mittelwerten ergibt, ist erkennbar aber birgt noch zusätzliches, bisher nicht ausgeschöpftes Potential, welches auf dem vorstellten Modell der Nachbarschaften der Körner beruht. Der Einfluss dieser Nachbarschaften kann beliebig erweitert werden, in dem die Verschiedenen Größen wie Korngrenzenergie, Mobilität, etc. nicht mehr als globale Größe, sondern als individuelle, zwischen zwei Körnern bestehende Eigenschaft, verstanden wird. Grundlegende auf kristallografischen Daten beruhende Modelle existieren hierzu bereits.

Die Simulation der Rekristallisation bildet die gemessenen Tendenzen ab, allerdings kommt es darauf an, welche Eigenschaftsänderungen, hervorgerufen durch die Rekristallisation, tatsächlich von Interesse sind. Während die Verfeinerung und Vergrößerung der Korngröße im Verlauf der Kinetik gut abgebildet wird, steht die Beschreibung des rekristallisierten Anteils bzw. der Entfestigung etwas weniger gut dar. Zwar stimmen auch hier die Tendenzen hinsichtlich der Messwerte, es gibt aber auch einige unerklärliche Ausreißer in der Simulation. Die beste Möglichkeit diesen Teil des Modells zu verbessern, liegt in einer Ausarbeitung des Verfestigungsmodells und der Beschreibung der Triebkräfte.

Die Ausscheidungen stehen, was die Größenverteilung als auch die Zusammensetzung angeht der Realität in nichts nach. Kleinere Abweichungen können zum Teil auch durch eine reduzierte Statistik erklärt werden, da in Proben, welche eine Wärmebehandlung bei hohen Temperaturen durchlaufen haben, nur noch wenige Ausscheidungen zu finden sind. Auffällig ist eine Abweichung der Kinetik im Temperaturbereich von 1150°C, wobei hier die Änderung der Zusammensetzung im Modell zu langsam zu sein scheint.

Das größte Potential für Verbesserungen ist im Bereich der Wechselwirkungen von Ausscheidungen mit Korngrenzen. Insbesondere was das unterschiedliches Pinning-Verhalten aufgrund der Partikelform angeht, aber auch bezüglich der inhomogenen, sehr lokalen Ausscheidung im Zusammenspiel mit Deformation und Rekristallisation, besteht eine sehr gute Möglichkeit zur Verbesserung der Ergebnisse. Hierfür stellt der Ansatz eine

gute Grundlage für zukünftige Erweiterungen dar, implementiert über einen statistischen Ansatz.

Literaturverzeichnis

- [1] VISOKOTRDNA MALOLEGIRANA HSLA KONSTRUKCIJSKA. High-strength low-alloy (hsla) steels. *Materiali in tehnologije*, 45(4):295–301, 2011.
- [2] Stephanie Vervynckt, Kim Verbeken, B Lopez, and JJ Jonas. Modern hsla steels and role of non-recrystallisation temperature. *International Materials Reviews*, 57(4):187–207, 2012.
- [3] Yongxiang Yang, Jeffrey Kroeze, and Markus A Reuter. Simulation of slab movement and transient heating in a continuous steel reheat furnace. *Progress in Computational Fluid Dynamics, An International Journal*, 4(1):46–58, 2004.
- [4] Mats Hillert and BO Sundman. A treatment of the solute drag on moving grain boundaries and phase interfaces in binary alloys. *Acta Metallurgica*, 24(8):731–743, 1976.
- [5] Linda Bäcke. Modeling the effect of solute drag on recovery and recrystallization during hot deformation of nb microalloyed steels. *ISIJ international*, 50(2):239–247, 2010.
- [6] Manohar PA, M Ferry, and T Chandra. Five decades of the zener equation. *ISIJ international*, 38(9):913–924, 1998.
- [7] JS Kang, Yusen Huang, CW Lee, and CG Park. Effects of tmcp on the microstructure and mechanical properties of low carbon hsla steels. In *Proceedings of the Korean Society for Technology of Plasticity Conference*, pages 172–175. The Korean Society for Technology of Plasticity and materials processing, 2006.
- [8] Stefan Monschein. Influence of microalloying elements and deformation parameters on the recrystallization behavior and microstructural evolution of hsla steels. 2022.
- [9] Frederick John Humphreys and Max Hatherly. *Recrystallization and related annealing phenomena*. elsevier, 2012.
- [10] KE Huang and Roland E Logé. A review of dynamic recrystallization phenomena in metallic materials. *Materials & Design*, 111:548–574, 2016.

-
- [11] Ashwin Pandit, A Murugaiyan, A Saha Podder, A Halder, D Bhattacharjee, S Chandra, and RK Ray. Strain induced precipitation of complex carbonitrides in nb-v and ti-v microalloyed steels. *Scripta materialia*, 53(11):1309–1314, 2005.
- [12] Christian Klinkenberg, Klaus Hulka, and Wolfgang Bleck. Niobium carbide precipitation in microalloyed steel. *steel research international*, 75(11):744–752, 2004.
- [13] Mehran Maalekian, Rene Radis, Ma Militzer, Ad Moreau, and WJa Poole. In situ measurement and modelling of austenite grain growth in a ti/nb microalloyed steel. *Acta Materialia*, 60(3):1015–1026, 2012.
- [14] Christian Kerschbaummayr, Martin Rzyzy, Bernhard Reitingner, Mike Hettich, Jan Džugan, Thomas Wydra, and Edgar Scherleitner. In-situ laser ultrasound measurements of austenitic grain growth in plain carbon steel. In *Quantitative Non-destructive Evaluation*, volume 85529, page V001T19A002. American Society of Mechanical Engineers, 2021.
- [15] Nikolay Biba, Alexander Borowikow, and Doris Wehage. Simulation of recrystallisation and grain size evolution in hot metal forming. In *AIP Conference Proceedings*, volume 1353, pages 127–132. American Institute of Physics, 2011.
- [16] Fernández AI, P Uranga, B López, and Rodriguez-Ibabe JM. Static recrystallization behaviour of a wide range of austenite grain sizes in microalloyed steels. *ISIJ international*, 40(9):893–901, 2000.
- [17] CM Sellars and JA Whiteman. Controlled processing of hsla steels. In *Product Technology Conference*. British Steel Corporation, Sheffield, UK, 1976.
- [18] JP Sah and CM Sellars. Hot working and forming processes. *Metals Soc., London*, 62, 1980.
- [19] Andreas Kern, Joachim Degenkolbe, Bruno Müsgen, and Udo Schrieffer. Computer modelling for the prediction of microstructure development and mechanical properties of hsla steel plates. *ISIJ international*, 32(3):387–394, 1992.
- [20] Yoshiyuki Watanabe, Shin-ichi Shimomura, Kazuo Funato, Kiyoshi Nishioka, Atsuhiko Yoshie, and Masaaki Fujioka. Integrated model for microstructural evolution and properties of steel plates manufactured in production line. *ISIJ international*, 32(3):405–413, 1992.
- [21] Yoshiyuki Saito and Chiaki Shiga. Computer simulation of microstructural evolution in thermomechanical processing of steel plates. *ISIJ international*, 32(3):414–422, 1992.

- [22] JE Burke. Some factors affecting the rate of grain growth in metals. *Aime Trans*, 180:73–91, 1949.
- [23] MJAM Hillert. On the theory of normal and abnormal grain growth. *Acta metallurgica*, 13(3):227–238, 1965.
- [24] O Hunderi, N Ryum, and H Westengen. Computer simulation of grain growth. *Acta Metallurgica*, 27(2):161–165, 1979.
- [25] JE Burke and D Turnbull. Progress in metal physics vol. 3. *London: Pergamon-Press*, 1952.
- [26] John von Neumann. Discussion: Shape of metal grains. *Metal Interfaces*, 108, 1952.
- [27] William W Mullins. Two-dimensional motion of idealized grain boundaries. *Journal of Applied Physics*, 27(8):900–904, 1956.
- [28] K Lücke, I Heckelmann, and G Abbruzzese. Statistical theory of two-dimensional grain growth—ii. kinetics of grain growth. *Acta Metallurgica et Materialia*, 40(3):533–542, 1992.
- [29] G Abbruzzese, I Heckelmann, and K Lücke. Statistical theory of two-dimensional grain growth—i. the topological foundation. *Acta Metallurgica et Materialia*, 40(3):519–532, 1992.
- [30] Takehide Senuma, Masayoshi Suehiro, and Hiroshi Yada. Mathematical models for predicting microstructural evolution and mechanical properties of hot strips. *ISIJ international*, 32(3):423–432, 1992.
- [31] Tan Wen, Zhen-yu Liu, Wu Di, and Guo-dong Wang. Artificial neural network modeling of microstructure during c-mn and hsla plate rolling. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 16(2):80–83, 2009.
- [32] Zhenlong Zhu, Yilong Liang, and Jianghe Zou. Modeling and composition design of low-alloy steel’s mechanical properties based on neural networks and genetic algorithms. *Materials*, 13(23):5316, 2020.
- [33] S Datta and MK Banerjee. Mapping the input–output relationship in hsla steels through expert neural network. *Materials Science and Engineering: A*, 420(1-2):254–264, 2006.
- [34] P Das, S Mukherjee, S Ganguly, BK Bhattacharyay, and S Datta. Genetic algorithm based optimization for multi-physical properties of hsla steel through hybridization of neural network and desirability function. *Computational Materials Science*, 45(1):104–110, 2009.

- [35] Matthias Militzer. Computer simulation of microstructure evolution in low carbon sheet steels. *ISIJ international*, 47(1):1–15, 2007.
- [36] Manohar Pa, Dunne DP, T Chandra, and Killmore CR. Grain growth predictions in microalloyed steels. *ISIJ international*, 36(2):194–200, 1996.
- [37] S Mishra and T DebRoy. Non-isothermal grain growth in metals and alloys. *Materials Science and Technology*, 22(3):253–278, 2006.
- [38] Matthias Militzer, E Bruce Hawbolt, T Ray Meadowcroft, and Alan Giumelli. Austenite grain growth kinetics in al-killed plain carbon steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27:3399–3409, 1996.
- [39] Hsun Hu. Grain growth in zone-refined iron. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 13(1):275–286, 1974.
- [40] M Crumbach, G Pomana, P Wagner, and G Gottstein. Recrystallisation and grain growth. In *Proc. First Joint Conference, edited by G. Gottstein, and DA Molodov, Springer, Berlin*, pages 1053–1060, 2001.
- [41] F Siciliano Jr, K Minami, Maccagno TM, and Jonas JJ. Mathematical modeling of the mean flow stress, fractional softening and grain size during the hot strip rolling of c-mn steels. *ISIJ international*, 36(12):1500–1506, 1996.
- [42] HS Zurob, CR Hutchinson, Yves Brechet, and G Purdy. Modeling recrystallization of microalloyed austenite: effect of coupling recovery, precipitation and recrystallization. *Acta materialia*, 50(12):3077–3094, 2002.
- [43] Matthias Militzer, Warren J Poole, and Weiping Sun. Precipitation hardening of hsla steels. *Steel research*, 69(7):279–285, 1998.
- [44] HR Shercliff and MF Ashby. A process model for age hardening of aluminium alloys—i. the model. *Acta Metallurgica et Materialia*, 38(10):1789–1802, 1990.
- [45] HR Shercliff and MF Ashby. A process model for age hardening of aluminium alloys—ii. applications of the model. *Acta Metallurgica et materialia*, 38(10):1803–1812, 1990.
- [46] Jiri Svoboda and Franz Dieter Fischer. A new approach to modelling of non-steady grain growth. *Acta materialia*, 55(13):4467–4474, 2007.
- [47] Sanchita Chakrabarty, Haojie Li, and Michael Fischlschweiger. Calphad-informed thermodynamic non-equilibrium simulation of non-isothermal solid-state reactions of magnesium aluminate spinel based on the thermodynamic extremal principle. *Materialia*, 28:101723, 2023.

- [48] J Svoboda, FD Fischer, Peter Fratzl, and Ernst Kozeschnik. Modelling of kinetics in multi-component multi-phase systems with spherical precipitates: I: Theory. *Materials Science and Engineering: A*, 385(1-2):166–174, 2004.
- [49] Ernst Kozeschnik, J Svoboda, Peter Fratzl, and FD Fischer. Modelling of kinetics in multi-component multi-phase systems with spherical precipitates: II: Numerical solution and application. *Materials Science and Engineering: A*, 385(1-2):157–165, 2004.
- [50] Johan Jeppsson, John Ågren, and Mats Hillert. Modified mean field models of normal grain growth. *Acta materialia*, 56(18):5188–5201, 2008.
- [51] Jiri Svoboda, Ilja Turek, and Franz Dieter Fischer. Application of the thermodynamic extremal principle to modeling of thermodynamic processes in material sciences. *Philosophical Magazine*, 85(31):3699–3707, 2005.
- [52] Elizabeth A Holm, James A Glazier, David J Srolovitz, and Gary S Grest. Effects of lattice anisotropy and temperature on domain growth in the two-dimensional potts model. *Physical Review A*, 43(6):2662, 1991.
- [53] K Lücke and K Detert. A quantitative theory of grain-boundary motion and recrystallization in metals in the presence of impurities. *Acta Metallurgica*, 5(11):628–637, 1957.
- [54] John W Cahn. The impurity-drag effect in grain boundary motion. *Acta metallurgica*, 10(9):789–798, 1962.
- [55] C Zener. Grains, phase, and interfaces: an interpretation of microstructure. *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Soc.*, 175:15–15, 1948.
- [56] GW Greenwood. The growth of dispersed precipitates in solutions. *Acta metallurgica*, 4(3):243–248, 1956.
- [57] EA Grey and GT Higgins. Solute limited grain boundary migration: A rationalisation of grain growth. *Acta Metallurgica*, 21(4):309–321, 1973.
- [58] WL Bragg. The structure of a cold-worked metal. *Proceedings of the Physical Society*, 52(1):105, 1940.
- [59] Carl Benedicks. Die kapillarität der korngrenzen der metalle, ihr einfluß auf das kornwachstum und ihre bedeutung für den stahl. *Kolloid-Zeitschrift*, 91(3):217–232, 1940.
- [60] Cyril Stanley Smith et al. Grains, phases, and interfaces: an interpretation of microstructure. *Metallurgical and materials transactions. A, Physical metallurgy and materials science*, 41(5):1064–1100, 2010.

- [61] James A Glazier. Grain growth in three dimensions depends on grain topology. *Physical Review Letters*, 70(14):2170, 1993.
- [62] C Monnereau and M Vignes-Adler. Dynamics of 3d real foam coarsening. *Physical Review Letters*, 80(23):5228, 1998.
- [63] Sascha Hilgenfeldt, Andrew M Kraynik, Stephan A Koehler, and Howard A Stone. An accurate von neumann's law for three-dimensional foams. *Physical review letters*, 86(12):2685, 2001.
- [64] MA Palmer, VE Fradkov, ME Glicksman, and K Rajan. Experimental assessment of the mullins-von neumann grain growth law. *Scripta metallurgica et materialia*, 30(5):633–637, 1994.
- [65] WW Mullins. The statistical self-similarity hypothesis in grain growth and particle coarsening. *Journal of Applied Physics*, 59(4):1341–1349, 1986.
- [66] Shen J Dillon, Martin P Harmer, and Gregory S Rohrer. The relative energies of normally and abnormally growing grain boundaries in alumina displaying different complexions. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(6):1796–1802, 2010.
- [67] WW Mullins. Metal surfaces, american society for metals. *Metals Park, Ohio*, 1963.
- [68] DH Warrington and P Bufalini. The coincidence site lattice and grain boundaries. *Scripta Metallurgica*, 5(9):771–776, 1971.
- [69] Valerie Randle. *The role of the coincidence site lattice in grain boundary engineering*. CRC Press, 2024.
- [70] RW Balluffi, A Brokman, and AH King. Csl/dsc lattice model for general crystal-crystal boundaries and their line defects. *Acta metallurgica*, 30(8):1453–1470, 1982.
- [71] W Shockley and WT Read. Quantitative predictions from dislocation models of crystal grain boundaries. *Physical Review*, 75(4):692, 1949.
- [72] DA Porter. Ke easterling phase transformations in metals and alloys. *Champion and Hall*, 1992.
- [73] Rudolf Peierls. The size of a dislocation. *Proceedings of the Physical Society*, 52(1):34, 1940.
- [74] Cyril Stanley Smith. Structure, substructure, and superstructure. *Reviews of modern physics*, 36(2):524, 1964.

- [75] Mathias Uller Rothmann, Judy S Kim, Juliane Borchert, Kilian B Lohmann, Colum M O’Leary, Alex A Shearer, Laura Clark, Henry J Snaith, Michael B Johnston, Peter D Nellist, et al. Atomic-scale microstructure of metal halide perovskite. *Science*, 370(6516):eabb5940, 2020.
- [76] Robert W Cahn and Peter Haasen. *Physical metallurgy*, volume 1. Elsevier, 1996.
- [77] Walter Bollmann. *Crystal defects and crystalline interfaces*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [78] Vito Volterra. Sur l’équilibre des corps élastiques multiplement connexes. In *Annales scientifiques de l’École normale supérieure*, volume 24, pages 401–517, 1907.
- [79] Sutatch Ratanaphan, Rajchawit Sarochawikasisit, Noppadol Kumanuvong, Sho Hayakawa, Hossein Beladi, Gregory S Rohrer, and Taira Okita. Atomistic simulations of grain boundary energies in austenitic steel. *Journal of materials science*, 54:5570–5583, 2019.
- [80] Norman A Gjostein and Frederick N Rhines. Absolute interfacial energies of [001] tilt and twist grain boundaries in copper. *Acta Metallurgica*, 7(5):319–330, 1959.
- [81] Patricia Haremski, Lars Epple, Matthias Wieler, Piero Lupetin, Richard Thelen, and Michael J Hoffmann. A thermal grooving study of relative grain boundary energies of nickel in polycrystalline ni and in a ni/ysz anode measured by atomic force microscopy. *Acta Materialia*, 214:116936, 2021.
- [82] Adam S Skapski. A theory of surface tension of solids—i application to metals. *Acta Metallurgica*, 4(6):576–582, 1956.
- [83] H Mykura. The variation of the surface tension of nickel with crystallographic orientation. *Acta Metallurgica*, 9(6):570–576, 1961.
- [84] Harry Udin. *Surface tension of solid copper*. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1949.
- [85] Vasily V Bulatov, Bryan W Reed, and Mukul Kumar. Grain boundary energy function for fcc metals. *Acta Materialia*, 65:161–175, 2014.
- [86] JK Mackenzie and MJ Thomson. Some statistics associated with the random disorientation of cubes. *Biometrika*, 44(1-2):205–210, 1957.
- [87] JK Mackenzie. Second paper on statistics associated with the random disorientation of cubes. *Biometrika*, 45(1-2):229–240, 1958.

- [88] David M Saylor, Adam Morawiec, and Gregory S Rohrer. The relative free energies of grain boundaries in magnesia as a function of five macroscopic parameters. *Acta materialia*, 51(13):3675–3686, 2003.
- [89] A Morawiec, JA Szpunar, and DC Hinz. Texture influence on the frequency of occurrence of csl-boundaries in polycrystalline materials. *Acta metallurgica et materialia*, 41(10):2825–2832, 1993.
- [90] Sutatch Ratanaphan, Yohan Yoon, and Gregory S Rohrer. The five parameter grain boundary character distribution of polycrystalline silicon. *Journal of materials science*, 49:4938–4945, 2014.
- [91] Gregory S Rohrer. Grain boundary energy anisotropy: a review. *Journal of materials science*, 46:5881–5895, 2011.
- [92] Y Huang and FJ Humphreys. Subgrain growth and low angle boundary mobility in aluminium crystals of orientation $\{110\} < 001$. *Acta materialia*, 48(8):2017–2030, 2000.
- [93] C-C Yang, Anthony D Rollett, and William W Mullins. Measuring relative grain boundary energies and mobilities in an aluminum foil from triple junction geometry. *Scripta Materialia*, 44(12):2735–2740, 2001.
- [94] M Winning, G Gottstein, and LS Shvindlerman. Stress induced grain boundary motion. *Acta materialia*, 49(2):211–219, 2001.
- [95] M Winning, G Gottstein, and LS Shvindlerman. On the mechanisms of grain boundary migration. *Acta Materialia*, 50(2):353–363, 2002.
- [96] Choh Hsien Li, EH Edwards, Jack Washburn, and Earl R Parker. Stress-induced movement of crystal boundaries. *Acta metallurgica*, 1(2):223–229, 1953.
- [97] Douglas W Bainbridge, Hsien Li Choh, and Eugene H Edwards. Recent observations on the motion of small angle dislocation boundaries. *Acta metallurgica*, 2(2):322–333, 1954.
- [98] Lanxner M. Bauer C.L. Grain boundary structure and related phenomena. *Proc. JIMIS-4*, 27:411–, 1986.
- [99] Matthew T Curnan, Dongjae Shin, Wissam A Saidi, Judith C Yang, and Jeong Woo Han. Universally characterizing atomistic strain via simulation, statistics, and machine learning: Low-angle grain boundaries. *Acta Materialia*, 226:117635, 2022.

- [100] MJ Rahman, HS Zurob, and JJ Hoyt. A comprehensive molecular dynamics study of low-angle grain boundary mobility in a pure aluminum system. *Acta materialia*, 74:39–48, 2014.
- [101] J-E Brandenburg, LA Barrales-Mora, and DA Molodov. On migration and faceting of low-angle grain boundaries: Experimental and computational study. *Acta materialia*, 77:294–309, 2014.
- [102] AT Lim, DJ Srolovitz, and M Haataja. Low-angle grain boundary migration in the presence of extrinsic dislocations. *Acta materialia*, 57(17):5013–5022, 2009.
- [103] T Furu, R Ørsund, and Erik Nes. Subgrain growth in heavily deformed aluminium—experimental investigation and modelling treatment. *Acta metallurgica et materialia*, 43(6):2209–2232, 1995.
- [104] Adrian P Sutton. Interfaces in crystalline materials. *Monographs on the Physics and Chemistry of Materials*, pages 414–423, 1995.
- [105] Myrjam Winning, AD Rollett, Günter Gottstein, DJ Srolovitz, A Lim, and LS Shvindlerman. Mobility of low-angle grain boundaries in pure metals. *Philosophical Magazine*, 90(22):3107–3128, 2010.
- [106] Günter Gottstein, Dmitri A Molodov, and Lasar S Shvindlerman. Grain boundary migration in metals: recent developments. *Interface Science*, 6:7–22, 1998.
- [107] Herbert Gleiter. Theory of grain boundary migration rate. *Acta metallurgica*, 17(7):853–862, 1969.
- [108] Herbert Gleiter. The mechanism of grain boundary migration. *Acta metallurgica*, 17(5):565–573, 1969.
- [109] Gregory S Rohrer, Ian Chesser, Amanda R Krause, S Kiana Naghibzadeh, Zhipeng Xu, Kaushik Dayal, and Elizabeth A Holm. Grain boundary migration in polycrystals. *Annual Review of Materials Research*, 53(1):347–369, 2023.
- [110] Nikhil Chandra Admal, Tusher Ahmed, Enrique Martinez, and Giacomo Po. Interface dislocations and grain boundary disconnections using smith normal bicrystallography. *Acta Materialia*, 240:118340, 2022.
- [111] Kongtao Chen, Jian Han, and David J Srolovitz. On the temperature dependence of grain boundary mobility. *Acta Materialia*, 194:412–421, 2020.
- [112] Nicolas Combe, Frédéric Momprou, and Marc Legros. Disconnections kinks and competing modes in shear-coupled grain boundary migration. *Physical Review B*, 93(2):024109, 2016.

- [113] Armin Rajabzadeh, Frédéric Momprou, M Legros, and Nicolas Combe. Elementary mechanisms of shear-coupled grain boundary migration. *Physical review letters*, 110(26):265507, 2013.
- [114] Adrian A Schratt and V Mohles. Efficient calculation of the driving force for atomistic simulations of grain boundary motion. *Computational Materials Science*, 182:109774, 2020.
- [115] Ian Chesser, Brandon Runnels, and Elizabeth Holm. A taxonomy of grain boundary migration mechanisms via displacement texture characterization. *Acta Materialia*, 222:117425, 2022.
- [116] John W Cahn, Yuri Mishin, and Akira Suzuki. Coupling grain boundary motion to shear deformation. *Acta materialia*, 54(19):4953–4975, 2006.
- [117] K Lücke and K Detert. Elastic grain boundary effects in polycrystalline solids. *Acta Met*, 5:628–634, 1957.
- [118] Xuan Zhang, Liang Zhang, Zhihui Zhang, and Xiaoxu Huang. Effect of solute atoms segregation on Al grain boundary energy and mechanical properties by first-principles study. *Mechanics of Materials*, 185:104775, 2023.
- [119] Linlin Li, Reza Darvishi Kamachali, Zhiming Li, and Zhefeng Zhang. Grain boundary energy effect on grain boundary segregation in an equiatomic high-entropy alloy. *Physical Review Materials*, 4(5):053603, 2020.
- [120] Josiah Willard Gibbs. *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs, Ph. D. Ll. D., Formerly Professor of Mathematical Physics in Yale University: Thermodynamics*, volume 1. Longmans, Green and Company, 1906.
- [121] Edward Armand Guggenheim. Thermodynamics. an advanced treatment for chemists and physicists. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 5(4):236–236, 1950.
- [122] Misha J Temkin and V Pyzhev. Recent modifications to langmuir isotherms. 1940.
- [123] MP Seah. Grain boundary segregation. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 10(6):1043, 1980.
- [124] H Freundlich. Of the adsorption of gases. section ii. kinetics and energetics of gas adsorption. introductory paper to section ii. *Transactions of the Faraday Society*, 28:195–201, 1932.
- [125] Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, and Edward Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2):309–319, 1938.

- [126] Irving Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9):1361–1403, 1918.
- [127] Donald McLean and AJPT Maradudin. Grain boundaries in metals, 1958.
- [128] MP Seah and ED Hondros. Grain boundary segregation. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 335(1601):191–212, 1973.
- [129] MP Seah and Colin Lea. Surface segregation and its relation to grain boundary segregation. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 31(3):627–645, 1975.
- [130] Ralph Howard Fowler. *Statistical thermodynamics*. CUP Archive, 1939.
- [131] Robert D Johnson and Frances H Arnold. The temkin isotherm describes heterogeneous protein adsorption. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Protein Structure and Molecular Enzymology*, 1247(2):293–297, 1995.
- [132] ED Hondros and MP Seah. The theory of grain boundary segregation in terms of surface adsorption analogues. *Metallurgical Transactions A*, 8:1363–1371, 1977.
- [133] Mahdieh Mozaffari Majd, Vahid Kordzadeh-Kermani, Vahab Ghalandari, Anis Askari, and Mika Sillanpää. Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010- 2020). *Science of The Total Environment*, 812:151334, 2022.
- [134] MI Mendeleev and DJ Srolovitz. Co-segregation effects on boundary migration. *Interface Science*, 10:191–199, 2002.
- [135] Emmanuel Hersent, Knut Marthinsen, and Erik Nes. The effect of solute atoms on grain boundary migration: A solute pinning approach. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 44:3364–3375, 2013.
- [136] Emmanuel C Hersent, Knut Marthinsen, and Erik Aasmund Nes. A solute pinning approach to solute drag in multi-component solid solution alloys. 2014.
- [137] Heinrich Buken and Ernst Kozeschnik. A model for static recrystallization with simultaneous precipitation and solute drag. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 48:2812–2818, 2017.
- [138] Heinrich Buken, Pavel Sherstnev, and Ernst Kozeschnik. Simultaneous precipitation and recrystallization during hot deformation of ti, nb and v microalloyed steel. In *Materials Science Forum*, volume 879, pages 2463–2467. Trans Tech Publ, 2017.

- [139] Fuhua Cao, Yong Jiang, Tao Hu, and Dengfeng Yin. Correlation of grain boundary extra free volume with vacancy and solute segregation at grain boundaries: a case study for al. *Philosophical Magazine*, 98(6):464–483, 2018.
- [140] Paul Wynblatt and Dominique Chatain. Anisotropy of segregation at grain boundaries and surfaces. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37:2595–2620, 2006.
- [141] Shen J Dillon, Ming Tang, W Craig Carter, and Martin P Harmer. Complexion: a new concept for kinetic engineering in materials science. *Acta Materialia*, 55(18):6208–6218, 2007.
- [142] Shuailei Ma, Kaveh Meshinchi Asl, Chookiat Tansarawiput, Patrick R Cantwell, Minghao Qi, Martin P Harmer, and Jian Luo. A grain boundary phase transition in si–au. *Scripta Materialia*, 66(5):203–206, 2012.
- [143] Xiaomeng Shi and Jian Luo. Grain boundary wetting and prewetting in ni-doped mo. *Applied Physics Letters*, 94(25), 2009.
- [144] Chongze Hu, Yanwen Li, Zhiyang Yu, and Jian Luo. Computing grain boundary diagrams of thermodynamic and mechanical properties. *npj Computational Materials*, 7(1):159, 2021.
- [145] Chongze Hu and Jian Luo. First-order grain boundary transformations in au-doped si: Hybrid monte carlo and molecular dynamics simulations verified by first-principles calculations. *Scripta Materialia*, 158:11–15, 2019.
- [146] W Sigle, G Richter, M Rühle, and S Schmidt. Insight into the atomic-scale mechanism of liquid metal embrittlement. *Applied physics letters*, 89(12), 2006.
- [147] Chongze Hu, Rémi Dingreville, and Brad L Boyce. Computational modeling of grain boundary segregation: A review. *Computational Materials Science*, 232:112596, 2024.
- [148] Bin Feng, Tatsuya Yokoi, Akihito Kumamoto, Masato Yoshiya, Yuichi Ikuhara, and Naoya Shibata. Atomically ordered solute segregation behaviour in an oxide grain boundary. *Nature communications*, 7(1):11079, 2016.
- [149] Hongbo Xie, Hucheng Pan, Junyuan Bai, Dongsheng Xie, Peijun Yang, Shanshan Li, Jianfeng Jin, Qiuyan Huang, Yuping Ren, and Gaowu Qin. Twin boundary superstructures assembled by periodic segregation of solute atoms. *Nano Letters*, 21(22):9642–9650, 2021.
- [150] Chongze Hu, Yunxing Zuo, Chi Chen, Shyue Ping Ong, and Jian Luo. Genetic algorithm-guided deep learning of grain boundary diagrams: addressing the challenge of five degrees of freedom. *Materials today*, 38:49–57, 2020.

- [151] Chongze Hu and Jian Luo. Data-driven prediction of grain boundary segregation and disordering in high-entropy alloys in a 5d space. *Materials Horizons*, 9(3): 1023–1035, 2022.
- [152] Malik Wagih, Peter M Larsen, and Christopher A Schuh. Learning grain boundary segregation energy spectra in polycrystals. *Nature communications*, 11(1):6376, 2020.
- [153] Liam Huber, Raheleh Hadian, Blazej Grabowski, and Jörg Neugebauer. A machine learning approach to model solute grain boundary segregation. *npj Computational Materials*, 4(1):64, 2018.
- [154] Cyril Stanley Smith. Grains, phases, and interfaces: An introduction of microstructure. *Trans. Metall. Soc. AIME*, 175:15–51, 1948.
- [155] J Nutter, WM Rainforth, and S Van der Zwaag. Detailed in situ hot stage transmission electron microscope observations of the localized pinning of a mobile ferrite-austenite interface in a fe-c-mn alloy by a single oxidic particle. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 51:3811–3818, 2020.
- [156] Robert E Reed-Hill, Reza Abbaschian, and Reza Abbaschian. *Physical metallurgy principles*, volume 17. Van Nostrand New York, 1973.
- [157] T Gladman. On the theory of the effect of precipitate particles on grain growth in metals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 294(1438):298–309, 1966.
- [158] E Nes, N Ryum, and OJAM Hunderi. On the zener drag. *Acta metallurgica*, 33(1):11–22, 1985.
- [159] M Ashby. The interaction of crystal boundaries with second-phase particles. *Trans Met Soc AIME*, 245(2):413, 1969.
- [160] RD Doherty. Role of interfaces in kinetics of internal shape changes. *Metal Science*, 16(1):1–14, 1982.
- [161] N Ryum, O Hunderi, and E Nes. On grain boundary drag from second phase particles. *Scripta metallurgica*, 17(11):1281–1283, 1983.
- [162] SP Ringer, Wen-Bin Li, and KE Easterling. On the interaction and pinning of grain boundaries by cubic shaped precipitate particles. *Acta Metallurgica*, 37(3): 831–841, 1989.
- [163] NA Haroun and DW Budworth. Modifications to the zener formula for limitation of grain size. *Journal of Materials Science*, 3:326–328, 1968.

- [164] RL Fullman. Boundary migration during grain growth. *Metal interfaces*, pages 179–207, 1952.
- [165] KG Wold and FM Chambers. Grain-size control by dispersed phases. *J AUST INST METALS*, 13(2):79–87, 1968.
- [166] O Hunder and N Ryum. The interaction between spherical particles and triple lines and quadruple points. *Acta metallurgica et materialia*, 40(3):543–549, 1992.
- [167] P Hellman. u. m. hillert: Scand. *J. Metallurg*, 4:211–19, 1975.
- [168] Laura C Stearns and Martin P Harmer. Particle-inhibited grain growth in al₂O₃-SiC: II, equilibrium and kinetic analyses. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(12):3020–3028, 1996.
- [169] Y Bréchet and M Militzer. A note on grain size dependent pinning. *Scripta materialia*, 52(12):1299–1303, 2005.
- [170] EJ Palmiere, CI Garcia, and AJ DeArdo. The influence of niobium supersaturation in austenite on the static recrystallization behavior of low carbon microalloyed steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27:951–960, 1996.
- [171] A Seeger and G Schoeck. Die aufspaltung von versetzungen in metallen dichtester kugelpackung. *Acta metallurgica*, 1(5):519–530, 1953.
- [172] Frank Reginald Nunes Nabarro, Zbigniew Stanislaw Basinski, and DB Holt. The plasticity of pure single crystals. *Advances in Physics*, 13(50):193–323, 1964.
- [173] D Kuhlmann-Wilsdorf. A new theory of work hardening in crystals. *Trans. Met. Soc. AIME*, 218:962, 1962.
- [174] Doris Kuhlmann-Wilsdorf. Theory of workhardening 1934-1984. *Metallurgical Transactions A*, 16:2091–2108, 1985.
- [175] J Gil Sevillano, Paul Van Houtte, and Etienne Aernoudt. Large strain work hardening and textures. *Progress in materials science*, 25(2-4):69–134, 1980.
- [176] FB Prinz and AS Argon. The evolution of plastic resistance in large strain plastic flow of single phase subgrain forming metals. *Acta Metallurgica*, 32(7):1021–1028, 1984.
- [177] Gérard A Maugin et al. Continuum models and discrete systems. (*No Title*), 1990.
- [178] UF Kocks and H Mecking. Physics and phenomenology of strain hardening: the fcc case. *Progress in materials science*, 48(3):171–273, 2003.

- [179] H Mecking and UF Kocks. Kinetics of flow and strain-hardening. *Acta metallurgica*, 29(11):1865–1875, 1981.
- [180] Haël Mughrabi. Plastic deformation and fracture of materials. 1993.
- [181] Geoffrey Ingram Taylor. Plastic strain in metals. *J. Inst. Metals*, 62:307–324, 1938.
- [182] G Sachs. Plasticity problems in metals. *Transactions of the Faraday Society*, 24:84–92, 1928.
- [183] UF Kocks. Laws for work-hardening and low-temperature creep. 1976.
- [184] Geoffrey Ingram Taylor. The mechanism of plastic deformation of crystals. part i.—theoretical. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 145(855):362–387, 1934.
- [185] E Voce. A practical strain hardening function. *Metallurgia*, 51:219–226, 1955.
- [186] Jacques Friedel. *Dislocations: international series of monographs on solid state physics*, volume 3. Elsevier, 2013.
- [187] U Essmann and HJPMA Mughrabi. Annihilation of dislocations during tensile and cyclic deformation and limits of dislocation densities. *Philosophical Magazine A*, 40(6):731–756, 1979.
- [188] Rune Lagneborg. A modified recovery-creep model and its evaluation. *Metal science journal*, 6(1):127–133, 1972.
- [189] Christof Sommitsch. Theorie und modell der mikrostrukturellen entwicklung von nickel-basis-legierungen während des warmwalzens—die virtuelle walzstraße. 1999.
- [190] Friedrich Krumphals, Pavel Sherstnev, Stefan Mitsche, Sasa Randjelovic, and Christof Sommitsch. Physically based microstructure modelling of aa6082 during hot extrusion. *Key Engineering Materials*, 424:27–34, 2010.
- [191] Lars-Erik Lindgren, Konstantin Domkin, and Sofia Hansson. Dislocations, vacancies and solute diffusion in physical based plasticity model for aisi 316l. *Mechanics of Materials*, 40(11):907–919, 2008.
- [192] Johannes Kreyca and Ernst Kozeschnik. State parameter-based constitutive modelling of stress strain curves in al-mg solid solutions. *international Journal of Plasticity*, 103:67–80, 2018.
- [193] JC Fisher, JH Hollomon, and D Turnbull. Rate of nucleation of solid particles in a subcooled liquid. *Science*, 109(2825):168–169, 1949.

- [194] Frederick Seitz and David Turnbull. *Solid state physics*. Academic Press, 1956.
- [195] John Wyrill Christian. The theory of transformations in metals and alloys. i. *Equilibrium and general kinetic theory.*, 1975.
- [196] RD Doherty. The deformed state and nucleation of recrystallization. *Metal Science*, 8(1):132–142, 1974.
- [197] RW Cahn. Recrystallization of single crystals after plastic bending. *J. Inst. Met*, 76(2):121, 1949.
- [198] A Kreisler and RD Doherty. Structure of well-defined deformation bands and formation of recrystallization nuclei in aluminium. *Metal Science*, 12(12):551–560, 1978.
- [199] M Hatherly. The origin of recrystallization textures. *Recrystallization'90*, pages 59–68, 1990.
- [200] Peter Haasen. How are new orientations generated during primary recrystallization. *Metallurgical Transactions, B (Process Metallurgy);(United States)*, 24(2), 1993.
- [201] Heinrich Buken and Ernst Kozeschnik. State parameter-based modelling of microstructure evolution in micro-alloyed steel during hot forming. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, volume 119, page 012023. IOP Publishing, 2016.
- [202] Medina SF and Alberto Quispe. Improved model for static recrystallization kinetics of hot deformed austenite in low alloy and nb/v microalloyed steels. *ISIJ international*, 41(7):774–781, 2001.
- [203] FS Buffington, Ken-ichi Hirano, and M Cohen. Self diffusion in iron. *Acta Metallurgica*, 9(5):434–439, 1961.
- [204] Abdalnaser Hamza Fadel. Determination of activation energy for static recrystallization in nb-ti low carbon micro alloyed steel. *The International Journal of Engineering & Information Technology (IJEIT)*, 3(2), 2017.
- [205] Sebastián F Medina and P Fabregue. Activation energy in the static recrystallization of austenite. *Journal of materials Science*, 26:5427–5432, 1991.
- [206] Richard Becker and Werner Döring. Kinetische behandlung der keimbildung in übersättigten dämpfen. *Annalen der Physik*, 416:719–752, 1935. URL <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:122129655>.
- [207] A He Cottrell. Theory of dislocations. *Progress in Metal Physics*, 4:205–264, 1953.

- [208] HHU Recovery. Recrystallization of metals, ed. by I. Himmel, 1963.
- [209] Paul A Beck and Philip R Sperry. Strain induced grain boundary migration in high purity aluminum. *Journal of applied physics*, 21(2):150–152, 1950.
- [210] IL Dillamore, CJE Smith, and TW Watson. Oriented nucleation in the formation of annealing textures in iron. *Metal Science*, 1(1):49–54, 1967.
- [211] P Faivre and RD Doherty. Nucleation of recrystallization in compressed aluminum: studies by electron microscopy and kikuchi diffraction. *Journal of Materials Science*, 14:897–919, 1979.
- [212] AR Jones, Brian Ralph, and Niels Hansen. Subgrain coalescence and the nucleation of recrystallization at grain boundaries in aluminium. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 368(1734):345–357, 1979.
- [213] RD Doherty and JA Szpunar. Kinetics of sub-grain coalescence—a reconsideration of the theory. *Acta Metallurgica*, 32(10):1789–1798, 1984.
- [214] Q Zhu, CM Sellars, and HKDH Bhadeshia. Quantitative metallography of deformed grains. *Materials Science and Technology*, 23(7):757–766, 2007.
- [215] JE Bailey and Peter Bernhard Hirsch. The recrystallization process in some polycrystalline metals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 267(1328):11–30, 1962.
- [216] Roger D Doherty, DA Hughes, FJ Humphreys, John J Jonas, D Juul Jensen, ME Kassner, WE King, TR McNelley, HJ McQueen, and AD Rollett. Current issues in recrystallization: A review. *Materials Today*, 1(2):14–15, 1998.
- [217] Mats Hillert and LI Staffansson. Regular-solution model for stoichiometric phases and ionic melts. *Acta chem. scand.*, 24(10):3618–3626, 1970.
- [218] Hans Harvig. Extended version of the regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts. *Acta Chem Scand*, 25(9):3199–3204, 1971.
- [219] J-O Andersson, A Fernandez Guillermet, M Hillert, B Jansson, and B Sundman. A compound-energy model of ordering in a phase with sites of different coordination numbers. *Acta metallurgica*, 34(3):437–445, 1986.
- [220] Mats Hillert. The compound energy formalism. *Journal of Alloys and Compounds*, 320(2):161–176, 2001.
- [221] Alan T Dinsdale. Sgte data for pure elements. *Calphad*, 15(4):317–425, 1991.

- [222] Wei Xiong, Hualei Zhang, Levente Vitos, and Malin Selleby. Magnetic phase diagram of the fe–ni system. *Acta materialia*, 59(2):521–530, 2011.
- [223] Wei Xiong, Qing Chen, Pavel A Korzhavyi, and Malin Selleby. An improved magnetic model for thermodynamic modeling. *Calphad*, 39:11–20, 2012.
- [224] Hans Lukas, Suzana G Fries, and Bo Sundman. *Computational thermodynamics: the Calphad method*. Cambridge university press, 2007.
- [225] Per Gustafson. A thermodynamic evaluation of the fe–c system. *Scand. J. Metall.*, 14(5):259–267, 1985.
- [226] AV Khvan and B Hallstedt. Thermodynamic description of the fe–mn–nb–c system. *Calphad*, 39:62–69, 2012.
- [227] K Inoue, N Ishikawa, I Ohnuma, H Ohtani, and K Ishida. Calculation of phase equilibria between austenite and (nb, ti, v)(c, n) in microalloyed steels. *ISIJ international*, 41(2):175–182, 2001.
- [228] Karin Frisk. Thermodynamic modelling of multicomponent cubic nb, ti and v carbides/carbonitrides. *Calphad*, 32(2):326–337, 2008.
- [229] Karin Frisk, Jenni Zackrisson, Bo Jansson, and Andreas Markström. Experimental investigation of the equilibrium composition of titanium carbonitride and analysis using thermodynamic modelling. *International Journal of Materials Research*, 95(11):987–992, 2022.
- [230] Richard Becker. Die keimbildung bei der ausscheidung in metallischen mischkristallen. *Annalen der Physik*, 424(1-2):128–140, 1938.
- [231] DAVID Turnbull. Role of structural impurities in phase transformations. *Impurities and imperfections*, pages 121–144, 1955.
- [232] Bernhard Sonderegger and Ernst Kozeschnik. Generalized nearest-neighbor broken-bond analysis of randomly oriented coherent interfaces in multicomponent fcc and bcc structures. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 40:499–510, 2009.
- [233] Bernhard Sonderegger and Ernst Kozeschnik. Size dependence of the interfacial energy in the generalized nearest-neighbor broken-bond approach. *Scripta Materialia*, 60(8):635–638, 2009.
- [234] AJ Ardell. An application of the theory of particle coarsening: The γ' precipitate in ni al alloys. *Acta Metallurgica*, 16(4):511–516, 1968.

- [235] Bernhard Sonderegger and Ernst Kozeschnik. Interfacial energy of diffuse phase boundaries in the generalized broken-bond approach. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 41:3262–3269, 2010.
- [236] Mario Epler. Structures by precipitation from solid solution. In *Metallography and Microstructures*, pages 134–139. ASM International, 2004.
- [237] Lixiang Rao, Huan Liu, Sha Liu, Zhijun Shi, Xuejun Ren, Yefei Zhou, and Qingxiang Yang. Interface relationship between tin and ti substrate by first-principles calculation. *Computational Materials Science*, 155:36–47, 2018.
- [238] Bhalchandra Bhadak, Ramachandran Sankarasubramanian, and Abhik Choudhury. Phase-field modeling of equilibrium precipitate shapes under the influence of coherency stresses. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 49:5705–5726, 2018.
- [239] Zheng-hui Wang, Jing-pei Xie, Qian Li, Wen-yan Wang, Ai-qin Wang, and Pei Liu. Tin/ γ -fe interface orientation relationship and formation mechanism of tin precipitates in mn18cr2 steel. *China Foundry*, 18:180–184, 2021.
- [240] EV Morales, J Gallego, and H-J Kestenbach. On coherent carbonitride precipitation in commercial microalloyed steels. *Philosophical Magazine Letters*, 83(2):79–87, 2003.
- [241] Johannes Webel, Adrian Herges, Dominik Britz, Eric Detemple, Volker Flaxa, Hardy Mohrbacher, and Frank Mücklich. Tracing microalloy precipitation in nb-ti hsla steel during austenite conditioning. *Metals*, 10(2):243, 2020.
- [242] Xiaohu Xia, Shuifen Xie, Maochang Liu, Hsin-Chieh Peng, Ning Lu, Jinguo Wang, Moon J Kim, and Younan Xia. On the role of surface diffusion in determining the shape or morphology of noble-metal nanocrystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(17):6669–6673, 2013.
- [243] Junfeng Yuan, Yang Xiao, Na Min, Wei Li, and Sixin Zhao. The influence of precipitate morphology on the growth of austenite grain in nb-ti-al microalloyed steels. *Materials*, 15(9):3176, 2022.
- [244] Heilong Zou and JS Kirkaldy. Carbonitride precipitate growth in titanium/nio-bium microalloyed steels. *Metallurgical Transactions A*, 22:1511–1524, 1991.
- [245] Xiaoping Ma, Chengliang Miao, Brian Langelier, and Sundaresa Subramanian. Suppression of strain-induced precipitation of nbc by epitaxial growth of nbc on pre-existing tin in nb-ti microalloyed steel. *Materials & Design*, 132:244–249, 2017.

- [246] AJ Craven, K He, LAJ Garvie, and TN Baker. Complex heterogeneous precipitation in titanium–niobium microalloyed al-killed hsla steels—i.(ti, nb)(c, n) particles. *Acta Materialia*, 48(15):3857–3868, 2000.
- [247] AJ Craven, K He, LAJ Garvie, and TN Baker. Complex heterogeneous precipitation in titanium–niobium microalloyed al-killed hsla steels—ii. non-titanium based particles. *Acta materialia*, 48(15):3869–3878, 2000.
- [248] Adolf Fick. Ueber diffusion. *Annalen der physik*, 170(1):59–86, 1855.
- [249] Zhong Zhou, Yajun Liu, Guang Sheng, Fuyue Lei, and Zhitao Kang. A contribution to the ni-based mobility database: Fcc ni–fe–ti ternary alloy. *Calphad*, 48:151–156, 2015.
- [250] Yi Chen, Jinshan Li, Bin Tang, Hongchao Kou, J Segurado, and Yuwen Cui. Computational study of atomic mobility for bcc phase in ti–al–fe system. *Calphad*, 46:205–212, 2014.
- [251] Carelyn E Campbell, William J Boettinger, and Ursula R Kattner. Development of a diffusion mobility database for ni-base superalloys. *Acta Materialia*, 50(4):775–792, 2002.
- [252] Carelyn E Campbell. A new technique for evaluating diffusion mobility parameters. *Journal of phase equilibria and diffusion*, 26:435–440, 2005.
- [253] Annika Borgenstam, Lars Höglund, John Ågren, and Anders Engström. Dictra, a tool for simulation of diffusional transformations in alloys. *Journal of phase equilibria*, 21:269–280, 2000.
- [254] Jan-Olof Andersson and John Ågren. Models for numerical treatment of multi-component diffusion in simple phases. *Journal of applied physics*, 72(4):1350–1355, 1992.
- [255] Xiao-Gang Lu, Zhuo Wang, Yuwen Cui, and Zhanpeng Jin. Computational thermodynamics, computational kinetics, and materials design. *Chinese science bulletin*, 59:1662–1671, 2014.
- [256] G Stechauner and E Kozeschnik. Assessment of substitutional self-diffusion along short-circuit paths in al, fe and ni. *Calphad*, 47:92–99, 2014.
- [257] Bernhard Miesenberger, Ernst Kozeschnik, Benjamin Milkereit, Piotr Warczok, and Erwin Povoden-Karadeniz. Computational analysis of heterogeneous nucleation and precipitation in aa6005 al-alloy during continuous cooling dsc experiments. *Materialia*, 25:101538, 2022.

- [258] PJ Clemm and JC Fisher. The influence of grain boundaries on the nucleation of secondary phases. *Acta Metallurgica*, 3(1):70–73, 1955.
- [259] B Dutta, E Valdes, and CM Sellars. Mechanism and kinetics of strain induced precipitation of nb (c, n) in austenite. *Acta metallurgica et materialia*, 40(4):653–662, 1992.
- [260] Zhenqiang Wang, Xinping Mao, Zhigang Yang, Xinjun Sun, Qilong Yong, Zhaodong Li, and Yuqing Weng. Strain-induced precipitation in a ti micro-alloyed hsla steel. *Materials Science and Engineering: A*, 529:459–467, 2011.
- [261] B Dutta, Eric J Palmiere, and Christopher Michael Sellars. Modelling the kinetics of strain induced precipitation in nb microalloyed steels. *Acta materialia*, 49(5):785–794, 2001.
- [262] P. Warczok. Matcalc approach for the modelling of thevacancy concentration evolution. accessed: 18.03.2025. URL <https://www.matcalc-engineering.com/images/external/PDF-Files/nucleation-sites.pdf>.
- [263] WJ Liu. A new theory and kinetic modeling of precipitation of nb (cn) in microalloyed strain-induced austenite. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 26:1641–1657, 1995.
- [264] Rene Radis and Ernst Kozeschnik. Numerical simulation of nbc precipitation in microalloyed steel. *Modelling and simulation in materials science and engineering*, 20(5):055010, 2012.
- [265] Richard Becker and Werner Döring. Kinetische behandlung der keimbildung in übersättigten dämpfen. *Annalen der physik*, 416(8):719–752, 1935.
- [266] Hanna Vehkamäki, Anni Määttänen, Antti Lauri, Ismo Napari, and Markku Kulmala. The heterogeneous zeldovich factor. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(2):309–313, 2007.
- [267] Sebastián F Medina and Manuel Gómez. Nucleation rate and number of precipitates in v and nb-microalloyed steels. In *Materials Science Forum*, volume 783, pages 1073–1078. Trans Tech Publ, 2014.
- [268] Emmanuel Clouet. Modeling of nucleation processes. 2009.
- [269] Przemysław Marynowski, Henryk Adrian, and Mirosław Głowacki. Modeling of the kinetics of carbonitride precipitation process in high-strength low-alloy steels using cellular automata method. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 28:4018–4025, 2019.

- [270] Michel Perez, Myriam Dumont, and Daniel Acevedo-Reyes. Implementation of classical nucleation and growth theories for precipitation. *Acta materialia*, 56(9): 2119–2132, 2008.
- [271] Philippe Maugis and Mohamed Gouné. Kinetics of vanadium carbonitride precipitation in steel: A computer model. *Acta materialia*, 53(12):3359–3367, 2005.
- [272] Bastian Rheingans and Eric J Mittemeijer. Modelling precipitation kinetics: Evaluation of the thermodynamics of nucleation and growth. *Calphad*, 50:49–58, 2015.
- [273] Helmut J Böhm, GA Zickler, Franz-Dieter Fischer, and Jiří Svoboda. Role of elastic strain energy in spheroidal precipitates revisited. *Mechanics of materials*, 155:103781, 2021.
- [274] Ernst Kozeschnik, Jiri Svoboda, Rene Radis, and Franz Dieter Fischer. Mean-field model for the growth and coarsening of stoichiometric precipitates at grain boundaries. *Modelling and simulation in materials science and engineering*, 18(1):015011, 2009.
- [275] PM Hazzledine, PB Hirsch, and N Louat. Migration of a grain boundary through a dispersion of particles. *Recrystallization and Grain Growth of Multi-Phase and Particle-Containing Materials*, pages 159–164, 1980.
- [276] N Louat. The resistance to normal grain growth from a dispersion of spherical particles. *Acta metallurgica*, 30(7):1291–1294, 1982.
- [277] O Hundert, E Nes, and N Ryum. On the zener drag—addendum. *Acta Metallurgica*, 37(1):129–133, 1989.
- [278] Wilhelm Ostwald. *Lehrbuch der allgemeinen Chemie*, volume 1. W. Engelmann, 1903.
- [279] Wilhelm Ostwald. Studien über die bildung und umwandlung fester körper: 1. abhandlung: Übersättigung und überkaltung. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 22(1):289–330, 1897.
- [280] Ilya M Lifshitz and Vitaly V Slyozov. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of physics and chemistry of solids*, 19(1-2):35–50, 1961.
- [281] Carl Wagner. Theorie der alterung von niederschlägen durch umlösen (ostwald-reifung). *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 65(7-8):581–591, 1961.

- [282] Militzer Matthias, Mehran Maalekian, and André Moreau. Laser-ultrasonic austenite grain size measurements in low-carbon steels. In *Materials Science Forum*, volume 715, pages 407–414. Trans Tech Publ, 2012.
- [283] S Sarkar, A Moreau, M Militzer, and WJ Poole. Evolution of austenite recrystallization and grain growth using laser ultrasonics. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 39:897–907, 2008.
- [284] Marc Dubois, Matthias Militzer, André Moreau, and Jean F Bussière. A new technique for the quantitative real-time monitoring of austenite grain growth in steel. *Scripta materialia*, 42(9):867–874, 2000.
- [285] Nora Fuchs, Pawel Krajewski, and Christian Bernhard. In-situ observation of austenite grain growth in plain carbon steels by means of high-temperature laser scanning confocal microscopy. *Berg-und hüttenmännische Monatshefte: BHM*, 160(05):214–220, 2015.
- [286] Lea A Lumper, Gerald JK Schaffar, Michael Sommerauer, and Verena Maier-Kiener. In-situ microscopy methods for imaging high-temperature microstructural processes—exploring the differences and gaining new potentials. *Materials Science and Engineering: A*, 887:145738, 2023.
- [287] R Heard, KI Dragnevski, and CR Siviour. In-situ sem observation of grain growth in the austenitic region of carbon steel using thermal etching. *Journal of Microscopy*, 279(3):249–255, 2020.
- [288] Haruo Nakamichi, John F Humphreys, Pete S Bate, and Ian Brough. In-situ ebsd observation of the recrystallization of an if steel at high temperature. In *Materials science forum*, volume 550, pages 441–446. Trans Tech Publ, 2007.
- [289] Rhiannon Heard, John E Huber, Clive Siviour, Gary Edwards, Ed Williamson-Brown, and Kalin Dragnevski. An investigation into experimental in situ scanning electron microscope (sem) imaging at high temperature. *Review of Scientific Instruments*, 91(6), 2020.
- [290] Lionel Germain, N Gey, R Mercier, P Blaineau, and M Humbert. An advanced approach to reconstructing parent orientation maps in the case of approximate orientation relations: Application to steels. *Acta Materialia*, 60(11):4551–4562, 2012.
- [291] Lionel Germain, Nathalie Gey, and Michel Humbert. Reconstruction of deformed parent grains from microstructure inherited by phase transformations. *Scripta Materialia*, 158:91–94, 2019.

- [292] D Ferdian, M Ariati, and A Norman. Method for detecting austenite grains in low-carbon steel after hot deformation. *Metal Science and Heat Treatment*, 55: 281–284, 2013.
- [293] Richard Thackray, Eric J Palmiere, and Omar Khalid. Novel etching technique for delineation of prior-austenite grain boundaries in low, medium and high carbon steels. *Materials*, 13(15):3296, 2020.
- [294] C García De Andrés, FG Caballero, Carlos Capdevila, and D San Martín. Revealing austenite grain boundaries by thermal etching: advantages and disadvantages. *Materials Characterization*, 49(2):121–127, 2002.
- [295] Stephanie Vervynckt, Kim Verbeken, P Thibaux, and Yvan Houbaert. Characterization of the austenite recrystallization by comparing double deformation and stress relaxation tests. *steel research international*, 81(3):234–244, 2010.
- [296] AI Fernández, B López, and JM Rodríguez-Ibabe. Relationship between the austenite recrystallized fraction and the softening measured from the interrupted torsion test technique. *Scripta Materialia*, 40(5):543–549, 1999.
- [297] Tim Krämer, Lena Eisenhut, Lionel Germain, Daniel Rupp, Eric Detemple, and Christian Motz. Assessment of ebsd analysis and reconstruction methods as a tool for the determination of recrystallized fractions in hot-deformed austenitic microstructures. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 49:2795–2802, 2018.
- [298] H Mirzadeh, JM Cabrera, A Najafzadeh, and PR Calvillo. Ebsd study of a hot deformed austenitic stainless steel. *Materials Science and Engineering: A*, 538: 236–245, 2012.
- [299] Manuel Gómez, Lucía Rancel, Bernardo J Fernández, and Sebastián F Medina. Evolution of austenite static recrystallization and grain size during hot rolling of a v-microalloyed steel. *Materials Science and Engineering: A*, 501(1-2):188–196, 2009.
- [300] Jack Washburn and Earl R Parker. Kinking in zinc single-crystal tension specimens. *Jom*, 4:1076–1078, 1952.
- [301] Joonoh Moon and Changhee Lee. Pinning efficiency of austenite grain boundary by a cubic shaped tin particle in hot rolled hsla steel. *Materials characterization*, 73:31–36, 2012.
- [302] W-B Li and Kenneth E Easterling. The influence of particle shape on zener drag. *Acta Metallurgica et Materialia*, 38(6):1045–1052, 1990.

-
- [303] Azmir Harun, Elizabeth A Holm, Mike P Clode, and Mark A Miodownik. On computer simulation methods to model zener pinning. *Acta Materialia*, 54(12): 3261–3273, 2006.