



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN

DIPLOMARBEIT

# Entwicklung eines echtzeitfähigen Mehrphasenmodells für Al-Mg-Si-Legierungen unter Berücksichtigung der Solvuskurven

ausgeführt am

Institut für  
Festkörperphysik  
TU Wien

unter der Anleitung von

**Univ. Prof. Dr. Ernst Bauer**

durch

**Matthäus Pescoller**

Matrikelnummer: 01326232

Studienrichtung: Masterstudium Physikalische Energie- und Messtechnik

zur Erlangung des akademischen Grades

**Diplom-Ingenieur (Dipl.-Ing.)**

Wien, am 18.03.2025



# Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines dynamischen Mehrphasenmodells für Al-Mg-Si-Legierungen mit der Materialtemperatur als Eingangsgröße. Das Modell soll auf bereits bestehenden weiterentwickelt und mit DSC-Messungen (Differential Scanning Calorimetry) für die Aluminiumlegierung EN AW-6082 verifiziert werden. Durch das Miteinbeziehen der Solvuskurven berücksichtigt das Modell auch die Gleichgewichtszustände der individuellen Phasen, welche deren Bildung und Auflösung in Abhängigkeit ihres aktuellen Massenanteils und der Temperatur steuern. Unter anderem soll dabei die reine Auflösung einer Phase beschrieben werden.

Das Modell basiert auf einem System von Differentialgleichung, welches gelöst werden muss, um die latente Wärme der Phasenentwicklung in der Aluminiumlegierung zu simulieren. Ausgangspunkt ist dabei der Ansatz von Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) bzw. dessen Weiterentwicklung durch Starink. Das Modell muss echtzeitfähig sein, d.h. die Minimierung der Komplexität und damit der Rechenzeit ist essenziell. Eine wesentliche Vereinfachung ist dabei die Vernachlässigung der chemischen Zusammensetzung der jeweiligen Phasen. Anschließend werden die Modellparameter durch Lösen eines Optimierungsproblems bestimmt. Bei der Wärmebehandlung von Aluminiumlegierungen ist die Entwicklung der verschiedenen Phasen hauptsächlich für die mechanischen Eigenschaften wie etwa der Festigkeit verantwortlich, d.h. mit dem entwickelten Modell sollen diese auch für eine gegebene Warmauslagerung berechnet werden können.

Die durch das Modell erhaltenen Simulationen stimmen gut mit den Messungen überein und können alle dort auftretenden Phänomene prinzipiell beschreiben. Auch die Streckgrenze konnte auf Basis der Phasenanteile erfolgreich berechnet werden und liefert damit eine Möglichkeit diese für gegebene Parameter einer Warmauslagerung zu prognostizieren.



# Abstract

The aim of this work is the development of a dynamic multiphase model for Al-Mg-Si alloys with the material temperature as input variable. The model is to be further developed based on existing models and verified with DSC (Differential Scanning Calorimetry) measurements for the aluminum alloy EN AW-6082. By including the solvus curves, the model also takes into account the equilibrium states of the individual phases, which control their formation and dissolution depending on their current mass fraction and temperature. Among other things, the pure dissolution of a phase is to be described.

The model is based on a system of differential equations that must be solved in order to simulate the latent heat of phase evolution in the aluminum alloy. The starting point is the approach of Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) and its further development by Starink. The model must be real-time capable, i.e. minimizing the complexity and thus the computing time is essential. A significant simplification is the neglect of the chemical composition of the respective phases. The model parameters are then determined by solving an optimization problem. In the heat treatment of aluminum alloys, the development of the different phases is mainly responsible for the mechanical properties such as the strength, i.e. with the developed model, these should also be able to be calculated for a given artificial ageing.

The simulations obtained by the model agree well with the measurements and can describe all phenomena occurring there in principle. The yield strength could also be successfully calculated on the basis of the phase fractions and thus provides a way of predicting it for given parameters of artificial aging.



# Danksagung

Diese Diplomarbeit entstand in Zusammenarbeit mit der Forschungsgruppe Complex Dynamical Systems am Austrian Institute of Technology (AIT). Vielen Dank an Stephan Strommer und Lukas Grohmann für die gute Zusammenarbeit, konstante Unterstützung und hilfreichen Tipps. Auch möchte ich das LKR Ranshofen (AIT) für die Durchführung der Messungen und Bereitstellung der Daten erwähnen.

Ebenfalls großen Dank an Prof. Bauer für die unkomplizierte Betreuung, inhaltlichen Anregungen und die Hilfe bei den Messversuchen.



# Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt bzw. die wörtlich oder sinngemäß entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Wien, am 18.03.2025

---

Matthäus Pescoller

# Inhaltsverzeichnis

|                                                                     |           |
|---------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. Einleitung</b>                                                | <b>1</b>  |
| 1.1. Motivation . . . . .                                           | 1         |
| 1.2. Stand der Technik . . . . .                                    | 1         |
| 1.3. Zielsetzung . . . . .                                          | 2         |
| <b>2. Experimentelle Methoden und Ergebnisse</b>                    | <b>3</b>  |
| 2.1. Wärmebehandlung . . . . .                                      | 3         |
| 2.2. Aluminium EN AW-6082 . . . . .                                 | 5         |
| 2.3. Solvuskurven . . . . .                                         | 6         |
| 2.4. Differential Scanning Calorimetry . . . . .                    | 7         |
| 2.4.1. Interpretation der Messergebnisse . . . . .                  | 8         |
| 2.5. Zugversuche . . . . .                                          | 12        |
| <b>3. Phasenmodell</b>                                              | <b>13</b> |
| 3.1. Transformation einer Phase . . . . .                           | 13        |
| 3.2. Mathematische Beschreibung der Solvuskurve . . . . .           | 17        |
| 3.3. Auflösung einer Phase . . . . .                                | 18        |
| 3.4. Gesamtmodell . . . . .                                         | 19        |
| 3.5. Lösen des Differentialgleichungssystems . . . . .              | 21        |
| 3.6. Parameteridentifikation . . . . .                              | 23        |
| 3.6.1. Ergebnisse . . . . .                                         | 26        |
| <b>4. Streckgrenze</b>                                              | <b>35</b> |
| 4.1. Parameteridentifikation . . . . .                              | 36        |
| 4.2. Ergebnisse . . . . .                                           | 37        |
| <b>5. Simulationsstudie und Validierung</b>                         | <b>39</b> |
| 5.1. Validierung des Phasenmodells durch DSC . . . . .              | 39        |
| 5.2. Validierung des Phasenmodells durch die Streckgrenze . . . . . | 39        |
| <b>6. Zusammenfassung und Ausblick</b>                              | <b>47</b> |
| <b>A. Glätten der Solvuskurven</b>                                  | <b>49</b> |
| <b>B. Kissingermethode</b>                                          | <b>51</b> |
| <b>Literatur</b>                                                    | <b>55</b> |



# 1. Einleitung

## 1.1. Motivation

Aluminium ist das häufigste Metall in der Erdkruste, viel genutzter Rohstoffe in vielen Bereichen und findet Verwendung in der Bauindustrie über Luftfahrt und Automobilindustrie bis zu Verpackungen. Mit dem allgegenwärtigen Thema des Klimawandels und der damit einhergehenden Wichtigkeit der Energieeffizienz spielt Aluminium als Leichtmetall eine große Rolle gerade als Ersatz zum schwereren Stahl [8, 12, 20].

Reines Aluminium hat allerdings oft nicht die benötigten Eigenschaften für eine industrielle Anwendung, weshalb die Entwicklung von Aluminiumlegierungen große Bedeutung hat, um etwa Festigkeit, elektrische Leitfähigkeit oder magnetische Eigenschaften zu beeinflussen. Dazu ist allerdings der konkrete Zustand der Legierung essenziell, welcher durch Wärmebehandlung, also Erwärmen und Abkühlen auf Basis einer spezifischen Zeit-Temperatur-Kurve, erreicht werden kann [8, 20].

Die Auswirkungen der Wärmebehandlung auf die Legierung kann durch physikalische Modelle beschrieben werden, welche für die Praxis allerdings möglichst einfach gehalten werden sollten, d.h. mit einer überschaubaren Menge an Parametern [25]. Ziel dieser Arbeit ist die Erweiterung eines bestehenden Modells zur genaueren Beschreibung von Festkörper-Reaktionen, die bei Warmauslagerungen auftreten können, wobei immer die Handhabbarkeit des Modells mitberücksichtigt bleibt.

## 1.2. Stand der Technik

Abhängig von Legierungselementen bilden sich im Kristall sogenannte Phasen, welche sich mit Zeit und Temperatur verändern. Die Entwicklung der Phasen ist sehr komplex, weil sie von vielen sich gegenseitig beeinflussenden Faktoren abhängt, wie kristallografische Anisotropien, Reaktionskinetik, der Heterogenität der Mutterphase, Gleichzeitigkeit und Überlappung von Transformation und Auflösungen usw. [21].

Es gibt viele verschiedene Ansätze um die Phasenentwicklungen in einem Festkörper bei einer Warmauslagerung zu modellieren von einfacheren empirischen wie dem von Johnson-Mehl-Avrami-Kolgomorov (JMAK) (und deren Ableitungen bzw. Weiterentwicklungen) bis zu Mean-Field- und Full-Field-Modellen [10, 21].

Mit einem komplexen Modell wie einer Full-Field-Beschreibung ist es zwar möglich viele der stattfindenden Phänomene abzubilden, aber dafür werden eine große Anzahl von schwierig zu identifizierenden Parametern benötigt [21]. Mean-Field-Modelle wie das numerische Kampmann-Wagner Modell (KWN) sind im Vergleich zwar weniger rechenintensiv, aber dennoch für eine praktischen Anwendung in der Produktion und Entwicklung von warmausgelagerten Aluminiumlegierungen zu unhandlich [9]. Gleichzeitig sind die möglichen

Zeit-Temperatur-Kombinationen so zahlreich, dass es praktisch unmöglich ist, die optimalen Größen nur durch simples Ausprobieren in einer angemessenen Zeit zu finden [16].

Das JMAK-Modell ist einfach und dabei recheneffizient [3]. Allerdings bringt diese Einfachheit auch einige Einschränkung wie etwa die Annahme, dass sich Phasen aus zufällig verteilten, konvex wachsenden Keimen bilden [7]. Deshalb wurde die ursprüngliche JMAK-Gleichung oft erweitert und modifiziert, wie auch von Starink [31], dessen Überlegungen den Ausgangspunkt dieser Arbeit bilden.

### 1.3. Zielsetzung

Starinks Modell beschreibt nur einphasige System, wo eine Phase aus einem Ausgangspotential gebildet wird. Hier soll nun Starinks Modell für die Aluminiumlegierung EN AW-6082 auf Mehrphasensysteme erweitert und zusätzlich auch der Gleichgewichtszustand jeder Phase miteinbezogen und ihre Bildung durch diesen beschränkt werden. Dies beinhaltet auch das Rechnen mit absoluten Phasenanteilen anstelle von relativen und die Möglichkeit der Auflösung einer Phase zurück ins Ausgangspotential, falls der Gleichgewichtszustand überschritten wird.

Das Phasenmodell soll anhand von DSC-Messungen optimiert und validiert werden und darüber hinaus auch als Grundlage für die Berechnung der Streckgrenze der Legierung verwendet werden, deren Parameter mit Messungen aus Zugversuchen optimiert und validiert werden.

## 2. Experimentelle Methoden und Ergebnisse

Das in dieser Arbeit erarbeitete Modell benötigt experimentelle Ergebnisse für sowohl die Optimierung der Modellparameter als auch die Validierung des Modells. Die durchgeführten Messungen sind DSC-Messungen sowie Zugversuche. Die Parameter für die DSC-Messungen sind in Abb. 2.1 dargestellt, mit der schematischen Versuchsdurchführung in Abb. 2.2: Unterschiedliche Heizraten  $\dot{T}[\text{K/min}] \in \mathcal{H} = \{3, 5, 10, 15, 17, 20\}$  wurden für den nicht-warmausgelagerten Initialzustand gemessen. Davon wurde die Teilmenge  $\mathcal{H}^O = \mathcal{H} \setminus \{10\}$  für die Parameteroptimierung verwendet und die Teilmenge  $\mathcal{H}^V = \{10\}$  für die Validierung. Zusätzlich wurden für die Heizrate  $\dot{T} = 10 \text{ K/min}$  warmausgelagerte Zustände vermessen. Dabei ist  $T_{AA}[\text{°C}] \in \mathcal{T} = \{140, 170, 180, 190\}$  mit der Teilmenge  $\mathcal{T}^{DSC} = \{180, 190\}$  welche DSC-vermessen wurden mit den Warmauslagerungs-Zeiten  $t_{AA}[\text{h}] \in \mathcal{Z}^{180} \cup \mathcal{Z}^{190}$ . Davon ist  $\mathcal{Z}^{180} = \{0; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 4; 6\}$  die Teilmenge für  $T_{AA} = 180\text{°C}$  und  $\mathcal{Z}^{190} = \{1; 3; 6; 9; 12; 24; 48\}$  für  $T_{AA} = 190\text{°C}$ . Die Zugversuche wurden für  $T_{AA} \in \mathcal{T}$  durchgeführt. Davon wurden  $\mathcal{T}^O = \{180\}$  für die Parameteroptimierung verwendet und  $\mathcal{T}^V = \mathcal{T} \setminus \{180\}$  für die Validierung. Für jede  $T_{AA} \in \mathcal{T}$  wurden mehrere Proben verwendet, die zu verschiedenen Zeitpunkten  $t_Z^k \in \mathcal{K}^k$  im Verlaufe der Warmauslagerung vermessen wurden.

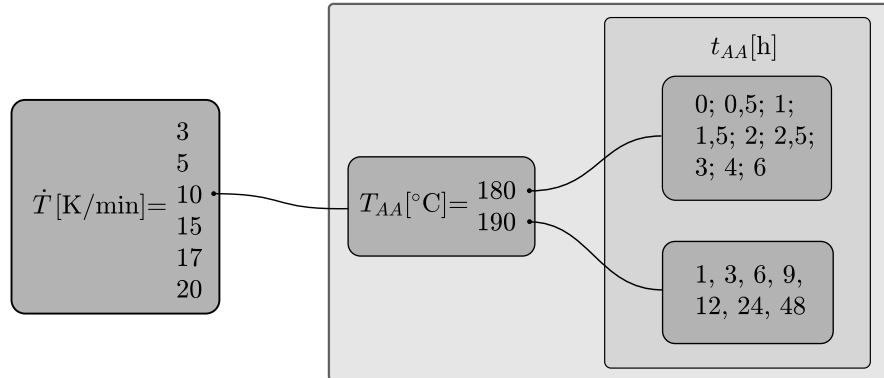


Abbildung 2.1.: Verwendete Parameter für DSC-Messungen und -Simulationen. Für die Heizrate  $\dot{T}=10 \text{ K/min}$  wurden die für  $T_{AA}$  und  $t_{AA}$  angegebenen Warmauslagerungen gemessen.

### 2.1. Wärmebehandlung

Wärmebehandlung von Aluminiumlegierungen im Allgemeinen beruht auf dem Prinzip der temperaturabhängigen Veränderung der Löslichkeit der Legierungselemente im Aluminiumkristall. Der Ausgangszustand für die Analyse ist dabei der übersättigte Mischkristall (engl.:

”supersaturated solid solution state”, (SSSS)), wo alle Legierungselemente im Kristall gelöst sind.

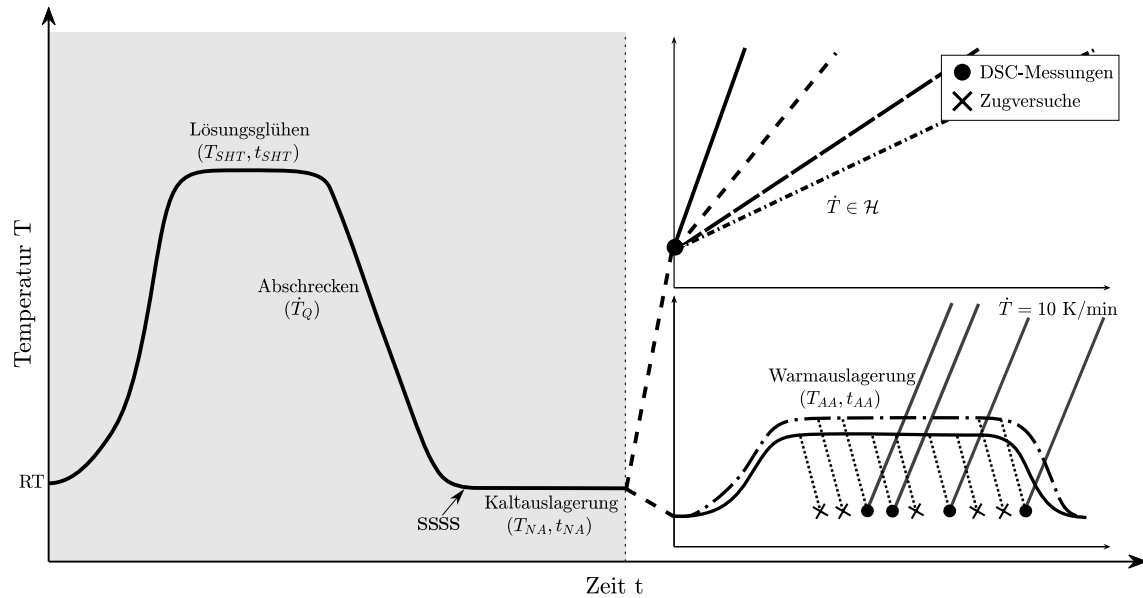


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung der durchgeführten Messungen: Die thermische Vorgeschichte ist grau hinterlegt, anschließend werden DSC-Messungen bei verschiedenen Heizraten  $\dot{T}$  oder erst eine Warmauslagerung mit  $T_{AA}$ ,  $t_{AA}$  und DSC-Messungen bei einer einzigen Heizrate durchgeführt.

Eine typische Wärmebehandlung für eine Aluminiumlegierung wie in Abb. 2.2 sieht wie folgt aus: Lösungsglühen (solution heat treatment, SHT), Abschrecken (Quenching), Kaltauslagerung und Warmauslagerung. Durch das Lösungsglühen bei einer Temperatur  $T_{SHT}$  und Dauer  $t_{SHT}$  werden alle Legierungselemente im Kristall gelöst. Dazu muss das Material auf eine angemessen hohe Temperatur gebracht werden, die allerdings unterhalb der Schmelztemperatur liegen sollte [17]. Dieser Zustand wird durch ein möglichst schnelles Abkühlen von  $T_{SHT}$  bis auf Raumtemperatur ”eingefroren”. Die Abkühlrate  $\dot{T}_Q$  muss dabei die kritische Abkühlrate überschreiten, um die Bildung von Phasen während dem Abkühlen zu verhindern. Dadurch erhält man einen Mischkristall bei Raumtemperatur, der mit Legierungselementen übersättigt ist (SSSS) [17, 23]. Anschließend kann über eine geeignete Zeit-Temperatur-Kurve bei einer Temperatur  $T_{AA}$  über eine Zeit  $t_{AA}$ , das Material warmausgelagert werden (”artificial ageing”).

Infolge von Zeitverzögerungen im Prozessablauf (etwa durch Lagerung des Materials) kann eine unerwünschte Kaltauslagerung (”natural ageing”) auftreten, welche üblicherweise bei Raumtemperatur stattfindet. Diese Kaltauslagerung bei Temperatur  $T_{NA}$  und Dauer  $t_{NA}$  kann die darauffolgende Warmauslagerung negativ beeinflussen bzw. anschließende Messungen beeinträchtigen.

## 2.2. Aluminium EN AW-6082

Die auftretenden Phasen in Aluminiumlegierungen sind abhängig von den vorhandenen Legierungselementen. Die Aluminiumlegierung EN AW-6082 bildet die folgenden: Schon während der Kaltauslagerung bei Raumtemperatur entstehen aus dem Ausgangszustand SSSS MgSi-Cluster, aber auch bereits Guinier–Preston-Zonen (GP-Zonen) [17, 20]. Durch Warmauslagerung bilden sich anschließend  $\beta''$ -,  $\beta'$ - und  $\beta$ -Phasen.

Im Allgemeinen sind die Legierungselemente in unterschiedlichem Ausmaß an den einzelnen Phasen beteiligt, was eine gewisse Unabhängigkeit von Bildung und Auflösung der Phasen bzw. ihrer Bildungspotentiale zur Folge hat. Für das in dieser Arbeit betrachtete Modell, wird die chemische Zusammensetzung der Phasen allerdings vernachlässigt und es kann die allgemein anerkannte, wenn eben auch vereinfachte lineare Phasensequenz angegeben werden [1, 5, 20, 27]:

$$SSSS \rightarrow \text{Cluster} \rightarrow \text{GP-Zonen} \rightarrow \beta'' \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$$

Für die Phasen  $i$  gilt also  $i \in \mathcal{P} = \{\alpha, Cl, GP, \beta'', \beta', \beta\}$ , wobei hier und im Folgenden der Zustand SSSS als  $\alpha$ -Phase bezeichnet wird. Die spezifische chemische Zusammensetzung ist in Tabelle 2.1 dargestellt.

Tabelle 2.1.: Chemische Zusammensetzung der Aluminiumlegierung EN AW-6082 in Massenprozent.

| Legierungselement | Si   | Fe   | Cu   | Mn   | Mg   | Cr   | Zn   | Ti   | Al   |
|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| EN AW-6082        | 0.89 | 0.46 | 0.05 | 0.46 | 0.64 | 0.01 | 0.03 | 0.02 | bal. |

## 2.3. Solvuskurven

Für eine vollständigere Beschreibung einer Kette von Phasenübergängen, kann der temperaturabhängige Gleichgewichtszustand einer Phase mitberücksichtigt werden. Die sich damit ergebenden Solvuskurven können mit der Software MatCalc berechnet werden (siehe Abb. 2.3). Die Bildung einer Phase ist nur unterhalb der jeweiligen Kurve möglich; wird die Kurve überschritten findet der Auflöseprozess der Phase statt. Die mathematische Beschreibung dieser Solvuskurven wird in Kapitel 3.2 besprochen.

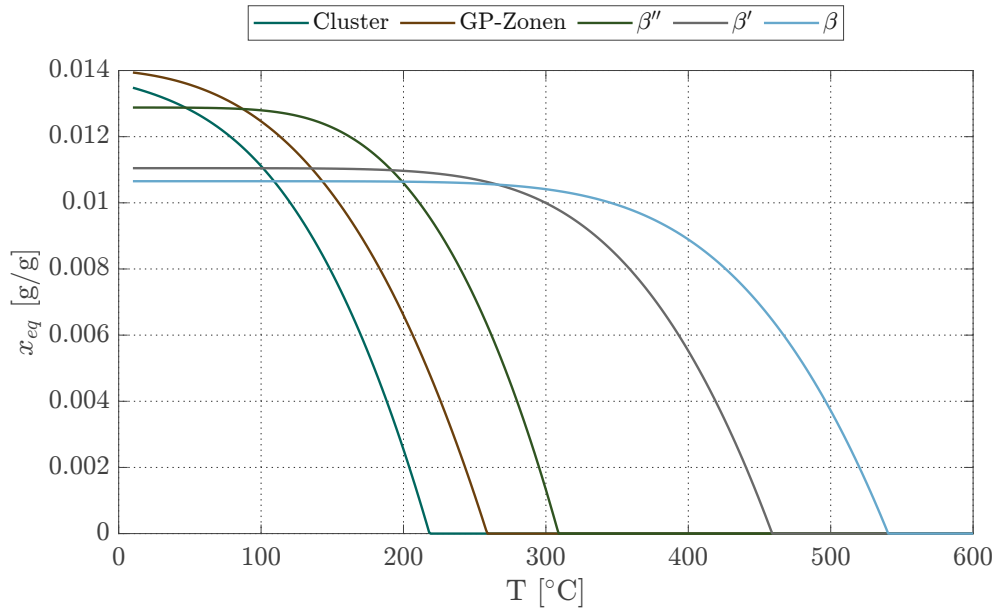


Abbildung 2.3.: Solvuskurven für die betrachteten Phasen wie sie sich in MatCalc ergeben

## 2.4. Differential Scanning Calorimetry

Differential Scanning Calorimetry (DSC) ist eine viel verwendete Messtechnik zur thermischen Analyse von Materialien. DSC misst die Wärmekapazität  $c$  bei einer konstanten Heizrate  $\dot{T}$  in Legierungen und speziell auch Aluminiumlegierungen [6, 19, 31]. "Differential" deshalb, weil ein relatives Verhalten von dem zu untersuchenden Material zu einer Referenz untersucht wird. Phasenentwicklungen sind exo- oder endotherme Reaktionen und haben damit einen Einfluss auf die Wärmekapazität. Diese kann über die allgemein bekannte Formel

$$c = \frac{\dot{Q}}{m\dot{T}}$$

berechnet werden, wobei die Probenmasse  $m$  und die Heizrate  $\dot{T}$  bekannt sein müssen, während der Wärmestrom  $\dot{Q}$  gemessen wird.

Die gesamte Wärmekapazität bei einer Temperatur  $T$  ist gegeben durch die Summe über die Wärmekapazitäten der Phasen  $i$  mit ihrem Phasenanteil  $x_i$ :

$$c(T) = \sum_{i \in \mathcal{P}} x_i c_i(T) \quad .$$

Die Wärmekapazität  $c_i$  einer Phase kann wiederum in zwei Anteile geteilt werden: Einerseits in den sensiblen Anteil  $c_i^s$  und andererseits in den latenten Anteil  $c_i^l$ , der abhängig von den Reaktionen im Material und damit für die Bestimmung der Phasenentwicklung interessant ist:

$$c_i(T) = c_i^s(T) + c_i^l \quad . \quad (2.1)$$

Für die latente Wärme  $c_i^l$  gilt

$$c_i^l = h_{0,i} \frac{dx_i}{dT} = h_{0,i} \frac{dx_i}{dt} \frac{1}{\dot{T}} \quad , \quad (2.2)$$

wobei  $h_{0,i}$  die Bildungsenthalpie ist [28].

Da  $c_i^l$  nicht direkt gemessen werden kann, wird eine Vergleichsmessung benötigt. Hierfür gibt es zwei verschiedene Ansätze: Wärmestrom-DSC und leistungskompensierende DSC. Für die in dieser Arbeit untersuchten Daten wurde erstere verwendet. In diesem Fall werden zwei Tiegel in einer Kammer gleichzeitig erwärmt, wobei der eine die zu bestimmende Probe enthält und der andere leer ist. Die Temperatur im leeren Tiegel steigt konstant an, während die exo- und endothermen Reaktionen in der Probe Abweichungen von diesem konstanten Anstieg zur Folge haben [2]. Um die latente Wärme  $c_i^l$  zu bestimmen, wird eine Referenzmessung von reinem Aluminium benötigt, wo  $c_R^l = 0$  ist und damit die gesamte Wärmekapazität  $c_R$  nur vom sensiblen Anteil  $c_R^s$  abhängig ist. Dieser wird mit dem sensiblen Anteil der Probe gleichgesetzt:

$$c_R^s \sim \sum_{i \in \mathcal{P}} c_i^s \quad . \quad (2.3)$$

So kann in (2.1) auf  $c_i^l$  geschlossen werden (siehe Abb. 2.4).

Zusätzlich können durch eine Basislinienkorrektur mögliche parasitäre Effekte verringert werden, die aufgrund von systematischen Messfehlern auftreten. Dazu wird die Gesamtkurve der latenten Wärme  $c^l$  mithilfe der Bereiche begründet, wo keine Reaktionen stattfinden können, d.h. für etwa  $T > 570^\circ\text{C}$  und  $T < 20^\circ\text{C}$ . In diesen Temperaturintervallen gilt  $c^l = 0$ , die Kurve muss hier also auf der x-Achse liegen. Naturgemäß kann auch diese Korrektur selbst wiederum einen Fehler bzw. Bias einführen [2, 31].

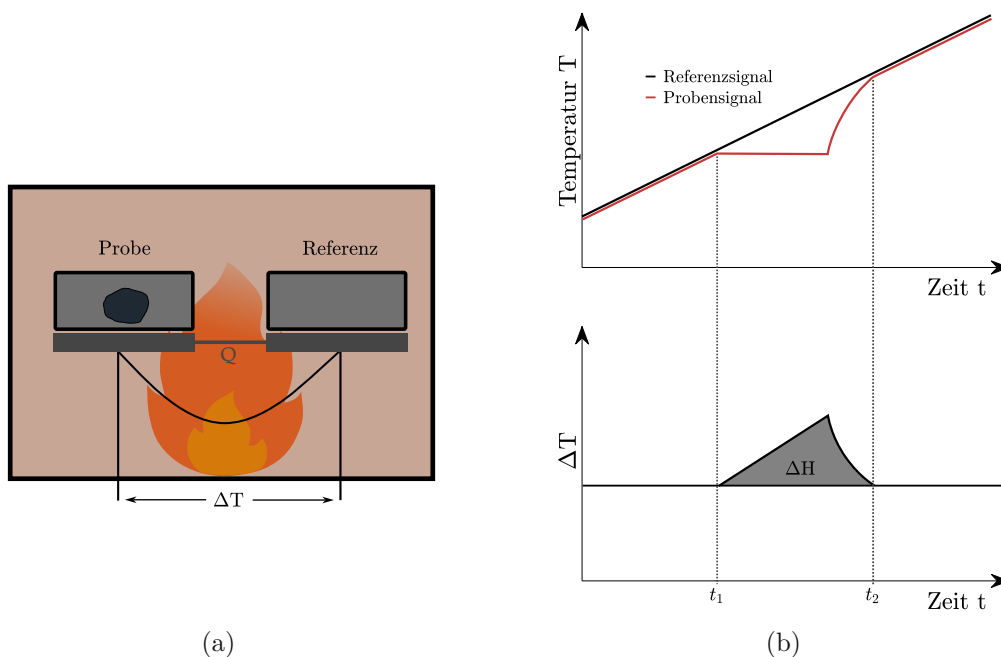


Abbildung 2.4.: (a) Schematische Darstellung einer DSC-Messung mit leerem Referenz-Tiegel und Temperaturdifferenz  $\Delta T$ , (b) gemessene Temperaturen der Probe und der Referenz, aus welchen auf die Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  geschlossen werden kann.

### 2.4.1. Interpretation der Messergebnisse

Im Folgenden werden die Messergebnisse der durchgeführten DSC-Messungen besprochen, wie in Abb. 2.1 dargestellt.

Abb. 2.5 zeigt die DSC-Messung für die hier betrachtete Aluminiumlegierung EN AW-6082 im Ausgangszustand SSSS bei verschiedenen Heizraten  $\dot{T} \in \mathcal{H}$ . Die Reaktionen des Phasenverlaufs, wie in Kapitel 2.2 dargestellt, verursachen positive und negative Peaks in der DSC-Messung. Sofort ist erkennbar, dass höhere Heizraten  $\dot{T}$  die Peaks in Richtung höherer Temperaturen verschieben. Zusätzlich ändert sich auch die Größe einiger Maxima und Minima und teilweise auch ihre Form. Hier sind die Gründe für diese Unterschiede aber nicht sofort ersichtlich und bedürfen einer genaueren Analyse.

Die Zuordnung dieser Peaks zu bestimmten Bildungs- oder Auflösereaktionen gewisser Phasen ist nicht trivial, weil es zu Überlappungen mehrerer dieser Reaktionen kommen kann. Tabelle 2.2 zeigt die Peaks aus Abb. 2.5 und Abb. 2.6 mit ihren zugeordneten Reaktionen [6, 13, 20, 27, 34]. Sowohl bei B als auch bei e scheinen sich in Abb. 2.5 zwei Reaktionen zu überlappen, wie aus der Form der Peaks ableitbar ist: Bei B ist ein erstes Maximum kurz nach 100°C zu erkennen, nach dem  $c^I$  wieder leicht abnimmt, bevor um 200°C wieder ein schwaches Maximum sichtbar ist. Ähnlich ist auch bei e neben dem Maximum um 400°C ein schwacher Peak kurz nach 300°C auffallend, wodurch die Gesamtform einer langgezogenen Schulter zwischen etwa 300-420°C entsteht.

Eine erste Vermutung legt nahe, dass das erste Maximum von B die Auflösung der Cluster und die zweite die Bildung der GP-Zonen darstellt. Für eine klare Auflösung der beiden Teilreaktionen bräuchte es eine DSC-Messung, die durch Warmauslagerung die Bildung und Auflösung der Cluster vorwegnimmt, womit nur die Bildung der GP-Zonen übrig bleiben könnte.

Für die zweite offensichtliche Unklarheit der Messung aus Abb. 2.5 bei e wird meist eine  $\beta'$ -Auflösung angenommen bzw. eine Transformation von  $\beta'$  nach  $\beta$ . Dies wird auch durch die Solvuskurve von  $\beta'$  (siehe Abb. 2.3) unterlegt, die gut mit dem Abfall von e korreliert. Abb. 2.6a bestätigt diese Annahme, weil hier selbst nach einer Warmauslagerung mit  $t_{AA} = 6h$  bei  $T_{AA} = 180^\circ\text{C}$  die Form von e fast unverändert bleibt: Bei einer Warmauslagerung mit dieser Temperatur bleibt die Auflösung von  $\beta'$  unangetastet und findet erst bei der DSC-Messung statt. Die Unklarheit der Linksgewichtung von e kann aber auch mit dieser Messung nicht aufgelöst werden. Einen möglichen Hinweis liefert die Kurve für  $t_{AA} = 48h$  aus Abb. 2.6b: Trotz der sehr langen Wärmebehandlung scheint sich noch ein Anteil der  $\beta'$ -Phase bei D zu bilden. Die sehr schwach ausgeprägte endotherme Wölbung direkt danach könnte noch Teil der schon vorher beginnenden  $\beta''$ -Auflösung von c sein. Damit wäre der erste Anstieg bei e auch in Abb. 2.5 mit der Auflösung der  $\beta''$ -Phase zu interpretieren, die allerdings mit der  $\beta'$ -Bildung von D überlagert und deshalb nicht als eigenständiger Peak sichtbar ist (zur genaueren Untersuchung dieser überlappenden Reaktionen siehe auch [14, 18]).

Aus einer einzelnen DSC-Messung sind also nicht alle ablaufenden Prozesse ableitbar, weil auch nicht immer alle Reaktionen stattfinden, wie etwa in Abb. 2.6a ersichtlich ist. Hier werden durch die Dauer  $t_{AA}$  der Warmauslagerung die Bildung der Cluster und für größeres  $t_{AA}$  auch die der GP-Zonen und  $\beta''$ -Phase vorweggenommen. Dadurch wird bei c ein Auflöseprozess möglich, welcher in Abb. 2.5 nicht stattfindet, weil dort zu diesem Zeitpunkt noch kein Anteil der  $\beta''$ -Phase vorhanden ist, sich dieser also erst bilden muss.

Für die Parameteroptimierung des in dieser Arbeit verwendete Modells sind deshalb DSC-Messungen von warmausgelagerten Proben wichtig, weil damit die Parameter für Auflöseprozesse bestimmt werden können, die bei einer alleinigen Messung im Ausgangszustand SSSS nicht sichtbar sind.

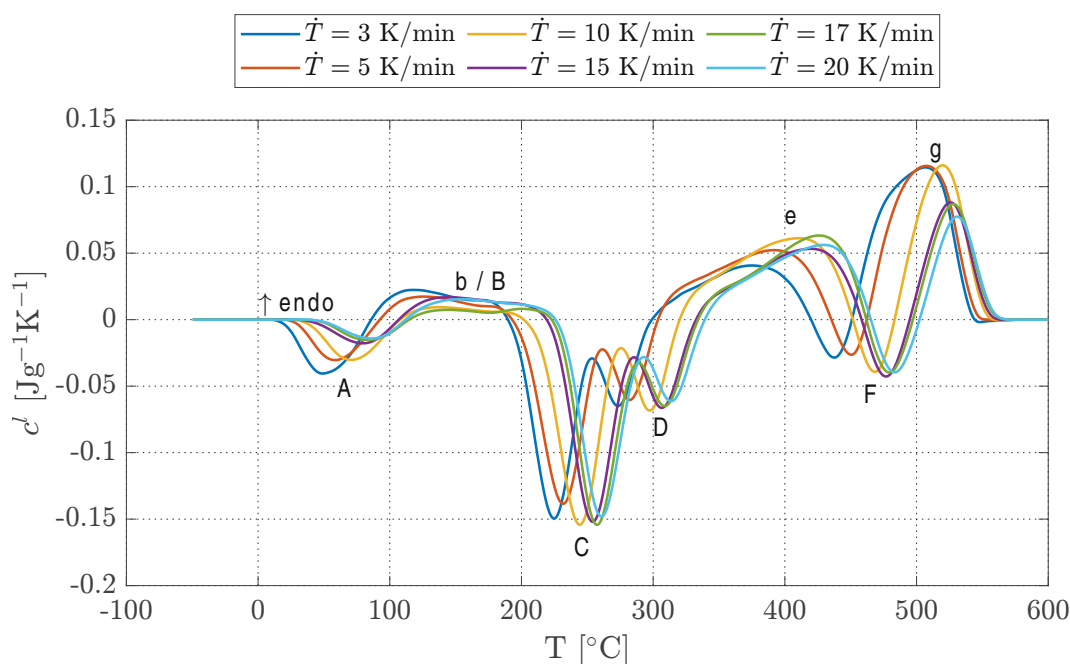
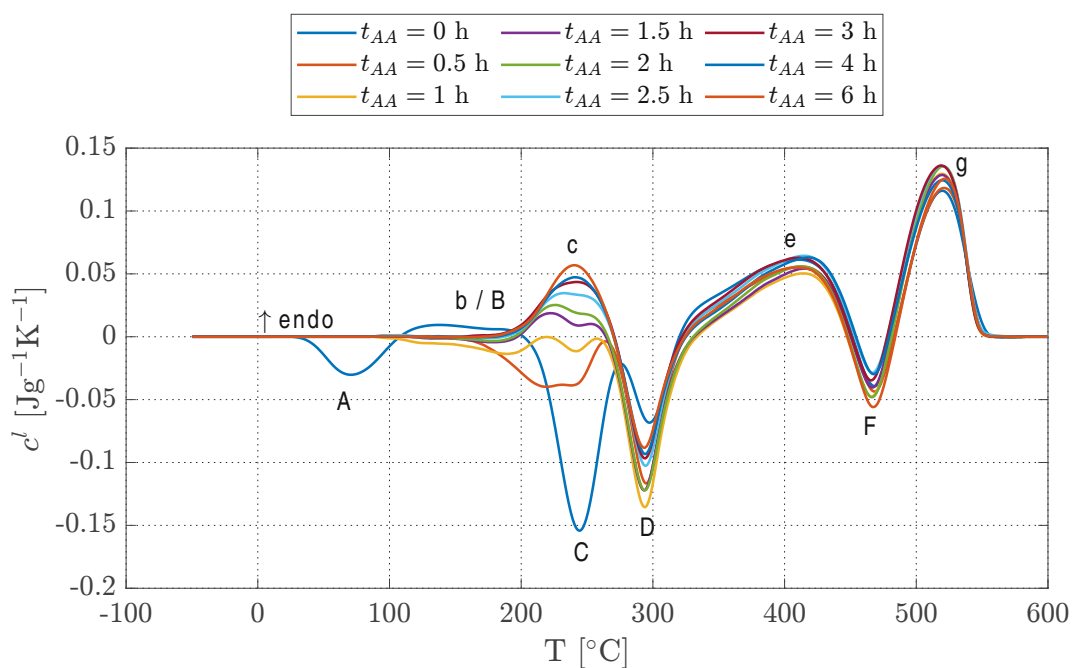


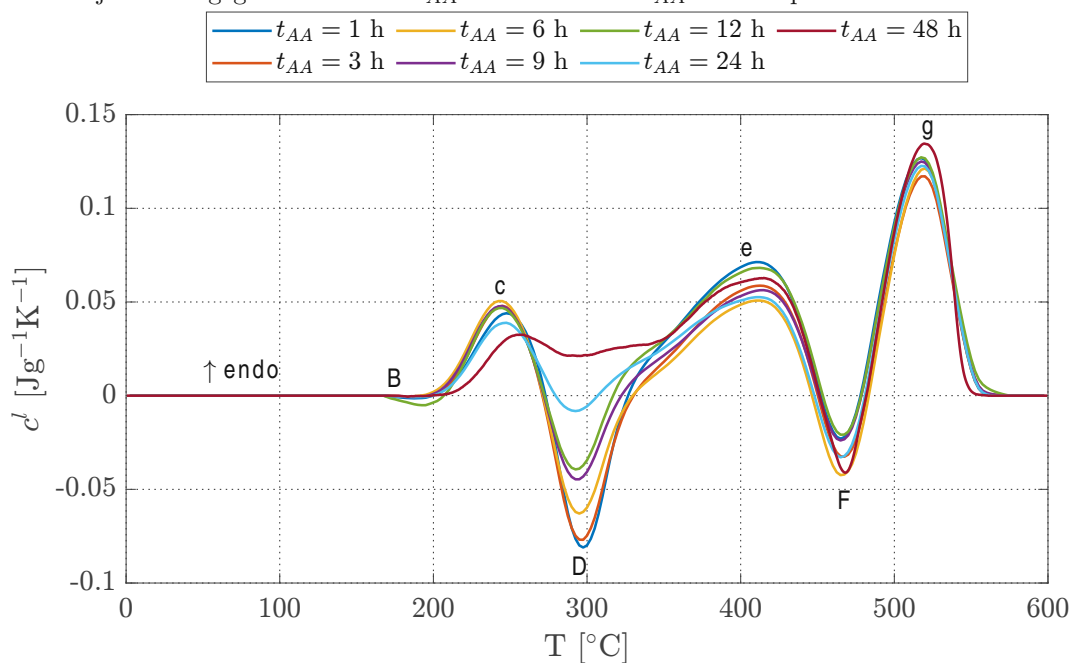
Abbildung 2.5.: DSC-Messung für die angegebenen Heizraten  $\dot{T}$  bei einem SSSS-Ausgangszustand.

Tabelle 2.2.: Auflistung der DSC-Peaks und der zugehörigen Reaktionen nach dem hier verwendeten Phasenmodell wie in Abb. 2.5 und Abb. 2.6. Kleinbuchstaben bezeichnen Auflösereaktionen und Großbuchstaben Bildungs- bzw. Transformationsreaktionen.

| DSC-Peak | Reaktion            | symbolisch                        |
|----------|---------------------|-----------------------------------|
| A        | Bildung Cluster     | $\alpha \rightarrow \text{Cl}$    |
| b        | Auflösung Cluster   | $\text{Cl} \rightarrow \alpha$    |
| B        | Bildung GP-Zonen    | $\text{Cl} \rightarrow \text{GP}$ |
| c        | Auflösung $\beta''$ | $\beta'' \rightarrow \alpha$      |
| C        | Bildung $\beta''$   | $\text{GP} \rightarrow \beta''$   |
| D        | Bildung $\beta'$    | $\beta'' \rightarrow \beta'$      |
| e        | Auflösung $\beta'$  | $\beta' \rightarrow \alpha$       |
| F        | Bildung $\beta$     | $\beta' \rightarrow \beta$        |
| g        | Auflösung $\beta$   | $\beta \rightarrow \alpha$        |



(a) DSC-Messung bei einer Heizrate von  $\dot{T} = 10$  K/min und einer Wärmebehandlung bei  $180^\circ\text{C}$  über die jeweils angegebenen Zeiten  $t_{AA}$ . Die Kurve für  $t_{AA} = 0$  entspricht dem Initialzustand SSSS.



(b) DSC-Messung bei einer Heizrate von  $\dot{T} = 10$  K/min und einer Wärmebehandlung von bei  $190^\circ\text{C}$  über die jeweils angegebenen Zeiten  $t_{AA}$ .

Abbildung 2.6.: DSC-Messungen für verschiedene warmausgelagerte Proben derselben Aluminiumlegierung EN AW-6082

## 2.5. Zugversuche

Für verschiedene Warmauslagerungstemperaturen  $T_{AA} \in \mathcal{T}$  wurden durch Zugversuche entsprechend der ÖNORM-EN-ISO 6892-1 Spannungs-Dehnungs-Kurven gemessen wie in der schematischen Darstellung in Abb. 2.2: Für jede Warmauslagerung wurden mehrere identische Proben verwendet und zu verschiedenen Zeitpunkten  $t_Z \in \mathcal{K}^k$  während der Warmauslagerung aus dem Ofen genommen und vermessen. Für dieses Modell wurden nur die Ergebnisse für die Streckgrenze  $R$  entlang der Zeit  $t_{AA}$  aus den Zugversuchen verwendet. Sie sind in Abb. 2.7 dargestellt. Jeder Punkt wurde dabei vier mal gemessen; der Fehler des Messgerätes ist allerdings so klein, dass er in Abb. 2.7 nicht angegeben ist. Obwohl nur jeweils wenige Punkte gemessen wurden, ist gut erkennbar, dass das Maximum  $R_{max}$  schneller für höhere Warmauslagerungstemperaturen  $T_{AA}$  erreicht wird. Für  $T_{AA} = 140^\circ\text{C}$  wird in den gemessenen 48 Stunden das Maximum von  $R$  gar nicht erreicht. Gleichzeitig sinkt  $R$  für diese höheren Temperaturen anschließend aber auch wieder, d.h. es existiert ein Zeitpunkt  $t_{AA,max}$ , ab dem die Streckgrenze wieder abnimmt.

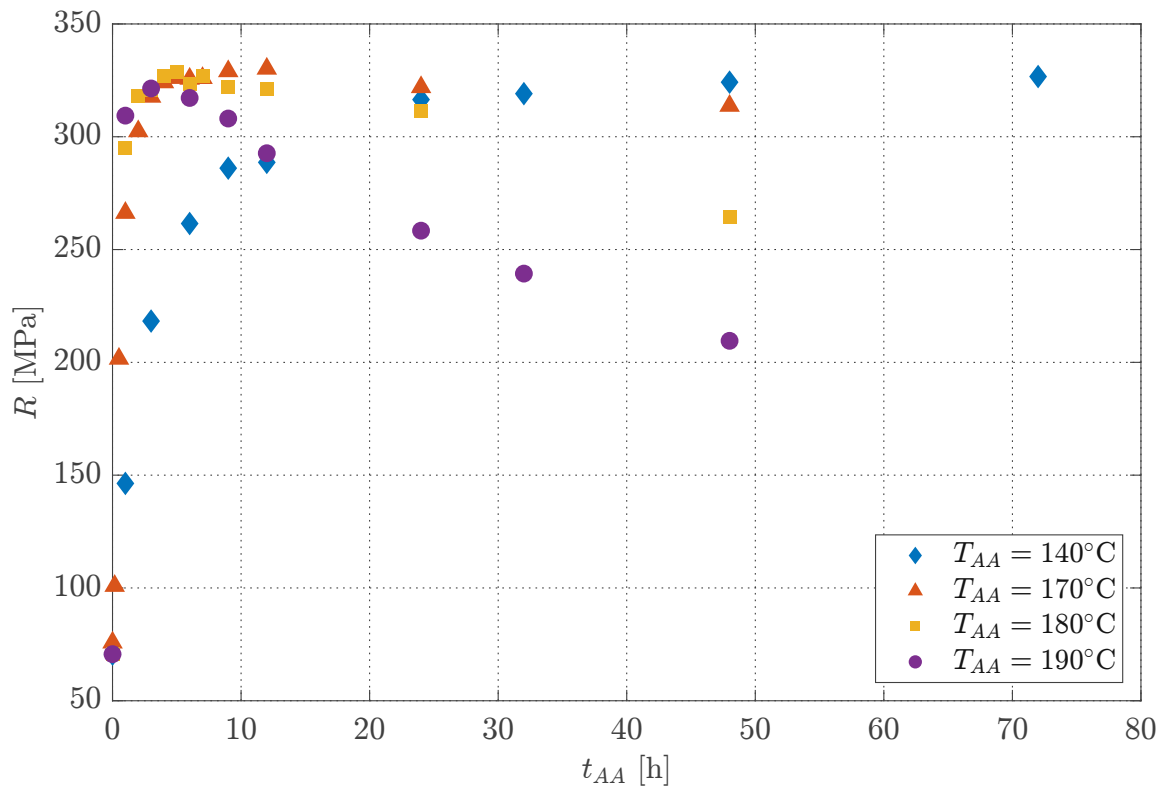


Abbildung 2.7.: Gemessene Streckgrenze  $R$  entlang der Zeit  $t_{AA}$  für die Temperaturen  $T_{AA}$ .

Im Folgenden soll über die Entwicklung des Phasenmodells auch ein Modell für die Streckgrenze entwickelt werden und anhand dieser Datenpunkte validiert werden. Damit sollen für beliebige Parameter einer Warmauslagerung  $T_{AA}, t_{AA}$  die Streckgrenze  $R$  berechnet werden können.

## 3. Phasenmodell

### 3.1. Transformation einer Phase

Für die Beschreibung der zeitlichen Entwicklung der auftretenden Phasen und der angenommenen Phasensequenz werden zwei Phänomene benötigt: Die Transformation einer Phase in die darauffolgende und die Auflösung einer Phase. Beide Phänomene sind sowohl temperaturgebunden als auch abhängig vom Abstand des aktuellen Phasenanteils  $x$  zum Gleichgewichtszustand  $x_{eq}$ , der durch die Solvuskurven gegeben ist. Transformation und Auflösung sind in diesem Modell nie gleichzeitig möglich, d.h. für  $x_{eq} > x$  ist die Transformation einer Phase möglich und für  $x_{eq} < x$  die Auflösung.

Eine viel verwendete Herangehensweise, um temperaturabhängige Reaktionen zu beschreiben, ist ein Separationsansatz. Die Änderung des Phasenanteils  $x$  mit der Zeit  $t$  kann somit in der Form

$$\frac{dx}{dt} = f(x)k_T(T) \quad (3.1)$$

dargestellt werden, wobei der Index "T" die Transformation bezeichnet. Die Funktion  $f(x)$  hängt hier nur vom Phasenanteil  $x$  ab, während  $k_T(T)$  nur abhängig von der Temperatur  $T$  ist.

Für  $k(T)$  kann ein einfacher Arrheniusansatz verwendet werden

$$k_T(T) = k_{0,T}e^{(-\frac{E_T}{RT})} \quad (3.2)$$

mit dem Frequenzfaktor  $k_{0,T}$ , der Aktivierungsenergie  $E$  und der universellen Gaskonstante  $R$ .

Für die Funktion  $f(x)$  gibt es verschiedene mögliche Ansätze, die in ihrer Komplexität variieren. Der hier gewählte Ansatz von Starink [31] bietet genügend Freiheitsgrade, um die Messergebnisse abzubilden, ohne jedoch die Anforderungen an rechnerische Effizienz zu untergraben. Mit dem die Morphologie der Phase beschreibenden Parameter  $n$  und dem nicht-physikalischen Tuning-Faktor  $\eta$  [32] kann man schreiben:

$$f(x) = n(1-x)^{\frac{\eta+1}{\eta}}[\eta((1-x)^{-\frac{1}{\eta}}-1)]^{\frac{n-1}{n}} \quad (3.3)$$

Der Phasenanteil  $x$  ist bei Starink [31] als der relative Anteil im Verhältnis zum gesamten Reaktionspotential gegeben. Eine wesentliche Erweiterung des Modells in dieser Arbeit ist die Verwendung von absoluten Phasenanteilen und dem durch die Solvuskurve (Kapitel 2.3) gegebenen Gleichgewichtszustand.

### 3. Phasenmodell

Die geschlossene Form nach Starink [31] für die Transformation von  $i \rightarrow j$  ( $i \neq j$ ) bzw. der Bildung der Phase  $j$  aus  $i$  lautet für die Phase  $j$ :

$$x_{rel,j} = 1 - [(k_{T,j}t)_j^n / \eta_j + 1]^{-\eta_j} \quad . \quad (3.4)$$

mit dem relativen Phasenanteil

$$x_{rel,j} = \frac{x_{abs,j}}{x_{max,j}} \quad ,$$

wobei  $x_{max,j}$  das Gesamtpotential der Phase  $j$  darstellt, also den Gleichgewichtszustand bei einer Temperatur von 0 Kelvin, d.h. es gilt  $x_{max} = x_{eq}(T = 0)$ .  $x_{abs,j}$  beschreibt den absoluten Anteil der Phase  $j$ .

Mit der Ableitung von (3.4) nach der Zeit  $t$ :

$$\frac{dx_{abs,j}}{dt} \frac{1}{x_{max,j}} = [(k_{T,j}t)_j^n / \eta_j + 1]^{-\eta_j-1} n_j t^{n_j-1} k_{T,j}^n \quad . \quad (3.5)$$

Nach Umformen von (3.4) auf  $t$

$$t = \frac{1}{k_{T,j}} \left( \eta_j \left[ \left( 1 - \frac{x_{abs}}{x_{max}} \right)^{-\frac{1}{\eta_j}} - 1 \right] \right)^{\frac{1}{n_j}} \quad (3.6)$$

und der Darstellung von (3.4) als

$$1 - \frac{x_{abs,j}}{x_{max,j}} = [(k_{T,j}t)_j^n / \eta_j + 1]^{-\eta_j} \quad (3.7)$$

können (3.6) und (3.7) in (3.5) eingesetzt werden:

$$\frac{dx_{abs,j}}{dt} = x_{max,j} \left( 1 - \frac{x_{abs,j}}{x_{max,j}} \right)^{\frac{\eta_j+1}{\eta_j}} \left[ \eta_j \left( \left( 1 - \frac{x_{abs,j}}{x_{max,j}} \right)^{-\frac{1}{\eta_j}} - 1 \right) \right]^{\frac{n_j-1}{n_j}} \cdot n_j k_{T,j} \quad , \quad (3.8)$$

was auch geschrieben werden kann als:

$$\frac{dx_{abs,j}}{dt} = (x_{max,j} - x_{abs,j}) \left( 1 - \frac{x_{abs,j}}{x_{max,j}} \right)^{\frac{1}{\eta_j}} \left[ \eta_j \left( \left( 1 - \frac{x_{abs,j}}{x_{max,j}} \right)^{-\frac{1}{\eta_j}} - 1 \right) \right]^{\frac{n_j-1}{n_j}} \cdot n_j k_{T,j} \quad (3.9)$$

Der Ausdruck

$$1 - \frac{x_{abs,j}}{x_{max,j}}$$

kann mit dem relativen Phasenanteil  $x_{rel,i}$  der Vorgängerphase  $i$  identifiziert werden und ergibt damit

$$\frac{dx_{abs,j}}{dt} = (x_{max,j} - x_{abs,j}) \left( \frac{x_{abs,i}}{x_{max,i}} \right)^{\frac{1}{\eta_j}} \left[ \eta_j \left( \left( \frac{x_{abs,i}}{x_{max,i}} \right)^{-\frac{1}{\eta_j}} - 1 \right) \right]^{\frac{n_j-1}{n_j}} \cdot n_j k_{T,j} \quad (3.10)$$

Für die Bildung der Phase  $j$  ist damit eine Abhängigkeit des Phasenanteils der Vorgängerphase  $x_i$  gegeben.

Die bisherige Darstellung (3.10) ist eine einfache Umformung der Gleichung (3.4) vom relativen auf den absoluten Phasenanteil bei gleichzeitigem Eliminieren der Zeit  $t$ . Sie berücksichtigt den Gleichgewichtszustand nur insofern, als sie den maximal möglichen Anteil einer Phase aus der Solvuskurve für die Temperatur 0 Kelvin bezieht. Um auch die Abhängigkeit der temperaturabhängigen Solvuskurve mitzuberechnen, kann  $x_{max,j}$  im ersten Faktor von (3.10) durch  $x_{eq,j}(T)$  ersetzt werden, wobei  $x_{eq,j}(T)$  der Wert der Solvuskurve bei der Temperatur  $T$  der Phase  $j$  ist [22]. Damit ergibt sich der Term

$$x_{eq,j}(T) - x_{abs,j} \quad (3.11)$$

der eine insgesamt dämpfende Dynamik beschreibt bzw. ein stärkeres Wachstum einer Phase ergibt, je größer der Abstand zum jeweiligen Gleichgewichtszustand ist [22].

Zusätzlich kann eine Heaviside-Funktion der Form

$$H(x_{eq}(T) - x_{abs}) \quad (3.12)$$

eingeführt werden, um zu verhindern, dass sich trotz Überschreiten der Solvuskurve die Bildung einer Phase fortsetzt. Das Produkt aus (3.11) und (3.12) kann zu der Funktion

$$\max(0, x_{eq}(T) - x_{abs}) = \begin{cases} x_{eq}(T) - x_{abs} & \text{für } x_{abs} < x_{eq}(T) \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.13)$$

zusammengefasst werden.

Mit (3.13) ergibt sich insgesamt also

$$\frac{dx_{abs,j}}{dt} = \max(0, x_{eq,j}(T) - x_{abs,j}) \left( \frac{x_{abs,i}}{x_{max,i}} \right)^{\frac{1}{\eta_j}} \left[ \eta_j \left( \left( \frac{x_{abs,i}}{x_{max,i}} \right)^{-\frac{1}{\eta_j}} - 1 \right) \right]^{\frac{n-1}{n}} \cdot nk \quad (3.14)$$

N.B.: Für  $x_{max}$  gilt  $x_{max} = x_{eq}(T)|_{T=0}$ .

Ein Vergleich von (3.14) mit dem Separationsansatz in (3.1) zeigt, dass durch die Erweiterung der Differentialgleichung mit dem Faktor  $\max(0, x_{eq,j}(T) - x_{abs,j})$  eine vollständige Separation der Variablen  $T$  und  $x$  nicht mehr gegeben ist, weil dieser Vorfaktor sowohl von der Temperatur  $T$ , als auch von  $x_{abs,j}$  abhängig ist. Die Funktion  $f_j$  ist im Folgenden gegeben mit

$$f_j(x_{abs,i}) = \left( \frac{x_{abs,i}}{x_{max,i}} \right)^{\frac{1}{\eta}} \left[ \eta \left( \left( \frac{x_{abs,i}}{x_{max,i}} \right)^{-\frac{1}{\eta}} - 1 \right) \right]^{\frac{n-1}{n}} \cdot n \quad (3.15)$$

und der mit  $a_j$  gemischte Vorfaktor mit

$$a_j = \max(0, x_{eq,j}(T) - x_{abs,j}) \quad . \quad (3.16)$$

Die Bildungsrate  $r_j$  der Phase  $j$  aus der Phase  $i$  ergibt sich somit zu:

$$r_j = a_j(x_{abs,j}, T) \cdot f_j(x_{abs,i}) \cdot k_{T,j}(T) \quad . \quad (3.17)$$

### 3.2. Mathematische Beschreibung der Solvuskurve

Die im vorigen Kapitel verwendete Variable  $x_{eq,i}(T)$ , welche den Gleichgewichtszustand bei der Temperatur  $T$  der Phase  $i$  beschreibt, bedarf einer genaueren mathematischen Erklärung.

Dazu wird die Löslichkeit der an der Phasenbildung beteiligten Elemente benötigt. Im Fall der Legierung EN AW-6082 ist v.a. die Löslichkeit von Silizium relevant. Diese ist bekannt und kann abhängig von der Temperatur  $T$  durch

$$c_{Si}(T) = c_0 e^{-\frac{\Delta H_{Si}}{RT}} \quad (3.18)$$

beschrieben werden, mit der Enthalpie der Lösung  $\Delta H_{Si}$ , dem Vorfaktor  $c_0$  und der universellen Gaskonstante  $R$ .

Die Konzentration  $c$  kann mit der molaren Masse  $M$  und der Dichte  $\rho$  in den Massenanteil  $x$  umgerechnet werden:

$$x_{Si} = \frac{c_{Si} M_{Si}}{\rho_{Si}} = x_{0,Si} e^{-\frac{\Delta H_{Si}}{RT}} \quad (3.19)$$

Für den Equilibriumswert  $x_{eq}$  einer Phase gilt damit:

$$x_{eq}(T) = x_{max} - x_{Si}(T) \quad (3.20)$$

$x_{max}$  ist hierbei der Maximalwert den  $x_{eq}$  für  $T = 0$  annimmt. Die Funktion  $x_{eq}(T)$  wird auch als Solvuskurve bezeichnet [31].

Weil ein Gleichgewichtszustand nur für positive  $x_{eq}$  physikalisch sinnvoll ist, kann (3.20) auch als

$$x_{eq}(T) = \max(0, x_{max} - x_{Si}(T)) = \begin{cases} x_{max} - x_{Si}(T) & \text{für } x_{max} > x_{Si}(T) \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.21)$$

formuliert werden. Die Parameter  $x_{0,Si}$  und  $\Delta H_{Si}$  können bestimmt werden, indem (3.21) auf die mit der Software MatCalc berechneten Kurven (siehe Abb. 2.3) gefittet wird. Die dadurch errechneten Parameter  $x_{0,Si}$  und  $\Delta H_{Si}$  sind in Tab. 3.1 enthalten.

Tabelle 3.1.: Parameter für die Solvuskurven der Phasen von EN AW-6082 wie sie in Abb. 2.3 dargestellt sind.

| Parameter            | Cluster | GP-Zonen | $\beta''$ | $\beta'$ | $\beta$ |
|----------------------|---------|----------|-----------|----------|---------|
| $x_{0,Si}$ [g/g]     | 3.40    | 2.65     | 25.35     | 45.18    | 60.05   |
| $\Delta H_{Si}$ [kJ] | 22,57   | 23,19    | 36,60     | 50,51    | 58,33   |

### 3.3. Auflösung einer Phase

Das Auflösen (Engl.: dissolution, Index "D") kann als Transformation der betrachteten Phase in das Grundpotential  $\alpha$  gesehen werden und funktioniert damit großteils analog zur Bildung einer Phase.

Um die Auflösung so einfach wie möglich zu modellieren und Freiheitsgrade zu vermeiden, wurde für hier ein wesentlich einfacherer Ansatz gewählt, als jener zur Beschreibung der Bildung einer Phase (siehe Kapitel 3.1). Auch in diesem Fall wird wieder eine Schaltfunktion benötigt, die aber ergänzend zu (3.13) bei Überschreitung der Solvuskurve aktiv wird:

$$\max(0, x_{abs} - x_{eq}(T)) = \begin{cases} x_{abs} - x_{eq}(T) & \text{für } x_{abs} > x_{eq}(T) \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} . \quad (3.22)$$

Zusätzlich wird für die thermische Aktivierung der Arrheniusterm

$$k_D(T) = k_{0,D} e^{(-\frac{E_D}{RT})} \quad (3.23)$$

benötigt.

Grundsätzlich würde bereits (3.22) mit (3.23) genügen, um eine Auflösung zu beschreiben. Um die Dynamik etwas zu dämpfen und damit die Daten besser abbilden zu können, wird die Auflöserate  $d_i$  für die Phase  $i$  wie folgt angesetzt:

$$d_i = \frac{dx_i}{dt} = \max(0, x_{abs,i} - x_{eq,i}(T)) \cdot x_{abs,i} \cdot k_{D,i} . \quad (3.24)$$

Zu beachten ist in diesem Fall, dass die  $d_i$  im Gegensatz zu  $r_j$  in (3.17) nur von der betrachteten Phase  $i$ , nicht aber von einer Vorgänger- oder Nachfolgephase abhängt.

### 3.4. Gesamtmodell

Mit (3.17) und (3.24) kann ein Gesamtmodell für die Phasenentwicklung, für die in Kapitel 2.2 beschriebenen Phasen postuliert werden. Dafür gelten einige Voraussetzungen:

- Die Bildung der Phasen ist eine lineare Verkettung von Transformationen aufeinanderfolgender Phasen.
- Die Phasensequenz beginnt und endet im Grundpotential  $\alpha = \alpha_0 + \hat{\alpha}$ , d.h. die erste Phase bildet sich aus  $\alpha_0$  und die letzte löst sich wiederum nach  $\hat{\alpha}$  auf<sup>1</sup>.
- Jede Auflösung einer Phase  $i$  bedeutet eine Verschiebung ihres Phasenpotentials in das nicht-reaktive Potential  $\hat{\alpha}$ .

Für die betrachtete Aluminiumlegierung EN AW-6082 ist die Bildung durch die bereits erwähnte Sequenz

$$SSSS \rightarrow \text{Cluster} \rightarrow \text{GP-Zonen} \rightarrow \beta'' \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$$

gegeben, während für die Auflösung jede Phase (außer dem Grundpotential  $\alpha_0$  selbst) nach  $\hat{\alpha}$  reagiert. Die Menge  $\mathcal{P}$  ist hiermit

$$\mathcal{P} = \{\alpha_0, Cl, GP, \beta'', \beta', \beta, \hat{\alpha}\}$$

Der absolute Phasenanteil einer Phase  $i$  sei gegeben durch  $x_i$  mit  $i \in \mathcal{P}$ . Die Anzahl der Phasen ist gegeben mit  $N_x = |\mathcal{P}|$ . Der Phasenanteil  $\mathbf{x}$  kann angeschrieben werden als:

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} x_{\alpha_0} \\ x_{Cl} \\ x_{GP} \\ x_{\beta''} \\ x_{\beta'} \\ x_{\beta} \\ x_{\hat{\alpha}} \end{pmatrix} .$$

Aufgrund der Massenerhaltung gilt:

$$\sum_{i \in \mathcal{P}} x_i = x_{max} \quad . \quad (3.25)$$

Für die Bildungsrate  $r_j$  und die Auflösungsrate  $d_j$  der Phase  $j$  gilt:  $\mathbf{r} \in \mathbb{R}^{N_r}$  und  $\mathbf{d} \in \mathbb{R}^{N_d}$  mit der Anzahl der Transformationen  $N_r$  und Anzahl der Auflösungen  $N_d$ .  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{d}$  sind gegeben als:

<sup>1</sup>Prinzipiell könnte auch eine einzige  $\alpha$ -Phase verwendet werden. Im vorliegenden Modell entstehen dadurch allerdings Probleme durch zirkuläres Auflösen-Bilden zwischen Cluster und der  $\alpha$ -Phase: Jede Auflösung der Cluster erhöht wiederum ihr eigenes Bildungspotenzial. Durch Aufspaltung von  $\alpha$  in zwei Anteile wird das auf einfache Weise verhindert.

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} r_{\alpha 0 \rightarrow Cl} \\ r_{Cl \rightarrow GP} \\ r_{GP \rightarrow \beta''} \\ r_{\beta'' \rightarrow \beta'} \\ r_{\beta' \rightarrow \beta} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{d} = \begin{pmatrix} d_{Cl} \\ d_{GP} \\ d_{\beta''} \\ d_{\beta'} \\ d_{\beta} \end{pmatrix}.$$

Der Parametersatz  $\mathbf{u}$  für jede Phase  $i$  ergibt sich einerseits aus allen Parametern der Bildungs- (siehe (3.17)) und Auflöseraten (siehe (3.24)), den Parametern der Solvuskurven<sup>2</sup>  $x_{0,Si,i}$  und  $\Delta H_i$  und zusätzlich den Enthalpien  $h_{0,i}$ . Alle Parameter der Phase  $i$  können damit in  $\mathbf{u}_i$  zusammengefasst werden:

$$\mathbf{u}_i = \begin{pmatrix} n_i \\ \eta_i \\ E_{T,i} \\ k_{0,T,i} \\ h_{0,i} \\ x_{0,Si,i} \\ \Delta H_i \\ E_{D,i} \\ k_{0,D,i} \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad \mathbf{u} = \begin{pmatrix} \mathbf{u}_{Cl} \\ \mathbf{u}_{GP} \\ \mathbf{u}_{\beta''} \\ \mathbf{u}_{\beta'} \\ \mathbf{u}_{\beta} \end{pmatrix}.$$

Damit kann für die zeitliche Änderung des Phasenanteils  $\mathbf{x}$ , die eine Funktion von  $\mathbf{x}$ , der Temperatur  $T$  und des Parametersatzes  $\mathbf{u}$  ist, in Matrix-Vektor-Notation geschrieben werden

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{F}(\mathbf{x}, T, \mathbf{u}) = \mathbf{M}_r \cdot \mathbf{r} + \mathbf{M}_d \cdot \mathbf{d}, \quad (3.26)$$

wobei  $\mathbf{M}_r$  und  $\mathbf{M}_d$  Projektionsmatrizen sind, mit  $\mathbf{M}_r \in \mathbb{R}^{N_x \times N_r}$  und  $\mathbf{M}_d \in \mathbb{R}^{N_x \times N_d}$  und  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{d}$  die Bildungs- bzw. Auflöseraten aus (3.17) und (3.24).

Die Matrizen  $\mathbf{M}_r$  und  $\mathbf{M}_d$  sind damit für dieses Modell gegeben mit:

$$\mathbf{M}_r = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{M}_d = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.27)$$

Aufgrund der Massenerhaltung (3.25) gilt für die Matrixelemente  $m_{ij}$  die Bedingung:

$$\sum_j m_{ij} = 0.$$

<sup>2</sup>Auch die Solvuskurven werden innerhalb sehr enger Grenzen mitoptimiert, um mehr Spielraum für den Umschaltelunkt zwischen Bildung und Auflösung zu haben.

### 3.5. Lösen des Differentialgleichungssystems

Für die Lösung des wie in (3.26) angegebenen Differentialgleichungssystems können verschiedene numerische Lösungsverfahren verwendet werden. In diesem Fall wurde sowohl das explizite als auch das implizite Eulerverfahren benützt. Der Grund wird im Folgenden gezeigt. Allgemein bedarf das implizite Eulerverfahren zwar eines höheren Rechenaufwands als das explizite, dafür ist es aber numerisch stabiler.

Gelöst werden soll das Differentialgleichungssystem in (3.26) mit dem Anfangswert  $\mathbf{x}(0) = \mathbf{x}^0$ . Gegeben sei eine zeitliche Diskretisierung mit den Zeitpunkten  $t^n, n \in \mathbb{N}_0$  und dem jeweiligen Zeitschritt  $\Delta t^n = t^{n+1} - t^n$ . Für das explizite Eulerverfahren ergibt sich für (3.26):

$$\frac{\mathbf{x}^{n+1} - \mathbf{x}^n}{\Delta t^n} = \mathbf{F}(\mathbf{x}^n, T^n, \mathbf{u}) \quad . \quad (3.28)$$

Für das implizite Euler-Verfahren gilt für (3.26):

$$\frac{\mathbf{x}^{n+1} - \mathbf{x}^n}{\Delta t^n} = \mathbf{F}(\mathbf{x}^{n+1}, T^{n+1}, \mathbf{u}) \quad . \quad (3.29)$$

Eine einfache Umformung führt zu:

$$0 = \mathbf{x}^{n+1} - \mathbf{x}^n + \Delta t^n \mathbf{F}(\mathbf{x}^{n+1}, T^{n+1}, \mathbf{u}) := \mathbf{G}(\mathbf{x}^{n+1}, \mathbf{x}^n, T^{n+1}, \mathbf{u}) \quad (3.30)$$

Die Lösung  $\mathbf{x}^{n+1}$  kann hier nicht direkt berechnet werden, weil sie auch in  $\mathbf{F}$  vorkommt. Mithilfe der Linearisierung von  $\mathbf{F}(\mathbf{x}^{n+1}, T^{n+1}, \mathbf{u}^{n+1})$  erhält man das iterative Newton-Raphson-Verfahren mit der Iterationsvorschrift

$$\tilde{\mathbf{x}}^{p+1} \approx (\mathbf{I} - \Delta t^n \tilde{\mathbf{J}}^p)^{-1} (\mathbf{x}^n + \Delta t^n (\tilde{\mathbf{F}}^p - \tilde{\mathbf{J}}^p \tilde{\mathbf{x}}^p)) \quad , \quad (3.31)$$

welche die approximierte Lösung  $\tilde{\mathbf{x}}^{p+1}$  angibt, mit dem Iterationsindex  $p$ , der Linearisierung  $\tilde{\mathbf{F}}^p = \mathbf{F}(\tilde{\mathbf{x}}^p, T^{p+1}, \mathbf{u}^{p+1})$ , der Einheitsmatrix  $\mathbf{I}$  und der Jakobi-Matrix  $\tilde{\mathbf{J}}$ , welche gegeben ist durch:

$$\tilde{\mathbf{J}}^p = \left. \frac{d\mathbf{F}}{d\mathbf{x}} \right|_{\mathbf{x}=\tilde{\mathbf{x}}^p, \mathbf{u}=\mathbf{u}^{p+1}} \quad . \quad (3.32)$$

Für die Iteration gilt das Abbruchkriterium

$$\|\tilde{\mathbf{x}}^{p+1} - \tilde{\mathbf{x}}^p\| < \epsilon \quad (3.33)$$

mit der euklidischen Norm  $\|\cdot\|$  und der zu wählenden Beschränkung  $\epsilon$ .

Zum Zeitpunkt  $t^{n+1}$  erhält man damit die Lösung:

$$\mathbf{x}^{n+1} = \tilde{\mathbf{x}}^{p+1} \quad . \quad (3.34)$$

Für jede Lösung  $x_i^{n+1}$  einer Phase  $i$  gilt zusätzlich die Bedingung:

$$0 \leq x_i^{n+1} < x_{max,i} \quad . \quad (3.35)$$

Die Verletzung der oberen Schranke stellt im Normalfall kein Problem dar, weil durch die Beschränkung der Solvuskurven keine Phase nahe an ihrem Maximalwert gebildet werden kann. Die untere Schranke kann jedoch durch Auflösungs- und Transformationsprozesse nahe 0 und numerischen Ungenauigkeiten unterschritten werden, wodurch  $\mathbf{F}(\mathbf{x}^{n+1}, T^{n+1}, \mathbf{u}^{n+1})$  keine reelle Lösung mehr ergibt (siehe (3.15)). Durch die Linearisierung in (3.31) kann  $\tilde{\mathbf{x}}^{p+1}$  bereits für ein  $p$  während der Iteration negativ werden, auch wenn die Lösung nach Durchführung der Iteration, wie oben angeführt, positiv wäre.

Für  $\tilde{\mathbf{x}}^{p+1}$  kann der kleinste Zeitschritt  $\Delta t^q = t^{q+1} - t^q$  mit dem Iterationsindex  $q$  berechnet werden, ab dem für eine Phase  $i$   $\tilde{x}_i^{p+1} < 0$  gilt, indem in (3.28)  $x_i^{n+1} = x_i^{q+1} = 0$  gesetzt wird:

$$\Delta t^q = -\frac{x_i^q}{F(x_i^q, T^q, u_i^n)} \quad . \quad (3.36)$$

Hier ist  $T^q$  die Temperatur zum Zeitpunkt  $t^q$ . Für den neuen Zeitschritt  $\Delta t^q$  kann ein neues  $\mathbf{x}^{q+1}$  mit dem expliziten Eulerverfahren (3.28) berechnet werden, solange

$$\sum_q \Delta t^q < \Delta t^n \quad (3.37)$$

gilt, oder solange  $q \leq q_{max}$ , mit der maximalen Anzahl an Iterationsschritten  $q_{max}$ . Als Startwert für die Iteration über  $q$  gilt:

$$\mathbf{x}^q = \mathbf{x}^n, \quad T^q = T^n \quad . \quad (3.38)$$

Falls nach Abbruch der Iteration noch  $x_i^q < 0$  für eine Phase  $i$  gilt, wird mit  $x_i^q + \Delta x = 0$  der Phasenanteil Null gesetzt und die Differenz  $\Delta x$  von den entsprechenden Phasen nach den Matrizen in (3.27) abgezogen, um die Massenerhaltung in (3.25) zu gewährleisten.

### 3.6. Parameteridentifikation

Für die Parameteridentifikation können die in Kapitel 2.4 besprochenen DSC-Messungen herangezogen werden. Dazu muss die latente Wärme jeder Phase  $i$  berechnet werden. Diese ist gegeben als [28]

$$c_i^l = F_i(x_i, T, \mathbf{u}_i) h_{0,i} \frac{1}{\dot{T}} \quad (3.39)$$

mit  $F_i$  wie in (3.26) und  $h_{0,i}$  als der Enthalpie der Phase  $i$  und  $\dot{T}$  als Änderung der Temperatur mit der Zeit. Die gesamte latente Wärme

$$c^l = \sum_{i \in \mathcal{P}} c_i^l$$

kann anschließend für die Parameteroptimierung verwendet werden.

Eine Vereinfachung des Optimierungsproblems kann durch Vermeiden von redundanten Parametern in (3.26) erreicht werden. Für das gegebene Modell kann ein neuer Parameter  $s$  definiert werden

$$s = n \cdot \eta^{\frac{n-1}{n}} \cdot k_{0,T} \quad ,$$

der den Vorfaktor des Arrheniusterns  $k_{0,T}$  (3.2) und Teile der Funktion  $f$  (3.15) zusammenfasst. Durch Bestimmung von  $n$  und  $\eta$  kann  $k_{0,T}$  wieder berechnet werden. Zusätzlich wird  $s$  logarithmiert in der Form

$$s = e^{(\ln(s+1))} - 1$$

und  $s' = \ln(s+1)$  optimiert<sup>3</sup>.  $s'$  ist von wesentlich geringerer Größenordnung und nicht so sensitiv auf Veränderung wie  $s$  und damit für den Optimierungsalgorithmus einfacher handhabbar. Damit erhält man einen neuen Parametersatz  $\mathbf{u}'$ :

$$\mathbf{u}'_i = \begin{pmatrix} n_i \\ \eta_i \\ E_{T,i} \\ s'_i \\ h_{0,i} \\ x_{0,Si,i} \\ \Delta H_i \\ E_{D,i} \\ k_{0,D,i} \end{pmatrix} .$$

Der Parametersatz  $\mathbf{u}$  ist beschränkt und wird für den Optimierungsalgorithmus im Intervall  $[0, 1]$  normiert:

<sup>3</sup>Die Addition von 1 verhindert, dass  $\ln(s+1)$  für  $s = 0$  gegen  $-\infty$  geht, was für ein numerisch System potenziell problematisch ist, auch wenn natürlich der Grenzwert der Exponentialfunktion für  $-\infty$  auch gegen 0 geht.

$$\mathbf{u}'_{\min} \leq \mathbf{u}' \leq \mathbf{u}'_{\max}$$

$$\tilde{\mathbf{u}}' = \frac{\mathbf{u}' - \mathbf{u}'_{\min}}{\mathbf{u}'_{\max} - \mathbf{u}'_{\min}} \quad .$$

Weil einige der Parameter in  $\mathbf{u}'$  sehr unterschiedlich große Intervalle bzw. Größenordnungen überstreichen, kann der Algorithmus durch die Normierung einfacher passende Werte für  $\tilde{\mathbf{u}}'$  finden.

Um den Einfluss der Unstetigkeiten zu minimieren, die durch das Umschalten an den Solvuskurven zwischen Bildung und Auflösung entstehen, wurden die simulierte latente Wärmekapazität  $c^l$  mit einem Savitzky–Golay-Filter geglättet. Dieser ist ein FIR-Filter (finite impulse response), der üblicherweise zum Schätzen und Glätten von Ableitungen verwendet wird. Dazu wird in einem gegebenen Intervall  $I$  eine polynomiale Regression der Ordnung  $p$  durchgeführt. Es wurde  $p = 1$  und  $I$  von der Größenordnung  $0,025 \cdot \Delta T$  gewählt.

Damit kann jetzt ein Optimierungsproblem formuliert werden. Die Kostenfunktion  $J$  wird mithilfe der Parameter  $\tilde{\mathbf{u}}'$  im Temperaturbereich  $T \in [T_1, T_2]$  minimiert

$$\min_{\tilde{\mathbf{u}}'} J_k = \sum_k \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} (c_k^l(\tilde{\mathbf{u}}') - \hat{c}_k^l)^2 dT$$

$$c_k^l = \mathbf{F}(\mathbf{x}_k, T_k, \tilde{\mathbf{u}}') h_0 \frac{1}{\dot{T}_k}$$

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{F}_k(\mathbf{x}_k, T_k, \tilde{\mathbf{u}}') \quad \text{mit} \quad t \in [t_1, t_2] \quad (3.40)$$

$$\mathbf{x}_k(t_1) = \mathbf{x}_{0,k}$$

$$T_k = T_1 + \dot{T}_k \cdot t$$

$$\tilde{\mathbf{u}}' \in [0, 1] \quad ,$$

wobei  $\hat{c}$  die mit DSC gemessene Wärmekapazität ist, während  $c(\mathbf{u}')$  die mit den Parametern  $\mathbf{u}'$  berechnete ist. Der Index  $k$  beschreibt verschiedene DSC-Messungen mit unterschiedlichen Heizraten und bekannten thermischen Vorgeschichten aufgrund von Warmauslagerungen (siehe Kapitel 2).

Für die Optimierung sind auch die Initialparameter entscheidend. Eine viel verwendete Methode, um die thermokinetischen Parameter  $k_0$  und  $E$  zu bestimmen, ist die Kissinger-Methode [11, 30, 33] (siehe B). Damit können die Initialparameter für  $k_0$  und  $E$  sowohl der Auflöse- als auch Transformationsreaktionen bestimmt werden (siehe Tabelle 3.2).

Zur Anwendung der Kissingermethode werden DSC-Messungen mit unterschiedlichen Heizraten  $\dot{T}$  benötigt, aus welchen man die Extremwerte bestimmen kann. Zur Bestimmung der Extrema wurde die in MATLAB enthaltene Funktion *findpeaks* verwendet. Die Berechnung der Initialwerte für die Auflösereaktionen sowohl der Cluster als auch GP-Zonen ist aufgrund der Beschaffenheit der DSC-Kurven und ihrer Uneindeutigkeit hinsichtlich der

Tabelle 3.2.: Durch die Kissingermethode berechnete Initialwerte für  $E$  und  $k_0$ , mit  $n = 1$  und  $\eta$  groß gewählt (in diesem Fall  $\eta = 50$ , um  $\eta$  als Initialparameter für die Optimierung noch in realistischem Rahmen zu behalten). Zur Berechnung wurden zwei verschiedene Datensätze verwendet, um eventuelle Uneindeutigkeiten bei der Bestimmung der Peaks zu kompensieren (siehe B.): Die Werte wurden mit Abb. B.1 berechnet, ausgenommen derer für Auflösung  $\beta'' \rightarrow \alpha$ , welche über Abb. B.2 bestimmt wurden.

| Reaktion                          | $n$ | $\eta$ | $\ln(k_0)$ | $E[\text{kJ}]$ |
|-----------------------------------|-----|--------|------------|----------------|
| $\alpha \rightarrow \text{Cl}$    | 1   | 50     | 10,50      | 44,11          |
| $\text{Cl} \rightarrow \text{GP}$ | 1   | 50     | 15,34      | 69,00          |
| $\text{GP} \rightarrow \beta''$   | 1   | 50     | 19,72      | 106,00         |
| $\beta'' \rightarrow \alpha$      | 1   | 50     | 23,19      | 119,37         |
| $\beta'' \rightarrow \beta'$      | 1   | 50     | 19,39      | 115,51         |
| $\beta' \rightarrow \alpha$       | 1   | 50     | 16,17      | 121,55         |
| $\beta' \rightarrow \beta$        | 1   | 50     | 22,72      | 171,03         |
| $\beta \rightarrow \alpha$        | 1   | 50     | 39,67      | 292,16         |

Extrema schwierig und wird daher vorerst ausgelassen (siehe auch Kapitel 2.4).

Das Optimierungsproblem (3.40) wurde mittels der in MATLAB enthaltenen Funktion *fmincon* gelöst. Diese ist ein Lösungsalgorithmus für nicht-lineare, multivariable Funktionen. Er findet das Minimum einer Funktion  $f(\mathbf{x})$  innerhalb der unteren und oberen Schranke  $\mathbf{a} \leq \mathbf{x} \leq \mathbf{b}$  mit den Initialwerten  $\mathbf{x}_0$ . Für das in (3.40) definierte Problem also  $f(\mathbf{x}) = J(\mathbf{u})$ .

Für die Optimierung wurden die bereits in Kapitel 2.4.1 beschriebenen Datensätze verwendet (DSC-Messungen der Initialzustände mit  $\dot{T} \in \mathcal{H}^O$  und der Warmauslagerungen mit  $T_{AA} \in \mathcal{T}^{DSC}$ ) und die Gesamtkosten für alle Kurven berechnet. Um bestmögliche Ergebnisse zu erhalten, wurden auch die Gewichtung der Datensätze verändert oder das zu optimierende Temperaturintervall eingeschränkt, um gewisse Transformations- oder Auflösungsprozesse ein- bzw. auszuschließen.

## 3.6.1. Ergebnisse

Die optimierten Modellparameter sind in Tab. 3.3 dargestellt.

Tabelle 3.3.: Ergebnisse der Optimierung für den Parametersatz  $\mathbf{u}$  angegeben für die korrespondierenden Phasen.

| Phase     | $n$  | $\eta$ | $E[\text{kJ}]$ | $s$   | $h_0[\text{J}]$ | $x_{0,Si}[\text{g/g}]$ | $\Delta H_{Si}[\text{kJ}]$ | $E_D[\text{kJ}]$ | $\ln k_{0,D}$ |
|-----------|------|--------|----------------|-------|-----------------|------------------------|----------------------------|------------------|---------------|
| Cluster   | 0,98 | 12,25  | 45,57          | 10,54 | -148,88         | 2,97                   | 22,14                      | 8,07             | 12,29         |
| GP-Zonen  | 0,97 | 50,00  | 74,14          | 16,28 | -0.0001         | 3,25                   | 23,01                      | 130,00           | 9,21          |
| $\beta''$ | 0,88 | 78,44  | 107,24         | 19,67 | -684,72         | 21,84                  | 37,45                      | 80,63            | 19,69         |
| $\beta'$  | 0,88 | 114,95 | 121,56         | 19,78 | -1072,41        | 46,29                  | 49,59                      | 39,95            | 7,15          |
| $\beta$   | 0,94 | 61,22  | 173,66         | 22,90 | -1354,46        | 57,80                  | 57,15                      | 228,19           | 36,65         |

Aus dem Hilfsparameter  $s$  kann  $k_{0,T}$  wie in Kapitel 3.6 nach  $s = n \cdot \eta^{\frac{n-1}{n}} \cdot k_{0,T}$  berechnet werden (siehe Tab. 3.4).

Tabelle 3.4.: Berechnung von  $k_{0,T}$  bzw.  $\ln k_{0,T}$  aus dem Hilfsparameter  $s$ .

| Phase         | Cluster | GP-Zonen | $\beta''$ | $\beta'$ | $\beta$ |
|---------------|---------|----------|-----------|----------|---------|
| $s$           | 10,54   | 16,28    | 19,67     | 19,78    | 22,90   |
| $\ln k_{0,T}$ | 11,31   | 18,77    | 39,53     | 42,10    | 32,05   |

Die mit diesen Parametern berechneten Wärmekapazitäten  $c_k^l(\mathbf{u})$  sind in den Abbildungen Abb. 3.1, Abb. 3.2 und Abb. 3.3 dargestellt. Mit dem vorliegenden Modell können alle Phänomene im Prinzip simuliert werden, d.h. jede endo- und exotherme Reaktion der Messung kann auch in der Simulation identifiziert werden, auch wenn die Größe der Peaks unterschiedlich gut mit der Messung übereinstimmt.

Auffallend gut stimmt die Simulation bei Bildung der Cluster und GP-Zonen überein (in Abb. 3.1 bis etwa 120°C). Aber bereits das zweite Maximum von B bei ungefähr 200°C (siehe auch Kapitel 2.4.1) bereitet der Simulation Probleme: Auch in der Simulation sind zwei Maxima bei B erkennbar, welche durch die Bildung und Auflösung der GP-Zonen verursacht wird. Durch den hier verwendeten Modellansatz, wo sich die anschließende  $\beta''$ -Phase ausschließlich aus den GP-Zonen bilden kann, entspricht jede Auflösung der GP-Zonen einem Verlust an Bildungspotential für die nachfolgende Phase, wodurch der Peak C bei etwa 260°C schlechter modellierbar wird. D.h. eine Minimierung der Kosten  $J_k$  in (3.40) bedeutet ein Kompromiss zwischen besserer Darstellung der GP-Auflösung und der  $\beta''$ -Bildung.

Dieses Dilemma ist in Abb. 3.1 mit steigender Heizrate  $\dot{T}$  immer stärker ausgeprägt, auch weil bei einer höheren Heizrate die Solvuskurve für die GP-Zonen schneller überschritten wird, sodass weniger von dieser Phase gebildet werden kann. Prinzipiell ist hier auch anzumerken, dass jede Auflösung einer Phase immer eine Verringerung der Bildungspotentiale

aller Folgephase bedeutet, weil mit dem hier verwendeten Modellansatz, keine neue Bildung aus aufgelösten Phasen möglich ist (Auflösung bedeutet Transformation nach  $\hat{\alpha}$ , siehe Kapitel 3.4).

Die Abnahme der  $\beta''$ -Bildung in der Simulation ist damit dem Modell folgend. Möglicherweise ist aber die Unabhängigkeit dieses Peaks von der Heizrate in den Messungen durch die Unabhängigkeit der GP-Zonen und  $\beta''$ -Phase zu erklären und deshalb nur mit einer Modellerweiterung zu simulieren, wo etwa die lineare Phasensequenz aufgegeben wird und getrennte Bildungspotenziale für Phasen möglich sind.

Darauf deutet auch die Auflösung von  $\beta''$  (Peak c) und die Veränderung dieses Peaks mit den Warmauslagerungen (siehe Abb. 3.2 und 3.3) hin. Sie ist zwar ebenfalls simulierbar, es gibt aber quantitative Unterschiede zwischen Messung und Simulation. Die Größe des  $\beta''$ -Auflösepeaks ist bedingt durch die Menge an  $\beta''$  das vorher gebildet wurde. Falls sich Cluster und GP-Zonen wiederum nicht vollständig transformieren können, weil sie ihre jeweiligen Solvuskurven während etwa der Warmauslagerung überschreiten, wird das Bildungspotential von  $\beta''$  verringert und somit auch die Höhe des Auflösepeaks von  $\beta''$ .

Falls wie in Kapitel 2.4.1 das erste Maximum des Peaks e mit der Überlappung von  $\beta''$ -Auflösung c und  $\beta'$ -Bildung D erklärbar ist, scheint auch hier das Modell an seine Grenzen zu stoßen. V.a. für die DSC-Messung des Initialzustands in Abb. 3.1 ist ein alleinige Auflösung von  $\beta''$  nicht möglich ohne die Simulation der Folgephasen zu stören. In diesem Fall ist die Auflösung von  $\beta''$  nur im Sinne einer Transformation nach  $\beta'$  möglich, wodurch, aber deren endo- und exotherme Peaks sich überlagern und damit auslöschen.

Prinzipiell könnte z.B. über die Enthalpien  $h_{\beta''}$  und  $h_{\beta'}$  dieses Auslöschen verhindert werden, indem durch sie die  $\beta''$ -Auflösung und  $\beta'$ -Bildung unterschiedlich gewichtet werden. Dabei ist aber zu bedenken, dass für alle Datensätze nur ein einziger Parametersatz  $\mathbf{u}$  errechnet wurde und jede Verbesserung für einen Datensatz eine Verschlechterung an anderer Stelle bedeuten kann.

Für Abb. 3.2 und Abb. 3.3 ist Peak e wesentlich besser darstellbar. In Abb. 3.3 ist allerdings bei eben jener Temperatur von etwa 320°C ein stärker ausgeprägtes Maximum in der Simulation zu erkennen, als dies in der Messung der Fall ist. Um die Kosten  $J_k$  in (3.40) möglichst gering zu halten, musste hier wohl die Enthalpie  $h_{\beta''}$  entsprechend angepasst werden, was aber negative Auswirkungen auf die Simulation in Abb. 3.1 hat.

Erstaunlich ist auch wie gering die Auswirkung der Warmauslagerung für  $T_{AA} = 190^\circ\text{C}$  in den Messungen in Abb. 3.3 auf die Auflösung von  $\beta''$  und die Bildung von  $\beta'$  (Peak c und D) ist. Diese flachen erst für sehr lange Zeiten  $t_{AA} = 24\text{h}$  und  $t_{AA} = 48\text{h}$  ab, während sie in der Simulation wesentlich stärker von der Warmauslagerung betroffen sind.

Da die Berechnung der Wärmekapazität  $\mathbf{c}(t)$  durch 1. Ableitung der Phasenanteile  $\mathbf{x}(t)$  erfolgt (siehe (2.2)) und  $\mathbf{x}(t)$ , wie in Kapitel 3.4 definiert aufgrund der max-Funktionen in (3.13) und (3.22), keine glatte Funktion ist, wird  $\mathbf{c}(t)$  häufig unstetig. Dadurch haben kleine Änderungen der Parameter  $\mathbf{u}$  auch potenziell große Auswirkungen auf die Kosten  $J_k$  in (3.40).

Ähnlich wie das Glätten der Solvuskurve durch (A.6) könnten diese Unstetigkeiten der max-Funktionen durch stetige Alternativen wie etwa einer softmax-Funktion eliminiert werden.

Abgesehen von der Glättung der Phasenverläufe, könnte das Modell auch durch eine komplexere Beschreibung der Auflösung verbessert werden und (3.24) aus Kapitel 3.3 ähnlich zur Transformation in (3.17) definiert werden. Die aktuelle Definition bietet dem Optimierungsalgorithmus wenige Freiheitsgrade um die Kurvenform bzw. die Reaktionsdynamik der Auflösung zu beeinflussen. Dennoch zeigt das Modell, dass die Auflösung als Phänomen qualitativ beschrieben werden kann.

Ebenso könnte eine komplexere Phasensequenz verwendet werden, wo z.B. mehrere Phasen aus dem Grundpotential gebildet werden können.

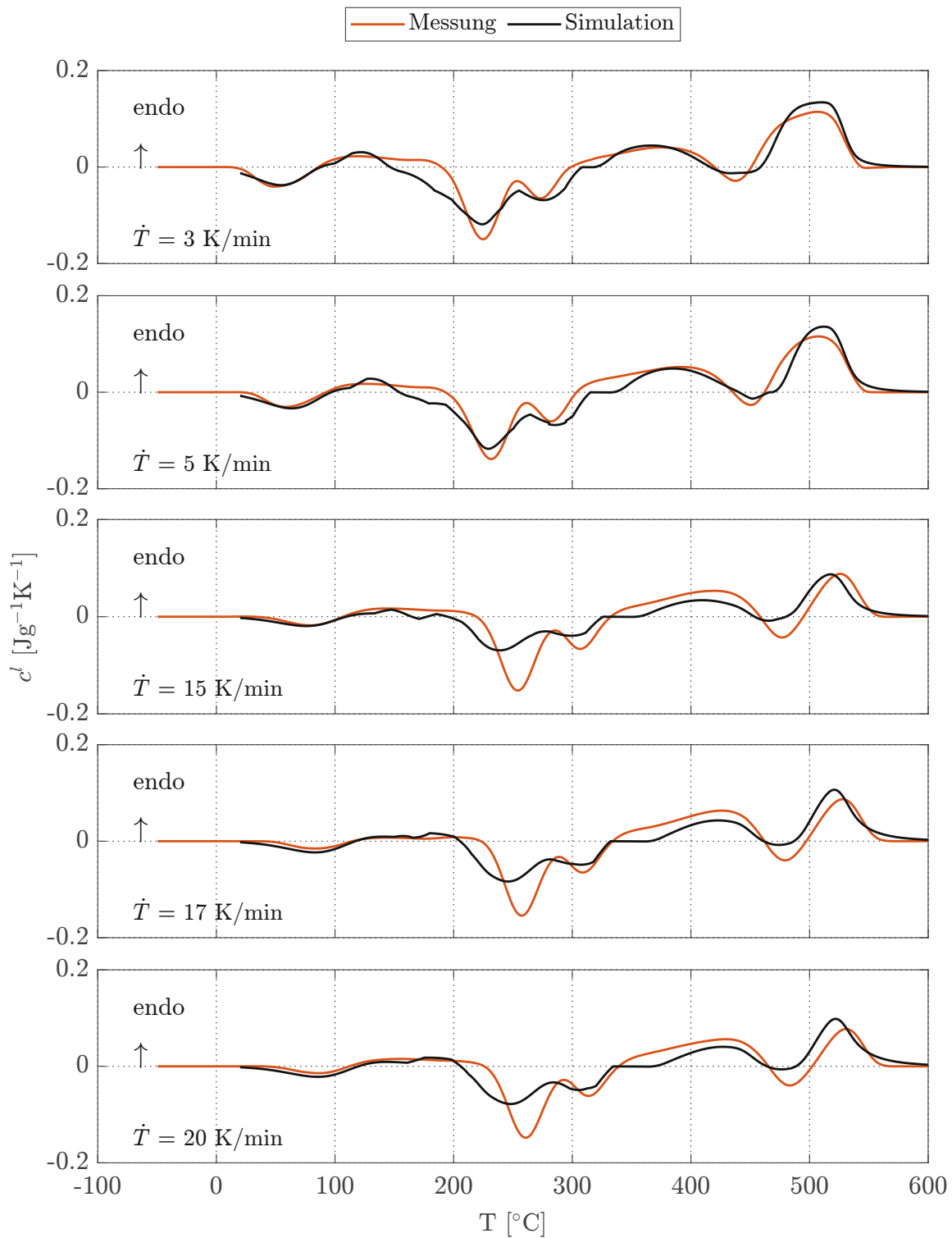
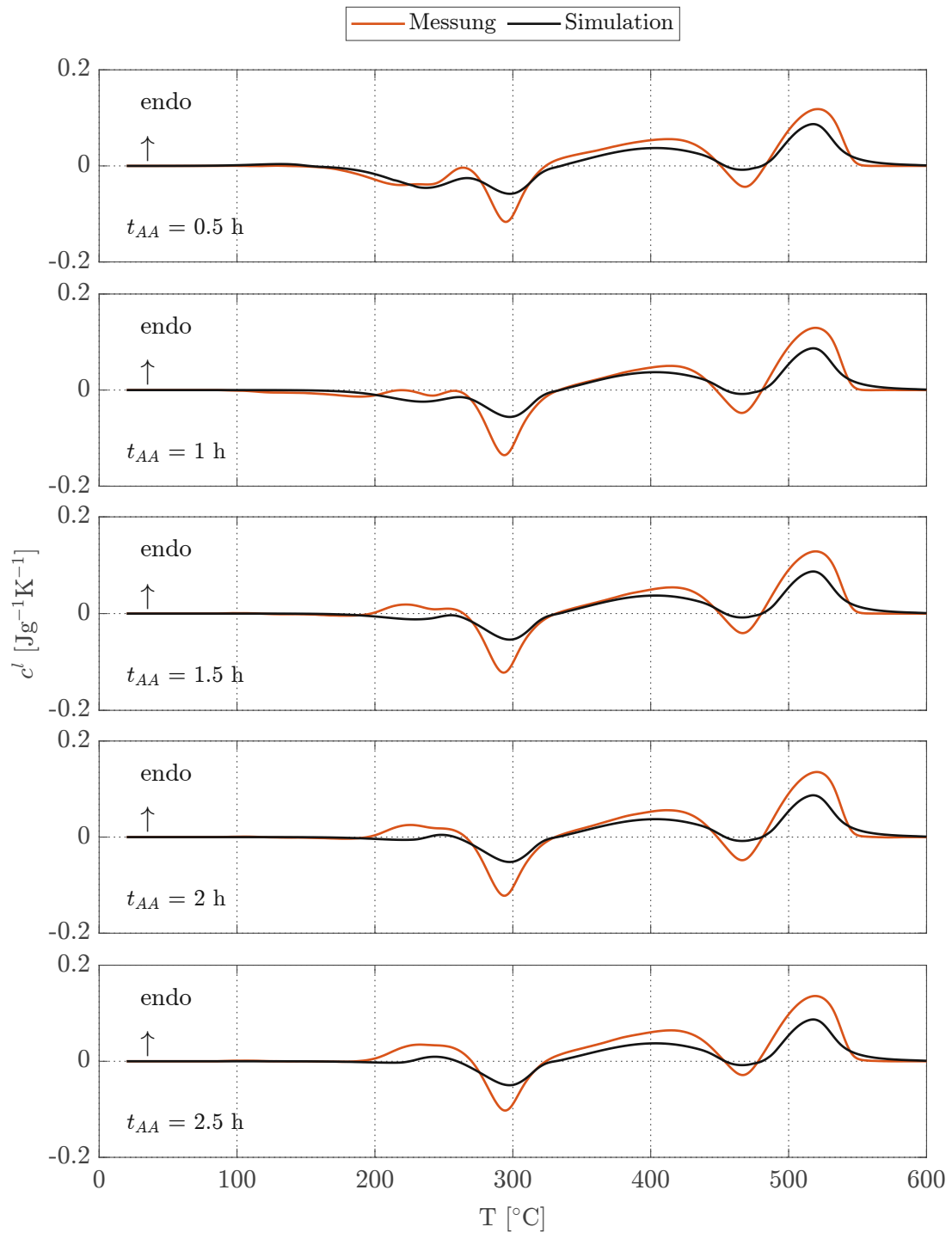


Abbildung 3.1.: DSC-Kurven bei den angegebenen Heizraten  $\dot{T}$  ohne Warmauslagerung (also ausgehend vom Initialzustand SSSS).

### 3. Phasenmodell



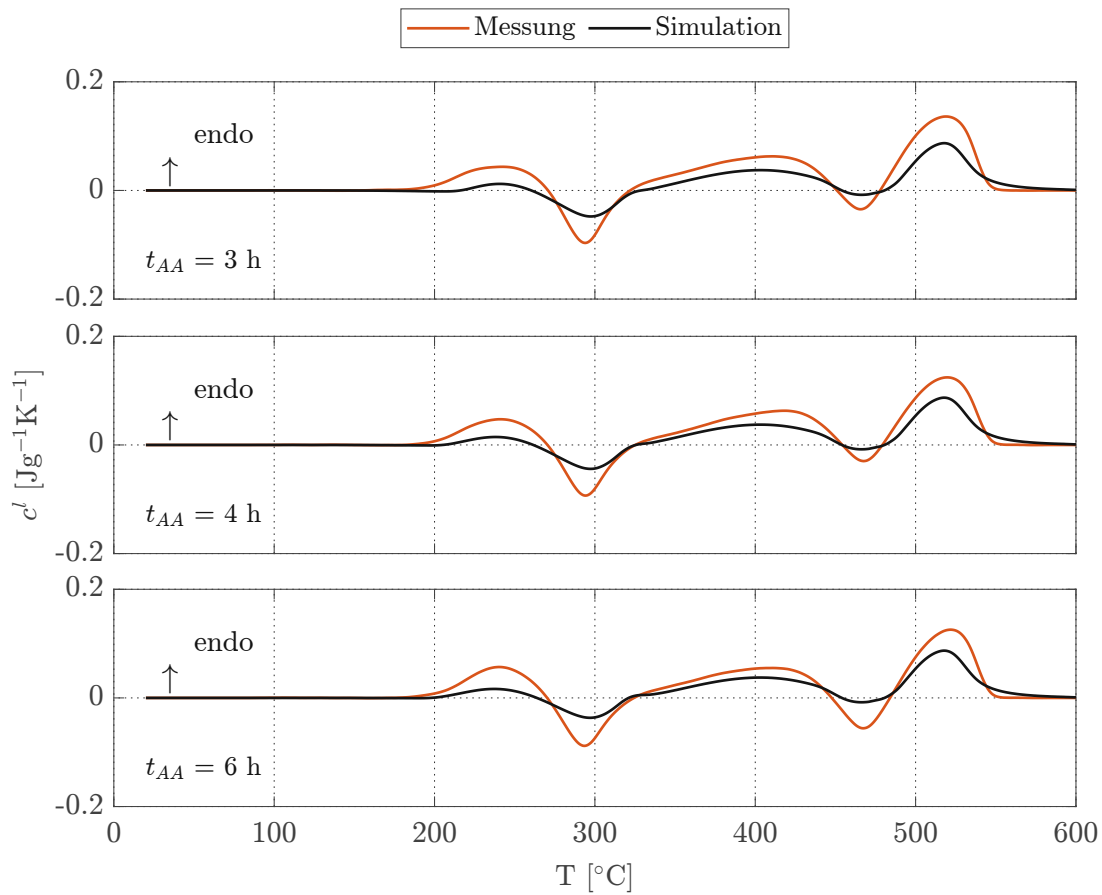
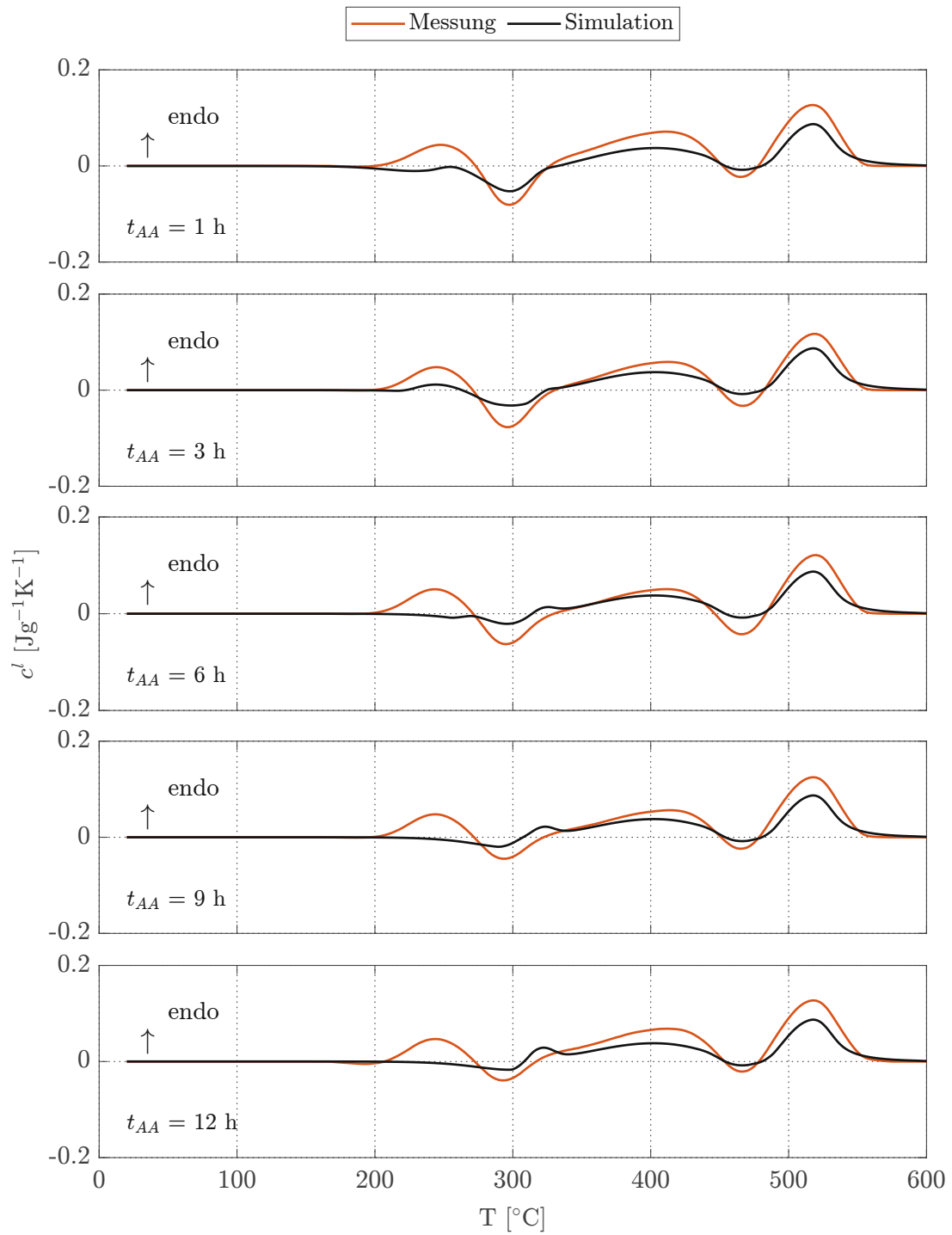


Abbildung 3.2.: DSC-Kurven bei den angegebenen Warmauslagerungszeiten  $t_{AA}$  bei  $T_{AA} = 180^{\circ}\text{C}$  und einer Heizrate  $\dot{T} = 10 \text{ K/min}$ .



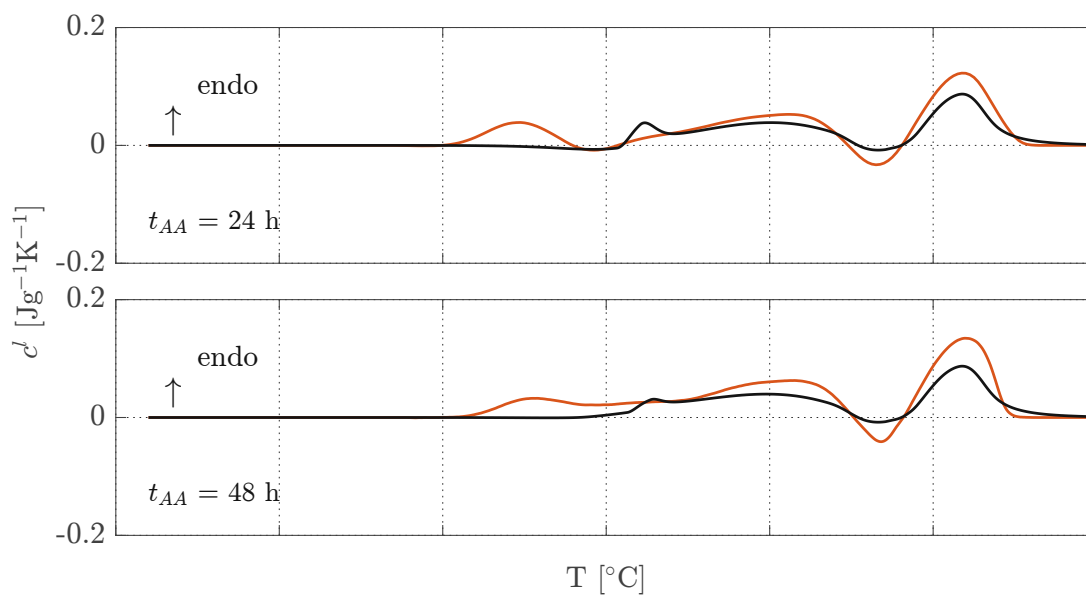


Abbildung 3.3.: DSC-Kurven bei den angegebenen Warmauslagerungszeiten  $t_{AA}$  bei  $T_{AA} = 190^{\circ}\text{C}$  und einer Heizrate  $\dot{T} = 10 \text{ K/min}$ .



## 4. Streckgrenze

Für die Beschreibung der Festigkeit wird das hier betrachtete Phasenmodell verwendet, also die Berechnung der Streckgrenze  $R$  in Abhängigkeit des Phasenanteils  $\mathbf{x}(t)$ . Die Streckgrenze  $R$  ist prinzipiell abhängig von drei Anteilen

$$R = R_0 + R_{ss} + R_{ppt} \quad , \quad (4.1)$$

wo  $R_0$  die Streckgrenze des reinen Aluminiumkristalls,  $R_{ss}$  der Anteil durch Mischkristallhärtung ("solid solution") und  $R_{ppt}$  der Anteil der Warmauslagerung ("precipitation") ist [4, 9, 26].

Der intrinsische Wert  $R_0$  hängt von der thermischen Vorgeschichte des Materials ab und muss experimentell bestimmt werden [9]. Der Anteil der Mischkristallhärtung  $R_{ss}$  ist abhängig von den Interaktionen der Legierungskomponenten und den Störstellen im Festkörper [29]. Mit der Konzentration  $C_i$  eines Elements  $i$  und dem dazugehörigen Skalierungsfaktor  $k_i$  kann  $R_{ss}$  dargestellt werden als [4, 26]:

$$R_{ss} = \sum_i k_i C_i^{2/3} \quad . \quad (4.2)$$

Im Fall einer Warmauslagerung ist der Phasenanteil  $\mathbf{x}(t)$  abhängig von  $C_i$ , d.h. durch einen Warmauslagerungsprozess kann  $R_{ss}$  auch abnehmen, wenn im Festkörper gelöste Atome zur Bildung einer Phase verwendet werden bzw. Zunehmen, wenn sich Phasen wieder auflösen (siehe Kapitel 3.3). Für die Legierung EN AW-6082 sind primär Silizium und Magnesium an der Phasenbildung beteiligt, d.h. in (4.2) ist  $i \in \{Mg, Si\}$ ; alle anderen Elemente werden in  $R_0$  zusammengefasst.

Die Beschreibung des Anteils der Warmauslagerung  $R_{ppt}$  ist komplexer und in der Literatur oft gegeben als [4, 26]

$$R_{ppt} = \frac{MF}{bl} \quad (4.3)$$

mit dem Taylor-Faktor  $M$ , der Länge des Burgersvektors  $b$ , dem mittleren Teilchenabstand  $l$  und der mittleren Festigkeit der Ausscheidungen  $F$ . Der Teilchenabstand  $l$  kann über das Modell von Friedel über den mittleren Teilchenradius und die Phasenanteile  $\mathbf{x}$  dargestellt werden [24]; von letzteren ist auch  $F$  abhängig. Die Bestimmung des Teilchenradius ist allerdings nicht trivial und kann etwa durch Transmissionselektronen-Mikroskopie (TEM) erreicht werden, was allerdings für industrielle Anwendungen ungeeignet ist.

Es existieren verschiedene Ansätze, wo der mittlere Teilchenradius mit dem Phasenanteil angenähert wird [15], womit hier die gesamte Streckgrenze  $R$  nur von einem konstanten

Faktor  $R_0$  und dem Phasenanteil  $\mathbf{x}$  abhängig ist.

Es kann also  $R_{ss}$  und  $R_{ppt}$  zusammengefasst werden mit:

$$R_{ss} + R_{ppt} = w_\alpha x_\alpha^{n_\alpha} + \sum_{i \in \mathcal{P} \setminus \{\alpha\}} w_i x_i^{n_i} \quad , \quad (4.4)$$

wo der Anteil jeder Phase  $i$  mit einem Gewichtungsfaktor  $w_i$  und einem Exponenten  $n_i$  beschrieben wird. Die Phasen  $\alpha_0 + \hat{\alpha} = \alpha$  beschreiben  $R_{ss}$  und alle restlichen  $R_{ppt}$ . Damit kann insgesamt geschrieben werden:

$$R = R_0 + \sum_{i \in \mathcal{P}} w_i x_i^{n_i} \quad (4.5)$$

Bei gegebenen Phasenverläufen  $x_i$  jeder Phase  $i$  kann damit die Streckgrenze des warmausgelagerten Materials berechnet werden.

## 4.1. Parameteridentifikation

Wie bei der Optimierung der Parameter des Phasenmodells könne auch für das Modell der Streckgrenze die zu optimierenden Parameter mittels Messdaten identifiziert werden. Die Parameter der Streckgrenze sind im Vektor  $\mathbf{p}$  zusammengefasst

$$\mathbf{p} = \begin{pmatrix} R_0 \\ w_i \\ n_i \end{pmatrix}$$

mit  $i \in \mathcal{P}$ . Sowohl Cluster also auch die  $\alpha$ -Phase existieren für  $t_{AA} = 48\text{h}$  nur für ein sehr kurzes Zeitintervall und  $\beta$  wird gar nicht gebildet (siehe Abb. 5.4). Sie sind für die Berechnung der Streckgrenze in diesem Fall nicht relevant bzw. ist die Bestimmung ihrer Parameter nicht sinnvoll; also  $i \in \mathcal{P} \setminus \{\alpha, Cl, \beta\}$ .

Die Optimierungsproblem kann hier angeschrieben werden als

$$\begin{aligned} \min_{\mathbf{p}} J_R &= \sum_{k \in \mathcal{T}} \sum_{j \in \mathcal{K}^k} (R_j^k(\mathbf{p}) - \hat{R}_j^k)^2 \\ R_j^k &= R_0 + \sum_{i \in \mathcal{P}} w_i (x_{i,j}^k)^{n_i} \\ \mathbf{p}_{\min} &\leq \mathbf{p} \leq \mathbf{p}_{\max} \quad , \end{aligned} \quad (4.6)$$

wobei  $\hat{R}$  die gemessene Streckgrenze beschreibt und  $R$  die simulierte. Die Summe über  $j$  ist die Summe über alle Messpunkte  $j$  der Menge  $\mathcal{K}^k$  für eine Warmauslagerung bei  $T_{AA}$  (siehe Kapitel 2 bzw. wie in Abb. 2.7). Die Summe über  $k$  bezeichnet die Summe über alle Warmauslagerungen bei den Temperaturen  $T_{AA} \in \mathcal{T}$ .

Für die Optimierung der Parameter  $\mathbf{p}$  wurde wiederum der in MATLAB integrierte Optimierungsalgorithmus *fmincon* verwendet.

## 4.2. Ergebnisse

Die optimierten Parameter  $\mathbf{p}$  ergeben sich zu:

$$\mathbf{p} = \begin{pmatrix} R_0 \\ w_{GP} \\ w_{\beta''} \\ w_{\beta'} \\ n_{GP} \\ n_{\beta''} \\ n_{\beta'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 70,34 \text{ MPa} \\ 7072,51 \text{ MPa} \\ 2687,36 \text{ MPa} \\ 533,06 \text{ MPa} \\ 0,99 \\ 0,55 \\ 0,44 \end{pmatrix}.$$

Abb. 4.1 zeigt die Simulationsergebnisse mit dem optimierten Parametersatz für die Warmauslagerung mit  $T_{AA} = 180^\circ\text{C}$ . Die Messergebnisse sind durch die Simulation sehr gut darstellbar. Der Verlauf der Streckgrenze kann sowohl im unter- als auch überaltertem Zustand abgebildet werden.

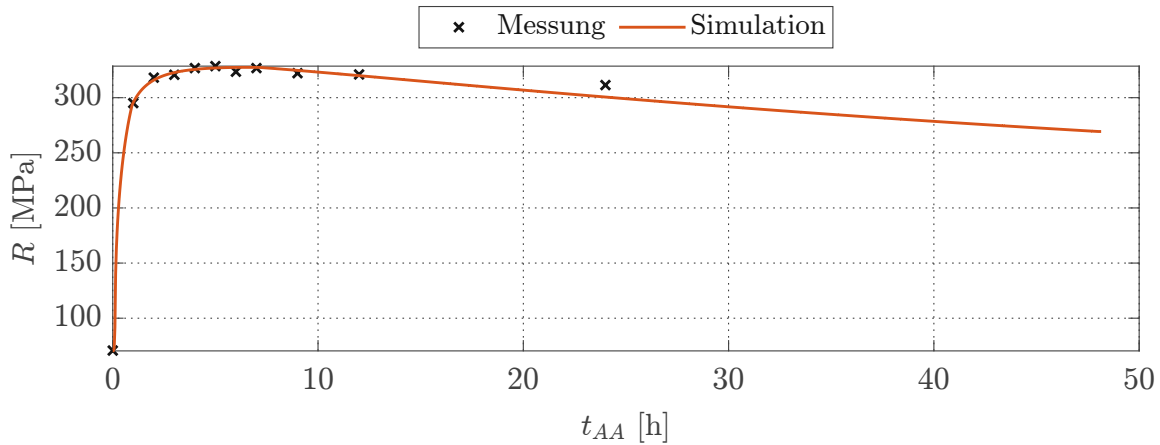


Abbildung 4.1.: Vergleich zwischen der Simulation der Streckgrenze mit optimierten Parametern  $w_i, n_i$  mit  $i \in \mathcal{P} \setminus \{\alpha, Cl, \beta\}$  für  $T_{AA} = 180^\circ\text{C}$  und den gemessenen Punkten wie in Abb. 2.7.



## 5. Simulationsstudie und Validierung

Zur Validierung des Modells werden eine der durchgeführten DSC-Messungen und drei der Zugversuche herangezogen.

### 5.1. Validierung des Phasenmodells durch DSC

In Abb. 5.1 sind zusätzlich zur gesamten latenten Wärmekapazität  $c^l$  auch die Phasenverläufe mit Solvuskurven für eine Heizrate  $\dot{T} = 10\text{K/min}$  ohne vorherige Warmauslagerung dargestellt. Sie zeigt die Komplexität des Modells, mit den vielen sich überlappenden Prozessen, trotz einiger wesentlicher Vereinfachungen.

Im untersten Diagramm von Abb. 5.1 sind die Phasenverläufe dargestellt. Dort ist das Prinzip der Massenerhaltung nachvollziehbar: zu jedem Zeitpunkt ergibt die Summe aller Phasen das Anfangspotential. Die Auflöseprozesse sind am Verlauf der  $\alpha$ -Phase evident, wie etwa im Bereich um  $200^\circ\text{C}$ , wo die GP-Zonen die Solvuskurve überschreiten und sich in die  $\alpha$ -Phase auflösen. Hier sind die Unstetigkeiten in den entsprechenden Wärmekapazitäten, die durch das Umschalten zwischen Transformation und Auflösung verursacht werden, trotz Glätten durch den Savitzky–Golay-Filter mit den jeweiligen Phase identifizierbar: Jedes Über- und Unterschreiten einer Phase der jeweiligen Soluvslinie verursacht Sprünge in ihrer 1. Ableitung, also ihrer Wärmekapazität. Trotz dieser Unstetigkeiten folgt die Simulation gut dem Kurvenverlauf und bildet alle in der Messung sichtbaren Reaktionen ab.

### 5.2. Validierung des Phasenmodells durch die Streckgrenze

Mit dem Modell aus Kapitel 4.5 und den dazu optimierten Parametern  $\mathbf{p}$  können auch die Zugversuche aus Kapitel 2.5 simuliert werden, wo  $T_{AA} \in \mathcal{T}^V$  ist. Die Ergebnisse dieser Simulationen sind in Abb. 5.2 dargestellt. Mit dem gewählten Modellansatz und dem zugrunde liegenden Phasenmodell kann der Verlauf der Streckgrenze sehr gut prognostiziert werden, wobei zu hervorzuheben ist, dass nur wenige Messpunkte nötig waren, um den Parametersatz  $\mathbf{p}$  zu optimieren.

In Abb. 5.3 sind zusätzlich zu  $R$  die einzelnen Beiträge  $R_i$  jeder Phase zur Streckgrenze dargestellt. Aus diesen Diagrammen ist erkennbar, wie stark die Streckgrenze vom Anteil der  $\beta''$ -Phase abhängt bzw. wie wichtig diese ist, um das Maximum der Streckgrenze zu erreichen. Der zweitwichtigste Betrag (abgesehen von  $R_0$ ) stammt von  $\beta'$ . Durch die Bildung der  $\beta'$ -Phase wird der Abfall der Streckgrenze für  $T_{AA} = 190^\circ\text{C}$  mit der Zeit aufgrund der

Auflösung (bzw. Transformation) der  $\beta''$ -Phase teilweise ausgeglichen.

Abb. 5.4 zeigt auch die Phasenentwicklung selbst über  $t_{AA} = 48\text{h}$  bei den angegebenen Warmauslagerungstemperaturen  $T_{AA}$ , wo man sieht, dass über eine Zeit von 48 Stunden bei den Temperaturen  $T_{AA}$  nur die Phasen ab GP-Zonen und folgenden relevant sind. Allein die Entwicklung der  $\beta''$ -Phase gleicht sehr stark dem Verlauf der Streckgrenze.

Die Genauigkeit des Modells erlaubt die Simulation für Warmauslagerungen bei beliebigen  $T_{AA}$ . Für jede simulierte Warmauslagerung können die Maxima  $R_{max}$  bei  $t_{AA,max}$  bestimmt und wiederum in einem Diagramm aufgetragen werden (Abb. 5.5). Aus dieser Darstellung kann die maximale Temperatur abgelesen werden, für die eine bestimmte Streckgrenze erreicht wird oder auch die minimale Zeit, die das Material wärmebehandelt werden muss, um die gewünschte Streckgrenze zu erhalten. Eine Simulation dieser Art ist nützlich, um die Parameter der Warmauslagerung  $T_{AA}$  und  $t_{AA}$  für eine spezifische Anwendung mit gewissen Materialanforderungen zu bestimmen.

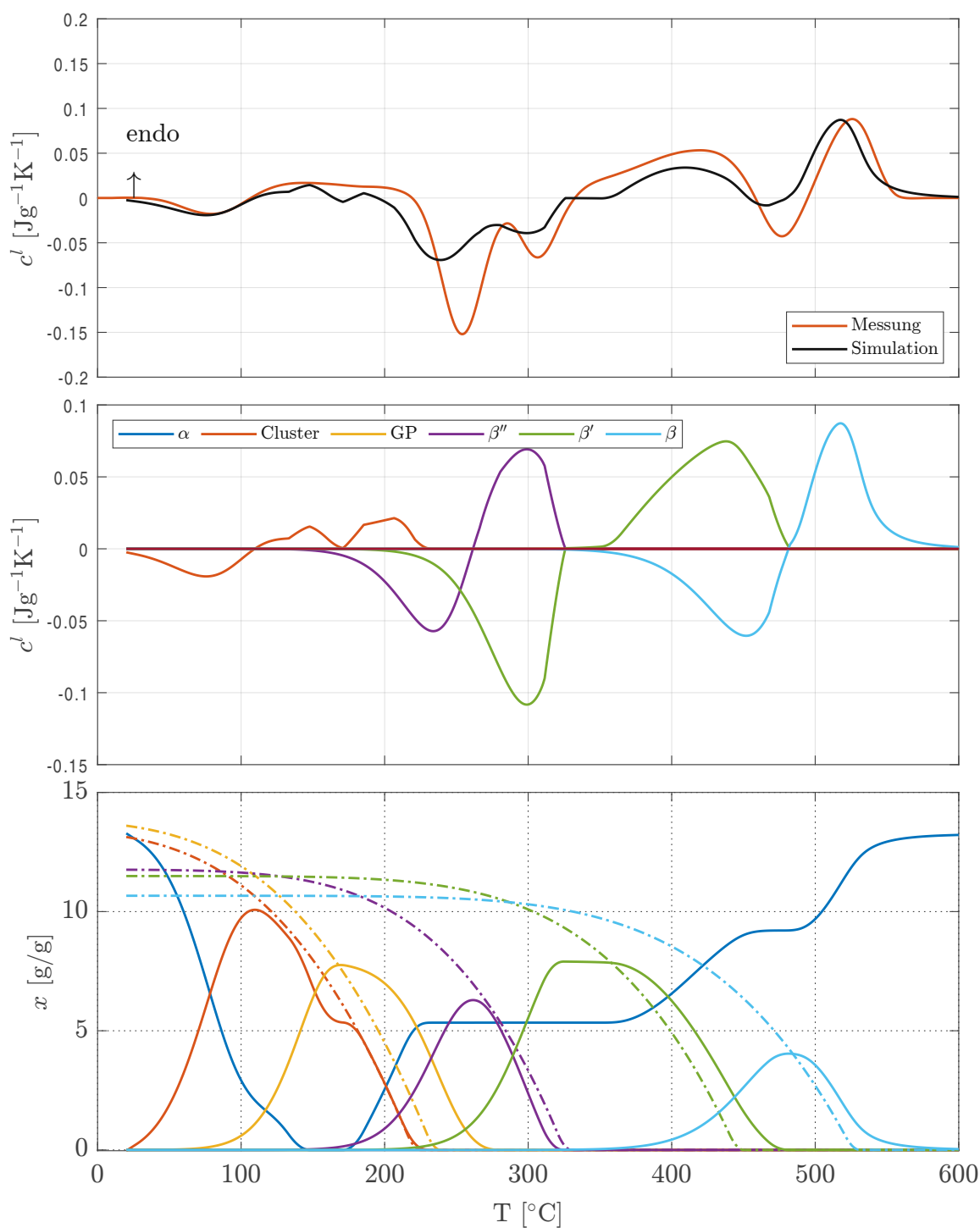


Abbildung 5.1.: Die gemessene und simulierte Wärmekapazität der DSC-Messung bei einer Heizrate  $\dot{T} = 10 \text{ K/min}$  ohne vorherige Warmauslagerung (siehe Abb. 3.1) mit dazugehörigen simulierten Wärmekapazitäten jeder Phase und den Phasen selbst mit ihren (jeweils gleichfarbigen) Solvuslinien.

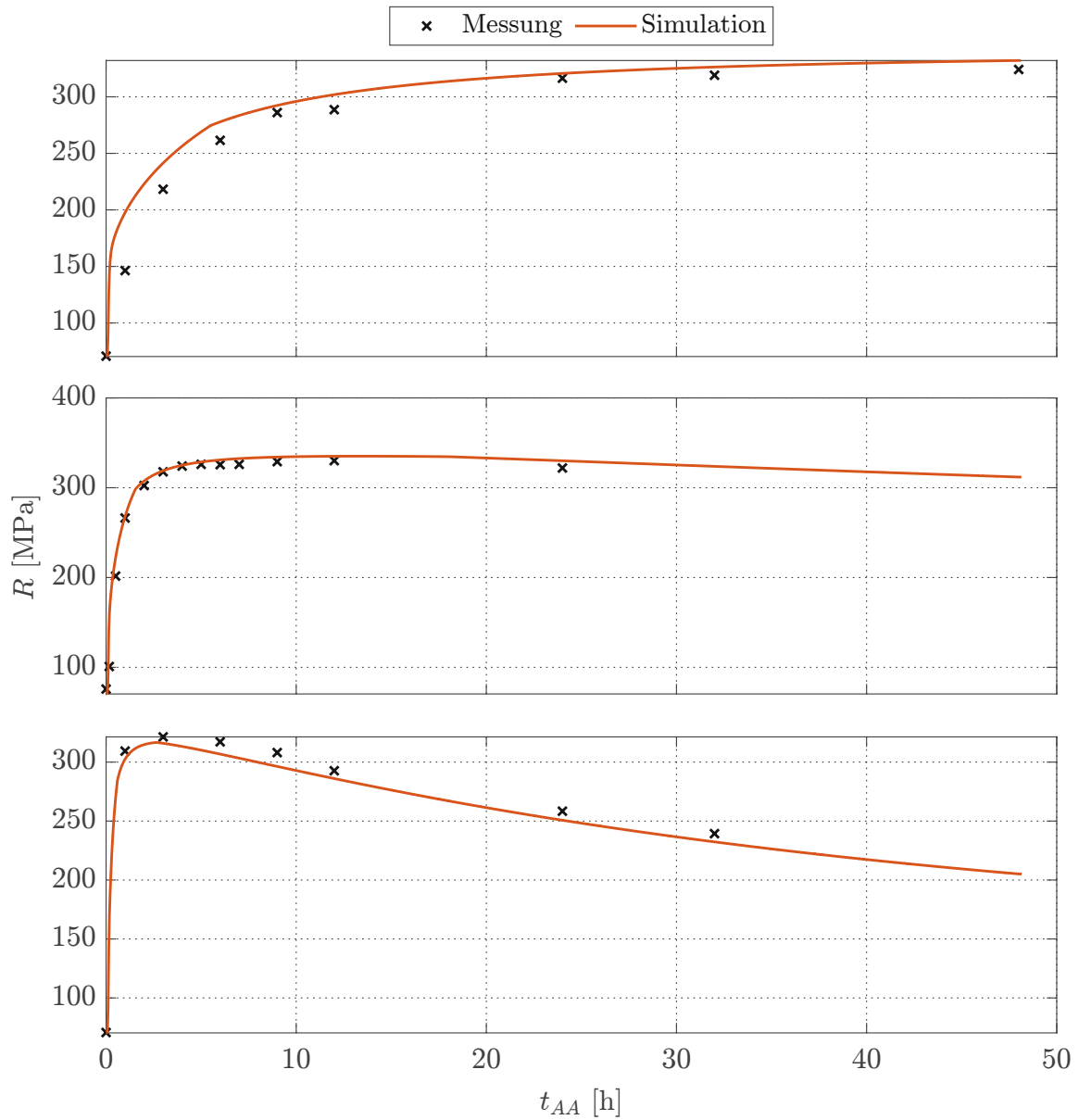


Abbildung 5.2.: Simulation der Streckgrenze mit optimierten Parametern  $w_i, n_i$  für  $T_{AA} \in \mathcal{T}^V$  und den gemessenen Punkten wie in Abb. 2.7.

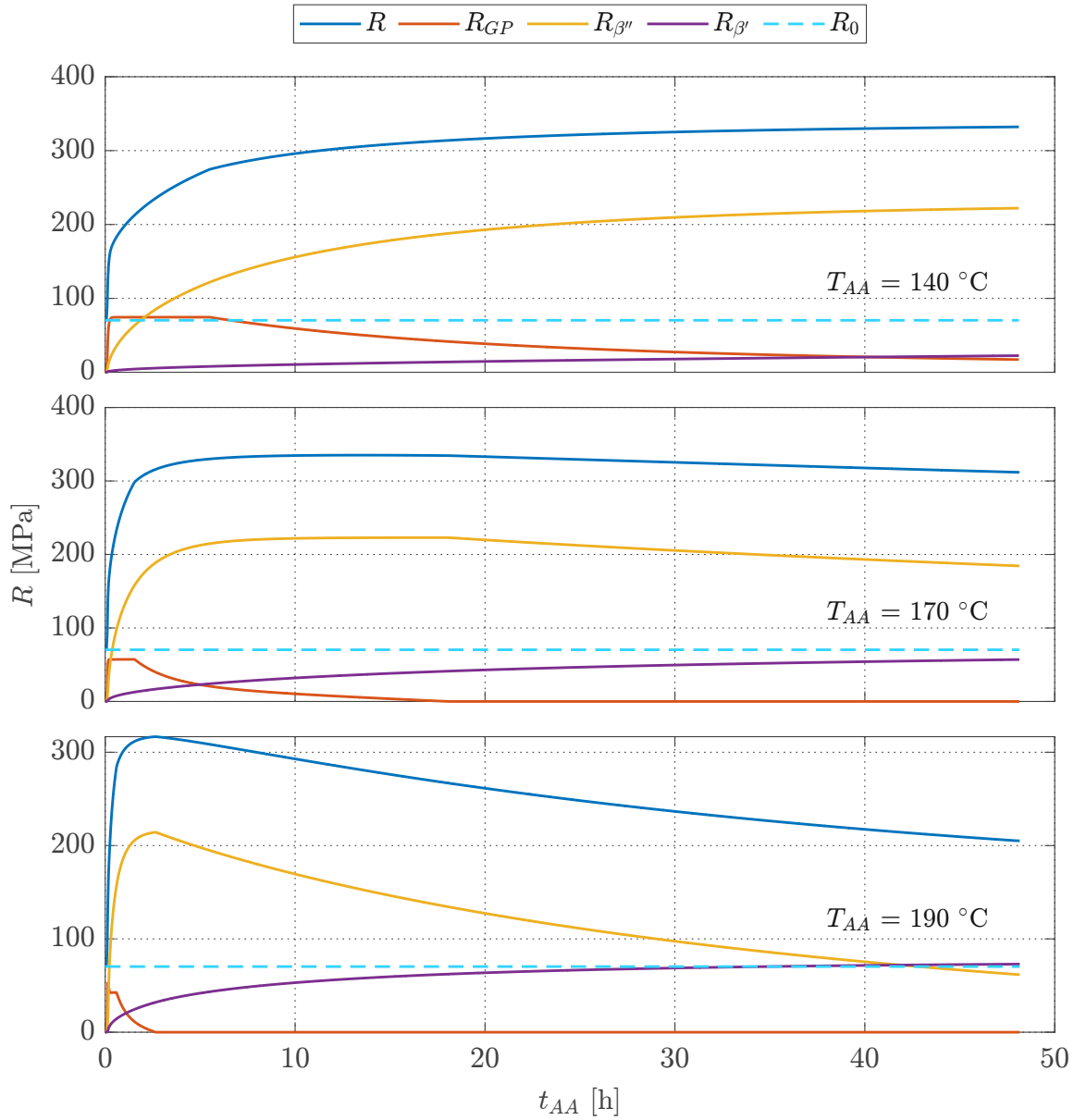


Abbildung 5.3.: Simulation der einzelnen mit den Phasen korrelierten Anteile der Streckgrenze für die angegebenen Warmauslagerungstemperaturen  $T_{AA} \in \mathcal{T}^V$ .

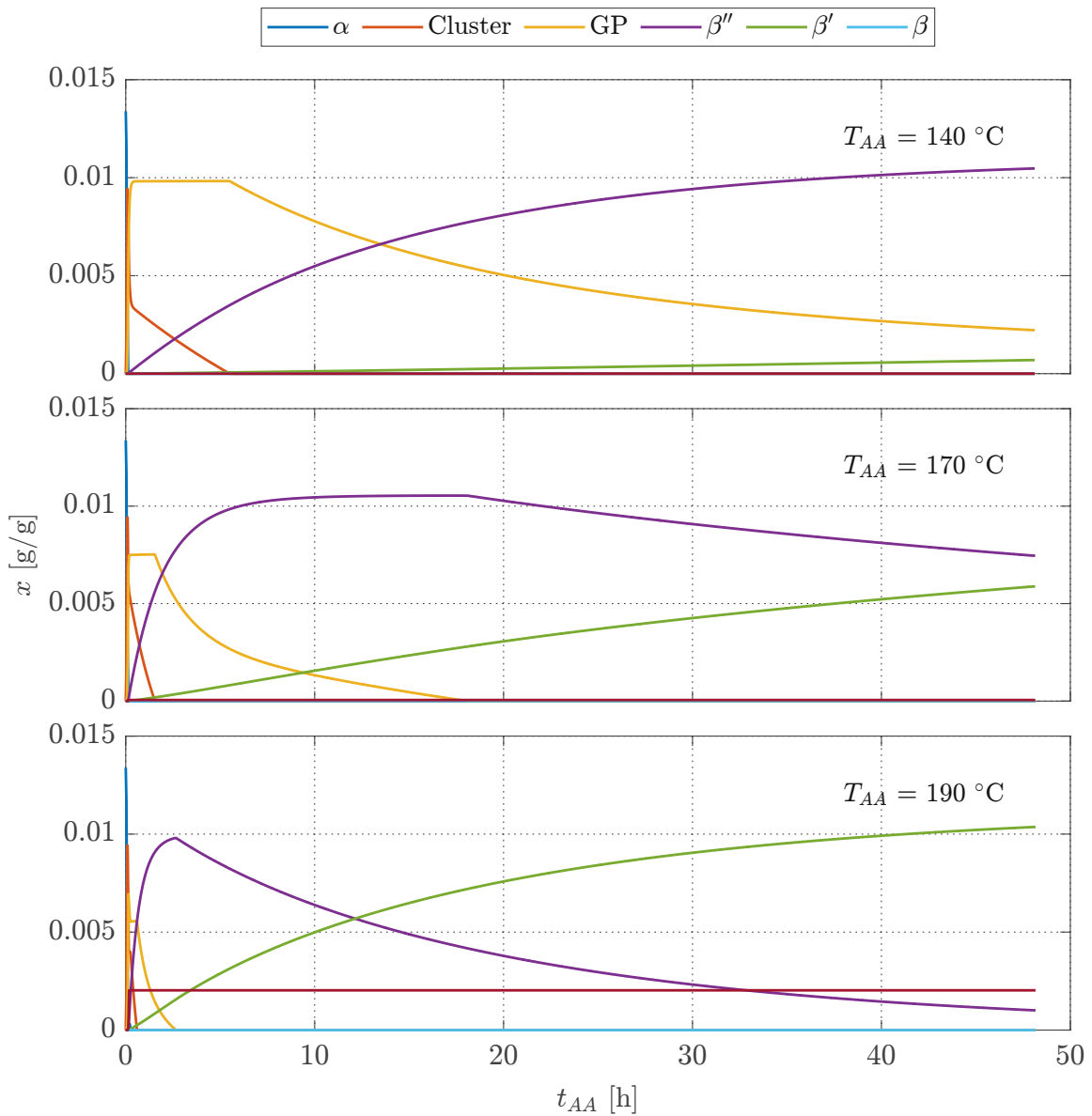


Abbildung 5.4.: Phasenverläufe für die angegebenen Warmauslagerungstemperature  $T_{AA}$  über  $t_{AA} = 48\text{h}$ .

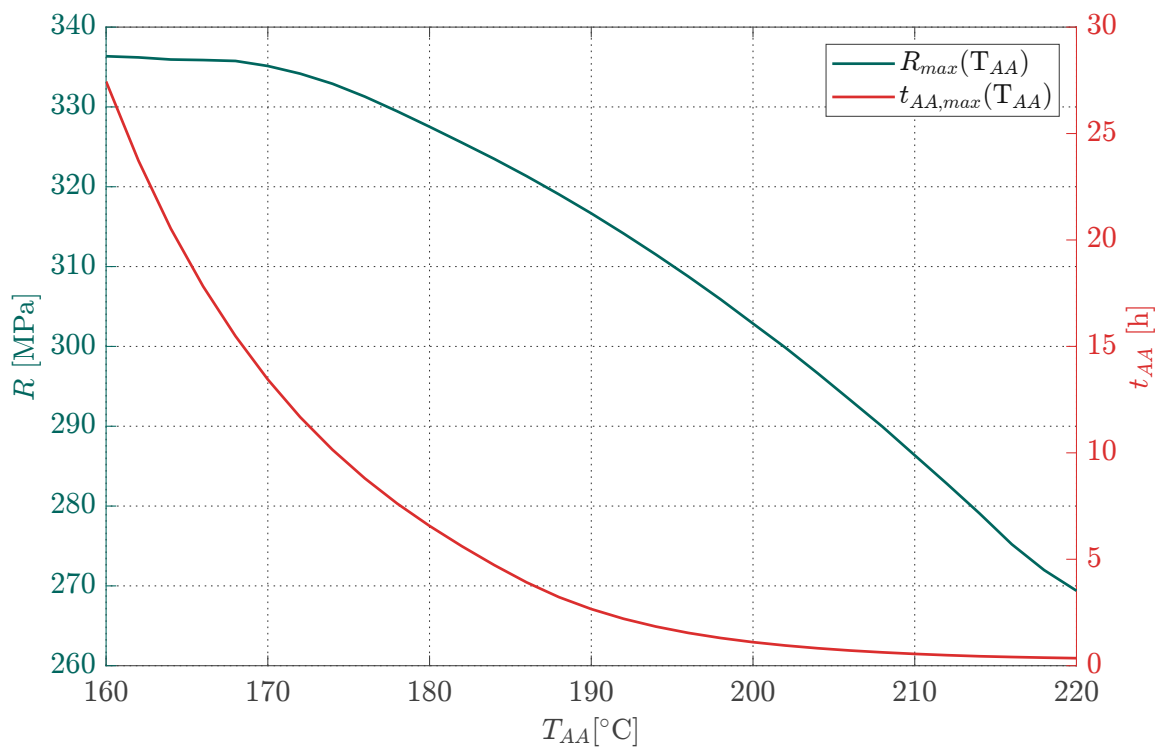


Abbildung 5.5.: Simulation des Maximums der Streckgrenze  $R_{max}$  und des korrespondierenden Maximums der Warmauslagerungszeit  $t_{AA,max}$ , ab der die Streckgrenze  $R$  wieder abnimmt für Warmauslagerungen zwischen  $T_{AA} = 160^{\circ}\text{C}$  und  $T_{AA} = 220^{\circ}\text{C}$ .



## 6. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde ein bestehendes Modell zur Simulation der Phasen und Streckgrenze von EN-AW6082 bei einer Warmauslagerung, d.h. in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit, erfolgreich erweitert. Dazu wurde die Berechnung der Phasen in ihren absoluten Massenanteilen anstatt relativ zum gesamten Bildungspotential eingeführt und damit auch die Berücksichtigung der Solvuskurven ermöglicht. Diese erlauben wiederum die Auflösung einer Phase über ihrem von der Temperatur abhängigen Equilibriumswert zusätzlich zur linearen Transformationskette.

Durch die aus den Phasenanteilen berechnete latente Gesamtwärmekapazität konnten DSC-Messungen simuliert werden und alle dort vorkommenden exo- sowie endothermen Reaktionen abgebildet werden. Für die Transformation (bzw. Bildung) einer Phase wurde der komplexere Ansatz von Starink gewählt, für die Auflösung hingegen ein einfacherer mit wesentlich weniger Parametern, durch welche die Reaktionsdynamik beeinflusst werden kann. Damit die Kurvenform für Auflösereaktionen besser dargestellt werden kann, könnte ihre mathematische Beschreibung erweitert werden.

Eine zweite Ungenauigkeit des Modells ist die Verwendung der max-Funktion zum Umschalten zwischen Auflösung und Bildung an den Solvuskurven, welche eine Unstetigkeit in der 1. Ableitung verursacht und damit auch die davon abhängige Wärmekapazität unstetig macht. Hier könnte die Verwendung einer ähnlichen aber stetigen Funktion (wie etwa einer softmax-Funktion) eine Verbesserung der Simulation bringen.

Über das Phasenmodell konnte auch die Streckgrenze berechnet und mithilfe einer einzigen Streckgrenzemessung erfolgreich parametrisiert werden. Mithilfe dieser optimierten Parameter konnten weitere Streckgrenze-Messungen simuliert werden. Damit besteht die Möglichkeit eine Warmauslagerung mit einer adäquaten Zeit-Temperatur-Kurve zu wählen, um eine bestimmte Streckgrenze für das Material zu erreichen.



## A. Glätten der Solvuskurven

Da die Funktion in (3.21) der Solvuskurven keine glatte Funktion ist, d.h. an der Stelle für  $x_{max} = x_{Si}$  ihre Ableitung nicht stetig ist, wird auch die über die Ableitung der Phasenanteile  $x_i$  berechnete Wärmekapazität  $c_i^l$  (siehe Kapitel 2.4) unstetig, was die adäquate Parameteranpassung (siehe Kapitel 3.6) erschwert, bei der die simulierte latente Wärme möglichst der durch DSC gemessenen entsprechen sollte.

Zur Lösung dieses Problems kann in einem Intervall um den kritischen Punkt bei dem  $x_{max} = x_{Si}(T_0)$  gilt, die Funktion über ein Polynom 3. Ordnung der Form

$$p(T) = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 \quad (\text{A.1})$$

angenähert werden. Dazu muss zuerst über

$$T_0 = -\frac{\Delta H_{Si}}{R \cdot \ln(x_{max}/x_{0, Si})} \quad (\text{A.2})$$

die Stelle  $T_0$  gefunden werden. Jetzt wird ein Intervall  $[T_a, T_b]$  gewählt, das den Bereich der Approximation angibt:

$$\begin{aligned} T_a &= T_0 - \Delta T \\ T_b &= T_0 + \Delta T \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Damit die Glattheit der resultierenden Gesamtfunktion gewährleistet ist wird

$$p(T_a) = x_{eq}(T_a), \quad \left. \frac{dp}{dT} \right|_{T=T_a} = \left. \frac{dx_{eq}}{dT} \right|_{T=T_a} \quad (\text{A.4})$$

$$p(T_b) = x_{eq}(T_b), \quad \left. \frac{dp}{dT} \right|_{T=T_b} = \left. \frac{dx_{eq}}{dT} \right|_{T=T_b}$$

gefordert. Mit diesen vier Bedingungen können die vier Faktoren  $a_0, a_1, a_2$  und  $a_3$  bestimmt werden:

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{1}{\Delta T^3} \cdot T_b^2 \cdot (p(T_a)(3 \cdot T_a - T_b) + T_a \cdot p'(T_a)(T_b - T_a)) \\ a_1 &= -\frac{1}{\Delta T^3} \cdot T_b \cdot (6 \cdot p(T_a) \cdot T_a - (2 \cdot T_a + T_b)(T_a - T_b)) \\ a_2 &= -\frac{1}{\Delta T^3} \cdot (3 \cdot p(T_a)(T_a - T_b) - p'(T_a)(T_a^2 + T_a T_b - T_b^2)) \\ a_3 &= -\frac{1}{\Delta T^3} \cdot (2 \cdot p(T_a) + p'(T_a)(T_b - T_a)) \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Dadurch ergibt sich eine neue Gesamtfunktion für die Solvuskurve:

$$x_{eq}(T) = \begin{cases} x_{max} - x_{Si}(T) & \text{für } T < T_a \\ a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 & \text{für } T_a \leq T < T_b \\ 0 & \text{für } T_b \leq T \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

Diese Approximation entspricht weitgehend der Ursprungsfunktion und unterscheidet sich nur leicht an besagtem kritischen Punkt (siehe Abb. A.1).

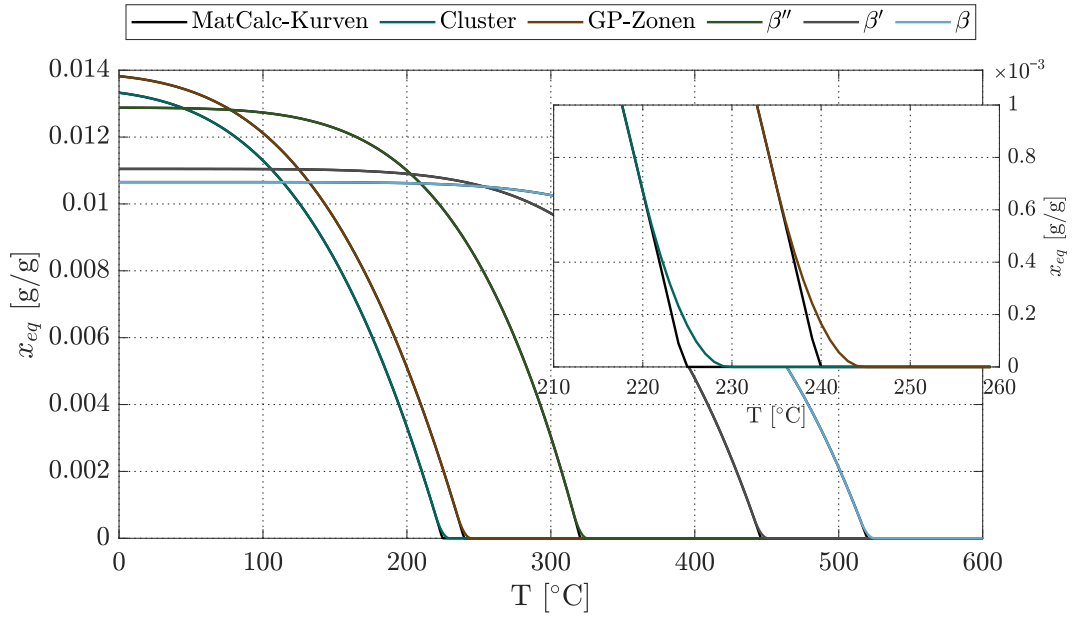


Abbildung A.1.: Solvuskurven mit der Approximation durch ein Polynom 3. Ordnung um den Punkt  $x_{max} = x_{Si}(T_0)$  mit  $\Delta T = 5^\circ\text{C}$ . Der Ausschnitt zeigt die Approximation im Detail.

## B. Kissingermethode

Das Grundprinzip der Kissinger-Methode ist, über die Berechnung Extremwerte von  $\frac{dx}{dt}$  (und damit auch der latenten Wärme  $c^l$ ) Werte für die thermischen Parameter  $E$  und  $k_0$  bei gegebenem  $\dot{T}$  zu erhalten [11]. Ursprünglich wurde diese Methode für JMAK-Reaktionen 1. Ordnung hergeleitet, also mit  $f(x) = 1 - x$  (d.h. in (3.3) bzw. (3.14)  $n = 1$  und  $\eta \rightarrow \infty$ ), da die Kissinger-Methode (wie auch die Methode nach Ozawa oder Boswell) Temperaturen bei konstantem  $x$  benötigt [30]. Für das in dieser Arbeit betrachtete Modell sind die erhaltenen Werte also nur als erste Näherung zu betrachten, welche aber als Initialparameter der Optimierung genügen.

Gegeben sei die Differentialgleichung der Form

$$\frac{dx}{dt} = f(x)k(T) \quad , \quad (\text{B.1})$$

woraus sich mit der Produkt- und Kettenregel die 2. Ableitung ergibt, die gleich Null gesetzt werden kann

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{dx}{dt} \left( \frac{df(x)}{dx} k(T_M) + \dot{T} \frac{E}{RT_M^2} \right) = 0 \quad , \quad (\text{B.2})$$

wobei der Index  $M$  die Variablen am Maximum beschreibt. Weil an den Extremwerten

$$\frac{dx}{dt} \neq 0$$

gilt, folgt aus (B.2)

$$f'(x_M)k_0e^{(-\frac{E}{RT_M})} = -\dot{T} \frac{E}{RT_M^2} \quad . \quad (\text{B.3})$$

(B.3) kann auf

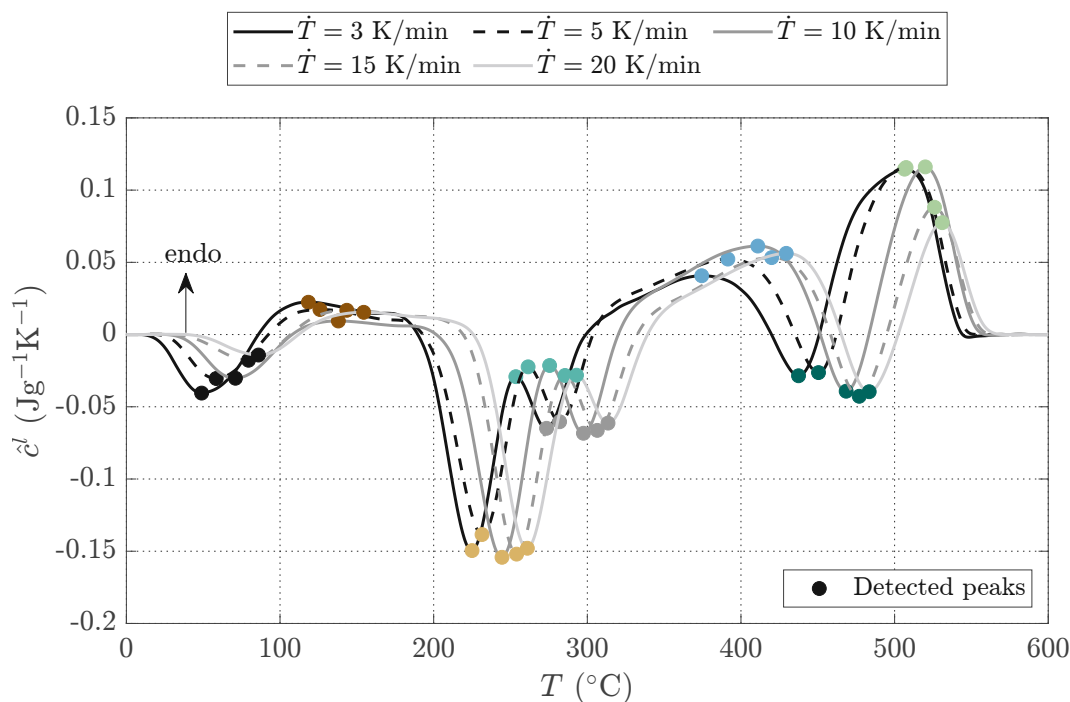
$$\ln \left( \frac{\dot{T}}{T_M^2} \right) = -\frac{E}{RT_M} + \ln \left( -\frac{k_0 R}{E} f'(x_M) \right) \quad (\text{B.4})$$

umgeformt werden. Für eine JMAK-Gleichung 1. Ordnung ist  $f'(x_M) = 1$ , womit (B.4) einer linearen Gleichung der Form  $y = mx + n$  entspricht, mit

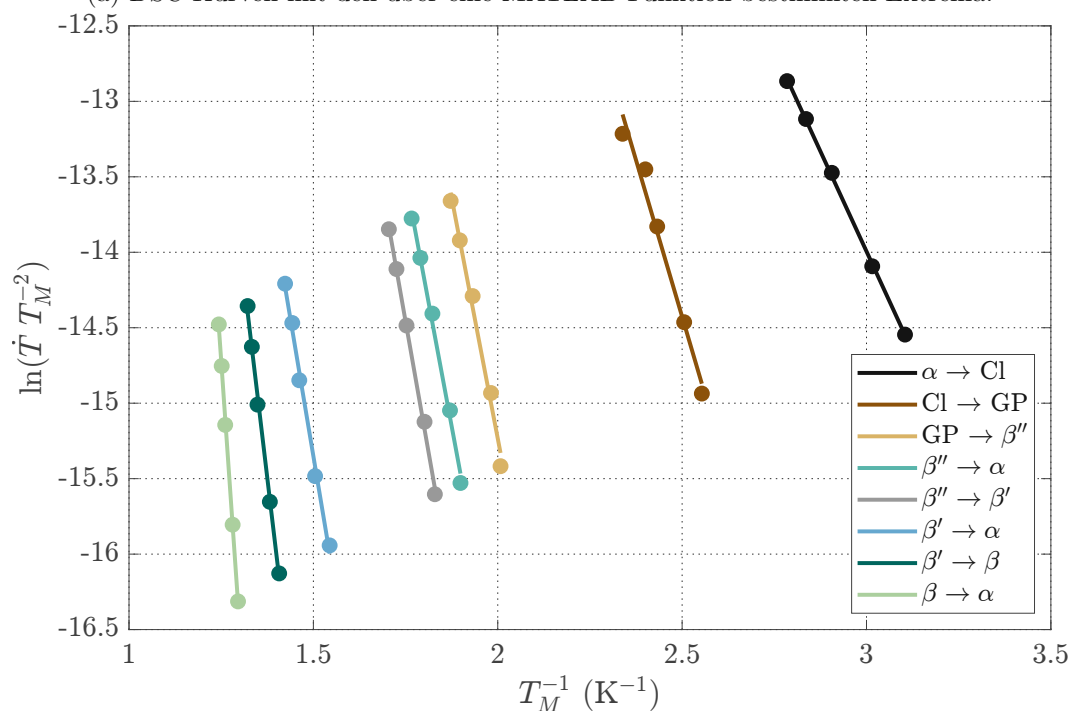
$$y = \ln \left( \frac{\dot{T}}{T_M^2} \right)$$

$$x = T_M^{-1} \quad .$$

Für verschiedene  $\dot{T}$  erhält man damit Punkte einer Geraden. Aus der Steigung und dem y-Achsen-Schnittpunkt können  $E$  und  $k_0$  berechnet werden [11].

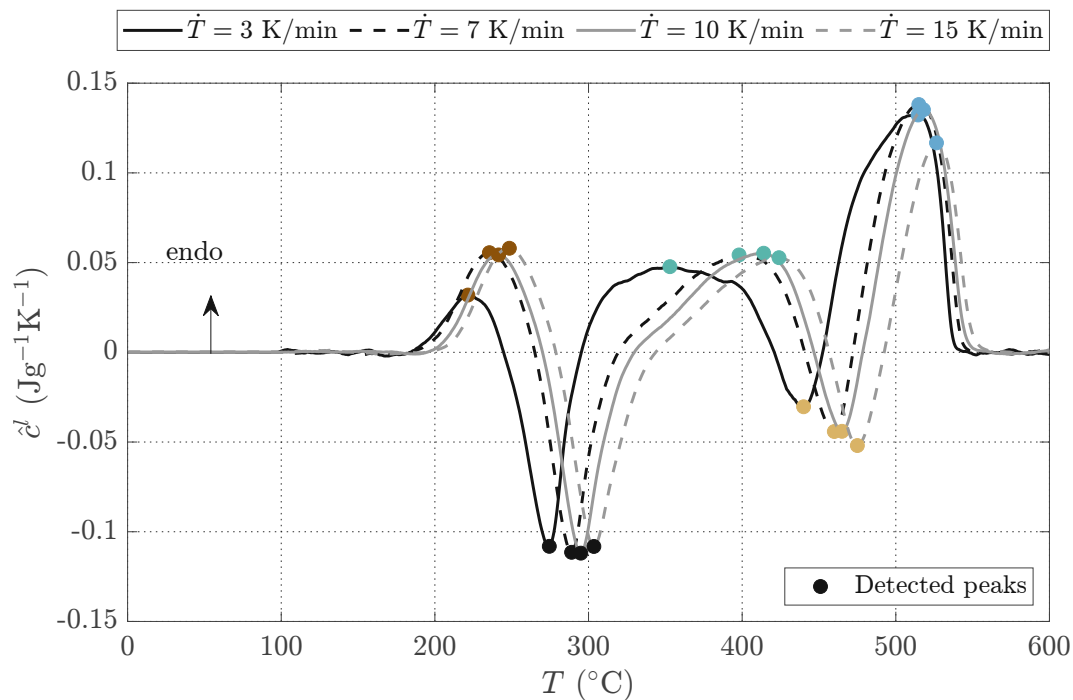


(a) DSC-Kurven mit den über eine MATLAB-Funktion bestimmten Extrema.

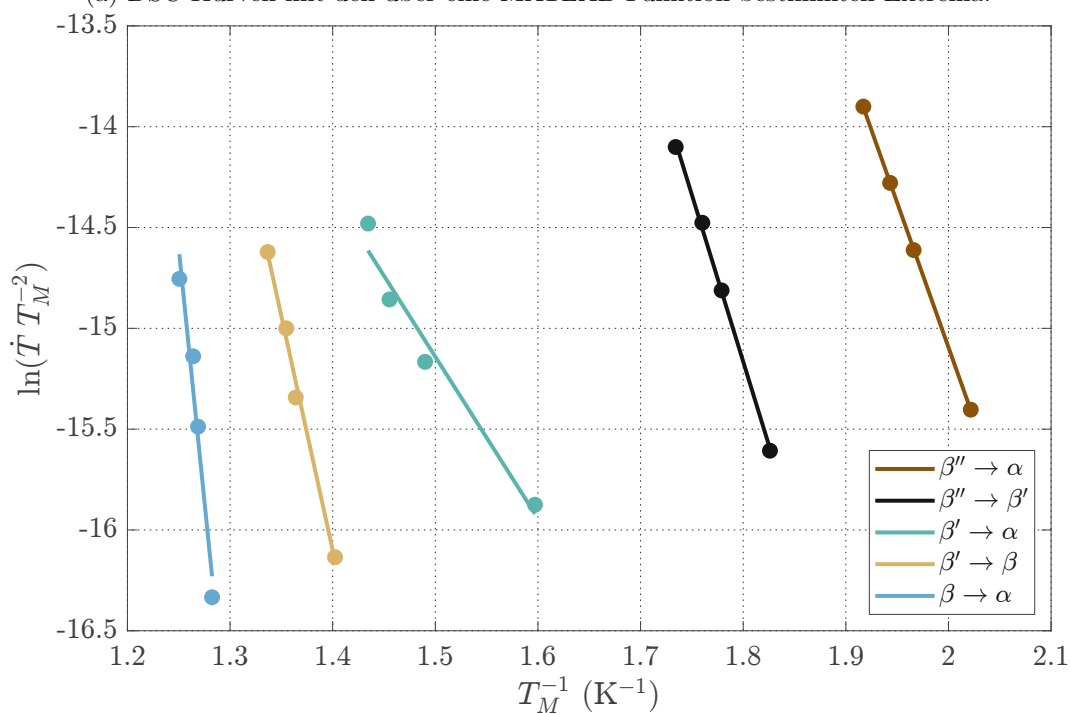


(b) Kissinger-Methode angewandt auf die gefundenen Extrema.

Abbildung B.1.: Kissinger-Methode für einen Datensatz von DSC-Messungen bei den angegebenen Heizraten  $\dot{T}$  ohne Warmauslagerung. Die Bestimmung der Auflösung  $\beta'' \rightarrow \alpha$  ist aus diesem Datensatz nicht sinnvoll (vgl. mit Abb. 2.6 und Tab. 2.2). Für die Bestimmung dieser Initialwerte wurde ein zweiter Datensatz (siehe Abb. B.2) verwendet.



(a) DSC-Kurven mit den über eine MATLAB-Funktion bestimmten Extrema.



(b) Kissinger-Methode angewandt auf die gefundenen Extrema.

Abbildung B.2.: Kissinger-Methode für den Datensatz mit Warmauslagerung bei  $T_{AA} = 180^{\circ}\text{C}$  und  $t_{AA} = 4\text{h}$ . Hier kann die Auflösung  $\beta'' \rightarrow \alpha$  bestimmt werden.



# Literatur

- [1] S. J. Andersen, C. D. Marioara, J. Friis, S. Wenner und R. Holmestad. „Precipitates in aluminium alloys“. In: *Advances in Physics: X* 3.1 (2018), S. 791–814. DOI: 10.1080/23746149.2018.1479984.
- [2] A. R. Arnoldt, L. Grohmann, S. Strommer und J. A. Österreicher. „Differential scanning calorimetry of age-hardenable aluminium alloys: effects of sample preparation, experimental conditions, and baseline correction“. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2024). DOI: 10.1007/s10973-024-13019-5.
- [3] M. Avrami. „Kinetics of Phase Change. I General Theory“. In: *The Journal of Chemical Physics* 7.12 (1939), S. 1103–1112. DOI: 10.1063/1.1750380.
- [4] A. Bahrami, A. Miroux und J. Sietsma. „An Age-Hardening Model for Al-Mg-Si Alloys Considering Needle-Shaped Precipitates“. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 43.11 (2012), S. 4445–4453. DOI: 10.1007/s11661-012-1211-8.
- [5] M. Baruah und A. Borah. „Processing and precipitation strengthening of 6xxx series aluminium alloys: A review“. In: *International Journal of Materials Science* 1.1 (2020), S. 40–48. DOI: 10.22271/27078221.2020.v1.i1a.10.
- [6] Y. Birol. „DSC Analysis of the precipitation reactions in the alloy AA6082“. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 83.1 (2006), S. 219–222. DOI: 10.1007/s10973-005-6950-y.
- [7] J. S. Blázquez, F. J. Romero, C. F. Conde und A. Conde. „A Review of Different Models Derived from Classical Kolmogorov, Johnson and Mehl, and Avrami (KJMA) Theory to Recover Physical Meaning in Solid–State Transformations“. In: *physica status solidi (B)* 259.6 (2022). DOI: 10.1002/pssb.202100524.
- [8] D. Brough und H. Jouhara. „The aluminium industry: A review on state-of-the-art technologies, environmental impacts and possibilities for waste heat recovery“. In: *International Journal of Thermofluids* 1-2 (2020). DOI: 10.1016/j.ijft.2019.100007.
- [9] E. Cinkilic, X. Yan und A. A. Luo. „Modeling Precipitation Hardening and Yield Strength in Cast Al-Si-Mg-Mn Alloys“. In: *Metals* 10.10 (2020). DOI: 10.3390/met10101356.
- [10] A. Deschamps und C. R. Hutchinson. „Precipitation kinetics in metallic alloys: Experiments and modeling“. In: *Acta Materialia* 220 (2021), S. 117338. DOI: 10.1016/j.actamat.2021.117338.

- [11] J. Farjas und P. Roura. „Exact analytical solution for the Kissinger equation: Determination of the peak temperature and general properties of thermally activated transformations“. In: *Thermochimica Acta* 598 (2014), S. 51–58. DOI: 10.1016/j.tca.2014.10.024.
- [12] J. Freudenberger und M. Heilmaier. *Materialkunde der Nichteisenmetalle und -legierungen*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2020. 375 S. URL: <http://www.wiley-vch.de/publish/dt/books/ISBN978-3-527-34628-8/>.
- [13] H. Fröck, M. Reich, B. Milkereit und O. Kessler. „Scanning Rate Extension of Conventional DSCs through Indirect Measurements“. In: *Materials (Basel, Switzerland)* 12.7 (2019). DOI: 10.3390/ma12071085.
- [14] H. Fröck, C. Rowolt, B. Milkereit, M. Reich, W. Kowalski, A. Stark und O. Kessler. „In situ high-energy X-ray diffraction of precipitation and dissolution reactions during heating of Al alloys“. In: *Journal of Materials Science* 56.35 (2021), S. 19697–19708. DOI: 10.1007/s10853-021-06548-z.
- [15] H. R. Shercliff and M.F. Ashby. „A Process Model for Age Hardening of Aluminium Alloys – I. The Model“. In: *Acta Metallurgica et Materialia* 38.10 (1990), S. 1803–1812.
- [16] C. R. Hutchinson. „Modeling the kinetics of precipitation in aluminium alloys“. In: *Fundamentals of Aluminium Metallurgy*. Hrsg. von Christopher Ross Hutchinson. Elsevier, 2011, S. 422–467. ISBN: 9781845696542. DOI: 10.1533/9780857090256.2.422.
- [17] D. Julia. „Grundlegende Untersuchungen zur Herstellung hochfester Aluminiumblechbauteile in einem kombinierten Umform- und Abschreckprozess“. In: *FAU Studien aus dem Maschinenbau* 343 (2020).
- [18] R. Kahlenberg, R. Schuster, N. García Arango, G. Falkinger, A. Stark, B. Milkereit und E. Kozeschnik. „Revisiting high-energy X-ray diffraction and differential scanning calorimetry data of EN AW-6082 with mean field simulations“. In: *Thermochimica Acta* 740 (2024). DOI: 10.1016/j.tca.2024.179848.
- [19] R. H. Kemsies, B. Milkereit, S. Wenner, R. Holmestad und O. Kessler. „In situ DSC investigation into the kinetics and microstructure of dispersoid formation in Al-Mn-Fe-Si(-Mg) alloys“. In: *Materials & Design* 146 (2018), S. 96–107. DOI: 10.1016/j.matdes.2018.03.007.
- [20] Z. Liang. *Clustering and Precipitation in Al-Mg-Si Alloys*. 2012. URL: <https://d-nb.info/102891282x/34>.
- [21] X. Liu, H. Li und M. Zhan. „A review on the modeling and simulations of solid-state diffusional phase transformations in metals and alloys“. In: *Manufacturing Review* 5 (2018), S. 10. DOI: 10.1051/mfreview/2018008.
- [22] Michael Wolff, Sören Boettcher und Michael Böhm. *Phase transformations in steel in the multi-phase case – general modelling and parameter identification*. Techn. Ber. Zentrum für Technomathematik, Universität Bremen, 2007.

- [23] B. Milkereit, M. J. Starink, P. A. Rometsch, C. Schick und O. Kessler. „Review of the Quench Sensitivity of Aluminium Alloys: Analysis of the Kinetics and Nature of Quench-Induced Precipitation“. In: *Materials (Basel, Switzerland)* 12.24 (2019). DOI: 10.3390/ma12244083. eprint: 31817746.
- [24] O. R. Myhr, O. S. Hopperstad und T. Børvik. „A Combined Precipitation, Yield Stress, and Work Hardening Model for Al-Mg-Si Alloys Incorporating the Effects of Strain Rate and Temperature“. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 49.8 (2018), S. 3592–3609. DOI: 10.1007/s11661-018-4675-3.
- [25] T. Naseri, D. Larouche, P. Heugue, R. Martinez, F. Breton und D. Massinon. „Multi-phase modelling of the growth kinetics of precipitates in Al-Cu alloys during artificial aging“. In: *Philosophical Magazine* 101.1 (2021), S. 1–24. DOI: 10.1080/14786435.2020.1808255.
- [26] O.R Myhr and Ø Grong and S.J Andersen. „Modelling of the age hardening behaviour of Al–Mg–Si alloys“. In: *Acta Materialia* 49.1 (2001), S. 65–75. DOI: 10.1016/S1359-6454(00)00301-3.
- [27] J. Osten, B. Milkereit, C. Schick und O. Kessler. „Dissolution and Precipitation Behaviour during Continuous Heating of Al–Mg–Si Alloys in a Wide Range of Heating Rates“. In: *Materials* 8.5 (2015), S. 2830–2848. DOI: 10.3390/ma8052830.
- [28] C. R. Quick, P. Dumitraschkewitz, J. E. K. Schawe und S. Pogatscher. „Fast differential scanning calorimetry to mimic additive manufacturing processing: specific heat capacity analysis of aluminium alloys“. In: *Journal of thermal analysis and calorimetry* 148.3 (2023), S. 651–662. DOI: 10.1007/s10973-022-11824-4. eprint: 36744048.
- [29] Ø. Ryen, O. Nijs, Sjölander E., B. Holmedal, Ekström H. und E. Nes. „Strengthening mechanisms in solid solution aluminum alloys“. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 37 (2006), 1999–2006. DOI: 10.1007/s11661-006-0142-7.
- [30] M. J. Starink. „A new method for the derivation of activation energies from experiments performed at constant heating rate“. In: *Thermochimica Acta* 288.1 (1996), S. 97–104. DOI: 10.1016/S0040-6031(96)03053-5.
- [31] M. J. Starink. „Analysis of aluminium based alloys by calorimetry: quantitative analysis of reactions and reaction kinetics“. In: *International Materials Reviews* 49.3-4 (2004), S. 191–226. DOI: 10.1179/095066004225010532.
- [32] M. J. Starink. „On the meaning of the impingement parameter in kinetic equations for nucleation and growth reactions“. In: *Journal of Materials Science* 36.18 (2001), S. 4433–4441. DOI: 10.1023/A:1017974517877.
- [33] S. Vyazovkin. „Kissinger Method in Kinetics of Materials: Things to Beware and Be Aware of“. In: *Molecules* 25.12 (2020). DOI: 10.3390/molecules25122813. eprint: 32570880.
- [34] P. Wiechmann, H. Panwitt, H. Heyer, M. Reich, M. Sander und O. Kessler. „Combined Calorimetry, Thermo-Mechanical Analysis and Tensile Test on Welded EN AW-6082 Joints“. In: *Materials* 11.8 (2018). DOI: 10.3390/ma11081396. eprint: 30096950.