



**DETAILLIERT – WERKSTOFF-
VERHALTEN BERECHNEN**



Abb. 1: Durch Berechnungen mit Hochleistungscomputern kommen die Forscher dem Werkstoffverhalten auf die Spur.

VOM ATOM ZUM WERKSTOFF

Interdisziplinäre Materialsimulation zu leichten Elementen in Eisen und Stahl

Manuel Piacenza, Jessica Füllbeck, Rebecca Janisch, Thomas Hammerschmidt

Am Interdisciplinary Centre for Advanced Materials Simulation (ICAMS) entwickelte Computersimulationsmethoden helfen, den Einfluss von Wasserstoff und anderen leichten Elementen auf die Stabilität und weitere mechanische Eigenschaften von Stahl zu untersuchen. Die Ergebnisse erlauben es zum Beispiel, Schädigungsmechanismen vorzubeugen. Auch konnten ganz neue Werkstoffe theoretisch vorhergesagt werden.



Abb. 2: Computersimulationen sind eine elegante Alternative zum Experiment, um Wissenslücken über Werkstoffeigenschaften zu schließen.

Energietechnik und Mobilität befinden sich angesichts der aktuellen Diskussion um Klimaschutz, Sicherheit und Vorteile alternativer Energien im Umbruch. Als Alternative zu fossilen Treibstoffen bietet sich Wasserstoff als Energieträger an. Er verbrennt praktisch rückstandslos und verfügt über eine hohe Energiedichte. Umweltfreundlich durch Photovoltaik-betriebene Elektrolyse hergestellt, kann er

z.B. Elektromotoren mit einer Brennstoffzelle oder Wasserstoff-Verbrennungsmotoren antreiben.

Eine zentrale Herausforderung bei der Weiterentwicklung dieser Technik besteht in der Speicherung, im Transport und der Verbrennung von Wasserstoff bei hohem Druck oder auch hohen Temperaturen. Werkstoff der Wahl für Speicher und Zuleitungen ist Stahl. Er hält hohen Drücken und Temperaturen stand und seine Herstellungskosten sind moderat. Das große Problem besteht jedoch in der so genannten Wasserstoff-Versprödung bei den zur Verfügung stehenden Stählen: Durch in den Werkstoff eingelagerten Wasserstoff, der schon bei der Herstellung oder später aus der Umgebung in den Stahl gelangen kann, bilden sich verstärkt und ohne Vorwarnung Risse (siehe Beitrag Seite 74). Dieses Phänomen kommt auch in anderen Anwendungen vor, zum Beispiel im Karosseriebau. Je mehr Wasserstoff mit einem Werkstoff in Kontakt kommt, desto ausgeprägter ist es. Es ist seit langem bekannt und untersucht, aber noch nicht zufriedenstellend verstanden.

Die Schwierigkeit beim Verständnis der Versprödungsmechanismen ist die Komplexität der beteiligten Prozesse, die gekoppelt auf unterschiedlichen Zeit- und Längen-Skalen ablaufen, die man aber im

Experiment nicht einzeln untersuchen kann. Computersimulationen sind eine elegante Alternative, um diese und andere Wissenslücken zu schließen. Die Komplexität ist aber auch hier eine große Herausforderung. Zwar existieren für einzelne Bereiche bereits Simulationstechniken, jedoch bereiten bei Untersuchungen von Vorgängen in komplexen Strukturen die großen Unterschiede in Zeit- und Längenskalen Schwierigkeiten:

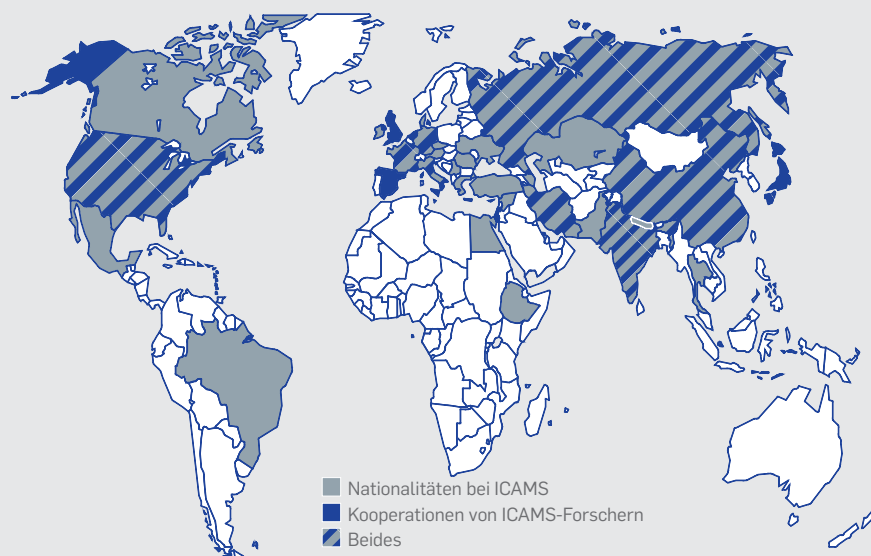
Chemische Reaktionen laufen auf atomistischer Ebene innerhalb von Pikosekunden ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$ = eine Billionstel Sekunde) ab. Beschreibungen dieser Vorgänge sind am Computer mit quantenmechanischen Rechenverfahren möglich, die atomare Wechselwirkungen berechnen. Aufgrund des hohen Rechenzeitbedarfs kann man solche Berechnungen aber nur für Systemgrößen von einigen Nanometern ausreichend genau durchführen.

Änderungen in der Mikrostruktur wie etwa Verformungen von Kristallbereichen, sog. Körnern, laufen parallel in größeren Zeiträumen von Nano- bis Mikrosekunden (Milliardstel bis Millionstel Sekunde) ab. Die Größe der zu betrachtenden Bereiche in den Werkstoffen liegt im Nano- bis Zentimeterbereich.

Änderungen der makroskopischen Struktur wie etwa die Ausbildung von feinen Rissen, die unter dem Mikroskop oder gar mit bloßem Auge erkennbar sind, erfolgen in Zeitskalen des menschlichen Wahrnehmungsbereichs von Sekunden über Monate bis hin zu Jahren. Die hier relevanten Längenskalen liegen im Bereich von Mikrometern bis Metern.

Bislang existieren kaum Ansätze, die die unterschiedlichen Zeit- und Längenskalen überbrücken. Sie sind aber eine unabdingbare Voraussetzung dafür, dass das Verständnis mikroskopischer Prozesse Eingang finden kann in die Lebensdauerprognose von Bauteilen und in Gewährleistungsfristen, wie sie z.B. Ingenieure im Karosseriebau brauchen.

■ info



ICAMS

Aufgabe des 2008 an der Ruhr-Universität gegründeten „Interdisciplinary Centre for Advanced Materials Simulation“ (ICAMS) ist die Entwicklung skalenübergreifender Simulationsmethoden zum Verständnis und Design von Werkstoffen: über verschiedene Zeitskalen hinweg ebenso wie über verschiedene Größenskalen vom Atom bis zum Werkstoff. Die Forscher sind angetreten, um Lücken im Bereich Werkstoffsimulation zu schließen. ICAMS arbeitet sowohl disziplinen- als auch methodenübergreifend. Die Vielfalt reicht dabei von reiner Materialwissenschaft über Physik und Chemie bis zu Mathematik und Informatik, von quantenchemischen Rechnungen über Versetzungsdynamik bis hin zu Kontinuumsverfahren. Die Forschung an neuen Verknüpfungen von Methoden ist ein Alleinstellungsmerkmal von ICAMS, auch im internationalen Vergleich. Ein Industriekonsortium unter Federführung der ThyssenKrupp Steel Europe AG, der Salzgitter Mannesmann Forschung GmbH, der Robert Bosch GmbH, der Bayer Material-Science AG, der Bayer Technology Services GmbH und der Benteler Stahl/Rohr GmbH fördert gemeinsam mit dem Land Nordrhein-Westfalen die Einrichtung des Zentrums für Werkstoffsimulation ICAMS an der Ruhr-Universität Bochum.

Das Zentrum umfasst drei Stiftungslehrstühle (Prof. Dr. Ralf Drautz, Prof. Dr. Ingo Steinbach, Prof. Dr. Alexander Hartmaier). Weitere Arbeitsgruppen befinden sich am Institut für Werkstoffe an der Ruhr-Universität, dem Max-Planck Institut für Eisenforschung in Düsseldorf und dem Institut für Eisenhüttenkunde an der RWTH Aachen. Ein reger Austausch von Wissen und Wissenschaftlern besteht zwischen ICAMS und Großbritannien (University of Oxford), den USA (University of Texas, Austin) und weiteren Ländern. Das auf fünf Jahre angelegte Anschubprogramm wird nach Ablauf der Gründungsphase von der Ruhr-Universität Bochum weitergeführt werden. Mit dem Zentrum erfährt die seit Jahren erfolgreiche Materialforschung an der RUB eine weitere Stärkung.

Mehr Informationen unter www.icams.de.

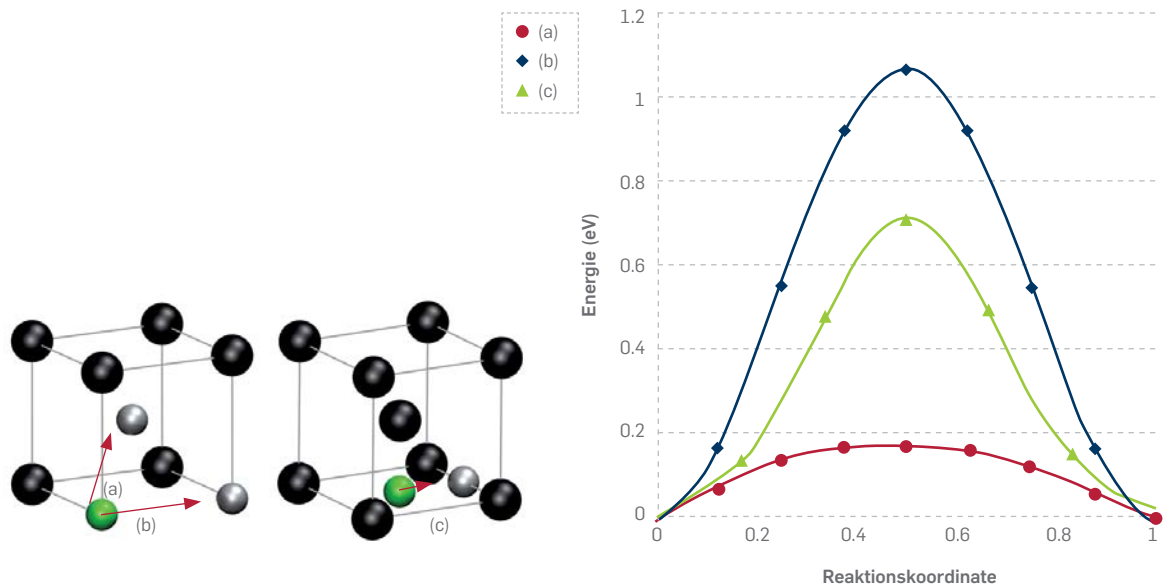


Abb. 3: Mittels quantenchemischer Berechnungen lässt sich ermitteln, wie viel Energie jeweils notwendig ist, damit ein Wasserstoffatom eine bestimmte Position im Kristallgitter einnimmt. Verhältnismäßig wenig aufwändig ist im gezeigten Beispiel der Weg für das H-Atom ins Zentrum des Kristallgitterwürfels (a). Die höchste Energiebarriere steht der Besetzung einer Ecke anstelle eines Metallatoms entgegen (b). Je niedriger die Energiebarriere, desto wahrscheinlicher ist es, dass ein H-Atom die entsprechende Position besetzt.

Diese Brücken schlagen die Forscher bei ICAMS mit einer Gruppe eng verzahnter Projekte, die wiederum mit komplementären Vorhaben am Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf kooperieren.

So suchen Forscher bei ICAMS nach Antworten auf die Fragen, wo sich Wasserstoff in einer Kristallstruktur befindet, und welchen Einfluss er dort auf die elastischen Eigenschaften hat.

Metallgitter schwingen unentwegt und Atome sind ständig in Bewegung; mit steigender Temperatur wächst ihre Beweglichkeit. Wo sich Wasserstoffatome bevorzugt hin bewegen und ansammeln, können wir bei ICAMS per Computer vorhersagen.

Dazu muss man zunächst berechnen, wie viel Energie in einer Kristallstruktur jeweils notwendig ist, damit ein Wasserstoffatom von einer bestimmten Position im Gitter zu einer anderen wechseln kann (s. Abb. 3). Je geringer die Energiebarriere für eine bestimmte Diffusionsrichtung ist, desto wahrscheinlicher

ist es, dass sich Wasserstoffatome in die entsprechende Richtung bewegen. Daraus folgt, dass je höher die Energiebarriere vor einer bestimmten Stelle im Metallgitter ist, es desto wahrscheinlicher ist, dass ein Wasserstoffatom, das einmal eine solche Position innehat, dort auch bleibt (Beispiel siehe Abb. 4).

So erklärt sich, warum Wasserstoff sich im Material nicht gleichmäßig verteilt, sondern bestimmte Positionen bevorzugt, weil sie energetisch günstiger sind. „Beliebte“ Aufenthaltsorte von Wasserstoffatomen sind zum Beispiel Korngrenzen – Stellen, an denen Kristallgitterbereiche unterschiedlicher Orientierung aufeinander treffen und die in jedem Metallfestkörper vorkommen –, Leerstellen, wo einzelne Metallatome im Gitter fehlen, Versetzungen im Metallgitter und Karbide, d.h. Einschlüsse harter Partikel im Metall (s. Abb. 5).

Aus früheren Studien ist bekannt, dass die gefürchteten Wasserstoff-induzierten Risse häufig von Korngrenzen ausgehen. Es schließt sich also die Frage an, ob man

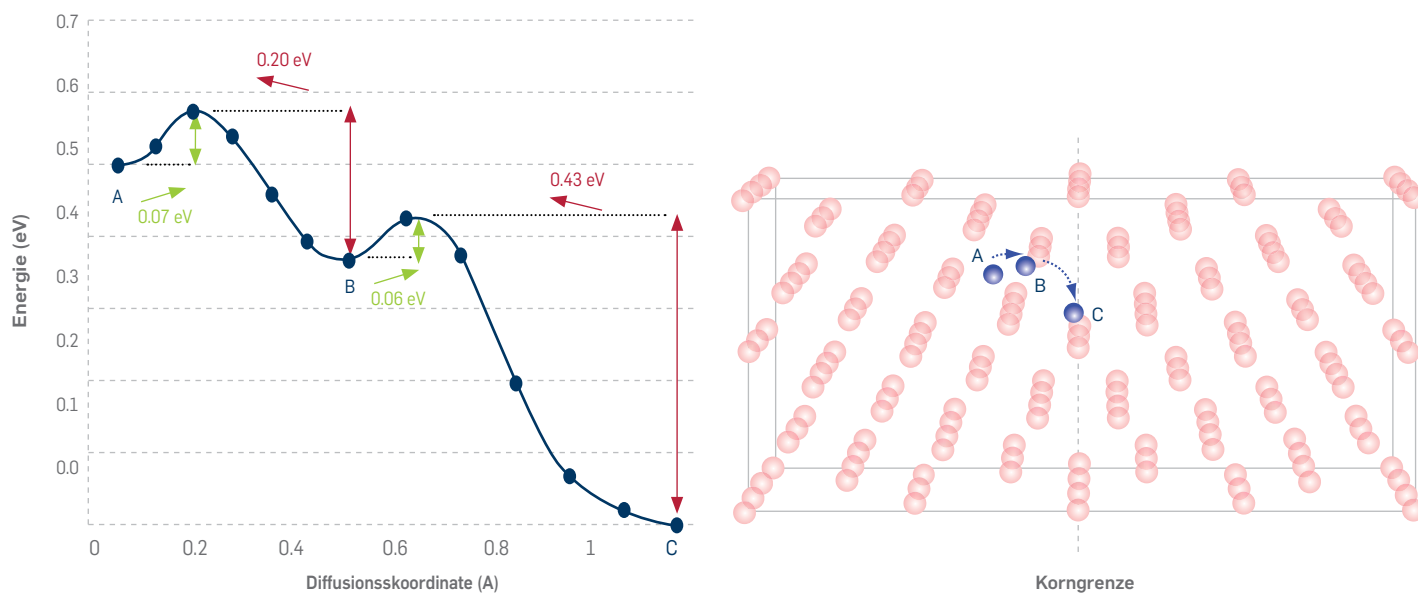


Abb. 4: Simulation eines Diffusionsprozesses für ein Wasserstoffatom in einem Eisenkristall. Das berechnete Energieprofil (links) korreliert mit der Bewegung eines H-Atoms von Position A über B nach C (rechts), aus dem regelmäßigen Kristall hin zur Korngrenze (gestrichelte Linie). Die einzelnen Reaktionsschritte beinhalten unterschiedlich große Energiebarrieren (vertikale Doppelpfeile im Energieprofil). Für die Reaktion von A nach C (grün) sind diese geringer als im umgekehrten Fall (rot). Die Diffusion erfolgt entsprechend bevorzugt von A nach C. Position C, bei der sich das Wasserstoffatom direkt an der Korngrenze befindet, ist die energetisch günstigste und somit stabilste Stelle für eine Wasserstoffeinlagerung in diesem Szenario.

Wasserstoffeinlagerungen durch gezieltes Legieren des Stahls mit bestimmten Elementen kontrollieren kann. Es gilt, die Energiebarrieren im Kristallgitter der Legierung so zu beeinflussen, dass die „wünschenswerten“ Positionen gegenüber unerwünschten (Korngrenzen) bevorzugt sind. So wächst die Wahrscheinlichkeit, dass sich Wasserstoffatome an Stellen anreichern, an denen sie wenig Schaden anrichten.

Unsere quantenmechanischen Rechnungen haben gezeigt, dass eine Vordehnung des Kristallgitters durch Legierungsatome eine Möglichkeit ist, die Verteilung von Wasserstoffatomen zu beeinflussen. Wasserstoffatome reichern sich bevorzugt an vorgedehnten Gitterstellen an.

Aufbauend auf den bei ICAMS gewonnenen Erkenntnissen über das Verhalten von Wasserstoffatomen in verschiedenen Stahl-Legierungen kann man weitere Fragen angehen. Welche Auswirkung hat zum Beispiel eine gegebene Wasserstoffkonzentration auf die Rissbildung? Die Antwort auf diese Frage suchen die Forscher des

Max-Planck-Instituts für Eisenforschung in Düsseldorf gegenwärtig in Simulationen für größere Einheiten. Während die sehr genauen Rechnungen bei ICAMS aufgrund der Rechenkapazität auf Verbünde von einigen 100 Atomen beschränkt sind, nutzen die Düsseldorfer Kollegen vergrößerte Methoden, um Effekte in größerem Maßstab berechnen zu können. Sie gehen auch der Frage nach, wie sich die Wechselwirkungen von Defekten in der Kristallstruktur des Werkstoffs in der Anwesenheit von Wasserstoff ändern.

Daran schließt sich die Frage an, wie solche Änderungen auf mikroskopischer Ebene die Materialeigenschaften auf makroskopischer Stufe beeinflussen, also welche Änderungen wirklich sichtbar sind. Hier führt die Verbindung von quantenmechanischen Rechnungen mit anderen Rechenmethoden wie der klassischen Kontinuum-Elastizitätstheorie zur Antwort. Der berechnete Einfluss von Wasserstoff auf die elastischen Eigenschaften von polykristallinem Eisen wurde auch experimentell beobachtet.

Neben dem Verhalten und den Auswirkungen von Wasserstoff versuchen wir auch die Effekte von anderen leichten und somit beweglichen Elementen in Metallen mit einem ganzheitlichen Ansatz zu verstehen. Systematische Untersuchungen laufen zu Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Interessant ist z.B. die Frage, ob sich bei hohen lokalen Konzentrationen der leichten Elemente neue Phasen bilden können: unterschiedliche räumliche Anordnungen des Metallgitters mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften. Das bekannteste Beispiel für solche verschiedenen Phasen ist der Unterschied zwischen Graphit und Diamant – ein und demselben Element, das seine Eigenschaften durch eine andere Anordnung, die es unter hohem Druck einnimmt, vollständig verändert.

Berechnungen dazu ergaben viel versprechende Erkenntnisse. So konnte der ICAMS-Forscher Arthur Bialon gemeinsam mit Dr. Aleksey Kolmogorov von der University of Oxford in seinen Computer-

simulationen bislang unbekannte Phasen identifizieren, die aufgrund ihrer sehr hohen Härte für Oberflächenbeschichtungen interessant sein können.

Eine von den Forschern neu entdeckte Struktur mit der Bezeichnung $\alpha\text{P12-FeB}_2$ besteht aus eindimensionalen Ketten von Bor-Atomen in Eisen und ist die erste Vorhersage eines halbleitenden Metall-Diborids (s. Abb. 6). Die zweite neue Phase ($\alpha\text{P10-FeB}_4$) besteht hingegen aus einem dreidimensionalen Netzwerk von Bor-Atomen in Eisen und ist den Vorhersagen nach sogar ein Supraleiter (s. Abb. 6). Supraleiter sind Materialien, deren elektrischer Widerstand beim Unterschreiten einer bestimmten Temperatur auf Null fällt und die so zur Erzeugung von starken Magnetfeldern dienen können, wie sie z.B. in der Medizintechnik Anwendung finden.

Spannend bleibt nun die Frage, ob der theoretisch prognostizierte Weg zur Herstellung dieser Phasen durch Anwendung von Druck auch experimentell beschritten werden kann. Dazu werden an der RUB am Lehrstuhl von Prof. Alfred Ludwig Hochdurchsatz-Experimente durchgeführt (siehe Beitrag S. 18).

Die Fragen, mit denen wir uns am ICAMS auseinandersetzen, sind nicht nur von akademischem Interesse, sondern bieten auch Vorteile für die Industrie. Umgekehrt ergeben sich auch aus Problemstellungen in der Industrie neue

akademische Ansätze, sodass man voneinander profitiert.

Viele Fragen ergeben sich aus industriellen Herstellungsverfahren, so etwa die nach der Löslichkeit von leichten Elementen in Eisen unter Druck, der etwa beim Walzen von Metall ausgeübt wird. Kann man die quantenmechanischen Rechnungen dazu auf Simulationen von experimentell beobachteten Mikrostrukturen ausdehnen? Mikroskopische Aufnahmen realer Kristallstrukturen wären dabei der Ausgangspunkt der Berechnungen. Ihr Ziel kann etwa sein, für verschiedene Ausgangsszenarien zu berechnen, was bei der Verformung eines Materials im Werkstoff passieren wird. Solche Berechnungen sind der erste Schritt von der Theorie in die Praxis.

Die dazu erforderliche Überbrückung der Skalen verfolgen wir am ICAMS durch verschiedene Ansätze. Wir nutzen zum Beispiel den direkten Zugang durch Übergabe berechneter Eigenschaften als Eingabe-Parameter an andere Methoden in kinetischen Simulationen zur Diffusion von Wasserstoff in einer Mikrostruktur nahe Kristalldefekten oder zur Simulation der Rissausbreitung in Metallen. Die dazu notwendigen Methoden werden am ICAMS derzeit systematisch verallgemeinert und erweitert.

Wir entwickeln aber auch allgemeine Verfahren zur formalen Ableitung von vereinfachten quantenmechanischen Mo-

■ info 2

HIGH-PERFORMANCE COMPUTING

Wichtigstes Werkzeug am Interdisciplinary Centre for Advanced Materials Simulation ist der institutseigene Großrechner. Aufwändige Simulationen zur Berechnung von Materialeigenschaften und dem virtuellen Werkstoffdesign, die auf einem modernen PC Monate dauern würden, können so in wenigen Stunden bis Tagen durchgeführt werden. Die äußerst kompakte Bauweise vereint über 2000 Prozessorkerne mit insgesamt fast zehn Terabyte Arbeitsspeicher in sechs Serverschränken, von denen jeder eine Tonne wiegt. Die von den Prozessoren verursachte Abwärme wird mittels einer energieeffizienten Wasserkühlung abgeführt, deren Wirkungsgrad deutlich über der einer konventionellen Klimaanlage liegt. Der auf dem freien Betriebssystem LINUX basierende Rechencluster verfügt über ein hocheffizientes Ressourcenmanagement und ein Infini-band Hochgeschwindigkeitsnetzwerk zur schnellen Kommunikation der Rechenknoten. Die Verteilung der Rechenzeit auf die Anwender wird über ein Queuing System geregelt. Durch den Einsatz eines Cluster Management Systems und hoch qualifizierter Administratoren werden lange Verfügbarkeitszeiten erreicht, eine unabdingbare Voraussetzung für die Durchführung rechenzeitintensiver Simulationen.



Schädigungsmechanismen

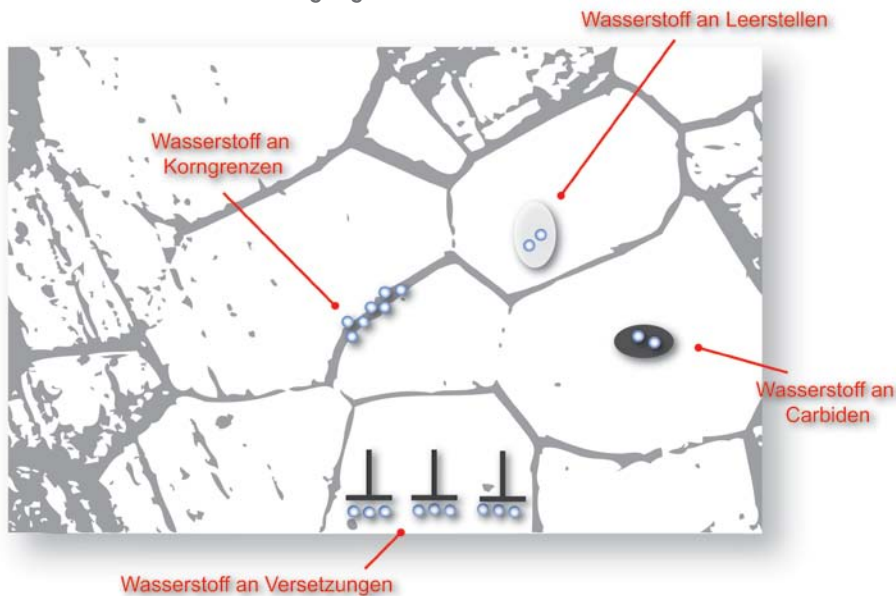


Abb. 5: Wasserstoff verteilt sich nicht gleichmäßig im Metallgitter, sondern bevorzugt bestimmte Positionen, die energetisch günstig sind. So lagern sich Wasserstoffatome gern an Korngrenzen, Versetzungen, Leerstellen und Carbiden ab.

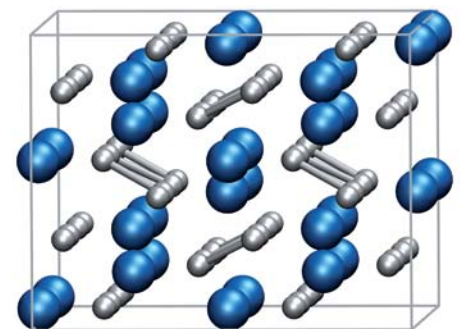
dellen, die auf einer systematisch vergrößerten Darstellung der elektronischen Struktur basieren.

Nur so lassen sich zum Beispiel temperaturabhängige Phasendiagramme für komplexe Stähle erstellen. Die detaillierten Rechenverfahren beschränken sich auf einige Hundert Atome, deren Anordnung bis ins Unendliche vervielfacht wird. Ein Legierungsatom oder eine Leerstelle in einem so berechneten Kristallgitterwürfel wirkt sich daher auf die Berechnung so aus, als würde es beispielsweise in jedem 100. Würfel vorkommen. In der Realität kommt aber ein Legierungsatom vielleicht nur in jedem 100000. Würfel vor. Systeme solcher Größe sind für die genauen quantenchemischen Berechnungen zu komplex. Einflussfaktoren wie die Temperatur könnte man in die genauen quantenchemischen Berechnungen ebenfalls nicht einbeziehen. Sie gehen immer vom absoluten Nullpunkt (-273 K) aus – alles andere würde die Komplexität vergrößern und die Rechenzeiten explodieren lassen. Mit vereinfachten Methoden kann man schneller rechnen und größere Systeme einbeziehen. Für bestimmte

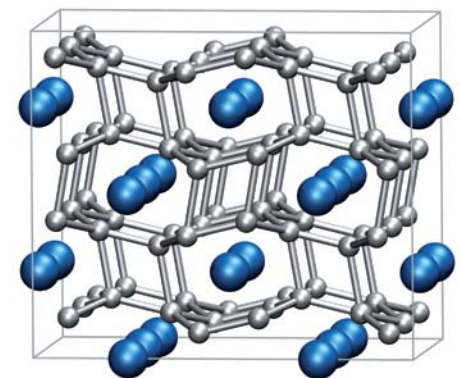
Hochtemperatur-Legierungen haben wir solche Vergrößerungen schon entwickelt und gezeigt, dass ihre Ergebnisse weitestgehend deckungsgleich mit denen detaillierterer Rechenverfahren sind. Die vereinfachte Methode steht nun für Simulationen solcher Legierungen zur Verfügung. Das Verfahren wird derzeit auf Stähle und andere Materialklassen ausgeweitet.

Sind die Vorgänge in Stählen aufgrund der Berechnungen einmal verstanden, kann man konkrete Probleme aus der Praxis ganz neu angehen: Weitere Berechnungen erlauben Vorhersagen über die Eigenschaften neuer Werkstoffe, die sich in der Simulation maßschneidern lassen. Gelingt ihre Herstellung auch im Experiment, steht ihrer Anwendung nichts mehr im Wege. So hoffen wir zu optimierten Werkstoffen zu gelangen – auch für die Speicherung und Zuleitung von Wasserstoff in die Motoren der Zukunft.

Dr. Manuel Piacenza, Jessica Füllbeck, Dr. Rebecca Janisch, Dr. Thomas Hammerschmidt, Interdisciplinary Centre for Advanced Materials Simulation (ICAMS) der RUB



oP12-FeB₂



oP10-FeB₄



Abb. 6: Kristallstruktur der Metall-Diboride oP12-FeB₂ (oben) und oP10-FeB₄ (unten). In der unteren Struktur sind die Bor-Atome in einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden, wohingegen sie in der oberen Struktur eindimensionale Ketten ausbilden.