

# Mathematische Modellierung der Tribosorption und der Tribochemie von Gasen in den Randschichten metallischer Festkörper (Version 2)

Hans-Joachim Lohrich

## Abstract

*Dieses gegenüber Version 1 komplett überarbeitete Skript enthält als Dokumentation eines Spezialfalls der Modellierung mechanisch aktivierter Platzwechsel- und Stoffwandlungsvorgänge in Festkörper-randzonen neben verschiedenen Angaben zur Anwendung thermodynamischer Formalismen in der Tribochemie (Tribochemistry, Mechanochemistry) ein stochastisches Modell zur Beschreibung der an den Einfluss von mechanischer Energie gebundenen Absorption (Triboabsorption) und Diffusion (Tribodiffusion) von Gasteilchen in den Randschichten metallischer Festkörper und zur Beschreibung der mit diesen Prozessen gekoppelten tribochemischen Reaktionen in Gas-Metall-Systemen. Das vorgeschlagene Modell für die mit den Teilprozessen Triboabsorption und Tribodiffusion beschriebene Tribosorption (Mechanosorption) und die Tribochemie (Mechanochemie) von Gasen in Festkörper-grenzschichten basiert neben der kinetischen Beschreibung des Ablaufs von tribochemischen Reaktionen weit außerhalb des Tribochemischen Gleichgewichts u. a. auch auf einer durch den Eintrag von mechanischer Energie verursachten orts- und zeitabhängigen Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix für Gaspartikel, mit der der Einfluss der Fehlordnung der Randschicht des Festkörpers während der mechanischen Bearbeitung auf den Platzwechsel der Gasteilchen mathematisch abgebildet wird.*

## Anmerkungen des Autors:

*In der vorliegenden Publikation werden neben schematischen Darstellungen von experimentellen Ergebnissen (Abb. 1 bis 4) und Verweisen auf die Originalliteratur nur graphische Darstellungen von eigenen Messergebnissen benutzt (Abb. 5 und 6), die noch nicht in Fachzeitschriften veröffentlicht worden sind. Der in der Publikation vorgestellte Entwicklungsstand dient allein dem Informationsaustausch über vorhandene Modellvorstellungen zum Themenkreis Tribosorption (Mechanosorption) und Tribochemie (Mechanochemie) und erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit.*

---

## Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	Seite 1
2. Mathematische Modellierung	Seite 2
3. Anwendung des Modells	Seite 5
4. Schlussbetrachtungen	Seite 16
5. Literaturverzeichnis	Seite 21

---

## 1. Einleitung

Werden metallische Festkörper in Gegenwart einer Gasatmosphäre mechanisch bearbeitet, dann kommt es auch in Temperaturbereichen, in denen klassische Platzwechselprozesse noch keine Rolle spielen, zur Gasaufnahme des Festkörpers (Tribosorption) [2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,24] und bei Vorhandensein reaktiver Gase zur chemischen Reaktion (tribochemische Reaktion) der Gaspartikel mit den Komponenten der Matrix, wobei sogar chemische Reaktionen mit negativer Affinität ablaufen, deren Grundaffinität mit weiter steigender Temperatur immer höhere negative Werte annimmt [2,6,14,24].

Mit dem Ziel der Aufklärung des Mechanismus der Kinetik heterogener tribochemischer Reaktionen ist es zunächst notwendig die in Gas-Festkörper-Systemen ablaufenden Prozesse einer mathematischen Behandlung zugänglich zu machen.

Um dieses Ziel zu erreichen müssen Laboruntersuchungen unter reproduzierbaren Bedingungen durchgeführt werden, die sich mit folgenden auch technisch interessanten Grenzfällen befassen:

- 1. Die Platzwechsel- und Stoffwandlungsprozesse laufen in den Randschichten von Festkörpern ab, deren Dicke sehr klein im Vergleich zur Abmessung des Festkörpers ist.**
- 2. Die Platzwechsel- und Stoffwandlungsprozesse laufen im Mahlgut und im Mahlgleichgewicht ab.**

An Hand von aus der Literatur bekannten und in Hochvakuumapparaturen durchgeführten Laboruntersuchungen zum Grenzfall 1, bei denen Metallproben in Gegenwart von radioaktiv markierten und inaktiven Gasatmosphären durch statistische mechanische Impaktbearbeitung (Reib- und Prallbeanspruchung) [2,7,8] oder durch Einzelstoßbearbeitung [3,5,6,10,11] bei Raumtemperatur und bei  $-190^{\circ}\text{C}$  (Für das Kühlmittel flüssiger Stickstoff wurde in [2] diese Temperaturangabe benutzt.) bearbeitet wurden und bei denen tribochemische Reaktionen ausgeschlossen waren oder keinen Einfluss auf die Versuchsergebnisse hatten, ist festgestellt worden, dass der Vorgang der Tribosorption von Gasen in metallischen Festkörpern (für die der Festkörper normalerweise impermeabel ist) u. a. durch folgende Eigenschaften gekennzeichnet ist:

Die Gasaufnahme des Festkörpers erfolgt nicht direkt aus der Gasphase, sondern wird durch den Bedeckungsgrad der Gasteilchen auf der Festkörperoberfläche bestimmt. Weit außerhalb des stationären Zustandes ist im System Kohlendioxid (markiert mit Kohlenstoff-14) / Kupfer bei statistischer mechanischer Impaktbearbeitung und bei Raumtemperatur im Bedeckungsgradbereich zwischen 0 und 0,7 die Geschwindigkeit der Gasaufnahme proportional zum Bedeckungsgrad [2, 4, 24].

Bei annähernd konstanten Gasdruck im Rezipienten bzw. bei konstanten Bedeckungsgrad wird nach längeren Bearbeitungszeiten im Festkörper ein stationärer Zustand (Gassättigungszustand) erreicht [2,3,4,5,6,8,10,11,13,24], der dadurch gekennzeichnet ist, dass die Gasteilchenkonzentration in der Randschicht des Festkörpers, die die Fehlordnung der Matrix unter dem Einfluss von mechanischer Energie markiert, mit wachsenden Abstand von der Oberfläche immer kleiner wird [2,10]. Die im Labor an Kupferproben gemessenen Eindringtiefen der Gasteilchen variieren je nach Temperatur und Bearbeitungsart zwischen  $500 \text{ \AA}$  ( $50 \text{ nm}$ ) [2] (Kapitel 3 Tabelle 1) und Eindringtiefen größer als  $10 \text{ \mu m}$  [2] (beobachtete Extremfälle bis zu  $38 \text{ \mu m}$  [2]).

Tribosorptionsexperimente, bei denen der Druck im Rezipienten geändert wurde [8], und Gasaustauschuntersuchungen (radioaktiv markiertes Gas gegen inaktives Gas) [2] führten zu dem Ergebnis, dass der Tribosorptionsprozess bei Abwesenheit von tribochemischen Reaktionen reversibel ist, d.h. der Platzwechsel der Gasteilchen ist an die mechanisch verursachte Durchlässigkeit der Matrix und an die im Wesentlichen thermisch bedingte Eigenbewegung der Gasteilchen gebunden. Im System Argon / Nickel ist bei Tribosorptionsexperimenten und bei Variation tiefer Temperaturen auch eine Temperaturabhängigkeit der Tribosorption entsprechend Arrhenius-Ansatz gemessen worden [23, 24].

Messungen des Stoffübergangs unter Verwendung radioaktiv markierter Kupferproben (Kupfer-64) und Messungen der Tribosorption unter Verwendung einer mit Kohlenstoff-14 markierten Kohlendioxidatmosphäre an Kupferproben, die bei Raumtemperatur und statistischer mechanischer Impaktbearbeitung unter Zusatz von Quarz durchgeführt worden sind, haben an Hand der ermittelten Restaktivitätswerte gezeigt, dass die Eindringtiefe des durch Stoffübergang übertragenen radioaktiv markierten Kupfers viel kleiner als die Eindringtiefe des radioaktiv markierten Kohlendioxids in den inaktiven Kupferproben war [2,4,24]. Deshalb kann die Beweglichkeit der Bausteine der Matrix in der mechanisch beeinflussten Randschicht des Festkörpers im untersuchten Temperaturbereich (und bei tiefen Temperaturen) gegenüber der Beweglichkeit der Gaspartikel bei der Modellierung des Platzwechsels der Gasteilchen vernachlässigt werden.

Auf der Basis der vorstehend genannten Eigenschaften von Tribosorptionsprozessen und auf der Grundlage von Untersuchungsergebnissen zum tribochemischen Umsatz von Kohlendioxid mit Kupfer in den Randschichten von Kupferproben (weit außerhalb des Tribochemischen Gleichgewichts) [2] ist vor über 30 Jahren in den Arbeiten [10,12,13] für den Grenzfall 1 ein mathematisches Modell zur Beschreibung der Kinetik der Tribosorption und der Tribochemie von Gasteilchen (für die der Festkörper normalerweise impermeabel ist) in den Randschichten metallischer Festkörper entwickelt und mit dem Experiment verglichen worden. Eine Weiterentwicklung dieses Modells, das sich auch auf Temperaturbereiche ( $T \leq \text{Raumtemperatur}$ ) beschränkt, in denen klassische Platzwechselforgänge noch keine Rolle spielen, ist im Dezember 2007 (Version 2 vom Dezember 2008) in der elektronischen Publikation [1] veröffentlicht worden.

Die nachfolgenden Kapitel dieser Publikation befassen sich mit der zusammenfassenden Darstellung und Ergänzung der Ergebnisse dieser mathematischen Modellierung, mit aus der Literatur entnommenen Angaben zum Grenzfall 2 und mit ebenfalls aus der Literatur entnommenen Angaben zur Anwendung thermodynamischer Formalismen auf tribochemische Reaktionen.

## **2. Mathematische Modellierung**

Zur Modellierung der Tribosorption von Gasen in den Randschichten metallischer Festkörper, deren Dicke sehr klein im Vergleich zur Abmessung des Festkörpers ist, wird der Vorgang der Gasaufnahme (bzw. Gasabgabe) von Festkörperproben während ihrer mechanischen Bearbeitung mit den Teilprozessen Triboabsorption und Tribodiffusion als eindimensionales Problem beschrieben, wobei im Modell vorausgesetzt wird, dass die Geschwindigkeit der Gasteilchenadsorption an der mechanisch beeinflussten Festkörperoberfläche viel größer als die Geschwindigkeit der Triboabsorption ist [1,10].

Unter Berücksichtigung der an den Einfluss von mechanischer Energie gebundenen statistischen Verhältnisse für den Gaspartikeltransport bei größeren Bearbeitungszeiten (vergleiche auch mit den Angaben in Kapitel 4) und der Voraussetzung einer annähernd gleichmäßigen mechanischen Beanspruchung der Festkörperoberfläche oder eines Teils der Oberfläche, der während der mechanischen Bearbeitung nachgewiesenen Reversibilität des Platzwechsels der Gasteilchen und der ebenfalls nachgewiesenen viel höheren Beweglichkeit der Gaspartikel gegenüber der Beweglichkeit der Bausteine der Festkörperoberfläche ist unter Benutzung des Bildes vom sprungweisen Platzwechsel der Gasteilchen für die Teilchenstromdichte der Tribodiffusion einer Gaskomponente bei Annahme einer richtungsunabhängigen aber orts- und zeitabhängigen Absprungwahrscheinlichkeit der Gasteilchen und unter Verwendung einer orts- und zeitabhängigen Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix am Platzwechselziel (mit der in Anlehnung an die Modellvorstellungen von P. A. Thiessen [20] der Einfluss der statistisch zufälligen aber orts- und zeitabhängigen Fehlordnung der Festkörperoberfläche unter der Einwirkung von mechanischer Energie auf den Platzwechsel der Gasteilchen abgebildet wird) folgende Transportgleichung abgeleitet worden [1]:

$$j(x,t) = - (\Delta x)^2 \left( \frac{\partial(kc)}{\partial x} \varphi - (kc) \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \quad (1)$$

**Begriffserklärung:**  $j$  = Teilchenstromdichte am Ort  $x$  zur Zeit  $t$  bezogen auf die von der Bearbeitung insgesamt erfasste Oberfläche bzw. bezogen auf den Teil der Oberfläche, der von der mechanischen Energie insgesamt erfasst wird, wobei die betrachtete Oberfläche (beim Vergleich mit dem Experiment) je nach Oberflächenqualität, Eindringtiefe der Gasteilchen, benutzten Abtragverfahren und besonders wegen der an die mechanische Bearbeitung gebundenen Unschärfe der Oberfläche zwischen geometrischer und wahrer Oberfläche einzuordnen ist.  $x$  = Ortskoordinate (Abstand von der Festkörperoberfläche).  $t$  = Bearbeitungszeit.  $(\Delta x)^2$  = Verschiebungsquadrat der transportierten Gasteilchen.  $k$  = orts- und zeitabhängiger kinetischer Faktor, der neben einem (konstanten) Faktor zur Berücksichtigung des Unterschieds zwischen der gemessenen Bearbeitungszeit und der tatsächlichen Transportzeit die Absprungwahrscheinlichkeit der Gasteilchen am Ort  $x$  in die entsprechende Transportrichtung enthält. Die Größe der Absprungwahrscheinlichkeit ist orts- und zeitabhängig aber unabhängig von der Transportrichtung. An die Verformung des Materials gebundene treibende Kräfte, die in oder gegen die Transportrichtung wirken, beeinflussen den Gastransport nicht oder heben sich gegenseitig auf.  $c$  = auf die Volumeneinheit bezogene orts- und zeitabhängige Gasteilchenkonzentration.  $\varphi$  = orts- und zeitabhängige Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix (Relativer Anteil der für Gasteilchen aufnahmefähigen Bereiche oder Leervolumina, die an die orts- und zeitabhängige Fehlordnung der Matrix unter dem Einfluss von mechanischer Energie gebunden sind, und deren an die Wirkung von mechanischer Energie gebundene Bildung und Rückbildung bezogen auf den gesamten Transportquerschnitt am Ort  $x$  [siehe Definition der Teilchenstromdichte] statistisch zufällig verteilt erfolgt.).

Die Modellvorstellungen, die der Aufstellung der Gleichung (1) zugrunde liegen, basieren auf der Voraussetzung einer annähernd gleichmäßigen mechanischen Beeinflussung der Randschichten von (metallischen) Festkörperproben bei längeren Bearbeitungszeiten während der statistischen mechanischen Impaktbearbeitung durch statistisch zufälliges gegenseitiges Zusammenstoßen einer größeren Zahl von Probekörpern (im Idealfall kugelförmig) in einer Schüttel- bzw. Vibrationsapparatur in Gegenwart einer Gasatmosphäre. Diese Art der mechanischen Bearbeitung ist Ursache für die statistisch zufällige (auf die Fläche verteilte) und außerdem entsprechend der Wirkung der mechanischen Energie orts- (Abstand von der Oberfläche) und zeitabhängige Bildung und Rückbildung von für Gasteilchen aufnahmefähigen Bereichen in Festkörperzonen, deren Dicke sehr klein im Vergleich zur Abmessung der Probekörper ist. Da in der tatsächlichen Transportzeit die Bildung und Rückbildung der für Gasteilchen aufnahmefähigen Bereiche entsprechend der Wirkung der mechanischen Energie außerdem auch noch periodisch verläuft, kann die als eindimensional und stetig modellierte Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix  $\varphi$  in Gleichung (1) auch als orts- und zeitabhängiger Mittelwert angesehen werden. Diese Modellierungsbedingungen sind auch auf andere Probeformen, die bei den in dieser Publikation ausgewerteten Experimenten eingesetzt worden sind [2, 8], und auf andere geeignete Bearbeitungsarten übertragbar (Einzelstoßbearbeitung, Reibungsbeanspruchung usw.). Für den Erhalt brauchbarer Ergebnisse war und ist es aber notwendig die Versuchsbedingungen so zu wählen, dass Verschleißerscheinungen vernachlässigt werden können oder sicherzustellen, dass man den Verschleiß (mit seinem Einfluss auf die Versuchsergebnisse) getrennt verfolgen kann. Dazu eignet sich besonders gut die Methode der radioaktiven Markierung. Bei den in Kapitel 3 ausgewerteten Tribosorptionsexperimenten, die bei statistischer mechanischer Impaktbearbeitung durchgeführt worden sind [2, 8], kann jedoch genauso wie bei den bei Einzelstoßbearbeitung [10] durchgeführten Untersuchungen davon ausgegangen werden, dass der Verschleiß bzw. die Erzeugung von Frischflächen auch wegen der relativ milden mechanischen Beanspruchung der Festkörperproben vernachlässigt werden kann. Dieser Bearbeitungsmodus wurde in der Publikation [36] beim Mahlprozess mit dem (in seiner Aussagefähigkeit etwas eingeschränkten) Begriff Friction Mode bezeichnet.

**Mathematischer Ansatz:** Unter Berücksichtigung der Eigenschaften von Tribosorptionsprozessen, der vorstehend und am Beginn dieses Kapitels genannten Modellierungsbedingungen, der Annahme, dass man zunächst in erster Näherung den Einfluss der gespeicherten Gasteilchen auf die Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix vernachlässigen kann, und mit der für die mathematische Modellierung getroffenen Voraussetzung der Differenzierbarkeit der Größen  $g$  und  $\varphi$  im gesamten von der mechanischen Energie erfassten Volumen der Randschicht metallischer Festkörper kann man den Platzwechsel der Gasteilchen an den Orten  $x-\Delta x$  und  $x$  in der Festkörperoberfläche mit dem nachfolgend aufgeführten einfachen stochastischen Ansatz als eindimensionales Problem beschreiben (ausführliche Erläuterung des Ansatzes auch in der Publikation [1]):

$$j_1 = \Delta x g(x - \Delta x, t) \varphi(x, t) \quad (1.1) \quad j_2 = \Delta x g(x, t) \varphi(x - \Delta x, t) \quad (1.2) \quad g = k(x, t) c(x, t) \quad (1.3)$$

Unter Benutzung der Gleichung  $j(x, t) = j_1 - j_2$  erhält man aus den Gleichungen (1.1) und (1.2) für sehr kleine  $\Delta x$  nach der Ausführung von Taylorentwicklungen für die Ausdrücke  $g(x - \Delta x, t)$  und  $\varphi(x - \Delta x, t)$  (Abbruch der Reihe nach dem 2. Glied) mit nachfolgender Substitution der Größe  $g$  unter Verwendung der Beziehung (1.3) die Gleichung (1) [1].

Beschreibt man in Anlehnung an die Ergebnisse von Friedrich [23] (veröffentlicht in [24 S. 245]) den kinetischen Faktor  $k$  rein formal (unter Benutzung mol-bezogener Größen) nur mit einem im gesamten Wertebereich von  $x$  gültigen Arrheniusansatz der Form  $k = k_0 \exp(-Q/RT)$  ( $k_0$  und  $Q = \text{konstant}$ ), verwendet außerdem einen stetigen nur von  $x$  und  $t$  abhängigen Temperaturverlauf  $[T=T(x, t)]$  und eine vom Ort und der Zeit unabhängige Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix ( $\varphi = \text{konstant}$ ), dann erhält man mit dem Ausdruck

$$D = (\Delta x)^2 k \varphi \quad (D = \text{Diffusionskoeffizient}) \quad (1.4)$$

aus der Gleichung (1) folgende Beziehung für die Teilchenstromdichte:

$$j(x, t) = -D \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{DQc}{RT^2} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (1.5)$$

Dieser Ausdruck hat unter Beachtung des vorliegenden eindimensionalen Falls die gleiche Form, wie der mit Hilfe der phänomenologischen Theorie (lineare Thermodynamik irreversibler Prozesse) in der Arbeit [17] für die Zwischengitterdiffusion unter Berücksichtigung der Wirkung eines Temperaturgradienten aufgestellte Ausdruck für die Teilchenstromdichte (vergleiche auch mit [31]).

Gilt  $k = \text{konstant}$ , dann erhält man aus der Gleichung (1) die bereits in den Arbeiten [10, 12, 13] (vergleiche auch mit [1]) vorgeschlagene Gleichung für die Beschreibung der Teilchenstromdichte einer Gasteilchensorte in den Randschichten metallischer Festkörper in der Form

$$j(x, t) = -(\Delta x)^2 k \left( \frac{\partial c}{\partial x} \varphi - c \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \quad (1.6)$$

wobei bei der Ableitung der Gleichung (1.6) aus einem stochastischen Ansatz in den Arbeiten [1, 10, 12] auch die Verringerung der Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix durch die Besetzung von aufnahmefähigen Bereichen mit Gasteilchen berücksichtigt wurde. In der Monographie [24, Seite 248] ist (ohne Angabe der mathematischen Formulierung) der Platzwechselmechanismus, aus dem die Gleichung (1.6) abgeleitet wurde, auf der Basis von qualitativen Angaben in der Arbeit [13] mit einem Leerstellenmechanismus (vacancy mechanism) verglichen worden. Dabei ist aber zu beachten, dass es sich hier nicht um Leerstellen im klassischen Sinn, sondern um die Modellierung von Hohl- und Lockerstellen handelt, deren (statistisch zufällige) orts- und zeitabhängige Bildung und Rückbildung allein an den Einfluss von mechanischer Energie gebunden ist [10, 12, 13] und die zur Ausbildung eines Gradienten der Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix ( $\varphi$ ) für Gasteilchen führt (siehe Definition der Größe  $\varphi$  in Gleichung (1)).

Wenn der als markowscher Prozess modellierte Gasteilchentransport auch durch tribochemische Reaktionen der Gasteilchen mit den Bausteinen der Matrix beeinflusst wird und nur die Gaspartikel diffundieren, wird unter der Voraussetzung nicht zu großer chemischer Umsätze [1,10] und unter Verwendung der Beziehung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} + q \quad (2)$$

aus der Gleichung (1.6) folgende Differentialgleichung für den Transport einer Gaskomponente unter Berücksichtigung eines Quellterms ( $q > 0 = \text{Quelle}$ ,  $q < 0 = \text{Senke}$  für die diffundierenden Gaspartikel) als stochastische Fortschreibung des Zweiten Fickschen Diffusionsgesetzes im Unterschied zur (bzw. neben der) Fokker-Planck-Gleichung erhalten [10, 13]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = (\Delta x)^2 k \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \varphi - c \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \right) + q \quad (3)$$

Laufen keine Stoffwandlungsprozesse in der Festkörpergrenzschicht ab, dann gilt  $q=0$  und bei tribochemischen Reaktionen weit außerhalb des Tribochemischen Gleichgewichts (irreversible Reaktionen / Verbrauch der Gaskomponente)  $q < 0$  (siehe detaillierter Ansatz in [1, 10, 13]).

Mit der Bedingung  $k = \text{konstant}$  lässt sich bei der Gasaufnahme für den Gassättigungszustand ( $j = 0$ ) aus der Gleichung (1) oder aus der Gleichung (1.6) ein Ausdruck folgender Form ableiten [1,10, 12,13]:

$$\frac{c(x)}{\varphi(x)} = \text{konst. oder} \frac{c(x)}{c(x=0)} = \frac{\varphi(x)}{\varphi(x=0)} = f(x) \quad (f(x=0) = 1, f(x \rightarrow \infty) = 0) \quad (4)$$

Für  $\partial c / \partial t = 0$  (Gleichung 3) gilt dann mit  $q = 0$  das Gleiche.

Der Vorgang der Triboabsorption kann in Anlehnung an den klassischen Ansatz zum Stoff- und Wärmeübergang und in Übereinstimmung mit der von Schober [2,4] gemessenen Proportionalität zwischen dem Gasbedeckungsgrad ( $\Theta$ ) und der Gasaufnahme­geschwindigkeit mit der Gleichung (5) beschrieben werden, wobei die Größe  $c_\Theta$  der Aufnahmewahrscheinlichkeit am Ort  $x=0$  [ $\varphi(x=0, t)$ ] und im Bedeckungsgradbereich zwischen 0 und 1 dem Bedeckungsgrad  $\Theta$  proportional ist [1] (vergleiche auch mit den Angaben in Kapitel 4). Für Bedeckungsgrade größer als 1 ist  $c_\Theta$  proportional zum Ausdruck  $\Theta \cdot f(\Theta)$  [1] (vergleiche auch mit [10, 12, 13]).

$$\frac{dN}{dt} = q_G K_O (c_\Theta - c(x=0, t)) \quad (5)$$

**Begriffserklärung:**  $dN/dt$  = Gasteilchenzahl, die pro Zeiteinheit vom Festkörper aufgenommen wird oder ihn wieder verlässt,  $q_G$  = von der mechanischen Bearbeitung insgesamt erfasste Festkörperoberfläche bzw. der Teil der Oberfläche, der mechanisch beeinflusst wird (siehe Definition der Fläche in der Teilchenstromdichte der Tribodiffusion),  $K_O$  = Proportionalitätsfaktor,  $c_\Theta$  = der Berechnung zu Grunde gelegte (theoretische) Konzentration der Gasteilchen an der Festkörperoberfläche.

### 3. Anwendung des Modells

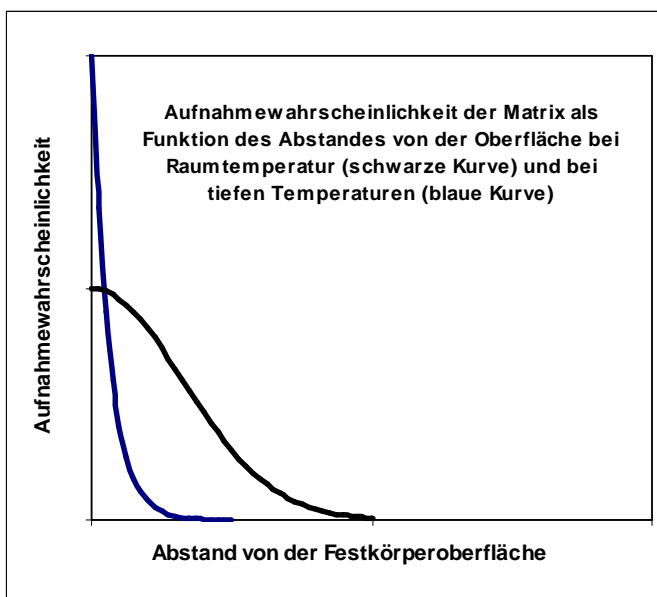


Abbildung 1

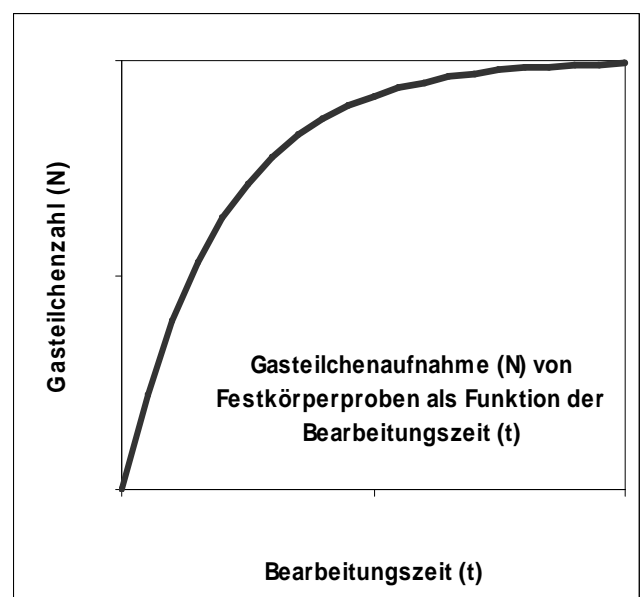


Abbildung 2

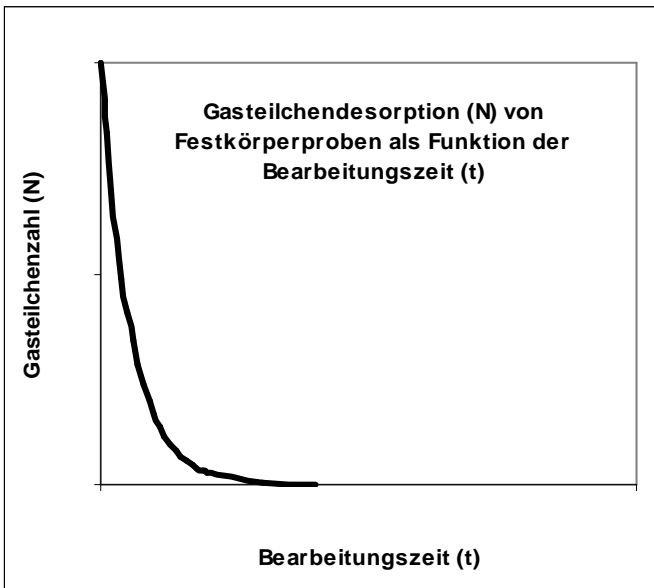


Abbildung 3

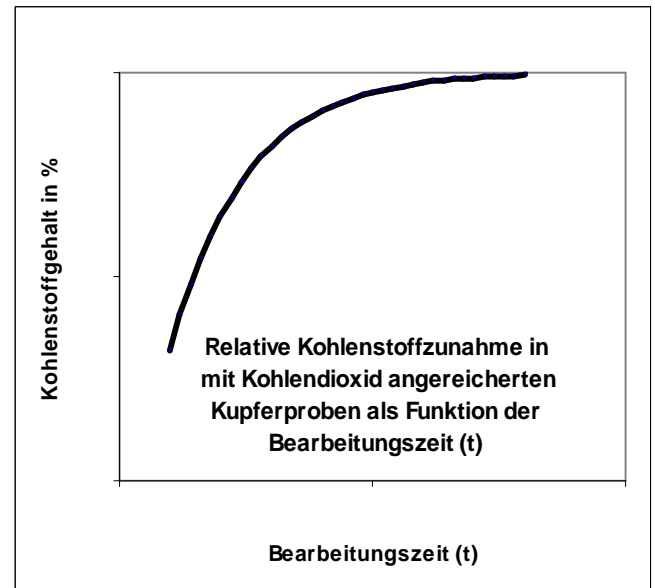


Abbildung 4

Die Abbildung 1 zeigt den schematischen Verlauf der in den Tribodiffusionsgleichungen verwendeten Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix bei konstanter Bearbeitungsintensität und bei unterschiedlichen Temperaturen, die Einfluss auf die Verformbarkeit der Matrix haben [2], zu einem bestimmten Zeitpunkt, der den Gaspartikeltransport ermöglicht, oder im Gassättigungszustand als Funktion des Abstandes von der Festkörperoberfläche. Im Zustand der Gassättigung wird entsprechend Funktion (4) der Verlauf der Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix für Gasteilchen durch den Verlauf der Gasteilchenkonzentration markiert.

Die mit der Funktion (4) und in der Abbildung 1 dargestellte Abhängigkeit der Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix für Gasteilchen vom Ort ist in der Arbeit [10] im System Kohlendioxid (markiert mit Kohlenstoff-14) / Kupfer an Hand der in unmittelbarer Nähe zum Gassättigungszustand gemessenen Konzentrationsverteilungen (Raumtemperatur, Einzelstoßbearbeitung) experimentell verifiziert worden (Abbildung 6).

Der von Schober [2, Abb. 25 Kurve 0] (vergleiche auch mit den Angaben in Tabelle 1, Zeile 3) im System Krypton (markiert mit Krypton-85) / Kupfer bei  $-190\text{ °C}$  und statistischer mechanischer Impaktbearbeitung bei sehr geringer Eindringtiefe der Gasteilchen und hoher Gasanreicherung [2] gemessene Verlauf der Restaktivität bestätigt die in Abbildung 1 (blaue Kurve) angegebene Tendenz und zusammen mit den von ihm bei Raumtemperatur im gleichen System erhaltenen Werten (Tabelle 1, Zeile 4) den in Abbildung 1 dargestellten Einfluss der Temperatur auf die Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix.

Unabhängig von dem in der Abbildung 1 dargestellten und außerdem experimentell untermauerten Verlauf der Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix für Gaspartikel können in den abgeleiteten Tribodiffusionsgleichungen auch beliebig andere (als stetig modellierte) orts- und zeitabhängige Verläufe der Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix (das Maximum der Aufnahmefähigkeit der Festkörperrandschicht muss nicht unbedingt am Ort  $x=0$  liegen) verwendet werden.

<b>Tabelle 1: Beispiele für durch chemische Abtragung ermittelte Eindringtiefen von Gasteilchen in Kupfer</b>
System Kohlendioxid (markiert mit Kohlenstoff-14) / Kupfer: Restaktivität= 10 %, Eindringtiefe = $4,282\text{ mg / cm}^2$ ( $4,8\text{ }\mu\text{m}$ ) (in [10] gemessener Maximalwert bei Einzelstoßbearbeitung im Gassättigungszustand, Raumtemperatur, Druck = 50 Torr [10 Bild 22]).
System Kohlendioxid (markiert mit Kohlenstoff-14) / Kupfer und Kupfer (markiert mit Kupfer-64): Restaktivität des Kohlendioxids = 1 %, Eindringtiefe größer als $15\text{ }\mu\text{m}$ , Kupfer-64 hat einen sehr steilen Restaktivitätsverlauf und bleibt sehr weit hinter der Eindringtiefe des Kohlendioxids zurück (statistische mechanische Impaktbearbeitung bei Raumtemperatur, entnommen bei Schober [2, Abb. 12]).
System Krypton (markiert mit Krypton-85) / Kupfer: Restaktivität = 1 %, Eindringtiefe = $500\text{ Ångström}$ ( $50\text{ nm}$ ) / Restaktivität = $0,1\text{ }\%$ , Eindringtiefe = $0,5\text{ }\mu\text{m}$ (statistische mechanische Impaktbearbeitung 10 h [entspricht ca. 2/3 der Gasanreicherung des gemessenen Gassättigungszustandes], Druck = $0,9\text{ Torr}$ , Temperatur = $-190\text{ °C}$ , entnommen bei Schober [2, S. 108] und aus dem Restaktivitätsverlauf [2 Abb. 25 Kurve 0]).
System Krypton (markiert mit Krypton-85) / Kupfer: Restaktivität = $30\text{ }\%$ , Eindringtiefe = $500\text{ Ångström}$ ( $50\text{ nm}$ ) / Restaktivität = $0,1\text{ }\%$ , Eindringtiefe= $10\text{ }\mu\text{m}$ (statistische mech. Impaktbearbeitung, Druck= $0,9\text{ Torr}$ , Raumtemperatur, entnommen bei Schober [2, S. 108]).
Das bei diesen Untersuchungen [2,10] verwendete chemische Abtragverfahren (Korrosionsfilmmethode nach Anderson [38]) bedingt eine etwas zu steile Messung der Restaktivitätsverläufe verursacht aber keine Verfälschung der grundsätzlichen Tendenz der Gasteilchenverteilung in der Kupfermatrix einschließlich der unterschiedlichen Tendenzen der Gasteilchenverteilung bei verschiedenen Temperaturen.

In der Abbildung 2 ist das Prinzip der von verschiedenen Autoren [2,3,4,5,6,8,10,11,13] bei konstanter Oberflächenkonzentration der Gasteilchen (Bedeckungsgrad = konstant) und bei Abwesenheit von tribochemischen Reaktionen in dieser Form gemessenen Zeitabhängigkeit des Verlaufs der integralen Gasaufnahme von Metallproben während ihrer mechanischen Bearbeitung dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass die von Schober im System Krypton (markiert mit Krypton-85) / Kupfer gemessenen Werte in den Arbeiten [2,4] in halblogarithmischer Form dargestellt wurden, um den Unterschied zwischen der Gasaufnahme bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs und bei Raumtemperatur zu verdeutlichen. Verzichtet man auf diese Art der Darstellung, dann wird der in Abbildung 2 angegebene Verlauf der Gasaufnahme erhalten [10, 12, 13]. Eine Diskussion des in [24 S. 139] abgebildeten Tribosorptionsverlaufes, der eine von der Abbildung 2 abweichende Tendenz zeigt (aber auch in einem Gassättigungszustand endet), ist dem Kapitel 4 dieser Publikation zu entnehmen.

Der Vorgang der mechanisch aktivierten Gasaufnahme von Festkörpern (Tribosorption, Mechano-sorption) kann bezogen auf eine Gasteilchenkomponente unter Verwendung der Substitution  $D_\varphi = (\Delta x)^2 \cdot k$  ( $D_\varphi = \text{konstant}$ ,  $D(\varphi) = D_\varphi \cdot \varphi(x,t)$ ,  $D(\varphi) = \text{orts- und auch zeitabhängiger Diffusionskoeffizient}$ ) und unter Berücksichtigung tribochemischer Gas-Festkörper-Reaktionen mit dem nachfolgend aufgeführten Differentialgleichungssystem beschrieben werden (vergleiche auch mit [10]):

$$c_\infty = \left[ c - \frac{D_\varphi \varphi}{K_o} \left( \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{c}{\varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \right]_{x=0} \quad (6)$$

$$c(x, t=0) = 0 \quad c(x, t \rightarrow \infty) = \frac{c_\infty}{\varphi_0} \varphi \quad (6.1)$$

$$\varphi(x \rightarrow \infty) = 0 \quad 0 < \int_0^\infty \varphi dx \ll \infty \quad (6.2)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_\varphi \varphi \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{c}{\varphi} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \right) + q \quad (6.3)$$

Wird zur Modellierung des in der Abbildung 2 angegebenen Tribosorptionsverlaufes vorausgesetzt, dass die Geschwindigkeit der Tribodiffusion viel größer als die Geschwindigkeit der Triboabsorption ist (sofortige Einstellung der Funktion (4) in der Form  $c(x,t)/c(x=0,t) = \varphi(x)/\varphi(x=0)$ , wobei die Aufnahmewahrscheinlichkeit  $\varphi$  der Randschicht des Festkörpers in der Zeitspanne, in der die Gasaufnahme erfolgt, nur als ortsabhängig angenommen wird), dann kann man (wie in den Arbeiten [1,10,12,13] gezeigt) bei Abwesenheit von Stoffwandlungsprozessen ( $q=0$ ), konstanter Umgebungstemperatur, konstanter Bearbeitungsintensität und konstanter Oberflächenkonzentration die Funktion (7) für die integrale Gasaufnahme der Festkörperproben direkt aus der Gleichung (5) ableiten.

$$F(t) = \frac{N}{N_\infty} = 1 - \exp(-K_1 t) \quad (7)$$

$$N = q_G c(x=0, t) \int_0^\infty \frac{\varphi}{\varphi(x=0)} dx \quad (7.1)$$

$$N_\infty = q_G c_\infty \int_0^\infty \frac{\varphi}{\varphi(x=0)} dx \quad (7.2)$$

$$K_1 = \frac{K_o}{\int_0^{\infty} \frac{\varphi}{\varphi(x=0)} dx} \quad (7.3)$$

**Begriffserklärung:**  $N$  = Gasteilchenzahl im Festkörper zur Bearbeitungszeit  $t$ ,  $N_o$  = Gasteilchenzahl im Festkörper im Gassättigungszustand.

Für den Fall, dass die Geschwindigkeit der Triboabsorption viel größer als die Tribodiffusionsgeschwindigkeit ist, ist in den Arbeiten [10, 13] auf der Grundlage des oben angegebenen Differentialgleichungssystems (mit  $K_o \rightarrow \infty$ ) eine stark vereinfachte Modellierung für den Platzwechselprozess der Gasteilchen gewählt worden. Zur Modellierung der Tribodiffusion in der mechanisch beeinflussten Festkörperrandschicht wurde eine endliche Diffusionstrecke der Länge  $S$  vorausgesetzt, innerhalb der Diffusionsstrecke eine konstante Aufnahmewahrscheinlichkeit ( $\varphi = \varphi(x=0) = \text{konstant}$ ) angenommen (die Fläche unter der Funktion  $\varphi(x)$  in den Grenzen von 0 bis  $\infty$  ist genauso groß wie die Fläche  $\varphi(x=0) \cdot S$ ) und damit die Gleichung (6.3) bei Verzicht auf Stoffwandlungsprozesse ( $q=0$ ) auf das Zweite Ficksche Diffusionsgesetz reduziert. Auf der Basis der Lösung dieser partiellen Differentialgleichung mit den Randbedingungen  $c(x=0, t) = c_o$ ,  $c(x > 0, t=0) = 0$  und  $\partial c / \partial x(x=S) = 0$  erhält man für die integrale Gasaufnahme der Festkörperproben (unter der Voraussetzung der Konstanz der vorstehend genannten Umgebungsbedingungen) folgendes Resultat [1,10, 13, 18]:

$$F(t) = \frac{N}{N_o} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{s=1}^{\infty} \left( \frac{1}{(2s-1)^2} \exp[-(2s-1)^2 K_2 t] \right) \quad (8)$$

$$K_2 = \left( \frac{\pi}{2S} \right)^2 D \quad (\text{mit } D = D_\varphi \varphi(x=0) \text{ und } S = \int_0^{\infty} \frac{\varphi}{\varphi(x=0)} dx) \quad (8.1)$$

**Anmerkungen zur verwendeten Symbolik:** In Abänderung der in der Publikation [1] verwendeten Bezeichnungen wurde in dieser Publikation [Gleichungen (8) und (8.1)] anstelle des Ausdrucks  $K_D \cdot \varphi(x=0)$  der Diffusionskoeffizient  $D$  ( $K_D$  entspricht  $D_\varphi$ ) und anstelle des kinetischen Faktors  $K_3$  der Faktor  $K_2$  verwendet.

Für das Verhältnis  $N/N_o \geq 0,5$  verursacht der Abbruch der Reihe nach dem 1. Glied einen Fehler kleiner als 0,1 % [18] und aus der Funktion (8) folgt [1,10, 13, 18]:

$$F(t) = \frac{N}{N_o} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp(-K_2 t) \quad (8.2)$$

Die bei Annahme einer rein diffusionskontrollierten Tribosorption in den Arbeiten [10, 13] und [24, Seite 244] verwendete Wurzel-t-Funktion [ableitbar aus dem vorstehend beschriebenen Diffusionsproblem ohne die Randbedingung  $\partial c / \partial x(x=S) = 0$ ] kann natürlich auch zur Beschreibung des Beginns der Tribosorption verwendet werden, wenn man unter Berücksichtigung der in dieser Publikation beschriebenen Modellvorstellungen annimmt, dass die Gasteilchen im Vergleich zum Verlauf der Aufnahmewahrscheinlichkeit  $\varphi$  nicht sehr tief in die Matrix eindringen und wenn außerdem (bei ganz exakter Modellierung) der Gradient der Aufnahmewahrscheinlichkeit  $\varphi$  am Ort  $x=0$  verschwindet [ $\partial \varphi / \partial x(x=0) = 0$ ,  $D = D_\varphi \varphi(x=0) = \text{konstant}$ ]. Für die Beschreibung des vollständigen Verlaufs der Gasaufnahme ist diese Funktion jedoch nicht geeignet, da sie auf der Annahme eines halbbeschränkten Diffusionsraumes mit konstanter Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix für Gasteilchen, der keinen Gassättigungszustand zulässt, beruht.

Wird entsprechend der weiter unten dargestellten Abbildung 6 unter Verwendung einer rein ortsabhängigen Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix in der Form  $\varphi = \varphi_o \exp(-ax)$  ebenfalls angenommen, dass die Geschwindigkeit der Triboabsorption viel größer als die Tribodiffusionsgeschwindigkeit ist, dann nimmt das weiter oben aufgeführte Differentialgleichungssystem

(mit  $K_0 \rightarrow \infty$ ) unter Verzicht auf tribochemische Reaktionen ( $q = 0$ ) (und unter der Voraussetzung der Konstanz der oben genannten Umgebungsbedingungen) folgende Form an:

$$c(x=0, t) = c_0 = \textit{konst.} \quad (9)$$

$$c(x > 0, t = 0) = 0 \quad (10)$$

$$\varphi = \varphi_0 \exp(-a x) \quad (11)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_\varphi \varphi \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - a^2 c \right) \quad (12)$$

Wird in erster Näherung zur Integration der Differentialgleichung (12) mit den Randbedingungen (9) und (10) die Ortsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten  $[D(\varphi) = D_\varphi \cdot \varphi(x)]$  vernachlässigt und deshalb in der Gleichung (12) die Größe  $D(\varphi) = D_\varphi \cdot \varphi(x) \approx D \approx \textit{konstant}$  gesetzt ( $D := D_\varphi \cdot \varphi_0/2 = \textit{effektiver Diffusionskoeffizient}$ ), dann erhält man unter Benutzung einer in der Monographie von Crank [26, Seite 334] angegebenen Lösung folgendes Ergebnis für den Konzentrationsverlauf der Gasteilchen in der Festkörperrrandschicht ( $k := a^2 \cdot D$ , siehe Verwendung der Konstante  $k$  in [26, Seite 329, Gl. (14.6) und Seite 334, Gl. (14.46)]):

$$c = c_1 + c_2 \quad (13) \quad c_1 = \frac{c_0}{2} \exp(-a x) \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} - a\sqrt{Dt} \right) \quad (13.1)$$

$$c_2 = \frac{c_0}{2} \exp(a x) \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} + a\sqrt{Dt} \right) \quad (c_2(x, t = 0) = c_2(x, t \rightarrow \infty) = 0) \quad (13.2)$$

Für  $t \rightarrow \infty$  (Gassättigungszustand) folgt aus (13) bzw. mit  $\partial c/\partial t = 0$  aus (12) oder für  $j = 0$  unter Verwendung von (11) aus (1.6)

$$f(x) = \frac{c}{c_0} = \exp(-a x) = \frac{\varphi}{\varphi_0} \quad (13.3)$$

Die Integration des Ausdrucks

$$\frac{dN}{dt} = q_G \int_0^\infty \frac{\partial c}{\partial t} dx \quad (13.4)$$

ergibt unter Verwendung der zeitlichen Ableitung der Größe  $c$  aus Gleichung (13) folgendes Resultat für die Geschwindigkeit der Gasaufnahme des Festkörpers:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{q_G c_\Theta \sqrt{D} \exp(-a^2 D t)}{\sqrt{\pi t}} \quad (13.5)$$

Für den zeitlichen Verlauf der integralen Gasaufnahme erhält man nach Integration der Gleichung (13.5) in den Grenzen von  $t = 0$  bis  $t$  unter Nutzung des Ausdrucks

$$N_\Theta = q_G c_\Theta \int_0^\infty \exp(-a x) dx = q_G \frac{c_\Theta}{a} \quad (14)$$

dieses Ergebnis

$$F(t) = \frac{N}{N_\Theta} = \operatorname{erf}(a\sqrt{Dt}) \quad (\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-w^2) dw \quad \operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z)) \quad (15)$$

Auch wenn die Gleichung (13) die Tribodiffusionsverhältnisse bei Annahme einer konstanten Randkonzentration besser beschreibt als der Ansatz, aus dem die Funktion (8) abgeleitet ist, handelt es sich bei der Gleichung (13) wegen der vorgenommenen Vereinfachung ( $D_\varphi \cdot \varphi(x) \approx D \approx \text{konstant}$ ) in Gleichung (12) nur um eine Näherungslösung für das beschriebene diffusionsgesteuerte Tribosorptionsproblem, die nur die vorausgesetzten Verhältnisse am Ort  $x=0$  und die Verhältnisse im Gassättigungszustand ( $t \rightarrow \infty$ ) und zur Zeit  $t = 0$  ganz exakt beschreibt. Die aus (13) für die integrale Gasaufnahme abgeleitete Gleichung (15) kann jedoch genauso wie die Gleichung (13) als relativ gute Näherung zur Beschreibung des vorstehend aufgeführten diffusionsgesteuerten Tribosorptionsproblems angesehen werden, so dass man auf eine noch genauere Lösung der partiellen Differentialgleichung (12), die die Ortsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten berücksichtigt, vorläufig verzichten kann.

Ein Vergleich der oben aufgeführten Funktionen (7) und (8), die zusammen mit der Funktion (15) die in der Abbildung 2 dargestellte Tendenz beschreiben, mit dem Experiment wurde in der Arbeit [10] unter Nutzung der Methode der kleinsten Quadrate durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Publikationen [12,13] veröffentlicht worden. In der Tabelle 2 sind die Ergebnisse der in der Arbeit [10] ausgewerteten Tribosorptionsexperimente an Hand ihrer aus den Messergebnissen berechneten kinetischen Daten in den Versuchsreihen 1 bis 3 aufgeführt. Die Konstante  $K_1$  (Versuchsreihe 4) wurde gegenüber dem in [1, 10, 13] angegebenen Wert neu berechnet (vergleiche Abbildung 5 mit [10, Bild 16] bzw. siehe Angabe in der Tabelle 2) und anstelle von  $K_2$  der kinetische Faktor für die Einzelstoßbearbeitung bezogen auf die dimensionslose Impaktzahl  $z$  ( $z$  proportional  $t$ )  $a\sqrt{D_z}$  für die Funktion (15) angegeben. Auf einen Vergleich mit der Funktion (15) wurde in den Versuchsreihen 1 bis 3 verzichtet, da hier nur Restaktivitätswerte bzw. keine Angaben zur Gasteilchenverteilung (Versuchsreihe 3) in der Festkörpergrenzschicht vorhanden waren.

Der in der Arbeit [10] durchgeführte Vergleich der Gleichungen (7) und (8) mit dem Experiment führte zu dem Resultat, dass sich die in der Tabelle 2 (Versuchsreihen 1 bis 3) aufgeführten Versuchsergebnisse zur integralen Gasaufnahme von Metallproben recht gut mit diesen Funktionen beschreiben lassen, wobei die in der Versuchsreihe 1 aus den Werten von Schober [2] berechneten Messwerte am Beginn der Gasaufnahme eine etwas bessere Übereinstimmung mit der Gleichung (7) zeigen (*Versuchsauswertung: [10, Bild 8 oben], veröffentlicht in [13, Teil 2, S. 417, Bild 2 oben], vergleiche auch mit [12, S. 541, Abb. 1]*). Da außerdem in diesem Temperaturbereich ( $-190^\circ\text{C}$ ) der starke Anstieg des Verformungswiderstandes eine sehr hohe spezifische aber stark abfallende Fehlordnung der Kupfermatrix verursacht, die eine hohe aber stark abfallende Kryptonanreicherung sehr geringer Tiefe bedingt [2] (Tabelle1, Zeile 3), kann auch unter Berücksichtigung der an die mechanische Bearbeitung gebundenen Unschärfe der Oberfläche und der sehr geringen Eindringtiefe der Gasteilchen davon ausgegangen werden, dass bei dieser Versuchsreihe der Vorgang der Triboabsorption den Prozess der Gasaufnahme bestimmt [10, 12, 13].

**Tabelle 2: Kinetische Daten der quantitativ untersuchten Gasaufnahmefunktionen**

Versuchsreihe	Versuchsbeschreibung	$t_A$	$K_1$	$K_2$ (Reihe 1 bis 3) $a\sqrt{D_z}$ (Reihe 4)
1	Zeitlicher Verlauf der auf den Sättigungswert bezogenen Kryptonaufnahme (markiert mit Krypton-85) durch Kupfer während der statistischen mechanischen Impaktbearbeitung (unter Zusatz von Quarz) bei -190°C und 0,9 Torr. Berechnet [10] aus den Versuchswerten von Schober [2, Abb. 23 linker Teil Kurve (A)] (abgebildet auch in [4, Seite 222, Bild 7 Kurve (A)]). Graphische Darstellung der Auswertung: [10, Bild 8] oder [13, Teil 2, Seite 417, Bild 2] (vergleiche auch mit [12, Seite 541, Abb. 1]). Die in der Nähe zum Gassättigungszustand mittels Restaktivitätsbestimmung gemessene Gasteilchenverteilung zeigt eine sehr stark abfallende Tendenz (Tabelle 1, Zeile 3).	0 h	0,098 h <sup>-1</sup>	0,087 h <sup>-1</sup>
2	Zeitlicher Verlauf der auf den Sättigungswert bezogenen Kryptonaufnahme (markiert mit Krypton-85) durch Kupfer während der statistischen mechanischen Impaktbearbeitung (unter Zusatz von Quarz) bei Raumtemperatur und 0,9 Torr. Berechnet [10] aus den Werten von Schober [2, Abb. 23 linker Teil Kurve (B)] (abgebildet auch in [4, Seite 222, Bild 7 Kurve (B)]). Graphische Darstellung der Auswertung: [10, Bild 9] oder [13, Teil 2, Seite 418, Bild 3]. Für die Auswertung dieser Ergebnisse wurde die Zeitkoordinate t in den vorstehend entwickelten Gleichungen durch die Koordinate t-t <sub>A</sub> ersetzt. Messbare Gasteilchenaufnahme erst nach einer gewissen Anlaufzeit t <sub>A</sub> , die an die Kaltverfestigung der Matrix und damit an die Erhöhung des spezifischen Fehlordnungsgrades der Matrix unter dem Einfluss von mechanischer Energie gebunden ist. Angaben zur Gasteilchenverteilung in der Kupfermatrix in Tabelle 1, Zeile 4.	18 h	0,0185 h <sup>-1</sup>	0,0156 h <sup>-1</sup>
3	Zeitlicher Verlauf der auf den Sättigungswert bezogenen und über Druckänderungen ( $ \Delta p  \ll p$ ) gemessenen Argonaufnahme durch Nickel bei -190°C und statistischer mechanischer Impaktbearbeitung unter Zusatz von Korund. Der von Heinicke und Friedrich in [8, Seite 83, Bild 9] veröffentlichte Tribosorptionsverlauf besteht aus folgenden drei Kurvenästen, die sich direkt aneinander anschließen: Kurvenast 1: Messung der Tribosorption bei 260 Torr (veröffentlicht auch in [7]), Kurvenast 2: Fortführung der Messung der Tribosorption bei 1000 Torr, Kurvenast 3: Fortführung der Messung der Tribosorption (Desorption) bei 300 Torr. In der Arbeit [10] ist der erste Kurvenast (260 Torr) ausgewertet worden. Graphische Darstellung der Auswertung: [10, Bild 11] oder [13, Teil 2, Seite 419, Bild 4]). Annahme: Die Gasaufnahme des Korunds beeinflusst die Tendenz der Gasaufnahme des Nickels nicht wesentlich.	0 h	0,16 h <sup>-1</sup>	0,13 h <sup>-1</sup>
4	Verlauf der normierten Kohlendioxidaufnahme von Kupfer in Abhängigkeit von der Impaktzahl z bei Raumtemperatur und 50 Torr Kohlendioxid (markiert mit Kohlenstoff-14). Einzelstoßbearbeitung mit einer mit Kohlendioxid gesättigten Stahlkugel [Durchmesser 5 mm] und vorgeformter Kontaktfläche [Masse des Fallkörpers 75 g] bei drei verschiedenen Bearbeitungsenergien. Darstellung der durch die drei Sättigungswerte ([10, Bild 17 unten]) normierten Einzelmesswerte bei h = 6mm, 10mm und 14mm Fallhöhe des Bearbeitungswerkzeuges in Form von Mittelwerten der Gasanreicherung als Funktion der Impaktzahl z in Abbildung 5. Der chemische Umsatz war vernachlässigbar klein [10]. Die Messpunkte für Abbildung 5 sind entnommen aus [10, Bild 16 unten]. Die normierten Einzelmesswerte für h= 6mm, 10mm und 14mm Fallhöhe sind auch dargestellt als Funktion der Impaktzahl in [10 Bild 16 oben] oder [13, Teil 3, Seite 202, Bild 2]. Bei der Korrektur der Konstante K <sub>1</sub> gegenüber der Angabe in [1,10,13] wurde der Wert bei z=100000 vollständig berücksichtigt und nicht mehr als Ausreißer behandelt. Die zur Versuchsreihe gehörigen normierten Konzentrationsverteilungen c(d,h)/c(d=0,h) bei z = 100000 und verschiedenen Fallhöhen sind dargestellt in Abbildung 6 (Messpunkte aus [10, Bild 18]) und bei verschiedenen Impaktzahlen und Fallhöhen in [10, Bild 19] bzw. [13, Teil 3, Seite 202, Bild 4]. Die zur Normierung der Konzentrationswerte benutzten Randkonzentrationen können ebenfalls den vorstehend angegebenen Abbildungen in den Arbeiten [10,13] entnommen werden. Als Maß für die mittels chemischer Abtragung gemessene Eindringtiefe der Gasteilchen ist die Flächenmasse d in mg/cm <sup>2</sup> (d ist proportional zu x) benutzt worden. Anmerkung: Neudarstellung der experimentellen Ergebnisse aus [10] in den Abbildungen 5 und 6 mit Hilfe einer Excel-Graphik.	0	0,0000255	0,00411096

Die Auswertung der in der Versuchsreihe 2 aus den Werten von Schober [2] berechneten Mess-

werte führte ebenfalls zu dem Ergebnis, dass die Gleichung (7) die Versuchswerte am Beginn der Gasaufnahme etwas besser beschreibt als die Gleichung (8) (*Versuchsauswertung: [10, Bild 9 oben], veröffentlicht in [13, Teil 2, S. 418, Bild 3 oben]*). Bei diesen bei Raumtemperatur durchgeführten Experimenten beginnt die messbare Kryptonaufnahme erst nach einer gewissen Anlaufzeit  $t_A$  (Bearbeitungszeitkoordinate =  $t - t_A$ ), die im Wesentlichen auf die Erhöhung des Störungsgrades der Kupfermatrix mit fortlaufender Bearbeitung zurückzuführen ist. Auch wenn die Eindringtiefe der Gasteilchen bei dieser Versuchsreihe größer war als die bei der Versuchsreihe 1 (Tabelle 1, Zeile 4) kann unter Berücksichtigung der Unschärfe der Oberfläche (im Vergleich zur Eindringtiefe der Gasteilchen) im Gegensatz zu [1] auch davon ausgegangen werden, dass der Vorgang der Triboabsorption den Prozess der Gasaufnahme der Kupfermatrix hauptsächlich bestimmt [10, 13].

Die im System Argon / Nickel von Heinicke und Friedrich [8, Seite 83, Bild 9] (Kurvenast 1) bei  $-190^\circ\text{C}$  unter Zusatz von Korund erhaltenen Werte (Versuchsreihe 3) wurden in den Arbeiten [1,10,13] mit einem anteiligen Einfluss der Tribodiffusion auf den Prozess der Gasaufnahme erklärt, da am Beginn der Gasaufnahme die aus dem Bild ermittelten und auf den (durch Extrapolation bestimmten) Sättigungswert bezogenen Versuchswerte zwischen den Funktionen (7) und (8) liegen (*Versuchsauswertung: [10, Bild 11 oben], veröffentlicht in [13, Teil 2, S. 419, Bild 4 oben]*). Diese Aussage ist aber nicht eindeutig, da keine Messwerte zur Gasteilchenverteilung in der Matrix vorlagen.

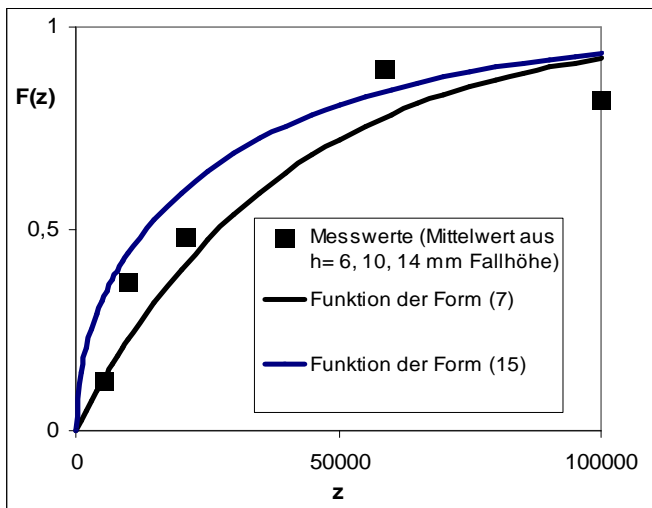


Abbildung 5

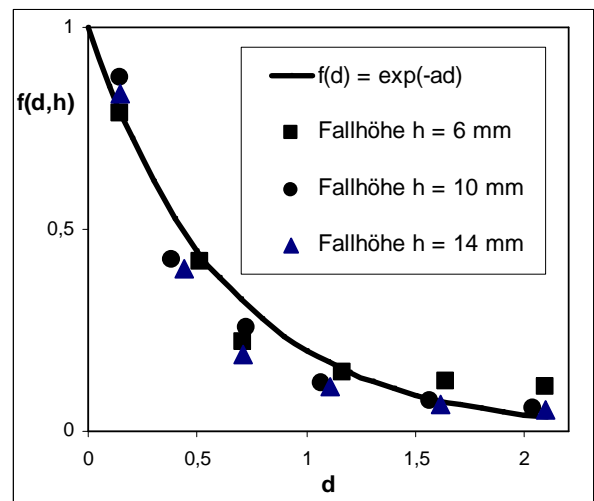


Abbildung 6

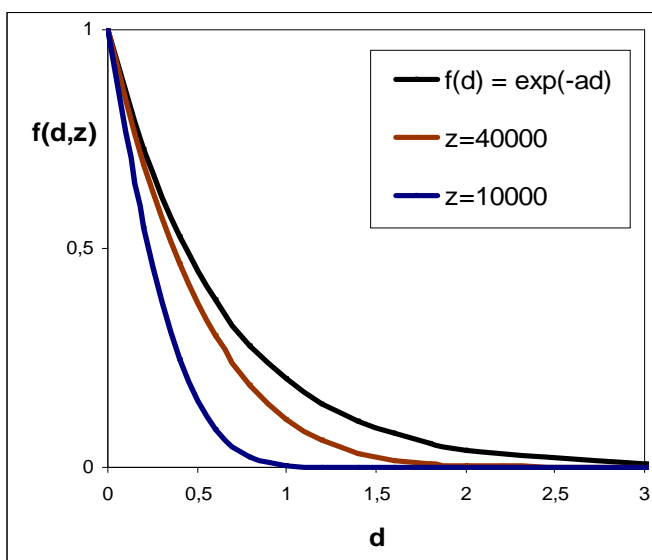


Abbildung 7

Der in der Abbildung 5 als Funktion der Impaktzahl  $z$  ( $z$  proportional  $t$ ) dargestellte und in der Tabelle 2, Versuchsreihe 4 beschriebene Verlauf der normierten integralen Aufnahme von Kohlendioxid in Kupferproben (Messergebnisse entnommen aus [10, Bild 16 unten], der tribochemische Umsatz in der Kupfermatrix war wie weiter unten aufgeführt vernachlässigbar klein) zeigt, dass er sich gut mit den Funktionen der Formen (7) (schwarze Kurve,  $K_1 = 0,0000255$ ) und (15) (blaue Kurve,  $a\sqrt{D_z} = 0,00411096$ ) beschreiben lässt. Aus dem Vergleich der beiden Funktionstypen mit dem Experiment geht aber nicht eindeutig hervor, welches Geschwindigkeitsverhältnis zwischen Triboabsorption und Tribodiffusion den Vorgang der Gasaufnahme bei den ausgewerteten Triboabsorptionsexperimenten bestimmt.

Die zu dieser Versuchsreihe gehörige in unmittelbarer Nähe zum Gassättigungszustand ( $z=100000$ ) bei verschiedenen Fallhöhen ( $h$ ) des Bearbeitungswerkzeuges in Abhängigkeit von der Eindringtiefe  $d$  (Flächenmasse  $d$  in  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $d$  ist proportional zu  $x$ ,  $1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2} \approx 1,121 \mu\text{m}$ ) gemessene normierte Konzentrationsverteilung  $[f(d,h)=c(d,h)/c(d=0,h)]$ , die sehr gut mit einem Ausdruck der Form (13.3) beschrieben werden kann, ist in der Abbildung 6 mit  $a=1,60324081\text{cm}^2\cdot\text{mg}^{-1}$  dargestellt (Messergebnisse entnommen aus [10, Bild 18]).

In der Abbildung 7 ist die auf eine konstante Randkonzentration bezogene Konzentrationsfunktion (13) für die Versuchsreihe 4 in der Form  $f(d)=c/c_0$  mit dem Parameter  $z$  für zwei verschiedene Impaktzahlen im Vergleich zum Gassättigungszustand (schwarze Kurve) unter Verwendung der empirisch ermittelten Faktoren  $a=1,60324081\text{cm}^2\cdot\text{mg}^{-1}$  und  $\sqrt{D_z}=0,00256416 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  angegeben.

Die Konzentrationsverteilung des Kohlendioxids in der Randschicht des Festkörpers ist in der Versuchsreihe 4 zusätzlich auch bei verschiedenen Impaktzahlen ( $z$ ) und Fallhöhen ( $h$ ) gemessen worden [10]. Wenn man bei der Diskussion der erhaltenen Messwerte das in der Arbeit [10] bei diesen Experimenten benutzte Auswertungsverfahren *[die Randkonzentration  $c(d=0,h,z)$  ist entsprechend Gleichung (7.1) auch unter den vorliegenden Versuchsbedingungen weitgehend proportional zur aufgenommenen Gasmenge  $N=f(h,z)$  zugrunde legt* (in [10, Bild 18] bzw. Abbildung 6 wurde die Randkonzentration  $c_0(h)\approx c(d=0,h)$  zur Normierung der Konzentrationsverteilung aus dem Gassättigungszustand auf Basis der Gleichung (7.2) ermittelt), dann zeigen die in der Form  $c(d,h,z)/c(d=0,h,z)$  normierten Konzentrationswerte (Messergebnisse: [10, Bild 19], veröffentlicht in [13, Teil 3, Seite 202, Bild 4]) mit hinreichender Genauigkeit, dass auch bei der Versuchsreihe 4 von einer hauptsächlich triboabsorptionsgesteuerten Gasaufnahme ausgegangen werden kann [10, 13], d. h. der bereits in der Publikation [13] veröffentlichte normierte Konzentrationsverlauf hat [wie die normierte Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix  $\varphi/\varphi(x=0)$ ] die gleiche funktionale Tendenz wie in der Abbildung 6, ist wie in der Abbildung 6 unabhängig von der Fallhöhe  $h$  und ist unter den vorliegenden Versuchsbedingungen außerdem noch unabhängig von der Impaktzahl  $z$ .

Die auf der Basis einer konstanten Konzentration am Ort  $x = 0$  (bzw. am Ort  $d = 0$ ) als Näherungslösung der PDGL (12) mit der Gleichung (13) modellierte und in der Abbildung 7 dargestellte Konzentrationsverteilung ist deshalb genauso wie die Beschreibung der integralen Gasaufnahme mit Gleichung (15) zur direkten Beschreibung der diskutierten experimentellen Ergebnisse nicht geeignet. Als diffusionsgesteuerter Grenzfall der Gasaufnahme von Festkörpern bei zusätzlicher Voraussetzung einer konstanten Randkonzentration der Gasteilchen hat diese Art der Beschreibung des Gaspartikeltransports bei den vorliegenden Versuchsbedingungen mit relativ geringer Eindringtiefe der Gasteilchen nur rein theoretische Bedeutung (vergleiche auch mit den Angaben in Kapitel 4).

**Anmerkungen zum chemischen Umsatz bei den in Tabelle 2 (Versuchsreihe 4) beschriebenen Tribosorptionsexperimenten bei Einzelstoßbearbeitung:** Bei diesen Tribosorptionsuntersuchungen ist festgestellt worden [10], dass der tribochemische Umsatz des Eisenwerkstoffes (Bearbeitungswerkzeug) und der für den Tribosorptionsversuch verwendeten Kupferproben mit Kohlendioxid (markiert mit Kohlenstoff-14) zu Metalloxiden und Kohlenstoff vernachlässigbar klein ist ( $< 5\%$  der Gesamtradioaktivität der untersuchten Kupferproben unter Einbeziehung des durch Stoffübergang übertragenen Materials nach Abschluss der mechanischen Bearbeitung mit 100000 Impakten und einer Fallhöhe von 14 mm). Eine theoretisch denkbare aber unter den vorhandenen Versuchsbedingungen (*Einlass von 50 Torr Kohlendioxid nach der Hochvakuumevakuierung des Rezipienten*) [10] ablaufende Reaktion von Kohlendioxid mit diesen Metalloxiden zu Karbonaten ist entweder relativ unwahrscheinlich oder ebenfalls vernachlässigbar klein und hat deshalb (auch unter Berücksichtigung übertragener Karbonate) keinen (bzw. keinen wesentlichen) Einfluss auf den Tribosorptionsprozess der Kohlendioxidmoleküle.

Die Ergebnisse der von Schober [2] in Gegenwart von 500 Torr inaktiven Krypton durchgeführten Gasdesorptionsversuche bei Raumtemperatur während der statistischen mechanischen Impaktbearbeitung von Kupferproben, die vorher bei  $-190^\circ\text{C}$  während der statistischen mechanischen Impaktbearbeitung mit Krypton (markiert mit Krypton-85) angereichert worden sind, lassen sich ebenfalls mit den vorstehend entwickelten Modellvorstellungen beschreiben.

Wie in der Publikation [1] gezeigt, kann man unter der Voraussetzung, dass der Gasübergang den Gesamtvorgang bestimmt, dass die Tribodesorption der markierten Gaspartikel nicht durch die Gasaufnahme des inaktiven Gases beeinflusst wird und dass der Gasteilchentransport in das Festkörperinnere (mengenmäßig) in erster grober Näherung gegenüber der Tribodesorption vernachlässigt werden kann, aus der Gleichung (5) mit der Randbedingung  $c_0=0$  (inaktives Gas ist im Überschuss vorhanden) folgende Funktion für die Gasabgabe der Festkörperproben ableiten:

$$F(t) = \frac{N}{N_0} = \exp(-K_1 t) \quad (16)$$

**Begriffserklärung:** N = Zahl der radioaktiv markierten Gasteilchen im Festkörper zur Bearbeitungszeit t, N<sub>0</sub> = Zahl der radioaktiv markierten Gasteilchen im Festkörper zur Bearbeitungszeit t = 0.

Diese Funktion beschreibt die in Abbildung 3 dargestellte Tendenz und außerdem relativ gut die von Schober [2] gemessenen Werte. Eine erneut mit Excel durchgeführte Überschlagsrechnung zur Auswertung der Ergebnisse von Schober [2, Abb. 23 rechter Teil Kurve (A)] ergab gegenüber der Angabe in der Publikation [1] wegen der schwerpunktmäßigen Berücksichtigung der Versuchswerte bis zu 100 Stunden Bearbeitungszeit (im Vergleich zum Rest der Versuchswerte) für den kinetischen Faktor in Gleichung (16) einen Wert von 0,036 h<sup>-1</sup>. Weitere Angaben zum Problemkreis Tribodesorption bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen können auch der Publikation [1] entnommen werden.

Der Einsatz der inaktiven Gasatmosphäre bei diesen Untersuchungen war notwendig, da es sonst in Hochvakuumapparaturen beim Verbrauch der Gasphase zum Verschweißen der Randschichten des metallischen Festkörpers und damit zur Verhinderung der Tribodesorption kommt [2].

Die Irreversibilität der Gasaufnahme von Kupferproben, die bei der nachfolgend aufgeführten Versuchsreihe von Schober [2,4] im System Kohlendioxid (markiert mit Kohlenstoff-14) / Kupfer bei der statistischen mechanischen Impaktbearbeitung unter Zusatz von Quarz beobachtet wurde, kann unter Berücksichtigung der Wirkung des Gasaustauschs zwischen den zusammenstoßenden Probe- und Werkzeugkörpern und unter Berücksichtigung der Wirkung einer tribochemischen Oxidation der Kupfermatrix auch auf (an die Bildung von Kupferoxid gebundene) Chemisorptionsvorgänge (die nach [2] auch die Kohlendioxidsorption beeinflussen können) und weniger auf den vorstehend beschriebenen Oberflächeneffekt zurückgeführt werden.

Schober [2, Abbildung 4 und Seite 119] oder [4, Seite 224, Bild 11] hat auch bei Raumtemperatur den tribochemischen Umsatz von Kupfer in einer mit Kohlenstoff-14 markierten Kohlendioxidatmosphäre zu Kupferoxid und Kohlenstoff weit außerhalb des Tribochemischen Gleichgewichts während der statistischen mechanischen Impaktbearbeitung untersucht, wobei die Versuchsbedingungen so gewählt waren, dass die Gasaufnahme der Kupferproben im in der Arbeit [10] ausgewerteten Reaktionsbereich bereits beendet war (konstante Radioaktivität in den Kupferproben / Verbrauch der Gasphase im Rezipienten) und das tribosorbierte Kohlendioxid im untersuchten Bearbeitungsbereich mit weiter wachsenden Bearbeitungszeiten fast vollständig mit dem Kupfer reagierte. Darüber hinaus hat Schober auch die Verteilung der Reaktionsprodukte in der Festkörperrandschicht zu einem Zeitpunkt analysiert, wo noch größere Mengen Kohlendioxid in der Matrix vorhanden waren [2, Abbildung 12] bzw. [4, Seite 224, Bild 12]. Mit diesen Untersuchungen konnte er nachweisen, dass die Eindringtiefe des Kohlenstoffs kleiner als die des Kohlendioxids war. Daraus kann man neben der Ortsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit auch ableiten, dass bei der mathematischen Modellierung des Problems die Diffusion des Kohlenstoffs in der Randschicht der Kupferproben vernachlässigt werden kann.

Im System Kohlendioxid / Kupfer bestimmt nach Schober [2] bei Raumtemperatur folgende heterogene tribochemische Reaktion mit negativer Affinität die Stoffwandlung in der Kupfermatrix:



Für diese irreversibel ablaufende Reaktion (bzw. für die in [6, S. 69] angegebene chemische Reaktion mit negativer Affinität  $4 \text{Cu} + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{Cu}_2\text{O} + \text{C}$ ) kann die Gleichung (2) in folgender Form geschrieben werden:

$$\frac{\partial c_{\text{Kohlendioxid}}}{\partial t} = - \frac{\partial j_{\text{Kohlendioxid}}}{\partial x} + q \quad (\text{mit } q = -f(c_{\text{Kohlendioxid}}, c_{\text{Kupfer}}, x, t) = - \frac{\partial c_{\text{Kohlenstoff}}}{\partial t}) \quad (2.1)$$

Mit der Verwendung dieser für die mathematische Versuchsauswertung noch zusätzlich geltenden Randbedingungen [1,10]

Das Kupfer ist in diesem speziellen Fall gegenüber dem begrenzten Angebot an Kohlendioxid (auch bei Berücksichtigung des zeitlich und örtlich sehr unterschiedlichen Oxidationsgrades bis hin zur Ausbildung stark oxidiertes äußerer Randschichten) im Durchschnitt bei der Betrachtung der gesamten Randschicht des Festkörpers, in die das mit Kohlenstoff-14 markierte Kohlendioxid eingedrungen ist, im Überschuss vorhanden [Die Kupferkonzentration ( $c_{\text{Kupfer}}$ ) wird im Modell als konstant vorausgesetzt.].

Die Wirkung der mechanischen Energie auf die Kupfermatrix ist viel größer als ihre Wirkung auf die Reaktionsprodukte. Die tribochemische Rückreaktion kann vernachlässigt werden bzw. findet nicht statt.

Die Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlendioxids ist viel größer als die Reaktionsgeschwindigkeit [sofortige Einstellung der Funktion (4)].

und unter Benutzung eines reaktionskinetischen Ansatzes (Reaktion erster Ordnung [19] oder besser pseudo-erster Ordnung) wird folgender Ansatz aus der Gleichung (2.1) erhalten, wobei der kinetische Faktor  $K_R$  und die Größe  $\varphi$  im Modell nur als ortsabhängig angesehen werden [1,10]:

$$\frac{\partial c_{\text{Kohlenstoff}}}{\partial t} + \frac{\partial c_{\text{Kohlendioxid}}}{\partial t} = 0 \quad \frac{\partial c_{\text{Kohlenstoff}}}{\partial t} = K_R(x) c_{\text{Kohlendioxid}} \quad (18)$$

$$c_{\text{Kohlendioxid}} = c_{\text{Kohlendioxid}}(x=0, t) \frac{\varphi}{\varphi(x=0)} \quad (18.1)$$

Auf der Basis dieser Gleichungen lässt sich dann folgende Funktion für den zeitlichen Verlauf der integralen Kohlenstoffzunahme in der Randschicht der Kupferproben (wie in den Arbeiten [1,10, 13] gezeigt) ableiten (vergleiche auch mit Heinicke [24, S. 147, Gl. (46)]):

$$\frac{N_{\text{Kohlenstoff}}}{N_{\text{gesamt}}} = 1 - \frac{N_{\text{gesamt}} - N_{\text{Kohlenstoff-Anfang}}}{N_{\text{gesamt}}} \exp[-K_3(t - t_A)] \quad (19)$$

$$K_3 = \frac{\int_0^{\infty} K_R(x) \frac{\varphi}{\varphi(x=0)} dx}{\int_0^{\infty} \frac{\varphi}{\varphi(x=0)} dx} \quad (19.1)$$

**Begriffserklärung:**  $c_{\text{Kohlendioxid}}$  = auf die Volumeneinheit bezogene orts- und zeitabhängige Kohlendioxidkonzentration in der mechanisch beeinflussten Kupfermatrix,  $c_{\text{Kohlenstoff}}$  = auf die Volumeneinheit bezogene orts- und zeitabhängige Kohlenstoffkonzentration in der Kupfermatrix,  $K_R$  = als ortsabhängig vorausgesetzter kinetischer Geschwindigkeitsfaktor der (in den aufnahmefähigen Bereichen der Matrix ablaufenden) tribochemischen Reaktion, der neben der tribochemischen Reaktionswahrscheinlichkeit und der Berücksichtigung der als konstant vorausgesetzten Kupferkonzentration auch einen (konstanten) Korrekturfaktor zur Berücksichtigung des Unterschieds zwischen der Reaktionszeit und der Bearbeitungszeit enthält. Der Faktor  $K_R$  kann entsprechend der periodischen Wirkung der mechanischen Energie auch als ortsabhängiger Mittelwert angesehen werden.  $t_A$  = Zeitpunkt, ab dem eine konstante Radioaktivität in den Kupferproben vorhanden war,  $N_{\text{Kohlenstoff}}$  = Zahl der Kohlenstoffatome in der Kupfermatrix zur Bearbeitungszeit  $t$ ,  $N_{\text{gesamt}}$  = Gesamtzahl der Kohlenstoffatome und Kohlendioxidmoleküle in der mechanisch beeinflussten Kupfermatrix ( $N_{\text{gesamt}} = N_{\text{Kohlenstoff}} + N_{\text{Kohlendioxid}} = \text{konstant}$ ),  $N_{\text{Kohlenstoff-Anfang}}$  = Zahl der Kohlenstoffatome in der Kupfermatrix zur Bearbeitungszeit  $t = t_A$ ,  $K_3$  = Proportionalitätsfaktor (In der Publikation [1] wurde die Bezeichnung  $K_4$  verwendet.).

Tabelle 3: Kinetische Daten der tribochemischen Reaktion	$t_A$	$N_{\text{Kohlenstoff-Anfang}}/N_{\text{gesamt}}$	$K_3$
Zeitlicher (irreversibler) Verlauf des Kohlendioxidumsatzes mit Kupfer in den Randschichten von Kupferproben, die mit Kohlendioxid (markiert mit Kohlenstoff-14) angereichert wurden, bei Raumtemperatur und statistischer mechanischer Impaktbearbeitung unter Zusatz von Quarz, Auswertung [10] der Messergebnisse von Schober [2, Abb. 4 Kurven 1 u. 2 und Seite 119], Graphische Darstellung: [10, Bild 13] und [13, Teil 3, Seite 200, Bild 1]	10 h	0,321	0,066 h <sup>-1</sup>

Der in der Arbeit [10] unter Benutzung der Methode der kleinsten Quadrate vorgenommene Vergleich der Funktion (19) mit den aus den Werten von Schober [2] ermittelten Messpunkten ergab, dass die abgeleitete Funktion die Messergebnisse sehr gut beschreibt (*Versuchsauswertung: [10, Bild 13], veröffentlicht in [13, Teil 3, Seite 200, Bild 1]*). Die aus den Versuchsergebnissen berechneten kinetischen Daten der Funktion (19) sind in der Tabelle 3 aufgeführt. Die schematische graphische Darstellung der relativen Kohlenstoffzunahme in den Randschichten von Kupferproben im ausgewerteten Zeitbereich [Funktion (19)] ist in der Abbildung 4 dargestellt. Der Vergleich der aus den Werten von Schober [2] ermittelten Messwerte mit der Funktion (19) in logarithmierter Darstellung (Geradendarstellung) kann auch der Monographie von Heinicke [24, Seite 147, Abb. 4.47] entnommen werden.

Die reaktionskinetische Modellierung dieser heterogenen tribochemischen Reaktion kann unter Beachtung der im Versuch vorliegenden Randbedingungen auch als ein Modellmechanismus für die Beschreibung der Beginnphase der in der Technik häufig vorkommenden Tribokorrosion angesehen werden, wobei es unter realen Bedingungen (Reaktionsmittel ist im Unterschied zur vorstehend beschriebenen Versuchsanordnung im Überschuss vorhanden und wird durch Tribosorption vom Festkörper aufgenommen) zu einer totalen Zerstörung der Randschichten des Festkörpers kommen kann. Auch andere Tribosorptionseffekte, wie z. B. die Tribosorption von Wasserstoff in Stahl bei der mechanischen Bearbeitung von Werkstücken (z. B. beim Schleifen aus dem Kühlmittel), können ebenfalls zu einer mehr oder weniger starken Schädigung des Werkstoffs (Wasserstoffversprödung) führen [32].

Die Veredlung von Randschichten metallischer Festkörper ist durch die Nutzung tribogalvanischer Effekte [27] und durch die Wahl geeigneter tribochemischer Reaktionen natürlich ebenfalls möglich, auch wenn man die Wirkung von Schmiermittelzusätzen (Additive) nicht in die Betrachtungen einbezieht.

Die in dieser Arbeit am Beispiel der tribochemischen Reaktion (17) vorgestellte Modellierung des zeitlichen Reaktionsablaufs mit kinetischen Methoden einschließlich ihrer Prüfung am Experiment beweist, dass die Kinetik heterogener tribochemischer Reaktionen in Gas-Metall-Systemen (wie bereits durch Schober [2] festgestellt) nicht mit der Kinetik klassischer Oberflächenreaktionen an kompakten Festkörpern verglichen werden kann, da diese Reaktion genauso wie die von Schober [2,14] bei Raumtemperatur nachgewiesene Tribooxidation von Gold durch Kohlendioxid u.a. auch aus dem absorbierten Zustand erfolgte.

#### **4. Schlussbetrachtungen**

Auf die Diskussion des Platzwechsels der Gasteilchen unter Verwendung einer quasistatischen Modellierung der Aufnahmefähigkeit der Matrix für Gaspartikel an Hand diskreter Diffusionswege (ausführlich beschrieben in [10]) ist in dieser Publikation verzichtet worden, da diese Modellierungsart schon in der Arbeit [10] wegen der an die mechanische Bearbeitung gebundenen statistischen Verhältnisse in der Festkörperrandschicht (vergleiche auch mit [1]) verworfen wurde.

Für die Auswahl der in dieser Arbeit verwendeten Art der stochastischen Modellierung der mechanisch aktivierten Platzwechselprozesse von Gasteilchen ist es nebensächlich an welchen Fehlstellen der metallischen Matrix (Korngrenzen, durch Kornzertrümmerung neu erzeugte Korngrenzen, Versetzungen bzw. Anhäufung von Versetzungen, Leerstellen bzw. Leerstellenagglomerate usw.) sich die eingelagerten Gaspartikel (bzw. Fremdstoffe) nach Beendigung der mechanischen Bearbeitung befinden. Schober [2] hat dagegen die von ihm bei -190 °C im System Krypton (markiert mit Krypton-85) / Kupfer in den äußersten Randschichten von Kupferproben festgestellte sehr hohe (und leicht desorbierbare) Gasanreicherung auch auf die Ausbildung quasiamorpher Strukturen zurückgeführt und damit (unter zusätzlicher Berücksichtigung der Bearbeitungsbedingungen) einen wichtigen Anhaltspunkt zur Auswahl des Modells für den Platzwechsel der Gaspartikel unter dem Einfluss von mechanischer Energie geliefert.

Die in den Kapiteln 2 und 3 angegebene mathematische Modellierung der Tribosorption und der tribochemischen Reaktion von Gasen in den Randschichten metallischer Festkörper, deren Kernstück schon vor über 30 Jahren entwickelt worden ist [10,12,13], kann auch als Sonderfall der Modellierung von Platzwechsel- und Stoffwandlungsprozessen (Einlagerung, Diffusion und

chemische Reaktion von Gasen) in porösen Medien angesehen werden, wobei im Unterschied zur klassischen Betrachtungsweise der Diffusion von einer (statistisch zufälligen) orts- und zeitabhängigen Aufnahmefähigkeit (Porosität) der Matrix für Gaspartikel auszugehen ist.

Der im Gesamtbild von der Abbildung 2 (Kapitel 3) abweichende, in [24 S. 139 Abbildung 4.37] veröffentlichte und über Druckänderungen im System Argon / Nickel (ohne Einsatz von Hartstoffen) als Funktion der Bearbeitungszeit bei  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$  von Friedrich [23] gemessene Tribosorptionsverlauf gliedert sich in einen nichtlinearen Bereich am Beginn der Gasaufnahme, der in [24 S. 244] auf der Basis eines klassischen Diffusionsprozesses mit einer Wurzel-t-Funktion beschrieben wird (vergleiche auch mit den Angaben in Kapitel 3), daran anschließend in einen Bereich, in dem der abfallende Gasdruck eine lineare Tendenz zeigt ( $-\text{dp}/\text{dt} \approx \text{konstant}$ ) und geht dann allmählich (exponentiell) in einen Bereich über, in dem sich der Gasdruck nicht mehr ändert (Gassättigungszustand). Die Abweichungen von den in Kapitel 3 beschriebenen Verläufen der Gasaufnahme sind (im Unterschied zu der in [24, S. 248] verwendeten Erklärung) auch unter Beachtung von Oberflächenvergrößerungen (äußere Oberfläche) auf der Basis des vorstehend entwickelten Tribosorptionsmodells auf die Veränderung der Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix [ $\phi=\phi(x,t)$ ] mit fortschreitender Bearbeitung [bis zur Einstellung eines stationären Zustandes analog zum Mahlgleichgewicht (vergleiche auch mit [24, S.247])] zurückzuführen.

Da besonders bei tiefen Temperaturen und ohne Einsatz von Hartstoffen mit sehr kleinen Eindringtiefen der Gasteilchen zu rechnen ist (nach den Angaben in [24 S. 243] befinden sich 90 % des Gases bei einer Bearbeitungszeit von  $4 \cdot 10^3\text{ s}$  in einer durch chemische Abtragung ermittelten 6 nm dicken Schicht), kann auch bei dieser Versuchsreihe unter zusätzlicher Berücksichtigung der Form des Kurvenverlaufs in der Nähe des Gassättigungszustandes von einer triboabsorptionsgesteuerten Gasaufnahme ausgegangen werden.

Die in [3, 4, 6 und 24 Seite 114] bei der Einzelstoßbearbeitung mit einer Stahlkugel, bei konstanter Fallhöhe des Bearbeitungswerkzeuges ( $h= 4\text{ mm} / h = 14\text{ mm} / h = 28\text{ mm}$ ) und bei konstantem Gasdruck und Raumtemperatur für das System Kohlendioxid (markiert mit Kohlenstoff-14) / Silber in Abhängigkeit von der Impaktzahl (z) angegebenen exponentiell entsprechend Funktion (7) verlaufenden Tribosorptionswerte können ebenfalls mit einem Primat der Triboabsorption erklärt werden. Die in [3, 4, 6 und 24 Seite 137] in halblogarithmischer Form in den Systemen Kohlendioxid (markiert mit Kohlenstoff-14) / Metall (Ag, Au, Pt, Cu, Sn, Al) als Funktion der Impaktzahl bei Raumtemperatur ermittelten und auf die geometrische Oberflächeneinheit bezogenen Tribosorptionsverläufe lassen den gleichen funktionalen Zusammenhang vermuten. Die Anwendbarkeit der Gleichung (7) auf diese Tribosorptionsexperimente wird ebenfalls durch die im System Kohlendioxid (markiert mit Kohlenstoff-14) / Armco-Eisen erhaltenen Ergebnisse (Einzelstoßbearbeitung, konstanter Gasdruck, Raumtemperatur) bestätigt [11].

In der Arbeit [35] ist die integrale Tribosorption von Wasserstoff in körnigen Siliziumkarbid dagegen mit einem diffusionsgesteuerten Platzwechselprozess auf der Basis des klassischen Diffusionsgesetzes unter Benutzung der von Crank [26, S. 90/91] angegebenen Lösung für eine kugelförmige Sphäre mit konstanter Randkonzentration modelliert worden. Die an die fortschreitende mechanische Bearbeitung gebundene Erhöhung des Störungsgrades der Matrix wurde unter Verwendung des Ausdrucks  $\text{dT}=\text{Ddt}$  mit einem zeitabhängigen Diffusionskoeffizienten beschrieben [35], d.h. bezogen auf das in den Kapiteln 2 und 3 vorgestellte Tribosorptionsmodell mit einer vom Ort unabhängigen aber von der Bearbeitungszeit abhängigen Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix für Gaspartikel.

Die Gasaufnahme Gleichung, die in der Publikation [36] als Grundlage zur halbempirischen Interpretation der experimentellen Ergebnisse zur Mechanosorption (Tribosorption) von Kohlendioxid in kalziumhaltigen Silikaten beim Mahlvorgang (auch außerhalb des Mahlgleichgewichts und außerhalb des Tribosorptionsgleichgewichts bzw. des tribochemischen Gleichgewichts) bei Feststellung einer vom Kalziumgehalt der Matrix abhängigen Karbonatbildung verwendet wurde, beschreibt (im Friction Mode) die integrale Geschwindigkeit der Gasaufnahme mit dem Proportionalitätsfaktor Mechanosorptionskoeffizient als Funktion des Verhältnisses des Quadrates der Festkörperoberfläche zur aufgenommenen Gasmenge. Diese Gleichung ist (ohne Benutzung einer Reaktionsdiffusionsgleichung) auf der Basis der Lösung der klassischen Diffusionsgleichung im halbunendlichen Diffusionsraum mit konstanter Randkonzentration [36] (vergleiche auch mit [18, S.119/120; 26, S.20/21; 1; 10]) bei Verwendung der Teilchenstromdichte am Ort  $x=0$  und der insgesamt aufgenommenen Gasmenge auch unter Beachtung eines zeitabhängigen Diffusionskoeffizienten ( $\text{dT}=\text{Ddt}$ ) ableitbar. Der Mechanosorptionskoeffizient in [36, S. 108, Gl. (3)] kann dann als Funktion des Diffusionskoeffizienten und des Quadrates der Randkonzentration des Kohlendioxids dargestellt werden. Bezogen auf das in den Kapiteln 2 und 3 beschriebene Tribosorptionsmodell kann im Mahlgut außerhalb des Mahlgleichgewichts auch unter Berücksichtigung von Oberflächenveränderungen am Beginn des Mahlprozesses in guter Näherung (abhängig von der Korngröße des Mahlgutes) eine vom Ort unabhängige ( $\partial\phi/\partial x=\partial^2\phi/\partial^2x=0$ ) aber zeitabhängige Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix für Gaspartikel (nach [37] erfolgt die Tribodiffusion der Kohlendioxidmoleküle in diesen Silikaten in Form von Karbonat-Anionen), d.h. ein zeitabhängiger Diffusionskoeffizient, vorausgesetzt werden. Unabhängig davon, dass das Verhältnis zwischen Triboabsorptionsgeschwindigkeit und Tribodiffusionsgeschwindigkeit genauso wie die Ortsabhängigkeit der Aufnahmefähigkeit der Matrix in den Arbeiten [35], [36] und in dem oben angegebenen diffusionsgesteuerten Ansatz von Friedrich [23] ([24 S. 244]) nicht (bzw. in [37] mit der relativ langsamen Tribodiffusion von Karbonat-Anionen) diskutiert worden ist, bestätigen diese Publikationen (u. a. wegen der Benutzung des klassischen Diffusionsgesetzes) auch die gute Verwendbarkeit der in den Kapiteln 2 und 3 angegebenen Modellvorstellungen zur Beschreibung des Platzwechselmechanismus von Gasteilchen in Festkörperrandschichten während der mechanischen Bearbeitung.

Die in dieser Publikation vorgeschlagene Methodik zur mathematischen Beschreibung der Tribosorption und der tribochemischen Reaktion von Gasen in metallischen Festkörpern (für die der Festkörper normalerweise impermeabel ist), die auch zur Beschreibung der Tribosorption bzw. Mechanosorption von Gasen in nichtmetallischen Festkörpern (z. B. in SiC bzw. in Silikaten) verwendet werden kann, und der von Heinicke und Sigrist [15, 16] entwickelte kinetische Ansatz zur Modellierung des Tribochemischen Gleichgewichts (Karbonatbildung bei der Mahlung

verschiedener Metalloxide in einer Kohlendioxidatmosphäre) zeigen (wie in Kapitel 1 angegeben), dass man die Kinetik heterogener tribochemischer Reaktionen in Gas-Festkörper-Systemen u. a. an Hand folgender zwei Grenzfälle mit kinetischen (stochastischen) Methoden modellieren kann:

Die tribochemischen Reaktionen laufen weit außerhalb des Tribochemischen Gleichgewichts in Festkörperrandschichten ab, deren Dicke sehr klein im Vergleich zu den Abmessungen des Festkörpers ist. Die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses, der die Teilprozesse Triboabsorption, Tribodiffusion und tribochemische Reaktion beinhaltet, wird durch den langsamsten Teilvorgang bestimmt, wobei die in dieser Arbeit beschriebenen Tribosorptionsexperimente im Wesentlichen eine triboabsorptionsgesteuerte Gasaufnahme in metallischen Festkörpern zeigen, die auf die mechanisch verursachte Unschärfe der Festkörperoberfläche und auf die geringe Eindringtiefe der Gasteilchen zurückzuführen ist. Bei größeren Eindringtiefen der Gaspartikel ist (auch abhängig von der Umgebungstemperatur, der Bearbeitungsart und der Festkörpermatrix) dagegen eher eine hauptsächlich diffusionsgesteuerte Tribosorption zu erwarten. Bei diesen Untersuchungen ist von Schober [2] bei der statistischen mechanischen Impaktbearbeitung von Kupferproben in einer inaktiven Kryptonatmosphäre auch festgestellt worden, dass der Prozess der Triboabsorption bei unterschiedlicher Beladung der Festkörperproben (mit oder ohne Krypton-85) auch durch den Gasteilchenaustausch, der an den Materialübergang zwischen den einzelnen Festkörperproben gebunden ist, (bis zur Einstellung eines Gasaustauschgleichgewichts zwischen den Proben) bestimmt wird. Zur Modellierung dieses Prozesses kann ebenfalls die in Kapitel 2 angegebene Gleichung (5) verwendet werden. Bei gleichen Ausgangsbedingungen in den Festkörperproben wird aber im Tribosorptionsmodell im Vergleich zur integralen Gasaufnahme bzw. Abgabe bei der statistischen mechanischen Impaktbearbeitung ein permanentes Gasaustauschgleichgewicht zwischen den zusammenstoßenden Probe- und Werkzeu- körpern gesteuert vom Triboabsorptionsprozess vorausgesetzt. Die von Friedrich [23] (veröffentlicht in [24 S. 245]) bei der Variation tiefer Temperaturen ermittelten Versuchsergebnisse (vergleiche auch mit den Angaben in den Kapiteln 1 und 2) berechtigen außerdem zu der Annahme, dass im Tribosorptionsmodell beim (nicht an den metallischen Stoffübergang gebundenen) Gasteilchenübergang bzw. beim Gasteilchentransport die Temperaturabhängigkeit der Absprungwahrscheinlichkeit der Gasteilchen auch mit einem Arrhenius-Ansatz beschrieben werden kann.

Die tribochemischen Reaktionen laufen im Mahlgut und im Mahlgleichgewicht ab (Zerkleinerungsprozesse und Stoffaustauschprozesse zwischen dem Festkörpermaterial sind im Gleichgewicht, mittlerer Störungsgrad der Matrix ist zeitunabhängig). Hier kann bei der integralen Behandlung des Tribochemischen Gleichgewichts auf die Betrachtung von Diffusionsvorgängen verzichtet werden und es sind bei der Bildung des Reaktionsproduktes aus der Gasphase nur die Teilprozesse Triboabsorption und tribochemische Reaktion in der mathematischen Modellierung zu berücksichtigen, wobei (entsprechend Modell) auch im Grenzfall Triboreaktionsgeschwindigkeit  $\gg$  Triboabsorptionsgeschwindigkeit (unter zusätzlicher Berücksichtigung der unscharfen Grenzfläche unter dem Einfluss von mechanischer Energie) davon ausgegangen wird, dass die tribochemische Reaktion im Inneren der Matrix und nicht direkt an der Oberfläche erfolgt. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Triboabsorptionsprozess wird durch den von Heinicke und Sigrist [15, 16] verwendeten kinetischen Ansatz zur Beschreibung des Tribochemischen Gleichgewichts im System Metalloxid / Kohlendioxid bestätigt, da der von ihnen angegebene druckabhängige Ausdruck für die Kinetik der Karbonatbildungsreaktion eine Korrelation zwischen Bedeckungsgrad und Geschwindigkeit der Bildungsreaktion anzeigt. Dieser Zusammenhang wurde von Sigrist [15] auch mit anderen Gas-Festkörper-Reaktionen beim Mahlvorgang nachgewiesen. Eine umfangreiche Darstellung von experimentellen Ergebnissen zur Kinetik der Gasaufnahme von Festkörpern und zur Kinetik entsprechender tribochemischer Gas-Festkörper-Reaktionen kann auch der Monographie [24] entnommen werden.

Da während der mechanischen Bearbeitung von Festkörperproben in Gegenwart eines reaktiven Mediums u. a. auch chemische Reaktionen mit negativer Affinität ablaufen, können tribochemische Reaktionen energetisch nicht mehr mit der Thermodynamik der Gleichgewichtszustände beschrieben werden. Um dieses theoretische Problem zu beseitigen und um zahlreiche physikalische Effekte zu erklären, die während der mechanischen Bearbeitung von Festkörpern beobachtet werden (Triboelektronenemission, Tribolumineszenz, Tribosublimation usw.), hat P. A. Thiessen [20] das Magma-Plasma-Modell entwickelt, das zur Grundlage einer systematischen Forschung auf dem Gebiet der Tribochemie geworden ist. Im Rahmen dieses phänomenologischen Modells wird der Ablauf besonders von tribochemischen Reaktionen, deren hohe negative Grundaffinität mit weiter steigender Temperatur immer größere negative Werte annimmt, auch auf Stoffwandlungsprozesse zurückgeführt, die an sehr kurzlebige thermodynamisch nicht beschreibbare Tribo-Plasma-Zustände gebunden sind [14,16,20], wobei thermodynamisch nicht beschreibbare Energiespitzen, die an den Einfluss von mechanischer Energie gebunden sind, sowohl an der Oberfläche als auch im Inneren der Festkörperrandschicht (z. B. als Folgeerscheinung von Verformungsprozessen) vorstellbar sind. Zu den tribo-plasmatischen Reaktionen gehört nach den Angaben in [14, 16] auch die von Schober [2, 14] nachgewiesene Tribooxidation von Gold durch Kohlendioxid.

Zur quantitativen Beschreibung der an die mechanische Impaktbearbeitung gebundenen Energiezustände ist von Schöne [34] in Anlehnung an das Magma-Plasma-Modell ein sehr interessantes mathematisches Modell auf der Basis der Lösung der Konduktionsgleichung für die Momentanquelle (punktförmige Energiequelle im unendlich ausgedehnten und in erster Näherung als homogen angesehenen Raum) entwickelt worden, mit der das Abklingen des Einflusses der mechanischen Energie in von der Impaktbearbeitung erfassten (aktiven) Oberflächenbereichen der

Matrix (nach dem Impakt) sehr gut dargestellt wird und mit der auch ein Hinweis auf die notwendige Entwicklung einer atomistischen Theorie der tribochemischen Reaktionswahrscheinlichkeit verbunden ist. Die Singularität dieser Lösung, mit der der Abklingvorgang beginnt, beschreibt im Modell den Tribo-Plasma-Zustand (vergleiche auch mit [34]).

Verzichtet man zunächst auf die Betrachtung von Tribo-Plasma-Zuständen, dann ist es nach Sigrist [15] auch möglich den mechanisch erzwungenen Ablauf von chemischen Reaktionen mit nicht zu hoher negativer Affinität unter Benutzung von Methoden der Thermodynamik irreversibler Prozesse zu modellieren. Entsprechende Ansätze zur Beschreibung mechanisch aktivierter Reaktionen mit dem Regelwerk der Thermodynamik irreversibler Prozesse sind auch von E. M. Gutman [21, 22] veröffentlicht worden.

Heinicke und Sigrist haben die Anwendbarkeit thermodynamischer Größen zur Modellierung praxisnaher tribochemischer Stoffwandlungen am Beispiel des Ablaufs von tribochemischen Reaktionen in einer Schwingmühle untersucht und mit Methoden der Thermodynamik irreversibler Prozesse beschrieben, wobei bei der Bestimmung der Grundaffinität heterogener chemischer Reaktionen eine mechanische Voraktivierung des Mahlgutes berücksichtigt wurde [15, 16]. Für den Fall negativer Affinität ( $A < 0$ ) konnten Heinicke und Sigrist [15, 16, 25] (vergleiche auch mit [24]) experimentell bei der tribochemischen Herstellung von Nickelcarbonyl aus Nickel und Kohlenmonoxid und darüber hinaus bei einer Reihe anderer tribochemischer Reaktionen (im untersuchten Affinitätsbereich) den folgenden Zusammenhang im Mahlgleichgewicht feststellen ( $v$  = Reaktionsgeschwindigkeit,  $A$  = Affinität der chemischen Reaktion):

$$-vA \approx konst. \quad (A < 0) \quad (20)$$

Bei der Bildung von Nickelcarbonyl im Bereich negativer Affinität ist bei Variation der Leistungsaufnahme der Schwingmühle auch eine direkte Proportionalität mit der Leistungsaufnahme der Schwingmühle im Mahlgleichgewicht ( $N_{stat}$ ) in der Form

$$-vA \propto N_{stat} \quad (A < 0) \quad (20.1)$$

gemessen worden [15,16, 25] (vergleiche auch mit [24]).

Außerdem haben diese Autoren [15, 16, 25] (vergleiche auch mit [24]) bei der tribochemischen Herstellung von Nickelcarbonyl im Mahlgleichgewicht auch eine (allerdings nur annähernd) lineare Abhängigkeit zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Affinität im Bereich positiver Affinität ( $A > 0$ ) nachgewiesen, die sich mit folgender Beziehung beschreiben lässt [ $a, b$  = Konstanten ( $a > 0, b > 0$ )]:

$$v = aA + b \quad (A > 0) \quad (21)$$

Bei der tribochemischen Reaktion von Aluminium mit Sauerstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid wurde von Heinicke und Sigrist [15, 16, 25] (vergleiche auch mit [24]) im Bereich positiver Grundaffinität ( $A_0 > 0$ ) ebenfalls ein linearer Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Grundaffinität festgestellt.

Auf der Basis des Magma-Plasma-Modells ist von K. P. Thiessen für die Energiezustände tribochemischer Reaktionen ein Stufenschema (Stufe 1: Reaktionen im Triboplasma, Stufe 2: Reaktionen im Rand- und Postplasma, Stufe 3: Annäherung an thermostatisches Gleichgewicht) entwickelt worden [28, 33] (vergleiche auch mit [24]).

Zur thermodynamischen Beschreibung einer tribochemischen Reaktion der Stufe 2, deren Wahrscheinlichkeit um zwei Größenordnungen über der Wahrscheinlichkeit triboplasmatrischer Reaktionen liegt [28], lässt sich die Dissipationsfunktion  $\Psi$  der Thermodynamik irreversibler Prozesse (in Erweiterung des von Heinicke und Sigrist benutzten Ansatzes [15,16]) nach K. P. Thiessen und Siebert [29] folgendermaßen formulieren (vergleiche auch mit [24, 33]):

$$\Psi = T \frac{d_i S}{dt} = vA + \sum_k J_k X_k + \sum_j J_j X_j \geq 0 \quad (22)$$

**Begriffserklärung:** T = absolute Temperatur,  $d_i S/dt$  = innere Entropieerzeugung, v = Geschwindigkeit der untersuchten tribochemischen Reaktion, A = Affinität der chemischen Reaktion,  $J_k, J_j$  = skalare (k) bzw. vektorielle (j) generalisierte Flüsse,  $X_k, X_j$  = skalare (k) bzw. vektorielle (j) generalisierte Kräfte.

K. P. Thiessen [28, 29] führt in der Stufe 2 die thermodynamische Kopplung mit Prozessen, die u. a. auch zum Ablauf von chemischen Reaktionen mit negativer Affinität führen (v, A = skalare Größen) bzw. die dafür notwendige Energie aufbringen, auf die Rekombination der Triboplasma-Produkte bzw. die Relaxation der Plasmazustände (skalare Größen) zurück, d.h. auf die Wiedervereinigung getrennter positiver und negativer Ionen, die Rekombination von Ionen mit Elektronen, den (teilweisen) Wiederaufbau des zerstörten Kristallgitters zusammen mit der Relaxation angeregter Schwingungszustände des Gitters und auf andere skalare Prozesse [28,29]. Das tribochemische Reaktionssystem kann nach K. P. Thiessen und Siebert [29] bei Verwendung thermodynamischer Kopplungen wie ein isotropes System behandelt werden. Deshalb ist auch im Interesse mathematischer Exaktheit eine direkte Kopplung tribochemischer Reaktionen mit Deformationsprozessen nicht möglich, da es sich bei Deformationsprozessen nicht um Prozesse des gleichen Tensortyps, d. h. nicht um skalare, sondern um vektorielle Prozesse handelt [29].

Mit den Methoden der Thermodynamik irreversibler Prozesse lassen sich unter Beachtung der vorstehend aufgeführten Prämissen für einen tribochemischen Prozess mit positiver Affinität ( $A > 0$ ) und unter Benutzung der (für gleichgewichtsnahen Systeme geltenden) Linearitätsbeziehungen zwischen den generalisierten Flüssen und Kräften in Gleichung (22) folgende Zusammenhänge für die Faktoren a und b in der Gleichung (21) ableiten [29, 33] (vergleiche auch mit [24]):

$$a = L_{11}, \quad b = \sum_{k=1}^n L_{1k} X_k = konst. \quad (a > 0, b > 0) \quad (21.1)$$

**Begriffserklärung:**  $L_{11}, L_{1k}$  = Linearitätskoeffizienten,  $X_k$  = zeitlich konstante skalare generalisierte Kräfte, da die tribochemische Reaktion im Mahlgleichgewicht untersucht wurde [29, 33] (vergleiche auch mit [15, 16, 25]).

Unter Verwendung der empirisch ermittelten Beziehung (20.1) war es Heinicke und Sigrist [15, 16, 25] (vergleiche auch mit [24]) möglich einen Wirkungsgrad ( $\eta$ ) für eine tribochemische Reaktion mit negativer Affinität ( $A < 0$ ) in der Form

$$\eta = \frac{-vA}{N_{stat}} \quad (A < 0) \quad (20.2)$$

zu definieren, wobei dieser Wirkungsgrad auch ein Maß für den Anteil der Prozesse, die die chemische Energie für die tribochemische Reaktion erzeugen, an der Leistungsaufnahme ( $N_{stat}$ ) der Schwingmühle im Mahlgleichgewicht ist. Die unter den vorhandenen Versuchsbedingungen erwarteten (im Mahlgleichgewicht fließt ein großer Teil der aufgewendeten Energie in Form von Wärme ab [16]) und in einer Laboranlage ermittelten sehr geringen Wirkungsgrade bei den untersuchten tribochemischen Reaktionen (vergleiche z. B. mit den Angaben in [16]) sind jedoch kein Beweis dafür, dass das Erzwingen von chemischen Reaktionen mit negativer Affinität im Vergleich zur klassischen chemischen Reaktionsführung unökonomisch ist, sondern der (z. B. bei Raumtemperatur und bei niedrigen Gasdrücken bzw. bei Temperaturen in der Nähe der Raumtemperatur [16]) beobachtete Ablauf dieser Reaktionen liefert bei geeigneten Reaktionspartnern bzw. chemischen Prozessen (genauso wie bei geeigneten chemischen Prozessen mit positiver Affinität) u. a. auch die Möglichkeit zur Entwicklung neuer kosten- und ressourcensparender chemischer Verfahren.

Die in dieser Publikation aufgeführten Modellvorstellungen und die aus der Literatur entnommenen Ergebnisse, die im Wesentlichen auf dem theoretischen Konzept von P. A. Thiessen basieren, lassen die Schlussfolgerung zu, dass eine grundlegende Theorie tribochemischer Reaktionen und der sie begleitenden Stoffübergangs- und Stofftransportprozesse als Bestandteil der klassischen

Physikalischen Chemie unter Verwendung kinetischer (stochastischer) Methoden und unter Verwendung von Methoden der Thermodynamik irreversibler Prozesse entwickelt werden kann, wobei bei tribochemischen Reaktionen mit negativer Affinität im Mahlgleichgewicht neben der Definition eines Wirkungsgrades noch keine weiterführende theoretische Untermauerung der von Heinicke und Sigrist [15, 16, 25] empirisch ermittelten Geschwindigkeits-Affinitätsbeziehung (z. B. mit einer nicht linearen thermodynamischen Kopplung zwischen generalisierten Strömen und Kräften) entwickelt worden ist (vergleiche auch mit [30]). Die auch von Gutman [22] benutzte Erweiterung der linearen Kopplungen zwischen generalisierten Strömen und Kräften auf nicht lineare Zusammenhänge ist zur Beschreibung dieser Versuchsergebnisse jedoch nicht geeignet [30]. Im Bereich positiver Affinität ( $A > 0$ ) kann der von Heinicke und Sigrist [15, 16, 25] im Mahlgleichgewicht beobachtete Ablauf tribochemischer Reaktionen formal mit den phänomenologischen Ansätzen der linearen Thermodynamik irreversibler Prozesse beschrieben werden [29, 33] (vergleiche auch mit [15, 16, 25]).

Eine konsequente Weiterführung der Grundlagenforschung auf diesen Gebieten ist wegen der noch vorhandenen theoretischen Defizite und besonders auch wegen der technischen und schwerpunktmäßig verfahrenstechnischen Bedeutung tribochemischer Prozesse unbedingt erforderlich (vergleiche auch mit [30]). Bestandteil dieser Forschungsarbeiten muss auch die Fortschreibung und Verfeinerung der vorgeschlagenen Modellmechanismen zur stochastischen Beschreibung der Tribosorption (Mechanosorption) und der Tribochemie (Mechanochemie) von Gasen in den Randschichten metallischer Festkörper und des von Heinicke und Sigrist [15, 16] entwickelten kinetischen Ansatzes zur Beschreibung des Tribochemischen Gleichgewichts in Gas-Festkörper-Systemen sein. Ein besonderer Schwerpunkt bei diesen Grundlagenuntersuchungen ist aufbauend auf den Modellvorstellungen von Schöne [34] und unter Berücksichtigung des Einflusses der von K. P. Thiessen [28] formulierten Rekombinations- und Relaxationsprozesse neben der Vervollständigung der Bausteine einer thermodynamischen Theorie tribochemischer Reaktionen die Entwicklung eines atomistischen Modells der tribochemischen Reaktionswahrscheinlichkeit, in dem abhängig vom empirisch gewonnenen Wissensstand als Grenzfall der mechanischen Aktivierung auch der von P. A. Thiessen postulierte Tribo-Plasma-Zustand zu berücksichtigen ist.

## 5. Literaturverzeichnis

- [1] Lohrisch, H.-J.: Zur Modellierung ausgewählter physikalisch-chemischer Prozesse in der Tribochemie, 2008, Katalog der Deutschen Nationalbibliothek urn:nbn:de:101:1-2008121502 oder URL: <http://www.hj-lohrisch.de/index.pdf>
- [2] Schober, E.: Untersuchungen von Wechselwirkungen zwischen mechanisch beeinflussten Metalloberflächen und Gasen mit Hilfe radioaktiver Markierung, Dissertation Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Humboldt-Universität zu Berlin 1970
- [3] Schober, E.: Adsorption und Tribosorption von C-14-markiertem CO<sub>2</sub> an metallischen Festkörperoberflächen, Diplomarbeit an der Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät der Humboldt-Universität zu Berlin 1967
- [4] Heinicke, G.; Schober, E.: Zur Tribokinematik mechanisch aktivierter Reaktionen, Zeitschrift Chemie 11. Jg. (1971) Heft 6, S. 219 ff
- [5] Heinicke, G.; Schober, E.: Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen mechanisch beanspruchten Metallen und CO<sub>2</sub>, Monatsberichte der deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Band 10, Heft 6, 1968, S. 443-446
- [6] Heinicke, G.: Begriffsbestimmungen und Probleme der Tribochemie Schmieringstechnik Berlin, 1 (1970) 3, S. 65-72
- [7] Heinicke, G.; Jech, C.; Friedrich, M.: Triboabsorption von Gasen an mechanisch bearbeiteten Festkörperoberflächen, Monatsberichte der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Band 8, Heft 5, 1966, S. 344-347
- [8] Heinicke, G.; Friedrich, M.: Triboabsorption of noble gases, Int. Symposium on reaction mechanisms of inorg. solids, Aberdeen 1966 / veröffentlicht auch in: Heinicke, G.; Hennig, H. P.: Tribochemie und Tribosorption niederer Kohlenwasserstoffe, Schmiertechnik, 14. Jahrg. (1967) März/April Nr. 2, S. 80-88
- [9] Heinicke, G.; Friedrich, M.; Jech, C.: Wechselwirkung von Edelgasen mit Festkörpern unter Einfluss der mechanischen Bearbeitung, Zeitschrift für physikalische Chemie Leipzig, Bd. 236 H. 3 / 4 1967, S. 191-199

- [10] Lohrisch, H.-J.: Beiträge zur Entwicklung einer kinetischen Theorie tribochemischer Prozesse in Festkörpergrenzschichten, Dissertation Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt 1976
- [11] Lohrisch, H.-J.: Versuchstechnische und physikalisch-chemische Probleme der Tribosorption – untersucht am Modellsystem Fe –  $^{14}\text{CO}_2$ , Diplomarbeit Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt (Sektion Chemie und Werkstofftechnik) 1971
- [12] Lohrisch, H.-J.; Wagner, K.; Wagner, W.: Theoretische Betrachtungen zum Mechanismus der Gasaufnahme durch metallische Festkörper während einer mechanischen Bearbeitung, Z. phys. Chemie Leipzig, Bd. 257 (1976) H. 3, S. 539 – 548
- [13] Lohrisch, H.-J.; Wagner, K.; Wagner, W.: Eine kinetische Theorie tribochemischer Prozesse Teil 1, Schmieringstechnik Berlin, 8 (1977) 7, S. 227 ff. / Teil 2, Schmieringstechnik Berlin, 8 (1977) 12, S. 415 ff. / und Teil 3, Schmieringstechnik Berlin, 9 (1978) 7, S. 198 ff.
- [14] Thiessen, P.A.; Heinicke, G.; Schober, E.: Zur tribochemischen Umsetzung von Gold und  $\text{CO}_2$  mit Hilfe radioaktiver Markierung, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie Band 377, Heft 1, 1970, S. 20-28
- [15] Sigrist, K.: Geschwindigkeitsbestimmende Faktoren tribomechanisch angeregter heterogener Reaktionen, Dissertation Mathematisch - Naturwissenschaftliche Fakultät der Humboldt-Universität zu Berlin 1967
- [16] Heinicke, G.; Sigrist, K.: Zur Thermodynamik tribochemischer Reaktionen, Zeitschrift Chemie 11. Jg. (1971) Heft 6, S. 226 ff
- [17] Köthe, A., Schlät, F.: Diffusion von interstitiellen Fremdatomen in Metallen, Diffusion in metallischen Werkstoffen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig 1970, Seite 117
- [18] Timofejew, D.P.: Adsorptionskinetik, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1967
- [19] Brdicka, R.: Grundlagen der Physikalischen Chemie, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1973
- [20] Thiessen, P.A.: Physikalisch-chemische Grenzflächenmechanik Mikro- und Submikrovorgänge, Vorträge zum Festkolloquium anlässlich des 65. Geburtstages von P. A. Thiessen, Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Klasse für Chemie, Geologie und Biologie, Jahrgang 1966 Nr. 5, Akademie-Verlag Berlin 1966, S. 15 ff / oder Thiessen, P.A.; Meyer, K.; Heinicke, G.: Grundlagen der Tribochemie, Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Klasse für Chemie, Geologie und Biologie, Jahrgang 1966 Nr. 1, Akademie-Verlag Berlin 1967
- [21] Gutman, E. M.: Physik.-chem. Mech. Mater. (russisch) 3, 264 (1967), zitiert von Heinicke und Sigrist in der Publikation [16]
- [22] Gutman, E. M.: Mechanochemistry of Materials, Cambridge International Science Publishing, 1998
- [23] Friedrich, M.: Unveröffentlichte Ergebnisse, veröffentlicht in [24]
- [24] Heinicke, G.: Tribochemistry, Akademie-Verlag Berlin 1984
- [25] Sigrist, K.; Heinicke, G.: Über den Einfluss der Affinität auf die Reaktionsgeschwindigkeit tribochemischer Reaktionen, Monatsberichte der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Bd. 11, H. 1, 1969, S. 48-54
- [26] Crank, J.: The Mathematics of Diffusion, Oxford Science Publications, 1979
- [27] Thiessen, K. P.: Die Energetik des tribogalvanischen Effekts, Zeitschrift Chemie, 16. Jg. (1976) H. 1, S. 9 - 13
- [28] Thiessen, K. P.: Energetische Randbedingungen tribochemischer Prozesse, Teil 1: Stufenschema der Energiezustände tribochemischer Prozesse, Z. phys. Chemie Leipzig, 260 (1979) 3, Seiten 403–409
- [29] Thiessen, K. P.; Sieber, K.: Energetische Randbedingungen tribochemischer Prozesse, Teil 2: Tribochemische Effekte Stationäre Zustände n-ter Ordnung, Z. phys. Chemie Leipzig, 260 (1979) 3, S. 410 - 416
- [30] Thiessen, K. P.; Sieber, K.: Energetische Randbedingungen tribochemischer Prozesse, Teil 3: Hypothetische Geschwindigkeits/Affinitätsbeziehungen tribochemischer Prozesse, Z. phys. Chemie Leipzig, 260 (1979) 3, Seiten 417-422
- [31] Pegel, B.: Physikalische Grundlagen der Diffusion, Diffusion in metallischen Werkstoffen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig 1970, Seite 24
- [32] Wandke, E.; Lippmann, B.; Möser, M.: Schmieringstechnik Berlin, 17(1986) S.174 -178
- [33] Thiessen, K. P.: On the origin of increased activity in mechanochemistry of solids, J. chim. phys. 63 (1986), S. 717 ff.
- [34] Schöne, R.: Steigerung der Aktivität von Kristalloberflächen durch Beschuss mit Feststoffkörnchen, Chemie-Ing.-Techn. 41. Jahrgang 1969 / Nr. 5 + 6, S. 282 ff.
- [35] Ichioka, K.; Ito, T.; Shirahawa, T.; Toi, K.; Tokuda, T.: Tribosorption of hydrogen to silicon carbide, Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 49 (5), 1199 -1203 (1976)

- [36] Kalinkin, A. M.: Kinetics of carbon dioxide mechanosorption by Ca-containing silicates, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 95 (2009) 1, 105 -110
- [37] Kalinkin, A. M.: Mechanosorption of carbon dioxide by Ca- and Mg-containing silicates and aluminosilikates, Colloid Journal, Vol. 71, No. 2, 2009, 193-201
- [38] Anderson, T., Sørensen, G.: Canad. J. Phys. 46 (1968), 483

**Letzte Aktualisierung der PDF-Datei: Dezember 2011**

*Kontaktdaten des Autors (Impressum): Dr.-Ing. Hans-Joachim Lohrisch, Marie-Tilch-Str. 28, D-09123 Chemnitz, E-Mail: [postfach@hj-lohrisch.de](mailto:postfach@hj-lohrisch.de)*