

# Zur Modellierung ausgewählter physikalisch-chemischer Prozesse in der Tribochemie

Hans-Joachim Lohrlich (Kontaktdaten auf Seite 28)

## Abstract

*The PDF document contains a mathematical model of the triboabsorption and the tribodiffusion of gases in metals and an example for use of the reaction kinetics with heterogeneous tribochemical reactions. The basis for this mathematical model is the phenomenological magma plasma model, which was developed by P. A. Thiessen. It is stated that a complete theory of tribochemical reactions on the basis of the thermodynamics of irreversible processes and on the basis of the reaction kinetics can be developed.*

## Themenübersicht

Teil 1	Zur Modellierung tribochemischer und tribophysikalischer Prozesse vor über 30 Jahren	Seite 01
Teil 2	Zur mathematischen Modellierung der Tribodiffusion und der Triboabsorption	Seite 04
Teil 3	Mastergleichung und Tribodiffusion	Seite 20
Teil 4	Zur Anwendung der Reaktionskinetik auf tribochemische Reaktionen	Seite 22
Teil 5	Schlussfolgerungen zur Modellierung dieser Prozesse	Seite 25
Teil 6	Literaturverzeichnis	Seite 27

## 1. Zur Modellierung tribochemischer und tribophysikalischer Prozesse vor über 30 Jahren

Die hier vorgestellten Aufsätze basieren auf der auszugsweisen Darstellung und der Weiterentwicklung von wenig bekannten Ergebnissen der Dissertation [13] des Autors aus dem Jahr 1976 und auf der in dieser Dissertation vorgenommenen mathematischen Auswertung von Ergebnissen der Grundlagenforschung zu den Problemkreisen Triboabsorption und Tribodiffusion und zur Kinetik heterogener tribochemischer Reaktionen in Gas-Metall-Systemen, die vor über 30 Jahren von P. A. Thiessen und seinen Schülern und von anderen Autoren gewonnen und veröffentlicht worden sind. Teile der Arbeit [13] sind vom Autor zusammen mit seinen beiden Mentoren (AdW der DDR, THK) in Fachzeitschriften der DDR veröffentlicht worden [18, 19].

Tribochemische Reaktionen sind chemische Reaktionen, die in Festkörperrandschichten (bzw. im Mahlgut) unter dem Einfluss einer mechanischen Energie ablaufen (Tribochemie, Tribochemistry) [1, 2, 3], wobei sich die Vorsilbe Tribo nicht nur eingeschränkt auf Reibungsprozesse, sondern generell auf die mechanische Beanspruchung von grenzflächennahen Festkörperbereichen bezieht. Diese Reaktionen werden in der Literatur auch als mechanochemische Reaktionen bezeichnet [2].

Tribochemische Reaktionen zeichnen sich u. a. dadurch aus, dass ihre Auslösung nicht an klassische Parameter der Reaktionsumgebung z. B. an die Temperatur gebunden ist und auch chemische Reaktionen mit negativer Affinität stattfinden, deren Ablauf auch durch sehr große örtliche Temperaturerhöhungen (hot spots) nicht erklärbar ist [2, 3, 4, 6, 7]. Diese Reaktionen spielen in der chemischen Verfahrenstechnik und auf dem Gebiet Reibung, Schmierung und Verschleiß eine bedeutende Rolle.

Charakteristische Beispiele für tribochemische Reaktionen mit negativer Affinität sind die Oxidation von Kupfer in einer Kohlendioxidatmosphäre zu Kupferoxid bei Raumtemperatur [2] und die durch Schober [3, 4] nachgewiesene Oxidation von Gold durch Kohlendioxid zu Goldoxid ebenfalls bei Raumtemperatur. Bei diesen beiden Reaktionen werden die Beträge der negativen Grundaffinität mit weiter steigender Temperatur immer größer [2, 3, 4].

Eine schlüssige theoretische Grundlage zum Mechanismus dieser Effekte wurde von P. A. Thiessen entwickelt (Magma-Plasma-Modell) [1, 5]. Auf der Basis dieses Modells können auch die bei der mechanischen Bearbeitung beobachteten tribophysikalischen Phänomene Tribolumineszenz, Tribosublimation und Triboelektronenemission erklärt werden [1, 2, 5]. Auch die Einlagerung von Fremdstoffen in die Festkörpergrenzschicht bis hin zur Einlagerung und Diffusion von Molekel- und Edelgasen, für die der Festkörper normalerweise impermeabel ist [3], ist in den durch die mechanische Energie beeinflussten Gebieten (während der mechanischen Energiezufuhr) möglich

[2, 3, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 28]. Es handelt sich hier um die Vorgänge der Triboabsorption und der Tribodiffusion [2, 3, 28], die besonders von Schober [3, 28] intensiv untersucht worden sind. Das Magma-Plasma-Modell liefert damit auch eine Deutung für die Beilby-Schicht [5], deren quasiamorphe Struktur durch die Einlagerung von Fremdstoffen stabilisiert wird [3, 5].

Die Untersuchungen von Schober und anderen Autoren [3,8,10,11,13,28] haben gezeigt, dass die auch vom Bedeckungsgrad abhängige Gasaufnahme des Festkörpers (Metall) [3] während der mechanischen Bearbeitung (Impaktbearbeitung) unter Laborbedingungen (bei Abwesenheit von tribochemischen Reaktionen) zu einem reversiblen Gassättigungszustand (reversibles Tribosorptionsgleichgewicht) und zu keinem Konzentrationsausgleich der Gasteilchen in den Festkörpergrenzschichten führt. Daraus wurde in Anlehnung an die Magma-Plasma-Theorie von Thiessen auf der Basis der gemessenen Restaktivitätswerte (Einsatz radioaktiv markierter Gase) und Konzentrationsverteilungen die Schlussfolgerung abgeleitet, dass der Störungsgrad der Festkörpergrenzschicht durch die eingelagerte Gaskomponente nicht nur stabilisiert, sondern auch markiert wird [vergleiche 3, 13]. In der Arbeit [13] ist deshalb folgende auf den Ort  $x$  bezogene Beziehung für den Gassättigungszustand und für Festkörpergrenzschichten, die sehr klein im Vergleich zur Abmessung der Probekörper sind, bei konstanter Bearbeitungsintensität, konstanter Temperatur und konstanter Oberflächenkonzentration der Gasteilchen (Bedeckungsgrad) aufgestellt worden ( $c$ = ortsabhängige Konzentration der Gasteilchen,  $\varphi$ = ortsabhängiger Fehl Ordnungsgrad der Matrix unter dem Einfluss von mechanischer Energie,  $x$ = Ortskoordinate / Abstand von der Festkörperoberfläche):

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

Wenn diese Beziehung gilt, dann gilt im Gassättigungszustand auch

$$-\frac{dc}{dx}\varphi + c\frac{d\varphi}{dx} = 0$$

Deshalb konnte rein phänomenologisch für die Teilchenstromdichte der Tribodiffusion von Gasteilchen in den Randschichten metallischer Festkörper folgende Proportionalität abgeleitet werden [13]:

$$j(x,t) \propto -\left(\frac{\partial c}{\partial x}\varphi - c\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)$$

Für die Beschreibung der Triboabsorption von Gasen wurde in der Arbeit [13] eine an den klassischen Ansatz zum Stoff- und Wärmeübergang angelehnte Triboabsorptionsgleichung benutzt, in der die Konzentration der Gasteilchen an der Festkörperoberfläche eine Funktion des Bedeckungsgrades ist. Bei den in Teil 2 diskutierten experimentellen Ergebnissen kann außerdem von der Voraussetzung ausgegangen werden, dass die Geschwindigkeit der Adsorption der Gasteilchen an der Festkörperoberfläche viel größer als die Geschwindigkeit der Triboabsorption ist [13].

In den Arbeiten [13, 18, 19] sind diese Beziehungen mit einem einfachen und auf das Wesentliche beschränkten molekularstatistischen Modell theoretisch untermauert und an Hand der ausgewerteten Versuchsergebnisse verifiziert worden, wobei der tribochemische Umsatz der Gasteilchen mit den Komponenten der Matrix mit der zeitlichen Änderung der Gasteilchenkonzentration in der Matrix verknüpft wurde (Teil 2 und Teil 4), d.h. die Kinetik heterogener tribochemischer Reaktionen (weit außerhalb des Tribochemischen Gleichgewichts) wird (unter Berücksichtigung des Einflusses der Geschwindigkeiten der beteiligten Teilprozesse auf den Gesamtprozess) auch wesentlich durch die vorgelagerten Prozesse der Triboabsorption und der Tribodiffusion bestimmt.

Erste kinetische Ansätze zur mathematischen Beschreibung des Tribochemischen Gleichgewichts in einem heterogenen Reaktionssystem sind von Heinicke und Sigrüst [7, 15] entwickelt worden (Carbonatbildung bei der Mahlung verschiedener Metalloxide in einer Schwingmühle in Gegenwart einer Kohlendioxidatmosphäre).

Nähere Untersuchungen zum Ablauf von tribochemischen Reaktionen u. a. mit negativer Affinität haben gezeigt, dass man sie auch mit einer thermodynamischen Kopplung z. B. mit Verformungsvorgängen unter Verwendung von Ansätzen, die auf der Thermodynamik irreversibler Prozesse basieren, beschreiben kann [7].

Bei der tribochemischen Herstellung von Nickelcarbonyl in einer Schwingmühle und bei einer Reihe anderer tribochemischer Reaktionen konnten Heinicke und Sigrist im Hüttigschen Mahlgleichgewicht die Gültigkeit thermodynamischer Methoden an Hand folgender Beziehungen nachweisen ( $v$  = Geschwindigkeit der untersuchten tribochemischen Reaktion,  $A$  = Affinität der Reaktion bezogen auf klassische Reaktionsbedingungen (wobei bei der Bestimmung der Grundaffinität eine mechanische Voraktivierung des Mahlgutes berücksichtigt wurde),  $T$  = absolute Temperatur,  $N$  = Leistungsaufnahme der Schwingmühle im Mahlgleichgewicht,  $\sum_i J_i X_i$  = Summe generalisierter Ströme und Kräfte im Festkörper (Mahlgut),  $d_i S/dt$  = Entropieerzeugung) [6, 7, 15]:

$$T \frac{d_i S}{dt} = vA + \sum_i J_i X_i \geq 0 \quad (\text{für } |vA| \ll \sum_i J_i X_i \text{ gilt annähernd } \sum_i J_i X_i \approx N)$$

Bei Reaktionen mit negativer Affinität stellten sie empirisch folgende Proportionalität fest [6, 7, 15]:

$$-Av \propto N \quad (A < 0)$$

Bei konstanter Leistungsaufnahme der Schwingmühle konnten diese Autoren auch eine lineare bzw. annähernd lineare Abhängigkeit zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Grundaffinität bzw. Affinität (Affinität  $> 0$ ) bei verschiedenen tribochemischen Reaktionen nachweisen (veröffentlicht u. a. in [15]).

Der Zusammenhang zwischen chemischen Effekten und der mechanischen Beanspruchung von Festkörpern wurde auch von E. M. Gutman [16] (zitiert in [6, 15]) unter Nutzung thermodynamischer Ansätze untersucht, wobei er thermodynamische Ströme und Kräfte mit der Versetzungsbewegung in Zusammenhang brachte [15].

Damit wird auf die Erklärung des Ablaufs solcher Reaktionen durch thermodynamisch nicht beschreibbare Plasmazustände (Magma-Plasma-Modell) verzichtet.

Aber auch diese Betrachtungsweise schmälert nicht die fundamentale Bedeutung des Magma-Plasma-Modells auch für tribochemische Reaktionen, da in der Abklingphase des Triboplasmas durchaus thermodynamisch beschreibbare Zustände eine Rolle spielen können [7, 15].

Es ist aber nach dem in diesem Aufsatz diskutierten Stand der Kenntnisse nicht ausgeschlossen, sondern immer noch denkbar, dass der Ablauf von tribochemischen Reaktionen mit (bezogen auf klassische Reaktionsbedingungen) sehr hoher negativer Affinität wie zum Beispiel die oben erwähnte Oxidation von Gold durch Kohlendioxid nur an sehr kurzlebige thermodynamisch nicht beschreibbare Triboplasmazustände gebunden ist [vergleiche 3, 4, 15].

Schöne [14] hat unter starker Vereinfachung des Problems in Anlehnung an die von P. A. Thiessen entwickelte Theorie für die mathematische Modellierung der Verteilung des Einflusses der mechanischen Energie bei der Stoßbremsung (pro Einzel-Impakt) unter Betrachtung der Festkörperoberfläche die Lösung der Konduktionsgleichung für die Momentanquelle benutzt (punktförmige Energiequelle im unendlich ausgedehnten Raum). Die Singularität dieser Lösung (unendliche Energiedichte am Ort  $r = 0$  und zur Zeit  $t = 0$  [14],  $r$  = radiale Ortskoordinate) symbolisiert dabei (neu interpretiert und mathematisch formal) den von P. A. Thiessen vorgeschlagenen Tribo-Plasma-Zustand. Bezogen auf das Magma-Plasma-Modell bezeichnet diese Lösung für Zeiten größer als Null dann einen Zeitbereich, in dem auch die Verwendung thermodynamischer Formalismen auf der Basis der Thermodynamik irreversibler Prozesse z. B. zur Beschreibung tribochemischer (postplasmatischer) Reaktionen sinnvoll ist und der auch die in diesen Aufsätzen beschriebenen Stoffübergangs- und Stofftransportvorgänge von Gasteilchen in den Grenzschichten metallischer Festkörper bestimmt.

Arbeiten von K. P. Thiessen (Tribogalvanik) und spätere Arbeiten von E. M. Gutman, V. V. Boldyrev

und anderen Autoren sind noch nicht vollständig ausgewertet und werden zu gegebener Zeit auch in einer Internetveröffentlichung diskutiert.

## 2. Zur mathematischen Modellierung der Tribodiffusion und der Triboabsorption

Die hier vorgestellten Modellierungen basieren (als eine Grundlage für die Modellierung der Kinetik heterogener tribochemischer Reaktionen weit außerhalb des Tribochemischen Gleichgewichts) auf der Behandlung von Gas - Metall - Systemen und beinhalten einfache im wesentlichen phänomenologisch bestimmte molekularstatistische Überlegungen zum Mechanismus der Tribodiffusion und der Triboabsorption in Temperaturbereichen, in denen klassische Platzwechselforgänge in metallischen Festkörpern noch keine Rolle spielen.

In den in diesem Aufsatz ausgewerteten Experimenten von Schober [3, 10] und anderen Autoren [8, 13] zum Nachweis der Gasaufnahme, der Gasteilchenverteilung im Festkörper und des Gasaustausches mit der Umgebung unter dem Einfluss von mechanischer Energie wurden nur Gase verwendet, für die der Festkörper normalerweise impermeabel ist. Es wird nur die Absorption und die Diffusion jeweils einer Gaskomponente (unter Vernachlässigung des Isotopieeffektes) in der metallischen Matrix betrachtet. Die Versuchsbedingungen waren bei den Autoren [3, 10] und [13] so gewählt, dass die Dicke der von der Einwirkung der mechanischen Energie betroffenen Festkörpergrenzschichten sehr klein im Vergleich zur Abmessung der Probekörper war und Verschleißerscheinungen wegen der milden mechanischen Beanspruchung der eingesetzten Festkörperproben nur eine untergeordnete Rolle spielten. Die mechanische Energie wurde durch statistische mechanische Bearbeitung (Reib- und besonders Prallbeanspruchung von Kupfer-Probekörpern zum Teil unter Zusatz von Quarzkörnern mittels Vibrator [3]) und durch Einzelstoßbearbeitung aufgebracht. Die Experimente [3, 13] sind in Hochvakuum-Apparaturen unter Verwendung radioaktiv markierter Gase durchgeführt worden. Zum Nachweis der Tiefenverteilung der Radioaktivität in den Grenzschichten des Festkörpers (Kupfer) wurde hauptsächlich die Korrosionsfilmmethode nach Andersen [22] benutzt [3, 13].

Folgende aus der Literatur entnommene und eigene [13] experimentelle Ergebnisse waren besonders wichtig für die mathematische Modellierung:

<i>System Kohlendioxid (markiert mit Kohlenstoff-14) / Kupfer: Experimenteller Nachweis der Proportionalität zwischen Bedeckungsgrad und Gasaufnahme-geschwindigkeit im Bedeckungsgradbereich zwischen 0 und 0,7 bei der statistischen mechanischen Bearbeitung von Kupferproben bei Raumtemperatur durch Schober [3 Abb. 6, 10].</i>
<i>System Krypton (markiert mit Krypton-85) / Kupfer: Messung des zeitlichen Verlaufs der Gasaufnahme von Kupferproben bei Raumtemperatur und bei -190°C und 0,9 Torr Krypton bis zum Gassättigungszustand bei statistischer mechanischer Bearbeitung [3 Abb. 23, 10].</i>
<i>System Krypton (markiert mit Krypton-85) / Kupfer: Messung der Gasteilchenverteilung in der Festkörpergrenzschicht von Kupferproben, die bei -190°C und bei Raumtemperatur 10 Stunden mittels statistischer mechanischer Bearbeitung mit Krypton angereichert wurden [3 Abb. 25 und Seite 108].</i>
<i>System Kohlendioxid (markiert mit Kohlenstoff-14) / Kupfer: Messung des Verlaufs der Gasaufnahme von Kupfer bei Raumtemperatur bis zum Gassättigungszustand bei Einzelstoßbearbeitung mit einer mit Kohlendioxid gesättigten Stahlkugel und vorgeformter Kalottenoberfläche als Funktion der Impaktzahl (Stoßzahl) bei verschiedenen Fallhöhen in Gegenwart von 50 Torr Kohlendioxid und experimenteller Nachweis der Gasteilchenverteilung im Festkörper im Gassättigungszustand [13 Bild 16 und Bild 18]. Der chemische Umsatz des Kohlendioxids in der Kupfermatrix war vernachlässigbar klein [13].</i>
<i>System Kohlendioxid (markiert mit Kohlenstoff-14) / Silber: Messung des Verlaufs der Kohlendioxidaufnahme (Druck = 48 Torr) von Silber und anderen Metallen bis zum Gassättigungszustand bei Einzelstoßbearbeitung und Raumtemperatur als Funktion der Impaktzahl [10, 12, 2, 28].</i>
<i>System Argon / Nickel: Messung des zeitlichen Verlaufs der Argonaufnahme durch Nickelproben bei -190°C und 260 Torr bzw. 1000 Torr (die Temperatur des flüssigen Stickstoffs ist im Rezipienten nicht überall erreicht worden) bei statistischer mechanischer Bearbeitung unter Zusatz von Korund bis in die unmittelbare Nähe des Gassättigungszustandes. Bei der nachfolgend vorgenommenen Erniedrigung des Edelgasdruckes von 1000 Torr auf 300 Torr wurde eine Tribodesorption beobachtet und damit die Reversibilität der Triboabsorption nachgewiesen [8]. Ein Teil der Ergebnisse wurde auch in [11] veröffentlicht.</i>
<i>Experimenteller Nachweis der Reversibilität der Gasaufnahme von Kupferproben, die vorher während der mechanischen Bearbeitung mit radioaktiv markierten Gas angereichert wurden (bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs und bei Raumtemperatur), in den Systemen Krypton / Krypton (markiert mit Krypton-85) / Kupfer und Kohlendioxid / Kohlendioxid (markiert mit Kohlenstoff-14) / Kupfer (inaktives Gas war im Überschuss vorhanden 500 Torr Krypton / 100 Torr Kohlendioxid) bei statistischer mechanischer Bearbeitung und Raumtemperatur [3 Abb. 23 und Abb. 9, 10] (Durch den Einsatz der Gasatmosphäre wird ein Verschweißen oberflächennaher Bereiche der Kupferproben verhindert.).</i>
<i>Experimenteller Nachweis unter Einsatz von Kupfer-64 im System Kohlendioxid (markiert mit Kohlenstoff-14) / Kupfer (bei Raumtemperatur), dass der metallische Stoffübergang bedeutend hinter der Eindringtiefe des Kohlendioxids im Kupfer bei statistischer mechanischer Bearbeitung zurückbleibt und damit keinen Einfluss auf die Gasteilchenverteilung im Inneren der Matrix hat [3 Abb. 12, 10]. Die in [3 Abb. 12, 10] dargestellte und bei anderen Experimenten nicht beobachtete relative Verarmung der äußersten Randschicht an Kohlendioxid + Kohlenstoff im Gegensatz zum Kohlenstoff kann bei der Analyse auf eine Ruhedesorption des Kohlendioxids durch Auslagern bzw. auf eine an die chemische Vorbehandlung gebundene Desorption des Kohlendioxids zurückgeführt werden.</i>
<i>Schober [3] stellte bei Ausheizversuchen an Hand der Gasaustrittsmaxima fest, dass das bei Raumtemperatur in Kupferproben triboabsorbierte Krypton den Festkörper über den Mechanismus einer Volumendiffusion wieder verlässt, während das bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs triboabsorbierte Krypton wegen des hohen Störungsgrades der Matrix und der sehr viel geringeren Eindringtiefe sehr viel leichter desorbierbar ist. Der Mechanismus des Gasaustritts ähnelt hier einer Damage-Diffusion [3].</i>

Nimmt man auch bei der Tribodiffusion an, dass der Gasteilchentransport in der Grenzschicht des Festkörpers während der mechanischen Energiezufuhr durch die (hauptsächlich thermisch bedingten) Schwingungen der Gasteilchen und durch die Wahrscheinlichkeit bestimmt wird am gegenüberliegenden Ort in der Matrix einen für Gasteilchen aufnahmefähigen Bereich zu finden (mechanischer Energieeintrag beeinflusst nur die Matrix), so lässt sich (auch unabhängig von der tatsächlichen Struktur der Festkörpergrenzschicht unter dem Einfluss von mechanischer Energie) bei Betrachtung der Orte  $x-\Delta x$  und  $x$  unter Benutzung des Bildes vom sprungweisen Platzwechsel der Gasteilchen folgendes Modell für die an eine orts- und zeitabhängige Aufnahmewahrscheinlichkeit der Festkörpergrenzschicht gebundene Gasteilchenbewegung aufstellen, wenn der Gasteilchentransport im gesamten durch den Energieeintrag erfassten Volumen erfolgt und von größeren Bearbeitungszeiten ausgegangen wird (vollkommen statistischer Zustand in Bezug auf die an die periodische Wirkung der mechanischen Energie gebundene zeit- und ortsabhängige Bildung und Rückbildung von für Gasteilchen aufnahmefähigen Bereichen im entsprechenden Volumenelement (Teil 5) / annähernd gleichmäßige mechanische Beanspruchung der gesamten Oberfläche bzw. des von der mechanischen Energie erfassten Oberflächenteils der Festkörperprobe) [13, 18]:

$$\frac{dN_1/dt}{q_G} = j_1 = \Delta x c(x-\Delta x, t) \frac{k}{c_G} [c_L(x, t) - c(x, t)] \quad (1)$$

$$\frac{dN_2/dt}{q_G} = j_2 = \Delta x c(x, t) \frac{k}{c_G} [c_L(x-\Delta x, t) - c(x-\Delta x, t)] \quad (2)$$

**Begriffserklärung:**  $k$  = Proportionalitätsfaktor,  $dN_1/dt$ ,  $dN_2/dt$  = Anzahl der Gasteilchen, die pro Zeiteinheit durch die Fläche  $q_G$  strömen,  $x$  = Ortskoordinate der Tribodiffusion / Abstand von der Oberfläche,  $\Delta x$  = Abstand der betrachteten Netzebenen in der Matrix,  $c$  = orts- und zeitabhängige Konzentration der Gasteilchen in der Matrix bezogen auf den gesamten Querschnitt  $q_G$  oder ein Volumenelement der Größe  $q_G \times \Delta x$ ,  $c_L$  = orts- und (periodisch) zeitabhängige Konzentration (Teil 5) der für Gasteilchen aufnahmefähigen Bereiche in der Matrix (bezogen entsprechend Modell auf den Platzbedarf pro Gasteilchen und ein Volumenelement  $q_G \times \Delta x$ ),  $c_G$  = entsprechend Modell eingeführte konstante auf ein Volumenelement bezogene Konzentration von Elementarbezirken, die von aufnahmefähigen Bereichen besetzt werden können [reine Rechengröße, die zur Definition des Fehlorderungsgrades  $\phi$  der Matrix (Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix) verwendet wird],  $q_G$  = gesamte Oberfläche des Festkörpers, die von der mechanischen Energie erfasst wird bzw. Oberflächenteil, das mechanisch beeinflusst wird (der Modellierung zugrunde gelegte ideale Oberfläche, die zwischen wahrer und geometrischer Oberfläche einzuordnen ist).

Im Unterschied zu der in den Arbeiten [13] und [18] gewählten Darstellung sind in den Gleichungen (1) und (2) die Platzwechselverhältnisse ausgehend von den Bedingungen bei der statistischen mechanischen Impaktbearbeitung (prinzipiell auch gültig für die Einzelstoßbearbeitung) sofort im gesamten von der mechanischen Energie erfassten Querschnitt betrachtet worden. Das ist bei Gültigkeit der gewählten Modellvorstellung und bei größeren Bearbeitungszeiten (annähernd gleichmäßige mechanische Beeinflussung der gesamten Oberfläche oder des entsprechenden Oberflächenteils) auch vollkommen gerechtfertigt, da der Platzwechsel der Gasteilchen mit wachsenden Bearbeitungszeiten entsprechend der zeit- und ortsabhängigen Wirkung der mechanischen Energie auch zu einer immer gleichmäßiger werdenden Verteilung der Gasteilchen über den gesamten von der mechanischen Energie erfassten Querschnitt am Ort  $x$  führt. Vergleicht man diesen Ansatz mit der in den Arbeiten [13] und [18] gewählten Formulierung, so ist das in diesen Arbeiten benutzte (und als ortsunabhängig vorausgesetzte) Querschnittsverhältnis (zwischen dem zu einem bestimmten Zeitpunkt von der mechanischen Energie erfassten Flächenteil und der gesamten von der mechanischen Energie beeinflussten Fläche) genauso wie die dort formulierte periodische Zeitabhängigkeit des kinetischen Faktors in die an den Einfluss der mechanischen Energie gebundene Aufnahmefähigkeit der Matrix (Konzentration aufnahmefähiger Bereiche) eingegangen.

**Das in diesen Aufsätzen verwendete Transportmodell [13, 18, 19] gilt für mechanisch beanspruchte Grenzschichten von Festkörpern, die sehr klein im Vergleich zu den Abmessungen der Probekörper sind, und ermöglicht deshalb eine mathematische Behandlung der Tribodiffusion als eindimensionales Problem.**

**Triboabsorption und Tribodiffusion können auch als Sonderfall des Stoffübergangs und des Stofftransports in porösen Medien (Adsorbentien) und damit als Spezialfall der Adsorptionskinetik [20] angesehen werden, wobei man im Unterschied zur klassischen Betrachtungsweise von einer statistisch zufälligen orts- und (periodisch) zeitabhängigen Porosität der Matrix ausgehen muss.**

Der vorstehend entwickelte Ansatz für die Tribodiffusion basiert auf der allgemein anerkannten aber in dieser speziellen Form noch nicht verwendeten Modellvorstellung, dass die Wahrscheinlichkeit des Platzwechsels eines diffundierenden Teilchens von den von einander unabhängigen Wahrscheinlichkeiten bestimmt wird, ob das Teilchen in die entsprechende Platzwechselrichtung schwingt, ob es genug Energie hat um seinen Platz zu verlassen und ob es einen aufnahmefähigen Bereich am gegenüberliegenden Ort in der Matrix findet, wobei der Proportionalitätsfaktor  $k$  (kinetischer Faktor) u. a. den Anteil der Gasteilchen bestimmt, die in die entsprechende Transportrichtung schwingen und die außerdem genug Energie haben um ihren Platz zu verlassen.

Dieser Ansatz beinhaltet die Annahme, dass die treibende Kraft der Tribodiffusion allein der durch die Aufnahmefähigkeit der Matrix eingeschränkte Konzentrationsgradient der Gasteilchen im gesamten von der mechanischen Energie erfassten Volumen der Matrix ist. Die Abhängigkeit des Gasteilchentransportes vom Konzentrationsgefälle wird auch durch die von Schober [3] mit seinen Gasaustauschversuchen nachgewiesene Reversibilität der Triboabsorption und der Tribodiffusion und durch die in [8] und [9] angegebenen Versuchsergebnisse von Heinicke, Friedrich und Jech bestätigt.

Werden die nachfolgend aufgeführten Beziehungen

$$j(x, t) = j_1 - j_2 \quad (3)$$

$$c(x - \Delta x, t) = c(x, t) - \Delta x \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4)$$

$$c_L(x - \Delta x, t) = c_L(x, t) - \Delta x \frac{\partial c_L}{\partial x} \quad (5)$$

und

$$\varphi = \frac{c_L}{c_G} \quad (6)$$

mit den Gleichungen (1) und (2) verwendet, dann erhält man für die mathematische Beschreibung der Teilchenstromdichte der Tribodiffusion folgenden Ausdruck in der Form [13, 18, 19]

$$j(x, t) = -\Delta x^2 k \left( \frac{\partial c}{\partial x} \varphi - c \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \quad (7)$$

oder in der Form

$$j(x, t) = (\Delta x^2 k \frac{\partial \varphi}{\partial x}) c - (\Delta x^2 k \varphi) \frac{\partial c}{\partial x} \quad (7.1)$$

**Begriffserklärung:**  $\varphi$  = orts- und zeitabhängige Aufnahmewahrscheinlichkeit oder orts- und zeitabhängiger Fehlorderungsgrad der Matrix (relativer Anteil aufnahmefähiger Bereiche in der Matrix). Der Fehlorderungsgrad kann auch mit den bei der Wirkung energiereicher Strahlen auf Festkörper (bei tieferen Temperaturen) angenommenen Fehlorderungen [25] verglichen werden, wenn zusätzlich von einer entsprechenden Abhängigkeit vom Ort und der Zeit ausgegangen wird.  $j(x,t)$  = Teilchenstromdichte der Tribodiffusion am Ort  $x$ .

Auch wenn die Teilchenstromdichte der Tribodiffusion in der Schreibweise (7.1) wie eine Drift-Gleichung aussieht, handelt es sich um keine Drift-Gleichung, da nur die Abhängigkeit der Aufnahmefähigkeit der Matrix vom Ort und der Zeit berücksichtigt wurde.

Wird in den Gleichungen (1) und (2) die Verringerung der Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix durch die Besetzung von aufnahmefähigen Bereichen mit Gasteilchen weggelassen, so erhält man ebenfalls Gleichung (7). Man kann deshalb auch sofort in den Gleichungen (1) und (2) mit dem Fehlorderungsgrad  $\varphi$  arbeiten, da die Aufnahmefähigkeit der Matrix und die Konzentration der Gasteilchen an der Oberfläche des Festkörpers (Bedeckungsgrad) die erreichbare Gasteilchenkonzentration in der Festkörpergrenzschicht bestimmen.

**Die Berücksichtigung eines vom Einfluss der mechanischen Energie abhängigen Gradienten der Aufnahmefähigkeit der Matrix für Fremdstoffe ( $\partial\varphi/\partial x$ ) unterscheidet diese Art der Formulierung des Platzwechselmechanismus [13] von der klassischen Art der molekularstatistischen Deutung der Diffusion in Festkörpern [17]. Der im vorstehend aufgeführten Modell angenommene Tribodiffusionsmechanismus basiert auf einer viel höheren (hauptsächlich thermisch bedingten) Beweglichkeit der diffundierenden Teilchen gegenüber der (mechanisch und thermisch bedingten) Beweglichkeit der Bausteine des Festkörpers und auf einem an die Wirkung der mechanischen Energie gebundenen orts- und (periodisch) zeitabhängigen Verlauf der Konzentration aufnahmefähiger Bereiche in der Matrix (vergleiche auch Teil 5). Der in diesem Aufsatz behandelte Mechanismus der Tribodiffusion sollte deshalb auch nicht mit klassischen Mechanismen der Diffusion in metallischen Festkörpern verglichen werden, sondern kann wie bereits angegeben besser als Spezialfall der Diffusion in porösen Medien (Adsorbentien) angesehen werden.**

Dieser Ansatz ist nahe liegend, da die von Schober [3 Abb. 12, 10] durchgeführten Experimente zum metallischen Stoffübergang den aufgeführten Unterschied in der Partikelbeweglichkeit bestätigen, Mitnahmeeffekte durch Fließen des Materials weitgehend ausschließen und die Wirkung der mechanischen Energie eine Abnahme des Störungsgrades der Matrix mit wachsendem Abstand von der Oberfläche bedingt. Das gilt für Gas-Metall-Systeme, bei denen die Abmessungen des Festkörpers groß im Vergleich zur Dicke der von der mechanischen Energie beeinflussten Festkörpergrenzschicht sind und zunächst nur für Gasteilchen, deren Platzwechsel allein an den Einfluss von mechanischer Energie gebunden ist.

Treten (bei ausreichender Oberflächenkonzentration eines diffundierenden Mediums) während der mechanischen Beanspruchung von Festkörpergrenzschichten (zum Beispiel in einem Schleifkontakt) höhere Temperaturen in der Matrix auf, so ist je nach Höhe der Temperatur und abhängig von den Eigenschaften der Matrix mit einer Überlagerung des Tribodiffusionseffektes durch klassische Platzwechselvorgänge (u. a. durch einen Leerstellenmechanismus) zu rechnen. Diese Randbedingungen verursachen neben der Ausbildung eines Temperaturgradienten eine Verringerung der Wirkung des an den Einfluss von mechanischer Energie gebundenen Gradienten der Aufnahmefähigkeit der Matrix auf den Platzwechsel der Gasteilchen.

Zur Verbreiterung der theoretischen Grundlage und zur Erweiterung der in den Arbeiten [13], [18] und [19] veröffentlichten und vorstehend aufgeführten Überlegungen unter Berücksichtigung weiterer Einflussfaktoren auf den Transport der Gasteilchen kann man die Gleichungen (1) und (2) auch in folgender Form schreiben, wenn vorausgesetzt wird, dass die in der Matrix gespeicherten Gasteilchen die Platzwechselwahrscheinlichkeit der Gasteilchen nicht behindern [26]:

$$j_1 = c(x - \Delta x, t) \Delta x k_1 \varphi(x, t) \quad (1.1)$$

$$j_2 = c(x, t) \Delta x k_2 \varphi(x - \Delta x, t) \quad (2.1)$$

Wenn angenommen wird, dass die Fähigkeit der Gasteilchen ihren Platz zu verlassen ebenfalls orts- und zeitabhängig ist (oder mit wachsendem Abstand von der Oberfläche immer kleiner wird), ist es möglich folgende Beziehungen zu formulieren, da die gewählte Modellvorstellung (unter konsequenter Benutzung des Bildes vom sprungweisen Platzwechsel der Gasteilchen) für diesen Fall voraussetzt, dass die Konzentration der Gasteilchen durch den orts- und zeitabhängigen Teil des Faktors  $k$  auf eine für den Absprung der Gasteilchen verfügbare Konzentration reduziert wird, die mittlere Sprungweite der Gasteilchen in beide Transportrichtungen nicht vom Ort und der Zeit abhängt (die in Teil 3 verwendete Verteilungsdichte der Sprungweiten der diffundierenden Teilchen bezogen auf beide Transportrichtungen ist symmetrisch und ortsunabhängig) und der Transport der Gasteilchen durch keine zusätzliche nur in eine Richtung wirkende treibende Kraft beeinflusst werden soll (die Absprungwahrscheinlichkeit der Gasteilchen ist orts- und zeitabhängig aber unabhängig von der Platzwechselrichtung) [26]:

$$k_2 = k(x, t) \quad (2.2)$$

$$k_1 = k(x - \Delta x, t) \quad (2.3)$$

$$g(x, t) = k(x, t) c(x, t) \quad (2.4)$$

$$g(x - \Delta x, t) = k(x - \Delta x, t) c(x - \Delta x, t) \quad (2.5)$$

Analog zu den oben durchgeführten Umformungen zur Ableitung der Teilchenstromdichte unter Annahme eines konstanten kinetischen Faktors (Taylorentwicklung und Abbruch der Reihe nach dem 2. Glied) wird jetzt aus den Gleichungen (1.1) und (2.1) unter Benutzung der Beziehungen (2.2), (2.3), (2.4), (2.5) und (3) folgender Ausdruck in den Formen (7.2) und (7.3) für die Teilchenstromdichte der Tribodiffusion von Gasteilchen erhalten [26]:

$$j(x, t) = -\Delta x^2 \left( \frac{\partial g}{\partial x} \varphi - g \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \quad (7.2)$$

$$j(x, t) = -\Delta x^2 \left( \frac{\partial (kc)}{\partial x} \varphi - (kc) \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \quad (7.3)$$

Mit dieser verallgemeinerten Formulierung der Teilchenstromdichte ist es möglich neben der Berücksichtigung des Einflusses anderer Faktoren auch die Auswirkung von Temperaturunterschieden in der Matrix auf den an den Einfluss von mechanischer Energie gebundenen Gasteilchentransport in den Randschichten metallischer Festkörper zu beschreiben.

Modelliert man bei allen vorstehend aufgeführten Ableitungen die Transportverhältnisse während der Zufuhr von mechanischer Energie in der Randschicht des Festkörpers am Ort  $x$  mit Teilchensprüngen zwischen den Orten  $x - \Delta x/2$  und  $x + \Delta x/2$  und bezieht die Gasteilchenkonzentration auf ein Volumenelement der Länge  $\Delta x$ , dann erhält man für die Teilchenstromdichten der Tribodiffusion die gleichen Ergebnisse.



Wenn beim Fehl Ordnungsgrad der Matrix ( $\varphi$ ) und beim kinetischen Faktor ( $k$ ) keine Ortsabhängigkeit vorliegt, ergibt sich aus den Gleichungen (7), (7.1) und (7.3) die eindimensionale Form des Ersten Fickschen Diffusionsgesetzes

$$j(x, t) = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (8)$$

mit

$$D = \Delta x^2 k \varphi \quad (9)$$

Bei der Mahlung von Metallpulvern mit der Korngröße im Mikrometer-Bereich (vergleiche z. B. Korngrößenverteilung in [29]) kann man im Mahlgleichgewicht von einem ortsunabhängigen Fehl Ordnungsgrad  $\varphi$  in den Körnern ausgehen.

Bei klassischen Diffusionsproblemen und unter Verwendung eines einfachen molekularstatistischen Ansatzes nach Schulze [17] (Diffusion in metallischen Festkörpern) hätte der in Gleichung (9) enthaltene Faktor  $k$  (Isotropie vorausgesetzt) dann die bekannte Form [vergleiche 17 S. 174]:

$$k = \frac{v}{6} \exp\left[-\left(\frac{Q}{RT}\right)\right] \quad (10)$$

Zur besseren Übereinstimmung mit dem Experiment wird bei diesen Diffusionsvorgängen die Aktivierungsenergie ( $Q$ ) auch durch die Änderung der freien Enthalpie in der Form ( $\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S$ ) ersetzt [17]. Deshalb kann die Gleichung (10) noch mit dem Ausdruck  $\exp(\Delta S/R)$  multipliziert werden [vergleiche 17]. Darauf wird jedoch in diesem Aufsatz verzichtet.

Zur theoretischen Untermauerung dieser Diffusionsprobleme wird auch die phänomenologische Theorie (Thermodynamik der irreversiblen Prozesse) benutzt. Mit dieser Theorie kann auch der Einfluss zusätzlicher treibender Kräfte auf den Teilchenstrom in relativ einfacher Weise modelliert werden [31, 32].

Der in der Gleichung (10) angegebene Arrhenius-Ansatz könnte bei Gültigkeit der vorstehend gemachten Annahmen, die zunächst zur Ableitung der Gleichung (7) führten, prinzipiell auch für die Tribodiffusion gelten. Unter Beibehaltung dieser Annahmen kann der Proportionalitätsfaktor  $k$  in Gleichung (7) in folgender Form geschrieben werden:

$$k = k_0 \exp\left[-\left(\frac{Q}{RT}\right)\right] \quad (11)$$

Da aber Größe und Verlauf des Fehl Ordnungsgrades  $\varphi$  nicht nur vom Einfluss der mechanischen Energie abhängen, sondern je nach Beschaffenheit der Matrix auch von der Temperatur beeinflusst werden, und außerdem der Bedeckungsgrad der Gasteilchen auf der Festkörperoberfläche druck- und temperaturabhängig ist, ist der experimentelle Nachweis der in Gleichung (11) angenommenen Temperaturabhängigkeit mit Sicherheit sehr aufwendig.

Unter Verwendung der bekannten Beziehung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} \quad (12)$$

ergibt sich aus (7.2) bzw. (7.3) analog zum Zweiten Fickschen Diffusionsgesetz bzw. zur Fokker-Planck-Gleichung folgender Ausdruck, wenn keine tribochemische Reaktion stattfindet [26]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \Delta x^2 \left( \frac{\partial^2(kc)}{\partial x^2} \varphi - (kc) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \right) \quad (12.1)$$

Wenn man den Ausdruck  $(\partial^2/\partial x^2)$  durch  $\text{div grad}$  bzw. durch den Laplace-Operator ersetzt, kann unabhängig davon, dass nur eine praktische Behandlung der Tribodiffusion als eindimensionales Problem sinnvoll ist, die vorstehend aufgeführte Gleichung (12.1) auch als dreidimensionale Differentialgleichung abgeleitet und dargestellt werden.

Die verallgemeinerte Gleichung (12.1), mit der die Tribodiffusion von Gasteilchen (und wahrscheinlich auch von Komponenten einer flüssigen Phase) in den Grenzschichten metallischer Festkörper beschrieben werden kann, ist auf in der Praxis auftretende Tribodiffusionsprobleme nur dann anwendbar, wenn Verschleißerscheinungen und Diffusionsergebnisse getrennt werden können. Außerdem kann diese Differentialgleichung nur dann eingesetzt werden, wenn es gelingt auf der Basis entsprechender Vereinfachungen zu mindestens Näherungsverfahren für ihre Lösung bei Verwendung geeigneter Randbedingungen zu entwickeln.

Laufen während der Tribodiffusion zum Beispiel  $n$  tribochemische Reaktionen (Matrix besteht aus mehreren Komponenten) der Form



(irreversibel) nebeneinander ab und diffundiert nur die Komponente A, dann ergibt sich bei Beschreibung des chemischen Umsatzes unter Verwendung der zeitlichen Konzentrationsänderungen der aufgeführten Reaktionsprodukte (bezogen auf die zeitliche Konzentrationsänderung der Komponente A) in Erweiterung der Gleichung (12) folgender Ausdruck:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \sum_{i=1}^n \left( \frac{r_{Ai}}{r_{Di}} \frac{\partial c_{Di}}{\partial t} \right) = - \frac{\partial j_A}{\partial x} \quad (12.2.1)$$

Mit dieser Beziehung nimmt die Gleichung (12.1) folgende Form an [vergleiche auch mit 13, 19]:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \sum_{i=1}^n \left( \frac{r_{Ai}}{r_{Di}} \frac{\partial c_{Di}}{\partial t} \right) = \Delta x^2 \left( \frac{\partial^2(kc_A)}{\partial x^2} \varphi - (kc_A) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \right) \quad (12.3)$$

Mit dieser Gleichung oder der Verwendung einer aus ihr abgeleiteten Differentialgleichung für die Tribodiffusion [siehe weiter unten Gleichung (12.5) unter zusätzlicher Berücksichtigung tribochemischer Reaktionen] können Tribodiffusion und tribochemischer Umsatz (weit außerhalb des Tribochemischen Gleichgewichts) beschrieben werden. In Teil 4 ist ein Beispiel für das Nebeneinander von tribochemischer Reaktion und Tribodiffusion modelliert und das Ergebnis der Modellierung mit den experimentellen Ergebnissen verglichen worden. Hier gilt aber (unter Beachtung der getrennten Verfolgung des Verschleißes) der gut lösbare Spezialfall, dass die Geschwindigkeit der Tribodiffusion viel größer als die Reaktionsgeschwindigkeit ist und die Gasaufnahme der Festkörperproben im betrachteten Reaktionsbereich bereits beendet war.

Durch den tribochemischen Umsatz werden natürlich auch die Eigenschaften der Matrix abhängig von der Größe des Umsatzes auch weit außerhalb des Tribochemischen Gleichgewichts zusätzlich mehr oder weniger stark verändert. Deshalb wird man bei der Beschreibung dieser komplexen Probleme unabhängig vom Aufbau der Tribodiffusionsgleichung immer auf Vereinfachungen angewiesen sein.

Wenn auf die Berücksichtigung von tribochemischen Reaktionen und auf die Berücksichtigung einer Ortsabhängigkeit des Faktors  $k$  verzichtet wird, dann erhält man aus (12.1) bzw. (12.3) oder aus Gleichung (7) und Gleichung (12) mit

$$K_D = k \Delta x^2 \quad (12.4)$$

die bereits in den Arbeiten [13] und [19] vorgeschlagene Tribodiffusionsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = K_D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \varphi - c \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \right) \quad (12.5),$$

wobei in diesen Arbeiten im Unterschied zu der in Gleichung (12.5) benutzten Darstellung generell anstelle der Ortskoordinate  $x$  die Flächenmasse  $d$  und anstelle der volumenbezogenen Konzentration eine auf die Masseneinheit bezogene Konzentrationsangabe verwendet wurde.

**Lösungen für die Differentialgleichung (12.5) gibt es auch noch nicht. Deshalb werden in diesem Aufsatz nur Lösungen dieser Gleichung unter Verwendung eines ortsunabhängigen Fehl Ordnungsgrades ( $\varphi = \varphi(x=0) = \text{konst.}$ ), d.h. Lösungen auf der Basis des Zweiten Fickschen Diffusionsgesetzes [siehe weiter unten Gleichung (24)] für den Fall, in dem die Tribodiffusion den Prozess bestimmt, benutzt.**

Die resultierende Zahl der Gasteilchen, die während der mechanischen Bearbeitung pro Zeiteinheit oder pro Impakt in das Innere des Festkörpers übergeht oder die Matrix wieder verlässt, wird durch die Differenz zwischen der Gasteilchenzahl auf der von der mechanischen Energie erfassten Oberfläche oder dem entsprechenden Oberflächenteil und der Gasteilchenzahl, die sich im von der mechanischen Energie erfassten Volumenelement unter der Oberfläche befindet, bestimmt.

In Übereinstimmung mit dem klassischen Ansatz zum Stoff- und Wärmeübergang und mit der von Schober [3, 10] gemessenen Proportionalität zwischen Gasbedeckungsgrad ( $\Theta$ ) und Gasaufnahme geschwindigkeit lässt sich dann für die Triboabsorption folgende Gleichung aufstellen, wenn man die Triboabsorptionsgeschwindigkeit im gesamten von der mechanischen Energie erfassten Querschnitt betrachtet [13, 19]:

$$\frac{dN}{dt} = K_o (c_\Theta - c(x=0, t)) \quad (13)$$

$q_G$

**Begriffserklärung:**  $dN/dt$  = Zahl der Gasteilchen, die pro Zeiteinheit vom Festkörper aufgenommen werden oder ihn wieder verlassen,  $K_o$  = Proportionalitätsfaktor,  $c_\Theta$  = Der Berechnung zu Grunde gelegte (theoretische) Konzentration der Gasteilchen an der Oberfläche (abhängig von der Gasteilchenzahl an der Festkörperoberfläche und der Aufnahmefähigkeit des Festkörpers im Volumenteil direkt unter der Oberfläche [18]). Diese Konzentration ist im Bedeckungsgradbereich zwischen 0 und 1 dem Bedeckungsgrad proportional [18]. Für größere Bedeckungsgrade liegt keine Proportionalität mehr vor (vergleiche auch mit [3 Tab. 4]).

In Anlehnung an [18] (u. a. Benutzung von  $\varphi$  anstelle der Konzentration aufnahmefähiger Bereiche) ist es möglich folgenden Ansatz für die Triboabsorption im Bedeckungsgradbereich ( $0 \leq \Theta \leq 1$ ) aufzustellen, wenn man annimmt, dass der Gasteilchenübergang in das Festkörperinnere nicht von der Konzentration der Gasteilchen am Ort  $x = 0$  eingeschränkt wird und außerdem vorausgesetzt wird, dass der Bedeckungsgrad der Gasteilchen auf der Festkörperoberfläche den Rücksprung der Gasteilchen nicht behindert:

$$\frac{dN_1/dt}{q_G} = k_0 \Theta \varphi(x=0,t) \quad (13.1)$$

$$\frac{dN_2/dt}{q_G} = k_2 \Delta x c(x=0,t) \quad (13.2)$$

Wird in der Gleichung (13.1) der Proportionalitätsfaktor durch  $(k_1 \times \Delta x)$  ersetzt ( $k_0 = k_1 \times \Delta x$ ), so erhält man aus (13.1) und (13.2) folgendes Ergebnis:

$$\frac{dN/dt}{q_G} = \frac{dN_1/dt - dN_2/dt}{q_G} = k_2 \Delta x \left[ \Theta \varphi(x=0,t) \frac{k_1}{k_2} - c(x=0,t) \right] \quad (13.3)$$

Der Vergleich mit Gleichung (13) liefert für den Proportionalitätsfaktor und die (theoretische) Oberflächenkonzentration im Bereich  $(0 \leq \Theta \leq 1)$  folgende Zusammenhänge:

$$K_o = k_2 \Delta x \quad (13.4)$$

und

$$c_\Theta = \Theta \varphi(x=0,t) \frac{k_1}{k_2} \quad (0 \leq \Theta \leq 1) \quad (13.5)$$

Gilt  $c(x=0,t) = 0$ , so erhält man aus der Gleichung (13.3) die theoretische Untermauerung für die oben aufgeführte und von Schober [3, 10] bei Raumtemperatur und statistischer mechanischer Bearbeitung von Kupferproben in einer markierten Kohlendioxidatmosphäre im Bedeckungsgradbereich zwischen 0 und 0,7 messtechnisch nachgewiesene Proportionalität zwischen dem Bedeckungsgrad  $\Theta$  und der Geschwindigkeit der Gasteilchenaufnahme.

Wenn Werte des Bedeckungsgrades  $\Theta$  größer als 1 in die Betrachtungen einbezogen werden, so liegt zwischen Oberflächenkonzentration und Bedeckungsgrad [Gleichung (13.5)] keine Proportionalität mehr vor und der Bedeckungsgrad ist durch einen Ausdruck der Form  $\Theta \times f(\Theta)$  zu ersetzen.

In den nachfolgend aufgeführten Berechnungen wird wegen der gewählten Randbedingungen zunächst nur eine konstante Oberflächenkonzentration zugelassen.

Auch die an den metallischen Stoffübergang gebundene (bzw. den metallischen Stoffübergang begleitende) Triboabsorption oder Tribodesorption von Gasteilchen schränkt die prinzipielle Gültigkeit der Gleichung (13) als geeignetes mathematisches Modell für diese Vorgänge nicht ein. Sind durch die Wahl entsprechender Versuchsbedingungen z. B. bei der statistischen mechanischen Bearbeitung große Unterschiede der Gasteilchenkonzentrationen in den Randschichten der zusammenstoßenden Probekörper vorhanden, so wird die Kinetik des Gasteilchenaustauschs zwischen den beteiligten Probekörpern durch diese Konzentrationsunterschiede bestimmt (vergleiche auch mit entsprechenden Untersuchungen von Schober im System Krypton / Krypton-85 / Kupfer [3 Abb. 24]). Wenn bei der statistischen mechanischen Bearbeitung bei allen Festkörperproben die gleichen Ausgangsbedingungen vorliegen, spielen diese Konzentrationsunterschiede keine Rolle, da sich im Vergleich zur integralen Gasaufnahme bzw. Gasabgabe zwischen den einzelnen Festkörperproben relativ schnell ein dynamisches Gasaustauschgleichgewicht einstellt und im Mittel in allen in Bezug auf Abmessung und Material identischen Festkörperproben zur Bearbeitungszeit  $(t)$  die gleichen Gasteilchenzahlen vorhanden sind.

Der in der Gleichung (7) ( $k = \text{konst.}$ ) abgebildete Teilchenstrom einer Gaskomponente kommt in der Festkörpergrenzschicht dann zum Stillstand, wenn folgende Beziehung gilt [13, 18, 19]:

$$\frac{c}{c(x=0)} = \frac{\varphi}{\varphi(x=0)} \quad (\text{für } x \rightarrow \infty \text{ gilt } c=0 \text{ und } \varphi=0) \quad (14)$$

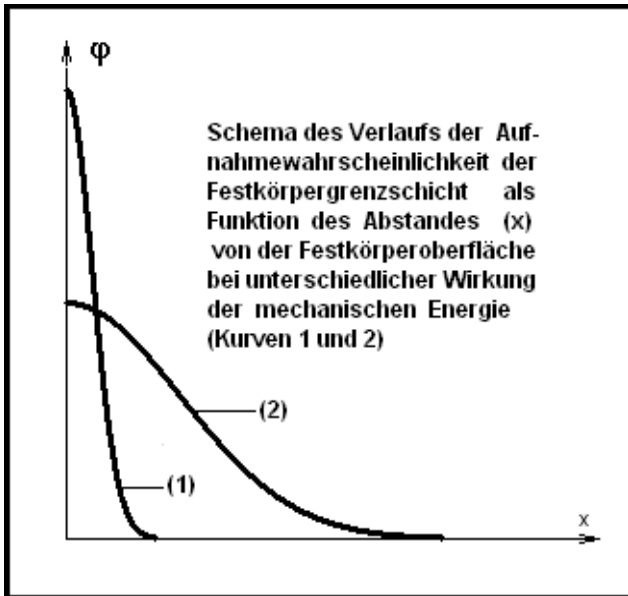


Abbildung 1

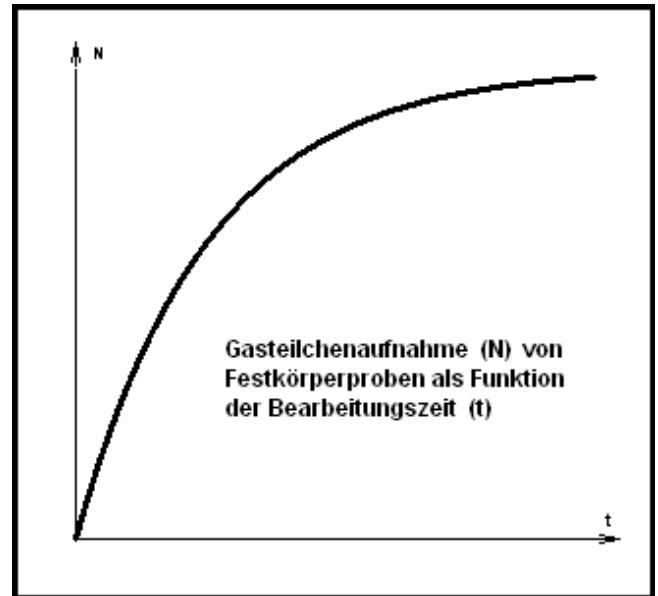


Abbildung 2

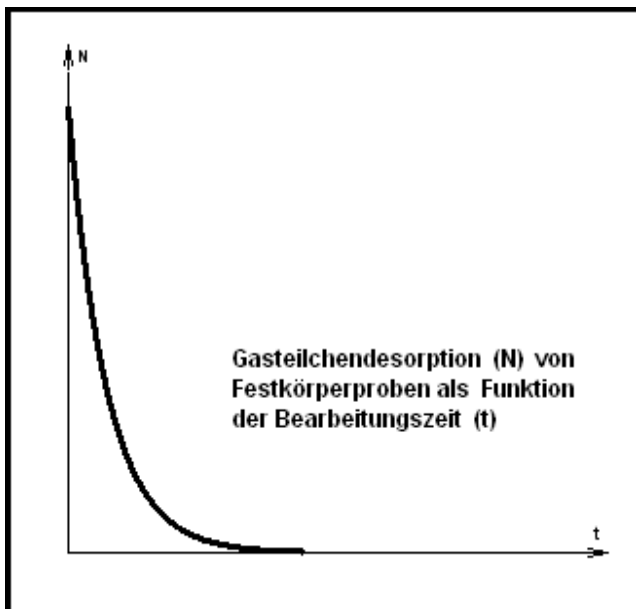


Abbildung 3

Die Abbildung 1 zeigt den schematischen Verlauf der Aufnahmewahrscheinlichkeit  $\varphi$  der Matrix als Funktion des Abstandes von der Oberfläche metallischer Festkörper während des Einflusses der mechanischen Energie zu einem bestimmten Zeitpunkt innerhalb der Zeitspanne, die den Gasteilentransport ermöglicht, wobei das in diesem Aufsatz benutzte Transportmodell nicht unbedingt ein Maximum der Aufnahmewahrscheinlichkeit direkt angrenzend an die Festkörperoberfläche verlangt.

Der Verlauf des Fehlordnungsgrades bzw. der Verlauf der Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix wird durch den Konzentrationsverlauf der radioaktiv markierten Gasteilchen [im Gassättigungszustand (siehe Gleichung (14))] markiert.

Die Kurve (1) in Abbildung 1 symbolisiert einen sehr steilen Verlauf der Größe  $\varphi$ , der sich zum Beispiel bei der mechanischen Bearbeitung von Kupfer bei  $-190^\circ\text{C}$  einstellt (starker Anstieg des Verformungswiderstandes der Matrix [3]). Die Kurve (2) symbolisiert den entsprechenden Verlauf von  $\varphi$  bei Raumtemperatur in einer Kupfermatrix.

Die in der Arbeit [13] im Gassättigungszustand im System Kohlendioxid (markiert mit Kohlenstoff-14) / Kupfer bei Raumtemperatur gemessenen Konzentrationsverteilungen zeigen eine zur Kurve (2) (Abbildung 1) analoge Tendenz.

Der von Schober im System Krypton (markiert mit Krypton-85) / Kupfer bei -190°C festgestellte Restaktivitätsverlauf [3 Abb. 25 Kurve 0] und [3 S. 108] und die von ihm bei Raumtemperatur erhaltenen Restaktivitätswerte [3 S. 108] bestätigen auch unter Berücksichtigung der an das Abtragverfahren gebundenen relativen Messungenauigkeiten [der reale ortsabhängige Verlauf der Restaktivität (bezogen auf die Gasanreicherung bei -190°C) ist vermutlich etwas flacher als der experimentell ermittelte Verlauf] deutlich die in der Abbildung 1 dargestellten beiden Tendenzen.

<b>Beispiele für experimentell ermittelte Eindringtiefen der Gasteilchen in der Matrix:</b>
System Kohlendioxid (markiert mit Kohlenstoff-14) / Kupfer: Restaktivität= 10 %, Eindringtiefe = 4,282 mg / cm <sup>2</sup> (4,8 µm) (in [13] gemessener Maximalwert bei Einzelstoßbearbeitung im Gassättigungszustand, Raumtemperatur, Druck = 50 Torr [13 Bild 22])
System Kohlendioxid (markiert mit Kohlenstoff-14) / Kupfer-64 / Kupfer: Restaktivität des Kohlendioxids = 1 %, Eindringtiefe größer als 15 µm, Kupfer-64 hat einen sehr steilen Restaktivitätsverlauf und bleibt sehr weit hinter der Eindringtiefe des Kohlendioxids zurück (statistische mechanische Beanspruchung bei Raumtemperatur, entnommen bei Schober [3, Abb. 12])
System Krypton (markiert mit Krypton-85) / Kupfer: Restaktivität = 1 %, Eindringtiefe = 500 Ångström (50 nm) / Restaktivität = 0,1 %, Eindringtiefe = 0,5 µm (statistische mechanische Bearbeitung 10 h, Druck = 0,9 Torr, Temperatur = -190°C, entnommen bei Schober [3 S. 108] und aus dem Restaktivitätsverlauf [3 Abb. 25 Kurve 0])
System Krypton (markiert mit Krypton-85) / Kupfer: Restaktivität = 30 %, Eindringtiefe = 500 Ångström (50 nm) / Restaktivität = 0,1 %, Eindringtiefe = 10 µm (statistische mechanische Bearbeitung 10 h, Druck = 0,9 Torr, Raumtemperatur, entnommen bei Schober [3 S. 108])

Die Abbildung 2 enthält die Darstellung des Prinzips der von verschiedenen Autoren [3,8,10,11,13,19,28] (bei konstanter Oberflächenkonzentration der Gasteilchen) in dieser Form gemessenen Zeitabhängigkeit des Verlaufs der integralen Gasaufnahme von Metallproben bei der statistischen mechanischen Bearbeitung und bei der Bearbeitung durch Einzelstöße. Die von Schober im System Krypton-85 / Kupfer gemessenen Werte wurden in halblogarithmischer Form in den Arbeiten [3, 10] dargestellt, um den Unterschied zwischen der Gasaufnahme bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs und bei Raumtemperatur zu verdeutlichen. Verzichtet man auf diese Art der Darstellung wird der in Abbildung 2 dargestellte Verlauf der Gasaufnahme erhalten [13, 19].

Die Abbildung 3 beinhaltet die funktionale Form des zeitlichen Verlaufs der Tribodesorption von Metallproben bei Raumtemperatur in Gegenwart einer im Überschuss vorhandenen inaktiven Gasatmosphäre, die vorher bei tiefen Temperaturen während der mechanischen Bearbeitung mit radioaktiv markierten Gasteilchen bis zum Gassättigungszustand angereichert worden sind (vergleiche [3 Abb. 23 rechter Teil Kurve (A)]).

Wird angenommen, dass die Geschwindigkeit der Tribodiffusion viel größer als die Geschwindigkeit der Triboabsorption ist (sofortige Einstellung der Funktion (14) und der Fehlerrordnungsgrad  $\varphi$  wird in der Zeitspanne in der die Tribodiffusion erfolgt nur als ortsabhängig angenommen), so kann man bei Abwesenheit von tribochemischen Reaktionen, konstanter Temperatur, konstanter Bearbeitungsintensität und konstanter Oberflächenkonzentration (Bedeckungsgrad = konstant) unter Verwendung der Beziehungen

$$S = \int_0^{\infty} \frac{\varphi}{\varphi(x=0)} dx \quad (15)$$

$$N = q_G c(x=0, t) S \quad (16)$$

$$N_{\circ} = q_G c_{\circ} S \quad (17)$$

und

$$K_1 = \frac{K_o}{S} \quad (18)$$

folgende Differentialgleichung für die integrale Gasaufnahme des Festkörpers aus der Beziehung (13) ableiten [vergleiche 13, 18, 19]:

$$\frac{dN}{dt} = K_1 (N_\infty - N) \quad (19)$$

Die Integration dieser Gleichung mit der Anfangsbedingung  $N(t = 0) = 0$  ergibt folgende Lösung [13, 18, 19]:

$$\frac{N}{N_\infty} = 1 - \exp(-K_1 t) \quad (20)$$

**Begriffserklärung:**  $N$  = Gasteilchenzahl im Festkörper zur Zeit  $t$ ,  $N_\infty$  = Gasteilchenzahl im Festkörper im Gassättigungszustand

Wird dagegen angenommen, dass die Geschwindigkeit der Triboabsorption viel größer als die Tribodiffusionsgeschwindigkeit ist und außerdem vorausgesetzt, dass die Gasteilchen im Vergleich zum Verlauf des Fehlordnungsgrades  $\varphi$  nicht sehr tief in die Matrix eindringen, dann ist es möglich bei Abwesenheit von tribochemischen Reaktionen folgenden Ansatz aufzustellen [13, 19]:

$$c(x=0, t) = c_\infty = \text{konst.} \quad (21)$$

$$c(x > 0, t = 0) = 0 \quad (22)$$

$$\varphi(x, t) = \varphi(x=0, t) = \text{konst.} \quad (23)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = K_D \varphi(x=0) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (24)$$

Als Lösung dieses Problems ergibt sich folgende Funktion [vergleiche 13, 20]:

$$\frac{c}{c_\infty} = 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{K_D \varphi(x=0) t}} \right) \quad (25)$$

Die Auswertung dieser Gleichung unter Berücksichtigung der Beziehungen [vergleiche 13, 20]

$$j(x=0) = -K_D \varphi(x=0) \frac{\partial c}{\partial x}(x=0) = c_\infty \frac{\sqrt{K_D \varphi(x=0)}}{\sqrt{\pi t}} \quad (25.1)$$

und

$$N = q_G \int_0^t j(x=0) dt \quad (25.2)$$

mit Verwendung des Ausdrucks (17) und der Beziehung

$$K_2 = \frac{2}{S} \sqrt{\frac{K_D \varphi(x=0)}{\pi}} \quad (25.3)$$

ergibt für die integrale Gasaufnahme folgende Lösung [13, 19, 20]:

$$\frac{N}{N_\Theta} = K_2 \sqrt{t} \quad (26)$$

*Diese Gleichung verliert aber für große Werte von t ihren Sinn, da der angenommene unendliche Diffusionsraum bei konstantem Fehlorderungsgrad bedingt, dass die Größe  $N/N_\Theta$  den Wert 1 überschreitet und einen unendlich großen Wert anstrebt. Die Funktion (26) ist deshalb zur Beschreibung (des vollständigen Verlaufs) der Kinetik der Gasaufnahme von Metallproben während ihrer mechanischen Bearbeitung (besonders bei Abwesenheit von Verschleiß) nicht geeignet.*

Wird die Annahme beibehalten, dass die Geschwindigkeit der Triboabsorption viel größer als die Tribodiffusionsgeschwindigkeit ist und außerdem eine endliche Diffusionstrecke der Länge S vorausgesetzt und innerhalb der Diffusionsstrecke ein konstanter Fehlorderungsgrad  $\varphi = \varphi(x=0)$  angenommen [gleiche Gasteilchenzahl im Gassättigungszustand oder die Fläche unter der Funktion  $\varphi(x)$  (in den Grenzen von 0 bis  $\infty$ ) ist genauso groß wie die Fläche  $\varphi(x=0) \times S$  siehe auch Gleichungen (15) und (17)], so kann man die Randbedingungen (21) bis (23) durch die Beziehung

$$\frac{\partial c}{\partial x}(x=S) = 0 \quad (27)$$

ergänzen [13, 19, 20].

Die Lösung der Differentialgleichung (24) wird dann mit folgender Reihenentwicklung beschrieben [vergleiche 13, 20]:

$$\frac{c}{c_\Theta} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{1}{n} \exp\left[-\left(\frac{n\pi}{2S}\right)^2 K_D \varphi(x=0) t\right] \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \cos\left(\frac{n\pi(x-S)}{2S}\right) \right] \quad (28)$$

Durch verwenden der Beziehungen (17) und

$$N = q_G \int_0^S c dx \quad (28.1)$$

mit Gleichung (28) folgt [vergleiche 13, 20]



$$\frac{N}{N_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{1}{n^2} \exp\left[-\left(\frac{n\pi}{2S}\right)^2 K_b \varphi(x=0) t\right] \sin^2\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right] \quad (28.2)$$

oder

$$\frac{N}{N_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{s=1}^{\infty} \left( \frac{1}{(2s-1)^2} \exp\left[-(2s-1)^2 \left(\frac{\pi}{2S}\right)^2 K_b \varphi(x=0) t\right] \right) \quad (28.3)$$

Unter Verwendung des Ausdrucks

$$K_3 = \left(\frac{\pi}{2S}\right)^2 K_b \varphi(x=0) \quad (28.4)$$

wird folgendes Ergebnis für die integrale Gasaufnahme der Matrix erhalten [13, 19, 20]:

$$\frac{N}{N_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{s=1}^{\infty} \left( \frac{1}{(2s-1)^2} \exp\left[-(2s-1)^2 K_3 t\right] \right) \quad (29)$$

Für das Verhältnis  $N/N_0 \geq 0,5$  verursacht der Abbruch der Reihe nach dem 1. Glied einen Fehler kleiner als 0,1 % [20] und aus der Funktion (29) folgt:

$$\frac{N}{N_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp(-K_3 t) \quad (29.1)$$

Beginnt die Gasaufnahme erst nach einer bestimmten Anlaufzeit, dann ist die Zeitkoordinate (t) in den Gleichungen (20), (29) und (29.1) durch die Zeitdifferenz (t - t<sub>A</sub>) zu ersetzen [13, 19].

In den Arbeiten [13, 19] ist ein Vergleich der Funktionen (20) und (29.1) [unter Berücksichtigung der vollständigen Funktion (29)] mit den experimentellen Ergebnissen der Autoren [3, 10, 8, 11, 13], die den zeitlichen Verlauf der Gasaufnahme entsprechend der in Abbildung 2 dargestellten Tendenz bestätigen, vorgenommen worden.

Die Funktionen stimmen mit den gemessenen Werten gut überein [13, 19]. Dabei ist zu beachten, dass anstelle der Zeitkoordinate (t) bei der Auswertung der Experimente [13] die Impaktzahl (z) verwendet wird. Die Diskussion der Versuchsergebnisse erfolgt in Teil 5.

Auf die nochmalige graphische Darstellung des Vergleichs der einzelnen Messergebnisse mit den oben abgeleiteten Gasaufnahme-funktionen [13] wird verzichtet, da sie schon in der Zeitschrift [19] veröffentlicht worden sind.

In der Tabelle sind die nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den Versuchsergebnissen ermittelten kinetischen Parameter für diese Funktionen angegeben [13, 19].

<b>Kinetische Daten der Gasaufnahmeaktionen:</b>	<b>t<sub>A</sub></b>	<b>K<sub>1</sub></b>	<b>K<sub>3</sub></b>
<i>Zeitlicher Verlauf der Kryptonaufnahme durch Kupfer während der statistischen mechanischen Bearbeitung bei -190°C und 0,9 Torr berechnet [13] aus den Werten von Schober [3 Abb. 23 linker Teil Kurve (A), 10]</i>	<b>0 h</b>	<b>0,098 h<sup>-1</sup></b>	<b>0,087 h<sup>-1</sup></b>
<i>Zeitlicher Verlauf der Kryptonaufnahme durch Kupfer während der statistischen mech. Bearbeitung bei Raumtemperatur und 0,9 Torr, berechnet [13] aus den Werten von Schober [3 Abb. 23 linker Teil Kurve (B), 10]</i>	<b>18 h</b>	<b>0,0185 h<sup>-1</sup></b>	<b>0,0156 h<sup>-1</sup></b>
<i>Zeitlicher Verlauf der über Druckänderungen gemessenen Argonaufnahme durch Nickel bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs, bei 260 Torr und statistischer mechanischer Bearbeitung unter Zusatz von Korund, math. Auswertung [13] der Ergebnisse von Heinicke, Friedrich und Jech [8, 11] (Die Unterschiede in der Gasaufnahme zwischen Nickel und Korund haben keinen Einfluss auf die kinetische Tendenz der integral gemessenen Gasaufnahme bzw. die Gasaufnahme des Korunds wird gegenüber der Gasaufnahme des Nickels vernachlässigt.)</i>	<b>0 h</b>	<b>0,16 h<sup>-1</sup></b>	<b>0,13 h<sup>-1</sup></b>
<i>Verlauf der Kohlendioxidaufnahme von Kupfer in Abhängigkeit von der Impaktzahl z bei verschiedenen Fallhöhen (Mittelwert) bei Raumtemperatur und 50 Torr Kohlendioxid, chemischer Umsatz vernachlässigbar klein [13 Bild 16 und Bild 17]</i>	<b>0</b>	<b>3,8 × 10<sup>-5</sup></b>	<b>2,01 × 10<sup>-5</sup></b>

Die von Schober [3 Abb. 23 rechter Teil Kurve (A)] in Gegenwart von 500 Torr inaktiven Krypton durchgeführten Gasdesorptionsversuche bei Raumtemperatur während der statistischen mechanischen Bearbeitung von Kupferproben, die vorher bei -190°C während der statistischen mechanischen Bearbeitung mit Krypton-85 angereichert worden sind, lassen sich ebenfalls mit den in diesem Aufsatz dargestellten Ansätzen mathematisch beschreiben.

Die Gleichung (19) nimmt unter Beibehaltung der Annahme, dass der Gasübergang den Gesamtvorgang bestimmt, folgende Form an, da das inaktive Krypton im Überschuss vorhanden war (Bedeckungsgrad des radioaktiven Gases ist Null / Bedeckungsgrad und Absorption des inaktiven Gases schränken die Tribodesorption des radioaktiven Gases nicht ein) [26]:

$$-\frac{dN}{dt} = K_1 N \quad (30)$$

Die Integration der Differentialgleichung (30) mit der Anfangsbedingung  $N(t = 0) = N_0$  ergibt folgende Lösung:

$$\frac{N}{N_0} = \exp(-K_1 t) \quad (31)$$

Diese Funktion beschreibt die in der Abbildung 3 dargestellte Tendenz. Mit ihr kann die Tribodesorption des Krypton-85 in erster Näherung gut beschrieben werden.

*Eine mit der Methode der kleinsten Quadrate vorgenommene Auswertung der Ergebnisse von Schober [3 Abb. 23 rechter Teil Kurve (A)] ergab für den kinetischen Faktor in Gleichung (31) einen Wert von 0,024 / h.*

In einer solchen Versuchsreihe stellte Schober [3 Abb. 25 und S. 114] auch fest, dass gleichzeitig das Krypton-85 bei Raumtemperatur immer weiter in den Festkörper vordringt. Ein Teil (1%) der bei 96 Stunden noch vorhandenen Restaktivität war bis zu einer Tiefe von 38 µm in den Festkörper vorgedrungen. Dieser mengenmäßig relativ kleine Anteil der Gasteilchendiffusion ins Festkörperinnere im Vergleich zur Tribodesorption ist im Ansatz (30) vernachlässigt worden.

Die Versuchsergebnisse von Schober [3 Abb. 23 rechter Teil Kurve (B)] mit bei Raumtemperatur mit Krypton-85 angereicherten Kupferproben zeigten während der nachfolgenden Tribodesorption in Gegenwart von 500 Torr inaktiven Krypton zwar auch eine exponentielle Tendenz aber keine vollständige Reversibilität des Gasaustausches. Das ist auf die viel größere Eindringtiefe des Krypton-85 zurückzuführen, so dass bei der Weiterbearbeitung der Einfluss der mechanischen Energie durch die angestiegene Kaltverfestigung der Matrix nicht so weit reichte, um einem Teil des eingedrungenen Kryptons entsprechende Rücksprungmöglichkeiten über aufnahmefähige Bereiche zu schaffen.

Wird die Tribodesorption von radioaktiv markierten Gasteilchen in Gegenwart einer im Überschuss vorhandenen inaktiven Gasatmosphäre durch den Anstieg der Radioaktivität in der Gasphase gemessen, so erhält man aus Gleichung (31) mit der Beziehung

$$N + N_G = N_0 \quad (31.1)$$

folgendes Ergebnis [vergleiche 13]:

$$N_G = N_0 [1 - \exp(-K_1 t)] \quad (31.2)$$

**Begriffserklärung:**  $N$  = Zahl der radioaktiv markierten Gasteilchen in den Festkörperproben zur Zeit  $t$ ,  $N_0$  = Zahl der radioaktiv markierten Gasteilchen in den Festkörperproben zur Zeit  $t = 0$ ,  $N_G$  = Zahl der radioaktiv markierten Gasteilchen in der Gasphase zur Zeit  $t$

Die Funktion (31.2) beschreibt den von Schober [3 Abb. 9 Kurve (4)] gemessenen zeitlichen Verlauf der Tribodesorption von Kupferproben, die triboabsorbiertes mit Kohlenstoff-14 markiertes Kohlendioxid enthalten, während der statistischen mechanischen Bearbeitung bei Raumtemperatur in Gegenwart einer inaktiven Kohlendioxidatmosphäre (100 Torr).

Die in [3 Abb. 9] dargestellten Kurvenverläufe (3), (2) und (1) der Radioaktivität im Rezipienten [(3) = Zugabe von  $6,2 \times 10^2$  Torr inaktives Kohlendioxid nach der Triboabsorption von mit Kohlenstoff-14 markierten Kohlendioxid in Kupferproben und danach Weiterbearbeitung der Kupferproben, (2) = Zugabe von  $2,2 \times 10^2$  Torr inaktives Kohlendioxid, (1) = 0 Torr inaktives Kohlendioxid] können dadurch erklärt werden, dass der Bedeckungsgrad der radioaktiven Gasteilchen an der Festkörperoberfläche entsprechend Partialdruck (und Adsorptionsgeschwindigkeit) eine Funktion der Bearbeitungszeit ist und beim Gasdruck annähernd Null im Rezipienten ein Verschweißen der Festkörperoberfläche erfolgt, die die Gasdesorption verhindert.

Die von Schober [3 Abb. 23 rechter Teil gestrichelte Kurve (A)] bei Kupferproben, die vorher bei  $-190^\circ\text{C}$  während der statistischen mechanischen Bearbeitung mit Krypton-85 angereichert worden sind, in Gegenwart von 500 Torr inaktiven Krypton und bei Raumtemperatur beim Auslagern über einen längeren Zeitraum gemessene exponentiell verlaufende Ruhedesorption (bis zu 30% der Gesamtmenge des triboabsorbierten Krypton-85 werden desorbiert) bestätigt ebenfalls die Richtigkeit der gedankliche Nähe der vorstehend entwickelten Modellvorstellungen zur Kinetik der Adsorption in porösen Medien und die Abhängigkeit der Bewegung der Gasteilchen von Unterschieden in der Konzentration und der Aufnahmefähigkeit der Matrix.

Wird davon ausgegangen, dass die Tribodiffusion nicht im gesamten von der Bearbeitung erfassten Volumen der Matrix, sondern nur über diskrete Diffusionsstrecken (Korngrenzen, Versetzungen, Risse usw.) erfolgt, in denen die Konzentrationsgradienten die treibende Kraft der Diffusion sind, so kann man dieses Problem mit einem Modell darstellen, das von unterschiedlich langen Diffusionsstrecken gleichen Querschnitts ausgeht, die senkrecht auf der Fläche  $q_G$  stehen und nur am Ort  $x = 0$  miteinander verbunden sind [13]. Im Gassättigungszustand ergibt sich bei sehr kleinen  $\Delta x$  für die Ortsabhängigkeit der auf ein Volumenelement  $q_G \times \Delta x$  bezogenen Konzentration  $c$  analog zu (14) folgende Beziehung, wenn angenommen wird, dass die Konzentration der Gasteilchen in allen Diffusionsbereichen gleich ist und die Konzentrationsgradienten in diesen Bereichen = 0 sind:

$$\frac{c}{c(x=0)} = 1 - \frac{U}{U_0} = f(x) \quad (32) \quad [13]$$

$U$  = Zahl der Diffusionsbereiche, die nicht über den Ort  $x$  hinaus reichen

$U_0$  = Gesamtzahl der Diffusionsbereiche in der Festkörpergrenzschicht

Für  $x = 0$  gilt  $U = 0$  und für  $x = \infty$  gilt  $U = U_0$ .

Setzt man voraus, dass die Diffusion in diesen diskreten Diffusionsbereichen den klassischen Fickschen Diffusionsgesetzen gehorcht, so kann man auch alle vorstehend entwickelten Funktionen für die integrale Gasaufnahme unter analogen Randbedingungen ableiten [13]. Die Beziehung (32) erklärt genauso wie die Beziehung (14) die mit dem Fehlorderungsgrad gekoppelte Abnahme der Gasteilchenkonzentration mit wachsendem Abstand von der Festkörperoberfläche. Dieses sehr einfache Modell beschreibt in erster Näherung die Vorstellung, dass die

Anzahl der für Gasteilchen aufnahmefähigen Bereiche während der mechanischen Bearbeitung mit wachsendem Abstand von der Oberfläche immer kleiner wird. Mit der Voraussetzung einer solchen Struktur wurde das in [23 Seite 42 Bild 1 (b)] angegebene Korngrenzenmodell dahingehend erweitert, dass unterschiedlich lange Diffusionsstrecken angenommen worden sind. Ein solches Modell könnte auch Basis für eine weitere Verfeinerung der an diskrete Diffusionsstrecken gebundenen Modellvorstellungen sein. Verwendet man ein weiterentwickeltes Korngrenzenmodell, so müsste man es so gestalten, dass die Korngröße mit wachsendem Abstand von der Oberfläche immer größer wird [vergl. 27]. Im Unterschied zur klassischen Betrachtungsweise [vergl. 23, 24] braucht man dann nur während der Zeit des Einflusses der mechanischen Energie die Diffusion in diesen hypothetischen Korngrenzen und nicht mehr in den Körnern zu betrachten.

Ein zweites Modell [13] geht rein phänomenologisch davon aus, dass das aufnahmefähige Volumen für Gasteilchen im Streckenelement  $\Delta x$  mit wachsendem Abstand von der Oberfläche immer kleiner wird. Auf der Grundlage des Ersten Fickschen Diffusionsgesetzes wird ebenfalls eine Transportgleichung aufgestellt [13].

**Diese beiden Modelle, die sich im Grundsatz aus einer stationären Vorstellung zur Vergrößerung der inneren Oberfläche während des mechanischen Energieeinflusses ableiten und auf dem klassischen Diffusionsansatz basieren, beinhalten jedoch eine wenig elegante und in Bezug auf die Wirkung der mechanischen Energie zu stark idealisierte Lösung für dieses Transportproblem. Der wegen der Betrachtung integraler Transporteffekte mit einem Fehlordnungsgradienten gekoppelte einfache molekularstatistisch Ansatz (der auch eine Erweiterung der Fickschen Diffusionsgesetze beinhaltet) wird den tatsächlichen Platzwechselerhältnissen von Gasteilchen bei der mechanischen Beanspruchung von Festkörperrandschichten viel besser gerecht [13]. In anschaulicher Art wird diese Aussage auch durch das schematische Kugelmodell von P. A. Thiessen [5 Seite 24 Abb. 8], das den Störungsgrad der Matrix während der mechanischen Bearbeitung symbolisiert, unterstrichen. Auch eine an die mechanische Beanspruchung von Festkörpergrenzschichten gebundene Korngrößenverkleinerung schränkt die Gültigkeit dieses Transportmodells nicht ein.**

### 3. Mastergleichung und Tribodiffusion

Die in Teil 2 entwickelten Differentialgleichungen für die Tribodiffusion lassen sich als Markov-Prozess auch formal aus einer Mastergleichung der Form [30]

$$\frac{dp}{dt} = \sum_{x_i} [w(x|x_i, t) p(x_i, t) - w(x_i|x, t) p(x, t)] \quad (\text{M1})$$

ableiten.

**Begriffserklärung:**  $p(x, t)$  = Wahrscheinlichkeit, mit der ein Zustand  $x$  zu einem (zukünftigen) Zeitpunkt  $t$  vorliegt [30] (im Fall der als Sprungprozess modellierten Tribodiffusion die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen an der Stelle  $x$  zur Zeit  $t$  zu finden),  $w(x_i|x, t)$  = Übergangsrate vom Zustand  $x$  zum Zustand  $x_i$ .

Wenn die in Teil 2 entwickelte Modellvorstellung für die Tribodiffusion (zur Abhängigkeit des Platzwechsels der diffundierenden Komponente von der orts- und zeitabhängigen Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix am Sprungziel) richtig ist, dann können die Übergangsraten der Mastergleichung (M1) unter Betrachtung der Transportverhältnisse an den Orten  $(x)$ ,  $(x-\Delta x)$  und  $(x+\Delta x)$  nur in dieser Form geschrieben werden:

$$w(x|x \pm \Delta x, t) = k \varphi(x, t) \quad (\text{M1.1})$$

$$w(x \pm \Delta x|x, t) = k \varphi(x \pm \Delta x, t) \quad (\text{M1.2})$$

Die Mastergleichung (M1) hat dann folgenden Aufbau [26]:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = k \varphi(x, t) [p(x - \Delta x, t) + p(x + \Delta x, t)] - k p(x, t) [\varphi(x - \Delta x, t) + \varphi(x + \Delta x, t)] \quad (\text{M2})$$

Unter Verwendung der Taylorentwicklungen (Abbruch der Reihe nach dem 3. Glied)

$$p(x \pm \Delta x, t) = p \pm \Delta x \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\Delta x^2}{2} \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \quad (\text{M2.1})$$

und

$$\varphi(x \pm \Delta x, t) = \varphi \pm \Delta x \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\Delta x^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \quad (\text{M2.2})$$

folgt aus der Gleichung (M2) [26]:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = k \Delta x^2 \left( \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \varphi - p \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \right) \quad (\text{M3})$$

*Wird die Wahrscheinlichkeit  $p$  in der Differentialgleichung (M3) durch die Konzentration  $c$  ersetzt, so wird unter Berücksichtigung der in Teil 2 aufgeführten Beziehung (12.4) wieder die Tribodiffusionsgleichung (12.5) erhalten.*

Sind die Übergangsraten unabhängig vom Ort ( $w(x \pm \Delta x|x) = w(x|x \pm \Delta x) = k \times \varphi = \text{konst.}$ ), so folgt aus (M2) oder (M3) ein Analogon zum eindimensionalen Zweiten Fickschen Diffusionsgesetz.

Berücksichtigt man im Diffusionsansatz in Anlehnung an [33] gleich die unterschiedlichen Sprungweiten der diffundierenden Teilchen bezogen auf beide Transportrichtungen mit einer als ortsunabhängig angenommenen Verteilungsdichte der Form [ $f(\Delta x)=f(-\Delta x)$ ,  $f(\Delta x) > 0$  nur für sehr kleine  $\Delta x$ , das Integral in den Grenzen von  $-\infty$  bis  $+\infty$  über den Ausdruck  $f(\Delta x) \times d(\Delta x)$  hat den Wert 1] **und betrachtet  $p$  als Teilchendichte oder Konzentration**, so kann man die Gleichung (M2) bei Gültigkeit des in Teil 2 entwickelten Platzwechselmodells formal auch in folgender Form schreiben [26]:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \int_{-\infty}^{\infty} k \varphi(x, t) p(x+\Delta x, t) f(\Delta x) d(\Delta x) - \int_{-\infty}^{\infty} k p(x, t) \varphi(x+\Delta x, t) f(\Delta x) d(\Delta x) \quad (\text{M2.3})$$

Wegen der Symmetrie der Funktion  $f(\Delta x)$  [ $f(\Delta x)=f(-\Delta x)$ ] verschwinden die Integrale über alle  $\Delta x$  mit ungeraden Potenzen. Deshalb wird bei Ausführung der vorstehend aufgeführten Reihenentwicklungen unter Benutzung der Zusammenhänge

$$\Delta x_M = \int_{-\infty}^{\infty} \Delta x f(\Delta x) d(\Delta x) = 0 \quad (\text{M2.4})$$

und

$$(\Delta x^2)_M = \int_{-\infty}^{\infty} \Delta x^2 f(\Delta x) d(\Delta x) > 0 \quad (\text{M2.5})$$

folgendes Ergebnis erhalten [26]:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = k \frac{(\Delta x^2)_M}{2} \left( \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \varphi - p \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \right) \quad (\text{M3.1})$$

Ein formaler Vergleich der Gleichungen (M3) und (M3.1) liefert das erwartete Resultat

$$\Delta x^2 = \frac{(\Delta x^2)_M}{2} \quad (\text{M3.2})$$

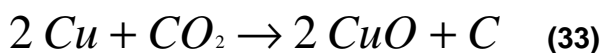
Berücksichtigt man diese Beziehung in den weiter oben entwickelten Transportgleichungen, so ist zu beachten, dass der Wert  $\frac{1}{2}$  der in  $k$  enthalten Absprungwahrscheinlichkeit der Gasteilchen (zwei Platzwechselrichtungen sind modelliert worden) zuzuordnen ist.

*Wird in der Gleichung (M2) oder in der Gleichung (M2.3) (bei Beibehaltung der vorstehend aufgeführten Annahme einer ortsunabhängigen und symmetrischen Verteilungsdichte der Sprungweiten der diffundierenden Teilchen bezogen auf beide Transportrichtungen,  $p = \text{Teilchendichte oder Konzentration}$ ) die Ortsabhängigkeit des kinetischen Faktors  $k$  analog zur Ortsabhängigkeit der Größe  $p$  berücksichtigt [ $k(x \pm \Delta x, t) \times p(x \pm \Delta x, t) = g(x \pm \Delta x, t)$ ,  $k(x, t) \times p(x, t) = g(x, t)$ ], so erhält man bei Ersatz der Größe  $p$  durch  $c$  unter Beachtung des Zusammenhangs (M3.2) bzw. unter Beachtung der beiden modellierten Platzwechselrichtungen auf der Ortskoordinate  $x$  wieder die verallgemeinerte Tribodiffusionsgleichung (12.1).*

#### 4. Zur Anwendung der Reaktionskinetik auf tribochemische Reaktionen

Schober [3 Abb. 4 und S. 119, 10] hat auch bei Raumtemperatur den tribochemischen Umsatz von Kupfer in einer mit Kohlenstoff-14 markierten Kohlendioxidatmosphäre zu Kupferoxid und Kohlenstoff während der statistischen mechanischen Bearbeitung (Teil 2) untersucht, wobei die Gasaufnahme der Kupferproben im in der Arbeit [13] ausgewerteten Reaktionsbereich bereits beendet war (konstante Radioaktivität in den Kupferproben). Darüber hinaus hat er auch die Verteilung der Reaktionsprodukte in der Festkörpergrenzschicht zu einem Zeitpunkt analysiert, wo noch größere Mengen Kohlendioxid in der Matrix vorhanden waren [3 Abb. 12, 10]. Mit diesen Untersuchungen konnte er nachweisen, dass der Restaktivitätsverlauf des Kohlenstoffs viel steiler als der des Kohlendioxids war. Daraus kann man neben der Ortsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit auch ableiten, dass bei der mathematischen Modellierung des Problems die Diffusion des Kohlenstoffs vernachlässigt werden kann.

Im System Kohlendioxid / Kupfer läuft nach Schober [3] bei Raumtemperatur folgende heterogene tribochemische Reaktion mit negativer Affinität ab:



Unter Berücksichtigung dieser tribochemischen Reaktion und unter Vernachlässigung des Kohlenstofftransportes nimmt Gleichung (12.2.1) folgende Form an:

$$\frac{\partial c_{\text{Kohlendioxid}}}{\partial t} + \frac{\partial c_{\text{Kohlenstoff}}}{\partial t} = - \frac{\partial j_{\text{Kohlendioxid}}}{\partial x} \quad (12.2.2)$$

Bei dieser Versuchsreihe von Schober, die weit außerhalb des Tribochemischen Gleichgewichts durchgeführt wurde [3], kann außerdem noch von folgenden Voraussetzungen für die mathematische Modellierung ausgegangen werden:

Das Kupfer ist in diesem speziellen Fall gegenüber dem begrenzten Angebot an Kohlendioxid (auch bei Berücksichtigung des zeitlich und örtlich unterschiedlichen Oxidationsgrades) im Durchschnitt bei der Betrachtung der gesamten Randschicht des Festkörpers, in die das Kohlendioxid eingedrungen ist, im Überschuss vorhanden (Kupferkonzentration  $\approx$  konstant).

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.

$j(x,t)=0$  bzw.  $\partial j/\partial x=0$  [Die Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlendioxids ist viel größer als die Reaktionsgeschwindigkeit (sofortige Einstellung der Funktion (14)).]

Unter Verwendung der chemischen Reaktionskinetik [21] kann mit Gleichung (12.2.2) unter den genannten Voraussetzungen folgende Beziehung für die irreversibel ablaufende Reaktion aufgestellt werden (Reaktion erster Ordnung [21] oder besser pseudo-erster Ordnung):

$$\frac{\partial c_{\text{Kohlenstoff}}}{\partial t} = - \frac{\partial c_{\text{Kohlendioxid}}}{\partial t} = K_R(x,t) c_{\text{Kohlendioxid}} \quad (34)$$

**Begriffserklärung:**  $c_{\text{Kohlenstoff}}$  = Kohlenstoffkonzentration in der Kupfermatrix,  $c_{\text{Kohlendioxid}}$  = Kohlendioxidkonzentration in der Kupfermatrix,  $K_R$  = Proportionalitätsfaktor (kinetischer Geschwindigkeitsfaktor) entsprechend der Wirkung der mechanischen Energie auf die Randschicht der Kupferproben abhängig vom Ort und der Dauer und Stärke der Energieeinwirkung.

Unter Berücksichtigung der Gleichung (14) folgt (Proportionalitätsfaktor und Fehlordnungsgrad werden nur als ortsabhängig angesehen):

$$\frac{\partial c_{\text{Kohlenstoff}}}{\partial t} = K_R(x) c_{\text{Kohlendioxid}}(x=0,t) \frac{\varphi}{\varphi(x=0)} \quad (35)$$

Mit dem Zusammenhang

$$\frac{dN_{\text{Kohlenstoff}}}{dt} = q_G \int_0^{\infty} \frac{\partial c_{\text{Kohlenstoff}}}{\partial t} dx \quad (36)$$

ergibt sich aus (35)

$$\frac{dN_{\text{Kohlenstoff}}}{dt} = q_G c_{\text{Kohlendioxid}}(x=0,t) \int_0^{\infty} K_R(x) \frac{\varphi}{\varphi(x=0)} dx \quad (37)$$

Bei Verwendung der Gleichungen

$$N_{\text{Kohlendioxid}} = q_G \int_0^{\infty} c_{\text{Kohlendioxid}} dx = q_G c_{\text{Kohlendioxid}}(x=0,t) \int_0^{\infty} \frac{\varphi}{\varphi(x=0)} dx \quad (38)$$

$$N_{\text{gesamt}} = N_{\text{Kohlendioxid}} + N_{\text{Kohlenstoff}} \quad (39)$$

und

$$K_4 = \frac{\int_0^{\infty} K_R(x) \frac{\varphi}{\varphi(x=0)} dx}{\int_0^{\infty} \frac{\varphi}{\varphi(x=0)} dx} \quad (39.1)$$

wird für den chemischen Umsatz (33) aus der Gleichung (37) folgende Differentialgleichung erhalten [13, 19]:

$$\frac{dN_{\text{Kohlenstoff}}}{dt} = K_4 (N_{\text{gesamt}} - N_{\text{Kohlenstoff}}) \quad (39.2)$$

Die Integration dieser Differentialgleichung mit der Anfangsbedingung

$$N_{\text{Kohlenstoff}}(t=t_A) = N_{\text{Kohlenstoff - Anfang}} \quad (40)$$

ergibt [13, 19]

$$\frac{N_{\text{Kohlenstoff}}}{N_{\text{gesamt}}} = 1 - \frac{N_{\text{gesamt}} - N_{\text{Kohlenstoff - Anfang}}}{N_{\text{gesamt}}} \exp[-K_4(t - t_A)] \quad (41)$$

**Begriffserklärung:**  $K_4$  = Proportionalitätsfaktor,  $N_{\text{Kohlenstoff}}$  = Zahl der Kohlenstoffatome in der von der mechanischer Energie beeinflussten Kupfermatrix zur Zeit  $t$ ,  $N_{\text{gesamt}}$  = Gesamtzahl der Kohlendioxidmoleküle und der Kohlenstoffatome in der mechanisch beeinflussten Kupfermatrix,  $t_A$  = Zeitpunkt, ab dem eine konstante Radioaktivität in den Kupferproben vorhanden war,  $N_{\text{Kohlenstoff-Anfang}}$  = Zahl der Kohlenstoffatome in der Kupfermatrix zur Zeit  $t = t_A$

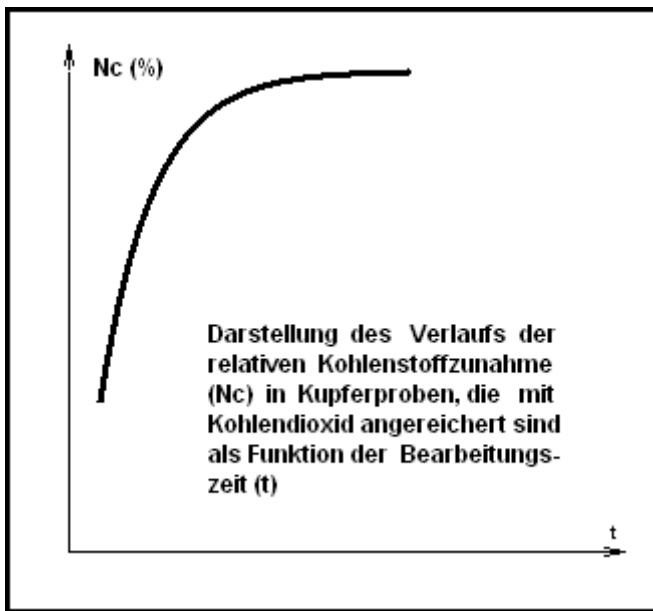
Ein Vergleich der Funktion (41) (graphische Darstellung des Funktionsverlaufs der Kohlenstoffzunahme im ausgewerteten Zeitbereich in Abbildung 4) mit den von Schober [3, 10] gemessenen Ergebnissen ist in der Arbeit [13] vorgenommen und in der Arbeit [19] veröffentlicht worden. Die ebenfalls exponentiell gegen einen stationären Zustand (vollständiger Umsatz des Kohlendioxids mit Kupfer zu Kohlenstoff und Kupferoxid) verlaufende Funktion (41) beschreibt die Ergebnisse sehr gut [13, 19]. Auf die nochmalige graphische Darstellung des Vergleichs dieser Funktion mit den Ergebnissen der einzelnen Messungen wird wegen der bereits vorgenommenen Veröffentlichung [19] verzichtet.

In der Tabelle sind die nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den Versuchsergebnissen ermittelten Parameter für die Funktion (41) aufgeführt [13, 19].

<b>Kinetische Daten der tribochemischen Reaktion:</b>	$t_A$	$N_{\text{Kohlenstoff-Anfang}}/N_{\text{gesamt}}$	$K_4$
<i>Zeitlicher (irreversibler) Verlauf des Kohlendioxidumsatzes mit Kupfer bei Raumtemperatur und statistischer mechanischer Bearbeitung in mit Kohlendioxid angereicherten Kupferproben, math. Auswertung [13] der Messergebnisse von Schober [3 Abb. 4 Kurven 1 u. 2 und Seite 119, 10]</i>	<b>10 h</b>	<b>0,321</b>	<b>0,066 h<sup>-1</sup></b>

Die reaktionskinetische Modellierung dieser heterogenen tribochemischen Reaktion, bei der die Oxidbildung sichtbar wurde [3] (Tribooxidation des Kupfers), kann als Fortschreibung der in Teil 2 entwickelten Modellvorstellungen und 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 zum vorstehend beschriebenen reaktionskinetischen Modell im Überschuss vorhanden und wird durch Triboabsorption vom Festkörper aufgenommen) mit oder ohne Beachtung der Wirkung reaktionshemmender Deckschichten zu einer totalen Zerstörung der Festkörpergrenzschichten kommen kann.





Eine mathematische Modellierung der Tribooxidation von Komponenten der Festkörperrandschicht unter Verwendung der Randbedingungen, das Reaktionsmittel ist im Überschuss vorhanden und die Geschwindigkeit der tribochemischen Reaktion ist viel kleiner als die Geschwindigkeiten der Triboabsorption und der Tribodiffusion, ist weit außerhalb des Tribochemischen Gleichgewichts und unter Benutzung des vorstehend entwickelten Werkzeugkastens auch noch sehr einfach möglich. Ein solcher Fall lag bei der von Schober [3 Abb. 17 unterer Teil obere Kurve] während der statistischen mechanischen Bearbeitung quantitativ nachgewiesenen Oxidation von Gold durch Kohlendioxid bei Raumtemperatur und einem Druck von 500 Torr vor, da auch bei dieser Reaktion unabhängig von der Reaktionsart unter den vorhandenen Versuchsbedingungen

**Abbildung 4**

der tribochemische Umsatz aus dem absorbierten Zustand erfolgte. Auf eine Darstellung der Modellierung dieses Prozesses und auf einen Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen wird jedoch an dieser Stelle verzichtet, da wegen der in dieser Versuchsreihe benutzten Analysemethoden [3] der zeitliche Verlauf der tribochemischen Reaktion bei größeren Umsätzen durch Effekte der Strahlenchemie überlagert wurde [Zerfall des Goldoxids verursacht durch den Einsatz von Au-198 (starker Beta- und Gammastrahler [3])]. In dieser Versuchsreihe stellte Schober [3 Abb. 17] auch fest, dass der tribochemische Umsatz von Gold mit Sauerstoff zu Goldoxid bei einem Druck von 500 Torr Sauerstoff und sonst gleichen Versuchsbedingungen sehr viel kleiner als der tribochemische Umsatz von Gold mit Kohlendioxid war.

Für die Auslösung dieser tribochemischen Prozesse ist es unerheblich, ob es sich um eine Reaktion mit positiver oder negativer Affinität handelt. Diese Aussage gilt aber nicht für die Geschwindigkeit der tribochemischen Reaktion und damit auch nicht für die Geschwindigkeitsverhältnisse zwischen Triboabsorption, Tribodiffusion und tribochemischer Reaktion.

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

Die Anwendung kinetischer Ansätze ist bei geeigneter Versuchsführung sowohl auf postplasmatische aber (wenn vorhanden) auch auf triboplasmatische Reaktionen (Magma-Plasma-Modell) möglich, wenn man zunächst auf eine vertiefte theoretische Deutung ihrer Geschwindigkeitsfaktoren [Proportionalitätsfaktor in Gleichung (34)] verzichtet.

Der in dieser Arbeit vorgestellte Reaktionsmechanismus einschließlich seiner Prüfung am Experiment zeigt auch, dass die Kinetik heterogener tribochemischer Reaktionen in Gas-Metall-Systemen (wie bereits durch Schober [3] festgestellt) nicht mit der Kinetik klassischer Oberflächenreaktionen verglichen werden kann.

## **5. Schlussfolgerungen zur Modellierung dieser Prozesse**

Die in Teil 2 vorgeschlagenen Gleichungen für die Tribodiffusion (mit und ohne Berücksichtigung des Ablaufs von tribochemischen Reaktionen weit außerhalb des Tribochemischen Gleichgewichts) sind sicherlich auf eine ganze Reihe von Gas / Metall-Kombinationen und wahrscheinlich auch zum Teil auf andere heterogene Systeme anwendbar, wenn die Aufnahmefähigkeit der Festkörpergrenzschichten für die diffundierende Komponente hauptsächlich durch den Eintrag von mechanischer Energie bestimmt wird und Verschleißerscheinungen getrennt verfolgt werden können.

Bei höheren Temperaturen kann der Tribodiffusionseffekt abhängig von der Höhe der Temperatur und den Eigenschaften des metallischen Festkörpers durch klassische Platzwechselforgänge überlagert werden. Dieser Effekt führt dann wegen der Erhöhung der Beweglichkeit der Bausteine des Grundmaterials zu einer Verflachung des Fehlordnungsgradienten in den vorgeschlagenen Diffusionsgleichungen.

Mit den in Teil 2 und Teil 4 entwickelten theoretischen Vorstellungen und ihrer Prüfung am Experiment [13, 19] konnte auch festgestellt werden, dass der Ablauf von heterogenen tribochemischen Reaktionen weit außerhalb des Tribochemischen Gleichgewichts mit kinetischen Ansätzen beschrieben werden kann. Das wird ebenfalls durch die von Sigrist [7] bei einigen Experimenten beobachtete Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Bedeckungsgrad der Gasteilchen bestätigt (die Geschwindigkeit der Triboabsorption war in diesem speziellen Fall kleiner als die Geschwindigkeit der tribochemischen Reaktion und damit für den zeitlichen Verlauf des chemischen Umsatzes geschwindigkeitsbestimmend).

Entsprechend dem in diesen Aufsätzen vorliegenden Stand der Kenntnisse handelt es sich um eine in sich weitgehend widerspruchsfreie Modellvorstellung zur Wirkung von Fehlordnungsgradienten bei der Tribodiffusion, zum Mechanismus der Triboabsorption und zur kinetischen Beschreibung des Ablaufs von heterogenen tribochemischen Reaktionen (in Gas-Metall-Systemen) weit außerhalb des Tribochemischen Gleichgewichts, wobei bei der kinetischen Modellierung des Gesamtprozesses immer die von den Prozessbedingungen abhängigen Geschwindigkeitsverhältnisse zwischen diesen Teilprozessen zu beachten sind.

Beim Mahlen von Metallpulver (Korngröße im Mikrometer-Bereich vergl. z. B. Korngrößenverteilung in [29]) kann auf die Betrachtung eines Fehlordnungsgradienten verzichtet und ein ortsunabhängiger Fehlordnungsgrad der Matrix im Mahlgleichgewicht (bevor die Matrix tribochemisch angegriffen oder zerstört wird) angenommen werden. Außerdem kann bei diesen experimentellen Bedingungen wegen der kurzen Diffusionswege der Einfluss der Geschwindigkeit der Tribodiffusion auf die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses vernachlässigt werden.

Ein in den Arbeiten [13, 19] vorgenommener Vergleich der in Teil 2 für die integrale Gasaufnahme abgeleiteten Funktionen mit den vorhandenen experimentellen Ergebnissen machte aber keine eindeutige Aussage möglich, ob die Geschwindigkeit der Triboabsorption oder die der Tribodiffusion unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen den Gesamtvorgang bestimmt. Wegen der hohen Gasanreicherung und der sehr geringen Eindringtiefe des Krypton-85 bei tiefen Temperaturen in Kupfer [3] und auch bei den bei Raumtemperatur bei der Einzelstoßbearbeitung erhaltenen Ergebnissen [13] kann auf ein Primat der Triboabsorptionsgeschwindigkeit geschlossen werden [13]. Die Gasanreicherungsexperimente, die im System Krypton-85 / Kupfer bei Raumtemperatur durchgeführt worden sind [3], lassen jedoch (neu interpretiert) die Aussage zu, dass die Geschwindigkeit der Tribodiffusion hier wahrscheinlich mehr Einfluss auf den Gesamtprozess hat, da die Eindringtiefe der Gasteilchen viel größer war, wenn man die in Teil 2 für 10 h Bearbeitungszeit angegebenen Eindringtiefen auf den Gassättigungszustand extrapoliert und wenn man außerdem eine Zeit- und Ortsabhängigkeit der Aufnahmefähigkeit der Matrix berücksichtigt. Auch die im System Argon / Nickel unter Einsatz von Korund als Werkzeugmaterial bei tiefen Temperaturen erhaltenen Ergebnisse [8, 11] wurden in den Arbeiten [13, 19] mit einem anteiligen Einfluss der Tribodiffusionsgeschwindigkeit auf die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses erklärt.

Die in diesen Aufsätzen bei der Darstellung der experimentellen Ergebnisse verwendeten kinetischen Faktoren für die (durch die Triboabsorption bzw. die Tribodiffusion bestimmte) integrale Gasaufnahme (bzw. Gasabgabe) der Festkörperproben und die tribochemische Reaktion basieren auf einer (experimentell ermittelten) Zeitkoordinate, die der Zeit proportional ist in der der mechanische Energieeinfluss wirkt. Innerhalb dieser Energieeinwirkungszeit steigt der Fehlordnungsgrad  $\phi$  analog zu den Modellvorstellungen von Schöne [14] abhängig von der Größe des Einflusses der mechanischen Energie auf den entsprechenden Festkörperbereich pro Impakt auf ein ortsabhängiges Maximum an und friert dann wieder ein (Überlagerung einer periodischen Zeitabhängigkeit). Analoges gilt auch für den Proportionalitätsfaktor in Gleichung (34). Diese Größen können wegen der periodischen Wirkung der mechanischen Energie in den abgeleiteten mathematischen Beziehungen auch als entsprechende orts- und zeitabhängige Mittelwerte betrachtet werden.

Triboabsorption und Tribodiffusion können auch als Spezialfall der Adsorptionskinetik [20] in porösen Medien (Adsorbentien wie z. B. Zeolithe) aufgefasst werden (solange klassische Platzwechselfvorgänge den Tribodiffusionseffekt nicht überlagern), da dort Stoffübergangs- und besonders Stofftransportvorgänge des Adsorbats eine dominierende Rolle spielen, wobei im Unterschied zur herkömmlichen Betrachtungsweise bei der Tribodiffusion eine statistisch zufällige orts- und (periodisch) zeitabhängige Porosität der Matrix modelliert worden ist.

Um aussagefähige (mathematisch auswertbare) Ergebnisse in Bezug auf die Weiterentwicklung der theoretischen Vorstellungen zum Problemkreis der an die mechanische Beeinflussung von Grenzschichten metallischer Festkörper gebundenen Absorptions- und Diffusionsprozesse und die dort ablaufenden tribochemischen Reaktionen zu erhalten, sollten diese an einfache Modellsysteme (Gas-Metall-Systeme) gebundenen Grundlagenuntersuchungen unter exakt definierten sauberen Versuchsbedingungen unbedingt fortgesetzt werden.

Insgesamt zeigen die in Teil 1 aufgeführten Ansätze von Heinicke und Sigrüst [6, 7, 15] und die von diesen Autoren zitierten Forschungen von E. M. Gutmann sowie die in diesen Aufsätzen zusammengefassten Untersuchungen, dass es möglich ist unter Nutzung klassischer Modellierungsmethoden eine quantitative Theorie tribochemischer Prozesse und der sie begleitenden Transport- und Stoffübergangsvorgänge einmal auf der Basis der Thermodynamik irreversibler Prozesse und zum anderen auf der Basis kinetischer Grundlagen aufzubauen [Stand der Kenntnisse vor über 30 Jahren].

Das Magma-Plasma-Modell von P. A. Thiessen hat auch für die quantitative Behandlung dieser Prozesse die phänomenologische Grundlage bereitgestellt. Unter dem Dach dieser Theorie können sowohl Modelle, die auf thermodynamischen Kopplungen basieren, als auch kinetische Ansätze (mit oder ohne Berücksichtigung triboplasmatischer Vorgänge) als theoretisch mögliche Methoden zur mathematischen Beschreibung der in diesen Aufsätzen diskutierten physikalisch-chemischen Prozesse zusammengefasst werden.

## 6. Literaturverzeichnis

- [1] 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
- [2] Heinicke, G.: Begriffsbestimmungen und Probleme der Tribochemie Schmieringstechnik 1 (1970) 3
- [3] Schober, E.: Untersuchungen von Wechselwirkungen zwischen mechanisch beanspruchten Metalloberflächen und Gasen mit Hilfe radioaktiver Markierung, Dissertation Mathematisch - Naturwissenschaftliche Fakultät der Humboldt-Universität zu Berlin 1970
- [4] Thiessen, P.A.; Heinicke, G.; Schober, E.: Zur tribochemischen Umsetzung von Gold und CO<sub>2</sub> mit Hilfe radioaktiver Markierung, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie Band 377, Heft 1, 1970
- [5] 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
- [6] Sigrüst, K.; Heinicke, G.: Über den Einfluß der Affinität auf die Reaktionsgeschwindigkeit tribochemischer Reaktionen, Monatsberichte der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Band 11, Heft 1, 1969, Akademie-Verlag Berlin
- [7] Sigrüst, K.: Geschwindigkeitsbestimmende Faktoren tribomechanisch angeregter heterogener Reaktionen, Dissertation Mathematisch - Naturwissenschaftliche Fakultät der Humboldt-Universität zu Berlin 1967
- [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. März/April Nr. 2
- [9] Heinicke, G.; Friedrich, M.; Jech, C.: Wechselwirkung von Edelgasen mit Festkörpern unter Einfluss der mechanischen Bearbeitung, Zeitschrift für physikalische Chemie Bd. 236 H. 3 / 4 1967
- [10] Heinicke, G.; Schober, E.: Zur Tribokinematik mechanisch aktivierter Reaktionen, Zeitschrift Chemie 11. Jg. (1971) Heft 6, S. 219 ff

- [11] 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
- [12] 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
- [13] Lohrisch, H-J.: Beiträge zur Entwicklung einer kinetischen Theorie tribochemischer Prozesse in Festkörpergrenzschichten, Dissertation Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt (THK) 1976
- [14] Schöne,R.: Steigerung der Aktivität von Kristalloberflächen durch Beschuss mit Feststoffkörnchen, Chemie-Ingenieur-Technik 41. Jahrg. 1969 Nr. 5 + 6 / Eine Modellvorstellung über die Steigerung der chemischen Aktivität von Kristalloberflächen durch Prallbeschuss mit Feststoffkörnchen, Dissertation TU Berlin 1968
- [15] Heinicke,G.;Sigrist,K.: Zur Thermodynamik tribochemischer Reaktionen, Zeitschrift Chemie 11. Jg. (1971) Heft 6, S. 226 ff
- [16] Gutman, E. M.: Physik.-chem. Mech. Mater. (UdSSR) 3, 264 (1967)
- [17] Schulze, E. R.: Metallphysik, Akademie-Verlag Berlin 1967
- [18] 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
- [19] Lohrisch,H-J.; Wagner,K.; Wagner,W.: Eine kinetische Theorie tribochemischer Prozesse Teil 1, Teil 2 und Teil 3, Schmierungsstechnik 8 (1977) 7, Schmierungsstechnik 8 (1977) 12, Schmierungsstechnik 9 (1978) 7 [siehe auch Google Scholar (Quelle csa.com): Kinetic Theory of Tribochemical Processes / A Kinetic Theory of Tribo-Chemical Processes]
- [20] Timofejew,D.P.: Adsorptionskinetik, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1967
- [21] Brdicka, R.: Grundlagen der Physikalischen Chemie, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1973
- [22] Andersen, T.; Sørensen, G.: Canadian Journal of Physics 46, 483 (1968)
- [23] Hässner, A.: Korngrenzendiffusion in Metallen, Diffusion in metallischen Werkstoffen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig 1970
- [24] Levine, H. S., MacCallum, C. J.: Grain Boundary and Lattice Diffusion in Polycrystalline Bodies, Journal of Applied Physics Volume 31, Number 3, March 1960
- [25] Schenk, M.: Diffusion bei Strahleneinwirkung, Diffusion in metallischen Werkstoffen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig 1970
- [26] Lohrisch, H-J.: In Fachzeitschriften unveröffentlichte Ergebnisse 2006
- [27] Meier, K.: Physikalisch - chemische Kristallographie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1968, S. 248
- [28] 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
- [29] Heinicke,G., Sigrist,K.: Monatsberichte der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Band 8, Heft 9, 1966, S. 660 bis 662
- [30] Helbing,D.: Stochastische Methoden nichtlineare Dynamik und quantitative Modelle sozialer Prozesse, Shaker Verlag Aachen 1996 / Vorlesung Stochastische Modellierung zufallsbehafteter Transportprozesse TU Dresden 2006
- [31] Köthe,A., Schlät,F.: Diffusion von interstitiellen Fremdatomen in Metallen, Diffusion in metallischen Werkstoffen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig 1970
- [32] Pegel,B.: Physikalische Grundlagen der Diffusion, Diffusion in metallischen Werkstoffen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig 1970
- [33] Einstein,A.: Annalen der Physik und Chemie (1905), 17, S. 549-560
- Anmerkung des Autors: Die vorstehend aufgeführten Dissertationen sind der Schule von P. A. Thiessen zuzuordnen oder wurden von dieser Schule beeinflusst und sind mit Ausnahme der Dissertation von Schöne [14] am Zentralinstitut für Physikalische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin bzw. nach ihrer Umbenennung der Akademie der Wissenschaften der DDR erstellt worden.

**Letzte Aktualisierung der pdf-Datei (Version 2): Dezember 2008 [Version 1 (DDC-Notation: 541.33015118) vom Dezember 2007]**

**Autor: Dr.-Ing. Hans-Joachim Lohrisch, E-Mail: [postfach@hj-lohrisch.de](mailto:postfach@hj-lohrisch.de)**