

Theoretische Betrachtungen zur mathematischen Modellierung von Tribosorptionsvorgängen

Hans-Joachim Lohrich

Abstract

Das vorliegende Skript enthält als Dokumentation eines Spezialfalls der Modellierung mechanisch aktivierter Platzwechsel- und Stoffwandlungsvorgänge in Festkörperrandzonen eine Zusammenfassung von experimentell untermauerten mathematischen Modellvorstellungen zur Beschreibung der an den Einfluss von mechanischer Energie gebundenen Absorption (Triboabsorption) und Diffusion (Tribodiffusion) von Gasteilchen in den Randschichten (metallischer) Festkörper und zur Beschreibung der mit diesen Prozessen gekoppelten tribochemischen Reaktionen in Gas-Metall-Systemen. Das vorgeschlagene Modell für die mit den Teilprozessen Triboabsorption und Tribodiffusion beschriebene Tribosorption (Mechanosorption) und die Tribochemie (Mechanochemie) von Gasen in Festkörpergrenzschichten basiert neben der kinetischen Beschreibung des Ablaufs von tribochemischen Reaktionen weit außerhalb des Tribochemischen Gleichgewichts auch auf einer durch den Eintrag von mechanischer Energie verursachten orts- und zeitabhängigen Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix für Gaspartikel, mit der der Einfluss der Fehlordnung der Randschicht des Festkörpers während der mechanischen Bearbeitung auf den Platzwechsel der Gasteilchen mathematisch abgebildet wird.

Anmerkung des Autors:

Die in der Publikation beschriebenen Modellvorstellungen dienen dem Gedankenaustausch mit anderen Autoren zu Möglichkeiten der mathematischen Modellierung (von mit tribochemischen Gas-Festkörper-Reaktionen gekoppelten) Tribosorptionsvorgängen in den Randzonen (metallischer) Festkörper und erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit auch in Bezug auf die Diskussion von Modellvorstellungen weiterer Autoren.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	Seite 1
2. Mathematische Modellierung	Seite 2
3. Schlussbetrachtungen	Seite 6
4. Literaturverzeichnis	Seite 8

1. Einleitung

Die in der Arbeit [1] (vergleiche auch mit [2, 3, 4]) als Bestandteil der Tribosorption bzw. Mechano-sorption von Gasen (Tribosorption = Triboabsorption + Tribodiffusion) in den Grenzschichten metallischer Festkörper auf der experimentellen Grundlage von Laborexperimenten (statistische mechanische Impaktbearbeitung durch statistisch zufälliges Zusammenstoßen von Probe- und Werkzeugkörpern [5, 6] und Einzelstoßbearbeitung von Festkörperproben [1] in Gegenwart einer radioaktiv markierten bzw. einer nicht markierten Gasatmosphäre) entwickelten Tribodiffusionsgleichungen für eine Gaskomponente sind unter Verwendung stochastischer Methoden abgeleitet worden. Bei der Modellierung des Gasteilchentransports wurde davon ausgegangen, dass die Tribodiffusion der Gasteilchen während der mechanischen Bearbeitung in Festkörpergrenzschichten erfolgt, deren Dicke sehr klein im Vergleich zur Abmessung des Festkörpers ist und deshalb auch als eindimensionales Problem behandelt werden kann. Außerdem wird bei der Modellierung vorausgesetzt, dass nur Gaspartikel betrachtet werden, für die der Festkörper normalerweise impermeabel ist, und der Gaspartikeltransport nur in Temperaturbereichen ($T \leq$ Raumtemperatur) erfolgt, in denen klassische Platzwechselvorgänge noch keine Rolle spielen. Bei Tribosorptionsexperimenten ist auch nachgewiesen worden, dass die Beweglichkeit der Bausteine metallischer Festkörper in den Festkörperrandschichten während der mechanischen Bearbeitung viel kleiner als die Beweglichkeit der Gasteilchen ist [5], Tribosorptionsvorgänge bei Abwesenheit von chemischen (tribochemischen) Reaktionen mit den Komponenten der Matrix reversibel sind [5, 6] und bei längeren Bearbeitungszeiten zu einem stationären Zustand (Gas-sättigungszustand) führen [1,5,6,7,8,9], der dadurch gekennzeichnet ist, dass die Gasteilchenkonzentration in den Randschichten von Festkörpern, die die Fehlordnung der Matrix unter dem Einfluss von mechanischer Energie markiert, mit wachsenden Abstand von der Oberfläche immer kleiner wird [1, 5] (vergleiche auch mit [3]). Außerdem ist bei Tribosorptionsexperimenten bei Raumtemperatur weit außerhalb des stationären Zustandes eine Proportionalität zwischen der Geschwindigkeit der Gasaufnahme und dem Bedeckungsgrad [5] und bei Variation tiefer

Temperaturen auch eine Temperaturabhängigkeit der Tribosorption entsprechend Arrhenius-Ansatz festgestellt worden [7, 8].

Auf die Diskussion des Platzwechsels der Gasteilchen unter Verwendung einer quasistatischen Modellierung der Aufnahmefähigkeit der Matrix für Gaspartikel an Hand diskreter Diffusionswege (ausführlich beschrieben in [1]) ist in dieser Publikation verzichtet worden, da diese Modellierungsart schon in der Arbeit [1] wegen der an die mechanische Bearbeitung (besonders bei größeren Bearbeitungszeiten) gebundenen statistischen Verhältnisse in der Festkörperschicht (vergleiche auch mit [3, 4]) verworfen wurde. Es werden außerdem nur Bearbeitungsverhältnisse betrachtet, bei denen Verschleißerscheinungen (Erzeugung von Frischflächen) vernachlässigt werden können bzw. nur Verhältnisse, bei denen Verschleißerscheinungen bei der Auswertung der Tribosorptionsexperimente getrennt verfolgt werden können.

2. Mathematische Modellierung

Der in den Arbeiten [1, 2, 4] benutzte (phänomenologisch bestimmte und auf das Wesentliche in Bezug auf den Transportmechanismus der Gasteilchen reduzierte) Modellierungsansatz 1, der auf dem Bild vom sprungweisen Platzwechsel der Gasteilchen basiert und bei dem eine Verringerung der an den Einfluss von mechanischer Energie gebundenen orts- und zeitabhängigen Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix am Platzwechselziel durch die aufgenommenen Gasteilchen angenommen wurde, kann unter Verwendung einer vom Ort unabhängigen Absprungwahrscheinlichkeit der Gasteilchen auch in folgender Form dargestellt werden:

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

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

Unter Benutzung der Gleichung $j(x, t) = j_1 - j_2$ erhält man aus den Gleichungen (1) und (2) für sehr kleine Δx nach der Ausführung von Taylorentwicklungen für die Ausdrücke $c(x - \Delta x, t)$ und $\varphi(x - \Delta x, t)$ (Abbruch der Reihe nach dem 2. Glied) folgende Gleichung für die Teilchenstromdichte einer Gasteilchenkomponente [1, 2, 4]:

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

Begriffserklärung: dN_1/dt , dN_2/dt = Anzahl der Gasteilchen, die pro Zeiteinheit durch die Fläche q_G am Ort x strömen. q_G = die von der Bearbeitung insgesamt erfasste Festkörperoberfläche bzw. der Teil der Oberfläche, der von der mechanischen Energie insgesamt erfasst wird, wobei die betrachtete Oberfläche (beim Vergleich mit dem Experiment) je nach Oberflächenqualität, Eindringtiefe der Gasteilchen, benutzten Abtragverfahren und besonders wegen der an die mechanische Bearbeitung gebundenen Unschärfe der Oberfläche zwischen geometrischer und wahrer Oberfläche einzuordnen ist. x = Ortskoordinate (Abstand von der Festkörperoberfläche). Δx = mittlere Sprungweite der Gasteilchen. t = Bearbeitungszeit. k = als konstant vorausgesetzter kinetischer Faktor, der neben einem Faktor zur Berücksichtigung des Unterschieds zwischen der gemessenen Bearbeitungszeit und der tatsächlichen Transportzeit die Absprungwahrscheinlichkeit der Gasteilchen in die entsprechende Transportrichtung enthält. An die Verformung des Materials gebundene treibende Kräfte, die in oder gegen die Transportrichtung wirken, beeinflussen den Gastransport nicht oder heben sich gegenseitig auf. c = auf die Volumeneinheit bezogene orts- und zeitabhängige Gasteilchenkonzentration. φ = orts- und zeitabhängige Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix für Gaspartikel am Platzwechselziel. Relativer Anteil der für Gasteilchen aufnahmefähigen Bereiche oder Leervolumina, die an die orts- und zeitabhängige Fehlordnung der Matrix unter dem Einfluss von mechanischer Energie gebunden sind und deren an die Wirkung von mechanischer Energie gebundene Bildung und Rückbildung bezogen auf den gesamten Transportquerschnitt am Ort x (siehe Definition der Größe q_G) statistisch zufällig verteilt erfolgt. Da in der tatsächlichen Transportzeit die Bildung und Rückbildung der für Gasteilchen aufnahmefähigen Bereiche entsprechend der Wirkung der mechanischen Energie außerdem auch noch periodisch verläuft, kann die als eindimensional und stetig modellierte Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix φ in den vorstehend aufgeführten Gleichungen auch als orts- und zeitabhängiger Mittelwert angesehen werden. $b \cdot c(x, t)$ bzw.

$b \cdot c(x-\Delta x, t)$ = relativer Anteil der aufnahmefähigen Bereiche, die schon mit Gasteilchen besetzt sind (b entspricht der Größe $1/c_G$ in den Arbeiten [1, 2, 4]). $j(x, t)$ = Teilchenstromdichte der Tribodiffusion von Gasteilchen.

Wird auf die im Modell angenommene Verringerung der Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix am Platzwechselziel durch die gespeicherten Gasteilchen in den Ansätzen (1) und (2) verzichtet ($b=0$), dann erhält man das gleiche Ergebnis für die Teilchenstromdichte der Tribodiffusion.

Wenn der modellierte Gasteilchentransport auch durch chemische (tribochemische) Reaktionen der Gasteilchen mit den Bausteinen der Matrix beeinflusst wird und nur die Gaspartikel diffundieren, wird unter der Voraussetzung nicht zu großer chemischer Umsätze und unter Verwendung der Beziehung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} + q \quad (4)$$

aus der Gleichung (3) folgende Differentialgleichung für den Transport einer Gaskomponente unter Berücksichtigung eines Quellterms ($q>0$ = Quelle, $q<0$ = Senke für die diffundierenden Gaspartikel) als stochastische Fortschreibung des 2. Fickschen Diffusionsgesetzes erhalten [3] (vergleiche auch mit [1, 4, 9]):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = (\Delta x)^2 k \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \varphi - c \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \right) + q \quad (5)$$

Laufen keine Stoffwandlungsprozesse in der Festkörpergrenzschicht ab, dann gilt $q=0$ und bei tribochemischen Reaktionen weit außerhalb des Tribochemischen Gleichgewichts (irreversible Reaktionen / Verbrauch der Gaskomponente) $q<0$ [3].

Im stationären Zustand ($j=0$ bzw. $\partial c/\partial t=0$ mit $q=0$) kann man aus den Gleichungen (3) und (5) während der mechanischen Bearbeitung folgenden Ausdruck ableiten (d.h. die Konzentrationsverteilung der Gasteilchen markiert den Störungsgrad bzw. die Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix während der mechanischen Bearbeitung im Gassättigungszustand) [1, 2, 3, 4, 9]:

$$\frac{c(x)}{\varphi(x)} = \text{konst. oder} \frac{c(x)}{c(x=0)} = \frac{\varphi(x)}{\varphi(x=0)} = f(x) \quad (f(x=0) = 1, f(x \rightarrow \infty) = 0) \quad (5.1)$$

Unabhängig von dem mit der Gleichung (5.1) beschriebenen und außerdem auf Basis der Messung der Gasteilchenkonzentration im Gassättigungszustand [1, 3, 9] experimentell untermauerten Verlauf der Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix für Gaspartikel können in den abgeleiteten Tribodiffusionsgleichungen auch andere (als stetig modellierte) orts- und zeitabhängige Verläufe der Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix (das Maximum der Aufnahmefähigkeit der Festkörperperrandschicht muss nicht unbedingt am Ort $x=0$ liegen) verwendet werden.

Der Gasteilchentransport einer Gaskomponente in Festkörperperrandschichten während der mechanischen Bearbeitung (Tribodiffusion) kann als Modellierungsvariante 2 auch aus einer Mastergleichung der Form (6) [10] abgeleitet werden.

$$\frac{dp(x,t)}{dt} = \sum_{x_i \neq x} (w(x|x_i, t)p(x_i, t) - w(x_i|x, t)p(x, t)) \quad (6)$$

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

Wenn die vorstehend beschriebene Modellvorstellung für die Tribodiffusion (zur Abhängigkeit des Platzwechsels der diffundierenden Gaspartikel von der orts- und zeitabhängigen Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix am Sprungziel) richtig ist, dann können die Übergangsraten der Mastergleichung (6) unter Betrachtung der Transportverhältnisse einer Gaskomponente in der Festkörperrandschicht am Ort x und unter Berücksichtigung des Einflusses der gespeicherten Gasteilchen auf die Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix auch in dieser Form geschrieben werden:

$$w(x | x \pm \Delta x, t) = k (\varphi(x, t) - bc(x, t)) \quad (6.1)$$

$$w(x \pm \Delta x | x, t) = k (\varphi(x \pm \Delta x, t) - bc(x \pm \Delta x, t)) \quad (6.2)$$

Die Mastergleichung (6) nimmt dann folgende Form an, wenn man die Größe p durch die Gasteilchenkonzentration c ersetzt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = & k[\varphi(x, t) - bc(x, t)][c(x - \Delta x, t) + c(x + \Delta x, t)] \\ & - k[(\varphi(x - \Delta x, t) - bc(x - \Delta x, t)) + (\varphi(x + \Delta x, t) - bc(x + \Delta x, t))][c(x, t)] \quad (7) \end{aligned}$$

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

$$\varphi(x \pm \Delta x, t) = \varphi \pm \Delta x \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\Delta x^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \quad (7.1)$$

und

$$c(x \pm \Delta x, t) = c \pm \Delta x \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\Delta x^2}{2} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (7.2)$$

wird aus dem Ansatz (7) die Differentialgleichung (5) für die Beschreibung des Tribodiffusionsprozesses ohne Berücksichtigung chemischer (tribochemischer) Reaktionen ($q=0$) erhalten. Wenn man auf die im Modell angenommene Verringerung der Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix am Platzwechselziel durch die gespeicherten Gasteilchen in den Ansätzen (6.1), (6.2) und (7) verzichtet ($b=0$), dann erhält man (wie in der Publikation [4] gezeigt) das gleiche Ergebnis für die Tribodiffusionsgleichung.

Berücksichtigt man in Anlehnung an den Ansatz [11] für die klassische Diffusion gleich die (an die Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix gebundenen) unterschiedlichen Sprungweiten der diffundierenden Gasteilchen 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 Δx , das Integral in den Grenzen von $-\infty$ bis $+\infty$ über den Ausdruck $f(\Delta x) \cdot d(\Delta x)$ hat den Wert 1 [11]), so kann man aus der Gleichung (7) für die Modellierung der zeitlichen Änderung der Gasteilchenkonzentration am Ort x auch folgenden hypothetischen Ansatz ableiten:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = & \int_{-\infty}^{\infty} k[\varphi(x, t) - bc(x, t)]c(x + \Delta x, t)f(\Delta x)d(\Delta x) \\ & - \int_{-\infty}^{\infty} k[\varphi(x + \Delta x, t) - bc(x + \Delta x, t)]c(x, t)f(\Delta x)d(\Delta x) \quad (7.3) \end{aligned}$$

Wegen der Symmetrie der Funktion $f(\Delta x)$ [$f(\Delta x) = f(-\Delta x)$] verschwinden die Integrale über alle Δx mit ungeraden Potenzen [11]. Deshalb wird bei Ausführung der Taylorentwicklungen (7.1) und (7.2) unter Benutzung der Zusammenhänge

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Delta x f(\Delta x) d(\Delta x) = 0 \quad (7.4) \quad \text{und} \quad \int_{-\infty}^{\infty} (\Delta x)^2 f(\Delta x) d(\Delta x) > 0 \quad (7.5)$$

folgendes Ergebnis aus der Gleichung (7.3) erhalten:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{k}{2} \int_{-\infty}^{\infty} (\Delta x)^2 f(\Delta x) d(\Delta x) \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \varphi - c \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \right) \quad (8)$$

Wird auf die Verringerung der Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix durch die gespeicherten Gasteilchen verzichtet ($b=0$), dann erhält man (wie in der Publikation [4] gezeigt) das gleiche Ergebnis zur Beschreibung der Tribodiffusion einer Gaskomponente.

Berücksichtigt man auch den Einfluss von chemischen (tribochemischen) Reaktionen der Gaspartikel mit den Komponenten der Matrix, so können diese direkt in der zeitlichen Änderung der Größe c in den Gleichungen (7), (7.3) bzw. (8) berücksichtigt werden, wenn vorausgesetzt wird, dass allein die Gaskomponente diffundiert. Verwendet man z.B. das System Kupfer / Kohlendioxid, so ist in den Randschichten von Kupferproben während der statistischen mechanischen Impaktbearbeitung folgende irreversibel ablaufende tribochemische Reaktion (mit negativer Affinität) bei Raumtemperatur in der Arbeit [5] an Hand der quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffs verfolgt und in der Arbeit [1] (vergleiche mit [3, 4, 9]) auch unter Verwendung reaktionskinetischer Methoden modelliert worden:



Da außerdem diese Versuchsergebnisse [5] zeigen, dass der Kohlenstofftransport vernachlässigt werden kann, kann man für dieses Reaktionsdiffusionsproblem (Verbrauch der Kohlendioxidkomponente) den Ausdruck $\partial c / \partial t$ in den Gleichungen (7) und (7.3) bzw. in der partiellen Differentialgleichung (8) durch den Ausdruck $\partial c / \partial t + \partial c_c / \partial t$ ersetzen (c = Kohlendioxidkonzentration, c_c = Kohlenstoffkonzentration, $q = -\partial c_c / \partial t$), d.h. im allgemeinen Fall gilt eine Berücksichtigung des chemischen Umsatzes in der Schreibweise der partiellen Differentialgleichung (5).

Für die Modellierung des Gaspartikelübergangs von der Festkörperoberfläche ins Festkörperinnere während der mechanischen Bearbeitung (Triboabsorption) ist in den Arbeiten [1, 2, 3, 4, 9] in Anlehnung an die Behandlung des klassischen Stoff- und Wärmeübergangs und unter Berücksichtigung der in der Arbeit [5] (weit außerhalb des stationären Zustandes) festgestellten Proportionalität zwischen Gasaufnahme- und Bedeckungsgrad (Adsorptionsgeschwindigkeit \gg Triboabsorptionsgeschwindigkeit) folgende Gleichung verwendet worden:

$$\frac{dN}{dt} = q_G K_O (c_\Theta - c(x=0, t)) \quad (10)$$

Begriffserklärung: dN/dt = Gasteilchenzahl, die pro Zeiteinheit vom Festkörper aufgenommen wird oder ihn wieder verlässt. q_G = von der mechanischen Bearbeitung insgesamt erfasste Festkörperoberfläche bzw. der Teil der Oberfläche, der mechanisch beeinflusst wird (siehe Definition der Oberfläche in den Gleichungen (1) und (2)). K_O = Proportionalitätsfaktor, der u.a. auch die Absprungwahrscheinlichkeit der Gasteilchen in die entsprechende Platzwechselrichtung enthält. c_Θ = der Berechnung zu Grunde gelegte (theoretische) Konzentration der Gasteilchen an der Festkörperoberfläche. c_Θ ist eine Funktion des Bedeckungsgrades und der Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix am Ort $x=0$ [3, 4]. Die Gleichung (10) kann auch zur Beschreibung der an den (metallischen) Stoffübergang gebundenen Triboabsorption verwendet werden [3, 4].

Der Vorgang der mechanisch aktivierten Gasaufnahme von (metallischen) Festkörpern (Tribosorption, Mechanosorption) kann dann bezogen auf eine Gasteilchenkomponente bei Einbeziehung der Gleichung (10) in verallgemeinerter Form unter Verwendung der Substitution $D_\varphi = (\Delta x)^2 \cdot k$ bzw. $D_\varphi = (k/2) \cdot \int (\Delta x)^2 f(\Delta x) d(\Delta x)$ ($D_\varphi = \text{konstant}$, $D(\varphi) = D_\varphi \cdot \varphi(x, t)$, $D(\varphi) = \text{orts- und}$

auch zeitabhängiger Diffusionskoeffizient) und unter Berücksichtigung chemischer (tribochemischer) Gas-Festkörper-Reaktionen mit dem nachfolgend aufgeführten Differentialgleichungssystem beschrieben werden [1, 3]:

$$c_{\ominus} = \left[c - \frac{D_{\varphi} \varphi}{K_o} \left(\frac{\partial c}{\partial x} - \frac{c}{\varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \right]_{x=0} \quad (11)$$

$$c(x, t=0) = 0 \quad c(x, t \rightarrow \infty) = \frac{c_{\ominus}}{\varphi_o} \varphi \quad (12)$$

$$\varphi(x \rightarrow \infty) = 0 \quad 0 < \int_0^{\infty} \varphi \, dx \ll \infty \quad (13)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{\varphi} \varphi \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{c}{\varphi} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \right) + q \quad (14)$$

In den Arbeiten [1, 3] (vergleiche auch mit [4, 9]) sind unter Vereinfachung dieses Ansatzes für die Grenzfälle Tribodiffusionsgeschwindigkeit \gg Triboabsorptionsgeschwindigkeit, Triboabsorptionsgeschwindigkeit \gg Tribodiffusionsgeschwindigkeit ($K_o \rightarrow \infty$) und für den Grenzfall Tribodiffusionsgeschwindigkeit \gg Triboreaktionsgeschwindigkeit mathematische Lösungen entwickelt bzw. aus der Literatur entnommene Lösungen [12, 13] angewendet und mit eigenen und aus der Literatur entnommenen Laborexperimenten verglichen worden (Ausführliche Angaben zur Durchführung und Auswertung dieser Experimente können auch der Publikation [3] entnommen werden.). Die in den Arbeiten [1, 3] (vergleiche auch mit [4, 9]) ausgewerteten Versuchsergebnisse zur Tribosorption bzw. Mechanosorption von Gasen in Metallen führten mit Ausnahme der aus der Publikation [6] entnommenen Ergebnisse (vergleiche mit den Angaben in [3]) zu der Aussage, dass die Triboabsorption (wegen der Übereinstimmung der gemessenen mit den berechneten Daten und der an die mechanische Bearbeitung gebundenen Unschärfe der Oberfläche im Vergleich zur relativ geringen Eindringtiefe der Gasteilchen [3]) den Prozess der Gasaufnahme bestimmt. Die Auswertung [1] (vergleiche auch mit [3, 4, 8, 9]) der in der Arbeit [5] an Hand der Kohlenstoffzunahme (weit außerhalb des Tribochemischen Gleichgewichts) gemessenen Kupferoxidation durch Kohlendioxid (markiert mit Kohlenstoff-14) ergab unter Voraussetzung der Randbedingung Kohlendioxiddiffusionsgeschwindigkeit \gg Triboreaktionsgeschwindigkeit ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten Daten mit den experimentellen Ergebnissen.

Die Autoren [14, 15, 16] haben dagegen bei der Auswertung ihrer Tribosorptionsexperimente im System Kohlendioxid / Silikate [14, 15] und im System Wasserstoff / Siliziumkarbid [16] auf die Berücksichtigung eines Triboabsorptionsprozesses und auf die Verwendung einer auch ortsabhängigen Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix in der vorstehend aufgeführten Form verzichtet und ihre Versuchsergebnisse auf der Basis von Lösungen des klassischen Diffusionsgesetzes diskutiert. Auch die Tribosorptionsergebnisse von Friedrich im System Argon / Nickel [7, 8] sind auf der Grundlage des klassischen Diffusionsgesetzes interpretiert worden. Eine Diskussion dieser Modellvorstellungen kann der Publikation [3] entnommen werden.

3. Schlussbetrachtungen

Zur Erweiterung der in Kapitel 2 vorgeschlagenen Differentialgleichung für die Tribodiffusion einer Gaskomponente können auch folgende (phänomenologisch bestimmte) hypothetische Ansätze

verwendet werden [3, 4]:

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 auch möglich unter Benutzung der Modellierungsvariante 1 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 und der Transport der Gasteilchen durch keine zusätzliche nur in eine Richtung wirkende treibende Kraft beeinflusst werden soll (die Absprungswahrscheinlichkeit der Gasteilchen ist orts- und zeitabhängig aber unabhängig von der Platzwechselrichtung) [3, 4]:

$$g(x, t) = k(x, t) c(x, t) \quad (15) \quad g(x - \Delta x, t) = k(x - \Delta x, t) c(x - \Delta x, t) \quad (15.1)$$

Analog zu der in Kapitel 2 beschriebenen Modellierung zur Ableitung der Teilchenstromdichte unter Annahme eines konstanten kinetischen Faktors wird jetzt aus den Gleichungen (15) und (15.1) folgender Ansatz erhalten, wenn man auf die Verringerung der Aufnahmewahrscheinlichkeit der Matrix durch die gespeicherten Gasteilchen verzichtet [3, 4]:

$$j_1 = \Delta x g(x - \Delta x, t) \varphi(x, t) \quad (15.2) \quad j_2 = \Delta x g(x, t) \varphi(x - \Delta x, t) \quad (15.3)$$

Unter Benutzung der Gleichung $j(x, t) = j_1 - j_2$ erhält man aus den Gleichungen (15.2) und (15.3) für sehr kleine Δx nach der Ausführung von Taylorentwicklungen für die Ausdrücke $g(x - \Delta x, t)$ und $\varphi(x - \Delta x, t)$ (Abbruch der Reihe nach dem 2. Glied) folgende Gleichung für die Teilchenstromdichte [3, 4]:

$$j(x, t) = -(\Delta x)^2 \left(\frac{\partial g}{\partial x} \varphi - g \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) = -(\Delta x)^2 \left(\frac{\partial(kc)}{\partial x} \varphi - (kc) \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \quad (16)$$

Für die zeitliche Veränderung der Gasteilchenkonzentration unter Berücksichtigung tribochemischer Stoffwandlungen wird aus (16) unter Verwendung der Gleichung (4) aus Kapitel 2 analog zur Form der PDGL (5) folgendes Ergebnis erhalten, wenn allein die Gaskomponente diffundiert [3, 4]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = (\Delta x)^2 \left(\frac{\partial^2(kc)}{\partial x^2} \varphi - (kc) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \right) + q \quad (17)$$

Diese Differentialgleichung kann in dieser Form bzw. analog zur Form (8) auch mit der Modellierungsvariante 2 aus der Mastergleichung abgeleitet werden, wenn man auf die Verringerung der Übergangswahrscheinlichkeit durch die schon gespeicherten Gasteilchen verzichtet, den Ablauf von chemischen (tribochemischen) Reaktionen der Gasteilchen mit den Komponenten der Matrix (wie in Kapitel 2 dargestellt) berücksichtigt, die Gasteilchenkonzentration c durch die Größe g ersetzt und die Größe k als Bestandteil von g nicht mehr Bestandteil der Übergangswahrscheinlichkeit ist.

Für die Auswahl der in dieser Arbeit verwendeten Art der stochastischen Modellierung der mechanisch aktivierten Platzwechselprozesse von Gasteilchen ist es nebensächlich an welchen Fehlstellen der Matrix (Korngrenzen, durch Kornzertrümmerung neu erzeugte Korngrenzen, Versetzungen bzw. Anhäufung von Versetzungen, Leerstellen bzw. Leerstellenagglomerate usw.) sich die eingelagerten Gaspartikel (bzw. Fremdstoffe) nach Beendigung der mechanischen Bearbeitung befinden. Schober [5] hat dagegen die von ihm bei -190 °C im System Krypton (markiert mit Krypton-85) / Kupfer in den äußersten Randschichten von Kupferproben festgestellte sehr hohe (und leicht desorbierbare) Gasanreicherung auch auf die Ausbildung quasiamorpher Strukturen zurückgeführt und damit (unter zusätzlicher Berücksichtigung der Bearbeitungsbedingungen) einen wichtigen Anhaltspunkt zur Auswahl des Modells für den Platzwechsel der Gaspartikel unter dem Einfluss von mechanischer Energie geliefert [3].

Die in dieser Arbeit angegebene mathematische Modellierung der Tribosorption (Mechanosorption) von Gasen in den Randschichten metallischer Festkörper unter Berücksichtigung tribochemischer Stoffwandlungen, die auch auf verschiedene anorganische nichtmetallische Festkörper (z.B. auf Silikate und Siliziumkarbid) angewendet werden kann [3] und deren Kernstück schon vor über 30 Jahren entwickelt worden ist [1, 2, 9], kann auch als Sonderfall der Modellierung von Platzwechsel- und Stoffwandlungsprozessen (Einlagerung, Diffusion und chemische Reaktion von Gasen) in porösen Medien angesehen werden, wobei im Unterschied zur klassischen Betrachtungsweise der Diffusion von einer an den Einfluss von mechanischer Energie gebundenen (statistisch zufälligen) orts- und zeitabhängigen Aufnahmefähigkeit (Porosität) der Matrix für Gaspartikel auszugehen ist. Die von Friedrich [7, 8] bei der Variation tiefer Temperaturen festgestellte Temperaturabhängigkeit

der Tribosorption (Mechanosorption) kann dann im Modell der Absprungwahrscheinlichkeit der Gasteilchen zugeordnet werden [3].

Weiterführende Informationen zur Tribosorption (Mechanosorption) von Gasen in Festkörpern und zur Kinetik (heterogener) tribochemischer Prozesse, zum Magma-Plasma-Modell von P. A. Thiessen [17, 8] und außerdem zur Anwendung der Thermodynamik irreversibler Prozesse auf tribochemische Reaktionen (vergleiche z. B. mit [8]) können auch der Publikation [3] entnommen werden.

4. Literaturverzeichnis

- [1] Lohrisch, H-J.: Beiträge zur Entwicklung einer kinetischen Theorie tribochemischer Prozesse in Festkörpergrenzschichten, Dissertation Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt 1976
- [2] Lohrisch, H-J.; Wagner, K.; Wagner, W.: Theoretische Betrachtungen zum Mechanismus der Gasaufnahme durch metallische Festkörper während einer mechanischen Bearbeitung, Z. phys. Chemie Leipzig, Bd. 257 (1976) H. 3, S. 539 – 548
- [3] Lohrisch, H-J.: Mathematische Modellierung der Tribosorption und der Tribochemie von Gasen in den Randschichten metallischer Festkörper (Version 2), Katalog der DNB: <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:101:1-201112173324> (<http://d-nb.info/1018159029/34>) bzw. (<http://www.hj-lohrisch.de/tribosorption.pdf>)
- [4] Lohrisch, H-J.: Zur Modellierung ausgewählter physikalisch-chemischer Prozesse in der Tribochemie, Version 2, Katalog der DNB: <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:101:1-2008121502> (<http://d-nb.info/991802624/34>) bzw. (<http://www.hj-lohrisch.de/index.pdf>)
- [5] Schober, E.: Untersuchungen von Wechselwirkungen zwischen mechanisch beeinflussten Metalloberflächen und Gasen mit Hilfe radioaktiver Markierung, Dissertation Mathematisch- Naturwissenschaftliche Fakultät der Humboldt-Universität zu Berlin 1970
- [6] Heinicke, G.; Friedrich, M.: Triboabsorption of noble gases, Int. Symposium on reaction mechanisms of inorg. solids, Aberdeen 1966 / veröffentlicht auch in: Heinicke, G.; Hennig, H. P.: Tribochemie und Tribosorption niederer Kohlenwasserstoffe, Schmiertechnik, 14. Jahrg. (1967) März/April Nr. 2, S. 80-88
- [7] Friedrich, M.: Unveröffentlichte Ergebnisse, veröffentlicht in [8]
- [8] Heinicke, G.: Tribochemistry, Akademie-Verlag Berlin 1984
- [9] Lohrisch, H-J.; Wagner, K.; Wagner, W.: Eine kinetische Theorie tribochemischer Prozesse Teil 1, Schmierungstechnik Berlin, 8 (1977) 7, S. 227 ff. / Teil 2, Schmierungstechnik Berlin, 8 (1977) 12, S. 415 ff. / und Teil 3, Schmierungstechnik Berlin, 9 (1978) 7, S. 198 ff.
- [10] Helbing, D.: A Contracted Path Integral Solution of the Discrete Master Equation, Physics Letters A, Volume 195, Issue 2, p. 128-134 (1994)
- [11] Einstein, A.: Annalen der Physik und Chemie (1905), 17, S. 549-560
- [12] Timofejew, D. P.: Adsorptionskinetik, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1967
- [13] Crank, J.: The Mathematics of Diffusion, Oxford Science Publications, 1979
- [14] Kalinkin, A. M.: Kinetics of carbon dioxide mechanosorption by Ca-containing silicates, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 95 (2009) 1, 105 -110
- [15] Kalinkin, A. M.: Mechanosorption of carbon dioxide by Ca- and Mg-containing silicates and aluminosilikates, Colloid Journal, Vol. 71, No. 2, 2009, 193-201
- [16] Ichioka, K.; Ito, T.; Shirahawa, T.; Toi, K.; Tokuda, T.: Tribosorption of hydrogen to silicon carbide, Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 49 (5), 1199 -1203 (1976)

- [17] Thiessen, P. A.: Physikalisch-chemische Grenzflächenmechanik Mikro- und Submikrovorgänge, Vorträge zum Festkolloquium anlässlich des 65. Geburtstages von P. A. Thiessen, Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Klasse für Chemie, Geologie und Biologie, Jahrgang 1966 Nr. 5, Akademie-Verlag Berlin 1966, S. 15 ff

Letzte Aktualisierung der PDF- Datei März 2012

Autor: Dr.-Ing. Hans-Joachim Lohrisch, E-Mail: postfach@hj-lohrisch.de