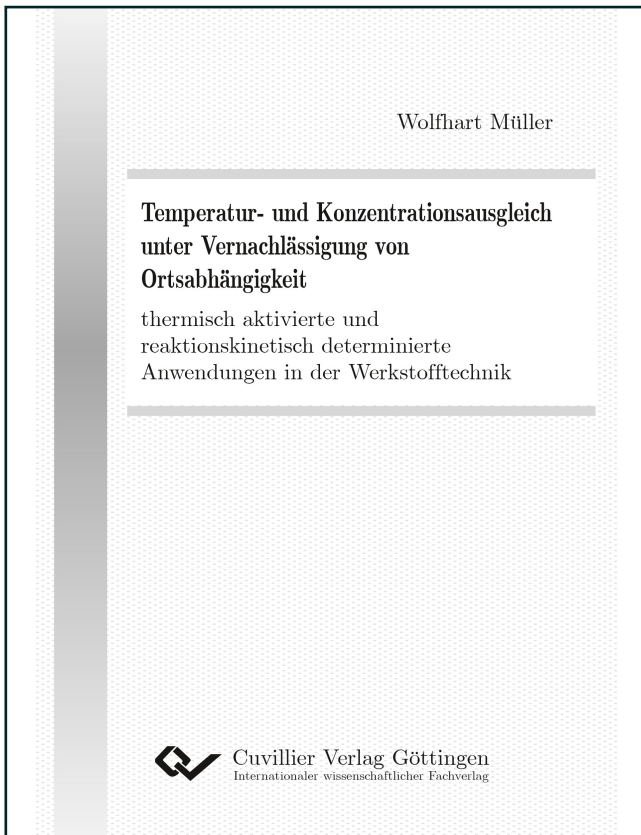




Wolfhart Müller (Autor)

Temperatur- und Konzentrationsausgleich unter Vernachlässigung von Ortsabhängigkeit

thermisch aktivierte und reaktionskinetisch determinierte Anwendungen in der Werkstofftechnik



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/7547>

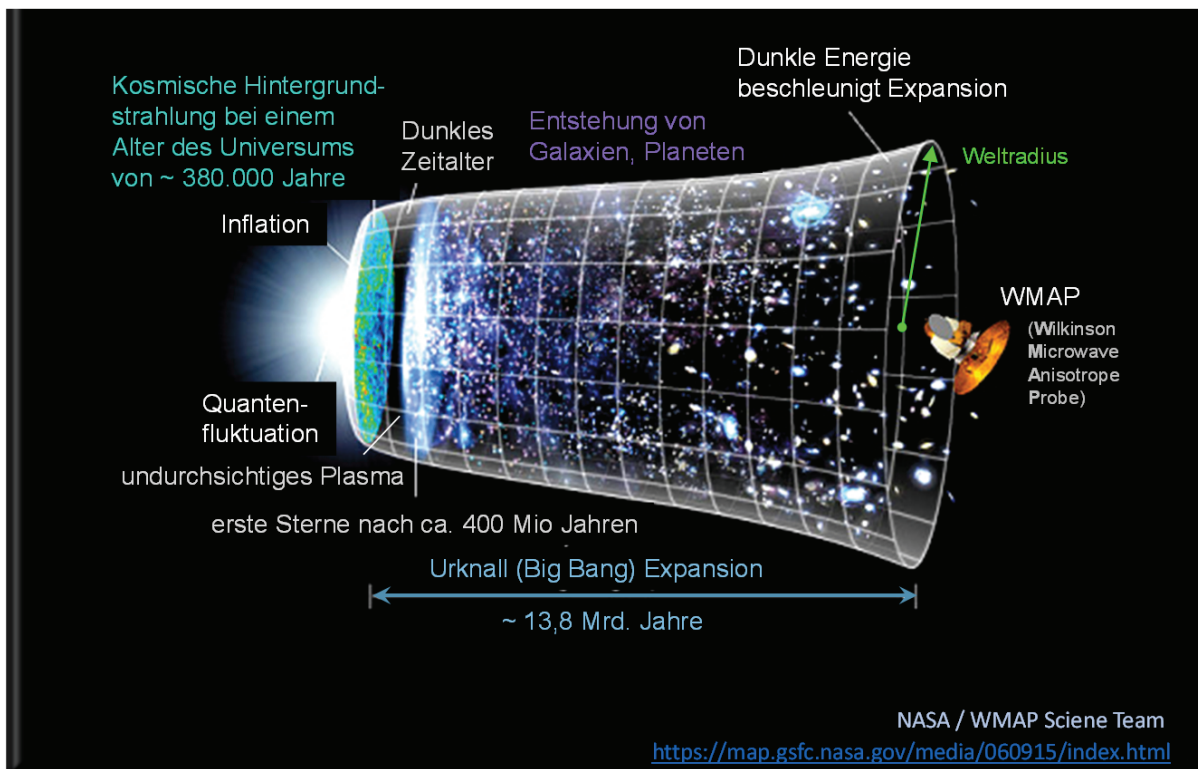
Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

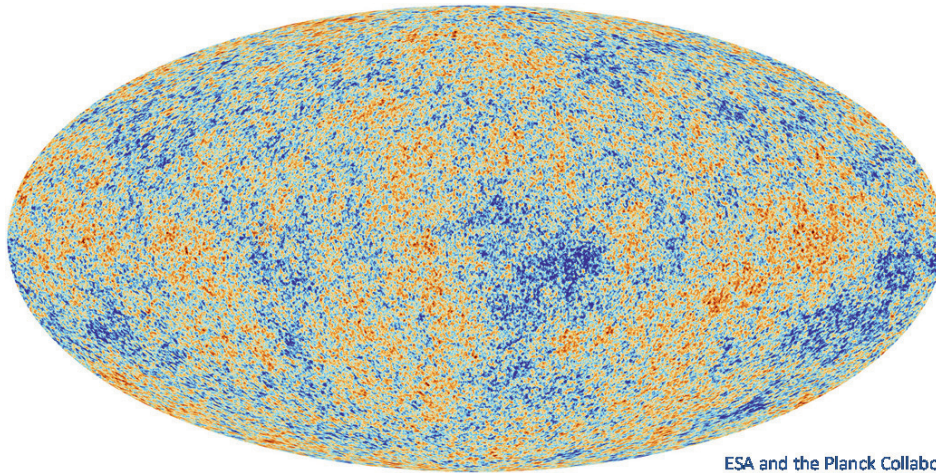
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

Einleitung

In der Natur ganz allgemein und speziell in der belebten Natur besitzen Transportprozesse für Energie und Masse eine herausragende Bedeutung. Dabei handelt es sich neben konvektivem Stofftransport um Ausgleichsvorgänge, die energetischerseits vorzugsweise als Strahlungs- und Temperaturengleich oder stofflicherseits als Konzentrations- bzw. Diffusionsausgleich in Erscheinung treten. Diese Mechanismen beherrschen unser Universum von Anbeginn, wie z.B. der Blick zurück auf die kosmische Mikrowellen-Hintergrundstrahlung (CMB) verrät.



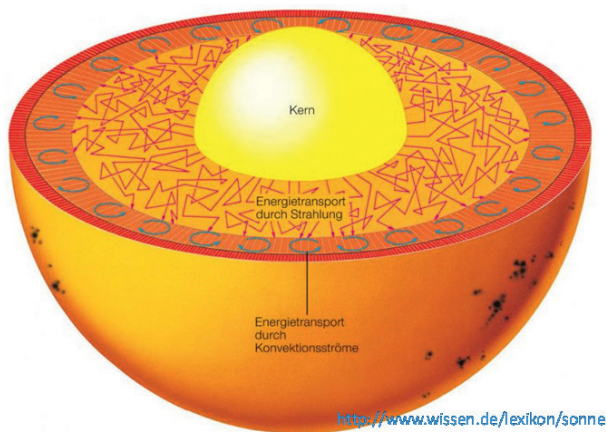
Die folgende Momentaufnahme des Satelliten „Planck“ aus dem Jahre 2013 vom ältesten Licht im Universum, das ausgesandt wurde, als das All mit 380000 Jahren noch ganz jung und heiß war, zeigt nunmehr bei auf 2,7K abgekühlter Reststrahlung winzige thermische Inhomogenitäten im Bereich von wenigen Mikrokkelvin in Regionen mit geringfügig unterschiedlicher Dichte, aus denen alle Strukturen hervorgingen, die während der Zeitdauer von 13,8 Mrd. Jahren, dem Weltalter, insbesondere auch durch die kosmische Fundamentalkraft der Gravitation (Massenanziehung), durch Strahlung (Photonenbewegung), Diffusion (Transport atomarer und molekularer Teilchen), Konvektion (Transport durch Strömung) und durch Elektromagnetismus (Phononen- und Elektronentransport) entstanden sind.



ESA and the Planck Collaboration
http://www.esa.int/Our_Activities/Space_Science/Highlights/Planck_s_Universe

Kosmische 2,7K Mikrowellen-Hintergrundstrahlung (CMB) und deren nur sehr geringe Inhomogenität im μK -Bereich

Die Transportprozesse werden in aller Regel überlagert von weiteren universellen Kräften oder stehen in Konkurrenz zu ihnen, wie es z.B. die nuklear angetriebenen Prozesse in Sternen zeigen. Die bei der Kernfusion



<https://www.wissen.de/lexikon/sonne>

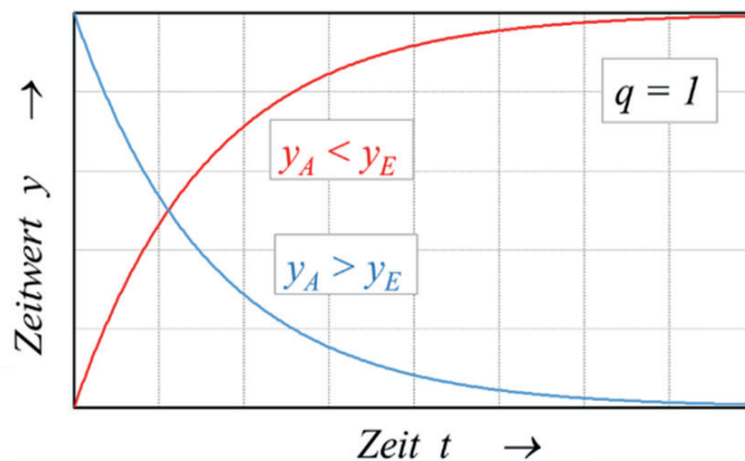
von Wasserstoff zu Helium im Sonneninneren entstehenden Photonen benötigen infolge von Streuprozessen an der Sternmaterie bis zur Sonnenoberfläche Zeiten in der Größenordnung von zehn- bis hunderttausend Jahren oder länger, während sie dann im Vakuum die Entfernung zur Erde in gerade einmal acht Minuten zurücklegen.

Transportmechanismen sind aber nicht nur auf der Größenskala in so riesigen Dimensionen anzutreffen, sondern sind auch in Maßstäben bis herunter zu Mikrobereichen, insbesondere bei Zellen lebender Organismen wirksam. Ohne diese im Laufe der Evolution aufeinander abgestimmten, optimierten Mechanismen wäre hochentwickeltes Leben letztlich nicht möglich geworden. Die genannten Transportprozesse besitzen u.a. für die chemische Industrie, die Verfahrenstechnik und nicht zuletzt für die Werkstoffentwicklung eine herausragende Bedeutung.

Dabei geht es nicht selten um die Abschätzung der zeitabhängigen, der kinetischen Vorgänge und schließlich bis hin zu deren gezielten Steuerung. Diese Zeitabhängigkeit der thermischen oder der diffusiven Prozesse genügt

im einfachsten Fall einer gewöhnlichen Differentialgleichung erster Ordnung der Gestalt $\dot{y} + \frac{1}{\tau} \cdot y = \frac{1}{\tau} \cdot y_E$, die besagt, dass die Änderungsgeschwindigkeit \dot{y} dem aktuellen Wert von y zur Zeit t proportional ist, wobei τ eine Zeitkonstante und y_E den (asymptotischen) Endwert bezeichnen. Unter einer Anfangsbedingung $y(t=0) = y_A$ bekommt die Lösung die Form $y(t) = y_A + (y_E - y_A) \cdot (1 - e^{-t/\tau})$.

Für $y_E > y_A$ handelt es sich um einen anschwellenden und für $y_E < y_A$ um einen abklingenden Zeitverlauf, jeweils mit dem Ziel- bzw. Endwert y_E . Ausgleichsvorgänge dieser Art verlaufen damit exponentiell und asymptotisch auf den Endwert zu, ohne jedoch diesen in endlichen Zeiten vollständig zu erreichen.



Die mathematische Beschreibung von Wärmeleitung und Temperaturausgleich hat erstmals (1822) der bemerkenswerte Mathematiker und Physiker *JOSEPH FOURIER* (1768-1830) vorgenommen, indem er für ein zeit- und ortsabhängiges Temperaturfeld $\mathcal{G} = \mathcal{G}(t, x)$ die Dgl. der Wärmeleitung

in der Form $\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial t} = a \cdot \frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial x^2}$ hergeleitet hatte. Etwas später fand *ADOLF FICK* (1829-1901) für ein zeit- und ortsabhängiges Konzentrationsfeld $c = c(t, x)$

die formal gleiche Abhängigkeit als Diffusionsgleichung $\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$. Die

beiden partiellen Differentialgleichungen vom parabolischen Typ und deren Lösungen beschreiben die Realität außerordentlich exakt, auch wenn erwähnt werden soll, dass sie ein Paradoxon enthalten. Das drückt sich darin aus, dass sich thermische oder diffusive Wirkungen instantan, d.h., mit unendlich hoher Geschwindigkeit übermitteln, was bekanntlich im Gegensatz zu grundlegenden Prinzipien der Physik steht. Deshalb hat es



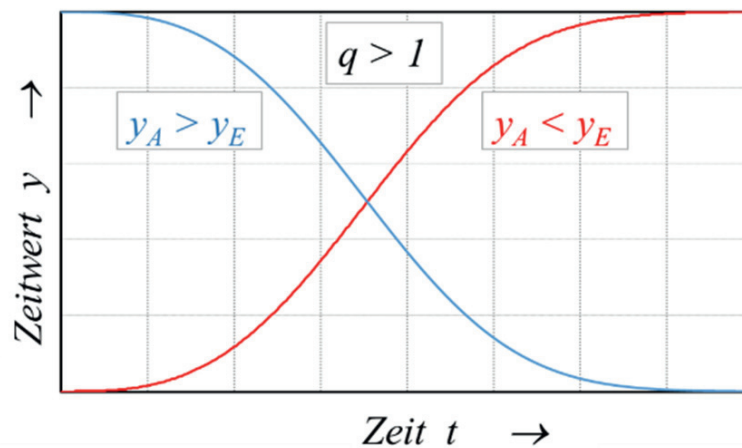
z.B. im Rahmen der rationalen Thermodynamik Bemühungen gegeben, diesen Widerspruch aufzulösen, wobei gezeigt wurde, dass zur Beschreibung von Wärmeleit- und Diffusionsphänomenen genaugenommen Differentialgleichungen von hyperbolischem Typ oder Integrodifferentialgleichungen herangezogen werden müssten. Diesen Sachverhalt zu kennen, kann zur sachlich richtigen Interpretation ggf. wichtig sein. Allerdings stellen die *FOURIER*'sche Wärmeleitungsgleichung und die *FICK*'sche Diffusionsgleichung - trotz dieses physikalischen Einwandes - für praktisch alle technisch relevanten Aufgabenstellungen auch weiterhin eine ausgezeichnete Näherung dar. Deshalb basieren nahezu alle Berechnungen zu diesem Problemkreis auf diesen Grundgleichungen, indem entweder analytisch geschlossene Lösungsformeln (bei hinreichend einfacher Geometrie) oder Ergebnisse mit vordergründig numerischen Methoden abgeleitet werden.

Während der Aufwand zur Erlangung von analytisch-symbolischen Ergebnissen, ausgehend von partiellen Differentialgleichungen vom parabolischen Typ oder entsprechenden Dgl.-Systemen, beträchtlich sein kann, sollen die nachfolgenden Ausführungen zeigen, dass es bei Einführung gewisser Vereinfachungen reizvoll und hilfreich ist, analytische Näherungslösungen zu gewinnen und anzuwenden. Diese müssen den exakten, jedoch viel aufwendiger zu erhaltenden Ergebnissen immer dann nicht nachstehen, wenn gewisse Kriterien den real vorliegenden Bedingungen genügen.

In diesem Sinne lassen sich Lösungen herleiten, die gemeinhin als wärme- bzw. diffusionstechnisch dünnwandig bezeichnet werden. Im Zusammenhang mit der Diffusion wird besonders auf Aspekte der Reaktionskinetik und deren Folgerungen eingegangen werden. In diesem Falle erhält das Charakteristikum des rein exponentiellen Auf- oder Abklingens eine Modifikation dahingehend, dass jeweils ein verzögernder Einschwingabschnitt vorgelagert ist. Das wird üblicherweise erreicht durch geeignete Einführung eines Parameters q , den *AVRAMI*-Exponenten.

Die gegenüber oben entsprechend modifizierte Dgl. bekommt in diesem Fall variable Koeffizienten und hat damit die Gestalt $\dot{y} + \frac{1}{\tau} f(t) \cdot y = \frac{1}{\tau} f(t) \cdot y_E$ mit $f(t) = q \cdot (t/\tau)^{q-1}$. Sie besitzt die optisch nur wenig veränderte Lösung $y(t) = y_A + (y_E - y_A) \cdot (1 - e^{-(t/\tau)^q})$ und lässt anstelle eines rein exponen-

tiellen Verlaufs einen *S*-förmigen bzw. sigmoidalen entstehen. Diese Charakteristik beschreibt Festkörperreaktionen, die eine mehr oder weniger ausgeprägte Anlaufphase besitzen, noch treffender; der rein exponentielle Grenzfall ohne Anlaufverzögerung (vorheriges Diagramm) ist mit $q = 1$ ebenfalls enthalten.



Im folgenden Teil A werden die Grundlagen einerseits zu Temperaturberechnung unter thermisch dünnwandigen Verhältnissen sowie andererseits zu Diffusion und Reaktionskinetik infolge statischer Rekristallisation und Entfestigung dargestellt, also zu Prozessen, wie sie thermisch aktiviert nach durch Umformung erfolgter Verfestigung ablaufen. Darüberhinaus lassen sich Korn- und Schichtwachstumsprozesse sowie Phasenumwandlungs- und Ausscheidungsphänomene beschreiben. Im Gegensatz zu numerisch aufwendigen Methoden, wie sie beispielsweise kommerzielle Software wie *ThermoCalc* oder *DICTRA* bereitstellen – vgl. die Bemerkungen hierzu in [MÜL 05], kommen die hier betrachteten physikalisch eher elementaren Methoden mit einem vergleichsweise geringen mathematischen und numerischen Aufwand aus, wenngleich experimentelle Ergebnisse zur konkreten Modellbildung zunächst unzugänglich sind. Gegenüber weiteren komfortablen Programmpaketen, wie *ChemSage* oder *Pandat*, die Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht sehr genau zu modellieren vermögen, lässt sich mit der nachfolgend angewendeten Näherungsbetrachtung insbesondere der kinetische Aspekt qualitativ und quantitativ sowohl im isothermen als auch allgemeiner im anisothermen Fall recht vorteilhaft beschreiben, wie die Beispiele im Teil B zeigen werden.

Herleitungen können, soweit sie hier gebracht werden, dem besseren Verständnis der getroffenen Annahmen und Voraussetzungen dienen und



damit die förderlichen Anwendungsbereiche der Formeln sichtbar machen. Viele Ergebnisse wurden eingerahmt und können auch unabhängig davon als Formelsammlung genutzt werden.

Im Teil B werden Anwendungen aus beiden Bereichen – Wärmeübertragung sowie Diffusion bzw. Reaktionskinetik – und deren Kombination anhand verschiedener Beispiele betrachtet. Dabei wird sich zeigen, welche vielfältigen und vergleichsweise einfachen sowie eleganten Möglichkeiten der Modellbildung sich mit analytisch geschlossenen Näherungslösungen ergeben. Das betrifft Fortschritte, von denen sowohl das technologische bzw. ingenieurtechnische Personal in der herstellenden und verarbeitenden Metallbranche beim Planen von termisch aktivierten Entfestigungs-, Aushärtungs- sowie Schicht- und Kornwachstumsprozessen als auch der in diesem Werkstoffsektor tätige Forscher profitiert. Es werden eine Reihe von Beispielen aus der einschlägigen Praxis angeführt, die zeigen, dass das Arbeiten mit Modellen auf Basis analytisch geschlossener Lösungen - auch im technisch aufwendiger zu beherrschenden Normalfall anisothermer Verhältnisse – bis hin zur Auswertung und Anwendung konkreter numerischer Ergebnisse deutliche Vorteile mit sich bringt; der lästige Umstand, diese Modelle und deren Parameter zunächst an experimentell zu beschaffenden Messergebnissen ausrichten bzw. kalibrieren zu müssen, ist allerdings auch hier, wie bei halbempirischen Modellen generell, prinzipiell nicht zu umgehen. Sobald jedoch diese experimentelle Aufgabe sowie die Identifikation der Modellparameter als Einmalaufwand geleistet sind, gestalten sich der Umgang mit den Berechnungsformeln und die Beschreibung der Modelleigenschaften außerordentlich übersichtlich. Für die Berechnungen selbst sind bereits programmierbare Taschencomputer völlig ausreichend, während man für die Visualisierung allerdings den Möglichkeiten des PC den deutlichen Vorzug einräumen wird. Damit eignet sich diese Methode insbesondere auch für den robusten betrieblichen Einsatz bei der technologischen Planung und Einstellung von Verfahrensparametern, um gewünschte ganz bestimmte Werkstoffeigenschaften dann auch tatsächlich zu treffen. Dem kommt zusätzlich entgegen, dass die praxisrelevanten Anwendungen weit überwiegend unter instationären und anisothermen Bedingungen stattfinden, deren Beschreibung mit den halbphysikalischen bzw. halbempirischen kinetischen Gleichungen mathematisch exakt und implizit stets gegeben ist.

Teil A: Grundlagen

Vom numerischen Standpunkt aus sind die auf beliebige Körper und Geometrien exakt zutreffenden mathematisch-analytischen Lösungen (so weit darstellbar), z.B. in der Form als *FOURIER*-, *BESSEL*- oder *DINI*-Reihen oder mittels *GREEN*'scher Funktionen (vgl. die Standardwerke zur Wärmeleitung [CAR 59], [TAU 71], [HAH 12]), auch im Falle wärme- bzw. diffusionstechnisch „dünnwandiger“ Verhältnisse, d.h., sofern vernachlässigbar kleine Temperatur- bzw. Konzentrationsgradienten entlang wenigstens einer Körperabmessung vorliegen, prinzipiell anwendbar. In diesen Fällen lassen sich jedoch auch analytisch geschlossene Näherungslösungen gewinnen, wobei sogar nichtlineare Randbedingungen und damit - im Falle der Wärmeübertragung - Strahlungsaustausch explizit berücksichtigt werden kann. Diese Näherungslösungen sind dann weit vorteilhafter anzuwenden als die physikalisch exakten, dafür aber deutlich aufwendiger zu handhabenden Lösungsausdrücke, abgesehen davon, dass sich nichtlineare Randbedingungen i.allg. nicht oder nur unter ganz speziellen Vereinfachungen berücksichtigen lassen [TAO 81, JÄC 61]. Auf Grund der Tatsache, dass Wärmeleitung und Diffusion sehr ähnlichen mathematisch-physikalischen Strukturen folgen, treffen die wärmetechnischen Betrachtungen sinngemäß auch auf diffusionstechnisch dünnwandige Verhältnisse zu, worauf im Anschluss unter dem Aspekt der reaktionskinetischen Modellierung explizit eingegangen wird. Die Ausführungen im Teil A folgen eng angelehnt an [MÜL 98, *Kap. A2.3.3 und 3.3*].

1 Temperaturmodell

Es wird vereinfachend zunächst davon ausgegangen, dass die Randbedingungen so gegeben sind, dass Wärmeleitung in Achsrichtung eines vorzugsweise strangförmigen Wärmegutes vernachlässigt werden darf¹. Weiterhin sollen nur solche Bedingungen betrachtet werden, bei denen Wärmeleitung weder über den Umfang noch über den Strangquerschnitt nennenswerte Gradienten erzeugt. Hierüber entscheidet der Test mit dem

¹ Bei axial fortbewegtem Wärmgut z.B. ist das gegeben, wenn etwa die Bedingung $\frac{v \cdot d}{a} \gg 1$ eingehalten wird, wobei mit v die Durchlaufgeschwindigkeit des Wärmegutes durch die Wärmebehandlungsanlage, mit d die Dickenabmessung und mit a die Temperaturleitfähigkeit des Wärmegutes bezeichnet sind – vgl. auch [MÜL 98, *Kap. A2.3 bzw. A2.3.1 und A2.3.3.1*].



BIOT-Kriterium $\mathcal{B}i = \frac{\alpha}{\lambda} \cdot L$, wobei α der äußere Wärmeübergangskoeffizient, λ die Wärmeleitfähigkeit und L eine charakteristische Körperabmessung (i.allg. die Hälfte der kleinsten Körperdimension) sind [BAE 10, Kap. 2.3.5.2]. Für $0 \leq \mathcal{B}i \ll 1$ unterscheiden sich die lokalen Temperaturen nicht oder kaum merklich von den mittleren Temperaturen in der betreffenden Körperdimension. Werden also solche Bedingungen von vornherein vorausgesetzt, so lassen sich die Temperaturverhältnisse einerseits bereits aus den Wärmebilanzen an den Körperoberflächen berechnen oder andererseits herleiten, ausgehend von der über diese Körperachse(n) gemittelten Wärmeleitungsgleichung - ein Weg der nachfolgend bevorzugt wird. Dabei entsteht neben den Herleitungen eine nützliche Formelsammlung, die immer dann mit Vorteil herangezogen werden kann, wenn die Temperaturverhältnisse in einfachen und als wärmetechnisch dünnwandig zu betrachtenden Körpern interessieren.

1.1 Thermisch dünnwandiges Modell

Es sollen hier neben den zylindersymmetrischen Querschnitten von Draht und Rohr gleichsam jene von „breitem“ Band (*Einfluss nur von Bandober- und -unterseite, nicht von Bandrändern*) und von „schmalem“ Band (bzw. Rechkantdraht) gemittelte Temperaturen interessieren. Diese Geometrien lassen sich ohne nennenswerten Mehraufwand recht übersichtlich parallel behandeln.

Ausgegangen werde von der *FOURIER*'schen partiellen Dgl. der Wärmeleitung² für ein axial unbewegtes strangförmiges Wärmgut, indem die Geometrie durch den *LAPLACE*-Operator Δ berücksichtigt wird:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = a \cdot \Delta \vartheta + \frac{q_V}{\rho \cdot c}; \quad q_V \text{ Quellen/Senken,} \quad (1.1)$$

$$\Delta \vartheta := \begin{cases} \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} \\ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \vartheta}{\partial r} \right) \equiv \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \vartheta}{\partial r} \\ \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} \end{cases}$$

² Die Näherung des thermisch dünnwandigen Modells geht hierbei von temperaturunabhängigen Stoffwerten λ, ρ, c aus. Denn bei temperaturabhängigen gilt statt der linearen Dgl. (1.1) eine erweiterte nichtlineare Dgl. [BAE 10, (2.8) bzw. (2.25)].