

Wolfhart Müller

---

**Temperatur- und Konzentrationsausgleich  
unter Vernachlässigung von  
Ortsabhängigkeit**

thermisch aktivierte und  
reaktionskinetisch determinierte  
Anwendungen in der Werkstofftechnik

---



Cuvillier Verlag Göttingen  
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



# Temperatur- und Konzentrationsausgleich unter Vernachlässigung von Ortsabhängigkeit





**Temperatur- und Konzentrationsausgleich  
unter Vernachlässigung von Ortsabhängigkeit**  
- thermisch aktivierte und reaktionskinetisch  
determinierte Anwendungen in der  
Werkstofftechnik -

*Wolfhart Müller*



---

# Impressum

## **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2017

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2017

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2017

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-9552-9

eISBN 978-3-7369-8552-0



---

# INHALT



---

## Inhalt

Einleitung.....	7
Teil A: Grundlagen .....	15
1 Temperaturmodell .....	15
1.1 Thermisch dünnwandiges Modell .....	16
1.2 Randbedingungen .....	19
1.3 Näherungsdifferentialgleichung.....	20
1.4 Analytische Lösungen .....	23
1.4.1 Konvektive Wärmeübertragung.....	23
1.4.2 Wärmeübertragung durch Wärmestrahlung.....	28
1.4.3 Wärmeübertragung durch Konvektion und Wärmestrahlung	31
1.4.3.1 Geschlossene Lösungsgleichung.....	31
1.4.3.2 Lösungsverfahren für iterative Berechnung .....	35
1.4.4 Temperatur- oder zeitabhängige Einflussgrößen.....	39
2 Diffusionsmodell und Reaktionskinetik.....	40
2.1 Diffusionstechnisch dünnwandiges Modell.....	41
2.2 Reaktionskinetische Vergleichbarkeit .....	44
2.3 Rekristallisation und Kornwachstum.....	45
2.4 Reaktionskinetische Modellierung von Werkstoffeigenschaften.	46
2.5 Zeit-Temperatur-Unität.....	49



---

Teil B: Thermisch aktivierte und reaktionskinetisch determinierte Anwendungen .....	53
3 Wärmetechnisch-reaktionskinetische Modellierung zum Schweißen ....	53
3.1 Phasenumwandlung und Wärmetönung .....	55
3.2 Modellgleichungen .....	56
3.3 Reaktionskinetische Auswertung .....	60
4 Wärmetechnisch-reaktionskinetische Modellierung bei Oxidationsprozessen .....	66
5 Reaktionskinetische Beschreibung mechanischer Werkstoffeigenschaften in Abhängigkeit von der Glühbehandlung .....	70
6 Beispiel zur Erwärmung in einem Luftumwälzofen unter Berücksichtigung von Konvektion und Wärmestrahlung .....	77
7 Physikalische Stoffwerte abhängig von der Umwandlungskinetik .....	82
8 Sinterkinetik.....	85
9 Zur bedingten Austauschbarkeit von Temperatur und Zeit .....	90
10 Diffusion zwischen zwei sich in Kontakt befindlichen Körpern .....	97
11 Diffusion von Oberflächenschichten .....	103
12 Lokale Wärmebehandlung - Presshärten .....	114
13 Elektrisches Durchlauf-Widerstandsglühen – Ziehglühen .....	118
14 Eigenschaftsoptimierung von niedriglegierten Kupferlegierungen....	128
15 Innenhochdruckumformen von Kupfer und Simulation der thermisch aktivierten Entfestigung .....	131
Resümee .....	134
Quellen .....	136
Anhang .....	139

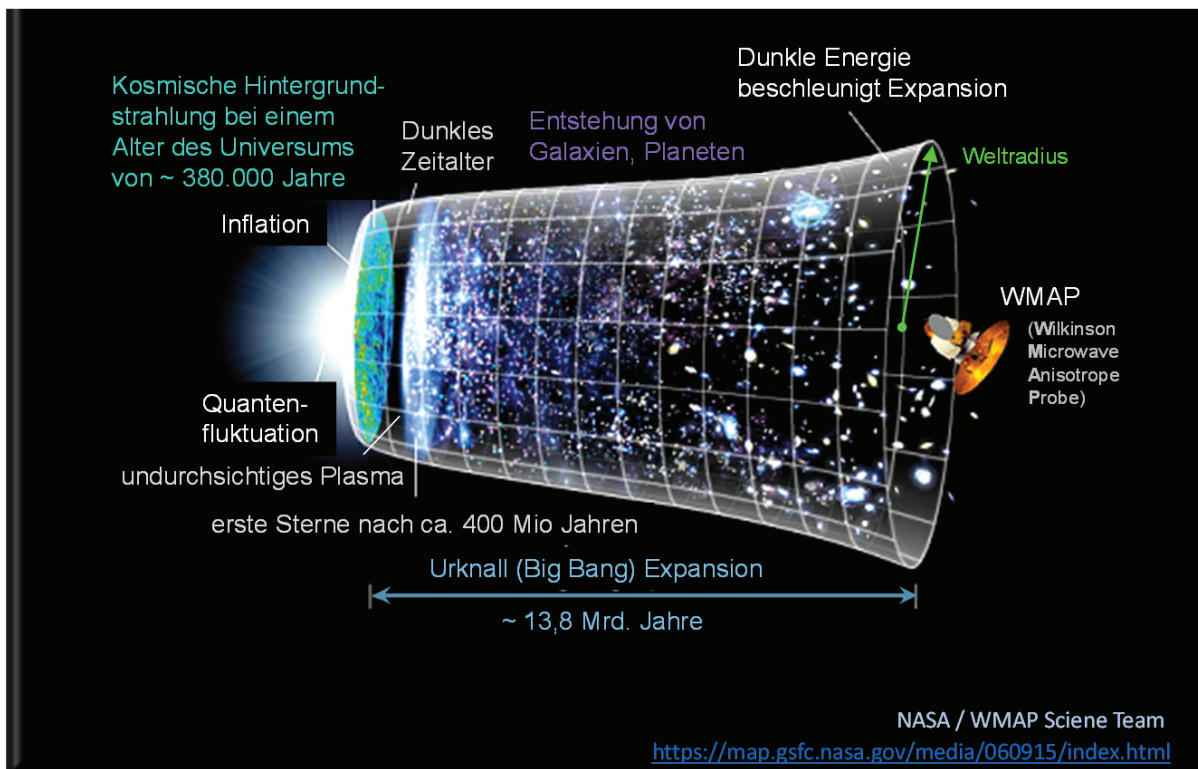




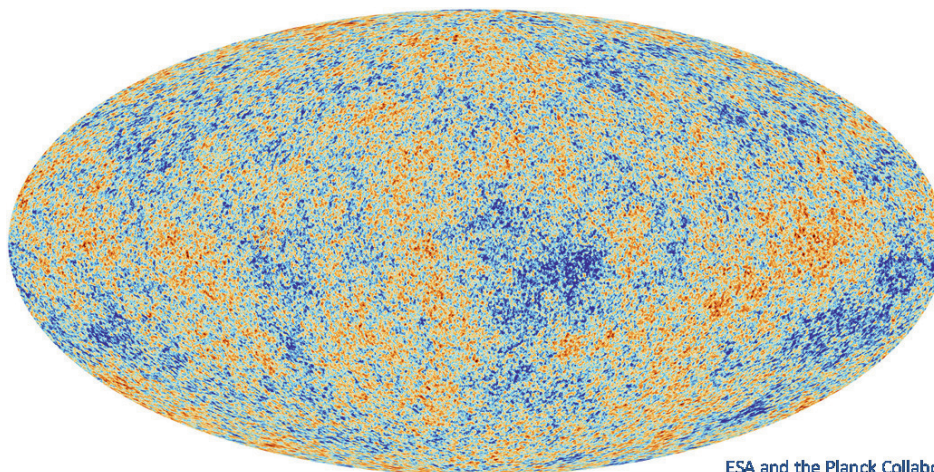
*Ein später Dank sei meinen beiden Mathematik- und Physiklehrern der EOS Kreuzschule Dresden (heute Kreuzgymnasium) posthum ausgedrückt. Die Herren Dr. Alfred Hilbert und Siegfried Reichelt haben es bemerkenswert gut verstanden, für beide Wissenschaften nachhaltig Interesse zu wecken.*

## 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.

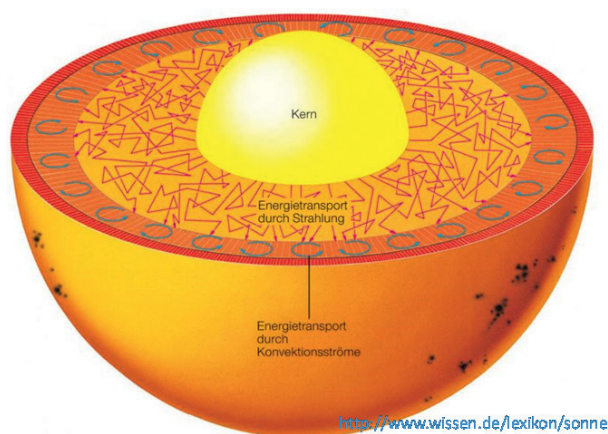


ESA and the Planck Collaboration

[http://www.esa.int/Our\\_Activities/Space\\_Science/Highlights/Planck\\_s\\_Universe](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  $\mu\text{K}$ -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>

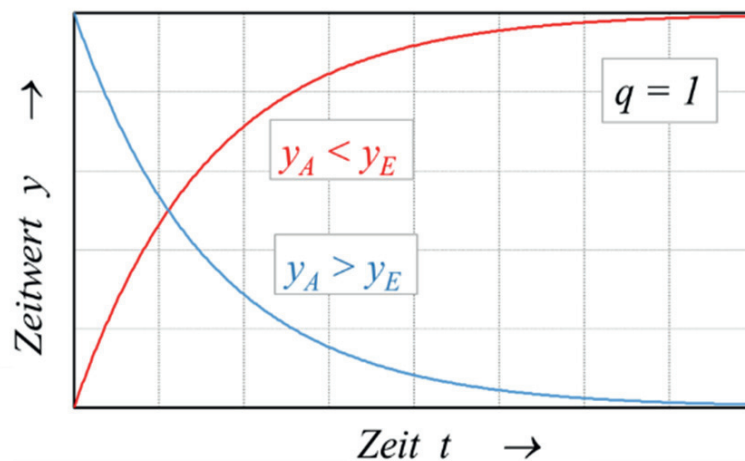
von Wasserstoff zu Helium im Sonneninneren entstehenden Photonen benötigen infolge von Streuprozessen an der Sternmaterie bis zur Sonnenoberfläche Zeiten in der Größenordnung von zehn- bis hunderttausend Jahren oder länger, während sie dann im Vakuum die Entfernung zur Erde in gerade einmal acht Minuten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



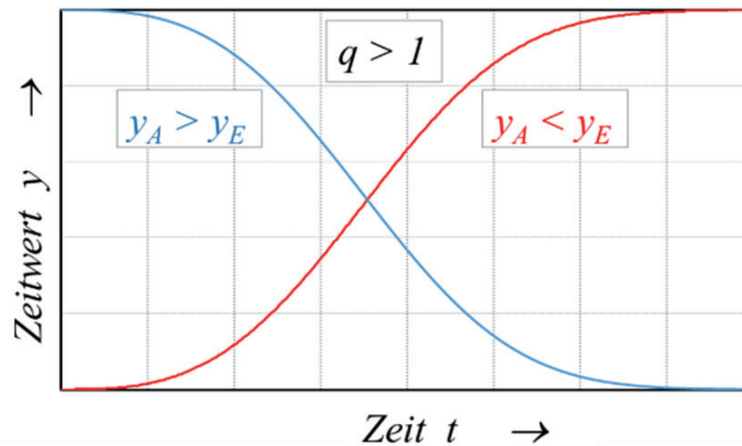
z.B. im Rahmen der rationalen Thermodynamik Bemühungen gegeben, diesen Widerspruch aufzulösen, wobei gezeigt wurde, dass zur Beschreibung von Wärmeleit- und Diffusionsphänomenen genaunommen Differentialgleichungen von hyperbolischem Typ oder Integrodifferentialgleichungen herangezogen werden müssten. 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 unumgänglich 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.

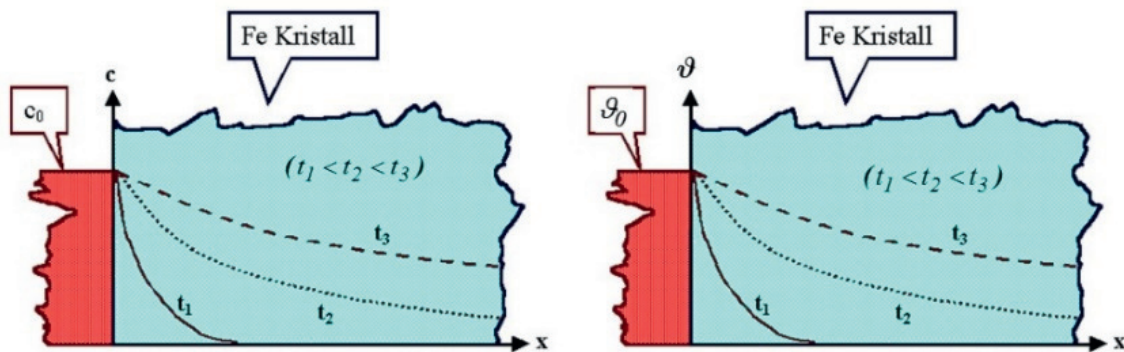
Im Teil B werden Anwendungen aus beiden Bereichen – Wärmeübertragung sowie Diffusion bzw. Reaktionskinetik – und deren Kombination anhand verschiedener Beispiele betrachtet. Dabei wird sich zeigen, welche vielfältigen und vergleichsweise einfachen sowie eleganten Möglichkeiten der Modellbildung sich 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.



Überleitung zu Teil A: Grundlagen

Wärme- und Stoffübertragung folgen weitgehend denselben Gesetzen

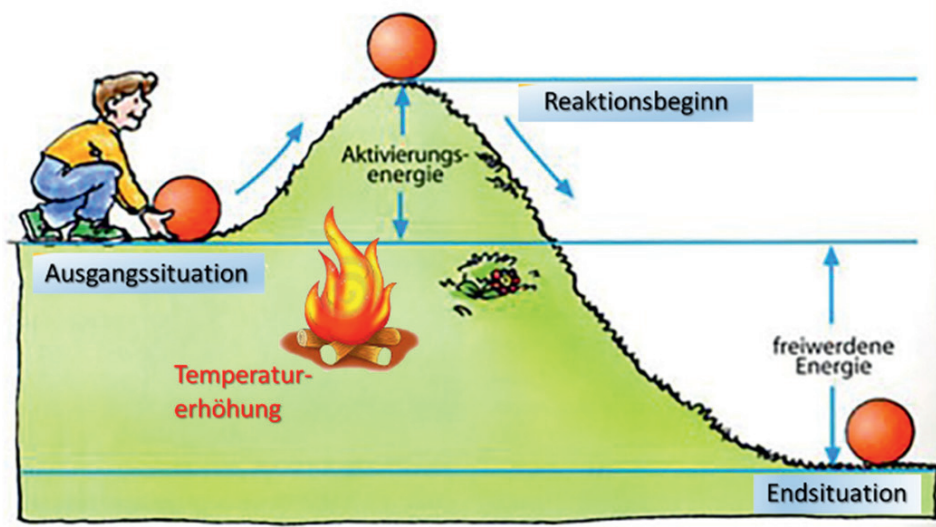
Analogie Konzentrationsausgleich  $\Leftrightarrow$  Temperatursausgleich



$$c(t,x) = c_0 \cdot \left( 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) \right)$$

$$\vartheta(t,x) = \vartheta_0 \cdot \left( 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{a \cdot t}} \right) \right)$$

Die Reaktionskinetik besitzt einen engen Bezug zur Diffusion

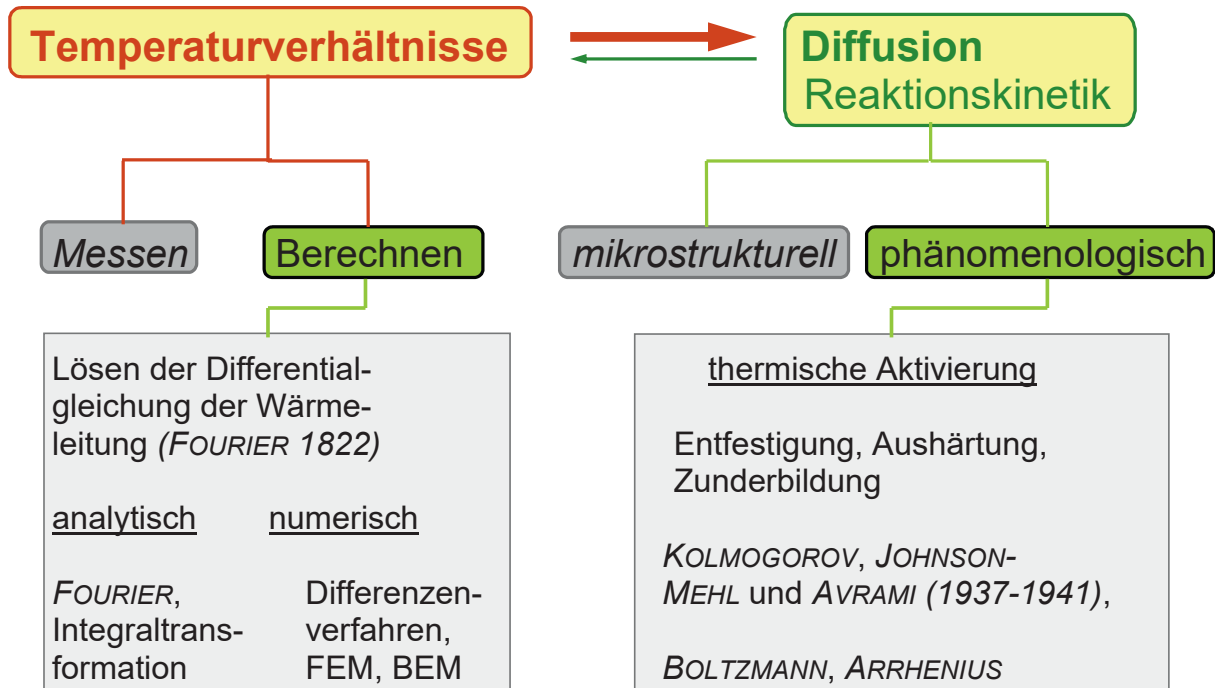






## Thermisch aktivierte Werkstoffreaktionen

Rekristallisation, Kornwachstum, Ausscheidungsbildung, Phasenumwandlung, Oxidschichtwachstum



In den folgenden Kapiteln werden allgemeine Grundlagen sowohl zur Berechnung der thermischen Verhältnisse (Kapitel 1) als auch deren Kombination mit der reaktionskinetischen Modellierung (Kapitel 2) gebracht. Eine Auswahl von Beispielen belegt in den darauffolgenden Kapiteln des Teils B die vielfältigen Möglichkeiten der Anwendung.