

MATHEMATISCHES MODELL FÜR
TRANSPORTVORGÄNGE IN
METALLURGISCHEN PROZESSEN

DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES
DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN

VORGELEGT VON

DIPL.-MATH. DIANA ROHRBERG
AUS HALBERSTADT

GENEHMIGT VON DER
FAKULTÄT FÜR NATUR- UND MATERIALWISSENSCHAFTEN
DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT CLAUSTHAL

TAG DER MÜNDLICHEN PRÜFUNG

8. MÄRZ 2013

Vorsitzender der Promotionskommission
Prof. Dr.-Ing. Babette Tonn

Hauptberichterstatter
Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Spitzer
Berichterstatter
Prof. Dr. rer. nat. Michael H. Breitner

Danksagung

Diese Arbeit entstand in der Arbeitsgruppe metallurgische Prozesstechnik am Institut für Metallurgie der Technischen Universität Clausthal. Allen meinen Kollegen und Mitarbeitern des Instituts für Metallurgie möchte ich ein herzliches Dankeschön für die gute Zusammenarbeit aussprechen.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Spitzer für die Betreuung dieser Arbeit, für die vielen wertvollen Diskussionen und für die großzügig gewährte wissenschaftliche Bewegungsfreiheit.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Michael H. Breitner von der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferates und die immer hilfsbereite Unterstützung schon während meines Studiums.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Günther Borchardt sowie Herrn Dr. rer. nat. Lars Dörrer möchte ich herzlich für die überaus nette Unterstützung bei der Bearbeitung dieser Arbeit danken. Auch Herrn Prof. Dr. rer. nat. Lutz Angermann danke ich für die freundliche und geduldige Beantwortung meiner Fragen.

Meinem Mann Matthias, meinen Söhnen Lennart, Paul und Jonathan danke ich für die Liebe und Geduld, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Ich danke weiterhin meiner Familie, insbesondere meinen Schwiegereltern und meiner Großmutter, die immer hinter mir standen und halfen, wo sie nur konnten.

Auch hatte ich das Glück, sehr viele, sehr besondere und liebe Menschen kennen zu lernen. Manche haben mich fachlich unterstützt, andere waren eine moralische Stütze oder beides. Bei allen möchte ich mich herzlich bedanken und widme diese Arbeit denen, die mir ein Stück ihres Herzens geschenkt haben und die ein Stück meines Herzens in ihrem aufbewahren.

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurde ein mathematisches Modell zur Modellierung metallurgischer Prozesse entwickelt. Dieses wurde an zwei verschiedenen Anwendungen getestet. Zunächst als Modell für die Herstellung hochmanganhaltiger Stähle dann als Modell für die Diffusion im ternären System Fe-Al-Cr. Ein Hauptaugenmerk im ersten Anwendungsfall war es, die thermodynamischen Daten der relevanten Metall-Schlacke- beziehungsweise Metall-Gas-Systeme hauptsächlich aus Datenbanksystemen, wie ThermoCalc[®] zu bestimmen, um dann aus diesen Daten Aufschluss über die Gestaltung möglicher Prozessrouten zu erhalten. Da die Verwendung solcher kommerzieller Systeme sehr hohe Rechenzeiten bewirkt, wurde ein Taylorreihenansatz für die benötigten thermodynamischen Daten implementiert, der es ermöglichte, die benötigte Rechenzeit bei gleichbleibend guten Ergebnissen zu verkürzen. Es wurden drei unterschiedliche Prozessabläufe simuliert. Dabei wurde untersucht, inwieweit sich unterschiedliche Zugabezeiten und -raten auf die gewünschte Metallzusammensetzung auswirken. Wird nun der Transport auch in den Modellteilräumen berücksichtigt, führt dies auf ein erweitertes Modell, das für die Untersuchung der Diffusion im Dreistoffsystem Fe-Al-Cr genutzt wurde. Bisher lagen jedoch nur vereinzelte Informationen zur Thermodynamik und zur Diffusion in diesem System vor. Das entwickelte Modell wurde an einem konkreten Beispiel getestet. Dabei stellte sich heraus, dass die Diffusion durch das Element mit der größten Volumenänderung dominiert wird. Um die aus dem Modell gewonnene Erkenntnis zu überprüfen, wurden Untersuchungen ohne Konvektion und Stefanströme durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Ergebnisse des vereinfachten Modells E mit denen des ursprünglichen Modells übereinstimmten. Somit lässt sich mit dem entwickelten Modell E auch hier der Rechenaufwand deutlich verringern. Aus diesem Grund wurde für die Auswertung experimenteller Versuchsdaten mittels inverser Modellierung dieses Modell verwendet. Die hierbei ermittelten Ergebnisse waren überraschend, da für Eisen, Aluminium und Chrom ungefähr gleich große Diffusionskoeffizienten berechnet wurden. Erwartet worden war, dass der Diffusionskoeffizient von Aluminium um circa eine Zehnerpotenz höher liegt. Bislang waren die Diffusionskoeffizienten (Mobilitäten) als Freiheitsgrade für die inverse Optimierung verwendet worden. Mit den vorliegenden Ergebnissen sollte diese Vorgehensweise überdacht werden.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	ix
Abkürzungsverzeichnis	xii
1 Einleitung	1
2 Modell für metallurgische Prozesse	3
2.1 Allgemeine Beschreibung des Prozessmodells	3
2.1.1 Bilanzgleichungen der Phasen	5
2.1.2 Beschreibung der Grenzfläche	8
2.1.3 Anfangsbedingungen	10
2.2 Thermodynamische Daten	12
2.2.1 Materialmodelle	13
2.2.1.1 Gas	13
2.2.1.2 Metall	13
2.2.1.3 Schlacke	14
2.2.2 Reduzierung der Anzahl der Komponenten	14
2.2.3 Verwendung thermodynamischer Datenbanken:	
ThermoCalc [®]	15
2.2.3.1 Vergleich von Literaturdaten mit den Modelldaten	16
2.2.3.2 Taylorreihenansatzes für die Gibbs Energie	27
2.3 Metallurgische Prozesse	31
3 Diffusion in ternären Eisen-Aluminium-Chrom Legierungen	37
3.1 Grundlagen des Modells	38
3.1.1 Anfangsbedingungen	40
3.1.2 Randbedingungen	41

3.2	Numerisches Lösungsverfahren	44
3.2.1	Druckkorrektur	44
3.2.2	Diskretisierung des Gesetzes von Fick und der Geschwindigkeitsgleichung	44
3.2.3	Berechnung der Grenzflächengeschwindigkeit	46
3.2.4	Berechnung der Gitteranpassung	47
3.3	Anwendungsbeispiele	49
3.3.1	Vollständiges Modell	49
3.3.1.1	Anfangsbedingungen	49
3.3.1.2	Materialdaten	49
3.3.1.3	Ergebnisse der Beispielrechnung	51
3.3.2	Vereinfachtes Modell A	54
3.3.3	Vereinfachtes Modell B	57
3.3.4	Vereinfachtes Modell C	60
3.3.5	Vereinfachtes Modell D	63
3.3.6	Vereinfachtes Modell E	66
3.3.7	Modellvergleich	67
3.4	Inverse Modellierung: Analyse experimenteller Interdiffusionsprofile	70
3.4.1	Methodik der Auswertung ternärer Diffusionsprofile	70
3.4.2	Optimierungsalgorithmus	71
3.4.3	Test des Optimierungsalgorithmus	72
3.4.4	Analyse der Messdaten mittels inverser Modellierung	75
4	Zusammenfassung und Ausblick	79
A	Verwendete Verfahren zum Lösen der Gleichungssysteme	82
A.1	Numerischer Lösungsalgorithmus auf Basis eines Newton Verfahrens	82
A.1.1	Statische und dynamische Relaxation	84
A.1.2	<i>Update</i> -Funktion zur Optimierung	85
A.2	Gradientenverfahren	85
B	Finite Volumen Methode	87
B.1	Anwendungsgebiete	87
B.2	Grundidee	88
B.3	Unterscheidungskriterien	90
B.4	Vor- und Nachteile	91

B.5	Beschreibung des Verfahrens	92
B.5.1	Gebietszerlegung	92
B.5.1.1	Voronoi-Zerlegung	92
B.5.1.2	Delaunay-Zerlegung	93
B.5.2	Diskretisierung	95
B.5.3	Lösen des Gleichungssystems	95
C	Finite Differenzenverfahren	96
C.1	Eigenschaften der Differenzenverfahren	97
C.1.1	Konsistenz	97
C.1.2	Konvergenz	98
C.1.3	Stabilität	98
C.2	Explizites Verfahren	99
C.3	Implizites Verfahren	100
D	Algorithmus zum Korrigieren des Gleichungssystems im Falle linear abhängiger Gleichungen	101
E	Flussdiagramm für das Simulationsprogramm zum Modell für metallurgische Prozesse	104
F	Flussdiagramm für das Simulationsprogramm zur Diffusion in ternären Eisen-Aluminium-Chrom Legierungen	107
	Literaturverzeichnis	110
	Abbildungsverzeichnis	116
	Tabellenverzeichnis	119

Abkürzungsverzeichnis

Betrachtete Größen zum Modell für metallurgische Prozesse

E_i	Komponenten, $i = 1, n_E$
A_r	Konstituenten der Metallphase, $r = 1, n_A$
B_k	Konstituenten der Schlackenphase, $k = 1, n_B$
C_l	Konstituenten der Gasphase, $l = 1, n_C$
c_j^I	Konzentration des j -ten Konstituenten der Phase I in $\text{mol}_{I_j}/\text{m}^3$
$c_j^{I,J}$	Gleichgewichtskonzentration des j -ten Konstituenten der Phase I an der Grenze zur Phase J in $\text{mol}_{I_j}/\text{m}^3$
G_j^I	partielle Gibbs Energie des j -ten Konstituenten der Phase I in $\text{J}/\text{mol}_{I_j}$
\bar{G}_i^I	partielle Gibbs Energie der i -ten Komponente der Phase I in $\text{J}/\text{mol}_{I_i}$
$G_j^{I,J}$	partielle Gibbs Energie des j -ten Konstituenten der Phase I an der Grenze zur Phase J in $\text{J}/\text{mol}_{I_j}$
$\bar{G}_i^{I,J}$	partielle Gibbs Energie der i -ten Komponente auf der Grenze zwischen den Phasen I und J in $\text{J}/\text{mol}_{I_i}$
ΔG_m	freie Mischungsenthalpie in kJ/mol
H_j^I	partielle Enthalpie des j -ten Konstituenten der Phase I in $\text{J}/\text{mol}_{I_j}$
$H_j^{I,J}$	partielle Enthalpie des j -ten Konstituenten der Phase I an der Grenze zur Phase J in $\text{J}/\text{mol}_{I_j}$
H^I	integrale Enthalpie der Phase I in J/mol

$\dot{Q}^{I,J}$	Wärme flußdichte der Phase I an der Grenze zur Phase J in $\text{J}/\text{m}^2\text{s}$
\dot{Q}_{ext}^I	Wärme, die von außen zur Phase I pro Zeiteinheit zugeführt (positiv) beziehungsweise aus der Phase I pro Zeit entnommen (negativ) wird in $\text{J}/\text{m}^2\text{s}$
x_j^I	Molenbruch des j -ten Konstituenten der Phase I
\bar{x}_i^I	Molenbruch der i -ten Komponente der Phase I
W^I	Volumen der Phase I in m^3
V^I	Molvolumen der Phase I in m^3/mol
$V^{I,J}$	Molvolumen der Phase I an der Grenze zur Phase J in m^3/mol
$B^{I,J}$	Grenzfläche zwischen den Phasen I und J in m^2
$F_j^{I,J}$	Stromdichte des j -ten Konstituenten der Phase I an der Grenze zur Phase J in $\text{mol}_{I_j}/\text{m}^2\text{s}$
$N_j^{I,J}$	diffusive Stromdichte des j -ten Konstituenten der Phase I in Richtung der Grenze (I, J) in $\text{mol}_{I_j}/\text{m}^2\text{s}$
$\tilde{N}_j^{I,J}$	diffusive Stromdichte des j -ten Konstituenten der Phase I in Richtung der Grenze (I, J) im Referenzzustand in $\text{mol}_{I_j}/\text{m}^2\text{s}$
$v^{I,J}$	Geschwindigkeit des Massenschwerpunktes der Phase I in Richtung der Grenze zur Phase J in m/s
$v_b^{I,J}$	Geschwindigkeit der Grenzfläche zwischen den Phasen I und J in m/s
S_j^I	Volumenquelle des j -ten Konstituenten der Phase I in $\text{mol}_{I_j}/\text{m}^3\text{s}$
$s_{i,j}^I$	Stöchiometriefaktor, für die an den Reaktionen beteiligten Konstituenten j und i
$\dot{n}_{j,in}^I$	Stoffmenge des j -ten Konstituenten der Phase I , welche dem System pro Zeit zugeführt wird in mol_{I_j}
$\dot{n}_{j,out}^I$	Stoffmenge des j -ten Konstituenten der Phase I , welche dem System pro Zeit entnommen wird in mol_{I_j}
T^I	Temperatur der Phase I in K
$T^{I,J}$	$= T^{J,I}$ Temperatur an der Phasengrenze I, J in K
M_{I_j}	Molmasse des j -ten Konstituenten der Phase I in $\text{kg}_{I_j}/\text{mol}_{I_j}$

Abkürzungsverzeichnis

L	Redlich-Kister Koeffizient in J/mol
P	Druck des Systems in N/m ²
n	Stoffmenge in mol
R	allgemeine Gaskonstante $R = 8,314472$ J/mol K

Betrachtete Größen für die Diffusion in ternären Eisen-Aluminium-Chrom Legierungen

$A_i, i = 1, \dots, n$	n Konstituenten
$E_j, j = 1, \dots, m$	m Komponenten
c_i	Konzentration des i -ten Konstituenten in mol_i/m^3
c_i^D	Konzentration des i -ten Konstituenten auf der linken ($D = I$) beziehungsweise rechten ($D = II$) Seite der Grenze in mol_i/m^3
\bar{N}_i^D	Stromdichte des i -ten Konstituenten auf der linken ($D = I$) beziehungsweise rechten ($D = II$) Seite der Grenze relativ zum baryzentrischen System in $\text{mol}_i/\text{m}^2\text{s}$
\tilde{N}_i^D	Stromdichte des i -ten Konstituenten relativ zum Kristallgitter in $\text{mol}_i/\text{m}^2\text{s}$
$N_{i,st}$	Stefanstrom des i -ten Konstituenten in $\text{mol}_i/\text{m}^2\text{s}$
$N_{i,st}^D$	Stefanstrom des i -ten Konstituenten auf der linken ($D = I$) beziehungsweise rechten ($D = II$) Seite der Grenze in $\text{mol}_i/\text{m}^2\text{s}$
$m_{i,j}$	Mobilität des i -ten Konstituenten entsprechend dem gewählten Referenzsystem in $s \text{ mol}_i/\text{kg}$ $m_{i,j} = m_i$ für $i = j$
D_i	Tracerdiffusionskoeffizient des i -ten Konstituenten in m^2/s
\bar{D}_i	angenommener Tracerdiffusionskoeffizient des i -ten Konstituenten in m^2/s
S_i	Volumenquelle des i -ten Konstituenten in $\text{mol}_i/\text{m}^3\text{s}$
G	integrale Gibbs Energie des Systems in J/mol
G_i	partielle Gibbs Energie des i -ten Konstituenten in J/mol_i
G_i^D	partielle Gibbs Energie des i -ten Konstituenten auf der linken ($D = I$) beziehungsweise rechten ($D = II$) Seite der Grenze in J/mol_i
\bar{G}_j	partielle Gibbs Energie der j -ten Komponente in J/mol_j
$s_{i,j}$	Stöchiometriefaktor, für die an den Reaktionen beteiligten Konstituenten A_i und Komponenten E_j
$s_{i,j}^D$	Stöchiometriefaktor auf der linken ($D = I$)

	beziehungsweise rechten ($D = II$) Seite der Grenze der an den Reaktionen beteiligten Konstituenten A_i und Komponenten E_j
μ	Kriechverhalten des Material beschreibende Proportionalitätskonstante in $\text{m}^4/\text{N s}$
n_i	Stoffmenge des i -ten Konstituenten in mol_i
v	Konvektionsgeschwindigkeit im Laborsystem in m/s
v^D	Konvektionsgeschwindigkeit auf der linken ($D = I$) beziehungsweise rechten ($D = II$) Seite der Grenze im Laborsystem in m/s
v_G	Gittergeschwindigkeit in m/s
\bar{v}	Geschwindigkeit des baryzentrischen System relativ zum Gitter in m/s
v_b	Diffusionsgeschwindigkeit an der Grenze in m/s
x_i	Molenbruch des i -ten Konstituenten
\bar{x}_j	Molenbruch der j -ten Komponente
w_i	Gewichtsanteil des i -ten Konstituenten
M_i	Molmasse des i -ten Konstituenten in kg_i/mol_i
ρ	Dichte des Systems in kg/m^3
ρ_i	Dichte des i -ten Konstituenten in kg_i/m^3
V	Molvolumen des Systems in m^3/mol
V^D	Molvolumen auf der linken ($D = I$) beziehungsweise rechten ($D = II$) Seite der Grenze in m^3/mol
T	Temperatur des Systems in K
P	Druck des Systems in N/m^2
t	Zeit in s
R	allgemeine Gaskonstante $R = 8,314472 \text{ J}/\text{mol K}$
n^D	äußerer Normalenvektor auf der linken ($D = I$) beziehungsweise rechten ($D = II$) Seite der Grenze
z_b	Probenmittenlage in m
\bar{z}_b	angenommene Probenmittenlage in m
Δz_b	Verschiebung der Grenzfläche in m
f_i	Freiheitsgradfaktor der Komponenten
f_{z_b}	Freiheitsgradfaktor für die räumliche Lage

Kapitel 1

Einleitung

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines Tools zur universellen Modellierung von metallurgischen Prozessen.

Hierbei war es von besonderem Interesse, ein Modellkonzept mit einer hohen Allgemeingültigkeit, modularem Aufbau und Skalierbarkeit zu entwickeln. Dabei sollte der Programmaufbau beziehungsweise das numerische Konzept ein hohes Maß an Modularität aufweisen und einfach zu erweitern sein.

Das entwickelte Programm wurde dann an zwei unterschiedlichen Anwendungsbeispielen getestet. Ein Schwerpunkt bestand in der mathematischen Beschreibung von mehrkomponentigem Transport in metallurgischen Prozessen, z. B. in Metall-Schlacke-Gas-Systemen für hochlegierte Stähle.

Wie von Redeker et al. [29] beschrieben, zeigt eine Gruppe von FeMnAlSi-Legierungen außergewöhnliche mechanische Eigenschaften. Diese Legierungen kombinieren eine sehr hohe Festigkeit bei guter Formbarkeit. Das heißt die Materialeigenschaften können bei diesen Legierungen in Richtung höherer Festigkeit und größerer Dehnbarkeit verschoben werden. Bei Mangangehalten von zum Beispiel 15 Gew.% ist dieses Phänomen durch den sogenannten TRIP Effekt (*TRansformation Induced Plasticity*) bedingt, das heißt, nach dem Abkühlen des Stahls auf Raumtemperatur ist dieser vornehmlich austenitisch. Allerdings handelt es sich hierbei um keinen stabilen Zustand, denn während der nachfolgenden Umformung wird das Material martensitisch mit extrem hohen Festigkeitswerten. Diese Materialien bieten ein großes Umformpotential, welches sonst nur bei weicheren Stahlsorten gefunden werden kann. Typische Zusammensetzungen dieser TRIP-

und TWIP (*TW*inning *I*nduced *P*lasticity) Stähle sind:

- Mangan 12,0 - 25,0 Gew.%
- Silizium 0,0 - 3,5 Gew.%
- Aluminium 0,0 - 3,5 Gew.%
- Kohlenstoff 0,0 - 1,0 Gew.%

Besonders die hohen Mangangehalte erfordern neue Ansätze für die Produktion von Schmelzen für diese Art von Stählen.

In dieser Arbeit lag das Hauptinteresse darin, die metallurgischen Grundlagen für die Herstellung hochmanganhaltiger Stähle zu untersuchen. Voraussetzung hierfür war, die thermodynamischen Daten der relevanten Metall-Schlacke- beziehungsweise Metall-Gas-Systeme weitgehend aus Datenbanksystemen zu bestimmen. Um aus diesen Daten Aufschluß über die Gestaltung möglicher Prozessrouten zu erhalten, wurden die Daten in das entwickelte Prozessmodell implementiert, welches in Kapitel 2 näher erläutert wird.

Die Methodik der mathematischen Beschreibung derartiger Transportvorgänge ist weitgehend analog zur erweiterten Methodik der Beschreibung der Diffusionvorgänge, wie sie im Kapitel 3 untersucht wurden.

Das ternäre System Fe-Al-Cr bildet ein wichtiges Grundsystem für die Entwicklung von Eisenbasislegierungen für den Langzeiteinsatz unter oxidierenden Bedingungen bei hohen Temperaturen, zum Beispiel zur Verwendung in der Automobilindustrie. Für die meisten Anwendungen ist ein erhöhter Aluminiumgehalt von 5 Gew.% und mehr nötig, um die Ausprägung einer geschlossenen und langzeitstabilen $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ -Oxidschicht zu gewährleisten. Daher ist dieses ternäre System von erheblicher Bedeutung für die Hochtemperaturwerkstofftechnik. Eine geschlossene Beschreibung der Transportvorgänge ist deshalb von großem Interesse, da bisher nur vereinzelte Informationen zur Thermodynamik und zur Diffusion in diesem System vorliegen.

Kapitel 2

Modell für metallurgische Prozesse

In diesem Anwendungsfall geht es um die mathematische Beschreibung von mehrkomponentigem Transport in Metall-Schlacke-Gas-Systemen für zum Beispiel hochlegierte Stähle.

2.1 Allgemeine Beschreibung des Prozessmodells

Die Struktur des Modells ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

Das Ziel dieses Modells ist es, die Konzentrationen c_j^I der Konstituenten A_j^I in verschiedenen Phasen I zu berechnen. Für jede Phase wird hierbei im Inneren eine ideale Vermischung vorausgesetzt, was bedeutet, dass im Inneren einer Phase homogene Bedingungen herrschen. Sowohl im Inneren als auch an der Grenze zwischen benachbarten Phasen laufen Reaktionen zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes ab. Die Konzentrationen an der Grenze zwischen den Phasen I und J in der Phase I sind durch $c_j^{I,J}$ gegeben. Die Systemvariablen ξ^I beziehungsweise $\xi^{I,J}$ in der Phase und an der Grenze repräsentieren die Temperatur T und den Druck P . Die thermodynamischen Zustandsfunktionen in der Phase I und an der Grenze zur Phase J (in I) sind durch Φ^I beziehungsweise $\Phi^{I,J}$ gegeben. Hierbei handelt es sich um die freie Gibbs Enthalpie G , die Enthalpie H , das Molvolumen V und die zugehörigen partiellen Größen G_j , H_j

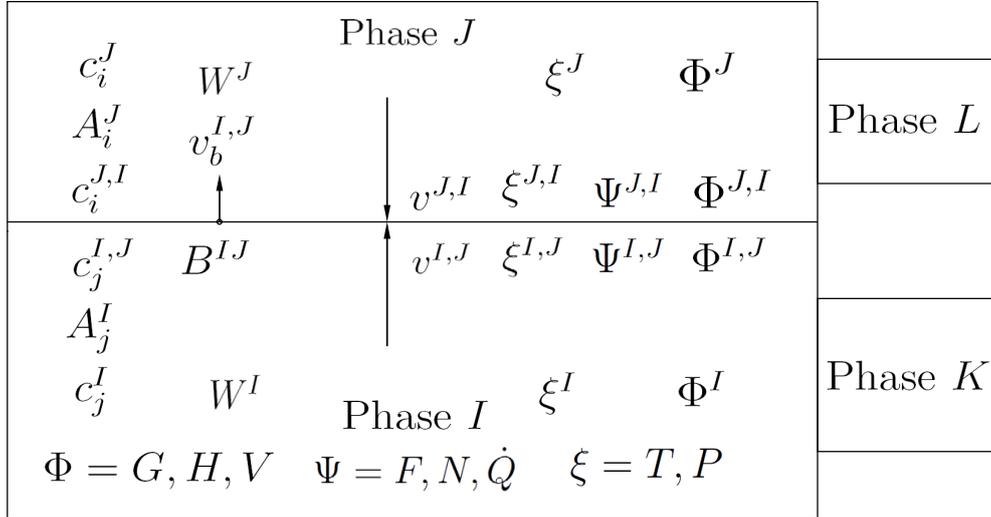


Abbildung 2.1: Struktur des Prozessmodells

beziehungsweise V_j für die jeweiligen Konstituenten j . Alle Zustandsfunktionen sind Funktionen der Form

$$\Phi((x_j)_j, T, P) \quad (2.1)$$

wobei diese nicht zwangsläufig durch einen analytischen Ausdruck beschreibbar sein müssen.

$F_j^{I,J}$ sei die Flußdichte von j in Richtung der Grenze, $N_j^{I,J}$ der zugehörige diffusive Anteil und $v^{I,J}$ die Geschwindigkeit in Richtung der Grenze. Die Geschwindigkeit der Grenze in Richtung der äußeren Normale von I sei $v_b^{I,J}$ (es gilt $v_b^{I,J} = -v_b^{J,I}$). Des Weiteren sei das Volumen der Phase I durch W^I und die Fläche der Grenze zwischen I und J durch B^{IJ} (der obere Index IJ kennzeichnet die Größen der Grenzfläche, im Gegensatz zu I, J was Größen an der Grenze zwischen I und J in I kennzeichnet) gegeben. Die Molenbrüche werden direkt aus den Konzentrationen c_j^I für die Phase I wie folgt berechnet:

$$x_j^I = \frac{c_j^I}{\sum_{i=1, n_I} c_i^I} \quad j = 1, n_I. \quad (2.2)$$

Aus numerischen Gründen ist es sinnvoll, die Zustandsfunktionen H, G, V und ihre partiellen Größen als Funktionen von modifizierten Molenbrüchen \tilde{x}_j^I für die

Phase I auszudrücken. Diese werden wie folgt berechnet:

$$\tilde{x}_j^I = c_j^I \cdot V((x_k)_k, T, P). \quad (2.3)$$

Wegen

$$\sum_{j=1, n_I} c_j^I = 1/V \quad (2.4)$$

sind die Gleichungen (2.2) und (2.3) äquivalent, aber während des iterativen, numerischen Prozesses kann, wenn Gleichung (2.4) noch nicht erfüllt ist, $\sum_{j=1, n_I} \tilde{x}_j^I \neq 1$ erlaubt sein, was zu einem stabileren System von Gleichungen führt. Aus ähnlichen Gründen kann es im Fall reiner Stoffe A ein Vorteil sein, Φ als „partielle“ Größe der Form

$$\Phi = \Phi_A = \tilde{x}_A \cdot \Phi_A^0 \quad (2.5)$$

zu verwenden.

Es sei weiter angenommen, dass die Konstituenten aller Phasen aus den Komponenten E_i gebildet werden

$$A_j^I \Leftrightarrow \sum_{i=1, n_E} s_{j,i}^I E_i, \quad (2.6)$$

wobei n_E sei die Anzahl der Komponenten sei. Beispiele für solche Reaktionen sind beispielsweise $(\text{FeO}) \rightleftharpoons [\text{Fe}] + [\text{O}]$ an der Metall-Schlacke- und $\{\text{CO}\} \rightleftharpoons [\text{C}] + [\text{O}]$ an der Metall-Gas-Grenzfläche. Gewöhnlicherweise sind die E_i die an den Reaktionen (2.6) beteiligten Elemente. Das Benutzen von Elementen an Stelle von Komponenten kann, wie später beschrieben, zu Inkonsistenzen führen, die der numerische Algorithmus aber automatisch beseitigt.

2.1.1 Bilanzgleichungen der Phasen

Die Konzentrationen, die Enthalpie und andere für eine Phase relevante Größen werden durch Bilanzgleichungen berechnet. Obwohl es nur von Bedeutung ist,

dass letztendlich die Zahl der unabhängigen Gleichungen und die der zu berechnenden Variablen gleich sind, ist es nützlich, den Variablen Gleichungen zu zuordnen. Die Gleichungen für die Konzentrationen $(c_j^I)_{j=1, n_I}$ sind die Bilanzgleichungen für die zugehörigen Komponenten

$$\frac{d(c_j^I \cdot W^I)}{dt} = - \sum_{J=1, n_p} B^{IJ} \cdot F_j^{I,J} + S_j^I \cdot W^I + \dot{n}_{j,in}^I - \dot{n}_{out}^I \cdot x_j^I \quad j = 1, n_I, \quad (2.7)$$

wobei n^I die Anzahl der Konstituenten in I und n_p die Anzahl der Phasen im System sei. S_j^I seien die Mole des Konstituenten j , die durch interne chemische Reaktionen pro Volumen und Zeit entstehen, $\dot{n}_{j,in}^I$ hingegen die Stoffmenge des Konstituenten j , die pro Zeit extern zu I hinzugegeben wird und \dot{n}_{out}^I die Stoffmenge der Phase I , welche pro Zeit entnommen wird. Dabei handelt es sich um vorgegebene Prozessparameter. Die Gleichung zur Bestimmung der Stromdichten $F_j^{I,J}$ werden im nächsten Abschnitt beschrieben.

Internes thermodynamisches Gleichgewicht vorausgesetzt, führt zu

$$G_j^I = \sum_{i=1, n_E} s_{j,i}^I \bar{G}_i^I \quad j = 1, n_I, \quad (2.8)$$

was als Gleichung zur Bestimmung der Quellen S_j^I , $j = 1, n^I$ betrachtet werden kann. \bar{G}_i^I seien die partiellen Gibbs Energien der Komponenten in der Phase I . Zur Berechnung der partiellen Gibbs Energien \bar{G}_i^I sind n_E weitere Gleichungen nötig, die aus der Erhaltung der Komponenten E_i resultieren:

$$\sum_{j=1, n_I} s_{j,i}^I S_j^I = 0 \quad i = 1, n_E. \quad (2.9)$$

Die Gleichungen (2.9) bilden ein lineares Gleichungssystem mit nicht unbedingt linear unabhängigen Gleichungen, das heißt, eine oder mehrere Gleichungen können eine Linearkombination der anderen sein.¹

¹Ist zum Beispiel $E_1 = Ca$, $E_2 = Si$, $E_3 = O$ und $A_1^I = CaO$, $A_2^I = SiO_2$, $A_3^I = 2CaO \cdot SiO_2$ können die Gleichungen (2.9) in folgender Form

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 4 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} S_{CaO}^I \\ S_{SiO_2}^I \\ S_{2CaO \cdot SiO_2}^I \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

geschrieben werden. Offensichtlich kann die dritte Gleichung als die erste plus zweimal die zweite geschrieben werden. Dies bedeutet, (2.8) und (2.9) ergeben effektiv nur fünf Gleichungen

Wie später erläutert, kann die Umwandlung in ein linear unabhängiges System durch Entfernen von Gleichungen in (2.9) bei gleichzeitiger Modifizierung der Komponenten und Reduzierung ihrer Anzahl, wie in der Fußnote 1 beschrieben, durch einem Algorithmus automatisiert durchgeführt werden.

Des Weiteren folgt

$$S_j^I = 0 \quad j = 1, n_I, \quad (2.12)$$

wenn die Anzahl der unabhängigen Gleichungen in (2.9) (die Gesamtanzahl beträgt n_E) gleich n^I ist. Dies bedeutet, die Konstituenten werden eindeutig durch die Komponenten abgebildet, beziehungsweise es existieren keine internen Freiheitsgrade. Das System ist per se im Gleichgewicht.

Die Energiebilanz der Phase I kann als Gleichung zur Bestimmung der Temperatur T^I betrachtet werden:

$$\begin{aligned} \frac{d((H^I/V^I) \cdot W^I)}{dt} = & - \sum_{J=1, n_p} B^{IJ} \cdot \dot{Q}^{I,J} + \sum_{j=1, n_I} \dot{n}_{j,in}^I H_{j,in}^I \\ & - \dot{n}_{out}^I H^I + \dot{Q}_{ext}^I, \end{aligned} \quad (2.13)$$

wobei $\dot{Q}^{I,J}$ die Wärmeflußdichte in I in Richtung der Grenze zu J sei. Die Gleichung zur Berechnung der Wärmeflußdichte wird im nächsten Abschnitt erläutert. $H_{j,in}^I$ sei die Enthalpie des von außen zur Phase I zugeführten Konstituenten j . Sie wird durch vorgegebene Prozessparameter festgelegt. \dot{Q}_{ext}^I sei die von außen zur Phase I pro Zeiteinheit zugeführte (positiv) beziehungsweise aus der Phase I pro Zeit entnommene (negativ) Wärme. Es ist ein vorgegebener Prozessparameter. B^{IJ} stellt die Größe der Grenzfläche zwischen den Phasen I und J dar. Ihre Größe wird durch kinetische Einflüsse beeinflusst. So führen Emulgiervorgänge

für die sechs Unbekannten $\bar{G}_{Ca}^I, \bar{G}_{Si}^I, \bar{G}_O^I$ and $S_{CaO}^I, S_{SiO_2}^I, S_{2CaO.SiO_2}^I$. Aber die Gleichungen (2.8) können wie folgt umgeschrieben werden:

$$\begin{aligned} G_{CaO}^I &= (\bar{G}_{Ca}^I + \bar{G}_O^I) = \bar{G}_{CaO}^I \\ G_{SiO_2}^I &= (\bar{G}_{Si}^I + 2 \cdot \bar{G}_O^I) = \bar{G}_{SiO_2}^I \\ G_{2CaO.SiO_2}^I &= 2 \cdot (\bar{G}_{Ca}^I + \bar{G}_O^I) + (\bar{G}_{Si}^I + 2 \cdot \bar{G}_O^I) = 2 \cdot \bar{G}_{CaO}^I + \bar{G}_{SiO_2}^I \end{aligned} \quad (2.11)$$

Analog zur Reduktion der Zahl der Gleichungen in (2.8) oder (2.11) kann also die Anzahl der Variablen in (2.8) von drei auf zwei ($\bar{G}_{CaO}^I, \bar{G}_{SiO_2}^I$) reduziert werden. Das von den Gleichungen (2.8) und (2.9) abgeleitete System kann nun benutzt werden, um $S_{CaO}^I, S_{SiO_2}^I, S_{2CaO.SiO_2}^I$ zusammen mit \bar{G}_{CaO}^I und $\bar{G}_{SiO_2}^I$ zu berechnen.

und Grenzflächenwellen zu effektiv vergrößerten Oberflächen. Die Berücksichtigung derartiger kinetischer Effekte stellt ein eigenständiges Feld für im Grundsatz hydrodynamische Modellierungen dar.

Des Weiteren wird eine Gleichung zur Bestimmung des Druckes P^I der Phase I benötigt:

$$\sum_{j=1, n_I} c_j^I = \frac{1}{V^I} \quad (2.14)$$

Das Volumen der Phase I kann durch

$$\frac{dW^I}{dt} = \sum_{J=1, n_p} B^{IJ} \cdot v_b^{I,J} \quad (2.15)$$

berechnet werden.

2.1.2 Beschreibung der Grenzfläche

In diesem Abschnitt werden die Zustände an den Phasengrenzen erläutert und die Gleichungen der Stromdichten in Richtung der Grenze und die benötigten Daten auf und an der Grenzfläche angegeben.

Die Stromdichte von A_j^I in Richtung der Grenze I, J setzt sich aus einem diffusiven $N_j^{I,J}$ und einem konvektiven Teil zusammen:

$$F_j^{I,J} = \left(N_j^{I,J} + \left(v^{I,J} - v_b^{I,J} \right) \cdot c_j^{I,J} \right) \quad j = 1, n_I. \quad (2.16)$$

Die Diffusionsstromdichte des Konstituenten j für einen gewählten Übergangskoeffizienten $\alpha_j^{I,J}$ kann wie folgt bestimmt werden:

$$\tilde{N}_j^{I,J} = \alpha_j^{I,J} \left(c_j^{I,J} - c_j^I \right) \quad j = 1, n_I. \quad (2.17)$$

Im Rahmen der klassischen Grenzschichttheorie ist der Übergangskoeffizienten $\alpha_j^{I,J}$ eine Funktion der mit charakteristischen Geschwindigkeiten gebildeten Reynoldszahl sowie der stoffspezifischen Schmidtzahl. Darüberhinaus kann das Rühren der Grenzfläche durch Gasblasen mit Ansätzen der Penetrationstheorie berücksichtigt werden. Wie auch für die erwähnte effektive Grenzflächenvergrößerung,

beruht die Beschreibung des Übergangskoeffizienten auf hydrodynamischen Modellen, die ein eigenständiges weites Feld darstellen, worauf im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen wird.

Aus Gründen der Kompatibilität mit der Kontinuitätsgleichung ist es nötig, dass

$$\sum_{j=1, n_I} M_j N_j^{I,J} = 0, \quad (2.18)$$

wobei M_j die Molmasse des Konstituenten j sei. Hierfür muss die Stromdichte $\tilde{N}_j^{I,J}$ in das baryzentrisches Koordinatensystem überführt werden:

$$N_j^{I,J} = \tilde{N}_j^{I,J} - c_j^{I,J} \frac{\sum_{l=1, n_I} M_{A_l} \tilde{N}_l^{I,J}}{\sum_{l=1, n_I} M_{A_l} c_l^{I,J}} \quad j = 1, n_I. \quad (2.19)$$

Es ist offensichtlich, dass die so berechnete Stromdichte $N_j^{I,J}$ Gleichung (2.18) erfüllt.

Auf gleiche Weise kann auch die Energieflussdichte

$$\dot{Q}^{I,J} = q^{I,J} + \sum_{j=1, n_I} \left(F_j^{I,J} H_j^{I,J} \right) \quad (2.20)$$

bestimmt werden.

Der konduktive Anteil, welcher durch einen Wärmeübergangskoeffizienten $\beta^{I,J}$ ausgedrückt wird, sei

$$q^{I,J} = \beta^{I,J} (T^{I,J} - T^I). \quad (2.21)$$

Des Weiteren müssen die Konzentrationen $c_j^{I,J}$ an der Grenzfläche bestimmt werden. Die zugehörigen Gleichungen seien

$$G_j^{I,J} = \sum_{i=1, n_E} s_{j,i}^I \bar{G}_i^{IJ} \quad j = 1, n_I, \quad (2.22)$$

mit den partiellen Gibbs Energien der Komponenten \bar{G}_i^{IJ} an der Grenze ($\bar{G}_i^{IJ} = \bar{G}_i^{JI}$) welche aus der Gleichung

$$\sum_{j=1, n_I} s_{j,i}^I F_j^{I,J} + \sum_{j=1, n_J} s_{j,i}^J F_j^{J,I} = 0 \quad i = 1, n_E \quad (2.23)$$

resultieren.

Sollten in (2.23) linear abhängige Gleichungen auftreten, so muss das aus (2.22) für (I, J) und (J, I) (zusammen $n_I + n_J$ Gleichungen) und (2.23) bestehende System reduziert werden. Diese Vorgehensweise wird im Anhang D erläutert.

Der Druck $P^{I,J}$ an der Grenzfläche resultiert aus folgender Gleichung:

$$\sum_{j=1, n_I} c_j^{I,J} = \frac{1}{V^{I,J}} \quad (2.24)$$

Die in vereinfachter Form dargestellte Kraftbilanz an der Grenze

$$P^{I,J} = P^{J,I} \quad (2.25)$$

gewährleistet $v_b^{I,J} = -v_b^{J,I}$.

In einer Flüssigkeit wird der Druckunterschied $(P^{I,J} - P^I)$ zwischen dem Druck im Inneren der Gebiete und an der Grenze durch einen Fluss zwischen ihnen fast vollständig beseitigt. Dies wird erzielt, in dem die Geschwindigkeit $v_b^{I,J}$ in Richtung der Grenze wie folgt

$$v_b^{I,J} = \gamma^I (P^{I,J} - P^I), \quad (2.26)$$

für geeignet gewählte γ^I bestimmt wird. Die Temperatur $T^{I,J}$ an der Grenze wird aus der Energiebilanz an der Grenze

$$\dot{Q}^{I,J} + \dot{Q}^{J,I} = 0 \quad (2.27)$$

bestimmt.

2.1.3 Anfangsbedingungen

Die Gleichungen (2.7), (2.14) und (2.15) benötigen zum Zeitpunkt $t = 0$ Anfangsbedingungen zur Bestimmung der Konzentrationen c_j^I , der Enthalpie H^I und des Volumens W^I . Gekennzeichnet werden diese Anfangswerte durch \hat{c}_j^I , \hat{H}^I und \hat{W}^I . Grundsätzlich können sie beliebig gewählt werden, doch kann es zu numerischen Problemen führen, wenn nicht Gleichgewichtsbedingungen für ein Modell, das lokales thermodynamisches Gleichgewicht voraussetzt, gewählt werden. Diese erwähnten numerischen Problemen können durch die Einführung einer Reaktionskinetik (Nichtgleichgewichtsthermodynamik) oder durch die Verwendung von Gleichgewichtsanfangsbedingungen umgangen werden. Weiter muss unterschieden werden:

- (i) Es herrscht Gleichgewicht im Innern einer jeden Phase, aber nicht im gesamten System. Das heißt bei $t = 0$ setzten Reaktionen an der Grenzfläche ein und weitere Prozessabläufe beginnen. In diesem Fall ist es manchmal nötig, kleine Zeitschrittweiten zu wählen, um numerische Stabilität des Prozesses zu gewährleisten.
- (ii) Das komplette System ist bei $t = 0$ im Gleichgewicht.

1. Fall (i):

Die Anfangsstoffmenge der Komponenten \hat{m}_i^I , $i = 1, n_E$, $I = 1, n_p$ seien ebenfalls wie die Systemvariablen $(\hat{T}, \hat{P})^I$ gegeben. Die Stoffmenge der Konstituenten \hat{m}_j^I , $j = 1, n_I$, $I = 1, n_p$ sind zu berechnen. Die hierzu zugehörigen Gleichungen seien

$$\hat{G}_j^I = \sum_{i=1, n_E} s_{j,i}^I \hat{G}_i^I \quad j = 1, n_I \quad I = 1, n_p. \quad (2.28)$$

Die unbekanntten partiellen Gibbs Energien der Komponenten \hat{G}_i^I kann den Gleichungen

$$\sum_{j=1, n_I} s_{j,i}^I \hat{m}_j^I = \hat{m}_i^I \quad i = 1, n_E \quad I = 1, n_p \quad (2.29)$$

zugeordnet werden.

Ausgehend von den für jede Phase berechneten Stoffmengen der Konstituenten, können die zugehörigen Molenbrüche und mit den vorgegebenen Daten $(\hat{T}, \hat{P})^I$ auch die Molvolumina V^I bestimmt werden. Letztendlich können dann das Volumen der Phase $\hat{W}^I = \hat{V}^I \cdot \sum_{k=1, n_I} \hat{m}_k^I$ und die Konzentrationen $\hat{c}_j^I = \hat{m}_j^I / \hat{W}^I$ ermittelt werden. Aus den Molenbrüchen und den Systemvariablen $(\hat{T}, \hat{P})^I$ folgt dann die Enthalpie \hat{H}^I .

Bei allen Eingabedaten muss auf Konsistenz geachtet werden, das heißt, zum Einen müssen die Stoffmengen der Komponenten den vorliegenden Stöchiometriebedingungen genügen und zum Anderen muss darauf geachtet werden, dass im System (2.29) keine redundanten Gleichungen auftreten.

2. Fall (ii):

Ist das gesamte System im Gleichgewicht, gibt es für alle Gebiete einen gemeinsamen Satz von Gibbs Energien \hat{G}_i , $i = 1, n_E$. Die Anfangsstoffmenge der Komponenten \hat{m}_i , $i = 1, n_E$ des gesamten Systems seien gegeben und die Stoffmengen

der Kostituenten $\hat{m}_j^I, j = 1, n_I, I = 1, n_p$ werden aus ihnen berechnet. Die zugehörigen Gleichungen seien

$$\hat{G}_j^I = \sum_{i=1, n_E} s_{j,i}^I \hat{G}_i \quad j = 1, n_I \quad I = 1, n_p. \quad (2.30)$$

Die unbekanntes Gibbs Energien \hat{G}_i können aus den Gleichungen

$$\sum_{I=1, n_p} \sum_{j=1, n_I} s_{j,i}^I \hat{m}_j^I = \hat{m}_i \quad i = 1, n_E \quad (2.31)$$

bestimmt werden.

Die Molenbrüche \hat{x}_j^I resultieren direkt aus den Stoffmengen \hat{m}_j^I .

Des Weiteren bedeutet im vorliegenden Modell „Gleichgewicht“, dass im gesamten System eine einheitliche Temperatur \hat{T} und ein gemeinsamer Druck \hat{P} vorliegt. Beide müssen vorgegeben sein. Für jede Phase können dann das Molvolumen \hat{V}^I , das Volumen \hat{W}^I der Phase und auch die Konzentrationen \hat{c}_j^I bestimmt werden (siehe hierzu Fall (i)). Ausgehend von den Molenbrüchen und den Gibbs Energien, kann dann die Enthalpie \hat{H}^I berechnet werden.

Auch in diesem Fall muss wieder auf linear abhängige Gleichungen in (2.31) geachtet werden. Für diesen meistens vorliegenden Fall, wurde ein Algorithmus entwickelt, der das System gebildet aus den Gleichungen (2.30) und (2.31) reduziert. Dieser Algorithmus wird im Anhang D näher erläutert.

2.2 Thermodynamische Daten

Der gebräuchlichste Ansatz (Calphat Ansatz), um die thermodynamischen Daten eines Materials beziehungsweise einer Phase (der Phasenindex wird in diesem Kapitel nicht mitgeschrieben) zu modellieren, ist, die integralen Gibbs Energien in der Form

$$G((x_j)_{j=1, n}, T, P) = \nu((x_j)_{j=1, n}, T, P) - ST + pV((x_j)_{j=1, n}, T, P) \quad (2.32)$$

darzustellen.

Für die integrale Enthalpie H gilt

$$H = G - T \frac{\partial G}{\partial T}. \quad (2.33)$$

Das Molvolumen V kann nach Gleichung

$$V = \frac{\partial G}{\partial P} \quad (2.34)$$

bestimmt werden.

Die zugehörigen partiellen Größen resultieren dann aus

$$\Phi_j = \frac{\partial(m_{sys}\Phi)}{\partial m_j} = \Phi + \sum_{k=1,n} (\kappa_{k,j} - x_k) \frac{\partial\Phi}{\partial x_k} \quad j = 1, n \quad (2.35)$$

mit $\kappa_{k,j} = 1$ für $k = j$ und sonst $\kappa_{k,j} = 0$. Die partiellen Ableitungen in Gleichung(2.35) können mit Hilfe eines Finite Differenzenverfahrens (siehe Anhang C) näherungsweise berechnet werden.

2.2.1 Materialmodelle

Zur Berechnung der Gibbs Energien können verschiedene Materialmodelle herangezogen werden.

2.2.1.1 Gas

Für Gase wird die Gibbs Energie $G((x_l)_{l=1,n_C}, T, P)$ wie folgt bestimmt:

$$G((x_l)_{l=1,n_C}, T, P) = \sum_{l=1,n_C} x_l G_l^0 + \sum_{l=1,n_C} x_l RT \ln(x_l \frac{P}{P^0}), \quad (2.36)$$

hierbei sei P^0 der Referenzdruck und R die Gaskonstante. Werte für die zugehörige Gibbs Energie des Referenzzustandes G^0 , gewöhnlicherweise für reine Stoffe bei $P^0 = 1bar$, können der Literatur entnommen werden, zum Beispiel Barin und Knacke [4].

2.2.1.2 Metall

Beim Materialmodell für die Metallphase wird die Gibbs Energie aus drei Termen zusammengesetzt:

$$G((x_r)_{r=1,n_A}, T, P) = \sum_{r=1,n_A} x_r G_r^0 + RT \sum_{r=1,n_A} x_r \ln(x_r) + G^{xs}, \quad (2.37)$$

wobei der dritte Term, G^{xs} , die Excess-Gibbs Energie sei. Dieser wird beschrieben durch die so genannten Redlich-Kister Polynome, Redlich und Kister [31], die für mehrkomponentige Systeme nach Fabrichnaya [10] folgende Form haben

$$G^{xs} = \sum_{j=n_A, n} \sum_{i=1, j-1} x_i x_j \sum_{n=0, \infty} (x_i - x_j)^n L_{i,j}^n. \quad (2.38)$$

$L_{i,j}$ sei der so genannte Redlich-Kister Koeffizient (siehe Hillert [16] und Muggianu et al. [27]).

2.2.1.3 Schlacke

Für diese Phase wurde das sogenannte „IRSID Cell“ Modell benutzt. Dabei handelt es sich, wie bei Gaye und Welfringer [12] beschrieben, um ein statistisches thermodynamisches Modell, welches entwickelt wurde, um das thermodynamische Verhalten von flüssigen Multikomponentsilikaten zu beschreiben.

Solche Materialmodelle sind in der kommerziellen ThermoCalc[®]-Software implementiert (siehe hierzu Abschnitt 2.2.3).

2.2.2 Reduzierung der Anzahl der Komponenten

Möglicherweise ist im thermodynamischen Modell eine größere Anzahl an Konstituenten vorhanden als im Prozessmodell. Zum Beispiel werden in der Schlacke des Prozessmodells Konstituenten wie CaO und SiO₂ betrachtet, im thermodynamischen Modell sind aber auch Konstituenten der Form 2(CaO)·(SiO₂) von Bedeutung. Die große Anzahl von Konstituenten im thermodynamischen Modell ist zwar von Bedeutung für die realistische Wiedergabe der Gibbs Energien, führt aber zu einem hohen Rechenaufwand im Prozessmodell. Deshalb ist es nötig, die Gibbs Energie, die zum Beispiel für die Schlackenphase in der Form $G'((x'_k)_{k=1, n_{B'}}, T, P)$ gegeben ist, auf ein reduziertes System der Form $G((x_k)_{k=1, n_B}, T, P)$ zu überführen. Dabei entspricht ein Mol des reduzierten Systems $(x_k)_{k=1, n_B}$ einer molaren Zusammensetzung des vollständigen Systems $((n'_k)_{k=1, n_{B'}})$. Die Stoffmengen der Komponenten $((n_i)_{i=1, n_E})$ sind durch

$$n_i = \sum_{k=1, n_B} s_{k,i} x_k \quad i = 1, n_E \quad (2.39)$$

gegeben. Die Stoffmengen der Konstituenten im vollständigen System $((n'_k)_{k=1,n_{B'}})$ und damit auch die Molenbrüche, resultieren dann aus

$$G'_k = \sum_{i=1,n_E} s_{k,i} \bar{G}_i \quad k = 1, n_{B'}. \quad (2.40)$$

Aus der Bilanzgleichung für die Komponenten

$$\sum_{k=1,n_{B'}} s_{k,i} n'_k = n_i \quad i = 1, n_E \quad (2.41)$$

resultieren dann die $(\bar{G}_i, i = 1, n_E)$.

Im Fall linear abhängiger Gleichungen in (2.41) wird das System bestehend aus (2.40) und (2.41) wie im Anhang D beschrieben, reduziert.

Für die Gibbs Energie folgt dann

$$G((x_k)_{k=1,n_B}, T, P) = \sum_{l=1,n_{B'}} n'_l \cdot G'((x'_k)_{k=1,n_{B'}}, T, P). \quad (2.42)$$

Die integrale Enthalpie und das Molvolumen lassen sich analog aus

$$H((x_k)_{k=1,n_B}, T, P) = \sum_{l=1,n_{B'}} n'_l \cdot H'((x'_k)_{k=1,n_{B'}}, T, P). \quad (2.43)$$

und

$$V((x_k)_{k=1,n_B}, T, P) = \sum_{l=1,n_{B'}} n'_l \cdot V'((x'_k)_{k=1,n_{B'}}, T, P). \quad (2.44)$$

bestimmen. Hierbei müssen die vorkommenden Komponenten E_i in beiden Systemen dieselben sein.

Statt der Gibbs Energie Funktion $G'((x'_k)_{k=1,n_{B'}}, T, P)$ kann auch ein kommerzielles Programm, wie zum Beispiel die ThermoCalc[®] Routine verwendet werden.

2.2.3 Verwendung thermodynamischer Datenbanken: ThermoCalc[®]

Bei der Software ThermoCalc[®] handelt es sich um ein Tool zur Berechnung thermodynamischer Größen in Mehrkomponentensystemen (siehe Shi und Sundman

[37]). Es basiert auf dem Prinzip der Minimierung der Gibbs Energie und berechnet die Anteile der stabilen Phasen und ihre Zusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht. Eine der häufigsten Anwendungen von ThermoCalc[®] ist die Berechnung thermodynamischer Größen wie Enthalpien, Wärmekapazitäten und Aktivitäten.

Die benötigten thermodynamischen Daten wurden in diesem Modell über das so genannte TQ-Interface (*Thermodynamic Calculation Interface*) bezogen. Das thermodynamische System wird über die Art der Materialien (Metall, Schlacke, Gas), die Komponenten (Elemente) des Systems und die aus ihnen in chemischen Reaktionen gebildeten Konstituenten definiert. Nach Festlegung dieser Daten, wird eine GES (*Gibbs Energy System module*)-Datei erstellt. Diese kann über das TQ-Interface in FORTRAN-Subroutinen benutzt werden.

Aus den vorgegebenen Molen der Komponenten (Elementen), der Temperatur und dem Druck werden die Molenbrüche der Konstituenten eindeutig berechnet. Sollte hierbei die Anzahl an Konstituenten im thermodynamischen Modell größer sein als im Prozessmodell, muss wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben vorgegangen werden. Die benötigten thermodynamischen Größen des Systems, wie die Gibbs Energie oder das Molvolumen können dann durch das ThermoCalc[®]-Interface unter Annahme thermodynamischen Gleichgewichts berechnet werden.

2.2.3.1 Vergleich von Literaturdaten mit den Modelldaten

Nun sollen für metallurgische Prozesse relevante thermodynamische Literaturdaten der Metall- beziehungsweise Schlackenphase mit berechneten Werten unter Verwendung von ThermoCalc[®], wie in Redeker et al. [30] bereits veröffentlicht, verglichen werden. So ein kritischer Vergleich ist von großer Bedeutung, um die Zuverlässigkeit des Modells zu beurteilen.

Metall

Der Tabelle 2.1 können Literatur- und vom Modell berechnete Werte für die Gibbs Energie bei 1873 K für verschiedene, reine Stoffe entnommen werden. Hierbei ist eine sehr gute Übereinstimmung zu erkennen.

Tabelle 2.1: Vergleich der berechneten Gibbs Energien mit Literaturdaten nach Barin und Knacke [4] für verschiedene, reine Stoffe bei 1873 K

Stoff	berechnete Werte in kJ/mol	Literaturwerte in kJ/mol
Fe	-114,456	-114,497
Si	-85,527	-85,605
Mn	-127,353	-126,558

Binäre Systeme:

Den Tabellen 2.2, 2.3 und 2.4 können die Mischungsenthalpien und die Aktivitäten der binären Systeme Eisen-Mangan, Eisen-Aluminium und Eisen-Silizium entnommen werden. Es werden dann berechnete Werte und experimentelle Literaturdaten verglichen. Die freie Mischungsenthalpie wird wie folgt berechnet,

$$\Delta G_m = G - \sum_{i=1,n} x_i G_i^0 \quad (2.45)$$

und die Aktivitäten nach

$$a_i = \exp\left(\frac{G_i - G_i^0}{RT}\right) \quad i = 1, n, \quad (2.46)$$

wobei die partielle und integrale Gibbs Energie in diesen Gleichungen durch das beschriebene Modell berechnet werden. Die G_i^0 sind die Werte der reinen Stoffe bei einer bestimmten Temperatur T .

Wie hierbei zu erkennen ist, stimmen die Ergebnisse im Fe-Mn-System nicht zufriedenstellend überein. Im Fe-Al-System ist die Übereinstimmung hingegen besser (siehe Tabelle 2.3). Auch im Fe-Si-System sind größere Abweichungen zwischen der berechneten und den Literaturdaten, wie in Tabelle 2.4 zu erkennen, vorhanden.

Ternäre Systeme:

Um die vom Modell berechneten Aktivitäten mit denen aus der Literatur zu vergleichen, wird das ternäre System Eisen-Chrom-Nickel gewählt, da es sehr gut untersucht ist. Einige Ergebnisse sind in Tabelle 2.5 dargestellt. Die Übereinstimmungen sind für die folgenden Berechnungen ausreichend, aber nicht sehr gut.

Tabelle 2.2: Vergleich der berechneten Werte von ΔG_m , a_{Fe} , a_{Mn} mit den experimentellen Werten nach Hultgren et al. [17] im Fe-Mn-System bei 1873 K (Versuchsfehler ± 1.674 kJ/mol)

x_{Mn}	berechnete Werte			Literaturdaten		
	ΔG_m in kJ/mol	a_{Fe}	a_{Mn}	ΔG_m in kJ/mol	a_{Fe}	a_{Mn}
0,1	-5,227	0,899	0,088	-4,655	0,902	0,126
0,2	-8,127	0,799	0,178	-7,059	0,809	0,240
0,3	-10,004	0,696	0,270	-8,545	0,718	0,345
0,4	-11,009	0,591	0,367	-9,370	0,628	0,443
0,5	-11,496	0,485	0,467	-9,638	0,537	0,537
0,6	-11,209	0,378	0,572	-9,370	0,443	0,628
0,7	-10,197	0,274	0,679	-8,545	0,345	0,718
0,8	-8,347	0,175	0,788	-7,059	0,240	0,809
0,9	-5,391	0,082	0,896	-4,655	0,126	0,902

Tabelle 2.3: Vergleich der berechneten Werte von ΔG_m , a_{Fe} , a_{Al} mit den experimentellen Werten nach Hultgren et al. [17] im Fe-Al-System bei 1873 K

x_{Fe}	berechnete Werte			Literaturdaten		
	ΔG_m in kJ/mol	a_{Fe}	a_{Al}	ΔG_m in kJ/mol	a_{Fe}	a_{Al}
0,1	-9,354	0,008	0,876	-9,939	0,007	0,859
0,2	-15,538	0,026	0,717	-16,140	0,027	0,672
0,3	-19,828	0,059	0,542	-20,072	0,073	0,486
0,4	-22,440	0,118	0,375	-22,132	0,152	0,329
0,5	-23,425	0,210	0,234	-22,551	0,263	0,211
0,6	-22,771	0,339	0,130	-21,475	0,400	0,126
0,7	-20,409	0,505	0,062	-18,962	0,553	0,069
0,8	-16,202	0,689	0,024	-14,926	0,717	0,031
0,9	-9,857	0,866	0,006	-9,069	0,875	0,010

Tabelle 2.4: Vergleich der berechneten Werte von ΔG_m , a_{Fe} , a_{Si} mit den experimentellen Werten nach Hultgren et al. [17] im Fe-Si-System bei 1873 K

x_{Fe}	berechnete Werte			Literaturdaten		
	ΔG_m in kJ/mol	a_{Fe}	a_{Si}	ΔG_m in kJ/mol	a_{Fe}	a_{Si}
0,1	-13,944	0,858	0,0005	-14,775	0,860	0,0003
0,2	-23,761	0,612	0,0034	-25,477	0,621	0,0019
0,3	-30,033	0,345	0,0193	-32,595	0,333	0,0122
0,4	-32,776	0,159	0,0815	-35,660	0,128	0,0713
0,5	-32,247	0,066	0,2408	-34,856	0,0511	0,223
0,6	-28,943	0,028	0,4929	-31,448	0,0249	0,406
0,7	-23,523	0,013	0,7350	-26,290	0,0128	0,581
0,8	-16,691	0,008	0,8760	-19,586	0,0061	0,742
0,9	-9,033	0,005	0,9352	-11,237	0,0022	0,885

Tabelle 2.5: Vergleich der berechneten Werte von a_{Fe} , a_{Cr} , a_{Ni} mit den experimentellen Werten nach Gilby und St. Pierre [13] im Fe-Cr-Ni-System bei 1873 K

		berechnete Werte			Literaturdaten		
x_{Fe}	x_{Ni}	a_{Cr}	a_{Fe}	a_{Ni}	a_{Cr}	a_{Fe}	a_{Ni}
0,852	0,0483	0,089	0,8507	0,0363	0,119	0,877	0,024
0,792	0,108	0,090	0,7912	0,0806	0,110	0,783	0,0543
0,756	0,144	0,0897	0,7555	0,1075	0,113	0,731	0,0799
0,718	0,182	0,0892	0,7175	0,1363	0,113	0,717	0,111
0,748	0,0524	0,1836	0,7440	0,0393	0,237	0,758	0,0265
0,662	0,138	0,1834	0,6604	0,1016	0,235	0,657	0,0853
0,597	0,203	0,1819	0,5972	0,1494	0,233	0,630	0,118
0,0545	0,746	0,1200	0,0460	0,6842	0,178	0,0525	0,676
0,652	0,0474	0,2817	0,6444	0,0353	0,375	0,687	0,0259
0,605	0,095	0,2809	0,5995	0,0694	0,348	0,603	0,0526
0,554	0,146	0,2800	0,5513	0,1055	0,379	0,535	0,0853
0,508	0,192	0,2786	0,5076	0,1381	0,376	0,535	0,105
0,0541	0,646	0,2163	0,0508	0,5508	0,306	0,0536	0,511

Zusammenfassend lässt sich sagen, die durch das Modell berechneten Daten und die experimentellen Literaturwerte stimmen ausreichend gut überein, aber nicht immer zufriedenstellend.

Schlacke

Reine Stoffe:

In der Tabelle 2.6 werden Literaturdaten für die Gibbs Energien mit den vom Modell berechneten Werten bei 1800 K für verschiedene Schlackekomponenten verglichen. Hierbei sind eine sehr gute Übereinstimmung der Werte für Siliziumdioxid, Manganoxid und Aluminiumoxid und gute Übereinstimmungen der anderen Verbindungen zu erkennen.

Tabelle 2.6: Vergleich der berechneten Gibbs Energie mit Literaturdaten nach Barin und Knacke [4] für reine Stoffe bei 1800 K

Stoff	berechnete Werte in kJ/mol	Literaturwerte in kJ/mol
FeO	-502,020	-478,928
SiO ₂	-1092,883	-1094,073
MnO	-571,848	-579,631
CaO	-759,394	-789,658
MgO	-705,359	-729,852
Al ₂ O ₃	-1933,695	-1955,296

Binäre Systeme:

Die mit Gleichung (2.47) berechneten Aktivitäten werden mit Literaturdaten für verschiedene binäre Systeme verglichen: Abbildung 2.2 für das System Calciumoxid-Eisenoxid, Abbildung 2.3 für das System Calciumoxid-Siliziumdioxid, Abbildung 2.4 für das System Eisenoxid-Siliziumdioxid, Abbildung 2.5 für das System Magnesiumoxid-Siliziumdioxid und Abbildung 2.6 für das System Manganoxid-Siliziumdioxid. Die berechneten Daten sind durch farbige Linien dargestellt. Die zugehörigen experimentellen Daten sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.

Wenn in einem binären System eine Zustandsvariable für eine Komponente gegeben ist, ist die zugehörige Variable der anderen Komponente aufgrund der Gibbs-

Duhem-Gleichung festgelegt. Von dieser Gleichung kann die folgende Beziehung zwischen den zwei Aktivitäten eines binären Systems abgeleitet werden. Es seien die Temperatur T , der Druck P und der Molenbruch x_1 als dritte Systemvariable gegeben, so gilt:

$$\ln(a_2(x_1)) = - \int_0^{x_1} \frac{1}{1-x} \left(\frac{a_1(x)}{x} \right)^{-1} \frac{\partial a_1}{\partial x_1}(x) dx \quad (2.47)$$

Für die numerische Integration der Gleichung (2.47) sollte beachtet werden, dass

$$\lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{1}{1-x} \left(\frac{a_1(x)}{x} \right)^{-1} \frac{\partial a_1}{\partial x_1}(x) \right) = 1 \quad (2.48)$$

gilt. Sind in den folgenden Abbildungen (2.2 - 2.6) zwei berechnete Kurven abgebildet, ist Gleichung (2.47) erfüllt. Solche elementaren thermodynamischen Beziehungen werden auch mit der ThermoCalc[®] Software korrekt reproduziert.

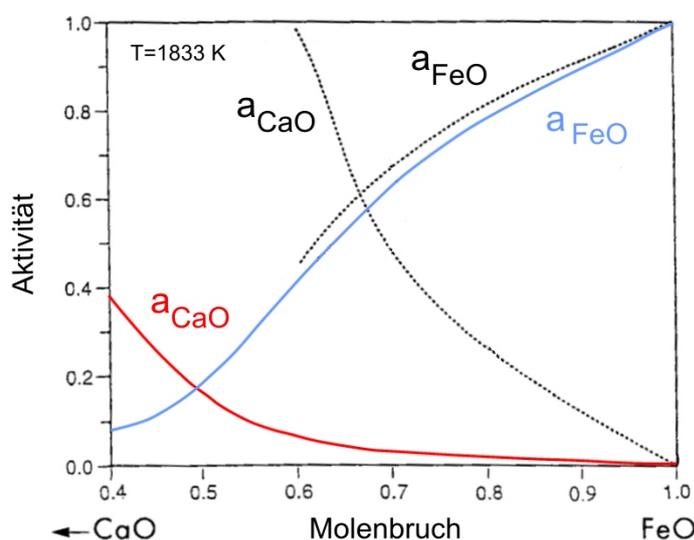


Abbildung 2.2: Vergleich der berechneten und experimentellen Aktivitäten nach Fujita et al. [11] von CaO und FeO im CaO-FeO-System bei 1833 K, modifiziert nach Allibert [3].

Gute Übereinstimmungen konnten bei der Aktivität des Eisenoxids in Abbildung 2.2 gefunden werden, doch für das Calciumoxid passen die Daten nicht sehr gut.

Da die berechnete (blaue) Kurve des Eisenoxids gut mit der experimentell bestimmten Kurve übereinstimmt, scheinen sie korrekt berechnet zu sein. Das heißt, auch die (rote) Calciumoxid Kurve muss aufgrund der Gleichung (2.47) korrekt sein. Die experimentellen Daten (schwarze Kurven) für die Aktivität des Calciumoxids (wenn sie die Aktivitäten in einem binären System mit reinen Stoffen in einem stabilen Referenzzustand repräsentieren sollen) scheinen nicht zuverlässig zu sein.

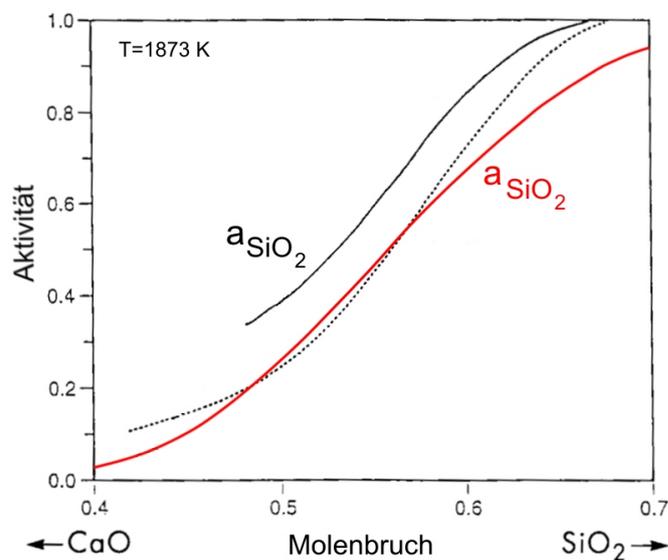


Abbildung 2.3: Vergleich der berechneten und experimentellen Aktivitäten nach Chang und Derge [6] (—) sowie Kay und Taylor [20] (...) von SiO₂ im CaO-SiO₂-System bei 1873 K, modifiziert nach Allibert [3].

In Abbildung 2.3 sind die zugehörigen experimentellen Daten mit schwarzen Linien gekennzeichnet. Hier stimmen die Daten im Allgemeinen gut überein, mit Ausnahme für geringe Siliziumdioxidgehalte.

In Abbildung 2.4 sind besonders bei kleinen Molenbrüchen des Siliziumdioxids erhebliche Abweichungen zwischen der Berechnung (farbige Kurven) und den Messwerten (schwarze Kurven) zu erkennen.

Die experimentellen und berechneten Daten für Magnesiumoxid in Abbildung 2.5 unterscheiden sich erheblich. Die berechneten Daten des Magnesiumoxids sind aber konsistent mit denen des Siliziumdioxids gemäß der Gibbs-Duhem-Gleichung (2.47).

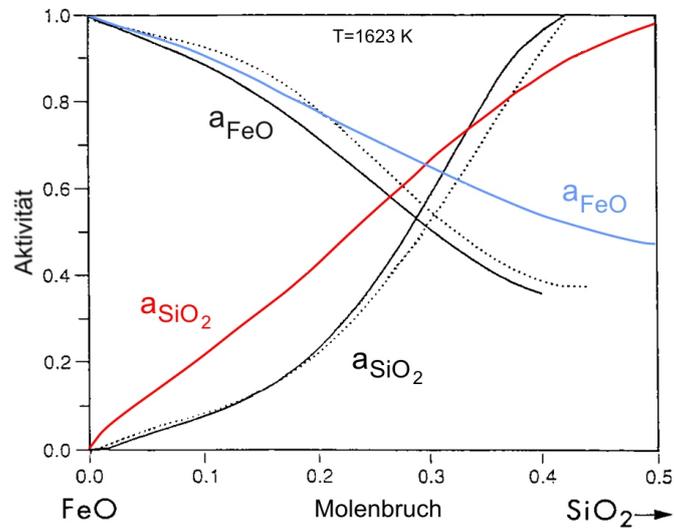


Abbildung 2.4: Vergleich der berechneten und experimentellen Aktivitäten nach Elliott et al. [8] von FeO und SiO₂ im FeO-SiO₂-System bei 1623 K, modifiziert nach Allibert [3].

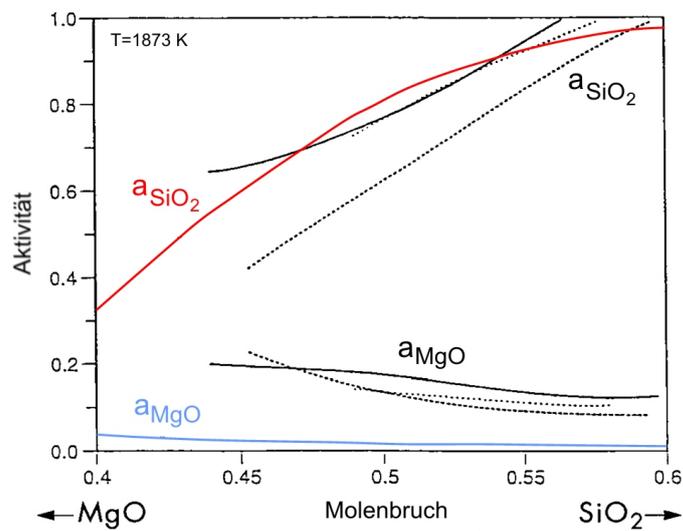


Abbildung 2.5: Vergleich der berechneten und experimentellen Aktivitäten nach Elliott et al. [8] (- -), Kambayashi und Kato [19] (—) sowie Rein und Chipman [32] (...) von MgO und SiO₂ im MgO-SiO₂-System bei 1873 K, modifiziert nach Allibert [3].

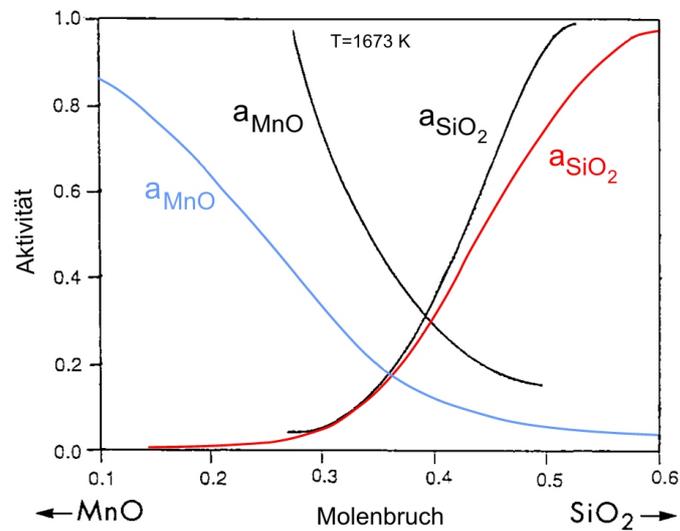


Abbildung 2.6: Vergleich der berechneten und experimentellen Aktivitäten nach Rao und Gaskell [28] von MnO und SiO₂ im MnO-SiO₂-System bei 1673 K, modifiziert nach Allibert [3].

In Abbildung 2.6 ist die Übereinstimmung bezüglich des Siliziumdioxids gut. Doch auch hier sind Abweichungen bei den Manganoxidwerten, die aber wiederum konsistent mit der Siliziumdioxidkurve sind, zu den experimentellen Daten zu erkennen.

Ternäre Systeme:

Des Weiteren wurden Aktivitätsdaten für verschiedene ternäre Systeme verglichen: Abbildung 2.7 für das System Aluminiumoxid-Eisenoxid-Manganoxid, Abbildung 2.8 für das System Calciumoxid-Manganoxid-Siliziumdioxid und Abbildung 2.9 für das System Magnesiumoxid-Manganoxid-Siliziumdioxid. Auch in diesen Fällen sind die berechneten Daten durch durchgehende und außerhalb des flüssigen Bereiches durch gestrichelte, farbige Linien gekennzeichnet. Die zugehörigen experimentellen Daten sind durch gestrichelte Linien dargestellt.

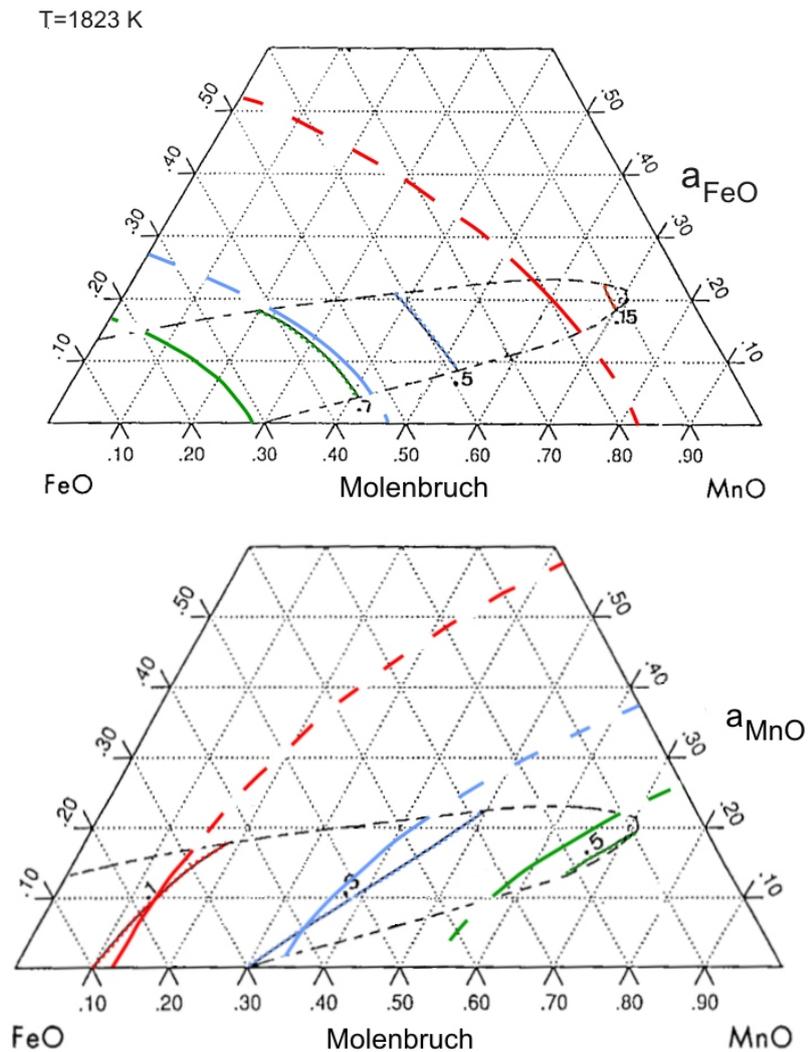


Abbildung 2.7: Vergleich der berechneten und experimentellen Aktivitäten nach Sommerville et al. [39] von FeO (oben) und MnO (unten) in einer Al₂O₃-FeO-MnO-Schlacke bei 1823 K, modifiziert nach Allibert [3].

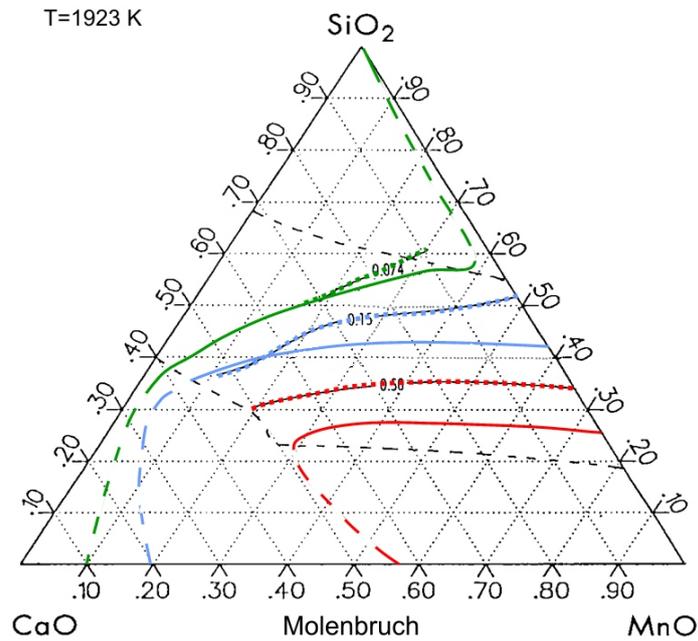


Abbildung 2.8: Vergleich der berechneten und experimentellen Aktivitäten nach Abraham et al. [2] von MnO in einer CaO-MnO-SiO₂-Schlacke bei 1923 K, modifiziert nach Allibert [3].

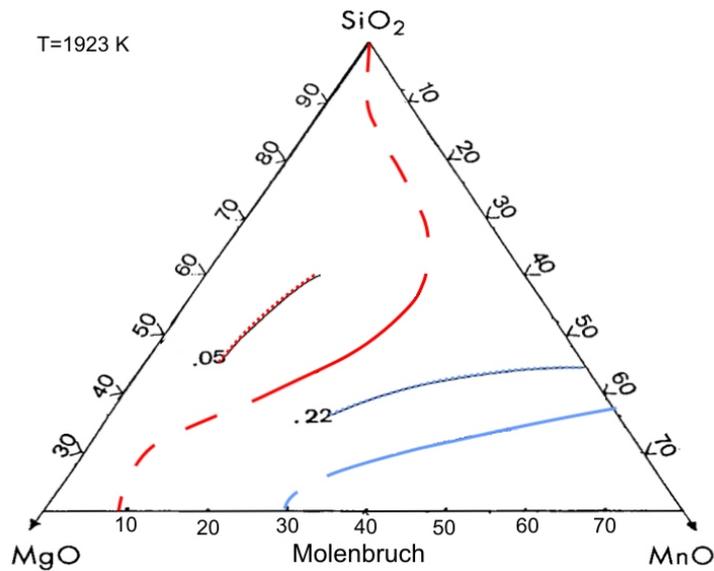


Abbildung 2.9: Vergleich der berechneten und experimentellen Aktivitäten nach Mehta und Richardson [26] von MnO in einer MgO-MnO-SiO₂-Schlacke bei 1923 K, modifiziert nach Allibert [3].

Zusammenfassend lässt sich sagen, die experimentellen und berechneten thermodynamischen Daten sowohl für die Metall- als auch für die Schlackenphase stimmen weitestgehend überein. In einigen Fällen sind aber beachtliche Abweichungen, zum Beispiel in den Aktivitätsdaten zu erkennen. Gründe könnten sowohl Messungenauigkeiten als auch ungenaues thermodynamisches Modellieren sein. Das heißt, neue verbesserte Messmethoden, zum Beispiel für die Aktivitäten von an der Herstellung hochmanganhaltiger Stähle beteiligter Metall- beziehungsweise Schlackesystemen, wären von großem Nutzen. Sie könnten benutzt werden, um Simulationsmodelle zu verbessern und die benutzen Parameter zu optimieren. Die in der ThermoCalc[®]-Software implementierten Methoden und Daten sind die im Moment besten verfügbaren Methoden. So dass sie in der Prozesssimulation als auch für Auswertung experimenteller Ergebnisse benutzt werden.

2.2.3.2 Taylorreihenansatzes für die Gibbs Energie

Für jeden Aufruf zur Berechnung der reduzierten Gibbs Energie (wie im Abschnitt 2.2.2 beschrieben) muss ein System nichtlinearer Gleichungen gelöst werden. Alternativ kann das Minimum der Gibbs Energie des Systems bestimmt werden. Dies ist sehr rechenzeitaufwendig, so dass es nicht sehr praktikabel ist, diesen Vorgang ständig neu zu starten, um neue thermodynamische Daten zu berechnen. Um dieses Problem zu umgehen, kann ein Taylorreihenansatz zum Beispiel um $\bar{x}_0 = (x_{0,j})_{j=1,n} = ((x_i)_{i=1,n_A}, T, P)_0$ gewählt werden.

Für

$$G_{(0,0)} = G(\bar{x}_0), \quad G_{(0,j)} = \frac{\partial G}{\partial x_j}(\bar{x}_0), \quad G_{(i,j)} = \frac{\partial^2 G}{\partial x_i \partial x_j}(\bar{x}_0) \quad (2.49)$$

und $\bar{x} = (\tilde{x}_j)_{j=1,n} = ((x_i)_{i=1,n_A}, T, P)$ lautet eine Taylorreihe zweiter Ordnung

$$\tilde{G}(\bar{x}) = G_{(0,0)} + \sum_{j=1,n} G_{(0,j)} \cdot \Delta x_j + \sum_{i=1,n} \sum_{j=i,n} \frac{1}{1 + \kappa_{i,j}} G_{(i,j)} \Delta x_i \Delta x_j \quad (2.50)$$

mit $(\Delta x_i)_{i=1,n} = (\bar{x} - \bar{x}_0)$ und $\kappa_{i,j} = 1$ für $i = j$ und sonst $\kappa_{i,j} = 0$.

Die Koeffizienten $G_{(0,0)}, G_{(0,j)}, G_{(i,j)}$ werden durch Auswählen einer entsprechenden Anzahl passender Parameter \bar{x}_k , für die $G(\bar{x}_k)$ mit Hilfe der ThermoCalc[®]-Subroutine berechnet wird, ermittelt. Die Koeffizienten $G_{(i,j)}$ für $i \leq j$ werden

dann durch Lösen des Systems

$$G(\bar{x}_k) = \tilde{G}(\bar{x}_k) \quad k = 1, (n+1)(n+2)/2 \quad (2.51)$$

bestimmt. Eine geeignete Wahl für die \bar{x}_k kann wie im Folgenden beschrieben, getroffen werden:

Sei k mit dem Tupel ¹ (i, j) verknüpft:

$$k \leftrightarrow (i, j) \leftrightarrow (\bar{x}_{0l} + \kappa_{i,l} \cdot \delta x_i + \kappa_{j,l} \cdot \delta x_j)_{l=1,n} \quad i = 0, n; j = i, n \quad (2.52)$$

Die δx_i seien hierbei passend gewählte, gewöhnlicherweise kleine, Inkremente und κ wie oben beschrieben. Gemäß Gleichung (2.49) sei $G_{(i,j)} = G_{(j,i)}$ für $i > j$. Die in Gleichung (2.35) benötigten partiellen Ableitungen werden mit Hilfe der zugehörigen Ableitungen von \tilde{G}

$$\frac{\partial \tilde{G}}{\partial x_j}(\bar{x}) = G_{(0,j)} + \sum_{i=1,n} G_{(i,j)} \cdot \Delta x_i \quad (2.53)$$

berechnet.

Für G_l ergibt sich damit die folgende Approximation:

$$G_l(\bar{x}) \approx \tilde{G}_l(\bar{x}) = \tilde{G}(\bar{x}) + \sum_{j=1,n_A} (\kappa_{l,j} - x_j) \frac{\partial \tilde{G}}{\partial x_j}(\bar{x}). \quad (2.54)$$

Diese ist um Größenordnungen schneller als die vollständige Berechnung der Gibbs Energie einschließlich der aufwändigen Berechnung des inneren Gleichgewichts.

Die integrale Enthalpie H und das Molvolumen V kann auf analoge Weise bestimmt werden. Dieser Taylorreihenansatz wird im Prozessmodell benutzt, so lange die Systemparameter innerhalb eines bestimmten Gültigkeitsbereiches um \bar{x}_0 liegen:

$$(\bar{x} - \bar{x}_0)_i = \Delta x_i \leq dx_i, \quad (2.55)$$

dx_i sei hierbei geeignet gewählt. Wird die obige Bedingung an einem Punkt nicht mehr erfüllt, muss dort einer neuer Taylorreihenansatz ermittelt werden. Für

¹ k kann mit Hilfe der integer Darstellung $k = \sum_{l=0,i-1} (n-l+1) + (j-i+1)$ eindeutig mit dem Tupel (i, j) verknüpft werden (lektographisches Abzählen).

online Prozessmodellierungen können \bar{x}_0 und die zugehörigen Koeffizienten $G_{(i,j)}$ in einer Datenbank gespeichert werden, so dass die Daten mehrfach abgerufen werden können und nicht ständig neu bestimmt werden müssen.

Da mit der hier benutzten ThermoCalc[®]-Datenbasis TCMP2 (*ThermoCalc[®] Materials Processing Database*) eine Berechnung des Molvolumens nach Gleichung (2.34) nicht möglich ist, werden die Molvolumina der Konstituenten aus deren molaren Massen und den entsprechenden Dichten berechnet. Die ermittelten Werte können Tabelle 2.7 entnommen werden.

Tabelle 2.7: partielle Molvolumina der reinen Stoffe

Konstituent	Molvolumen in m ³ /mol
Konstituenten der Metall-Phase	
Fe	$7,10432641 \cdot 10^{-6}$
C	$5,33777802 \cdot 10^{-6}$
Si	$1,20540781 \cdot 10^{-5}$
Mn	$7,63055596 \cdot 10^{-6}$
O	$2,03435116 \cdot 10^{-6}$
Konstituenten der Schlacken-Phase	
FeO	$1,26017549 \cdot 10^{-5}$
MnO	$1,3014680 \cdot 10^{-5}$
SiO ₂	$2,31023096 \cdot 10^{-5}$
CaO	$1,69909108 \cdot 10^{-5}$
MgO	$1,12569833 \cdot 10^{-5}$
Al ₂ O ₃	$2,57150077 \cdot 10^{-5}$

Test der Taylorreihenapproximation von G

Der hier beschriebene Taylorreihenansatz wird nun in Bezug auf Genauigkeit und Rechenzeit an Schlackenpfaden für drei verschiedene Fälle überprüft. Diese können der Abbildung 2.10 entnommen werden. Die Schlacke hat eine Gesamtmasse von 2000 kg und eine Temperatur von 1800 K. Die Anfangszusammensetzung der Schlacke, in den Abbildungen durch ein Dreieck gekennzeichnet, ist wie folgt:

- Eisenoxid 1,0 Gew. %
- Manganoxid 30,0 Gew. %
- Siliziumdioxid 35,0 Gew. %
- Calciumoxid 29,0 Gew. %
- Magnesiumoxid 2,5 Gew. %
- Aluminiumoxid 2,5 Gew. %.

Diese Schlacke wird auf 80000 kg Schmelze mit einer Temperatur von 1850 K und folgender Startzusammensetzung aufgebracht:

- Eisen 83,695 Gew. %
- Mangan 12,0 Gew. %
- Silizium 4,0 Gew. %
- Kohlenstoff 0,3 Gew. %
- Sauerstoff 0,005 Gew. %.

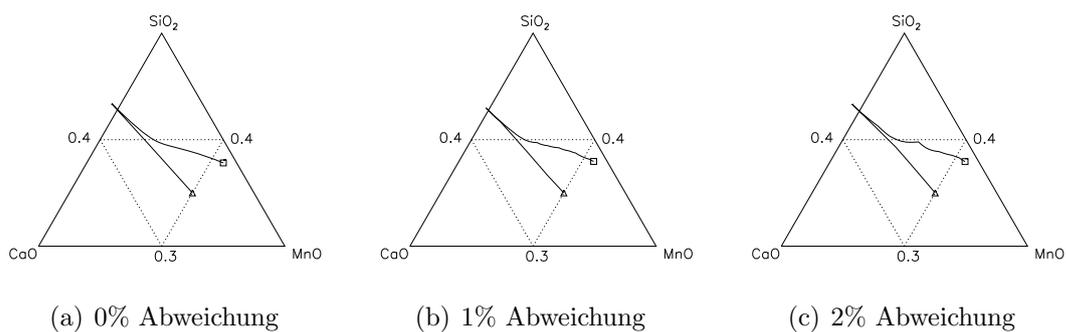


Abbildung 2.10: Vergleich der Schlackenpfade.

Im ersten Fall (Abbildung 2.10(a)) wurde der beschriebene Taylorreihenansatz nicht verwendet und die thermodynamischen Daten, wie Gibbs Energie oder Enthalpie für die Metall- beziehungsweise Schlackenphase wurde mit Hilfe von

ThermoCalc[®] mittels des TQ-Interfaces immer wieder neu berechnet und der zugehörige Schlackenpfad in einem MnO-SiO₂-CaO-Diagramm dargestellt. Es werden aufgrund der sehr hohen Rechenzeit von über 50 Stunden nur 341 Sekunden Prozesszeit simuliert. Im zweiten Fall (Abbildung 2.10(b)) ist eine Abweichung von den Ausgangswerten (Zusammensetzung, Temperatur), bei denen die jeweilige Taylorentwicklung durchgeführt wurde, von 1 % zulässig. Die Rechenzeit beträgt hierbei nur noch 2,55 Minuten. Der Unterschied im Schlackenpfad zum ersten Fall ist hierbei nur minimal. Im dritten Fall (Abbildung 2.10(c)) ist eine Abweichung von 2 % zugelassen. Die Rechenzeit verringert sich nochmals um 35 Sekunden auf 2,20 Minuten. Hier sind aber wie im letzten Ausschnitt der Abbildung 2.10 zu erkennen, größere Abweichungen vorhanden.

Wie in den Abbildungen gut zu erkennen, gibt es praktisch keinen Unterschied zwischen der Berechnung ohne Taylorreihenansatz und jener mit einer zulässigen Abweichung von 1 %. Bei einer zugelassenen Abweichung von 2 % ist hingegen ein deutlicher Unterschied zu erkennen. So dass eine Abweichung von 1 % oder weniger in den Berechnungen des vorliegenden Modells benutzt wird.

2.3 Metallurgische Prozesse

Der betrachtete metallurgische Prozess zur Herstellung hochmanganhaltiger Stähle mit etwa 15 Gew. % Mangan, 2 Gew. % Silizium und 2,5 Gew. % Aluminium ist in Abbildung 2.11 dargestellt.

Aufschmelzen von Schrott und Silicomangan mit etwa 70 Gew. % Mangan und 30 Gew. % Silizium würde beispielsweise zu einer Schmelze mit etwa 10 Gew. % Mangan, 4 Gew. % Silizium und, abhängig vom Kohlenstoffgehalt des Schrotts und des Silicomangans, zum Beispiel 0,2 Gew. % Kohlenstoff, führen. Der Schmelzvorgang kann beispielsweise in einem Elektrolichtbogenofen durchgeführt werden.

Im Folgenden werden nun Ergebnisse der Modellberechnungen dargestellt. Es muss hierbei betont werden, dass die erzielten Ergebnisse auch von den gewählten kinetischen Daten wie Wärme- und Stofftransportkoeffizienten und den thermodynamischen Daten wie Gibbs Energien abhängig sind. Gleichwohl sind allgemeine Rückschlüsse bezüglich der Prozessstrategie nicht abhängig von der spezifischen Wahl der Daten.

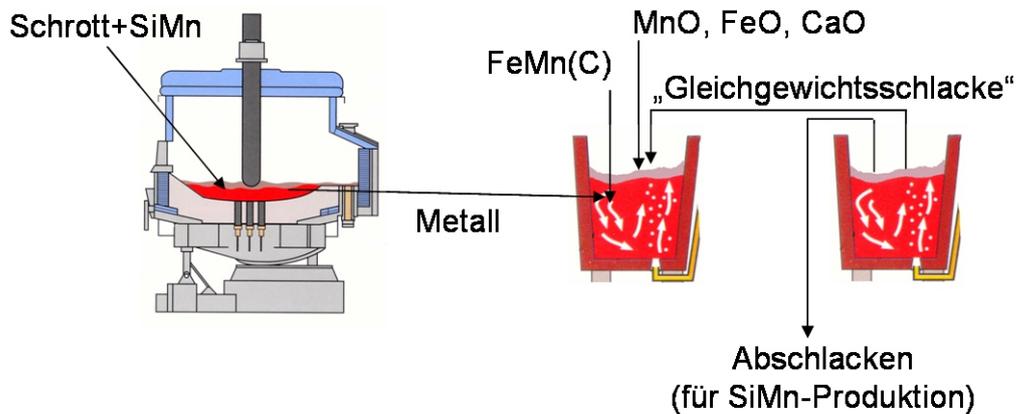


Abbildung 2.11: Metallurgischer Prozess mit Schlackenrückführung modifiziert nach Redeker et al. [30]

Als Startzusammensetzung sei 10 Gew. % Mangan, 4 Gew. % Silizium und 0,2 Gew. % Kohlenstoff gewählt. Diese ist in Abbildung 2.12 zur Zeit $t = 0$ s in der Metallphase abgebildet. Die Schmelze wird mit Schlacke aus dem vorhergehenden Zyklus gemischt. Diese Schlacke ist im Gleichgewicht mit der Schmelze, die die Endzusammensetzung von zum Beispiel 15 Gew. % Mangan, 2 Gew. % Silizium und 0,3 Gew. % Kohlenstoff erreicht hat. Diese Zusammensetzung ist im Diagramm „Metall“ der Abbildung 2.12 bei $t = 1800$ s zu finden. Die gewonnene Gleichgewichtsschlacke hat, abhängig von den gewählten thermodynamischen Daten, eine Zusammensetzung von etwa 48 Gew. % Manganoxid, 31 Gew. % Siliziumdioxid und 20 Gew. % Calciumoxid oder Calciumoxid plus Magnesiumoxid. Während der ersten 300 s findet eine Reduktion des Manganoxids nach folgender Gleichung



statt. Um die gewünschte Metallzusammensetzung zu erhalten, werden Manganoxid, Eisenoxid, Calciumoxid und Ferromangan zugegeben. Die Menge und die Zugabezeiten können dem Diagramm „Masse“ in Abbildung 2.12 entnommen werden. Durch die Manganoxidzugabe wird der Siliziumgehalt der Schmelze weiter verringert und der Mangangehalt steigt an. Die Eisenoxidzugabe reduziert den Siliziumgehalt ebenfalls und führt zu einem Temperaturanstieg, wie im unteren Diagramm der rechten Seite der Abbildung 2.12 zu sehen ist.

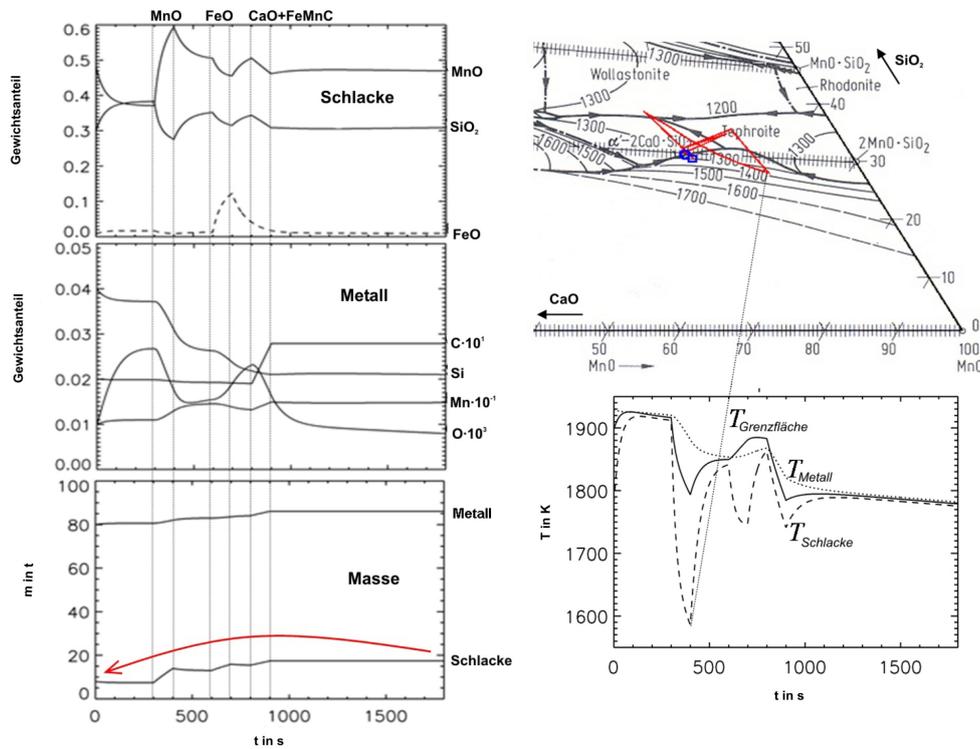


Abbildung 2.12: Berechnete Daten des Prozesses aus Abbildung 2.11; Ausschnitt nach Glasser [14], [15]

In diesem Diagramm sind sowohl die Temperaturen der Metall- beziehungsweise Schlackenphase als auch die Temperatur an der Grenze zwischen den beiden Phasen abgebildet. Es ist zu erkennen, dass während der Eisenoxidzugabe die Grenzflächentemperatur aufgrund folgender exothermer Reaktion



ansteigt.

Natürlich kommt es dabei auch gleichzeitig zu einer Aufheizung der Schmelze und Schlacke.

Ferromangan wird hierbei benutzt, um den Zielmangengehalt abzustimmen. Abhängig vom gewünschten Kohlenstoffgehalt des Metalls, muss die Ferromangan-Legierung gewählt werden.

Der Schlackenpfad im Calciumoxid-Manganoxid-Siliziumdioxid-System ist im oberen Diagramm der rechten Seite der Abbildung 2.12 dargestellt. Der Schlacken- und Temperaturpfad sollte gleichzeitig betrachtet werden. Hierbei ist zu erken-

nen, dass am Ende der Manganoxidzugabe die Schlackentemperatur zu niedrig wird, so dass sich eine feste Schlacke ausbilden würde. Um dieses Problem zu umgehen, könnte sowohl die Zugaberate reduziert werden, als auch geringe Mengen Eisenoxid zusammen mit Manganoxid zugegeben werden, um eine stärkere exotherme Reaktion zu erhalten. Gleichzeitig verringert sich dann die Schmelztemperatur der Schlacke. Durch Zugabe von zum Beispiel Calciumfluorid ist es ebenfalls möglich, den Schmelzpunkt der Schlacke herabzusetzen.

Gemäß dem Konzept der Schlackenwiederverwendung ist die Start- und Endzusammensetzung sowie die Temperatur der Schlacke nahezu identisch. Etwa 8 t Schlacke werden am Ende des Verfahrens recycelt. Dabei wird ein Teil der Schlacke in eine leere Pfanne abgelassen, in die anschließend die neue Schmelze für den nächsten Zyklus gefüllt wird. Die restlichen 10 t Schlacke können aufgrund des hohen Manganoxidgehaltes für die Silicomangan-Herstellung verwendet werden.

Um die Manganausbringung zu verbessern, kann die verbliebene Schlacke bereits nach der Anfangsreaktionsperiode der Gleichgewichtsschlacke mit der Schmelze abgezogen werden, wie in Abbildung 2.13 dargestellt. Wie im Diagramm „Schlacke“ in Abbildung 2.14 zu sehen, hat die Schlacke zu dieser Zeit (bei circa 250 s) den geringsten Manganoxidgehalt. Danach werden, wie im Prozess aus Abbildung 2.11, Manganoxid, Eisenoxid, Calciumoxid und Ferromangan zugegeben, um die gewünschte Zusammensetzung der Schmelze zu erhalten. Und auch hier ist für die angenommene Zugabefolge und -rate die Schlackentemperatur am Ende der Manganoxidzugabe zu gering.

Nun wurde ein Prozessablauf simuliert, in dem alle Zugaben zwischen 300 s und 400 s getätigt wurden. Die Startbedingungen und die Zugabemengen sind die gleichen wie in Abbildung 2.12 für den Prozess aus Abbildung 2.11. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.15 dargestellt. Obwohl die Endzusammensetzung und Temperaturen denen aus Abbildung 2.12 nahezu gleich sind, weisen die Schlacken- und Temperaturpfade deutliche Unterschiede auf. Hierbei ist auch die sehr geringe Schlackentemperatur nach der Materialzugabe zu beachten. Die Schlackenentnahme zwischen 700 s und 800 s Sekunden hat keinen merklichen Einfluss auf die Prozessdaten wie in Abbildung 2.15 zu sehen.

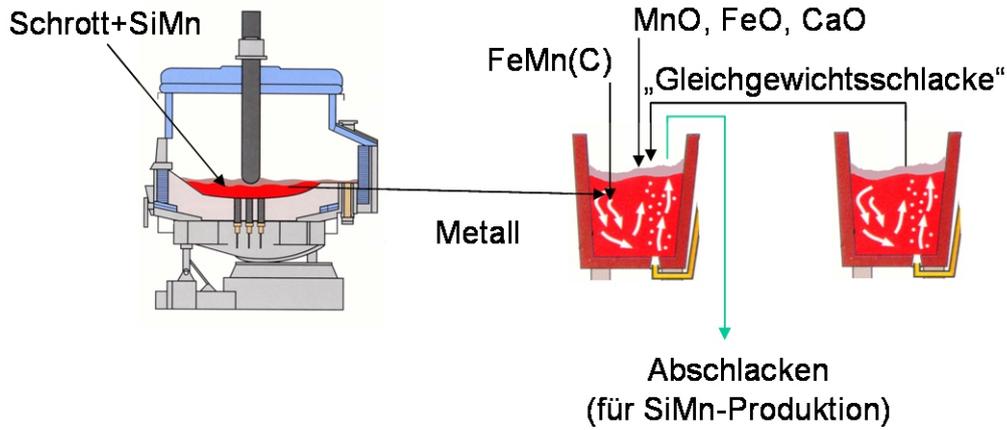


Abbildung 2.13: Metallurgischer Prozess mit Schlackenrückführung nach der Anfangsreaktionsperiode modifiziert nach Redeker et al. [30]

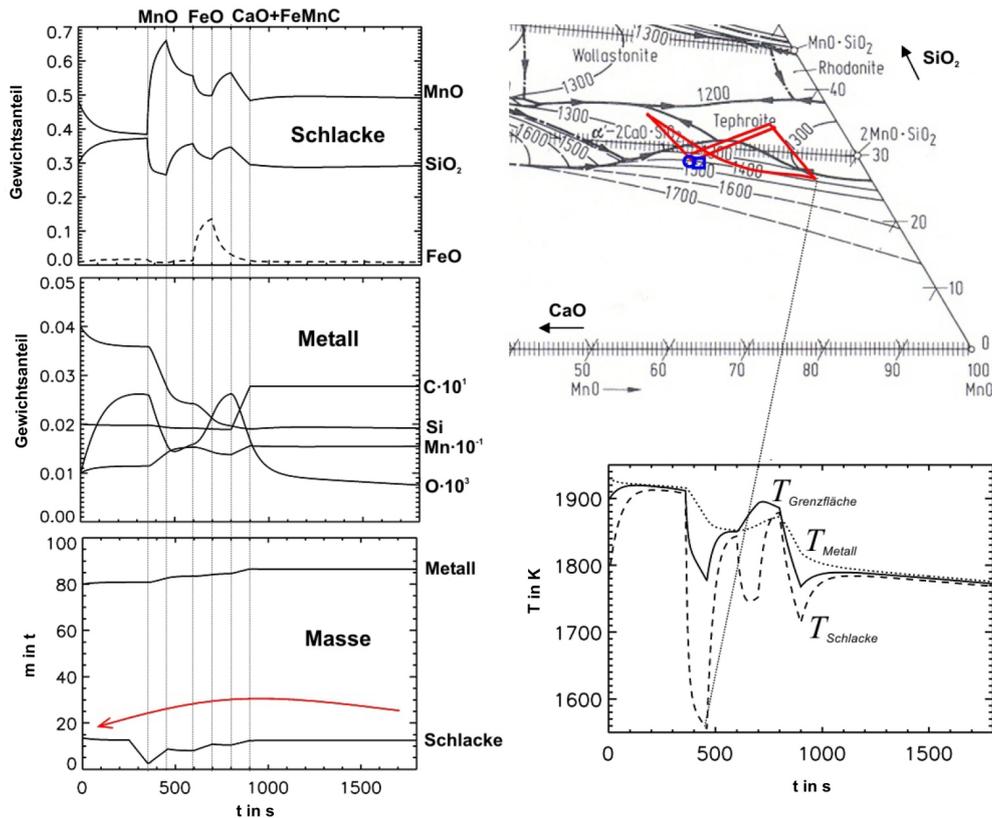


Abbildung 2.14: Berechnete Daten des Prozesses aus Abbildung 2.13; Ausschnitt nach Glasser [14], [15]

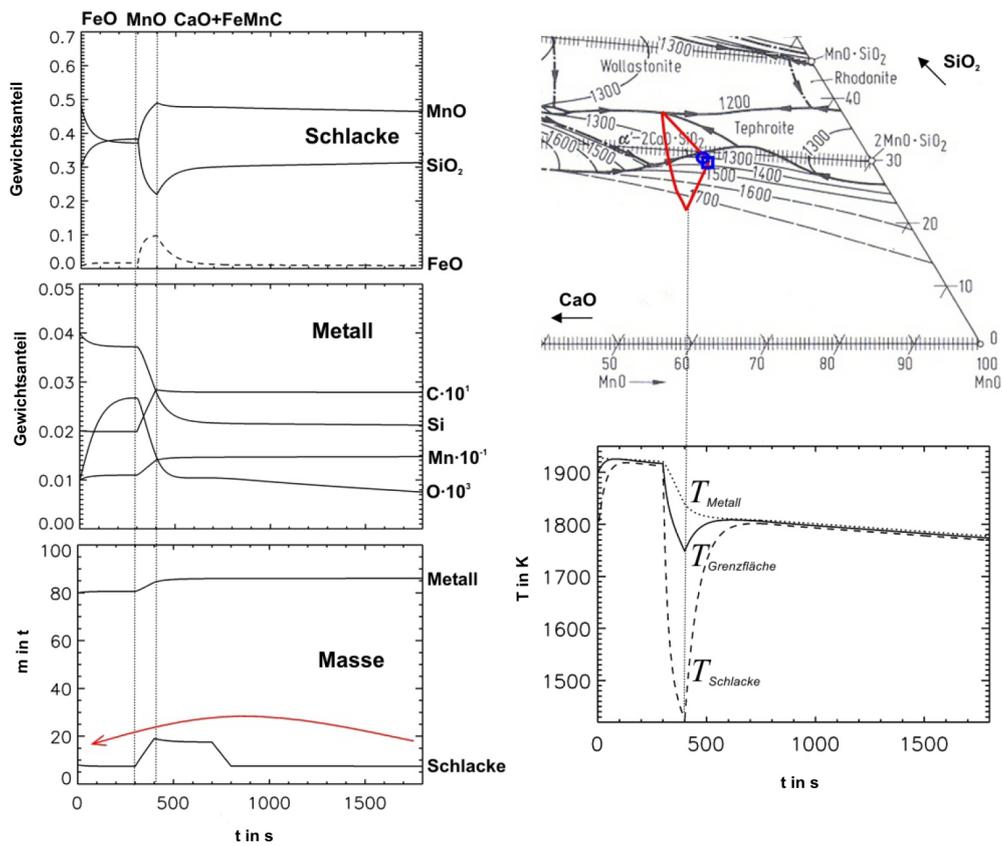


Abbildung 2.15: Berechnete Daten des Prozesses aus Abbildung 2.11 mit gleichzeitiger Zugabe aller Materialien; Ausschnitt nach Glasser [14], [15]

Kapitel 3

Diffusion in ternären Eisen-Aluminium-Chrom Legierungen

Im Gegensatz zu anderen ternären Systemen gibt es in der Literatur nur wenige Diffusionsdaten für das ternäre System Eisen-Aluminium-Chrom. Doch seit ferritische Einphasen-Eisen-Aluminium-Chrom-Stähle ständig neue Anwendungen in Hochtemperaturbereichen finden, sind weitere Informationen über diese Stähle nötig.

Das Modell für die Diffusion in ternären Legierungen unterscheidet sich vom Prozessmodell, das ein „Rührkesselmodell“ mit konstanter Zusammensetzung und Temperatur in jedem Phasenvolumen ist, dadurch, dass an jedem Punkt die jeweiligen Größen zu berechnen sind. Mathematisch wird die Interdiffusion in diesen Legierungen gegenwärtig durch eine Erweiterung des Gesetzes von Fick beschrieben. In der vorliegenden Arbeit soll nun ein alternativer, mathematischer Ansatz vorgestellt werden. In diesem Modell werden Stefanströme und konvektive Ströme berücksichtigt. Die Stromdichten werden hierbei aus den Mobilitäten der Konstituenten und den Gradienten der chemischen Potentiale bestimmt.

3.1 Grundlagen des Modells

In dem vollständigen Modell wird wie bei Rohrberg et al. [34] beschrieben, allgemein die Diffusion von n Konstituenten, gebildet aus m Komponenten, betrachtet (das beinhaltet auch den bei unseren Experimenten vorliegenden Spezialfall $A_i = E_j$)

$$A_i = \sum_{j=1,m} s_{i,j} E_j \quad i = 1, n. \quad (3.1)$$

Die Stromdichten werden proportional zum Gradienten der chemischen Potentiale gewählt. Die Mobilitäten dienen als Proportionalitätskonstanten. Diese Stromdichten werden relativ zum Kristallgitter aufgefasst:

$$\tilde{N}_i = -c_i \sum_{l=1,n} m_{i,l} [\nabla] G_l \quad i = 1, n. \quad (3.2)$$

Diese Stromdichten werden auf das lokale baryzentrische Bezugssystem umgerechnet. Es gilt zunächst:

$$\sum_{i=1,n} M_i \tilde{N}_i = \bar{v} \rho, \quad (3.3)$$

mit der Geschwindigkeit des baryzentrischen Systems \bar{v} , der molaren Masse M_i des Konstituenten A_i und der Dichte ρ .

Daraus folgt für die Geschwindigkeit \bar{v} :

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \frac{1}{\rho} \sum_{i=1,n} M_i \tilde{N}_i \\ &= \frac{\sum_{i=1,n} M_i \tilde{N}_i}{\sum_{i=1,n} M_i c_i}. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Im baryzentrischen System gilt:

$$\bar{N}_i = \tilde{N}_i - \bar{v} c_i \quad i = 1, n. \quad (3.5)$$

Einsetzen der Gleichung (3.4) liefert:

$$\bar{N}_i = \tilde{N}_i - c_i \frac{\sum_{i=1,n} M_i \tilde{N}_i}{\sum_{i=1,n} M_i c_i} \quad i = 1, n. \quad (3.6)$$

Es ist zu erkennen, dass Gleichung (3.6) die Bedingung

$$\sum_{i=1,n} M_i \bar{N}_i = 0 \quad (3.7)$$

erfüllt.

Die Diffusionsstromdichten im baryzentrischen System können also in der Form

$$\bar{N}_i = \tilde{N}_i + N_{i,st} \quad i = 1, n, \quad (3.8)$$

mit den Stefanströmen

$$N_{i,st} = -c_i \frac{\sum_{i=1,n} M_i \tilde{N}_i}{\sum_{i=1,n} M_i c_i} \quad (3.9)$$

geschrieben werden.

Durch die Änderung des Molvolumens V kommt zum diffusiven Stoffstrom noch ein konvektiver Anteil der Form

$$v c_i \quad i = 1, n \quad (3.10)$$

hinzu. Die Bilanzgleichung (Gesetz von Fick) für die Konstituenten A_i lautet somit:

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} \right] c_i = -[\nabla] \left(\tilde{N}_i + N_{i,st} + v c_i \right) + S_i \quad i = 1, n, \quad (3.11)$$

mit dem Quellterm S_i . Dieser Quellterm dient der Einstellung des angenommenen inneren thermodynamischen Gleichgewichtes. Die Bestimmungsgleichungen lauten für die S_i wie folgt:

$$G_i - \sum_{j=1,m} s_{i,j} \bar{G}_j = 0 \quad i = 1, n, \quad (3.12)$$

mit \bar{G}_j die partiellen Gibbs Energien der Komponenten. Die Komponentenerhaltung bei den inneren Umsätzen kann als Bestimmungsgleichung für die G_j aufgefasst werden:

$$\sum_{i=1,n} s_{i,j} S_i = 0 \quad j = 1, m. \quad (3.13)$$

Im Allgemeinen kann die Geschwindigkeit in Gleichung (3.11) durch eine Impulsbilanzgleichung (Kraftbilanzgleichung) wie zum Beispiel der Navier-Stokes-Gleichung berechnet werden. In der vorliegenden Arbeit wird aber der einfachste Fall einer Potentialströmung angenommen:

$$v = -\mu [\nabla] P. \quad (3.14)$$

Der Druck P wird in der vorliegenden Arbeit mittels einer Druckkorrektur, auf die in Abschnitt 3.2.1 näher eingegangen wird, auf Grundlage der Differenz

$$\sum_{i=1,n} c_i - \frac{1}{V} = 0 \quad (3.15)$$

bestimmt.

Die Behandlung linear abhängiger Gleichungen in (3.13) ist bereits im vorhergehenden Kapitel diskutiert worden.

3.1.1 Anfangsbedingungen

Zu Beginn der Rechnung, normalerweise bei $t = 0$, müssen Anfangsbedingungen durch Vorgabe der c_i an jedem Punkt, festgelegt werden. Die gewählten Anfangsbedingungen sollten thermodynamisches Gleichgewicht gewährleisten. Hierzu werden die Molenbrüche der Komponenten ($\bar{x}_j, j = 1, m$) an jedem Punkt vorgegeben. Zusammen ergeben diese ein Mol der Komponenten. Daraus werden die Mole der Konstituenten ($n_i, i = 1, n$) berechnet. Dafür muss ein Gleichungssystem aus den Gleichgewichtsgleichungen

$$G_i - \sum_{i=1,n} s_{i,j} \bar{G}_j = 0 \quad j = 1, m \quad (3.16)$$

und den Gleichungen für die Komponentenerhaltung

$$\sum_{i=1,n} s_{i,j} n_i = \bar{x}_j \quad j = 1, m \quad (3.17)$$

gelöst werden.

Wie für die G_i , ist das Molvolumen V eine Funktion der Molenbrüche x_i , der Temperatur T und des Druckes P . So können die Anfangskonzentrationen c_i nach

$$c_i = \frac{x_i}{V} \quad i = 1, n \quad (3.18)$$

berechnet werden.

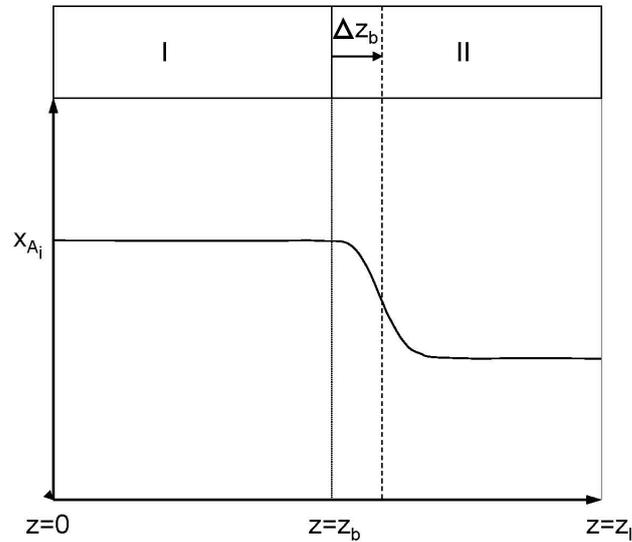


Abbildung 3.1: Festlegung der Grenzen und Gebiete *I* beziehungsweise *II* für ein Diffusionspaar

3.1.2 Randbedingungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Diffusionspaare untersucht.

Es sind also wie in Abbildung 3.1 dargestellt, Randbedingungen bei $z = 0$ und $z = z_l$ sowie Grenzbedingungen bei $z = z_b$ anzugeben.

$z = z_b$:

Für die Grenzfläche bei $z = z_b$ werden für die Zuordnung zum jeweiligen Gebiet (rechte beziehungsweise linke Diffusionspaarhälfte) die Indizes *I* und *II* verwendet. Siehe hierzu auch Abbildung 3.1. An dieser Grenzfläche muss thermodynamisches Gleichgewicht gelten, so dass folgt:

$$G_i^D = \sum_{j=1, m^D} s_{i,j}^D \bar{G}_j \quad i = 1, n^D; D = I, II. \quad (3.19)$$

Generell können in beiden Hälften des Paares unterschiedliche Verbindungen auftreten. Im vorliegenden Problem jedoch sind die Verbindungen (Eisen, Chrom, Aluminium) auf beiden Seiten identisch.

Die Erhaltung aller Komponenten E_j erfordert, dass

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1, n^I} s_{i,j}^I \left(\tilde{N}_i^I + N_{i,st}^I + (v^I - v_b^{I,II}) c_i^I \right) \cdot n^I \\ + & \sum_{i=1, n^{II}} s_{i,j}^{II} \left(\tilde{N}_i^{II} + N_{i,st}^{II} + (v^{II} - v_b^{I,II}) c_i^{II} \right) \cdot n^{II} = 0 \end{aligned} \quad (3.20)$$

$j = 1, m^D; D = I, II$

gilt. Die Geschwindigkeit der Grenzfläche $v_b^{I,II}$ muss von den Geschwindigkeiten v_I beziehungsweise v_{II} auf beiden Seiten der Grenzfläche abgezogen werden, da die Elementbilanz in einem Referenzsystem, das an der Grenze „befestigt“ ist, formuliert werden muss. Für das Molvolumen gilt:

$$\sum_{i=1, n^D} c_i^D = \frac{1}{V^D} \quad D = I, II. \quad (3.21)$$

Die Gleichungen (3.21) können als Bestimmungsgleichungen für die Potentiale P^I und P^{II} auf der Phasengrenze aufgefasst werden. Aus

$$P^I = P^{II} \quad (3.22)$$

ergibt sich die Geschwindigkeit $v_b^{I,II}$ der Phasengrenze. Bei dieser Gleichung handelt es sich um eine vereinfachte Kraftbilanz an der Phasengrenze. Im angenommenen, einfachsten, spannungsmechanischen Fall kann die Geschwindigkeit an der Grenze in Gleichung (3.20) unmittelbar aus

$$v^I = -\mu^I [\nabla] P^I \quad (3.23)$$

und

$$v^{II} = -\mu^{II} [\nabla] P^{II} \quad (3.24)$$

berechnet werden. Im Allgemeinen ergeben sich die Geschwindigkeiten v^I und v^{II} aus der Lösung der separaten Kraftbilanz (Navier-Stokes-Gleichung).

$z = 0$:

Für den linken (festen) Rand bei $z = 0$ muss gelten:

$$G_i^I = \sum_{j=1, m^I} s_{i,j}^I \bar{G}_j \quad i = 1, n^I, \quad (3.25)$$

$$\sum_{i=1, n^I} s_{i,j}^I \left(\tilde{N}_i^I + N_{i,st}^I + (v^I - v_b^{I,II}) c_i^I \right) \cdot n^I = 0 \quad j = 1, m^I. \quad (3.26)$$

Zur Berechnung von P^I und v^I werden zwei weitere Gleichungen benötigt:

$$v^I = 0 \quad (3.27)$$

und

$$\sum_{i=1, n^I} c_i^I = \frac{1}{V^I}. \quad (3.28)$$

Über die Grenze bei $z = 0$ findet kein Massentransport statt. Diese Grenze ist abgeschlossen bezüglich des Stofftransportes.

$z = z_l$:

Für $z = z_l$ gelten die analogen Gleichungen wie für $z = 0$, hier wird aber ein freier Rand angenommen. Dass heißt es gelten:

$$G_i^{II} = \sum_{j=1, m^{II}} s_{i,j}^{II} \bar{G}_j \quad i = 1, n^{II}, \quad (3.29)$$

$$\sum_{i=1, n^{II}} s_{i,j}^{II} \left(\tilde{N}_i^{II} + N_{i,st}^{II} + (v^{II} - v_b^{I,II}) c_i^{II} \right) \cdot n^{II} = 0 \quad j = 1, m^{II}. \quad (3.30)$$

Des Weiteren werden zwei Gleichungen zur Bestimmung des Randpotentials P^{II} und der Geschwindigkeit v^{II} am freien Probenende benötigt:

$$\sum_{i=1, n^{II}} c_i^{II} = \frac{1}{V^{II}} \quad (3.31)$$

und

$$P^{II} = 0. \quad (3.32)$$

3.2 Numerisches Lösungsverfahren

3.2.1 Druckkorrektur

Die Bilanzgleichung (3.11) wird mit einem Finite-Volumen-Algorithmus gelöst. Das Potential P hingegen wird über ein iteratives Korrekturverfahren bestimmt. Die Korrektur ΔP ist dabei proportional zur Differenz $\sum_{i=1,n} c_i - V^{-1}$. Es gilt

$$\Delta P = \alpha \left(\sum_{i=1,n} c_i - V^{-1} \right). \quad (3.33)$$

Die Gleichungssysteme zu den Rand- beziehungsweise Grenzbedingungen werden mit einem Newton-Verfahren gelöst. Die Lösung der Rand- und Grenzbedingungen wird hierbei mit dem Finite-Volumen-Algorithmus iterativ verknüpft. Die verwendeten Lösungsverfahren werden im Anhang A näher erläutert.

3.2.2 Diskretisierung des Gesetzes von Fick und der Geschwindigkeitsgleichung

Wie schon in Abschnitt 3.1 beschrieben, gilt für die Diffusion im Inneren der Gebiete I und II das Gesetz von Fick:

$$\frac{\partial c_i^D}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} (\bar{N}_i^D + v c_i^D) + S_i^D \quad i = 1, n^D; D = I, II. \quad (3.34)$$

Erweitern der Gleichung (3.34) mit

$$-D_i^D \frac{\partial c_i^D}{\partial x} \quad i = 1, n^D; D = I, II$$

erzeugt einen Korrekturterm

$$-\frac{\partial}{\partial x} (\bar{N}_i^D + D_i^D \frac{\partial c_i^D}{\partial x}) \quad i = 1, n^D; D = I, II,$$

der als Störterm SD_i^D in Gleichung (3.34) eingeführt wird:

$$\frac{\partial c_i^D}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(-D_i^D \frac{\partial c_i^D}{\partial x} + v c_i^D \right) + S_i^D + SD_i^D \quad i = 1, n^D; D = I, II \quad (3.35)$$

D_i^D ist dabei ein Faktor in der Größenordnung des zu erwartenden Diffusionskoeffizienten $m_i^D RT$.

Der Ausdruck in der Klammer in Gleichung (3.35) lautet in diskretisierter Form

$$A(i, j) c^D(i, j + 1, k) + B(i, j) c^D(i, j, k) + C(i, j) c^D(i, j - 1, k) \quad (3.36)$$

$$i = 1, n^D \quad j = 1, p^D; D = I, II \quad k = 0, 1,$$

mit n^D die Anzahl der Konstituenten auf der linken ($D = I$) beziehungsweise rechten ($D = II$) Seite der Grenze, p^D die Anzahl der Gitterpunkte auf der linken beziehungsweise rechten Seite der Grenzfläche, k der Zeitschritt ($1 =$ aktueller Zeitschritt und $0 =$ vorhergehender Zeitschritt) sowie

$$A(i, j) = \frac{2 D^D(i, j + 1)}{\Delta x(j + 1) ax(j)} - \frac{v^D(j + 1)}{ax(j)}, \quad (3.37)$$

$$B(i, j) = -\frac{2 D^D(i, j + 1)}{\Delta x(j + 1) ax(j)} - \frac{v^D(j + 1)}{ax(j)}$$

$$-\frac{2 D^D(i, j)}{\Delta x(j) ax(j)} + \frac{v^D(j)}{ax(j)}$$

$$-\frac{1}{\Delta t(k)}, \quad (3.38)$$

$$C(i, j) = \frac{2 D^D(i, j)}{\Delta x(j) ax(j)} + \frac{v^D(j)}{ax(j)} \quad (3.39)$$

und

$$ax(j) = \Delta x(j + 1) + \Delta x(j). \quad (3.40)$$

Des Weiteren gilt

$$\frac{\partial c_i^D}{\partial t} \approx \frac{c^D(i, j, k) - c^D(i, j, k - 1)}{\Delta t(k)}. \quad (3.41)$$

Einsetzen von (3.36) und (3.41) in Gleichung (3.34) ergibt

$$A(i, j) c^D(i, j + 1, k) + B(i, j) c^D(i, j, k) + C(i, j) c^D(i, j - 1, k)$$

$$= D(i, j) \quad (3.42)$$

$$i = 1, n^D \quad j = 1, p^D; D = I, II \quad k = 0, 1,$$

mit

$$D(i, j) = -\frac{c^D(i, j, k-1)}{\Delta t(k)} - S_i^D - SD_i^D. \quad (3.43)$$

Zur Berechnung der benötigten Geschwindigkeit $v^D(j)$, $j = 1, p^D$; $D = I, II$, wird Gleichung (3.14) wie folgt diskretisiert:

$$v^D(j) = -\mu^D \frac{P^D(j) - P^D(j-1)}{\Delta x(j)}. \quad (3.44)$$

Hierbei gilt:

$$P^I(1) = P^{I,0}, \quad (3.45)$$

$$P^I(p^D) = P^{I,II}, \quad (3.46)$$

$$P^{II}(1) = P^{II,I}, \quad (3.47)$$

$$P^{II}(p^D) = P^{II,0}. \quad (3.48)$$

Des Weiteren muss das Potential nach jeder Iteration korrigiert werden:

$$P_{\text{neu}}^D(j) = P_{\text{alt}}^D(j) + \alpha \left(V^D - \frac{1}{\sum_{i=1, n^D} c^D(i, j, k)} \right) \quad (3.49)$$

$$i = 1, n^D \quad j = 1, p^D; D = I, II \quad k = 0, 1,$$

wobei α ein geeignet zu wählender Relaxationsparameter ist.

Als Startwert der Iteration wird $P^D(j) = 0$ gewählt.

3.2.3 Berechnung der Grenzflächengeschwindigkeit

Es sind die Grenzflächengeschwindigkeiten $v_b^{I,II}$ und $v_b^{II,0}$ (0 sei hierbei die äußere Umgebung) mit Hilfe eines Korrekturverfahrens zu berechnen.

Es gilt:

$$n^I \cdot v_b^{I,II} = \alpha (P^{I,II} - P^{II,I}) \quad (3.50)$$

und

$$n^{II} \cdot v_b^{II,0} = \alpha (P^{II,0} - P^0), \quad (3.51)$$

wobei P^0 zum Beispiel der Umgebungsdruck $P^0 = 0$ und α ein geeigneter Relaxationsfaktor sei.

3.2.4 Berechnung der Gitteranpassung

Um die Verschiebung des Gitters berechnen zu können, muss zuerst die Geschwindigkeit des Gitters aus den Randgeschwindigkeiten interpoliert werden.

So ergibt sich für das Gebiet I :

$$v_G^I(j) = v_b^{I,0} + \frac{v_b^{I,II} - v_b^{I,0}}{x_{pos}^I(p^I, k) - x_{pos}^I(1, k)} \cdot (x_{pos}^I(j, k) - x_{pos}^I(1, k)) \quad (3.52)$$

$j = 1, p^I \quad k = 0, 1.$

Für das Gebiet II lautet die Gleichung für die Gittergeschwindigkeit folgendermaßen:

$$v_G^{II}(j) = v_b^{I,II} + \frac{v_b^{II,0} - v_b^{I,II}}{x_{pos}^{II}(p^{II}, k) - x_{pos}^{II}(1, k)} \cdot (x_{pos}^{II}(j, k) - x_{pos}^{II}(1, k)) \quad (3.53)$$

$j = 1, p^{II} \quad k = 0, 1.$

Damit ergibt sich die Gitterverschiebung wie folgt:

$$x_{pos_{neu}}(i, j, k) = x_{pos_{alt}}(i, j, k) + \alpha ((x_{pos}(i, j, k-1) + v_G(i, j) \Delta t) - x_{pos_{alt}}(i, j, k)) \quad (3.54)$$

$i = 1, n^D \quad j = 1, p^D; D = I, II \quad k = 0, 1,$

wobei α ein Relaxationsfaktor sei.

Aufgrund der Gitteranpassung ist nun $\frac{\partial c_i^D}{\partial t} \quad D = I, II \quad i = 1, n^D$ aus Gleichung (3.34) neu zu berechnen.

Es gilt:

$$c^D(i, j, k) - c^D(i, j, k-1) = \frac{\partial c^D(i, j, k)}{\partial t} \cdot \Delta t + \frac{\partial c^D(i, j, k)}{\partial x} \cdot \Delta x \quad (3.55)$$

$i = 1, n^D \quad j = 1, p^D; D = I, II \quad k = 0, 1,$

wobei

$$\Delta x = x_{pos}(i, j, k) - x_{pos}(i, j, k-1) \quad (3.56)$$

$i = 1, n^D \quad j = 1, p^D; D = I, II \quad k = 0, 1.$

Da die Verschiebung der Grenze abhängig von der Richtung der Verschiebung ist, resultiert ein Vorzeichenwechsel, der beachtet werden muss.

So ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c^D(i, j, k)}{\partial x} = & S(\Delta x) \cdot \frac{c^D(i, j+1, k) - c^D(i, j, k)}{x_{pos}(i, j+1, k) - x_{pos}(i, j, k)} \\ & + (1 - S(\Delta x)) \cdot \frac{c^D(i, j, k) - c^D(i, j-1, k)}{x_{pos}(i, j, k) - x_{pos}(i, j-1, k)} \end{aligned} \quad (3.57)$$

$i = 1, n^D \quad j = 1, p^D; D = I, II \quad k = 0, 1,$

wobei

$$S(\Delta x) = \frac{(\text{sign}(1, \Delta x) + 1)}{2} \quad (3.58)$$

mit der Signumfunktion:

$$\text{sign}(i, j) = \begin{cases} |i| & \text{für } j \geq 0 \\ -|i| & \text{für } j < 0 \end{cases}$$

sei.

Nach dem Einsetzen in Gleichung (3.55) und anschließendem Umstellen folgt die modifizierte Bilanzgleichung

$$\begin{aligned} \frac{\partial c^D(i, j, k)}{\partial t} = & \frac{c^D(i, j, k) - c^D(i, j, k-1)}{\Delta t} \\ & - \left(S(\Delta x) \cdot \frac{c^D(i, j+1, k) - c^D(i, j, k)}{x_{pos}(i, j+1, k) - x_{pos}(i, j, k)} \right. \\ & + \left. (1 - S(\Delta x)) \cdot \frac{c^D(i, j, k) - c^D(i, j-1, k)}{x_{pos}(i, j, k) - x_{pos}(i, j-1, k)} \right) \\ & \cdot \frac{\Delta x}{\Delta t} \end{aligned} \quad (3.59)$$

$i = 1, n^D \quad j = 1, p^D; D = I, II \quad k = 0, 1.$

3.3 Anwendungsbeispiele

Es wird nun die Diffusion zwischen zwei Diffusionspaaren untersucht, die verschiedene experimentelle Versuche wiedergibt. Diese Versuche wurden bereits bei Rohrberg et al. [34] näher erläutert. Es wurden dazu ein vollständiges und verschiedene vereinfachte Modelle untersucht und die Auswirkungen der Vereinfachungen auf die Ergebnisse diskutiert und verglichen.

3.3.1 Vollständiges Modell

3.3.1.1 Anfangsbedingungen

Die für die Beispielrechnung ausgewählte Probe hat eine Gesamtlänge von $2.626 \cdot 10^{-3} m$, wobei die Grenzfläche exakt in der Mitte angenommen wird. Insgesamt werden $7200 s$ bei einer Temperatur von $1373.15 K$ simuliert. Die betrachtete Probe hat die in Tabelle 3.1 angegebene Anfangszusammensetzung.

Tabelle 3.1: Startzusammensetzung

Komponente	Gewichtsprozent	
	Gebiet I	Gebiet II
Fe	55,0	55,0
Al	0,0	22,0
Cr	45,0	23,0

Diese Werte sind konstant über das Gebiet I beziehungsweise II zur Zeit $t = 0$ verteilt. An der Phasengrenze zwischen den Gebieten ergibt sich somit zur Zeit $t = 0$ ein Sprung.

Die angenommenen Anfangsbedingungen müssen thermodynamisches Gleichgewicht gewährleisten. Diese Forderung erübrigt sich im vorliegenden Fall, da das System untereinander uneingeschränkt mischbar ist.

3.3.1.2 Materialdaten

In diesem Diffusionsmodell werden die partiellen Gibbs Energien G_i , das Molvolumen V und die Mobilitäten m_i benötigt.

Die integralen Gibbs Energien $G((x_i)_{i=1,n}, T, P)$ wurden wie bei Jacobs et al. [18] beschrieben, bestimmt. Die partiellen Gibbs Energien können dann für $\Phi = G$ nach Gleichung (2.35) bestimmt werden. Im Allgemeinen resultiert das Molvolumen aus Gleichung (2.34). Im vorliegenden Fall allerdings wird das Molvolumen aus der Dichte ρ nach folgender Gleichung

$$V = \frac{\sum_{i=1,n} x_i M_i}{\rho} \quad (3.60)$$

bestimmt. Die Dichte ρ des Systems wird aus den Dichten ρ_i der Konstituenten wie folgt berechnet (ideale Mischung angenommen):

$$\rho = \sum_{i=1,n} \left(\frac{w_i}{\rho_i} \right)^{-1}, \quad (3.61)$$

mit den Gewichtsanteilen

$$w_i = \frac{x_i M_i}{\sum_{j=1,n} x_j M_j} \quad i = 1, n. \quad (3.62)$$

Die in dieser Beispielrechnung verwendeten Werte für die Dichten der Komponenten/Konstituenten Eisen, Aluminium und Chrom können der Tabelle 3.2 entnommen werden.

Tabelle 3.2: Dichten der reinen Stoffe

Komponente	Dichte in kg/m ³
Fe	7860
Al	2700
Cr	7190

Die Molmassen M_i der beteiligten Komponenten beziehungsweise Konstituenten können direkt dem Periodensystem der Elemente oder Tabelle 3.3 entnommen werden.

Die Mobilitäten m_i werden aus den angenommenen Tracerdiffusionskoeffizienten D_i ermittelt:

$$m_i = \frac{D_i}{RT} \quad i = 1, n. \quad (3.63)$$

Tabelle 3.3: Molmassen der reinen Stoffe

Komponente	Molmasse in kg/mol
Fe	$55,84 \cdot 10^{-3}$
Al	$26,98 \cdot 10^{-3}$
Cr	$52,00 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 3.4: angenommene Werte der Diffusionskoeffizienten

Komponente	Diffusionskoeffizient in m^2s^{-1}
Fe	$1,0 \cdot 10^{-14}$
Al	$15,0 \cdot 10^{-14}$
Cr	$1,0 \cdot 10^{-14}$

Für die Diffusionskoeffizienten werden die in Tabelle 3.4 angegebenen Werte angenommen.

Der in Abschnitt 3.1 beschriebene Quellterm S_i entfällt in dieser Beispielrechnung, da es sich nicht um ein Subgittermodell handelt.

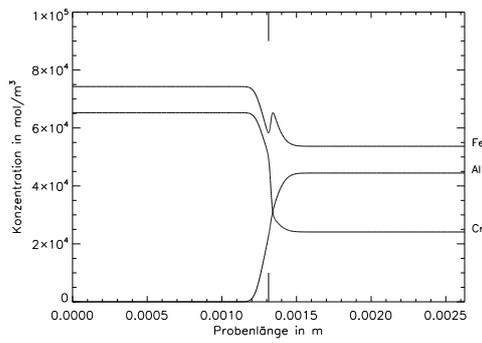
3.3.1.3 Ergebnisse der Beispielrechnung

Die Ergebnisse der Beispielrechnung mit dem vollständigen Modell nach 7200 s sind in den Abbildungen 3.2(a)-(j) dargestellt.

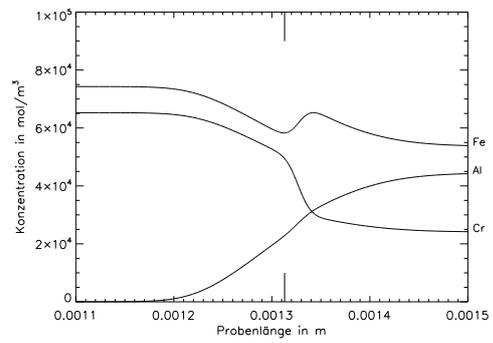
In den Abbildungen 3.2(a)-(b) sind die Konzentrationen der beteiligten drei Komponenten Eisen, Chrom und Aluminium über die komplette Probenlänge (a) und als Ausschnitt an der Phasengrenze (b) dargestellt. In den Abbildungen 3.2(c)-(d) sind die Profile der Gewichtsanteile der beteiligten Komponenten wieder über die gesamte Probenlänge (c) sowie auch als Achsenausschnitt (d) abgebildet. Die partiellen Gibbs Energien können den Abbildungen 3.2(e) beziehungsweise (f) entnommen werden. Die Abbildungen 3.2(g)-(h) zeigen in der Gegenüberstellung das Kriechpotential ($\mu = 1$) und die daraus resultierende Geschwindigkeit. Das Molvolumen, berechnet nach Gleichung (3.15) und Gleichung (3.60) des vollständigen Modells, kann der Abbildung 3.2(i) wieder als Achsenausschnitt entnommen werden. Wie zu erwarten liefern beide Berechnungen exakt dasselbe Molvolumen.

3 Diffusion in ternären Eisen-Aluminium-Chrom Legierungen

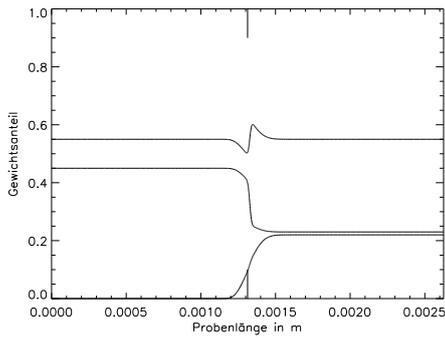
Das Teilbild 3.2(j) der Abbildung 3.2 zeigt die Verschiebung der Grenzfläche Δz_b (Abbildung 3.1) und die Grenzflächengeschwindigkeit als Funktion der Zeit.



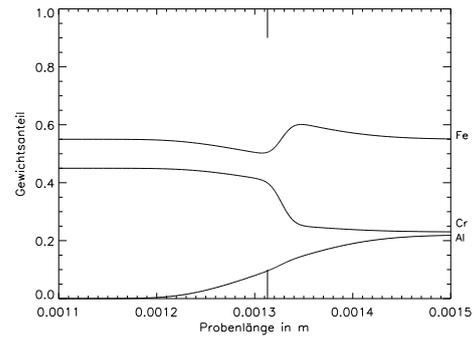
(a)



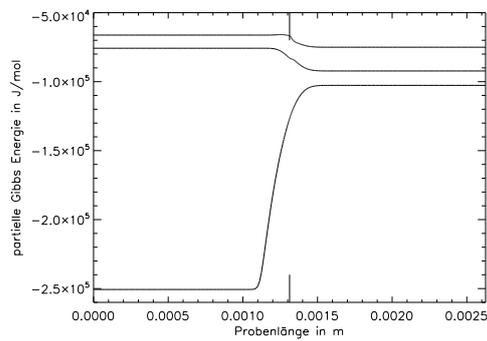
(b)



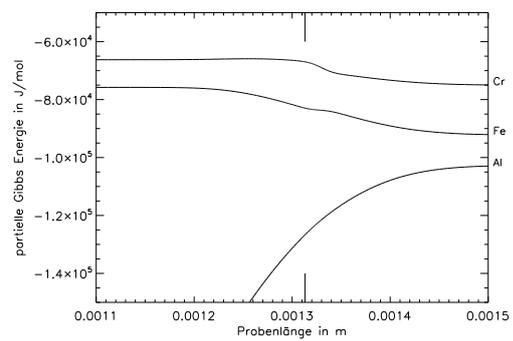
(c)



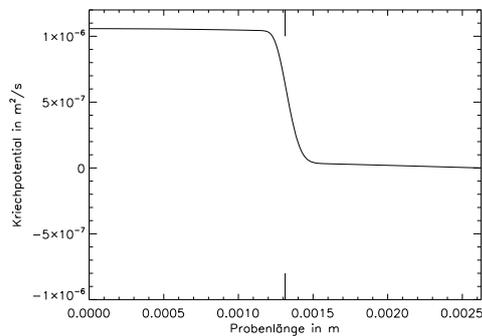
(d)



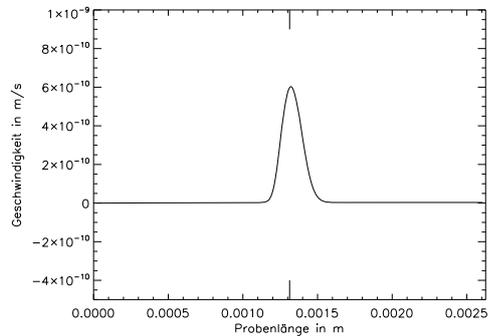
(e)



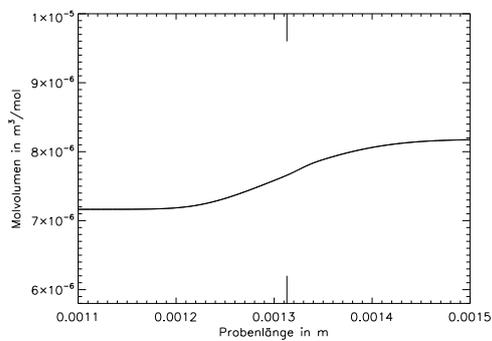
(f)



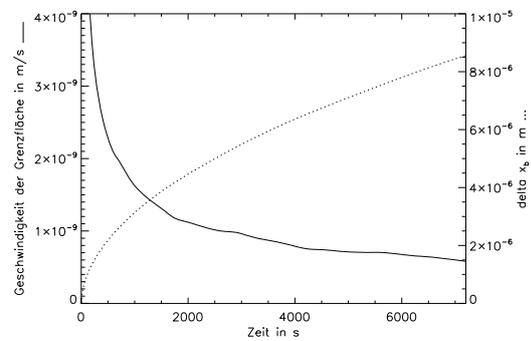
(g)



(h)



(i)



(j)

Abbildung 3.2: Ergebnisse der Beispielrechnung des vollständigen Modells wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben.

Um zu überprüfen, ob die Diffusion tatsächlich durch die Komponente mit der größten Molvolumenänderung dominiert wird, werden Rechnungen ohne Konvektion und Stefanströme durchgeführt. Die Randbedingungen bei $z = 0$ und $z = z_l$ sind jeweils unverändert wie in Abschnitt 3.1, da ihre Wahl im vorliegenden Fall (Diffusionspaar) keinen Einfluss auf das Ergebnis hat.

3.3.2 Vereinfachtes Modell A

Die Gleichungen aus Abschnitt 3.1 werden wie folgt verändert:

Statt Gleichung (3.2) wird in diesem Fall ein klassischer Ansatz nach dem 1. Gesetz von Fick verwendet:

$$\tilde{N}_i = -D_i [\nabla] c_i \quad i = 1, n \quad (3.64)$$

und statt Gleichung (3.11)

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} \right] c_i = -[\nabla] (\tilde{N}_i) \quad i = 1, n. \quad (3.65)$$

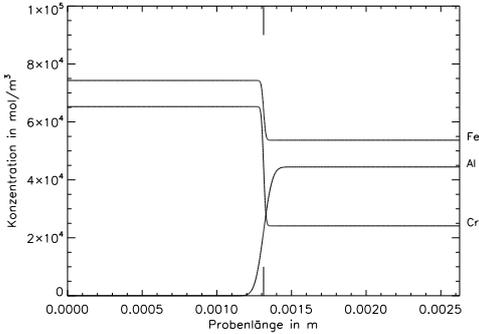
Das heißt, es werden konvektive Stoffströme inklusive der Stefanströme vernachlässigt. Des Weiteren wird Gleichung (3.19) durch

$$\begin{aligned} c_i^I &= c_i^{II} & \text{und} \\ \tilde{N}_i^I &= \tilde{N}_i^{II} & i = 1, n^I; n^I = n^{II} \end{aligned} \quad (3.66)$$

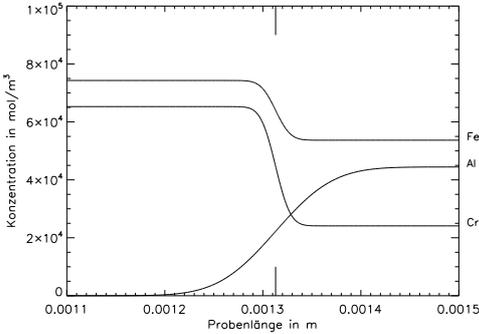
ersetzt. Insbesondere liegt die Grenze bei $z = z_b$ fest, da keine Geschwindigkeiten vorliegen.

Nicht aufgeführte Gleichungen gehen nicht in das Modell ein. Das Modell entspricht dem klassischen Ansatz nach dem 1. und 2. Gesetz von Fick. Nach der Berechnung der Konzentrationsprofile c_i kann nach Gleichung (3.15) das Molvolumen berechnet werden, welches mit dem als Materialgröße (thermodynamische Zustandsgröße) vorgegebenen Wert verglichen werden kann. Die mit dem Modell A erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 3.3 analog zur Abbildung 3.2 dargestellt.

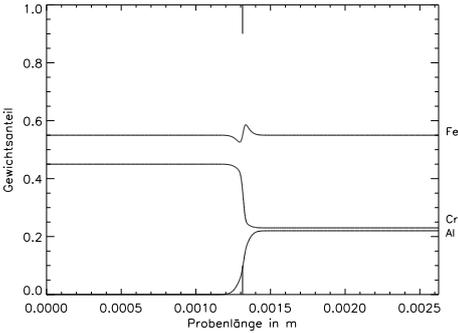
3.3. Anwendungsbeispiele



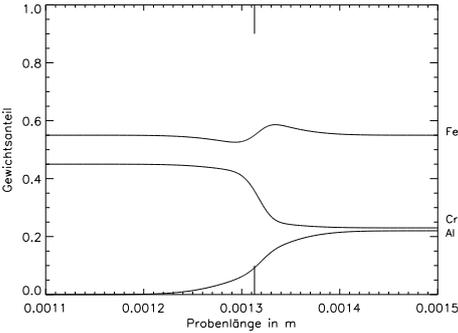
(a)



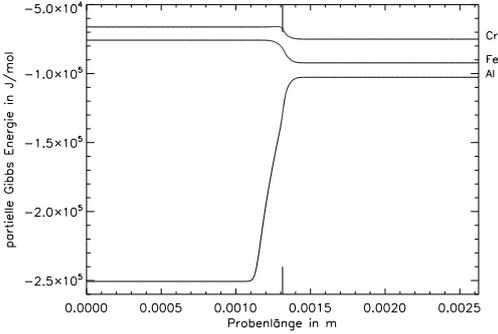
(b)



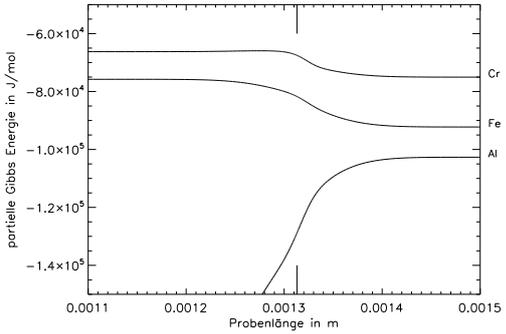
(c)



(d)



(e)



(f)

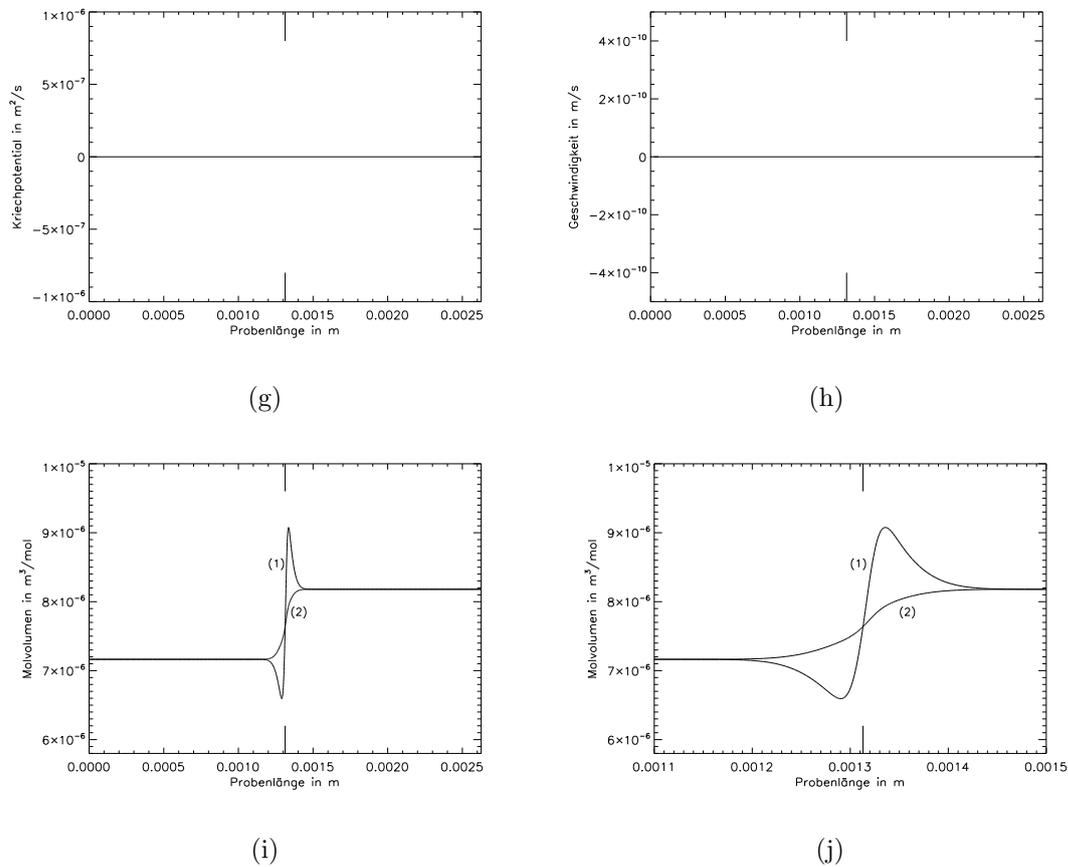


Abbildung 3.3: Ergebnisse des Modells A wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben.

Die berechneten Konzentrationsprofile sind in diesem Fall wie erwartet stetig und können den Abbildungen 3.3(a)-(b) entnommen werden. Im Verlauf der partiellen Gibbs Energien, Abbildungen 3.3(e)-(f), ist aufgrund nur geringer Veränderungen in den Gewichtsanteilen (Abbildung 3.3(c)-(d)) keine Stufe zu erkennen. In den Abbildungen 3.3(i)-(j) sind zwei Kurven (1) und (2) für das Molvolumen dargestellt. Die Kurve (1) wird aus der Dichte nach Gleichung (3.60) und Kurve (2) aus den Konzentrationen nach Gleichung (3.15) bestimmt. Im vorliegenden Fall sind diese zwei Kurven, anders als im vollständigen Modell und wie physikalisch zu fordern, nicht gleich. Die Gleichheit des Molvolumens beider Gebiete an der Phasengrenze resultiert aus der Forderung der Konzentrationsgleichheit an der Grenze. Aufgrund der Vernachlässigung der konvektiven Stoffströme inklusive der Stefanströme verschwindet sowohl das Kriechpotential (Abbildung 3.3(g)) als auch die daraus resultierende Geschwindigkeit (Abbildung 3.3(h)).

3.3.3 Vereinfachtes Modell B

In diesem Fall werden die Stromdichten nach Gleichung (3.2) weiter vereinfacht zu:

$$\tilde{N}_i = -m_i c_i [\nabla] G_i \quad i = 1, n. \quad (3.67)$$

Die Bilanzgleichung ist identisch zu der aus Modell A:

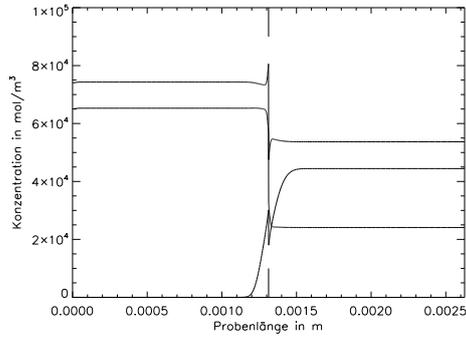
$$\left[\frac{\partial}{\partial t} \right] c_i = -[\nabla] (\tilde{N}_i) \quad i = 1, n, \quad (3.68)$$

ebenso die Bedingungen an der Grenze bei $z = z_b$:

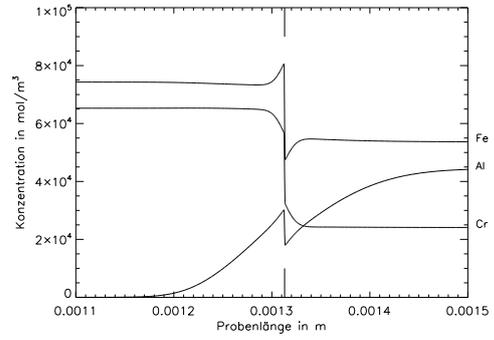
$$\begin{aligned} c_i^I &= c_i^{II} & \text{und} \\ \tilde{N}_i^I &= \tilde{N}_i^{II} & i = 1, n^I; n^I = n^{II}. \end{aligned} \quad (3.69)$$

Die Unterschiede in diesem Modell gegenüber dem Modell A sind, dass die Stromdichten aus dem Gradienten der chemischen Potentiale und nicht aus denen der Konzentrationen berechnet werden. Die mit diesem Modell erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 3.4 dargestellt.

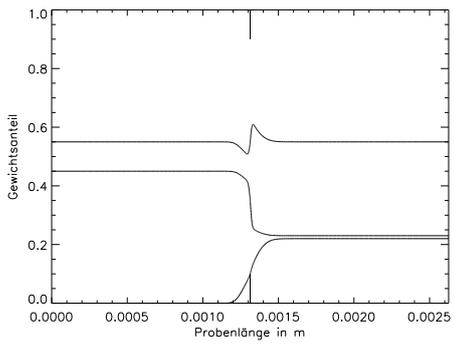
3 Diffusion in ternären Eisen-Aluminium-Chrom Legierungen



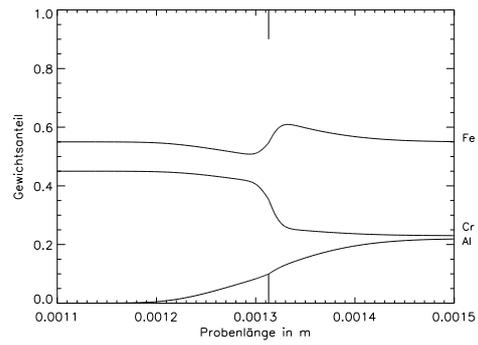
(a)



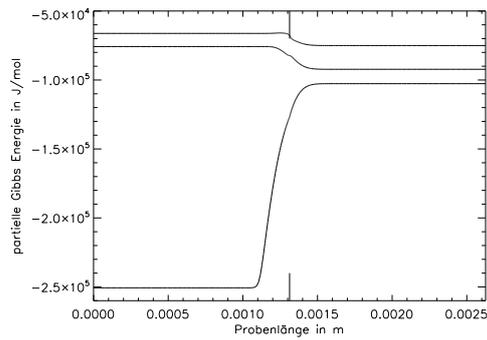
(b)



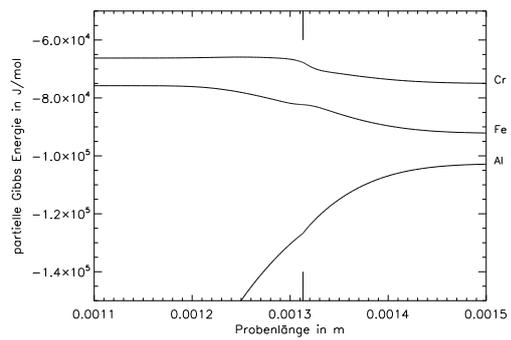
(c)



(d)



(e)



(f)

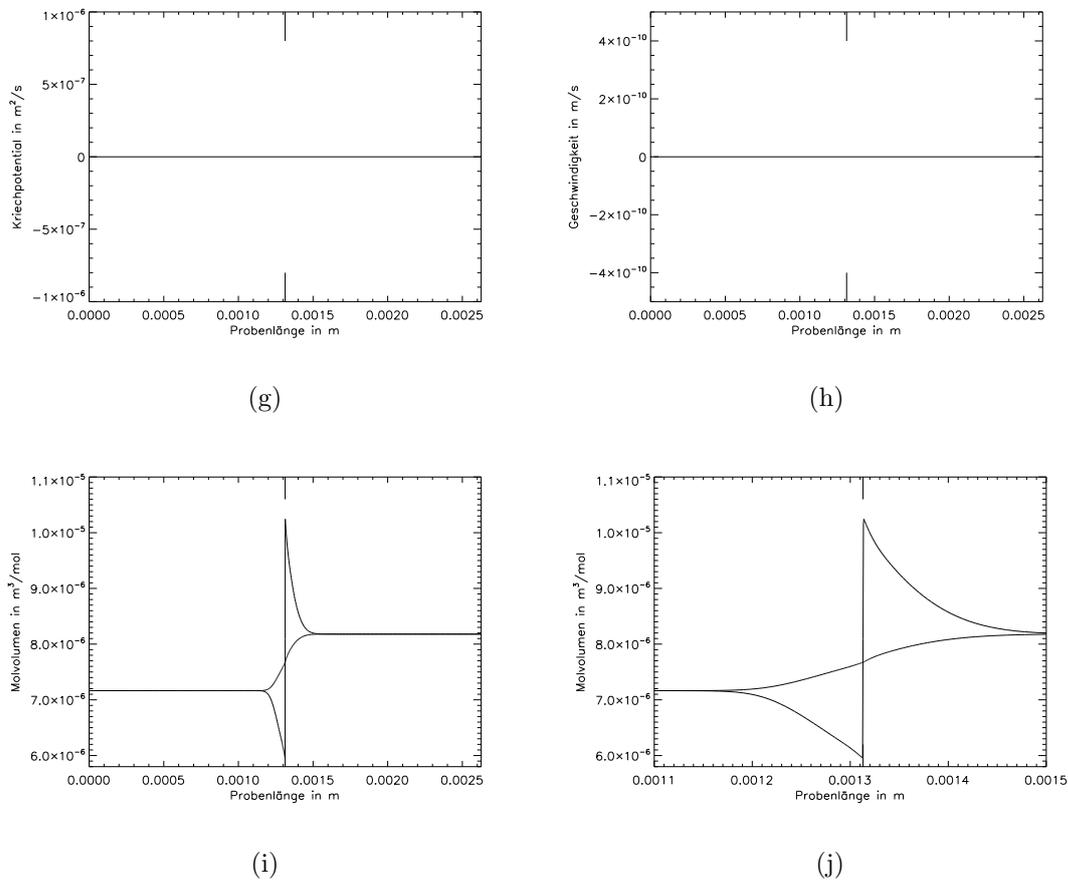


Abbildung 3.4: Ergebnisse des Modells B wie in Abschnitt 3.3.3 beschrieben.

Auch hier stimmen durch die Forderung der Konzentrationsgleichheit die berechneten Konzentrationsprofile an der Phasengrenze überein, wie aus den Abbildungen 3.4(a)-(b) entnommen werden kann. Die im Verlauf der partiellen Gibbs Energien des Eisens und des Chroms (Abbildungen 3.4(e)-(f)) zu erkennende Stufe korrespondiert mit den stärkeren Veränderungen, im Vergleich zum Modell A, in den Gewichtsanteilen (Abbildungen 3.4(c)-(d)) in diesem Bereich. Auch hier stimmt durch die Forderung der Konzentrationsgleichheit das Molvolumen der beiden Gebiete an der Phasengrenze überein (Abbildungen 3.4(i)-(j)). Wie schon im Modell A ist sowohl das Kriechpotential (Abbildung 3.4(g)) als auch die Geschwindigkeit (Abbildung 3.4(h)) null.

3.3.4 Vereinfachtes Modell C

Im Modell C ergeben sich die Stromdichten wiederum wie in Modell A aus den Gradienten der Konzentrationen:

$$\tilde{N}_i^I = -D_i [\nabla] c_i \quad i = 1, n. \quad (3.70)$$

Die konvektiven Stromdichten inklusive der Stefanströme werden vernachlässigt:

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} \right] c_i = -[\nabla] (\tilde{N}_i) \quad i = 1, n. \quad (3.71)$$

Auf der Grenze bei $z = z_b$ wird nun die Gleichheit der chemischen Potentiale der Komponenten

$$\tilde{G}_j^I = \tilde{G}_j^{II} = \bar{G}_j \quad j = 1, m \quad (3.72)$$

und thermodynamisches Gleichgewicht entsprechend der Gleichung

$$G_i = \sum_{j=1, m} s_{i,j} \bar{G}_j \quad i = 1, n \quad (3.73)$$

angenommen. Die Bestimmungsgleichungen für die $\bar{G}_j, j = 1, m$ sind (analog zu Gleichung (3.26))

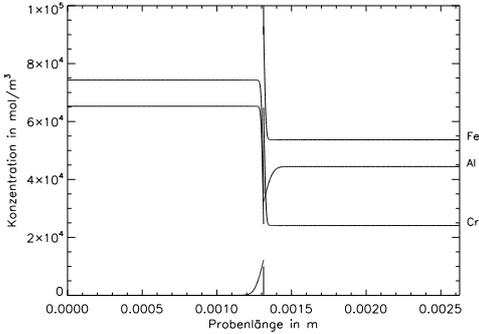
$$\sum_{i=1, n^I} s_{i,j}^I \tilde{N}_i^I = \sum_{i=1, n^{II}} s_{i,j}^{II} \tilde{N}_i^{II} \quad j = 1, m. \quad (3.74)$$

Im vorliegenden Fall vereinfacht sich die Bedingung bei $z = z_b$, da die Konstituenten A_i mit den Komponenten E_j übereinstimmen, zu

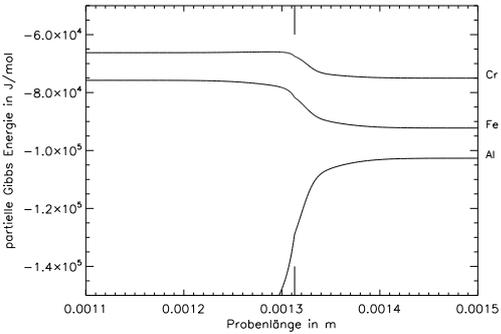
$$\begin{aligned} G_i^I &= G_i^{II} & \text{und} \\ \tilde{N}_i^I &= \tilde{N}_i^{II} & i = 1, n^I; n^I = n^{II}. \end{aligned} \quad (3.75)$$

Die Ergebnisse dieses Modells (Materialdaten, Anfangsbedingungen) sind in Abbildung 3.5 dargestellt.

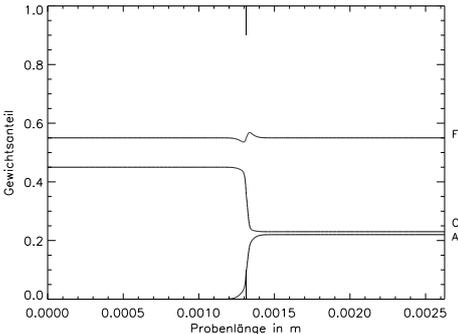
3.3. Anwendungsbeispiele



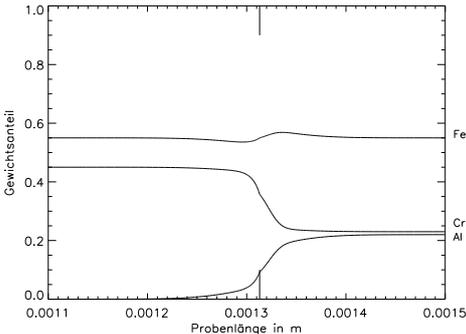
(a)



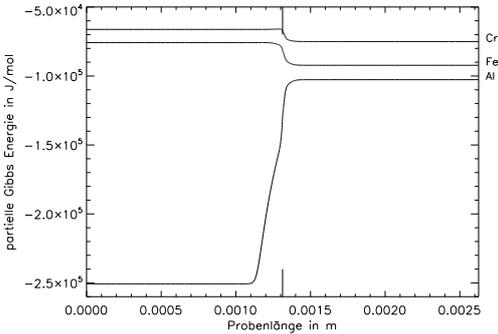
(b)



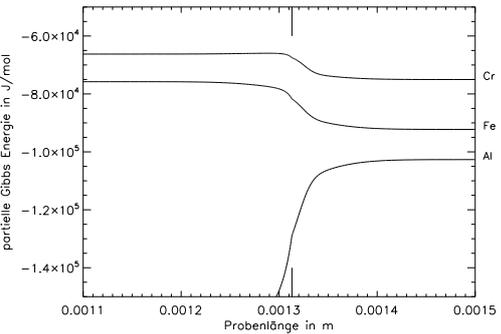
(c)



(d)



(e)



(f)

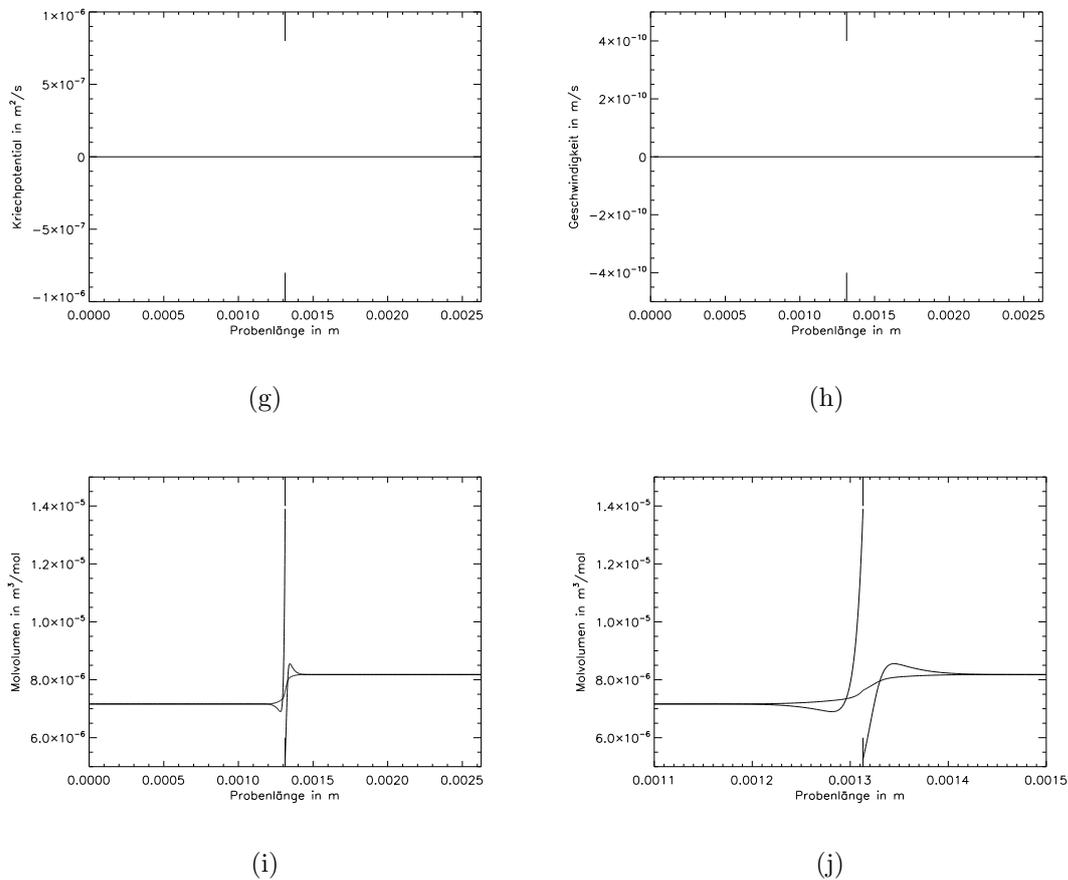


Abbildung 3.5: Ergebnisse des Modells C wie in Abschnitt 3.3.4 beschrieben.

In diesem Fall sind Sprünge an der Phasengrenze in den berechneten Konzentrationsprofilen aufgetreten, wie in den Abbildungen 3.5(a)-(b) zu erkennen ist. Im Verlauf der partiellen Gibbs Energien, siehe hierzu die Abbildungen 3.5(e)-(f), ist in diesem Fall keine Stufe zu erkennen, was sich durch geringere Veränderungen in den Gewichtsanteilen im Vergleich zum vorherigen Fall erklären lässt. Der Verlauf der Gibbs Energien und der der Gewichtsanteile ist hier ähnlich denen aus Abschnitt 3.3.2. Das Molvolumen ist in den Abbildungen 3.5(i)-(j), dargestellt. Wie zu erkennen ist, stimmt das Molvolumen an der Phasengrenze nun durch die fehlende Forderung der Konzentrationsgleichheit nicht mehr überein. Auch hier sind das Kriechpotential und die Geschwindigkeit null (Abbildungen 3.5(g)-(h)).

3.3.5 Vereinfachtes Modell D

Im Modell D ergeben sich die Stoffstromdichten aus den Gradienten der chemischen Potentiale:

$$\tilde{N}_i = -D_i c_i [\nabla] G_i \quad i = 1, n, \quad (3.76)$$

wobei auch in diesem Modell die konvektiven Stromdichten inklusive der Stefanströme vernachlässigt werden:

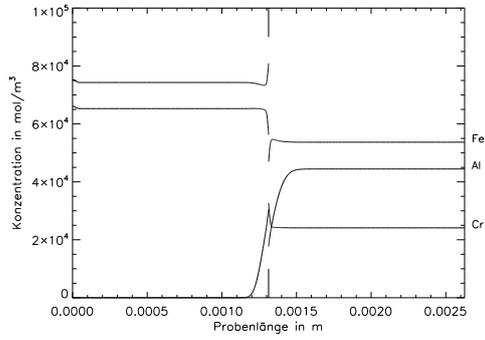
$$\left[\frac{\partial}{\partial t} \right] c_i = -[\nabla] (\tilde{N}_i) \quad i = 1, n. \quad (3.77)$$

Die Bedingungen an der Grenze bei $z = z_b$ sind wie im Modell C, also in vereinfachter Form:

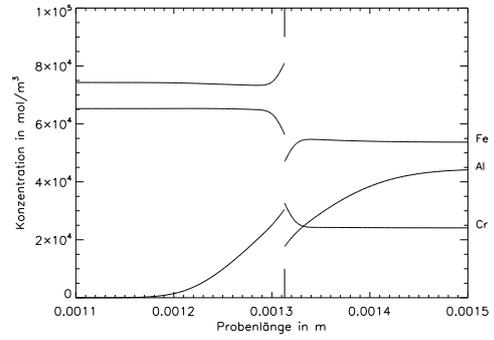
$$\begin{aligned} G_i^I &= G_i^{II} & \text{und} \\ \tilde{N}_i^I &= \tilde{N}_i^{II} & i = 1, n^I; n^I = n^{II}. \end{aligned} \quad (3.78)$$

Die mit diesem Modell erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 3.6 dargestellt.

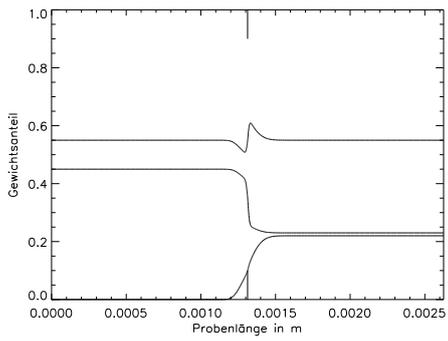
3 Diffusion in ternären Eisen-Aluminium-Chrom Legierungen



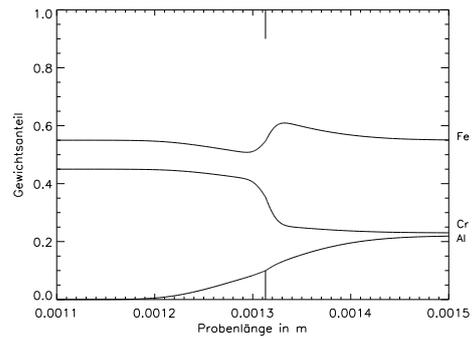
(a)



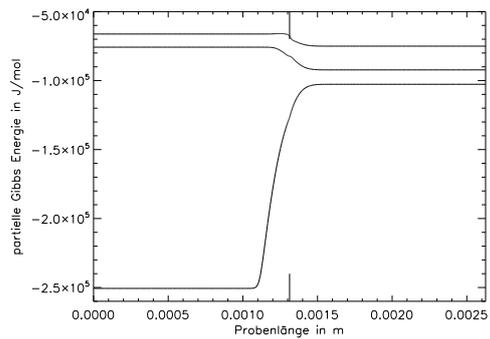
(b)



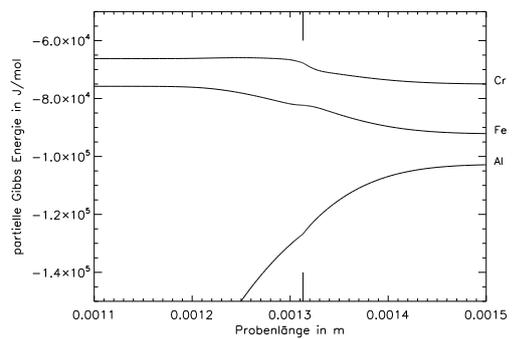
(c)



(d)



(e)



(f)

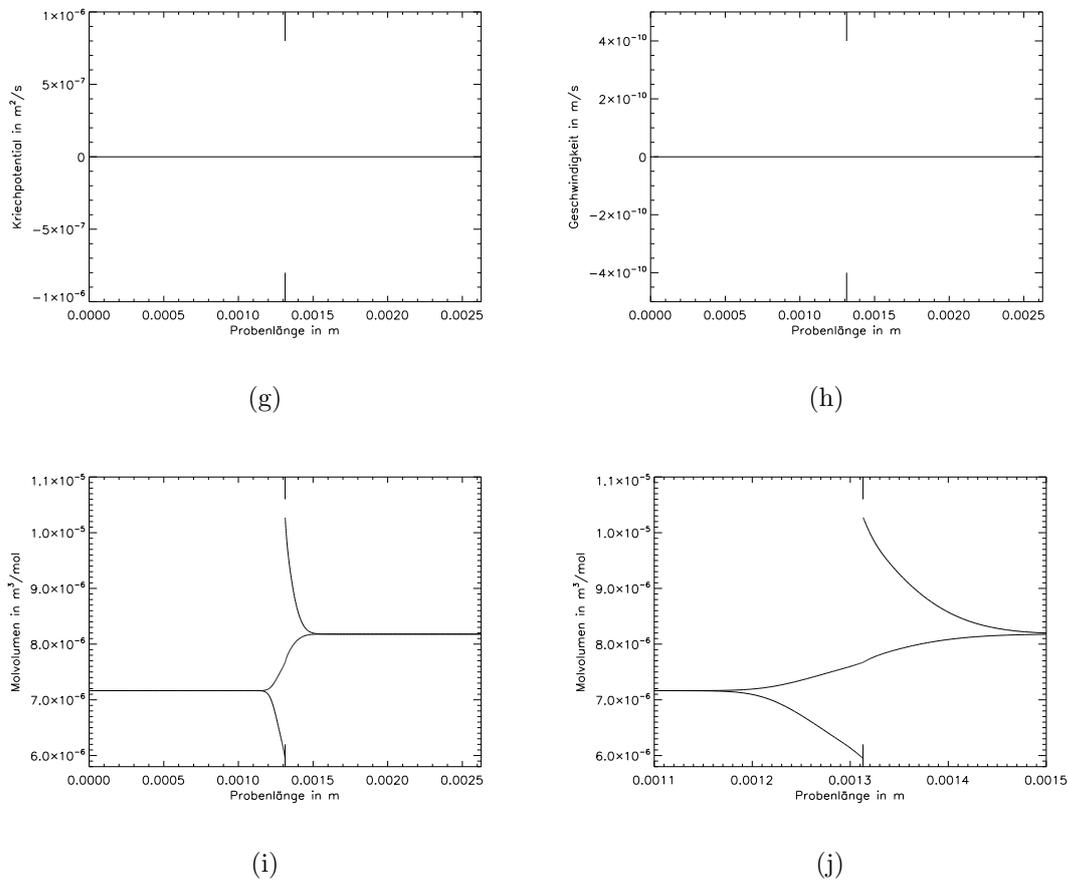


Abbildung 3.6: Ergebnisse des Modells D wie in Abschnitt 3.3.5 beschrieben.

Wie nun aus den berechneten Konzentrationsprofilen in den Abbildungen 3.6(a)-(b) ersichtlich ist, resultieren durch die oben beschriebenen Änderungen Sprünge an der Phasengrenze, wohingegen der Verlauf der Gewichtsanteile (Abbildungen 3.6(c)-(d)) weiterhin stetig ist. Das Molvolumen (Abbildungen 3.6(i)-(j)) stimmt mit dem aus Abschnitt 3.3.3 weitestgehend überein, doch durch die fehlende Forderung der Konzentrationsgleichheit an der Phasengrenze, weist das Molvolumen im vorliegenden Fall Sprünge auf. Die Verläufe der partiellen Gibbs Energien (Abbildungen 3.6(e)-(f)) und der Gewichtsanteile entsprechen denen aus Kapitel 3.3.3. Für die Geschwindigkeit und das Kriechpotential gilt das Gleiche, wie in den vorherigen Modellen.

3.3.6 Vereinfachtes Modell E

Dieses Modell entspricht im Prinzip dem in Abschnitt 3.1 beschriebenen vollständigen Modell, allerdings sind die Bedingungen bei $z = z_b$ zu

$$c_i^I = c_i^{II} \quad (3.79)$$

und

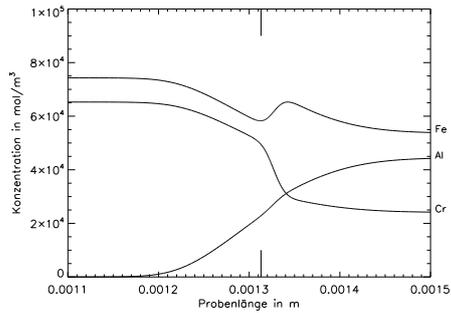
$$\begin{aligned} & \tilde{N}_i^I + N_{i,st}^I + (v^I - v_b) c_i^I \\ = & \tilde{N}_i^{II} + N_{i,st}^{II} + (v^{II} - v_b) c_i^{II} \quad i = 1, n^I; n^I = n^{II} \end{aligned} \quad (3.80)$$

vereinfacht. Da dies im vorliegenden Fall keine Einschränkung bedeutet, ergeben sich auch die gleichen Ergebnisse wie im vollständigen Modell, das heißt wie in Abbildung 3.2.

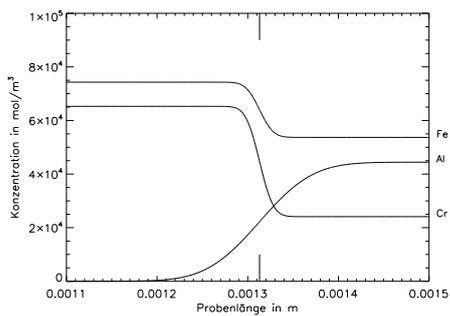
Da die Ergebnisse des vereinfachten Modells E mit denen des vollständigen Modells übereinstimmen, wird für die inverse Modellierung dieses vereinfachte Modell verwendet, da es wesentlich weniger Rechenzeit benötigt.

3.3.7 Modellvergleich

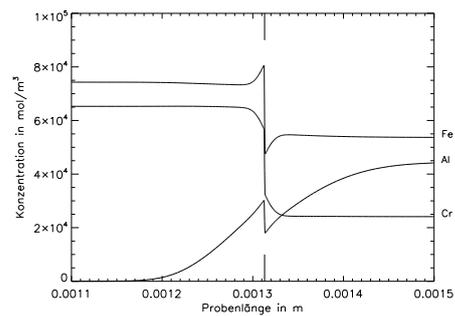
Abbildung 3.7 zeigt den Vergleich der Konzentrationen für das vollständige Modell aus Abschnitt 3.1 und für die vereinfachten Modelle A bis D.



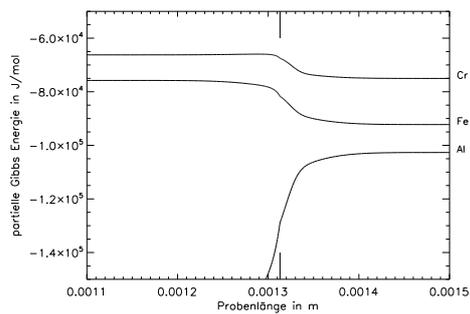
(a) vollständiges Modell



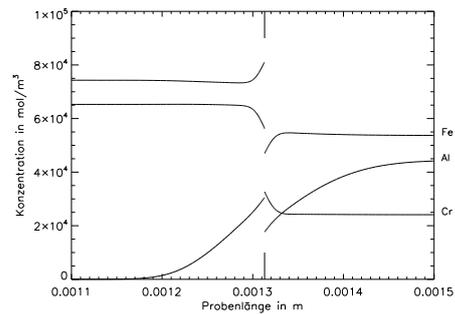
(b) Modell A



(c) Modell B



(d) Modell C

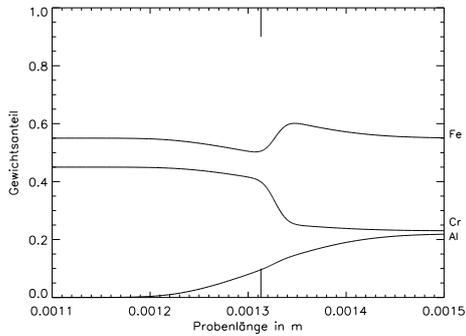


(e) Modell D

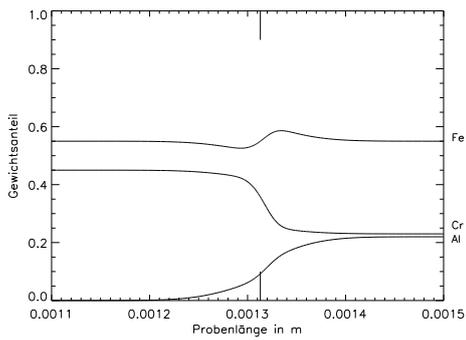
Abbildung 3.7: Vergleich der Konzentrationen des vollständigen Modells und der vereinfachten Modelle A bis D.

3 Diffusion in ternären Eisen-Aluminium-Chrom Legierungen

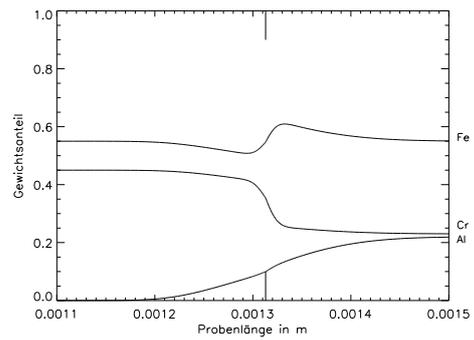
Abbildung 3.8 zeigt die analoge Darstellung für die Gewichtsanteile und Abbildung 3.9 für die Molvolumina.



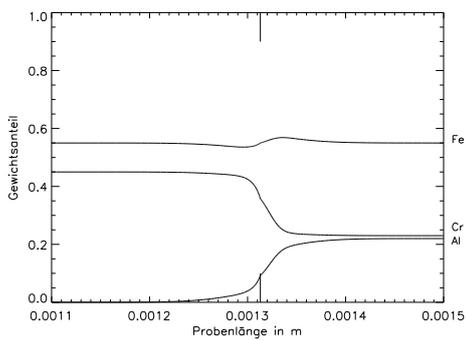
(a) vollständiges Modell



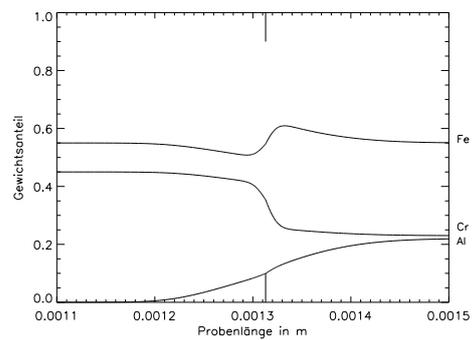
(b) Modell A



(c) Modell B

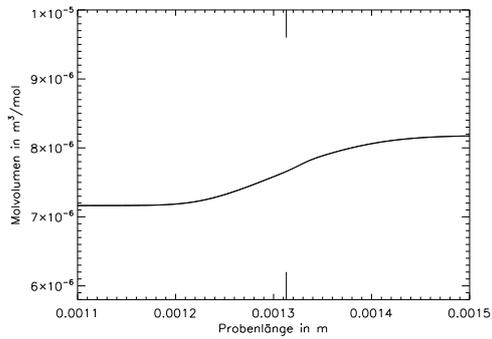


(d) Modell C

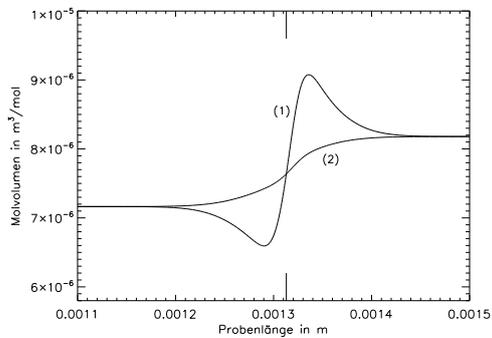


(e) Modell D

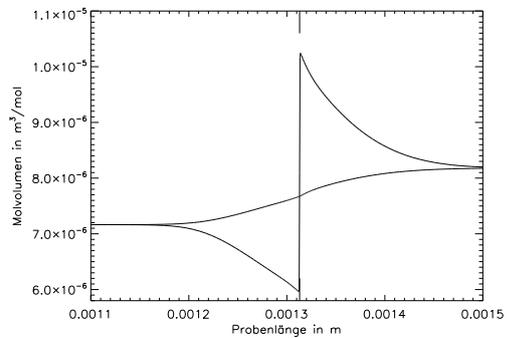
Abbildung 3.8: Vergleich der Gewichtsanteile des vollständigen Modells und der vereinfachten Modelle A bis D.



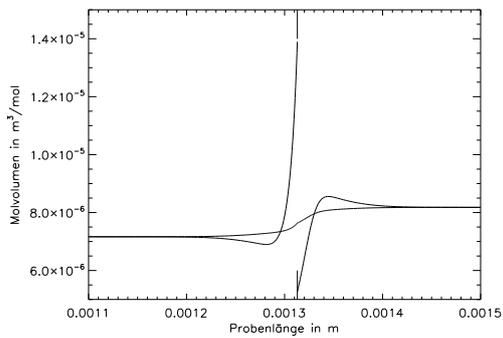
(a) vollständiges Modell



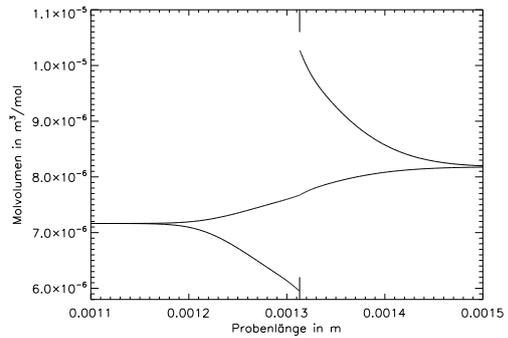
(b) Modell A



(c) Modell B



(d) Modell C



(e) Modell D

Abbildung 3.9: Vergleich der Molvolumina des vollständigen Modells und der vereinfachten Modelle A bis D.

In den Konzentrationsprofilen (Abbildungen 3.7(a) - (e)) sind deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Fällen zu erkennen. Durch die Forderung der

Konzentrationsgleichheit an der Phasengrenze stimmen im vollständigen Modell und den Fällen A und B die Konzentrationen an der Grenze überein. Diese Forderung führt auch dazu, dass das Molvolumen in den genannten Fällen an der Phasengrenze übereinstimmt, wie die Abbildungen 3.9(a)-(c) zeigen. Das Fehlen der Konzentrationsgleichheit führt zu Sprüngen in den Konzentrationsprofilen der Modelle C und D (Abbildungen 3.7(d), (e)). Ebenso ist es der Grund für die Sprünge in den Molvolumina dieser Fälle, wie in den Abbildungen 3.9(d) und (e) zu erkennen. Die Profile der Gewichtsanteile der Modelle A und C (Abbildungen 3.8(b) und (d)) zeigen ähnliche Verläufe, obwohl die Profile der Konzentrationen dieser Fälle deutliche Unterschiede aufweisen. Dies resultiert aus der gleichen Berechnung der Stomdichten. In diesen Fällen aus den Gradienten der Konzentrationen. Bei den Modellen B und D wurden die Stromdichten aus den Gradienten der chemischen Potentiale bestimmt, so dass die Profile der Gewichtsanteile dieser Modelle ähnliche Verläufe aufweisen, wie in den Abbildungen 3.8(c) und (e) zu sehen ist.

3.4 Inverse Modellierung: Analyse experimenteller Interdiffusionsprofile

3.4.1 Methodik der Auswertung ternärer Diffusionsprofile

In der Vergangenheit wurden, wie bei Dawah-Tankeu [40] ausführlich beschrieben, die folgenden drei Berechnungsmethoden am häufigsten zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten aus Diffusionsprofilen verwendet. Da aber selbst eine kompakte Wiedergabe der jeweiligen mathematischen Methoden an dieser Stelle zu viel Platz beanspruchen würde, sei auf die Originalarbeiten bzw. eine jüngere vergleichende Darstellung von Bouchet und Mevrel [5] hingewiesen.

- die DASO-Methode, nach Dayananda und Sohn [7],[38], in der für die Berechnung der Diffusionskoeffizienten nur ein Diffusionspaar erforderlich ist. Sie erlaubt die Berechnung der mittleren Diffusionskoeffizienten für einen größeren Konzentrationsbereich. Deshalb kann man mit dieser Methode nur solche Systeme behandeln, bei denen sich die Interdiffusionskoeffizienten langsam mit der Konzentration ändern.

- die BZMA-Methode, nach Boltzmann und Matano (Kirkaldy und Young [21]). Sie hat die einfachste mathematische Struktur.
- die KMAZ-Methode, nach Krishtal, Mokrov, Akimov und Zakharov [24].

Bei den beiden letzten Methoden werden die Interdiffusionskoeffizienten für die Konzentrationen im Schnittpunkt von zwei Diffusionswegen bestimmt. Die DASO-Methode hat jedoch Vorteile im Falle einer geringen Menge an Probenmaterial. In der Arbeit von Bouchet und Mevrel [5] wird eine inverse numerische Methode vorgestellt, die mit den betrachteten drei Methoden und mit anderen Verfahren wie der SQRD-Methode (*S*quare *R*oot *D*iffusivity, [5] und die dort angegebenen Originalreferenzen) und der SAFR-Methode (eine Weiterentwicklung der Methode nach Sauer und Freise, siehe [35]) verglichen wird. Die inverse numerische Methode gestattet, die konzentrationsabhängigen Interdiffusionskoeffizienten aus den Konzentrationsprofilen eines Diffusionspaares zu bestimmen. Sie beruht auf der Minimierung der Differenz zwischen den gerechneten und den experimentellen Profilen. Die variablen Parameter sind die Interdiffusionskoeffizienten, auch hier ist nur jeweils ein Diffusionspaar erforderlich.

3.4.2 Optimierungsalgorithmus

Die Auswertung experimenteller Versuchsdaten erfolgt durch eine inverse Modellierung. Dabei wird das in Abschnitt 3.1 beschriebene Diffusionsmodell um vier Freiheitsgrade erweitert. Die Mobilitäten m_i in Gleichung (3.2) werden mittels eines Tracerdiffusionskoeffizienten in der Form

$$m_i = \frac{D_i}{RT} \quad i = 1, n \quad (3.81)$$

geschrieben. Im Diffusionsmodell wird dann

$$D_i = \bar{D}_i \cdot f_i \quad i = 1, n \quad (3.82)$$

benutzt, wobei \bar{D}_i ein geschätzter Diffusionskoeffizient und f_i ein Freiheitsgradfaktor ist.

Mit einem weiteren Freiheitsgrad kann die räumliche Lage der berechneten Profile variiert werden. Hierfür wird die Grenze zwischen den Diffusionspaarhälften verschoben (siehe hierzu Abbildung 3.1):

$$z_b = \bar{z}_b \cdot f_{z_b}, \quad (3.83)$$

wobei meistens

$$\bar{z}_b = \frac{z_l}{2} \quad (3.84)$$

gewählt wird.

Im vorliegenden Fall mit $A_i = \text{Fe, Al, Cr}$ ergeben sich also insgesamt vier Freiheitsgrade:

$$f_{\text{Fe}}, f_{\text{Al}}, f_{\text{Cr}}, f_{z_b},$$

von deren Wahl die Rechenergebnisse und damit die Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung abhängt. Die Abweichung zwischen Messung und Rechnung wird dabei mit dem Fehlerquadrat

$$F \left((f_i)_{i=1,n}, f_{z_b} \right) = \frac{1}{n} \sum_{i=1,n} \int_0^{z_l} \left(\frac{x_{i, \text{Mess}} - x_i}{\hat{x}_i} \right)^2 dz, \quad (3.85)$$

gemessen, das zu minimieren ist. Hierbei sollte \hat{x}_i in der Größenordnung der x_i gewählt werden, zum Beispiel als der Mittelwert der $x_{i, \text{Mess}}$. Die Minimierung der Fehlerquadratfunktion erfolgt mit einem Gradientenverfahren, siehe hierzu Anhang A. Die zum Minimum gehörenden Korrekturfaktoren f_i liefern dann nach Gleichung (3.82) die zu bestimmenden Diffusionskoeffizienten. Aufgrund der stark unterschiedlichen Sensitivität der Freiheitsgrade beim vorliegenden Problem ergaben sich dabei mit einem Standard-Gradientenverfahren Probleme. Es wurden nahezu ausschließlich die Freiheitsgradfaktoren durch das Gradientenverfahren verändert, die zu den sensitiven Freiheitsgraden gehören.

Als wirksame Gegenmaßnahme wurden die entsprechenden Freiheitsgradfaktoren bei einem Vorzeichenwechsel der zugehörigen Gradientenkomponente für einige Iterationen konstant gehalten.

3.4.3 Test des Optimierungsalgorithmus

Zunächst werden mit dem in Abschnitt 3.1 beschriebenen Diffusionsmodell bei vorgegebenen Diffusionskoeffizienten Gewichtsanteilprofile $w_{A_i, \text{Mess}}$ berechnet, die als „Messdaten“ aufgefasst werden. Ausgehend von veränderten Startwerten für die Diffusionskoeffizienten und die Probenmittenlage z_b wird dann überprüft, in wie weit durch den Optimierungsalgorithmus die „tatsächlichen“ Diffusionskoeffizienten der „Messdaten“ ermittelt werden können. Abbildung 3.10 zeigt das Ergebnis dieses Tests.

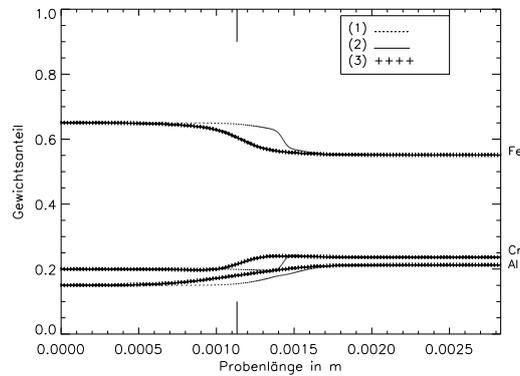


Abbildung 3.10: Test des Optimierungsalgorithmus: (1) Startverteilung, (2) ermittelte optimierte Verteilung, (3) „Messdaten“

Für die Gewichtsanteilprofile ergeben sich perfekte Übereinstimmungen. Die Abbildung 3.11 zeigt die Entwicklung der Diffusionskoeffizienten und des Residuums im Verlauf des Optimierungsprozesses bei 5400 s.

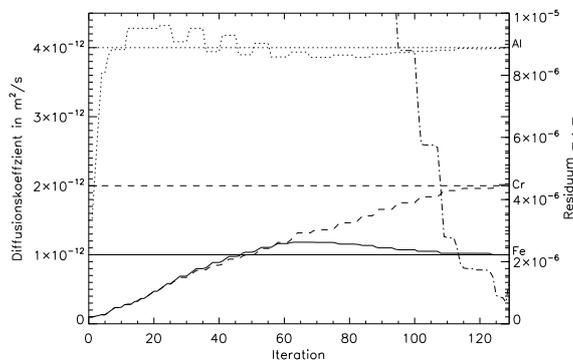


Abbildung 3.11: Entwicklung der Diffusionskoeffizienten für Eisen, Aluminium, Chrom und des Residuums

Der Verlauf der Endlage der Probenmitte (bei 5400 s) während des Iterationsprozesses ist in Abbildung 3.12 dargestellt.

Alle drei Diffusionskoeffizienten und die Probenmittenlage z_b , treffen am Ende des Optimierungsprozesses bei nahezu perfekter Übereinstimmung der Gewichtsanteilprofile die „tatsächlichen“ Diffusionskoeffizienten der „Messdaten“.

3 Diffusion in ternären Eisen-Aluminium-Chrom Legierungen

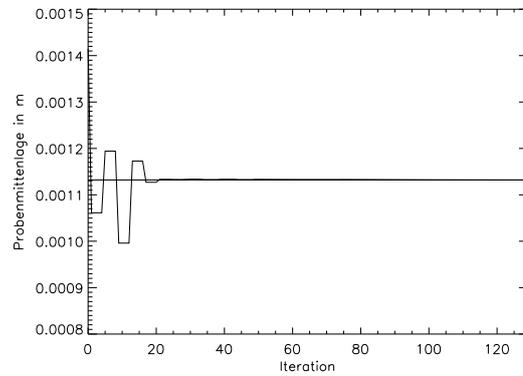
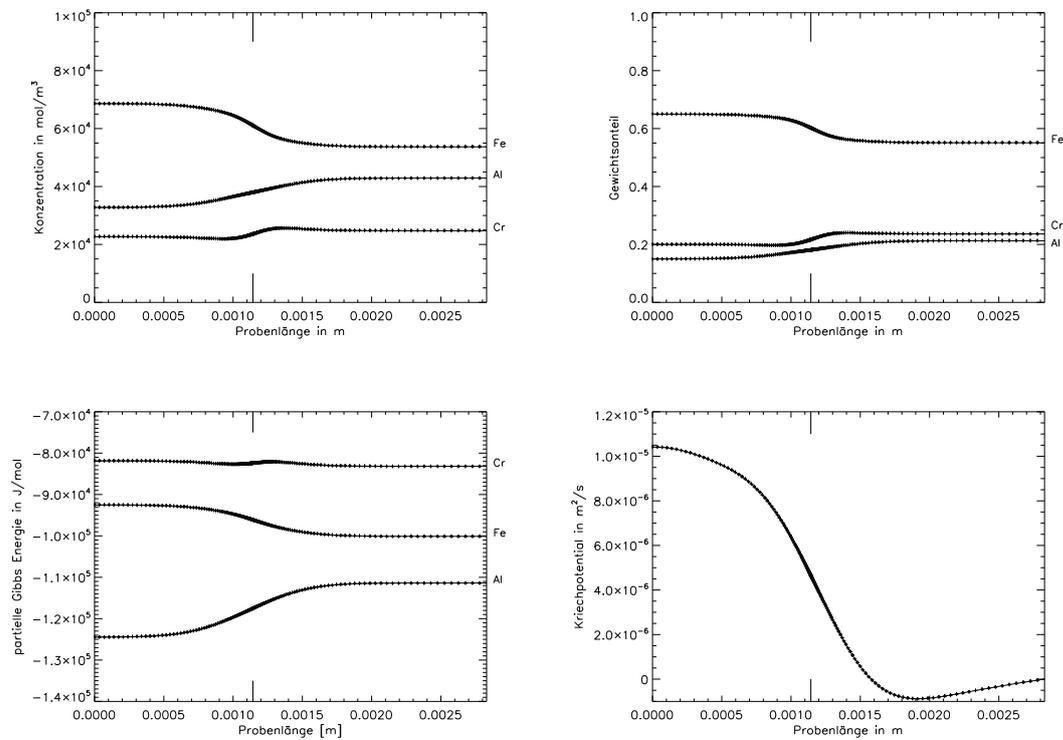


Abbildung 3.12: Verlauf der Endlage der Probenmitte

In Abbildung 3.13 werden weitere Daten am Ende des Optimierungsprozesses mit den entsprechenden „Messwerten“ verglichen. Dabei werden die „Messwerte“ durch Kreuze und die berechneten optimierten Werte durch durchgezogene Linien dargestellt.



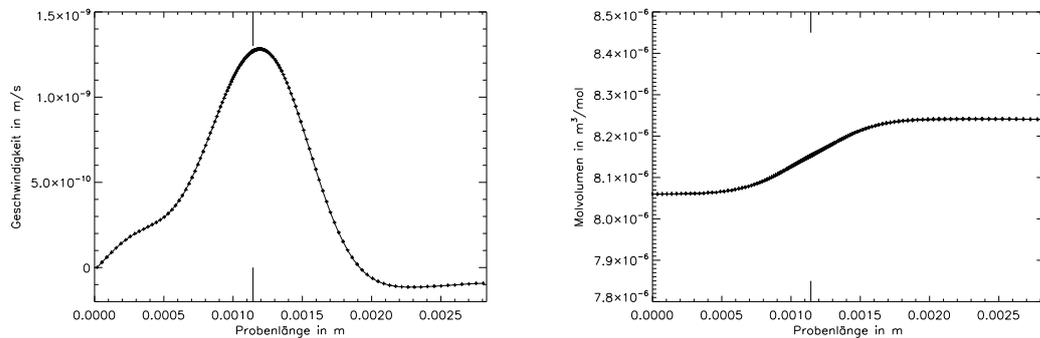


Abbildung 3.13: Vergleich der „Messwerte“ und der Ergebnisse am Ende des Optimierungsprozesses

3.4.4 Analyse der Messdaten mittels inverser Modellierung

Die Messdaten für das zu untersuchende Diffusionspaar wurden von der Arbeitsgruppe Thermochemie und Mikrokinetik des Instituts für Metallurgie der Technischen Universität Clausthal zur Verfügung gestellt. Die Kreuze in den Abbildungen 3.14(a) bis 3.14(e) geben die gemessenen Gewichtsanteile der Konstituenten Fe, Al und Cr am Versuchsende wieder. Die durchgezogenen Kurven zeigen die berechneten Gewichtsanteilprofile mit optimierten Diffusionskoeffizienten und Probenmittenlagen. Die Temperaturen und die Versuchsdauer sind in den Abbildungen angegeben. Die Startkonzentrationen in den Diffusionspaarhälften ergeben sich aus den im Wesentlichen konstanten Werten am linken beziehungsweise rechten Ende der Diagramme (siehe hierzu Tabelle 3.5). Die mit den optimierten Diffusionskoeffizienten berechneten Profile stimmen nahezu perfekt mit den Messwerten überein. Abbildung 3.15 zeigt die ermittelten Diffusionskoeffizienten in logarithmischer Darstellung als Funktion von T^{-1} .

3 Diffusion in ternären Eisen-Aluminium-Chrom Legierungen

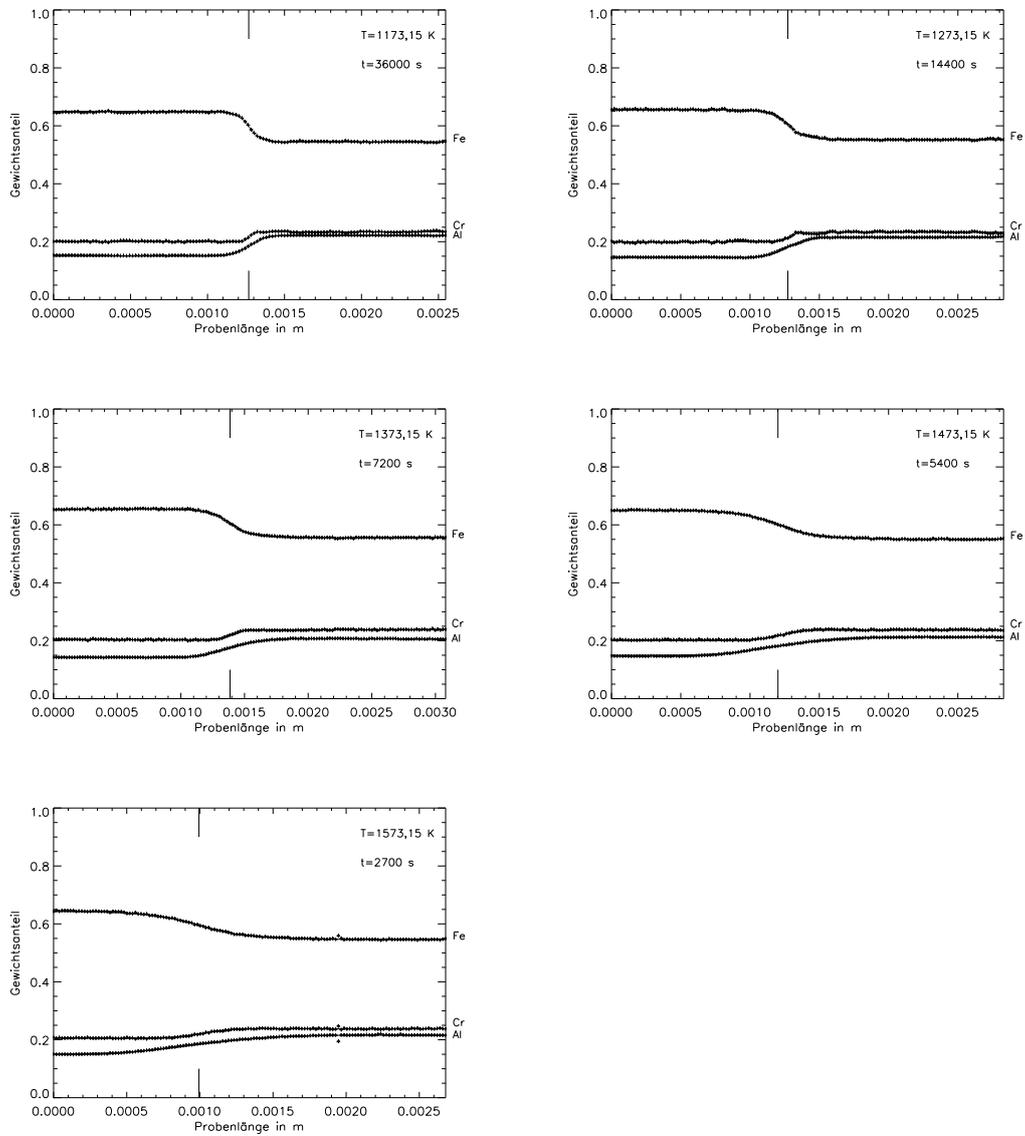


Abbildung 3.14: Vergleich von Messung und Rechnung an der zu untersuchenden Probe

Zusätzlich sind alle Versuchsdaten in Tabelle 3.6 zusammengestellt.

Es ergeben sich Geraden, aus denen gemäß der Arrheniusbeziehung

$$D_i = D_i^0 e^{-\frac{Q_i^0}{RT}} \quad (3.86)$$

die in Tabelle 3.7 angegebenen Werte für D_i^0 und Q_i^0 bestimmt werden können.

Tabelle 3.5: Startzusammensetzung

Temperatur in K	Gewichtsprozent					
	Gebiet I			Gebiet II		
	Fe	Al	Cr	Fe	Al	Cr
1173,15	65,00	15,00	20,00	54,42	22,15	23,43
1273,15	65,52	14,56	19,92	55,20	21,53	23,27
1373,15	65,41	14,23	20,36	55,56	20,65	23,79
1473,15	65,00	15,00	20,00	55,10	21,27	23,63
1573,15	64,30	15,13	20,57	54,66	21,57	23,77

Tabelle 3.6: Versuchsdaten

Temperatur in K	Probenlänge in m	Glühzeit in s
1173,15	$2,54646 \cdot 10^{-3}$	36000,0
1273,15	$2,82951 \cdot 10^{-3}$	14400,0
1373,15	$3,07983 \cdot 10^{-3}$	7200,0
1473,15	$2,83004 \cdot 10^{-3}$	5400,0
1573,15	$2,67992 \cdot 10^{-3}$	2700,0

Tabelle 3.7: D_i^0 und Q_i^0 bestimmt gemäß der Arrheniusbeziehung

Konstituent	D_i^0 in m^2s^{-1}	Q_i^0 in J/mol
Fe	$5,41 \cdot 10^{-5}$	$2,13 \cdot 10^5$
Al	$1,27 \cdot 10^{-4}$	$2,23 \cdot 10^5$
Cr	$1,39 \cdot 10^{-4}$	$2,29 \cdot 10^5$

Die ermittelten Ergebnisse sind insoweit überraschend, als dass für Eisen, Aluminium und Chrom ungefähr gleich große Diffusionskoeffizienten (und entsprechende Mobilitäten) ermittelt werden. Es war vermutet worden, dass die Werte für Aluminium um circa eine Zehnerpotenz höher liegen. Auch vor dem Hintergrund der Ergebnisse des Tests der inversen Modellierung ist zu überlegen, inwieweit die Diffusionskoeffizienten beziehungsweise Mobilitäten sinnvolle Freiheitsgrade für die inverse Optimierung sind. Der Optimierungsalgorithmus kann letztlich nur

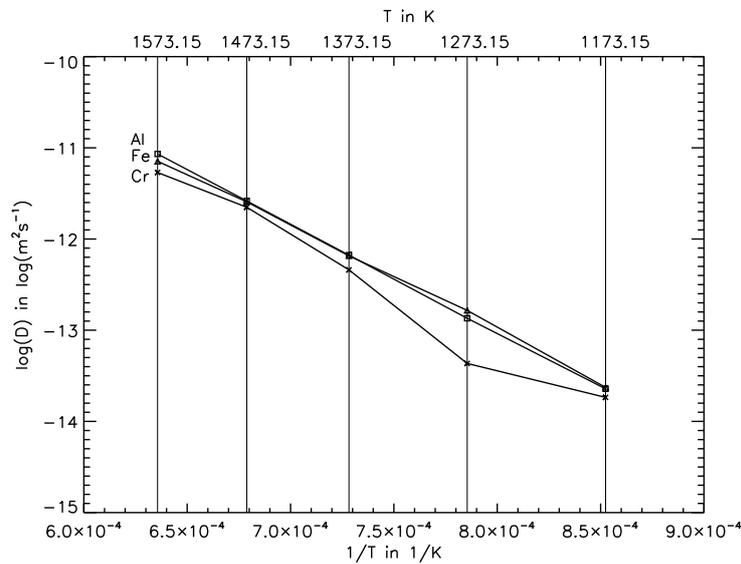


Abbildung 3.15: Diffusionskoeffizienten von Eisen, Aluminium und Chrom in logarithmischer Darstellung als Funktion von T^{-1}

gemessene und berechnete Profile in Übereinstimmung bringen, was er zuverlässig tut. Ist beispielsweise die Zahl der Freiheitsgrade überbestimmt, muss dies nicht notwendig zu physikalisch aussagekräftigen Ergebnissen führen. Auch mögliche unzutreffende Modellierungen der thermodynamischen Größen, wie zum Beispiel der Gibbs Energien, können zu inkorrekten Diffusionskoeffizienten führen. Die Suche nach grundlegenden, möglichst „universellen“ physikalischen Parametern, aus denen sich sowohl die thermodynamischen Größen wie die schon erwähnten Gibbs Energien, als auch kinetische Parameter, wie die Mobilitäten, ergeben, ist ein zielführender Ansatz. Derartige Parameter können solche in Zusammenhang mit den interatomaren Bindungskraften sein. Auf der Grundlage derartiger grundlegender Parameter wäre dann eine physikalisch aussagekräftigere inverse Modellierung möglich.

Kapitel 4

Zusammenfassung und Ausblick

Ein Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines Tools zur universellen Modellierung von schmelzmetallurgischen Prozessen (Rührkesselmodell).

Dazu waren zunächst einige theoretische Betrachtungen notwendig. Die Finite Volumen Methode und die verwendeten Verfahren zum Lösen der im entwickelten Prozessmodell entstehenden Gleichungssysteme wurden hierbei erläutert und untersucht. Diese theoretischen Betrachtungen sind im Anhang näher erläutert. Das entwickelte Tool wurde im Rahmen dieser Arbeit an zwei Anwendungsfällen getestet:

Zunächst als Prozessmodell für die Herstellung von hochmanganhaltigen Stählen. Nach der allgemeinen Beschreibung des Modells und der Erläuterung der vom Modell benutzten Daten, wurde ein großes Augenmerk auf die Bestimmung der thermodynamischen Daten gelegt. Diese wurden in diesem Fall mit Hilfe der kommerziellen Software ThermoCalc[®] bestimmt. Da die Verwendung dieses Werkzeugs sehr rechenzeitintensiv ist, wurde ein Taylorreihenansatz für die G^I beziehungsweise H^I gewählt, um die benötigten Daten nicht ständig neu berechnen zu müssen. Anhand von Schlackenpfaden einer vorgegebenen Schlacke wurde dann untersucht, ob dieser Ansatz die Ergebnisse beeinträchtigt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung bestätigten, dass der Taylorreihenansatz zur Verringerung der Rechenzeit gut genutzt werden kann und die Ergebnisse nicht wesentlich beeinflusst werden. Zum Abschluss wurden für den Prozess relevante thermodynamische Literaturdaten der Metall- beziehungsweise Schlackenphase mit den berechneten Werten des Modells verglichen. Dieser kritische Vergleich war von Bedeutung, um die Zuverlässigkeit des Modells zu beurteilen. Doch zum Teil zeigten die Er-

gebnisse leider eher unbefriedigende Übereinstimmungen. In Mangel an anderen Ergebnissen wurden auf Grundlage dieser Werte dann verschiedene Prozessrouten simuliert, um die gewünschte Zusammensetzung der Schmelze zu erhalten. Für diesen Anwendungsfall wäre es von Interesse, den Einfluss verschiedener thermodynamischer beziehungsweise kinetischer Daten auf die erzielten Ergebnisse zu untersuchen. Ebenfalls von Interesse wäre die Betrachtung und Untersuchung weiterer Prozessrouten entsprechend den in Abschnitt 2.3 beschriebenen.

Die Berücksichtigung eines Transportes auch in den Modellteilräumen führt auf ein erweitertes Modell. Dieses wurde im Rahmen eines weiteren Projektes für die Untersuchung der Diffusion im Dreistoffsystem Fe-Al-Cr genutzt. Zunächst wurden in diesem Fall die Grundlagen des Modells näher erläutert. Im Anschluss wurde die Diskretisierung des Gesetzes von Fick und der Geschwindigkeitsgleichung mit Hilfe der im Anhang C beschriebenen Finite Differenzenverfahren hergeleitet. Das beschriebene vollständige Modell wurde dann an einem konkreten Beispiel getestet und die Ergebnisse diskutiert. Diese ergaben, dass die Diffusion durch die Komponente mit der größten Molvolumenänderung dominiert wird. Um dies zu überprüfen, wurden Rechnungen ohne Konvektion und Stefanströme durchgeführt. Diese fünf vereinfachten Modelle wurden im Anschluss beschrieben und die erzielten Ergebnisse verglichen. Da die Ergebnisse des vereinfachten Modells E mit denen des vollständigen Modells übereinstimmten, wurde dieses für den Test des Optimierungsalgorithmus und die Auswertung der Versuchsdaten mittels inverser Modellierung verwendet, da es wesentlich weniger Rechenzeit benötigte. Für die inverse Modellierung wurden in das Diffusionsmodell Freiheitsgrade eingebaut, von deren Wahl die Rechenergebnisse und damit die Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung abhing. Zunächst wurde der Optimierungsalgorithmus an künstlich generierten Messdaten getestet. Im Anschluss wurden dann Profile realer Diffusionspaare mit den durch die optimierten Diffusionskoeffizienten berechneten Profilen verglichen. Diese stimmten nahezu perfekt mit den Messwerten überein. Die ermittelten Diffusionskoeffizienten zeigten für Eisen, Aluminium und Chrom ungefähr gleich große Werte, was überraschte, da vermutet worden war, dass die Werte für Aluminium um circa eine Zehnerpotenz höher liegen müssten. Es ist also zu überlegen, ob die Diffusionskoeffizienten beziehungsweise Mobilitäten sinnvolle Freiheitsgrade für die inverse Optimierung sind. Von weiterem Interesse sollten Computersimulationen zur Auswertung experimentell ermittelter Interdiffusionsprofile, insbesondere die Untersuchung von

Daten für die Molvolumina sein. Des Weiteren wäre die Untersuchung des Einflusses von Gitterfehlstellen auf die erzielten Ergebnisse von Interesse.

Anhang A

Verwendete Verfahren zum Lösen der Gleichungssysteme

A.1 Numerischer Lösungsalgorithmus auf Basis eines Newton Verfahrens

Dieser Lösungsalgorithmus wird sowohl im Prozessmodell als auch zur Berechnung der Randwerte im Diffusionsmodell benutzt. Die auftretenden Differentialgleichungen, zum Beispiel zur Berechnung der Konzentrationen, wie Gleichung (2.7) werden mittels eines Finite Differenzenansatzes in ein System nichtlinearer Gleichungen überführt. Im Allgemeinen werden kleine Zeitschrittweiten verwendet, wobei die Länge der Zeitschritte abhängig vom betrachteten Prozess ist. Das Gleichungssystem muss für jeden Zeitschritt gelöst werden. Das Lösungsschema ist in Abbildung A.1 dargestellt. Es basiert auf einem Newtonverfahren für Systeme nichtlinearer Gleichungen. Die zu lösenden Gleichungen sind so aufgebaut, dass ohne Beschränkung der Allgemeinheit die rechte Seite immer Null ist. Die Anzahl dieser Gleichungen ist gleich der Anzahl der primären Gleichungen des Modells, wie zum Beispiel die diskretisierten Bilanzgleichungen. Die zu diesen Gleichungen gehörenden Variablen werden primären Variablen genannt, wie in Abbildung A.1 dargestellt. Der Newton Löser benötigt für jede Gleichung l einen funktionalen Zusammenhang beziehungsweise allgemeiner einen Algorithmus, um die f_l ; $l = 1, n$ bei vorgegebenen $(y_k)_{k=1, n}$ zu berechnen. Jedem (y_k) entspricht daher eine primäre Variable im Modell, zum Beispiel die Konzentrationen. Diese

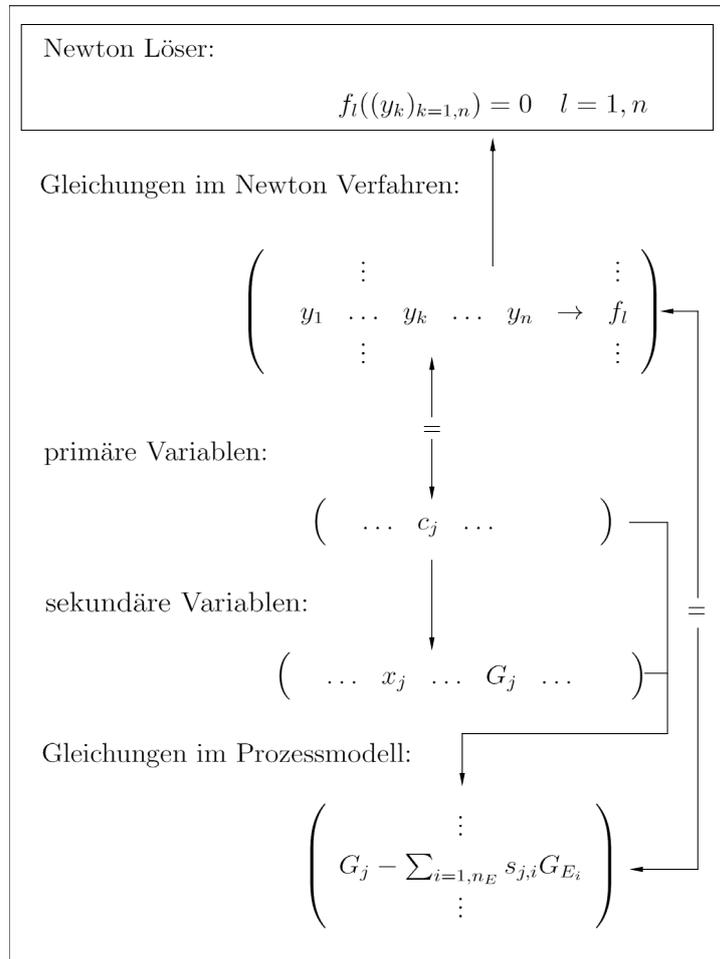


Abbildung A.1: Konzept des numerischen Lösungsalgorithmus.

wiederum werden mit Werten der y_k besetzt. Mit Hilfe der primären Variablen werden die sekundären Variablen, wie zum Beispiel die Molenbrüche oder auch die Gibbs Energien, mit den entsprechenden, in den jeweiligen Anwendungsfällen erläuterten Gleichungen und Algorithmen, berechnet. Somit können die gesuchten Funktionswerte bestimmt werden. Das Newton-Verfahren führt dann zu

$$\left(\frac{\partial f_l}{\partial y_k} \right)_{l,k} (\Delta y_k)_k = (-f_l)_l \quad (\text{A.1})$$

mit der Jacobi-Matrix $\left(\frac{\partial f_l}{\partial y_k} \right)_{l,k}$ zur iterativen Bestimmung von $y_k^{(j)}$ zum Beispiel nach

$$y_k^{(j+1)} = y_k^{(j)} + \Delta y_k^{(j+1)} \quad (\text{A.2})$$

im einfachsten (unrelaxierten) Fall. Da dieses Vorgehen zur Bestimmung der y_i^k bisweilen Konvergenzprobleme verursacht, kann es von Vorteil sein, obige Iterationsvorschrift zu relaxieren.

A.1.1 Statische und dynamische Relaxation

Bei einem Iterationsverfahren kann versucht werden, das Konvergenzverhalten durch eine sogenannte Relaxation zu verbessern. Dazu wird in der Iterationsvorschrift ein zusätzlicher Parameter α eingeführt:

$$y_k^{(j+1)} = \alpha(y_k^{(j)}, \Delta y_k^{(j+1)}) \quad (\text{A.3})$$

mit

$$y_k^{(j+1)} = y_k^{(j)} \quad \text{für} \quad \Delta y_k^{(j+1)} = 0. \quad (\text{A.4})$$

Ist dieser Relaxationsfaktor > 1 spricht man von Überrelaxation, andernfalls von Unterrelaxation. Die geeignete Wahl des Relaxationsfaktors ist entweder abhängig von den Eigenschaften des zu lösenden Gleichungssystems oder aber von speziellen Zielsetzungen.

In dem in Kapitel 2 vorgestellten Fall wird nur die statische Relaxation verwendet, das heißt, der Iterationsvektor wird mit einem festen Wert multipliziert:

$$y_k^{(j+1)} = y_k^{(j)} + \alpha \Delta y_k^{(j+1)} \quad \alpha \in \{0, 1\} \quad (\text{A.5})$$

beziehungsweise

$$y_k^{(j+1)} = y_k^{(j)} + \Delta \tilde{y}_k^{(j+1)} \quad (\text{A.6})$$

mit zum Beispiel

$$\Delta \tilde{y}_k^{(j+1)} = \frac{\tanh(3 \Delta y_k^{(j+1)})}{3} \quad (\text{A.7})$$

abhängig von der Komponente k . Die Relaxation mittels Tangens Hyperbolicus bewirkt, dass selbst bei großen $\Delta y_k^{(j+1)}$ der neue Wert $\Delta \tilde{y}_k^{(j+1)}$ nicht so weit vom vorherigen Wert entfernt ist. Grundsätzlich sind aber auch andere Funktionen möglich, dabei ist nur die generelle Forderung (A.4) zu beachten.

In dem in Kapitel 3 vorgestellten Anwendungsfall wird die statische Relaxation

nach Gleichung (A.5) verwendet. Zusätzlich wird hier aber noch eine dynamische Relaxation eingeführt. Das heißt, gilt für das aktuelle Residuum

$$res^{(j+1)} > res^{(j)}, \quad (\text{A.8})$$

wobei

$$res = \sqrt{\sum_{l=1,n} (-f_l)^2} \quad (\text{A.9})$$

mit f_l wie in Abbildung A.1 dargestellt, so wird α aus Gleichung (A.5) wie folgt neu bestimmt:

$$\alpha_{\text{neu}} = \alpha \cdot \beta \quad \beta < 1. \quad (\text{A.10})$$

A.1.2 Update-Funktion zur Optimierung

Um Rechenzeit zu sparen, wird in beiden Anwendungsfällen eine *update*-Routine eingeführt.

Hierzu wird das Hauptproblem in Nebenrechnungen und Kerngleichungssystem gesplittet. Die Nebenrechnungen beinhalten beispielsweise das Aufrufen externer Software oder auch das Lösen von Gleichungssystemen entkoppelter Variablen. Diese Rechnungen sind aber sehr rechenzeitaufwendig und werden deshalb innerhalb einer *update*-Routine ausgeführt:

Die in der Jacobi-Matrix $\left(\frac{\partial f_l}{\partial y_k}\right)_{l,k}$ vorkommenden Ableitungen werden mittels Differenzenquotienten zum Beispiel wie folgt beschrieben

$$\frac{\partial f_l}{\partial y_k} = \frac{f_l(\bar{y} + \Delta \bar{y}) - f_l(\bar{y})}{\Delta y} \quad l = 1, n \quad (\text{A.11})$$

mit $\Delta \bar{y}_k = (\kappa_{k,i} \Delta y)_i$ und $\kappa_{k,i} = 1$ für $k = i$ und sonst $\kappa_{k,i} = 0$ bestimmt. Das heißt, \bar{y} muss für die Berechnung genau einmal bestimmt werden und $\bar{y} + \Delta \bar{y}$ durch das spaltenweise Aufstellen der Matrix nur so oft, wie die Jacobi-Matrix Spalten hat und nicht für jeden Matrixeintrag. Dieses Vorgehen spart enormen Rechenaufwand.

A.2 Gradientenverfahren

Bei diesem Verfahrens wird solange, ausgehend von einem geeigneten Näherungswert, in Richtung des negativen Gradienten (der die Richtung des steilsten Ab-

stiegs angibt) gegangen, bis keine numerische Verbesserung mehr erzielt wird. Der Gradient einer in $a \in \mathbb{R}^n$ partiell differenzierbaren Funktion $F : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ sei hierbei

$$G = \nabla F(a) = \begin{pmatrix} \frac{\partial F}{\partial a_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial F}{\partial a_n} \end{pmatrix} \quad (\text{A.12})$$

und $\nabla F(a) \neq 0$, dann ist die Richtung des steilsten Abstiegs \bar{d} von F in a :

$$\bar{d} = \min \nabla F(a)^T d \quad d \in \mathbb{R}^n, \|d\| = 1 \quad (\text{A.13})$$

Nun kann ausgehend von einem geeigneten Startwert $a^{(0)} \in \mathbb{R}^n$ und $k := 0$ der neue Punkt mittels einer Liniensuche nach folgender Rechenvorschrift

$$a^{(k+1)} = a^{(k)} + \sigma_k d^{(k)} \quad (\text{A.14})$$

mit $d^{(k)} = -\nabla F(a)^{(k)}$ und der Schrittweite σ_k bestimmt werden.

Dabei kann es aber vorkommen, dass wie in Abbildung A.2 dargestellt, bei extrem unterschiedlichen Anteilen des Gradienten das Minimum nur in eine Richtung gesucht wird. Deshalb wurde in das in der vorliegenden Arbeit verwendete Verfahren eine Richtungsabschaltung eingebaut. Das heißt, bewegt sich der Gradient innerhalb eines Tales hin und her und findet das tatsächliche Minimum in der anderen Richtung nicht, wird bei einem Richtungswechsel (siehe Abbildung A.2) dieser Gradientenanteil „abgeschaltet“, so dass der Anteil in die richtige Richtung zum tragen kommen kann.

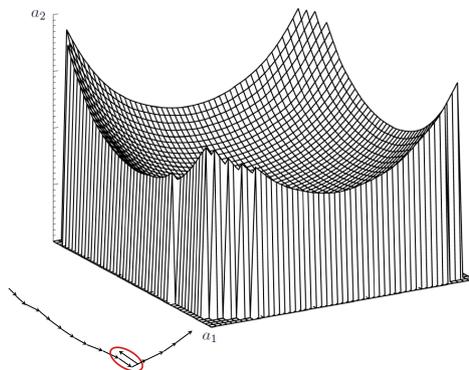


Abbildung A.2: Richtungsabschaltung beim verwendeten Gradientenverfahren.

Anhang B

Finite Volumen Methode

Wie bei Knabner und Angermann [23] ausführlich beschrieben, ist die Finite Volumen Methode ein eigenständiges Diskretisierungsverfahren, das sowohl Ideen vom Finite Differenzenverfahren als auch von der Finite Elemente Methode beinhaltet. Diese Methode entstand aus dem Wunsch, Diskretisierungsverfahren auch auf unstrukturierten Gittern anwenden zu können und so die Vorteile des Differenzenverfahrens mit denen des Finite Elemente Verfahrens zu verbinden. In der Literatur wird sie deshalb auch oft als „generalisierte Finite Differenzen Methode“ oder auch als eine Modifikation der Methode der Finiten Elemente interpretiert.

B.1 Anwendungsgebiete

Die Finite Volumen Methode findet hauptsächlich Anwendung bei:

- Elliptischen Differentialgleichungen in Erhaltungsförm oder divergenter Form, wie Diffusions-Konvektionsgleichungen

$$Lu := -\nabla \cdot (A\nabla u - bu) + cu = f,$$

wobei $A : \Omega \rightarrow \mathbb{R}^{d,d}$, $\Omega \subset \mathbb{R}^d$, $b : \Omega \rightarrow \mathbb{R}^d$ ein Vektorfeld, $c, f : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ skalare Funktionen seien,

- Diffusions-Advektionsgleichungen

$$L u := -\nabla \cdot (A \nabla u) + b \nabla u + c u = f,$$

- parabolischen Differentialgleichungen

$$\frac{\partial u}{\partial t} + L u = f$$

sowie

- Erhaltungsgleichungen 1.Ordnung

$$\nabla \cdot q(u) = f$$

wobei $q : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ ein nichtlineares Vektorfeld sei.

Im 2. Anwendungsfall, welcher in Kapitel 3 beschrieben wird, wird diese Methode zum Lösen der parabolischen Differentialgleichung genutzt.

B.2 Grundidee

Die Idee der Finite Volumen Methode ist, ein Diskretisierungsverfahren zu erhalten, das auch bei beliebigen Gebietsgeometrien anwendbar ist, spezielle Eigenschaften des Differentialoperators konserviert, wie zum Beispiel Symmetrie, sowie eine einfache Einbindung von Rand- und Anfangsbedingungen ermöglicht [23]. Die grundlegenden Schritte der Finite Volumen Methode lassen sich gut am folgenden Beispiel beschreiben:

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit sei dazu gegeben:

$$L u := f \Leftrightarrow -\nabla \cdot q(u) = f \tag{B.1}$$

mit

$$q(u) := A \nabla u - b u \tag{B.2}$$

wobei $A : \Omega \rightarrow \mathbb{R}^{2,2}, \Omega \subset \mathbb{R}^2, b : \Omega \rightarrow \mathbb{R}^2$ ein Vektorfeld und $f : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ eine skalare Funktion sei.

(1) Unterteilung von Ω in $M \in \mathbb{N}$ Teilgebiete Ω_i , so genannte finite Volumina, mit folgenden Eigenschaften:

(i) Jedes Ω_i ist offen, einfach zusammenhängend, polygonal berandet und schlitzfrei

(ii) $\Omega_i \cap \Omega_j = \emptyset \quad i \neq j$

(iii) $\bar{\Omega} = \bigcup_{i=1, n} \bar{\Omega}_i$

(2) Integration der Differentialgleichung über jedem Ω_i :

$$-\int_{\Omega_i} \nabla \cdot q(u) dx = \int_{\Omega_i} f dx \quad i \in 1, M \quad (\text{B.3})$$

Dieses Integral geht durch Anwendung des Gaußschen Integralsatzes über in:

$$-\int_{\partial\Omega_i} \nu \cdot q(u) ds = \int_{\Omega_i} f dx \quad (\text{B.4})$$

wobei ν die äußere Einheitsnormale sei

(3) Wegen Eigenschaft (i) kann das Randintegral wie folgt zerlegt werden:

$$\partial\Omega_i = \bigcup_{j \in \Lambda_i} \Gamma_{ij} \quad (\text{B.5})$$

wobei Γ_{ij} ein Geradenstück und Λ_i die zugehörige Indexmenge sei. So folgt:

$$-\int_{\partial\Omega_i} \nu \cdot q(u) ds = \sum_{j \in \Lambda_i} \int_{\Gamma_{ij}} \nu_{ij} \cdot q(u) ds \quad (\text{B.6})$$

mit $\nu|_{\Gamma_{ij}} =: \nu_{ij} = \text{const}$

(4) Approximation der Integrale über Γ_{ij} :

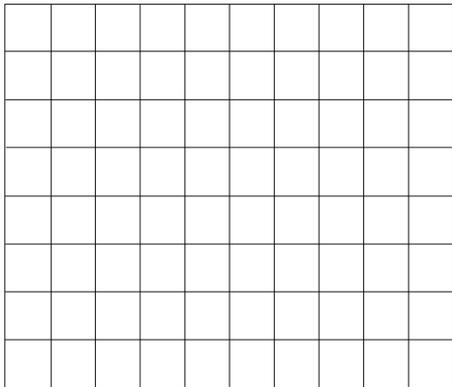
Abhängig von der Art der Approximation resultieren so unterschiedliche Enddiskretisierungen. Die Ströme über die Grenzfläche können beispielsweise zur Ermittlung der Temperatur mit einem Differenzenquotienten aus den Zellmittelpunkten bestimmt werden.

B.3 Unterscheidungskriterien

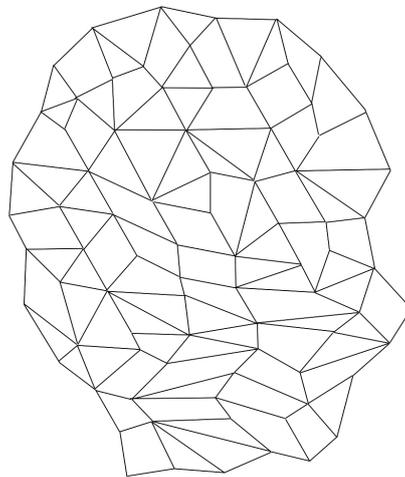
Die Finite Volumen Methoden lassen sich nach folgenden Kriterien unterscheiden [23]:

- (1) an der geometrischen Form der finiten Volumina,
- (2) an der Position der Unbekannten bezüglich der finiten Volumina und
- (3) an der Approximation der Integrale über Γ_{ij} .

Aufgrund des ersten Kriteriums unterscheidet man eine Zerlegung in strukturierte und unstrukturierte Gitter. Eine strukturierte Zerlegung ist durch parallel zu den Koordinatenachsen verlaufende Grenzen der finiten Volumina definiert (Abbildung B.1(a)). Die Anzahl der benachbarten Volumina ist für jedes finite Volumen gleich. Für unstrukturierte Zerlegungen gelten diese Eigenschaften nicht (Abbildung B.1(b)).



(a) strukturierte Gebietszerlegung



(b) unstrukturierte Gebietszerlegung

Abbildung B.1: Gebietszerlegungen nach Abed [1]

Aus dem zweiten Merkmal resultierend, differenziert man zwischen zellzentrierten Methoden und Zelleckpunkt-Methoden. Bei den zellzentrierten Methoden werden

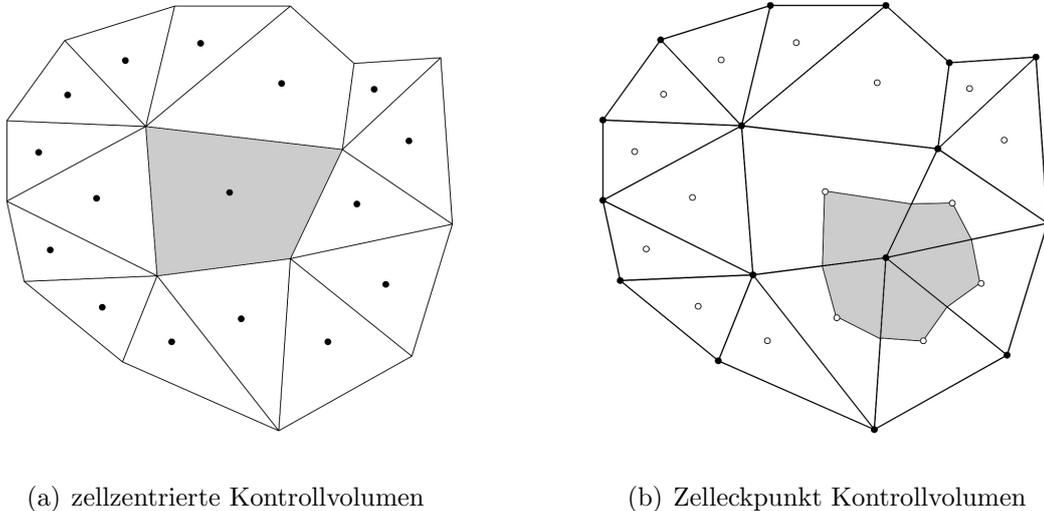


Abbildung B.2: Kontrollvolumen nach Versteeg und Malalasekera [41]

wie in Abbildung B.2(a) dargestellt, die Bezugspunkte innerhalb der finiten Volumina gewählt. Bei den Zelleckpunkt-Methoden hingegen in den Knoten der gewählten Gebietszerlegung positioniert (Abbildung B.2(b)).

B.4 Vor- und Nachteile

Die **Vorteile** der Finite Volumen Methode sind [23]:

- Flexibilität bezüglich der Gebietsgeometrie,
- Zulassen unstrukturierter Gitter, was wichtig für adaptive Verfahren ist,
- einfache Anwendung,
- Konservierung bestimmter Gesetzmäßigkeiten,
- einfache Linearisierung nichtlinearer Probleme,
- einfache Diskretisierung der Randbedingungen sowie
- im Prinzip keine Beschränkung der Dimension des Grundgebietes.

Es sind aber auch folgende **Nachteile** zu beachten [23]:

- Kleineres Anwendungsgebiet im Vergleich zur Finite Elemente Methode oder der Finite Differenzenmethode,
- Schwierigkeiten bei der Konstruktion von Methoden höherer Ordnung,
- bei Dimensionen ≥ 3 ist die Konstruktion bestimmter Kontrollvolumina sehr komplex und damit unter Umständen zeitaufwändig sowie
- schwierigere Analysis wie zum Beispiel Stabilitäts- und Konvergenzbehandlung.

B.5 Beschreibung des Verfahrens

Die Finite Volumen Methode umfasst drei Schritte (siehe Abed [1]):

1. Gebietszerlegung
2. Diskretisierung
3. Lösen des Gleichungssystem

Auf diese Schritte wird nun im Folgenden einzeln eingegangen:

B.5.1 Gebietszerlegung

Das vorgegebene Gebiet soll vollständig in kleine finite Volumina zerlegt werden, wobei keine Lücken oder Überschneidungen entstehen dürfen.

B.5.1.1 Voronoi-Zerlegung

Ein Beispiel für eine unstrukturierte Gebietszerlegung ist die Voronoi-Zerlegung [1], wie in Abbildung B.3 für einen zweidimensionalen Fall dargestellt: Hierzu sei eine endliche Menge von Punkten, die Bezugspunkte genannt werden, betrachtet.

Definition B.1 *Eine Voronoi-Region eines Bezugspunktes ist die Menge aller Punkte, die zu diesem Bezugspunkt einen geringeren Abstand als zu jedem anderen Bezugspunkt haben.*

Zu jedem dieser Bezugspunkte kann eine zugehörige Voronoi-Region gebildet werden.

Definition B.2 *Die Menge aller Voronoi-Regionen heißt Voronoi-Zerlegung bezüglich der Menge aller Bezugspunkte.*

Definition B.3 *Die Voronoi-Grenzen sind die gemeinsamen Punkte zweier Voronoi-Regionen, die den gleichen Abstand zu den zwei entsprechenden Bezugspunkten besitzen.*

Definition B.4 *Man nennt zwei Voronoi-Regionen benachbart, wenn sie eine gemeinsame Voronoi-Grenze besitzen.*

Definition B.5 *Ein Voronoi-Knoten ist der Schnittpunkt zwischen mehreren Voronoi-Grenzen.*

Der Voronoi-Knoten ist somit der Mittelpunkt einer Voronoi-Kugel, auf deren Oberfläche die Bezugspunkte der an diesem Voronoi-Knoten beteiligten Voronoi-Regionen liegen.

Definition B.6 *Die konvexe Hülle der auf der Oberfläche befindlichen Bezugspunkte ist ein Voronoi-Simplex.*

B.5.1.2 Delaunay-Zerlegung

Hierzu sei wieder eine endliche Menge von Punkten betrachtet. Die Delaunay-Zerlegung ist eine Zerlegung eines n -dimensionalen linearen Raumes, so dass die gegebenen Punkte genau die Ecken von n -dimensionalen Delaunay- beziehungsweise Voronoi-Simplexe sind [1]. Im Spezialfall der Ebene ist die Delaunay-Zerlegung eine Delaunay-Triangulierung, wobei die Punkte der vorgegebenen Punktmenge genau die Eckpunkte der Delaunay-Dreiecke sind.

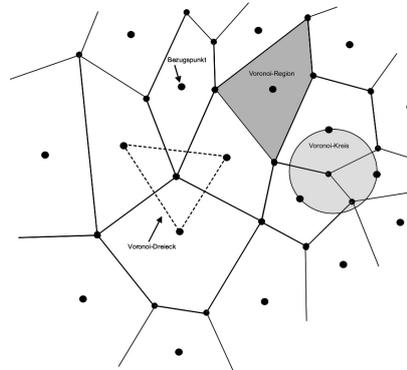


Abbildung B.3: Zweidimensionale Voronoi-Zerlegung [1]

Lemma B.1 *Die Delaunay-Zerlegung ist eine kreuzungsfreie geometrische Realisierung des dualen Graphen der Voronoi-Zerlegung (nach Klein [22]).*

Aus Lemma B.1 folgt insbesondere, dass sich die Delaunay-Zerlegung aus der Voronoi-Zerlegung berechnen lässt.

Aus einer gegebenen Voronoi-Zerlegung erhält man die Delaunay-Triangulierung indem alle Bezugspunkte mit dem Bezugspunkt der benachbarten Voronoi-Regionen verbunden werden. Jedes so erzeugte Delaunay-Dreieck erfüllt das folgende Umkreis-Kriterium:

Lemma B.2 (*Umkreis-Kriterium*) *Im Inneren des durch die Eckpunkte des Delaunay-Dreiecks definierten Kreises liegt kein anderer Bezugspunkt aus der gegebenen Menge aller Bezugspunkte*

Eine Seite des Delaunay-Dreiecks, also die verbindende Gerade zwischen zwei Bezugspunkten, steht senkrecht auf der trennenden Voronoi-Kante zwischen den entsprechenden benachbarten Voronoi-Regionen.

Ausgehend von einer Delaunay-Triangulierung lässt sich umgekehrt auch die duale Voronoi-Zerlegung erzeugen.

B.5.2 Diskretisierung

Nachdem das Grundgebiet passend zerlegt wurde, muss nun das resultierende Integral durch eine geeignete Approximation angenähert werden.

Die Diskretisierung des für den Fall der Diffusion relevanten Gesetzes von Fick mittels eines Differenzenverfahrens ist in Kapitel 3 ausführlich beschrieben.

B.5.3 Lösen des Gleichungssystems

Die zum Lösen der entstandenen linearen Gleichungssysteme verwendeten Lösungsverfahren sind in Anhang A beschrieben.

Anhang C

Finite Differenzenverfahren

Die Idee dieses Verfahrens ist, die partiellen Ableitungen nach der Diskretisierung des Grundgebietes durch geeignete Differenzenquotienten zu ersetzen, wobei für die ersten partiellen Ableitungen mit Vorteil zentrale Differenzenquotienten verwendet werden [33]. Es sind aber auch Näherungen der Ableitungen mit mehr Punkten möglich, jedoch ist die Verwendung der 2-Punkte-Differenzenquotienten (zentral oder einseitig) am einfachsten. Für einen inneren Gitterpunkt $P(x_i, y_i)$, welcher vier benachbarte Gitterpunkte im Abstand h besitzt, können folgende Näherungen 2. Ordnung genutzt werden:

$$u_x(x_i, y_i) \approx \frac{u_{i+1,j} - u_{i-1,j}}{2h}, \quad (\text{C.1})$$

$$u_{xx}(x_i, y_i) \approx \frac{u_{i+1,j} - 2u_{i,j} + u_{i-1,j}}{h^2}. \quad (\text{C.2})$$

Dabei sei $u_{i,j} := u(x_i, y_j)$ und $\{(x_i, y_j) | 1 \leq i \leq M_x, 1 \leq j \leq M_y\}$ das äquidistante Gitter mit M_x und M_y die Anzahl der Gitterpunkte in x - beziehungsweise y -Richtung. Die entsprechenden Differenzenquotienten in y -Richtung werden analog gebildet.

Nach dem Diskretisieren des Grundgebietes und Ersetzen der Differentialausdrücke sind nun die gegebenen Randbedingungen zu berücksichtigen und die Differenzenapproximation der Differentialgleichung den Randbedingungen anzupassen.

C.1 Eigenschaften der Differenzenverfahren

Von einem Differenzengleichungssystem zur Approximation eines Differentialgleichungssystems werden folgende Eigenschaften verlangt:

1. Konsistenz,
2. Konvergenz der Lösung und
3. Stabilität.

C.1.1 Konsistenz

Zum Verständnis muss zu Beginn der Begriff der Fehlerordnung erklärt werden. Nach Schwarz [36] gilt:

Definition C.1 *Ein Differenzenverfahren besitzt die Fehlerordnung p , falls für seinen lokalen Diskretisierungsfehler d_k die Abschätzung*

$$\max_{1 \leq k \leq n} |d_k| \leq D = \text{const} \cdot h^{p+1} = O(h^{p+1})$$

gilt.

Hierbei stellt der lokale Diskretisierungsfehler die Abweichung dar, um welche die exakte Lösungsfunktion die Integrationsvorschrift in einem einzelnen Schritt nicht erfüllt. Nun kann der Begriff der Konsistenz erklärt werden.

Definition C.2 *Ein Differenzenverfahren heißt mit der Differentialgleichung konsistent, falls seine Fehlerordnung mindestens gleich eins ist [36].*

Hierbei können allerdings pathologische Fälle auftreten: Sei $L_h u_h$ die diskretisierte Form eines Differentialoperators $L u$ für u , der von zwei Maschenweiten h und k abhängt und es sei k eine Funktion von h , dass heißt $k = g(h)$, dann kann es von g abhängen, ob $L_h u_h$ für $h \rightarrow 0$ gegen $L u$ oder gegen $L' u$ für einen anderen Differentialoperator oder gegen ∞ strebt. Man kann also auch aus Konsistenzgründen gewisse Zusammenhänge zwischen den Maschenweiten fordern.

C.1.2 Konvergenz

Das Ziel der Diskretisierung durch Finite Differenzen ist es, durch die Lösung der Differenzengleichung eine möglichst genaue Näherung der Lösung der Differentialgleichung zu erhalten. Das bedeutet, die Lösung der Finite-Differenzengleichung muss gegen die Lösung der Differentialgleichung konvergieren. Um die Konvergenz definieren zu können, müssen zuerst einige Begriffe, erklärt werden (nach Evans et al. [9]):

Φ sei die exakte Lösung der partiellen Differentialgleichung mit den unabhängigen Variablen x und t . ϕ sei die exakte Lösung der Finite-Differenzgleichung, welche anstelle der partiellen Differentialgleichung gelöst wird. Der Diskretisierungsfehler kann nun wie folgt definiert werden:

$$\mathbf{e}_j = \phi_j - \Phi_j,$$

hierbei sei ϕ_j der Vektor der Komponenten ϕ_{ij} zu einem bestimmten Zeitschritt j .

Definition C.3 *Eine Finite-Differenzengleichung heißt konvergent in der Norm $\|\cdot\|_h$, wenn*

$$\lim_{h \rightarrow 0} \left(\max_{j=0,1,\dots,t/k} \|\mathbf{e}_j\|_h \right) = 0$$

für jede Anfangsbedingung und für jedes $t > 0$. Des Weiteren muss k/h^2 konstant sein für $h \rightarrow 0$, wobei k die Zeitschrittweite und h die Gitterschrittweite seien.

Hierbei sei $\|\cdot\|_h$ eine gitterabhängige euklidische Norm, zum Beispiel

$$\|\mathbf{u}\|_h = \left(h \sum |u_j|^2 \right)^{\frac{1}{2}}.$$

C.1.3 Stabilität

Wie bei Marsal [25] beschrieben, sind viele Differenzengleichungen rundungsempfindlich. Was bedeutet, dass sich schon kleinste Anfangs- oder Rundungsfehler im Laufe der Rechnung mit wachsendem Betrag fortpflanzen und das Ergebnis bis zur Unbrauchbarkeit verfälschen. Demzufolge kann der Begriff der Stabilität wie folgt definiert werden:

Definition C.4 Ein System von Differentialgleichungen heißt stabil, wenn der Einfluss von Fehlern im Lauf der Rechnung abklingt.

Sind Konsistenz und Stabilität für ein Differenzenverfahren erfüllt, kann mit Hilfe des folgenden Theorems eine Konvergenzaussage getroffen werden:

Satz C.1 (Äquivalenztheorem von Lax)

Ist die Lösung eines Anfangs-Randwert-Problems eindeutig und hängt sie stetig von den Nebenbedingungen (Anfangs- und Randwerten) ab, so ist die Stabilität der Differenzgleichung notwendig und hinreichend für die Konvergenz, wenn das System konsistent ist.

C.2 Explizites Verfahren

Werden die Ortsableitungen durch einen zentralen Differenzenquotienten und die Zeitableitungen durch einen Rückwärtsdifferenzenquotienten ersetzt, so erhält man ein System expliziter Gleichungen, die dem Eulerverfahren zum Lösen gewöhnlicher Differentialgleichungen entsprechen [33]. Die Verfahrensordnung ist linear in der Zeit und quadratisch im Raum. Die Abbildung C.1 stellt ein ein-dimensionales explizites Verfahren in einem Zeit-Ort-Gitter dar. Diese Verfahren sind jedoch nur bedingt stabil, das heißt stabil bei der Wahl geeigneter Schrittweiten.

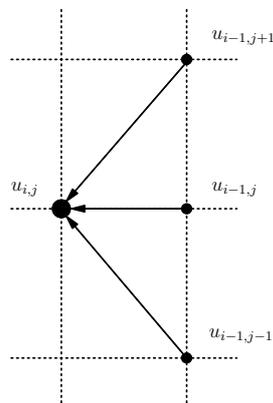


Abbildung C.1: Darstellung eines expliziten Verfahrens [33]

C.3 Implizites Verfahren

Hierbei werden die Ortsableitungen wieder wie beim expliziten Verfahren durch einen zentralen Differenzenquotienten ersetzt, die Zeitableitungen aber durch einen einseitigen Vorwärtsdifferenzenquotienten [33]. Dieses Vorgehen führt nun auf ein System impliziter Gleichungen, zum Beispiel dem impliziten Eulerverfahren. Diese Verfahren sind in der Regel bedingungslos stabil das heißt stabil bei beliebiger Schrittweitenwahl und sie konvergieren quadratisch in Raum und Zeit. Abbildung C.2 stellt ein eindimensionales implizites Verfahren in einem Zeit-Ort-Gitter dar.

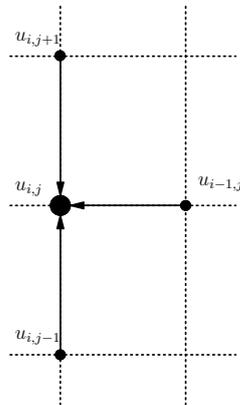


Abbildung C.2: Darstellung eines impliziten Verfahrens [33]

In der vorliegenden Arbeit, wurde ein implizites Verfahren verwendet.

Anhang D

Algorithmus zum Korrigieren des Gleichungssystems im Falle linear abhängiger Gleichungen

$$\begin{aligned}
 & \left(\begin{array}{c} \left(\begin{array}{c} (S_{j,i}^1)_{j=1,n^1} \\ \vdots \\ (S_{j,i}^{n_V})_{j=1,n^{n_V}} \end{array} \right)_{i=1,n_E} \\ \dots 0 \dots \\ \left(\begin{array}{c} (S_{j,i}^1)_{j=1,n^1} \dots (S_{j,i}^{n_V})_{j=1,n^{n_V}} \end{array} \right)_{i=1,n_E} \end{array} \right)_{l=1,n_E} \\
 & \cdot \left(\begin{array}{c} (G_{E_i})_{i=1,n_E} \\ \left(\begin{array}{c} (m_j^1)_{j=1,n_z} \\ \vdots \\ (m_j^{n_V})_{j=1,n^{n_V}} \end{array} \right)_{l=1,n_z} \end{array} \right)_{k=1,n_E+n_Z} \\
 & = \left(\begin{array}{c} \left(\begin{array}{c} (G_j^1)_{j=1,n^1} \\ \vdots \\ (G_j^{n_V})_{j=1,n^{n_V}} \end{array} \right)_{l=1,n_z} \\ (m_{E_i,0})_{i=1,n_E} \end{array} \right)_{k=1,n_E+n_Z} \tag{D.1}
 \end{aligned}$$

mit $n_Z = \sum_{I=1,n_V} n_I$.

D Algorithmus zum Korrigieren des Gleichungssystems im Falle linear abhängiger Gleichungen

Am Beispiel des aus den Gleichungen (2.30) und (2.31) bestehenden Gleichungssystems wird der Algorithmus zum Korrigieren eines Gleichungssystems im Falle linear abhängiger Gleichungen erläutert. Diese Gleichungen lassen sich in Matrixform, wie oben gezeigt, schreiben.

Gleichung (D.1) kann mit $A_{n \times m} = (a_{i,j})_{i=1,n,j=1,m}$ die Matrix mit n Zeilen und m Spalten und $A_{m \times n}^t$ die zugehörige transponierte Matrix, auch in folgender Form geschrieben werden:

$$\begin{aligned} & \begin{pmatrix} A_{m \times n}^t & \dots 0 \dots \\ \dots 0 \dots & A_{n \times m} \end{pmatrix}_{(n+m) \times (m+n)} \cdot \begin{pmatrix} (\tilde{x}_i)_{i=1,n} \\ (x_j)_{j=1,m} \end{pmatrix}_{(n+m)} \\ &= \begin{pmatrix} (y_j)_{j=1,m} \\ (\tilde{y}_i)_{i=1,n} \end{pmatrix}_{(n+m)}, \end{aligned} \quad (\text{D.2})$$

wobei $(x_j)_{j=1,m}$ die benötigten Daten und $(\tilde{x}_i)_{i=1,n}$ Hilfsgrößen seien. Vorausgesetzt, es gibt linear abhängige Zeilen in der Matrix $A_{n \times m}$, so gilt

$$(a_{l,j}) = \sum_{i=1,n;i \neq l} b_i(a_{i,j}) \quad j = 1, m. \quad (\text{D.3})$$

Der erste Teil der Gleichung (D.2) kann nun in der Form

$$\sum_{i=n} a_{i,j} \tilde{x}_i = \sum_{i=n;i \neq l} a_{i,j} \tilde{x}_i + (a_{l,j}) \tilde{x}_l = y_j \quad j = 1, m \quad (\text{D.4})$$

geschrieben werden. Einsetzen von Gleichung (D.3) ergibt

$$\sum_{i=1,n;i \neq l} a_{i,j} \tilde{x}_i + \sum_{i=1,n;i \neq l} b_i(a_{i,j}) \tilde{x}_l = \sum_{i=1,n;i \neq l} a_{i,j} (\tilde{x}_i + b_i \tilde{x}_l) = y_j \quad j = 1, m \quad (\text{D.5})$$

beziehungsweise mit $\tilde{x}'_i = \tilde{x}_i + b_i \tilde{x}_l$

$$\sum_{i=1,n;i \neq l} a_{i,j} \tilde{x}'_i = y_j \quad j = 1, m. \quad (\text{D.6})$$

Umnummerieren führt auf

$$\sum_{i=1,n-1} a'_{i,j} \tilde{x}'_i = y_j \quad j = 1, m. \quad (\text{D.7})$$

Sei $A'_{(n-1) \times m}$ die Matrix in der die l -te Zeile entfernt wird, so lautet das neue reduzierte Gleichungssystem

$$\begin{aligned}
& \begin{pmatrix} A'_{m \times (n-1)} & \dots 0 \dots \\ \dots 0 \dots & A'_{(n-1) \times m} \end{pmatrix}_{((n-1)+m) \times (m+(n-1))} \cdot \begin{pmatrix} (\tilde{x}'_i)_{i=1, n-1} \\ (x_j)_{j=1, m} \end{pmatrix}_{((n-1)+m)} \\
& = \begin{pmatrix} (y_j)_{j=1, m} \\ (\tilde{y}_i)_{i=1, n; i \neq l} \end{pmatrix}_{((n-1)+m)} \tag{D.8}
\end{aligned}$$

Dieser Algorithmus wird nun so lange wiederholt bis Matrix A' nur noch linear unabhängige Gleichungen besitzt.

Anhang E

Flussdiagramm für das Simulationsprogramm zum Modell für metallurgische Prozesse

Die Abbildung E.1 zeigt das Flussdiagramm des Simulationsprogrammes des ersten Anwendungsfalles, welcher in Kapitel 2 vorgestellt wurde.

Zunächst werden bei diesem Programm die beteiligten Komponenten, die Zugabe- und Entnahmezeiten und die vorkommenden Phasen inklusive der Temperatur und der vorgegebenen Entnahmemenge, festgelegt. Im Anschluss werden die benötigten Gebiete definiert. Hierbei wird auch bestimmt, welche Gebiete miteinander in Kontakt stehen. Zu den Gebietsdefinitionen gehört die Festlegung der beteiligten Konstituenten insbesondere ihrer Gewichtsanteile sowie ihrer Zugabemengen. Im Anschluss werden die benötigten Rand- und Grenzwerte bestimmt. Hierzu werden mit Hilfe von ThermoCalc[®], wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, die benötigten thermodynamischen Daten bestimmt. Die Molenbrüche der Komponenten werden aus den vorgegeben Gewichtsanteilen der Konstituenten mit Hilfe eines Newtonverfahrens mit Gaussalgorithmus bestimmt.

Die aufsteigenden Blasen werden in einer eigenen Subroutine berechnet. Es werden hierzu zunächst der Blasenradius, die Geschwindigkeit mit der die Blase aufsteigt und ihr Volumen mit sinnvollen Werten vorbesetzt. Von Interesse sind hier

die Konzentrationen der Konstituenten an der Grenze wo die Blase im Kontakt mit den anderen Gebieten steht, sowie die Temperaturen in diesem Bereich und im Inneren der Blase. Des Weiteren wird der Austausch mit den benachbarten Gebieten bestimmt. Auch hier werden die benötigten thermodynamischen Daten mit Hilfe von ThermoCalc[®] bestimmt. Die Berechnung der Prozessdaten erfolgt erneut über ein Newtonverfahren mit Gaussalgorithmus.

Nach der Festlegung der Größe der Grenzflächen zwischen den in Kontakt stehenden Gebieten werden die Zugabe- beziehungsweise Entnahmeraten und die damit verbundenen Enthalpiequellen für das Metall und die Schlacke bestimmt.

Das Vorgehen bei der nun folgenden Bestimmung der Prozessdaten des gesamten Prozesses verläuft, wie in Abbildung E.1 dargestellt, analog zur Bestimmung der Prozessdaten der Blase.

Zum Abschluss werden die berechneten Profile ausgegeben.

E Flussdiagramm für das Simulationsprogramm zum Modell für metallurgische Prozesse

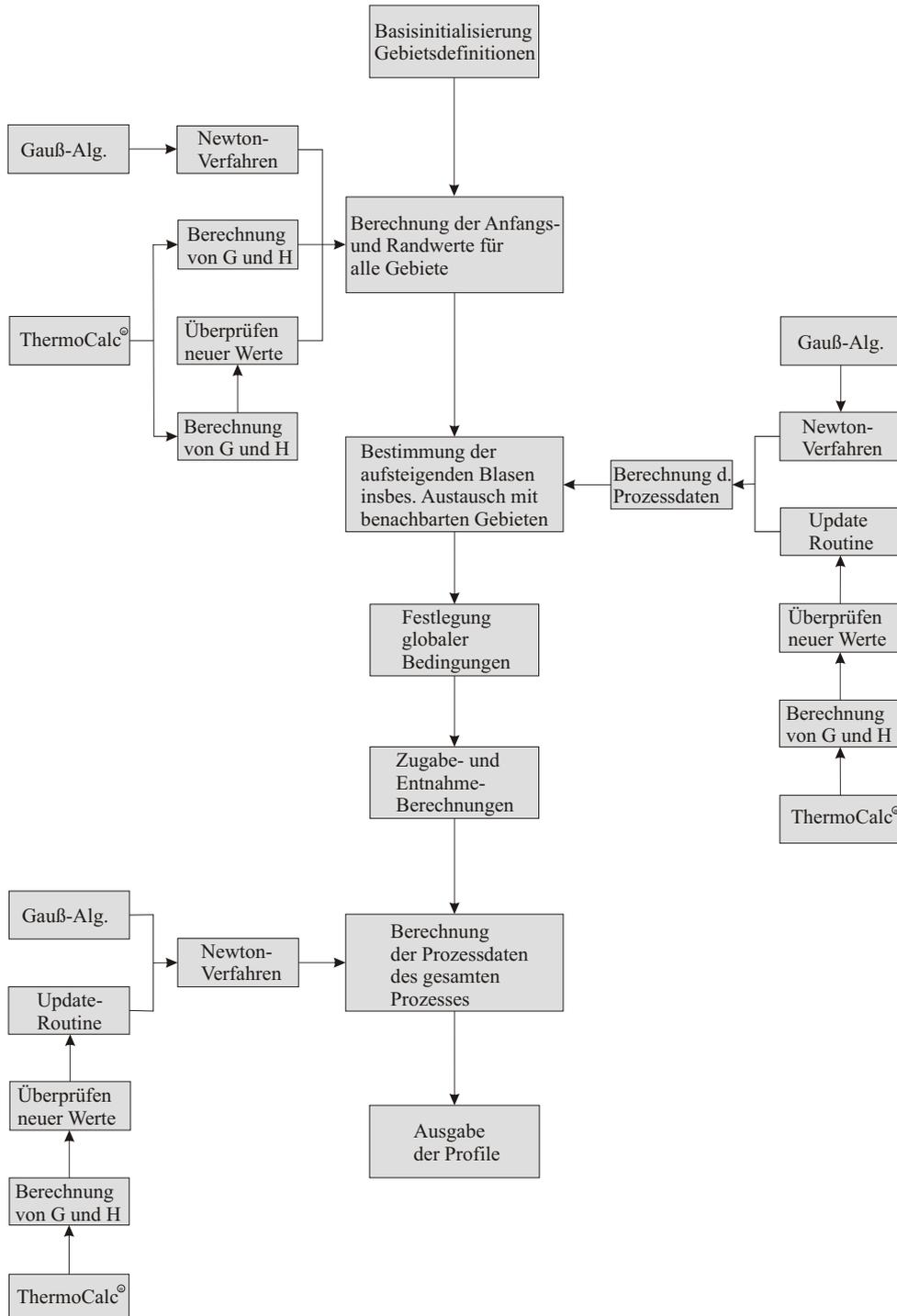


Abbildung E.1: Flussdiagramm zum ersten Anwendungsfall

Anhang F

Flussdiagramm für das Simulationsprogramm zur Diffusion in ternären Eisen-Aluminium-Chrom Legierungen

Die Abbildung F.1 zeigt das Flussdiagramm des entwickelten Simulationsprogrammes mit inverser Modellierung, welche in Abschnitt 3.4 erläutert wurde.

Die Vorbesetzung der Freiheitsgrade (Relaxationsfaktoren) f_{A_i} und f_{z_b} erfolgt in der Regel mit dem Wert 1,0. Bei den Prozessdaten handelt es sich um die Gewichtsanteile und die Länge der Proben, die Temperatur und die Glühzeit. Diese werden zusammen mit den benötigten Relaxationsfaktoren in das Hauptprogramm eingebunden. Dort werden dann zunächst die Gebiete definiert und Basisinitialisierungen vorgenommen. Nach dem Generieren des benötigten Gitters werden die Anfangswerte bestimmt, siehe Abschnitt 3.1.1, und zunächst auf den Rand übertragen.

Die Berechnung der Randwerte, wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, folgt im Anschluss. Dazu wird ein Newtonverfahren mit Gaussalgorithmus verwendet (Anhang A).

Für die Berechnung der Geschwindigkeiten und Konzentrationen in den definierten Gebieten wird das Gesetz von Fick, wie in Abschnitt 3.2.2 erläutert, diskre-

tisiert und anschließend mit Hilfe eines Bandlösealgorithmus gelöst.

Nachdem alle benötigten Daten berechnet wurden, muss das Gitter neu angepasst werden. Das heißt, es muss verdichtet beziehungsweise gedehnt werden, dieses Vorgehen wurde in Abschnitt 3.2.4 erläutert.

Nach dem Einlesen der Messdaten und der Ausgabe der Profile, wird das Residuum berechnet. Die Freiheitsgrade für die inverse Modellierung werden im Anschluss neu bestimmt und wieder eingelesen. Das Simulationsprogramm versucht, die berechneten Diffusionsprofile und die eingelesenen Messdaten in Übereinstimmung zu bringen.

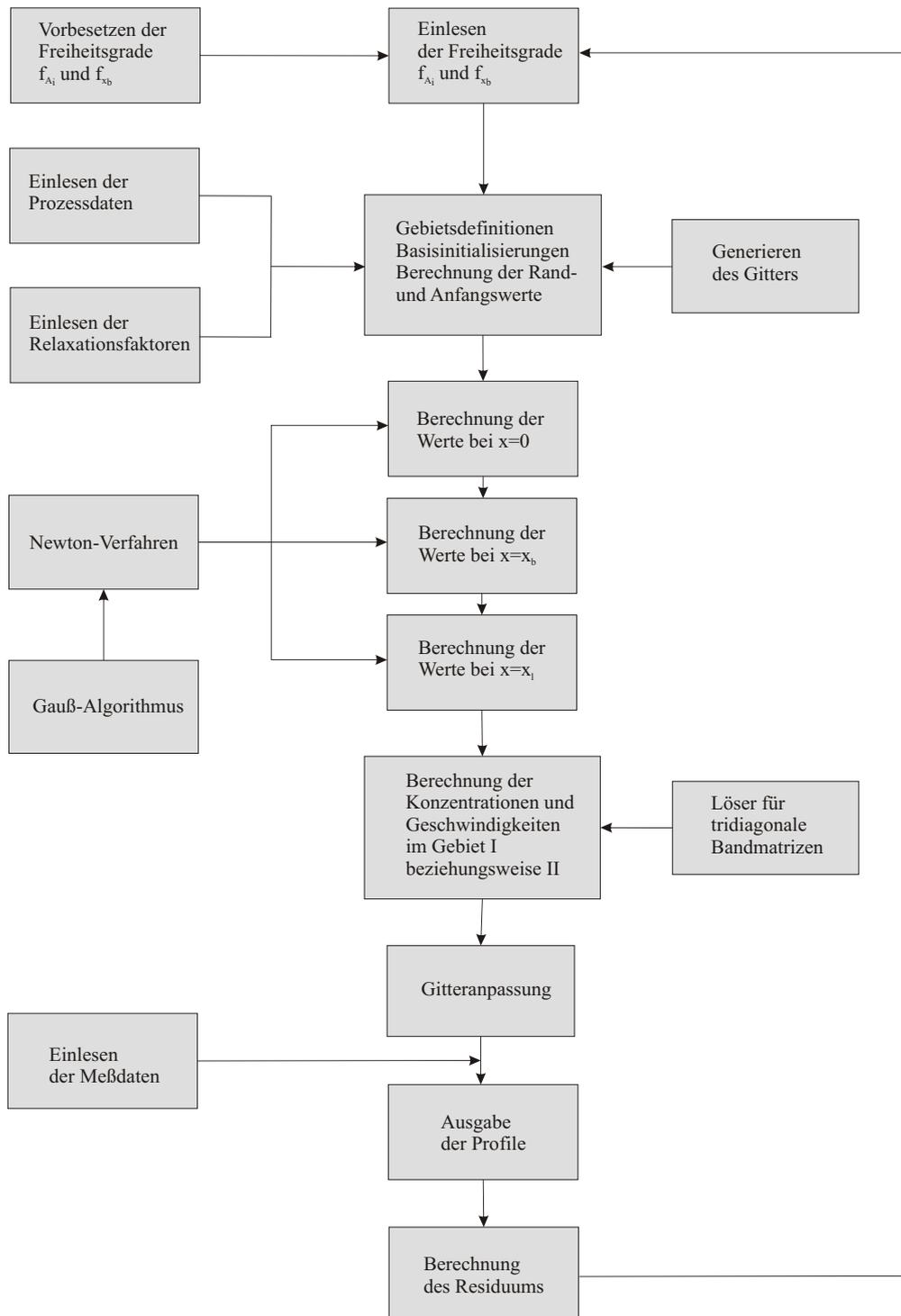


Abbildung F.1: Flussdiagramm zum zweiten Anwendungsfall

Literaturverzeichnis

- [1] Abed, W. A.,
Finite Volumen Methode zur Lösung Advektions- Diffusionsgleichungen
- ein Objektorientierter Entwurf -,
Masterarbeit, Leibniz Universität Hannover, 2007
- [2] Abraham, K. P., Davies, M. W., Richardson, F. D.,
Activities of Manganese Oxide in Silicate Melts,
J. Iron Steel Inst., London, 196, 1960, 82-89.
- [3] Allibert, M. *SLAG ATLAS*,
2nd Edition, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, 1995.
- [4] Barin, I., Knacke, O.,
Thermochemical Properties of Inorganic Substances,
Springer Verlag, 1973.
- [5] Bouchet, R., Mevrel, R.,
A numerical inverse method for calculating the interdiffusion coefficients
along a diffusion path in ternary systems,
Acta Materialia, 50, 2002, 4887-4900.
- [6] Chang, L. C., Derge, G.,
An Electrochemical study of the properties of molten slags of the systems
CaO – SiO₂ and CaO – Al₂O₃ – SiO₂ Trans. Amer. Inst. Min. Metallurg.
Engrs., 172, 1947, 90-120.

- [7] Dayananda, M. A., Sohn, Y. H.
A new analysis for the determination of ternary interdiffusion coefficients from a single diffusion couple,
Metall. Mater. Trans. A, 30A, 1999, 535-543.
- [8] Elliott, J. F., Gleiser, M., Ramakrishna, V.,
Thermochemistry for Steelmaking, Vol. II,
Addison-Wesley Verlag, London, 1963.
- [9] Evans, G. A., Blackledge, J. M., Yardley, P. D.,
Numerical Methods for Partial Differential Equations,
Springer-Verlag, London, 2001.
- [10] Fabrichnaya, O. B.,
The phase relations in the FeO – MgO – Al₂O₃ – SiO₂ system: assessment of thermodynamic properties and phase equilibria at pressures up to 30 GPa,
CALPHAD, 23(1), 1999, 19-67.
- [11] Fujita, H., Iritani, Y., Maruhashi, S.
Activities in the iron-oxid lime slags Tetsu-to-Hagane, 54(4), 1968, 359-370.
- [12] Gaye, H., Welfringer, J.,
Modelling of the Thermodynamic Properties of Complex Metallurgical Slags,
Proceedings of the 2nd International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes, edited by Fine, H. A. and Gaskell, D. R., TMS-AIME, 1984, 357-375.
- [13] Gilby, S. W., St. Pierre, G. R.,
Equilibrium Vapor Compositions and Activities of Components for Fe-Cr-Ni Alloys at 1600° C TMS-AIME, 245, 1969, 1749-1758.
- [14] Glasser, F. P.,
The system Ca₂SiO₄ – Mn₂SiO₄,
Am. J. Sci., 259(1), 1961, 46-59.
- [15] Glasser, F. P.,
The ternary system CaO – MnO – SiO₂,
Am. Ceram. Soc., 45(5), 1962, 242-249.

- [16] Hillert, M.,
Empirical methods of predicting and representing thermodynamic properties of ternary solution phases,
CALPHAD, 4(1), 1980, 1-12.
- [17] Hultgren, R., Desai, P., Hawkins, D., Gliser, M., Kelley, K.,
Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys,
ASM, Metals Park, Ohio, 1973.
- [18] Jacobs, M. H. G., Schmid-Fetzer, R., Markus, T., Motalov, V., Borchardt, G., Spitzer, K.-H.
Thermodynamics and diffusion in ternary Fe-Al-Cr alloys, Part I: Thermodynamic modeling,
Intermetallics, 16, 2008, 995-1005.
- [19] Kambayashi, S., Kato, E.,
A thermodynamic study of (magnesium oxide + silicon dioxide) by mass spectrometry,
J. Chem. Thermodynamics, 15, 1983, 701-707.
- [20] Kay, D. A. R., Taylor, J.,
Activities of silica in the lime + alumina + silica system,
Trans. Faraday Soc., 56, 1960, 1372-1386.
- [21] Kirkaldy, J. S., Young, D. J.,
Diffusion in the Condensed State,
The Institute of Metals, London, 1987.
- [22] Klein, R.,
Algorithmische Geometrie,
Springer-Verlag, Berlin, 2, 2005.
- [23] Knabner, P., Angermann, L.,
Numerical methods for elliptic and parabolic partial differential equations,
Texts in Applied Mathematics, Springer-Verlag, New York, 44, 2003.
- [24] Krishtal, M. A., Mokrov, A. P., Akimov, V. K., Zakharov, P. N.,
Some ways of determining diffusion coefficients in multicomponent systems,
Fizika Metallov I Metallovedenie 35, 1973, 1234-1240.

- [25] Marsal, D.,
Finite Differenzen und Elemente: Numerische Lösung von partiellen Variationsproblemen und partiellen Differentialgleichungen,
Springer-Verlag, Berlin, 1989.
- [26] Mehta, S. R., Richardson, F. D.,
Activities of manganese oxide and mixing relationships in silicate and aluminate melts J. Iron Steel Inst., 1965, 524.
- [27] Muggianu, Y. M., Gambino, M., Bros, J. P.,
Enthalpies of formation of liquid alloys bismuth-gallium-tin at 723.deg.K. Choice of an analytical representation of integral and partial excess functions of mixing
J. Chim. Phys., Paris, 72, 1975, 83-88.
- [28] Rao, B. K. D. P., Gaskell, D. R.,
The Thermodynamic Properties of Melts in the system MnO – SiO₂,
Met. Trans., 12B, 1981, 311-317.
- [29] Redeker, C. F., Rohrberg, D., Schöttler, J., Kroos, J., Spitzer, K.-H.
Metallurgical methods for the production of steels with high manganese contents in the range of 12 to 25%wt,
2nd CSM - VDEh - Seminar on metallurgical fundamentals, 18-19.6.2007, 2007, 10-21.
- [30] Redeker, C. F., Schöttler, J., Spitzer, K.-H., Rohrberg, D., Newirkowez, A., Acharya, s., Nyström, R., Hahlin, P., Renner, H.-J.
Cost efficient metallurgy for the production of novel ultra high strength deep drawable steel grades with high Mn con-tents from 10 to 25 25%wt.
European Commission Research Fund for Coal and Steel Final Report No. EUR 22991, 2008
- [31] Redlich, O., Kister, A. T.,
Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions,
Indust. Eng. Chem., 40(2), 1948, 345-348.

- [32] Rein, H. R., Chipman, J.,
Activities in the Liquid Solution SiO₂ – CaO – MgO – Al₂O₃ at 1600° C,
TMS-AIME, 233, 1965, 415-425.
- [33] Rohrberg, D.,
Untersuchung und Implementierung zweier Crank-Nicolson-Verfahren zur Simulation einer dreidimensionalen Walzenerwärmung,
Diplomarbeit, TU Clausthal, 2003.
- [34] Rohrberg, D., Spitzer, K. H., Dörrer, L., Dawah Tankeu, P., Podsiadlo, M., Borchardt, G., Markus, T., Schmid-Fetzer, R. *Interdiffusion in ternary Fe-Cr-Al alloys with variable molar volume*,
Materials at High Temperatures, 25(4), 2008, 247-255.
- [35] Sauer, F., Freise, V.,
Diffusion in binären Gemischen mit Volumenänderung,
Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 66, 1962, 353-362.
- [36] Schwarz, H. R.,
Numerische Mathematik,
4. Auflage, B. G. Teubner, Stuttgart, 1997.
- [37] Shi, P., Sundman, B. *Thermo-Calc Software AB: Thermo-Calc Software User's Guide Version Q*. Stockholm, Sweden, Foundation of Computational Thermodynamics, 2004.
- [38] Sohn, Y. H., Dayananda, M. A.,
A new analysis for the determination of ternary interdiffusion coefficients for Ni-Cr-Al and Fe-Ni-Al alloys,
in: N. B. Dahotre, J. M. Hampikian, J. E. Morral (Hrsg.), Science and Technology IV, The Minerals, Metals and Materials Society, 2001, 160-170.
- [39] Sommerville, I. D., Ivanchev, I., Bell, H. B.,
Activity in Melts Containing FeO, MnO, Al₂O₃ and SiO₂,
Chemical metallurgy of iron and steel; proceedings of the International Symposium on metallurgical chemistry-Applications in ferrous metallurgy held in the University of Sheffield, 19th-21st July 1971, The Iron and Steel Inst., London, 1973, 23-25.

- [40] Dawah-Tankeu, A. P.,
Interdiffusion in the α -Phase of the Iron-Rich Corner in the Fe-Cr-Al Ternary System,
Dissertation, TU Clausthal, 2004.
- [41] Versteeg, H. K., Malalasekera, W.,
An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method.,
2. Edition, Pearson Education Limited, Harlow, 2007.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Struktur des Prozessmodells	4
2.2	Vergleich der berechneten und experimentellen Aktivitäten nach Fujita et al. [11] von CaO und FeO im CaO-FeO-System bei 1833 K, modifiziert nach Allibert [3].	21
2.3	Vergleich der berechneten und experimentellen Aktivitäten nach Chang und Derge [6] (¶) sowie Kay und Taylor [20] (...) von SiO ₂ im CaO-SiO ₂ -System bei 1873 K, modifiziert nach Allibert [3].	22
2.4	Vergleich der berechneten und experimentellen Aktivitäten nach Elliott et al. [8] von FeO und SiO ₂ im FeO-SiO ₂ -System bei 1623 K, modifiziert nach Allibert [3].	23
2.5	Vergleich der berechneten und experimentellen Aktivitäten nach Elliott et al. [8] (- -), Kambayashi und Kato [19] (¶) sowie Rein und Chipman [32] (...) von MgO und SiO ₂ im MgO-SiO ₂ -System bei 1873 K, modifiziert nach Allibert [3].	23
2.6	Vergleich der berechneten und experimentellen Aktivitäten nach Rao und Gaskell [28] von MnO und SiO ₂ im MnO-SiO ₂ -System bei 1673 K, modifiziert nach Allibert [3].	24
2.7	Vergleich der berechneten und experimentellen Aktivitäten nach Sommerville et al. [39] von FeO (oben) und MnO (unten) in einer Al ₂ O ₃ -FeO-MnO-Schlacke bei 1823 K, modifiziert nach Allibert [3].	25
2.8	Vergleich der berechneten und experimentellen Aktivitäten nach Abraham et al. [2] von MnO in einer CaO-MnO-SiO ₂ -Schlacke bei 1923 K, modifiziert nach Allibert [3].	26

2.9	Vergleich der berechneten und experimentellen Aktivitäten nach Mehta und Richardson [26] von MnO in einer MgO-MnO-SiO ₂ -Schlacke bei 1923 K, modifiziert nach Allibert [3].	26
2.10	Vergleich der Schlackenpfade.	30
2.11	Metallurgischer Prozess mit Schlackenrückführung modifiziert nach Redeker et al. [30]	32
2.12	Berechnete Daten des Prozesses aus Abbildung 2.11; Ausschnitt nach Glasser [14], [15]	33
2.13	Metallurgischer Prozess mit Schlackenrückführung nach der Anfangsreaktionsperiode modifiziert nach Redeker et al. [30]	35
2.14	Berechnete Daten des Prozesses aus Abbildung 2.13; Ausschnitt nach Glasser [14], [15]	35
2.15	Berechnete Daten des Prozesses aus Abbildung 2.11 mit gleichzeitiger Zugabe aller Materialien; Ausschnitt nach Glasser [14], [15] .	36
3.1	Festlegung der Grenzen und Gebiete <i>I</i> beziehungsweise <i>II</i> für ein Diffusionspaar	41
3.2	Ergebnisse der Beispielrechnung des vollständigen Modells wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben.	53
3.3	Ergebnisse des Modells A wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben. . . .	56
3.4	Ergebnisse des Modells B wie in Abschnitt 3.3.3 beschrieben. . . .	59
3.5	Ergebnisse des Modells C wie in Abschnitt 3.3.4 beschrieben. . . .	62
3.6	Ergebnisse des Modells D wie in Abschnitt 3.3.5 beschrieben. . . .	65
3.7	Vergleich der Konzentrationen des vollständigen Modells und der vereinfachten Modelle A bis D.	67
3.8	Vergleich der Gewichtsanteile des vollständigen Modells und der vereinfachten Modelle A bis D.	68
3.9	Vergleich der Molvolumina des vollständigen Modells und der vereinfachten Modelle A bis D.	69
3.10	Test des Optimierungsalgorithmus	73

3.11	Entwicklung der Diffusionskoeffizienten für Eisen, Aluminium, Chrom und des Residuums	73
3.12	Verlauf der Endlage der Probenmitte	74
3.13	Vergleich der „Messwerte“ und der Ergebnisse am Ende des Optimierungsprozesses	75
3.14	Vergleich von Messung und Rechnung an der zu untersuchenden Probe	76
3.15	Diffusionskoeffizienten von Eisen, Aluminium und Chrom in logarithmischer Darstellung als Funktion von T^{-1}	78
A.1	Konzept des numerischen Lösungsalgorithmus.	83
A.2	Richtungsabschaltung beim verwendeten Gradientenverfahren.	86
B.1	Gebietszerlegungen nach Abed [1]	90
B.2	Kontrollvolumen nach Versteeg und Malalasekera [41]	91
B.3	Zweidimensionale Voronoi-Zerlegung [1]	94
C.1	Darstellung eines expliziten Verfahrens [33]	99
C.2	Darstellung eines impliziten Verfahrens [33]	100
E.1	Flussdiagramm zum ersten Anwendungsfall	106
F.1	Flussdiagramm zum zweiten Anwendungsfall	109

Tabellenverzeichnis

2.1	Vergleich der berechneten Gibbs Energien mit Literaturdaten nach Barin und Knacke [4] für verschiedene, reine Stoffe bei 1873 K . . .	17
2.2	Vergleich der berechneten Werte von ΔG_m , a_{Fe} , a_{Mn} mit den experimentellen Werten nach Hultgren et al. [17] im Fe-Mn-System bei 1873 K (Versuchsfehler ± 1.674 kJ/mol)	18
2.3	Vergleich der berechneten Werte von ΔG_m , a_{Fe} , a_{Al} mit den experimentellen Werten nach Hultgren et al. [17] im Fe-Al-System bei 1873 K	18
2.4	Vergleich der berechneten Werte von ΔG_m , a_{Fe} , a_{Si} mit den experimentellen Werten nach Hultgren et al. [17] im Fe-Si-System bei 1873 K	19
2.5	Vergleich der berechneten Werte von a_{Fe} , a_{Cr} , a_{Ni} mit den experimentellen Werten nach Gilby und St. Pierre [13] im Fe-Cr-Ni-System bei 1873 K	19
2.6	Vergleich der berechneten Gibbs Energie mit Literaturdaten nach Barin und Knacke [4] für reine Stoffe bei 1800 K	20
2.7	partielle Molvolumina der reinen Stoffe	29
3.1	Startzusammensetzung	49
3.2	Dichten der reinen Stoffe	50
3.3	Molmassen der reinen Stoffe	51
3.4	angenommene Werte der Diffusionskoeffizienten	51
3.5	Startzusammensetzung	77

TABELLENVERZEICHNIS

3.6	Versuchsdaten	77
3.7	D_i^0 und Q_i^0 bestimmt gemäß der Arrheniusbeziehung	77

