

Finite-Differenzen-Berechnung der Abgabe von Gasen aus Glaspulvern

P. Gottschling, R. Müller, M. Gaber

Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), Berlin

Einführung

Die auf physikalischer Diffusion beruhende Gasabgabe inerter Spezies, wie sie beispielsweise für Edelgase gegeben ist, lässt sich bei einfacher Geometrie sehr gut mit analytischen Gleichungen beschreiben. Derartige analytische Verfahren werden häufig auch für die Untersuchung von Wassergehalt und –mobilität in Silikatgläsern angewandt. In jüngeren Arbeiten /Gab99, Gab02, Mü02, Got03/ gelang der Nachweis, dass auch aus dem Gasabgabeverhalten von Glaspulvern, das mit der Vakuumheißextraktion (VHE) leicht messbar ist, Aussagen zur Mobilität und Konzentration von Wasser gewonnen werden können.

Inwieweit die bei den untersuchten Pulvern auftretenden Abweichungen von der im Modell angenommenen Kugelform die Genauigkeit der ermittelten Diffusionskoeffizienten beeinträchtigt, wurde in /Got04/ untersucht. Es wurde gezeigt, dass auf der einen Seite eine sorgfältige Probenvorbereitung zwingend notwendig ist und diese auf der anderen Seite auch eine genaue Bestimmung des Diffusionskoeffizienten garantiert.

Das diffusive Verhalten von Wasserstoff in Quarzgläsern ist dagegen häufig komplizierter. Insbesondere die komplexen chemischen Gleichgewichtsverhältnisse und die höheren thermische Festigkeit der Wasserstofftraps bedürfen aufwendigerer Modelle. Aber auch anisotrope Diffusionsprozesse und anisotherme Diffusionsprozesse lassen sich nur für Spezialfälle analytisch beschreiben.

Numerische Verfahren wie finite Differenzen oder finite Elemente unterliegen nicht diesen Einschränkungen und besitzen so ein größeres –auch praxisrelevantes – Potential.

Finite-Differenzen-Modellierung von Gasabgabeprozessen aus Glaspulvern

Für die in der Pulvermethode angenommene Kugelform ist auch für numerische FD-Modellierungen eine Transformation des zweiten Fickschen Gesetzes /Bor88/, /Cra75/ von kartesischen in Kugelkoordinaten vorteilhaft, da eine rotationssymmetrische Konzentrationsverteilung angenommen werden kann. In

diesem Fall lässt sich die Differentialgleichung von drei auf die räumlich eindimensionale Glg. 1 reduzieren

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} - \frac{2D}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \quad (1)$$

worin c die Konzentration, D der Diffusionskoeffizient, R der Radius der sphärischen Glaspartikel angeben. Die Variable r läuft so zwischen 0 und R . Für die diskrete Formulierung von Gleichung (2) mittels Finiter-Differenzen-Methode (FDM) wurde ein äquidistantes Gitter mit Gitterabstand h verwandt und die partiellen Ableitungen werden durch Differenzenquotienten bezüglich benachbarter Gitterpunkte approximiert

$$\frac{c(r, t) - c(r, t - \Delta t)}{\Delta t} = D \frac{(r - h) \cdot c(r - h, t) - 2c(r, t) + (r + h) \cdot c(r + h, t)}{r \cdot h^2} \quad (2)$$

Auf die Darstellung der Randbedingungen wird hier aus Platzgründen verzichtet wird. Der Gesamtgasgehalt einer Kugel Q wird durch approximierete Integration von c über r und die Gasabgabe aus der Abnahme von Q zwischen zwei Zeitschriften bestimmt. Neben derart ermittelten Gasabgabeverläufen lassen sich mit den FDM-Berechnungen auch Konzentrationsverteilungen von Querschnitten im Zeitverlauf darstellen, siehe Abb. 1.

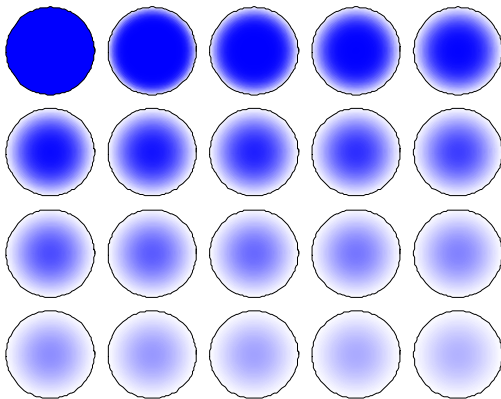


Abb. 1: Nach Glg. (2) berechnete Konzentrationsverteilung im Zeitverlauf. Die Zeitschritte zwischen den einzelnen Darstellungen betragen 10 min. Aus Gründen der Genauigkeit wurden intern Zeitschritte von 30 s berechnet. Die gewählten Parameter ($R = 35 \mu\text{m}$ und $D = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) sind typisch für die Wasserabgabe aus Pulvern von NCS-Gläsern floatglasähnlicher Zusammensetzung bei 500°C .

Modellierung anisothermer Gasabgabe

Die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten aus isothermen Gasabgabekurven ist äußerst zeitintensiv. Typischerweise werden Haltestufen von zwei bis drei Stunden verwandt. Hinzu kommen eine Aufwärmphase vor der isothermen Gasabgabe und ein weiteres Aufheizen danach, um den Gesamtgasgehalt zu ermitteln, sodass das gesamte Experiment unter diesen Umständen vier bis fünf Stunden dauert. Diese Experimente müssen selbstverständlich für mehrere Temperaturen wiederholt werden bevor Aussagen zum Temperaturverhalten des Diffusionskoeffizienten gemacht werden können, das häufig durch sehr gut durch eine Arrhenius-Ansatz

$$D = D^0 \cdot e^{\frac{-E_D}{kT}} \quad (3)$$

über große Temperaturintervalle beschrieben werden kann. Dabei ist k die Gaskonstante, E_D die Aktivierungsenergie und D^0 ein Vorfaktor. Analytische Lösungen für die Modellierung isothermer Gasabgabe lassen sich für die Beschreibung von Diffusionsprozessen bei zeitlich veränderlicher Temperatur nicht verwenden, da durch die sich verändernden Diffusionskoeffizienten die Konzentrationsverteilung modifiziert wird. Die Berücksichtigung dieser Tatsache erfordert aufwendige analytische Herleitungen und die Anwendung der analytischen Ausdrücke auf konkrete Werte verursacht zum Teil ähnlichen Rechenaufwand wie eine rein numerische Approximation.

Mit Hilfe der FDM-Simulation der Diffusionskinetik lassen sich dagegen die Diffusionskoeffizienten für ein breites Temperaturintervall bzw. die Parameter D^0 und E_D aus einer einzigen VHE-Messung des Gasabgabeverhaltens unter konstanter Erwärmung bestimmen. Im Gegensatz zu analytischen Lösungen erlauben numerische Verfahren die Berechnung der Diffusionskinetik für beliebige Konzentrationsverteilungen und falls erforderlich auch für räumlich veränderliche Diffusionskoeffizienten und Anisotropie. Da die in der Pulvermethode verwandten Partikel sehr klein sind, 40 – 100µm, wird eine homogene Wärmeverteilung angesetzt, sodass räumlich konstante aber zeitlich veränderliche Diffusionskoeffizienten vorliegen.

Als Ergebnis entsprechender FD-Rechnungen zeigt Abb. 2 die zeitlich veränderliche Konzentrationsverteilung während einer Gasabgabe bei konstant ansteigender Temperatur.

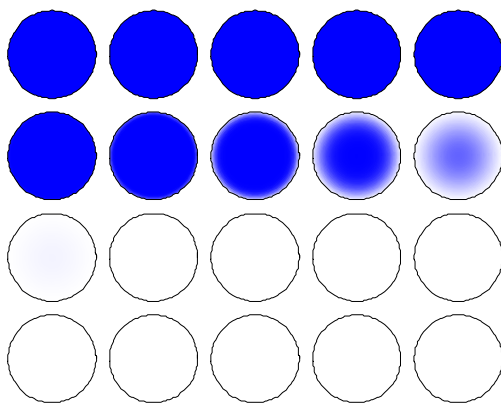


Abb. 2: Konzentrationsverteilung im Zeitverlauf bei

Im Vergleich zur isothermen Gasabgabe erfolgt hier der Konzentrationsabfall ab einem gewissen Zeitpunkt (bzw. Temperaturbereich) sehr schnell. Dies zeigt auch der Verlauf der Abgaberate, siehe Abb. 3.

Ausblick

Die Berechnung der Gasabgabe mittels numerischer Methoden wie FDM erlaubt gegenüber analytischen Lösungen die Modellierung wesentlich komplizierterer Prozesse. Insbesondere zur Beschreibung der Diffusionskinetik von Wasserstoff erscheinen numerische Lösungen von Systemen partieller Differentialgleichungen für gekoppelte chemische und physikalische Prozesse besonders vielversprechend.

Literatur

- /Bor88/ R.J. Borg: An Introduction to Solid State Diffusion; Academic Press, 1988.
- /Cra75/ J. Crank: The Mathematics of Diffusion, Oxford University Press, 2. Edition, 1975.
- /Got04/ P. Gottschling, R. Müller, and M. Gaber: Water Concentration and Diffusivity in Silicate Crystals, Glasses, and Melts obtained by Vacuum Extraction Powder Method, eingereicht im Journal Glass Science and Technology, 2004.
- /Gab99/ M. Gaber, R. Müller, K. Heide: Thermal stability of water in alkaline lime silica glass; in: Proc. 5th ESG Conference Glass Science and Technology, CD-ROM, ISBN 80-238-3861-X, Prag (1999), 12
- /Gab02/ M. Gaber, R. Müller, K. Heide: Diffusive degassing of water from silicate glasses, Proc. XIX Intern. Congr. on Glass, Edinburgh 2002, Extended abstracts p. 670-671
- /Mü02/ R. Müller, M. Gaber, P. Gottschling: Water release from silicate glass powders, Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol. **75 C2** (2002) 92-97
- /Got03/ P. Gottschling, M. Gaber, R. Müller: Numerische Simulation von Gasabgabeprozessen aus Glaspulvern, Kurzreferate der 77. Glastechnischen Tagung (Vorträge), Leipzig (2003), p. 140-143
- /Mü03/ R. Müller, M. Gaber, P. Gottschling: Water release and crystallization of glass powders, Phys. Chem. Glasses, **45** (2004) No.2

Die Autoren danken der DFG für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten.