

Mehrphasensysteme

VO 319030 im SS 2015

Technische Universität Wien
Herbert Steinrück

Institut für Strömungsmechanik und Wärmeübertragung
Getreidemarkt 9, 1060 Wien

Inhaltsverzeichnis

1	Grundbegriffe und Gemische idealer Gase	7
1.1	Komponenten, Phasen, Konzentrationen	7
1.2	Gemische idealer Gas	10
1.2.1	Das Gesetz von Dalton	10
2	Das chemische Potential	13
2.1	Die Gibbssche Fundamentalgleichung	15
2.2	Eigenschaften des chemischen Potentials	16
3	Zustandsgleichungen	19
3.1	Die Eulersche Gleichung	19
3.1.1	Gleichung von Gibbs-Duhem	22
3.1.2	Gleichung von Duhem-Margules	23
4	Phasenregel und Phasendiagramme	29
4.1	Die Gibbssche Phasenregel	29
4.2	Phasendiagramme	31
4.2.1	isotherme Verdampfung	31
4.2.2	Kritisches Gebiet	35
4.2.3	retrograde Kondensation	36
4.2.4	Binäre Gemische mit azeotropen Punkt	38
4.2.5	Binäre Gemische mit Mischungslücke	39
4.2.6	Schmelzen und Erstarren von binären Gemischen	42
5	Thermodynamische Potentiale	45
5.1	Die Legendre Transformation	46
5.2	Anwendung der Legendre Transformation auf thermodynamische Potentiale	48
5.2.1	Freie Energie	48
5.2.2	Enthalpie	50
5.2.3	Die freie Enthalpie G	51
5.3	Die Minimaleigenschaft von thermodynamischen Potentialen	53
5.3.1	Innere Energie	54
5.3.2	Freie Energie	55
5.3.3	Freie Enthalpie	56
5.4	Stabilität thermodynamischer Systeme	57
5.4.1	mechanische Stabilität	57
5.4.2	Thermische Stabilität	59
5.4.3	Stabilität bezügl. Stoffaustausch	59
6	Erstarrung: Reinstoffe	60
6.1	Bedingungen an der Phasengrenzfläche	60
6.2	Ebene Erstarrungsfront	62
6.2.1	Eindimensionale Erstarrung von einer kalten Wand ausgehend	62
6.2.2	Erstarrung in einer unterkühlten Schmelze	67

6.2.3 Kinetische Unterkühlung	70
6.2.4 Erstarrung in einer unterkühlter Schmelze $S < 1$	71
6.3 Gekrümmte Erstarrungsfront	73
6.3.1 Fester Tropfen auf einem Substrat	73
6.3.2 Kapillare Unterkühlung	75
6.3.3 Wachstum eines sphärischen Keims	78
6.3.4 Lineare Stabilitätsanalyse eines sphärischen wachsenden Keims	83
6.4 Lineare Stabilitätsanalyse des ebenen Frontwachstums in einer unterkühlten Schmelze für $S < 1$	88
6.4.1 dimensionslose Formulierung	89
6.4.2 Normalmoden-Analyse	91
6.4.3 Verhalten bei kleinen Wellenzahlen	94
7 Binäre Gemische	96
7.1 Bedingungen an der Phasengrenzfläche	96
7.2 Eindimensionale Erstarrung von einer gekühlten Wand ausgehend	99
7.3 Gerichtete Erstarrung	101
7.3.1 Grundzustand + vereinfachende Annahmen	102
7.3.2 Linearisierte Stabilitätsanalyse einer fortschreitenden Front	106
8 Dendriten	116
8.1 Ein einzelner isolierter Nadelkristall	117
8.1.1 dimensionslose Formulierung	118
8.1.2 Eine Ähnlichkeitslösung (Ivantsov, 1947)	119
8.1.3 Halbkugelmodell	122
8.1.4 Ad hoc Auswahlkriterium - Maximal Velocity Hypothesis	123
8.1.5 Kriterium Marginale Stabilität	126
8.1.6 Auswahltheorie nach Xu	127
8.2 Einzelkristall in unterkühlter Schmelze eines binären Gemischs	133
8.2.1 Ivantsov-Lösung für Diffusionsproblem	133
8.2.2 Diffusion an der Dendritenspitze	135
8.2.3 Übersättigung	137
8.2.4 Halbkugelmodell	138
8.2.5 Marginale Stabilität II	139
8.3 Abschätzung des Primärabstandes von Dendriten	142
8.4 Abschätzung des Abstandes der sekundären Äste	146

Symbole

Symbol	Bedeutung	Seite
$A(Pe)$	Ivantsov	139
$c = \frac{n}{V}$	Konzentration	8
$C = \frac{k_T^l}{\mu\gamma}$	dimensionsloser kinetischer Unterkühlungsparameter	89
$G = H - TS$	freie Enthalpie	
G	Gradient	
G_T	Temperaturgradient	
G_C	Konzentrationsgradient	
γ	Grenzflächenspannung (-energie)	
$\Gamma \sim \frac{\gamma T_m}{R\rho L \Delta T}$	Kapillaritätsparameter	79
$\Gamma = \frac{\gamma T_m V^2}{\rho L m G_c D^2}$	Kapillaritätsparameter	106
$\Gamma_1 = \frac{\gamma T_m c_p^l \mu}{L k_T^l}$	Kapillaritätsparameter	89
$H = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$	mittlere Krümmung	74
$I(Pe)$	Ivantsovfunktion	121
$k = \frac{C^s}{C^l}$	Entmischungskoeffizient	97
$k = \frac{k_T^s}{k_T^l}$	Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten	79
k_T	Wärmeleitfähigkeit	
$\kappa = \frac{k_T}{\rho c_p}$	Temperaturleitfähigkeit	
$\kappa = \frac{\kappa^s}{\kappa^l}$	Verhältnis der Temperaturleitfähigkeiten	79
L	Phasenumwandlungsenthalpie	
$M = \frac{m G_C}{G_T}$	Morphologie-Zahl	106
M	Coarsening Parameter	150
$m = \frac{dT^l}{dC^l}$	Anstieg der Liquidustemperatur als Funktion der Konzentration	97
n_i	Stoffmenge	
μ	chemisches Potential	
$\mu = \frac{V_n}{T_m - T^l}$	kinetischer Unterkühlungsparameter	70
$Pe = \frac{VR}{2\kappa}$	Peclet-Zahl	120
$Pe_c = \frac{VR}{2D}$	Stoffübergangs-Peclet-Zahl	134
$S = \frac{L}{c_p \Delta T}$	Stefan-Zahl, Definition nach [1], S.11 Glg. (2.14), In [2], S. 198, wird S als Phasenübergangszahl Ph und der Kehrwert von S als Stefan-Zahl bezeichnet.	
S, s	Entropie, spezifische Entropie	
T_m	Phasenumwandlungstemperatur des Reinstoffs	
T^l	Grenzflächentemperatur	
$\Delta T_0 = T^l(C) - T^s(C)$	Erstarrungsintervall	
$w_i = \frac{m_i}{m}$	Massenanteil, Massenbruch	8
$x_i = \frac{n_i}{n}$	Molanteil, Molenbruch	8

Literatur

- [1] S. H. Davis, Theory of Solidification, Cambridge Univ. Press, 2001.
- [2] H.D. Baehr, K. Stephan, Wärme- und Stoffübertragung 4. Aufl., Springer, 2004.
- [3] W. Kurz, D.J. Fisher, Fundamentals of Solidification, Trans Tech Publication, 1989.
- [4] K. Stephan, F. Mayinger, Thermodynamik 2 Mehrstoffsysteme, Springer, 1999.

1 Grundbegriffe und Gemische idealer Gase

1.1 Komponenten, Phasen, Konzentrationen

- **Reinstoffe** bestehen nur aus einem chemischen Stoff (Komponente).
- **Gemische** bestehen aus einem Gemisch mehrerer Stoffe (Komponenten).
- Eine **Phase** ist ein homogener Teilbereich eines thermodynamischen Systems, kann aus mehreren Komponenten bestehen.
- Zur Beschreibung eines Gemisches ist Angabe, wieviel von jeder Komponente vorhanden ist, nötig.

2

Betrachten eine Phase

- Komponente i des Gemischs habe Masse m_i , Molzahl n_i
- Gesamtmasse der Phase $m = m_1 + m_2 + \dots + m_K = \sum_k m_k$
- Molzahl der Phase $n = n_1 + n_2 + \dots + n_K = \sum_k n_k$
- Massenanteil (Massenbruch) $w_i = \frac{m_i}{m}$, $\sum_k w_k = 1$
- Molenbruch $x_i = \frac{n_i}{n}$, $\sum_k x_k = 1$
- Konzentration $c = \frac{n}{V}$, $c_i = \frac{n_i}{V}$

3

- Partialdichte

$$\rho_i = \frac{m_i}{V}, \quad \sum_k \rho_k = \frac{1}{V} \sum_k m_k = \frac{m}{V} = \rho$$

- Molmasse

$$\mathcal{M}_i = \frac{m_i}{n_i}$$

$$x_i \mathcal{M}_i = \frac{n_i}{n} \frac{m_i}{n_i} = \frac{m_i}{n}$$

- mittlere Molmasse

$$\sum_k x_k \mathcal{M}_k = \sum_k \frac{m_k}{n} = \frac{m}{n} = \mathcal{M}$$

$$\frac{1}{\mathcal{M}} = \frac{n}{m} = \sum_k \frac{n_k}{m} = \sum_k \frac{m_k}{m} \frac{n_k}{m_k} = \sum_k w_k \frac{1}{\mathcal{M}_k}$$

-

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i}{m_i} \frac{m_i}{m} \frac{m}{n} = \frac{1}{\mathcal{M}_i} w_i \mathcal{M} = \frac{M}{\mathcal{M}_i} w_i$$

1.2 Gemische idealer Gas

1.2.1 Das Gesetz von Dalton

Ein Gemisch idealer Gase, die chemisch nicht miteinander reagieren, verhält sich selbst wie ein ideales Gas. Jedes Gas verhält sich so, als ob es allein das Volumen V einnehmen würde.

$$p_i V = n_i \mathcal{R} T,$$

p_i Partialdruck der Komponente i

n_i Stoffmenge in mol der Komponente i

\mathcal{R} universelle Gaskonstante

Der Gesamtdruck $p = \sum_k p_k$ ist die Summe der Partialdrücke

$$pV = \sum p_k V = \sum n_k \mathcal{R} T = n \mathcal{R} T$$

5

Zustandsgrößen eines Gemischs idealer Gase
spezifische Größen molare Größen

$$c_v = \sum_k w_k c_{vk} \quad \bar{c}_v = \sum_k x_k \mathcal{C}_{vk}$$

$$c_p = \sum_k w_k c_{pk} \quad \bar{c}_p = \sum_k x_k \mathcal{C}_{pk}$$

$$u = \sum_k w_k u_k \quad \bar{u} = \sum_k x_k \mathcal{U}_k$$

$$h = \sum_k w_k h_k \quad \bar{h} = \sum_k x_k \mathcal{H}_k$$

molare Entropie eines idealen Gases

$$\mathcal{S}(p, T) = \mathcal{S}(p_0, T_0) + \int_{T_0}^T \frac{\bar{c}_p}{T'} dT' - (\bar{c}_p - \bar{c}_v) \ln \frac{p}{p_0}$$

6

Entropie eines Gasgemischs

$$S(p, T) = n\bar{S} = \sum_k n_k \mathcal{S}_k(p_k, T) = \sum_k n_k \left(\mathcal{S}_k(p, T) - \mathcal{R} \ln \frac{p_k}{p} \right)$$

$$\bar{S} = \sum x_k \mathcal{S}_k(p, T) + \mathcal{R} \sum x_k \ln \frac{p}{p_k}$$

$$\bar{S} = \sum x_k \mathcal{S}_k(p, T) - \mathcal{R} \sum x_k \ln x_k$$

Mischungsentropie

$$\mathcal{S}_{\text{misch}} = -\mathcal{R} \sum x_k \ln x_k$$

Achtung: Mischungsentropie nur vorhanden, wenn Gase tatsächlich verschieden sind!

2 Das chemische Potential

7

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_K)$$

Zufuhr der Stoffmenge dn_i der Komponente i bei konstantem p bzw. T bewirkt
Änderung der inneren Energie
partielle molare innere Energie

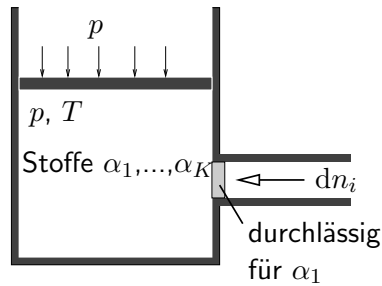
$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j \neq i} dn_i = \mathcal{U}_i dn_i$$

Änderung des Volumens, partielles molares Volumen

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j \neq i} dn_i = \mathcal{V}_i dn_i$$

Änderung der Entropie, partielle molare Entropie

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j \neq i} dn_i = \mathcal{S}_i dn_i$$



8

Um V und S konstant zu halten, wird die Entropieänderung um $dS = \mathcal{S}_i dn_i$ bzw. die Volumenänderung um $dV = \mathcal{V}_i dn_i$ durch Verrichtung der Volumenänderungsarbeit dW bzw der Wärmeabfuhr dQ rückgängig gemacht:

$$dW = -p dV = p \mathcal{V}_i dn_i, \quad dQ = T dS = -T \mathcal{S}_i dn_i$$

Es gilt daher

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j \neq i} dn_i = \mathcal{U}_i dn_i + p \mathcal{V}_i dn_i - T \mathcal{S}_i dn_i$$

Definition: chemisches Potential der Komponente α_i

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j \neq i} = \mathcal{U}_i + p \mathcal{V}_i - T \mathcal{S}_i = \mathcal{H}_i - T \mathcal{S}_i$$

Änderung der inneren Energie bei isentroper, isochorer Stoffzufuhr der Komponente α_i .

2.1 Die Gibbsche Fundamentalgleichung

Aus der Definition der Entropie gilt bei konstantem Volumen, konstanten Stoffmengen:

$$T dS = dQ = dU$$

Für eine reversible adiabate Volumenänderung gilt:

$$-p dV = dU$$

somit

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{S, n_i} = -p$$

Somit gilt:

$$dU = T dS - p dV + \sum_k \mu_k dn_k$$

2.2 Eigenschaften des chemischen Potentials

Trennwand fest gehalten $V^{(1)} = const.$, $V^{(2)} = const$
 durchlässig für nur eine chemische Komponente,
 idealer Wärmeleiter $T = T^{(1)} = T^{(2)}$,
 Gesamtsystem adiabt $dU^{(1)} + dU^{(2)} = 0$

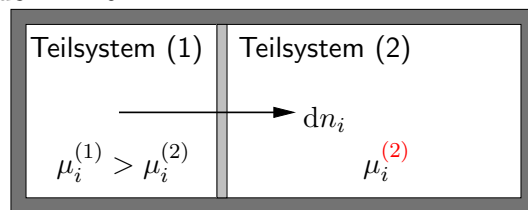
$$dU^{(1)} = TdS^{(1)} + \mu_i^{(1)} dn_i^{(1)}$$

$$dU^{(2)} = TdS^{(2)} + \mu_i^{(2)} dn_i^{(2)}$$

$$dn_i^{(1)} + dn_i^{(2)} = 0$$

$$0 = dU^{(1)} + dU^{(2)} = T \left(dS^{(1)} + dS^{(2)} \right) + \left(\mu_i^{(1)} - \mu_i^{(2)} \right) dn_i^{(1)}$$

$$0 \leq TdS = \left(\mu_i^{(2)} - \mu_i^{(1)} \right) dn_i^{(1)}$$



Komponente i strömt vom Bereich mit höherem chemischen Potential zum Bereich mit niedrigerem chemischen Potential.

11

Gleichgewichtsbedingungen zwischen homogenen Teilbereichen (Phasen)

$$\begin{array}{ll} T^{(1)} = T^{(2)} & \text{thermisches GG} \\ p^{(1)} = p^{(2)} & \text{mechanisches GG} \\ \mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}, i = 1, 2, \dots, K & \text{stoffliches GG} \end{array}$$

12

Chemisches Potential idealer Gase

$$\mu_i = \mathcal{H}_i - T\mathcal{S}_i$$

Reinstoff

$$\mu(p, T) = \mathcal{H} - T\mathcal{S} = \mathcal{H}(T) - T\mathcal{S}(p^+, T) + \mathcal{R}T \ln \frac{p}{p^+}$$

$$\mu(p, T) = \mu(p^+, T) + \mathcal{R}T \ln \frac{p}{p^+}$$

p^+ Standarddruck,

Komponente in einem Gemisch

$$\mu_i(p, T) = \mu_{0i}(p, T) + \mathcal{R}T \ln x_i$$

μ_{0i} chemisches Potential des Reinstoffes

3 Zustandsgleichungen

3.1 Die Eulersche Gleichung

Eine Funktion $f(x_1, x_2, \dots, x_n) = y$ heißt homogen vom Grade n , wenn

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n) = \lambda^m y \quad (H)$$

gilt. Ableiten nach λ

$$x_1 \frac{\partial f}{\partial(\lambda x_1)} + x_2 \frac{\partial f}{\partial(\lambda x_2)} \dots + x_N \frac{\partial f}{\partial(\lambda x_N)} = m \lambda^{m-1} y$$

Auswerten bei $\lambda = 1$ ergibt den Satz von Euler über homogene Funktionen:

$$\sum_k x_k \frac{\partial f}{\partial x_k} = m y \quad (E)$$

Umgekehrt folgt aus (E) auch (H).

Das Volumen ist eine homogene Funktion vom Grad 1 von den Stoffmengen n_1, \dots, n_K

$$V(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_K) = \lambda V(T, p, n_1, \dots, n_K).$$

Funktionen zwischen extensiven Zustandsgrößen sind homogen vom Grade eins.

Das Molvolumen eines Systems ist eine homogene Funktion vom Grad 0 von den Stoffmengen n_1, \dots, n_K

$$\bar{V}(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_K) = \bar{V}(T, p, n_1, \dots, n_K).$$

Intensive Zustandsgrößen sind als Funktion von extensiven Zustandsgrößen **eine homogene Funktionen** vom Grade null.

15

Die innere Energie ist eine homogene Funktion vom Grad 1 von S, V, n_1, \dots, n_K

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda n_1, \dots, \lambda n_K) = \lambda U(S, V, n_1, \dots, n_K)$$

Somit gilt

$$\underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_j}}_T S + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, V, n_j}}_{-p} V + \sum_k \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial n_k}\right)_{V, S, n_j \neq n_k}}_{\mu_k} n_k = U$$

Eulersche Gleichung

$$U = T S - p V + \sum_k \mu_k n_k$$

Zur Aufstellung der Fundamentalgleichung $U = U(S, V, n_1, \dots, n_K)$ benötigt man daher $K + 2$ unabhängige Zustandsgleichungen:

$$T = T(S, V, n_1, \dots, n_K), \quad p = p(S, V, n_1, \dots, n_K), \quad \mu_i = \mu_i(S, V, n_1, \dots, n_K)$$

3.1.1 Gleichung von Gibbs-Duhem

Differenzieren der Euler Gleichung ergibt:

$$dU = T dS - p dV + \sum_k \mu_k dn_k + S dT - V dp + \sum_k n_k d\mu_k$$

Subtraktion der Gibbsschen Fundamentalgleichung ergibt die Gleichung von Gibbs-Duhem

$$S dT - V dp + \sum_k n_k d\mu_k = 0$$

Division durch die Stoffmenge n :

$$\bar{S} dT - \bar{V} dp + \sum_k x_k d\mu_k = 0$$

Folgerung: Von den $K + 2$ intensiven Größen $T, p, \mu_1, \dots, \mu_k$ können nur $K + 1$ unabhängig voneinander gewählt werden.

3.1.2 Gleichung von Duhem-Margules

Ziel: Bestimmung des Partialdruckes eines binären Gemisches idealer Gase, das im thermodynamischen Gleichgewicht mit einer aus beiden Komponenten bestehenden Flüssigkeit ist.

Annahmen:

- Zweiphasensystem gasförmig/flüssig eines binären Systems:
 p, T Druck und Temperatur in beiden Phasen gleich,
 $x'_1, x'_2 = 1 - x_1$ Molanteile in flüssiger Phase
 $x''_1, x''_2 = 1 - x''_1$ Molanteile in gasförmiger Phase
- gasförmige Phase: Gemisch idealer Gase: $p = p_1 + p_2$

Gleichgewichtsbedingung:

$$\mu'_1(T, p, x'_1) = \mu''_1(T, p, x''_1), \quad \mu'_2(T, p, x'_1) = \mu''_2(T, p, x''_1)$$

Somit $p = p(x'_1, T)$, $x''_1 = x''_1(x'_1, T)$.

Gibbs-Duhem für $T = \text{const.}$ beide Phasen

$$-\bar{V}' dp' + x'_1 d\mu'_1 + (1 - x'_1) d\mu'_2 = 0$$

$$-\bar{V}'' dp'' + x''_1 d\mu''_1 + (1 - x''_1) d\mu''_2 = 0$$

Wegen $p' = p'' = p$ und $\mu'_i = \mu''_i$ gilt

$$-\bar{V}' dp + x'_1 d\mu''_1 + (1 - x'_1) d\mu''_2 = 0$$

ideales Gas

$$\mu''_i = \mu''_{0i}(p^+, T) + \mathcal{R}T \ln \frac{p_i}{p^+}, \quad d\mu_i = \mathcal{R}T d(\ln p_i)$$

$$-\bar{V}' dp + \mathcal{R}T x'_1 d(\ln p_1) + \mathcal{R}T x'_2 d(\ln p_2) = 0$$

$$-\frac{\bar{V}'}{\mathcal{R}T} \left(\frac{dp}{dx'_1} \right)_T + x'_1 \left(\frac{\partial \ln p_1}{\partial x'_1} \right)_T + x'_2 \left(\frac{\partial \ln p_2}{\partial x'_1} \right)_T = 0$$

$-\frac{\bar{V}'}{\mathcal{R}T} \left(\frac{dp}{dx'_1} \right)_T$ oft vernachlässigbar klein,

Gleichung von Duhem-Margules

$$x'_1 \left(\frac{\partial \ln p_1}{\partial x'_1} \right)_T + x'_2 \left(\frac{\partial \ln p_2}{\partial x'_1} \right)_T = 0$$

Mit $p(x'_1) = p_1(x'_1) + p_2(x'_1)$ können somit die Partialdrücke p_1 bzw. p_2 der beiden Komponenten in der gasförmigen Phase durch Messung des Gesamtdruckes und des Massenanteils x'_1 in der flüssigen Phase bestimmt werden.

Spezielle Lösungen der Gleichung von Duhem-Margules
Reihenansatz (p_1 sei regulär bei $x'_1 = 0$)

$$x'_1 \left(\frac{\partial(\ln p_1)}{\partial x'_1} \right)_T = 1 + a_1 x'_1 + a_2 x'^2_1 + \dots$$

$$x'_2 \left(\frac{\partial(\ln p_2)}{\partial x'_2} \right)_T = 1 + b_1 x'_2 + b_2 x'^2_2 + \dots$$

Verwendung von jeweils 3 Gliedern der Reihe und Einsetzen in Duhem-Margules Gleichung liefert:

$$0 = -(b_1 + b_2) + (a_1 + b_1 + 2b_2)x'_1 + (a_2 - b_2)x'^2_1$$

und somit $a_1 = b_1 = -a_2 = -b_2 = 2a$, (a geeignete Konstante).
Integration und Anpassung an Randbedingung $p_1(x'_1 = 1) = p_{1s}$ bzw.
 $p_2(x'_1 = 0) = p_{2s}$ liefert

$$p_1 = x'_1 p_{1s} \exp[-a(1 - x'_1)^2], \quad p_2 = (1 - x'_1) p_{2s} \exp[-ax'^2_1]$$

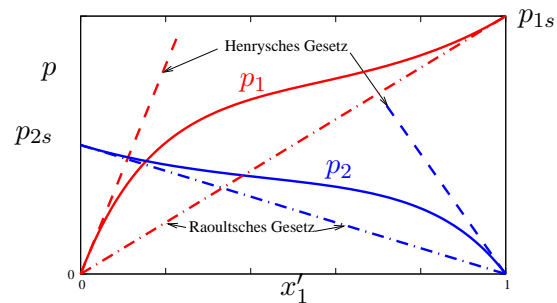
- $a = 0$ Raoult'sches Gesetz: $p_1 = x'_1 p_{1s}$, $p_2 = (1 - x'_1) p_{2s}$

21

$$\mu'_1 = \mu''_1(p_1) = \mu_{01}(p_{1s}, T) + \mathcal{R}T \ln x'_1$$

- Große Verdünnung, Henrysches Gesetz: Entwicklung nach $x'_1 \ll 1$:

$$p_1 = \left(\frac{\partial p_1}{\partial x'_1} \right)_T x'_1 = k_1(T) x'_1, \quad p_2 = (1 - x'_1) p_{2s} = x'_2 p_{2s}$$



Partialdrücke p_1 , p_2 der beiden Komponenten α_1 , α_2 der gasförmigen Phase als Funktion des Molanteils x'_1 der Komponente α_1 in der flüssigen Phase bei konstanter Temperatur T .

gelöste Stoffmenge in Flüssigkeit (bei großer Verdünnung)

$$m'_1 = m'w'_1 = m'x'_1 \frac{\mathcal{M}_1}{\mathcal{M}} \approx m'p_1 \frac{\mathcal{M}_1}{\mathcal{M}_2 k_1(T)}$$

Hier wurde das Henrysche Gesetz und $\mathcal{M} \approx \mathcal{M}_2$ verwendet

4 Phasenregel und Phasendiagramme

23

4.1 Die Gibbsche Phasenregel

Angenommen es liegt ein System mit K Komponenten und P Phasen vor.

- Der Zustand in jeder Phase wird durch $(K + 1)$ intensive bzw. spezifische Variable

$$T^{(q)}, p^{(q)}, x_1^{(q)}, \dots, x_{(K-1)}^{(q)}, \quad q = 1, \dots, P$$

beschrieben. Das System **wird** daher durch $P(K + 1)$ Variable beschrieben.

- Zwischen zwei Phasen q_1, q_2 gelten die Gleichgewichtsbedingungen

$$T^{(q_1)} = T^{(q_2)}, \quad p^{(q_1)} = p^{(q_2)}, \quad \mu_k^{(q_1)} = \mu_k^{(q_2)}$$

Das sind $(K + 2)(P - 1)$ unabhängige Gleichungen

- Somit können $Z_f = \text{Anz. der Var.} - \text{Anz. der Glg.} = (K + 1)P - (K + 2)(P - 1) = K + 2 - P$ unabhängige Variable (=Freiheitsgrade) frei gewählt werden.

Beispiele

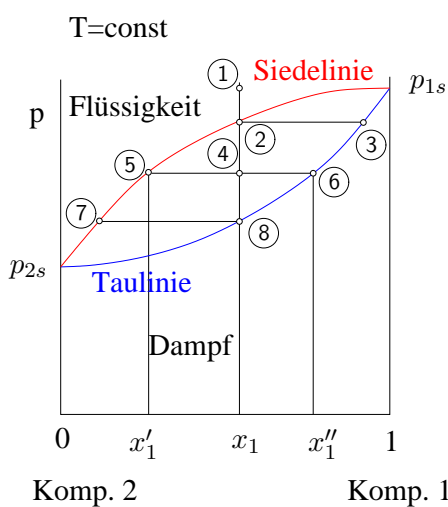
- $K = 1$ Einstoffsystem, eine Phase $P = 1$, $Z_f = 1 + 2 - 1 = 2$, z.B. p, T wählbar
- $K = 1$, $P = 2$, Zweiphasen, $Z_f = 1$, $p = p(T)$ Dampfdruckkurve
- $K = 2$, $P = 2$, Zweiphasen, $Z_f = 2$, $p = p(T, x')$
- $P_{\max} = K + 2$ maximale Anzahl der Phasen

4.2 Phasendiagramme

25

4.2.1 isotherme Verdampfung

$$x_1 = n_1/n$$



1) Flüssigkeit $\textcircled{1} x_1 = n_1/n$

2) Beginn der Verdampfung,
Fl.: $\textcircled{2} x_1 = \textcircled{1} x_1 = x'_1(T, \textcircled{2} p)$
Dampf $x''_1 = \textcircled{3} x_1 = x''_1(T, \textcircled{2} p)$

4) Fl. $x'_1 = \textcircled{5} x_1 = x'_1(T, \textcircled{4} p)$
Dampf $x''_1 = \textcircled{6} x_1 = x''_1(T, \textcircled{4} p)$

$$n'x'_1 + n''x''_1 = n_1 = nx_1 = (n' + n'')x_1$$

$$\frac{n'}{n''} = \frac{x''_1 - x_1}{x_1 - x'_1} \quad (1)$$

8) vollständige Verdampfung

Fl. $x'_1 = \textcircled{7} x_1 = x'_1(T, \textcircled{8} p)$

Dampf $x''_1 = \textcircled{8} x_1 = x''_1(T, \textcircled{8} p)$

Wir betrachten ein binäres Gemisch bei konstanter Temperatur. Wir gehen vom flüssigen Zustand aus und wollen durch Absenken des Drucks das binäre Gemisch verdampfen. Betrachten wir zunächst die beiden Komponenten des Gemisches als Reinstoffe. Ist nur Komponente "1" vorhanden ($x_1 = 1$), so erfolgt die Phasenumwandlung (Kondensation) beim Sättigungsdruck $p = p_{1s}(T)$. Ist hingegen $x_1 = 0$, also Komponente "2" liegt als Reinstoff vor, erfolgt die Kondensation bei $p = p_{2s}$.

Betrachten wir nun ein binäres Gemisch mit Molanteil x_1 der Komponente "1". Wir gehen vom Zustand $\textcircled{1}$ aus und senken den Druck ab bis die Verdampfung einsetzt, Zustand $\textcircled{2}$. Der Druck $\textcircled{2} p$ bei dem die Verdampfung beginnt, hängt von der Temperatur und dem Molanteil x_1 . Es gilt auch

$$\textcircled{2} x_1 = \textcircled{2} x'_1 = x'_1(T, \textcircled{2} p),$$

wobei $x'_1 = c'_1(T, p)$ der Molanteil der Komponente "1" in der flüssigen Phase eines binären Gemisches, das als Zweiphasensystem (flüssig/gasförmig) vorliegt beim Druck p und der Temperatur T ist. Mit $x''_1 = c''_1(T, p)$ bezeichnen wir entsprechend den Molanteil der Komponente "1" in der gasförmigen Phase.

Die flüssige Phase im Zustand $\textcircled{2}$ ist im thermodynamischen Gleichgewicht mit Dampf mit Molanteil $\textcircled{3} x''_1 = x''_1(T, \textcircled{2} p)$. Es bildet sich daher Dampf im Molanteil $\textcircled{3} x''_1$.

Sinkt nun der Druck weiter ab (Zustand $\textcircled{4}$), so liegen zwei Phasen vor: Flüssigkeit mit Molanteil $x'_1 = x'_1(T, \textcircled{4} p)$ und Dampf mit Molanteil $x''_1 = x''_1(T, \textcircled{4} p)$. Der Anteil an flüssiger bzw. gasförmiger Phase ergibt sich aus der Erhaltung der Masse von Phase "1" aus Gleichung (1).

Phasendiagramm mittels der Gleichung von Duhem-Margules

- Siedelinie: $p = p(x'_1, T) = p_1(x'_1, T) + p_2(x'_1, T)$
- Taulinie (in Parameterdarstellung $(x''(x', T), p(x', T))$)

$$p = p(x'_1, T) = p_1(x'_1, T) + p_2(x'_1, T), \quad x'' = \frac{n''_1}{n''} = \frac{p_1(x'_1, T)}{p(x'_1, T)}$$

- Beispiel: Raoult'sches Gesetz

$$\text{Siedelinie : } p = p_{2s} + (p_{1s} - p_{2s})x'_1,$$

$$\text{Taulinie : } x''_1 = \frac{p_{1s}}{p} x'_1 = \frac{p_{1s}}{p} \frac{p - p_{2s}}{p_{1s} - p_{2s}}$$

$$p = \frac{p_{1s} p_{2s}}{p_{1s} + x''_1 (p_{2s} - p_{1s})}$$

Wir wollen nun eine die Taulinie bzw. die Siedelinie angeben. Dazu benutzen wir die Voraussetzungen der Gleichung von Duhem-Margules nämlich, dass die gasförmige Phase als Gemisch idealer Gase gesehen werden kann. Der Gesamtdruck $p = p_1 + p_2$ ist daher die Summe der Partialdrücke der beiden Komponenten "1" und "2" in der gasförmigen Phase. Nach Duhem-Margules können wir bei gegebener Temperatur T , die Partialdrücke p_1 und p_2 als Funktion des Molanteils x'_1 in der flüssigen Phase ausdrücken. Somit erhalten wir die Siedelinie

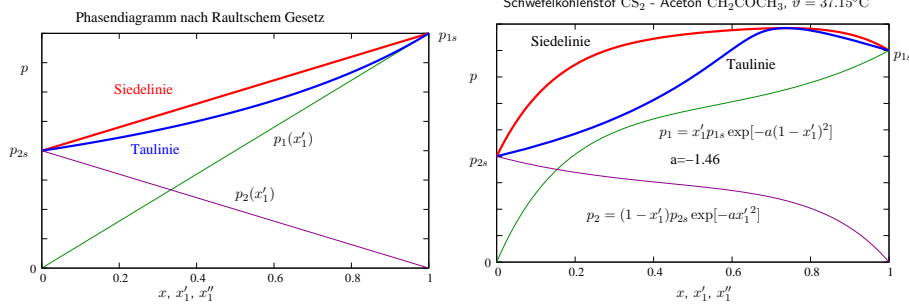
$$\text{Siedelinie } x_1 = x'_1, \quad p = p_1(x'_1, T) + p_2(x'_1, T).$$

Wir können auch die Taulinie durch x''_1 parametrisieren. Zum Druck $p(x'_1, T)$ gehört allerdings der Molanteil in der gasförmigen Phase x''_1 .

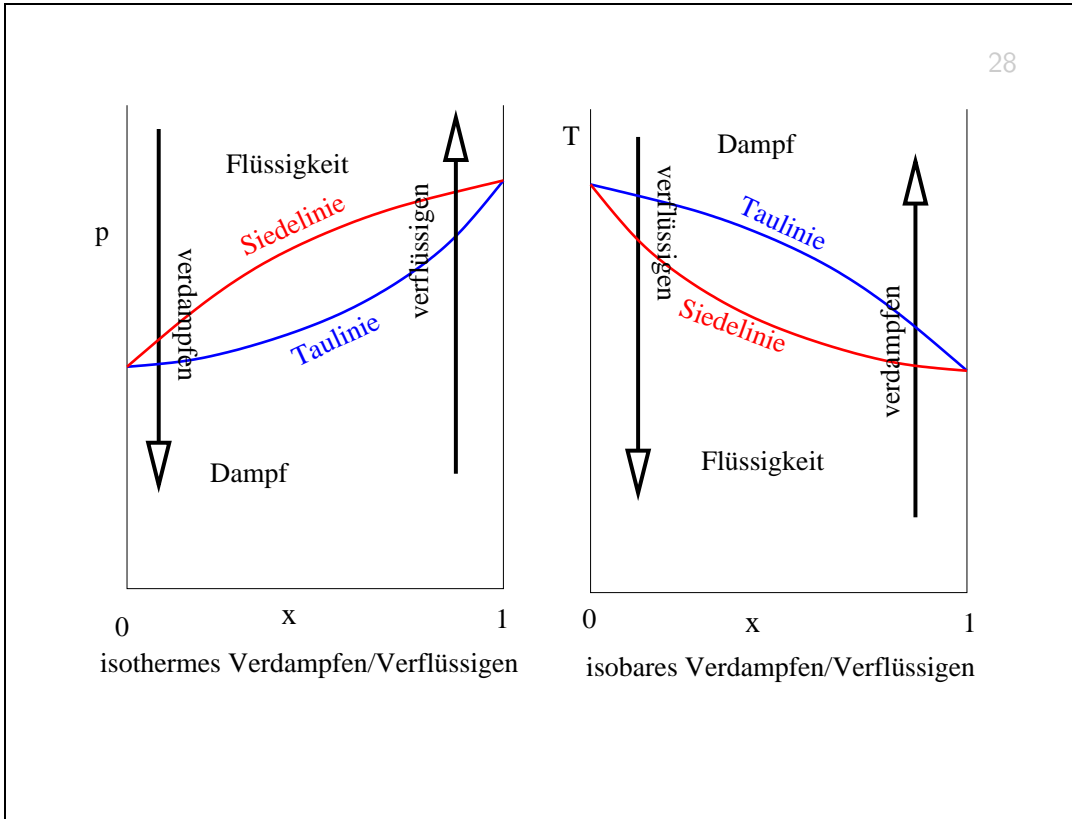
$$\text{Taulinie } x_1 = x''_1(x'_1, T), \quad p = p_1(x'_1, T) + p_2(x'_1, T).$$

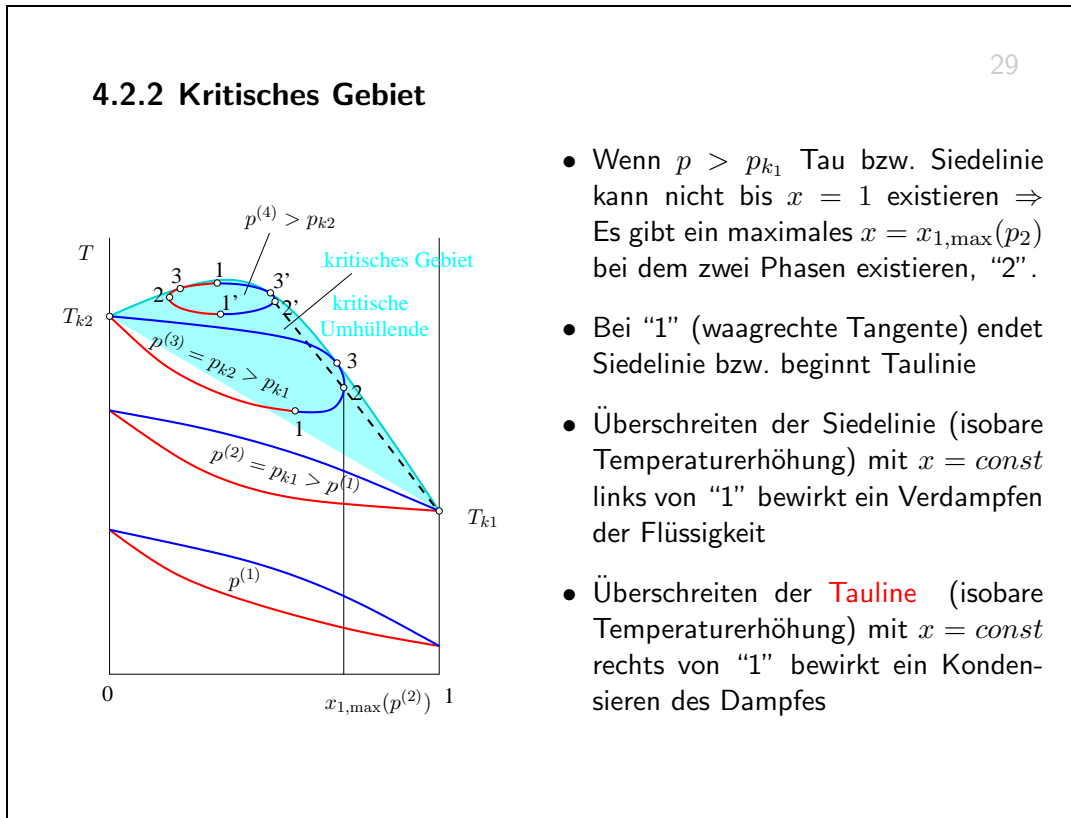
Phasenregel und Phasendiagramme

27



Phasenregel und Phasendiagramme





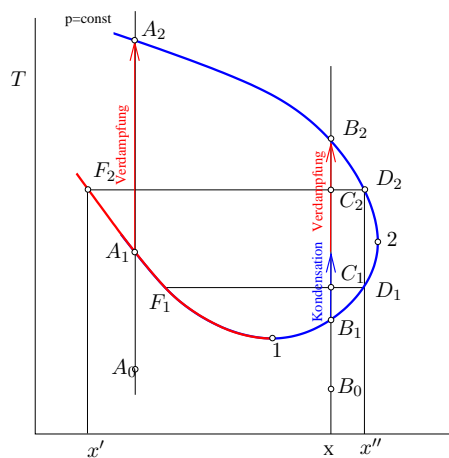
Eine Voraussetzung für die bisher betrachteten isobaren Phasendiagramme war, dass zu dem gegebenen Druck p Sättigungstemperaturen T_{s1} bzw. T_{s2} für beide Komponenten existieren. Der Druck p muss daher kleiner sein, als die kritischen Drücke p_{k1} , p_{k2} beider Komponenten, siehe $p^{(1)} < p_{k1} < p_{k2}$.

Gilt nun $p_{k1} < p = p^{(2)} \leq p_{k2}$ so können weder Taulinie noch die Siedelinie bis $x_1 = 1$ gehen. Die Taulinie kehrt bei $x_1 = x_{1,max}(p^{(2)})$ um. Im Zustand "1", waagrechte Tangente sind Tau und Siedelinie verbunden. Der Grund, warum in die Siedelinie in "1" in die Taulinie übergeht, sehen wir auf der nächsten Seite unter der Überschrift "retrograde Kondensation".

Ist der Druck größer als $p = p^{(4)} > p_{k2}$ reichen Tau und Siedelinie nicht bis $x_1 = 0$. Es ergibt sich eine geschlossene Kurve im T, x -Phasendiagramm. Bei weiterer Druckerhöhung wird die Kurve aus Tau und Siedelinie immer kleiner, bis sie schließlich ganz verschwindet.

4.2.3 retrograde Kondensation

30



- Temperaturerhöhung von A_0 nach A_1 : Fluid beginnt bei A_1 zu siedeln.
- Weitere Temperaturerhöhung bis vollständige Verdampfung in A_2

- Temperaturerhöhung von B_0 nach B_1 : Fluid beginnt bei B_1 zu kondensieren.

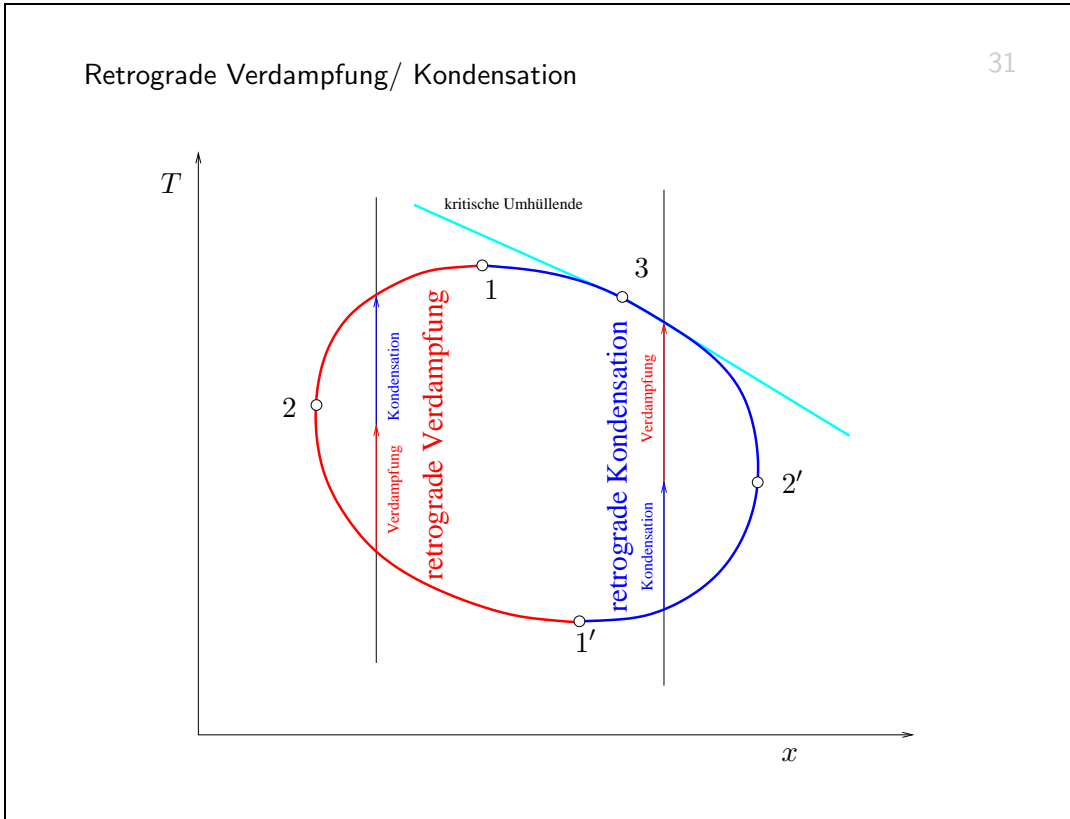
$$\frac{n'}{n''} = \frac{x'' - x}{x - x'}$$

$$\frac{d}{dT} \frac{n'}{n''} = \frac{(x - x') \frac{dx''}{dT} + (x'' - x) \frac{dx'}{dT}}{(x' - x'')^2}$$

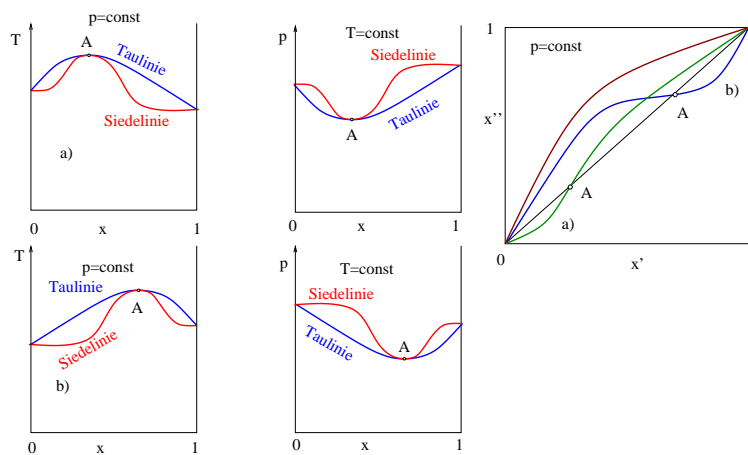
in B_1, C_1 : $x' > 0 \Rightarrow$

$\frac{d}{dT} \frac{n'}{n''} > 0$: Kondensation bei $T \uparrow$

- C_2 : $\frac{d}{dT} \frac{n'}{n''} \leq 0$: Verdampfung



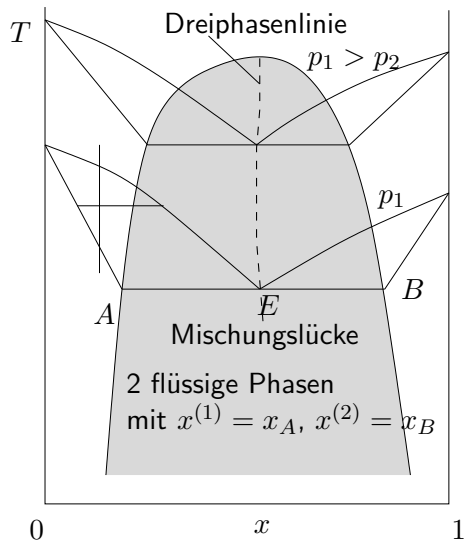
4.2.4 Binäre Gemische mit azeotropen Punkt



“Azeotrop” bedeutet, dass beim Sieden die Zusammensetzung nicht geändert wird. Man kann zeigen, dass im azeotropen Punkt, Siedelinie und Taulinie eine horizontale Tangente haben.

Azeotrope Punkte kann man gut anhand der *Baly*kurven: $x'' = x''(x')$ als Schnittpunkte mit der 1. Mediane erkennen.

4.2.5 Binäre Gemische mit Mischungslücke



- Flüssigkeit A ist mit Flüssigkeit B im GG
- Flüssigkeit A ist mit Dampf E im GG
- Also ist auch Flüssigkeit B mit Dampf E im GG

Verdampfung x fest, T wird isobar erhöht

- Zwei flüssige Phasen (1), (2), eine dampfförmige Phase (3)
- $T < T_E$ Zwei flüssige Phasen (1),(2)
- $T = T_E$ Dreiphasengleichgewicht:
Phase (1): $x^{(1)} = x_A$, Phase (2): $x^{(2)} = x_B$, Phase (3): $x^{(3)} = x_E$
- Beginn der Verdampfung

$$n^{(3)} = 0, \quad \frac{n^{(1)}}{n} = \frac{x_B - x}{x_B - x_A}, \quad \frac{n^{(2)}}{n} = \frac{x - x_A}{x_B - x_A},$$

35

- Dreiphasengleichgewicht

$$\frac{n^{(1)}}{n}x_A + \frac{n^{(2)}}{n}x_B + \frac{n^{(3)}}{n}x_E = x$$

- Verdampfung bei $T = const$ bis entweder

$$n^{(1)} = 0, \quad \frac{n^{(2)}}{n} = \frac{x - x_E}{x_B - x_E}$$

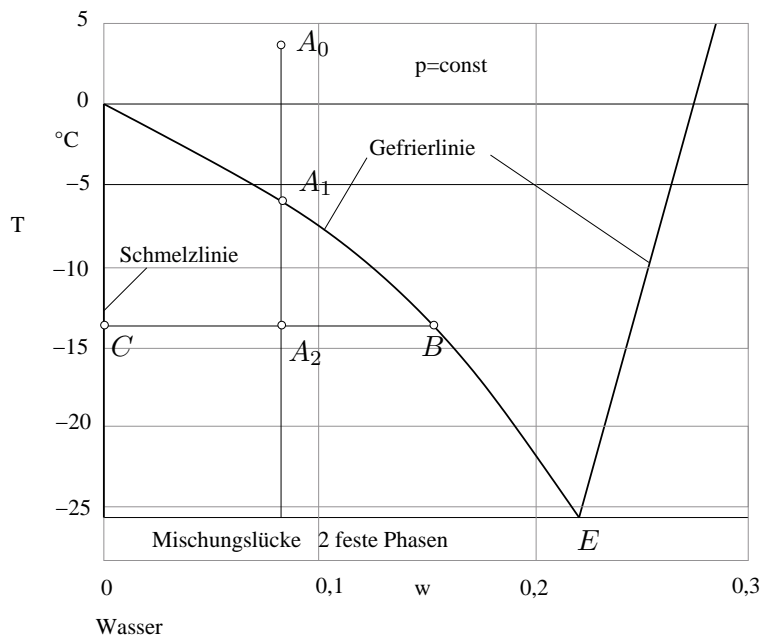
oder

$$n^{(2)} = 0, \quad \frac{n^{(1)}}{n} = \frac{x_E - x}{x_E - x_A}$$

- weitere Verdampfung mit Temperaturerhöhung mit entweder $n^{(1)} = 0$ oder $n^{(2)} = 0$. Entsprechend wird der rechte bzw. linke Teil des Phasendiagramms verwendet

4.2.6 Schmelzen und Erstarren von binären Gemischen

36

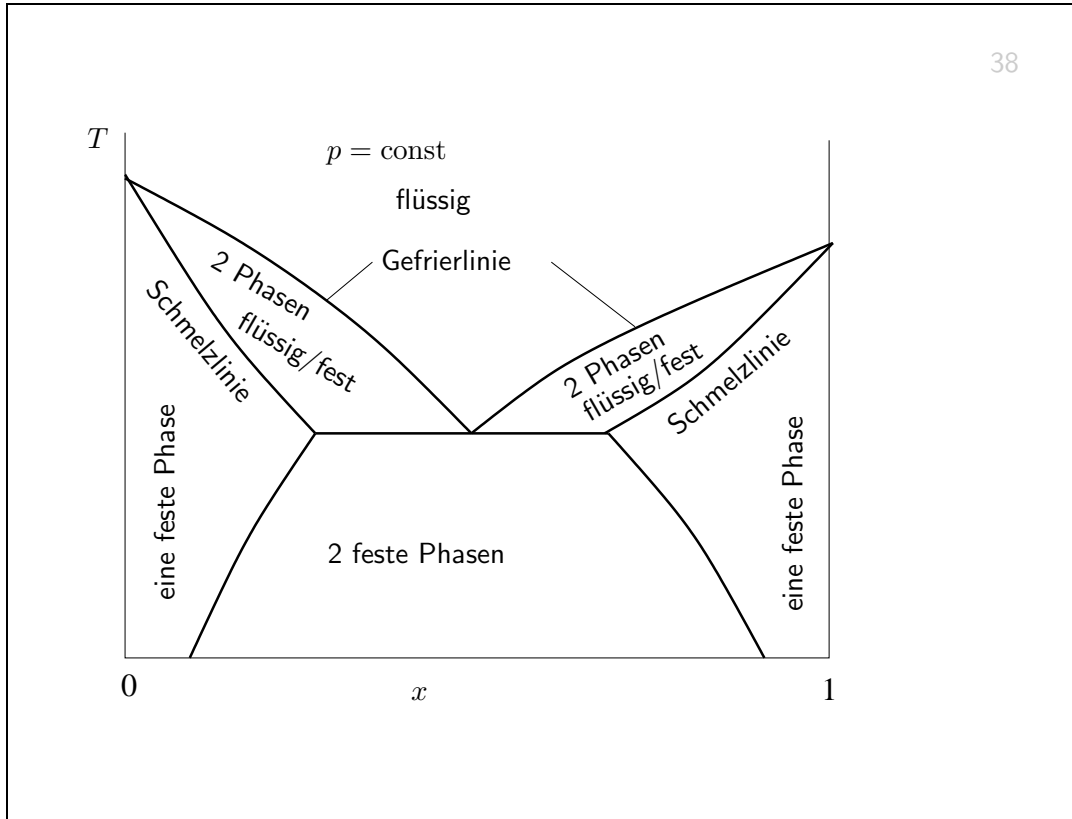


37

Isobares Abkühlen von $H_2O/NaCl$ -Lösung

- Beginnend mit A_0 beginnt sich fast reines Wassereis zu bilden, da die Schmelzlinie fast auf die Temperaturachse fällt.
- Dadurch steigt der Salzgehalt der verbleibenden Lösung.
- Im Punkt A_2 liegt fast reines Wassereis vor C . Die Restlösung hat einen erhöhten Salzanteil B .
- Im Punkt E wird vollständige Erstarrung erreicht. Es bildet sich ein Gemisch aus feinen Salz-, -und Eiskristallen. (eutektischer hier **kryo-hydratischer** Punkt)

Bei $p = 1$ bar: $\vartheta_E = -21,2^\circ\text{C}$, $w_E = 0,224$.



5 Thermodynamische Potentiale

Aus der Inneren Energie U als Funktion von V, S, n_1, \dots, n_K können alle thermodynamischen Funktionen ausgedrückt werden.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_1, \dots, n_k} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_1, \dots, n_k} = -p,$$

Übung: Man drücke die Kompressibilität durch $U = U(S, V)$ aus!

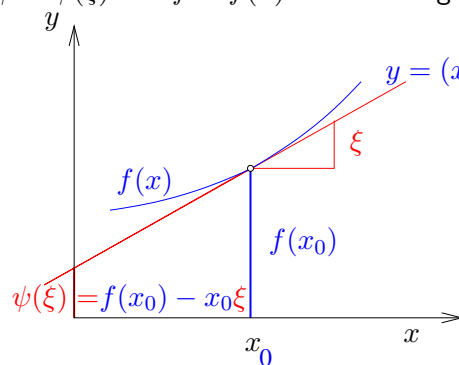
Nachteil: Entropie nicht direkt meßbar, n_1, \dots, n_k nur schwer bestimmbar (besonders bei festen Phasen).

Ist es möglich ein thermodynamisches Potential zu finden, das von den intensiven Größen $T, p, \mu_1, \dots, \mu_k$ abhängt?

5.1 Die Legendre Transformation

40

Gegeben sei eine Funktion $f(x)$ mit $f''(x) > 0$. Daher ist die erste Ableitung $f'(x)$ streng monoton und daher umkehrbar. Die Legendre Transformierte $\psi = \psi(\xi)$ von $f = f(x)$ wird wie folgt gebildet:



- Für ξ bestimmen wir ein $x_0 = x_0(\xi)$ mit $f'(x_0) = \xi$
- Wir bilden nun $\psi(\xi) = f(x_0(\xi)) - \xi x_0(\xi)$

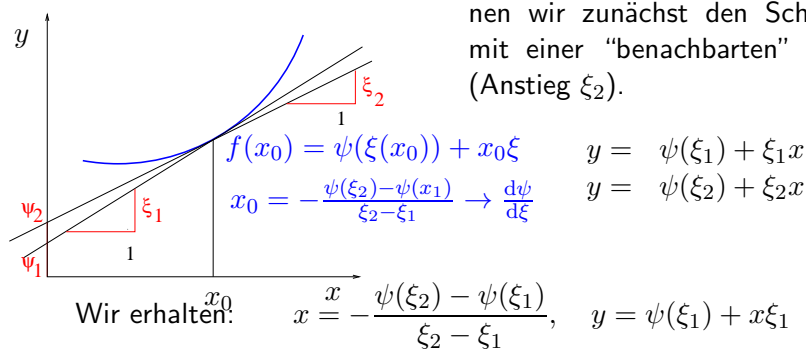
- Anschauliche Interpretation: Wir legen eine Tangente mit Anstieg ξ an den Graphen der Funktion $f(x)$ und bestimmen den Schnittpunkt der Tangente mit der y -Achse. Die y -Koordinate des Schnittpunktes ist $\psi(\xi)$.

Umkehrung der Legendre - Transformation

41

Sei nun umgekehrt die Legendre Transformierte $\psi(\xi)$ einer Funktion $f(x)$ gegeben. Wie kann nun $f(x)$ aus $\psi(\xi)$ rekonstruiert werden? Durch $(\xi, \psi(\xi))$ sind nun Tangenten an den Graphen von $f(x)$ gegeben.

Um den Berührungspunkt einer Tangente (Anstieg ξ_1) zu bestimmen, berechnen wir zunächst den Schnittpunkt mit einer "benachbarten" Tangente (Anstieg ξ_2).



Im Grenzfall $\xi_1 \rightarrow \xi, \xi_2 \rightarrow \xi$ erhalten wir somit den Berührungspunkt der Tangente:

$$x = -\frac{d\psi}{d\xi}, \quad f(x) = y = \psi(\xi) + x\xi.$$

5.2 Anwendung der Legendre Transformation auf thermodynamische Potentiale⁴²

5.2.1 Freie Energie

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

Wir betrachten U nur als Funktion von S . Die anderen Variablen, denken wir uns fest gehalten. Es gilt

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_1, \dots, n_k}$$

Die Legendre Transformation bezüglich S ergibt:

$$F = U - \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_1, \dots, n_k} \quad S = U - TS$$

$F = F(T, V, n_1, \dots, n_k)$ heißt freie Energie.

Es gilt:

$$\begin{aligned} dF &= dU - TdS - SdT = \\ &= TdS - pdV + \sum_k \mu_k dn_k - TdS - SdT \\ &= -SdT - pdV + \sum_k \mu_k dn_k \end{aligned}$$

Daher gilt

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n_j} = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n_j} = -p, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} = \mu_i,$$

5.2.2 Enthalpie

44

Wir führen nun die Legendre Transformation von $U = U(S, V, n_1, \dots, n_k)$ bezüglich der Variablen Volumen V durch. Es gilt:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_j} = -p$$

Die Legendre Transformation bezüglich V ergibt daher

$$H = H(S, p, n_1, \dots, n_k) = U + pV$$

$$\begin{aligned} dH &= dU + pdV + Vdp = \\ &= TdS - pdV + \sum_k \mu_k dn_k + pdV + Vdp \\ &= TdS + Vdp + \sum_k \mu_k dn_k \end{aligned}$$

Daher gilt

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p, n_j} = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S, n_j} = V, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, p, n_j \neq i} = \mu_i.$$

5.2.3 Die freie Enthalpie G

Führen wir Legendre Transformationen von $U = U(S, V, n_1, \dots, n_k)$ bezüglich der Variablen S und V durch, so erhalten wir

$$G = G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k) = U + pV - TS$$

$$\begin{aligned} dG &= dU + pdV + Vdp - TdS - SdT = \\ &= TdS - pdV + \sum_k \mu_k dn_k + pdV + Vdp \\ &= -S dT + Vdp + \sum_k \mu_k dn_k \end{aligned}$$

Daher gilt

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_j} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_j} = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j \neq i} = \mu_i,$$

46

Unter Verwendung der Eulerschen Gleichung

$$U = TS - pV + \sum_j \mu_j n_j$$

erhalten wir

$$G = U - TS + pV = \left(TS - pV + \sum_j \mu_j n_j \right) - TS + pV = \sum_j \mu_j n_j \quad (2)$$

5.3 Die Minimaleigenschaft von thermodynamischen Potentialen

Aus dem 2.Hauptsatz folgt: Die Entropie eines isolierten Systems hat für gegebene Werte von U und V im thermodynamischen Gleichgewicht ein Maximum.

Beweis:

$$0 = dU = T dS - p dV + \sum \mu_k dn_k$$

Aus 1. HS $dQ = dU + p dV = 0$

Entropiebilanz

$$dS = \underbrace{\frac{dQ}{T}}_{=0} + \underbrace{d_e S}_{=0} + d_i S \geq 0$$

Die Entropie S kann nur zunehmen und ist daher im thermodynamischen Gleichgewicht maximal!

5.3.1 Innere Energie

Die innere Energie U eines geschlossenen Systems hat für gegebene Werte der Entropie S und des Volumens V im thermodynamischen Gleichgewicht ein Minimum.

Beweis: Volumen konstant, daher $dV = 0$. Es gilt

$$dU = dQ, \quad dS = \frac{dQ}{T} + d_i S = 0$$

Somit gilt

$$dU = dQ = -T d_i S \leq 0$$

Die innere Energie U kann daher unter den Nebenbedingungen $V = \text{const.}$, $S = \text{const.}$ nur abnehmen. Im Gleichgewichtsfall wird daher ein Minimum erreicht.

5.3.2 Freie Energie

Die freie Energie F eines geschlossenen Systems hat für gegebene Werte der Temperatur T und des Volumens V im thermodynamischen Gleichgewicht ein Minimum.

Beweis: Volumen konstant, daher $dU = dQ$.

$$\begin{aligned}dF &= dU - T dS - S dT = \\ &= dQ - T \left(\frac{dQ}{T} + d_i S \right) = -T d_i S \leq 0\end{aligned}$$

Die freie Energie F kann daher unter den Nebenbedingungen $V = const.$, $T = const.$ nur abnehmen. Im Gleichgewichtsfall wird daher ein Minimum erreicht.

5.3.3 Freie Enthalpie

Die freie Enthalpie G eines geschlossenen Systems hat für gegebene Werte der Temperatur T und des Drucks p oder der Drücke p^α der einzelnen Phasen (Untersysteme) im thermodynamischen Gleichgewicht ein Minimum.

Beweis: Druck konstant, daher $dH = dQ$.

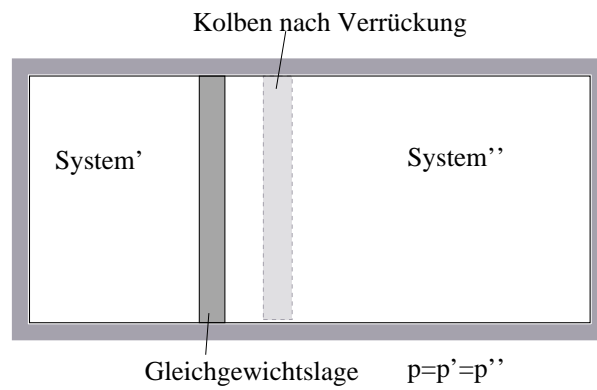
$$\begin{aligned}dG &= dH - T dS - S dT = \\ &= dQ - T \left(\frac{dQ}{T} + d_i S \right) = -T d_i S \leq 0\end{aligned}$$

Die freie Enthalpie G kann daher unter den Nebenbedingungen $p = const.$, $T = const.$ nur abnehmen. Im Gleichgewichtsfall wird daher ein Minimum erreicht.

5.4 Stabilität thermodynamischer Systeme

51

5.4.1 mechanische Stabilität



Wir betrachten eine kleine Verrückung des Kolbens, der das System in die zwei Subsysteme teilt unter den Nebenbedingungen

$$V' + V'' = V = \text{const}, \quad T' = T'' = T = \text{const.}, \quad n'_j, n''_j = \text{const.}$$

Wir betrachten die freie Energie F , die unter den Nebenbedingung $V = V_0$ ⁵²
 $const.$, $T = const.$ ein Minimum hat. Es gilt:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, n_j} = -p$$

bzw. analog für jedes Teilsystem ' bzw. ''.

$$\begin{aligned} F &= F' + F'' \\ &= F'_0 + \frac{\partial F'}{\partial V'} \Delta V' + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F'}{\partial V'^2} (\Delta V')^2 + \dots + F''_0 + \frac{\partial F''}{\partial V''} \Delta V'' + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F''}{\partial V''^2} (\Delta V'')^2 + \dots \\ &= F_0 + \frac{\partial F'}{\partial V'} \Delta V' - \frac{\partial F''}{\partial V''} \Delta V' + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F'}{\partial V'^2} (\Delta V')^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F''}{\partial V''^2} (\Delta V')^2 + \dots = \\ &= F_0 + (p'' - p') \Delta V' + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F'}{\partial V'^2} + \frac{\partial^2 F''}{\partial V''^2} \right) (\Delta V')^2 + \dots = \\ &= F_0 - \frac{1}{2} \underbrace{\left(\frac{\partial p'}{\partial V'} + \frac{\partial p''}{\partial V''} \right)}_{\leq 0} (\Delta V')^2 + \dots \end{aligned}$$

53

$$\left(\frac{\partial p'}{\partial V'} + \frac{\partial p''}{\partial V''} \right) \leq 0 \quad (3)$$

Das gilt für beliebige Teilsysteme, also gilt es auch jedes Teilsystem. Somit erhalten wir als mechanische Gleichgewichtsbedingung

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T, n_j} \leq 0$$

5.4.2 Thermische Stabilität

Bei Betrachtung von $U = U(S, V)$ erhält man analog $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, n_j} \geq 0$ und daraus $c_v > 0$.

5.4.3 Stabilität bezügl. Stoffaustausch

Bei Betrachtung von $G = U(p, T)$ erhält man analog $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} \geq 0$.

Die Ungleichung (3) gilt für beliebige Systeme ' bzw. ", die durch eine bewegliche Trennwand getrennt sind. Lassen wir das System ' gleich und variieren wir das System ". Nehmen wir z. B. als System " ein ideales Gas mit Volumen V'' . Es gilt dann

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V''} \right)_{T, n_j} = -\frac{p}{V''}$$

und somit

$$\left(\frac{\partial p'}{\partial V'} \right)_{T, n_j} \leq -\frac{p}{V''}$$

Da aber V'' beliebig groß gewählt werden kann folgt:

$$\left(\frac{\partial p'}{\partial V'} \right)_{T, n_j} \leq 0.$$

Das "=" wird im kritischen Punkt des Zweiphasengebiets eines Reinstoffes angenommen.

6 Erstarrung: Reinstoffe

6.1 Bedingungen an der Phasengrenzfläche

(thermische) Energiegleichung (siehe Skriptum WÜ)

$$\frac{\partial \rho h}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho h \vec{u}) - \frac{\partial p}{\partial t} - \vec{u} \cdot \nabla p = -\operatorname{div} \vec{q} + \dot{\Phi}$$

Annahme:

- keine Strömung $u = 0$,
- isobar $p = \text{const}$, $\rho = \text{const}$,
- ebene Erstarrungsfront bei $z = h(t)$, mit $h'(t) = V_n$
Kontrollvolumen begrenzt durch $z = \pm \delta > 0$, $h(t) < \delta$.

55

Integrale Energiebilanz für Volumen V

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V (\rho h) dV = - \int_{\partial V} \tilde{q} dO$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho h^l (\delta - V_n t) + \rho h^s (V_n t + \delta)) = -\rho (h^l - h^s) V_n = (k_T^l \nabla T^l - k_T^s \nabla T^s) \cdot \vec{n}$$

$$\rho L V_n = (k_T^s \nabla T^s - k_T^l \nabla T^l) \cdot \vec{n}, \quad T^l = T^s = T_m$$

- h^s spezifische Enthalpie feste Phase
- h^l spezifische Enthalpie flüssige Phase
- $L = h^l - h^s$ Phasenumwandlungsenthalpie (latente Wärme)
- V_n Ausbreitungsgeschwindigkeit der Erstarrungsfront
- k_T^s Wärmeleitfähigkeit feste Phase
- k_T^l Wärmeleitfähigkeit flüssige Phase
- V Kontrollvolumen um Phasengrenzfläche
- T_m Gleichgewichtserstarrungstemperatur
- T^s Temperatur an Erstarrungsfront fest
- T^l Temperatur an Erstarrungsfront flüssig

- Da die Breite 2δ des Kontrollvolumens als klein gegenüber der Länge auf der die Temperatur variiert, nämlich

$$\delta \ll \frac{L}{c_p \frac{dT}{dz}}$$

angenommen wird, können die spezifischen Enthalpien h^s bzw. h^l in der festen bzw. flüssigen Phase jeweils als konstant angesehen werden.

- Nehmen wir eine eindimensionale Temperaturverteilung $T = T(z, t)$ an, so strömt über die Ränder $x = const$ des Kontrollvolumens V kein Wärmestrom.
- Somit können wir die Energiebilanz auf die Einheitslängen in x bzw. y -Richtung beziehen.

6.2 Ebene Erstarrungsfront

56

6.2.1 Eindimensionale Erstarrung von einer kalten Wand ausgehend

Energiegleichung flüssige Phase ($p = const, \rho^l = \rho^s = \rho$)

$$\rho c_p^l \frac{\partial T^l}{\partial t} = k_T^l \frac{\partial^2 T^l}{\partial z^2}, \quad z > h(t)$$

feste Phase

$$\rho c_p^s \frac{\partial T^s}{\partial t} = k_T^s \frac{\partial^2 T^s}{\partial z^2}, \quad z < h(t)$$

Grenzfläche

$$\rho L \frac{dh}{dt} = k_T^s \frac{\partial T^s}{\partial z} - k_T^l \frac{\partial T^l}{\partial z}, \quad T^l = T^s = T_m$$

Randbedingungen

$$T^s(0, t) = T_B < T_m,$$

Anfangsbedingung

$$T^l = T_\infty > T_m$$

In der festen bzw. flüssigen Phase gilt jeweils die Wärmeleitungsgleichung. Die Stoffwerte Dichte, Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit können verschieden sein. Wir wollen hier und im weiteren voraussetzen, dass die Dichte in der flüssigen und festen Phase gleich ist. Ein Schrumpfen oder Ausdehnen beim Phasenübergang würde eine Strömung in der Flüssigkeit bewirken, die wir, um die Darstellung hier möglichst einfach zu halten, nicht behandeln wollen.

Ähnlichkeitslösung

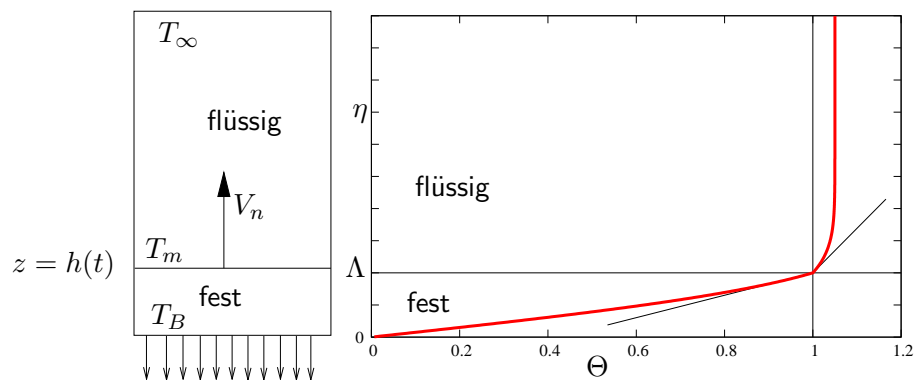
57

$$T^s = T_B + \Delta T \Theta^s(\eta), \quad \Delta T = T_m - T_B, \quad \eta = \frac{z}{2\sqrt{\kappa^s t}}, \quad \kappa^s = k^s / \rho c_p^s$$

Position und Geschwindigkeit der Grenzfläche

$$h(t) = 2\Lambda\sqrt{\kappa^s t}, \quad V_n = \frac{dh}{dt} = \frac{\Lambda\kappa^s}{\sqrt{\kappa^s t}}$$

$$T^l = T_B + \Delta T \Theta^l(\eta)$$



Wir berechnen die partiellen Ableitungen von T^s für die Ähnlichkeitslösung

$$\frac{\partial T^s}{\partial t} = \Delta T \Theta^{s'}(\eta) \frac{\partial \eta}{\partial t} = -\Delta T \Theta^{s'}(\eta) \frac{z}{4\sqrt{\kappa^s t} t} = -\Delta T \frac{\eta}{2t} \Theta^{s'}(\eta)$$

$$\frac{\partial^2 T^s}{\partial z^2} = \Delta T \left[\Theta^{s''}(\eta) \left(\frac{\partial \eta}{\partial z} \right)^2 - \Theta^{s'}(\eta) \frac{\partial^2 \eta}{\partial z^2} \right] = -\Delta T \Theta^{s''}(\eta) \frac{1}{4t}$$

und setzen in die Energiegleichung ein.

Energiegleichung feste Phase

$$(\Theta^s)'' + 2\eta(\Theta^s)' = 0 \quad (4)$$

Energiegleichung flüssige Phase

$$\frac{\kappa^l}{\kappa^s}(\Theta^l)'' + 2\eta(\Theta^l)' = 0$$

Energiegleichung über Erstarrungsfront

$$\rho L h'(t) = \Lambda \frac{L k^s}{c_p} \frac{1}{\sqrt{\kappa^s t}} = \frac{k^s \Delta T}{2\sqrt{\kappa^s t}} \left(\Theta^{s'}(\Lambda) - \frac{k^l}{k^s} \Theta^{l'}(\Lambda) \right)$$

$$2\Lambda S = \Theta^{s'}(\Lambda) - \frac{k^l}{k^s} \Theta^{l'}(\Lambda) \quad (5)$$

$$\text{Stefan Zahl } S = \frac{L}{c_p \Delta T}$$

Integration der Gleichung (4), Trennung der Variablen:

$$\frac{\Theta^{s''}}{\Theta^{s'}} = -2\eta$$

Integration von 0 bis η

$$\ln \frac{\Theta^{s'}(\eta)}{\Theta^{s'}(0)} = -\eta^2$$

$$\Theta^{s'}(\eta) = \Theta^{s'}(0) e^{-\eta^2}$$

Weitere Integration

$$\Theta^s(\eta) - \Theta^s(0) = \int_0^\eta e^{-s^2} ds$$

Anpassung an Randbedingungen $\Theta^s(0) = 0$, $\Theta^s(\Lambda) = 1$

$$1 = \Theta^{s'}(0) \int_0^\Lambda e^{-s^2} ds.$$

Somit erhalten wir schließlich

$$\Theta^s(\eta) = \frac{\int_0^\eta e^{-s^2} ds}{\int_0^\Lambda e^{-s^2} ds} = \frac{\text{erf}(\eta)}{\text{erf}(\Lambda)}$$

Temperatur der Grenzfläche

59

$$\Theta^l(\Lambda) = \Theta^s(\Lambda) = 1 \quad (6)$$

Randbedingung an kalter Wand

$$\Theta^s(0) = 0 \quad (7)$$

Temperatur in ungestörter flüssiger Phase

$$\Theta^l(\infty) = \frac{T_\infty - T_B}{T_m - T_B} = \Theta_\infty^l \geq 1$$

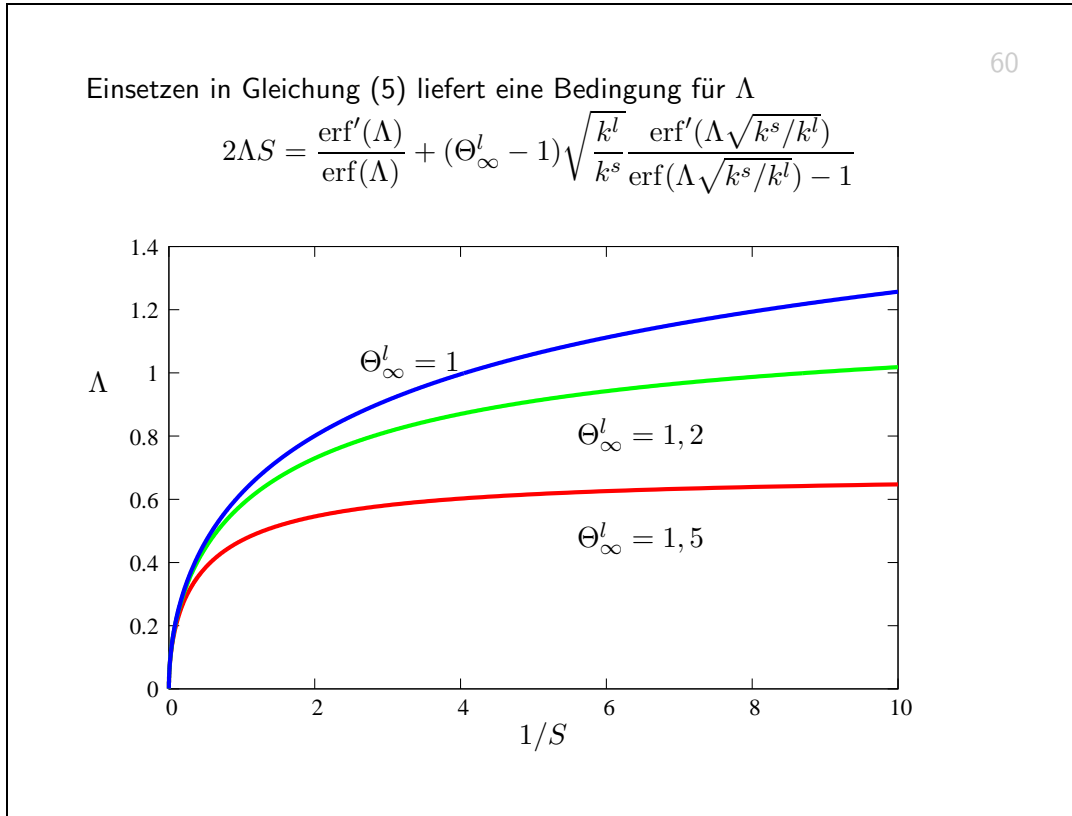
Integration von (4) ergibt $(\Theta^s)'(\eta) = Ae^{-\eta^2}$. Eine weitere Integration und Anpassung an die Randbedingungen (7) und (6) ergibt

$$\Theta^s(\eta) = \frac{\int_0^\eta e^{-s^2} ds}{\int_0^\Lambda e^{-s^2} ds} = \frac{\text{erf}(\eta)}{\text{erf}(\Lambda)},$$

$$\Theta^l(\eta) = \Theta_\infty^l + (1 - \Theta_\infty^l) \frac{\int_\infty^\eta e^{-s^2 k^s/k^l} ds}{\int_\infty^\Lambda e^{-s^2 k^s/k^l} ds} = \Theta_\infty^l + (1 - \Theta_\infty^l) \frac{\text{erf}(\eta \sqrt{k^s/k^l}) - 1}{\text{erf}(\Lambda \sqrt{k^s/k^l}) - 1}.$$

Die Lösung für die Temperaturverteilung in der flüssigen Phase erhalten wir auf ähnliche Art und Weise.

Die Konstante Λ , die die Lage der Phasenumwandlungsfront beschreibt ist noch unbestimmt.



- Der Kehrwert der Stefan-Zahl $S^{-1} = \frac{c_p \Delta T}{L}$ ist ein dimensionsloses Maß für die Unterkühlung.
- Für alle Werte von S und Θ_∞^l existiert eine Lösung für Λ .
- Beachte $h(t) \sim \sqrt{t}$, $V_n \sim 1/\sqrt{t}$.
- Die Ähnlichkeitslösung ist eine bevorzugte Lösung in dem Sinne, dass auch bei gestörten Anfangsbedingungen sich asymptotisch für “große” Zeiten die Ähnlichkeitslösung einstellt.

Im Falle großer Stefan-Zahl $S \gg 1$ und $\Theta_\infty^l = 1$ kann die Lösung vereinfacht werden. Mit dem Ansatz $\Lambda = \frac{\Lambda_1}{S^\alpha} + \dots$ und den Näherungen

$$e^{-\Lambda^2} \sim e^{-\Lambda_1^2/S^{2\alpha}} = 1 + O(1/S^{2\alpha}), \quad \int_0^\Lambda e^{-s^2} ds \sim \frac{\Lambda_1}{S^\alpha} + \dots$$

erhalten wir

$$2 \frac{\Lambda_1}{S^\alpha} S \sim \frac{1}{S^\alpha}$$

schließlich $\Lambda_1 = 1/\sqrt{2}$ bzw. $\alpha = \frac{1}{2}$. Die Temperaturverteilung im Festkörper kann dann wie folgt angenähert werden:

$$\Theta^s(\eta) = \frac{\int_0^\eta e^{-s^2} ds}{\int_0^\Lambda e^{-s^2} ds} \sim \eta \sqrt{2S}, \quad 0 < \eta < \Lambda = 1/\sqrt{2S}. \quad \text{lineares Temperaturprofil, siehe VU WÜ}$$

6.2.2 Erstarrung in einer unterkühlten Schmelze

61

In eine unterkühlte Schmelze ($T_\infty^l < T_m$, $\rho^s = \rho^l$) in einem halbunendlichen Gefäß wird zur Zeit $t = 0$ eine Platte mit Temperatur $T = T_m$ bei $z = 0$ eingebracht, und die Schmelze beginnt bei $z = 0$ zu erstarren. Es breitet sich eine ebene Erstarrungsfront in die Schmelze aus. Im erstarrten Teil gilt

$$T^s = T_m.$$

In der Schmelze gilt:

$$T_t^l = \kappa^l T_{zz}^l$$

Grenzfläche $z = h(t)$:

$$T^l = T^s = T_m, \quad \rho^s L h' = -\kappa^l T_z^l$$

Ähnlichkeitslösung

$$T = T_\infty + \Delta T \Theta(\eta), \quad \Delta T = T_m - T_\infty, \quad \eta = \frac{z}{2\sqrt{\kappa^l t}}$$

Grenzfläche

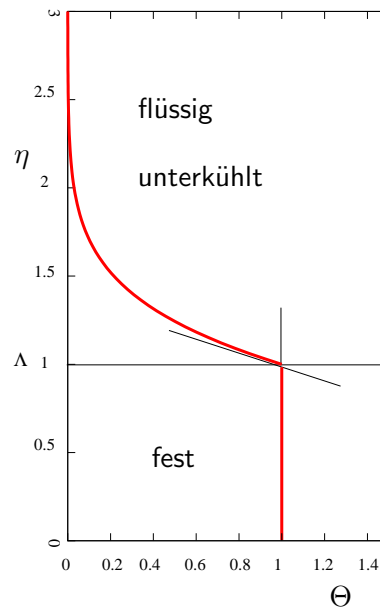
$$h(t) = 2\Lambda\sqrt{\kappa^l t}$$

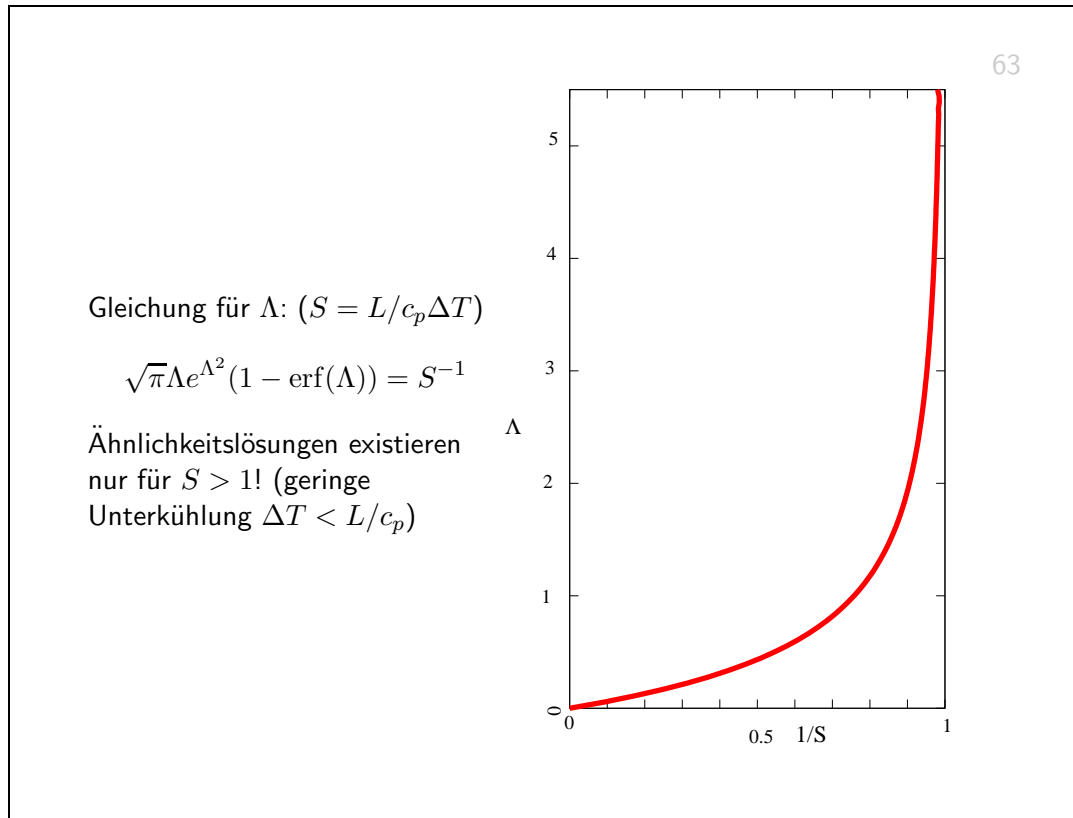
62

Lösung

$$\Theta(\eta) = \frac{\text{erf}(\eta) - 1}{\text{erf}(\Lambda) - 1}$$

Λ wird aus Gleichung für Phasen-
grenzfläche bestimmt.





Lösungen existieren nur für $S > 1$, geringe Unterkühlung. Ein Teil der bei der Erstarrung frei werdenden Phasenumwandlungsenthalpie wird verwendet, um die Schmelze auf die Temperatur T_m zu erwärmen. Der Rest wird durch Wärmeleitung in die Schmelze abtransportiert. Je größer die Unterkühlung ist, desto größer ist der Temperaturgradient, desto größer ist daher auch die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Phasengrenzfläche.

Falls $|c_p\Delta T| > L$ ist nicht genügend Enthalpie vorhanden, um die Schmelze auf T_m zu erwärmen. Die Phasenumwandlung muss daher bei einer niedrigeren Temperatur erfolgen.

Die Frontgeschwindigkeit wäre daher unendlich groß. Das ist nicht möglich, und es müssen daher die kinetischen Prozesse der Phasenumwandlung berücksichtigt werden, "kinetische Unterkühlung".

6.2.3 Kinetische Unterkühlung

64

- Erstarrung ist eine Oberflächenreaktion.
- An den erstarrten Teil lagern sich einerseits die Moleküle aus der flüssigen Phase an und andererseits lösen sich Moleküle aus der festen Phase.
- Die Raten (Geschwindigkeit) der Anlagerung bzw. Ablösung hängt von der Unterkühlung $T_m - T^I$ ab.
- Bei $T_M = T^I$ sind die Raten für Anlagerung und Ablagerung gleich.
- Für $T_I < T_m$ ist die Rate für die Anlagerung größer als jene für Ablösung: Front wächst.
- Die Fortschrittsgeschwindigkeit der Phasengrenze kann für kleine Unterkühlungen durch

$$V_n = \mu(T_m - T^I) \quad (8)$$

angenähert werden. μ heißt kinetischer Koeffizient.

- kinetische Unterkühlung $T^I = T_m - \mu^{-1}V_n$.

6.2.4 Erstarrung in einer unterkühlter Schmelze $S < 1$

Für $S = L/c_p\Delta T < 1$ berücksichtigen wir die kinetische Unterkühlung.

Feste Phase:

$$T^s = T_I$$

Flüssige Phase

$$T_t^l = \kappa^l T_{zz}^l$$

Grenzfläche $z = h(t)$

$$T^l = T_I, \quad \rho^s L h' = -k^s T_z^l, \quad h' = \mu(T_m - T_I)$$

charakteristische Länge und Zeit:

$$l_0 = \frac{\kappa^l}{\mu\Delta T}, \quad t_0 = \frac{\kappa^l}{\mu^2(\Delta T)^2}$$

Lösungsansatz: Welle unveränderlicher Form (Travelling wave)

66

$$T = T_\infty + \Delta T \Theta(\zeta), \quad \zeta = z/l_0 - Vt/t_0$$

$$h(t) = l_0 V t / t_0$$

Einsetzen ergibt

$$-\underbrace{\frac{l_0^2}{\kappa^l t_0}}_{=1} V \Theta' = \Theta'', \quad \Theta(0) = \Theta_I$$

$$V = -\underbrace{\frac{k^s \Delta T t_0}{l_0^2 \rho^s L}}_{\frac{\kappa^s}{\kappa^l S}} \Theta'(0), \quad V = \underbrace{\frac{\mu \Delta T t_0}{l_0}}_{=1} (1 - \Theta_I)$$

Wir erhalten mit $\Theta(\zeta) = \Theta_I \exp(-V\zeta)$ und $\kappa^s = \kappa^l$:

$$1 = \frac{\Theta_I}{S}, \quad V = 1 - S$$

$$\theta = S e^{-(1-S)(z/l_0 - (1-S)t/t_0)}, \quad h(t) = l_0(1-S)t/t_0$$

Zusammenfassung: Bei der Frontausbreitung in eine unterkühlte Schmelze sind zwei Fälle zu unterscheiden:

$S > 1$ In diesem Fall gibt es keine charakteristische Länge bzw. Zeit in der Aufgabenstellung. Daher gibt es eine Ähnlichkeitslösung. Die Frontausbreitungsgeschwindigkeit

$$\frac{dh}{dt} \sim \frac{1}{\sqrt{t}}$$

nimmt ab. Kinetische Unterkühlung spielt keine Rolle.

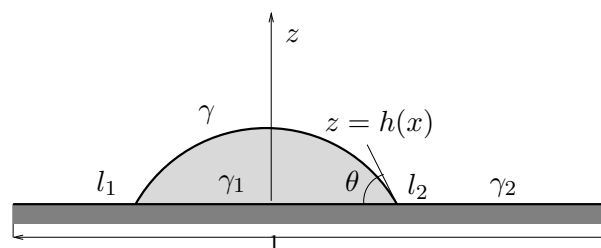
$S < 1$ In diesem Fall existiert keine Ähnlichkeitslösung. Die frei werdende Schmelzenthalpie L reicht nicht aus, die Schmelze auf T_m , die Phasengleichgewichtstemperatur, zu erwärmen, da $L < c_p(T_m - T_\infty)$ gilt. Unter Berücksichtigung kinetischer Unterkühlung gibt es eine Lösung unveränderlicher Form mit konstanter Ausbreitungsgeschwindigkeit.

6.3 Gekrümmte Erstarrungsfront

67

6.3.1 Fester Tropfen auf einem Substrat

Die Form des Tropfens bei gegebenem Volumen und gegebener Temperatur ist zu bestimmen. Da Temperatur und Volumen gegeben sind, muss die Freie (Helmholtz) Energie $F = U - TS$ ein Minimum aufweisen. Dabei muss die Oberflächenenergie berücksichtigt werden. Wir betrachten hier einen zylindrischen (2D) Tropfen.



$$F(T, V, h(\cdot)) = F_0(T, V) + w \int_{l_1}^{l_2} \gamma \sqrt{1 + h_x^2} dx + \gamma_1 (l_2 - l_1) w + \gamma_2 (l - (l_2 - l_1)) w$$

$$V^s = w \int_{l_1}^{l_2} h(x) dx$$

- w Ausdehnung in y -Richtung
- γ Oberflächenenergie zwischen fest/flüssig
- γ_1 Oberflächenenergie Substrat/fest
- γ_2 Oberflächenenergie Substrat/flüssig
- F_0 Freie Energie ohne Grenzflächenenergie

Variationsrechnung liefert Minimum von F bei

$$2H = \frac{h_{xx}}{(1 + h_x^2)^{3/2}} = \text{const},$$

konstante mittlere Krümmung H : (Kreiszyylinder)

$$\gamma \cos \theta = \gamma_2 - \gamma_1$$

Young-Laplace Gleichung für den Kontaktwinkel

6.3.2 Kapillare Unterkühlung

69

An der Phasengrenzfläche gilt $g^s = g^l$, da bei einem Reinstoff, die Gibbsche freie Enthalpie gleich dem chemischen Potential ist, siehe (2).

Mit $g_m = g_m^s = g_m^l$ bezeichnen wir die freie Enthalpie bei der Phasenumwandlungstemperatur T_m und Druck p^l .

Bei Vorliegen einer gekrümmten Grenzfläche gilt nun:
flüssige Phase:

$$p = p^l, \quad T = T^I < T_m, \quad g^l = g_m + \underbrace{\left(\frac{\partial g^l}{\partial T}\right)_p}_{-s^l} (T^I - T_m)$$

feste Phase

$$p = p^s, \quad T = T^I < T_m, \quad g^s = g_m + \underbrace{\left(\frac{\partial g^s}{\partial T}\right)_p}_{-s^s} (T^I - T_m) + \underbrace{\left(\frac{\partial g^l}{\partial p}\right)_T}_{\frac{1}{\rho^s}} (p^s - p^l)$$

Wegen $g^s = g^l$ gilt nun

$$(s^l - s^s)(T_m - T^I) = \frac{1}{\rho^s}(p^s - p^l)$$

Es gilt nun

$$s^l - s^s = \frac{L}{T_m}$$

Young-Laplace Gleichung

$$p^s - p^l = -2H\gamma$$

Damit erhalten wir die kapillare Unterkühlung

$$T^I = T_m - \frac{p^s - p^l}{\rho^s(s^l - s^s)} = T_m \left[1 + 2H \frac{\gamma}{\rho^s L} \right]$$

Die Oberflächenenergie γ bewirkt mit der Krümmung $H < 0$ ein Absenken der Temperatur der Phasengrenzfläche (Gibbs-Thomson Gleichung)!

71

Energiebilanz für Phasengrenzfläche

$$\underbrace{\rho^s L V_n A dt}_{\text{Schmelzent.}} - \gamma A|_{t+\Delta t} + \gamma A_t = A (\dot{q}^l - \dot{q}^s) \cdot \vec{n} dt$$

mit

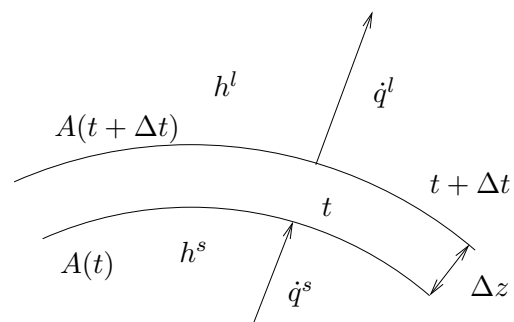
$$\frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial t} = -2H V_n$$

erhält man

$$(\rho^s L + 2H\gamma)V_n = (k_T^s \nabla T^s - k_T^l \nabla T^l) \cdot \vec{n}$$

verallgemeinerte Gibbs-Thomson Gleichung

$$T^I = T_m + \underbrace{T_m 2H \frac{\gamma}{\rho^s L}}_{\text{kapillare UK}} - \underbrace{\mu^{-1} V_n}_{\text{kinetische UK}}$$



Energiebilanz für Grenzfläche

6.3.3 Wachstum eines sphärischen Keims

72

Zur Zeit $t = 0$ sei in einer unterkühlten Schmelze $T^l = T_\infty < T_m$ ein sphärischer fester Keim mit Radius R (Krümmung $H = -1/R$) gegeben. Unter welchen Bedingungen wächst der Keim bzw. verschwindet er?

Annahmen:

- $\rho^s = \rho^l, c_p^s = c_p^l$
- $T = T(r, t)$
- Energiegleichung in fester bzw. flüssiger Phase

$$T_t = \kappa \nabla^2 T = \kappa \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right).$$

- Vernachlässigung der kinetischen Unterkühlung und des Krümmungsterms in der Energiebilanz für Grenzfläche bei $r = R(t)$

$$T^I = T_m \left(1 - \frac{2\gamma}{\rho L R} \right)$$

$$\rho L \frac{dR}{dt} = \left(k_T^s \nabla T^s - k_T^l \nabla T^l \right) \cdot \vec{n}$$

Anfangsbedingungen

$$R(0) = R_0, \quad T^l(r, 0) = T_0^l(r), \quad T^s(r, 0) = T_0^s(r)$$

dimensionslose Variable

$$\hat{r} = \frac{r}{R_0}, \quad \hat{T} = \frac{T - T_m}{T_m - T_\infty}, \quad \hat{t} = \frac{t}{t_p}$$

mit $t_p = R_0^2 \rho^s L / k^l (T_m - T_\infty)$.

$$\epsilon T_t^l = \nabla^2 T^l, \quad r > R(t)$$

$$\epsilon T_t^s = \kappa \nabla^2 T^s, \quad r < R(t)$$

Bei $r = R(t)$: $T^l = T^s = -\frac{\Gamma}{R}, \quad \frac{d}{dt}R = k \frac{\partial T^s}{\partial r} - \frac{\partial T^l}{\partial r}$

mit

$$\epsilon = \frac{1}{S} = \frac{c_p^l \Delta T}{L}, \quad \Gamma = \frac{2\gamma}{R_0 \rho L} \frac{T_m}{\Delta T}, \quad \kappa = \frac{\kappa^s}{\kappa^l}, \quad k = \frac{k_T^s}{k_T^l} \quad (9)$$

Annahme: geringe Unterkühlung $S^{-1} = \epsilon \ll 1$:

Es gilt daher:

$$\nabla^2 T^s = 0, \quad \text{bzw.} \quad \nabla^2 T^l = 0$$

Daher gilt

$$T^s = -\frac{\Gamma}{R}, \quad T^l = -1 + \frac{R}{r} \left(1 - \frac{\Gamma}{R}\right).$$

Einsetzen in die Energiebilanz für die Grenzfläche ergibt:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{1}{R} \left(1 - \frac{\Gamma}{R}\right), \quad R(0) = 1$$

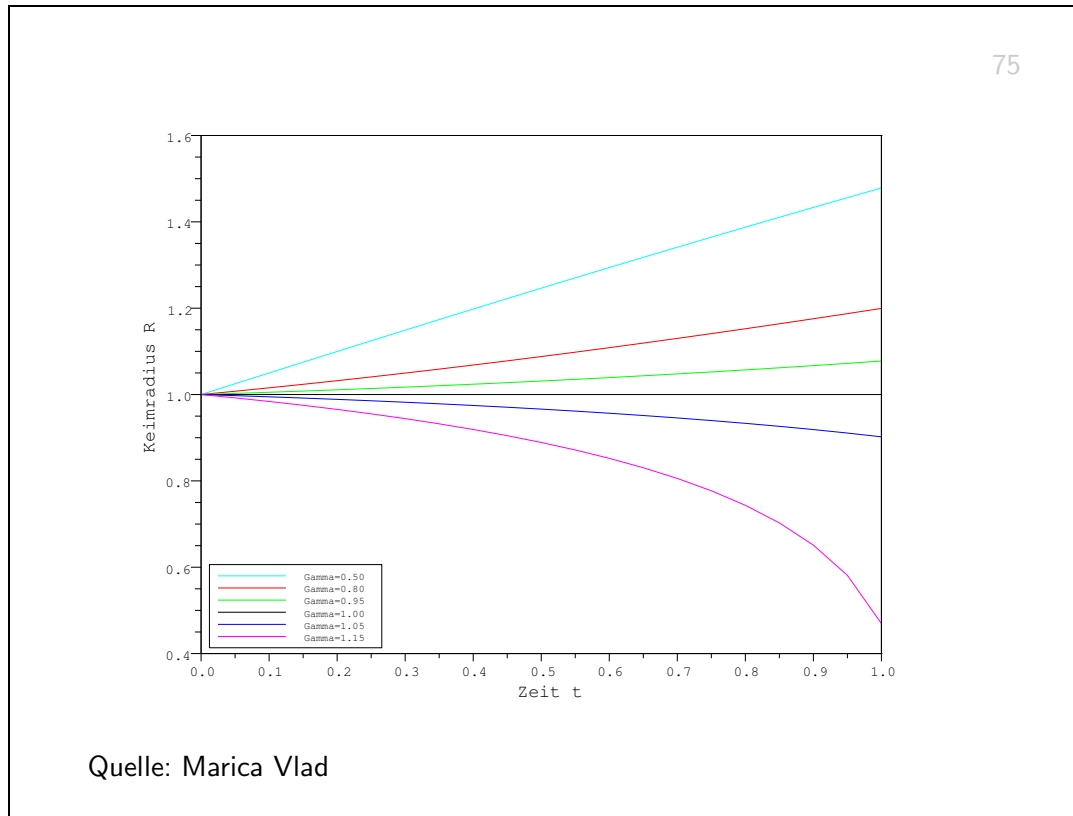
Für $R > \Gamma$ folgt $dR/dt > 0$: unbeschränktes Wachstum

Für $R < \Gamma$ folgt $dR/dt < 0$: Schrumpfen des Keims bis er verschwindet.

Je größer die Unterkühlung, desto kleiner ist der Keimbildungsradius

$$R_* = \frac{2\gamma T_m}{\rho L \Delta T}$$

ab dem Keimwachstum möglich ist. Bei nur geringer Unterkühlung ist R_* groß und wachsende Keime sind daher unwahrscheinlich.



Schnelle Zeitskala:

Die soeben erhaltene Lösung erfüllt nicht die Anfangsbedingungen für die Temperaturverteilung. Wir definieren eine anfängliche, schnelle Zeitskala⁷⁶

$$t^* = t/\epsilon$$

In der schnellen Zeitskala erhalten wir

$$T_{t^*}^l = \nabla^2 T^l, \quad r > R(t^*) \quad (10)$$

$$T_{t^*}^s = \kappa \nabla^2 T^s \quad r < R(t^*) \quad (11)$$

$$\frac{d}{dt^*} R = \epsilon \left(k \frac{\partial T^s}{\partial r} - \frac{\partial T^l}{\partial r} \right), \quad T^s(R) = T^l(R) = -\frac{\Gamma}{R}$$

Für $\epsilon \ll 1$ erhalten wir daher:

$$R(t^*) = R_0$$

bzw. die instationären Wärmeleitprobleme (10) und (11) in der festen bzw. flüssigen Phase mit der Randbedingung an dem festen Ort $R = R_0$

$$T^s(R_0, t^*) = T^l(R_0, t^*) = -\frac{\Gamma}{R_0}$$

Die Aufteilung in schnelle und langsame Zeitskala für $\epsilon \ll 1$ erfolgt im Sinne “angepasster asymptotischer Entwicklungen”.

6.3.4 Lineare Stabilitätsanalyse eines sphärischen wachsenden Keims ⁷⁷

Annahme: Ein Keim wachse mit $R = \bar{R}(r, t)$, $T = \bar{T}(r, t)$ Wir nehmen nun an, die Form und die Temperaturverteilung sei leicht gestört. Wir wollen nun bestimmen, ob diese Störung anwächst, oder verschwindet. Es gelte wiederum $\epsilon \ll 1$.

$$T = \bar{T}(r, t) + T'(r, \theta, \phi, t), \quad R = \bar{R}(t) + R'(\theta, \phi, t)$$

Für die Störgrößen erhalten wir die linearisierten Gleichungen

$$\epsilon T_t' = \nabla^2 T', \quad r > \bar{R}, \quad T' \rightarrow 0 \quad \text{für} \quad r \rightarrow \infty$$

$$\epsilon T_t^{s'} = \kappa \nabla^2 T^{s'}, \quad r < \bar{R},$$

Grenzflächenbedingungen bei $r = \bar{R}$

$$R_t' = k T_r^{s'} - T_r^{l'} + (k \bar{T}_{rr}^s - \bar{T}_{rr}^l) R'$$

$$T^{l'} + \bar{T}_r^l R' = T^{s'} + \bar{T}_r^s R' = H' \Gamma$$

Zur Berechnung der Krümmung: Die Grenzfläche des Keimes ist in Kugelkoordinaten gegeben durch

$$\vec{x}(t, \varphi, \theta) = R(t, \varphi, \theta) \vec{e}_r = (\bar{R}(t) + R'(t, \varphi, \theta)) \vec{e}_r.$$

Einheitsvektoren in Kugelkoordinaten:

$$\vec{e}_r = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi \\ \cos \theta \end{pmatrix}, \quad \vec{e}_\varphi = \begin{pmatrix} -\sin \varphi \\ \cos \varphi \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{e}_\theta = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \varphi \\ \cos \theta \sin \varphi \\ \sin \theta \end{pmatrix}.$$

Es gilt:

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} \vec{e}_r = \sin \theta \vec{e}_\varphi, \quad \frac{\partial}{\partial \theta} \vec{e}_r = \vec{e}_\theta,$$

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} \vec{e}_\varphi = -\sin \theta \vec{e}_r - \cos \theta \vec{e}_\theta, \quad \frac{\partial}{\partial \theta} \vec{e}_\theta = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} \vec{e}_\theta = \cos \theta \vec{e}_\varphi, \quad \frac{\partial}{\partial \theta} \vec{e}_r = -\vec{e}_r,$$

$$\vec{e}_r \times \vec{e}_\varphi = -\vec{e}_\theta, \quad \vec{e}_\varphi \times \vec{e}_\theta = -\vec{e}_r, \quad \vec{e}_\theta \times \vec{e}_r = -\vec{e}_\varphi.$$

Definition der Hauptkrümmungen: Die Hauptkrümmungen einer Fläche sind die Eigenwerte der "Weingartenabbildung".

Erstarrung: Reinstoffe

Die Weingartenabbildung: Wir betrachten einen Punkt $\vec{x} = \vec{x}(\varphi, \theta)$ auf der Fläche. In diesem Punkt hat die Fläche eine Tangentialebene τ und einen (orientierten) normierten Normalenvektor $\vec{n} = \vec{n}(\varphi, \theta)$. Wie ändert sich nun der normierte Normalenvektor, wenn man aus dem Punkt \vec{x} in Richtung eines Tangentialvektors \vec{t} bewegt, also die Richtungsableitung von \vec{n} in Richtung \vec{t} bildet? Da \vec{n} normiert ist, ist diese Richtungsableitung nun normal auf \vec{n} und liegt daher in der Tangentialebene τ . Wir erhalten somit eine Abbildung (Weingartenabbildung) der Vektoren der Tangentialebene τ auf die Tangentialebene τ :

$$\vec{t} \rightarrow \frac{d\vec{n}}{d\vec{t}}$$

Hauptkrümmungen: Ist nun die Änderung von \vec{n} parallel zu \vec{t} spricht man von einer Hauptkrümmungsrichtung. Der Vektor \vec{t} ist in diesem Fall ein Eigenvektor der Weingartenabbildung.

Um die mittlere Krümmung (Mittelwert der Hauptkrümmungen) zu berechnen, müssen wir zunächst die Weingartenabbildung bestimmen und dann daraus die Spur (Summe der Eigenwerte = Summe der Diagonalelemente) berechnen.

Wir wählen als Basis der Tangentialebene τ die normierten Tangentialvektoren $\vec{t}_\varphi, \vec{t}_\theta$ in φ bzw. θ Richtung.

$$\vec{t}_\varphi = \frac{1}{\|\frac{\partial \vec{x}}{\partial \varphi}\|} \frac{\partial}{\partial \varphi} \vec{x} = \frac{1}{\sqrt{R^2 \sin^2 \theta + R_\varphi^2}} (R \sin \theta \vec{e}_\varphi + R_\varphi \vec{e}_r) = \vec{e}_\varphi + \frac{R'_\varphi}{R \sin \theta} \vec{e}_r,$$

$$\vec{t}_\theta = \frac{1}{\|\frac{\partial \vec{x}}{\partial \theta}\|} \frac{\partial}{\partial \theta} \vec{x} = \frac{1}{\sqrt{R^2 + R_\theta^2}} (R \vec{e}_\theta + R_\theta \vec{e}_r) \sim \vec{e}_\theta + \frac{R'_\theta}{R} \vec{e}_r$$

Es gilt:

$$\vec{t}_\varphi \vec{t}_\theta = \frac{R_\varphi R_\theta}{\sqrt{(R^2 \sin^2 \theta + R_\varphi^2)(R^2 + R_\theta^2)}} \sim \frac{R'_\varphi R'_\theta}{R^2 \sin \theta}$$

Den Normalenvektor erhalten wir daher als:

$$\begin{aligned} \vec{n} &= \frac{1}{\|\vec{t}_\theta \times \vec{t}_\varphi\|} \vec{t}_\varphi \times \vec{t}_\theta = \frac{1}{\sqrt{R^2 \sin^2 \theta^2 + R_\theta^2 \sin^2 \theta + R_\varphi^2}} (R \sin \theta \vec{e}_r - R_\theta \sin \theta \vec{e}_\theta - R_\varphi \vec{e}_\varphi) \\ &\sim \vec{e}_r - \frac{R'_\theta}{R} \vec{e}_\theta - \frac{R'_\varphi}{R \sin \theta} \vec{e}_\varphi. \end{aligned}$$

Bilden wir die Ableitungen des Normalenvektors nach φ bzw. θ

$$\frac{\partial \vec{n}}{\partial \varphi} \sim \sin \theta \vec{e}_\varphi + \frac{R'}{R} \vec{e}_r - \left(\frac{R'_\theta}{R} \cos \theta + \frac{R'_{\varphi\varphi}}{R \sin \theta} \right) \vec{e}_\varphi + \left(\frac{R'_\varphi \cos \theta}{R \sin \theta} - \frac{R'_{\theta\varphi}}{R} \right) \vec{e}_\theta$$

$$\frac{\partial \vec{n}}{\partial \theta} \sim \vec{e}_\theta + \frac{R'}{R \sin \theta} \vec{e}_r + \left(\frac{R'_\varphi \cos \theta}{R \sin^2 \theta} - \frac{R'_{\varphi\theta}}{R \sin \theta} \right) \vec{e}_\varphi - \frac{R'_{\theta\theta}}{R} \vec{e}_\theta$$

Wir wenden nun die Weingartenabbildung auf \vec{t}_φ bzw. \vec{t}_θ an und stellen das Ergebnis in der Basis $\vec{t}_\varphi, \vec{t}_\theta$ dar.

$$\frac{1}{\|\frac{\partial \vec{x}}{\partial \varphi}\|} \frac{\partial \vec{n}}{\partial \varphi} = w_{11} \vec{t}_\varphi + w_{12} \vec{t}_\theta$$

Erstarrung: Reinstoffe

$$\frac{1}{\|\frac{\partial \vec{x}}{\partial \theta}\|} \frac{\partial \vec{n}}{\partial \theta} = w_{21} \vec{t}_\varphi + w_{22} \vec{t}_\theta$$

Aus diesem Gleichungssystem können wir nun w_{11} , w_{12} , w_{21} , w_{22} bestimmen. Bezeichnen wir mit

$$\begin{aligned} \vec{A} &= \frac{1}{\|\frac{\partial \vec{x}}{\partial \varphi}\|} \frac{\partial \vec{n}}{\partial \varphi} \\ &\sim \left(\frac{1}{\bar{R}} - \frac{R'}{\bar{R}^2} \right) \vec{e}_\varphi + \frac{R'}{\bar{R}^2 \sin \theta} \vec{e}_r - \left(\frac{R'_\theta}{\bar{R}^2 \sin \theta} \cos \theta + \frac{R'_{\varphi\varphi}}{\bar{R}^2 \sin^2 \theta} \right) \vec{e}_\varphi + \left(\frac{R'_\varphi \cos \theta}{\bar{R}^2 \sin^2 \theta} - \frac{R'_{\theta\varphi}}{\bar{R}^2 \sin \theta} \right) \vec{e}_\theta \end{aligned}$$

bzw.

$$\begin{aligned} \vec{B} &= \frac{1}{\|\frac{\partial \vec{x}}{\partial \theta}\|} \frac{\partial \vec{n}}{\partial \theta} \\ &\sim \left(\frac{1}{\bar{R}} - \frac{R'}{\bar{R}^2} \right) \vec{e}_\theta + \frac{R'}{\bar{R}^2 \sin \theta} \vec{e}_r + \left(\frac{R'_\varphi \cos \theta}{\bar{R}^2 \sin^2 \theta} - \frac{R'_{\varphi\theta}}{\bar{R}^2 \sin \theta} \right) \vec{e}_\varphi - \frac{R'_{\theta\theta}}{\bar{R}^2} \vec{e}_\theta \end{aligned}$$

so erhalten wir für die mittlere (Gaußsche)-Krümmung H :

$$\begin{aligned} 2H = w_{11} + w_{22} &= \frac{\vec{A} \cdot \vec{t}_\varphi + \vec{B} \cdot \vec{t}_\theta - (\vec{A} \cdot \vec{t}_\theta + \vec{B} \cdot \vec{t}_\varphi)}{1 - (\vec{t}_\varphi \cdot \vec{t}_\theta)^2} \\ &\sim \vec{A} \cdot \vec{t}_\varphi + \vec{B} \cdot \vec{t}_\theta \\ &\sim \frac{2}{\bar{R}} - \frac{2R'}{\bar{R}^2} - \left(\frac{R'_\theta}{\bar{R}^2 \sin \theta} \cos \theta + \frac{R'_{\varphi\varphi}}{\bar{R}^2 \sin^2 \theta} \right) - \frac{R'_{\theta\theta}}{\bar{R}^2}. \end{aligned}$$

Der Laplace Operator in Kugelkoordinaten lautet:

$$\begin{aligned} \nabla^2 &= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \mathcal{L} \\ \mathcal{L} &= \frac{\partial}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \\ 2H &= 2\bar{H} + 2H' \sim -\frac{2}{\bar{R}} + \frac{(\mathcal{L} + 2)R'}{\bar{R}^2} + \dots \end{aligned}$$

Bemerkung zur Grenzflächenbedingung: Für die gestörte Lösung gilt

$$\bar{T}^l(\bar{R}(t) + R'(\theta, \phi, t), t) + T^l(\bar{R}(t) + R'(\theta, \phi, t), \theta, \phi, t) = \bar{T}^s(\bar{R}(t) + R'(\theta, \phi, t), t) + T^{s'}(\bar{R}(t) + R'(\theta, \phi, t), \theta, \phi, t)$$

Wir entwickeln die Temperatur um die Stelle $r = \bar{R}(t)$ und vernachlässigen Terme höherer Ordnung (Produkte von Potenzen T' bzw. R' mit Potenzen von T' bzw. R'). Wir behalten nur die in R' und T' linearen Terme.

$$\bar{T}^l(\bar{R}(t), t) + \bar{T}_r^l(\bar{R}(t), t) R' + T^l(\bar{R}(t), \theta, \phi, t) + \dots = \bar{T}^s(\bar{R}(t), t) + \bar{T}_r^l(\bar{R}(t), t) R' + T^{s'}(\bar{R}(t), \theta, \phi, t) + \dots$$

Da $\bar{T}^l(\bar{R}(t), t) = \bar{T}^s(\bar{R}(t), t)$ gilt, erhalten wir

$$\bar{T}_r^l(\bar{R}(t), t) R' + T^l(\bar{R}(t), \theta, \phi, t) = \bar{T}_r^l(\bar{R}(t), t) R' + T^{s'}(\bar{R}(t), \theta, \phi, t)$$

Lösung mittels sphärischer, harmonischer Kugelfunktionen $Y_{lm}(\theta, \phi)$, $l = 1, 2, 3, \dots$, $m = 1, 2, 3, \dots$. Es gilt

$$\mathcal{L}Y_{lm} = -l(l+1)Y_{lm}$$

Ansatz

$$T^{l'}(r, \phi, \theta, t) = A_0(t)f(r)Y_{lm}(\phi, \theta),$$

$$T^{s'}(r, \phi, \theta, t) = A_1(t)h(r)Y_{lm}(\phi, \theta),$$

$$R'(\phi, \theta, t) = \hat{R}(t)Y_{lm}(\phi, \theta).$$

Für f bzw. g erhalten wir die gewöhnlichen Differentialgleichungen

$$f'' + \frac{2}{r}f' - \frac{l(l+1)}{r^2}f = 0, \quad h'' + \frac{2}{r}h' - \frac{l(l+1)}{r^2}h = 0,$$

mit den Lösungen

$$f(r) = r^{-l-1}, \quad h(r) = r^l$$

Lösung der Potentialgleichung in Kugelkoordinaten: Der Produktansatz $T^{l'} = A_0(t)f(r)Y(\phi, \theta)$ führt nach Einsetzen in die Gleichung $\nabla^2 T^{l'} = 0$ und Trennung der Variablen auf

$$\frac{f''(r) + \frac{2}{r}f'(r)}{\frac{1}{r^2}f(r)} = -\frac{\mathcal{L}Y}{Y} = \lambda$$

wobei λ eine zu bestimmende Konstante ist.

Ein Produktansatz für $Y(\phi, \theta) = g(\theta)e(\phi)$ führt zu

$$e[g'' + \cot \theta g'] + \frac{1}{\sin^2 \theta}ge'' = -\lambda e g$$

Nochmals Trennung der Variablen ergibt

$$\frac{e''}{e} = -\frac{(g'' + \cot \theta g' + \lambda g) \sin^2 \theta}{g} = -m^2$$

Da $e(\phi)$ die Periode 2π hat gilt $e = \cos m\phi$ oder $e = \sin m\phi$ mit m einer natürlichen Zahl. Für g erhalten wir daher das Eigenwertproblem

$$g'' + \cot \theta g' + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) g = 0$$

mit den Randbedingungen, dass $g(\pm\pi/2)$ beschränkt ist. Es stellt sich heraus, dass $\lambda = l(l+1)$ mit $l = 1, 2, 3, 4, \dots$ und $g = P_{lm}(\cos \theta)$ wobei P_{lm} das zugeordnete Legendre Polynom ist:

$$P_{lm}(x) = \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l.$$

Aus der linearisierten Gibbs-Thomson Gleichung erhält man

$$A_0(t) = \left[\bar{R}^l - \frac{1}{2} \Gamma l(l+1) \bar{R}^{l-1} \right] \hat{R}$$

Aus der Bedingung für den Wärmestrom erhält man die DG für \hat{R}

$$\frac{d\hat{R}}{dt} = \left\{ 1 - \frac{\Gamma}{2\bar{R}(t)} [(l+1)(l+2) + 2 + kl(l+2)] \right\} \frac{l-1}{\bar{R}^2} \hat{R}$$

Für $l = 1$ gilt $\hat{R} = \text{const.}$

Für $l = 2$ erhalten wir

$$\frac{d\hat{R}}{dt} = \left\{ 1 - \frac{\Gamma}{\bar{R}(t)} (4k + 7) \right\} \frac{1}{\bar{R}^2} \hat{R}$$

Wachstum der Störung, falls $\bar{R} > R_c = (4k + 7)\Gamma$. R_c kritischer Radius. Es gilt

$$\frac{R_c}{R_*} = 4k + 7$$

- Zur Erinnerung: $k = k_T^s / k_T^l$
- Falls $R < R_*$ schrumpft der Keim und verschwindet.
- Falls $R_* < R < R_c$ sphärisches Keimwachstum, Störungen der sphärischen Gestalt verschwinden.
- $R > R_c$ die Grenzflächenenergie verliert an Bedeutung, Störungen der Form wachsen weiter, Bildung von "Schneeflocken". Mit linearer Theorie keine weitere Aussage möglich.
- Es genügt $l = 2$ zu betrachten. Bei größeren Werten von l wird der Faktor von \hat{R} negativer. Die entsprechenden Eigenmoden sind daher stabiler. Mit anderen Worten: Die Eigenmoden mit $l = 2$ verlieren als erstes ihre Stabilität.

6.4 Lineare Stabilitätsanalyse des ebenen Frontwachtums in einer unterkühlten Schmelze für $S < 1$

fest, $z < h(x, t)$: $T_t^s = \kappa^s \nabla^2 T^s$

flüssig, $z > h(x, t)$: $T_t^l = \kappa^l \nabla^2 T^l$

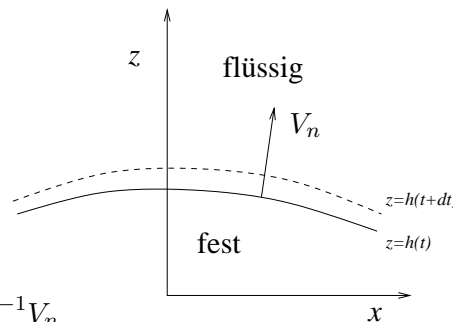
$T^l \rightarrow T_\infty^l$ für $z \rightarrow \infty$

Phasengrenzfläche $z = h(x, t)$

$$T^s = T^l = T = T_m \left(1 + 2H \frac{\gamma}{\rho L} \right) - \mu^{-1} V_n$$

$$(\rho L + 2H\gamma)V_n = \left(k_T^s \nabla T^s - k_T^l \nabla T^l \right) \cdot \vec{n}$$

$$\vec{n} = \frac{1}{\sqrt{1+h_x^2}}(-h_x, 1), \quad V_n = \frac{h_t}{\sqrt{1+h_x^2}}, \quad 2H = \frac{h_{xx}}{\sqrt{1+h_x^2}^3}$$



Berechnung der Normalgeschwindigkeit V_n Wir betrachten die Bahnkurve eines Teilchen $(x(t), z(t))$, das sich immer auf der Front $(x, h(x, t))$ befindet. Also muss gelten

$$z(t) = h(x(t), t).$$

Die Bahnkurve des Teilchen sei senkrecht auf die Front. Das heißt der Geschwindigkeitsvektor $\vec{V}_n = (\dot{x}(t), \dot{y}(t)) = (\dot{x}(t), h_x \dot{x} + h_t)$ ist orthogonal auf die Tangentialfläche der Front (hier: auf den Tangentialvektor der Front $\vec{t} = (1, h_x)$). Es gilt also

$$0 = \vec{V}_n \cdot \vec{t} = (\dot{x}(t), \dot{y}(t)) \cdot (1, h_x) = (\dot{x}(t), h_x \dot{x} + h_t) \cdot (1, h_x)$$

$$0 = \dot{x}(1 + h_x^2) + h_t h_x$$

Wir erhalten somit

$$\dot{x} = -\frac{h_t h_x}{1 + h_x^2}$$

$$\vec{V}_n = \frac{h_t}{1 + h_x^2}(-h_x, 1)$$

Der Betrag der Normalgeschwindigkeit der Front ergibt sich daher zu:

$$|\vec{V}_n| = V_n = \frac{h_t}{\sqrt{1 + h_x^2}}$$

6.4.1 dimensionslose Formulierung

81

Wir beziehen alle Längen bzw. Zeiten auf

$$l_0 = \frac{\kappa^l}{\mu \Delta T}, \quad t_0 = \frac{\kappa^l}{(\mu \Delta T)^2}$$

und definieren die dimensionslose Temperatur (wie üblich)

$$T = T_\infty + \Delta T \theta, \quad \Delta T = T_m - T_\infty.$$

Wir bezeichnen mit z, x , bzw. t im folgenden die dimensionslosen unabhängigen Variablen.

Wir erhalten

$$\theta_t = \nabla^2 \theta, \quad z > h(x, t)$$

$$\theta_t = \kappa \nabla^2 \theta, \quad z < h(x, t)$$

$$z = h(x, t): \quad (S + 2HC^{-1})V_n = (k \nabla \theta|_{z=h-} - \nabla \theta|_{z=h+}) \cdot \vec{n}, \quad (12)$$

$$\theta^I = 1 + 2H\Gamma_1 - V_n \quad (13)$$

$$C = \frac{k_T^l}{\mu \gamma}, \quad S = \frac{L}{c_p^l \Delta T}, \quad \Gamma_1 = \frac{\gamma T_m c_p^l \mu}{L k_T^l}, \quad \kappa = \frac{\kappa^s}{\kappa^l}, \quad k = \frac{k_T^s}{k_T^l}$$

Den Grundzustand, $\bar{\theta} = S e^{-V\hat{z}}$, mit $\hat{z} = z - Vt$, $\bar{h} = Vt$, $V = 1 - S$ haben wir bereits bestimmt. Wir wollen nun diesen Grundzustand stören:

$$\theta = \bar{\theta} + \theta', \quad h = \bar{h} + h'.$$

Wir setzen ein und erhalten für die Störgrößen bei Vernachlässigung der nichtlinearen Terme in der Krümmung H :

$$\theta'_t - V\theta'_{\hat{z}} = \nabla^2 \theta'$$

mit $\theta \rightarrow 0$ für $\hat{z} \rightarrow \infty$. An der Phasengrenzfläche $\hat{z} = 0$ gilt:

$$S h'_t + C^{-1} V h'_{xx} + V^2 S h' = k \theta'_{\hat{z}}|_{\hat{z}=0-} - \theta'_{\hat{z}}|_{\hat{z}=0+}, \quad (14)$$

$$\Gamma_1 h'_{xx} - h'_t + V S h' = \theta' \quad (15)$$

Wir entwickeln die einzelnen Terme in der Grenzflächenbedingung (12):

$$\left(S + \frac{2H}{C} \right) V_n \sim (S + C^{-1} h'_{xx}) (V + h'_t) \sim SV + (S h'_t + C^{-1} V h'_{xx}) + \dots$$

$$\nabla \theta|_{z=h+} \sim \bar{\theta}_{\hat{z}}(h'+) + \theta'(h'+)_{\hat{z}} \sim \bar{\theta}_{\hat{z}}(0+) + \bar{\theta}_{\hat{z}\hat{z}}(0+) h' + \dots + \theta'(0+)_{\hat{z}} + \dots \sim -SV + SV^2 h' + \theta'(0+)_{\hat{z}} + \dots$$

$$\nabla \theta|_{z=h-} \sim \bar{\theta}_{\hat{z}}(h'-) + \theta'(h'-)_{\hat{z}} \sim \bar{\theta}_{\hat{z}}(0-) + \bar{\theta}_{\hat{z}\hat{z}}(0-) h' + \dots + \theta'(0-)_{\hat{z}} + \dots \sim \theta'(0-)_{\hat{z}} + \dots$$

und erhalten (14). Glg (15) erhalten wir aus (13) durch

$$V_n \sim V + h'_t$$

$$2H \sim h'_{xx}$$

$$\theta^I \sim \bar{\theta}(h') + \theta'(h') = \bar{\theta}(0+) + \bar{\theta}_{\hat{z}}(0+) h' + \theta'(0+) + \dots \sim S - SV h' + \theta'(0+) + \dots$$

6.4.2 Normalmoden-Analyse

83

Wir nehmen an, die x -Abhängigkeit der Störung sei harmonisch mit der Wellenzahl a_1 . Wir wollen untersuchen, ob eine Störung mit gegebener Wellenzahl a_1 auf- oder abklingt. Wir setzen an

$$\theta'(x, \hat{z}, t) = \hat{\theta}(\hat{z})e^{\sigma t + ia_1 x}, \quad h'(x, t) = \hat{h}e^{\sigma t + ia_1 x}$$

Einsetzen in die Energiegleichung liefert die gewöhnliche Differentialgleichung

$$\left(\sigma - V \frac{d}{dz}\right) \hat{\theta} = \left(\frac{d^2}{dz^2} - a_1^2\right) \hat{\theta}$$

mit der Lösung $\hat{\theta}(\hat{z}) = \hat{\theta}(0)e^{-p_+ \hat{z}}$ für $\hat{z} > 0$ bzw. $\hat{\theta}(\hat{z}) = \hat{\theta}(0)e^{p_- \hat{z}}$ für $\hat{z} < 0$, wobei p_+ bzw. p_- die Lösungen der Gleichungen

$$p_+^2 - p_+ V - (a_1^2 + \sigma) = 0, \quad \text{bzw.} \quad \kappa p_-^2 - p_- V - (\kappa a_1^2 + \sigma) = 0 \quad (16)$$

sind

$$p_+ = \frac{V + \sqrt{V^2 + 4(a_1^2 + \sigma)}}{2}, \quad p_- = \frac{V - \sqrt{V^2 + 4(\kappa^2 a_1^2 + \kappa \sigma)}}{2\kappa} \quad (17)$$

Einsetzen in die Grenzflächenbedingung liefert ein lineares homogenes Gleichungssystem für \hat{h} und $\hat{\theta}(0)$:

$$\begin{aligned}(\sigma S - C^{-1}V a_1^2 + V^2 S)\hat{h} &= (p_+ - kp_-)\hat{\theta}(0) \\ (-\Gamma_1 a_1^2 - \sigma + VS)\hat{h} &= \hat{\theta}(0)\end{aligned}$$

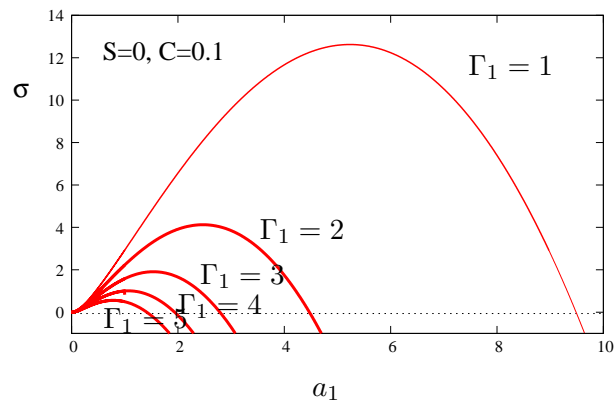
Eine nicht triviale Lösung liegt nur dann vor, wenn die Determinante dieses Gleichungssystem verschwindet:

$$\sigma(S + p_+ - kp_-) = (p_+ - kp_-)(VS - \Gamma_1 a_1^2) + C^{-1}a_1^2 - V^2 S \quad (18)$$

Aus (17) und (18) kann nun bei gegebener Wellenzahl a_1 der Exponent σ bestimmt werden. Ist σ positiv bzw. hat einen positiven Realteil, so wächst die Störung (**instabil**), ist σ bzw. der Realteil von σ negativ, so klingt die Störung ab (**stabil**).

Übung: Schreiben Sie ein Programm, um $\sigma = \sigma/a_1$ für verschiedene Werte von Γ_1 , $S < 1$, C darzustellen! Beachte $V = 1 - S$.

85



Abhängigkeit der Anfachungsrate σ von der Wellenzahl a_1 der Störung der Grenzfläche ($k = 0$).

6.4.3 Verhalten bei kleinen Wellenzahlen

86

(Vereinfachung hier: $k = 0$, $p = p_+$). Wir entwickeln σ bzw. p nach kleinen Wellenzahlen

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_2 a_1^2 + \dots, \quad p = p_0 + a_1^2 p_2 + \dots$$

Einsetzen in (17), (18) und Vergleich gleicher Potenzen von a_1 liefert:

$$\sigma_0(S + p_0) = (p_0 - V)VS, \quad p_0 = V + \frac{\sigma_0}{p_0}$$

In Davis Glg (2.100b) ist falsch

mit den zwei Lösungen für $\sigma_0 = 0$, $p_0 = V$ bzw. $\sigma_0 = VS + S/2 - \sqrt{VS + S^2/4} < 0$. Die zweite Lösung entspricht einem stabilen Mode und dieser bleibt auch bei kleinen Wellenzahlen stabil.

Betrachten wir nun $\sigma_0 = 0$ und bestimmen wir σ_2 . Wir erhalten aus (16) $p_2 = \frac{1+\sigma_2}{V}$ und aus (18)

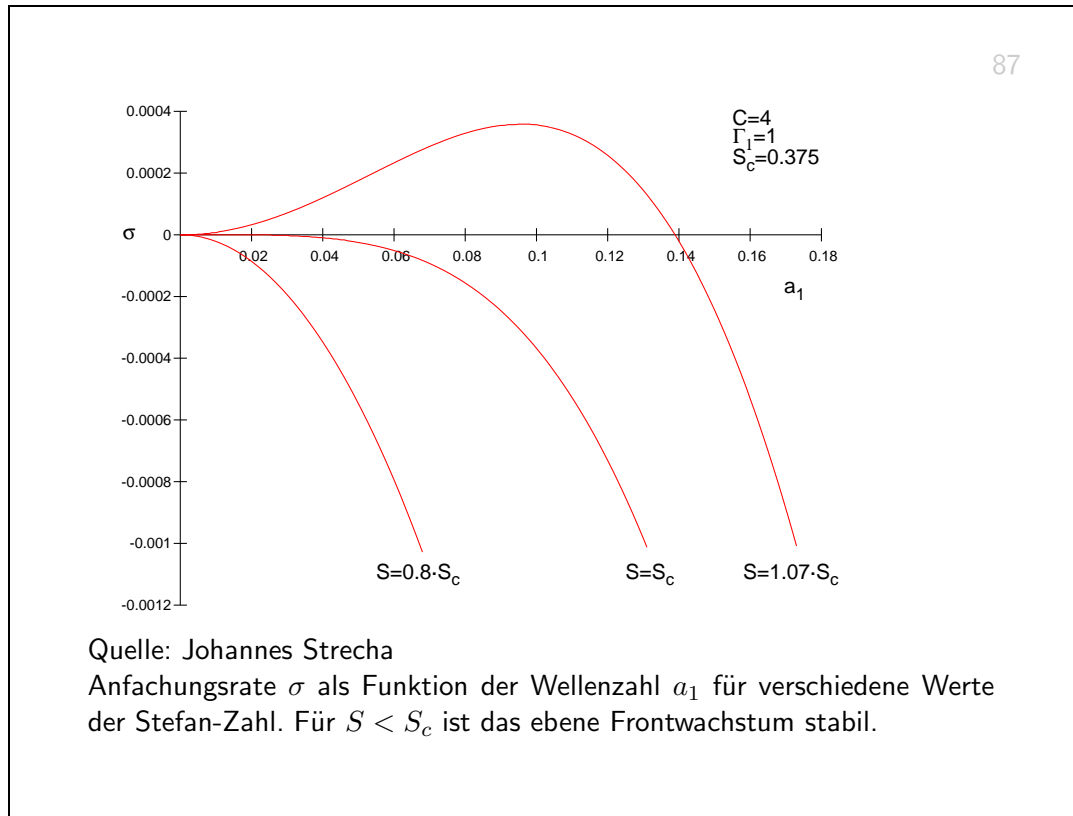
$$\sigma_2 = -\Gamma_1 + \frac{S + C^{-1}}{1 - S}.$$

Wir erhalten

$$\sigma_2 > 0, \quad \iff \quad S > S_c = \frac{1 - C^{-1}}{1 + \Gamma_1}$$

Falls $S < S_c$ ist die Anfachungsrate auch für kleine Wellenzahlen negativ. Es stellt sich heraus, dass die Anfachungsraten dann auch für alle anderen Wellenzahlen negativ sind. Störungen werden daher weggedämpft. Die ebene Front ist stabil.

Für $S > S_c$ ist die Anfachungsrate für kleine Wellenzahlen positiv. Die ebene Front ist daher instabil.



7 Binäre Gemische

7.1 Bedingungen an der Phasengrenzfläche

Im Unterschied zu einem Reinstoff, muss bei einem binären Gemisch zusätzlich zur Temperaturverteilung $T = T(x, y, z, t)$ die Konzentrationsverteilung $C = C(x, y, z, t)$ der gelösten Substanz bestimmt werden.

Wir nehmen die Gültigkeit des Fickschen Gesetzes an:

$$\vec{j} = -D\nabla C$$

wobei \vec{j} der Stoffstrom der gelösten Substanz und D der Diffusionskoeffizient ist.

Aus der Bilanz der gelösten Substanz erhält man unter Voraussetzen eines konstanten Diffusionskoeffizienten die Diffusionsgleichung

$$C_t = D\nabla^2 C \quad .$$

Ficksches Gesetz: Das Gleichgewichtsbedingung für das stoffliche Gleichgewicht der Komponente i lautet, dass das chemische Potential dieser Komponente i constant ist, also $\mu_i = \text{const.}$

Ist hingegen μ_i nicht konstant, so bewirkt das einen Stoffstrom \vec{j}_i der Komponente i . Nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht ist der Stoffstrom nach dem Fickschen Gesetz proportional zum Gradienten des chemischen Potentials μ_i

$$\vec{j}_i = -K (\nabla \mu_i)_{p,T}$$

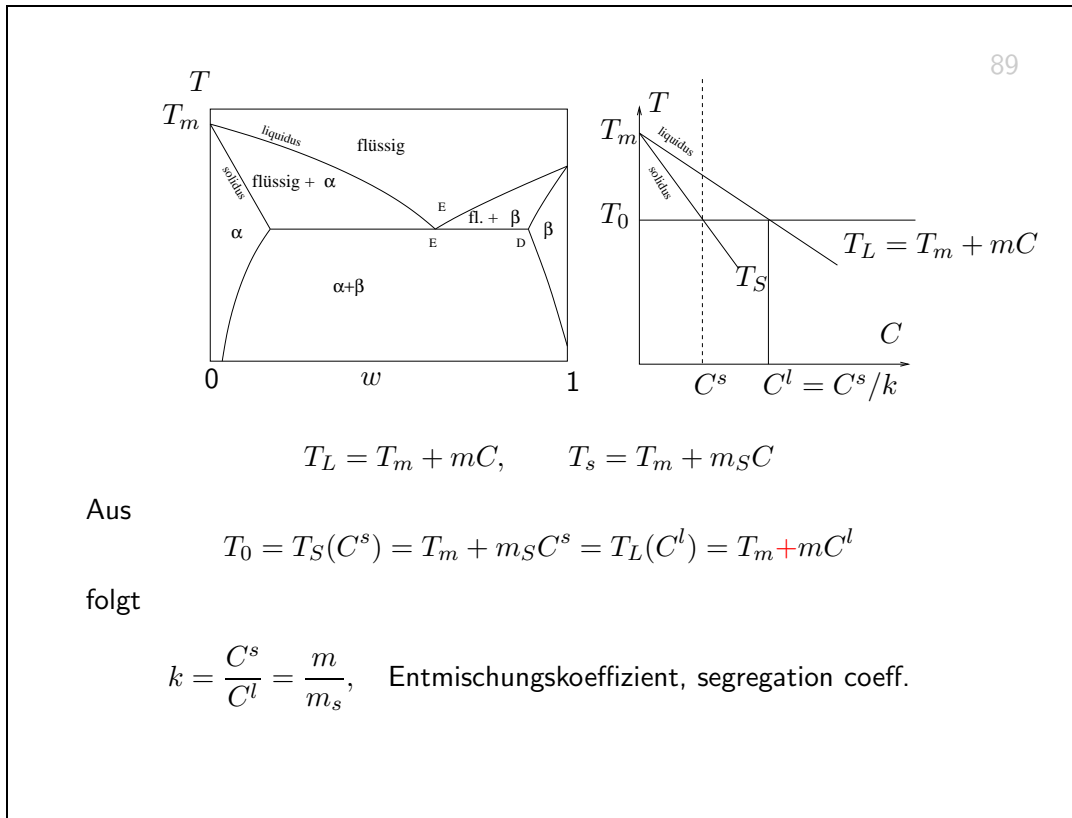
wobei der Stoffstrom \vec{j}_i in mol/m²s angegeben wird. Für das chemische Potential einer Komponente i in einem Gemisch gilt nun (siehe Kap. 2)

$$\mu_i(p, T) = \mu_{0i} + \mathcal{R}T \ln x_i$$

und somit

$$\vec{j}_i = -K\nabla (\mathcal{R}T \ln x_i) = -\frac{K\mathcal{R}T}{x_i} \nabla x_i = -\frac{K\mathcal{R}T}{C_i} \nabla C_i = -D\nabla C_i$$

Beachte: C_i ist die Stoffmengenkonzentration der Komponente i in mol/m³.



Wir wollen hier sehr stark verdünnte Lösungen betrachten $w \ll 1$ und nähern die Liquidus- bzw. Soliduslinie im Phasendiagramm durch eine Gerade an. Weiters verwenden wir anstelle des Molanteils x oder des Massenanteil w die molare Konzentration C .

An der Phasengrenze tritt im thermodynamischen Gleichgewicht ein Sprung in der Konzentration C der gelösten Substanz auf.

Phasengrenzfläche
Bedingung für Konzentrationen

$$C^l - C^s = \frac{1-k}{k} C^s$$

Unterkühlung Phasengrenzfläche

$$T^l = T^s = T^I = T_m + \underbrace{T_m 2H \frac{\gamma}{\rho L}}_{\text{kapp. UK}} + \underbrace{m C^l}_{\text{konst. UK}} - \underbrace{\mu^{-1} V_n}_{\text{kin. UK}}$$

Energiebilanz an Grenzfläche

$$(\rho L + 2H\gamma)V_n = (k_T^s \nabla T^s - k_T^l \nabla T^l) \cdot \vec{n}$$

Massenbilanz

$$(C^l - C^s)V_n = (D^s \nabla C^s - D^l \nabla C^l) \cdot \vec{n}$$

Interpretation der Massenbilanz der Grenzfläche: Schreitet die Grenzfläche mit der Geschwindigkeit V_n voran, so muss pro Zeiteinheit und Querschnittsfläche die Stoffmenge $(C^l - C^s)V_n$ abtransportiert werden. Der Transport des gelösten Stoffes erfolgt durch Diffusion. Daher muss die Differenz der Stoffströme in die feste bzw. flüssige Phase gleich der abtransportierten Stoffmenge der gelösten Substanz sein.

7.2 Eindimensionale Erstarrung von einer gekühlten Wand ausgehend

Voraussetzungen, wie in 6.1.1 bei Erstarrung von Reinstoff.
keine kinetische Unterkühlung.

Ähnlichkeitslösung

$$T = T_B + \Delta T \Theta(\eta), \quad \Delta T = T_m - T_B, \quad \eta = \frac{z}{2\sqrt{\kappa^s t}}$$

$$C = \begin{cases} C_\infty \left(1 + \frac{1-k}{k} \chi(\eta)\right), & z > h(t) \\ C_\infty (k + (1-k) \chi(\Lambda)) & z < h(t) \end{cases}$$

$$h(t) = \Lambda 2\sqrt{\kappa^s t}$$

feste Phase $\eta < \Lambda$

$$\Theta'' + 2\eta\Theta' = 0,$$

flüssige Phase $\eta > \lambda$

$$\frac{\kappa^l}{\kappa^s}\Theta'' + 2\eta\Theta' = 0, \quad \frac{D}{\kappa^s}\chi'' + 2\eta\chi' = 0$$

Temperatur an Phasengrenze

$$\Theta_I = \Theta(\Lambda) = 1 + \frac{mC_\infty}{k\Delta T}(k + (1 - k)\chi(\Lambda+))$$

Energiegleichung für Phasengrenze

$$\Lambda = \frac{1}{S} \left(\Theta'(\Lambda-) - \frac{\kappa^l}{\kappa^s}\Theta'(\Lambda+) \right)$$

Massenbilanz für gelöste Substanz an Phasengrenze

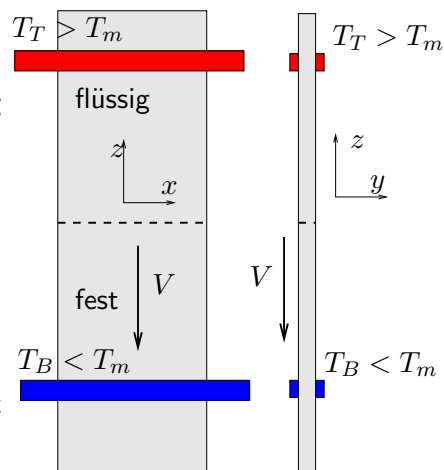
$$\Lambda \left(1 + \frac{1 - k}{k}\chi(\Lambda+) \right) = -\frac{D^s}{\kappa^s} \frac{1}{k}\chi'(\Lambda+)$$

Falls $\Theta_I = \Theta(\Lambda)$, Λ und $\chi(\Lambda+)$ gegeben sind kann die Temperaturverteilung Θ und die Konzentrationsverteilung χ wiederum durch die Fehlerfunktion ausgedrückt werden.

Θ_I , Λ und $\chi(\Lambda+)$ können dann aus den Bedingungen für die Unterkühlung an der Phasengrenzfläche sowie der Energie- und Stoffbilanz an der Phasengrenzfläche bestimmt werden.

7.3 Gerichtete Erstarrung

- dünne Hele Shaw Zelle
- wird in negative z -Richtung mit konstanter Geschw. V bewegt.
- An zwei festen Stellen $z = z_T$ bzw. $z = z_B$ wird durch Querbalken die Temperatur vorgegeben.
- Stationärer Grundzustand mit Erstarrungsfront bei $z = 0$.



7.3.1 Grundzustand + vereinfachende Annahmen

Energiegleichung und Massenbilanz im laborfesten Bezugssystem

$$T_t^l - VT_z^l = \kappa^l \nabla^2 T^l, \quad C_t^l - VC_z^l = D^l \nabla^2 C^l, \quad z > h(x, t)$$

$$T_t^s - VT_z^s = \kappa^s \nabla^2 T^s, \quad C_t^s - VC_z^s = D^s \nabla^2 C^s, \quad z < h(x, t)$$

Randbedingungen

$$\begin{aligned} z = z_T, \quad T^l &= T_T, \quad C_z^l = C_\infty, \\ z = z_B, \quad T^s &= T_B, \quad C_z^s = 0 \end{aligned}$$

Grenzflächenbedingungen (Stationär bei $z = 0$)

$$T^I = T_m \left(1 + 2H \frac{\gamma}{\rho L} \right) + mC^l - \mu^{-1} V_n, \quad (19)$$

$$(\rho L + 2H\gamma)V_n = (k_T^s \nabla T^s - k_T^l \nabla T^l) \cdot \vec{n} \quad (20)$$

$$C^s = kC^l, \quad (C^l - C^s)V_n = (D^s \nabla C^s - D^l \nabla C^l) \cdot \vec{n} \quad (21)$$

dimensionslose Variable

$$z = \zeta \frac{D}{V}, \quad x = \xi \frac{D}{V}, \quad t = \tau \frac{D}{V^2},$$

$$T = T_0 + \Delta T \Theta(\zeta), \quad C = C_\infty \left(1 + \frac{1-k}{k} \chi(\zeta)\right)$$

$$T_0 = T_m + \frac{mC_\infty}{k} - \mu^{-1}V, \quad \Delta T = \frac{T_T - T_B}{z_T - z_B} \frac{D}{V}$$

Energiegleichung und Massenbilanz in dimensionsloser Form

$$\frac{D}{\kappa} (\Theta_\tau - \Theta_\zeta) = \nabla^2 \Theta, \quad \chi_\tau - \chi_\zeta = \nabla^2 \chi.$$

Die Längenskala wird so gewählt, dass der Diffusionsstrom aufgrund einer Konzentrationsstörung die gleich ist dem konvektiven Stoffstrom. Daher wählen wir als Referenzlänge D/V .

Über die Länge $z_T - z_B$ herrscht der Temperaturunterschied $T_T - T_B$. Über die Länge D/V nur der entsprechende Anteil, nämlich das $D/V/(z_T - z_B)$ -fache von $T_T - T_B$.

Wir suchen einen stationären Grundzustand, sodass die ebene Erstarrungsfront bei $z = 0$ liegt. Weit vor der Erstarrungsfront habe die Schmelze die Konzentration C_∞ . Da es sich um einen stationären Vorgang handelt, muss daher die Konzentration in der festen Phase ebenfalls C_∞ betragen. In der festen Phase vernachlässigen wir die Diffusion ($D^s = 0$) daher gilt an der Phasengrenzfläche

$$C^s(0-) = C_\infty, \quad C^l(0+) = \frac{1}{k} C_\infty. \quad C^l - C^s = \frac{1-k}{k} C_\infty.$$

Daher skalieren wird die Konzentrationsstörung $C^l - C_\infty$ in der Schmelze mit $(1-k)/k C_\infty$.

Die Temperatur T_0 an der Phasengrenzfläche ist einerseits gleich der Solidustemperatur für die Konzentration C_∞ bzw. gleich der Liquidustemperatur bei der Konzentration C_∞/k .

vereinfachende Annahmen:

- gleiche Stoffwerte für k_T , ρ , c_p in beiden Phasen
- $D^s = 0$
- $S = \frac{L}{c_p \Delta T} \ll 1$, somit stetiger Temperaturgradient.
- $\frac{D}{\kappa} \ll 1$

$$\Theta(\zeta) = \Theta_{\zeta,0} \zeta,$$

FTA: Frozen temperature approximation

$$\chi(\zeta) = e^{-\zeta}, \quad \zeta > 0, \quad \chi = 0, \quad \zeta < 0$$

- Vernachlässigung der kinetischen Unterkühlung.
- eindimensionale Lösung (nur abhängig von z bzw. ζ).

Die Energiegleichung vereinfacht sich daher zu

$$\Theta \zeta \zeta' = 0$$

und wir erhalten daher ein lineares Temperaturprofil.

Die Gleichung für die Konzentration wird daher zu

$$-\chi \zeta' = \chi \zeta \zeta'$$

Mit der allgemeinen Lösung

$$\chi(\zeta) = A + B e^{-\zeta}$$

Anpassung an die Randbedingungen $\chi(1) = 0$ bzw. $\chi(\infty) = 0$ ergibt $\chi(\zeta) = e^{-\zeta}$.

Grundlösung dimensionsbehaftet:

$$T = T_0 + \frac{\Delta T}{\Delta z} z = T_0 + G_T z$$

mit

$$T_0 = T_m + \frac{m}{C_\infty} k - \mu^{-1} V,$$

$$G_T = \frac{\Delta T}{\Delta z}$$

$$C = C_\infty \left(1 + \frac{1-k}{k} e^{-V/Dz} \right), \quad z > 0$$

Konzentrationsgradient

$$G_C = C_\infty \frac{k-1}{k} \frac{V}{D}$$

7.3.2 Linearisierte Stabilitätsanalyse einer fortschreitenden Front

Annahme: Das Temperaturfeld bleibt ungestört. $\Theta = \zeta$
Konzentration in flüssiger Phase:

$$\chi_\tau - \chi_\zeta = \nabla^2 \chi, \quad \chi \rightarrow 0, \quad \text{für } \zeta \rightarrow \infty$$

Grenzfläche $\zeta = \tilde{h}(\xi, \tau)$ (Unterkühlung):

$$M^{-1} \tilde{h} = 1 - \chi + 2H\Gamma$$

Massenbilanz

$$[(k-1)(1-\chi) + 1](1 + \tilde{h}_\tau) = -\chi_\zeta + \tilde{h}_{\xi\xi}$$

mit M Morphologie-Zahl, Γ Maß für Grenzflächenenergie

$$M = \frac{mG_c}{G_T} = \frac{m(k-1)C_\infty V}{kG_T D}, \quad \Gamma = \frac{\gamma T_m}{\rho L m G_c} \frac{V^2}{D^2} = \frac{V}{D} \frac{\gamma T_m}{\rho L} \frac{k}{m C_\infty (k-1)}$$

Aus Grenzflächenbedingung (19) Bei $\zeta = \tilde{h}(\xi, \tau)$

$$T_0 + G_T \tilde{h} \frac{D}{V} = T_0 + T_m 2 \tilde{h}_{\xi\xi} \frac{V}{D} \frac{\gamma}{\rho L} + m C_\infty \left(1 - \frac{1}{k} + \frac{1-k}{k} \chi \right)$$

$$\underbrace{\left(\frac{G_T}{m G_C} \right)}_{M^{-1}} \tilde{h} = 2 \tilde{h}_{\xi\xi} \underbrace{\left(\frac{T_m \gamma}{\rho L m G_C} \frac{V^2}{D^2} \right)}_{\Gamma} + 1 - \chi$$

Beachte die dimensionslose Normalgeschwindigkeit der Front ist $1 + \tilde{h}_\tau$.

Störansatz

$$\chi = e^{-\zeta} + \chi'(\zeta, \xi, \tau)$$

Auswertung an gestörter Phasengrenzfläche

$$\chi(\tilde{h}) = e^{-\tilde{h}} + \chi' \sim 1 - \tilde{h} + \chi'$$

Störgleichungen

$$\chi'_\tau - \chi'_\zeta = \nabla^2 \chi', \quad \zeta > 0, \quad \chi' \rightarrow 0 \quad \text{für} \quad \zeta \rightarrow \infty$$

Bei $\zeta = 0$ gilt:

$$\chi' = (-M^{-1} - 1)\tilde{h} + 2\Gamma\tilde{h}_{\xi\xi}$$

$$\chi'_\zeta = (k - 1)\chi' - k\tilde{h} - \tilde{h}_\tau$$

Wir erhalten damit

$$\frac{1}{M}\tilde{h} = -\tilde{h} - \chi' + 2\Gamma\tilde{h}_{\xi\xi}$$

$$\chi' = (-M^{-1} - 1)\tilde{h} + 2\Gamma\tilde{h}_{\xi\xi}$$

Einsetzen in die Massenbilanz ergibt

$$\chi'_\zeta = (k - 1)\chi' - k\tilde{h} - \tilde{h}_\tau$$

Lösung mittels Normal-Moden Ansatz

$$\chi'(\zeta, \xi, \tau) = \chi_1(\zeta)e^{\sigma\tau + i a_1 \xi}, \quad \tilde{h}(\zeta, \xi, \tau) = h_1 e^{\sigma\tau + i a_1 \xi},$$

Einsetzen in Diffusionsgleichung liefert

$$\sigma\chi_1 = \frac{d^2\chi_1}{d\zeta^2} + \frac{d\chi_1}{d\zeta} - a_1^2\chi_1$$

mit den Randbedingungen

$$\frac{d\chi_1}{d\zeta} = (k - 1)\chi_1 - (k + \sigma)h_1 \quad (22)$$

$$\chi_1 = (M^{-1} - 1 + a_1^2\Gamma) h_1 \quad (23)$$

Allgemeine der Lösung der gewöhnlichen Differentialgleichung

$$\chi_1 = Ae^{-\frac{1}{2}\{1+\sqrt{1+4(\sigma+a_1^2)}\}\zeta}$$

Einsetzen in Randbedingungen (22), (23) ergibt zwei lineare Gleichungen für h_1 und die Konstante A . Dieses Gleichungssystem hat eine nichttriviale Lösung, falls die Determinante des Gleichungssystems verschwindet:

$$\sqrt{1+4(\sigma+a_1^2)} = 1 - 2k - \frac{2(\sigma+k)}{M^{-1}-1+a_1^2\Gamma}. \quad (24)$$

Neutrale Kurve $\sigma = 0$

$$M^{-1} = 1 - a_1^2\Gamma + \frac{2k}{1-2k-\sqrt{1+4a_1^2}} \quad (25)$$

Falls $\Gamma \ll 1$ ist die größte dimensionslose Wellenzahl a_1 , bei der marginale Stabilität vorliegt:

$$a_{1,c}^2 = \frac{1-M^{-1}}{\Gamma}$$

Die entsprechende dimensionsbehaftete Wellenlänge¹ ist daher

$$\lambda_{1,c} = \frac{2\pi D}{a_1 V} = 2\pi \frac{D}{V} \left(\frac{\Gamma}{1-M^{-1}} \right)^{1/2} = 2\pi \left(\frac{\gamma T_m}{\rho L} \frac{1}{mG_c - G_T} \right)^{1/2} \quad (26)$$

Gilt weiters $M^{-1} \ll 1$ erhalten wir:

$$\lambda_{1,c} = \frac{2\pi D}{a_1 V} = 2\pi \sqrt{\Gamma} \frac{D}{V} = 2\pi \sqrt{\frac{D}{V} \frac{\gamma T_m}{\rho L} \frac{k}{mC_\infty(k-1)}} = 2\pi \sqrt{\frac{D}{V} \frac{\gamma T_m}{\rho L \Delta T_0}}$$

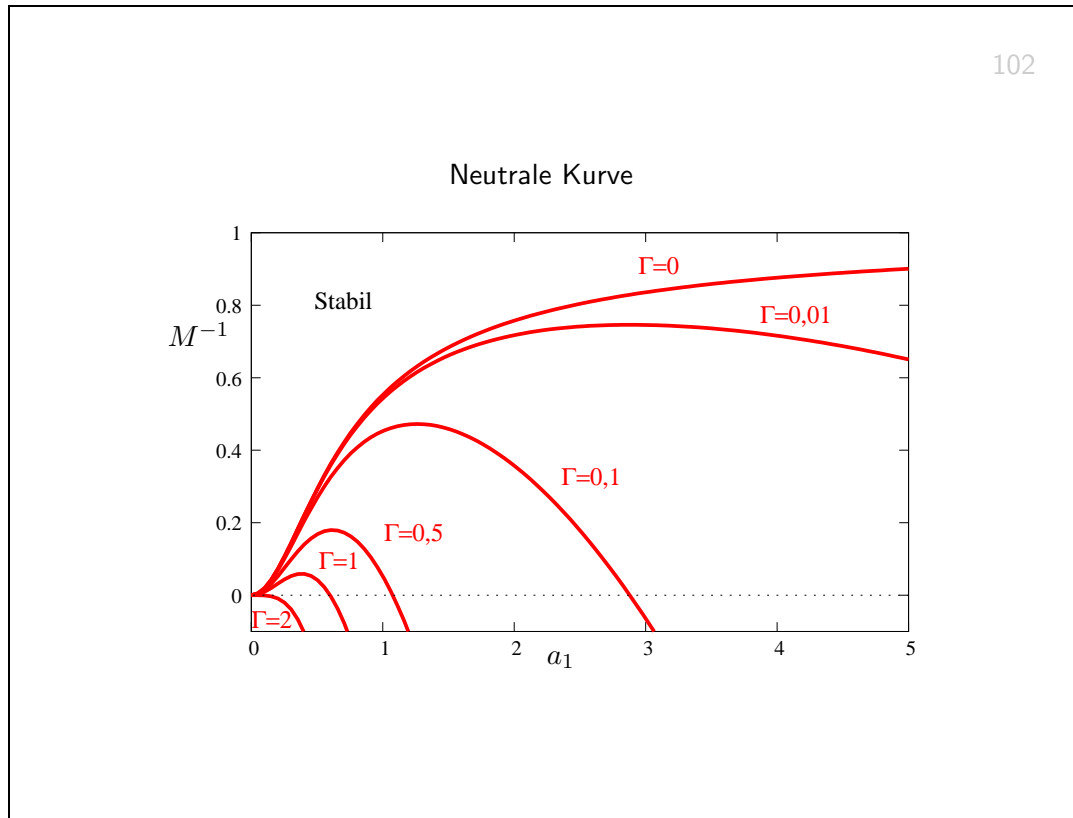
wobei

$$\Delta T_0 = mC_\infty \frac{k-1}{k}$$

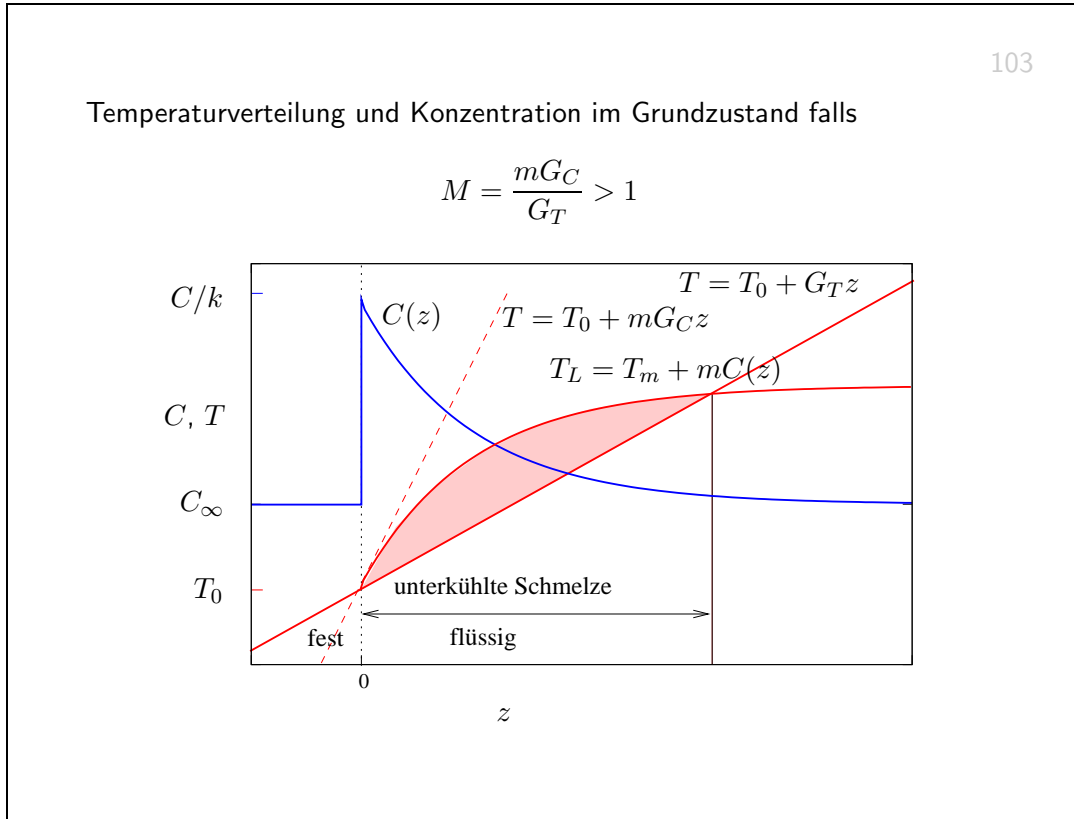
die Differenz zwischen der Liquidus- und Solidustemperatur² bei der Konzentration C_∞ ist.

¹[3] p58. Glg. (3.25)

²[3] p.51 Fig. 3.4



- In dem Diagramm wird für gegebenen Parameter Γ jene Morphologie-Zahl M als Funktion der Wellenzahl a_1 angegeben, für die der Verstärkungsfaktor σ verschwindet. Neutrale Stabilität.
- Oberhalb der neutralen Kurven (bei gegebenem Γ) sind die angeregten Moden stabil, unterhalb instabil.
- Für $M < 1$ sind alle Moden stabil.
- Die Oberflächenenergie wirkt stabilisierend.
- Für $\Gamma > \Gamma_*$ sind alle Moden für alle Morphologiezahlen stabil.
- Die Oberflächenenergie stabilisiert zunächst Moden mit großer Wellenzahl.



Falls $M > 1$ gibt es einen Bereich in der Schmelze, für den die aktuelle Temperatur $T = T_0 + G_T z$ kleiner ist, als die Liquidustemperatur $T_L = T_m - mC(z)$, die der lokalen Konzentration $C(z)$ in der Schmelze entspricht. Die Schmelze ist daher in diesem Bereich unterkühlt und destabilisiert daher die ebene Erstarrungsfront.

Wir definieren die dimensionslose Geschwindigkeit \mathcal{V} und die dimensionslose Konzentration \mathcal{C}

$$\mathcal{V} = V \sqrt{\frac{\gamma T_m}{L \rho D^2 G_T}}, \quad \mathcal{C} = C_\infty \frac{m(k-1)}{k} \sqrt{\frac{L}{G_T \gamma T_M}}$$

Es gilt nun

$$\mathcal{V} = \sqrt{M\Gamma}, \quad \mathcal{C} = \sqrt{\frac{M}{\Gamma}}$$

Wir wollen nun jenen Bereich für M und Γ bestimmen, für den die ebene Front für alle Werte der Wellenzahl stabil ist. Bei gegebenen Γ muss daher $1/M$ größer sein, als das Maximum der in (25) gegebenen neutralen Kurve.

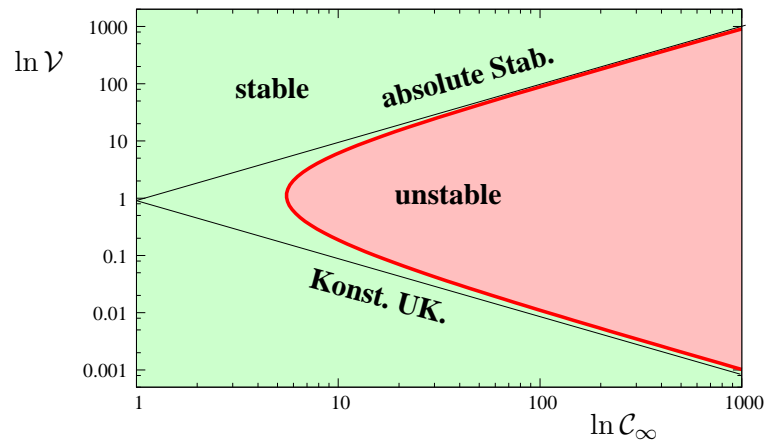
$$\frac{\partial 1/M}{\partial a_1^2} = -\Gamma + \frac{4k}{(1-2k - \sqrt{1+4a_1^2})^2 \sqrt{1+4a_1^2}} = 0$$

Wir können daher die neutrale Kurve durch a_1 parametrisieren:

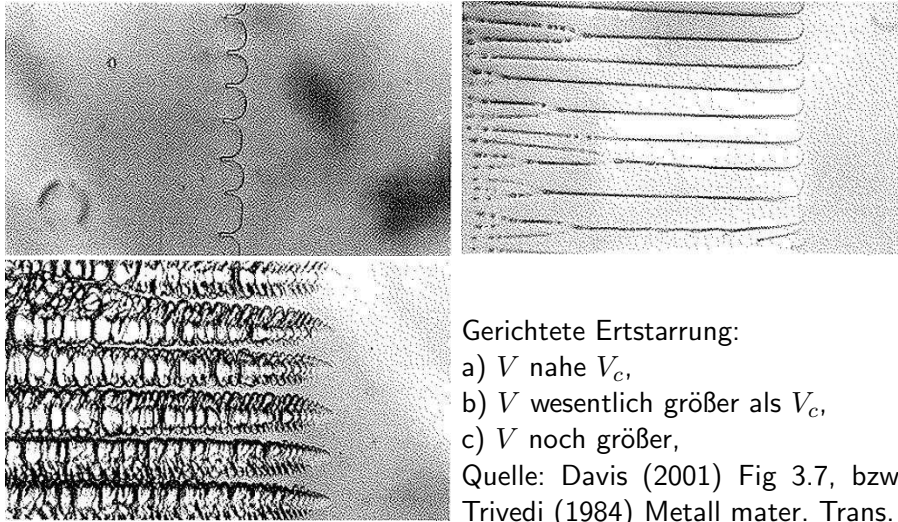
$$\Gamma = \frac{4k}{(1 - 2k - \sqrt{1 + 4a_1^2})^2 \sqrt{1 + 4a_1^2}} = 0$$

$$M^{-1} = 1 - a_1^2 \Gamma + \frac{2k}{1 - 2k - \sqrt{1 + 4a_1^2}}$$

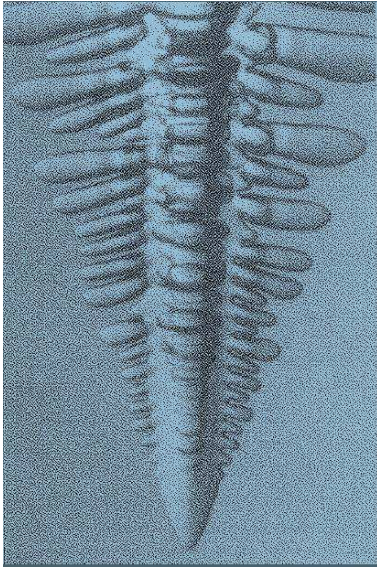
Neutrale Kurve der gerichteten Erstarrung unter Annahme der FTA (frozen temperature approximation)



107



8 Dendriten



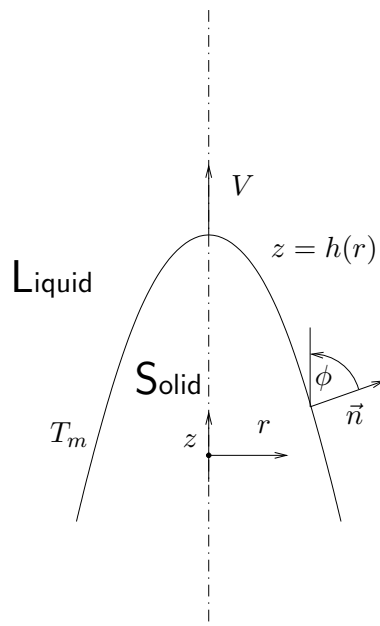
Succinonitril-Dendrit wächst in seine leicht unterkühlte Schmelze ($\Delta T = 0,1 \text{ K}$) bzw. $S^{-1} = 0,004$. Die nahezu stationäre Form der Spitze geht in einen sich rasch entwickelnden Wellenzug von Seitenarmen über.

Succinonitril auch Butanedinitril, ist ein Nitril, mit der Formel $C_2H_4(CN)_2$. Es ist ein farbloser Feststoff, der bei 57°C schmilzt, daher die wachsartige Konsistenz.

Quelle: Davis, Fig. 7.1, bzw. Glicksman and Marsh (1993)

8.1 Ein einzelner isolierter Nadelkristall

109



Wir betrachten einen einzelnen achsensymmetrischen Kristall, der in die Aunterkühlte Schmelze eines Reinstoffes wächst. In einem mit der Spitze mitbewegten Koordinatensystem (Geschwindigkeit V) gilt:

$$VT_z^l = \kappa^l \nabla^2 T^l, \quad z > h(r) \quad (27)$$

$$VT_z^s = \kappa^s \nabla^2 T^s, \quad z < h(r) \quad (28)$$

$$T^l \rightarrow T_\infty, \quad r \rightarrow \infty \quad (29)$$

$z = h(r)$:

$$T^l = T^s = T_m \left[1 + H \frac{\gamma}{\rho L} \right] - \mu^{-1} V_n, \quad (30)$$

$$\rho L V_n = (k_T^s \nabla T^s - k_T^l \nabla T^l) \cdot \vec{n} \quad (31)$$

8.1.1 dimensionslose Formulierung

Referenzlänge $\delta_T = \kappa^l/V$, $\tilde{\theta} = (T - T_\infty)/(T_m - T_\infty)$

$$-\tilde{\theta}_z^l = \nabla^2 \tilde{\theta}^l, \quad \tilde{z} < \tilde{h}(\tilde{r}) \quad (32)$$

$$-\tilde{\theta}_z^s = \kappa \nabla^2 \tilde{\theta}^s, \quad \tilde{z} > \tilde{h}(\tilde{r}) \quad (33)$$

$$\tilde{\theta}^l \rightarrow 0, \quad \tilde{r} = \sqrt{\tilde{x}^2 + \tilde{y}^2} \rightarrow \infty \quad (34)$$

$z = h(r)$:

$$\tilde{\theta}^l = \tilde{\theta}^s = \left[1 + \tilde{H}\Gamma\right] - \tilde{\mu}^{-1}\tilde{V}_n, \quad (35)$$

$$S\tilde{V}_n = (k_T \nabla \tilde{\theta}^s - \nabla \tilde{\theta}^l) \cdot \vec{n} \quad (36)$$

dimensionslose Parameter

$$\Gamma = \frac{2\gamma}{\delta_T \rho L} \frac{T_m}{\Delta T}, \quad S^{-1} = \frac{c_p^s \Delta T}{L}, \quad \tilde{\mu}^{-1} = \frac{\mu^{-1} V}{\Delta T}. \quad (37)$$

8.1.2 Eine Ähnlichkeitslösung (Ivantsov, 1947)

Im Fall $\Gamma = 0$, $\mu^{-1} = 0$, keine Oberflächenspannung, verschwindender kinetischer Unterkühlung gibt es eine spezielle Lösung:

$$\tilde{\theta}^l = \frac{E_1[\frac{1}{2}s(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})]}{E_1(\frac{1}{2}\tilde{r}_0)}, \quad s(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}) = \tilde{z} + \sqrt{\tilde{x}^2 + \tilde{y}^2 + \tilde{z}^2} \quad (38)$$

mit $E_1(\xi) = \int_{\xi}^{\infty} \zeta^{-1} e^{-\zeta} d\zeta$

$$\tilde{h} = \frac{1}{2\tilde{r}_0} [\tilde{r}_0^2 - \tilde{x}^2 - \tilde{y}^2] \quad (39)$$

wobei \tilde{r}_0 der dimensionslose Krümmungsradius der Spitze ist.

Beachte:

$$\tilde{s}(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{h}(\tilde{x}, \tilde{y})) = \tilde{r}_0$$

und somit

$$\tilde{\theta}^l(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{h}(\tilde{x}, \tilde{y})) = 1$$

Wir überprüfen, ob die angegebene Lösung tatsächlich eine Lösung ist.

- (i) Berechnen der Temperatur an der Phasengrenzfläche $\tilde{z} = \tilde{h}(\tilde{x}, \tilde{y})$. Mit $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ erhalten wir:

$$s(r, h) = h + \sqrt{r^2 + h^2} = \frac{1}{2r_0}(r_0^2 - r^2) + \sqrt{\frac{1}{4r_0^2}(r_0^2 - r^2)^2 + r^2} = \dots = r_0.$$

Daher gilt $\tilde{\theta}^l(r, h(r)) = \theta(s(r, h(r))) = \theta(r_0)$

- (ii) Einsetzen in Energiegleichung im Bereich der Schmelze:

$$\theta_z^l = \theta' s_z, \quad \theta_r^l = \theta' s_r, \quad \theta_{zz}^l = \theta'' s_z^2 + \theta' s_{zz}, \quad \theta_{rr}^l = \theta'' s_r^2 + \theta' s_{rr}$$

$$(s_r^2 + s_z^2)\theta'' + (s_{rr} + s_{zz} + \frac{1}{r}s_r + s_z)\theta' = 0$$

$$s_r = \frac{r}{\sqrt{r^2 + z^2}}, \quad s_{rr} = \frac{z^2}{\sqrt{r^2 + z^2}^3}, \quad s_z = \frac{s}{\sqrt{r^2 + z^2}}, \quad s_{zz} = \frac{r^2}{\sqrt{r^2 + z^2}^3}.$$

Wärmestromdichte an der Spitze der Nadel

$$\frac{\partial \tilde{\theta}^l}{\partial \tilde{z}} = \frac{E_1'(\tilde{r}_0/2)}{2E_1(\tilde{r}_0/2)} \tilde{s}_z = -\frac{2e^{-\tilde{r}_0/2}}{\tilde{r}_0 E_1(\tilde{r}_0/2)}$$

Wachstumsgeschwindigkeit an Nadelspitze $\tilde{V}_n = 1$,
Energiegleichung:

$$S\tilde{V}_n = -\tilde{\theta}_z^l = \frac{2e^{-\tilde{r}_0/2}}{\tilde{r}_0 E_1(\tilde{r}_0/2)}$$

Wir definieren eine Peclet-Zahl Pe_0 mit dem halben Krümmungsradius r_0 der Nadelspitze

$$Pe_0 = \frac{1}{2}\tilde{r}_0 = \frac{1}{2} \frac{r_0 V}{\kappa_T}$$

und erhalten damit eine Beziehung zwischen der Unterkühlung bzw. der inversen Stefanzahl S^{-1} und der Peclet-Zahl.

$$S^{-1} = Pe_0 e^{Pe_0} E_1(Pe_0),$$

Wir erhalten für θ die gewöhnliche Differentialgleichung

$$2s\theta'' + (s+2)\theta' = 0$$

$$\frac{\theta''}{\theta'} = -\frac{2}{2} - \frac{1}{s}, \quad \theta' = C \frac{2}{s} e^{-s/2}.$$

Anpassen an die Randbedingungen $\theta(s=r_0) = 1$, $\theta(\infty) = 0$ und Integration ergibt die Lösung

$$\theta(s) = \frac{\int_s^\infty 2\xi^{-1} e^{-\xi/2} d\xi}{\int_{r_0}^\infty 2\xi^{-1} e^{-\xi/2} d\xi} = \frac{\int_{s/2}^\infty \zeta^{-1} e^{-\zeta} d\zeta}{\int_{r_0/2}^\infty \zeta^{-1} e^{-\zeta} d\zeta}.$$

Die Funktion

$$I(\text{Pe}_0) := \text{Pe}_0 e^{\text{Pe}_0} E_1(\text{Pe}_0) \quad (40)$$

heißt Ivantsov Funktion. Es gilt

- Für $\text{Pe}_0 \rightarrow \infty$ ist asympt. Verhalten gegeben durch:

$$I(\text{Pe}_0) \sim 1 - \frac{1}{\text{Pe}_0} + \dots$$

- Für $\text{Pe}_0 \rightarrow 0+$ ist asympt. Verhalten gegeben durch:

$$I(\text{Pe}_0) \sim \text{Pe}_0 \ln \text{Pe}_0$$

- Wegen $0 \leq I(\text{Pe}_0) < 1$, gibt es "Einzelnadeln" nur für geringe Unterkühlungen $S^{-1} < 1$.
- Bei Vorgabe der Unterkühlung kann zwar die Peclet-Zahl eindeutig bestimmt werden, aber weder die axiale Wachstumsgeschwindigkeit V noch der Krümmungsradius r_0 können angegeben werden.

- (iii) Berechnung der Normalkomponente des Wärmestromdichtevektors an der Phasengrenzfläche

$$\nabla\theta|_{z=h(r)} = \theta' \begin{pmatrix} s_r \\ s_z \end{pmatrix} \Big|_{z=h(r)} = \theta' \frac{1}{\sqrt{r^2 + z^2}} \begin{pmatrix} r \\ s \end{pmatrix} \Big|_{z=h(r)} = \theta' \frac{2r_0}{r^2 + r_0^2} \begin{pmatrix} r \\ r_0 \end{pmatrix}$$

$$\vec{n} = \frac{1}{\sqrt{1 + h'^2}} \begin{pmatrix} -h' \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{1 + h'^2}} \begin{pmatrix} r/r_0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\vec{n} \cdot \nabla\theta = \theta' \frac{2r_0}{\sqrt{r_0^2 + r^2}}$$

$$V_n = -\vec{e}_z \cdot \vec{n} = \frac{r_0}{\sqrt{r_0^2 + r^2}}$$

Somit ist die Grenzflächenbedingung erfüllt für

$$S = 2\theta'(r_0).$$

Arbeiten Sie die Details als Hausübung selber aus.

8.1.3 Halbkugelmodell

114

Nadelkristall Zylinder + Halbkugel
Wachstum nur auf Halbkugel
Wärmestrom in Schmelze (Halbkugel)

$$\dot{Q} \sim A_h k_T \frac{\Delta T}{r_0} = 2\pi r_0^2 k_T \frac{\Delta T}{r_0}$$

Neu gebildetes Kristallvolumen pro Zeiteinheit $AV = 2\pi r_0 V$
dabei frei werdende Erstarrungsenthalpie $AV \frac{L}{\rho}$

$$AV \frac{L}{\rho} = k_T A_h \frac{\Delta T}{r_0}$$

$$1 = \frac{A_h}{2A} \underbrace{\frac{\rho k_T}{c_p^l}}_{Pe^{-1}} \frac{1}{V r_0 / 2} \underbrace{\frac{c_p l \Delta T}{L}}_{S^{-1}}$$

$$Pe_0 = S^{-1}$$

Als einfaches Modell für einen einzelnen Nadelkristall betrachten wir das den Kristall als Zylinder auf den als Kristallspitze eine Halbkugel aufgesetzt ist. Somit können wir wiederum einen Zusammenhang zwischen der Peclet-Zahl und der Unterkühlung (=“thermische Übersättigung” = inverse Stefan-Zahl S^{-1}) herstellen.

8.1.4 Ad hoc Auswahlkriterium - Maximal Velocity Hypothesis

Für eine gegebene Unterkühlung S erhalten wir eindeutig eine Peclet-Zahl, d.h. wir erhalten das Produkt $r_0 V$.

Frage: Welche Geschwindigkeit V stellt sich ein?

Ad hoc Annahme:

Ein künstlicher Oberflächenterm wird zur Ivantsov Glg. ergänzt:

$$S^{-1} = I(Pe_0) + \frac{2\delta_{cap}}{r_0}, \quad \delta_{cap} = \frac{\gamma}{\rho L} \frac{T_m}{\Delta T}$$

Annahme: Spitze mit größter Wachstumsgeschw. stellt sich ein.

Maximum velocity hypothesis

Die Ivantsov Lösung gibt einen Zusammenhang zwischen Unterkühlung S^{-1} und der Peclet-Zahl $Pe_0 = \frac{Vr_0}{2\kappa_T} = \frac{r_0}{2\delta_T}$.

Wir nehmen nun an, dass die Unterkühlung die Summe einer thermischen Unterkühlung, dargestellt durch die Ivantsov Lösung $I(Pe_0)$, und einer kapillaren Unterkühlung $2\delta_{cap}/r_0$ ist.

$$S^{-1} = I(Pe_0) + \frac{2\delta_{cap}}{r_0}$$

Im Falle des Halbkugelmodells erhalten wir

$$S^{-1} = Pe_0 + \frac{2\delta_{cap}}{r_0}.$$

Bei gegebener Unterkühlung S^{-1} differenzieren wir nach r_0

$$0 = I'(Pe_0) \frac{V + r_0 dV/dr_0}{2\kappa_T} - \frac{2\delta_{cap}}{r_0^2}$$

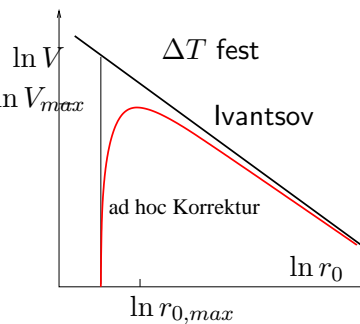
und setzen $dV/dr_0 = 0$ und erhalten: $\ln V_{max}$

$$\frac{I'(Pe_0)}{2\delta_T} - \frac{2\delta_{cap}}{r_0^2} = 0,$$

$$r_0 = 2\sqrt{\frac{\delta_{cap}\delta_T}{I'(Pe_0)}}$$

$$r_0 \sim 2\sqrt{\delta_T\delta_{cap}} \quad \text{Halbkugelmodell}$$

Vorhergesagte Radien viel zu klein!

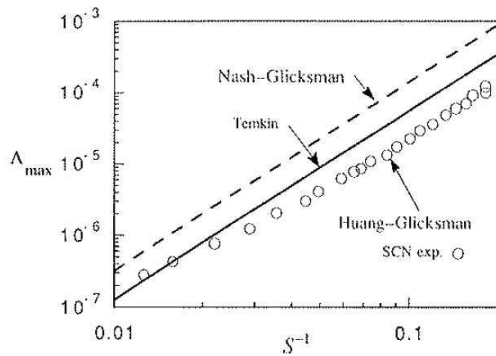


Experimentelles Resultat Schaefer and Glicksman (1975),(1976)

$$\text{Parameter } \Lambda = \frac{\delta_T}{2\delta_{cap}^{(1)}}, \quad \text{mit } \delta_{cap}^{(1)} = \frac{2T_m c_p^s \gamma}{\rho L^2}$$

Nach Temkin-Trivedi existieren Lösungen nur für $\Lambda < \Lambda_{max}$, wobei $\Lambda_{max} = 0.0254 S^{-2,65}$

Nash-Glicksman (mittels Greenfunktion und Lösen einer Integralgleichung) erhalten $\Lambda_{max} = 0.064 S^{-2,65}$



Ergebnisse für die Maximalgeschwindigkeit nach Nash, Glicksman und Temkin. Max vel. hypot. ergibt zwar richtigen Anstieg, aber nur schlechte quantitative Übereinstimmung mit Beobachtung

8.1.5 Kriterium Marginale Stabilität

Annahme (Langer, bze. Müller-Krumbhaar (1977)): Die Größenordnung des Radius der Spitze ist gleich der Wellenlänge (λ_c) der marginal stabilen Normalmode. (kürzeste Wellenlänge, deren Normalmode instabil ist).
Nach Mullin-Sekera^a cutoff Wellenlänge für die Stabilität einer ebenen Grenzfläche

$$\lambda_c = 2\pi \sqrt{2\delta_T \delta_{cap}^{(1)}}$$

Somit $r_0 = \lambda_c$.

Müller-Krumbhaar definieren Stabilitätskonstante

$$\sigma = \frac{2\delta_T \delta_{cap}^{(1)}}{r^2}$$

Mit Mullin-Sekera gilt: $\sigma = 1/4\pi^2$

^aMullins, and W.W. Sekera, R. F. (1964) Stability of planar interface during solidification of a dilute binary alloy, J. Appl. Phys. **35**, 444-451.

8.1.6 Auswahltheorie nach Xu

Problem für 2D stationär wachsende Einzelnadel für $\gamma > 0$ mit den Randbedingungen

- horizontale Tangente in Spitze, (s Bogenlänge)

$$\left. \frac{\partial h}{\partial s} \right|_{s=0} = 0$$

- An der Wurzel Verhalten, wie Ivantsov-Lösung

$$\tilde{h}(\tilde{s}, \Gamma) \sim \tilde{h}(\tilde{s}, 0) \quad \text{für } \tilde{s} \rightarrow \infty$$

hat keine Lösung!

- Beschränkung auf 2-dimensionale Theorie
- Transformation auf parabolische Koordinaten

$$\frac{r}{\eta_0^2} = \xi\eta, \quad \frac{z}{\eta_0^2} = \frac{1}{2}(\xi^2 - \eta^2)$$

$$\xi^2 = \frac{\tilde{z} + \sqrt{\tilde{r}^2 + \tilde{z}^2}}{\eta_0^2}, \quad \eta^2 = \frac{-\tilde{z} + \sqrt{\tilde{r}^2 + \tilde{z}^2}}{\eta_0^2},$$

- Ausgangszustand: Ivantsov Lösung

$$\theta_B^l(\xi, \eta) = \theta_B^l(\eta) = \frac{E_1\left(\frac{\eta_0^2 \eta^2}{2}\right)}{E_1\left(\frac{\eta_0^2}{2}\right)}$$

- Phasengrenze

$$\eta_B = 1$$

- η_0^2 dimensionsloser Krümmungsradius der Spitze

- Asymptotische Entwicklung nach

$$\epsilon = \frac{\sqrt{\Gamma}}{\eta_0^2}$$

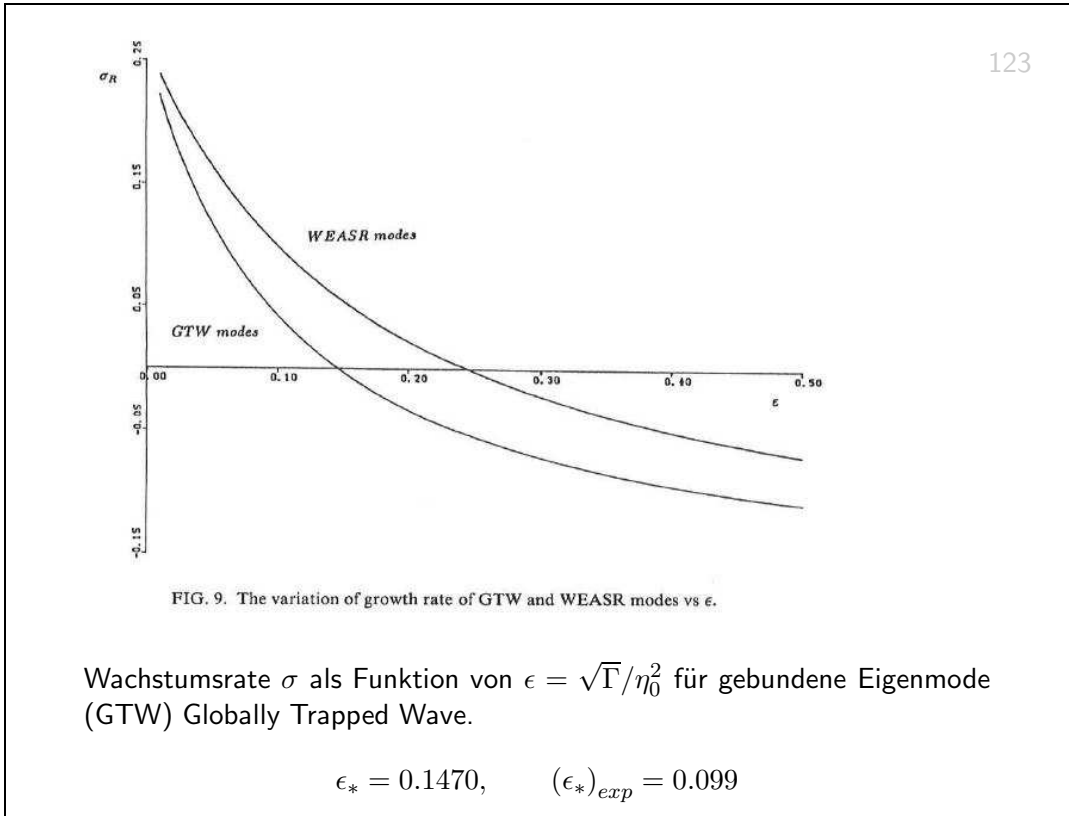
$$\theta = \Theta_B(\eta) + (\bar{\theta}_0(\xi, \eta, \xi_+, \eta_+, t, t_+) + \epsilon \bar{\theta}_1(\xi, \eta, \xi_+, \eta_+, t, t_+) + \dots) \\ + \epsilon^2 (\hat{\theta}_0(\xi, \eta) + \epsilon^2 \hat{\theta}_1(\xi, \eta) + \dots)$$

- Methode der mehrfachen Variablen, angepasste asymp. Entwicklungen

$$t_+ = t/\epsilon, \quad \xi_+ = \xi/\epsilon, \quad \eta_+ = (\eta - 1)/\epsilon$$

Grundidee von Xu:

- Grundzustand (Ivantsov-Lösung) wird mit einer zeitabhängigen Lösung gestört.
- Es wird das globale Stabilitätsproblem betrachtet, und als Kriterium werde neutrale Stabilität gefordert. Das ergibt die fehlende zusätzliche Bedingung für $\epsilon = \epsilon_* \approx 0,15$. Damit wird η_0 bestimmt. Mit Pe_0 der Peclet-Zahl aus der Ivantsov Lösung kann nun auch die Wachstumsgeschwindigkeit bestimmt werden.
- Die Eigenfunktion zum neutral stabilen Zustand ist eine "Trapped wave"



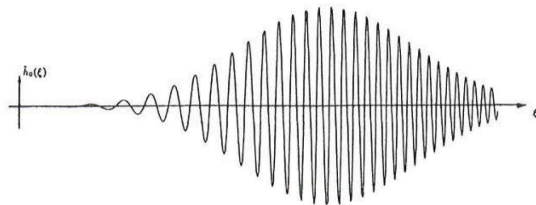


FIG. 13. The eigenfunction $\bar{h}_0(\xi)$ of the global neutral stable state for the case $\epsilon = \epsilon_*$, $n = 0$, $T_\infty = -0.06844$, $\eta_0 = 0.2$.

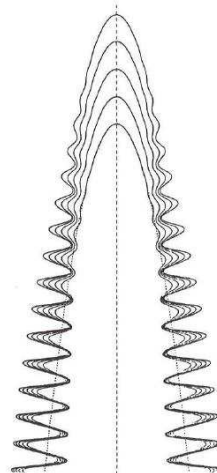


FIG. 14. The interface shape of dendrite in the global neutrally stable state for the case $n = 0$, $T_\infty = -0.06844$, $\eta_0 = 0.2$.

Eigenfunktion für GTW (links) und Grundzustand mit überlagerter Eigenfunktion rechts für verschiedene Zeiten (rechts). Quelle: Xu (1991).

8.2 Einzelkristall in unterkühlter Schmelze eines binären Gemischs

8.2.1 Ivantsov-Lösung für Diffusionsproblem

Wir vernachlässigen wiederum die Grenzflächenenergie. und wollen nun zeigen, dass die Ivantsov-Lösung auch das Problem des nadelförmigen Einzelkristalls in der unterkühlten Schmelze eines binären Gemischs löst.

- Wir gehen von der Lösung des thermischen Problems aus, wobei die Temperatur T^s im Festkörper noch unbekannt ist. Bezeichnen wir mit

$$\Omega_t = \frac{c_p(T^s - T_\infty)}{L} = S^{-1}$$

die thermische Übersättigung. Es gilt

$$\Omega_t = I(Pe_t)$$

wobei Pe_t die (thermische) Peclet-Zahl (bisher Pe_0) bezeichnet.

- Diffusionsproblem

$$-V C_z = D \nabla^2 C, \quad z > h(x, y, t) \quad (41)$$

$$z = h(x, y, t) : \quad C^l = \frac{1}{k} C^s, \quad (C^l - C^s) V_n = -D \nabla C \cdot \vec{n} \quad (42)$$

Die Lösung dieses Problems kann ebenfalls mit der Ivantsov Lösung beschrieben werden.

Es muss gelten

$$\Omega_c = \frac{C_*^l - C_\infty}{C_*^l - C^s} = I(\text{Pe}_C), \quad \text{Pe}_C = \frac{VR}{2D},$$

wobei Ω_c die Übersättigung ist.

- Unbekannt sind zunächst: T^s , C_*^l bzw. C^s , Pe_t und Pe_C . Es gilt:
 $Pe_C = \frac{\kappa}{D} Pe_t$ und $T_*^l = T_m + m C_*^l$

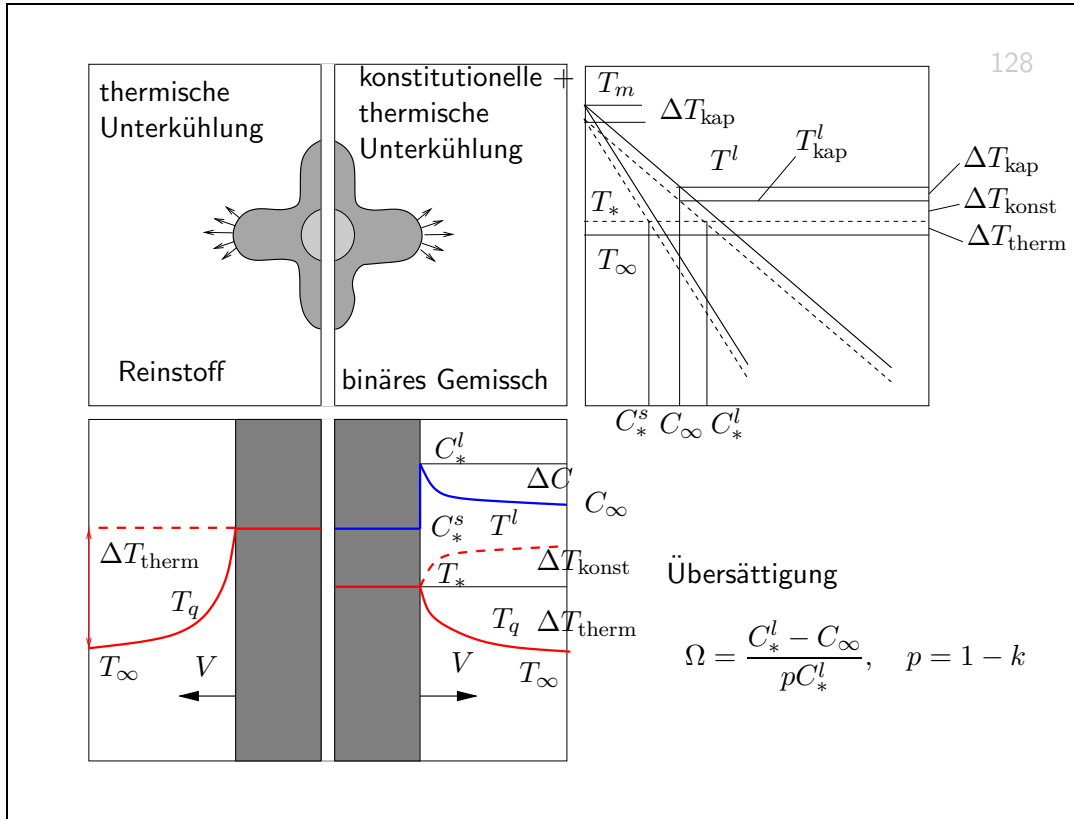
Bezieht man die Konzentration auf $C_*^l - C_\infty$ und die Längen auf D/V , so erhält man wieder das dimensionslose Ivantsov Problem. Anstelle der Energiebilanz für die Grenzfläche steht allerdings jetzt die Massenbilanz für den gelösten Stoff Anstelle von S^{-1} bzw. Ω_t steht jetzt Ω_c .
Bestimmungsgleichungen

$$\Omega_t = I(Pe_t), \quad \Omega_c = I(\text{Pe}_C), \quad \text{Pe}_C = \frac{\kappa}{D} Pe_t$$

$$\Omega_t = \frac{c_p(T_*^l - T_\infty)}{L}, \quad \Omega_c = \frac{C_*^l - C_\infty}{C_*^l (1 - k)}, \quad T_m - T_*^l = -m C_*^l$$

8.2.2 Diffusion an der Dendritenspitze

- gleichachsige Dendriten eines Reinstoffes - unbehindertes (freies) Wachstum in unterkühlter Schmelze, wird durch Wärmeleitung in Schmelze bestimmt.
- gleichachsige Dendriten eines binären Gemischs - unbehindertes (freies) Wachstum in unterkühlter Schmelze, wird durch Diffusion der gelösten Substanz und von Wärmeleitung in Schmelze bestimmt.
- Säulenartige Dendriten eines binären Gemisches (Legierung): behindertes Wachstum, getrieben durch Temperaturgradient und beeinflusst durch Diffusion der gelösten Substanz.



8.2.3 Übersättigung

$$\Omega = \frac{C_l^* - C_\infty}{pC_*^l}$$

mit $p = 1 - k$

$$C_*^l = \frac{C_\infty}{1 - \Omega p}$$

$$\Delta T_{\text{konst}} = m(C_\infty - C_*^l) = -mC_\infty \frac{\Omega p}{1 - \Omega p} \sim -C_\infty \Omega p = \Omega k \Delta T_0$$

mit $\Delta T_0 = T^l(C_\infty) - T^s(C_\infty)$. Die Übersättigung kann damit als Temperaturverhältnis

$$\Omega = \frac{\Delta T_{\text{konst}}}{k \Delta T_0}$$

geschrieben werden.

8.2.4 Halbkugelmodell

130

Massenstrom der gelösten Substanz durch Fortschreiten der Phasengrenzfläche mit Geschw. V

$$J_1 = AV(C^l_* - C_*^s)$$

mit $A = \pi R^2$. Diffusionsstrom an Oberfläche der Halbkugel

$$J_2 = -DA_h \left(\frac{dC}{dr} \right)_{r=R}$$

mit $A_h = 2\pi R^2$ (Halbkugeloberfläche). Setzen nähern wir den Konzentrationsgradienten durch

$$\left(\frac{dC}{dr} \right)_{r=R} = - \frac{C_*^l - C_\infty}{R}$$

an (Lösung für stationäres kugelsymmetrisches Problem).

$$\text{Pe}_C := \frac{VR}{2D} = \frac{C_*^l - C_\infty}{C_*^l(1-k)} = \Omega$$

Vergleiche $\text{Pe}_0 = S^{-1}$ für Halbkugelmodell bei Reinstoff.

8.2.5 Marginale Stabilität II

Unterkühlung

$$\begin{aligned}\Delta T &= T^l - T_\infty = (T_* - T_\infty) + (T_{kap}^l - T_*) + (T^l - T_{kap}^l) \\ &= \Delta T_{therm} + \Delta T_{konst} + \Delta T_{kap}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta T_{therm} &= \frac{L}{c_p} I(Pe_0) && \text{Ivantsov Lösung} \\ \Delta T_{konst} &= m(C_*^l - C_\infty) = mC_\infty \frac{1}{1-pI(Pe_C)} && \text{Ivantsov Lsg.} \\ \Delta T_{kap} &= \frac{2\gamma T_m}{\rho L R} && \text{Gibbs-Thomson}\end{aligned}$$

Wir bezeichnen

$$A(Pe_C) = \frac{1}{1-pI(Pe_C)} \quad (43)$$

(siehe KF. S78 nach [4.11])

Marginale-Stabilitätshypothese:

Dendrit wächst, sodass die Stabilitätskonstante (Davis, p.223)

$$\sigma^* = \frac{\delta_T \delta_{cap}}{R^2} = \left(\frac{\lambda_i}{2\pi R} \right)^2$$

einen bestimmten Wert ($1/4\pi^2$) hat.

λ_c kürzeste Wellenlänge (des ebenen Problems), deren Normalmode instabil ist, siehe (Glg. 26) auf Seite 109. Somit gilt für $Pe_0 \ll 1$, $Pe_C \ll 1$:

$$R = 2\pi \sqrt{\delta_T \delta_{cap}} = 2\pi \sqrt{\frac{\Delta T}{G} \frac{\gamma T_m}{\rho L \Delta T}} = 2\pi \sqrt{\frac{\gamma T_m}{\rho L (mG_c - G_T)}}$$

Hier ist $G = mG_c - G_T$ Gradient der lokalen Unterkühlung.

Nach Umformung erhalten wir mit (43):

$$R = 2\pi \frac{\gamma T_m}{\rho L} \frac{1}{Pe_0 L / c_p - 2Pe_C C_\infty p A (Pe_C)}$$

Zunächst schätzen wir den Konzentrationsgradienten ab:

$$V C_*^l (1 - k) = -D G_c.$$

Umformung ergibt

$$\begin{aligned} G_c &= -\frac{V R 2 C_*^l (1 - k)}{2D} = -\frac{2Pe_C C_*^l p}{R} \\ &= \frac{V C_*^l - S^s}{D} m = \frac{V \Delta T_0 k}{D} m \end{aligned}$$

mit ΔT_0 der Differenz der von Liquidus und Solidustemperatur bei der Konzentration C_*^l . Verwendung der Ivantsov-Lösung für C_*^l ergibt:

$$G_c = -\frac{2Pe_C C_\infty p A (Pe_C)}{R}$$

Den Temperaturgradienten schätzen wir analog ab:

$$G_T = -\frac{2Pe_0 L}{c_p R}$$

Vernachlässigen wir G_T und nehmen $Pe_C \ll 1$ an, so gilt mit $mG_c = \frac{k\Delta T_0 V}{D}$:

$$R = 2\pi \sqrt{\frac{\gamma T_m}{\rho L m G_c}} = 2\pi \sqrt{\frac{\gamma T_m}{\rho L V} \frac{D}{\Delta T_0 k}} \quad (44)$$

bzw.

$$R^2 V = 4\pi^2 \frac{\gamma D}{\rho L k} \frac{T_m}{\Delta T_0}.$$

Wir werden diese Abschätzung auch bei nicht einzelnen Dendriten verwenden.

8.3 Abschätzung des Primärabstandes von Dendriten

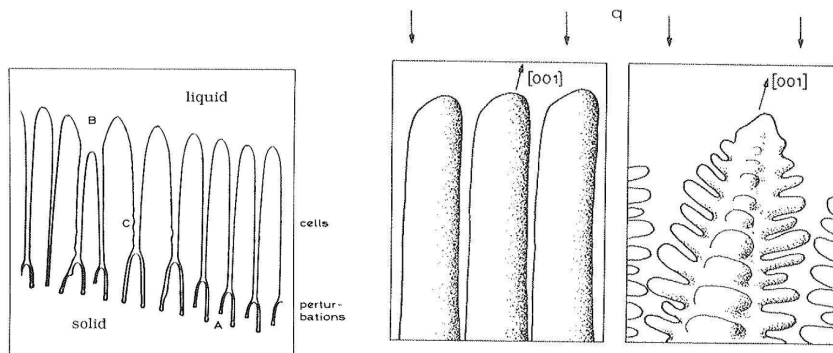
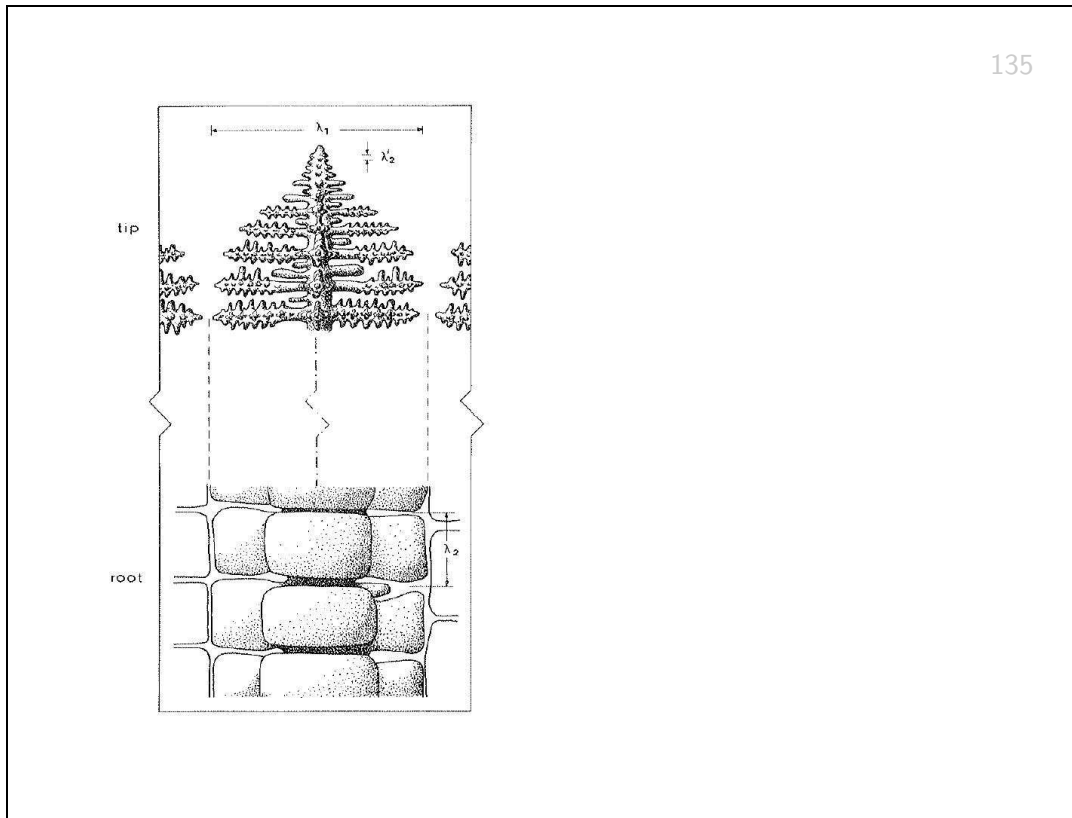


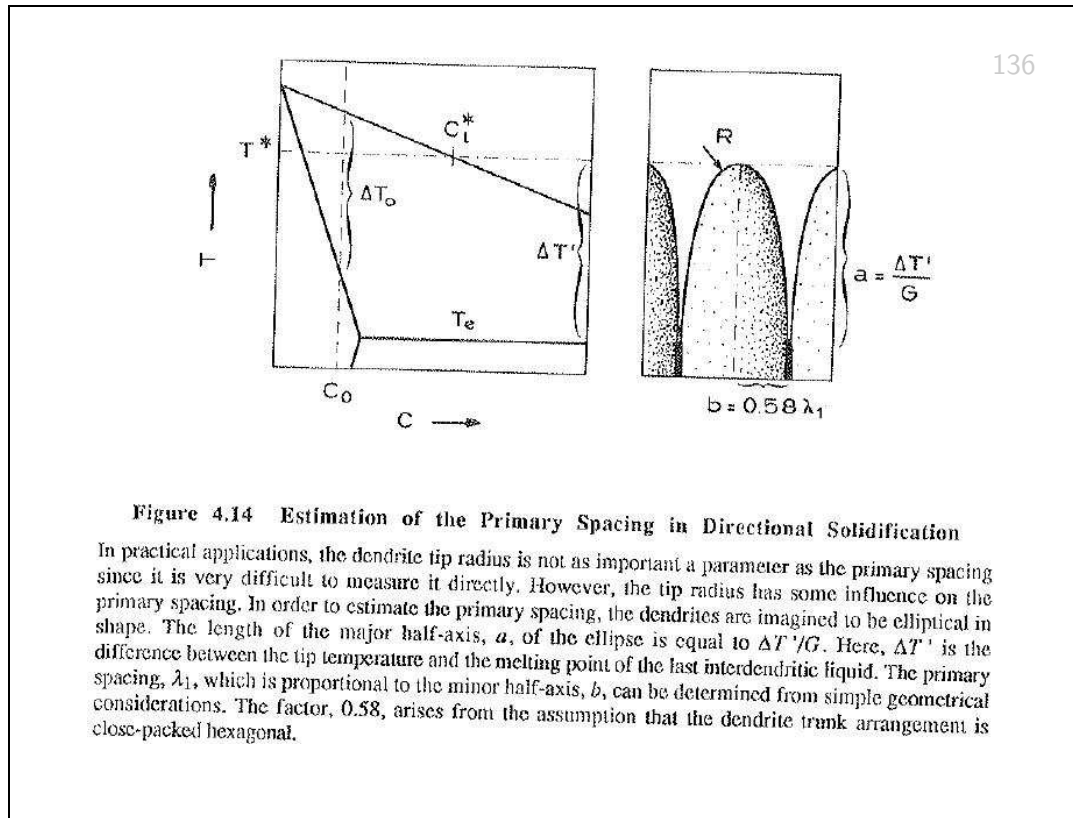
Figure 4.3 Breakdown of a Plane Solid/Liquid Interface to Give Cells
a

Figure 4.4 Cells and Dendrites

^aW. Kurz, D.J. Fisher, Fundamentals of Solidification, Trans Tech Publications 1989

Dendriten





Wir nähern die Form eines Dendriten grob durch ein Rotationsellipsoid mit den Halbachsen a und b an. Die Halbachse b entspricht etwa dem Primärabstand λ_1 . Bei dichter Packung gilt:

$$\lambda_1 = \sqrt{3}b$$

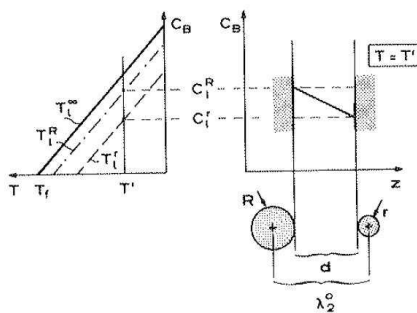
Die Halbachse in Längsrichtung schätzen wir mittels des Temperaturgradienten G_T ab:

$$G_T = \frac{\Delta T_0}{a}$$

Hier haben wir vorausgesetzt, dass an der Wurzel des Dendriten die Solidustemperatur, an der Spitze die Liquidustemperatur herrscht. Zusammen erhalten wir aus der Formel für den Scheitelkrümmungsradius $R = b^2/a$ mittels 44 auf Seite 141;

$$\lambda_1 = \sqrt{\frac{3\Delta T R}{G_T}} \sim \sqrt{6\pi} \left(\frac{D\gamma T_m \Delta T_0}{k\rho L} \right)^{1/4} V^{-1/4} G_T^{-1/2}$$

8.4 Abschätzung des Abstandes der sekundären Äste



- Zwei Äste mit den Radien R (dick) bzw. r (dünn) im Abstand λ_2' .
- An den Phasengrenzen lokales TD-GG mit den Konzentrationen C_R^l bzw. C_r^l .
- lokal isotherm

$$T^l = T_m + mC_R^l - \frac{\gamma T_m}{\rho L} \frac{1}{R}$$

$$T^l = T_m + mC_r^l - \frac{\gamma T_m}{\rho L} \frac{1}{r}$$

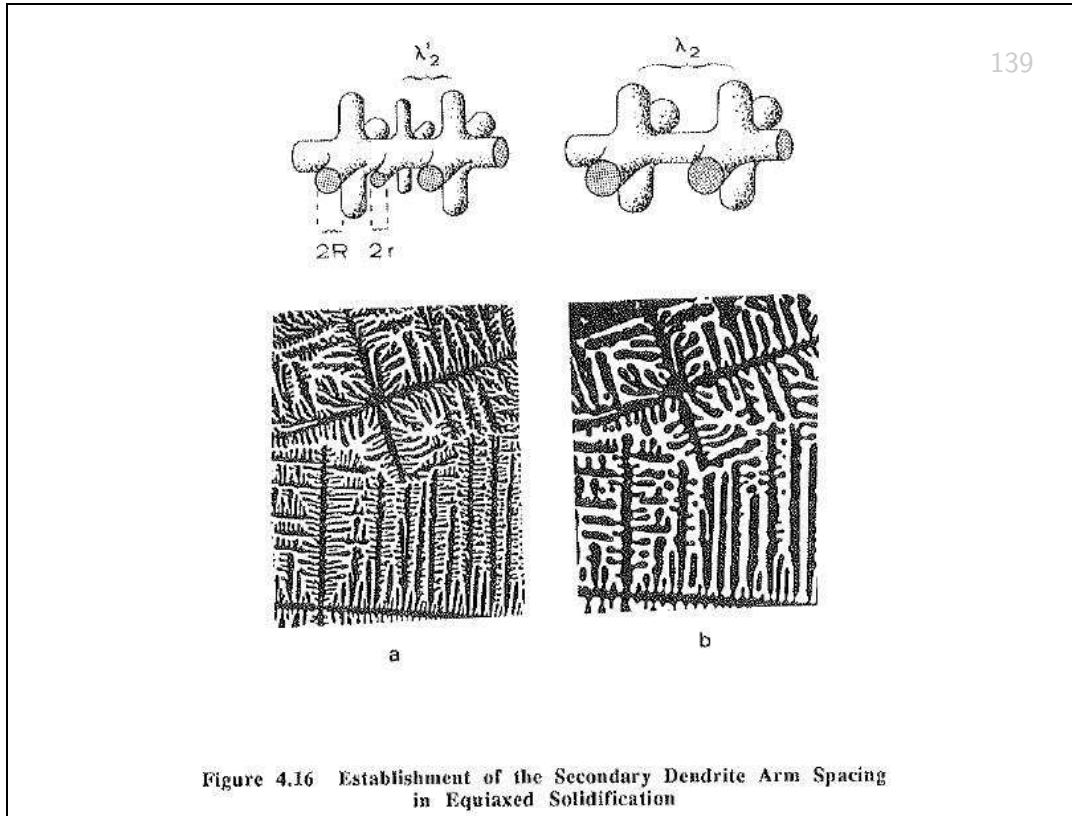


Figure 4.16 Establishment of the Secondary Dendrite Arm Spacing in Equiaxed Solidification

In contrast to the primary spacing, the secondary dendrite arm spacing, as measured in the solidified metal, is largely determined by annealing processes occurring during growth of the dendrites (Fig. 4.6). Due to a ripening phenomenon, smaller (higher curvature) features disappear and feed the growth of the already larger features. The upper figures illustrate the model assumed in calculating the effect of these changes, while the lower photographs show equiaxed cyclohexane dendrites (a) just after solidification, and (b) 20 min later. In these photographs, the black areas correspond to the solid phase and the white areas to the liquid phase. Note that the primary spacing in an equiaxed structure is not well-defined and usually corresponds to the mean grain diameter. [Photographs: K.A.Jackson, J.D.Hunt, D.R.Uhlmann, T.P.Seward, Transactions of the Metallurgical Society of AIME 236 (1966) 149].

140

- Lokal isotherm:

$$m(C_R^l - C_r^l) = \frac{\gamma T_m}{\rho L} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r} \right)$$

- weitere Annahme: lineare Konzentrationsverteilung zwischen den Ästen. Diffusionsstrom:

$$J = D \frac{C_R^l - C_r^l}{d}$$

- Änderung des Radius r bewirkt Stoffstrom

$$J = -C_r^l (1 - k) \frac{dr}{dt}$$

- Kombination ergibt:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\gamma T_m}{\rho L} \frac{D}{C_r^l (1 - k) d} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r} \right).$$

- $d \sim \lambda_2'$
- Die Konzentration nimmt linear mit der Zeit zu:

$$C_r^l = C_\infty + (C_m^l - C_\infty) \frac{t}{t_f},$$

t_f Erstarrungszeit
 C_m^l Konzentration in der Restschmelze
am Ende der Erstarrung

-

$$\lambda_2' \frac{Rr}{R-r} \frac{dr}{dt} = \frac{\gamma T_m}{\rho L} \frac{D}{(1-k)m} \frac{1}{C_\infty + (C_m^l - C_\infty) \frac{t}{t_f}}$$

- Integration von $t = 0, r = r_0$ bis $t = t_f, r = 0$ ergibt:

$$\lambda'_2 R^2 \left[\frac{r_0}{R} + \ln \left(1 - \frac{r_0}{R} \right) \right] = M t_f$$

- "Coarsening" Parameter M

$$M = - \frac{\gamma T_m}{\rho L} \frac{D}{(1-k)m} \frac{\ln \frac{C_m^l}{C_\infty}}{C_m^l - C_\infty}$$

- Abschätzung nach Feurer Wunderlin (1977), vgl. [3] S. 259, : $R/\lambda_2 = 0.5, r_0/R = 0$.

$$M t_f = 0.1 \lambda_2'^3$$

Mit $\lambda_2 = \lambda_2'$ erhalten wir

$$\lambda_2 \sim 5.5 (M t_f)^{1/3}$$

Dendriten

