

1. Übung

Aufgabe 1.1

Wie lautet die Fundamentalgleichung $u = u(s, v)$ eines idealen Gases mit konstanten spezifischen Wärmekapazitäten?

Aufgabe 1.2

Gegeben sei die Fundamentalgleichung eines Gases

$$U(S, V, n) = \frac{V_0 T_0}{R_m n} \frac{S^2}{V} e^{S/R_m n}.$$

Wie ändert sich die Temperatur mit dem Volumen bei einer reversiblen adiabaten Expansion?

Aufgabe 1.3

Man berechne die spezifische Wärmekapazität c_v eines Stoffes dessen Fundamentalgleichung gegeben ist durch

$$S = A(nUV)^{1/3}$$

mit $A = \text{const}$.

Aufgabe 1.4

Max Planck benutzte für Einstoffsysteme das thermodynamische Potential

$$\Psi(p, T) = S - \frac{H}{T}.$$

Man berechne V , U und S als Funktion von Ψ , p und T .

2. Übung

2.1

Welche Arbeit muss mindestens verrichtet werden, um 1 kg Luft bei 20 °C und 1 bar isobar und isotherm in ihre Bestandteile zu zerlegen, 79 Vol.-% N₂ und 21 Vol.-% O₂.

Hinweis: Unterteilen Sie das Volumen mittels zweier Kolben, die jeweils für eine Komponente durchlässig sind, in drei Teilvolumina: V_1 enthält nur O₂, V_2 nur N₂ und V_3 beide Komponenten. Anfänglich seien $V_1 = V_2 = 0$ und $V_3 = V$. Bewegen Sie nun die beiden Kolben quasistatisch in die Endlage $V_3 = 0$ und V_1 bzw. V_2 seinen derart gewählt, dass in beiden Volumina der gleiche Druck $p_1 = p_2 = p$ herrscht. Dazu muss an beiden Kolben Volumenänderungsarbeit verrichtet werden.

2.2

Man berechne das Standardpotential $\mu(p^+, T)$ von CO₂ bei $T = 298,15$ K und $p^+ = 1,01325$ bar. Beachten Sie die Tabelle im Anhang.

2.3

Berechnen Sie das chemische Potential von Wasserdampf bei einer Temperatur von 20 °C und einem Druck von 20 mbar. Siehe Tabelle im Anhang.

2.4

Welche der folgenden Gleichungen sind Fundamentalgleichungen? Die Größen A , B und C sind Konstanten.

$$\text{a) } S = A(nU/V)^{2/3}, \quad \text{b) } S = BV^3/(nU), \quad \text{c) } U = (AS^2/V) \exp(S/nC).$$

Hinweis: Überprüfen Sie zunächst, ob die Funktion $U = U(S, V, n)$ homogen vom Grad 1 ist. Überprüfen Sie weiters, ob

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V > 0, \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V} > 0$$

gilt.

2.5

In einem binären Gasgemisch verhalte sich eine Komponente wie ein ideales Gas. Man zeige, dass sich dann auch die zweite Komponente wie ein ideales Gas verhält.
Stephan, Mayinger, Bd 2, Aufgabe 12, S. 58.

2.6

Leiten Sie mit Hilfe der Gleichung von Gibbs-Duhem für Einstoffsysteme die Gleichung von Clausius-Clapeyron für die Dampfdruckkurve her.
Stephan, Mayinger, Bd 2, Aufgabe 13, S. 58.

2.7

Durch Messung des Dampfdruckes $p(T, x'_1)$ des Gemisches Benzol-Toluol bei $\vartheta = 50^\circ\text{C}$ hat man die empirische Gleichung $p = a_0 + a_1 x'_1$ mit $a_0 = 12,281\text{ kPa}$ und $a_1 = 23,89\text{ kPa}$ gefunden. Man berechne daraus die schwer zu messenden Partialdrücke $p_1(T, x'_1)$ und $p_2(T, x'_2)$.
Stephan, Mayinger, Bd 2, Beispiel 9, S. 62.

3. Übung

Aufgabe 3.1

Wieviele Freiheitsgrade haben folgende Systeme:

- flüssige Luft bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff und Argon im Gleichgewicht mit ihrem Dampf,
- eine Lösung von Kochsalz (NaCl) und Bariumchlorid (BaCl_2) in Anwesenheit von Kristallen beider Salze,
- die erstarrende Schmelze eines reinen Metalls mit dem Dampf des Metalls,
- festes Kohlendioxid in feuchter Luft bei 5°C ?

Aufgabe 3.2

Gegeben ist eine wässrige Salzlösung mit Kristallen des Salzes.

- Wieviel und welche intensive Größen kann man unabhängig voneinander variieren?
- Wieviel und welche intensive Größen kann man unabhängig voneinander variieren, wenn sich Luft über der Lösung befindet?

Aufgabe 3.3

Ein geschlossenes System enthält zwei miteinander nicht chemisch reagierende Phasen, die durch eine halbdurchlässige Wand getrennt sind. Die Wand ist durchlässig für die Komponenten $1, 2, 3, \dots, i$ und undurchlässig für die Komponenten $i + 1, i + 2, \dots, K$. Man bestimme die Zahl der Freiheitsgrade des Systems.

Aufgabe 3.4

Der Luft- und damit der Sauerstoffgehalt des Wassers nimmt mit sinkender Temperatur zu, sodass Fische im "kalten" Wasser besser atmen können als im warmen Wasser.

Wieviel atmosphärische Luft von 1 bar löst sich in 1 m^3 Wasser ($=1000\text{ kg}$) von 20°C bzw. 4°C ?

Molvolumen eines idealen Gases im Normzustand $\mathcal{V}_n = 22,4138 \text{ m}^3/\text{kmol}$,
Molmasse Luft $\mathcal{M}_l = 25,953 \text{ kg}/\text{kmol}$.

Aufgabe 3.5

Mit Hilfe der Abb. 11 berechne man unter Annahme der Gültigkeit des Henryschen Gesetzes, wieviel Sauerstoff O_2 sich bei 5°C in Wasser löst, wenn der Partialdruck
a) des Sauerstoffs $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$ b) und wenn der Partialdruck der Luft $p_{\text{Luft}} = 1 \text{ bar}$ beträgt.

Molvolumen eines idealen Gases im Normzustand $\mathcal{V}_n = 22,4138 \text{ m}^3/\text{kmol}$,
Molmasse Luft $\mathcal{M}_l = 25,953 \text{ kg}/\text{kmol}$,
Molmasse Sauerstoff $\mathcal{M}_{\text{O}_2} = 32 \text{ kg}/\text{kmol}$.

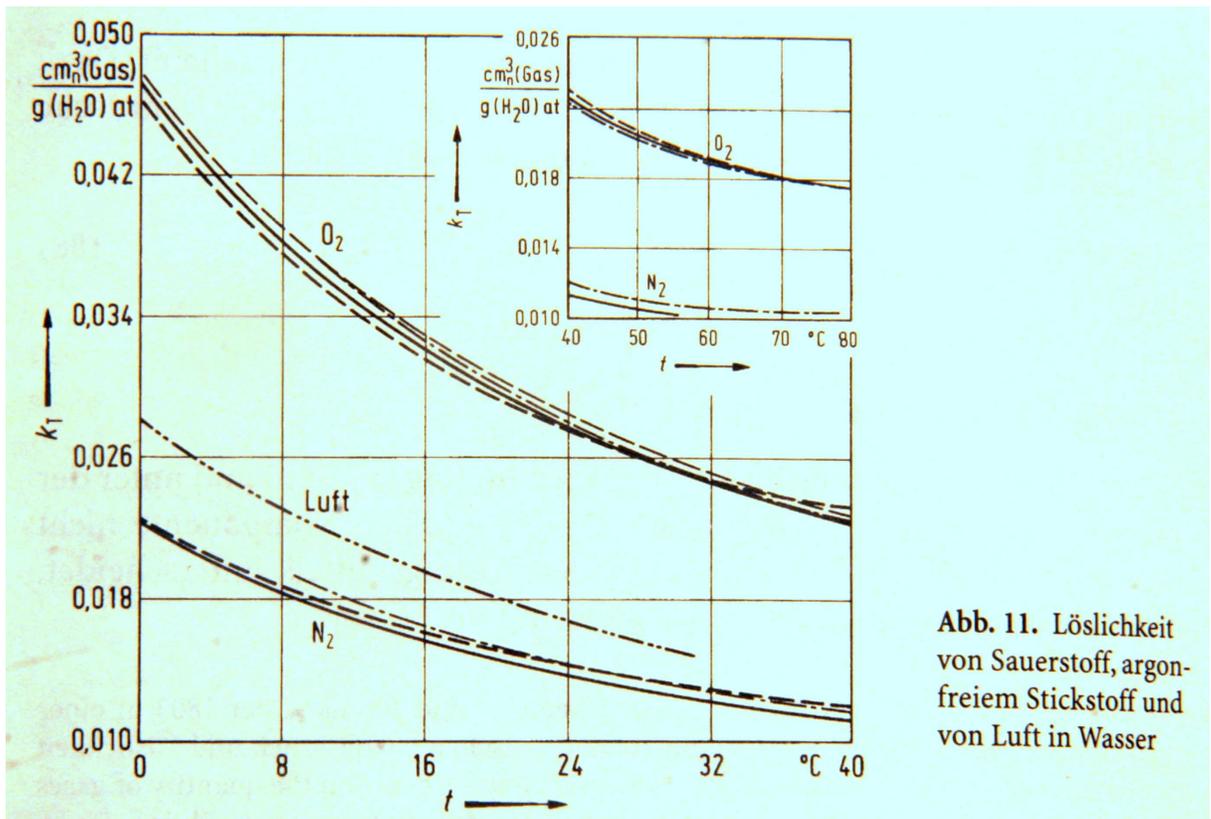


Abb. 11. Löslichkeit von Sauerstoff, argon-freiem Stickstoff und von Luft in Wasser

Aufgabe 3.6

Welche Menge Methanol in t/h ist nötig, um aus einem Gasgemisch 50 kg/h Kohlendioxid bei einer Temperatur von -20 °C und einem Partialdruck von 1,01325 bar auszuwaschen. Für diesen Partialdruck gelte das Henrysche Gesetz. (siehe Abb. 12) Molvolumen eines idealen Gases im Normzustand $\mathcal{V}_n = 22,4138\text{ m}^3/\text{kmol}$,

Molmasse Kohlendioxid $\mathcal{M}_{\text{CO}_2} = 44\text{ kg/kmol}$,

Normzustand: $p_N = 1,01325\text{ bar}$, $T_N = 273,15\text{ K}$

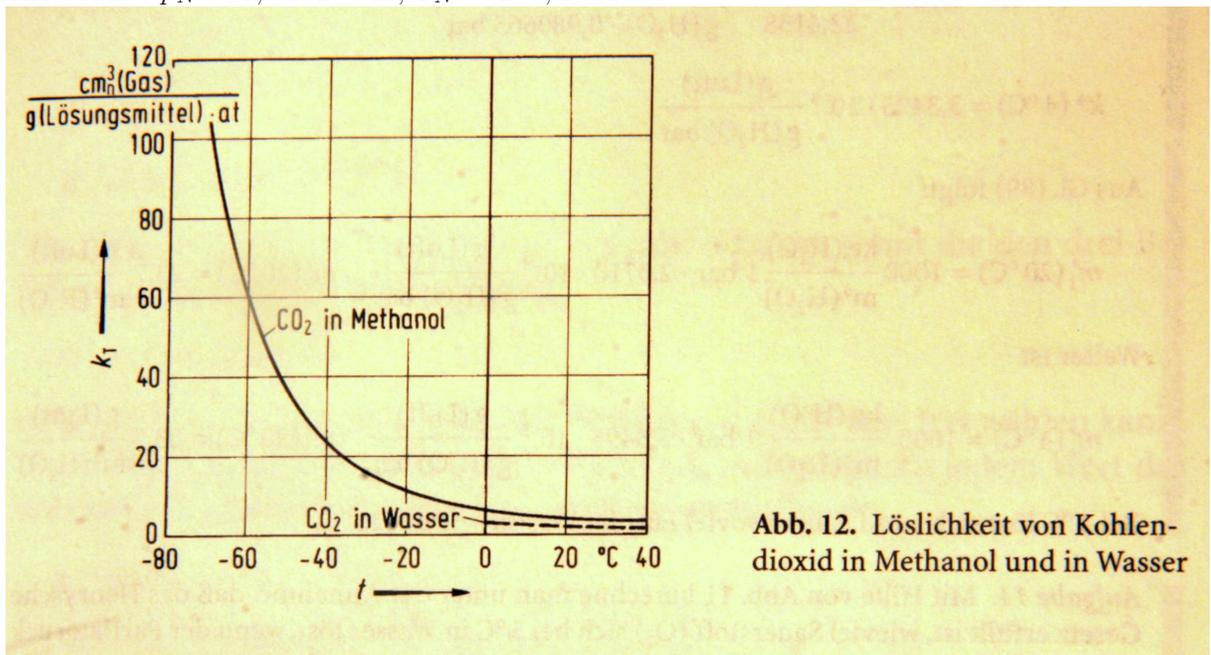


Abb. 12. Löslichkeit von Kohlendioxid in Methanol und in Wasser

4. Übung

4.1

Man zeige, dass die Siedelinie und die Taulinie, falls genau ein azeotroper Punkt vorliegt, im azeotropen Punkt eine horizontale Tangente haben.

4.2

Zeigen Sie:

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

4.3

Zeigen Sie:

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.

4.4

Man leite ein Kriterium für die thermische Stabilität her.

4.5

Man leite ein Kriterium für die Stabilität bezüglich des Stoffaustausches her.

4.6

Man betrachte Isothermen eines van der Waals Gases. In welchen Bereichen ist die Isotherme mechanisch instabil?

4.7

Man bestimme die isentrope Schallgeschwindigkeit aus der Zustandsgleichung $u = u(v, s)$.

4.8

Gegeben sei die thermische Zustandsgleichung eines einfachen thermodynamischen Systems $v = v(p, T)$ und die isobare Wärmekapazität. Mit welcher der folgenden Angaben für die spezifische isobare Wärmekapazität c_p kann ein thermodynamisches Potential bestimmt werden? Man gebe, wenn möglich, ein geeignetes thermodynamisches Potential an.

- a) c_p sei als Funktion der Temperatur T bei einem festen Druck p_0 gegeben:
 $c_p(p_0, T) = f(T)$.
- b) c_p sei als Funktion des Drucks p bei einer festen Temperatur T_0 gegeben:
 $c_p(p, T_0) = g(p)$.

5. Übung

5.1

Ausgehend von einem Phasendiagramm für eine binäres Gemisch berechne man den Feststoffanteil eines binären Gemisches als Funktion der Temperatur bei gegebenem Molanteil x_1 der Komponente 1 im Gesamtsystem.

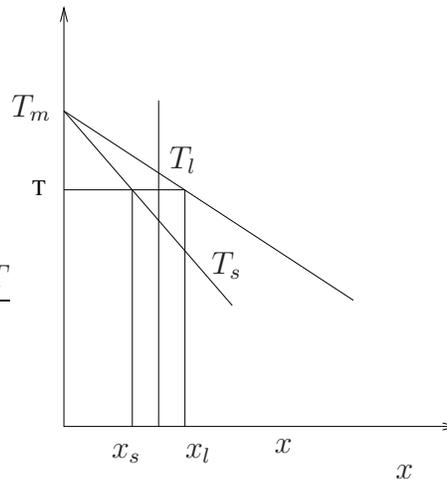
Zur Vereinfachung nehmen wir an, dass es sich um eine hoch verdünnte Lösung handelt, sodass die Liquidus- bzw. Solidustemperatur linear vom der Molanteil x_1 der Komponente 1 abhängen.

- Nehmen Sie an, dass das System immer im thermodynamischen Gleichgewicht ist. Zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes ist Diffusion der gelösten Substanz in der festen Phase Voraussetzung.
- Nehmen Sie nun an, in der festen Phase kann keine Diffusion erfolgen. Wie sieht bei gerichteter Erstarrung das Konzentrationsprofil in der festen Phase aus?

Linearisiertes Phasendiagramm

$$T_s = T_m + m^s x, \quad T_l = T_m + m x$$

$$x^s(T) = -\frac{T_m - T}{m^s}, \quad x^l(T) = -\frac{T_m - T}{m}$$



Lösung

- | | |
|---|---------------------|
| Stoffmenge flüssige Phase | n^l |
| Stoffmenge feste Phase | n^s |
| Stoffmenge des gelösten Stoffes in fl. Phase | $n_1^l = x^l(T)n^l$ |
| Stoffmenge des gelösten Stoffes in fester Phase | $n_1^s = x^s(T)n^s$ |

Erhaltung der Stoffmenge:

$$n = n^s + n^l$$

$$n_1 = n_1^s + n_1^l$$

Einsetzen und Umformen ergibt

$$x = \frac{n_1}{n} = \frac{n_1^s + n_1^l}{n} = \frac{x^s n^s + x^l n^l}{n} = x^s \left(1 - \frac{n^l}{n}\right) + x^l \frac{n^l}{n}$$

$$\frac{n^l}{n} = \frac{x - x^s}{x^l - x^s} = \frac{x + \frac{T_m - T}{m^s}}{\frac{T_m - T}{m^s} - \frac{T_m - T}{m}} = \frac{x + (T_m - T) \frac{x}{T_s - T_m}}{(T_m - T) \frac{x}{T_s - T_m} - (T_m - T) \frac{x}{T_l - T_m}} =$$

$$\frac{n_l}{n} = \frac{(T - T_s)(T_m - T_l)}{(T_m - T)(T_l - T_s)}$$

b) Wir nehmen an, die Erstarrung erfolgt eindimensional. Das Gefäß habe die Breite d . Die Erstarrung erfolge isobar und so langsam, dass das System immer im thermischen Gleichgewicht ist.

An der Erstarrungsfront wächst die feste Phase. Der Molanteil der gelösten Komponente hat dort den Wert entsprechend dem thermodynamischen Gleichgewicht. Ist die Erstarrung erfolgt kann sich der Molanteil an dieser Stelle der festen Phase nicht mehr ändern, (keine Diffusion).

Stoffmenge flüssige Phase	n^l
Stoffmenge feste Phase	n^s
Stoffmenge des gelösten Stoffes in fl. Phase	$n_1^l = x^l(T)n^l$
Änderung der Stoffmenge des gelösten Stoffes in fester Phase	$\frac{dn_1^s}{dT} = x^s(T) \frac{dn^s}{dT}$
Erhaltung der Stoffmenge:	

$$n = n^s + n^l$$

$$n_1 = n_1^s + n_1^l$$

$$\frac{d}{dT} \underbrace{(n_1 - n^l x^l(T))}_{n_1^s} = -x^s(T) \frac{dn^l}{dT}$$

$$(x^l(T) - x^s(T)) \frac{dn^l}{dT} + n^l \frac{dx^l}{dT} = 0.$$

$$\frac{m^s - m}{m m^s} (T - T_m) \frac{dn^l}{dT} + n_l \frac{1}{m} = 0$$

$$-\frac{m^s}{m^s - m} \frac{dT}{T - T_m} = \frac{dn^l}{n^l}$$

Integration mit der Randbedingung $n^l(T_l) = n$ ergibt

$$-\frac{m^s}{m^s - m} \ln \frac{T - T_m}{T_l - T_m} = \ln \frac{n^l}{n},$$

$$n^l(T) = n \left(\frac{T_m - T}{T_m - T_l} \right)^{\frac{m^s}{m - m^s}}$$

Konzentrationsverteilung im Festkörper parametrisiert mit der lokalen Erstarrungstemperatur T . Wenn die Erstarrungsfront Front an der Stelle z_F ist gilt: $n^s = \frac{z_F}{l} n$. Somit gilt

$$\frac{n^l}{n} = 1 - \frac{z_F}{l}$$

$$T_m - T = (T_m - T_l) \left(1 - \frac{z_f}{l} \right)^{\frac{m - m^s}{m^s}}$$

$$x^s = -\frac{T_m - T}{m^s} = -\frac{T_m - T_l}{m^s} \left(1 - \frac{z_f}{l} \right)^{\frac{m - m^s}{m^s}}.$$

Der Exponent ist negativ. Daher wird x^s gegen Ende der Erstarrung beliebig groß. Das ist natürlich unphysikalisch, da x kleiner als 1 sein muss. Unser angenommenes Phasendiagramm gilt ja nur für kleine Stoffmengenanteile x . Bei einem binären Gemisch müssen die Solidus- und Liquiduslinie bei $x = 1$ einander wieder schneiden, wenn keine Mischungslücke existiert.

Kontrolle: Wir berechnen die gelöste Stoffmenge im erstarrten Zustand. Da der Exponent größer als -1 ist, ist die Singularität bei $z_f = l$ integrierbar.

$$n_1 = \frac{1}{l} \int_0^l n x^s(z_f) dz_f = -\frac{T_m - T_l}{m} n.$$

Wir betrachten nun den Zustand, in dem die Schmelze erstmals zu erstarren beginnt: Die Temperatur ist in diesem Zustand die Liquidustemperatur $T_l = T_m + mx$, wobei x der Molanteil der gelösten Stoffmenge in der Schmelze vor Erstarrungsbeginn ist.

$$n_1 = nx = -n \frac{T_m - T_l}{m}.$$

Diese Stoffmengen sind gleich.

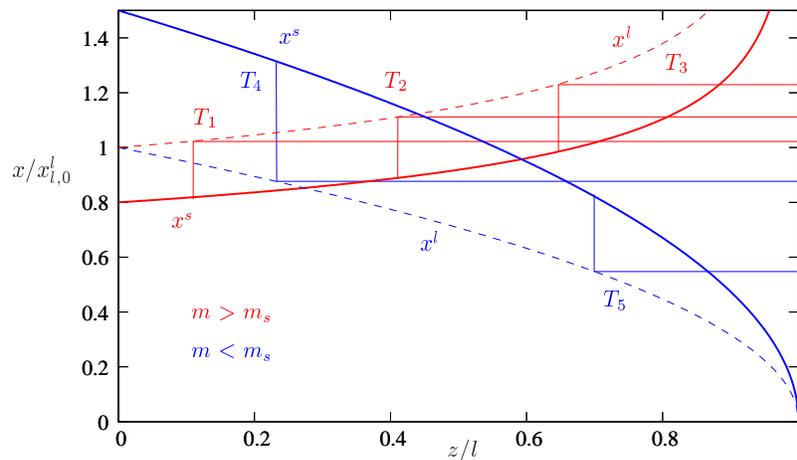


Abbildung 1: Molanteil des gelösten Stoffes in der flüssigen und festen Phase, wenn in der festen Phase keine Diffusion möglich ist.

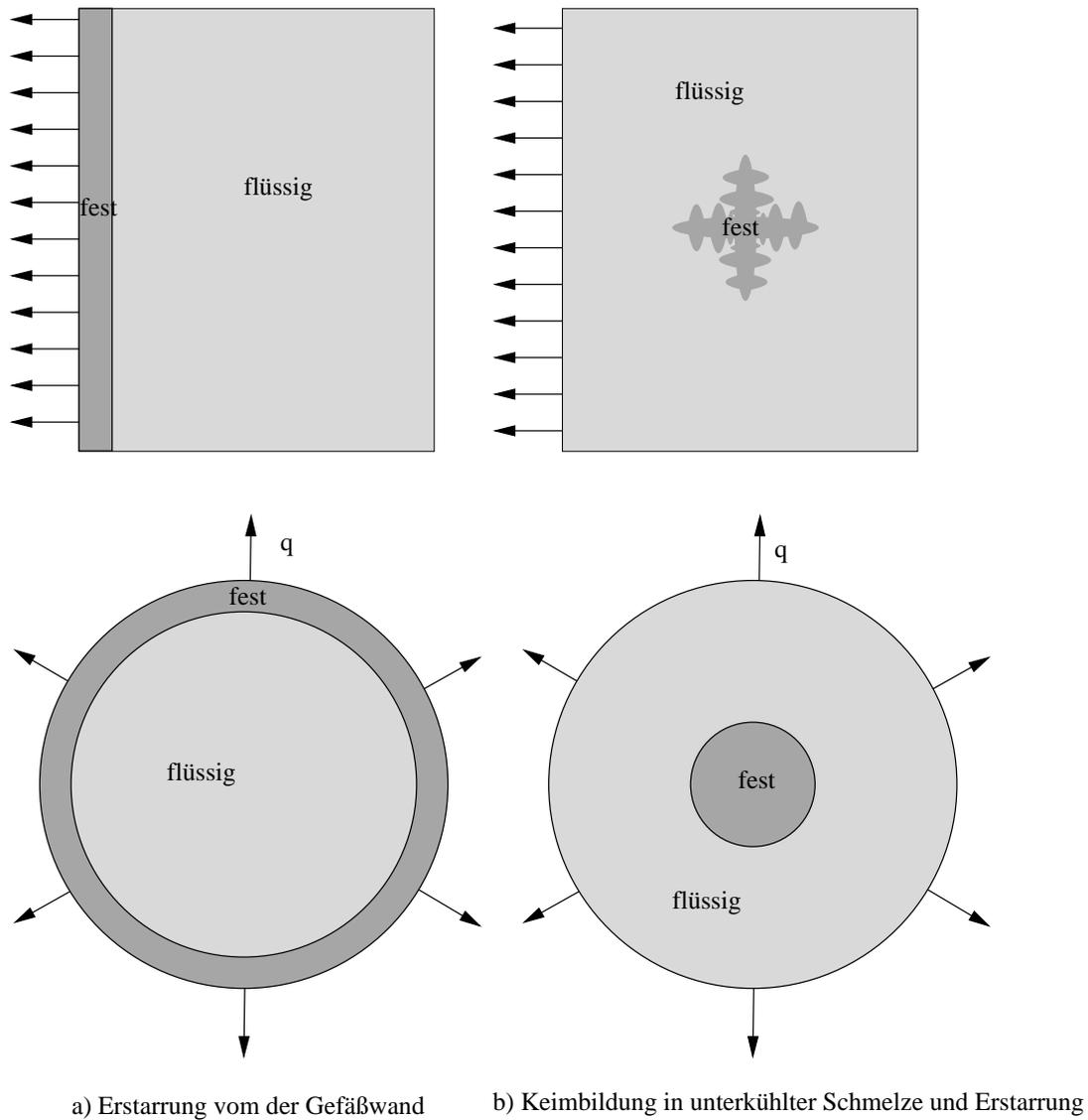
5.2

Skizzieren Sie die Temperaturverteilung in einer Gussform als eine Funktion der Zeit ab dem Zeitpunkt des Einfüllens der Schmelze bis zum Zeitpunkt, in dem der in der Skizze dargestellte Zustand herrscht. Was sind die grundsätzlichen Unterschiede?

Zur Vereinfachung nehmen Sie an, die Erstarrung erfolgt in einem kreiszylindrischen Gefäß.

- Die Erstarrung erfolgt von außen nach innen.
- Im Inneren hat sich ein sphärischer Keim gebildet, der in die unterkühlte Schmelze wächst.

Vernachlässigen Sie die instationären Terme in der Energiegleichung und geben Sie die Abhängigkeit zwischen der Frontgeschwindigkeit der Phasengrenzfläche und der Wärmestromdichte am Gefäßrand an. Vernachlässigen Sie eventuelle Instabilitäten der Phasengrenzfläche!



5.3

Aufgabe 1.9 aus Kurz-Fischer

In der Abbildung 5.3 sind zwei verschiedene Erstarrungsprozesse skizziert, die sich bezüglich des Wärmeüberganges wesentlich unterscheiden. In einem Fall wird nach einer Anfangsphase ein stationärer Zustand erreicht. Im anderen Fall handelt es sich um einen zeitabhängigen Vorgang. Der erste Prozess ist nicht durch die Länge des Produkts, sondern durch seinen Durchmesser beschränkt, während der andere

Prozess nicht durch den Durchmesser, sondern durch die Länge des Erstarrungsguts beschränkt ist. Skizzieren Sie in beiden Fällen die Wärmeströme und den Temperaturgradienten G bzw. die Frontgeschwindigkeit V als Funktion der Zeit.

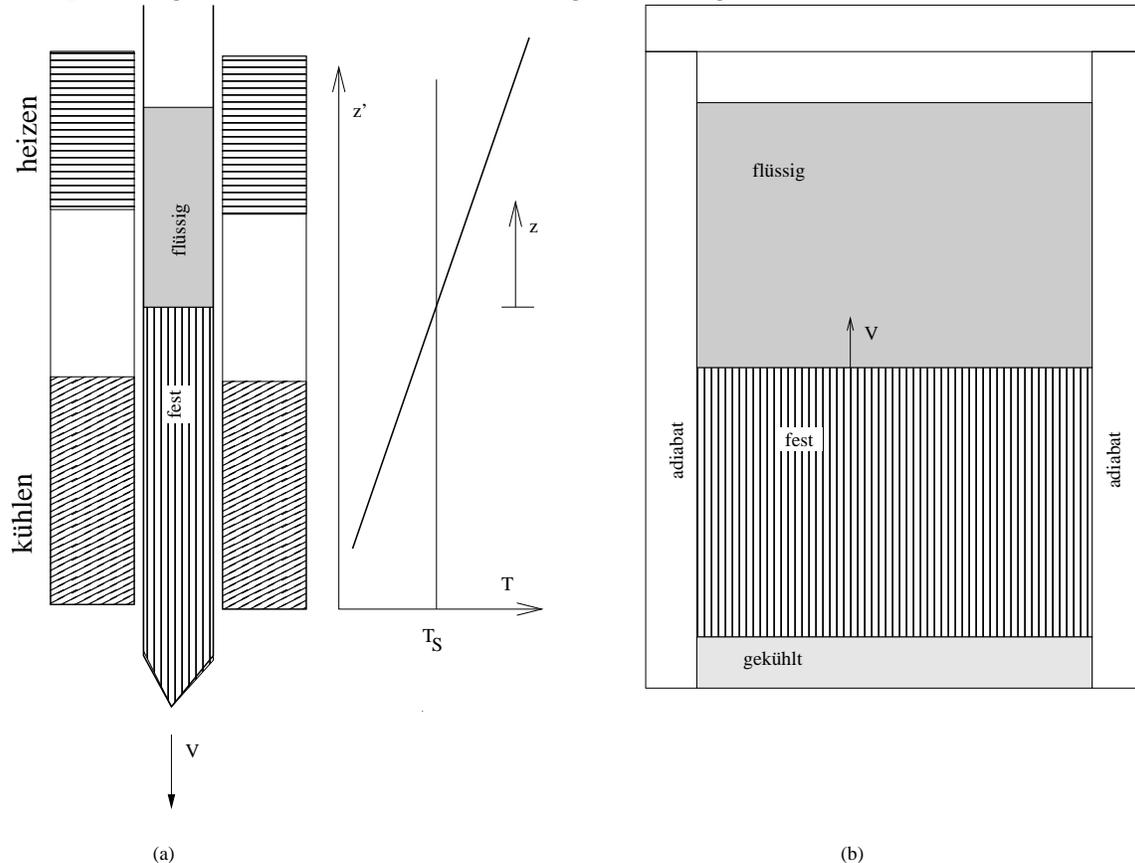


Abbildung 5.3. Ohne Wärmeabfuhr gibt es keine Erstarrung. Die Flüssigkeit muss bis zur Erstarrungstemperatur gekühlt werden und dann muss die Erstarrungsenthalpie (latente Wärme), die an der fortschreitenden Erstarrungsfront frei wird, abgeführt werden.

Bei der gerichteten Erstarrung (Bridgman) (a) wird das zu erstarrende Material durch einen konstanten Temperaturgradienten G mit einer konstanten Geschwindigkeit V gezogen, daher erhält man eine sehr gleichmäßige Feinstruktur. Diese Methode kann nur für kleine Stücke verwendet werden.

Bei einseitiger Kühlung einer Gußform (b) bleiben einige Vorteile der gerichteten Erstarrung erhalten. Die Feinstruktur ist allerdings nicht mehr gleichmäßig, da der Temperaturgradient bzw. die Frontgeschwindigkeit nicht konstant sind. Diese Methode wird u.a. zur Herstellung von Turbinenschaufeln verwendet.

6. Übung

6.1

Bestimmen Sie das Phasendiagramm einer Al-Cu Legierung aus der Konzentrationsverteilung $x = x(z)$ (Verteilung des Massenanteils) des gelösten Stoffes vor der Phasengrenzfläche ($z = 0$).

$$x = 0.02 \left(1 + 6.14e^{-Vz/D} \right)$$

Weiters ist die Grenzflächentemperatur ($\theta^I = 624^\circ\text{C}$) und die Schmelztemperatur des reinen Al ($\theta_m = 660^\circ\text{C}$) bekannt. Bestimmen Sie k , m , ΔT , T_l und ΔC .

6.2

Wo liegt die Stabilitätsgrenze für G_T/V (G_T Temperaturgradient, V Frontgeschwindigkeit), falls $D = 3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Verwenden Sie das Unterkühlungskriterium! (Verwenden Sie die Daten aus 6.1)

6.3

Geben Sie an, wie groß muss der Temperaturgradient G_T mindestens sein, damit die ebene Front aus Bsp 6.2 stabil bleibt, falls $V = 10 \text{ cm/h}$.

6.4

Diskutieren Sie das konstitutionelle Unterkühlungskriterium (graphisch) für ein binäres System mit $k > 1$. Was sind die Unterschiede zum Fall $k < 1$?

6.5

Führen Sie die lineare Stabilitätsanalyse von Abschnitt 7.3.2 der VO in allen Details durch.

6.6

Berechnen Sie für eine Al-Cu Legierung mit (0.02 Massenanteil an Cu) den minimalen Temperaturgradienten, sodass die ebene Erstarrungsfront stabil bleibt.

Grenzflächengeschw.	$V = 0.02 \text{ mm/s}$
Steigung der Liquiduslinie	$m = -260 \text{ K}$
Entmischungskoeff	$k = 0.14$
Diffusionskoeff. fl.	$D^l = 3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
Diffusionskoeff. fest	$D^s = 3 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$
Gibbs-Thomson Koeff ¹ .	$\Gamma = T_M \frac{\gamma}{\rho L} = 2.4 \times 10^{-7} \text{ mK}$

7. Übung

7.1

Die Legierung aus Bsp 6.1 wird mittels der Bridgeman-Methode erstarrt. Das Experiment wird zunächst solange betrieben, bis sich an der Grenze zur konstitutionellen Unterkühlung ein stationärer Zustand einstellt. Dann wird die Ziehgeschwindigkeit bei gleichem Temperaturgradienten verdoppelt. Was passiert? Wie groß ist die kleinste Wellenlänge einer instabilen Störung, welche die wahrscheinlichste?

7.2

Bestimmen Sie für reines Aluminium, bei welchem Radius eine wachsende erstarrende Kugel bei einer Unterkühlung von $\Delta T = 1 \text{ K}$ instabil wird.

8. Übung

8.1

Betrachten Sie einen sphärischen Keim in einer unterkühlten Schmelze eines binären Gemisches. Unter der Voraussetzung eines quasi-stationärer Temperatur- bzw. Konzentrationsfeldes in der Schmelze bestimmen Sie das Keimwachstum als Funktion der Zeit.

Bestimmen Sie den kritischen Radius. Wie ändert sich der kritische Radius wenn sich die Konzentration ändert?.

8.2

Verwenden Sie die Schranke C_∞/k anstelle von C_m^l in der Beziehung für den Sekundärdendritenabstand λ_2 und geben Sie damit die Abhängigkeit λ_2 von der Konzentration C_∞ an. man

8.3

Beim Gießen einer Al-5%Si Legierung ergaben Messungen der Temperatur und der Mikrostruktur die unten stehenden Ergebnisse. Vergleichen Sie diese mit der (einfachen) theoretischen Modellvorstellung aus der Vorlesung und schätzen daraus die Kühlrate \dot{T} ab.

Verwenden Sie Die Stoffdaten von Al-6%Si aus Anhang 14 in Kurz, Fischer.

t_f [s]	λ_2 [μm]
43	41 ± 3
330	81 ± 13
615	93 ± 3

(Quelle: Kurz, Fischer S.92, Bsp 4.13)

Stoffdaten von Al-6%Si aus Kurz, Fischer

C_0	6	Gew.%
T_l	624	$^\circ\text{C}$
ΔT_0	240	K
m	-6	K/Gew%
D_l	3×10^{-9}	m^2/s
Γ	2×10^{-7}	mK

8.4

Bestimmen Sie die Unterkühlung der Legierung (Al-2%Cu) bei gerichteter Erstarrung für den Fall aus Abbildung 4.9 aus Kurz-Fischer. Bestimmen Sie aus dem Wert für R° den Gibbs-Thomson Koeffizient $\gamma T_m / \rho L$.

Stoffdaten: Entmischungskoeffizient: $k = 0,1304$ und Anstieg der Liquiduslinie $m = -0,06$ K aus Bsp. 8.3.

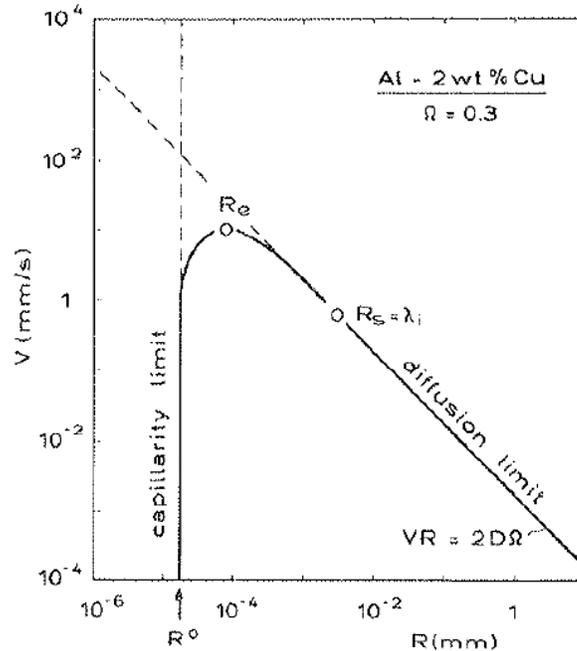


Figure 4.9 Unoptimised Growth Rate of a Hemispherical Needle for $\Omega = \text{Constant}$

For a hemispherical needle crystal, the solution of the diffusion equation shows that the supersaturation, Ω , is equal to the ratio of the tip radius to the characteristic diffusion length. This dimensionless ratio is known as the Péclet number, $P_c (= RV/2D)$. For a given supersaturation, the product, RV , is therefore constant and means that either a dendrite with a small radius will grow rapidly or one with a large radius will grow slowly (diagonal line). At small R -values, the diffusion limit is cut by the capillarity limit. The minimum radius, R° , is given by the critical radius of nucleation, r° (table 2.1). A maximum value of V therefore exists. Because it was reasoned that the fastest-growing dendrites would dominate steady-state growth, it was previously assumed that the radius chosen by the system would be the one which gave the highest growth rate (extremum value, $R = R_e$). However, experiment indicates that the radius of curvature of the dendrite is approximately equal to the lowest wavelength perturbation of the tip, which is close to λ_i (Fig. 3.7). This is referred to as growth at the limit of stability ($R = R_s$).

Lösung 8.1

Quasi-stationäre Temperatur- und Konzentrationsverteilung:

$$T = T_\infty + (T^I - T_\infty) \frac{r}{R},$$

$$C = C_\infty + (C^L - C_\infty) \frac{r}{R}.$$

Grenzflächenbedingungen bei $r = R(t)$, quasi-stationäre Temperatur- und Konzentrationsverteilung

$$\rho L \frac{dR}{dt} = -k_T \frac{\partial T}{\partial r} = k_T \frac{T^I - T_\infty}{R},$$

$$C^L(1 - k) \frac{dR}{dt} = -D \frac{\partial C}{\partial r} = D \frac{C^L - C_\infty}{R},$$

Grenzflächentemperatur

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

kritischer Radius R_C : Wegen $\frac{dR}{dt} = 0$ folgt $C^L = C_\infty$ und $T^I = T_\infty$

$$\frac{T_m + m C_\infty - T_\infty}{T_m} = \frac{2\gamma}{\rho L R_C}$$

Skalierung

$$\Delta C = (1 - k) C_\infty, \quad \Delta T = T_m + m C_\infty - T_\infty, \quad R_0 = R_C = \frac{2\gamma}{\rho L} \frac{T_m}{\Delta T}$$

$$C = C_\infty + \Delta C \chi, \quad T = T_\infty + \Delta T \theta, \quad R = \hat{R} R_0, \quad t = \hat{t} t_0.$$

Der Referenzwert für die Zeit t_0 wird weiter unten bestimmt. Einsetzen und Umordnen ergibt:

$$\underbrace{\frac{4\gamma^2 T_m^2}{t_0 \rho \Delta T^3 L k_T}}_A \frac{d\hat{R}}{d\hat{t}} = \frac{\theta^I}{\hat{R}}$$

$$\underbrace{\frac{4\gamma^2 T_m^2}{t_0 D \rho^2 L^2 (\Delta T)^2}}_B [1 + (1-k)\chi_I] \frac{d\hat{R}}{d\hat{t}} = \frac{\chi_I}{\hat{R}}$$

$$\theta_I = 1 - \frac{1}{\hat{R}} + \frac{m\Delta C}{\Delta T} \chi_I$$

Wähle t_0 , sodass Koeffizient $A = 1$ ist.

$$B = \frac{k_T}{\rho c_p D} \frac{c_p \Delta T}{L} = \epsilon S^{-1}, \quad \alpha = -\frac{m\Delta C}{\Delta T}$$

$$\frac{d\hat{R}}{d\hat{t}} = \frac{1}{\hat{R}} \left(1 - \frac{1}{\hat{R}} - \alpha \frac{\epsilon S^{-1} \frac{d\hat{R}}{d\hat{t}}}{\frac{1}{\hat{R}} - (1-k)\epsilon S^{-1} \frac{d\hat{R}}{d\hat{t}}} \right)$$

$$\frac{d\hat{R}}{d\hat{t}} \left(1 + \alpha \frac{\epsilon S^{-1}}{1 - \hat{R}(1-k)\epsilon S^{-1} \frac{d\hat{R}}{d\hat{t}}} \right) = \frac{1}{\hat{R}} \left(1 - \frac{1}{\hat{R}} \right)$$

stationäre Lösung $\frac{d\hat{R}}{d\hat{t}} = 0$ nur für $R = 1$. Da ΔT mit steigendem C_∞ abnimmt, nimmt der kritische Radius R_0 zu.

Lösung 8.2

Nach 8.3.1

$$\lambda_2 = 5.5(Mt_f)^{1/3}$$

mit

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

Verwendung von $C_m^l = C_\infty/k$ ergibt:

$$M = \frac{\gamma D T_m}{\rho L m C_\infty} \frac{k \ln k}{(1-k)^2}$$

Daher $\lambda_2 \approx C_\infty^{-1/3}$ **Lösung 8.3**Zur Berechnung des Entmischungskoeffizienten k verwenden wir die Stoffdaten von $Al - 6\%Si$.

$$m(C_s - C_l) = mC_s(1-k) = \Delta T$$

$$k = 1 - \frac{\Delta T}{mC_s} = 7,67$$

Zur Berechnung von M verwenden wir den aktuellen Massenanteil $C_0 = 0,05$.

$$M = \frac{\Gamma D}{mC_0} \frac{k \ln k}{(1-k)^2} = 8,43 \times 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s},$$

t_f [s]	$5.5 (Mt_f)^{1/3}$ [μm]	λ_2 (μm)	$\dot{T} = \Delta T_0/t_f$, (K/s)
43	39,2	41 ± 3	5.6
330	77,4	81 ± 13	0.73
615	95,2	93 ± 3	0.39

Lösung 8.4

Definition der Übersättigung bzw. Unterkühlung

$$\Omega = \frac{C_*^l - C_\infty}{C_*^l(1-k)}$$

$$\Delta T_c = m(C_\infty - C_*^l) = mC_\infty \left[1 - \frac{1}{1 - \Omega(1-k)} \right]$$

$$\Delta T_c = 4,23\text{K}$$

Gibbs-Thomson Koeffizient. $R_0 = \frac{\Gamma_G}{\Delta T}$. Aus Diagramm $R_0 \approx 2 \times 10^{-8} \text{ m}$ folgt

$$\Gamma_G = 4.23 \times 2 \times 10^{-8} \text{ mK} = 8,5 \times 10^{-8} \text{ mK}$$

9. Übung

9.1

vgl. 5.1 Berechnen Sie die Konzentrationsverteilung in der festen Phase und der Restschmelze (bei ebener Erstarrung), wenn die Schmelze in Ruhe ist und die Erstarrungsfront sich mit konstanter Geschwindigkeit V ausbreitet.

Unterscheiden Sie

- i) Anfangsphase,
- ii) Mittelphase,
- iii) Endphase.

Vergleichen Sie das Ergebnis mit 5.1)

9.2

Schätzen Sie beim Stranguß von Stahl folgende Größen ab:

- den Entmischungskoeffizient k
- die Liquidustemperatur
- die Wärmestromdichte bei Austritt aus der Kokille
- Stefan-Zahl
- die Dicke der Mushyzone
- die Kühlrate in der Mushyzone
- die Erstarrungszeit t_f
- den Dendritenabstand λ_1
- den Sekundärdendritenabstand λ_2

Gießgeschwindigkeit	$u_c = 0,02 \text{ m/s}$
Strangschalendicke bei Austritt aus der Kokille	$d = 2 \text{ cm}$
Höhe der Kokille	$h_K = 1 \text{ m}$
Konzentration von Kohlenstoff als Massenanteil	$C = 4.0 \times 10^{-3}$
Steigung der Liquiduslinie	$m = -8930 \text{ K}$
Schmelztemperatur (Reinstoff)	$T_m = 1811 \text{ K}$
Erstarrungsintervall	$\Delta T_0 = 174.4 \text{ K}$
eutektische Temperatur	$T_E = 1427 \text{ K}$
Diffusionskonstante (liq)	$D^l = 2 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$
Diffusionskonstante (sol)	$D^s = 6 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
Gibbs-Thomson Koeff	$\Gamma_G = 1.9 \times 10^{-7} \text{ mK}$
Erstarrungsenthalpie	$L = 270 \text{ kJ/kg}$
Wärmekapazität	$c_p^s = 0,790 \text{ kJ/kg K}$ $c_p^l = 0,820 \text{ kJ/kg K}$
Wärmeleitfähigkeit	$k_T^s = 33 \text{ W/mK}$ $k_T^l = 35 \text{ W/mK}$
Dichte	$\rho^s = 7250 \text{ kg/m}^3$ $\rho^l = 7000 \text{ kg/m}^3$

Lösung 9.1

Differentialgleichung für gelöste Substanz:

Phasengrenze bei $x = h(t) = Vt$.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \begin{cases} D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, & x > h(t) \\ 0 & x < h(t) \end{cases} \quad (1)$$

Grenzflächenbedingungen:

$$C(h+) = \frac{1}{k} C(h-), \quad V(1-k)C(h+) = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2)$$

Entmischungskoeffizient k . Randbedingung bei $x = l$: verschwindender Diffusionsstrom an Behälterwand:

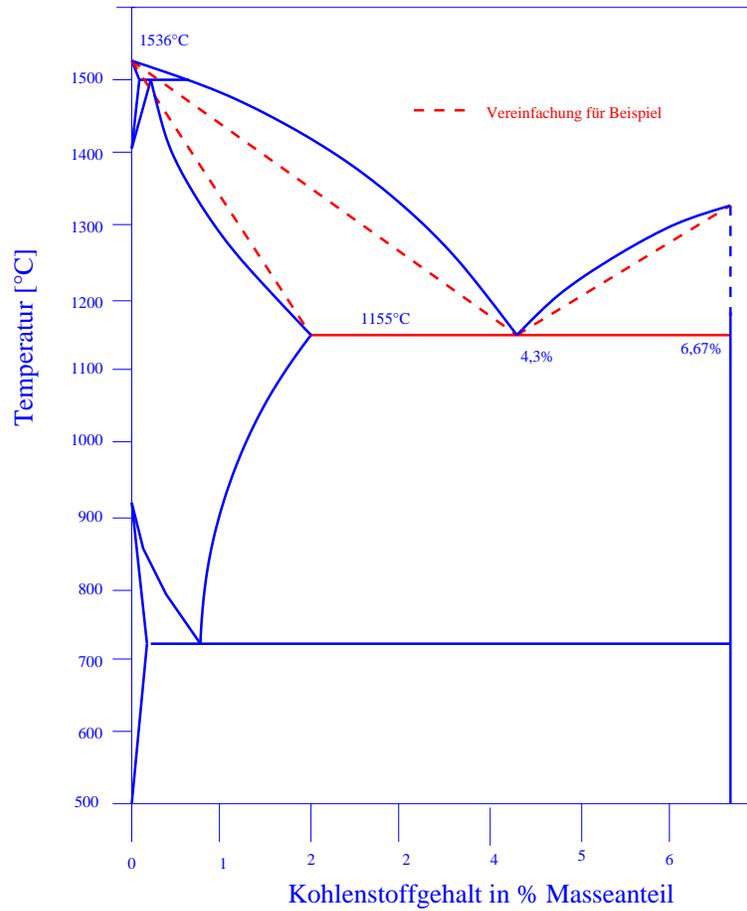
$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0. \quad (3)$$

Erhaltung der gelösten Substanz:

$$\int_0^l C(x, t) dx = C_0 l \quad (4)$$

Lösung 9.2

Phasendiagramm



$$\Delta T_L = T_m - T_L = |m|C_\infty = 8930 \times 0.004 \text{ K} = 35.72 \text{ K}$$

$$\frac{\Delta T_L + \Delta T_0}{\Delta T_L} = 1 + \frac{\Delta T_0}{\Delta T_L} = 1 + \frac{\Delta T_0}{|m|C_\infty} = \frac{C_\infty}{kC_\infty} = \frac{1}{k} \quad (5)$$

$$k = 0.17$$

Wärmestromdichte

Schätze Wärmestromdichte mit Energiebilanz (Erstarrungsenthalpie) ab.

$$\dot{q}_{w0} = L\rho u_c \frac{d}{h_k} = 7250 \times 270000 \times 0.02 \times 0.02 / 1 \text{ W/m}^2 = 783 \text{ kW/m}^2$$

Da $S \sim 1$ wählen wir $\dot{q}_w = 2\dot{q}_{w,0}$. Der Anteil der innerern Energie (thermische Energie), die aufgrund der Abkühlung auf T_E abtransportiert werden muss, ist etwa von der gleichen Größenordnung, wie die abtransportierte Erstarrungsenthalpie.

Temperaturintervall	$\Delta T = m C_\infty = 384\text{K}$
Entmischungskoeffizient	$k = 0.17$
Stefan-Zahl	$S = L/c_p\Delta T = 0.876$
Wärmestromdichte	$\dot{q}_{w,0} = \frac{Lu_c\rho d}{h_k} = 783 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^2}$
Geschw. der Phasengrenzfläche	$v = u_c d/h_k = 4 \times 10^{-4} \text{m/s}$
Temperaturleitfähigkeit	$\kappa_T = 35/(7200 \times 790) = 6.15 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$
Thermische Längenskala	$\delta_T = \kappa_T/v = 0.0154 \text{m}$
Wärmestromsdichte (dimlos.)	$\theta_z(0) = \frac{\dot{q}_w\delta_T}{\kappa_T\Delta T} = 2\frac{L}{c_p\Delta T} = 2S = 1.78$
Verhältnis D/κ_T	$\epsilon = D/\kappa_T = 0.003$
	$\epsilon S = 0.0027$

Grundgleichungen Mushy-Zone

Wir nehmen an, dass sich zwischen der durcherstarrten Strangschale und der flüssigen Schmelze ein Zweiphasengebiet, die Mushy-Zone, befindet. Mit ϕ beschreiben wir den Feststoffgehalt in dem Zweiphasengebiet. Der hochgestellte Index m bezieht sich auf die Eigenschaften in der Mushy-Zone. Im Folgenden werden wir annehmen, dass die Stoffeigenschaften Dichte und spez. Wärmekapazität. in beiden Phasen gleich sind.

Energiegleichung: in der Gleichung für die thermische Energie tritt der Quellterm $\rho^s L\Phi_t$ auf. Er beschreibt die lokal freiwerdende Erstarrungsenthalpie bei Änderung des Feststoffgehalts durch Erstarrung.

$$\rho^m c_p^m T_t^m + \rho^l c_p^l \vec{v} \cdot \nabla T^m = \nabla \cdot (k_T^m \nabla T^m) + \rho^s L\phi_t \quad (6)$$

Transportgleichung für den gelösten Stoff

$$(1 - \phi)C_t^l + \vec{v} \cdot \nabla C^l = \nabla \cdot (D^m \nabla C^l) + \frac{\rho^s}{\rho^l}(1 - k)C^l\phi_t \quad (7)$$

thermodynamisches Gleichgewicht

$$T = T_m + mC^l \quad (8)$$

Dimensionslose Variablen

$$T = T_m + |m|C_E\vartheta, \quad C = C_E\chi, \quad z = \delta_T\hat{z}, \quad z = \delta_T\hat{z} = \frac{\kappa_T}{V}\hat{z}, \quad t = \frac{\delta_T}{V}\hat{t} \quad (9)$$

C_E Konzentration in flüssiger Phase bei Erstarrung

Annahmen

$$T(z, t) = T(z - Vt), \quad \theta(\hat{z}, \hat{t}) = \theta(\hat{z} - \hat{t}) \quad (10)$$

$$\rho^s = \rho^l = \rho^m, \quad c_p^s = c_p^l = c_p^m$$

dimensionslose Gleichungen

$$-\theta_z = \theta_{zz} - S\phi_z \quad (11)$$

$$-(1 - \phi)\chi_z = \epsilon\chi_{zz} - (1 - k)\chi\phi_z \quad (12)$$

$$\phi = \phi_0 + \frac{1}{S} [\theta_z - \theta_z(0) + \theta - \theta(0)] \quad (13)$$

$$-\left(1 + \frac{S(\phi_0 - 1) + \theta - \theta(0) + \theta_z - \theta_z(0)}{(1 - k)\theta}\right) \theta_z = \left(1 - \frac{\epsilon S}{(1 - k)\theta}\right) \theta_{zz} \quad (14)$$

Der Fall $\epsilon = 0$

Falls $\epsilon = 0$ gilt, folgt aus Integration der Glg für χ :

$$\chi = \chi_* \left(\frac{\phi - 1}{\phi_* - 1}\right)^{-1+k}$$

Mit $\phi_* = 0$ gilt

$$\phi = 1 - \left(\frac{\theta}{\theta_*}\right)^{-1/(1-k)}$$

$$\theta_z = \theta_{z*} + \left(\theta - \theta_* + S \left[1 - \left(\frac{\theta}{\theta_*}\right)^{-1/(1-k)}\right]\right) \quad (15)$$

Der Index $*$ bezeichnet Werte an der Grenzfläche Mushy-Zone/Schmelze bei $z = h$,
Bei $z = 0$ gilt $\theta(0) = -1$

$$\phi(0) = \phi_0 = 1 - \theta_*^{1/(1-k)} \quad (16)$$

Randbedingungen bei $z = h$ Mushy-Zone/Schmelze

Annahme ruhendes Fluid

$$T = T_\infty + (T^* - T_\infty)e^{-zv/\kappa_T}, \quad C = C_\infty + (C_*^l - C_\infty)e^{-zv/D}$$

An der Grenzfläche Mushyzone-Schmelze sollen die Ableitungen der Temperatur T und der lokalen Liquidustemperatur $T_L = T_m + mC$ übereinstimmen.

$$-\frac{v}{\kappa_T}(T^* - T_\infty) = -\frac{v}{D}(C_*^l - C_\infty)$$

$$T^* = T_m + mC_*^l$$

$$T^* = \frac{\frac{1}{\kappa_T}T_\infty - \frac{1}{mD}T_m - \frac{1}{D}C_\infty}{\frac{1}{\kappa_T} - \frac{1}{mD}} \quad (17)$$

$$\theta_* = \frac{\frac{D}{\kappa_T}\theta_\infty - \chi_\infty}{1 + \frac{D|m|}{\kappa_T}} = -0.093$$

Diese Randbedingung ist jedoch beim Strangguß wegen der großen Strömungsgeschwindigkeiten in der Schmelze unrealistisch. Es kann an der Grenzfläche ein Wärmeübergangskoeffizient α gegeben sein.

$$\dot{q}_{MZ} = \alpha(T_* - T_\infty)$$

$$\theta_{\hat{z}}(\hat{h}) = \frac{\alpha\delta_T}{k_T}(\theta_\infty - \theta_*)$$

Randbedingungen bei $z = h$ Mushy-Zone/Fest

$$\theta(0) = -1, \quad \theta_{\hat{z}}(0) = 2S$$

Wir bestimmen ϕ_0 , derart, dass $\theta(h) = \theta_*$ und $\phi(h) = 0$ gilt.

Im Fall $\epsilon = 0$ erhalten wir aus (16)

$$\phi_0 = 1 - 0.093^{1/0.83} = 0.936$$

$$\theta_{\hat{z}}(\hat{h}) = \theta_{\hat{z}*} = 2S - 1 + \theta_* + S\phi_0$$

Damit kann nun die Differentialgleichung (15) mit der Anfangsbedingung $\theta(0) = -1$ integriert werden. Die Dicke der Mushyzone wird durch $\phi(\hat{h}) = 0$ bestimmt.

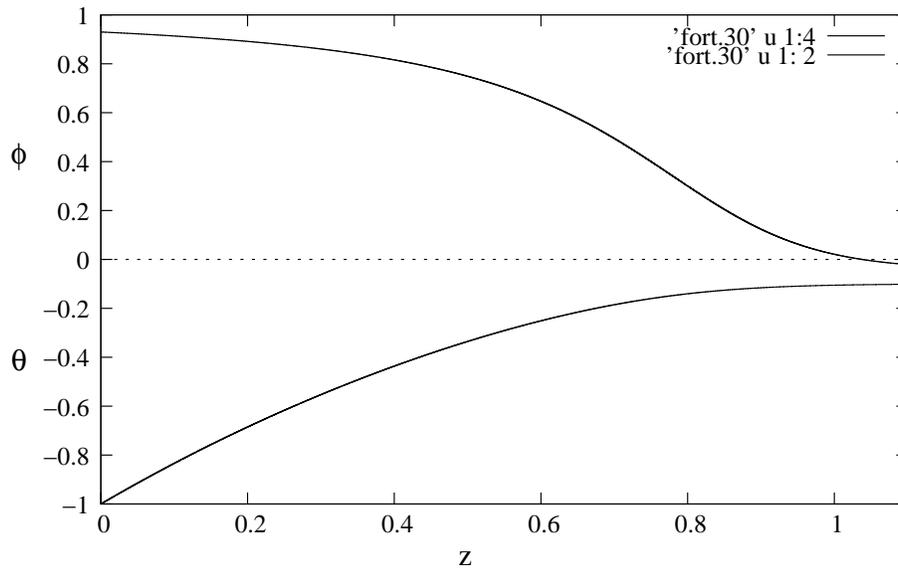


Abbildung 2: Temperaturprofil und Feststoffanteil im Zweiphasengebiet für verschiedene Werte $\phi(0) = \phi_0$

Ergebnis

$$\hat{h} = 1.03,$$

Erstarrungszeit

$$t_f = \hat{h} \delta_T / v = 38.5 \text{ s}$$

$$M = \Gamma_G \frac{D}{m} \frac{\ln C_E / C_\infty}{(1-k)(C_E - C_\infty)} \sim 30 \times 10^{-18} \text{ m}^3 / \text{s}^3$$

Sekundärdendritenabstand

$$\lambda_2 \sim 5.5 \left(30 \times 10^{-18} \times 38 \right)^{1/3} = 10^{-5} \text{ m} = 10 \mu\text{m}$$

Dendritenabstand

Krümmungsradius (Spitze)

$$R \sim 2\pi \left(\frac{D\Gamma_G}{\Delta T_0 k v} \right)^{1/2} \sim 15 \mu\text{m}$$

$$\lambda_1 = \left(\frac{3\Delta T R}{G_T} \right)^{1/2} = \sqrt{3R\delta_T} \sim 0.7\text{mm}$$

Tabelle 1: Thermodynamische Funktionen idealer Gase bei $T = 273,15 \text{ K}$ und bei $T = 298,15 \text{ K}$, $p = 1,01325 \text{ bar}$. universelle Gaskonstante $R_m = 8,3143 \text{ J}/(\text{mol K})$

		$T = 273,15 \text{ K}$			$T = 298,15 \text{ K}$		
	$\frac{\bar{H}_0}{\text{MJ/kmol}}$	$\frac{\bar{H}-\bar{H}_0}{R_m T}$	$\frac{\bar{S}}{R_m}$	$\frac{C_p}{R_m}$	$\frac{\bar{H}-\bar{H}_0}{R_m T}$	$\frac{\bar{S}}{R_m}$	$\frac{C_p}{R_m}$
CO ₂	-393,14	3,7200	25,309	4,3219	3,7764	25,694	4,4631
H ₂ O	-238,91	3,9913	23,730	4,0267	3,9947	24,083	4,0383