

Untersuchung der Einflussfaktoren auf die Mikrostrukturausbildung beim Gefriergießen (Freeze-Casting)

Zur Erlangung des akademischen Grades
eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften
der Fakultät für Maschinenbau
der
Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte
Dissertation
von

Dipl.-Ing. Thomas Waschkies
aus Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung: 21.07.2009
Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. M. J. Hoffmann
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. A. Wanner

Für Mathieu und Delphine

„Um ein tadelloses Mitglied einer Schafherde sein zu können, muß man vor allem ein Schaf sein.“ (**Albert Einstein**)

Danksagung

Die hier vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Keramik im Maschinenbau (IKM) der Universität Karlsruhe (TH) im Rahmen des Verbundprojektes: „Neuartige Metallmatrix – Verbundwerkstoffe auf Al/Al₂O₃-Basis: Herstellung, Struktur und Eigenschaften“.

Ganz besonderer Dank geht an meinen Doktorvater, Herrn Prof. Dr. M.J. Hoffmann für das interessante Thema sowie den stets gewährten großzügigen Freiraum. Ein besonderer Dank gilt auch Herrn Dr. Oberacker, der mich in zahlreichen hilfreichen Diskussionen jederzeit unterstützte und der einen großen Teil am Erfolg der Arbeit trägt. Herrn Prof. Dr. Wanner danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Weiterhin bedanke ich mich sehr herzlich bei allen Mitarbeitern des IKM für die kollegiale Zusammenarbeit und die große Hilfsbereitschaft bei der Durchführung meiner Versuche und die daraus resultierende freundschaftliche Arbeitsatmosphäre. Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Studienarbeiterin Frau Schulz, sowie bei meinen hilfswissenschaftlichen Mitarbeiterinnen für die Unterstützung und das große Engagement bei der Bearbeitung des Projektes bedanken.

Allen Mitarbeitern des Verbundprojektes gilt mein Dank für die gute und angenehme Zusammenarbeit. Besonders hervorheben möchte ich Herrn Lott, Frau Dr. Müller sowie Herrn Leis von der HTW-Aalen mit denen eine gute Zusammenarbeit sowohl beim Probenaustausch als auch bei der Durchführung von Messungen jederzeit gewährleistet war.

T. Waschkies

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Gefügeausbildung beim Gefrier gießen	3
2.2	Grundlagen zur Berechnung des Wärmetransports.....	8
2.3	Berechnung der Erstarrungsfrontposition	11
2.3.1	Stationärer Fall	11
2.3.2	Instationärer Fall:	13
2.4	Numerische Lösung von Wärmeleitproblemen:	20
2.5	Grundlagen zur Modellrechnung nach Peppin et al.	24
3	Experimentelle Durchführung	35
3.1	Untersuchte Materialien	35
3.2	Suspensionsaufbereitung.....	37
3.3	Einfriervorrichtungen	37
3.3.1	Einseitige Kühlung.....	39
3.3.2	Beidseitige Kühlung.....	42
3.3.3	Gefriertrocknen	46
3.4	Gefügeanalyse im Cryo-REM.....	47
3.5	Gefügeauswertung an Proben im Grünzustand.....	48
4	Modellierung der Erstarrungskinetik	51
4.1	Modellierung der Erstarrungskinetik von Wasser.....	51
4.1.1	Bestimmung der thermischen Randbedingung bei einseitiger Kühlung.....	51
4.1.2	Erstarrungskinetik von Wasser.....	56
4.2	Erstarrungskinetik von wässrigen Al ₂ O ₃ -Suspensionen	63
4.2.1	Berechnung der Wärmeleitfähigkeiten.....	63
4.2.2	Erstarrungskinetik von Suspensionen mit 22 Vol.% Feststoffanteil.....	69
4.3	Diskussion der Ergebnisse	72

5	Einflussfaktoren auf die Gefügemorphologie	81
5.1	Untersuchung der Gefügeausbildung bei einseitiger Kühlung	81
5.2	Untersuchung der Gefügeausbildung bei beidseitiger Kühlung	86
5.3	Untersuchung der Gefügeausbildung für sehr langsame und sehr schnelle Einfriergeschwindigkeit	91
5.4	Untersuchung des Partikelgrößeneinflusses	95
6	Diskussion der Einflussfaktoren auf die Gefügemorphologie.....	100
6.1	Diskussion der Gefügeeinstellung bei sehr schneller Erstarrung.....	100
6.2	Diskussion der Gefügeausbildung bei ein- und beidseitiger Kühlung.....	102
6.3	Diskussion des Partikelgrößeneinflusses	108
6.4	Anwendung des Modells nach Peppin et al. auf reale Suspensionen.....	112
6.4.1	Vergleich der Experimente mit der Erstarrung von Hartkugelsuspensionen .	112
6.4.2	Übertragung der Rechnung auf reale Suspensionen	120
7	Zusammenfassung	129
	Anhang: Herleitung wichtiger Einflussgrößen.....	132
A.1	Der makroskopische Diffusionskoeffizient D	132
A.2	Die thermodynamische Erstarrungstemperatur T_f	135
A.3	Zusammenhang zwischen Widerstandsbeiwert f und Permeabilität k :.....	139
	Literaturverzeichnis	142

Formelzeichen

Lateinische Buchstaben

Zeichen	Bedeutung	SI-Einheit
A	Fläche	m^2
a	Temperaturleitfähigkeit	m^2/s
	$\frac{l}{c \cdot \rho}$	
a	Beschreibung des Parallel- und Serienanteils im Krischer Modell [Tso87]	-
C	Konstante	-
\hat{C}	dimensionslose Konzentration	-
	$\hat{C} = \phi / (\delta_L G_\phi)$	
c	spez. Wärmekapazität	$\text{J}/(\text{kg K})$
D	makroskopischer Diffusionskoeffizient des Partikelkollektivs	m^2/s
	$D(\phi) = D_0 \cdot \hat{D}(\phi)$	
D_0	Stokes-Einstein Diffusionskoeffizient	m^2/s
\hat{D}	Veränderung von D_0 durch das Partikelkollektiv	-
f	Widerstandsbeiwert	-
G_T	Temperaturgradient an der planaren Erstarrungsfront	K/m
	$G_T = dT/dz _{z=0}$	
G_{T_f}	Gradient der thermodynamischen Erstarrungstemperatur der Suspension	K/m
	$G_{T_f} = dT_f/dz _{z=0}$	
G_ϕ	Konzentrationsgradient an der planaren Erstarrungsfront	$\text{Vol.}\%/\text{m}$
	$G_\phi = d\phi/dz _{z=0}$	
h	Abweichung der Grenzfläche vom planaren Fall	m

\hat{h}	dimensionslose Abweichung der Grenzfläche vom planaren Fall $\hat{h} = h/\delta_L$	-
h_t	Ableitung von h nach der Zeit	m/s
h_x	Ableitung von h nach der Ortskoordinate x	-
h_{xx}	2-fache Ableitung von h nach der Ortskoordinate x	1/m
h_E	spez. Erstarrungswärme	J/kg
\bar{J}_2	Diffusionsstromdichte der Partikel	kg/(m ² s)
K	mittlere Krümmung der Grenzfläche	1/m
\hat{K}	dimensionslose Krümmung $\hat{K} = \delta_L K$	-
\bar{K}	Gewichtskraft der Partikel	N
k	Wärmedurchgangskoeffizient	W/(m ² K)
k	Permeabilität	1 D = 9,86923·10 ⁻¹³ m ²
k_B	Boltzmann-Konstante	J/K
k_p	Variable im Krischer Modell [Tso87] $k_p = l_p/l$	-
k_{2Ph}	Variable im Krischer Modell [Tso87] $k_{2Ph} = l_{2Ph}/l$	-
k_S	Segregationskoeffizient	-
L	Länge der Probe	m
L_f	spez. Erstarrungswärme des reinen Dispergiermediums	J/kg
l	Wärmeleitfähigkeit	W/(K m)
l	Wärmeleitfähigkeit der kontinuierlichen Phase im Krischer Modell [Tso87]	W/(K m)
l_p	Wärmeleitfähigkeit der dispersen Phase im Krischer Modell [Tso87]	W/(K m)
l_{2Ph}	resultierende integrale Wärmeleitfähigkeit im Krischer Modell [Tso87]	W/(K m)
M	Unterkühlungskennzahl $M = G_{T_f}/G_T$	-

n	Anzahl der Partikel pro Einheitsvolumen $n = \phi/V_p$	$1/\text{m}^3$
\vec{n}	Normalenvektor	-
Ph	Phasenübergangszahl	-
p	Druck	Pa
Q	Wärme	J
\dot{Q}	Wärmestrom	W
\dot{q}	Wärmestromdichte	W/m^2
R	Partikelradius	m
r_p	charakteristischer Porenradius	m
s	Schichtdicke, Erstarrungsfrontposition	m
T	Temperatur	K
\hat{T}	dimensionslose Temperatur $\hat{T} = T/(\delta_L G_T)$	-
T_i	Temperatur unmittelbar an der planaren Erstarrungsfront	K
T_l	Temperatur unmittelbar an der gekrümmten Erstarrungsfront	K
T_f	thermodynamische Erstarrungstemperatur der Suspension	K
T_m	thermodynamische Erstarrungstemperatur des reinen Dispergiermediums	K
T_{real}	real vorherrschende Temperatur	K
t	Zeit	s
\hat{t}	dimensionslose Zeit $\hat{t} = t/\delta_t$	-
V_p	Partikelvolumen	m^3
v	Erstarrungsgeschwindigkeit	m/s
\bar{v}^0	lokale mittlere Geschwindigkeit des Volumens $\bar{v}^0 = (1 - \phi)\bar{v}_1 + \phi\bar{v}_2$	m/s
\bar{v}_1	lokale mittlere Geschwindigkeit des Dispergiermediums	m/s
\bar{v}_2	lokale mittlere Geschwindigkeit der Partikel	m/s
\dot{W}	Leistungsdichte	W/m^3

x	Koordinate	m
\hat{x}	dimensionslose Koordinate $\hat{x} = x/\delta_L$	-
y	Koordinate	m
Z	Kompressibilitäts-Faktor	-
z	Koordinate	m
\hat{z}	dimensionslose Koordinate $\hat{z} = z/\delta_L$	-

Griechische Buchstaben

Zeichen	Bedeutung	SI-Einheit
α	Wärmeübergangskoeffizient	W/(m ² K)
α	Wellenzahl	-
α_c	kritische Wellenzahl	-
β	Winkel	grad
Γ	Oberflächenenergieparameter $\Gamma = \frac{\gamma T_m}{\delta_L^2 G_{T_f} \rho L_f}$	-
γ	Konstante	-
γ	Eis-Wasser Grenzflächenenergie	J/m ²
δ	Dicke	m
δ_L	Variable im Peppin Modell [Pep07] $\delta_L = D_0/v$	m
δ_t	Variable im Peppin Modell [Pep07] $\delta_t = D_0/v^2$	s
η	dynamische Viskosität des Dispergiermediums	Ns/m ²
ϕ	Feststoffkonzentration	Vol.%
ϕ_i	Feststoffkonzentration unmittelbar vor der planaren Erstarrungsfront	Vol.%

ϕ_I	Feststoffkonzentration unmittelbar vor der gekrümmten Erstarrungsfront	Vol.%
ϕ_S	Feststoffkonzentration im Eis	Vol.%
ϕ_0	Ausgangsfeststoffkonzentration	Vol.%
\mathcal{G}	Temperatur	°C
\mathcal{G}_E	thermodynamische Erstarrungstemperatur	°C
λ	Lamellenabstand	m
λ	Instabilitätswellenlänge	m
Π	osmotischer Druck	N/m ²
ρ	Dichte	kg/m ³
ρ_f	Dichte des reinen Dispergiermediums	kg/m ³
ρ_2	Masse an Partikel pro Einheitsvolumen in der Suspension $\rho_2 = \rho_P \cdot \phi$	kg/m ³
ρ_P	Dichte des Partikelmaterials	kg/m ³
σ	Stefan-Boltzmann-Konstante	W/(m ² K ⁴)
σ	Wachstumsrate einer Störung	-
ψ	Volumenanteil der kontinuierlichen Phase im Krischer Modell [Tso87]	-

1 Einleitung

Das Gefriergießen (engl.: Freeze-Casting) ist ein seit einigen Jahren etabliertes Verfahren zur Herstellung poröser keramischer Gefüge (Preforms). Eine der ersten Veröffentlichungen, die diese Methode beschreibt, stammt von Fukasawa et al. [Fuk01] aus dem Jahr 2001. Zuvor war das Gefriergießen nur als endformnahes Verfahren zur Grünkörperherstellung bekannt [Lu98, Sof01], wobei durch Zusätze die Entstehung von großen Poren unterdrückt wurde.

In den letzten Jahren zeichnet sich ein beträchtliches Einsatzpotential ab, da das Freeze-Casting im Gegensatz zu den bereits etablierten Methoden zur Herstellung poröser keramischer Körper, wie das Replikaverfahren, Porenbildnerverfahren oder das direkte Aufschäumen [Dha06, Stu06], erhebliche Vorteile aufweist. Das Gefriergießen ist nicht nur auf ein breiteres Materialspektrum anwendbar, sondern liefert zudem Gefüge mit außerordentlich hohen Druckfestigkeiten und einstellbaren offenen Porositäten von 10 bis 90 Vol.% [Mat05, Don05, Dev06_2, Dev08].

Insgesamt lassen sich die Forschungsaktivitäten in 3 Bereiche unterteilen:

- *Verfahrenstechnische Entwicklungen* [Fuk01_3, Ara04, Dev06, Lu06, Son06, Mor06, Mor07, Dev07, Lee07-2, Koh07, Sof07 Cho08, Chi08]
- *Gefriergießen für medizinische und biologische Anwendungen* [Zha05, Dev06_2, Son06, Mor06, Mor07, Lee07, Yoo08]
- *Theoretische Arbeiten zum Verständnis der Strukturausbildung* [Had04, Pep05, Pep06, Pep07, Pep08, Dev08]

Die Vielzahl an Arbeiten zeigt deutlich die Attraktivität des Verfahrens, jedoch fehlt bislang eine systematische Untersuchung der Einflussfaktoren auf die Mikrostrukturausbildung. So wurden von 2001 bis 2004 fast ausschließlich phänomenologische Erkenntnisse erarbeitet [Fuk01, Fuk01_2, Fuk01_3, Sof01, Bep01, Fuk02, Dog02, Koc03, Mat05]. Die Verfahren beschränkten sich auf die Herstellung von porösen keramischen Körpern aus wässrigen Keramiksuspensionen und deren Charakterisierung. In neueren Jahren gibt es erste

theoretische Ansätze zur Erklärung der lamellaren Gefügeausbildung, die allerdings bislang aufgrund der fehlenden experimentellen Datenbasis nicht überprüft werden konnten.

Aus diesen Gründen ist bis dato eine gezielte Beherrschung und Vorhersage der Mikrostruktur nicht möglich. Dies ist zum Einsatz des Gefriergießens für spezielle Anwendungen durch die Herstellung maßgeschneiderter Mikrostrukturen jedoch unumgänglich.

Die hier vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einer systematischen Untersuchung der Einflussfaktoren auf die Gefügeausbildung. Im Rahmen der Arbeit werden Möglichkeiten dargestellt die Mikrostruktur zu beeinflussen, wodurch maßgeschneiderte Gefüge erreicht werden können. Die Kenntnis der Wärmeleitfähigkeiten macht die Kontrolle der Einfriergeschwindigkeit, die maßgeblich die Mikrostruktur und somit das resultierende Gefüge beeinflusst, möglich. Hierdurch können, durch die nachgewiesene Eignung der Preforms zur Druckinfiltration mit Leichtmetalllegierungen [Roy08, Neu07], die Materialeigenschaften des Verbundwerkstoffes optimiert werden. Eine lokale, auf den Funktionsbereich begrenzte Verbundlösung über Gefriergießen hergestellter poröser Keramiken mit Leichtmetall, rückt damit für Großserien in greifbare Nähe.

Diese Arbeit untersucht zudem die Gefügeausbildung über den gesamten Geschwindigkeitsbereich, wobei insbesondere eine Analyse der Geschwindigkeitsgrenzbereiche (sehr hohe und sehr kleine Einfriergeschwindigkeiten) erfolgte. Die Untersuchungen weiterer Einflussfaktoren auf die Mikrostrukturausbildung wie dem Feststoffanteil, der Partikelgröße und der Partikelart fließen ein in eine abschließende Modellrechnung zur Vorhersage der Mikrostruktur. Hierbei wird das von Peppin et al. [Pep05, Pep06, Pep07] gegebene analytisch lösbare Modell, das die Erstarrung von Hartkugelsuspensionen beschreibt, aufgegriffen und auf die untersuchten realen Suspensionen übertragen. Eine Vorhersage der Mikrostruktur alleine durch Kenntnis der Systemvariablen (Feststoffkonzentration, Partikelgröße, Teilchenwechselwirkungspotentiale, Erstarrungsgeschwindigkeit etc.) der verwendeten Suspensionen, scheint damit in naher Zukunft möglich.

2 Grundlagen

2.1 Gefügeausbildung beim Gefriergießen

Abb. 2.1 stellt das Prinzip des Gefriergießens schematisch für wässrige Suspensionen anhand des Phasendiagramms für Wasser dar. Durch das gerichtete Einfrieren der Suspension in einem Temperaturgradienten, entsteht eine Vielzahl an Eislamellen mit elliptischem Querschnitt, die während ihres Wachstums die dispergierten Keramikpartikel zwischen sich einschließen. Es resultiert ein zweiphasiges Gefüge aus nahezu reinen Eislamellen, separiert von Bereichen mit dicht gepackten, in eine Eismatrix eingelagerten Keramikpartikeln. Nach der Sublimation des Eises bleiben plättchenförmige Keramikstege stehen, aus denen nach dem Sintern eine poröse keramische Struktur, im Folgenden auch Preform genannt, mit ausgerichteten offenen Porenkanälen entsteht. In den eigenen Experimenten wurde die Preform in der Regel nicht gesintert (siehe Kapitel 3.5), um bei der Gefügeauswertung Sinterartefakte, wie die Volumenschrumpfung, zu vermeiden.

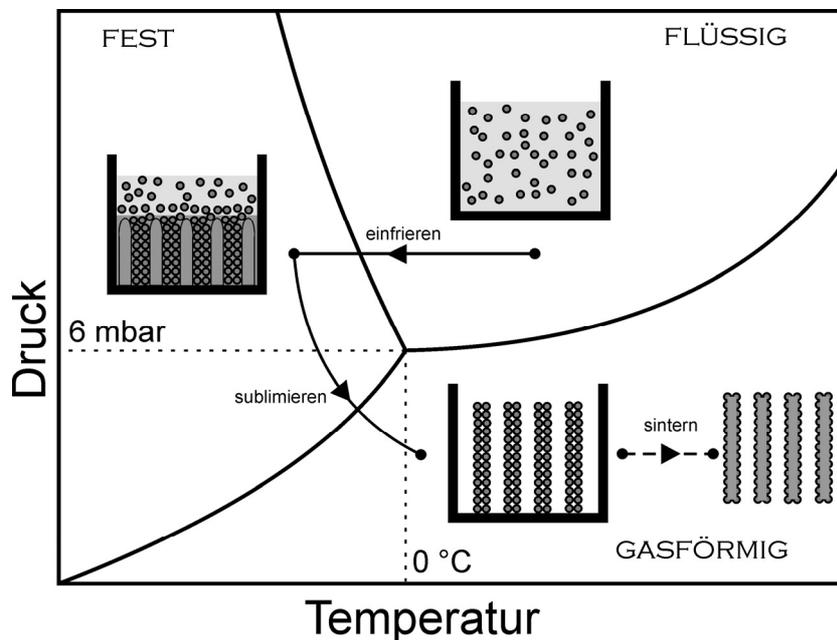


Abb. 2.1 Die Prozessroute beim Gefriergießen

Abb. 2.2 stellt das noch grüne Gefüge nach der Sublimation des Eises im REM dar. In der Übersichtsaufnahme ist die lamellare Ausrichtung der keramischen Stege als Negativform der ehemaligen Eislamellen gut zu erkennen. Weiterhin ist die Ausbildung dieser lamellaren

Strukturen in Domänen zu sehen. Während Domäne 1 senkrecht zur Bildebene ausgerichtet ist, verläuft Domäne 2 parallel zu Bildebene.

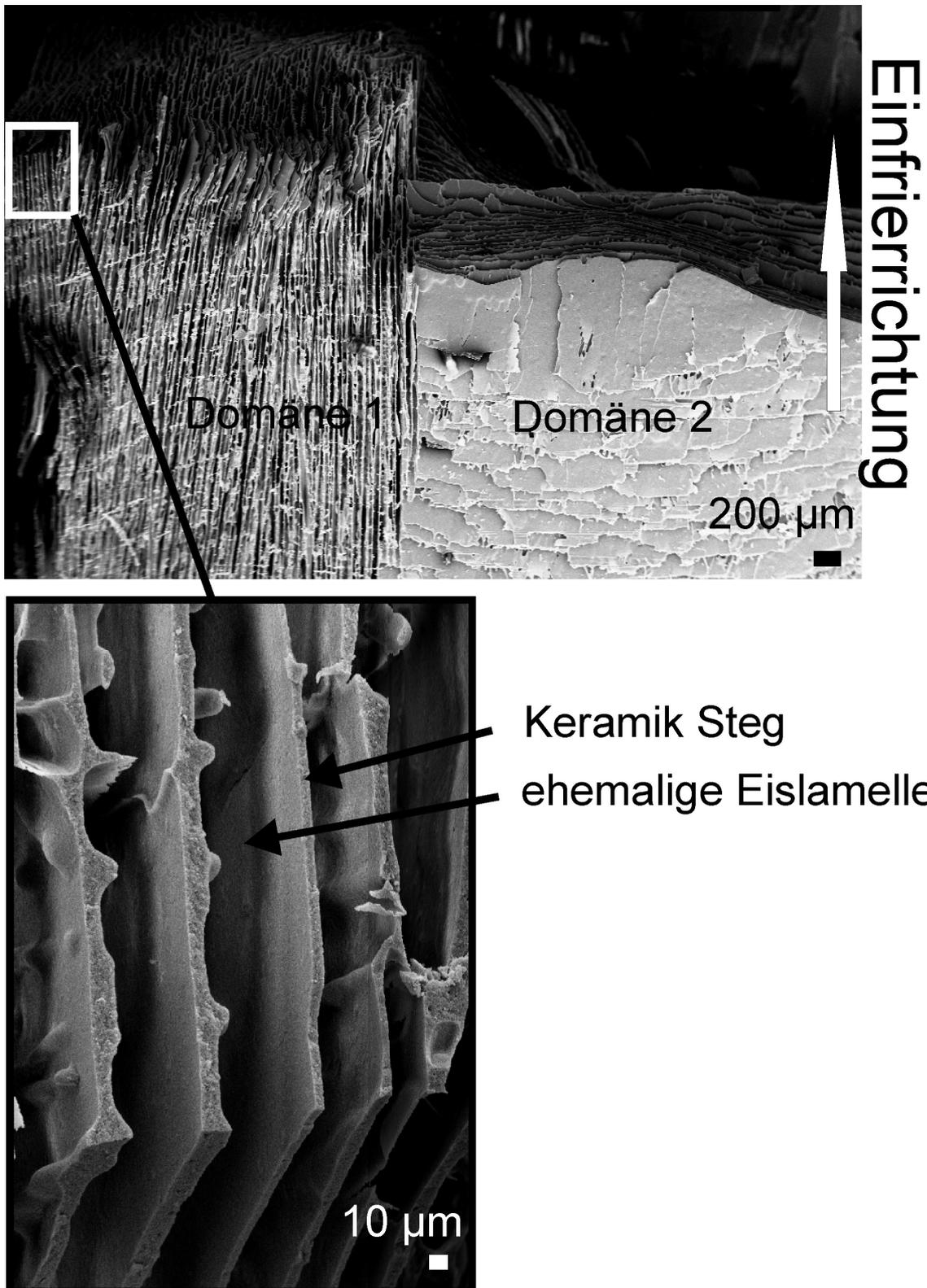


Abb. 2.2 Darstellung des noch grünen keramischen Gefüges nach der Gefriertrocknung. Das Bild zeigt Al_2O_3 -Lamellen als negativ der ehemaligen Eislamellen

Das Phänomen, dass es bei der gerichteten Erstarrung von Wasser und der Anwesenheit von dispergierten festen Partikeln zu einer Ausbildung von lamellaren Eiskristallstrukturen kommt, wodurch die Partikel in die interlamellaren Bereiche geschoben werden, ist bereits seit langem bekannt [Uhl64], die Ursachen hierfür sind jedoch bis heute nicht verstanden. Die hierbei entstehenden Eislamellen waren meist ein unerwünschtes Phänomen, das es besonders in der Lebensmittelindustrie über Cryoprotektoren zu vermeiden galt [Kij96, Lee84, Mac91, Sof01]. Die Gefügeeentstehung ist schematisch in Abb. 2.3 dargestellt. Ausgangspunkt ist zunächst eine planare Erstarrung des Eises, wodurch bei sehr langsamer Erstarrungsgeschwindigkeit nahezu alle Partikel in der Suspension aufkonzentriert werden (Abb. 2.3 A). Mit wachsender Erstarrungsgeschwindigkeit kommt es zum zunehmenden Einschluss von Partikeln in der planaren Erstarrungsfront, da die viskosen Reibungskräfte ansteigen, während die aufgrund der Grenzflächenenergien repulsiven Kräfte, die auf die Partikel wirken, sich nicht verändern [Uhl64, Bol71, Kör85, Pöt89, Ast93, Had98, Rem99, Rem01] (Abb. 2.3 B). Oberhalb einer kritischen Erstarrungsgeschwindigkeit löst sich diese planare Erstarrungsfront auf, es kommt zur Ausbildung von Eislamellen, wodurch die Partikel in die interlamellaren Bereiche geschoben werden (Abb. 2.3 C). Die physikalischen Ursachen dieses Gefügeübergangs werden in Kapitel 2.5 und Kapitel 6.4 zur modellhaften Beschreibung der Gefügemorphologie diskutiert.

Suspension

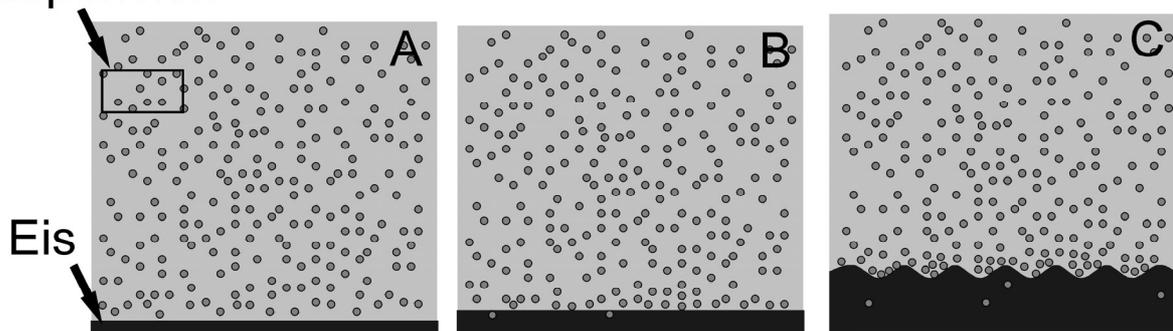


Abb. 2.3 Übergang von planarem Eiskristallwachstum zu lamellarem Eiskristallwachstum; A: langsame Einfriergeschwindigkeit, B: mittlere Einfriergeschwindigkeit, C: schnelle Einfriergeschwindigkeit

Anhand von Bentonit Partikeln [Pep08] wurde diese Übergangsgeschwindigkeit untersucht. Hierbei konnte ein Umschlagen der Erstarrungsfront von planar nach lamellar in einem Intervall von 0,1 bis 0,8 $\mu\text{m/s}$ nachgewiesen werden. Genauere Untersuchungen hierzu fehlen bislang.

Bei sehr großen Erstarrungsgeschwindigkeiten wird in der Literatur [Dev06_2, Dev07] von der Ausbildung einer zunächst isotropen Struktur berichtet, die sich nach dem Gefrietrocknen anhand des gesinterten Gefüges beobachten lässt. Erst im Anschluss kommt es zur Ausbildung der lamellaren Strukturen. Dies wird mit einer zu Beginn planaren Erstarrung des Eises, analog Abb. 2.3 A & B, jedoch unter Einschluss nahezu aller Partikel erklärt. Nach dem Sintern lässt sich dann eine isotrope Randschicht beobachten. Für die anschließende Instabilität der Phasengrenzfläche macht man eine Aufkonzentration der Ionen in der Suspension (Mullins-Sekerka-Instabilität [Sah99]) verantwortlich. Diese Annahmen erscheinen jedoch fraglich, da der Sinterprozess bei der Gefügeentstehung nicht berücksichtigt wurde. Hierzu fehlen Gefügeuntersuchungen bei hohen Einfriereschwindigkeiten im noch grünen Zustand. Dadurch können eventuell eng stehende lamellare Strukturen nicht mehr zusammensintern und als Artefakt eine dichte isotrope Mikrostruktur suggerieren. Die bislang publizierten Arbeiten zur Gefügeausbildung beim Gefriergießen beziehen sich jedoch ausschließlich auf gesinterte Preforms.

Anhand der oben beschriebenen Arbeiten scheinen sich die Morphologien der Eiskristallisation in 3 Bereiche unterteilen zu lassen (siehe Abb. 2.4): einer planaren Eiskristallisation bei sehr langsamen Einfriereschwindigkeiten, der lamellaren Eiskristallisation bei mittleren Geschwindigkeiten sowie einer planaren Eiskristallisation, unter Einschluss aller Partikel, bei sehr hohen Einfriereschwindigkeiten. Diese wurden bisher jedoch nicht ausreichend experimentell überprüft.

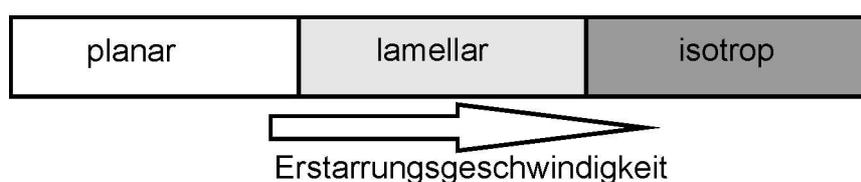


Abb. 2.4 Übergang der Erstarrungsmorphologie des Eises mit steigender Erstarrungsgeschwindigkeit bei gerichtetem Einfrieren von keramischer Suspension

Mehrere Veröffentlichungen beschäftigen sich mit Camphen ($C_{10}H_{16}$) als alternative Suspensionsflüssigkeit, um den Freeze-Casting-Prozess nahe der Raumtemperatur (RT) durchführen zu können [Ara04, Ara05, Koh06, Koh06_2, Lu06, Lee07, Yoo08]. Camphen ($C_{10}H_{16}$) ist eine organische Verbindung mit einer Schmelztemperatur von 44-48 °C, geringer Volumenschrumpfung beim Erstarren und ausreichend hohem Dampfdruck des Feststoffs für ein Verdampfen bei RT. Die Begründung, dass Camphen Vorteile als „kostengünstiges, und in der Handhabung unproblematisches (nicht-toxisches)“ Suspensionsmedium aufweist

[Sha06], ist nach ersten eigenen Recherchen nicht uneingeschränkt haltbar. Wichtig erscheint allerdings der Aspekt, dass mit diesem System zylindrische Poren ausgebildet werden, im Gegensatz zu den parallel in Kolonien ausgerichteten Porenwänden bei wässrigen Suspensionen. Der Vorteil bei Verwendung von Camphen liegt in der extrem hohen erreichbaren Porosität von bis zu 90 %. Ursache ist eine bessere Vernetzung der Keramikwände um die zylindrischen Poren, im Vergleich zu den weitgehend isoliert stehenden parallelen Porenwänden bei den wässrigen Systemen. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich ausschließlich auf wässrige Systeme, um aufgrund des noch großen Forschungsbedarfs nicht zu viele Parameter zu variieren.

Insgesamt wurde das Gefriergießen in den letzten Jahren experimentell sehr intensiv untersucht [Dev08], jedoch fehlt bislang eine systematische Untersuchung der Einflussfaktoren auf die Gefügeausbildung beim Gefriergießen. Aus den Arbeiten existieren lediglich Experimente, die den Einfluss des Feststoffanteils und der Erstarrungsgeschwindigkeit auf die Lamellenausbildung phänomenologisch beschreiben. Der Einfluss der mittleren Partikelgröße auf den Lamellenabstand konnte bislang noch nicht geklärt werden. Weiterhin fehlt eine systematische Untersuchung der Erstarrungsmorphologie bei sehr großen und sehr kleinen Erstarrungsgeschwindigkeiten. Auch der Versuch einer gezielten Einstellung des Lamellenabstandes über die Höhe wurde bisher noch nicht realisiert.

Peppin et al. [Pep07] gibt ein analytisch lösbares Modell, das eine Möglichkeit zur Erklärung und Vorhersage der lamellaren Mikrostrukturausbildung bietet. Dieses Modell wurde jedoch bisher in der Literatur nicht berücksichtigt. Erste eigene Rechnungen zeigen jedoch, dass sich hierdurch die gemessenen Lamellenabstände sowohl qualitativ als auch, unter bestimmten Voraussetzungen, quantitativ beschreiben lassen. Aus diesem Grund scheint das Modell ausgesprochen aussichtsreich für die Vorhersage der Mikrostrukturentstehung und wird in dieser Arbeit in Kapitel 2.5 vorgestellt und in Kapitel 6.4 auf die eigenen Messungen übertragen.

2.2 Grundlagen zur Berechnung des Wärmetransports

Die Ausbildung der Mikrostruktur beim Freeze-Casting wird maßgeblich durch die thermischen Randbedingungen während des Einfrierens bestimmt. Es ist daher essentiell notwendig, diese Randbedingungen zu kennen, um damit später den Einfriervorgang in die gewünschte Richtung steuern zu können. Im Folgenden werden die notwendigen Gleichungen der Wärmeübertragung, die für diese Arbeit von Bedeutung waren, zur besseren Lesbarkeit kurz erläutert. Weiterführende Informationen können z.B. in [Bae06] nachgeschlagen werden. Per Definition wird im Folgenden ϑ für Temperaturen in [°C] und T für Temperaturen in [K] verwendet. Weiterhin wird die Wärmeleitfähigkeit mit l abgekürzt, um Verwechslungen mit der Wellenlänge λ vorzubeugen.

Es werden drei Arten des Wärmetransports unterschieden: die Wärmeleitung, der konvektive Wärmeübergang sowie die Energieübertragung durch Wärmestrahlung. Da die Wärmestrahlung für die vorliegende Arbeit keine Relevanz hat, bleibt sie unberücksichtigt.

a) Wärmeleitung:

Wärmeleitung ist ein Energietransport zwischen benachbarten Molekülen aufgrund eines Temperaturgradienten im Material. In Metallen übertragen primär die freien Elektronen Energie. Ist ein Festkörper vollständig strahlungsundurchlässig, wird die Energie allein durch Wärmeleitung transportiert. Der Energietransport in einem wärmeleitenden Material wird durch das Vektorfeld der Wärmestromdichte \vec{q} beschrieben (das Vektorfeld weist jedem Punkt im Raum einen Vektor zu).

$$\vec{q} = \vec{q}(\vec{x}, t) \quad \text{Gl. 2.1}$$

Der Wärmestrom $d\dot{Q}$, durch ein beliebig orientiertes Flächenelement dA , ist über die Wärmestromdichte definiert als:

$$d\dot{Q} = \vec{q}(\vec{x}, t) \cdot \vec{n} \cdot dA = |\vec{q}| \cos \beta \cdot dA \quad \text{Gl. 2.2}$$

\vec{n} ist der Einheitsvektor in Richtung der (äußeren) Flächennormale. Er bildet mit \vec{q} den

Winkel β . Die SI-Einheit des Wärmestroms ist $\frac{J}{s} = W$.

Die Ursachen des Energietransports durch Wärmeleitung sind wie eingangs bereits angesprochen, die Temperaturgradienten im Material:

$$\vartheta = \vartheta(\vec{x}, t) \quad \text{Gl. 2.3}$$

Als Isotherme bezeichnet man eine Fläche, die durch alle Orte derselben Temperatur geht. Die stärkste Temperaturänderung erfolgt normal zur Isothermen und ist durch den Temperaturgradienten gegeben:

$$\text{grad}\vartheta = \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x}, \frac{\partial \vartheta}{\partial y}, \frac{\partial \vartheta}{\partial z} \right) \quad \text{Gl. 2.4}$$

Für die Wärmestromdichte gilt:

$$\vec{q} = -l \cdot \text{grad}\vartheta \quad \text{Gl. 2.5}$$

Das Minuszeichen berücksichtigt, dass Wärme immer nur in Richtung des Temperaturgefälles abgeführt werden kann.

Eine der wichtigsten Größen ist die Wärmeleitfähigkeit l :

$$l = l(\vartheta, p) \quad \text{Gl. 2.6}$$

Sie ist abhängig von der Temperatur ϑ und vom Druck p . Bei isotropen Materialien, ist die Wärmeleitfähigkeit ein Skalar, wovon im Folgenden ausgegangen wird.

Der Wärmestrom $d\dot{Q}$, durch ein beliebig orientiertes Flächenelement dA , ergibt sich durch Kombination von Gl. 2.5 und Gl. 2.2:

$$d\dot{Q} = -l \cdot (\text{grad}\vartheta) \vec{n} dA = -l \frac{\partial \vartheta}{\partial n} dA \quad \text{Gl. 2.7}$$

Der Wärmestrom \dot{Q} hat einen bestimmten konstanten Wert, der an der inneren und äußeren Oberfläche und auf jeder Isotherme gleich groß ist, weil im zeitlich stationären Zustand keine Energie in der Wand gespeichert werden kann.

\dot{Q} wird zu Beginn aus den äußeren Randbedingungen berechnet (Abmessungen des Bauteils, Temperatur an den Grenzflächen, l usw.). Anschließend kann über Gl. 2.7 der Temperaturverlauf für den stationären Fall im Bauteil berechnet werden.

b) **Konvektiver Wärmeübergang, Wärmeübergangskoeffizient:**

Von besonderem technischen Interesse ist der Wärmeübergang zwischen einer beheizten Rohrwand und einem im Rohr strömenden kalten Gas. Die an der Wand auftretende Wärmestromdichte \dot{q}_W hängt in komplizierter Weise vom Temperatur- und Geschwindigkeitsfeld des Fluid ab. Zur Vereinfachung kann die an der Wand auftretende Wärmestromdichte \dot{q}_W geschrieben werden als:

$$\dot{q}_W = \alpha (\vartheta_W - \vartheta_F) \quad \text{Gl. 2.8}$$

mit dem örtlichen Wärmeübergangskoeffizienten α . ϑ_W ist die Wandtemperatur und ϑ_F die Temperatur in einigem Abstand zur Wand, die auch als Freistromtemperatur bezeichnet wird. Um den Wärmeübergangskoeffizienten mit dem Temperaturfeld im Fluid zu verknüpfen und damit berechenbar zu machen wird nur die unmittelbare Wandnähe betrachtet. Hier wird davon ausgegangen, dass das Fluid an der Wand haftet und seine Geschwindigkeit gleich null ist. Die Energie kann dort nur durch Wärmeleitung transportiert werden. Es ergibt sich dann:

$$\alpha = -l \frac{\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial y} \right)_W}{\vartheta_W - \vartheta_F} \quad \text{Gl. 2.9}$$

y ist der Wandabstand. Demnach ist zur Bestimmung von α die Kenntnis von ϑ_W , ϑ_F sowie der Steigung des Temperaturprofils an der Wand erforderlich, wobei ϑ_F erheblich durch das Geschwindigkeitsfeld beeinflusst wird. Da die Freistromtemperatur ϑ_F nur in den seltensten Fällen bekannt ist, gibt es hierzu Ansätze (siehe Nußelt-Zahl, Reynolds-Zahl ... [Bae06]) zur Näherungslösung. Eine Alternative hierzu bietet allerdings das Experiment, das in dieser Arbeit zur Bestimmung von α herangezogen wurde.

2.3 Berechnung der Erstarrungsfrontposition

Durch eine Anpassung des berechneten zeitlichen Verlaufs der Erstarrungsfrontposition auf das reale Einfrierverhalten, lassen sich wichtige Erkenntnisse über die thermischen Randbedingungen gewinnen. Unter anderem ermöglicht sie die Bestimmung von Wärmeleitfähigkeiten und Wärmeübergangskoeffizienten. Eine analytische Lösung für die Erstarrungsfrontposition ist allerdings nur unter bestimmten Randbedingungen möglich. Im Folgenden werden diese Sonderfälle besprochen um später darauf zurückgreifen zu können.

2.3.1 Stationärer Fall

Im stationären Fall wird der Temperaturverlauf nach ausreichend langer Zeit betrachtet, so dass es zu keiner Änderung des Temperaturprofils mehr kommt. In Abb. 2.5 ist ein solcher Fall für eine ebene Wand aus exemplarisch zwei Schichten mit unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeit dargestellt, die über einen Wärmeübergangskoeffizienten α an zwei Fluide angekoppelt ist. Diese ebene Wand trennt das Fluid mit der Temperatur ϑ_1 vom Fluid mit der Temperatur $\vartheta_2 > \vartheta_1$. Im stationären Zustand fließt ein Wärmestrom \dot{Q} aufgrund des Temperaturunterschieds vom Fluid 2 durch die beiden Schichten in der Wand zu Fluid 1.

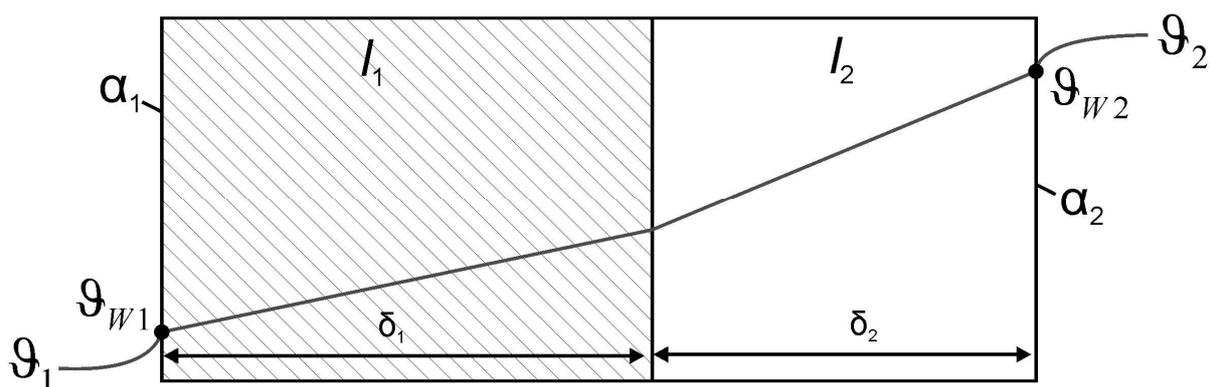


Abb. 2.5 Temperaturverlauf beim Wärmedurchgang durch eine ebene Wand aus zwei Schichten

Um den Temperaturverlauf zu bestimmen, muss zunächst der gesamte Wärmestrom durch alle Schichten der Anordnung berechnet werden. Da dieser Wärmestrom in jedem Teilstück gleich ist, kann dann im nächsten Schritt der Temperaturverlauf jedes Teilstücks berechnet werden. Für die Wärmeströme in den einzelnen Teilbereichen gilt nach Gl. 2.7 und Gl. 2.8:

$$\dot{Q} = \alpha_1 A_1 (\vartheta_1 - \vartheta_{W1}) \quad \text{Gl. 2.10}$$

$$\dot{Q} = \frac{l_m}{\delta_m} A_m (\vartheta_{W1} - \vartheta_{W2}) \quad \text{Gl. 2.11}$$

$$\dot{Q} = \alpha_2 A_2 (\vartheta_{W2} - \vartheta_2) \quad \text{Gl. 2.12}$$

$\vartheta_{W1}, \vartheta_{W2}$ sind die Wandtemperaturen an der Grenzfläche zu Fluid 1 bzw. Fluid 2. Aus diesen drei Gleichungen lässt sich $\vartheta_{W1}, \vartheta_{W2}$ ersetzen, es ergibt sich als der gesamte Wärmestrom durch alle Schichten:

$$\dot{Q} = kA(\vartheta_1 - \vartheta_2) \quad \text{Gl. 2.13}$$

mit

$$\frac{1}{kA} = \frac{1}{\alpha_1 A_1} + \sum_m \frac{\delta_m}{l_m A_m} + \frac{1}{\alpha_2 A_2} \quad \text{Gl. 2.14}$$

$1/(kA)$ kann als Wärmedurchgangswiderstand gedeutet werden und setzt sich additiv aus den Einzelwiderständen der hintereinander geschalteten Übertragungsvorgänge zusammen. Dadurch ist z.B. die Isolationswirkung an Häuserwänden durch das nachträgliche Anbringen einer Schicht mit deutlich höherem Wärmeleitwiderstand erheblich besserbar, unerheblich davon ob sich diese Schicht außen oder im Inneren der Wand befindet.

Aus den oben angegebenen Gleichungen kann auf einfache Weise die Position der Erstarrungsfront von z.B. Wasser für den stationären Fall berechnet werden. Entsprechend Abb. 2.6 wird das Wasser durch die Temperatur $\vartheta_1 = \vartheta_{Sole}$ gekühlt und steht auf der anderen Seite mit Umgebungsluft der Temperatur $\vartheta_2 = \vartheta_{Luft}$ in Kontakt. Zur Vereinfachung wird angenommen, dass ein idealer Wärmeübergang auf beiden Seiten besteht, wodurch der Wärmeübergangskoeffizient vernachlässigt werden kann. Für die Wärmeströme im Wasser mit der Wärmeleitfähigkeit $l_2 = l_{Wasser}$ und im Eis mit der Wärmeleitfähigkeit $l_1 = l_{Eis}$ gilt:

$$\dot{Q}_{Wasser} = -\frac{l_{Wasser} A}{(L-x)} (\vartheta_{Luft} - \vartheta(x)) \quad \text{Gl. 2.15}$$

$$\dot{Q}_{Eis} = -\frac{l_{Eis} A}{(x)} (\vartheta(x) - \vartheta_{Sole})$$

A entspricht der Querschnittsfläche und L entspricht der Länge der Probe. Da die Wärmeströme in beiden Phasen gleich groß sein müssen, ergibt sich hieraus die Erstarrungsfrontposition x :

$$x = \frac{l_{Eis} \cdot L(\vartheta_S - \vartheta_{Sole})}{l_{Wasser}(\vartheta_{Luft} - \vartheta_S) + l_{Eis}(\vartheta_S - \vartheta_{Sole})} \quad \text{Gl. 2.16}$$

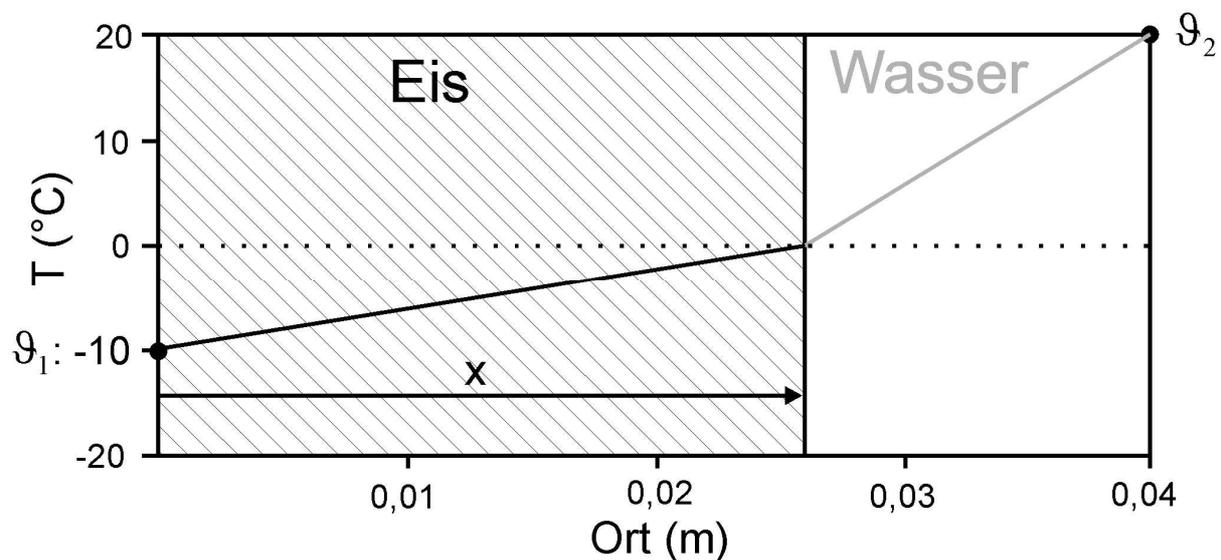


Abb. 2.6 Stationärer T-Verlauf bei Erstarrung von Wasser. $l_{Wasser} = 0,6 \text{ (W/mK)}$, $l_{Eis} = 2,25 \text{ (W/mK)}$

Aus Abb. 2.6 ist ersichtlich, dass sich auch nach sehr langer Zeit kein linearer Temperaturverlauf im einfrierenden Medium einstellt.

2.3.2 Instationärer Fall:

Bisher wurde nur der stationäre Fall besprochen, der allerdings für reale Versuchsbedingungen in der Regel unrealistisch ist. In der Realität treten meist zeitabhängige Temperaturfelder

$$\vartheta = \vartheta(\vec{x}, t) \quad \text{Gl. 2.17}$$

auf, für die eine instationäre Lösung herangezogen werden muss. Eine analytische Lösung ist hier in den meisten Fällen nicht oder nur mit erheblichem mathematischem Aufwand möglich.

Eine andere Vorgehensweise bietet eine numerische Lösung z.B. mittels Differenzenverfahren die u.a. in dieser Arbeit verwendet wurde (siehe Kapitel 2.4). Im Folgenden werden zunächst die später verwendeten analytischen Lösungen und im Anschluss die numerische Lösung mittels explizitem Differenzenverfahren besprochen.

Zur analytischen Lösung des in Gl. 2.17 angegebenen Temperaturfelds kann für ein ruhendes, isotropes und inkompressibles Material mit temperaturabhängigen Stoffwerten folgende Differentialgleichung herangezogen werden (Herleitung siehe [Bae06]):

$$\rho c(\vartheta) \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \operatorname{div}(l(\vartheta) \operatorname{grad} \vartheta) + \dot{W}(\vartheta, \bar{x}, t) \quad \text{Gl. 2.18}$$

Hierbei ist ρ die Dichte, $c(\vartheta)$ und $l(\vartheta)$ die temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit und \dot{W} die Leistungsdichte einer Wärmequelle im Inneren des Körpers. Da bei Erstarrungsvorgängen eine erhebliche Menge an Erstarrungswärme frei wird, muss eine Wärmequelle berücksichtigt werden.

Im 1-dim. und bei Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeiten der Stoffwerte vereinfacht sich Gl. 2.18 zu:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \frac{l}{c \cdot \rho} \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} \quad \text{Gl. 2.19}$$

Diese Vereinfachung erscheint zunächst für Erstarrungsvorgänge unsinnig, da hier immer Änderungen der Stoffwerte aufgrund von Phasenübergängen berücksichtigt werden müssen. Gl. 2.19 kann jedoch dennoch unter bestimmten Randbedingungen verwendet werden, wie in den folgenden beiden Kapiteln beschrieben.

2.3.2.1 Stefan-Neumann Näherung zur analytischen Lösung von instationären Erstarrungsvorgängen:

Reine Stoffe und eutektische Gemische erstarren und schmelzen bei bestimmten Temperaturen ϑ_E , die von Stoff zu Stoff verschieden sind und geringfügig vom Druck abhängen. Das bekannteste Beispiel ist Wasser, das unter Atmosphärendruck bei $\vartheta_E = 0^\circ\text{C}$ erstarrt. Dabei wird die Erstarrungsenthalpie $h_E = 333\text{kJ/kg}$ frei. Beim Schmelzen eines Festkörpers ist die Schmelzenthalpie, die im Betrag mit der Erstarrungsenthalpie

übereinstimmt, als Wärme zuzuführen. In Abb. 2.7 ist der Erstarrungsvorgang schematisch für einen Sonderfall dargestellt, der analytisch gelöst werden kann. Da keine Wärmeübergangsbedingungen berücksichtigt werden, wird der erstarrte Festkörper für Zeiten $t > 0$ sofort auf der zeitlich konstanten Temperatur $\vartheta_0 < \vartheta_E$ gehalten. Da dies ein instationärer Prozess ist, ergibt sich in der erstarrten Schicht ein gekrümmter Temperaturverlauf, während die Erstarrungsfront s zeitlich voranschreitet.

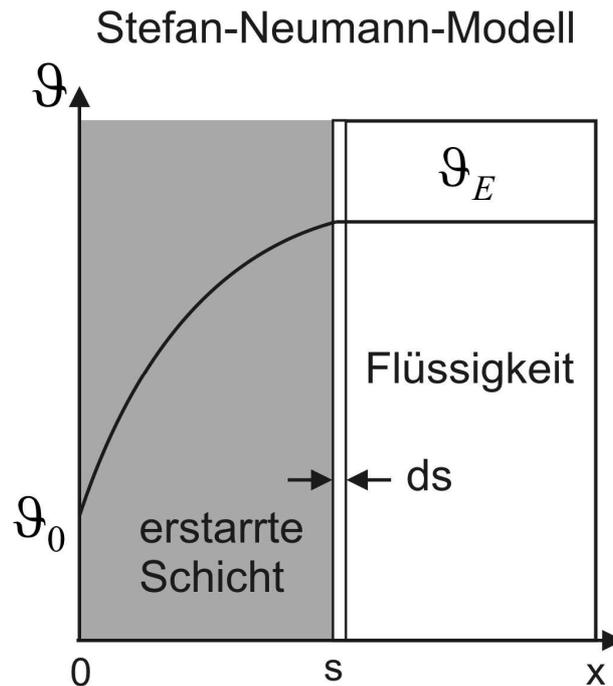


Abb. 2.7 Temperaturverlauf beim Erstarren eines ebenen Festkörpers nach Stefan-Neumann

An der nach rechts wandernden Phasengrenze bei $x = s$ berührt der Festkörper die Flüssigkeit, die bereits komplett auf die Erstarrungstemperatur ϑ_E abgekühlt sein soll. Beim Vorrücken der Phasengrenze, also beim Erstarren einer Schicht der Dicke ds , wird die Erstarrungsenthalpie frei und muss als Wärme an die gekühlte Oberfläche des Festkörpers bei $x = 0$ geleitet werden, da in der Flüssigkeit aufgrund des fehlenden Temperaturgradienten kein Wärmestrom und dadurch auch keine Wärmeabfuhr möglich ist (siehe Gl. 2.5).

Die Temperatur $\vartheta = \vartheta(x, t)$ im erstarrten Festkörper genügt, wie bereits in Kapitel 2.3.2 angesprochen, der Wärmeleitungsgleichung

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \frac{l}{\underbrace{c \cdot \rho}_a} \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} \quad \text{Gl. 2.20}$$

da in der festen Phase näherungsweise temperaturunabhängige Stoffwerte angenommen werden können.

Die Randbedingungen zur Lösung der DGL sind wie folgt:

$$\begin{aligned} \vartheta &= \vartheta_0 \quad \text{für } x = 0, \quad t > 0 \\ \vartheta &= \vartheta_E \quad \text{für } x = s, \quad t > 0 \\ s &= 0 \quad \text{für } t = 0 \end{aligned} \quad \text{Gl. 2.21}$$

An der Phasengrenze muss zusätzlich die Energiebilanzgleichung

$$l \frac{\partial \vartheta}{\partial x} dt = h_E \rho ds \quad \text{Gl. 2.22}$$

erfüllt sein. Gl. 2.22 beschreibt nichts anderes als die oben angesprochene Abfuhr der Erstarrungswärme am Ort der Erstarrungsfront zur gekühlten Wand hin. Aus Gl. 2.22 kann durch Umstellung ein Ausdruck für die Erstarrungsgeschwindigkeit geschrieben werden:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{l}{h_E \cdot \rho} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right)_{x=s} \quad \text{Gl. 2.23}$$

Eine Lösung von Gl. 2.20, die die Randbedingungen von Gl. 2.21 erfüllt, ist das Fehlerintegral

$$\vartheta = \vartheta_0 + C \cdot \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{at}} \right) \quad \text{Gl. 2.24}$$

mit $C = \text{konst.}$, a steht stellvertretend für den Quotienten wie in Gl. 2.20 angegeben. Für die Temperatur an der Phasengrenzfläche gilt:

$$\vartheta_E = \vartheta_0 + C \cdot \operatorname{erf} \left(\frac{s}{2\sqrt{at}} \right) \quad \text{Gl. 2.25}$$

Das Argument des Fehlerintegrals muss danach unabhängig von t gleich einer Konstanten γ sein. Daraus ergibt sich für die Erstarrungsfrontposition $s(t)$:

$$s(t) = \gamma 2\sqrt{a \cdot t} \quad \text{Gl. 2.26}$$

Die Dicke der erstarrten Schicht wächst proportional zu \sqrt{t} .

Für die Erstarrungsgeschwindigkeit $\frac{ds}{dt}$ folgt hieraus:

$$\frac{ds}{dt} = \gamma \sqrt{\frac{a}{t}} \quad \text{Gl. 2.27}$$

Die noch unbekannte Konstante γ kann nun z.B. aus einem Vergleich der gemessenen Erstarrungsfrontbewegung mit dem Experiment bestimmt werden.

Eine analytische Lösung von γ ist nur näherungsweise möglich. Durch Kombination von Gl. 2.24 und Gl. 2.25 kann der Temperaturverlauf in der erstarrten Schicht ($x < s$) wie folgt geschrieben werden:

$$g^+ := \frac{g - g_0}{g_E - g_0} = \frac{\text{erf}(x/\sqrt{4at})}{\text{erf}\gamma} \quad \text{Gl. 2.28}$$

Durch Ableiten dieser Gleichung nach x und Einsetzen in Gl. 2.23 ergibt sich der Ausdruck

$$\frac{ds}{dt} = \frac{l}{h_E \rho} \frac{g_E - g_0}{\text{erf}\gamma} \frac{e^{-\gamma^2}}{\sqrt{\pi} \sqrt{at}} \quad \text{Gl. 2.29}$$

der durch Einsetzen in Gl. 2.27 in eine von t unabhängige Endgleichung umgeformt werden kann:

$$\sqrt{\pi} \gamma e^{\gamma^2} \text{erf}\gamma = \frac{c \cdot (g_E - g_0)}{h_E} = \frac{1}{Ph} \quad \text{Gl. 2.30}$$

Ph wird als Phasenübergangszahl bezeichnet und beschreibt das Verhältnis der spez. Erstarrungsenthalpie h_E und der Differenz der spez. inneren Energien des Festkörpers $c \cdot (g_E - g_0)$. Unter Benutzung der Reihenentwicklung des Fehlerintegrals (vgl. z.B. [Wik08]) kann γ durch folgende Reihe angenähert werden:

$$\gamma^2 = \frac{1}{2} Ph^{-1} - \frac{1}{6} Ph^{-2} + \frac{7}{90} Ph^{-3} - \frac{79}{1890} Ph^{-4} + \dots \quad \text{Gl. 2.31}$$

Da dieser Ausdruck für größere Werte der Phasenübergangszahl rasch konvergiert, kann γ in diesem Fall exakt berechnet werden.

2.3.2.2 Quasistationäre Näherung zur Lösung von instationären Erstarrungsvorgängen:

Müssen im Gegensatz zu der in Kapitel 2.3.2.1 beschriebenen Lösung weitere Randbedingungen, wie z.B. ein Wärmeübergangsfaktor berücksichtigt werden, existieren keine analytischen Lösungen mehr. Hieraus wird ersichtlich, dass es bei der Berechnung von noch relativ einfachen instationären Erstarrungsvorgängen sehr schnell kompliziert wird. Es gibt allerdings eine sog. quasistationäre Näherungslösung, die es erlaubt, andere Randbedingungen wie z.B. einen Wärmeübergangsfaktor zu berücksichtigen. In Abb. 2.8 ist dieser Fall schematisch dargestellt.

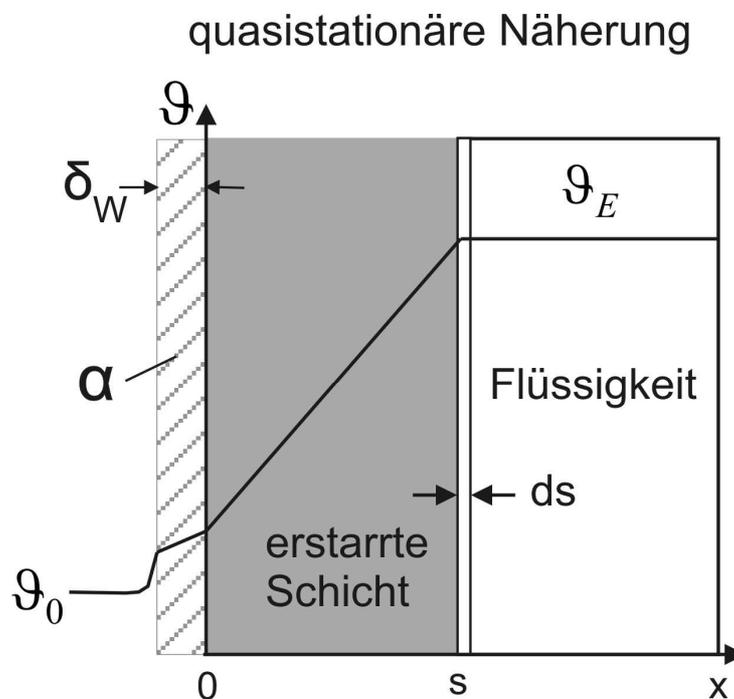


Abb. 2.8 Quasistationäre Näherung für den Temperaturverlauf beim Erstarren eines ebenen Festkörpers

Quasistationär bedeutet, dass der in der Realität gekrümmte Temperaturverlauf in der erstarrten Schicht (vgl. Abb. 2.7) durch einen linearen Verlauf angenähert wird, wie er sich im stationären Fall bei ausreichend langer Wartezeit ergeben würde. Dieses Verhalten stellt sich in der Realität bei vernachlässigbarer Wärmespeicherfähigkeit $c = 0$ ein. Dies entspricht dem Grenzfall der Phasenübergangszahl $Ph \rightarrow \infty$ (siehe Gl. 2.30). Der hierbei auftretenden Fehler kann durch einen Vergleich der Erstarrungszeit der exakten Lösung mit der Lösung für

$Ph \rightarrow \infty$ im zuvor beschriebenen Stefan-Neumann Modell berechnet werden. Durch Einsetzen von Gl. 2.26 in Gl. 2.31 ergibt sich bei exakter Lösung:

$$t = \frac{s^2}{4a\gamma^2} = \frac{h_E \rho s^2}{2l(\vartheta_E - \vartheta_0)} \left(1 + \frac{1}{3} Ph^{-1} - \frac{2}{45} Ph^{-2} + \frac{16}{945} Ph^{-3} - \dots \right) \quad \text{Gl. 2.32}$$

Der Fehler beträgt also:

$$\frac{t - t^*}{t} = \frac{1}{3} Ph^{-1} - \frac{7}{45} Ph^{-2} + \frac{79}{945} Ph^{-3} \dots \quad \text{Gl. 2.33}$$

$$t^* = \frac{s^2}{4a\gamma^2} = \frac{h_E \rho s^2}{2l(\vartheta_E - \vartheta_0)}$$

Für $Ph > 6,2$ ist der Fehler kleiner als 5 % und wächst mit kleiner werdender Phasenübergangszahl stark an.

Für die Berechnung des Erstarrungsfortschritts wird die an der Phasengrenzfläche freiwerdende Erstarrungswärme

$$dQ = h_E \rho A ds \quad \text{Gl. 2.34}$$

in die Wärmeflussgleichung im stationären Fall (vgl. Gl. 2.13 und Gl. 2.14)

$$dQ = \dot{Q} dt = \frac{(\vartheta_E - \vartheta_0) A}{\frac{s}{l} + \frac{\delta_W}{l_W} + \frac{1}{\alpha}} dt \quad \text{Gl. 2.35}$$

eingesetzt. Man erhält so eine Differentialgleichung für das Fortschreiten der Erstarrungsfront:

$$h_E \rho \frac{\left(\frac{s}{l} + \frac{\delta_W}{l_W} + \frac{1}{\alpha} \right)}{(\vartheta_E - \vartheta_0)} ds = dt \quad \text{Gl. 2.36}$$

Durch Integration ergibt sich:

$$h_E \rho \frac{\left(\frac{1}{2} \frac{s^2}{l} + \frac{\delta_W}{l_W} s + \frac{1}{\alpha} s \right)}{(\vartheta_E - \vartheta_0)} = t \quad \text{Gl. 2.37}$$

Durch Auflösen von Gl. 2.37 nach der Position der Erstarrungsfront s , ergibt sich die zeitliche Funktion der Erstarrungsfrontposition, unter der Annahme, dass die konstante

Plattentemperatur ϑ_0 über einen Wärmeübergangskoeffizienten α an das zu erstarrende Medium angekoppelt wird (vgl. mit Gl. 2.26):

$$s = \frac{-h_E \rho \delta_W l \alpha - h_E \rho \cdot l \cdot l_W + \sqrt{h_E \rho \cdot l \cdot \left(h_E \rho \cdot \delta_W^2 \cdot l \cdot \alpha^2 + 2h_E \rho \delta_W \cdot l \cdot \alpha \cdot l_W + h_E \rho \cdot l \cdot l_W^2 + 2l_W^2 \cdot \alpha^2 \cdot t \cdot \vartheta_E - 2l_W^2 \cdot \alpha^2 \cdot t \cdot \vartheta_0 \right)}}{(h_E \cdot \rho \cdot l_W \cdot \alpha)} \quad \text{Gl. 2.38}$$

Nachdem die quasistationäre Näherung nur für große Werte der Phasenübergangszahl ($Ph > 6,2$) gilt, sei eine Näherung von K. Stefan und B. Holzknecht erwähnt [Ste74, Ste75], bei der die Wärmespeicherung in der erstarrten Schicht näherungsweise berücksichtigt wird. Die folgenden Experimente mit keramischen Suspensionen zeigten jedoch, dass eine quasistationäre Näherung ausreichend ist.

2.4 Numerische Lösung von Wärmeleitproblemen:

Numerische Verfahren sind besonders vorteilhaft für komplizierte Wärmeleitprobleme, für die keine geschlossenen Lösungen vorhanden sind. Dies ist z.B. dann der Fall, wenn der Temperaturverlauf bei der Abkühlung einer Flüssigkeit berechnet werden soll, bei der es zu einer Phasenumwandlung kommt und die Randbedingung einer konstanten Temperatur ϑ_E in der gesamten flüssigen Phase, wie in Kapitel 2.3.2.1 und 2.3.2.2 beschrieben, nicht angenommen wird. In diesem Fall müssen temperaturabhängige Stoffwerte beachtet werden, da sie sich an der Phasengrenzfläche sprunghaft verändern. Die Berechnung solcher Temperaturprofile ist insbesondere im Hinblick auf die Verifizierung berechneter Stoffparameter sinnvoll, da durch einen Vergleich mit gemessenen Temperaturprofilen eine Aussage über die Richtigkeit der berechneten Stoffparameter möglich ist. Eine Berechnung der Temperaturprofile mit Abaqus stand in der vorliegenden Arbeit erst am Ende zur Verfügung, da nur in der neuesten Version 6.7 die Berücksichtigung der Erstarrungswärme, die maßgeblich den Erstarrungsvorgang beeinflusst, möglich war. Ein Abgleich der berechneten Temperaturprofile bestätigte jedoch auch die Richtigkeit der numerischen Rechnung (siehe Abb. 4.17).

Zur numerischen Behandlung von Anfangsrandwertaufgaben wurde in dieser Arbeit das explizite Differenzenverfahren verwendet, da es einen nur begrenzten mathematischen Aufwand erforderte. Die im Folgenden angegebenen Herleitungen sind sehr kurz gehalten.

Eine ausführlichere Herleitung ist in [Bae06] gegeben. Durch Diskretisierung der für temperaturabhängige Stoffwerte maßgeblichen DGL mit Wärmequelle (Gl. 2.18) und Wahl des harmonischen Mittels für die Wärmeleitfähigkeit l , lässt sich die Temperatur an der Stelle ϑ_i^{k+1} (siehe Abb. 2.9) schreiben als:

$$\vartheta_i^{k+1} = \vartheta_i^k + \frac{2 \cdot a_i^k \Delta t}{\Delta x^2} \left[\frac{(\vartheta_{i+1}^k - \vartheta_i^k)}{1 + \frac{l_i^k}{l_{i+1}^k}} - \frac{(\vartheta_i^k - \vartheta_{i-1}^k)}{1 + \frac{l_i^k}{l_{i-1}^k}} \right] + \frac{\dot{W}(x, t, \vartheta)}{c \cdot \rho} \Delta t \quad \text{Gl. 2.39}$$

Es wurde ein äquidistantes Gitter mit dem Abstand Δx gewählt. Hierin bedeutet i der Ortsindex und k der Zeitindex wie in Abb. 2.9 dargestellt. $\dot{W}(x, t, \vartheta)$ ist die vom Ort, der Zeit und der Temperatur abhängige Leistungsdichte, die dem System zugeführt oder abgeführt wird und $a_i^k = a(\vartheta_i^k)$ ist die Temperaturleitfähigkeit bei der Temperatur ϑ_i^k . Dies ermöglicht eine schrittweise Berechnung der Temperaturen zum Zeitpunkt $k+1$, bei Kenntnis der Temperaturen zum Zeitpunkt k .

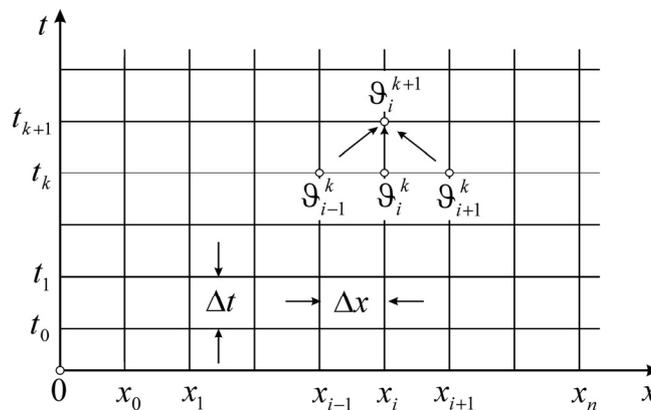


Abb. 2.9 Gitternetz zur Diskretisierung der Wärmeleitungsgleichung und zur Veranschaulichung der Differenzgleichung [Bae06]

Für die Ränder müssen eigene Gleichungen aufgestellt werden, da hier die Positionen $i+1$ bzw. $i-1$ außerhalb des erstarrenden Körpers liegen und daher nicht definiert sind. Am linken Rand soll bei $i = 1$ der Kontakt mit der gekühlten Platte sein. Diese besitzt eine konstante Temperatur ϑ_u . Dort muss also ein Wärmeübergangsfaktor α eingeführt werden. Die Wärmeübergangsbedingung lautet:

$$-l \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial x} = \alpha(\vartheta - \vartheta_u) \quad \text{Gl. 2.40}$$

Die Diskretisierung erfolgt mittels Abb. 2.10 und ergibt:

$$\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right)_1^k = \frac{(\vartheta_2^k - \vartheta_0^k)}{2 \cdot \Delta x} \quad \text{Gl. 2.41}$$

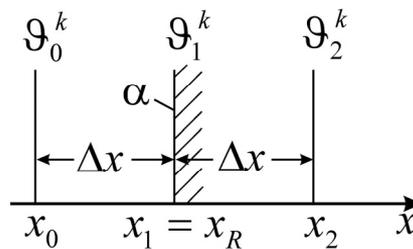


Abb. 2.10 Zur Berücksichtigung der Wärmeübergangsbedingung am linken Rand [Bae06]

Durch Einsetzen von Gl. 2.41 in Gl. 2.40 erhält man nun einen Ausdruck für ϑ_0^k der nur noch von der Temperatur am Ort $i = 1$ und $i = 2$ sowie der Plattentemperatur ϑ_u abhängig ist:

$$\vartheta_0^k = \vartheta_2^k - 2 \frac{\alpha \cdot \Delta x}{l} (\vartheta_1^k - \vartheta_u) \quad \text{Gl. 2.42}$$

Wird λ wieder durch das harmonische Mittel ersetzt folgt:

$$\vartheta_0^k = \vartheta_2^k - \frac{\alpha \cdot \Delta x \cdot (l_2^k + l_0^k)}{l_2^k \cdot l_0^k} (\vartheta_1^k - \vartheta_u) \quad \text{Gl. 2.43}$$

Dieser Ausdruck kann jetzt für $i = 1$ in Gl. 2.39 eingesetzt werden, wodurch eine numerische Formel zur Berechnung der Temperatur im Randbereich folgt:

$$\vartheta_1^{k+1} = \vartheta_1^k + \frac{2 \cdot a_1^k \Delta t}{\Delta x^2} \left[\frac{(\vartheta_2^k - \vartheta_1^k)}{1 + \frac{l_1^k}{l_2^k}} - \frac{\left(\vartheta_1^k - \left[\vartheta_2^k - \frac{\alpha \cdot \Delta x \cdot (l_2^k + l_0^k)}{l_2^k \cdot l_0^k} (\vartheta_1^k - \vartheta_u) \right] \right)}{1 + \frac{l_1^k}{l_0^k}} \right] + \frac{\dot{W}(x, t, \vartheta)}{c \cdot \rho} \Delta t \quad \text{Gl. 2.44}$$

Am rechten Rand wird angenommen, dass eine Wärmestromdichte \dot{q} in das Medium an der Grenzfläche zugeführt oder abgeführt wird. Es gilt folgende Bedingung:

$$-l \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right)_{x=x_R} = \dot{q}(t) \quad \text{Gl. 2.45}$$

Der Rand wird so gelegt, dass er in der Mitte zwischen 2 Gitterlinien liegt (siehe Abb. 2.11).

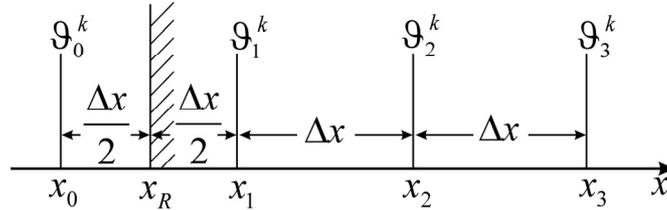


Abb. 2.11 Zur Berücksichtigung der Wärmeübergangsbedingung am rechten Rand [Bae06]

Durch Diskretisierung von Gl. 2.45 ergibt sich:

$$g_{i+1}^k = g_i^k - \frac{\Delta x}{l} \dot{q} \quad \text{Gl. 2.46}$$

Wird λ wieder durch das harmonische Mittel ersetzt folgt:

$$g_{i+1}^k = g_i^k - \frac{\Delta x (l_i^k + l_{i+1}^k)}{2 \cdot l_i^k \cdot l_{i+1}^k} \cdot \dot{q} \quad \text{Gl. 2.47}$$

Durch das Einsetzen in Gl. 2.39 folgt die Randbedingung für den rechten Rand:

$$g_i^{k+1} = g_i^k + \frac{2 \cdot a_i^k \Delta t}{\Delta x^2} \left[\frac{\left(-\frac{\Delta x (l_i^k + l_{i+1}^k)}{2 \cdot l_i^k \cdot l_{i+1}^k} \dot{q} \right)}{1 + \frac{l_i^k}{l_{i+1}^k}} - \frac{(g_i^k - g_{i-1}^k)}{1 + \frac{l_i^k}{l_{i-1}^k}} \right] + \frac{\dot{W}(x, t, \vartheta)}{c \cdot \rho} \Delta t \quad \text{Gl. 2.48}$$

Mit Hilfe der Gleichungen Gl. 2.39, Gl. 2.44 und Gl. 2.48 ist es nun möglich den instationären Temperaturverlauf eines erstarrenden Festkörpers zu berechnen.

2.5 Grundlagen zur Modellrechnung nach Peppin et al.

Die Wechselwirkung von Partikeln an einer flüssig-fest Phasengrenzfläche wurde bereits seit den 60iger Jahren untersucht [Uhl64] und ist bis heute ein aktuelles Forschungsthema wie zahlreiche Publikationen zeigen (s.u.). Hierbei wurde anfangs experimentell der Unterschied der Erstarrungsmorphologie von Wasser bei der Dispergierung fester Partikel in einer Größenordnung von 1 μm bis zu einigen 100 μm (Graphit, MgO, Si, ...) im Vergleich zu flüssigen Partikeln mit einer Größe von 1 bis 2 μm (Xylene, Orthoterphenyl) untersucht. Hieraus ergab sich, dass bei hinreichend kleinen Erstarrungsgeschwindigkeiten nahezu alle Materialien vor der planaren Erstarrungsfront aufkonzentriert werden, unabhängig von der Größe der dispergierten Teilchen. Bei Erhöhung der Erstarrungsgeschwindigkeit werden zunehmend mehr Partikel in der planaren Erstarrungsfront eingebaut, bis es bei Flüssigen schließlich zu einem vollständigen Einbau in die planar wachsenden Erstarrungsfront kommt [Uhl64]. Folgende Arbeiten versuchten die Wechselwirkungskräfte von Partikeln mit der Phasengrenzfläche mathematisch zu beschreiben [Bol71, Kör85, Pöt89, Rem99, Rem01]. Hierbei kommt es zu einem Wechselspiel zwischen abstoßenden Kräften aufgrund der Grenzflächenenergien, und anziehenden Kräften aufgrund von Strömungsreibung. Da die Reibungskräfte allerdings erst für Partikel im oberen μm Bereich bzw. für sehr schnelle Einfriergeschwindigkeiten eine Rolle spielen [Uhl64], sind diese Ansätze zur Beschreibung der Instabilität der anfänglich planaren Eisfront fraglich.

Schon Uhlmann [Uhl64] berichtete in den 60er Jahren, dass es bei festen Partikeln oberhalb einer bestimmten Erstarrungsgeschwindigkeit zu einem Zusammenbruch der planaren Phasengrenzfläche fest-flüssig kommt und sich Eislammellen ausbilden, so dass die oben angesprochene kritische Geschwindigkeit zum vollständigen Einschluss aller Partikel in die planare Erstarrungsfront nicht erreicht wird (siehe Abb. 2.3).

Was aber ist die Ursache für das Zusammenbrechen der Erstarrungsfront? Abhängig von der Wärmeleitfähigkeit der dispergierten Partikel führt eine höhere Leitfähigkeit zu einer konkaven Krümmung der Grenzfläche hinter dem Partikel [Had04, Dev08], hervorgerufen durch die höhere Wärmeabfuhr in diesem Bereich. Da keramische Teilchen eine deutlich höhere Wärmeleitfähigkeit als Wasser aufweisen, könnte dies eine mögliche Ursache für die Lamellenausbildung sein.

Letztendlich ist der Grund für die lamellare Erstarrung, bei gerichtetem Einfrieren von wässrigen keramischen Suspensionen, bis dato noch nicht geklärt. Peppin et al. [Pep05, Pep06, Pep07] gibt jedoch einen viel versprechenden Ansatz, der die Erstarrung von

wässrigen kolloidalen Suspensionen analog der einphasigen metallischen Erstarrung (Mullins-Sekerka-Instabilität [Mul64]) bzw. von wässrigen Lösungen [But01, But02, But02_2] behandelt. Da die Rechnungen bislang nicht experimentell überprüft wurden, war es notwendig, die relevanten Gleichungen zur Herleitung nachzuvollziehen um die Lamellenausbildung für die in dieser Arbeit vorliegenden experimentellen Randbedingungen neu zu lösen.

Ausgangspunkt der Betrachtung von Peppin ist eine wässrige Suspension, in der die dispergierten Teilchen in Form runder Kugeln gleichen Durchmessers wechselwirkungsfrei und schwerelos vorliegen. Peppin et al. [Pep07] sieht als Ursache für die Instabilität der Phasengrenzfläche bei der Erstarrung von Suspensionen die konstitutionelle Unterkühlung, analog der einphasigen Erstarrung von metallischen Legierungen, wobei diese durch die Partikel vor der zu Beginn planaren Erstarrungsfront hervorgerufen wird. Im Folgenden werden seine Ergebnisse aufgeführt. Eine Übertragung auf die in dieser Arbeit verwendeten Versuchsrandbedingungen erfolgt in Kapitel 6.4.

Als schematischer Versuchsaufbau dient Abb. 2.12. Die Erstarrung erfolgt in einem konstanten Temperaturgradienten $G_T \equiv dT/dz|_{z=0}$ bei gleichbleibender Geschwindigkeit v . Das Koordinatensystem bewegt sich im Folgenden mit der Erstarrungsfrontposition mit. Wie in Abb. 2.12 ersichtlich, kommt es zunächst zur Ausbildung einer planaren Erstarrungsfront des Eises. Hierdurch werden die keramischen Partikel in der Suspension aufkonzentriert und ein geringer Bruchteil in die planare Erstarrungsfront eingebaut, was durch den Segregationskoeffizienten k_s beschrieben wird (siehe Gl. 2.52).

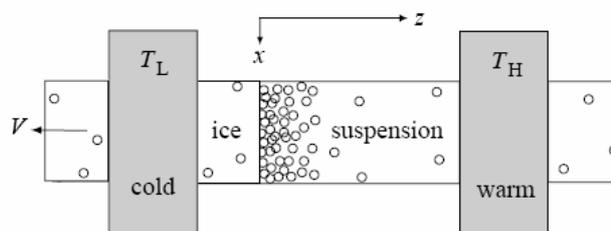


Abb. 2.12 Schematische Darstellung der gerichteten Erstarrung einer kolloidalen Suspension mit konstanter Geschwindigkeit v . Es kommt zu einer Aufkonzentration der Partikel vor der Erstarrungsfront und dem Einschluss einiger Partikel im Eis [Pep07].

Die Ursache für die Lamellenausbildung an der Phasengrenze fest-flüssig ist schematisch in Abb. 2.13 dargestellt.

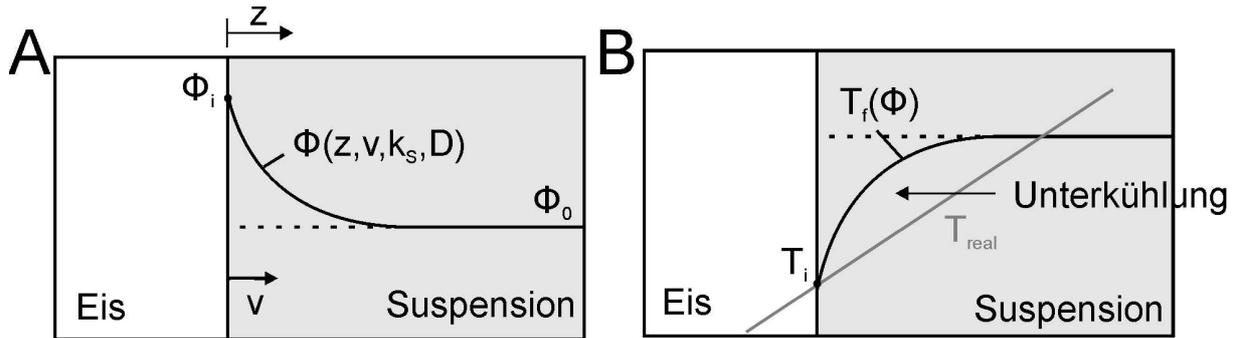


Abb. 2.13 A: Planare Erstarrung von Eis mit der Erstarrungsgeschwindigkeit v unter Ausschluss nahezu aller Partikel, wodurch sich diese in der Suspension aufkonzentrieren; B: Die thermodynamische Erstarrungstemperatur T_f ist abhängig von der Partikelkonzentration. Ist der Verlauf der wahren Temperatur T_{real} vor der Phasengrenze flacher als die der Liquidustemperatur T_f , tritt konstitutionelle Unterkühlung auf, die zur Instabilität der Phasengrenzfläche und damit zur Lamellenbildung führt.

Der sich vor der planaren Erstarrungsfront ausbildende Konzentrationsgradient $\phi(z)$, mit der Konzentration ϕ_i unmittelbar an der Erstarrungsfront (siehe Abb. 2.13 A), ist abhängig von der Erstarrungsgeschwindigkeit v , dem Segregationskoeffizienten k_S , sowie vom makroskopischen Diffusionskoeffizienten D (Herleitung siehe Anhang A.1) der Partikel.

Eine konstitutionelle Unterkühlung ist nun möglich, da die thermodynamische Erstarrungstemperatur T_f der Suspension (Gl. 2.54) von der Feststoffkonzentration abhängt (Herleitung siehe Anhang A.2). Aufgrund der Aufkonzentration vor der Erstarrungsfront kommt es zu einer Erniedrigung der thermodynamischen Erstarrungstemperatur (Abb. 2.13 B). Ist die Steigung von T_f an der planaren Erstarrungsfront steiler als jene der real herrschenden Temperatur T_{real} , ist die Suspension in diesem Bereich konstitutionell unterkühlt. Dies bildet die Triebkraft zur Vergrößerung der Grenzfläche durch die Lamellenausbildung.

Herleitung der Randbedingungen für das analytische Modell nach Peppin et al. [Pep07]:

Die Massenerhaltung an der Phasengrenzfläche kann geschrieben werden als:

$$\frac{d\phi(z(t), t)}{dt} = \frac{\partial \phi}{\partial z} \cdot \frac{\partial z}{\partial t} + \frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\partial \phi}{\partial z} \cdot (-v) + \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad \text{Gl. 2.49}$$

Der Konzentrationsgradient kann jetzt mit dem Diffusionsstrom \vec{J}_2 der Partikel (Gl. A.14) verknüpft werden. Hieraus folgt die allgemeine DGL des Peppin Modells:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} - \frac{\partial \phi}{\partial z} \cdot v = \nabla D(\phi) \nabla \phi \quad z \geq 0 \quad \text{Gl. 2.50}$$

Im Folgenden werden kleine Indizes für physikalische Größen unmittelbar an der planaren Grenzfläche verwendet und große Indizes für Größen unmittelbar an der verformten Grenzfläche.

Der Strom an Teilchen an einer gekrümmten Phasengrenzfläche berechnet sich aus:

$$(\phi_l - \phi_s)v_n = -D(\phi_l)\nabla\phi_l\vec{n} \quad z = 0 \quad \text{Gl. 2.51}$$

Dies ist die 1. Randbedingung zur Lösung der DGL aus Gl. 2.50. ϕ_l bedeutet die Konzentration unmittelbar vor der gekrümmten Grenzfläche, ϕ_s die Feststoffkonzentration im Eis. $v_n = (v + h_t)/\sqrt{1+h_x^2}$ ist die Geschwindigkeit der deformierten Grenzfläche wobei $h(x,t)$ die Abweichung der Grenzfläche vom planaren Fall beschreibt. h_x entspricht der Ableitung nach dem Ort x , h_t der Ableitung nach der Zeit t . $\vec{n} = (-h_x, 1)/\sqrt{1+h_x^2}$ beschreibt den Einheitsvektor normal zur Grenzfläche.

Es existiert keine Diffusion in der festen Phase. Die Feststoffkonzentration in der festen Phase ϕ_s kann über die Konzentration unmittelbar vor der Erstarrungsfront ϕ_l über den sog. Segregationskoeffizienten k_s ausgedrückt werden:

$$\phi_s = \phi_l \cdot k_s \quad \text{Gl. 2.52}$$

Es gibt zahlreiche Veröffentlichungen [Uhl64, Bol71, Kör85, Pöt89, Ast93, Had98, Rem99, Rem01], die die Wechselwirkung eines Partikels an einer zu Beginn planar wachsenden Erstarrungsfront behandeln. Allgemein ergibt sich aus diesen Publikationen, dass der Segregationskoeffizient von der Partikelgröße und der Erstarrungsgeschwindigkeit abhängig ist. Bei kleinen Erstarrungsgeschwindigkeiten werden die Partikel vor der Erstarrungsfront her geschoben ($k_s \approx 0$), während sie bei großen Erstarrungsgeschwindigkeiten im Eis eingeschlossen werden ($k_s \approx 1$). Es kann eine kritische Geschwindigkeit v_c berechnet werden, ab der ein vollständiger Einschluss der Partikel in die feste Phase stattfindet [Uhl64, Bol71, Kör85, Pöt89, Rem99]. Peppin et al. [Pep07] bemerkte zudem, dass es auch eine Konzentrationsabhängigkeit des Segregationskoeffizienten gibt. Im Folgenden wird der Segregationskoeffizient allerdings zur Vereinfachung als konstant angenommen, was für kleine Erstarrungsgeschwindigkeiten, in denen $k_s \rightarrow 0$ geht, näherungsweise erfüllt ist.

Der Temperaturverlauf $T(z)$ unmittelbar vor der Phasengrenzfläche in der flüssigen Phase wird ebenfalls als konstant angenommen.

$$T(z) = T_i + G_T z \quad z \geq 0 \quad \text{Gl. 2.53}$$

Dies ist die 2. Randbedingung zur Lösung der DGL aus Gl. 2.50. T_i ist die Temperatur an der planaren Grenzfläche (siehe Abb. 2.13 B), was streng genommen nur unter der Randbedingung zulässig ist, dass die thermischen Eigenschaften von Eis und Suspension gleich sind und auch die Wachstumsgeschwindigkeit so klein ist, dass die Erstarrungswärme vernachlässigt werden kann. Dies ist für das System Eis-Wasser nicht erfüllt, jedoch ergibt sich in der Realität durch die freiwerdende Erstarrungswärme, die Wärmekapazität der Suspension und die höhere Erstarrungsgeschwindigkeit kein Knickpunkt im Temperaturverlauf zwischen fester und flüssiger Phase sondern ein stetiger Übergang (siehe Kapitel 4.3). Die gemessenen T-Profile zeigen aus diesem Grund im Nahbereich vor der Phasengrenze einen linearen T-Verlauf wodurch die Annahme aus Gl. 2.53 dennoch ihre Berechtigung hat.

Der Ausdruck für die thermodynamische Erstarrungstemperatur $T_f(\phi)$ lautet:

$$T_f(\phi) = T_m \left(1 + \frac{k_B T_m}{V_p \rho_f L_f} \phi \cdot Z(\phi) \right)^{-1} \quad \text{Gl. 2.54}$$

Die Herleitung dieser Gleichung ist im Anhang A.2 gegeben.

Hierin ist V_p das Partikelvolumen, ρ_f die Dichte, L_f die spez. Erstarrungswärme und T_m die thermodynamische Erstarrungstemperatur des reinen Dispergiermediums. $Z(\phi)$ beschreibt die statischen Partikel-Partikel Wechselwirkungskräfte (siehe Kapitel 6.4). Die thermodynamische Erstarrungstemperatur unmittelbar vor der planaren Phasengrenzfläche ergibt sich indem für die Volumenkonzentration ϕ die Konzentration an der zunächst ungestörten Phasengrenzfläche ϕ_i eingesetzt wird (siehe Abb. 2.13 A):

$$T_f(\phi_i) = T_m \left(1 + \frac{k_B T_m}{v_p \rho_f L_f} \phi_i Z(\phi_i) \right)^{-1} \quad z = 0 \quad \text{Gl. 2.55}$$

Aus dieser Gleichung kann eine Beziehung zur Krümmung der Grenzfläche hergestellt werden.

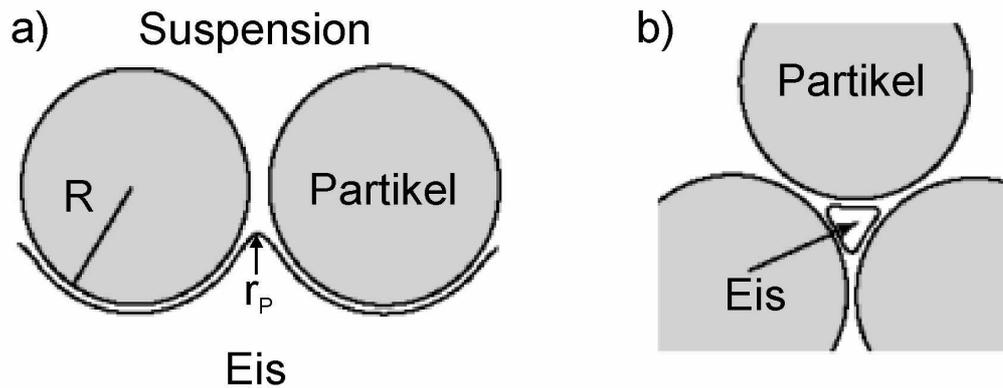


Abb. 2.14 Krümmung der planaren Eisfront in Kontakt mit Partikeln. a) Seitenansicht; b) Draufsicht [Pep06]

Eine Krümmung bedeutet auch eine Vergrößerung der Grenzfläche wozu ein zusätzlicher Energieeintrag in Form einer Unterkühlung nötig ist [Liu03]. Dies beschreibt die sog. Gibbs-Thomson Gleichung (Sah99):

$$T - T_m = -\frac{T_m \gamma}{\rho L_f} K \quad \text{Gl. 2.56}$$

ρ bedeutet die Dichte des Eises, γ die Eis-Wasser Oberflächenspannung, L_f die Erstarrungswärme und $K = h_{xx} (1 + h_x^2)^{-\frac{3}{2}}$ die mittlere Krümmung der Grenzfläche. Das Eis kann in die Partikelmatrix eindringen, wenn die Krümmung $K > 2/r_p$ ist (siehe Abb. 2.14 a)). r_p gibt den charakteristische Porenradius an. Für einen Porendurchmesser von $1 \mu\text{m}$ ergibt sich eine Eiseindringtemperatur von etwa $-0,1^\circ\text{C}$ für einen Porendurchmesser von 1 nm etwa -100°C .

Erreicht die Temperatur an der Grenzfläche die Eindringtemperatur, werden die Partikel vom Eis eingeschlossen (siehe Abb. 2.14). Gl. 2.56 gilt nur für den Gleichgewichtszustand. Im Nichtgleichgewichtszustand, z.B. durch schnelles Einfrieren, können die Partikel auch schon bei wärmeren Temperaturen aufgrund der viskosen Grenzflächenkräfte eingeschlossen werden.

Für die Temperatur der verformten Grenzfläche ergibt sich nach Gl. 2.56 und Gl. 2.54:

$$T_l = T_f(\phi_l) + \frac{\gamma T_m}{\rho L_f} K \quad (z = h) \quad \text{Gl. 2.57}$$

Dies ist die 3. Randbedingung zur Lösung der DGL aus Gl. 2.50

Bestimmung der DGL zur analytischen Beschreibung der Instabilität der Phasengrenzfläche nach Peppin et al. [Pep07]:

Im Folgenden wird zu besserer Rechenbarkeit eine Variablensubstitution analog Peppin et al. [Pep07] durchgeführt.

$$\begin{aligned}
 (\hat{x}, \hat{z}, \hat{h}) &= (x, z, h) / \delta_L \\
 \hat{t} &= t / \delta_t \\
 \hat{K} &= \delta_L K \\
 \hat{T} &= T / (\delta_L G_T) \\
 \hat{C} &= \phi / (\delta_L G_\phi) \\
 \delta_L &= D_0 / v \\
 \delta_t &= D_0 / v^2 \\
 \hat{D} &= D / D_0
 \end{aligned}
 \tag{Gl. 2.58}$$

Hierbei gibt $G_T = dT/dz|_{z=0}$ den Temperaturgradient und $G_\phi = d\phi/dz|_{z=0}$ den Konzentrationsgradient an der planaren Grenzfläche an.

Für $\hat{D}(\phi)$ wurde nach [Pep07] der Zusammenhang

$$D(\phi) = D_0 \cdot \hat{D}(\phi) \tag{Gl. 2.59}$$

verwandt. D_0 beschreibt die Stokes-Einstein-Diffusion (siehe Anhang A.1) eines einzelnen Partikels in der Suspension bei unendlicher Verdünnung und $\hat{D}(\phi)$ die Veränderung durch das Partikelkollektiv (siehe Abb. 6.11). Gl. 2.59 leitet sich aus der Betrachtung von Hartkugelsuspensionen ab (siehe Kapitel 6.4.1), kann aber auch auf reale Suspensionen übertragen werden (siehe Kapitel 6.4.2).

Die Variablen \hat{h} , die die Abweichung der Grenzfläche vom planaren Fall beschreibt (s.o.) und \hat{C} , die die Konzentration vor der Grenzfläche angibt, werden jetzt durch folgende Funktionen gestört:

$$\begin{aligned}
 \hat{h} &= \bar{h} + h' \\
 \hat{C} &= \bar{C} + C'
 \end{aligned}
 \quad [C', h'] = [c_1(\hat{z}), h_1] \exp(\sigma \hat{t} + i\alpha \hat{x})
 \tag{Gl. 2.60}$$

Hierbei sind $\bar{h} = 0$ und \bar{C} die Variablen die den stationären planaren Fall beschreiben. σ bezeichnet die Wachstumsrate einer Störung. Des Weiteren wird $\text{Re}(\sigma) = 0$ gesetzt, wodurch gerade der Punkt berechnet wird, ab dem das Wachstum einer Instabilität möglich ist. Hierdurch werden die Variablen definiert, die den stabilen ($\text{Re}(\sigma) < 0$) vom instabilen Zustand ($\text{Re}(\sigma) > 0$) trennen.

Durch das Einsetzen von Gl. 2.60 in die Gleichungen Gl. 2.50, Gl. 2.51, Gl. 2.53 und Gl. 2.57, kann eine nichtlineare gewöhnliche Differentialgleichung und deren Randbedingungen hergeleitet werden [Pep07]:

$$\hat{D}(\bar{C}) \frac{d^2 c_1}{dz^2} + (1 + 2\hat{D}_{\bar{C}} \bar{C}_{\bar{z}}) \frac{dc_1}{dz} + (\hat{D}_{\bar{C}} \bar{C}_{\bar{z}\bar{z}} + \hat{D}_{\bar{C}\bar{C}} \bar{C}_{\bar{z}}^2 - \sigma - \hat{D}\alpha^2) c_1 = 0 \quad \text{Gl. 2.61}$$

Die Indizierung an den Variablen bedeutet, dass die entsprechende Variable nach diesem Index abgeleitet wird.

Die Randbedingungen für die DGL lauten:

$$c_1 \rightarrow 0 \quad (z \rightarrow \infty) \quad \text{Gl. 2.62}$$

und

$$\frac{dc_1}{dz} = -\frac{\hat{D}_{\bar{C}} + (1 - k_s)}{\hat{D}} c_1 + \left(\sigma + \frac{k_s}{\hat{D}} \right) (M^{-1} - 1 + \alpha^2 \Gamma)^{-1} c_1 \quad (z = 0) \quad \text{Gl. 2.63}$$

Der Oberflächenenergieparameter Γ ist:

$$\Gamma = \frac{\gamma T_m}{\delta_L^2 G_{T_f} \rho L_f} \quad \text{Gl. 2.64}$$

γ steht hierbei für die Eis-Wasser Grenzflächenenergie. Γ bedeutet eine dimensionslose Zahl, die den Energiegehalt der Grenzfläche in Abhängigkeit von der Erstarrungsgeschwindigkeit v beschreibt. Dies ergibt sich durch Einsetzen von δ_L und G_{T_f} . Für eine Erstarrungsgeschwindigkeit $v = 0$ ist $\Gamma = 0$ und steigt für wachsende Erstarrungsgeschwindigkeiten an.

M ist definiert als:

$$M = \frac{G_{T_f}}{G_T} \quad \text{Gl. 2.65}$$

M beschreibt die Größe der Unterkühlung. Ist $M < 1$ so ist die Steigung der thermodynamischen Erstarrungstemperatur $G_{T_f} = dT_f/dz|_{z=0}$ an der Phasengrenzfläche kleiner als die Steigung der wahren Temperatur $G_T = dT/dz|_{z=0}$. Eine Instabilität der Phasengrenzfläche kann folglich nur für Werte $M \geq 1$ erfolgen (siehe Abb. 2.15). Im Folgenden wird M auch als Unterkühlungskennzahl bezeichnet.

Eine exakte Lösung der Differentialgleichung in Gl. 2.61 ist aufgrund des konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten nur numerisch möglich (z.B. über die shooting methode [Pep07]).

Einfach lösbar ist sie hingegen für einen konstanten Diffusionskoeffizienten. Dies ist für Hartkugelsuspensionen mit Partikeln im μm Bereich, bis zu einer Feststoffkonzentration von etwa 50 Vol.%, näherungsweise erfüllt (siehe Abb. 6.11). Unter dieser Voraussetzung lässt sich Gl. 2.61 vereinfachen zu:

$$\hat{D} \frac{d^2 c_1}{d\hat{z}^2} + \frac{dc_1}{d\hat{z}} + (-\sigma - \hat{D}\alpha^2) c_1 = 0 \quad \text{Gl. 2.66}$$

Der Ansatz zur Lösung dieser homogenen linearen DGL lautet $c_1(\hat{z}) = B \exp(\lambda \hat{z})$. Hieraus ergibt sich:

$$\hat{D}\lambda^2 + \lambda + (-\sigma - \hat{D}\alpha^2) = 0 \quad \text{Gl. 2.67}$$

Die physikalisch sinnvolle Lösung für λ muss negativ sein, da die Konzentration vor der Phasengrenzfläche abfällt:

$$\lambda = -\frac{1}{2\hat{D}} - \sqrt{\frac{1}{4\hat{D}^2} + \frac{\sigma}{\hat{D}} + \alpha^2} \quad \text{Gl. 2.68}$$

Durch Einsetzen der Funktion c_1 in die Randbedingung aus Gl. 2.63 ergibt sich:

$$\frac{dc_1}{dz} = -\frac{1}{2\hat{D}} - \sqrt{\frac{1}{4\hat{D}^2} + \frac{\sigma}{\hat{D}} + \alpha^2} = -\frac{(1-k_s)}{\hat{D}} + \left(\sigma + \frac{k_s}{\hat{D}}\right) (M^{-1} - 1 + \alpha^2 \Gamma)^{-1} \quad (z=0) \quad \text{Gl. 2.69}$$

Diese Gleichung ist nach [Pep07] analog der von metallischen Legierungen nach Mullins & Sekerka [Mul64] mit dem Unterschied, dass hier die Koeffizienten von der Feststoffkonzentration und dem Partikelradius abhängig sind.

Durch Auflösen von Gl. 2.69 nach M und für $\sigma = 0$ (Gl. 2.60) folgt:

$$M = - \frac{-1 + \sqrt{\frac{1+4\alpha^2\hat{D}^2}{\hat{D}^2}}\hat{D} + 2 \cdot k_s}{1 - \alpha^2\Gamma - \sqrt{\frac{1+4\alpha^2\hat{D}^2}{\hat{D}^2}}\hat{D} + \sqrt{\frac{1+4\alpha^2\hat{D}^2}{\hat{D}^2}}\hat{D}\alpha^2\Gamma + 2k_s\alpha^2\Gamma} \quad \text{Gl. 2.70}$$

Der Verlauf von M über α wird in Abb. 2.15 für unterschiedliche Partikelradien von 2 nm bis 10 nm dargestellt. Zur Berechnung wurde der Kompressibilitäts-Faktor Z sowie die Permeabilität k für Hartkugelsuspensionen verwandt (siehe Kapitel 6.4.1). Die Werte für die Erstarrungsgeschwindigkeit $v = 0,1 \mu\text{m}/\text{s}$, den Segregationskoeffizienten $k_s = 10^{-6}$, die Feststoffkonzentration vor der planaren Erstarrungsfront $\phi_i = 10^{-6}$ sowie die gewählten Partikelradien wurden zum Vergleich analog der Publikation [Pep07] gewählt und stellen für die eigenen Experimente keine sinnvollen Werte dar. Eine Rechnung für reale Randbedingungen kann in Kapitel 6.4 gefunden werden. Alle übrigen Größen sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Unter der Annahme, dass die Wachstumsrate $\sigma = 0$ ist, ergibt Gl. 2.70 einen Verlauf, der den stabilen ($\sigma < 0$) vom instabilen Bereich ($\sigma > 0$) trennt. Dies ist in Abb. 2.15 A dargestellt.

M ist, wie bereits angesprochen, eine Größe, die die Unterkühlung beschreibt und im Folgenden als Unterkühlungskennzahl bezeichnet wird. Ist die Steigung der thermodynamischen Erstarrungstemperatur G_{T_f} an der planaren Erstarrungsgrenzfläche größer als die Steigung der wahren Temperatur G_T , so liegt eine konstitutionelle Unterkühlung vor der Phasengrenze vor, wodurch die Ausbildung einer Instabilität ermöglicht wird. Die kleinste nötige Unterkühlung, die zur Ausbildung einer Instabilität führt, liegt im Punkt α_c vor. Es wird im Folgenden davon ausgegangen, dass für beliebige Unterkühlungen $M \geq M(\alpha_c)$, immer nur die kleinste nötige Unterkühlung zur Ausbildung einer Instabilität führt.

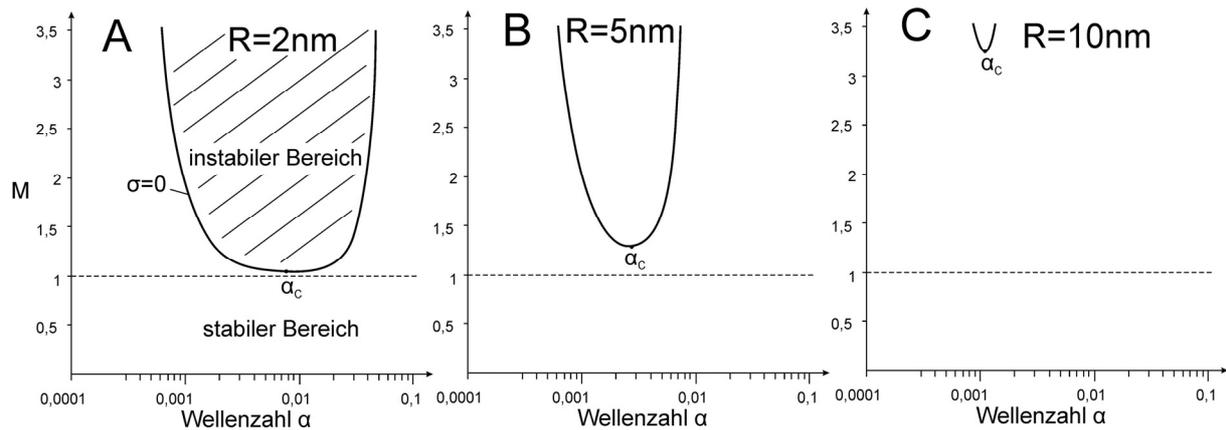


Abb. 2.15 Verlauf von M über der Wellenzahl α für eine Einfriergeschwindigkeit $v = 0,1 \mu\text{m/s}$, einen Segregationskoeffizienten $k_S = 10^{-1}$ sowie eine Feststoffkonzentration vor der planaren Erstarrungsfront $\phi_i = 10^{-6}$ für unterschiedliche Partikelradien von: (A) 2 nm, (B) 5 nm und (C) 10 nm analog [Pep07]

Zur Umrechnung der Wellenzahl α_C in eine kritische Wellenlänge λ_C , wird für \hat{x} in Gl. 2.60 der Wert gesucht, für den $\alpha \cdot \hat{x} = 2\pi$ ist. Hieraus ergibt sich für die kritische Wellenlänge λ_C :

$$\lambda_C = \frac{2\pi}{\alpha_C} \cdot \frac{D_0}{v} \quad \text{Gl. 2.71}$$

In Kapitel 6.4 wird dieser Zusammenhang anhand der in der vorliegenden Arbeit gemessenen Lamellenabstände beim gerichteten Einfrieren von Al_2O_3 - und Polystyrol-Suspensionen mit unterschiedlichen mittleren Partikelradien überprüft.

3 Experimentelle Durchführung

3.1 *Untersuchte Materialien*

Im Rahmen der Arbeit wurde der Einfluss der Suspensions- und Partikeleigenschaften auf die Mikrostrukturausbildung beim Gefriergießen untersucht. Hierzu mussten neben dem Feststoffanteil der Suspensionen, auch die mittlere Partikelgröße und das Partikelmaterial variiert werden. Insgesamt wurden 4 verschiedene Al_2O_3 -Pulver sowie 4 verschiedene Polystyrolsuspensionen verwendet. Eine Übersicht über die verwendeten Pulver und Suspensionen befindet sich in Tabelle 3.1. Das in dieser Arbeit meist verwendete Pulver war das CT3000SG, welches eine sehr breite Partikelverteilung besitzt (siehe Abb. 3.1). Die verwendeten Al_2O_3 Pulver der Fa. Sumitomo weisen entgegen dem Pulver von Almatis, eine engere Partikelverteilung auf. Da ersteres zusätzlich in verschiedenen mittleren Partikelgrößen erhältlich ist, konnte hierdurch auch der Einfluss der Teilchengröße untersucht werden. Die Fa. BS-Partikel lieferte fertige Suspensionen aus Polystyrolpartikeln mit unterschiedlichem Durchmesser. Aufgrund der nahezu identischen Dichte im Vergleich zu Wasser (1050 kg/m^3), findet selbst bei großen Partikelgrößen von $15 \mu\text{m}$ keine direkte Sedimentation statt, so dass diese Suspensionen für die Einfrierversuche verwendbar waren. Des Weiteren dienten sie wegen der hohen Sphärizität und der sehr engen Größenverteilungen als ideale Modellsuspensionen.

Pulver	Partikelgröße	Hersteller
Al ₂ O ₃ CT 3000SG	d ₅₀ = 0,8 μm	Almatis GmbH, Ludwigshafen
Al ₂ O ₃ Sumitomo AA03	d ₅₀ = 0,24 μm	Sumitomo Chemical Co., Ltd., Tokyo, Japan
Al ₂ O ₃ Sumitomo AA1.5	d ₅₀ = 1,5 μm	
Al ₂ O ₃ Sumitomo AA3	d ₅₀ = 3,3 μm	
Polystyrol Suspension	d = 2,2 μm ± 0,1 μm	BS-Partikel GmbH, Wiesbaden
Polystyrol Suspension	d = 4,1 μm ± 0,1 μm	
Polystyrol Suspension	d = 6,6 μm ± 0,2 μm	
Polystyrol Suspension	d = 15,0 μm ± 0,2 μm	

Tabelle 3.1 Übersicht über die untersuchten Pulver und Suspensionen

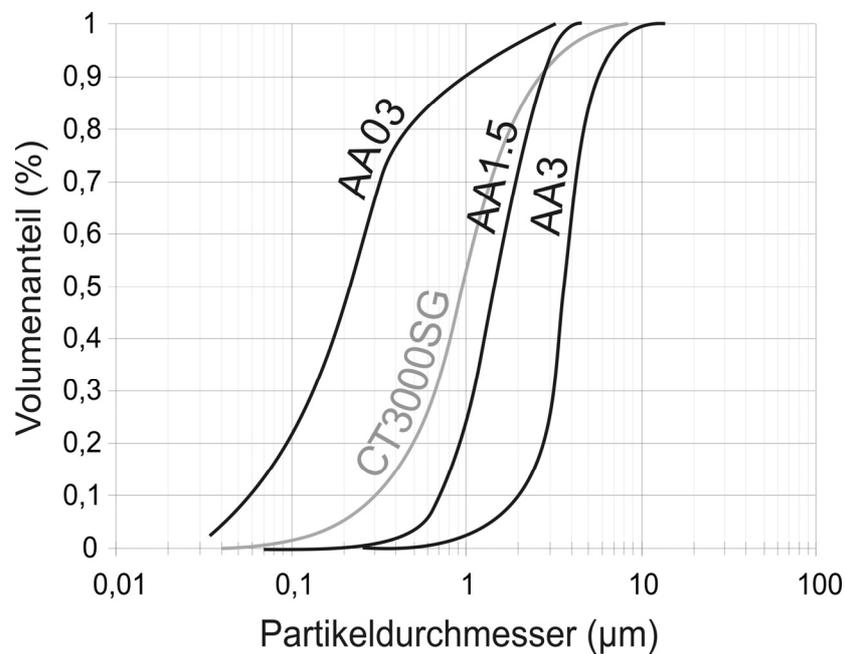


Abb. 3.1 Volumenverteilungsfunktionen der verwendeten Al₂O₃ Pulver

3.2 Suspensionsaufbereitung

Grundlage für alle durchgeführten Experimente waren ausnahmslos wässrige Suspensionen. Die Al_2O_3 Pulver wurden unter Verwendung des kommerziellen Dispergators Dolapix CE 64 (Zschimmer & Schwarz, Lahnstein) in deionisiertem Wasser eindispersiert. Die Dispergatorkonzentration variierte abhängig vom verwendeten Pulver von 0,05 bis 1,7 Ma-%, bezogen auf den Suspensionsfeststoffgehalt. Um die Gefügestruktur nach der Gefrietrocknung (siehe auch Kapitel 3.3.3) zu stabilisieren, wurde für diese Versuche zusätzlich der kommerzielle Binder Optapix PAF 60 (Zschimmer & Schwarz, Lahnstein) mit einer Konzentration von 10 Ma-%, bezogen auf den Suspensionsfeststoffgehalt, der Suspension zugegeben. Die Suspensionsaufbereitung war je nach Fragestellung unterschiedlich. Es wurde sowohl die Reihenfolge der Zugabe, als auch die Art der Dispergierung verändert. Die Dispergierung der Pulver geschah entweder durch einfaches Einrühren in deionisiertes Wasser oder durch Verwendung einer Planetenkugelmühle. In den späteren Experimenten konnte jedoch nachgewiesen werden, dass die Suspensionsaufbereitung auf die Mikrostrukturausbildung des Freeze-Casting-Gefüges, keinen Einfluss hat.

3.3 Einfriervorrichtungen

Im Rahmen der Arbeit wurde der Einfluss der Einfrierbedingungen auf die Mikrostrukturausbildung der Freeze-Casting Preforms untersucht. Hierzu sind neben den Versuchsaufbauten zusätzlich die Erfassung des zeitlichen und räumlichen Temperaturverlaufs während der Erstarrung, sowie der Erstarrungsfrontgeschwindigkeit unumgänglich. Es kamen insgesamt zwei prinzipiell unterschiedliche Versuchsaufbauten, die einseitige und die beidseitige Kühlung, zum Einsatz. Abb. 3.2 zeigt schematisch den Fall der einseitigen Kühlung. Hierbei ist das einzufrierende Medium nur auf der Unterseite mit einer gekühlten Kontaktstelle in Berührung, während auf der Oberseite Kontakt mit der Umgebung besteht. Dieser Versuchsaufbau kommt wegen seiner Einfachheit meist auch heute noch zur Anwendung [Chi08, Koh06, Dev06_2, Lu06]. Die Temperatur an der unteren Kontaktstelle wird während des gesamten Einfriervorgangs konstant gehalten und sinkt an der Oberseite durch die kontinuierliche Abkühlung. Zu Beginn herrscht an der gekühlten Kontaktstelle der größte Temperaturgradient, wodurch sich eine hohe Erstarrungsgeschwindigkeit ergibt. Mit

der Zeit kühlt sich das einzufrierende Medium immer weiter ab, der Temperaturgradient verkleinert sich und die Erstarrungsgeschwindigkeit sinkt. In (Abb. 3.2 B) sind die Erstarrungsgeschwindigkeit und die Erstarrungsfrontposition schematisch dargestellt.

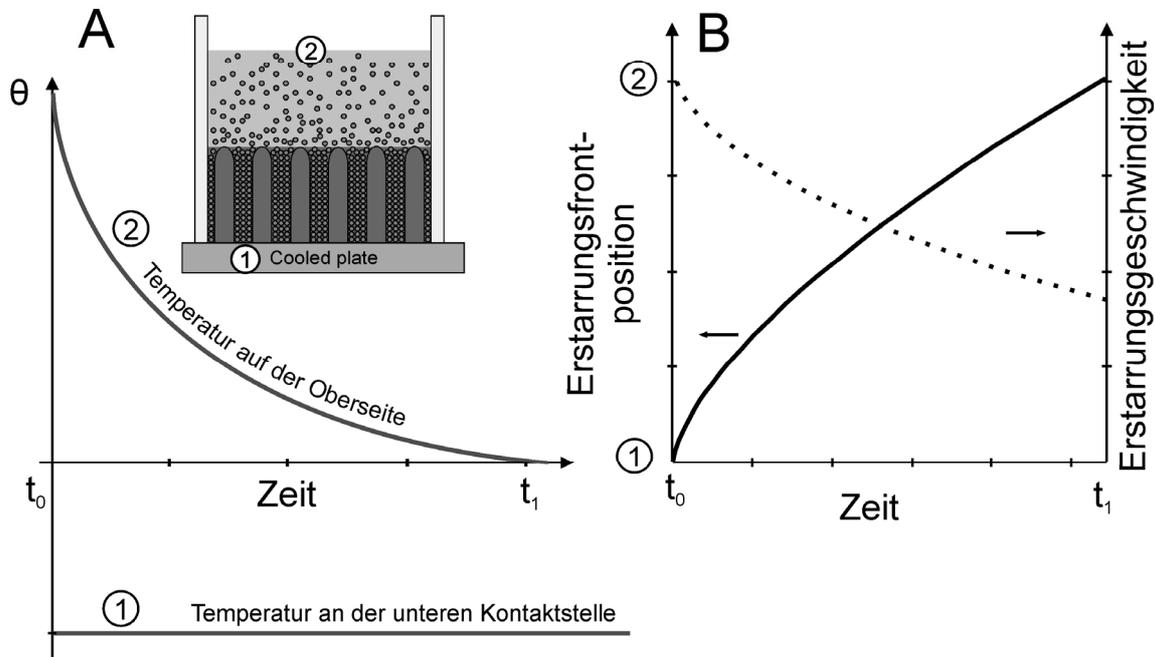


Abb. 3.2 Schematische Darstellung der einseitigen Kühlung mit den Temperaturprofilen (A) und dem Einfrierverhalten (B)

Die beidseitige Kühlung ist in Abb. 3.3 schematisch gezeigt. Hier ist sowohl auf der Unterseite als auch auf der Oberseite die Möglichkeit gegeben, die Temperaturen mit der Zeit gezielt einzustellen, um den Erstarrungsprozess definiert zu beeinflussen. So ist es z.B. möglich, durch eine gezielte Temperaturführung eine Verlangsamung des Erstarrungsfortschritts mit zunehmender Einfrierdauer zu vermeiden (siehe Abb. 3.2 (B)) und z.B. eine konstante Erstarrungsgeschwindigkeit zu erreichen (siehe Abb. 3.3 (B)).

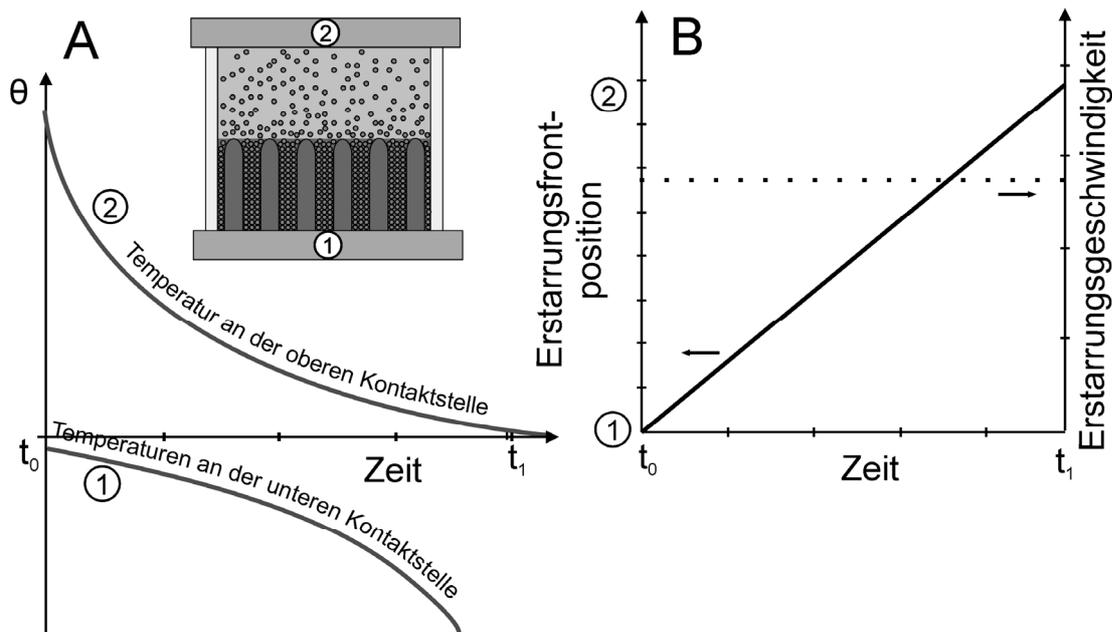


Abb. 3.3 Schematische Darstellung der beidseitigen Kühlung mit den Temperaturprofilen (A) und dem Einfrierverhalten (B)

3.3.1 Einseitige Kühlung

Ein Versuchsaufbau wie in Abb. 3.4 dargestellt ermöglicht bei einseitiger Kühlung die Messung der Erstarrensfrontgeschwindigkeit als auch die der Temperaturverläufe bei der Erstarrung. Eine rechteckige Plexiglasform mit einem inneren Querschnitt von 40 x 50 mm und einer Höhe von 40 mm, wurde mittig Vakuumpfett auf eine dünne Cu-Platte geklebt. Die Cu-Platte dient zur Einstellung einer gleichmäßigen Temperatur der Bodenfläche und erleichtert zudem die Probenentnahme. Um später die Einfriergeschwindigkeit messen zu können, wurde seitlich eine Stoppuhr und ein Lineal befestigt. Zur Einstellung einer konstanten Bodentemperatur wurde dieser Versuchsaufbau anschließend in eine Gefrier-trocknungsanlage der Firma Zirbus (Typ Zirbus Sublimator 400 K) gegeben (siehe Abb. 3.5). Die Platten der Produktkammer können in einem Bereich von 0 bis - 50 °C auf 0,5 °C genau geregelt werden. Die Plattentemperatur wird dann für den gesamten Versuchsverlauf konstant gehalten. Zur Ermittlung der Erstarrensfrontgeschwindigkeit wurden in kurzen Zeitabständen (30 s bis 8 min) Fotos der Suspensionsform gemacht und die Höhe der erstarrten Suspension mit Hilfe eines Graphikprogramms ausgewertet.

Zur Messung der Temperaturverläufe während der Erstarrung, wurden zusätzlich dünne Thermoelementdrähte vom Typ K (NiCr-Ni) durch Bohrungen in Abständen von 2 - 4 mm in die Plexiglasform gesteckt (siehe Abb. 3.4).

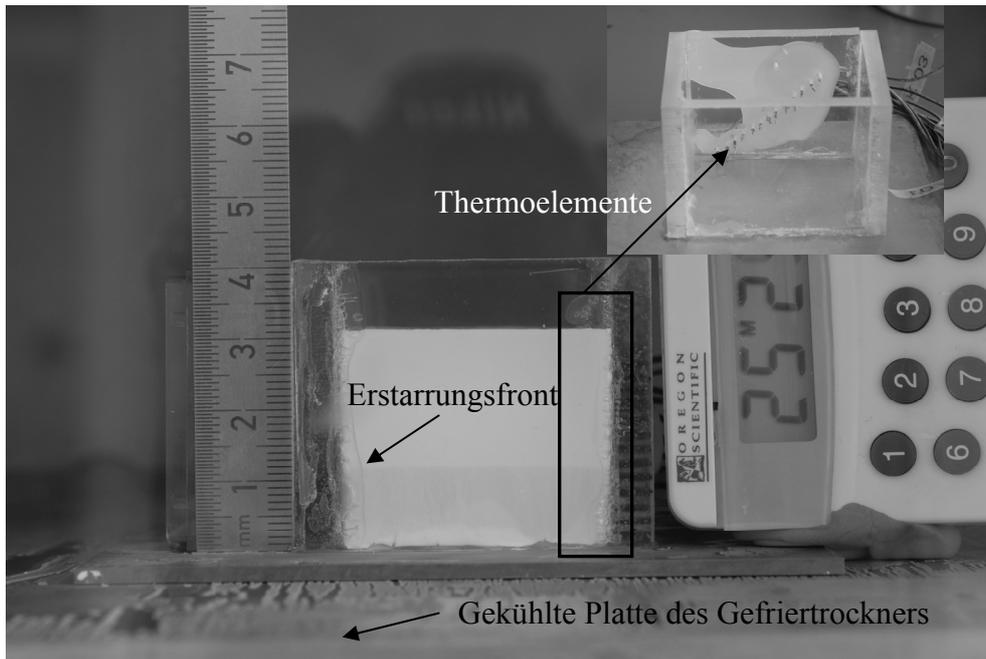
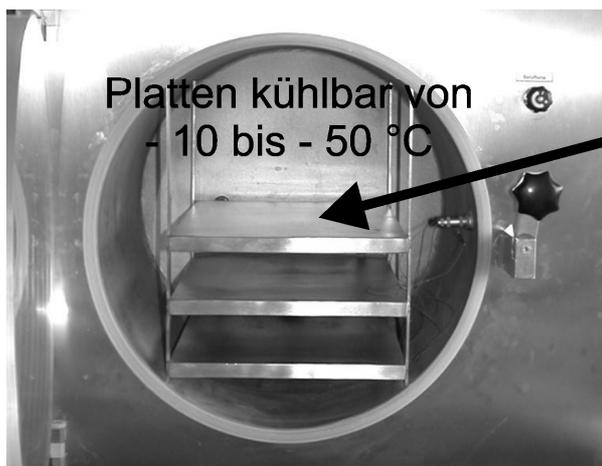


Abb. 3.4 Versuchsaufbau für die Messung der Temperaturverläufe und Erstarrungsgeschwindigkeiten von Wasser und Al_2O_3 -Suspensionen bei einseitiger Kühlung

Produktkammer
des Gefriertrockners



Versuchsaufbau

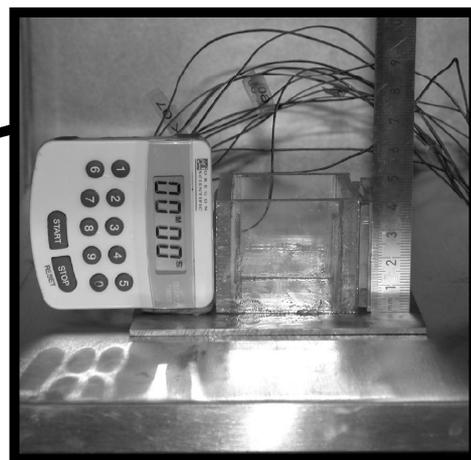


Abb. 3.5 Der in Abb. 3.6 dargestellte Versuchsaufbau wird durch die temperierbaren Platten im Gefriertrockner vom Typ Zirbus Sublimator 400 K bei konstanter Temperatur einseitig gekühlt.

Eine Referenzmessung mit Eiswasser zeigte, dass so eine Messgenauigkeit von etwa $0,2\text{ °C}$ erreicht werden kann.

Die Verwendung von NTC's (Abb. 3.7) als auch von Pt100 (Abb. 3.8) bringt eigentlich eine bessere Messgenauigkeit mit sich, hat sich allerdings, aus unterschiedlichen Gründen, dennoch als nachteilhaft erwiesen. NTC's sind temperaturabhängige Halbleiterwiderstände mit einem stark negativen Temperaturkoeffizienten (NTC = Negative Temperature Coefficient). Hierbei hängt der Widerstand auf komplizierte Weise von der Temperatur ab (Steinhart-Hart-Gleichung) was bei einer Messung mit vielen NTC eine Temperaturmessung sehr aufwändig macht. Pt100 bieten von der Kalibrierung einen deutlichen Vorteil aufgrund des nahezu linearen Zusammenhangs des Widerstands von der Temperatur. Leider mussten jedoch für die Versuche Pt100 mit einem möglichst kleinen Durchmesser verwendet werden, wodurch sich der Widerstand der Anschlusslitzen nicht mehr vernachlässigen lässt. Auch bei wiederholter Eichung in Eiswasser waren die hierdurch auftretenden Schwankungen so groß, dass ein Messfehler von bis zu 1 °C auftrat.

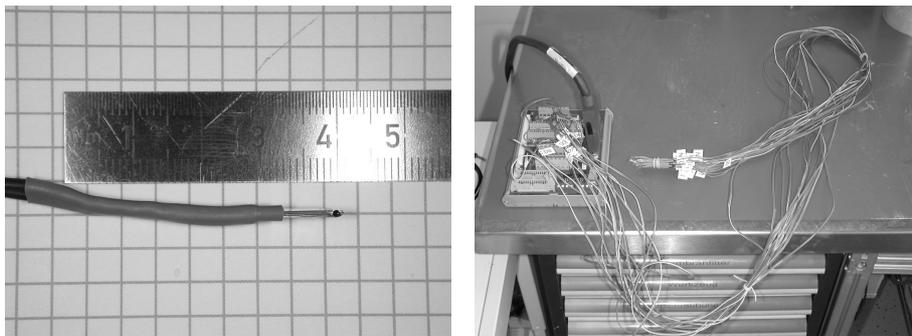


Abb. 3.7 NTC's zur Temperaturmessung. links: Nahaufnahme einzelnes NTC; rechts: 15 NTC's zur Temperaturmessung

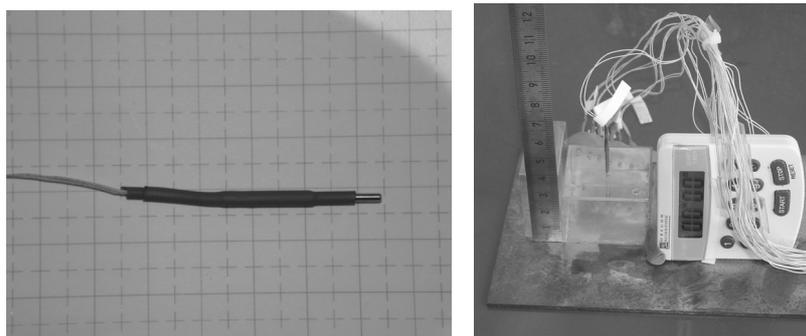


Abb. 3.8 Pt100 zur Temperaturmessung. links: Nahaufnahme einzelnes Pt100; rechts: 15 Pt100 zur Temperaturmessung

3.3.2 Beidseitige Kühlung

Ein Versuchsaufbau zur beidseitigen Kühlung war notwendig um beliebige Temperaturprofile auf beiden Seiten der Probe umsetzen zu können. Die hierzu neu aufgebaute DS-Anlage (Directional Solidification) ist in Abb. 3.9 A dargestellt. Sie besteht aus 2 Kupferzylindern mit einem Durchmesser von 30 mm, die jeweils in einen Aluminiumtopf ragen. Zur Temperierung der Kupferzylinder wurden die Aluminiumbehälter mit flüssigem Stickstoff befüllt (Abb. 3.9 B & C). Um eine zu starke Kühlung und auch ein zu schnelles Verdampfen des Stickstoffs zu vermeiden, bilden Messingringe Luftkammern zwischen dem Stickstoff und den Kupferblöcken. Zur exakten Temperaturführung befinden sich jeweils unterhalb und oberhalb der Suspensionsform Heizmanschetten. Durch Gegenheizung ist es so möglich, eine exakte Temperaturführung auf $0,1\text{ °C}$ genau umzusetzen. Die zu regelnde Temperatur wird hierzu von zwei Pt100 in 4-Leiterschaltung abgegriffen, die jeweils in Bohrungen am Ende der Kupferzylinder stecken. Die Pt100 bieten eine Messgenauigkeit $< 0,1\text{ °C}$.

Als Suspensionsformen dienten Plexiglasrohre, die einen Innendurchmesser von 28 mm und einen Außendurchmesser von 35 mm besitzen (siehe Abb. 3.9 D). An der Ober- und Unterseite der Formen wurden Absätze eingedreht, so dass sie bequem auf die Kupferzylinder steckbar sind. Die Höhe der Suspensionsform variierte, je nach gewünschter Probenhöhe, von 10 bis 45 mm. Zur Messung der Erstarrungsgeschwindigkeit wurden analog zur einseitigen Kühlung, ein Lineal und eine Stoppuhr seitlich befestigt, um so über eine spätere Fotoauswertung, den Erstarrungsfortschritt auswerten zu können. Die Temperaturmessung erfolgte ebenfalls analog der einseitigen Kühlung, durch dünne Thermoelementdrähte vom Typ K, die durch Bohrungen in die Suspensionsform gesteckt wurden.

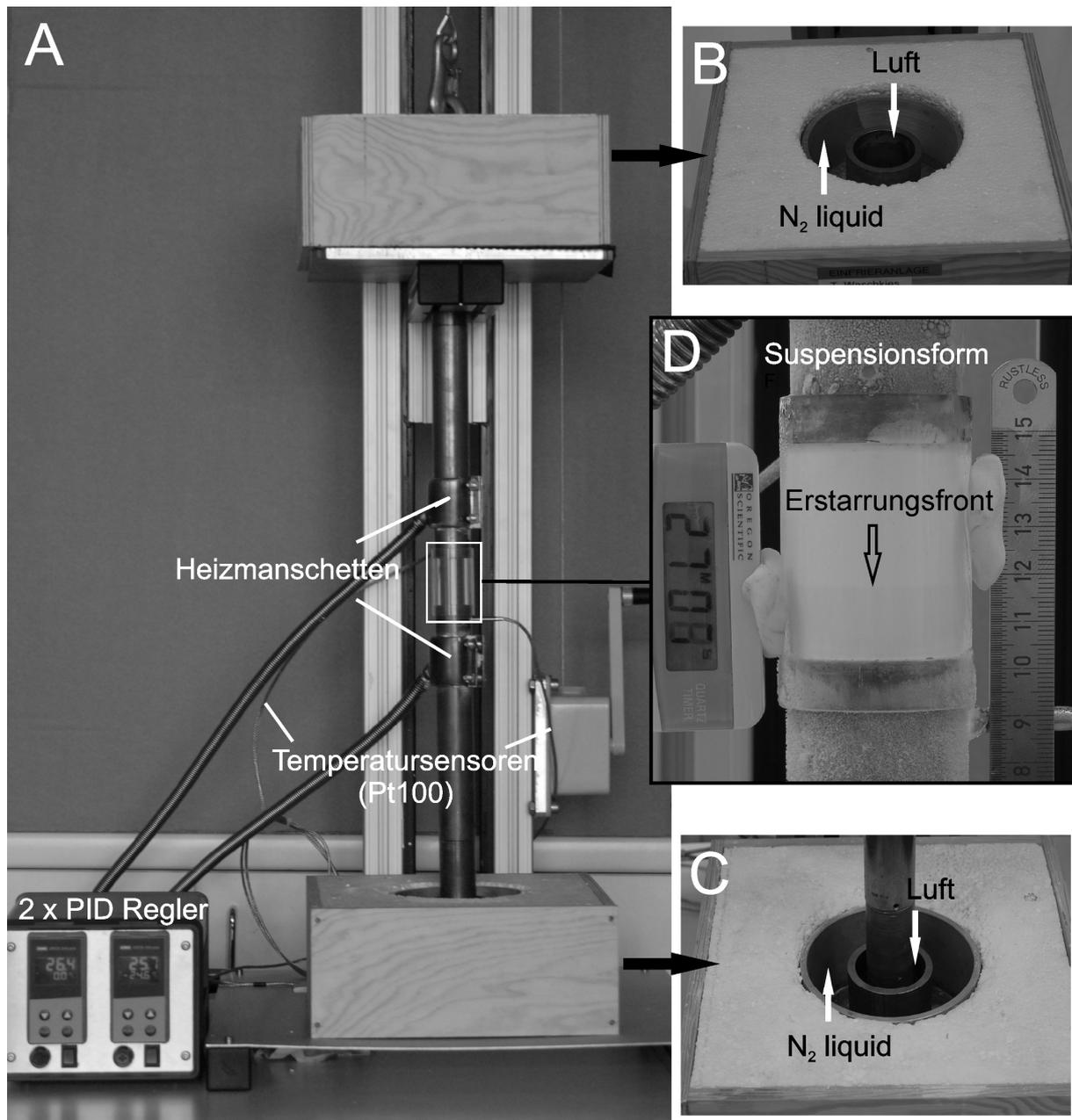


Abb. 3.9 Darstellung des Versuchsaufbaus für die beidseitige Kühlung. A: Übersichtsbild des gesamten Aufbaus; B,C: Al-Töpfe zur Kühlung der Cu-Zylinder; D: befüllte Suspensionsform mit Lineal und Stoppuhr zur Messung des Erstarrungsfortschritts.

Die Einstellung der gewünschten Solltemperaturen der beiden Kupferzylinder leisten 2 PID-Regler. Diese werden von außen über LabVIEW mit der gewünschten Sollwertvorgabe getriggert. Auf diese Weise ist es möglich, beliebige Temperaturprofile umzusetzen. Abb. 3.10 zeigt die Bedienoberfläche des LabVIEW Programms. Im oberen Diagramm ist der vorausberechnete Sollwertverlauf der Temperatur, zur Einstellung einer konstanten Erstarrungsgeschwindigkeit (siehe Kapitel 5.2), dargestellt. Dieser wird über eine serielle Schnittstelle (RS 422) an die PID Regler als Sollwert übermittelt. Die weiß dargestellte Kurve

zeigt den zeitlichen Istwertverlauf der Temperatur. Zur Messung der Temperturprofile in der Suspension während der Erstarrung dient der untere Teil des Programms in Abb. 3.10. Insgesamt können die Temperaturen von maximal 15 Thermoelementen erfasst werden, wobei 14 zur eigentlichen Temperaturmessung dienen und das 15. Thermoelement zur Referenzmessung in Eiswasser eingesetzt wird.

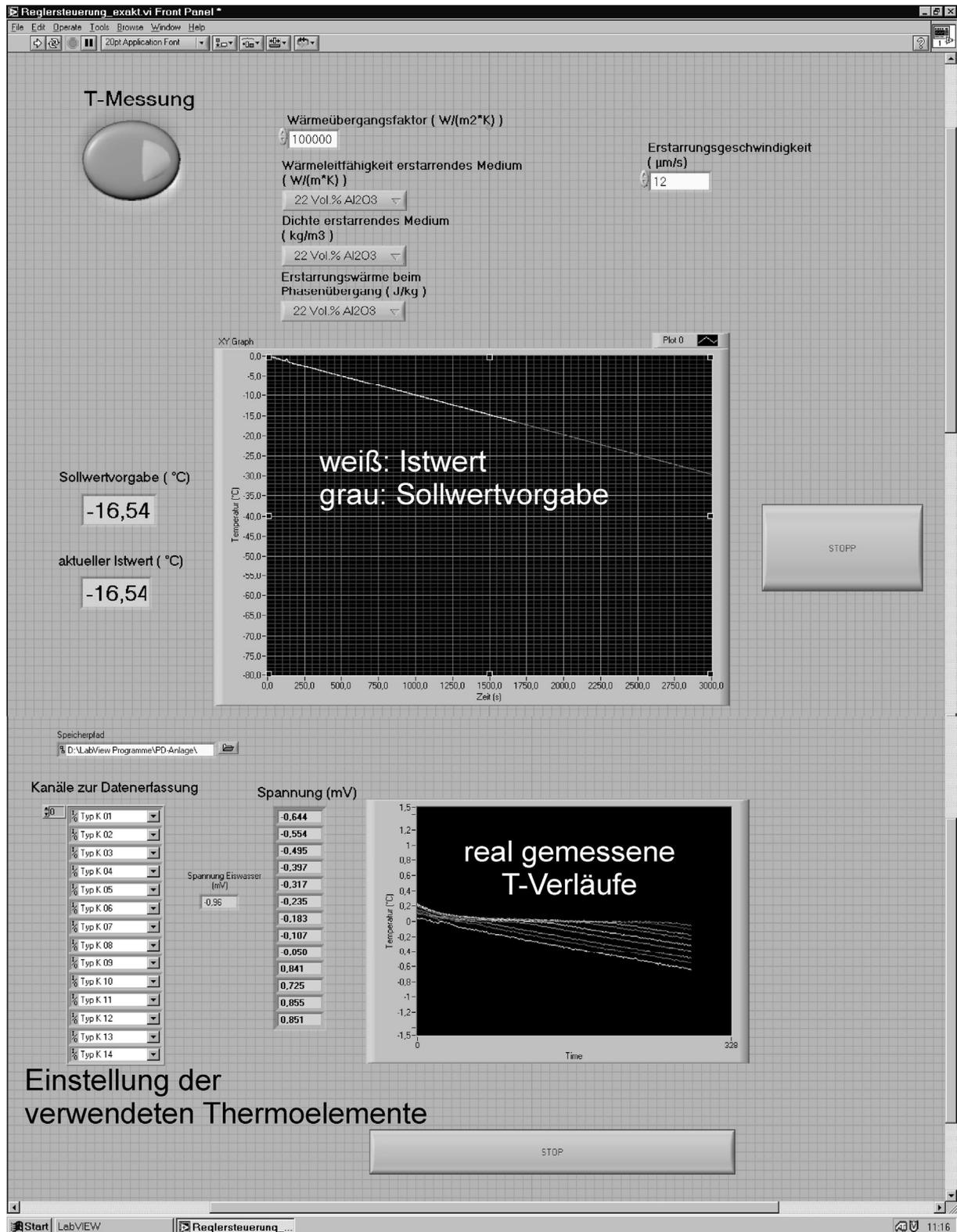


Abb. 3.10 LabVIEW Oberfläche zur Steuerung der PID-Controller und zur Messung der Temperaturprofile

3.3.3 Gefriertrocknen

Die Gefügeauswertung anhand von grünen Proben, die mittels Kunstharz infiltriert wurden, war die Standard-Auswertetechnik in dieser Arbeit (siehe Kapitel 3.5). Hierzu ist es notwendig, das Eis über Sublimation zu verdampfen. Zu diesem Zweck wurde ein kommerzieller Gefriertrockner des Typs Sublimator 400 K (Firma Zirbus technology, Bad Grund) eingesetzt, der in Abb. 3.11 A dargestellt ist. Die Gefriertrocknungsanlage besteht aus zwei Kammern, der Produktkammer und der Kondensatorkammer, die durch eine Klappe getrennt sind. Das zu trocknende Produkt wird in die Produktkammer gebracht und steht dort auf einer der kühlbaren Platten. Um das Eis zu sublimieren, wird der Druck in den Kammern deutlich unter 1 mbar abgesenkt. Im Kondensator befindet sich eine Kühlschlange, die den kältesten Punkt im System darstellt und an dem der Wasserdampf kondensiert. Hierzu muss er auf Temperaturen unterhalb von -60 °C gekühlt werden, um entsprechend des Phasendiagramms für Wasser, bei diesen niedrigen Drücken eine Kondensation zu ermöglichen (siehe Abb. 3.11 B).

Die Probe muss während der Gefriertrocknung auf Temperaturen $> -10\text{ °C}$ temperiert werden, um eine zu große Volumenzunahme des Eises bei der Sublimation zu vermeiden. Bei -10 °C ergibt sich ein Wasserdampf-Partialdruck von etwa 2,6 mbar, wodurch ein Kilogramm Eis nach der idealen Gasgleichung, etwa ein Volumen von rund 470 m^3 einnimmt. Bei -20 °C fällt der Wasserdampf-Partialdruck auf etwa 1 mbar wodurch sich das Volumen des Wasserdampfs auf etwa 1100 m^3 mehr als verdoppelt. Dieses Volumen muss durch die Porenkanäle der Preform und innerhalb des Gefriertrockners zum Kondensator hin geleitet werden. Kann der Wasserdampf aus der Preform nicht ausreichend schnell entweichen, kann es aufgrund des Überdrucks zu einer Zerstörung der Struktur kommen, oder wegen der ausbleibenden Sublimationskühlung zum lokalen Aufschmelzen der Preform.

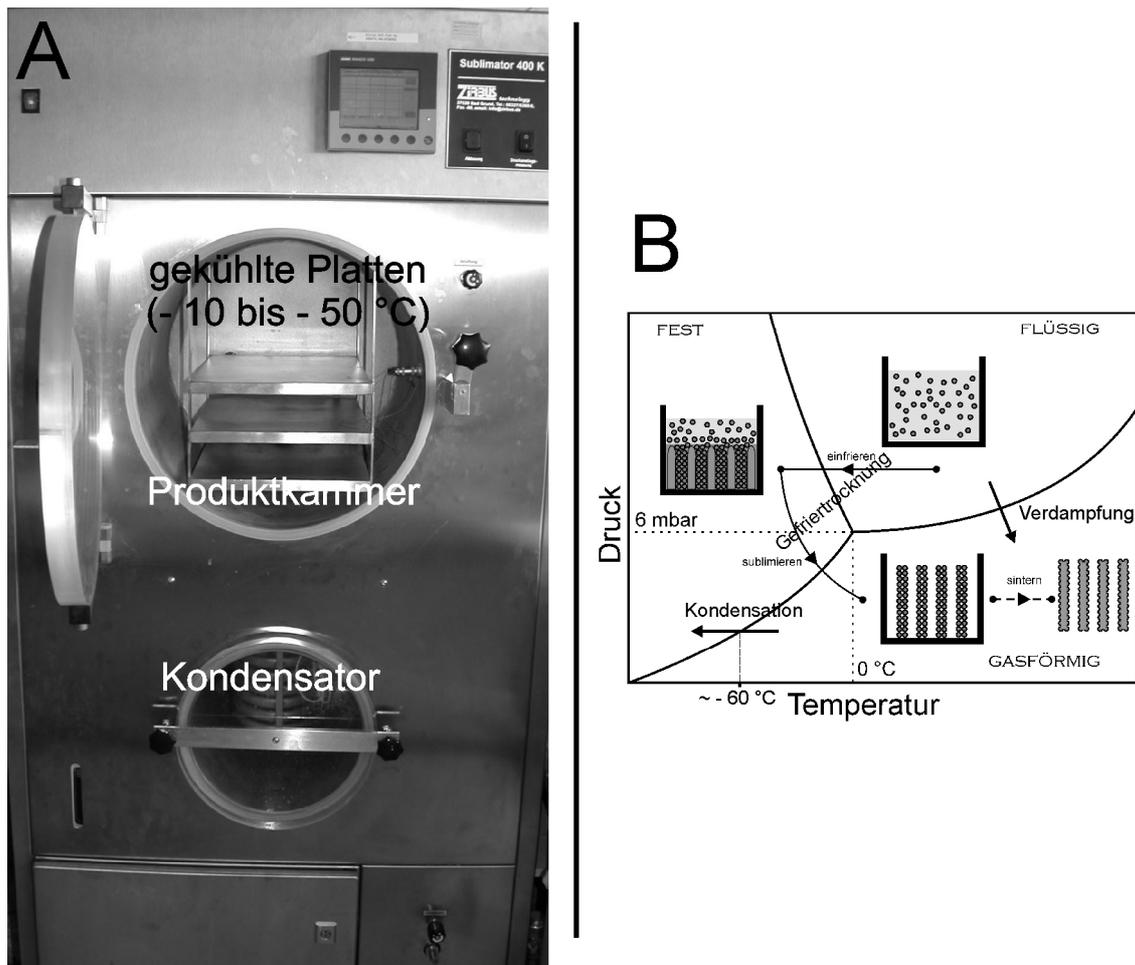


Abb. 3.11 A: Gefriertrockner vom Typ Zirbus Sublimator 400 K ; B: Prozessschritte beim Gefriertrocknen

3.4 Gefügeanalyse im Cryo-REM

Das Cryo-REM ist eine erweiterte Ausführung des Rasterelektronenmikroskops, um Proben im gefrorenen Zustand hochaufgelöst betrachten zu können. Das hierfür verwendete REM vom Typ Stereoscan 440 (Leica Cambridge LTD., Cambridge, England) ist in Abb. 3.12 B dargestellt. Da nichtleitende Proben in der Regel besputtert werden müssen, gibt es die Möglichkeit, in einer Cryoeinheit vom Typ K1250 (Emitech LTD., Ashford, England), die Proben unter permanenter Kühlung zu besputtern (Abb. 3.12 A) und diese anschließend über eine Schleuseneinheit, unter Luftausschluss, ins REM zu schleusen. Ein Nachteil bei Verwendung der Schleuse ist, dass nur sehr kleine Proben mit Millimeter Abmessungen transportiert werden können. In den eigenen Arbeiten waren aber in der Regel deutlich größere Proben nötig, um eine ausreichende Anzahl an Lamellen auswerten zu können. Zur Untersuchung der Gefüge waren niedrige Auflösungen bis zu 5000 facher Vergrößerung

sinnvoll. Es zeigte sich, dass man in diesem Vergrößerungsbereich auf eine Besputterung der Proben verzichten kann. Diese wurden im gefrorenen Zustand direkt in Cryo-REM eingebaut, wie in Abb. 3.12 B dargestellt ist. Den Probenhalter kühlt flüssiger Stickstoff durch eine Kupferleitung von außen. Über einen Temperaturregler an der Besputterungsanlage kann dieser zusätzlich temperiert werden.

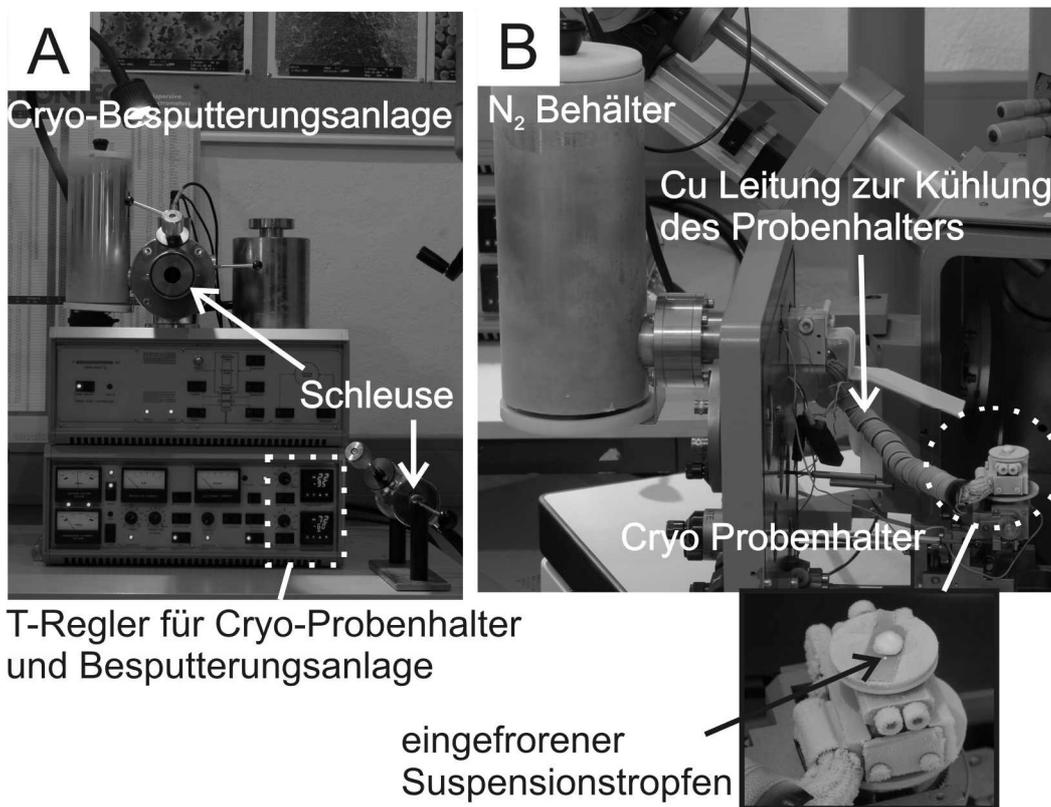


Abb. 3.12 Cryo-REM Aufbau. A: Besputterungsanlage für Cryo-Proben; B: REM mit kühlbarem Probenstisch

3.5 Gefügeauswertung an Proben im Grünzustand

Um einen Zusammenhang zwischen der gemessenen Erstarrungsgeschwindigkeit bei ein- bzw. beidseitiger Kühlung und dem Lamellenabstand des Gefüges herstellen zu können, war es nötig die Proben in Scheiben zu zersägen. Hierzu wurde das Gefüge nach dem Trocknen im Grünzustand mit Einbettharz (Buehler EpoThin epoxy resin + hardener) sowie einem schwarzen Färbemittel (Buehler black pigment for castable mounts) unter leichtem Unterdruck (Buehler Cast n' Vac) infiltriert. Die Hauptvorteile dieses Verfahrens liegen darin, dass weder eine Sinterschrumpfung bei der Auswertung von Gefügemerkmalen, noch

Sinterartefakte, wie sie beim Zusammensintern von sehr feinen Lamellen entstehen, berücksichtigt werden müssen.

Einseitige Kühlung:

Für die Auswertungen wurde eine quaderförmige Probe mit einer Kantenlänge von 10 mm mittels Nasstrennmaschine entnommen und anschließend in Scheiben mit entsprechender Dicke zerlegt wie in Abb. 3.13 A dargestellt ist. Für eine sehr feine Zerlegung wurde hierfür eine Diamantdrahtsäge (Well Typ 3241) verwendet, mit der Scheiben von 2 mm Dicke geschnitten werden können. Für eine gröbere Zerlegung der Probe wurde eine Präzisionssäge der Fa. Buehler verwendet (Isomet 2000) mit der in der Regel Scheiben mit einer Dicke von 4 mm oder mehr möglich sind. Die Gefügeauswertung erfolgte an einem Lichtmikroskop (Olympus AX70) bei 50-100 facher Vergrößerung über eine Bildauswertesoftware (AnalySIS) wie in Abb. 3.13 B dargestellt. Hierbei wurden die Abstände der ehemaligen Eislamellen (jetzt Einbettharz) an bis zu 100 Stellen mit der Software vermessen. Da über die in Kapitel 3.3.1 beschriebene Auswertung zu jeder beliebigen Höhe die Erstarrungsgeschwindigkeit bestimmt werden kann, ist es so möglich, diese mit Gefügemerkmalen wie dem Lamellenabstand zu verknüpfen.

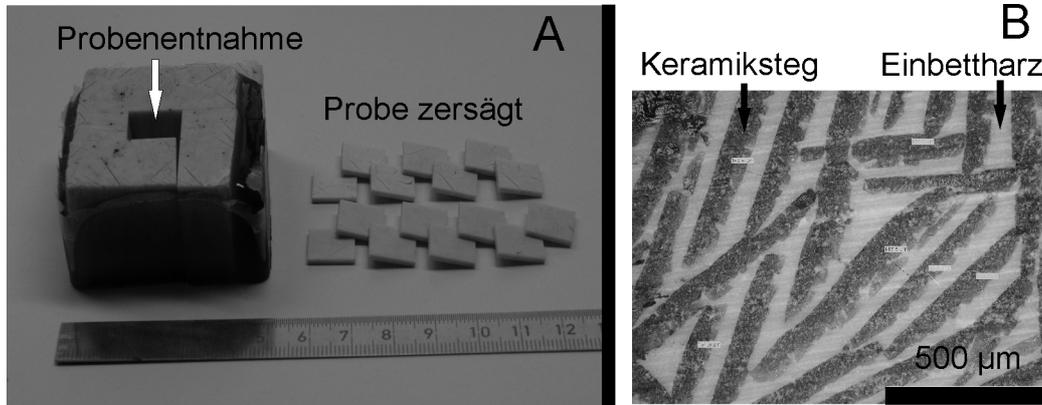


Abb. 3.13 A: Mit Einbettharz infiltrierte Probe und Probenentnahme; B: Auswertung der Lamellenabstände im Lichtmikroskop bei 100 facher Vergrößerung

Beidseitige Kühlung:

Zur Gefügeauswertung wurden die in Kapitel 3.3.2 beschriebenen zylindrischen Proben getrocknet, mit Einbettharz infiltriert und anschließend mittels Präzisionssäge (Buehler Isomet 2000) in Scheiben mit einer Dicke von mindestens 4 mm geschnitten (siehe Abb. 3.14 A). Die Gefügeauswertung erfolgte anschließend, analog zur einseitigen Kühlung, am optischen Mikroskop mittels Auswertesoftware bei 50-100 facher Vergrößerung (siehe Abb. 3.14 B).

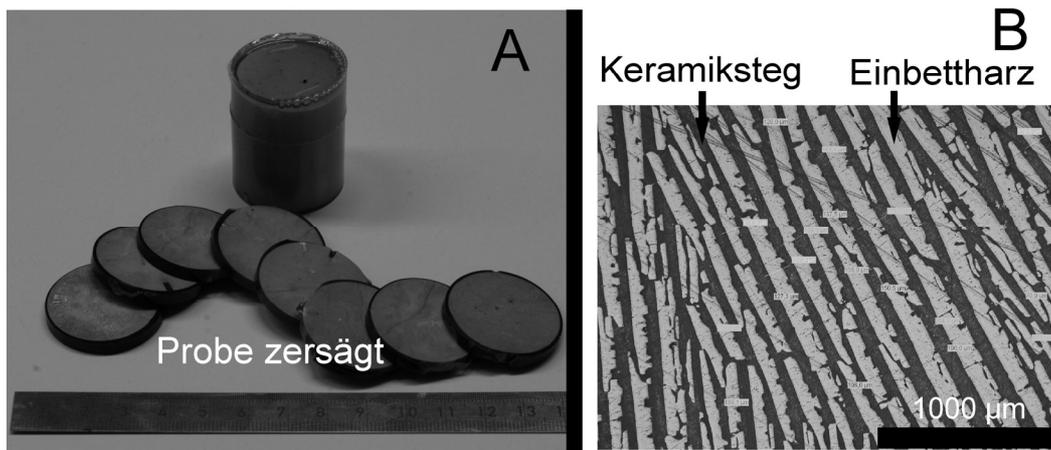


Abb. 3.14 A: Mit Einbettharz infiltrierte Probe und Probenentnahme; B: Auswertung der Lamellenabstände im Lichtmikroskop bei 50 facher Vergrößerung

4 Modellierung der Erstarrungskinetik

4.1 Modellierung der Erstarrungskinetik von Wasser

4.1.1 Bestimmung der thermischen Randbedingung bei einseitiger Kühlung

Zur Bestimmung der thermischen Randbedingung bei einseitiger Kühlung wurden zunächst Einfrierversuche mit deionisiertem Wasser durchgeführt. Der Versuchsaufbau erfolgte analog zu dem in Kapitel 3.3.1 beschriebenen. Ziel war es, relevante Randbedingungen für die modellmäßige Beschreibung der Temperaturprofile während der Erstarrung zu finden (siehe Kapitel 2). Der Phasenübergang von flüssig nach fest wird hierbei in den Rechnungen zunächst vernachlässigt, da er für die Bestimmung der Randbedingungen nicht relevant ist.

In Abb. 4.1 ist eine Messung der Temperaturverläufe während der Erstarrung von deionisiertem Wasser dargestellt. Die Kurven beschreiben die gemessenen Temperaturverläufe in festen Entfernungen von 2 mm bis 20 mm von der Oberfläche der gekühlten Kupferplatte über der Zeit. Die Kreuzungspunkte der Temperaturkurven mit der 0°C Achse geben hierbei die momentane Position der Erstarrungsfront wieder. Die schwarzen Messpunkte beschreiben den zeitlichen Fortschritt der Erstarrungsfront aus der wie in Kapitel 3.3.1 besprochenen Fotoauswertung, der über eine Exponentialfunktion angefitet werden kann. Dieser Verlauf wird auch durch die Kreuzungspunkte der Temperaturkurven mit der 0°C Achse wiedergegeben. Die Fotoauswertung bietet jedoch eine bessere Genauigkeit aufgrund der größeren Diskretisierung. Abb. 4.2 zeigt den stationären Verlauf der Temperaturprofile aus Abb. 4.1 zu festen Zeitpunkten von 40 s bis 4000 s. Diese Form der Abtragung vermittelt sehr gut die räumliche Abkühlung der Suspension über der Höhe. Im Kontaktbereich kühlt das Wasser anfänglich rasch ab, während es in größerer Entfernung zu einer gleichmäßigeren und wesentlich langsameren Abkühlung kommt. Insbesondere wird hier der Unterschied der Abkühlung in den verschiedenen Aggregatzuständen Eis ($T < 0^{\circ}\text{C}$) und Wasser ($T > 0^{\circ}\text{C}$) angezeigt, sowie der Temperaturverlauf beim Übergang zwischen den Phasenbereichen. Es wird deutlich sichtbar, dass die Temperaturprofile im Wasser einen gekrümmten Verlauf annehmen, während sie im Eis nahezu linear verlaufen.

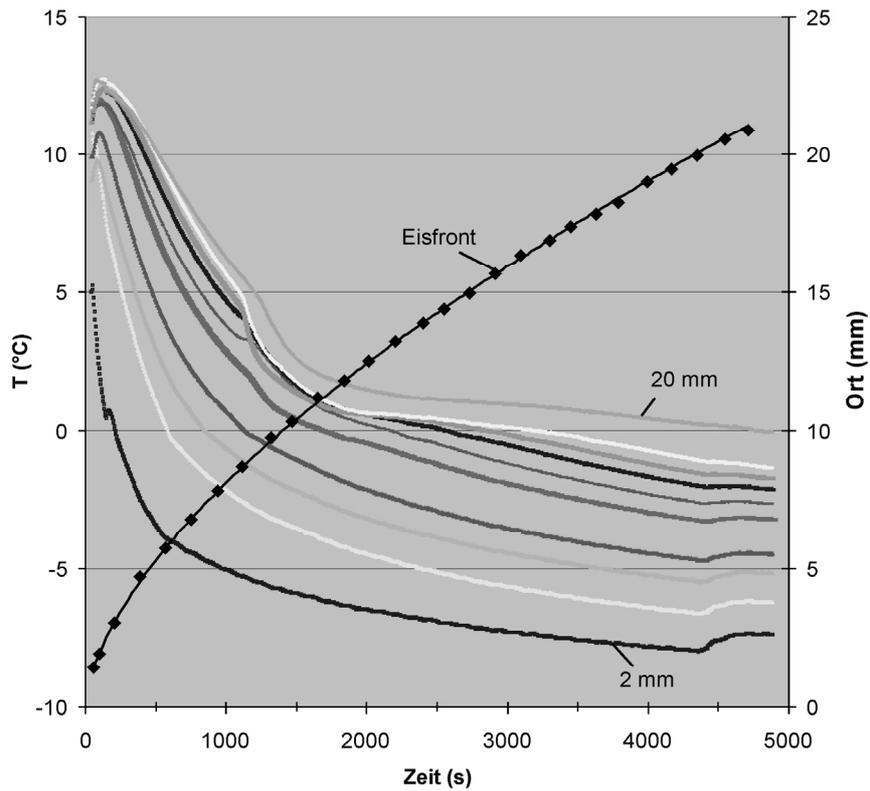


Abb. 4.1 Gemessene Temperaturprofile in unterschiedlichen Höhen von 2 bis 20 mm oberhalb der gekühlten Platte mit der Zeit und der zugehörige Verlauf der Erstarrungsfront mit der Zeit

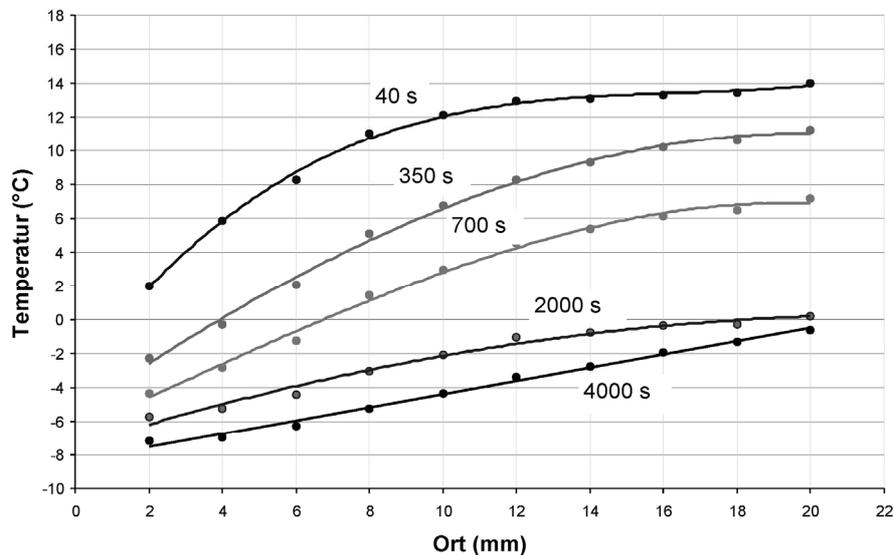


Abb. 4.2 Stationäre Temperaturprofile zu unterschiedlichen Zeitpunkten, bestimmt aus den instationären Temperaturprofilen von Abb. 4.1.

Zur Bestimmung der thermischen Randbedingung zur Beschreibung des Abkühlverhaltens bei einseitiger Kühlung, wurden analytische Lösungen der 1-dimensionalen Wärmeleitungs-

gleichung (Gl. 2.19 & Gl. 4.1) herangezogen, unter Berücksichtigung unterschiedlicher Wärmeübergänge (s.u.).

$$\frac{\partial \vartheta(x,t)}{\partial t} = a \cdot \frac{\partial \vartheta^2(x,t)}{\partial x^2}$$

Gl. 4.1

$$a = \frac{l}{c \cdot \rho}$$

ϑ ist die Temperatur in °C, l , c und ρ sind die Wärmeleitfähigkeit, die spezifische Wärmekapazität und die Dichte des Mediums. Für die folgenden Berechnungen werden die in Tabelle 4.1 dargestellten Werte von Wasser, als konstant angenommen.

l_{Wasser}	$0,561 \frac{W}{K \cdot m}$
c_{Wasser}	$4,218 \frac{kJ}{kg \cdot K}$
ρ_{Wasser}	$1000 \frac{kg}{m^3}$

Tabelle 4.1 Stoffwerte von Wasser bei 0 °C (Quelle: [Bae06])

Die Modellrechnungen zeigten, dass die einfachsten Annahmen, eines idealen Wärmeübergangs des Wassers mit der Kupferplatte, sowie das Abführen einer konstanten Wärmestromdichte \dot{q}_0 von der Kupferplatte, nicht in der Lage sind, das reale Abkühlverhalten aus Abb. 4.2 richtig zu beschreiben. Die Berücksichtigung eines Wärmeübergangs, beschrieben durch den Wärmeübergangskoeffizienten α , eignet sich hingegen sehr gut. In der Literatur wird der Wärmeübergang für die Fälle definiert, in denen ein Fluid mit der Temperatur ϑ_u mit einem Festkörper in Kontakt tritt (siehe Kapitel 2.2). Dies wird hier auf den Kontakt der Kupferplatte der Temperatur ϑ_u , mit Wasser angewandt (siehe Abb. 4.3). Die Randbedingung stimmt in sofern, als dass auch in der Kupferplatte eine Kühlflüssigkeit zirkuliert, die eine Kühlleistung an diese abgibt. Unter dieser Annahme gilt für den Ort $x = 0$ die folgende Randbedingung (siehe Kapitel 2.2):

$$-l \frac{\partial \vartheta}{\partial x} = \alpha (\vartheta - \vartheta_u)$$

Gl. 4.2

Für den instationären Temperaturverlauf ergibt sich der Ausdruck (siehe hierzu [Bae06]):

$$\vartheta(x,t) = \vartheta_0 + (\vartheta_u - \vartheta_0) \left[\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{at}}\right) - \exp\left(\frac{\alpha}{l}x + a\left(\frac{\alpha}{l}\right)^2 t\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{at}} + \frac{\alpha}{l}\sqrt{at}\right) \right] \quad \text{Gl. 4.3}$$

Die stationäre Darstellung von Gl. 4.3 ist in Abb. 4.3 zu verschiedenen Zeiten dargestellt. Hierbei wurde für die Temperatur ϑ_0 der gemessene Temperaturverlauf aus Abb. 4.1, für den Temperatursensor in 20 mm Entfernung eingesetzt. Dieser wurde über die Gleichung

$$\vartheta_0 = 0.8360 \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(\frac{221500}{t+11690}\right) [\text{°C}] + 4 [\text{°C}] \quad \text{Gl. 4.4}$$

angefittet.

Die grauen gestrichelten Kurven in Abb. 4.3 entsprechen den gemessenen stationären Temperaturverläufen aus Abb. 4.2. Die schwarze Kurve ist der berechnete Temperaturverlauf aus Gl. 4.3. Durch Anpassung des Wärmeübergangskoeffizienten auf $\alpha = 180 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ wird die Übereinstimmung schon recht gut, obwohl für Temperaturen $< 0 \text{ °C}$ kein Wasser, sondern Eis mit deutlich anderen Stoffwerten existiert. Auch wenn diese nicht berücksichtigt werden, stimmt die Form des berechneten Temperaturverlaufs auch dort überein. Allerdings entspricht der zeitliche Verlauf aus Gl. 4.3 nicht der Realität (vgl. zu Abb. 4.2).

Insgesamt bestätigt diese Rechnung, dass die Annahme eines Wärmeübergangskoeffizienten α von der kühlenden Kupferplatte zum erstarrenden Medium, prinzipiell richtig ist. Allerdings ist der aus Gl. 4.3 berechnete Verlauf trotz der guten Übereinstimmung mit dem tatsächlichen Verlauf der Temperatur nicht für eine Temperaturmodellierung brauchbar, weil er neben den sich verändernden Stoffwerten durch den Phasenübergang, nicht die dabei freiwerdende Erstarrungswärme berücksichtigt, die den Erstarrungsprozess wesentlich beeinflusst. Hierauf wird in den nächsten Kapiteln eingegangen.

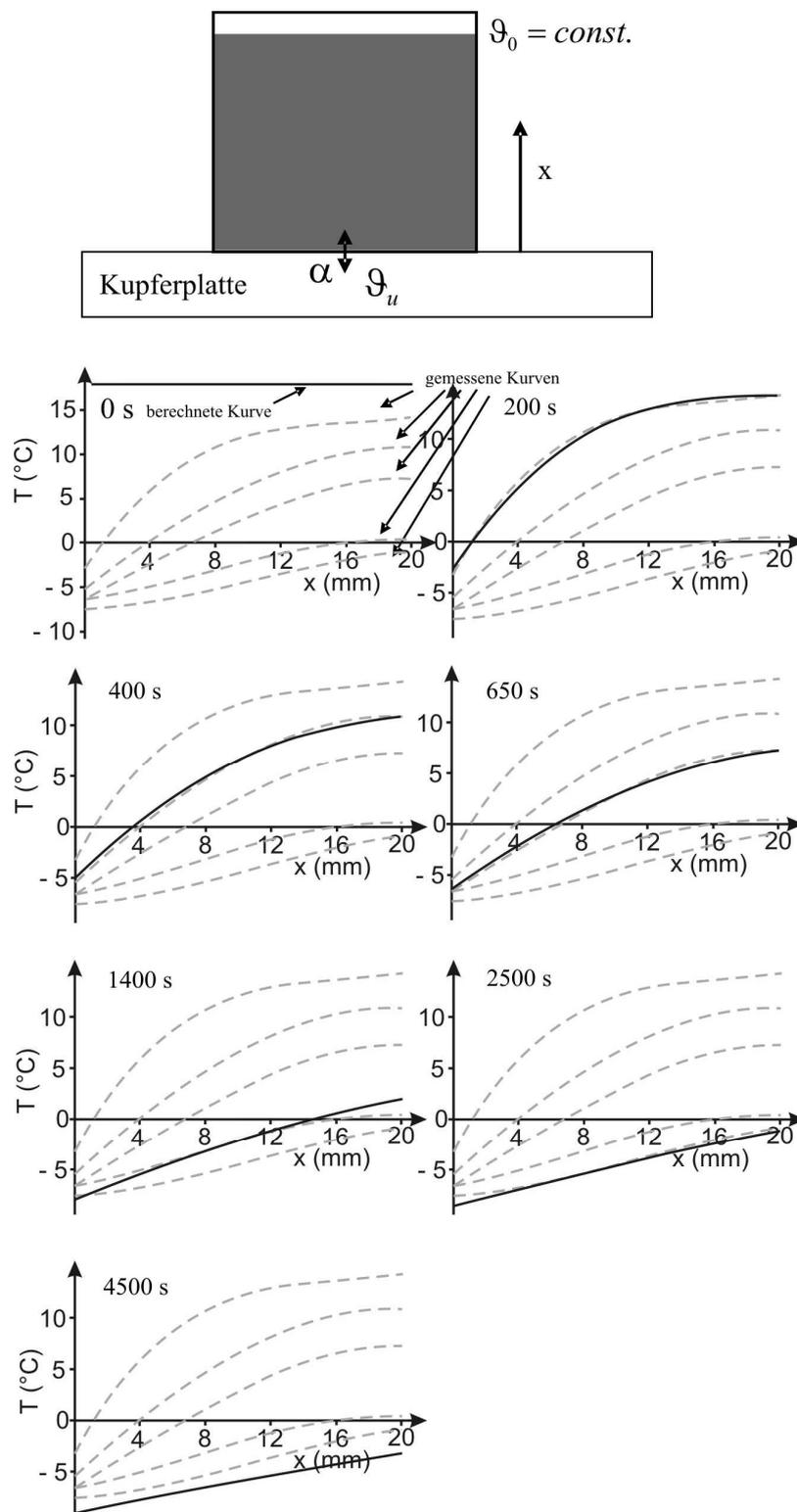


Abb. 4.3 Darstellung des berechneten Temperaturverlaufs unter Berücksichtigung eines Wärmeübergangsfaktors α (schwarze Kurve), im Vergleich zu den in Abb. 4.2 dargestellten stationären Temperaturverläufen (grau gestrichelte Kurven).

4.1.2 Erstarrungskinetik von Wasser

Um die Erstarrungskinetik, d.h. den Ort der Phasengrenzfläche fest-flüssig von Wasser analytisch zu berechnen, wurden die Ansätze nach Stefan-Neumann und die quasistationäre Näherung überprüft (siehe Kapitel 2.3.2), die die freiwerdende Erstarrungswärme während der Erstarrung berücksichtigen.

Stefan-Neumann-Modell für die Erstarrung:

Die Berechnungen zur Temperaturmodellierung von Wasser aus Kapitel 4.1.1 zeigen, dass unter Berücksichtigung eines Wärmeübergangsfaktors eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment zu erwarten ist. Dennoch stellt sich die Frage nach dem Absolutwert dieses Wärmeübergangsfaktors. Für sehr große Werte ergibt sich näherungsweise ein idealer Wärmeübergang, so dass dann das Stefan-Neumann-Modell zur Berechnung der Erstarrungsfrontposition verwendet werden kann. Dies wird im Folgenden überprüft.

Der aus dem Stefan-Neumann-Modell berechnete Ort der Erstarrungsfront s ergibt sich nach Kapitel 2.3.2.1 zu:

$$s(t) = \gamma \sqrt{2a \cdot t} \quad \text{Gl. 4.5}$$

$$a = \frac{l}{c \cdot \rho}$$

Hierin bedeuten l , c und ρ die Wärmeleitfähigkeit, die Wärmekapazität und die Dichte von Eis. Der Vorfaktor γ kann näherungsweise über die Phasenübergangszahl Ph (siehe Kapitel 2.3.2.1) berechnet werden. Hierbei wurde eine Plattentemperatur $\vartheta_0 = -10^\circ\text{C}$ und eine Erstarrungstemperatur $\vartheta_E = 0^\circ\text{C}$ angenommen. Alle weiteren Werte sind aus Tabelle 4.2 entnommen.

l_{Eis}	$2,25 \frac{W}{K \cdot m}$
c_{Eis}	$2,04 \frac{kJ}{kg \cdot K}$
ρ_{Eis}	$917 \frac{kg}{m^3}$
h_E	$333 \frac{kJ}{kg}$

Tabelle 4.2 Stoffwerte von Eis bei 0 °C (Quelle: [Bae06])

In Abb. 4.4 ist der nach Gl. 4.5 berechnete Verlauf für die Erstarrungsfront zusammen mit den gemessenen Werten dargestellt. Der Versuchsaufbau zur Messung entsprach dem der einseitigen Kühlung (siehe Kapitel 3.3.1). Zur Messung wurde Wasser zunächst auf 0 °C gekühlt und anschließend auf die bei - 10 °C vorgekühlte Cu-Platte gegossen. Es ist ersichtlich, dass die berechnete Erstarrungsfront der gemessenen vorausseilt. Dies hat zwei Ursachen: Das Stefan-Neumann-Modell gibt eine schnellere Erstarrungsgeschwindigkeit vor, da es von einer schnelleren Abkühlung des Eises ausgeht. Dies ergibt sich aus der unzutreffenden Randbedingung, dass für Zeiten > 0 die Temperatur des Eises am Ort $x = 0$, aufgrund der Annahme eines idealen Wärmeübergangs, sofort auf ϑ_0 abfällt. Die zweite Ursache bedingt der Versuchsaufbau (einseitige Kühlung). Die permanent freiwerdende Erstarrungswärme wird nicht vollständig vom Eis abgeführt sondern führt zu einer Erwärmung des Wassers vor der Eisfront (siehe Abb. 4.6). Hierdurch kommt es zu einer zusätzlichen Verlangsamung des Erstarrungsvorgangs.

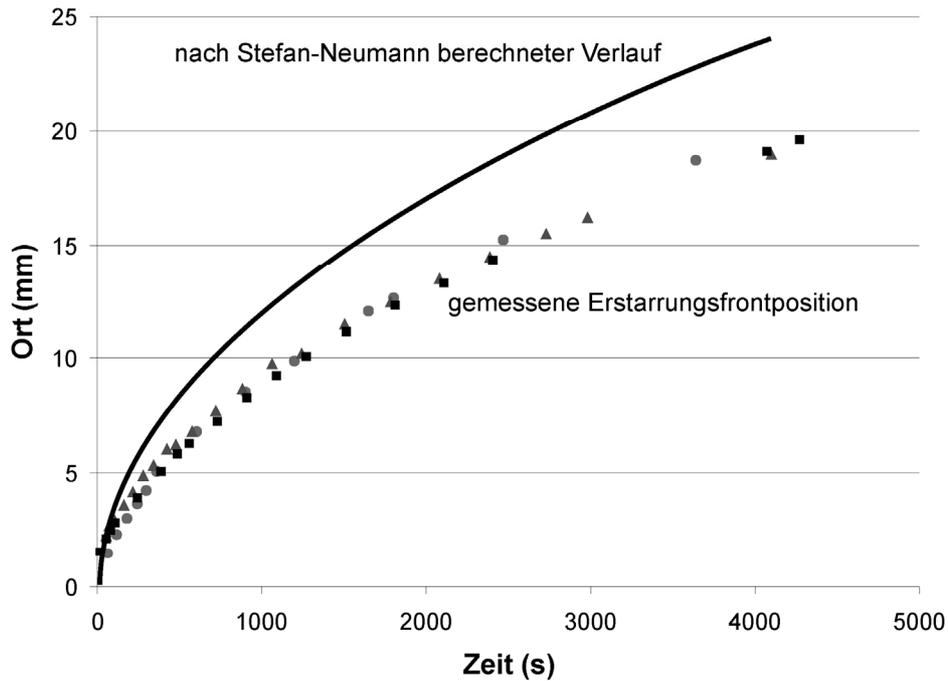


Abb. 4.4 Gemessener Erstarrungsfrontverlauf im Vergleich zu dem nach Stefan-Neumann berechneten Verlauf bei einseitiger Kühlung

Die quasistationäre Näherung:

Diese Lösung berücksichtigt den Wärmeübergangsfaktor α und damit eine kontinuierliche Abkühlung des Eises während der Erstarrung. Dies sollte das Ergebnis aus dem Stefan-Neumann-Modell verbessern. Die Versuchsanordnung entspricht auch hier wieder der der einseitigen Kühlung (siehe Kapitel 3.3.1).

Die Randbedingungen sind bis auf den Übergangsfaktor α identisch mit denen aus dem Stefan-Neumann-Modell. Eine Platte wird durch Kühlung auf der konstanten Temperatur $\vartheta_0 = -10^\circ\text{C}$ gehalten und bei $x = 0$ mit Hilfe des Wärmeübergangsfaktors α an die erstarrende Schicht angekoppelt. Mit dieser Randbedingung existiert jedoch für dieses Problem keine exakte analytische Lösung mehr. Um dennoch analytisch rechnen zu können, wird die Speicherfähigkeit des Mediums, also die Wärmekapazität c , vernachlässigt. Wann diese Einschränkung zu nur geringen Fehlern führt, kann über die sog. Phasenübergangszahl Ph beschrieben werden. Für $Ph > 6,2$ ist der Fehler kleiner als 5 %. Für Werte von $Ph > 7$ ist es daher zulässig die Speicherfähigkeit der erstarrten Schicht zu vernachlässigen (siehe Kapitel 2.3.2.2).

Für eine Plattentemperatur $\vartheta_0 = -10^\circ\text{C}$ und eine Erstarrungstemperatur $\vartheta_E = 0^\circ\text{C}$ ergibt sich für die Erstarrung von Wasser $Ph \approx 16$. Der Fehler der quasistationären Näherung liegt deshalb deutlich unter 5 %.

Die Lösung, die aus der quasistationären Näherung für die Erstarrungsfront s folgt, ist in Gl. 4.6 nochmals dargestellt (siehe auch Gl. 2.38).

$$s = \frac{-h_E \rho \delta_W l \alpha - h_E \rho \cdot l \cdot l_W + \sqrt{h_E \rho \cdot l \cdot \left(h_E \rho \cdot \delta_W^2 \cdot l \cdot \alpha^2 + 2h_E \rho \delta_W \cdot l \cdot \alpha \cdot l_W + h_E \rho \cdot l \cdot l_W^2 + 2l_W^2 \cdot \alpha^2 \cdot t \cdot \vartheta_E - 2l_W^2 \cdot \alpha^2 \cdot t \cdot \vartheta_0 \right)}}{(h_E \cdot \rho \cdot l_W \cdot \alpha)} \quad \text{Gl. 4.6}$$

Die Wandstärke δ_W der Kupferplatte wurde analog des Messaufbaus in Abb. 3.4 mit $\delta_W = 2 \text{ mm}$ angenommen mit einer Wärmeleitfähigkeit von $l_W = l_{Cu} = 399 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$. Sie spielt allerdings für das Endergebnis wegen der extrem hohen Wärmeleitfähigkeit eigentlich keine Rolle. Alle anderen Konstanten entsprechen Tabelle 4.2.

In Gl. 4.6 sind alle Variablen bis auf den Wärmeübergangsfaktor α bekannt. Es müsste also möglich sein, aus einer Messung der Erstarrungsgeschwindigkeit, das noch unbekannte α zu bestimmen. In Abb. 4.5 ist die gemessene Erstarrungsfrontposition aus Abb. 4.4 durch eine Funktion schwarz angefüttet. Die grauen Kurven entsprechen jeweils den berechneten Erstarrungsfrontpositionen für unterschiedliche Wärmeübergangskoeffizienten α .

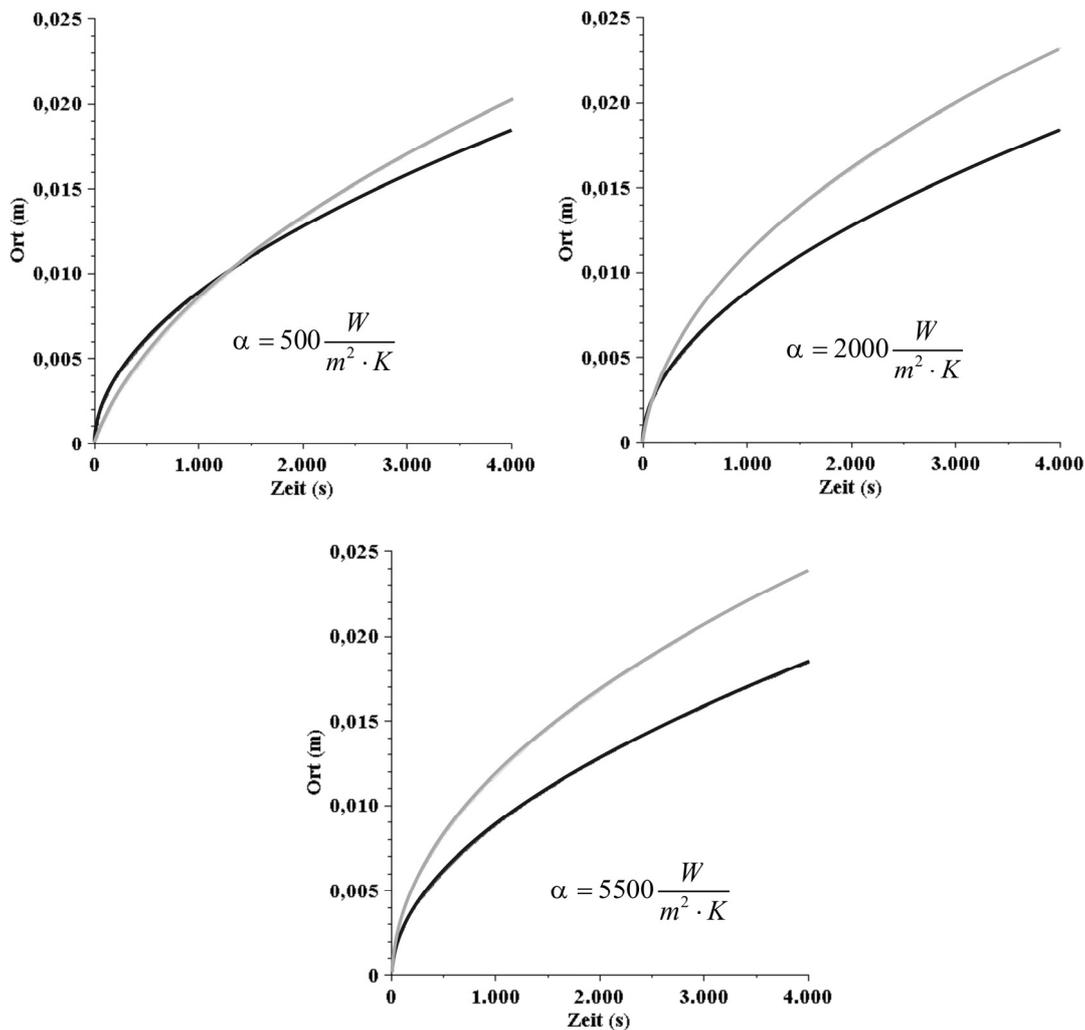


Abb. 4.5 Berechnete und gemessene Erstarrungskinetik von Wasser; schwarz: gemessener Wert; grau: theoretische Werte aus Gl. 4.6 für unterschiedliche Wärmeübergangskoeffizienten α .

Für einen Wärmeübergangsfaktor von $\alpha = 2000 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ und $\alpha = 5500 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ eilt die berechnete Erstarrungsfront der gemessenen voraus und überschneidet sich für $\alpha = 500 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$. Die Frage nach dem besten Wert lässt sich aus diesem Experiment daher nicht abschließend beantworten. Plausibel ist jedoch aufgrund der guten Wärmeanpassung eine große Wärmeübergangszahl im Bereich von $\alpha = 2000 - 10000 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$. Da es sich bei der Wärmeübergangszahl um eine feste Größe handelt, die unabhängig ist von dem einzufrierenden Medium, muss diese beim Einfrieren von keramischen Suspensionen ebenfalls passen und wird daher im Kapitel 4.2 noch einmal behandelt.

Eine Erklärung für das Vorseilen der theoretischen Werte ergibt sich aus der Betrachtung der Temperaturprofile während der Erstarrung (siehe Abb. 4.6). Es ist ein deutlicher Anstieg der Temperatur bei Beginn der Phasenumwandlung zur Zeit $t = 0 \text{ s}$ erkennbar. Dieser

Temperaturanstieg entsteht durch die frei werdende Erstarrungswärme, die nicht ausreichend schnell abgeführt werden kann. Hierdurch kommt es zwangsweise zu einer Verlangsamung des Erstarrungsvorgangs, was die Unterschiede in Abb. 4.5 erklärt.

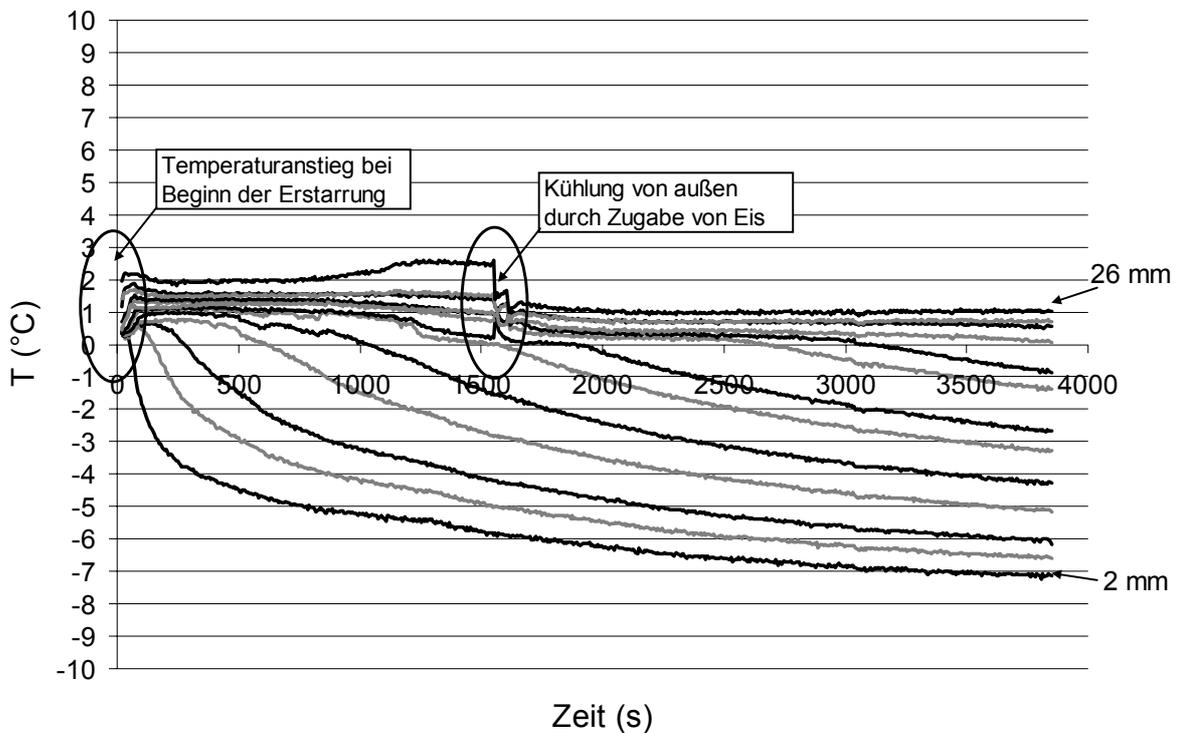


Abb. 4.6 Temperaturverlauf in festen Abständen von 2 mm bis 26 mm von der gekühlten Platte in 2 mm Intervallen. Hierzu das Wasser vor dem Einfrieren auf 0 °C vorgekühlt und unter einseitiger Kühlung von - 10 °C gerichtet eingefroren, um die Randbedingungen nach Stefan-Neuman bzw. der quasistationären Näherung zu erfüllen.

Zur Verifizierung wurde aus diesem Grund der Versuch unter Verwendung der Anlage zur beidseitigen Kühlung wiederholt (siehe Kapitel 3.3.2). Während der untere Cu-Block konstant auf - 10 °C gekühlt wird, wird der obere auf 0 °C gekühlt und kann somit die Erwärmung der Suspension durch die freiwerdende Erstarrungswärme kompensieren. Das Ergebnis zeigt Abb. 4.7. Für den Wärmeübergangsfaktor der quasistationären Näherungslösung wurde $\alpha = 5500 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ angenommen. Es ist deutlich ersichtlich, dass durch die Verwendung der beidseitigen Kühlung nun die Modellrechnung sehr gut zum Experiment passt.

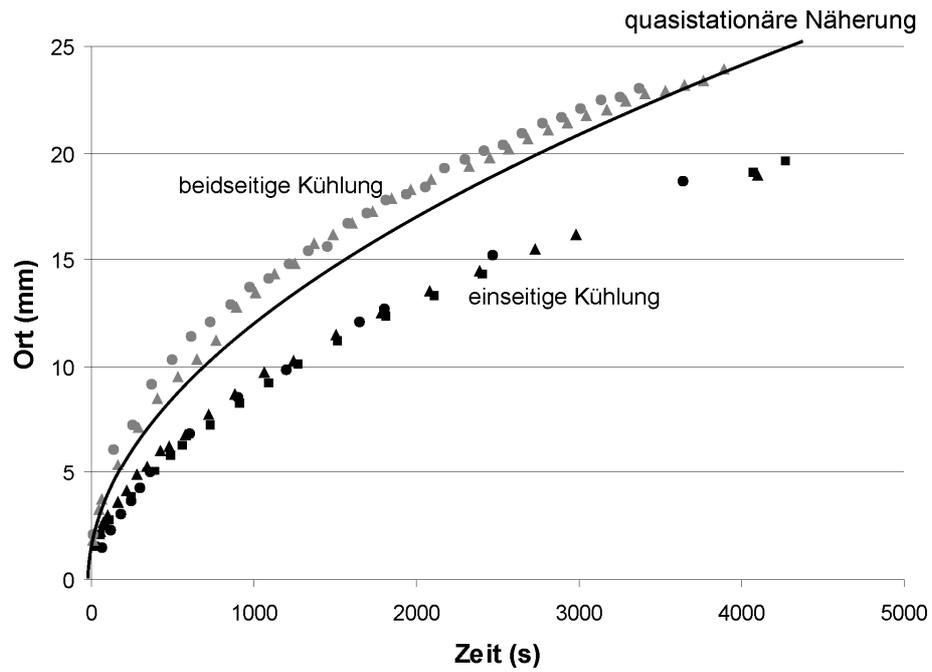


Abb. 4.7 Vergleich der quasistationären Modellrechnung zu den Experimenten bei einseitiger und beidseitiger Kühlung

4.2 Erstarrungskinetik von wässrigen Al_2O_3 -Suspensionen

Beim Einfrieren von Partikelsuspensionen kommen als weitere unbekannte Parameter die thermischen Eigenschaften der Phasengemische hinzu, die es zunächst zu bestimmen gilt. Hierbei wird zwischen der während des Erstarrungsvorgangs fortschreitenden gefrorenen festen Phase und der Suspension als flüssige Phase unterschieden.

4.2.1 Berechnung der Wärmeleitfähigkeiten

Im Folgenden wurden die Wärmeleitfähigkeiten der erstarrenden Phasen aus einer Al_2O_3 -Suspension modellhaft beschrieben und berechnet. Die Werte der Randkomponenten wurden als konstant angenommen:

$l_{Al_2O_3}$	$28 \frac{W}{K \cdot m}$
$c_{Al_2O_3}$	$950 \frac{J}{kg \cdot K}$
$\rho_{Al_2O_3}$	$3980 \frac{kg}{m^3}$

Tabelle 4.3 Stoffwerte von Al_2O_3 (Quellen: [Ker05, Har90])

Die Angaben für die Wärmeleitfähigkeit von Al_2O_3 sind in der Literatur sehr weit gefächert. Es sind Werte von $l_{Al_2O_3} = 19 - 30 W/(m \cdot K)$ bei 30-100 °C für > 99% Al_2O_3 [Ker05] bis hin zu $l_{Al_2O_3} = 46 W/(m \cdot K)$ bei 25 °C [Har90] veröffentlicht. Hier wurde ein Wert verwendet, der in der folgenden theoretischen Berechnung gut zu den Messergebnissen passt und in etwa in der Mitte liegt.

Um die Wärmeleitfähigkeiten zu berechnen, wurde ein Erstarrungsdiagramm erarbeitet, das in Abb. 4.8 dargestellt ist. In der Suspension wird von einer zufälligen Verteilung hartkugelförmiger Al_2O_3 -Partikel ausgegangen, die keine Teilchenwechselwirkung aufeinander ausüben. Weiterhin wird die Erstarrungstemperatur der Suspension als konstant bei 0 °C angenommen, was für Konzentrationen bis 30 Vol.-% Al_2O_3 nach Peppin et al. [Pep06] auch näherungsweise erfüllt ist.

Im festen Zustand liegen 2 „Phasen“ nebeneinander vor, Keramikstege und Eislamellen. Die Keramikstege werden als eine zufällig dicht gepackte Hartkugelpackung aus Al_2O_3 -Partikeln angenommen. Umgeben sind diese Partikel von einer Matrix aus reinem Eis.

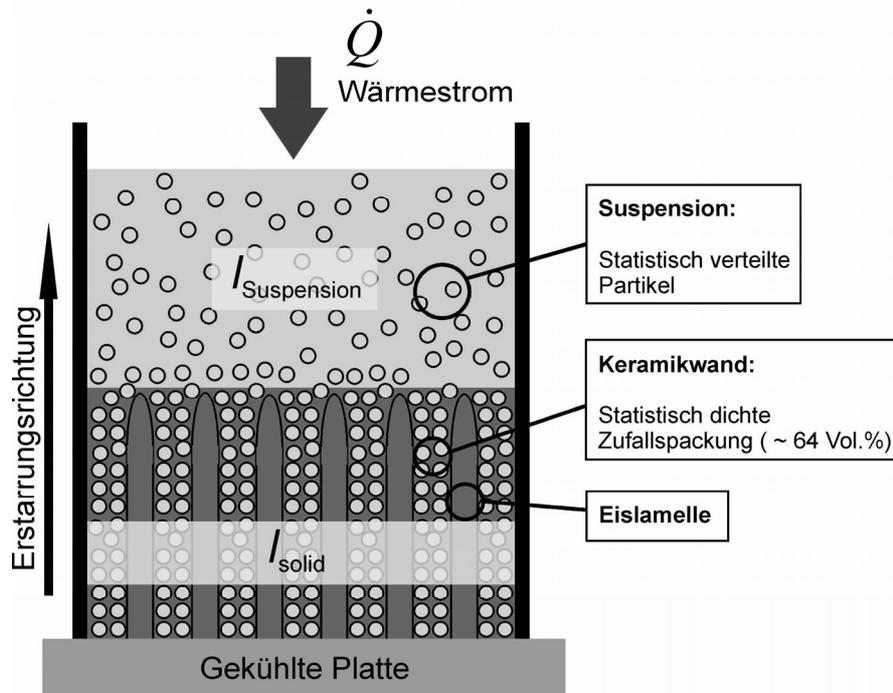


Abb. 4.8 schematisches Erstarrungsdiagramm. Die feste Phase besteht aus einer Parallelschaltung von Eislamellen mit den Keramikwänden, die aus statistisch dicht gepackten Al_2O_3 -Partikeln besteht. In der flüssigen Phase sind die Partikel statistisch im Wasser verteilt.

Um die Suspension als auch das erstarrte, lamellare Gefüge, hinsichtlich seiner Wärmeleitfähigkeiten zu beschreiben, wurden die von Tsotsas und Martin [Tso87] veröffentlichten Mischungsregeln verwendet. Sie vergleichen und bewerten unterschiedliche Modelle zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von zweiphasigen dispersen Systemen.

Berechnung der Wärmeleitfähigkeit des erstarrten, lamellaren Gefüges:

Das von Tsotsas und Martin beschriebene Modell nach Krischer ist ein einfaches Modell zur Berechnung einer integralen Wärmeleitfähigkeit von 2 Phasen mit unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten, durch eine Kombination von Reihen- und Serienschaltung der beiden Phasen, wie in Abb. 4.9 A und Gl. 4.7 dargestellt ist.

$$\frac{1}{k_{2Ph}} = \frac{1-a}{\psi + (1-\psi)k_p} + \frac{a}{\left(\psi + \frac{1-\psi}{k_p}\right)^{-1}} \quad \text{Gl. 4.7}$$

$$k_p = \frac{l_p}{l} \quad ; \quad k_{2Ph} = \frac{l_{2Ph}}{l}$$

l_p beschreibt die Wärmeleitfähigkeit der dispersen Phase, l die Wärmeleitfähigkeit der kontinuierlichen Phase und ψ den Volumenanteil der kontinuierlichen Phase. Der Faktor a gibt den Parallel- bzw. den Serienanteil der Kombination an und l_{2Ph} bedeutet die resultierende integrale Wärmeleitfähigkeit.

Das Modell liefert sehr gute Ergebnisse für reine Parallelschaltungen, d.h. für $a = 0$ (siehe Abb. 4.9 B), als auch reine Serienschaltungen ($a = 1$). Nach Tsotsas und Martin wird das Modell weiterhin für $a = 0,2$ zur Berechnung von dichten Kugelpackungen vorgeschlagen, so lange der Volumenanteil der kontinuierlichen Phase $\psi < 40\%$ ist. Diese Erkenntnis ergibt sich im Vergleich des Modells zu aufwändigeren Modellen wie z.B. nach Zehner und Bauer [Zeh70, Zeh72, Bau77, Bau78], die zusätzliche Faktoren wie die Partikelform, die thermische Strahlung, den Druck oder die Form und Größenverteilung der Partikel berücksichtigen. Beide Modelle liefern für $\psi < 40\%$ nahezu identische Werte für die resultierende Wärmeleitfähigkeit, jedoch erfordert das Modell nach Zehner und Bauer einen deutlich größeren Rechenaufwand.

Die Keramikstege aus Abb. 4.8, mit einem Volumenanteil der kontinuierlichen Phase Eis von $\psi = \psi_{Eis} = 0,36$, bilden eine statistisch dichte Zufallspackung und lassen sich demnach also sehr gut durch das Modell von Krischer beschreiben.

Aus den Stoffwerten für Eis (siehe Tabelle 4.2) und Al_2O_3 (siehe Tabelle 4.3) ergibt sich somit unter Verwendung von Gl. 4.7 und für $a = 0,2$, die Wärmeleitfähigkeit eines Keramikstegs als:

$$l_{Keramiksteg} \approx 12,6 \frac{W}{m \cdot K} \quad \text{Gl. 4.8}$$

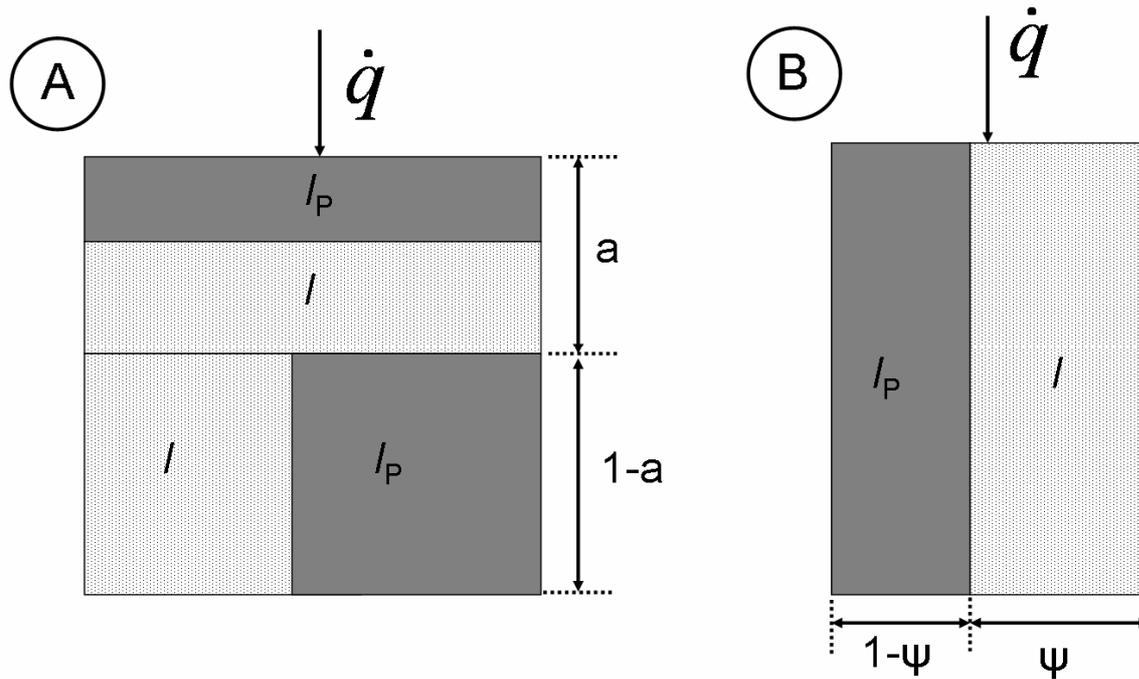


Abb. 4.9 Krischer Modell zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeiten. A: Krischer Modell allgemein; B: Krischer Modell für $a = 0$ wodurch eine Parallelschaltung beschrieben wird. Für $a = 1$ ergibt sich eine Serienschaltung respektive.

Die Wärmeleitfähigkeit des gesamten erstarrten Gefüges resultiert aus dem Modell nach Krischer aus der Parallelschaltung der Wärmeleitfähigkeit der Keramikstege (Gl. 4.8) mit den Eislamellen (siehe Abb. 4.8). Der Volumenanteil an Eislamellen bei bestimmter Feststoffkonzentration in der Suspension ergibt sich aus Abb. 4.10. Die offene Porosität der über Gefriergießen hergestellten porösen Keramik nach dem Sintern entspricht dem Volumenanteil der Eislamellen vor dem Gefriertrocknen, da während des Einfriervorgangs diese Porosität vollständig mit Eis gefüllt ist. Somit kann für jede Feststoffkonzentration der Suspension, der jeweilige Volumenanteil an Eislamellen während der Erstarrung bestimmt werden.

Zur Berechnung der integralen Wärmeleitfähigkeit des erstarrten Gefüges werden nun die beiden „Phasen“ Keramiksteg und Eislamelle, wie eingangs angesprochen, über das Modell nach Krischer als Parallelschaltung ($a = 0$) beschrieben. Hierbei ist l_P die Wärmeleitfähigkeit der Keramikstege und $l = l_{Eis}$ die Wärmeleitfähigkeit der Eislamellen. ψ entspricht dem Volumenanteil der Eislamellen.

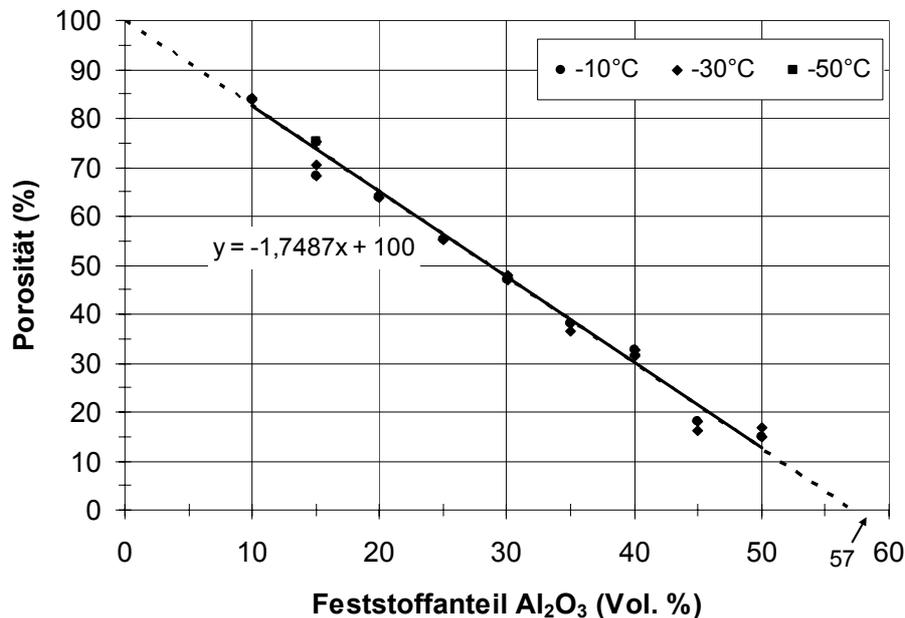


Abb. 4.10 Offene Porositäten über Gefrier gießen hergestellter poröser Keramiken nach dem Sintern, in Abhängigkeit der Suspensionsfeststoffkonzentration und der Einfrier temperatur bei einseitiger Kühlung [Mat05]

Für eine Suspension mit 22 Vol.% Feststoffanteil ergibt sich aus Abb. 4.10 eine offene Porosität von 62 Vol.%, was, wie zuvor beschrieben, dem Volumenanteil ψ der Eislamellen während des Gefrier gießens entspricht. Als integrale Wärmeleitfähigkeit des erstarrten Gefüges ergibt sich dann aus Gl. 4.7:

$$l_{2Ph} = l_{Keramiksteg+Eis} = 6,19(W/(m \cdot K)) \quad \text{Gl. 4.9}$$

Die berechneten Werte für andere Feststoffanteile an Al₂O₃ können aus Tabelle 4.4 entnommen werden.

Berechnung der Wärmeleitfähigkeit der Suspension:

Noch ausstehend sind die Berechnungen der Wärmeleitfähigkeiten im Flüssigen. Für die wässrigen Al₂O₃-Suspensionen wurde zunächst das Maxwell Modell zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeiten verwendet [Tso87], da es die einfachste Möglichkeit darstellt, eine Matrix aus Wasser und die darin befindlichen statistisch verteilten Partikeln zu beschreiben. Das zuvor beschriebene Krischer Modell ist für solche hohe Volumenanteile der Matrixphase

Wasser nicht mehr gültig. Das Maxwell Modell ist in Gl. 4.10 angegeben. Hierbei wird von runden Partikeln ausgegangen die in einer verdünnten Suspension wechselwirkungsfrei vorliegen.

$$\frac{k_{2Ph} - 1}{k_{2Ph} + 2} = (1 - \psi) \frac{k_P - 1}{k_P + 2} \quad \text{Gl. 4.10}$$

$$k_P = \frac{l_P}{l} \quad ; \quad k_{2Ph} = \frac{l_{2Ph}}{l}$$

l_p beschreibt die Wärmeleitfähigkeit der dispersen Phase (Al_2O_3), l die Wärmeleitfähigkeit der kontinuierlichen Phase (Wasser) und ψ den Volumenanteil der kontinuierlichen Phase.

Für eine Suspension mit 22 Vol.-% Al_2O_3 und folglich 78 Vol.-% Wasser ergibt sich unter Verwendung der Werte aus Tabelle 4.1 und Tabelle 4.3 eine gesamte Wärmeleitfähigkeit von:

$$l_{2Ph} = l_{\text{Suspension}} = 1,1 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K}) \quad \text{Gl. 4.11}$$

Die Wärmeleitfähigkeiten für weitere Feststoffanteile können in Tabelle 4.4 nachgeschlagen werden.

Wie in Kapitel 2.3.1 gezeigt, kann auch aus der Position der Erstarrungsfront, bei bekannten Randtemperaturen und ausreichend langer Wartezeit zur Einstellung eines stationären Zustandes, die Wärmeleitfähigkeit der festen bzw. flüssigen Phase berechnet werden (Gl. 2.16). Unter Verwendung der Einfrieranlage zur beidseitigen Kühlung und der Annahme, dass die Wärmeleitfähigkeiten in der festen Phase über das Krischer Modell richtig beschrieben wurden, lässt sich so die Wärmeleitfähigkeit der Suspension bei verschiedenen Feststoffanteilen berechnen. Diese Werte sind ebenfalls in Tabelle 4.4 aufgeführt. Es ist deutlich erkennbar, dass die Messung deutlich größere Wärmeleitfähigkeiten angibt als die Rechnung nach dem Maxwell Modell. In Kapitel 4.3 wird gezeigt, dass die Messung die wahre Wärmeleitfähigkeit wieder gibt, während die nach dem Maxwell-Modell berechneten Werte zu niedrig liegen. Die Ursache hierfür liegt mit großer Wahrscheinlichkeit an den nicht berücksichtigten Suspensionzusätzen (Binder, Dispergator). In der festen Phase wird die Wärmeleitfähigkeit vom Al_2O_3 dominiert, so dass dies hier keine Rolle spielt.

Alle übrigen Stoffwerte wie die Dichten, die Wärmekapazitäten und Erstarrungswärme für unterschiedliche Feststoffanteile wurden prozentual über die jeweiligen Volumenanteile berechnet und sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Al ₂ O ₃ (Vol.%)	Wärmeleitfähigkeiten ($W/(m \cdot K)$)		
	$l_{\text{Keramiksteg+Eis}}$	$l_{\text{Suspension}}$	$l_{\text{Suspension}}$
		Nach Messung	Nach Maxwell
0	2,25	0,561	0,561
5	3,15	1,23	0,644
10	4,04	1,94	0,736
20	5,83	-	0,952
22	6,19	2,91	1
30	7,63	3,91	1,22
100	28	28	28

Tabelle 4.4 Thermische Leitfähigkeiten für unterschiedliche Feststoffanteile

Al ₂ O ₃ (Vol.%)	Wärmekapazität ($J/(kg \cdot K)$)		Dichte (kg/m^3)		Erstarrungs- enthalpie (J/kg)
	$c_{\text{Keramiksteg+Eis}}$	$c_{\text{Suspension}}$	$\rho_{\text{Keramiksteg+Eis}}$	$\rho_{\text{Suspension}}$	
					h_E
0	2040	4218	917	1000	333000
5	1979	4054	1088	1149	314366
10	1918	3891	1259	1298	295732
20	1796	3564	1602	1596	258463
22	1771	3499	1671	1656	251010
30	1671	3238	1945	1894	221195

Tabelle 4.5 Wärmekapazitäten, Dichten und Erstarrungswärme für unterschiedliche Feststoffanteile

4.2.2 Erstarrungskinetik von Suspensionen mit 22 Vol.% Feststoffanteil

Im Folgenden wurden Keramiksuspensionen mit 22 Vol.-% Feststoffgehalt unter den gleichen Randbedingungen der quasistationären Näherung, wie zuvor das Wasser (siehe Kapitel 4.1.2), mittels einseitiger und beidseitiger Kühlung eingefroren. Diese Messungen sollen der Überprüfung der berechneten Wärmeleitfähigkeiten der festen Phase dienen, da der

Wärmeübergangsfaktor $\alpha = 5500 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ bereits aus den Einfrierexperimenten mit Wasser bestimmt wurde.

Hierzu wurde eine auf 0°C vorgekühlte Suspension bei einseitiger Kühlung von unten bei -10°C gekühlt. Bei beidseitiger Kühlung wurde zudem der obere Kupferzylinder auf 0°C gehalten. Der Erstarrungsfortschritt wurde über Photoserien dokumentiert. Die jeweiligen Stoffparameter für die Suspension können aus Tabelle 4.4 und Tabelle 4.5 entnommen werden. Der Wärmeübergangsfaktor wurde zunächst analog zu den Einfrierversuchen mit reinem Wasser mit $\alpha = 5500 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ angenommen und dann auf $\alpha = 10000 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ erhöht, um den Einfluss eines nahezu idealen Wärmeübergangs (entspricht dann dem Stefan-Neumann-Modell) zu untersuchen.

Die über Photoauswertung bestimmten Erstarrungsfrontpositionen für die einseitige und beidseitige Kühlung sind als schwarze und graue Kurven in Abb. 4.11 dargestellt. Die gestrichelten Kurven geben die quasistationären Näherungslösungen für den Verlauf der Erstarrungsfrontposition an. Es ist gut ersichtlich, dass der reale Erstarrungsfortschritt etwa 30 % langsamer ist als es die Rechnung vorgibt. Auch durch eine Verdoppelung des Wärmeübergangsfaktors ist keine deutliche Verbesserung mehr möglich. Noch größere Werte für den Übergangsfaktor bringen ebenfalls keine zusätzliche Verbesserung.

Wie in Kapitel 4 beschrieben, gibt die Phasenübergangszahl Ph an, in wie weit die Speicherfähigkeit des erstarrenden Mediums vernachlässigt werden kann, sodass für $Ph > 6,2$ ein Fehler kleiner 5% resultiert. In diesem Experiment ergibt sich $Ph \approx 14$ wodurch die Abweichung nicht unmittelbar mit einem Modellfehler erklärt werden kann. Im Vergleich zu den Ergebnissen mit reinem Wasser (siehe Abb. 4.7) ist durch eine Verwendung der Anlage mit beidseitiger Kühlung keine Erhöhung der Erstarrungsgeschwindigkeit durch eine bessere Abfuhr der Erstarrungswärme mehr möglich. Bei Betrachtung der Erstarrungszeit ist im Vergleich zu den Experimenten mit Wasser jedoch ersichtlich (vgl. mit Abb. 4.7), dass die Erstarrung im Falle der Suspension etwa doppelt so schnell verläuft. Hierdurch wird pro Zeitabschnitt etwa die doppelte Menge Erstarrungswärme frei, sodass eine ausreichend schnelle Abfuhr nicht mehr möglich ist. Aufgrund der nicht hinreichend abgeführten Erstarrungswärme kommt es zu einer Erwärmung der Suspension vor der Erstarrungsfront, so dass der Erstarrungsfortschritt gehemmt wird.

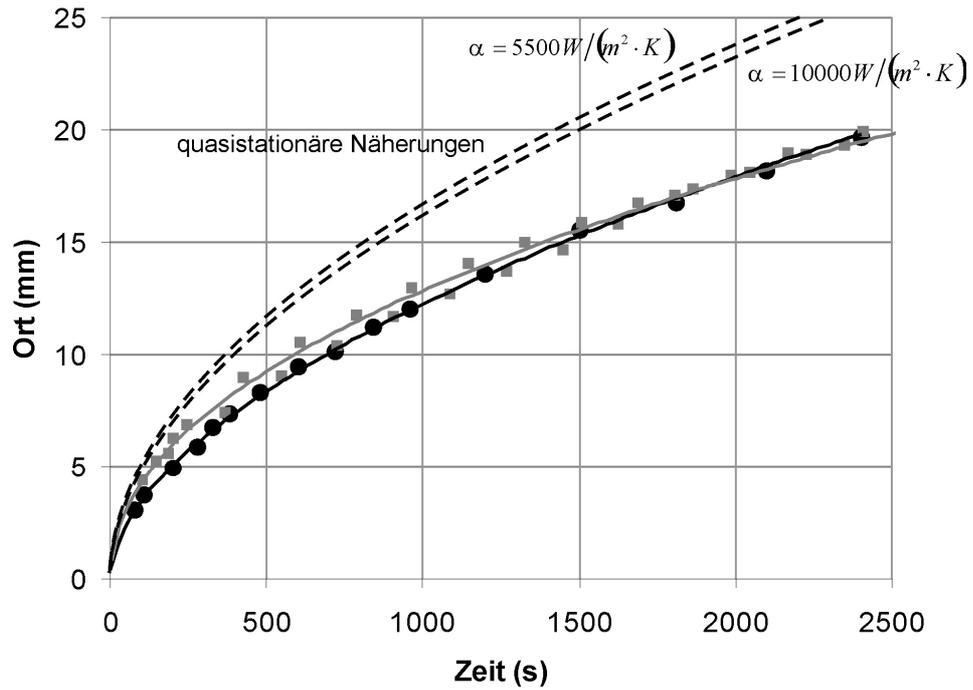


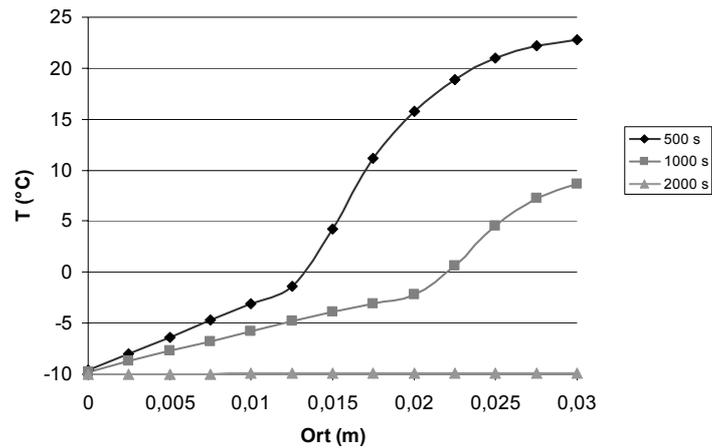
Abb. 4.11 Erstarrungsfrontgeschwindigkeit einer Al_2O_3 -Suspension mit 22-Vol.% Feststoffanteil.
Quadrate: gemessene Werte bei beidseitiger Kühlung; Kreise: gemessene Werte bei einseitiger Kühlung;
gestrichelt: theoretische Werte aus der Lösung der quasistationären Näherung

4.3 Diskussion der Ergebnisse

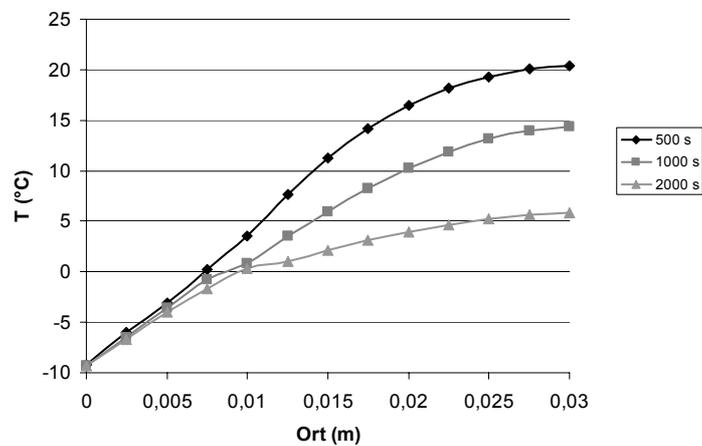
Aus der Aufzeichnung des zeitlichen Erstarrungsfortschritts in der Suspension ergibt sich aufgrund der Abweichungen zwischen Rechnung und Messung (siehe Abb. 4.11), kein endgültiger Beweis für die Richtigkeit der berechneten Stoffwerte (Tabelle 4.4 und Tabelle 4.5) in der festen Phase, da die Modellrandbedingungen aufgrund der schnell freiwerdenden Erstarrungswärme, nicht eingehalten werden können. Insbesondere lassen sich hieraus auch keine Aussagen über die Stoffwerte der Suspension ableiten. Ein Nachweis kann jedoch über eine komplette Modellierung der Temperaturprofile während der Erstarrung bei einseitiger Kühlung, wie in Abb. 4.2 für Wasser dargestellt, durchgeführt werden. Da hierbei sowohl die Stoffwerte der festen als auch der flüssigen Phase, sowie die freiwerdende Erstarrungswärme berücksichtigt werden müssen, kann eine Berechnung nur numerisch erfolgen, da eine analytische Lösung nicht mehr möglich ist.

In der folgenden Diskussion der Ergebnisse werden die Stoffwerte aus Tabelle 4.4 und Tabelle 4.5 für die Modellierung der zeitlich und räumlich veränderlichen Temperaturprofile bei der Erstarrung von wässrigen Suspensionen mit unterschiedlichen Feststoffanteilen, unter einseitiger Kühlung (siehe Kapitel 3.3.1) verwendet und mit gemessenen Temperaturprofilen verglichen. Zur numerischen Berechnung wurde das explizite Differenzenverfahren verwendet (siehe Kapitel 2.4), da das Simulationsprogramm Abaqus zum Zeitpunkt dieser Arbeit keine Erstarrungswärme berücksichtigen konnte. Am Ende werden die Ergebnisse durch einen Vergleich mit Lösungen einer späteren Version von Abaqus, die die entstehende Erstarrungswärme mit einbezieht, zusätzlich abgeglichen.

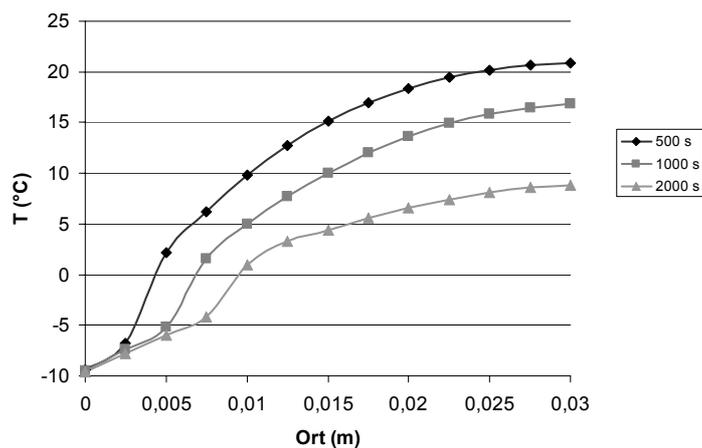
Die Temperaturprofile wurden aus den oben genannten Gründen selbst über das explizite Differenzenverfahren modelliert. Das größte Problem der Modellierung besteht in der korrekten Berücksichtigung der Erstarrungswärme. Bei numerischen Rechnungen werden die Temperaturen an gewissen Stützstellen berechnet, die beim expliziten Differenzenverfahren in äquidistanten Abständen gewählt werden. Ein Ausschnitt aus der Rechnung ist in Abb. 4.12 gezeigt. Die Berücksichtigung der Erstarrungswärme ist immer an den Orten $[x, t]$ notwendig, an denen ein Temperaturwechsel von negativ nach positiv stattfindet. In der in Abb. 4.12 dargestellten Stelle beginnt die Erstarrung 10 mm oberhalb der gekühlten Platte im 1. Schritt und endet nach n Schritten durch einen Vorzeichenwechsel der Temperatur 12,5 mm oberhalb der gekühlten Platte. Das Problem hierbei ist, dass die zur Verschiebung notwendigen n Schritte für jeden Ort unterschiedlich lang sind, so dass die Einrechnung der



(a) Vernachlässigung der Erstarrungswärme



(b) Berücksichtigung der Erstarrungswärme im 1. Schritt



(c) Berücksichtigung der Erstarrungswärme 1. bis n. Schritt

Abb. 4.13 Mit dem expliziten Differenzenverfahren numerisch berechnete Temperaturverläufe beim Erstarren einer wässrigen Al_2O_3 -Suspension mit 22 Vol.-% Feststoffgehalt

Für die Experimente wurden wässrige Suspensionen mit 5, 10, 22 und 30 Vol.-% Al_2O_3 und Ausgangstemperaturen von 22 °C, bis auf eine Füllhöhe von 30 mm eingefüllt und bei einseitiger Kühlung von - 10 °C der Temperaturverlauf während der Erstarrung aufgezeichnet. In Abb. 4.14 sind die gemessenen instationären Temperaturverläufe nach 100, 500, 1000 und 2000 s als gepunktete Linien dargestellt. Der räumliche Abstand der Messpunkte ergibt sich hierbei durch die Messabstände der Temperaturfühler von 2 mm.

Die durchgezogenen Linien zeigen die numerisch vorhergesagten Temperaturverläufe unter Verwendung der Wärmeleitfähigkeiten und Stoffparameter aus Tabelle 4.4 und Tabelle 4.5, wobei für die Suspension die berechnete Wärmeleitfähigkeit aus dem Maxwell-Modell verwandt wurde. Hierbei wird deutlich sichtbar, dass die berechneten Temperaturverläufe für den Bereich < 0 °C sehr gut zu den Messergebnissen passen, was die Werte der Stoffparameter für das erstarrte Gefüge bestätigt. Für Werte > 0 °C wird allerdings eine deutliche Abweichung zwischen der Modellrechnung und der Messung deutlich. Dies kann mit der Annahme einer zu geringen Wärmeleitfähigkeit der Suspensionen erklärt werden. So ergibt sich eine langsamere Wärmeabfuhr im Flüssigen, wodurch sich die Temperatur auch langsamer ändert.

Das Maxwell-Modell geht von runden Partikeln aus, die in einer verdünnten Suspension wechselwirkungsfrei vorliegen. In der Realität sind jedoch neben den Partikeln auch Zusatzstoffe wie Binder und Dispergatoren in der Suspension vorhanden, die nicht mitberücksichtigt werden. Es gibt in der Literatur Ansätze um die Wärmeleitfähigkeiten von Suspensionen theoretisch zu berechnen [Che70, Raj92]. Diese erfordern allerdings eine erweiterte Kenntnis der Stoffparameter wie z.B. der Wärmeleitfähigkeit des Dispergators und die Schichtdicke der Dispergatorlage um die Partikel. Wesentlich einfacher sind hier Messungen der Wärmeleitfähigkeiten, da die der festen Phase als richtig angenommen werden können (vgl. T-Verläufe in Abb. 4.14). Diese lassen sich über stationäre Erstarrungsexperimente, wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, bestimmen.

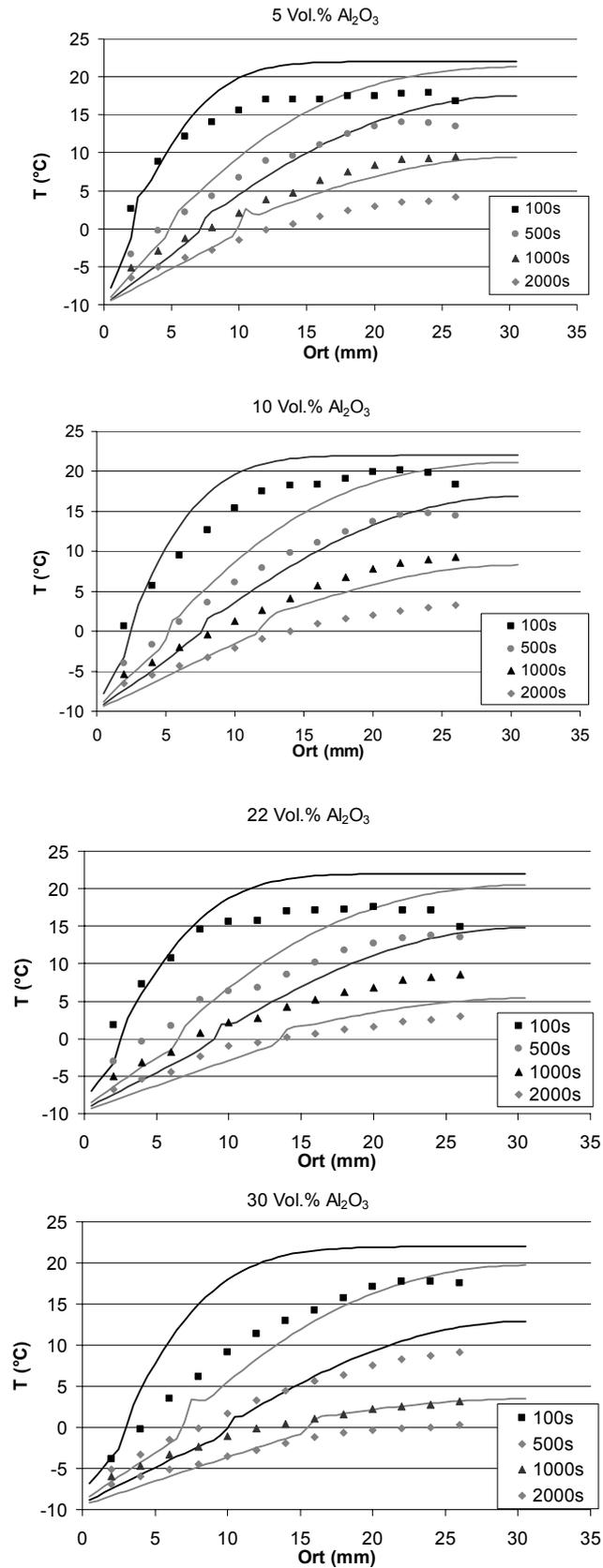


Abb. 4.14 Vergleich der gemessenen Temperaturprofile mit den numerisch berechneten Profilen unter Verwendung der Suspensionswärmeleitfähigkeit nach dem Maxwell Modell für Suspensionen mit 5, 10, 22 und 30 Vol.% Al_2O_3

Abb. 4.15 zeigt nochmals die gemessenen Wärmeleitfähigkeiten im Vergleich zu den nach Maxwell berechneten Werten aus Tabelle 4.4, in graphischer Gegenüberstellung. Die Vermutung, dass die wahren Leitfähigkeitswerte der Suspension höher liegen, wird hierdurch bestätigt.

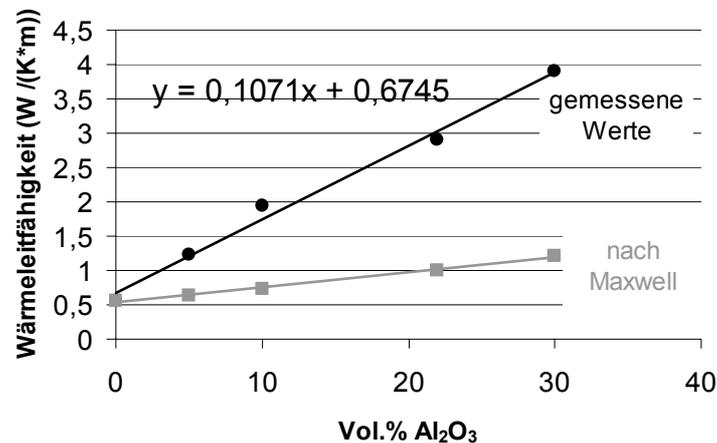


Abb. 4.15 Gemessene Suspensionswärmeleitfähigkeiten aus stationären Erstarrungsexperimenten

Unter Verwendung der gemessenen Wärmeleitfähigkeiten lässt sich eine deutliche Verbesserung in der Übereinstimmung der Rechnung zum Experiment erreichen. In Abb. 4.16 ist die numerische Rechnung für vier unterschiedliche Feststoffkonzentrationen von 5, 10, 22 und 30 Vol.% (durchgezogene Kurven) im Vergleich zum den experimentell bestimmten Temperaturverläufen (gepunktete Linien) dargestellt. Lediglich bei 22 Vol.% ist eine kleinere Abweichung zum Experiment erkennbar. Dies tritt jedoch bei höherer Feststoffkonzentration nicht mehr auf. Insofern lässt sich die Messung bei 22 Vol.% nur mit einem Messfehler erklären, der durch eine zu geringe Eintauchtiefe der Temperaturfühler in die Suspension entstanden sein könnte. Hierdurch würde die Umgebungstemperatur die Messung hin zu leicht höheren Werten verfälschen.

Abb. 4.17 zeigt den Vergleich der numerischen Berechnung mit einer Abaqus Rechnung, die zu einem spätem Zeitpunkt durchgeführt wurde, da die neue Version (6.7) die Erstarrungswärme automatisch mit berücksichtigt. Die Temperaturverläufe aus diesen Abaqus Berechnungen zeigten aber keine Unterschiede zu den eigenen Rechnungen.

Insgesamt lassen sich durch die gute Übereinstimmung der numerisch modellierten Temperaturverläufe mit den gemessenen Temperaturen, die Modellrechnungen aus denen die Wärmeleitfähigkeiten abgeleitet wurden (siehe Kapitel 4.2.1), verifizieren. Über die Kenntnis

dieser Wärmeleitfähigkeiten ist es nun möglich, den Erstarrungsvorgang keramischer Suspensionen vorauszusagen und gezielt zu beeinflussen.

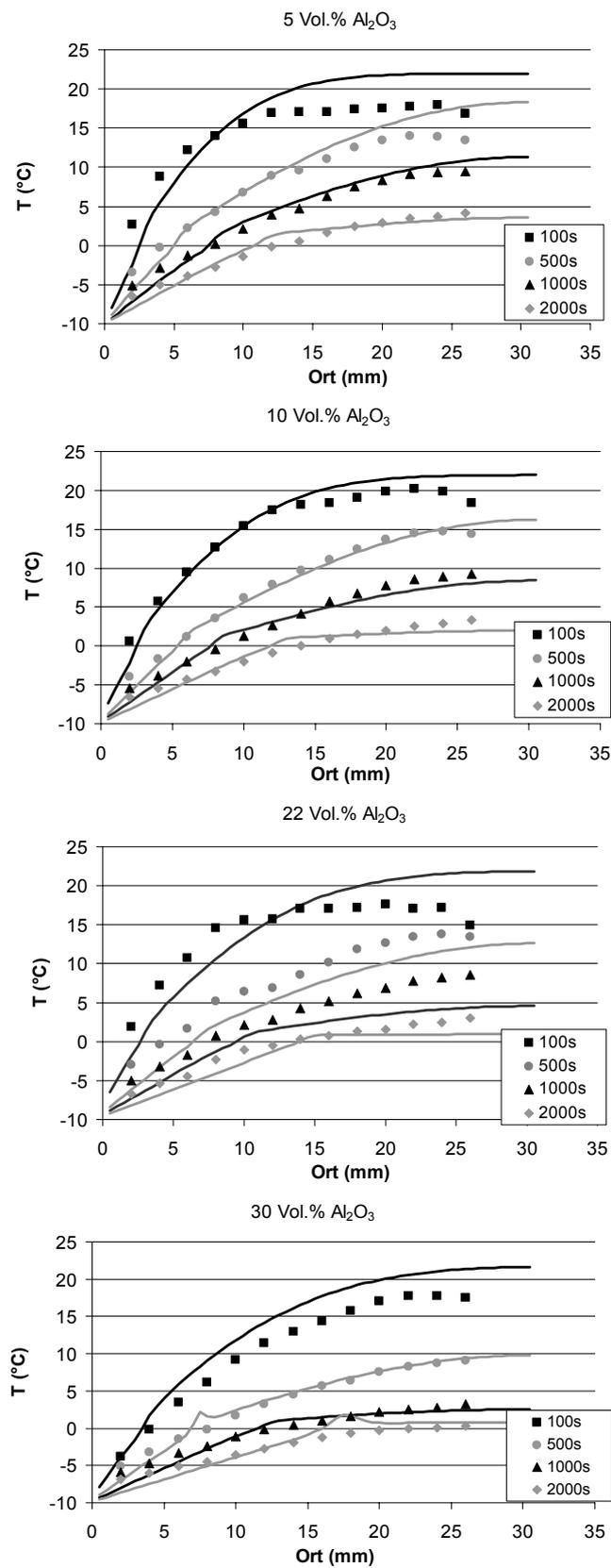


Abb. 4.16 Vergleich der gemessenen Temperaturprofile mit den numerisch berechneten Profilen unter Verwendung der gemessenen Suspensionswärmeleitfähigkeiten

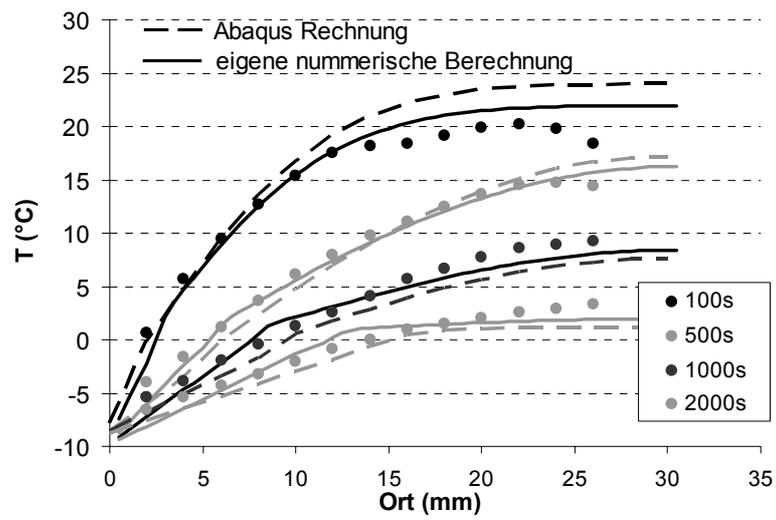


Abb. 4.17 Vergleich der eigenen numerischen Berechnung der Temperaturprofile mit den über Abaqus berechneten Verläufen für eine Suspension mit 10 Vol.% Feststoffanteil

5 Einflussfaktoren auf die Gefügemorphologie

5.1 Untersuchung der Gefügeausbildung bei einseitiger Kühlung

Zur Überprüfung des Einflusses der Erstarrungsgeschwindigkeit und des Feststoffanteils auf die Gefügeausbildung, wurden wässrige Al_2O_3 -Suspensionen aus CT3000SG der Fa. Almatis (siehe Kapitel 3.1) mit Feststoffanteilen von 5, 10, 15, 20, 22 und 30 Vol.% verwendet. Sie enthielten, bezogen auf den Feststoffanteil des Keramikpulvers, 0,53 Ma.% Dispergator sowie 10 Ma.% Binder zur späteren Stabilisation der Lamellenstruktur. Die Suspensionen wurden bei unterschiedlichen Temperaturen von $-10\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-50\text{ }^\circ\text{C}$ unter einseitiger Kühlung (siehe Kapitel 3.3.1) eingefroren, gefriergetrocknet und zur Stabilisation anschließend mit Kunstharz infiltriert. Zur Auswertung der Lamellenabstände wurden die Gefüge mittels Drahtsäge in Scheiben mit Dicken von 2 mm zersägt.

Der Einfluss des Feststoffanteils auf die Lamellenstruktur wird in Abb. 5.1 besonders verdeutlicht. Hierbei wurden Suspensionen mit 10 und 22 Vol.% Al_2O_3 Gehalt auf eine bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ vorgekühlte Platte gegossen und gerichtet eingefroren. Die nach dem Trocknen noch grüne Mikrostruktur wurde mit Kunstharz infiltriert und anschließend aufgeschnitten. Die hellen Mikrostrukturbereiche sind die mit Kunstharz infiltrierten Bereiche, dementsprechend stellen die dunklen Bereiche die Al_2O_3 Lamellen dar. Wie Abb. 5.1 zeigt, kommt es mit zunehmendem Keramikanteil zur deutlichen Vergrößerung der Lamellenbreite wobei sich der Lamellenabstand etwa verdoppelt. Weiterhin wird sichtbar, dass der Lamellenabstand über die Höhe zunimmt, während die Erstarrungsgeschwindigkeit abnimmt. Bei beiden Feststoffgehalten ergibt sich durch die sich stark ändernde Erstarrungsgeschwindigkeit eine sehr ausgeprägte Vergrößerung der Mikrostruktur von 500 bis 700 %.

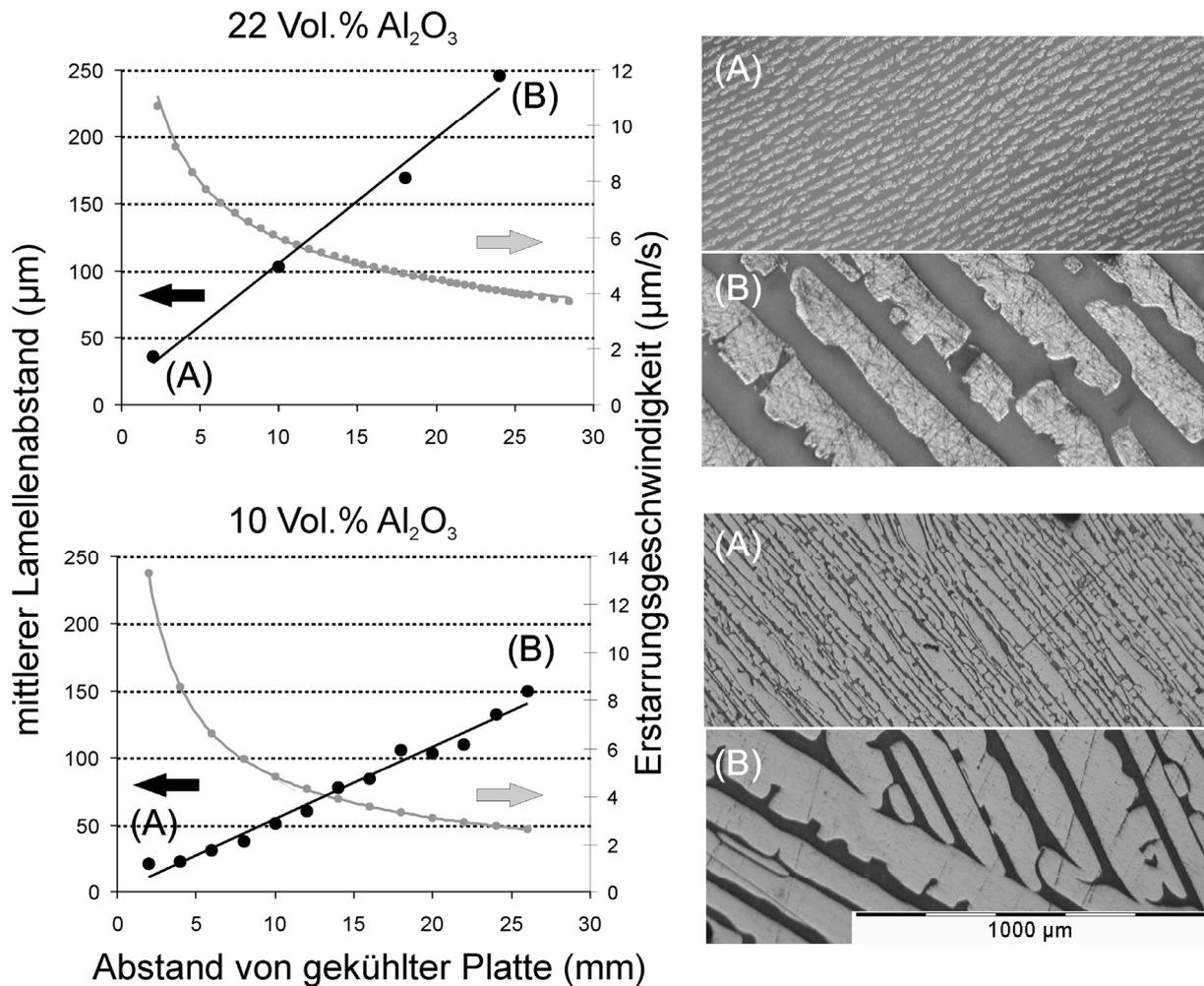


Abb. 5.1 Entwicklung des Lamellenabstandes über die Höhe bei einseitiger Kühlung von -10°C für unterschiedliche Feststoffanteile

Abb. 5.2 (A) bis (E) zeigen die gemessenen Lamellenabstände zusammen mit den jeweiligen Standardabweichungen über einen breiten Bereich der Einfriergeschwindigkeit für unterschiedliche Feststoffanteile von 5 bis 30 Vol.%. Hierzu wurde für jeden Feststoffanteil zusätzlich die Plattentemperatur variiert, wodurch der Lamellenabstand über ein breiteres Erstarrungsgeschwindigkeitsspektrum auswertbar war. Der im Diagramm dargestellte letzte Messpunkt der jeweiligen Plattentemperatur stammt vom ersten Gefügequerschnitt mit dem geringsten Abstand von der gekühlten Platte und der erste Messpunkt mit der langsamsten Geschwindigkeit, vom letzten Gefügequerschnitt mit dem größten Abstand von der gekühlten Platte (siehe Abb. 5.2).

Bei Betrachtung der Kurvenverläufe ergibt sich ein Zusammenhang zwischen dem Lamellenabstand λ und der Erstarrungsgeschwindigkeit v in Form eines Potenzgesetzes (Gl. 5.1). Mit zunehmender Geschwindigkeit wird das Lamellengefüge feiner bzw. mit abnehmender Erstarrungsgeschwindigkeit gröber. Durch tiefere Plattentemperaturen erhöht

sich die Einfriergeschwindigkeit, wodurch die Kurvenverläufe nach rechts zu kleineren Lamellenabständen verschoben werden. Der Exponent n des Potenzgesetzes schwankt zwischen -1,3 und -0,8, zeigt jedoch bei Vergleich der verschiedenen Versuche keine Monotonie bezüglich des Feststoffanteils. Der Mittelwert des Exponenten liegt etwa bei 1.

$$\lambda \propto v^{-1} \quad \text{für Al}_2\text{O}_3 \text{ Suspensionen} \quad \text{Gl. 5.1}$$

Beim Vergleich der Kurvenverläufe von Einfrierversuchen mit unterschiedlichen Plattentemperaturen und gleichen Feststoffanteilen wird deutlich, dass es keinen gleichmäßigen Übergang gibt, sondern dass es zu einem Auseinanderlaufen der Lamellenabstände zwischen den unterschiedlichen Versuchen kommt (siehe Abb. 5.2 (A) bis (E)). Das bedeutet, dass sich das Lamellengefüge im Verlauf des Wachstums über die Probenhöhe stärker vergrößert, als es durch die Abnahme der Erstarrungsgeschwindigkeit erklärt werden kann.

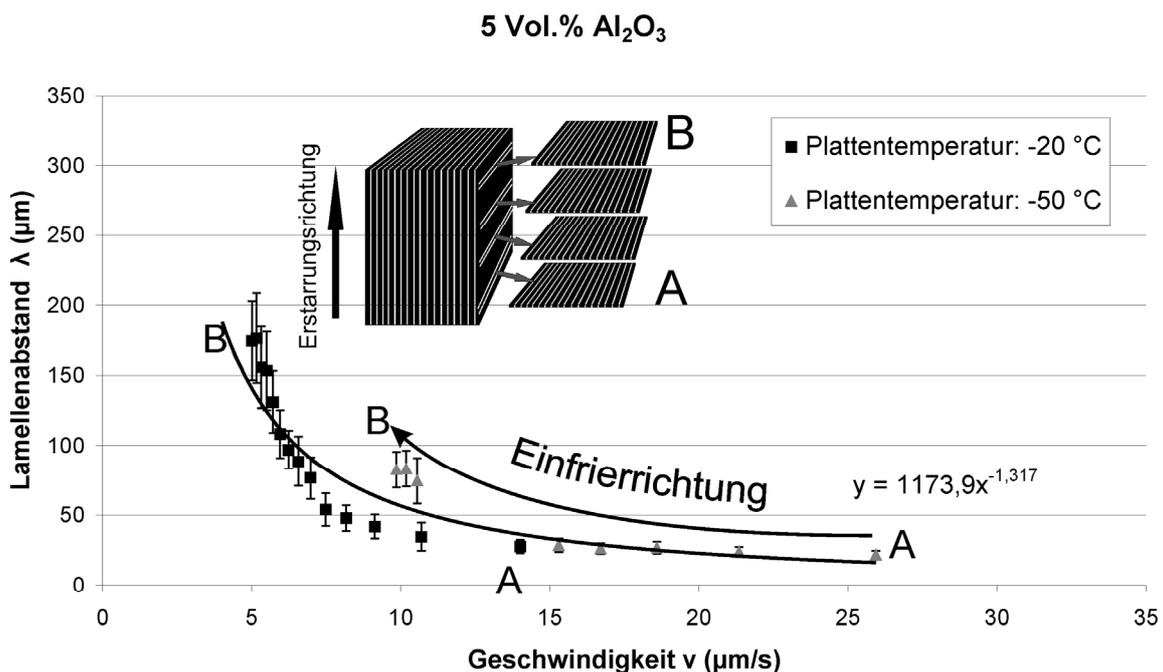


Abb. 5.2 (A) Mittlerer Lamellenabstand in Abhängigkeit von der Erstarrungsgeschwindigkeit für Suspensionen mit 5 Vol.% Feststoffanteil, bei konstanter einseitiger Kühlung von -20 und -50 °C.

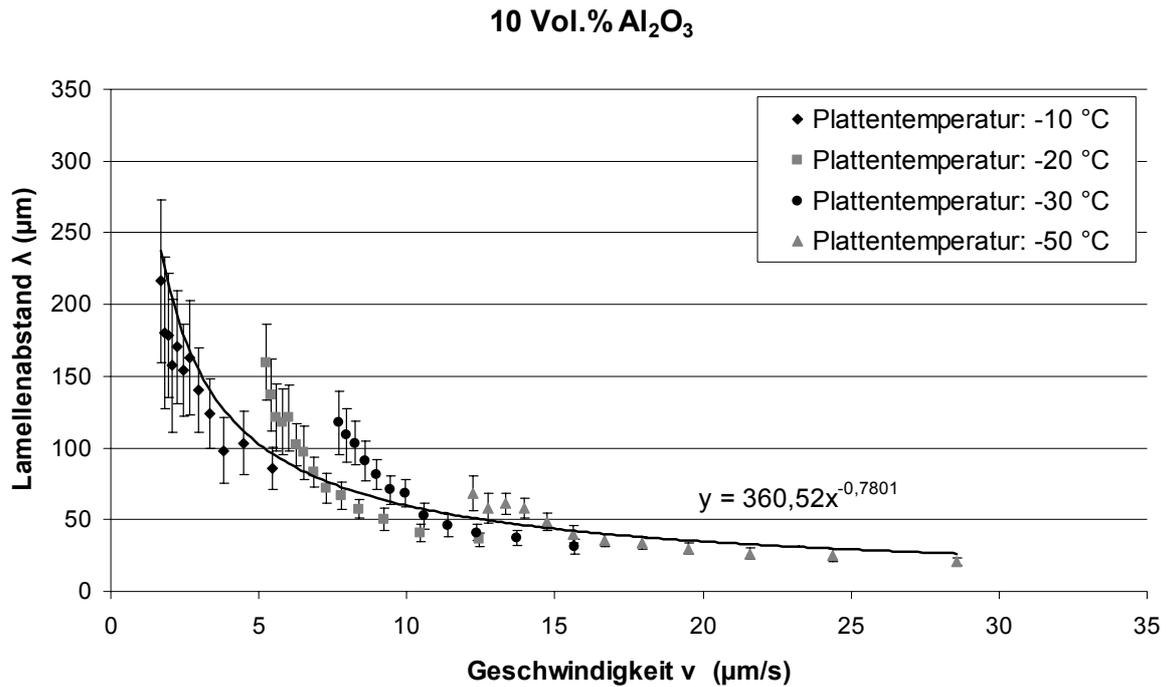


Abb. 5.2 (B) Mittlerer Lamellenabstand in Abhängigkeit von der Erstarrungsgeschwindigkeit für Suspensionen mit 10 Vol.% Feststoffanteil, bei konstanter einseitiger Kühlung von -10, -20, -30 und -50 °C.

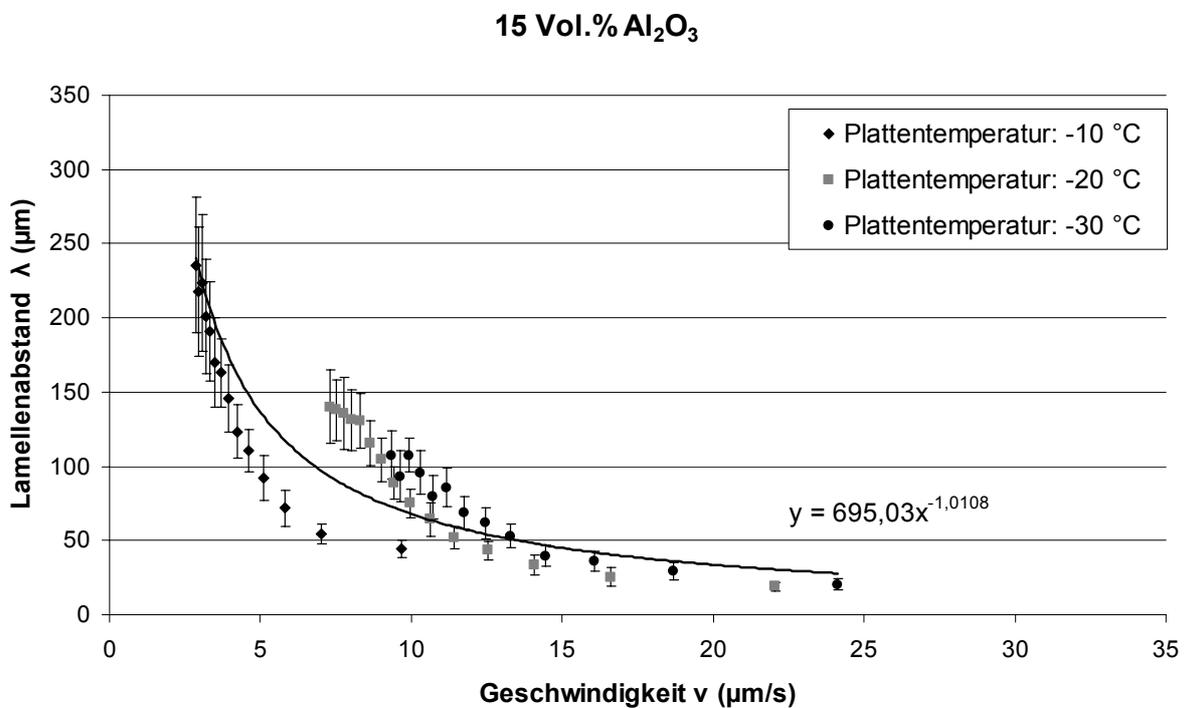


Abb. 5.2 (C) Mittlerer Lamellenabstand in Abhängigkeit von der Erstarrungsgeschwindigkeit für Suspensionen mit 15 Vol.% Feststoffanteil, bei konstanter einseitiger Kühlung von -10, -20 und -30 °C.

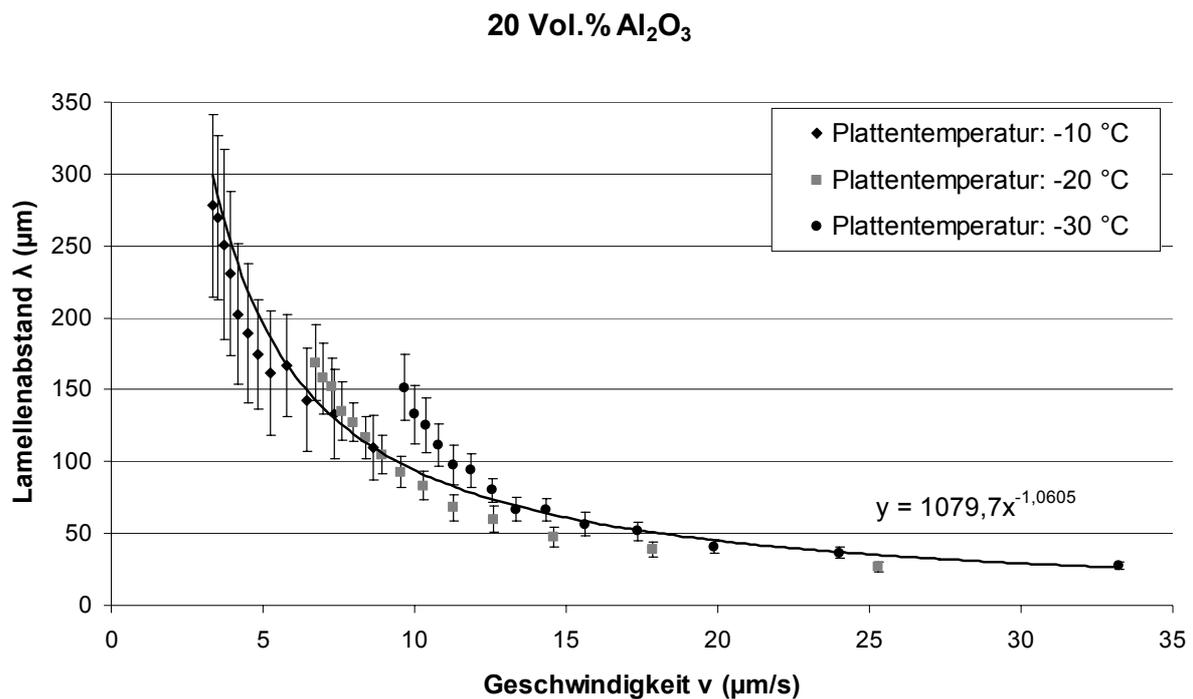


Abb. 5.2 (D) Mittlerer Lamellenabstand in Abhängigkeit von der Erstarrungsgeschwindigkeit für Suspensionen mit 20 Vol.% Feststoffanteil, bei konstanter einseitiger Kühlung von -10, -20 und -30 °C.

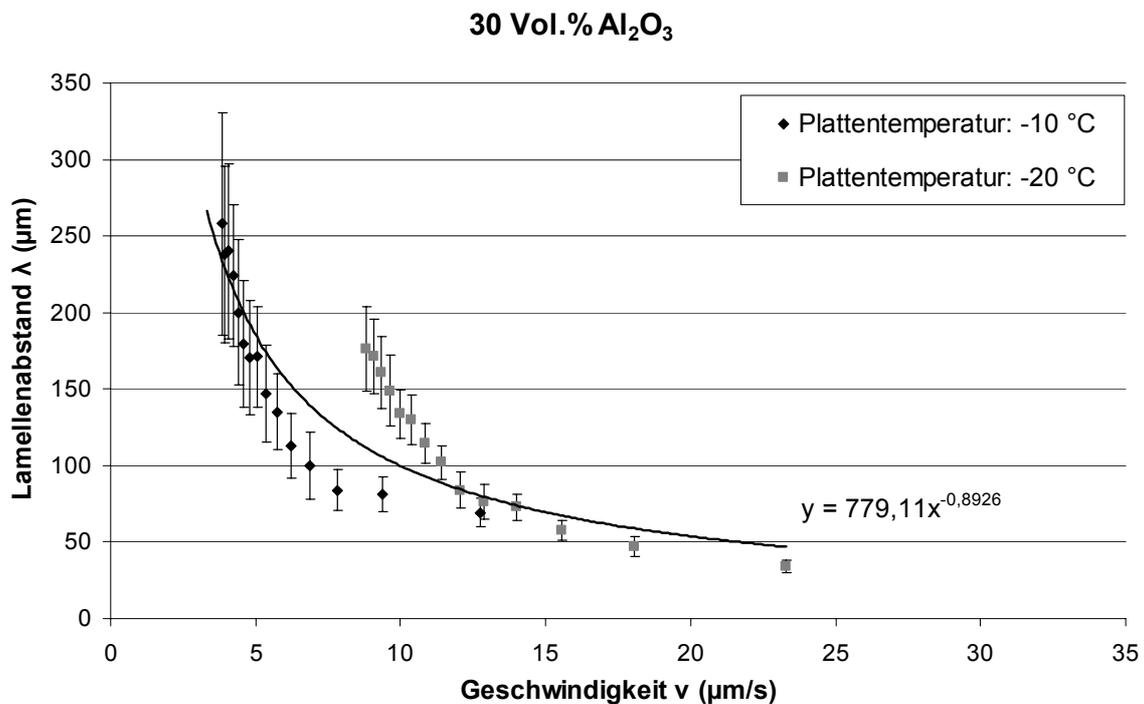


Abb. 5.2 (E) Mittlerer Lamellenabstand in Abhängigkeit von der Erstarrungsgeschwindigkeit für Suspensionen mit 30 Vol.% Feststoffanteil, bei konstanter einseitiger Kühlung von -10 und -20 °C.

5.2 Untersuchung der Gefügeausbildung bei beidseitiger Kühlung

Im Unterschied zur einseitigen Kühlung bietet die beidseitige Kühlung die Möglichkeit den Einfriervorgang gezielt zu beeinflussen und zu steuern. Der hierzu neu aufgebaute Versuchsaufbau wurde in Kapitel 3.3.2 vorgestellt. Die mathematische Grundlage zur Einstellung definierter Einfriergeschwindigkeiten bildete die sog. quasistationäre Lösung zur Berechnung von Einfriervorgängen, die in Kapitel 2.3.2.2 ausführlich behandelt wurde. Die hieraus abgeleitete Differentialgleichung ist nochmals in Gl. 5.2 dargestellt.

$$h_E \rho \frac{\left(\frac{s}{l} + \frac{\delta_w}{l_w} + \frac{1}{\alpha} \right)}{(\mathcal{G}_E - \mathcal{G}_0)} ds = dt \quad \text{Gl. 5.2}$$

Diese Gleichung bildet die Grundlage zur gezielten Einstellung der Erstarrungsgeschwindigkeit. Durch die beidseitige Kühlung wird die Temperatur \mathcal{G}_0 durch den unteren Kupferzylinder umgesetzt, wobei die Suspension durch den oberen Kupferzylinder auf $\mathcal{G}_E = 0^\circ\text{C}$ konstant auf der thermodynamischen Erstarrungstemperatur gehalten wird. Für eine konstante Erstarrungsgeschwindigkeit v kann Gl. 5.2 einfach integriert werden zu (hierbei wurde $s = v \cdot t$ gesetzt):

$$\mathcal{G}_0(t) = \mathcal{G}_E - h_E \rho \left(\frac{v^2 t}{l} + \frac{v \delta_w}{l_w} + \frac{v}{\alpha} \right) \quad \text{Gl. 5.3}$$

Die benötigten Wärmeleitfähigkeiten l , Dichten ρ und Erstarrungswärmen h_E des erstarrten Gefüges wurden über das in Kapitel 4.2.1 dargestellte Mikrostrukturmodell berechnet und sind in Tabelle 4.4 und Tabelle 4.5 angegeben.

Abb. 5.3 a zeigt einen vergrößerten Bereich der Anlage zur beidseitigen Kühlung. Hierbei wurde die Temperatur des mit 1 gekennzeichneten Kupferzylinders entsprechend Gl. 5.3 abgesenkt. Der mit 2 gekennzeichnete Kupferzylinder blieb während der Erstarrung konstant auf 0°C temperiert. Neben der Erfassung der Erstarrungsgeschwindigkeit wurden zur Aufzeichnung der Temperaturprofile während der Erstarrung auch Thermolemente durch Bohrungen in die Suspension eingebracht. In Abb. 5.3 b und c sind die mittels Gl. 5.3 berechneten Temperaturprofile zur Einstellung unterschiedlicher Erstarrungsgeschwindigkeiten von 5 bis $40 \mu\text{m/s}$ für Suspensionen mit 5 Vol.% und 30 Vol.% Al_2O_3 -Gehalt graphisch dargestellt. Bei Vergleich der Temperaturprofile wird deutlich, dass mit zunehmendem Keramikanteil, bei gleicher Erstarrungsgeschwindigkeit, eine geringere

zeitliche Abkühlung nötig ist. Ursache hierfür ist der Anstieg der Wärmeleitfähigkeiten durch den höheren Al_2O_3 -Gehalt in der Suspension. Zusätzlich sind in Abb. 5.3 a und b die benötigten Abkühltemperaturen für Erstarrungshöhen von 10 und 30 mm durch Punktlinien markiert. Die Grenzen des aktuellen Versuchsaufbaus liegen für eine Feststoffanteil von 22 Vol.% bei Einfriergeschwindigkeiten von $28 \mu\text{m/s}$ für eine Probenhöhe von 30 mm bzw. $48 \mu\text{m/s}$ für 10 mm Probenhöhe. Diese werden durch die möglichen Abkühlraten des Versuchsaufbaus begrenzt.

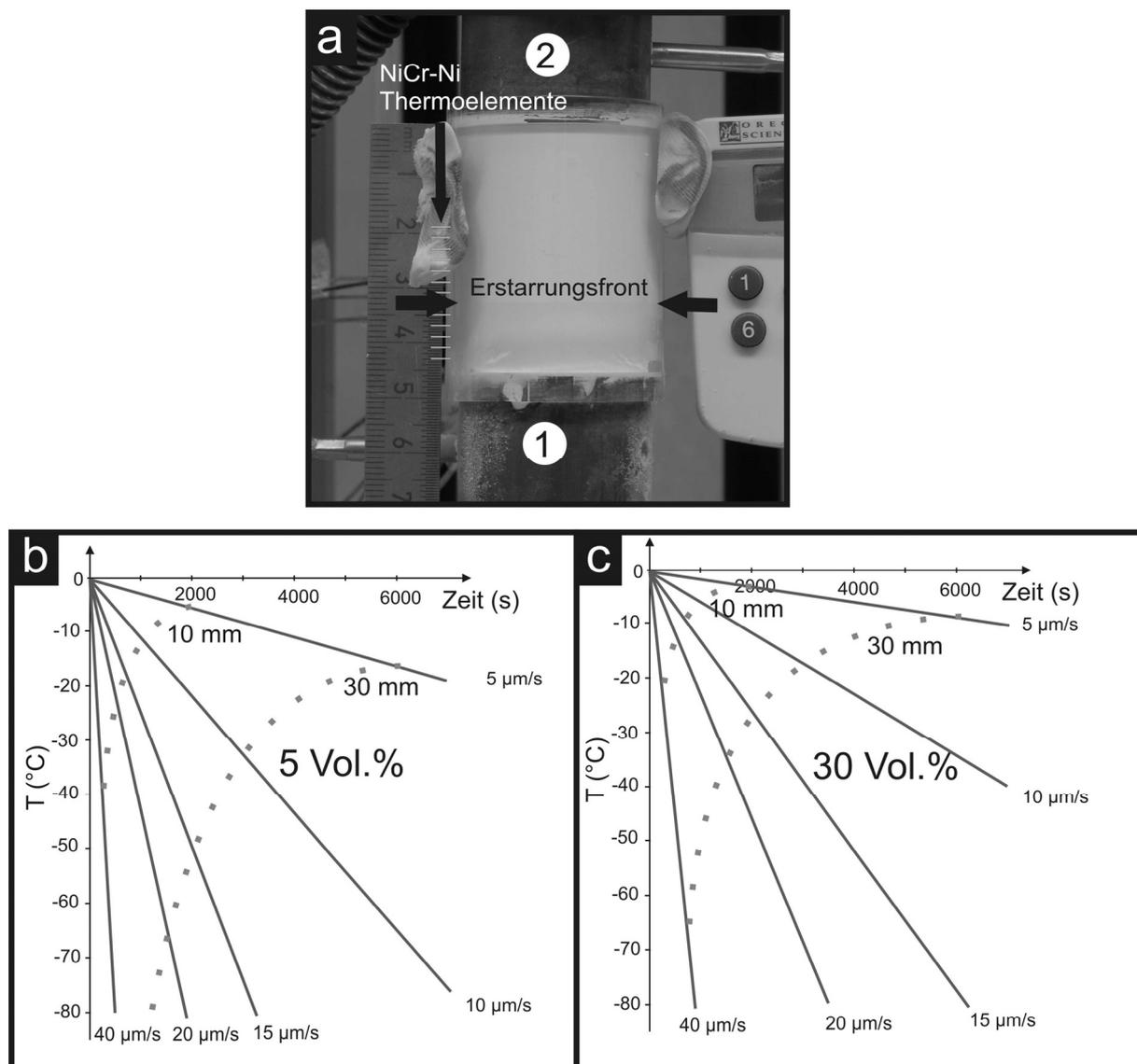


Abb. 5.3 a) Experimenteller Aufbau zur beidseitigen Kühlung; b) berechnete Temperaturprofile zur Einstellung konstanter Erstarrungsgeschwindigkeiten für Suspensionen mit 5 Vol.% Al_2O_3 ; c) berechnete Temperaturprofile zur Einstellung konstanter Erstarrungsgeschwindigkeiten für Suspensionen mit 30 Vol.% Al_2O_3

Abb. 5.4 zeigt einige gemessene Erstarrungsgeschwindigkeiten für verschiedene Feststoffanteile als Funktion der mit Gl. 5.3 vorgegebenen Erstarrungsgeschwindigkeiten. Die gemessenen Geschwindigkeiten liegen leicht unter den berechneten, wobei die Abweichungen unabhängig vom Feststoffanteil sind. In Kapitel 4.2.2 wurde bereits die quasistationäre Näherung zur Lösung der Erstarrungsfrontposition bei konstanter Plattentemperatur dargestellt. Hier wurde bereits das Vorseilen der berechneten Position vor dem Experiment gezeigt. Die Ursache hierfür liegt in der nicht ausreichend schnellen Abfuhr der Erstarrungswärme vor der Erstarrungsfront und der dadurch bedingten Erwärmung der Suspension. Dies führt dann zu der beobachteten Verlangsamung der Erstarrungsgeschwindigkeit.

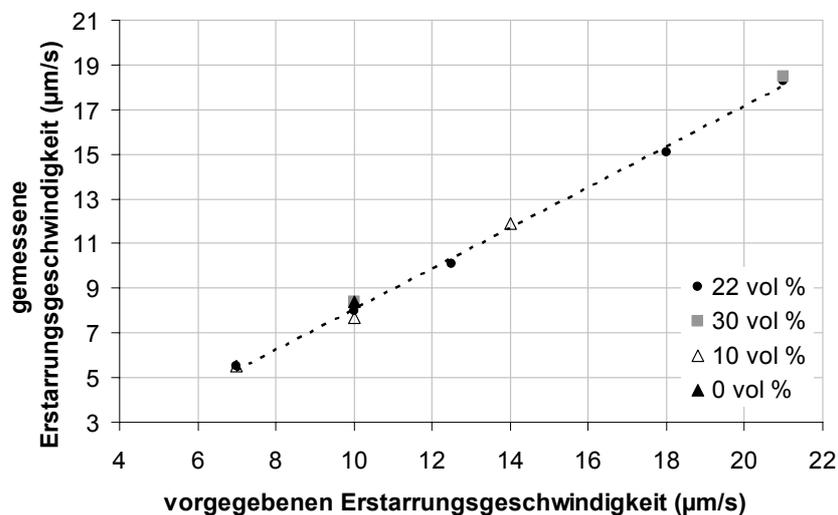


Abb. 5.4 Zusammenhang zwischen der über Gl. 5.3 vorgegebenen Erstarrungsgeschwindigkeit und der gemessenen Erstarrungsgeschwindigkeit

Abb. 5.5 zeigt den Effekt einer konstanten Erstarrungsgeschwindigkeit auf den mittleren Lamellenabstand. Hierbei wurde bei gleicher Feststoffkonzentration die Erstarrungsgeschwindigkeit von $8 \mu\text{m/s}$ auf $22 \mu\text{m/s}$ variiert und der Lamellenabstand über die gesamte Probenhöhe ausgewertet. Im Vergleich zur einseitigen Kühlung (siehe Abb. 5.1) bleibt der mittlere Lamellenabstand nahezu konstant. Unabhängig von der Erstarrungsgeschwindigkeit tritt lediglich eine leichte Vergrößerung des Gefüges von etwa $20\text{-}30 \mu\text{m}$ über eine Probenhöhe von 30 mm auf. Diese Gefügevergrößerung ist allerdings gering im Vergleich zu jener bei einseitiger Kühlung (vgl. Abb. 5.1). Durch eine beidseitige Kühlung ist es somit möglich, den Lamellenabstand gezielt einzustellen und über die gesamte Probenhöhe von mehreren Zentimetern zu kontrollieren. Auch eine z.B. alternierende gröbere und feinere

Lamellenstruktur ist hierdurch möglich (siehe Kapitel 6.2). Insbesondere für die Infiltration der Keramik mit einer 2. Phase (z.B. Aluminiumschmelze [Roy08]) ist es sinnvoll eine Verjüngung der Lamellenstruktur zu vermeiden um eine geringe Permeabilität und dadurch eine Schädigung der Lamellenstruktur zu verhindern.

In Abb. 5.6 links ist der Einfluss des Feststoffanteils auf den Lamellenabstand dargestellt und in Abb. 5.6 rechts die reale Mikrostrukturentwicklung für 10 Vol.% Al_2O_3 -Gehalt. Analog der experimentellen Ergebnisse bei einseitiger Kühlung (siehe Kapitel 5.1), ist auch hier eine Vergrößerung des Lamellenabstandes von etwa 100 % zwischen den Versuchen mit 10 und 22 bzw. 20 Vol.% Al_2O_3 -Gehalt zu erkennen. Weiterhin tritt auch bei 10 Vol.% eine Vergrößerung der Mikrostruktur um etwa 20-30 μm über eine Höhe von 30 mm auf.

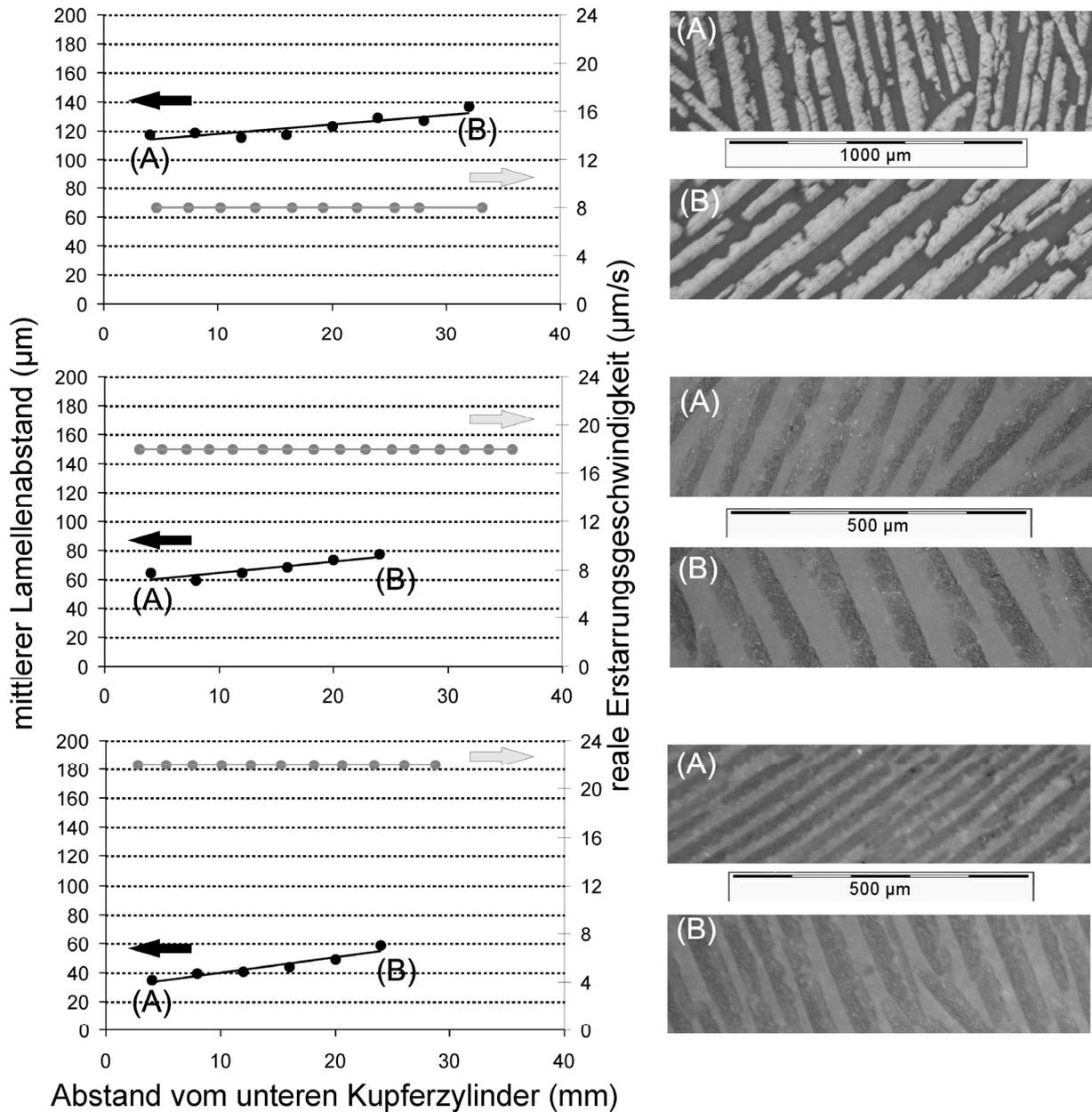


Abb. 5.5 Entwicklung des mittleren Lamellenabstands über die Höhe für konstante Einfriergeschwindigkeiten von 8, 18 und 22 $\mu\text{m/s}$ und Feststoffgehalte von 22 Vol.% (links) und die zugehörigen realen Gefügequerschnitte am Anfang (A) und am Ende (B) (rechts).

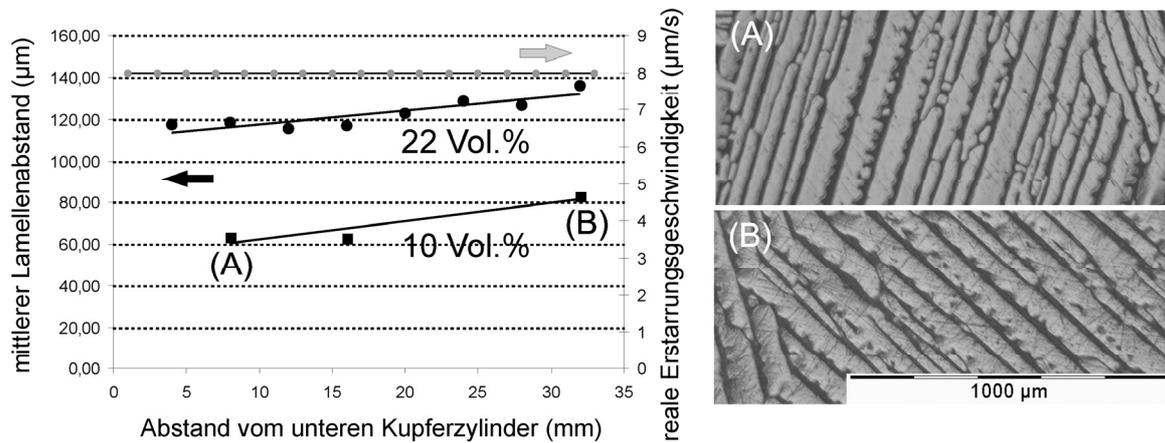


Abb. 5.6 Entwicklung des Lamellenabstands über die Höhe für verschiedene Feststoffanteile und eine konstante Einfriergeschwindigkeit von $8 \mu\text{m/s}$ (links) und die Gefügentwicklung für 10 Vol.% Feststoffanteil am Anfang (A) und am Ende (B) (rechts).

5.3 Untersuchung der Gefügeausbildung für sehr langsame und sehr schnelle Einfriergeschwindigkeit

Langsames Einfrieren:

Durch einseitige aber auch beidseitige Kühlung (Kapitel 5.1 und 5.2) konnten Einfriergeschwindigkeiten zwischen 2 und $30 \mu\text{m/s}$ realisiert werden. In diesen Bereichen zeigte sich durchgängig die Ausbildung eines lamellaren Gefüges. Was aber geschieht bei noch langsameren oder aber deutlich schnelleren Einfriergeschwindigkeiten ?

Zur Realisierung sehr langsamer Erstarrungsgeschwindigkeiten $< 1 \mu\text{m/s}$ ist ein direktes Einfrieren auf einer gekühlten Platte nicht mehr möglich. Zur Eiskristallbildung ist immer eine Unterkühlung von einigen Grad notwendig, so dass sich anschließend eine Einfriergeschwindigkeit im Bereich von einigen $\mu\text{m/s}$ ergibt, was dann schon zu einem lamellaren Eiskristallwachstum führt. Dieses Problem kann umgangen werden, wenn die Suspension auf einer dünnen Eisschicht eingefroren wird. Diese wirkt zusätzlich isolierend, was die Erstarrungsgeschwindigkeit verlangsamt.

Der verwendete Versuchsaufbau ist in Abb. 5.7 dargestellt. Für die Versuche wurden die gleichen Al_2O_3 -Suspensionen, wie in Kapitel 5.1 beschrieben verwendet. Durch eine Variation der Plattentemperatur im Gefriertrockner (siehe Kapitel 3.3.1) zwischen -3 und -5

°C, sowie der Dicke der Eisschicht zwischen 2 und 10 mm, war es möglich, die gewünschten Einfriergeschwindigkeiten einzustellen.

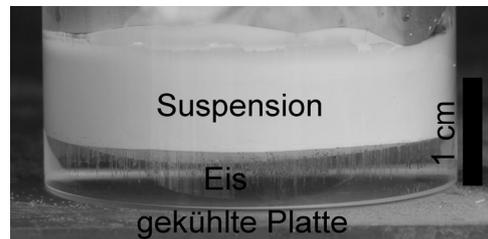


Abb. 5.7 Versuchsaufbau zur Untersuchung sehr langsamer Einfriergeschwindigkeiten

In Abb. 5.8 A ist deutlich ein Fortschreiten der planaren Erstarrungsfront für eine Einfriergeschwindigkeit von $v = 0,06 \mu\text{m/s}$ erkennbar. Es ist weiterhin zu sehen, dass es hierbei zum Einschluss eines geringen Anteils an Partikeln kommt. Abb. 5.8 B zeigt den gleichen Versuch bei einer höheren Erstarrungsgeschwindigkeit von $v = 1,2 \mu\text{m/s}$. Hier wird eine Änderung der Morphologie der Erstarrungsfront sichtbar. Das Eis erstarrt nun nicht mehr planar sondern lamellar.

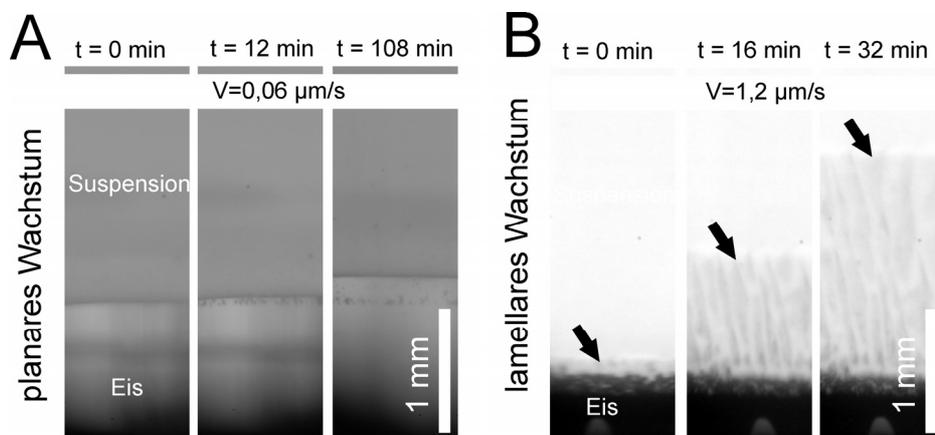


Abb. 5.8 Übergang von planarem zu lamellarem Wachstum für eine Suspension mit 5 Vol.% Feststoffanteil

Im Folgenden wurden weitere Versuche durchgeführt, um die Übergangsgeschwindigkeiten von planarem zum lamellarem Eiskristallwachstum für unterschiedliche Feststoffkonzentrationen quantitativ zu verifizieren. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.9 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Übergangsgeschwindigkeit mit zunehmender Feststoffkonzentration abnimmt. Für Feststoffkonzentrationen von 5 Vol.% ergibt sich eine Veränderung der Erstarrungsmorphologie bei etwa $0,35 \mu\text{m/s}$, die linear auf Geschwindigkeiten von etwa $0,05 \mu\text{m/s}$ für 30 Vol.% Feststoffanteil fällt.

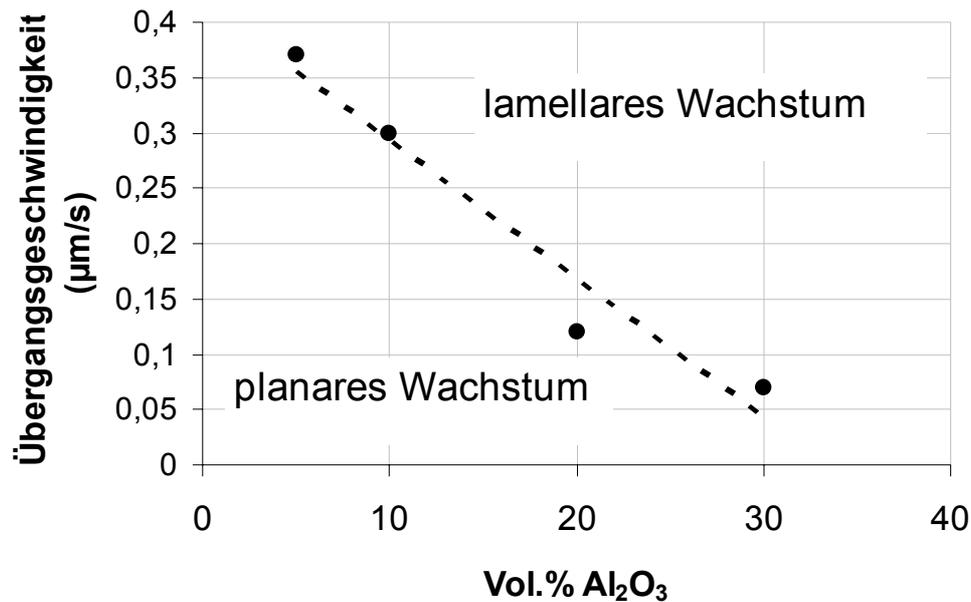


Abb. 5.9 Übergangsgeschwindigkeit von planarem zu lamellarem Eiskristallwachstum, in Abhängigkeit von der Suspensionsfeststoffkonzentration.

Sehr schnelles Einfrieren:

Um die Gefügeeinstellung bei sehr schnellen Einfriereschwindigkeiten zu untersuchen, wurden Suspensionstropfen auf einer mit flüssigem N₂ gekühlten Platte schockgefroren und die Gefüge mittels Cryo-REM ausgewertet (siehe Kapitel 3.4). Hierdurch werden Einfriereschwindigkeiten von einigen 100 µm/s über die gesamte Tropfenhöhe realisiert, so dass diese repräsentativ für den Randbereich beim „normalen“ einseitigen bzw. beidseitigen Einfrieren sind. Abb. 5.10 A zeigt einen kompletten Suspensionstropfen in der Seitenansicht und Abb. 5.10 B einen vergrößerten Ausschnitt. Es ist ein deutliches Lamellenwachstum erkennbar, das bis zum Leitsilber nachgewiesen werden kann. In der Literatur [Dev06_2, Dev07] wird häufig von einer isotropen Randschicht berichtet, wobei die untersuchten Proben in diesen Arbeiten getrocknet und anschließend gesintert wurden. Diese bildet sich, abhängig von der Einfriertemperatur im unmittelbaren Kontaktbereich zur gekühlten Platte (0-30 µm) aus. In den hier durchgeführten Untersuchungen ist es aufgrund der extrem hohen Einfriereschwindigkeiten möglich, das Gefüge über die komplette Tropfenhöhe repräsentativ für den Randbereich zu untersuchen. Die bisherige Annahme, dass diese isotrope Randschicht durch ein planares Erstarren der Eisschicht unter Einschluss von Partikel entsteht, kann durch die hier durchgeführten Cryo-REM Untersuchungen widerlegt werden, und ist eher als ein Sinterartefakt zu betrachten. Ab einer gewissen Einfriereschwindigkeit werden die

lamellaren Strukturen so fein, dass diese teilweise zusammensintern und auf diesem Wege eine isotrope Struktur vortäuschen.

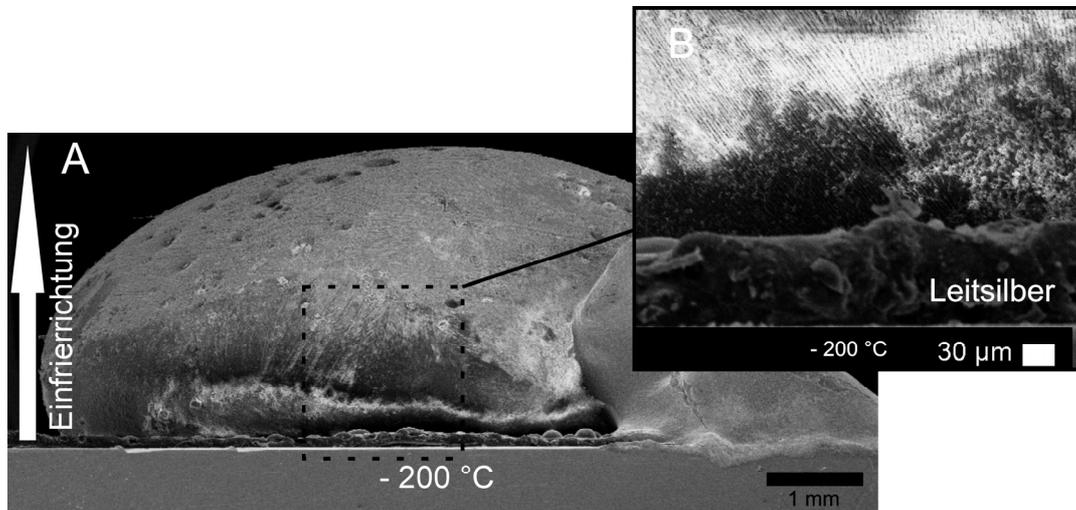


Abb. 5.10 Cryo-REM Aufnahme eines schockgefrorenen Suspensionstropfens; A: Seitenansicht des gesamten Tropfens; B: Vergrößerter Ausschnitt

In Abb. 5.11 sind die Messergebnisse stellvertretend für wässrige Al_2O_3 -Suspensionen mit 10 und 20 Vol.% Feststoffanteil und einer mittleren Partikelgröße von $0,8 \mu\text{m}$ graphisch zusammengefasst. Es konnte bis zu höchsten Einfriergeschwindigkeiten von $\sim 700 \mu\text{m/s}$ kein Zusammenbrechen der Lamellenstruktur nachgewiesen werden. Lediglich bei sehr kleinen Einfriergeschwindigkeiten, unterhalb von $0,15 \mu\text{m/s}$ (20 Vol.%) bzw. $0,3 \mu\text{m/s}$ (10 Vol.%), kommt es zur planaren Erstarrung des Eises, wobei die Partikel vor der Erstarrungsfront aufkonzentriert werden.

Insgesamt können die Lamellenabstände über eine Variation der Einfriergeschwindigkeit in einem Bereich von 300 bis $10 \mu\text{m}$ variiert werden.

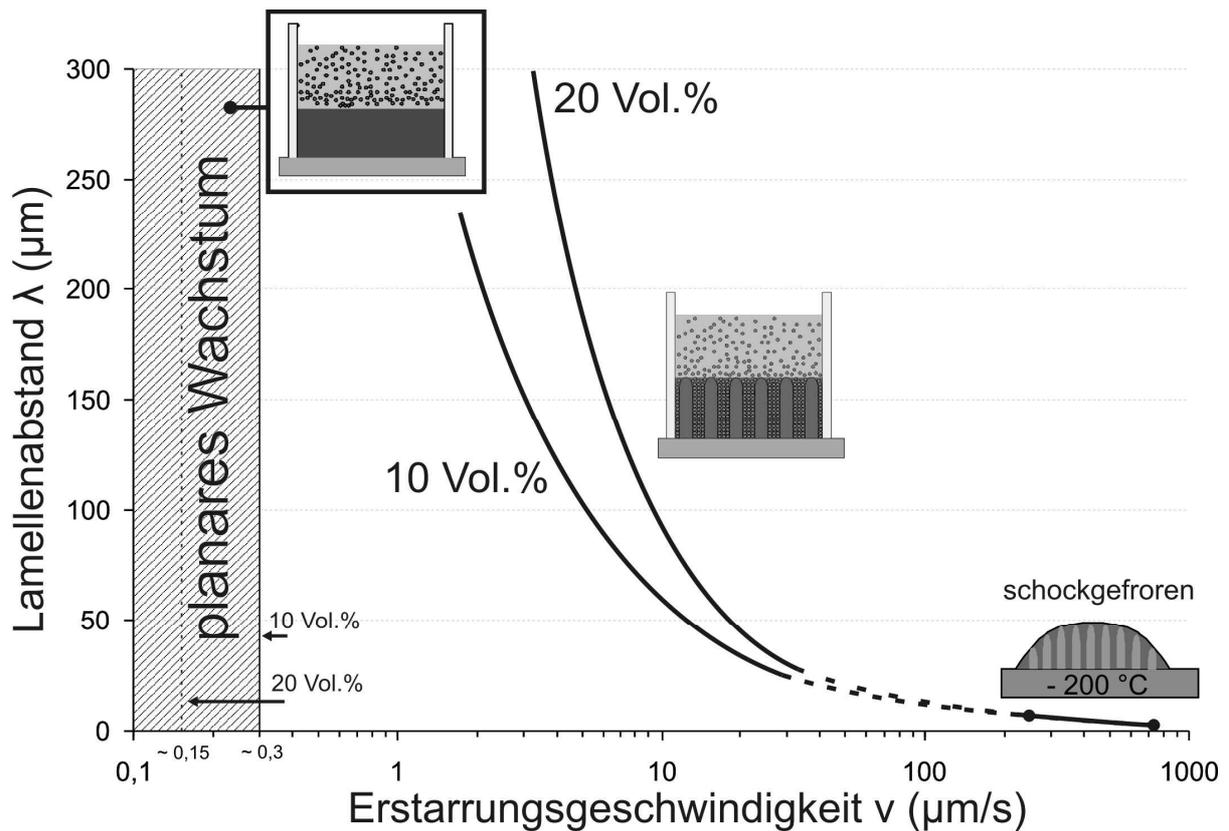


Abb. 5.11 Überblick über die Lamellenausbildung über einen breiten Bereich der Erstarrungsgeschwindigkeit

5.4 Untersuchung des Partikelgrößeneinflusses

Zur Untersuchung des Partikelgrößeneinflusses auf die Mikrostrukturausbildung wurden eng verteilte Al_2O_3 -Pulver (Sumitomo Ltd., AA-Serie) mit unterschiedlichen Partikelgrößen von $0,24 \mu\text{m}$ (AA-03), $1,5 \mu\text{m}$ (AA-1.5) und $3,3 \mu\text{m}$ (AA-3) medianen Partikeldurchmesser verwendet sowie wässrige 5%ige Polystyrolsuspensionen mit Partikelgrößen von $2,2 \mu\text{m}$, $4,1 \mu\text{m}$, $6,6 \mu\text{m}$ und $15 \mu\text{m}$ (BS-Partikel GmbH, Testpartikel) (siehe Kapitel 3.1). Die Al_2O_3 Suspensionen wurden mit 10 Vol.% Feststoffanteil in Wasser unter Zusatz von 0,5 Ma.% (AA-03), 0,25 Ma.% (AA-1.5) und 0,05 Ma.% (AA-3) Dispergator, entsprechend der spezifischen Pulveroberfläche [Sar07], eindispersiert. Abb. 5.12 zeigt REM Aufnahmen der verwendeten Al_2O_3 -Pulver. Die Bilder verdeutlichen die sehr enge Partikelgrößenverteilung (siehe auch Kapitel 3.1) sowie die relativ runde Form der Partikel. In Abb. 5.13 sind REM Aufnahmen der verwendeten Polystyrolsuspensionen dargestellt. Die Aufnahmen zeigen, dass es sich hierbei um sog. Monospheres handelt, d.h. die Partikel besitzen eine hohe Sphärizität

und sind derart eng verteilt, dass hier von einer einzigen Partikelgröße ausgegangen werden kann.

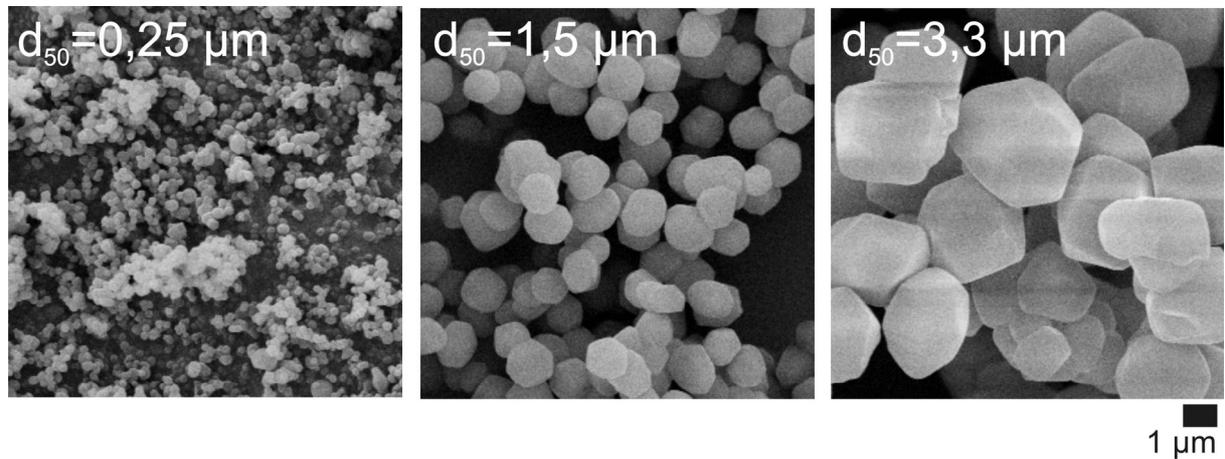


Abb. 5.12 REM Aufnahmen der verwendeten Al_2O_3 -Pulver mit mittleren Partikelgrößen von $0,25 \mu\text{m}$ (AA-03), $1,5 \mu\text{m}$ (AA-1.5) und $3,3 \mu\text{m}$ (AA-3) mittlerem Partikeldurchmesser

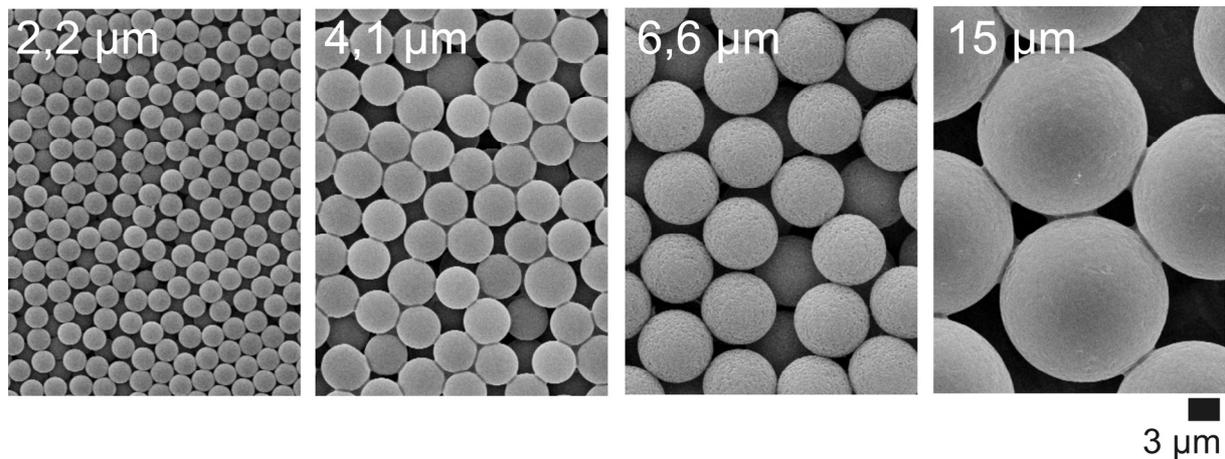


Abb. 5.13 REM Aufnahmen der verwendeten Polystyrolpartikel mit Partikeldurchmessern von $2,2 \mu\text{m}$, $4,1 \mu\text{m}$, $6,6 \mu\text{m}$ und $15 \mu\text{m}$

In Abb. 5.14 sind die gemessenen Lamellenabstände über der Erstarrungsgeschwindigkeit dargestellt. Die Suspensionen wurden hierzu unter beidseitiger Kühlung mit unterschiedlichen konstanten Erstarrungsgeschwindigkeiten eingefroren und die Gefüge im gefrorenen Zustand im Cryo-REM ausgewertet. Die Messergebnisse zeigen eine Vergrößerung der Mikrostruktur mit zunehmender Partikelgröße. Die Auswertung des Exponentialkoeffizienten n (Gl. 5.1) zeigt, wie auch die Ergebnisse bei unterschiedlichen Feststoffanteilen (siehe Abschnitt 5.1), keine Monotonie mit zunehmender Partikelgröße. Hierbei weist die Messung bei einer Partikelgröße von $1,5 \mu\text{m}$, einen deutlich steileren Verlauf auf, als die übrigen Messungen.

Zur Untersuchung der Gefügeausbildung beim Einfrieren der Polystyrol Suspensionen musste der Versuchsaufbau abgeändert werden. Da diese Suspensionen recht teuer sind, wurde eine stark verkleinerte Suspensionsform verwendet wie sie in Abb. 5.15 dargestellt ist. Hierbei wurden etwa 0,5 ml der fertigen Suspension in eine Suspensionsform mit Innendurchmesser von 0,8 mm und einer Höhe von 10 mm eingefüllt. Um die zur Grenzflächenbildung nötige Unterkühlung und die daraus resultierende beschleunigte Erstarrung am Anfang zu vermeiden, wurden die Suspensionen auf eine dünne Schicht Eis gegossen. Ein Vergleich der Messergebnisse der Modellsuspensionen mit den in Abb. 5.14 dargestellten Lamellenabständen der Al_2O_3 -Pulver ist in Abb. 5.16 dargestellt.

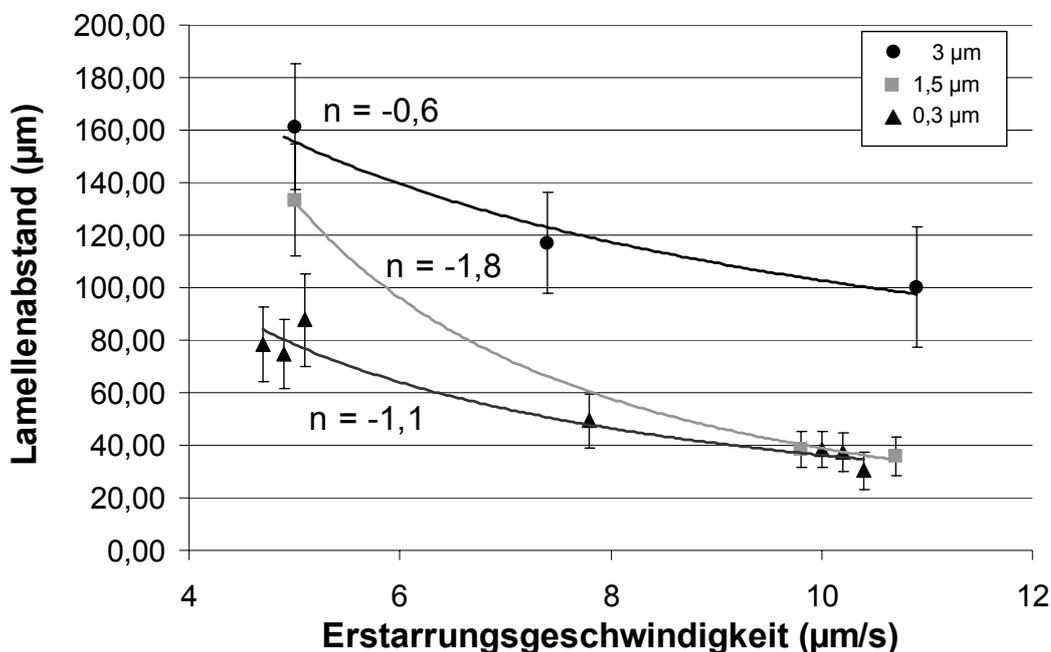


Abb. 5.14 Lamellenabstand über der Erstarrungsgeschwindigkeit für Al_2O_3 -Suspensionen mit 10 Vol.% Feststoffanteil bei unterschiedlichen Partikelgrößen

Die Messergebnisse zeigen eine Vergrößerung des Lamellenabstands mit zunehmender Partikelgröße von 2,2 µm nach 4,1 µm. Im Vergleich zu den Messergebnissen von Al_2O_3 -Pulvern (siehe gestrichelte Linien in Abb. 5.16) ist eine relativ gute Übereinstimmung zu erkennen. Einen großen Anteil an der dennoch vorhandenen Abweichung, haben mit hoher Wahrscheinlichkeit die stark schwankenden Feststoffkonzentrationen der Polystyrolsuspensionen während des Einfrierens. Durch das geringe Suspensionsvolumen von etwa 0,5 ml kommt es durch den interlamellaren Einbau von Partikeln zu einer kontinuierlichen Veränderung des Feststoffanteils, der wie in den zuvor beschriebenen Kapiteln, einen starken Einfluss auf den Lamellenabstand hat. Die 6,6 µm großen Partikel setzen die Tendenz zu

größeren Lamellenabständen nicht mehr fort, sondern bilden kleinere Abstände als die 2,2 μm großen Partikel. Für Polystyrolpartikel mit 15 μm Durchmesser konnte keine Lamellenausbildung mehr nachgewiesen werden.

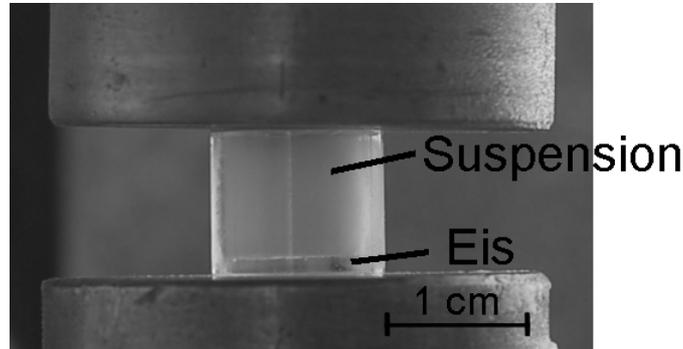


Abb. 5.15 Versuchsaufbau zum gerichteten Einfrieren der Polystyrolsuspensionen innerhalb der Kupferzylinder der Anlage zur beidseitigen Kühlung

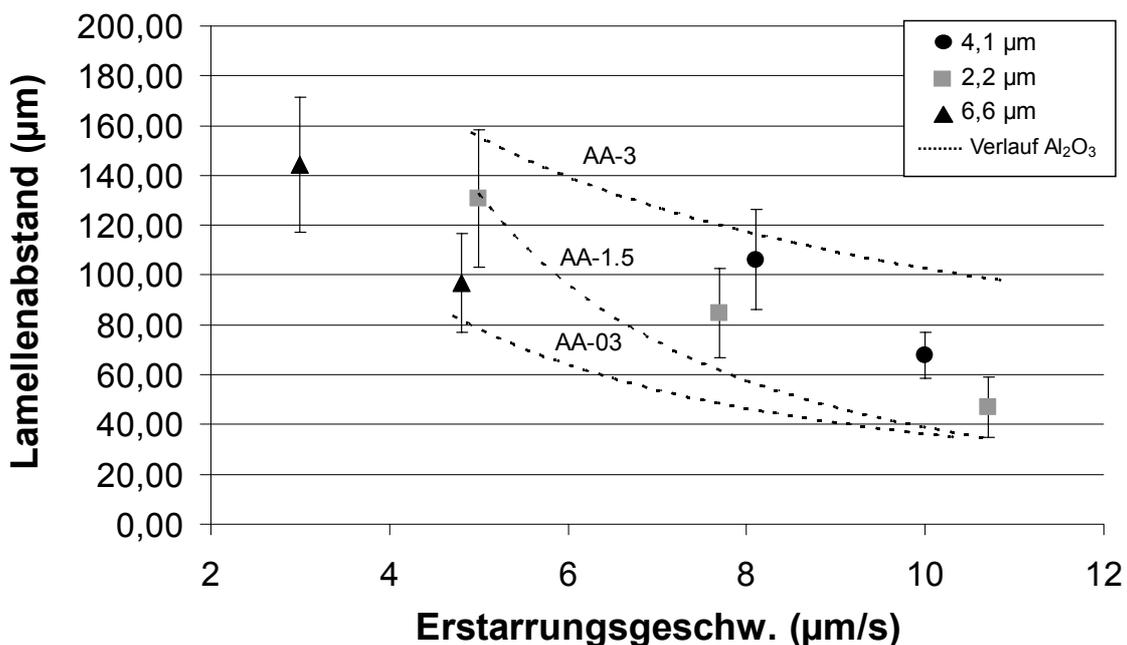


Abb. 5.16 Lamellenabstand über der Erstarrungsgeschwindigkeit für Polystyrolsuspensionen mit 5 Vol.% Feststoffanteil bei unterschiedlichen Partikelgrößen und der Vergleich mit den Messergebnissen für Al_2O_3 aus Abb. 5.14

In Abb. 5.17 sind exemplarisch zwei Cryo-REM Aufnahmen der Lamellenausbildung mit Al_2O_3 (Abb. 5.17 A) und Polystyrol (Abb. 5.17 B) dargestellt. Durch das hohe Vakuum ist die oberflächennahe Eisschicht verdampft, sodass die interlamellaren Stege isoliert zu sehen sind. Neben der gut erkennbaren lamellaren Struktur sind bei entsprechender Vergrößerung auch

die durch das Eis interlamellar aufkonzentrierten Partikel erkennbar, sowie im Fall von Al_2O_3 , die einseitige Ausbildung von sekundären Lamellen, die ebenfalls in zahlreichen Publikationen beschrieben wurden [Dev08, Pek08, Dev07, Fuk01]. Bis dato sind die physikalischen Ursachen für die Ausbildung der Primär- und Sekundärlamellen aber nicht verstanden.

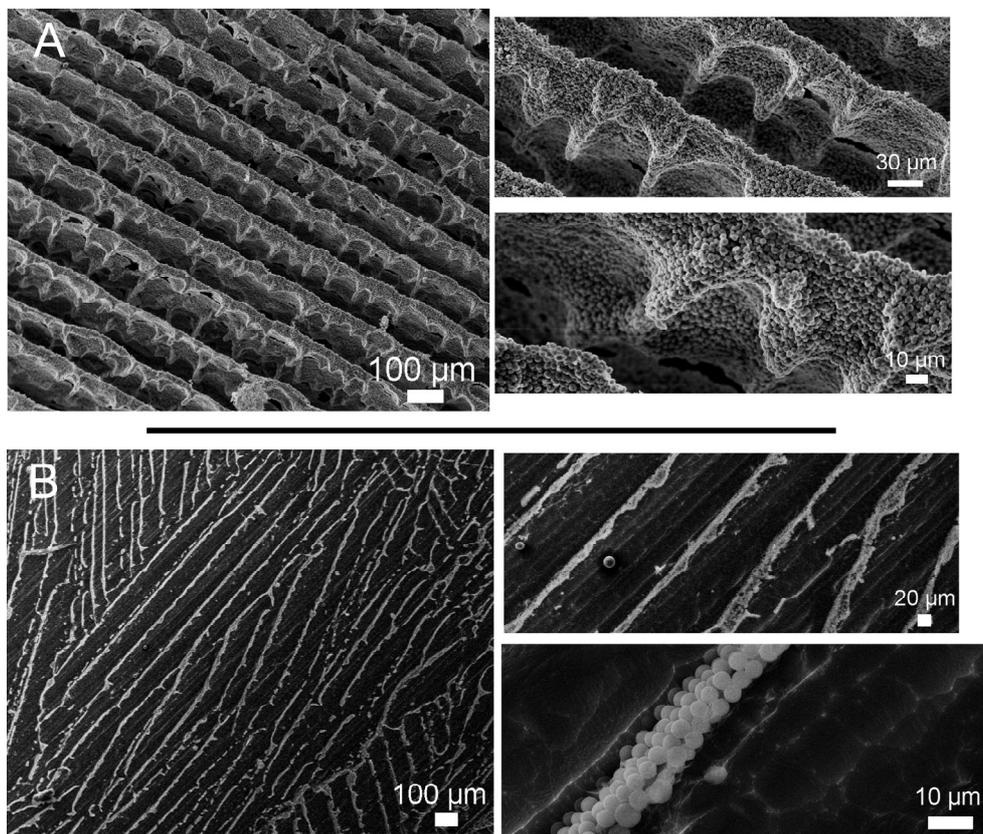


Abb. 5.17 Cryo-REM Aufnahmen von (A) Al_2O_3 - und (B) Polystyrol-Lamellen bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Die interlamellare Aufkonzentration der Partikel als negativ der ehemaligen Eislamellen ist deutlich erkennbar. Im Fall der Al_2O_3 -Lamellen ist weiterhin die Ausbildung von Sekundärlamellen sichtbar.

6 Diskussion der Einflussfaktoren auf die Gefügemorphologie

6.1 Diskussion der Gefügeeinstellung bei sehr schneller Erstarrung

Wie in Kapitel 5 bereits angesprochen wurde, konnte durch das Einfrieren eines Suspensionstropfens auf einer mit flüssigem N_2 gekühlten Platte, wodurch Einfriergeschwindigkeiten $> 100 \mu\text{m/s}$ erreicht werden, ein durchgängig lamellares Eiskristallwachstum nachgewiesen werden. Von Deville et al. [Dev06_2, Dev07] wird von der Ausbildung einer isotropen Randschicht berichtet. Hierbei wurden wässrige Suspensionen aus Al_2O_3 und Hydroxylapatit (HAP) unter einseitiger Kühlung gerichtet eingefroren, getrocknet und anschließend gesintert. Bei einer Analyse der Mikrostruktur zeigt sich im Randbereich zur gekühlten Platte keine lamellare Struktur mehr, sondern es kommt zur Ausbildung einer porösen Randschicht mit isotroper Mikrostruktur. Deville erklärt den Gefügeübergang mit einem anfänglichen planaren Eiswachstum, wodurch die keramischen Partikel isotrop eingeschlossen werden und nach dem Sintern eine dichte keramische Bodenschicht bilden. An diese Schicht schließt sich ein kolumnares Eiswachstum an, das dann schließlich in ein lamellares Eiskristallwachstum übergeht. Bei der Diskussion der Randschichtphänomene sind verschiedene Einflussgrößen wichtig, die die Mikrostrukturausbildung des Eises beeinflussen: die Erstarrungsgeschwindigkeit, die Partikelgröße sowie Suspensionszusätze insbesondere der Binder.

Beim Schockgefrieren des Suspensionstropfens werden aufgrund des geringen Tropfenvolumens über die gesamte Tropfenhöhe extrem hohe Erstarrungsgeschwindigkeiten erreicht, die repräsentativ für den Randbereich beim einseitigen Einfrieren von größeren Suspensionsmengen sind.

Die Partikelgröße der verwendeten Suspensionen lag in den eigenen Experimenten bei $d_{50}=0,8 \mu\text{m}$ was oberhalb der Partikelgröße der von Deville et al. verwendeten Pulvern liegt. Für eine lamellare Mikrostrukturausbildung müssen die Partikel ausreichend schnell in die interlamellaren Bereiche geschoben werden. Dies wird durch die viskose Reibung der Partikel begrenzt. Für sehr schnelle Einfriergeschwindigkeiten sind daher die in den eigenen Experimenten ausgebildete Lamellenstrukturen auch für kleinere Partikelgrößen zu erwarten.

Die in den eigenen Experimenten verwendeten Binderkonzentrationen waren mit 10 Ma.% bezogen auf den Feststoffanteil des Pulvers höher als in den eingangs angesprochenen Publikationen. Sie waren jedoch aufgrund der großen Probengeometrien zur Stabilisation der grünen Mikrostruktur nach dem Gefriertrocknen notwendig. Gefügeuntersuchungen im Cryo-REM an zwei Al_2O_3 -Suspensionen (Sumitomo AA-03) mit 10 Vol.% Feststoffanteil und jeweils mit und ohne 10 Ma.% Binder zeigten bei $5 \mu\text{m/s}$ Erstarrungsgeschwindigkeit keine Beeinflussung der Lamellenstruktur durch die Binderzugabe ($87 \pm 17 \mu\text{m}$ mit Binder bzw. $78 \pm 14 \mu\text{m}$ ohne Binder). Bei sehr hohen Einfriergeschwindigkeiten $> 100 \mu\text{m/s}$ wird jedoch ein deutlicher Unterschied sichtbar (siehe Abb. 6.1). Während das Gefüge ohne Binder (Abb. 6.1 (A)) eine klar erkennbare lamellare Struktur aufweist, wirken die Strukturen des Gefüges mit Binder „verwaschen“ (Abb. 6.1 (B)) und weisen eher kolumnare Porenkanäle auf. Ursache hierfür ist die bereits angesprochene Partikelmobilität. Durch die Binderzugabe werden die Partikel in ihrer Bewegung beeinträchtigt und können durch das sehr schnelle Wachstum der Eislamellen nicht mehr in die interlamellaren Bereiche geschoben werden. Hierdurch bilden sich stark ausgeprägte Brücken zwischen den Lamellen aus, die der Porenstruktur ihr kolumnares Aussehen verleihen.

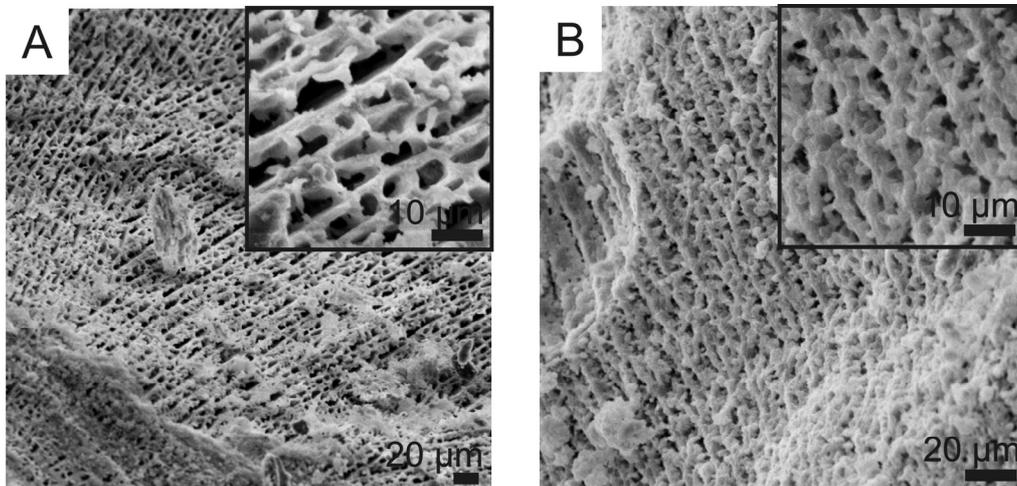


Abb. 6.1 Cryo-REM Aufnahmen eines Al_2O_3 Gefüges mit 20 Vol.% Feststoffanteil: (A) ohne Binder und (B) mit 10 Ma.% Binder

Demnach kann der in der Literatur publizierte Übergang von kolumnarer Porengeometrie zu lamellarem Eiskristallwachstum mit abnehmender Erstarrungsgeschwindigkeit, auf den Einfluss des Binders zurückgeführt werden. Die zusätzlich beschriebene Ausbildung einer dichten keramischen Bodenschicht ist als Sinterartefakt zu bewerten. Die Lamellenabstände sind anfänglich so gering, dass diese zusammensintern und somit eine dichte Bodenschicht

ausbilden. Die Erklärung, dass hier eine Überschreitung der kritischen Geschwindigkeit v_c vorliegt [Dev07] ist daher eher fraglich, da es in wässrigen Systemen mit dispergierten festen Partikeln bereits vorher zur Ausbildung einer lamellaren Struktur kommt (siehe Kapitel 2.1).

6.2 Diskussion der Gefügeausbildung bei ein- und beidseitiger Kühlung

In Kapitel 5.2 wurde gezeigt, dass für die Einstellung konstanter Erstarrungsgeschwindigkeiten der obere Kupferzylinder auf konstanter Temperatur gehalten wird, während der untere entsprechend der Einfriergeschwindigkeit abgekühlt wurde. Hierbei ist die Kenntnis der Wärmeleitfähigkeiten und der freiwerdenden Erstarrungswärme nötig (siehe Kapitel 5.2), um das gewünschte Temperaturprofil anhand der quasistationären Näherung (siehe Kapitel 2.3.2.2) berechnen zu können.

Eine andere Methode zur gezielten Einstellung der Erstarrungsgeschwindigkeit ist die Verwendung von Temperaturrampen wie schematisch in Abb. 6.2 dargestellt.

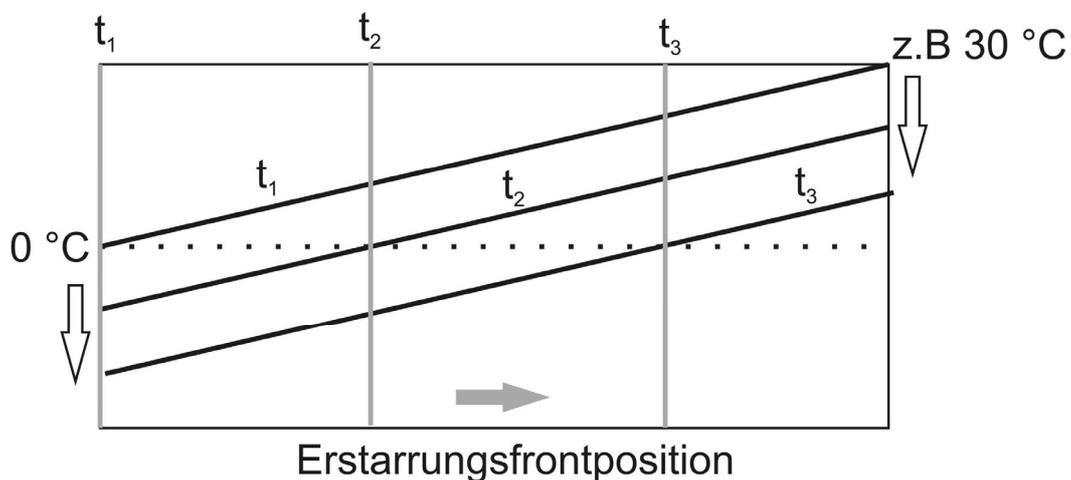


Abb. 6.2 Verwendung von Temperaturrampen zu Einstellung konstanter Erstarrungsgeschwindigkeiten

Hierzu wird die Temperatur, beginnend bei der Erstarrungstemperatur, auf einer Seite mit konstanter Abkühlrate gesenkt. Auf der gegenüberliegenden Seite wird die Temperatur ausgehend von z.B. 30 °C mit der gleichen Abkühlrate abgesenkt. Erreicht die Temperatur auf dieser Seite ebenfalls die Erstarrungstemperatur, ist das einzufrierende Medium vollständig gefroren. Die Erstarrungsgeschwindigkeit wird hierbei durch die Abkühlraten bestimmt. Ein

Vorteil dieses Verfahrens ist, dass keine Stoffparameter benötigt werden. Zusätzlich ist die Erstarrungsgeschwindigkeit unabhängig vom Temperaturgradienten einstellbar, was insbesondere für grundlagenorientierte Versuche vorteilhaft ist (siehe Kapitel 6.4).

In den eigenen Experimenten wurde auch diese Methode zur Steuerung der Erstarrungsgeschwindigkeit versucht. Hierzu wurden Rampensteigungen von bis zu 1 °C/mm getestet. Die Experimente zeigten jedoch, dass sich dieses Verfahren nicht für große Einfriergeschwindigkeiten $> 6\text{ }\mu\text{m/s}$ eignet. Aufgrund der freiwerdenden Erstarrungswärme folgt der Temperaturverlauf im Bereich der Erstarrungsfront nicht mehr der äußeren Vorgabe. Im Modell der quasistationären Näherung (siehe Kapitel 5.2) dagegen, wird die Erstarrungswärme mit berücksichtigt, wodurch Erstarrungsgeschwindigkeiten von über $20\text{ }\mu\text{m/s}$ eingestellt werden konnten.

Bisher beobachtete man die Entwicklung des Lamellenabstandes immer nur in einer Richtung, hin zu größeren Strukturen über die Höhe. Aber ist es auch möglich diesen Vorgang umzukehren, d.h. über die Höhe eine feinere Struktur zu erzeugen?

Durch die Einstellung konstanter Erstarrungsgeschwindigkeiten konnten konstante Lamellenabstände über Höhen von 40 mm generiert werden. Durch diese Methode ist es auch möglich, den Lamellenabstand über der Probenhöhe gezielt zu verändern. Abb. 6.3 A zeigt die μCT Aufnahme einer Probe, bei der während der Erstarrung die Einfriergeschwindigkeit nach 10 mm Erstarrungshöhe von $3\text{ }\mu\text{m/s}$ auf $9\text{ }\mu\text{m/s}$ und nach 25 mm Erstarrungshöhe wieder von $9\text{ }\mu\text{m/s}$ auf $3\text{ }\mu\text{m/s}$ geändert wurde. Abb. 6.3 B zeigt die reale Probe. Hierbei wurde ein Quader mit einer Querschnittsfläche von $10 \times 10\text{ mm}$ aus der anfänglich runden Probe herausgesägt. Die μCT Aufnahme zeigt deutlich, dass sich die Mikrostruktur von einer anfänglich groben Struktur hin zu einer feineren Struktur in der Mitte der Probe verändert hat. Durch eine Verlangsamung der Erstarrungsgeschwindigkeit am Schluss erhält man wieder die anfänglich grobe Mikrostruktur. Es ist also möglich die Gefügeentwicklung in beiden Richtungen gezielt zu beeinflussen, wodurch auch z.B. alternierende Strukturen erreicht werden können.

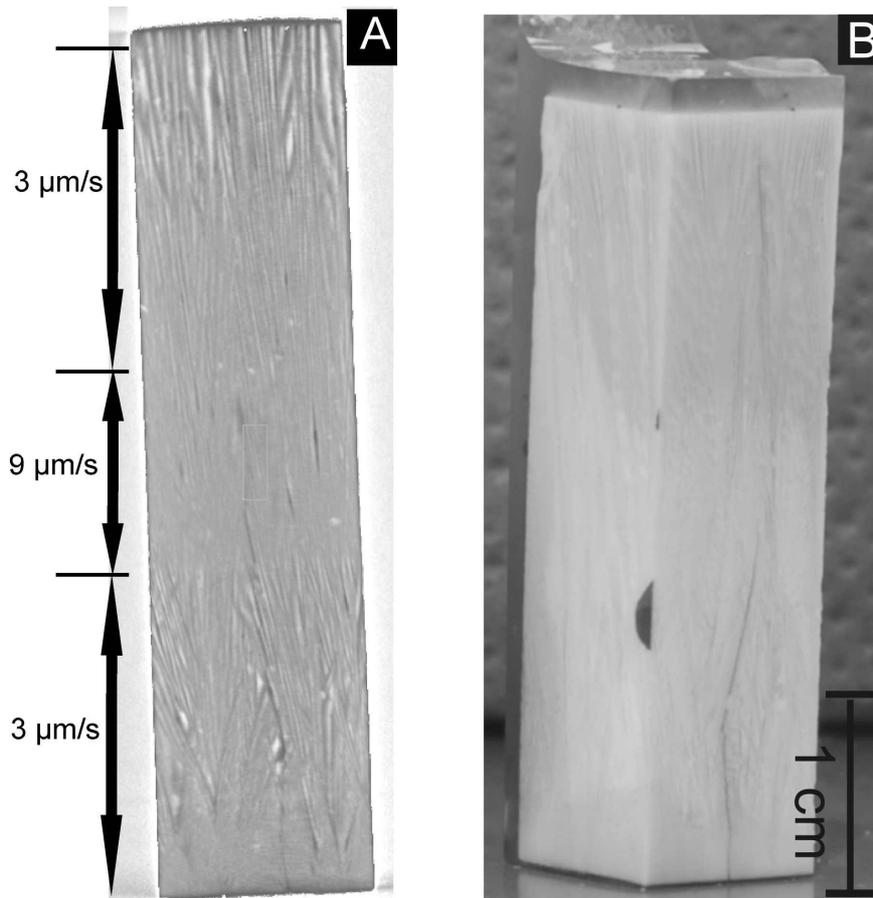


Abb. 6.3 Gezielte Veränderung des Lamellenabstandes über der Probenhöhe, durch Veränderung der Erstarrungsgeschwindigkeit. (A) μ CT Aufnahme; (B) reale Probe

Die Vorgänge, die zur Erhaltung oder Veränderung der Mikrostruktur führen, wurden bis heute noch nicht näher untersucht. In Kapitel 5.2 wurde die Entwicklung des Lamellenabstandes für unterschiedliche, konstante Erstarrungsgeschwindigkeiten und unterschiedliche Feststoffanteile dargestellt. Es zeigt sich, dass es trotz einer konstanten Erstarrungsgeschwindigkeit zur Verbreiterung des Lamellenabstandes von etwa $1,5 \mu\text{m}/\text{mm}$ Wachstumshöhe kommt. Dieses Phänomen ist unabhängig vom Feststoffanteil oder der Erstarrungsgeschwindigkeit und scheinbar eine reine Funktion der Höhe. Vermutlich ist dies ein rein statistischer Effekt. Bei geringen Feststoffanteilen sind die Lamellen feiner und engstehender als unter gleichen Bedingungen aber größeren Feststoffanteilen. So ergibt sich bei Verdoppelung des Feststoffanteils auch in etwa eine Verdoppelung des Lamellenabstandes (siehe Abb. 5.6). Da die Lamellen nicht streng parallel, sondern alle unter gewissen Winkeln zueinander wachsen, kommt es hin und wieder zur Vereinigung von Lamellenästen und damit zur Verbreiterung der Lamellenstruktur. Bei einem doppelt so großen Lamellenabstand durch z.B. doppelten Feststoffanteil, ist die Wahrscheinlichkeit dieses Vorgangs dementsprechend auch nur halb so häufig, was jedoch durch die größere

Breite der Lamellen, wieder ausgeglichen wird. Aus diesem Grund ergibt sich immer die etwa gleiche Lamellenverbreiterungsrate über die Höhe. Wäre dieser Effekt allerdings alleine für die Gefügeentwicklung verantwortlich, so prägte sich die Vergrößerung sehr viel stärker aus, denn es lässt sich neben der Vereinigung auch eine Aufspaltung von Lamellen in feinere Lamellenäste beobachten. Diese beiden Mechanismen sind Abb. 6.4 anhand einer μ CT-Aufnahme verdeutlicht. Exemplarisch wurde an vier verschiedenen Stellen das Zusammenwachsen aber auch die Aufspaltung zur besseren Verdeutlichung markiert. Das Gefüge bildet immer die entsprechend der Erstarrungsgeschwindigkeit energetisch günstigste Lamellenstruktur aus, was auch die Versuche mit alternierender Erstarrungsgeschwindigkeit bestätigen.

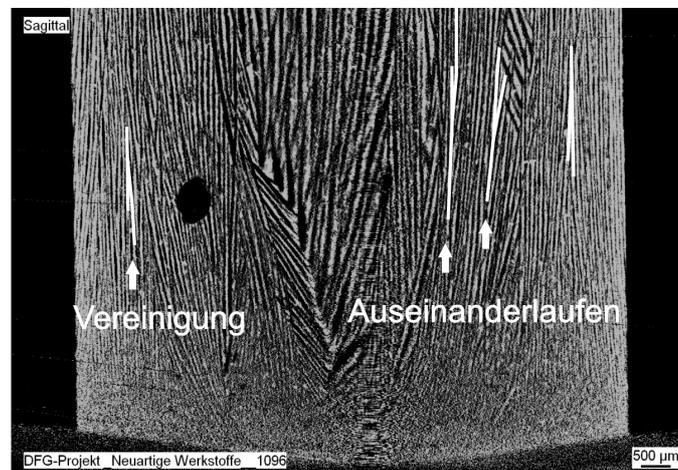


Abb. 6.4 μ CT Aufnahme zur Darstellung der Gefügeentwicklung durch Zusammenwachsen und Aufspaltung von Lamellen

In Kapitel 5.1 wurde die Entwicklung des Lamellenabstandes bei einseitiger Kühlung beschrieben. Hierbei wurden Einfrierversuche bei unterschiedlichen Plattentemperaturen von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt und die Lamellenabstände über der Höhe ausgewertet. Es zeigte sich, dass es zwischen den Versuchen bei verschiedenen Plattentemperaturen zu einem Auseinanderlaufen der Lamellenabstände kommt. In Abb. 6.5 (A) ist dies noch einmal dargestellt. Das Auseinanderlaufen bedeutet, dass es zu einer stärkeren Verbreiterung des Lamellenabstandes kommt, als es durch die Abnahme der Erstarrungsgeschwindigkeit erklärt werden kann. Berücksichtigt man die bei konstanter Einfriergeschwindigkeit gemessene Vergrößerungsrate von etwa $1,5\text{ }\mu\text{m}/\text{mm}$ aufgrund des Zusammenwachsens von Lamellen im Mittel über die Höhe, so lässt sich diese Abweichung weitestgehend eliminieren (siehe Abb. 6.5 (B)). Bei Beschreibung der Kurvenprofile mit Hilfe eines Potenzgesetzes (siehe Gl. 5.1) zeigt sich, dass sich der Exponent n durch die Korrektur nur unwesentlich geändert hat,

wodurch sich auch nach der Korrektur eine mittlere Steigung aller Versuche von etwa $n = 1$ ergibt.

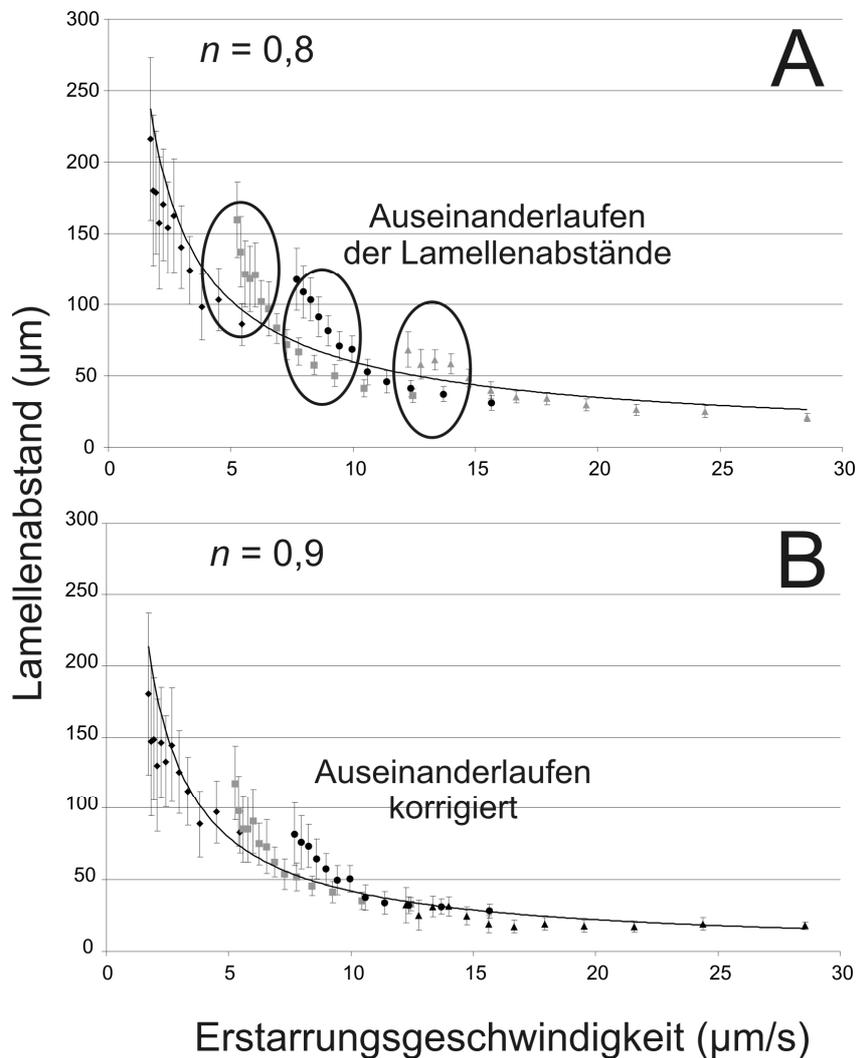


Abb. 6.5 Mittlerer Lamellenabstand incl. Standardabweichung in Abhängigkeit von der Erstarrungsgeschwindigkeit für Suspensionen mit 10 Vol.% Feststoffanteil: (A) wie gemessen; (B) Messwerte korrigiert um $1,5 \mu\text{m/mm}$ Wachstumshöhe

Ein Vergleich ausgewählter eigener Messungen mit neueren Literaturwerten ist in Abb. 6.6 dargestellt. Die Steigungen der eigenen Versuche scheinen leicht größer zu sein als die in der Literatur publizierten Ergebnisse, dennoch ergeben sich keine gravierenden Abweichungen, sodass auch hier ein Mittelwert von $n = 1$ bestätigt wird. Lediglich die von Chino et al. [Chi08] publizierten Ergebnisse für wässrige Ti-Suspensionen geben eine deutlich geringere Empfindlichkeit von der Erstarrungsgeschwindigkeit vor ($n = 0,25$), wobei hier Partikelgrößen $< 45 \mu\text{m}$ verwendet wurden. Neben einer klar erkennbaren Zunahme des Lamellenabstandes mit zunehmendem Feststoffanteil, zeigen die eigenen Experimente auch eine Zunahme des Lamellenabstandes mit steigender Partikelgröße von $0,3 \mu\text{m}$ bis $3 \mu\text{m}$

(Abb. 5.14). Die von Deville et al. [Dev07] publizierten Ergebnisse bestätigen dieses Verhalten nicht (Abb. 6.6). Hier wurden Partikel verwendet, die im Gegensatz zu den eigenen Experimenten, eine extrem unregelmäßige Form und sehr breite Partikelgrößenverteilung aufweisen, so dass die Ergebnisse als nicht repräsentativ betrachtet werden können. Lediglich eine Veränderung des Steigungsexponenten n wird auch in den eigenen Experimenten beobachtet (siehe Abb. 5.14) und könnte mit sich verändernden Feststoffanteilen vor der Erstarrungsfront erklärt werden (siehe Kapitel 6.4.2).

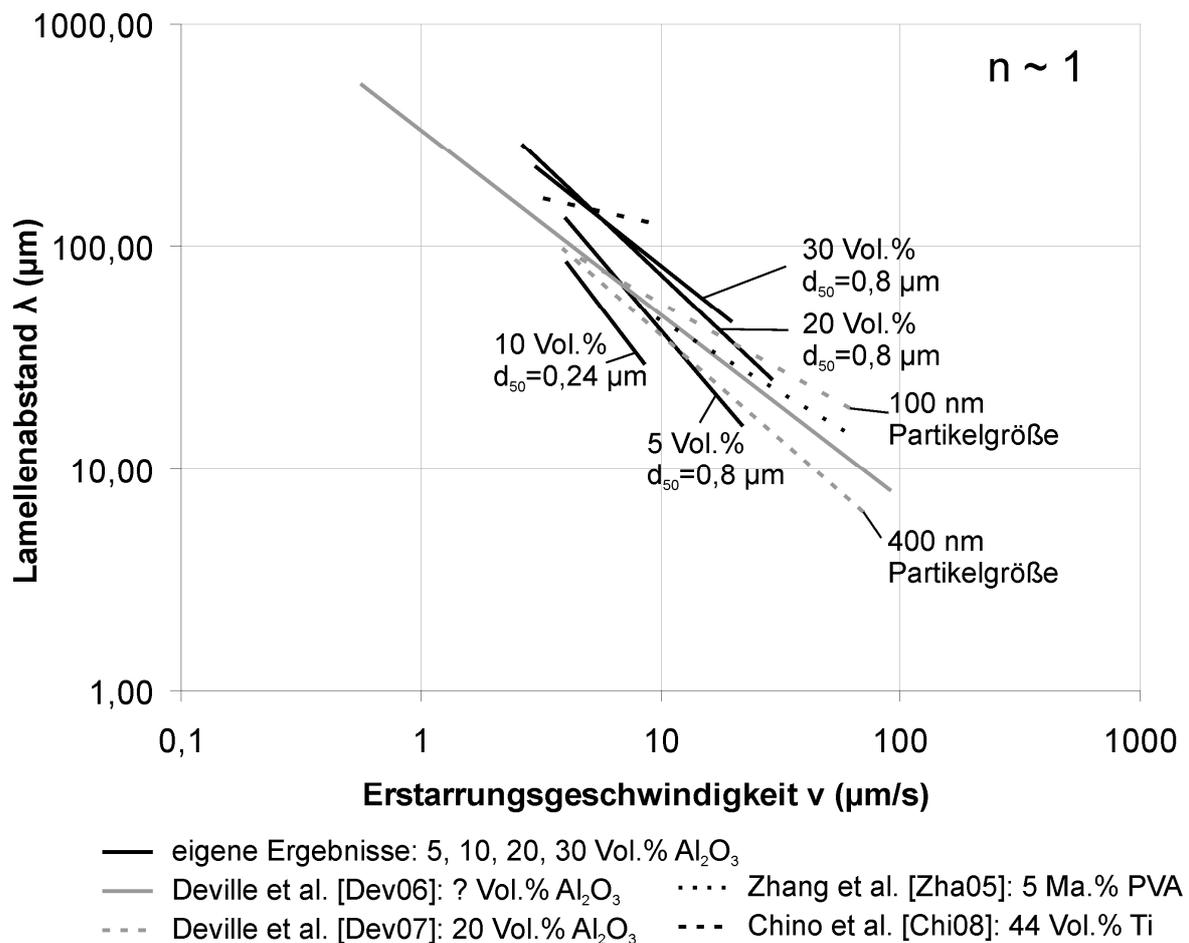


Abb. 6.6 Lamellenabstände über Erstarrungsgeschwindigkeit für unterschiedliche wässrige Suspensionen: Vergleich von Literaturwerten mit ausgewählten eigenen Messungen

6.3 Diskussion des Partikelgrößeneinflusses

In Kapitel 5.3 und 5.4 wurden die experimentellen Ergebnisse des Einflusses der Partikelgröße, und die Auswirkung von sehr schnellen Erstarrungsgeschwindigkeiten dargestellt. Bei Verwendung von Al_2O_3 Partikeln konnte bis zu höchsten Einfrier-geschwindigkeiten von mehreren $100 \mu\text{m/s}$ (siehe Kapitel 5.3) und Partikelgrößen von $\sim 1 \mu\text{m}$ immer die Ausbildung einer lamellaren Struktur nachgewiesen werden. Zusätzlich wurde durch eine Variation der Partikelgröße von $0,3$ nach $3 \mu\text{m}$ eine Vergrößerung der Lamellenstruktur in dem untersuchten Geschwindigkeitsbereich von 5 bis $10 \mu\text{m/s}$ gezeigt (Kapitel 5.4). Die Ergebnisse aus den Einfrierversuchen mit den Polystyrolsuspensionen zeigten bei einer Variation der Partikelgröße von $2,2$ nach $4,1 \mu\text{m}$ ähnliche Ergebnisse wie das Al_2O_3 Pulver (siehe Abb. 5.16). Für eine Partikelgröße von $6,6 \mu\text{m}$ kehrte sich diese Tendenz allerdings um und es ergab sich ein kleinerer Lamellenabstand. Für Al_2O_3 Partikel mit einer Partikelgröße von $15 \mu\text{m}$ konnte keine Lamellenbildung mehr beobachtet werden.

Insgesamt erwies sich bei der Auswertung der Lamellenabstände aus den Polystyrol-suspensionen, dass es im Bereich der untersuchten Partikelgrößen von $2,2$ bis $15 \mu\text{m}$, ungeachtet vom Absolutwert der Lamellenabstände, zu einem Übergang von lamellarer zu isotroper Struktur kommt. Abb. 6.7 macht diesen Gefügeübergang anhand einer Suspension mit $4,1 \mu\text{m}$ Partikelgröße deutlich. Die Bilder zeigen den Gefügequerschnitt im Cryo-REM für eine Erstarrungsgeschwindigkeit von 8 und $20 \mu\text{m/s}$. Bei $8 \mu\text{m/s}$ ist die Lamellenstruktur gut zu erkennen, während sich bei $20 \mu\text{m/s}$ nur noch schemenhaft (siehe Pfeile) eine lamellare Überstruktur erahnen lässt. Die Ursache hierfür lässt sich aufgrund der doch erkennbaren lamellaren Überstruktur sehr wahrscheinlich auf die viskose Reibung der Partikel im Dispergiermedium Wasser zurückführen. Hierdurch können die Partikel oberhalb einer kritischen Geschwindigkeit, nicht mehr hinreichend schnell durch die Eislamellen in die interlamellaren Bereiche geschoben werden und bleiben zum Teil intralamellar liegen. Dieser Effekt wird mit zunehmender Partikelgröße weiter verstärkt. In Abb. 6.8 ist der gleiche Gefügeübergang für eine Partikelgröße von $6,6 \mu\text{m}$ bei Erstarrungsgeschwindigkeiten von 5 und $8 \mu\text{m/s}$ dargestellt. Auch hier lässt sich noch schemenhaft eine lamellare Überstruktur erahnen wobei diese deutlich verwaschener ist als jene für die $4,1 \mu\text{m}$ großen Partikel.

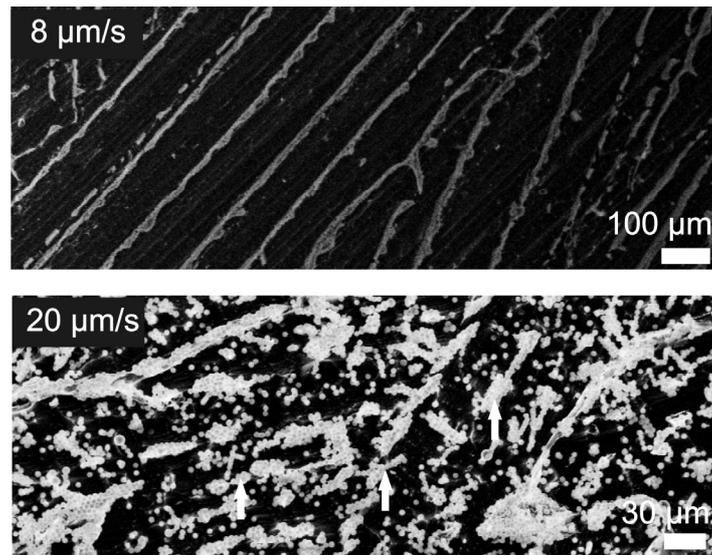


Abb. 6.7 Gefügequerschnitt im Cryo-REM: Vergleich der Mikrostrukturausbildung für Polystyrolsuspensionen mit 5 Vol.% Feststoffanteil und einer Partikelgröße von 4,1 μm bei unterschiedlichen Erstarrungsgeschwindigkeiten

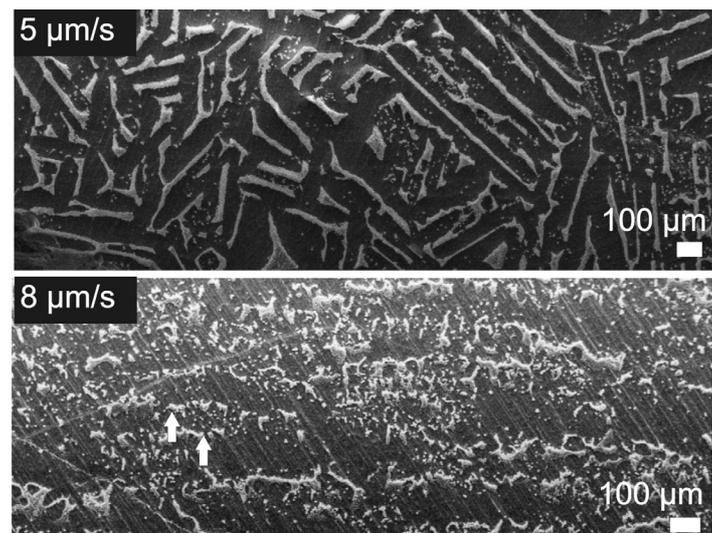


Abb. 6.8 Gefügequerschnitt im Cryo-REM: Vergleich der Mikrostrukturausbildung für Polystyrolsuspensionen mit 5 Vol.% Feststoffanteil und einer Partikelgröße von 6,6 μm bei unterschiedlichen Erstarrungsgeschwindigkeiten

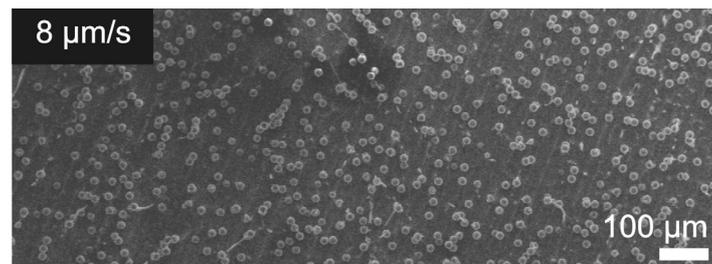


Abb. 6.9 Gefügequerschnitt im Cryo-REM: Mikrostrukturausbildung für Polystyrolsuspensionen mit 5 Vol.% Feststoffanteil und einer Partikelgröße von 15μm bei 8 μm/s Erstarrungsgeschwindigkeit

Abb. 6.9 zeigt die Gefügeausbildung für 15 μm große Partikel. Hier ist keine Überstruktur mehr erkennbar und die Partikel liegen vollständig isotrop im Gefüge vor. In der Literatur [Kör85, Pöt89] wurde das Verhalten von Latex und Polystyrolpartikeln an der planaren Phasengrenzfläche Eis-Wasser untersucht, wobei es oberhalb einer kritischen Geschwindigkeit v_c zum vollständigen Einschluss der Partikel kommt. Dieser Übergang ist abhängig vom Temperaturgradienten an der Phasengrenzfläche und passt für 2 $^\circ\text{C}/\text{mm}$ gut zu dem in den Experimenten beobachteten Übergang von lamellarem zu isotropem Gefüge (siehe Abb. 6.10). Da in den Experimenten mit Polystyrolsuspensionen, aufgrund der kleinen Abmessungen der Suspensionsform (siehe Abb. 5.15), keine Temperaturprofile gemessen werden konnten, kann zum T-Gradient an der Phasengrenze keine exakte Aussage gemacht werden. Jedoch wurden zur Einstellung der konstanten Erstarrungsgeschwindigkeiten die Temperaturen der Polystyrolsuspensionen, zum Ende des Einfriervorgangs, auf etwa $-15\text{ }^\circ\text{C}$ (abhängig von der Erstarrungsgeschwindigkeit) abgesenkt. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich trotz der Kühlung des oberen Kupferzylinders auf 0°C , die Temperatur an der Phasengrenze nicht sprunghaft ändert. Demnach entspricht die Steigung der Temperatur unmittelbar an der Phasengrenze etwa der im erstarrten Gefüge, also etwa $1,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{mm}$, was von der Größenordnung zu den Untersuchungen von [Kör85, Pöt89] passt. In Abb. 6.10 sind die Ergebnisse in Form eines Phasendiagramms zusammengefasst. Insgesamt konnten 3 Bereiche unterschieden werden. In Bereich 1 kommt es zur Ausbildung von lamellaren Partikelstrukturen. Mit zunehmender Partikelgröße, bzw. Erstarrungsgeschwindigkeit kommt man in den Bereich 2, in dem die Partikel aufgrund ihrer viskosen Reibung nicht mehr hinreichend schnell in die interlamellaren Bereiche transportiert werden und in den Eislamellen eingeschlossen werden. Je weiter man sich in diesem Bereich befindet, desto weniger werden die Partikel von den Eislamellen beeinflusst. In der Literatur [Kör85, Pöt89] wurde die Ausbildung von Eislamellen unterhalb der kritischen Geschwindigkeit v_c nicht beobachtet. Die Ursache hierfür liegt darin begründet, dass die Ausbildung einer lamellaren Eiskristallition eine ausreichende Unterkühlung vor der Erstarrungsfront erfordert, die sich wiederum nur durch einen hinreichenden Konzentrationsgradienten der Polystyrolpartikel vor der planaren Phasengrenzfläche ergibt (siehe Kapitel 2.5). Die von [Kör85, Pöt89] durchgeführten Grundlagenuntersuchungen beziehen sich allerdings auf die Wechselwirkung von einzelnen Partikeln vor der planaren Erstarrungsfront. Hierdurch kann keine ausreichende Unterkühlung und damit auch kein Lamellenwachstum der Eiskristalle beobachtet werden. Der Übergang von planarer Erstarrungsmorphologie (Bereich 3) zu lamellarem Eiskristallwachstum (Bereich 1) wurde in der vorliegenden Arbeit nur anhand einer medianen

Partikelgröße von $0,8 \mu\text{m}$ untersucht (siehe Abb. 5.9). Wie sich diese Übergangsgeschwindigkeit mit zunehmender Partikelgröße verschiebt, kann nur vermutet werden. Aufgrund der zunehmenden Partikelgröße kommt es bei steigender Geschwindigkeit zu einer schnelleren Aufkonzentration vor der Erstarrungsfront, da die Diffusionsgeschwindigkeit der Partikel abnimmt (siehe Kapitel 6). Die hierdurch entstehende Unterkühlung vor der Phasengrenze müsste demnach zu einer früheren Ausbildung von Eislamellen führen.

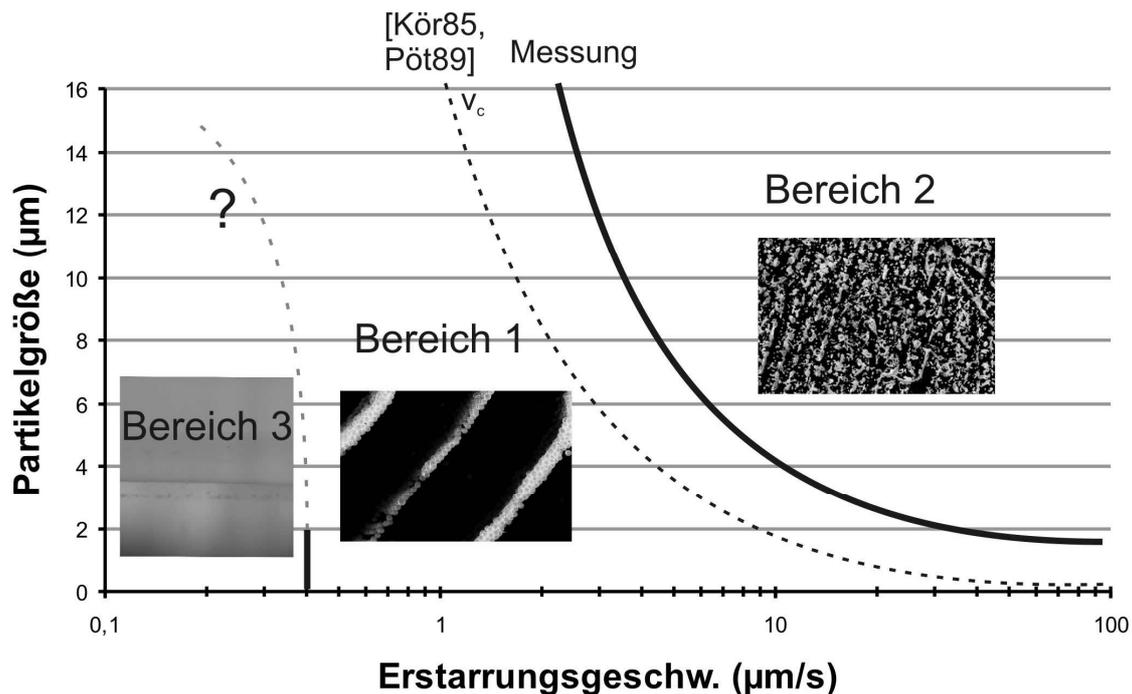


Abb. 6.10 Phasendiagramm für Partikelsuspensionen mit 5 Vol.% Feststoffanteil. Der Übergang von Bereich 1 zu Bereich 2 wurde nach [Kör85, Pöt89] für einen Temperaturgradienten von $2 \text{ }^\circ\text{C/mm}$ berechnet

6.4 Anwendung des Modells nach Peppin et al. auf reale Suspensionen

Die Grundlagen des von Peppin et al. gegebenen Modells zur Beschreibung des Lamellenwachstums beim gerichteten Einfrieren von kolloidalen Suspensionen, wurden bereits in Kapitel 2.5 gegeben. Im Folgenden wird dieses Modell auf die in Kapitel 5.4 dargestellten Einfrierexperimente mit Al_2O_3 -Suspensionen bei unterschiedlichen Partikelgrößen angewendet, indem für die jeweiligen Versuchsrandbedingungen Lösungen für die kritische Instabilitätswellenlänge λ_c (siehe Abb. 2.15) gesucht werden. Zunächst wird hierzu der einfachste anzunehmende Fall, die Erstarrung von Hartkugelsuspensionen diskutiert um die Probleme dieser Modellannahme bei der Übertragung des Modells auf reale Suspensionen aufzuzeigen.

6.4.1 Vergleich der Experimente mit der Erstarrung von Hartkugelsuspensionen

Hartkugelsuspensionen stellen die einfachsten kolloidalen Systeme dar, die im Labor untersucht werden können. Hierbei liegen die Partikel als sphärische Teilchen mit gleicher Größe schwerelos und wechselwirkungsfrei im Dispergiermedium vor. Unter der Voraussetzung eines konstanten Diffusionskoeffizienten D der Partikel, wurde in Kapitel 2.5 das von Peppin et al. gegebene Modell bereits gelöst (siehe Gl. 2.70). Zur Berechnung der kritischen Unterkühlungskennzahl M um damit zur Berechnung der Instabilitätswellenlänge λ_c an der Phasengrenze (siehe Gl. 2.61), ist demnach die Kenntnis des makroskopischen Diffusionskoeffizienten D der Partikel in der Suspension:

$$D = \frac{f}{6\pi R \eta} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \phi} \right) V_p \quad \text{Gl. 6.1}$$

sowie der thermodynamischen Erstarrungstemperatur T_f (zur Lösung des Oberflächenenergieparameters Γ) der Suspension:

$$T_f = T_m \left(1 + \frac{k_B T_m}{V_p \rho_f L_f} \phi Z \right)^{-1} \quad \text{Gl. 6.2}$$

Voraussetzung. Diese Einflussgrößen werden im Folgenden für Hartkugelsuspensionen bestimmt. Die Herleitungen der Gleichungen ist im Anhang gegeben. In den Gleichungen ist V_p das Volumen und R der Radius eines Partikels, ρ_f , L_f , η und T_m sind die Dichte, die spezifische Erstarrungswärme, die dynamische Viskosität und die thermodynamische Erstarrungstemperatur des reinen Dispergiermediums. Π bezeichnet den osmotischen Druck (siehe Anhang A.1) und Z den Kompressibilitäts-Faktor der Partikel in der Suspension, der die statischen Teilchenwechselwirkungskräfte beschreibt (s.u.). f wird als Widerstandsbeiwert bezeichnet und beschreibt die dynamischen Teilchenwechselwirkungskräfte (s.u.). Weiterhin ist die Kenntnis des Segregationskoeffizienten k_s (Gl. 2.52) erforderlich.

Nach Russel et al. [Rus95] kann der osmotische Druck Π für eine Hartkugelsuspension geschrieben werden als:

$$\Pi(\phi) = nk_p T \cdot Z(\phi) \quad \text{Gl. 6.3}$$

Der Kompressibilitäts-Faktor $Z(\phi)$ beschreibt physikalisch gesehen die zwischen den Partikel herrschenden statischen Wechselwirkungskräfte (elektrostatistisch, strukturell, Van-der-Waals, ...) [Pep08] und bestimmt hiermit die Konfigurationsmöglichkeiten der Partikel. Mit zunehmender Konzentration gibt es weniger Anordnungsmöglichkeiten, woraus sich die erhöhte Schwierigkeit ergibt, die Partikel in die optimale Anordnung zu bringen [Rus95]. Der Kompressibilitäts-Faktor $Z(\phi)$ ist 1 bei unendlicher Verdünnung und nimmt mit steigender Konzentration zu. Aus seiner Kenntnis ist neben der Berechnung des osmotischen Drucks auch eine Vorhersage zur thermodynamischen Erstarrungstemperatur T_f der Suspension möglich (Gl. 6.2).

Für den Kompressibilitäts-Faktor einer Suspension bestehend aus harten Kugeln gibt es unterschiedliche Ansätze. Ein Zusammenhang, der sich aus der statistischen Mechanik und Simulationsrechnungen ergibt [Pep06], wird als modifizierte Carnahan-Starling-Gleichung bezeichnet und gilt für Feststoffkonzentrationen bis etwa $\phi < 0,55$, und lautet:

$$Z(\phi) = \frac{1 + \phi + \phi^2 - \phi^3}{(1 - \phi)^3} \quad \text{Gl. 6.4}$$

Für höhere Feststoffanteile ergibt sich ein Übergang zu einer geordneten und daher kristallinen Phase, so dass eine andere Gleichung verwendet werden muss. Eine Näherungslösung, die über das ganze Konzentrationsspektrum Gültigkeit hat, lautet nach Peppin et al. [Pep06, Pep07]:

$$Z(\phi) = \frac{1 + \left(4 - \frac{1}{\phi_p}\right)\phi + \left(10 - \frac{4}{\phi_p}\right)\phi^2 + \left(18 - \frac{10}{\phi_p}\right)\phi^3 + \left(\frac{3}{2\phi_p^5} - \frac{18}{\phi_p}\right)\phi^4}{1 - \frac{\phi}{\phi_p}} \quad \text{Gl. 6.5}$$

ϕ_p entspricht der statistisch dichten Kugelpackung von $\phi_p \approx 0,64$.

Zur Berechnung des makroskopischen Diffusionskoeffizienten D ist weiterhin die Kenntnis des Widerstandsbeiwertes f erforderlich (siehe Gl. 6.1). f beschreibt die dynamischen Wechselwirkungskräfte und ist abhängig von der Partikelform, der Konzentration und auch von der statistischen Anordnung der Partikel [Bat76]. In Anhang A.3 wird aufgezeigt, dass die sog. Permeabilität k und der Widerstandsbeiwert f , für große Partikel, ineinander umgerechnet werden können. Für stark verdünnte Suspensionen nimmt der Widerstandsbeiwert bzw. die Permeabilität sehr große Werte an und nimmt mit zunehmender Konzentration stark ab.

Hierbei gilt die Relation:

$$\frac{k}{\eta} = \frac{1}{n} \frac{f}{6\pi R\eta} \quad \text{Gl. 6.6}$$

Für die Permeabilität k des Fluids wird der von Russel et al. [Rus95] aufgestellte empirische Ausdruck:

$$k(\phi) = \frac{2R^2}{9\phi} (1-\phi)^6 \quad \text{oder} \quad f(\phi) = (1-\phi)^6 \quad \text{Gl. 6.7}$$

verwendet, der für Polystyrolpartikel gemessen wurde.

Durch Einsetzen von Gl. 6.3 und Gl. 6.7 in Gl. 6.1, kann der Diffusionskoeffizient D für Hartkugelsuspensionen geschrieben werden als:

$$D = \frac{k_B T}{\underbrace{6\pi R\eta}_{D_0}} \hat{D}(\phi) \quad \text{Gl. 6.8}$$

$$\hat{D}(\phi) = (1-\phi)^6 \frac{d(\phi Z)}{d\phi}$$

In Abb. 6.11 ist der Verlauf des makroskopischen Diffusionskoeffizienten D sowie des Stokes-Einstein-Diffusionskoeffizienten D_0 einer Hartkugelsuspension unter Verwendung des

Kompressibilitäts-Faktors $Z(\phi)$ aus Gl. 6.5 dargestellt. Für die Viskosität η galt die dynamische Viskosität von Wasser bei 0 °C ($\eta = 1,77 \cdot 10^{-3} \text{Ns/m}^2$ [Gri06]). Für sehr hohe Verdünnungen nimmt der makroskopische Diffusionskoeffizient den Wert der Stokes-Einstein-Gleichung D_0 an, die die Brownsche Bewegung eines einzelnen Partikels in einem Dispergiermedium beschreibt. Für einen Konzentrationsbereich bis etwa 50 Vol.% schwankt D um D_0 , wobei sich der Absolutwert der Abweichung mit zunehmender Partikelgröße verringert. Aus diesem Grund kann, wie eingangs angesprochen, der Diffusionskoeffizient in diesem Bereich, für Partikelgrößen im μm Bereich, näherungsweise als konstant angenommen werden, was für die Lösung der Differentialgleichung zur Berechnung der Lamellenabstände wichtig ist (siehe Kapitel 2.5). Für Feststoffkonzentrationen im Bereich der statistisch dichten Packung von 64 Vol.% divergiert der makroskopische Diffusionskoeffizient, d.h. das Bestreben der Partikel zum Konzentrationsausgleich wird dann sehr groß.

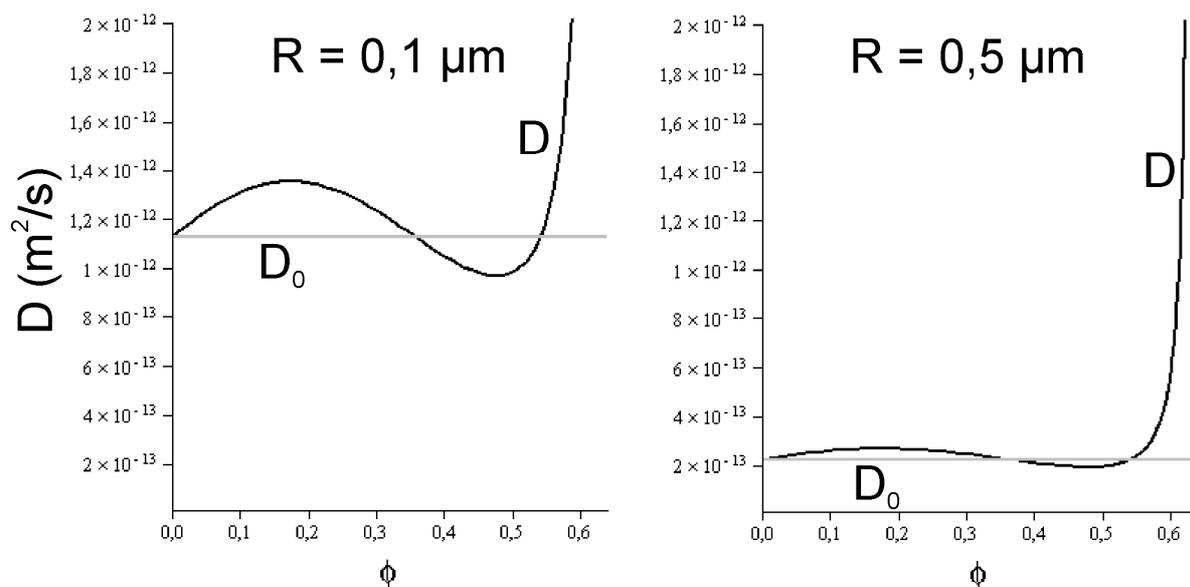


Abb. 6.11 Verlauf des Diffusionskoeffizienten D und D_0 in Abhängigkeit vom Feststoffanteil für zwei unterschiedliche Partikelgrößen von 0,1 und 0,5 μm ; D : makroskopischer Diffusionskoeffizient des Partikelkollektivs; D_0 : Stokes-Einstein-Diffusionskoeffizient. dynamische Viskosität von Wasser:

$$\eta = 1,77 \cdot 10^{-3} \text{Ns/m}^2$$

Die thermodynamische Erstarrungstemperatur T_f der Hartkugelsuspension ergibt sich durch Einsetzen des Kompressibilitäts-Faktors $Z(\phi)$ aus Gl. 6.5 in die in Gl. 6.2 angegebene Beziehung:

$$T_f = T_m \left(1 + \frac{\phi \cdot k_B T_m}{V_p \rho_f L_f} \frac{1 + \left(4 - \frac{1}{\phi_P}\right) \phi + \left(10 - \frac{4}{\phi_P}\right) \phi^2 + \left(18 - \frac{10}{\phi_P}\right) \phi^3 + \left(\frac{3}{2\phi_P^5} - \frac{18}{\phi_P}\right) \phi^4}{1 - \frac{\phi}{\phi_P}} \right)^{-1} \quad \text{Gl. 6.9}$$

Diese Gleichung beschreibt die Erstarrungstemperatur, bei der das Eis im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Suspension steht. In Abb. 6.12 ist die thermodynamische Erstarrungstemperatur für Hartkugelsuspensionen mit unterschiedlichen Partikelgrößen von 0,1 und 0,5 μm über die Konzentration dargestellt. Die Graphiken verdeutlichen, dass sich die Erstarrungstemperaturen mit zunehmender Feststoffkonzentration verringern, wobei diese Abnahme mit kleinerer Partikelgröße stärker ausgeprägt ist. Für eine Partikelgröße von 0,1 μm ergibt sich jedoch bis zu Feststoffkonzentrationen von 50 Vol.% eine Veränderung von unter 10^{-5} $^{\circ}\text{C}$, so dass diese nicht gemessen werden kann. Für Konzentrationen im Bereich der statistisch dichten Packung divergiert T_f zu sehr großen Unterkühlungen.

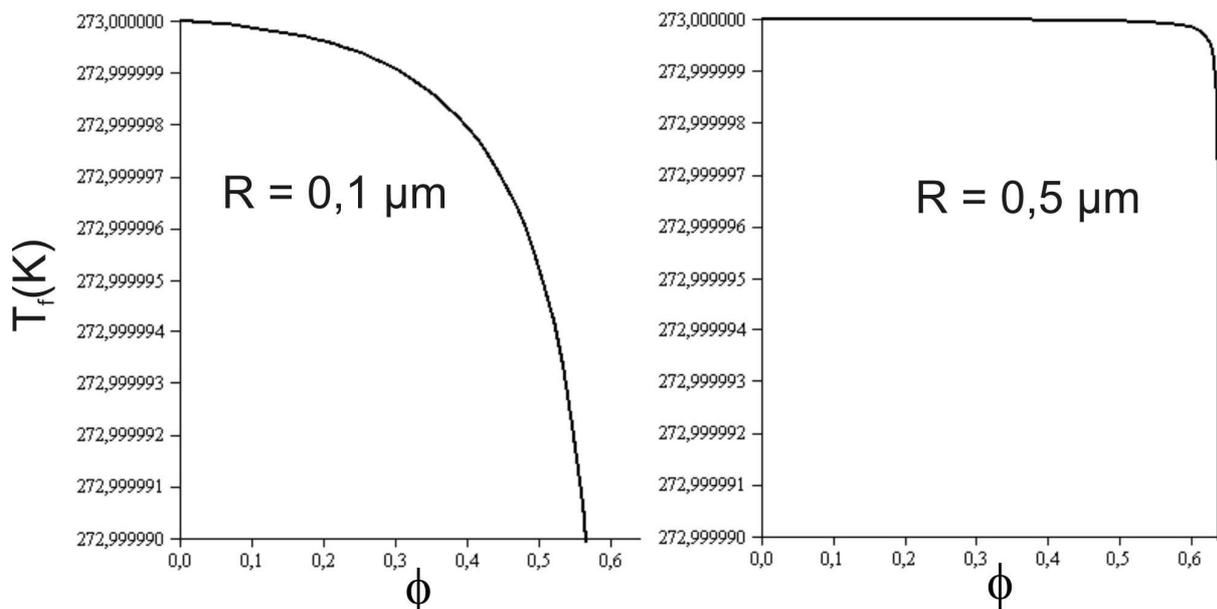


Abb. 6.12 Verlauf der thermodynamischen Erstarrungstemperatur T_f für unterschiedliche Partikelgrößen von 0,1 und 0,5 μm .

Wie der Verlauf des Diffusionskoeffizienten D in Abb. 6.11 zeigt, kann dieser bis zu Feststoffkonzentrationen von 50 Vol.% näherungsweise als konstant angenommen werden. In Kapitel 2.5 wurde die Lösung des Modells nach Peppin et al. für diesen Fall angegeben.

Danach ergibt sich eine Instabilität für die Unterkühlungskennzahl M zu:

$$M = - \frac{-1 + \sqrt{\frac{1 + 4\alpha^2 \hat{D}^2}{\hat{D}^2} \hat{D} + 2 \cdot k_s}}{1 - \alpha^2 \Gamma - \sqrt{\frac{1 + 4\alpha^2 \hat{D}^2}{\hat{D}^2} \hat{D} + \sqrt{\frac{1 + 4\alpha^2 \hat{D}^2}{\hat{D}^2} \hat{D} \alpha^2 \Gamma + 2k_s \alpha^2 \Gamma}} \quad \text{Gl. 6.10}$$

Hierbei ist der Oberflächenenergieparameter Γ definiert als:

$$\Gamma = \frac{\gamma T_m}{\delta_L^2 G_{T_f} \rho L_f} \quad \text{Gl. 6.11}$$

und M ist definiert als:

$$M = \frac{G_{T_f}}{G_T} \quad \text{Gl. 6.12}$$

α ist die Wellenzahl, \hat{D} ist entsprechend Abb. 6.11 ein konstanter Wert der sich aus $\hat{D} = D/D_0$ berechnet und $\delta_L = D_0/v$. γ ist die Eis-Wasser Grenzflächenenergie.

Der Verlauf von M über α ist in Abb. 6.13 dargestellt. Es wurden Erstarrungsgeschwindigkeiten von $v = 1 \mu\text{m/s}$ bis $v = 10 \mu\text{m/s}$ und eine Partikelgröße von $R = 0,5 \mu\text{m}$ angenommen. Die Werte für den Segregationskoeffizienten $k_s = 10^{-1}$ und die Feststoffkonzentration vor der planaren Erstarrungsfront $\phi_i = 0,639$ wurden willkürlich gewählt, da es hierzu bisher keine Messungen gibt. Alle übrigen Größen sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Unter der Annahme, dass die Wachstumsrate einer Störung $\sigma = 0$ ist, ergibt Gl. 6.10 einen Verlauf, der den stabilen ($\sigma < 0$) vom instabilen Bereich ($\sigma > 0$) trennt (siehe Abb. 6.13). Wie in Kapitel 2.5 beschrieben, lässt sich hieraus die kritische Wellenzahl α_c bestimmen, die die kleinste nötige Unterkühlung zur Ausbildung einer Instabilität definiert. Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass für beliebige Unterkühlungen $M \geq M(\alpha_c)$, immer nur die kleinste nötige Unterkühlung zur Ausbildung der Instabilität verantwortlich ist.

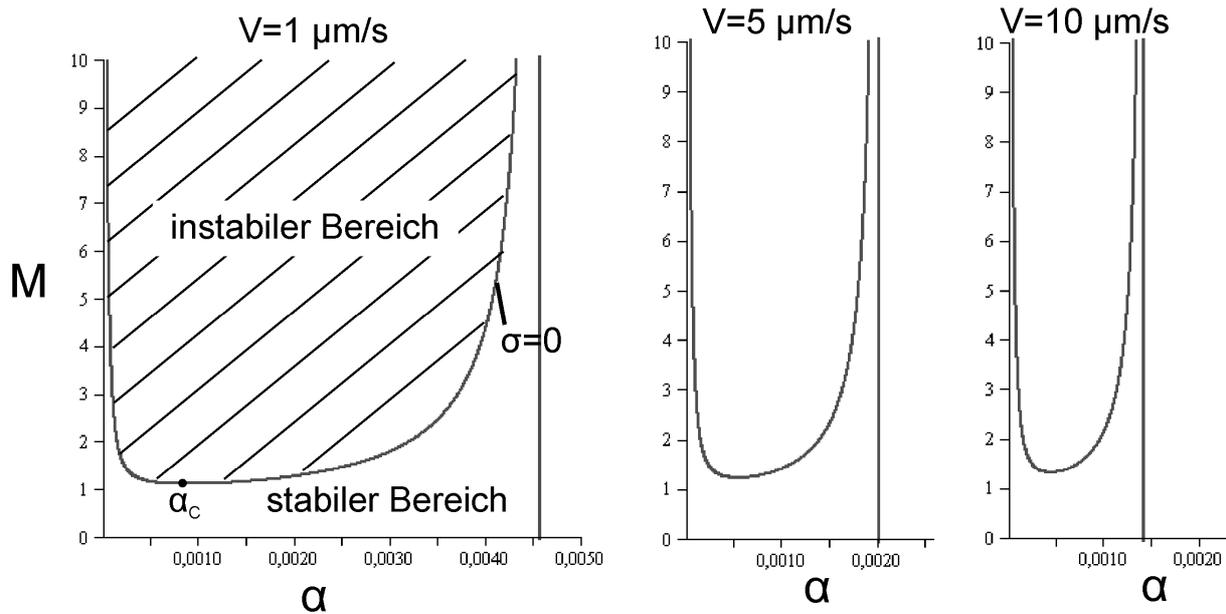


Abb. 6.13 Verlauf der Unterkühlungskennzahl M über der Wellenzahl α für unterschiedliche Einfrier-
geschwindigkeiten von 1, 5 und 10 $\mu\text{m/s}$ für einen festen Partikelradius $R = 0,5\mu\text{m}$; Segregationskoeff-
fizient $k_s = 10^{-1}$; Feststoffkonzentration unmittelbar vor der Erstarrungsfront $\phi_i = 0,639$.

Die Umrechnung der Wellenzahl α_c in eine kritische Wellenlänge λ_c wurde in Kapitel 2.5 gezeigt. Für die kritische Wellenlänge λ_c ergibt sich:

$$\lambda_c = \frac{2\pi \cdot D_0}{\alpha_c \cdot V} \quad \text{Gl. 6.13}$$

In Abb. 6.14 ist der Verlauf der kritischen Wellenzahl über der Erstarrungsgeschwindigkeit für Partikel mit unterschiedlichen Partikelradien von 0,01 bis 1 μm dargestellt. Alle sonstigen Randbedingungen wurden entsprechend Tabelle 6.1 gewählt und nicht verändert. Es ergibt sich ein exponentieller Verlauf, wobei der Exponent n des Potenzgesetzes bei rund -0,7 liegt, was in etwa auch zu den Einfrierversuchen aus Kapitel 5 passt. Weiterhin ergibt sich auch in der Rechnung eine Vergrößerung der kritischen Wellenlänge bei Vergrößerung der Partikel, was ebenfalls durch die reale Messung bestätigt wurde (siehe Abb. 5.14).

Ansonsten liegen die berechneten Lamellenabstände deutlich über den gemessenen. Die Ursache hierfür begründet sich hauptsächlich in der Annahme von Hartkugelsuspensionen, wodurch sich sowohl der makroskopische Diffusionskoeffizient D als auch die thermodynamische Erstarrungstemperatur T_f deutlich ändert (siehe Kapitel 6.4.2). Weiterhin wurde in der Modellannahme von einem konstanten Diffusionskoeffizienten ausgegangen, was jedoch nur für Feststoffkonzentrationen bis 50 Vol.% zulässig ist. Da zur Ausbildung

einer ausreichenden Unterkühlung von einem Feststoffgehalt unmittelbar vor der Phasengrenze von $\phi_i = 0,639$ ausgegangen werden musste (siehe Abb. 6.12), muss die DGL nach Peppin et al. eigentlich exakt gelöst werden.

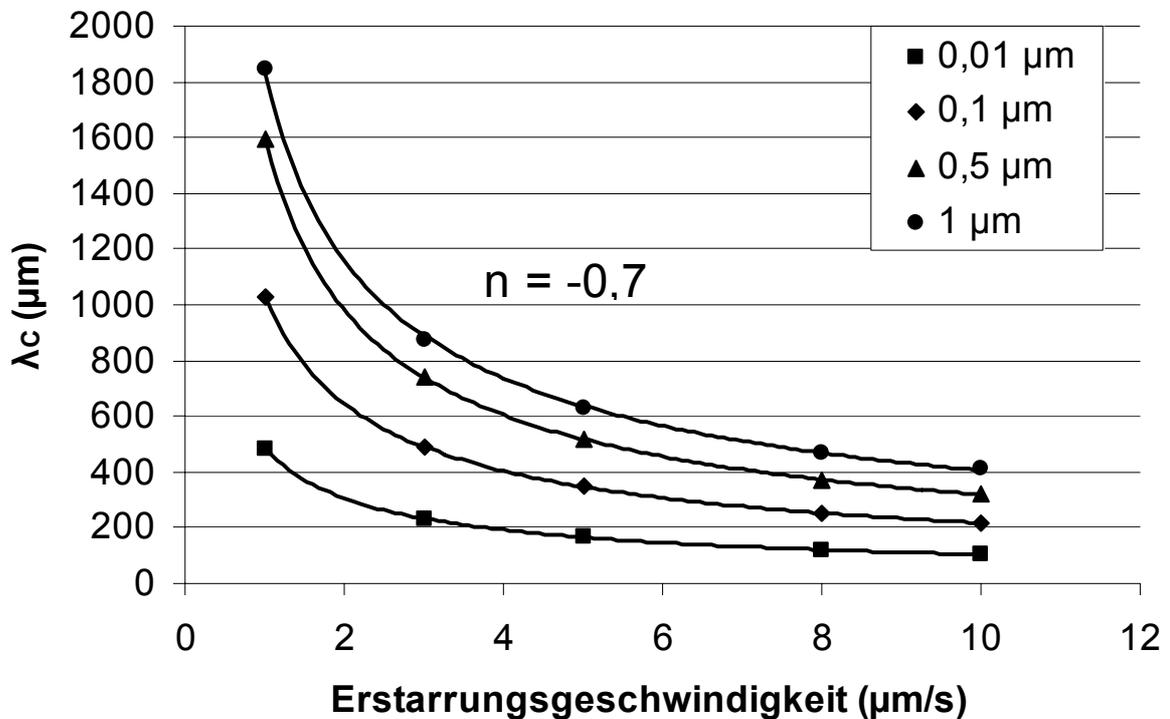


Abb. 6.14 Verlauf der kritischen Wellenlänge λ_c über der Erstarrungsgeschwindigkeit für unterschiedliche Partikelgrößen von $R = 0,01 \mu\text{m}$ bis $R = 1 \mu\text{m}$

k_B	$1,38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$
T_m	273K
L_f	$333 \frac{kJ}{kg}$
η (dyn. Viskosität Wasser)	$0,001770 \frac{N \cdot s}{m^2}$ [Gri06]
γ (Grenzflächenenergie Eis-Wasser)	$0,02 \frac{J}{m^2}$ [Bal06]
ρ (Dichte Eis)	$917 \frac{kg}{m^3}$

Tabelle 6.1 Stoffwerte zur Berechnung von M.

6.4.2 Übertragung der Rechnung auf reale Suspensionen

In diesem Abschnitt werden die theoretischen Ergebnisse aus dem vorherigen Kapitel auf die Lamellenausbildung von realen Al_2O_3 -Suspensionen übertragen. Hierzu soll der in Abb. 5.14 dargestellte Verlauf der Lamellenabstände für unterschiedliche Partikelgrößen von 0,3, 1,5 und 3 μm für den Geschwindigkeitsbereich von 5 bis 10 $\mu m/s$, berechnet werden.

Wie aus Abb. 6.14 ersichtlich wurde, ergibt sich durch die Lösung von Gl. 6.10 ein Verlauf, der bereits tendenziell die gemessenen Ergebnisse aus Kapitel 5 richtig beschreibt. Allerdings liegen die Absolutwerte noch deutlich höher als im realen Experiment. Einer der Hauptgründe, warum die Übertragung der bisherigen theoretischen Rechnungen scheitert, ist der Ansatz falscher statischer (Kompressibilitäts-Faktor Z) und dynamischer (Permeabilität k bzw. Widerstandsbeiwert f) Teilchenwechselwirkungskräfte. Diese wurden bisher anhand von Simulationsrechnungen und Experimenten mit Polystyrolpartikeln als Modellsystem bestimmt. Die Teilchenwechselwirkungskräfte in realen Partikelsystemen sind jedoch deutlich andere. Dies zeigt sich z.B. in dem von Peppin veröffentlichten Review Artikel für Bentonit Suspensionen [Pep08]. Eine der Hauptursachen hierfür sind zum einen die Partikelform, die von der sphärischen Form deutlich abweicht, und zum anderen die Oberflächenladungen der

Partikel. Durch die Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht wird die Partikel-Partikel Wechselwirkung maßgeblich beeinflusst [Rei06], was sich in einer deutlichen Änderung von Z und k niederschlägt.

In den in [Pep08] zusammengefassten Messungen des osmotischen Drucks Π wurde über einen Datenfit der gesuchte Kompressibilitäts-Faktor Z bestimmt. Die hierzu verwendete Gleichung wurde bereits in Gl. 6.3 gegeben. Hierbei wurde der Kompressibilitäts-Faktor über eine allgemein gültige Virial-Gleichung beschrieben (siehe Gl. 6.14) und die Koeffizienten b_k empirisch bestimmt.

$$Z(\phi) = \frac{1 + \sum b_k \phi^k}{1 - \frac{\phi}{0,64}} \quad \text{Gl. 6.14}$$

Im Falle von Bentonit ergibt sich:

$$Z(\phi) = \frac{1 + 8 \cdot 10^9 \cdot \phi^3 - 2 \cdot 10^{10} \cdot \phi^4 + 1,3 \cdot 10^{10} \cdot \phi^5}{1 - \frac{\phi}{0,64}} \quad \text{Gl. 6.15}$$

Da es für wässrige Al_2O_3 Suspensionen bislang keine experimentelle Datenbasis bezüglich der Teilchenwechselwirkungskräfte gibt, wurde im Folgenden überprüft, in wie weit sich die Daten des Bentonits übertragen lassen. Mit Hilfe von Gl. 6.2 lässt sich aus dem Kompressibilitäts-Faktor Z die thermodynamische Erstarrungstemperatur T_f für Bentonit berechnen. Über die Aufzeichnung der Temperatur-Zeit-Profile beim Einfrieren wässriger Al_2O_3 Suspensionen kann aus der Haltetemperatur beim Phasenübergang die thermodynamische Erstarrungstemperatur T_f abgeschätzt werden. Da für die Untersuchungen der Bentonit Suspensionen von einem mittleren Partikelradius von $R = 0,5 \mu\text{m}$ ausgegangen wurde [Pep08], wurden die Untersuchungen der Al_2O_3 Suspensionen mit CT3000SG Pulver durchgeführt, welches einen ähnlichen medianen Partikeldurchmesser aufweist (siehe Kapitel 3). Hierzu wurden zwei Suspensionen mit 40 und 50 Vol.% Feststoffanteil hergestellt und im Klimaschrank innerhalb von 24 Stunden kontinuierlich von 5 auf $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Es ergab sich für die Suspension mit 40 Vol.% Feststoffanteil eine Unterkühlung von $-1,3 \text{ }^\circ\text{C}$ und für 50 Vol.% Keramikanteil eine Unterkühlung von $-2,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.15 zusammengefasst. Es ist gut zur erkennen, dass Al_2O_3 ein ähnliches Unterkühlungsverhalten aufweist wie die Bentonit Suspensionen und sich deutlich vom Unterkühlungsverhalten der

Hartkugelsuspensionen unterscheidet. Demnach kann für die Al_2O_3 Suspensionen in erster Näherung der Kompressibilitäts-Faktor Z aus Gl. 6.15 angenommen werden.

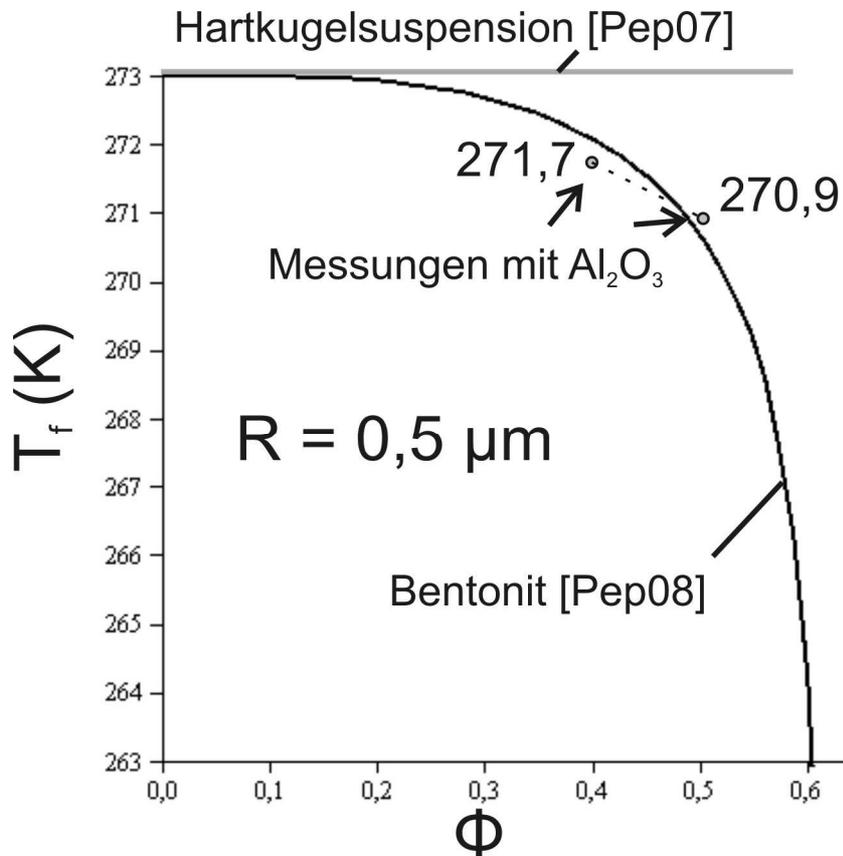


Abb. 6.15 Vergleich des Verlaufs der thermodynamischen Erstarrungstemperatur T_f von Al_2O_3 mit Bentonit und Hartkugelsuspensionen

Ebenso wurde die Permeabilität k für wässrige Bentonit Suspensionen aus der experimentellen Datenbasis bestimmt. Dies ergibt folgenden Ausdruck (siehe [Pep08]):

$$k(\phi) = \frac{2R^2}{9\phi} \left(1 + (3,1 \cdot 10^8) \phi^{2,6}\right)^{-1} \quad \text{Gl. 6.16}$$

Aus den Größen in Gl. 6.15 und Gl. 6.16 lässt sich nun der makroskopische Diffusionskoeffizient D (siehe Gl. A.9 und Gl. A.37) für andere Partikelgrößen berechnen. Dieser ist für die hier diskutierten Teilchengrößen von 0,3, 1,5 und 3 μm in Abb. 6.16 dargestellt.

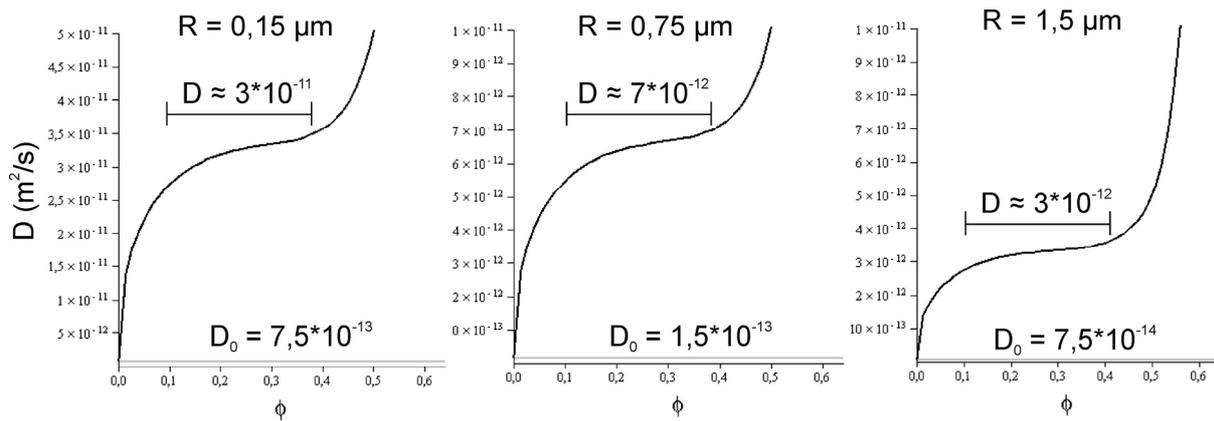


Abb. 6.16 Verlauf des makroskopischen Diffusionskoeffizienten D für unterschiedliche Partikelradien von 0,15 bis 1,5 μm für wässrige Bentonitsuspensionen

Der Verlauf des Diffusionskoeffizienten ist grundsätzlich anders als für Hartkugelsuspensionen (siehe Abb. 6.11). Schon für sehr geringe Volumenkonzentrationen ergibt sich ein deutlicher Anstieg von D , der näherungsweise zwischen einer Feststoffkonzentration von 10 bis 40 Vol.% einen konstanten Wert annimmt. Für die kleinste Partikelgröße von 0,3 μm ergibt sich der größte Diffusionskoeffizient von etwa $3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, der für Partikelgrößen von 3 μm um eine Größenordnung auf $3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ abnimmt.

Liegen die Feststoffkonzentrationen in der Suspension im Bereich von 10 bis 40 Vol.%, so ist es näherungsweise zulässig, das Peppin Modell, wie im Kapitel zuvor, für einen konstanten Diffusionskoeffizienten D zu lösen. Um nun die Unterkühlungskennzahl M aus Gl. 6.10 für die Al_2O_3 -Suspensionen bestimmen zu können, muss \hat{D} aus dem Zusammenhang $D = D_0 \cdot \hat{D}$ bestimmt werden (siehe Gl. 6.8), der sich aus der Betrachtung von Hartkugelsuspensionen ergibt.

Weiterhin muss, wie bereits im Kapitel zuvor beschrieben, die thermodynamische Erstarrungstemperatur $T_f(\phi)$ bekannt sein. Der Gradient der thermodynamischen Erstarrungstemperatur G_{T_f} , der im Oberflächenenergieparameter Γ steckt, kann allgemein geschrieben werden als:

$$G_{T_f} = \left. \frac{dT_f}{dz} \right|_{z=0} = \left. \frac{dT_f}{d\phi} \right|_{\phi_i} \left. \frac{d\phi}{dz} \right|_{z=0} \quad \text{Gl. 6.17}$$

$dT_f/d\phi$ kann für Feststoffanteile zwischen 40 und 50 Vol.% näherungsweise aus der eigenen Messung in Abb. 6.15 bestimmt werden. Aus Gl. 2.51 und Gl. 2.52 ergibt sich für den Konzentrationskoeffizienten an der planaren Grenzfläche (daher kleine Indizes):

$$G_\phi = \left. \frac{d\phi}{dz} \right|_{z=0} = - \frac{\phi_i (1 - k_s) v}{D(\phi_i)} \quad \text{Gl. 6.18}$$

Mit Hilfe von Gl. 6.18 kann $d\phi/dz$ an der planaren Phasengrenzfläche geschrieben werden als:

$$\frac{d\phi}{dz} = - \frac{\phi_i \cdot (1 - k_s) \cdot v}{D(\phi_i)} \quad z = 0 \quad \text{Gl. 6.19}$$

Somit ergibt sich für den Oberflächenenergieparameter Γ :

$$\Gamma = \frac{\gamma T_m}{\delta_L^2 G_{T_f} \rho L_f} = - \frac{\gamma T_m \cdot v \cdot D(\phi_i)}{D_0^2 \cdot \left. \frac{dT_f}{d\phi} \right|_{\phi_i} \cdot \phi_i \cdot (1 - k_s) \cdot \rho \cdot L_f} \quad \text{Gl. 6.20}$$

Die einzigen Parameter, die nicht aus den eigenen Messungen, bzw. aus den Messungen an Bentonit abgeschätzt werden können, ist die zur Lösung von M notwendige Konzentration vor der Phasengrenzfläche ϕ_i sowie die Kenntnis des Segregationskoeffizienten k_s (siehe Gl. 6.20).

Für eine Teilchengröße von 0,3 μm wird von einer Feststoffkonzentration von 40 Vol.% vor der planaren Erstarrungsfront ausgegangen. Weiterhin wird angenommen, dass diese Konzentration in dem betrachteten Geschwindigkeitsbereich von 5 bis 10 $\mu\text{m/s}$ nicht geschwindigkeitsabhängig ist. Für eine Teilchengröße von 0,3 μm wird von einem Verlauf der thermodynamischen Erstarrungstemperatur analog Abb. 6.15 ausgegangen, und die Steigung zwischen den Messwerten $\left. dT_f/d\phi \right|_{0,3\mu\text{m}} = -8[\text{K}]$ verwendet. Da die makroskopische Diffusionsgeschwindigkeit mit zunehmender Partikelgröße abnimmt (siehe Abb. 6.16), wird von einem zunehmenden Anstieg der Feststoffkonzentration mit zunehmender Partikelgröße ausgegangen. Für eine Teilchengröße von 1,5 μm wird $\phi_i = 0,5$ angenommen. Weiterhin wird auch hier von einem Verlauf der thermodynamischen Erstarrungstemperatur analog Abb. 6.15 ausgegangen. Hiernach kann $\left. dT_f/d\phi \right|_{1,5\mu\text{m}} = -8[\text{K}]$ noch angenommen werden. Für eine Partikelgröße von 3 μm wird durch die weitere Abnahme von D von einer Aufkonzentration der Partikel vor der planaren Erstarrungsfront von $\phi_i = 0,6$ ausgegangen. Da dieser Feststoffanteil außerhalb der Messwerte aus Abb. 6.15 liegt, wurde die Steigung der thermodynamischen Erstarrungstemperatur rechnerisch bestimmt, indem die Ableitung von Gl. 6.2 bzw. Gl. A.28 unter Verwendung des Kompressibilitäts-Faktors Z aus Gl. 6.15, für

$\phi_i = 0,6$ und $R = 1,5 \mu\text{m}$ gebildet wurde. Aufgrund der großen Partikelgröße, ergibt sich auch hier $dT_f/d\phi|_{3\mu\text{m}} = -8 [\text{K}]$.

Die Segregationskoeffizienten k_s dienen jeweils als Fitparameter, um die berechneten Werte an die Messung anzupassen.

	<i>Partikelgröße</i>		
	<i>0,3 μm</i>	<i>1,5 μm</i>	<i>3 μm</i>
ϕ_i	0,4	0,5	0,6
k_s	10^{-4}	$3 \cdot 10^{-7}$	10^{-9}
$dT_f/d\phi$	$-8 [\text{K}]$	$-8 [\text{K}]$	$-8 [\text{K}]$

Tabelle 6.2 Eingangswerte zur Berechnung von **M** für unterschiedliche Partikelgrößen und konstante Konzentrationen vor der Erstarrungsfront

In Abb. 6.17 ist der Verlauf des berechneten Lamellenabstandes zusammen mit den experimentell ermittelten Lamellenabständen, für unterschiedliche Partikelgrößen des Al_2O_3 -Pulvers dargestellt. Der Verlauf über der Erstarrungsgeschwindigkeit passt für die Partikelgrößen von 0,3 und 3 μm sehr gut zu den experimentellen Ergebnissen. Für die mittlere Partikelgröße von 1,5 μm beschreibt er den realen Lamellenabstand nicht ganz so gut. Eine Erklärung hierfür ist bei Betrachtung der Diffusionskoeffizienten für die unterschiedlichen Partikelgrößen möglich. Wie aus Tabelle 6.2 ersichtlich, wurde bisher die sich ändernde Feststoffkonzentration ϕ_i mit sich ändernder Erstarrungsgeschwindigkeit, in den Rechnungen nicht berücksichtigt. Bei genauer Betrachtungsweise muss jedoch mit höherer Erstarrungsgeschwindigkeit, auch von einer größeren Aufkonzentration der Partikel ϕ_i vor der zu Beginn planaren Erstarrungsfront, ausgegangen werden. Für kleine Partikelgrößen ist diese Veränderung aufgrund der höheren Diffusionsgeschwindigkeit nur gering ausgeprägt. Für die 3 μm großen Partikel spielt diese Veränderung der Feststoffkonzentration an der Grenzfläche ebenfalls keine Rolle mehr, da bereits eine Feststoffkonzentration $\phi_i = 0,6$ angenommen wurde, welche sich auch bei steigender Erstarrungsgeschwindigkeit nicht mehr wesentlich erhöht.

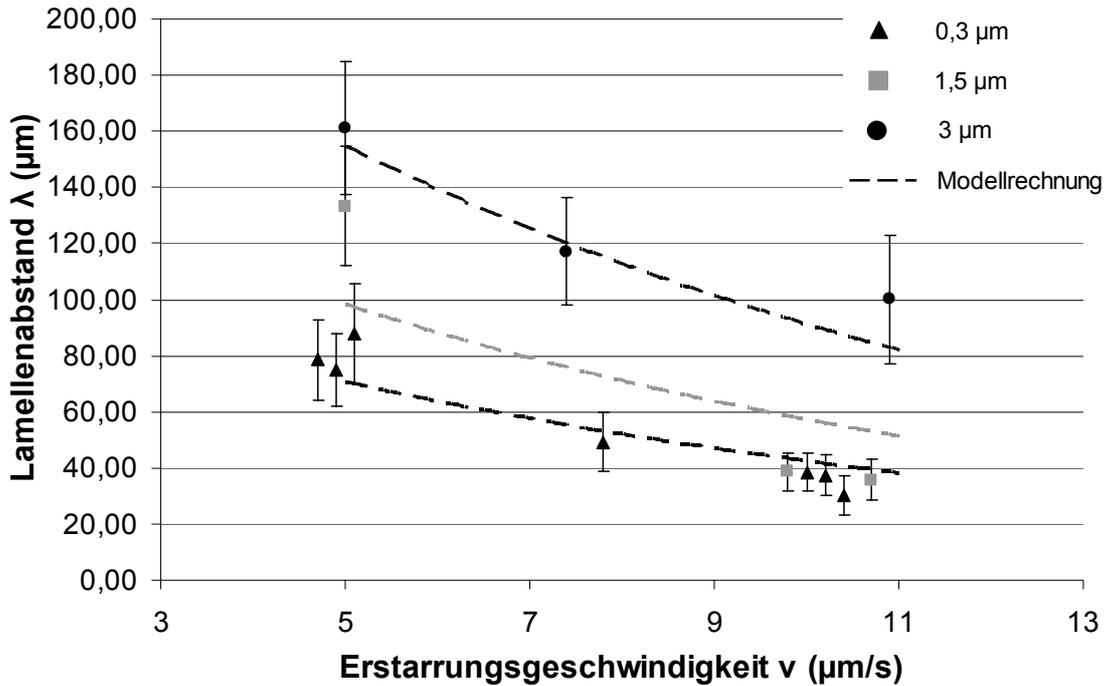


Abb. 6.17 Vergleich der Modellrechnung mit den gemessenen realen Lamellenabständen für unterschiedliche Partikelgrößen unter Annahme von konstanten Konzentrationen vor der Erstarrungsfront (siehe Tabelle 6.2)

Für eine weitere Rechnung wurde deshalb für die Partikelgrößen von 1,5 μm die Feststoffkonzentration von 40 Vol.% bei 5 $\mu\text{m/s}$ Erstarrungsgeschwindigkeit, auf 60 Vol.% bei 10 $\mu\text{m/s}$ Erstarrungsgeschwindigkeit erhöht. Der Segregationskoeffizient k_s diente als Fitparameter, um die Rechnung an die Messung anzupassen. Die für die Rechnung verwendeten Werte sind in Tabelle 6.3 dargestellt. Da k_s eine geschwindigkeitsabhängige Größe ist und sich mit zunehmender Geschwindigkeit erhöht [Pep07], sind die verwendeten Werte auch plausibel. Die korrigierte Rechnung ist in Abb. 6.18 dargestellt. Durch die Anpassung der Grenzflächenkonzentration ist es möglich, das reale Experiment über alle Partikelgrößen sehr gut zu beschreiben.

Insgesamt scheinen die eigenen experimentellen Ergebnisse die Modellrechnungen zu bestätigen. Die in den Rechnungen gewählten Modelleinflussgrößen für die Konzentration vor der Erstarrungsfront ϕ_i sowie den Segregationskoeffizienten k_s bedürfen jedoch noch der experimentellen Überprüfung ebenso wie die Anhand von Bentonit abgeschätzten Werte für den Kompressibilitäts-Faktor Z und die Permeabilität k . Eine Möglichkeit die Einflussgrößen zu bestimmen wäre die Messung des Konzentrationsprofils vor der Erstarrungsfront bei sehr langsamen Erstarrungsgeschwindigkeiten ($< 1 \mu\text{m/s}$). Hierbei bildet sich eine planare Erstarrungsfront aus (siehe Abb. 5.9), wodurch die Partikel in der Suspension aufkonzentriert

werden (siehe Abb. 2.12). Über die Einstellung eines stationären Zustandes ist es dann möglich über Lösung von Gl. 2.50 den konzentrationsabhängigen makroskopischen Diffusionskoeffizienten $D(\phi)$ zu bestimmen. Über die Messung der Temperatur-Zeit-Profile beim Einfrieren der Suspensionen ist weiterhin eine Bestimmung der thermodynamischen Erstarrungstemperaturen T_f möglich. Aus diesen Experimenten können die Einflussgrößen des Peppin Modells vollständig ermittelt werden. Aufgrund des großen experimentellen Aufwands, war dies jedoch in der vorliegenden Arbeit nicht mehr möglich. Insbesondere die erforderliche Einstellung definierter, sehr kleiner Erstarrungsgeschwindigkeiten $< 1 \mu\text{m/s}$ bedarf dem Aufbau einer neuen Einfrieranlage (siehe Kapitel 3.3.2), da die hier aufgebaute Anlage sich nur für Geschwindigkeiten $> 4 \mu\text{m/s}$ eignet. Eine Messung der Konzentrationsprofile in der Suspension wäre dann z.B. über Röntgenschwächungsexperimente möglich.

	Partikelgröße				
	0,3 μm	1,5 μm			3 μm
		5 $\mu\text{m/s}$	7 $\mu\text{m/s}$	10 $\mu\text{m/s}$	
ϕ_i	0,4	0,4	0,5	0,6	0,6
k_s	10^{-4}	$1 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$	10^{-9}
$dT_f/d\phi$	-8 [K]	-8 [K]	-8 [K]	-8 [K]	-8 [K]

Tabelle 6.3 Eingangswerte zur Berechnung von M für unterschiedliche Partikelgrößen und veränderlichen Konzentrationen vor der Erstarrungsfront für Partikelgrößen von 1,5 μm

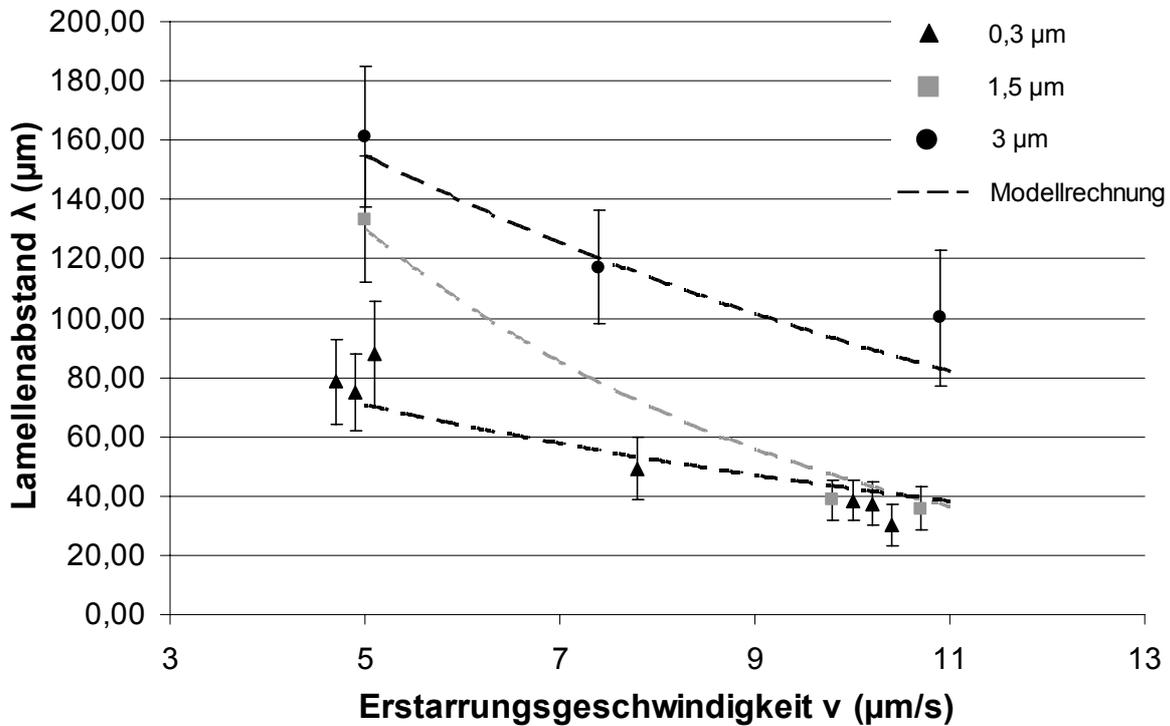


Abb. 6.18 Vergleich der Modellrechnung mit den gemessenen realen Lamellenabständen für unterschiedliche Partikelgrößen unter der Annahme von veränderlichen Konzentrationen vor der Erstarrungsfront für Partikelgrößen von 1,5 μm (siehe Tabelle 6.3)

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Einflussfaktoren auf die Gefügeausbildung beim Gefriergießen wässriger Suspensionen systematisch untersucht. Hierbei wurde der Einfluss der Einfriergeschwindigkeit auf die Lamellenausbildung von Al_2O_3 - und Polystyrol-Suspensionen in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt und der Partikelgröße systematisch überprüft. Weiterhin wurde ein analytisch lösbares Modell gefunden, mit dessen Hilfe sich der gemessene Lamellenabstand in Abhängigkeit von der Erstarrungsgeschwindigkeit und der Partikelgröße beschreiben lässt.

Preformherstellung

Zur Untersuchung der Mikrostrukturausbildung wurden unterschiedliche Einfriermethoden erarbeitet und eingesetzt:

- *Gefriergießen bei einseitiger Kühlung:* Hierbei wird die keramische Suspension auf eine vorgekühlte Platte gegossen, wobei die Temperatur während der Erstarrung, bedingt durch die Versuchsaufbauten, nicht verändert werden konnte.
- *Gefriergießen bei beidseitiger Kühlung:* Für die Experimente wurde eine Anlage entwickelt (DS-Anlage), mit deren Hilfe die Lamellenmorphologie durch kontrollierte Temperaturführung auf zwei Seiten über Bereiche bis zu 40 mm konstant eingestellt werden kann. Die zur Steuerung benötigten Temperaturprofile wurden numerisch berechnet unter Nutzung experimentell bestimmter Wärmeleitfähigkeiten der beteiligten Phasen.

Temperaturmodellierung

Mit Hilfe der beidseitigen Kühlung in der neu aufgebauten DS-Anlage, konnte die Erstarrungsgeschwindigkeit über definierte Temperaturprofile während des gesamten Einfriervorgangs kontrolliert eingestellt werden. Die hierzu notwendige Kenntnis der Wärmeleitfähigkeiten des erstarrten lamellaren Gefüges, lieferte ein Modell, das eine Parallelschaltung von Wärmewiderständen beschreibt. Über diese Modellrechnung war es

möglich, die Wärmeleitfähigkeit des erstarrten lamellaren Gefüges in Abhängigkeit vom Feststoffanteil vorauszuberechnen. Zur Überprüfung dieser Werte wurden die Temperaturen in der Suspension, beim Einfrieren unter einseitiger Kühlung gemessen und anschließend mit Hilfe der berechneten Wärmeleitfähigkeiten numerisch modelliert und mit den gemessenen abgeglichen. Der Vergleich zeigt, dass über die numerische Berechnung die wahren Temperaturprofile nahezu perfekt beschrieben werden können.

Preformcharakterisierung

Zur Messung der Lamellenabstände wurden zwei neue Präparationstechniken erarbeitet, die es erstmalig erlauben, die Lamellenausbildung ohne vorherige Sinterung der Probe zu untersuchen, wodurch Sinterartefakte vermieden werden können.

- *Infiltration der grünen Preform mit Kunstharz*: Hierdurch wird die Mikrostruktur als unverfälschtes Negativ der ehemaligen Eislamellen konserviert und kann anschließend zersägt und an beliebigen Stellen ausgewertet werden.
- *Untersuchung der gefrorenen Proben im Cryo-REM*: Diese Technik erlaubt die Untersuchung der Lamellenmorphologie im gefrorenen Zustand, wodurch neben der Analyse von sehr feinen Mikrostrukturen bei hohen Einfriergeschwindigkeiten, auch der Einfluss von Binderzusätzen untersucht werden konnte.

Die Mikrostruktur wurde mit diesen Analysetechniken über den gesamten Geschwindigkeitsbereich von $< 1 \mu\text{m/s}$ bis zu höchsten, technisch realisierbaren Geschwindigkeiten von einigen $100 \mu\text{m/s}$ untersucht. Es konnte sowohl der Übergang von planarer zu lamellarer Erstarrung des Eises, bei extrem langsamer Erstarrungsgeschwindigkeit $< 1 \mu\text{m/s}$, als auch die Ausbildung von Eislamellen bis zu höchsten, technisch noch realisierbaren Einfriergeschwindigkeiten von mehreren $100 \mu\text{m/s}$, bis zu einer Partikelgröße von $1 \mu\text{m}$, experimentell nachgewiesen werden. Für größere Partikelgrößen zeigte sich oberhalb einer kritischen Geschwindigkeit die Ausbildung einer isotropen Mikrostruktur aufgrund der viskosen Reibung der Partikel im Dispergiermedium. Im Zwischenbereich lässt sich der Lamellenabstand in Abhängigkeit von der Erstarrungsgeschwindigkeit durch ein Potenzgesetz beschreiben, wobei sich dieser mit zunehmendem Feststoffanteil und Partikelgröße zu größeren Werten verschiebt.

Zudem konnte gezeigt werden, dass die Herstellung definierter Mikrostrukturen über Probenhöhen von mehreren Zentimetern möglich ist. Hierzu wurde mit Hilfe der neu aufgebauten Anlage mit beidseitiger Kühlung (DS-Anlage) die Einfriergeschwindigkeit während des gesamten Einfrierprozesses kontrolliert. Da der Lamellenabstand insbesondere von der Erstarrungsgeschwindigkeit abhängig ist, konnten so erstmalig gezielt gleichmäßige aber auch alternierende lamellare Gefüge über Probenhöhen bis 4 cm hergestellt werden.

Modellierung der Lamellenabstände

Die von Peppin et al. [Pep05, Pep06, Pep07] publizierte Theorie, die die Erstarrung kolloidaler Systeme analog der einphasigen metallischen Erstarrung beschreibt, wurde aufgegriffen und für die experimentellen Randbedingungen der eigenen Ergebnisse neu gelöst. Hierdurch konnte ein Lamellenabstand in Abhängigkeit von der Erstarrungsgeschwindigkeit, der Partikelgröße und der Partikelart berechnet werden. Der experimentell nachgewiesene Einfluss der Partikelgröße und der Erstarrungsgeschwindigkeit auf den Lamellenabstand konnte durch die Modellrechnung qualitativ bestätigt werden. Durch die Anpassung weiterer Einflussgrößen des Modells, die bisher noch nicht experimentell untersucht wurden, war es auch möglich, die experimentellen Werte quantitativ richtig zu beschreiben. Ein Hauptkritikpunkt ist jedoch die fehlende Datenbasis um das Modell für das jeweilige Partikelsystem geschlossen lösen zu können. Durch eine zukünftige Bestimmung dieser Einflussgrößen wird eine endgültige Überprüfung des Modells möglich, so dass eine Vorhersage des Lamellenabstandes durch Kenntnis der Systemvariablen (Feststoffanteil, Partikelgröße, Erstarrungsgeschwindigkeit, Partikelwechselwirkungen) realisiert werden kann.

Die durchgeführten Arbeiten zeigen die Attraktivität des Gefriergießens zur Herstellung gerichteter poröser Strukturen. Insbesondere die aufgezeigten Möglichkeiten die Mikrostruktur gezielt zu beeinflussen, erlaubt die Herstellung einer für die jeweilige Anwendung maßgeschneiderten Mikrostruktur. Zusätzlich konnte ein Modell aufgezeigt werden, das für eine Beschreibung und Vorhersage der Lamellenausbildung sehr aussichtsreich erscheint.

Anhang: Herleitung wichtiger Einflussgrößen

A.1 Der makroskopische Diffusionskoeffizient D

Der makroskopische Diffusionskoeffizient D unterscheidet sich zum Teil deutlich von der reinen Stokes-Einstein Diffusion, die die Selbstdiffusion von Partikeln ohne Teilchenwechselwirkung bei idealer Verdünnung beschreibt (siehe Abb. 6.11 und Abb. 6.16). Im Folgenden werden die nötigen Gleichungen dargestellt um die Herleitung des makroskopischen Diffusionskoeffizienten nachvollziehen zu können. Eine detailliertere Beschreibung kann in den Publikationen von Peppin [Pep05, Pep06] nachgeschlagen werden. Um einen makroskopischen Partikelfluss zu bewirken sind Bereiche mit unterschiedlichen osmotischen Drücken notwendig, die dann als Triebkraft für die Teilchenbewegung wirken. Der osmotische Druck Π ist definiert als:

$$\Pi = P - p \quad \text{Gl. A.1}$$

Zur besseren Veranschaulichung des osmotischen Drucks dient die Schemazeichnung in Abb. A.1. Eine Suspension wird in einem starren Behälter auf einem Druck P gehalten. Eine semipermeable Membran, die nur für das Dispergiermedium passierbar ist, trennt einen Bereich mit dem reinen Fluid von der Suspension, wobei ein Manometer den Druck des reinen Fluids p misst. Die Differenz dieser beiden Drücke ergibt den osmotischen Druck der Partikel und ist also ein Maß für das Bestreben nach Konzentrationsausgleich.

Das Fick'sche Gesetz, das den Teilchenstrom mathematisch beschreibt lautet:

$$\vec{J}_2 = -D\nabla\rho_2 \quad \text{Gl. A.2}$$

und wird im Folgenden zur Vereinfachung von Gl. A.8 benötigt.

$\vec{J}_2 = \rho_2(\vec{v}_2 - \vec{v}^0)$ ist der Massenfluss der Ionen oder Partikel mit der lokalen mittleren Geschwindigkeit \vec{v}_2 , relativ zur mittleren Geschwindigkeit \vec{v}^0 des Volumens:

$$\vec{v}^0 = (1 - \phi)\vec{v}_1 + \phi\vec{v}_2 \quad \text{Gl. A.3}$$

\vec{v}_1 ist die Geschwindigkeit des Fluids, D ist der Diffusionskoeffizient und ρ_2 die Masse an Partikeln pro Einheitsvolumen in der Suspension, d.h. $\rho_2 = \rho_p \cdot \phi$. ρ_p beschreibt die Dichte des Partikelmaterials und ϕ die Volumenkonzentration der Partikel.

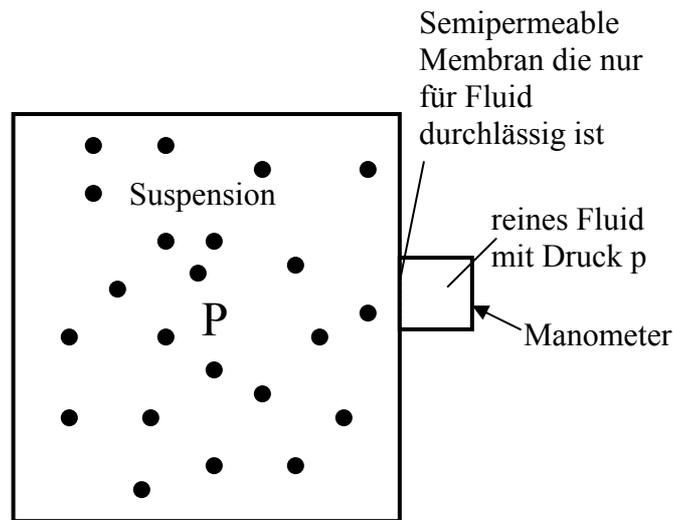


Abb. A.1 Schematischer Aufbau zur Messung des osmotischen Drucks [Pep05]

Erfahren die Partikel mit Radius R , eine nicht vernachlässigbare Gewichtskraft \vec{K} , so kann ihre Bewegung relativ zur Suspension auch in der sog. Sedimentations-Diffusions Gleichung beschrieben werden [Pep05, Pep06]:

$$\frac{6\pi R\eta}{f}(\vec{v}_2 - \vec{v}^0) = \underbrace{-\frac{1}{n}\nabla\Pi}_{\text{Brown'sche Kraft}} + \vec{K} \quad \text{Gl. A.4}$$

Der Ausdruck $-\frac{1}{n}\nabla\Pi$ beschreibt nach [Dav88] die sog. Brown'sche Kraft, die die Partikel in einer Suspension spüren. $6\pi R\eta$ ist der viskose Widerstand einer einzelnen Kugel die sich durch ein Fluid bewegt. f ist der sog. Widerstandsbeiwert [Bat76], der die dynamische Partikel-Partikel Wechselwirkung von sich in Bewegung befindlichen Teilchen beschreibt (siehe Kapitel 6.4). n beschreibt die Anzahl der Partikel pro Einheitsvolumen

$$n = \frac{\phi}{V_p} = \frac{\rho_2}{m_p} \quad \text{Gl. A.5}$$

V_p ist das Volumen eines einzelnen Partikels und m_p seine Masse. Die netto Erdanziehungskraft \vec{K} , die auf jedes Partikel wirkt, ist definiert als:

$$\vec{K} = V_P (\rho_P - \rho_f) \vec{g} \quad \text{Gl. A.6}$$

Unter Vernachlässigung der Erdbeschleunigung ergibt sich aus Gl. A.4:

$$n(\vec{v}_2 - \vec{v}^0) = -\frac{f}{6\pi R\eta} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial n} \right) \nabla n \quad \text{Gl. A.7}$$

Durch Verwendung von Gl. A.5 kann Gl. A.7 geschrieben werden als:

$$\rho_2(\vec{v}_2 - \vec{v}^0) = -\frac{f}{6\pi R\eta} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial n} \right) \nabla \rho_2 \quad \text{Gl. A.8}$$

In Gl. A.8 wird durch einen Vergleich mit dem Gl. A.2 der gesuchte makroskopische Diffusionskoeffizienten definiert:

$$D = \frac{f}{6\pi R\eta} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial n} \right) \quad \text{Gl. A.9}$$

bzw.:

$$D = \frac{f}{6\pi R\eta} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \phi} \right) V_P \quad \text{Gl. A.10}$$

Gl. A.9 wird auch als verallgemeinerte Stokes-Einstein Gleichung bezeichnet, da sie nicht nur Gültigkeit für ideal verdünnte sondern auch für konzentriertere Zustände hat. Eine Darstellung des makroskopischen Diffusionskoeffizienten D ist unter der Annahme des osmotischen Drucks einer Hartkugelsuspension in Abb. 6.11 dargestellt.

Der osmotische Druck einer verdünnten Suspension berechnet sich wie der Druck in einem idealen Gas:

$$\Pi = n \cdot k_B \cdot T \quad \text{Gl. A.11}$$

Weiterhin ist in einer verdünnten Lösung die Partikel-Partikel Wechselwirkung vernachlässigbar, so dass $f = 1$ angenommen werden kann.

Hieraus folgt die Stokes-Einstein Gleichung für eine verdünnte Suspension:

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi R\eta} \quad \text{Gl. A.12}$$

A.2 Die thermodynamische Erstarrungstemperatur T_f

Die thermodynamische Erstarrungstemperatur T_f ist eine der wichtigsten Größen für die Berechnung der Instabilität der Phasengrenze, da sie bestimmt, ob eine konstitutionelle Unterkühlung vorliegt oder nicht (siehe Kapitel 2.5). Eine Herleitung der Erstarrungstemperatur ist aus einigen Grundgleichungen möglich und erleichtert eine Bewertung der in Kapitel 6.4 angegebenen Berechnungen.

Es wird im Folgenden von einer Hartkugel-Suspension mit der Anfangskonzentration ϕ_∞ und der Ausgangstemperatur T_∞ ausgegangen. Die Gravitation und die Volumenausdehnung beim Phasenübergang flüssig \rightarrow fest werden vernachlässigt.

Für die Massenerhaltung gilt:

$$\frac{d\rho_2}{dt} = -\nabla \cdot \bar{J}_2 \quad \text{Gl. A.13}$$

\bar{J}_2 bezeichnet den Teilchenstrom und ρ_2 die Masse an Partikeln pro Einheitsvolumen (siehe Kapitel A.1).

Hieraus ergibt sich durch Umformung (siehe auch Gl. A.5 und Gl. A.2):

$$\begin{aligned} \frac{m_p}{V_p} \frac{d\phi}{dt} &= \nabla \cdot D \nabla \frac{m_p}{V_p} \phi \\ \frac{d\phi}{dt} &= \nabla \cdot D \nabla \phi \end{aligned} \quad \text{Gl. A.14}$$

V_p ist das Volumen eines einzelnen Partikels, m_p seine Masse und ϕ die Feststoffkonzentration.

Für den 1-dim Fall gilt:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \cdot D(\phi) \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad \text{Gl. A.15}$$

Es wird davon ausgegangen, dass die Eisfront planar nach oben wächst und dabei die Partikel vor sich herschiebt und dadurch aufkonzentriert (siehe Abb. A.2). Die Position der Phasengrenze befindet sich an der Stelle h . Weiterhin wird das Problem 1-dim. behandelt, wobei das Koordinatensystem fest mit dem Versuchsaufbau verbunden ist und sich nicht mitbewegt.

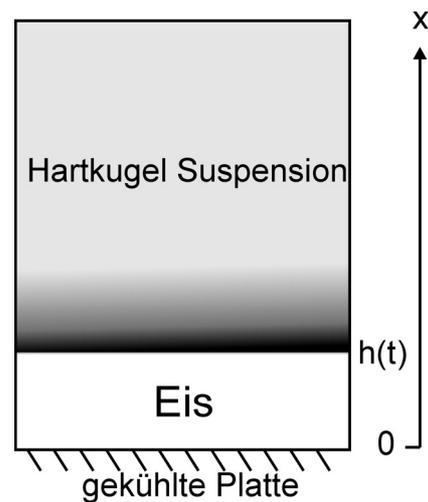


Abb. A.2 Theoretischer Versuchsaufbau zur einseitigen Erstarrung einer Hartkugelsuspension [Pep06]

Der Massenfluss der Partikel an der Phasengrenzfläche muss der Wachstumsgeschwindigkeit der planaren Eisfront entsprechen, wenn davon ausgegangen wird, dass keine Teilchen im Eis eingeschlossen werden. Analog zum Ansatz zur Herleitung des makroskopischen Diffusionskoeffizienten (siehe Kapitel A.1) lässt sich der Massenfluss der Partikel dann schreiben als:

$$\begin{aligned} \phi &\rightarrow \phi_\infty \quad \text{für } x \rightarrow \infty \\ \rho_2 \cdot (v_2 - v^0) &= -D(\phi) \frac{d\rho_2}{dx} \quad \text{für } x = h \end{aligned} \quad \text{Gl. A.16}$$

Unter Vernachlässigung der mittleren Geschwindigkeit v^0 des Volumens (siehe Gl. A.3) folgt:

$$\begin{aligned} \rho_2 \cdot v_2 &= -D(\phi) \frac{d\rho_2}{dx} \\ \phi \cdot \dot{h} &= -D(\phi) \frac{d\phi}{dx} \end{aligned} \quad \text{Gl. A.17}$$

Gl. A.17 beschreibt auf der linken Seite den Teilchenstrom aus dem Eis in die Suspension, unter der Annahme, dass keine Teilchen vom Eis eingeschlossen werden. Die rechte Seite der Gleichung beschreibt den Abtransport der Teilchen von der Phasengrenzfläche weg, in Form des Fick'schen Gesetzes.

Die 1-dim Wärmeleitungsgleichung lautet unter Vernachlässigung von Wärmequellen [Bae06]:

$$\rho \cdot c \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}[l(T) \text{grad} T] \quad \text{Gl. A.18}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{l}{\rho \cdot c} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

Hierbei ist l die Wärmeleitfähigkeit, c die spez. Wärmekapazität und ρ die Dichte der Suspension. Die Grenzbedingungen lauten:

$$\begin{aligned} T &= T_b \quad \text{für } x = 0 \\ T &\rightarrow T_\infty \quad \text{für } x \rightarrow \infty \end{aligned} \quad \text{Gl. A.19}$$

Die in die Phasengrenzfläche einfließende und ausfließende Wärmestromdichte $\dot{q} = -l \cdot \text{grad}T$ muss ohne eine Wärmequelle gleich sein. Die in diesem Fall aktive Wärmequelle ist die freiwerdende Erstarrungswärme, die sich aus der Differenz des Wärmestroms oberhalb und unterhalb der Phasengrenzfläche ergibt.

$$\rho L_f \dot{h} = l \left(\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=h^-} - \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=h^+} \right) \quad \text{für } x = h \quad \text{Gl. A.20}$$

L_f ist die freiwerdende Erstarrungswärme.

Zur Bestimmung der Erstarrungstemperatur wird die Bedingung für das thermodynamische Gleichgewicht zwischen der Suspension und dem Eis verwendet. Dies bedeutet, dass das chemische Potential der Hartkugeln aber auch des Dispergiermediums in der flüssigen Phase A und der festen Phase B gleich sein müssen. Für Komponente 1 (Wassermoleküle) bedeutet das:

$$\mu_1^A = \mu_1^B \quad \text{Gl. A.21}$$

Für das chemische Potential von Komponente 1 gilt folgender Ausdruck (Prigogine & Defay 1954):

$$\mu_1^A = \mu^f(T, P) - \frac{\Pi(T, \phi)}{\rho_f} \quad \text{Gl. A.22}$$

ρ_f und μ^f sind die Dichte und das chem. Potential des reinen Fluids. Der gleiche Ausdruck existiert für Komponente 1 in der Eisphase. Da diese allerdings rein vorliegt, kann das chemische Potential vereinfacht geschrieben werden als:

$$\mu_1^B = \mu^i(T, P) \quad \text{Gl. A.23}$$

μ^i ist das chemische Potential von reinem Eis.

Wird Gl. A.23 und Gl. A.22 mit Hilfe von Gl. 6.3 in Gl. A.21 eingesetzt, folgt der Ausdruck:

$$\frac{\Pi}{T} = \frac{\phi}{V_p} k_B Z(\phi) = \rho_f \frac{\mu^f - \mu^i}{T} \quad \text{Gl. A.24}$$

$Z(\phi)$ bezeichnet den Kompressibilitäts-Faktor der Suspension (siehe Gl. 6.3).

Eine der Basisgleichungen der Thermodynamik lautet: $G = H - TS$ oder $H = G + TS$. G ist die freie Enthalpie des Systems, H die Enthalpie, T die Temperatur und S die Entropie des Systems. Für das reine Fluid entspricht das chemische Potential μ^f der freien Enthalpie des Fluids G_f . S kann als Ableitung des chemischen Potentials μ^f nach der Temperatur geschrieben werden. Hieraus ergibt sich der Zusammenhang:

$$h^f = \mu^f + T \left(\frac{\partial \mu^f}{\partial T} \right)_p \quad \text{Gl. A.25}$$

h_f entspricht der Enthalpie des Fluids. Die freiwerdende Erstarrungswärme entspricht der Differenz der Enthalpie des Fluids und des Eises:

$$L_f(T, P) = h^f - h^i \approx \mu^f - \mu^i \quad \text{Gl. A.26}$$

Für sehr kleine Temperaturänderungen kann die Erstarrungswärme näherungsweise auch der Differenz der chemischen Potentiale der reinen Phasen μ^f und μ^i gleichgesetzt werden (siehe Gl. A.25). Aus diesen Zusammenhängen kann Gl. A.24 durch Ableitung nach der Temperatur geschrieben werden als:

$$\left(\frac{\partial(\phi Z)}{\partial T} \right)_p = - \frac{\rho_f V_p L_f}{k_B T^2} \quad \text{Gl. A.27}$$

Durch Integration dieser Gleichung nach der Temperatur, ergibt sich der gesuchte Ausdruck für die thermodynamische Erstarrungstemperatur T_f der kolloidalen Suspension in Abhängigkeit vom Feststoffanteil ϕ und dem Kompressibilitäts-Faktor Z :

$$T_f = T_m \left(1 + \frac{k_B T_m}{V_p \rho_f L_f} \phi Z \right)^{-1} \quad \text{Gl. A.28}$$

Diese Gleichung beschreibt die Erstarrungstemperatur, bei der das Eis in Abhängigkeit von der Suspensionsfeststoffkonzentration ϕ und dem Kompressibilitäts-Faktor Z im

thermodynamischen Gleichgewicht mit der Suspension steht. T_m ist die thermodynamische Erstarrungstemperatur des reinen Dispergiermediums (siehe Abb. 6.12 und Abb. 6.15).

A.3 Zusammenhang zwischen Widerstandsbeiwert f und Permeabilität k :

Die Formulierung des makroskopischen Diffusionskoeffizienten D (siehe Kapitel A.1) lässt sich sowohl in Abhängigkeit der Permeabilität k als auch des Widerstandsbeiwertes f beschreiben, wobei die beiden Werte ineinander umgerechnet werden können. Da beide Werte bei der Beschreibung kolloidaler Suspensionen gebräuchlich sind, wird im Folgenden auf ihre Umrechnung eingegangen:

Das Gesetz von Darcy beschreibt den Volumenstrom \vec{q} eines Fluids durch eine Schicht sedimentierter Partikel:

$$\vec{q} = -\frac{k}{\eta}(\nabla p - \rho_f \vec{g}) \quad \text{Gl. A.29}$$

Hierbei ist \vec{q} definiert als:

$$\vec{q} = (1 - \phi)(\vec{v}_1 - \vec{v}_2) \quad \text{Gl. A.30}$$

k ist die Permeabilität, η und ρ_f sind die Viskosität und die Dichte des Fluids und \vec{g} ist die Erdbeschleunigung.

Der Ansatz der Sedimentations-Diffusions Gleichung (Gl. A.4) besitzt ebenfalls allgemeine Gültigkeit. Durch seine Überführung in das Gesetz von Darcy ergibt sich die Möglichkeit, den Widerstandsbeiwert f aus der Permeabilität k zu bestimmen.

Das Kräftegleichgewicht im 3-dim. lautet wie folgt:

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = \nabla \cdot \underline{T} + \rho \cdot \vec{g} \quad \text{Gl. A.31}$$

hierbei ist \underline{T} ein Spannungstensor und $\rho \cdot \vec{g}$ die Gravitationskraft auf die Suspension. Wirkt auf die Suspension ein isotroper Druck, wie etwa durch die Ausbildung eines osmotischen Drucks, so gilt:

$$\underline{T} = -P\underline{I} \quad \text{Gl. A.32}$$

Hierbei ist \underline{I} der Einheitstensor.

Unter einer nur sehr langsamen Relativbewegungen der Komponenten, kann in Gl. A.31

$\frac{d\vec{v}}{dt} = 0$ gesetzt werden. Danach lässt sich Gl. A.31 umschreiben zu:

$$\nabla P = \rho \vec{g} \quad \text{Gl. A.33}$$

ρ ist die Dichte der Suspension die definiert ist als:

$$\rho = (1 - \phi) \rho_f + \phi \rho_p \quad \text{Gl. A.34}$$

ρ_f ist die Dichte des Fluids und ρ_p ist die Dichte der Partikel.

Wird der Radius R der dispergierten Partikel größer, so werden die Relativbewegungen derart langsam, dass näherungsweise $\nabla P = \rho \vec{g}$ (siehe Gl. A.33) Gültigkeit besitzt. Unter dieser Voraussetzung wird wie folgt die Sedimentations-Diffusions Gleichung in die Form der Darcy Gleichung überführt:

$$\begin{aligned} \frac{6\pi R \eta}{f} (\vec{v}_2 - \vec{v}^0) &= \underbrace{-\frac{1}{n} \nabla \Pi}_{\text{Brown'sche Kraft}} + \vec{K} \\ \frac{6\pi R \eta}{f} (\vec{v}_2 - \vec{v}^0) &= -\frac{1}{n} \nabla (P - p) + \vec{K} \\ \frac{6\pi R \eta}{f} (\vec{v}_2 - \vec{v}^0) &= -\frac{1}{n} \nabla P + \frac{1}{n} \nabla p + \vec{K} \\ \frac{6\pi R \eta}{f} (\vec{v}_2 - (1 - \phi) \vec{v}_1 - \phi \vec{v}_2) &= -\frac{1}{n} \nabla P + \frac{1}{n} \nabla p + \vec{K} \end{aligned}$$

Für große Teilchen gilt $\nabla P = \rho \vec{g}$ woraus folgt:

Gl. A.35

$$\begin{aligned} -\frac{6\pi R \eta}{f} \underbrace{(1 - \phi) (\vec{v}_1 - \vec{v}_2)}_{\vec{q}} &= -\frac{1}{n} \rho \vec{g} + \frac{1}{n} \nabla p + \vec{K} \\ -\frac{6\pi R \eta}{f} \vec{q} &= -\frac{1}{n} ((1 - \phi) \rho_f + \phi \rho_p) \vec{g} + \frac{1}{n} \nabla p + V_p (\rho_p - \rho_f) \vec{g} \\ -\frac{6\pi R \eta}{f} \vec{q} &= -\frac{1}{n} ((1 - \phi) \rho_f + \phi \rho_p) \vec{g} + \frac{1}{n} \nabla p + \frac{\phi}{n} (\rho_p - \rho_f) \vec{g} \\ -\frac{6\pi R \eta}{f} \vec{q} &= -\frac{1}{n} \rho_f \vec{g} + \frac{1}{n} \nabla p \end{aligned}$$

Hieraus folgt:

$$\vec{q} = -\frac{1}{n} \frac{f}{6\pi R \eta} (\nabla p - \rho_f \vec{g}) \quad \text{Gl. A.36}$$

Gl. A.36 wurde durch Umformen auf die Form des Darcy'schen Gesetzes (siehe Gl. A.29) gebracht. Hieraus ergibt sich der folgende Zusammenhang zwischen dem Widerstandbeiwert f und der Permeabilität k :

$$\frac{k}{\eta} = \frac{1}{n} \frac{f}{6\pi R \eta} \quad \text{Gl. A.37}$$

Literaturverzeichnis

- [Ara04] K. Araki, J. W. Halloran: *New Freeze-Casting Technique for Ceramics with Sublimable Vehicles*. J. Am. Ceram. Soc., 87 [10]: 1859-1863 (2004)
- [Ara05] K. Araki, J. W. Halloran: *Porous Ceramic Bodies with Interconnected Pore Channels by a Novel Freeze Casting Technique*. J. Am. Ceram. Soc, 88 1108-1114 (2005)
- [Ast93] R. Asthana, S. N. Tewari: Review: *The engulfment of foreign particles by a freezing interface*. J. Mater. Sci., 28 5414-5425 (1993)
- [Bae06] H. D. Baehr, K. Stephan: *Wärme- und Stoffübertragung, 5. Auflage*. Springer (2006)
- [Bal06] S. Balibar, F. Caupin: *Nucleation of crystals from their liquid phase*. C. R. Physique 7, 988 – 999 (2006)
- [Bat76] G. K. Batchelor: *Brownian diffusion of particles with hydrodynamic interaction*. J. Fluid Mech., vol. 74, part 1, 1-29 (1976)
- [Bau77] R. Bauer, E. U. Schlünder: *Die effektive Wärmeleitfähigkeit gasdurchströmter Schüttungen*, Vt-Verfahrenstechnik, 11 605-614 (1977)
- [Bau78] R. Bauer, E. U. Schlünder: *Effective radial thermal conductivity of packings in gas flow, Part II: Thermal conductivity of the packing fraction without gas flow*. Int. Chem. Eng., 18 189-204 (1978)
- [Bep01] Beppu, Y.M. Ando, T. Ohji: *Porous Materials-Fabrication of Highly Porous Silicate Ceramics by Freeze-Drying*. Ceramic Engineering and Science Proceedings, 22:145-152 (2001)

- [Bol71] G. F. Bolling, J. Cisse: *A theory for the interaction of particles with a solidifying front*. J. Cryst. Growth 10 56-66 (1971)
- [Bro90] S. C. Brown, D. Payne: *Frost action in clay soils. II. Ice and water location and suction of unfrozen water in clays below 0 °C*. Journal of Soil Science, 41 547-561 (1990)
- [But01] M. F. Butler: *Instability Formation and Directional Dendritic Growth of Ice Studied by Optical Interferometry*. Cryst. Growth Des. 1, 213-223 (2001)
- [But02] M. F. Butler: *Growth of Solutal Ice Dendrites Studied by Optical Interferometry*. Cryst. Growth Des. 2, 59-66 (2002)
- [But02_2] M. F. Butler: *Freeze Concentration of Solutes at the Ice/Solution Interface Studied by Optical Interferometry*. Cryst. Growth Des. 2, 541-548 (2002)
- [Che70] S. C. Cheng, R. I. Vachon: *A Technique for predicting the thermal conductivity of suspensions, emulsions and porous materials*. Int. J. Heat Mass Transfer Vol. 13, pp. 537-546 (1970)
- [Chi08] Y. Chino, D. C. Dunand: *Directionally freeze-cast titanium foam with aligned, elongated pores*. Acta Mater. 56 105–113 (2008)
- [Cho08] Y. K. Cho, T. Y. Yang, J. M. Lee, S. Y. Yoon, R. Stevens, H. C. Park: *Freeze cast symmetric three-layer alumina-matrix composites with improved damage resistance*. J. Phys. Chem. Solids 69 1525-1527 (2008)
- [Dav88] K. E. Davis, W. B. Russel: *An asymptotic description of transient settling and ultrafiltration of colloidal dispersions*. Phys. fluids A1 (1) (1989)
- [Dev06] S. Deville, E. Saiz, R. K. Nalla, A. P. Tomsia: *Freezing as a Path to Build Complex Composites*. Science Vol 311, 515-518 (2006)
- [Dev06_2] S. Deville, E. Saiz, A. P. Tomsia: *Freeze casting of hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering*. Biomaterials 27 5480-5489 (2006)

- [Dev07] S. Deville, E. Saiz, A. P. Tomsia: *Ice-templated porous alumina structures*. Acta Mater. 55 1965-1974 (2007)
- [Dev08] S. Deville: *Freeze-Casting of Porous Ceramics: A Review of Current Achievements and Issues*. Advanced Engineering Materials 10, No. 3 (2008)
- [Dha06] S. Dhara, P. Bhargava: *Influence of Slurry Characteristics on Porosity and Mechanical Properties of Alumina Foams*. Int. J. Ceram. Technol., 3 [5] 382-392 (2006)
- [Dog02] F. Dogan, S. W. Sofie: *Microstructural Control of Complex-Shaped Ceramics Processed by Freeze Casting*. Cfi/Ber. DKG, 79:35-38 (2002)
- [Don05] D. Donchev: *Controlling porosity and pore size distribution in green ceramics bodies via Freeze-casting method*. Dissertation, Universität Halle (Saale) (2005)
- [Fuk01] T. Fukasawa, M. Ando: *Synthesis of Porous Ceramics with Complex Pore Structure by Freeze-Dry Processing*. J. Am. Ceram. Soc., 84 230-232 (2001)
- [Fuk01_2] T. Fukasawa, Z.-Y. Deng, M. Ando, T. Ohji, Y.Goto: *Pore structure of porous ceramics synthesized from water-based slurry by freeze-dry process*. J. Mater. Sci., 36 2523-2527 (2001)
- [Fuk01_3] T. Fukasawa, Z.-Y. Deng, M. Ando, T. Ohji: *Porous Ceramics with Controlled-Aligned Pores Synthesized by the Freeze-Drying Process*. Ceramic Engineering and Science Proceedings, 22:4 153-160 (2001)
- [Fuk02] T. Fukasawa, Z.-Y. Deng, M. Ando: *Synthesis of Porous Silicon Nitride with Unidirectionally Aligned Channels Using Freeze-Drying Process*. J. Am. Ceram. Soc., 85 2151-2155 (2002)
- [Gri06] H. Grimm: *Eigenschaften von Wasser in Tabellen*: http://www.wissenschaft-technik-ethik.de/wasser_eigenschaften.html#kap06 (2006)

- [Had04] L. Hadji: *Morphological instability induced by the interaction of a particle with a solid-liquid interface*. Eur. Phys. J. B 37, 85-89 (2004)
- [Had98] L. Hadji, A. M. J. Davis: *The influence of insoluble spherical particles on the stability of a planar solidifying interface*. J. Cryst. Growth 191 (1998) 889-896 (1998)
- [Har90] L. D. Hart: *Alumina Chemicals*. Science and Technology Handbook (1990)
- [Ker05] Verband der Keramischen Industrie e.V.: *Informationszentrum Technische Keramik*: <http://www.keramik-rs.de/ksuche> (2005)
- [Kij96] J. Kijowski, R. I. Richardson: *The effect of cryoprotectants during freezing of freeze drying upon properties of washed mechanically recovered broiler meat*. Int. J. Food Sci. Technol. 31, 45-54 (1996)
- [Koc03] D. Koch, L. Andresen, T. Schmedders, G. Grathwohl: *Evolution of Porosity by Freeze Casting and Sintering of Sol-Gel Derived Ceramics*. J. Sol-Gel Sci. Technol., 26 149-152 (2003)
- [Koh06] Y.-H. Koh, J.-H. Song, E.-J. Lee, H.-E. Kim: *Freezing Dilute Ceramic/Camphene Slurry for Ultra-High Porosity Ceramics with Completely Interconnected Pore Networks*. J. Am. Ceram. Soc., 89 3089-3093 (2006)
- [Koh06_2] Y.-H. Koh, I.-K. Jun, J.-J. Sun, H.-E. Kim: *In situ Fabrication of a Dense/Porous Bi-layered Ceramic Composite using Freeze Casting of a Ceramic-Camphene Slurry*. J. Am. Ceram. Soc., 89 763-766 (2006)
- [Koh07] J.-H. Koh, J.-J. Sun, H.-E. Kim: *Freeze casting of porous Ni-YSZ cermets*. Mater. Lett. 61 1283-1287 (2007)
- [Koo66] R. W. R. Koopmanns, R. D. Miller: *Soil Freezing and Soil Water Characteristic Curves*. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol. 30 (1966)

- [Kör85] C. Körber, G. Rau, M. D. Cosman, E. G. Cravalho: *Interaction of Particles and a Moving Ice-Liquid Interface*. J. Cryst. Growth 72 649-662 (1985)
- [Koz04] T. Kozłowski: *Soil freezing point as obtained on melting*. Cold Regions Science and Technology 38 93-101 (2004)
- [Lee07] E.-J. Lee, J.-H. Koh, B.-H. Yoon, H.-E. Kim, H.-W. Kim: *Highly porous hydroxyapatite bioceramics with interconnected pore channels using camphene-based freeze casting*. Mater. Lett. 61 2270-2273 (2007)
- [Lee07_2] S.-H. Lee, S.-H. Jun, H.-E. Kim: *Fabrication of Porous PZT-PZN Piezoelectric Ceramics With High Hydrostatic Figure of Merits Using Camphene-Based Freeze Casting*. J. Am. Ceram. Soc., 90 [9] 2807-2813 (2007)
- [Lee84] C. Lee: *Surimi process technology*. Food Technology, 38 (11), 69-80 (1984)
- [Li94] J. G. Li: *Wetting of ceramic materials by liquid silicon, aluminium and metallic melts containing titanium and other reactive elements: a review*. Ceram. Int., 20: 391-412 (1994)
- [Liu03] Z. Liu, K. Muldrew, R. G. Wan, J. A. W. Elliot: *Measurement of freezing point depression of water in glass capillaries and the associated ice front shape*. Phys. Rev. E 67, 061602 (2003)
- [Lu06] K. Lu, C. S. Kessler: *Optimization of a Nanoparticle Suspension for Freeze Casting*. J. Am. Ceram. Soc., 89 [8] 2459–2465 (2006)
- [Lu98] H. Lu, Z. Qu, Y. Zhou: *Preparation and mechanical properties of dense polycrystalline hydroxylapatite through freeze-drying*. J. Mater. Sci.: Mater. Med. 9 583 – 587 (1998)
- [Mac91] G. A. MacDonald, T. Lanier: *Carbohydrates as cryoprotectants for meats and surimi*. Food Technology, 45 (3), 150-159 (1991)

- [Mat05] A. Mattern: *Interpenetrierende Metall-Keramik-Verbundwerkstoffe mit isotropen und anisotropen Al_2O_3 -Verstärkungen*. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) (2005)
- [Mor06] T. Moritz, H.-J. Richter: *Ceramic Bodies with Complex Geometries and Ceramic Shells by Freeze Casting Using Ice as Mold Material*. J. Am. Ceram. Soc., 89 [8] 2394–2398 (2006)
- [Mor07] T. Moritz, H.-J. Richter: *Ice-mould freeze casting of porous ceramic components*. J. Eur. Ceram. Soc. 27 4595-4601 (2007)
- [Mul64] W. W. Mullins, R. F. Sekerka: *Stability of a Planar Interface During Solidification of a Dilute Binary Alloy*. J. Appl. Phys., 35, 444-451 (1964)
- [Neu07] A. Neubrand, A. Nagel: *Herstellung von Metall-Keramik-Verbundwerkstoffen durch Druckgießen*. Giesserei 94 (06/2007)
- [Pek08] C. M. Pekor, P. Kisa, I. Nettleship: *Effect of Polyethylene Glycol on the Microstructure of Freeze-Cast Alumina*. J. Am. Ceram. Soc., 91 3185-3190 (2008)
- [Pep05] S. S. L. Peppin, J. A. W. Elliott, M. G. Worster: *Pressure and relative motion in colloidal suspensions*. Phys. fluids 17, 053301 (2005)
- [Pep06] S. S. L. Peppin, J. A. W. Elliott, M. G. Worster: *Solidification of colloidal suspensions*. J. Fluid Mech., vol. 554, pp. 147-166 (2006)
- [Pep07] S. S. L. Peppin, M. G. Worster, J. S. Wettlaufer: *Morphological instability in freezing colloidal suspensions*. Proc. R. Soc. A 463, 723-733 (2007)
- [Pep08] S. S. L. Peppin, J. S. Wettlaufer: *Experimental Verification of Morphological Instability in Freezing Aqueous Colloidal Suspensions*. PRL 100, 238301 (2008)

- [Pöt89] J. Pötschke, V. Rogge: *On the behaviour of foreign particles at an advancing solid-liquid interface*. J. Cryst. Growth 94 726-738 (1989)
- [Raj92] J. Rajaiah, G. Andrews, E. Ruckenstein, R. K. Gupta: *Thermal conductivity of concentrated sterically stabilized suspensions*. Chem. Eng. Sci., Vol. 47, No15 / 16, 3863-3868 (1992)
- [Rei06] J. W. Reinshagen: *Korrelation zwischen Partikelwechselwirkungen und Grünkörpereigenschaften nassgeformter Keramiken*. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) (2006)
- [Rem01] A. W. Rempel, M. G. Worster: *Particle trapping at an advancing solidification front with interfacial-curvature effects*. J. Cryst. Growth 223 420-432 (2001)
- [Rem99] A. W. Rempel, M. G. Worster: *The interaction between a particle and an advancing solidification front*. J. Cryst. Growth 205 427-440 (1999)
- [Roy08] S. Roy, A. Wanner: *Metal/ceramic composites from freeze-cast ceramic preforms: Domain structure and elastic properties*. Composites Science and Technology 68 1136-1143 (2008)
- [Rus95] W. B. Russel, D. A. Saville, W. R. Schowalter: *Colloidal Dispersions*. Cambridge University Press (1995)
- [Sah99] P. R. Sahm, I. Egry, T. Volkmann: *Schmelze, Erstarrung, Grenzflächen*. Vieweg (1999)
- [Sar07] H. Sarraf, J. Havrda: *Rheological behavior of concentrated alumina suspension: effect of electrosteric stabilization*. Ceram.-Silik. 51 (3) 147-152 (2007)
- [Sha06] N. O. Shanti, K. Araki, J. W. Halloran: *Particle Redistribution During Dendritic Solidification of Particle Suspensions*. J. Am. Ceram. Soc., 89 2444-2447 (2006)

- [Sof01] S. W. Sofie, F. Dogan: *Freeze Casting of Aqueous Alumina Slurries with Glycerol*. J. Am. Ceram. Soc., 84 1459-1464 (2001)
- [Sof07] S. W. Sofie: *Fabrication of Functionally Graded and Aligned Porosity in Thin Ceramic Substrates With the Novel Freeze-Tape-Casting Process*. J. Am. Ceram. Soc., 90 [7] 2024-2031 (2007)
- [Son06] J. Song, Y. Koh, H. Kim: *Fabrication of a Porous Bioactive Glass-Ceramic Using Room-Temperature Freeze Casting*. J. Am. Ceram. Soc., 89 2649-2653 (2006)
- [Ste74] K. Stephan, B. Holzknecht: *Wärmeleitung beim Erstarren geometrisch einfacher Körper*. Wärme- und Stoffübertragung 7 200-207 (1974)
- [Ste75] K. Stephan, B. Holzknecht: *Die Asymptotischen Lösungen für Vorgänge des Erstarrens*. International journal of heat and mass transfer 19, Nr. 6, S. 597-602 (1976)
- [Stu06] A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervoort, L. J. Gauckler: *Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review*. J. Am. Ceram. Soc., 89 1771-1789 (2006)
- [Tso87] E. Tsotsas, H. Martin: *Thermal Conductivity of Packed Beds: A Review*. Chem. Eng. Process. 22 19-37 (1987)
- [Uhl64] D. R. Uhlmann, B. Chalmers, K. A. Jackson: *Interaction Between Particles and a Solid-Liquid Interface*. J. Appl. Phys., 35, 2986-2993 (1964)
- [Wik08] Wikipedia: *Error function*: http://en.wikipedia.org/wiki/Error_function (2008)
- [Yoo08] B.-H. Yoon, C.-S. Park, H.-E. Kim, Y.-H. Koh: *In-situ fabrication of porous hydroxyapatite (HA) scaffolds with dense shells by freezing HA/camphene slurry*. Mater. Lett. 62 1700-1703 (2008)

- [Zeh70] P. Zehner, E. U. Schlünder: *Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen bei mässigen Temperaturen*. Chem.-Ing. -Tech., 42 933-941 (1970)
- [Zeh72] P. Zehner, E. U. Schlünder: *Einfluss der Wärmestrahlung und des Druckes auf den Wärmetransport in nicht durströmten Schüttungen*. Chem.-Ing.-Tech., 44 1303-1308 (1972)
- [Zha05] H. Zhang, I. Hussain, M. Brust, M. F. Butler, S. P. Rannard, A. I. Cooper: *Aligned two- and three-dimensional structures by directional freezing of polymers and nanoparticles*. Nat. Mater., Vol 4, 787-793 (2005)