

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

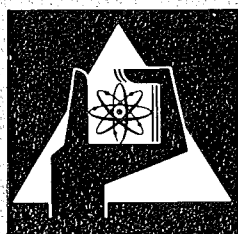
Juli 1974

KFK 2007

Institut für Reaktorentwicklung

**Dynamisches Modell der
heterogenen kollektiven Siedekeimbildung**

G. Class



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 2007

INSTITUT FÜR REAKTORENTWICKLUNG

Dynamisches Modell der
heterogenen kollektiven Siedekeimbildung

von

G. Class

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß die für die heterogene Siedekeimbildung wesentlichen Eigenschaften der Siedekeime aus den Eigenschaften der Grenzflächen und der Dreiphasenrandlinie ableitbar sind. Nach einer Diskussion der Benetzbarkeit von Festkörpern durch Flüssigkeiten und der dabei auftretenden Benetzungsrandwinkel wird auf die Randwinkelhysterese eingegangen. Hierbei wird auch mit Hilfe eines kurz beschriebenen Experimentes das Phänomen des Randlinienkriechens deutlich gemacht; die zu erwartenden Kriechgeschwindigkeiten der Randlinie in der Größenordnung von 10^{-5} mm/s werden für das dynamische Verhalten von Siedekeimen (Wartezeiteffekt und damit zusammenhängende Phänomene) verantwortlich gemacht.

Schließlich werden wahrscheinliche Siedekeimformen und ihre physikochemischen Bedingungen diskutiert. Zuletzt wird ein statistisches dynamisches Modell der heterogenen Siedekeimbildung in einem Kollektiv latenter Siedekeime skizziert. Anhand von vereinfachenden Modellannahmen wird eine quantitativ auswertbare Formulierung für die zu erwartenden Verteilungsfunktionen für die Siedewahrscheinlichkeit als Funktion der Überhitzung, der Zeit und der Systemparameter gebracht. Dieses vereinfachte Rechenmodell wird numerisch ausgewertet und die Ergebnisse in bezug auf die Anwendbarkeit auf experimentelle Daten werden diskutiert.

Ausgehend von diesem Rechenmodell sollte es möglich sein, erste vertiefte Einblicke in das physikochemische, für Siedekeime relevante Grenzflächen-geschehen zu erhalten und darauf aufbauend sukzessive verbesserte Siedekeimmodelle zu erstellen.

Dynamic Model of the Formation of Heterogeneous Collective Boiling Nuclei

Summary

It is shown that the properties of boiling nuclei essential for the formation of heterogeneous boiling nuclei can be derived from the properties of the interfaces and the threephase boundary line. Following a discussion of the wettability of solids by liquids and the associated wetting angles, details are given on the wetting angle hysteresis. At the same time, referring to a briefly reported experiment, the phenomenon of boundary line creep is demonstrated; the anticipated boundary line creep rates in the order of 10^{-5} mm/sec are made responsible for the dynamic behavior of boiling nuclei (waiting time effect and related phenomena).

Probable forms of boiling nuclei and their physicochemical conditions are discussed. Finally a statistical dynamic model is outlined. It describes the formation of heterogeneous boiling nuclei in a collective of latent boiling nuclei. On the basis of simple models, a quantitatively usable formulation is presented for the expected distribution functions for the boiling probability as a function of superheat, time, and system parameters. This simplified model of computation is evaluated numerically and the results are discussed with respect to the applicability to experimental data.

Based on this computational model it should be possible to obtain preliminary insights into the physico-chemical events which take place at the interface and which are relevant to boiling nuclei. Results from this model can be used to successively improve the models of boiling nuclei.

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
Einleitung	1
Benetzbarkeit und Randwinkel	2
Randwinkelhysterese und Randlinienkriechen	7
Randwinkel und Siedekeimform	14
Dynamisches Modell der kollektiven Siedekeimbildung	18
Auswertung des Rechenmodells und Vorschläge zur Anwendung auf experimentelle Daten	31
Schrifttum	35
Abbildungen	38

Einleitung

In heterogenen Systemen (Festkörper/Flüssigkeit) ist die zur Bildung eines ersten kritischen Dampfkeimes der Flüssigkeit notwendige Überhitzung über den Sättigungszustand im Vergleich zur Keimbildung in der homogenen Flüssigkeit entscheidend herabgesetzt. Diese Tatsache ist schon lange bekannt und führte zu verschiedenen Siedekeimmodellen zur Erklärung dieses Verhaltens. Heute wird das Siedekeimmodell, das eine gas- oder dampfgefüllte Kavität an der Festkörperoberfläche annimmt, fast allgemein akzeptiert (vgl. z.B. [14 bis 16]). Bei der rechnerischen Behandlung des Kavitätenmodells wird im Schrifttum gewöhnlich vorausgesetzt, daß entweder in der Keimgeometrie scharfe Kanten und/oder in der Benetzbarkeit der Festkörperoberfläche im Keimbereich Unstetigkeiten auftreten (vgl. z.B. [10]). Da diese Annahmen jedoch kein dynamisches Siedekeimmodell zulassen, sollen im folgenden die Möglichkeiten diskutiert werden, die sich durch ein Abgehen von diesen starren Modellannahmen ergeben. Diese Überlegungen bauen auf den Ansätzen von [1] auf.

Das wesentliche Charakteristikum des Systems Festkörper/Flüssigkeit ist das Vorhandensein der benetzten Grenzfläche zwischen der festen und der flüssigen Phase. Sobald eine Gasphase hinzukommt, kann sich eine Dreiphasenrandlinie an der Festkörperoberfläche ausbilden. Stellt nun ein derartiges Dreiphasensystem einen Siedekeim dar, dann müssen sich alle den Siedekeimen eigentümlichen Eigenschaften aus den Eigenschaften der Grenzflächen und der Dreiphasenrandlinie ableiten lassen, denn die Eigenschaften jeder der drei Phasen für sich sind als bekannt vorauszusetzen. Die homogene Siedekeimbildung wird im Rahmen dieser Diskussion ausgeschlossen, da sie die realen Verhältnisse nicht richtig erklärt (vgl. z.B. [9]).

Die hauptsächliche Schwierigkeit für die Erklärung des Verhaltens der heterogenen Siedekeime ergibt sich daraus, daß das Verhalten der Grenzflächen und erst recht das Verhalten der Dreiphasenrandlinie noch relativ wenig erforscht ist. Das liegt zum größten Teil daran, daß die Grenzflächenphänomene infolge der selektiven Adsorption von in realen physikalischen Systemen stets vorhandenen Verunreinigungen an den Grenzflächen vielfältiger sind als die entsprechenden Phänomene bei den einzelnen Phasen für sich. In den quasi zweidimensionalen Grenzflächen genügen

absolut gesehen sehr kleine Stoffmengen, die häufig auch durch sorgfältige chemische Analysen in den einzelnen Phasen nicht oder kaum mehr nachweisbar sind, um merkliche Effekte z.B. auf die Oberflächenspannungen auszuüben. Für die Dreiphasenrandlinie als quasi eindimensionales Gebilde gilt dies entsprechend in noch stärkerem Maße. Bis zu einem vollen quantitativen Verständnis der Eigenschaften heterogener Siedekeime dürfte also noch viel Forschungsarbeit zu leisten sein; in der vorliegenden Arbeit kann lediglich aufgezeigt werden, welche physikalischen Effekte hinsichtlich der dynamischen Eigenschaften heterogener Siedekeime relevant sind und daher in Zukunft näher untersucht werden sollten. Der notwendige Aufwand für derartige Untersuchungen kann sich allerdings allein aus dem Siedekeimproblem wohl nicht rechtfertigen lassen.

Benetzbarkeit und Randwinkel

Im Prinzip lassen sich alle Aussagen über die Benetzbarkeit und damit über die Randwinkel zwischen Festkörper und Flüssigkeit durch Rechnung gewinnen, wenn ausreichende Aussagen über die Eigenschaften der beteiligten Teilchen und deren Wechselwirkung vorhanden sind. Allerdings ist diese Aufgabe praktisch nicht oder doch nur in Ausnahmefällen durchführbar, weil es sich einerseits um ein voll dreidimensionales Vielkörperproblem handelt und weil andererseits die beteiligten Teilchen nur selten gut durch kugelsymmetrische Modelle (die mathematisch noch am ehesten zu bewältigen sind) angenähert werden können. Allerdings können erste Einblicke in das Wesen der Benetzbarkeit schon mit vereinfachten Molekülmodellen (starre Kugeln, Abfall der Attraktionskräfte mit r^{-6}) gewonnen werden [2].

Mit den Grenzflächenspannungen

$$\sigma_{s, v} = \text{Oberflächenspannung Festkörper/Dampf}$$

$$\sigma_{1, s} = \text{Grenzflächenspannung Flüssigkeit/Festkörper}$$

$$\sigma_{1, v} = \text{Oberflächenspannung Flüssigkeit/Dampf}$$

erhält man aus der häufig als Young'sche Gleichung bezeichneten Beziehung für Gleichgewicht an der Randlinie

$$\cos \vartheta = \frac{\sigma_{s, v} - \sigma_{1, s}}{\sigma_{1, v}} \quad (1)$$

den Randwinkel ϑ , der auf der Flüssigkeitsseite gemessen wird. Hierbei kann die Grenzflächenspannung $\sigma_{1,s}$ aufgefasst werden als Summe der Beiträge durch den Festkörper und durch die Flüssigkeit, abzüglich einer Wechselwirkungsenergie (Adhäsionsarbeit) $\Delta\sigma$, also

$$\sigma_{\ell,s} = \sigma_{s,v} + \sigma_{\ell,v} - \Delta\sigma . \quad (2)$$

Nach $\Delta\sigma$ aufgelöst ist Gl. 2 die Dupre'sche Gleichung. $\Delta\sigma$ ist der Betrag, um den die Grenzflächenenergie abnimmt, wenn die Oberflächen von Flüssigkeit und Festkörper in Kontakt kommen und die vorhandene potentielle Energie durch größtmögliche Annäherung der Teilchen minimal wird. Tritt also keine zwischenmolekulare Wechselwirkung zwischen Flüssigkeit und Festkörper ein, dann ist $\Delta\sigma$ Null. Da dieser Extremfall physikalisch nicht real ist, können in der Natur auch keine Randwinkel von 180° beobachtet werden; nach [3] ist einer der größten beobachteten Randwinkel im System Quecksilber/Stahl mit $\vartheta = 154^\circ$ zu finden.

Einen anderen Spezialfall erhält man, wenn z.B. die Moleküleigenschaften von Flüssigkeit und Festkörper völlig übereinstimmen: dann sind

$\sigma_{s,v} = \sigma_{1,v}$ und $\sigma_{1,s} = 0$ (die Grenzfläche verschwindet völlig), so daß $\Delta\sigma = 2 \cdot \sigma_{1,v}$. Nach Gl. 1 erhält man somit den Randwinkel $\vartheta = 0$.

Tritt der Fall ein, daß $\Delta\sigma$ noch größer wird, wenn also die Wechselwirkung der Flüssigkeitsteilchen mit den Festkörperteilchen stärker ist als die jeweilige Wechselwirkung der gleichartigen Teilchen miteinander, dann tritt Spreitung der Flüssigkeit auf der Festkörperoberfläche ein. Nach der Young'schen Gleichung für den Kontaktwinkel Null [4] ergibt sich der Spreitungsdruck (= "Flächendruck", z.B. [dyn/cm]) der Flüssigkeit zu

$$p_{sp} = \sigma_{s,v} - \sigma_{\ell,v} - \sigma_{\ell,s} . \quad (3)$$

Spreitung tritt also ein, wenn die Adhäsion der Flüssigkeit am Festkörper deren Kohäsion überwiegt. Da hier die Spreitung ohne Bedeutung ist, wird auf sie im folgenden nicht weiter eingegangen.

Große Randwinkel ergeben sich also, wenn die Wechselwirkungsenergie $\Delta\sigma$ klein ist. Da $\Delta\sigma$ eine Eigenschaft der ganzen Grenzfläche ist und sich daher nicht allein aus der Wechselwirkung von Molekülpaaren ergibt, soll der offensichtlich existente Einfluß der geometrischen Kompatibilität zwischen dem Festkörpergitter und den darauf zu lagernden Flüssigkeitsmolekülen (stereometrische Anpassung) kurz diskutiert werden. Hierbei kann - um einen ersten Einblick zu erhalten - ebenfalls vom Molekülmodell der starren Kugel ausgegangen werden.

Ein Teil der Flüssigkeitsmoleküle wird mit den benachbarten Festkörpermolekülen in volle Wechselwirkung treten, also die größtmögliche Annäherung erfahren. Dafür wird ein anderer Teil der Flüssigkeitsmoleküle nicht mehr sehr gut in die verbleibenden Lücken passen; infolge der verringerten Annäherung dieses Anteiles wird die gesamte Wechselwirkung verringert sein. - Es ist ohne weiteres denkbar, daß die Wechselwirkung zwischen Festkörper und Flüssigkeit verstärkt wird, wenn Umlagerungen von Festkörpermolekülen in energetisch günstigere Positionen stattfinden, wenn also die benetzte Festkörperoberfläche quasi aufgerauht wird. Derartige Unterschiede zwischen der Struktur der benetzten und der unbenetzten Festkörperoberfläche sind, neben anderen Einflüssen, durchaus als Ursache für Randwinkelhysterese und Relaxationseffekte denkbar. Im Schrifttum scheinen jedoch entsprechende Hinweise zu fehlen.

Hier sind nur einfache Systeme von Interesse, so daß auf Komplikationen, wie sie sich insbesondere mit organischen Flüssigkeiten auf sogenannten Hochenergieflächen ergeben können [4], nicht weiter eingegangen zu werden braucht. Erwähnt sei lediglich der Effekt der Autophobizität bei Oberflächen hoher Oberflächenenergie, auf denen Flüssigkeiten mit niedriger Oberflächenspannung zunächst spreiten können, um dann nach Ausbildung einer geordneten Adsorptionsschicht unter Ausbildung großer Randwinkel sich wieder zurückzuziehen (Zerfall der Flüssigkeitslamellen in Einzeltröpfchen).

Folgt man der Theorie von Girifalco und Good (vgl. [4], S. 129 ff.), so kann für einfache Systeme für $\Delta\sigma$ die Näherung

$$\Delta\sigma = 2 \cdot \phi \cdot (\sigma_{s,v} \cdot \sigma_{l,v})^{1/2} \quad (4)$$

Verwendung finden. ϕ ist ein Wechselwirkungsparameter, der in flüssig-flüssig-Systemen bei Molekülen gleicher Größe erfahrungsgemäß angenähert den Wert Eins hat. Für Moleküle unterschiedlicher Größe und für flüssig-fest-Systeme ergeben sich für ϕ Werte unter Eins, wofür u.a. wohl auch die ungünstigere stereometrische Anpassungsfähigkeit verantwortlich sein kann.

Aus den Gl. 1, 2 und 4 erhält man nun für den Randwinkel ϑ die Beziehung

$$\cos \vartheta = 2 \cdot \phi \cdot \left(\frac{\sigma_{s,v}}{\sigma_{e,v}} \right)^{1/2} - 1, \quad (5)$$

in der noch nicht z.B. der Einfluß adsorbierter Oberflächenfilme berücksichtigt ist (vgl. [19]).

Unter günstigen Umständen wird auch in flüssig-fest-Systemen ϕ nahe bei Eins liegen. Eine quantitative Abschätzung für andere Verhältnisse ist nur schwer zu machen. Für die untere Grenze von ϕ kann die folgende Betrachtung nützlich sein: Stellt die Festkörperoberfläche eine dichteste Kugelpackung in der Ebene dar, dann hat im günstigsten Fall jedes aufliegende Flüssigkeitsmolekül drei nächste Nachbarn des Festkörpers. Liegt eine schlechte stereometrische Anpassung vor, dann möge im Durchschnitt jedes aufliegende Flüssigkeitsmolekül nur noch, als zweitbeste Möglichkeit, zwei nächste Nachbarn des Festkörpers haben: im Durchschnitt mögen also die Flüssigkeitsmoleküle auf den Sätteln zwischen jeweils zwei Festkörpermolekülen sitzen. Daraus kann geschlossen werden, daß die untere Grenze für ϕ bei etwa 2/3 zu suchen sein wird.

Nach diesen Ausführungen ist unmittelbar klar, und auf diesen Umstand wird in [2] hingewiesen, daß auf verschieden indizierten Kristallflächen ein und desselben Stoffes völlig unterschiedliche Benetzungsverhältnisse vorliegen können.

Anhand von Gl. 5 soll nun noch eine Betrachtung über die Benetzbarkeit von Feststoffen durch Flüssigkeiten angestellt werden: Die Oberflächenspannung von Stahl liegt etwa bei 1000 dyn/cm, diejenige von Metalloxiden dürfte um 150 dyn/cm betragen, während sie bei Quecksilber etwa 500 dyn/cm ist. Für ϕ wurde ein Bereich von 0,5 bis 0,9 angenommen. Dann erhält man mit diesen Daten mit Gl. 5 für Quecksilber gegen Stahl Randwinkel

zwischen 65° und 0° (Spreitung), während für Quecksilber gegen Metalloxide etwa 125° bis 90° erhalten werden. Aus der Streubreite dieser Aussagen erkennt man den starken Einfluß von \varnothing auf den Randwinkel.

Es war oben erwähnt worden, daß einer der größten beobachteten Randwinkel mit 154° bei Quecksilber auf Stahl [3] auftrat. Dies kann nach Gl. 5 nur akzeptiert werden, wenn angenommen wird, daß es sich um nicht oxidfreien Stahl gehandelt hat.

Wendet man die oben verwendeten Daten auf Wasser und Natrium an, so ergibt sich für die Randwinkel:

Wasser/Metall	0° , Spreitung
Wasser/Oxid	0° , Spreitung
Natrium/Metall	0° , Spreitung
Natrium/Oxid	90° bis 27°

Da Natrium vor allem bei höheren Temperaturen Oxide sehr gut zu lösen vermag, gewinnt man in der Praxis den Eindruck einer besonders guten Benetzungsfähigkeit des Natriums; dies trügt indessen, wie die bekannt schlechte Benetzbarkeit von oxidierten Metallen durch Natrium bei Temperaturen unter etwa 400°C zeigt. Ein solches Verhalten kann keinesfalls durch die Temperaturabhängigkeit der Benetzbarkeit erklärt werden.

Für die oft zu beobachtende schlechte Benetzbarkeit von Metallen durch Wasser müssen organische Verbindungen verantwortlich gemacht werden. Hierzu wird in [4], Seite 147, ausgeführt (Zitat): It is generally agreed that metal oxides are wettable by water. It is also generally agreed that small amounts of organic contamination can greatly decrease the water wettability of oxides and other solids. The wettability of oxide-free metals is not so clear. Zisman argues that the high surface tension of metals should make them wettable. This argument is not general since it says nothing about interfacial tension. Fowkes argues that metals will be nonwetable if dispersion forces alone interact at the water-metal interface. But it has not been conclusively demonstrated that dispersion forces are the only forces of importance at the metal-water interface.

Das Zitat macht die Problematik der quantitativen experimentellen wie der theoretischen Ermittlung von Benetzungsrandwinkeln deutlich. Es ist daher auch nicht überraschend, daß der Trend der oben berechneten Randwinkel

eher in Richtung zu kleiner Werte geht. Immerhin kann festgehalten werden, daß das Benetzungsverhalten von Flüssigmetallen infolge ihrer hohen Oberflächenspannung im allgemeinen schlechter ist als dasjenige von Wasser und organischen Substanzen, wenn vom Effekt der Autophobizität abgesehen wird. Somit besteht auch in technischen Systemen mit Flüssigmetallen, ähnlich wie in solchen mit Wasser oder anderen Flüssigkeiten, die Möglichkeit des Auftretens von Benetzungsrandwinkeln über 90° .

Randwinkelhysterese und Randlinienkriechen

Die bisherigen Ausführungen bezogen sich auf den Gleichgewichtszustand im System, wobei sich, etwa nach Gl. 1, nur ein eindeutig definierter Wert für den Gleichgewichtsrandwinkel ergibt. In der molekulartheoretischen Betrachtungsweise deutet nichts auf das Phänomen der Randwinkelhysterese in dem Sinne hin, daß z.B. nach [2] innerhalb eines Winkelbereiches jeder Winkel als Ruherandwinkel zu beobachten sein soll. In einer neueren theoretischen Arbeit spricht Berry allerdings die Vermutung aus, daß auf molekular nicht glatten Oberflächen möglicherweise mehrere ausgezeichnete Randwinkel auftreten können; Berry selbst will diesen Sachverhalt weiter theoretisch untersuchen [6]. Es dürfte jedoch plausibel sein, daß auch dann, wenn mehrere Ruherandwinkel durch entsprechende relative Minima der freien Energie des Systems gegeben sind, im allgemeinen nur ein absolutes Minimum auftritt, dem auch nur ein wirklicher Ruherandwinkel entspricht. Die benachbarten Minima werden durch mehr oder weniger große Energieschwellen vom absoluten Minimum getrennt sein, so daß je nach der Höhe dieser Energieschwellen infolge der statistischen Energieschwankungen ein Übergang möglich wird. Da eine solche örtliche Randwinkeländerung nur in Mikrobereichen vor sich gehen kann, also ohne daß gleichzeitig die Flüssigkeit in Makrobereichen bewegt wird, muß ein Übergang von einem auf einen anderen Randwinkel mit einer Verschiebung der Randlinie auf der Festkörperoberfläche gekoppelt sein. Dies stellt somit ein Kriechen der Randlinie dar, wobei die Höhe der Energieschwelle maßgeblich als Aktivierungsenergie des Kriechprozesses in Erscheinung treten muß. Es ist daher zu vermuten, daß die Einstellung des endgültigen Gleichgewichtes an der Randlinie u.U. sehr langsam erfolgen kann, so daß im Experiment in vielen Fällen gar nicht die Gleichgewichtsrandwinkel angetroffen werden.

Tatsächlich wird im Schrifttum gelegentlich über wandernde Randlinien berichtet (z.B. in [5]). Die meisten Angaben betreffen einen Geschwindigkeitsbereich um etwa 10^{-2} mm/s, der niedrigste, in [5], S. 122-125 genannte, gemessene Wert ist $3,3 \cdot 10^{-4}$ mm/s für gerade verschwindende Hysterese. Es ist offenbar, daß auf diesem Sektor noch viel Grundlagenforschung getrieben werden muß, bis das Phänomen der Randwinkelhysterese völlig aufgeklärt sein wird.

Die Vermutungen von Berry [6] hinsichtlich der Möglichkeit des Auftretens mehrerer stabiler Randwinkel bezogen sich auf mikroskopisch (im Bereich molekularer Dimensionen) rauhe Oberflächen, wobei noch nicht eine evtl. mögliche nachträgliche Veränderung der Oberflächenstruktur im benetzten Bereich in Betracht gezogen ist. Der Einfluß von makroskopischen Rauigkeiten und von örtlich (in Makrobereichen) unterschiedlichen Ruherandwinkeln auf das Phänomen der Randwinkelhysterese wird schon seit längerer Zeit untersucht (vgl. hierzu die Ausführungen von [4]). In diesen zuletzt genannten Fällen der makroskopisch ungleichförmigen Oberflächen spielen Erschütterungen, letztlich also oszillierende Veränderungen der örtlichen Randwinkel, eine entscheidende Rolle. Bei Siededeckeln könnten die in turbulenten Strömungen vorhandenen hochfrequenten Schwankungen des statischen Druckes Ursache für solche Erschütterungen des Meniskus in Siededeckeln sein. Praktisch wirken sich Erschütterungen des Meniskus im Fall der makroskopisch ungleichförmigen Oberflächen weniger in einem gleichförmig erscheinenden Kriechen, als vielmehr in einem ruckartig von Rastlinie zu Rastlinie fortschreitenden Springen ("periodisches Abreißen") der Randlinie aus. Auf diesen Effekt soll im folgenden nicht mehr weiter eingegangen werden, da er für Siededeckeln nur von untergeordneter Bedeutung zu sein scheint (im unten beschriebenen Experiment führten Erschütterungen des Meniskus innerhalb der "Abreißgrenzen" des Randwinkels zu keiner merklichen Erhöhung der Wanderungsgeschwindigkeit).

Nimmt man an, daß für den Wartezeiteffekt (vgl. z.B. [3], S. 393), wie er auch bei Siedeversuchen mit Natrium gefunden werden kann, das Randlinienkriechen maßgeblich ist, dann läßt sich abschätzen, daß die Kriechgeschwindigkeiten von der Größenordnung etwa 10^{-5} mm/s sein sollten (im System Stahl/Natrium können Wartezeiten von der Größenordnung 10^3 s bei Keimgrößen um 10^{-2} mm auftreten [17]). Demgegenüber sind die bei Benetzungsexperimenten üblichen Verschiebegeschwindigkeiten der Randlinie groß, so daß vom Autor Experimente angestellt wurden, um die Existenz

derart kleiner Kriechgeschwindigkeiten nachzuweisen. Hierbei kam es weniger auf die saubere versuchstechnische Definition eines bestimmten Stoffsystems an, sondern es ging mehr um die Demonstration des Effektes.

Für diese Versuche wurde eine Glaskapillare von etwa 0,3 mm Innendurchmesser verwendet, die vor der Benetzung mit (gewöhnlichem Leitungs-) Wasser zur Erhöhung des Randwinkels mit Silikonöl innen benetzt und anschließend längere Zeit mit Preßluft ausgeblasen wurde. Hierdurch ergab sich ein deutlicher Hystereseeffekt des Randwinkels. In das Glasrohr wurde ein Tropfen Wasser von Zimmertemperatur mit Hilfe einer dünnen Pipette hineingegeben, mittels Unterdruck eingesaugt und nach Erreichen der Kapillare durch Überdruck der Meniskus zum Stillstand gebracht. Die Vorrichtung ist schematisch in Abb. 1 dargestellt. Der zweite Meniskus des Wassertropfens befindet sich in einem der ca. 3,0 mm weiten Schenkel des Glasrohres, so daß der Einfluß der dort ebenfalls auftretenden Randwinkelhysterese im Rahmen der Aussagen dieses Experimentes vernachlässigt werden kann.

Das Abreißen der Randlinie erfolgte bei einem Druck im Druckhalter von etwa 15 bis 18 mm WS (Vorschub, Benetzung), bzw. bei etwa 60 bis 65 mm WS (Rückzug, Entnetzung). Im ganzen Druckbereich dazwischen konnte mehr oder minder rasches Kriechen der Randlinie in beiden Richtungen beobachtet werden, wobei fast stets die Randlinie annähernd glatt ausgebildet war und der Meniskus nicht schräg stand. In Tabelle 1 sind einige der Meßwerte, sowie die daraus berechneten Randwinkel und Kriechgeschwindigkeiten angegeben. Zur Berechnung des Randwinkels aus der gemessenen Druckdifferenz im Druckhalter und aus dem Innendurchmesser der Kapillare wurde die Oberflächenspannung für reines Wasser ($\sigma \approx 72$ dyn/cm bei Raumtemperatur) verwendet. Es ergibt sich

$$\cos \vartheta = \frac{d \cdot \Delta p}{4 \cdot \sigma} \quad (6)$$

Hierbei ist:

- d = Innendurchmesser der Kapillare
- Δp = gemessener Druck im Druckhalter
- σ = Oberflächenspannung der Flüssigkeit

Auf eine Korrektur des Einflusses des Meniskus im weiten Schenkel des Glasrohres wurde verzichtet. Man kann den Meßdaten entnehmen, daß Kriechgeschwindigkeiten von Randlinien innerhalb des Hysteresebereiches des Randwinkels durchaus von der Größenordnung 10^{-6} bis 10^{-4} mm/s sein können. Der Hysteresebereich beträgt im vorgestellten Fall etwa $47,4^\circ$ bis 81° , bzw. $\Delta \cos \vartheta = 0,52$. Beim Erreichen der Grenzwerte reißt die Randlinie quasi ab und erreicht hohe Geschwindigkeiten in der Größenordnung 10^2 mm/s. Aus der Tabelle 1 ist weiter zu erkennen, daß die Daten ziemlich stark streuen und daß gelegentlich kleine Druck- bzw. Randwinkeländerungen die Geschwindigkeit des Randlinienkriechens um eine bis zwei Größenordnungen verändern können. Es dürfte nicht nur bei den hier vorgelegten Meßdaten nicht einfach sein, ein brauchbares quantitatives Kriechgesetz abzuleiten.

Zeit [s]	Druck [mm WS]	Wegdifferenz [mm]	Geschwindigkeit [mm/s]	Randwinkel [Grad]	Bemerkungen
0	17,5	-	-	-	Vorschub (Benetzung)
$3,00 \cdot 10^2$	17,5	+ 0,66	$+2,2 \cdot 10^{-3}$	80	
0	20,4	-	-	-	
$2,40 \cdot 10^3$	18,0	+ 0,04	$+1,7 \cdot 10^{-5}$	78	
$5,46 \cdot 10^3$	17,0	+ 0,06	$+2,0 \cdot 10^{-5}$	79	Rückzug (Entnetzung)
$1,71 \cdot 10^4$	15,3	+ 3,0	$+2,6 \cdot 10^{-4}$	81	
0	39,0	-	-	-	
$1,80 \cdot 10^2$	35,0	- 0,3	$-1,7 \cdot 10^{-3}$	67	
$4,20 \cdot 10^2$	34,2	- 0,3	$-1,3 \cdot 10^{-3}$	69	
$8,40 \cdot 10^2$	33,8	- 0,065	$-1,6 \cdot 10^{-4}$	69	
0	36,4	-	-	-	
$3,90 \cdot 10^3$	36,4	- 0,26	$-6,7 \cdot 10^{-5}$	68	
$3,36 \cdot 10^4$	33,0	- 0,32	$-1,1 \cdot 10^{-5}$	69	
$7,51 \cdot 10^4$	28,0	- 0,06	$-1,5 \cdot 10^{-6}$	71	
0	62,6	-	-	-	
$2,28 \cdot 10^3$	63,4	- 0,32	$-1,4 \cdot 10^{-4}$	49	
$2,76 \cdot 10^3$	62,8	- 0,32	$-6,7 \cdot 10^{-4}$	49	
$3,73 \cdot 10^4$	48,6	- 2,3	$-6,7 \cdot 10^{-5}$	55	

Tabelle 1: Meßdaten zum Randlinienkriechen

Um wenigstens die grundsätzliche Form eines Kriechgesetzes der Randlinie zu erhalten, erfolgt die theoretische Behandlung mit Hilfe der Theorie der molekularen Oszillatoren, wobei hier im wesentlichen von dem Modell ausgegangen wird, das von Eyring für die Behandlung der Viskosität von Flüssigkeiten verwendet wurde (vgl. [7], S. 401 ff.). Außerdem wird von der sehr groben Vorstellung ausgegangen, daß die Randlinie durch eine auf einer Linie nebeneinander angeordneten Reihe von Molekülen repräsentiert wird.

Wenn durch äußere Kräfte ein Randwinkel ϑ erzwungen wird, der nicht dem Gleichgewichtsrandwinkel ϑ_G entspricht, dann greift an jedem Molekül der Randlinie eine Kraft an, die durch

$$X = b \cdot G_{e,v} \cdot (\cos \vartheta - \cos \vartheta_G) \quad (7)$$

gegeben ist. b stellt den Moleküldurchmesser dar, der hier gleich dem mittleren Molekülabstand gesetzt wird.

Bei der Verschiebung eines Moleküles in Kraftrichtung ist der Energiezuwachs dieses Moleküles $-b \cdot X$, wenn es auf den im Abstand b befindlichen nächsten Anlagerungsplatz auf der Festkörperoberfläche gebracht wird. Mit der noch unbekanntem Aktivierungsenergie ε , die von der Art der Flüssigkeit und der Festkörperoberfläche usw. abhängig ist, wird danach die für die Wanderung in Kraftrichtung (\rightarrow) und die entgegengesetzt (\leftarrow) aufzubringende gesamte Aktivierungsenergie zu

$$\left. \begin{aligned} \bar{\varepsilon} &= \varepsilon - b \cdot X \\ \underline{\varepsilon} &= \varepsilon + b \cdot X \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Ist nun ν_0 die Schwingungsfrequenz der Moleküle an den Anlagerungsplätzen an der Festkörperoberfläche, dann ergibt sich mittels des Boltzmannfaktors die Frequenz des Platzwechsels der Moleküle der Randlinie in und gegen die Kraftrichtung zu

$$\left. \begin{aligned} \bar{\nu} &= \nu_0 \cdot \exp(-\bar{\varepsilon}/kT) \\ \underline{\nu} &= \nu_0 \cdot \exp(-\underline{\varepsilon}/kT) \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Hierin ist k die Boltzmann-Konstante.

Die gesuchte Nettoplatzwechselfrequenz in Kraftrichtung ergibt sich aus der Differenz

$$\nu = \bar{\nu} - \bar{\nu} \quad (10)$$

so daß man aus den Gln. 8 bis 10 erhält

$$\nu = 2 \cdot \nu_0 \cdot \exp(-\epsilon/kT) \cdot \sinh(bX/kT) \quad (11)$$

Jedes Molekül der Randlinie wandert durchschnittlich bei jedem Schritt in Kraftrichtung um die Strecke b , so daß die Randliniengeschwindigkeit zu $b \cdot \nu$ wird. Weil der Exponent bX/kT in Gl. 11 den Wert Eins kaum erreichen kann, läßt sich die Funktion $\sinh(bX/kT)$ linearisieren und man erhält mit den Gln. 7 und 11 die Randliniengeschwindigkeit

$$\nu = 2 \cdot \nu_0 \cdot b^3 \cdot \frac{G_{ev}}{k \cdot T} \cdot (\cos \vartheta - \cos \vartheta_0) \cdot \exp(-\epsilon/kT) \quad (12)$$

Nach [7] (S. 166, 323) kann die Schwingungsfrequenz ν_0 der Moleküle z.B. durch

$$\nu_0 = \frac{3}{2 \cdot \pi \cdot b} \cdot (\lambda_0/m)^{1/2} \quad (13)$$

angenähert werden, wobei m die Molekülmasse und λ_0 die molekulare innere Verdampfungswärme sind. Nach [8] ergibt sich λ_0 mit der molekularen Verdampfungswärme λ durch Abzug von kT .

Im Prinzip kann Gl. 12 zur Auswertung von Messungen herangezogen werden. Da jedoch anzunehmen ist, daß das zugrundegelegte physikalische Modell den wirklichen physikalischen Gegebenheiten nicht voll gerecht wird, dürfte wahrscheinlich der Faktor vor der Exponentialfunktion in Gl. 12 mit erheblichen Fehlern behaftet sein. Bei der Auswertung von Messungen müßte daher nach Möglichkeit die Temperaturabhängigkeit des Kriecheffektes dazu herangezogen werden, den Faktor und die Aktivierungsenergie unmittelbar aus den Meßdaten zu ermitteln.

Da die Messungen (Tab. 1) bei konstanter Temperatur (Raumtemperatur) vorgenommen wurden, kann nur versucht werden, ε nach Gl. 12 direkt zu ermitteln. Nimmt man an, was durch die Daten von Tab. 1 nahegelegt wird, daß $\vartheta_G = 72^\circ$ ein brauchbarer Wert für den Gleichgewichtsrandwinkel ist (eine kleine Veränderung von ϑ_G ist für die Ergebnisse ohne Belang), dann liefert Gl. 12 mit den weiteren Daten des Experimentes, bzw. mit den Stoffdaten für Wasser

$$\begin{aligned}\rho &= 1 \text{ [g/cm}^3\text{]} \\ M &= 18,016 \text{ [g/Mol]} \\ G_{1,v} &= 72 \text{ [erg/cm}^2\text{]} \\ T &= 295 \text{ [K]} \\ \lambda &= 0,4404 \cdot 10^{12} \text{ [erg/Mol]}\end{aligned}$$

die Aktivierungsenergie zu

$$\varepsilon = (1,26 \pm 0,15) \cdot \lambda_0.$$

Verglichen mit der Aktivierungsenergie der Viskosität, die sich aus den experimentellen Daten nach der Theorie von Eyring durchschnittlich zu $0,41 \cdot \lambda_0$ ergibt [8] und verglichen mit der Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion, die sich nach [7] theoretisch zu $0,578 \cdot \lambda_0$, experimentell zu $(0,55 \text{ bis } 0,70) \cdot \lambda_0$ ergibt, erscheint dieser Wert der Aktivierungsenergie des Randlinienkriechens ziemlich groß. Daß der Wert so stark streut (etwas mehr als eine Zehnerpotenz nach oben und unten in der Geschwindigkeit v) dürfte u.a. auf Zufälligkeiten der örtlichen Oberflächenbeschaffenheit der innen mit Silikonöl beschichteten Glaskapillare zurückzuführen sein. Trotzdem erscheint der große Zahlenwert der Aktivierungsenergie ε vorläufig als nicht erklärlich.

Zu bemerken ist noch, daß Gl. 12 nur innerhalb der "Abreißgrenzen" des Randwinkels Gültigkeit hat. Nach dem Abreißen werden die Randliniengeschwindigkeiten jedenfalls sehr viel größer (um etwa 6 Größenordnungen); dem würde eine Abnahme der Aktivierungsenergie ε in Gl. 12 um etwa $0,8 \cdot \lambda_0$ äquivalent sein, so daß der Restbetrag von etwa $0,45 \cdot \lambda_0$ nach den obigen Ausführungen theoretisch gut erklärbar als Aktivierungsenergie für viskoses Fließen der Randlinie angesehen werden kann.

Randwinkel und Siedekeimform

Es ist allgemein akzeptiert, daß in heterogenen Systemen heterogene Siedekeime die Regel sind; damit ist jedoch das Problem der Bildung und der Stabilität von Siedekeimen nur von der homogenen Phase in die Grenzfläche fest/flüssig verlagert. Ein Versuch zur Lösung dieses Problems wurde in [1] gemacht, wo auf die speziellen Bedingungen für die spontane Bildung von heterogenen "Keimwurzeln" im System der die Oberflächen von Festkörpern durchziehenden Mikrorisse und Klüfte eingegangen wurde: als Hauptbedingung wurde gefunden, daß der Randwinkel zwischen Flüssigkeit und Festkörper örtlich einen Wert von 90° überschreiten muß. An solchen Stellen werden in extrem engen Spalten die für eine spontane Keimbildung notwendigen Energiebeträge, die durch statistische Energieschwankungen aufzubringen sind, ausreichend klein um die spontane Keimbildung zu einem Ereignis hoher Wahrscheinlichkeit zu machen. Sind solche Mikrokeime gebildet, dann sind sie z.B. auch durch Anwendung hoher Drücke kaum mehr zu beseitigen, weil die Flüssigkeit in die engsten Kapillaren bei Randwinkeln über 90° nicht mehr eindringen kann.

Ein solches Verhalten ist bei Randwinkeln unter 90° nicht möglich, weil sich die feinen Kapillaren und Risse mit der Flüssigkeit vollsaugen und weil sich infolge der größeren Wechselwirkung zwischen Flüssigkeits- und Festkörpermolekülen auf dem Festkörper relativ fest gebundene, mehrere Moleküllagen dicke Filme von Flüssigkeitsmolekülen bilden, die die Mikrorisse quasi fest ausfüllen.

Makroskopisch treten zwar, wie bereits gezeigt wurde, gelegentlich Randwinkel über 90° auf, jedoch sind Randwinkel unter 90° die Regel. Hält man sich vor Augen, daß die Oberflächen von Festkörpern in den seltensten Fällen so gleichförmig ausgebildet sind, daß überall derselbe Randwinkel zu beobachten ist, dann wird deutlich, daß in kleinen Bereichen auch größere Abweichungen vom Durchschnittswert möglich sind. Dafür können Ausscheidungen und deren chemische Verbindungen, angelagerte Fremdstoffe u.a. verantwortlich sein. Mögen auch die Randwinkel makroskopisch einigermaßen definiert erscheinen, so werden sie mikroskopisch im allgemeinen an jeder Stelle einen anderen Wert annehmen, wobei allerdings die Schwankungsbreite, die auch als eine Ursache für die Randwinkelhysterese bekannt ist [4], begrenzt ist. Daher ist es, in Übereinstimmung mit der Erfahrung, durchaus zu erwarten, daß es auch Systeme gibt, in denen heterogene Siedekeime nicht auftreten (vgl. z.B. [18]).

Wenn Fremdstoffe und z.B. auch Oxide für das Auftreten von Randwinkeln über 90° in engen Bereichen verantwortlich sind, dann kann nicht erwartet werden, daß diese Bedingungen ortsfest statisch erhalten bleiben: Es ist vielmehr mit einer zeitlichen langsamen oder auch schnellen Veränderlichkeit der örtlichen Benetzungsbedingungen zu rechnen. Außerdem ist damit zu rechnen, daß sich (auch wenn günstigste Keimformen $\underline{1}$ vorliegen) nur in Ausnahmefällen die Bedingungen für schlechte Benetzung von der Keimwurzel bis zum Keimmund ohne örtliche Unterbrechung erstrecken, so daß, wieder in Übereinstimmung mit der Beobachtung, nur in Ausnahmefällen verschwindend kleine Überhitzungen bis zum Kritischwerden des ersten Siedekeimes sich ergeben.

Um diese Zusammenhänge deutlicher zu machen, sei zunächst näher auf den Einfluß der Keimform eingegangen. In $\underline{1}$ wurden bereits Kanalformen für konstante Überhitzung und konstante Randwinkel angegeben. Danach erscheinen Keimformen mit sehr kleinen kritischen Überhitzungen auch bei Randwinkeln nur wenig über 90° zwar theoretisch möglich, jedoch praktisch in dieser idealisierten Form (die Keimwurzel müßte eine scharfe einspringende Ecke sein) sehr unwahrscheinlich. Im folgenden erfolgt die Untersuchung über den quantitativen Zusammenhang zwischen Keimform, Benetzungsradius und Überhitzung am Beispiel von symmetrischen "Keilspalten" mit krummliniger Begrenzungswand. Solche Spalte sind mit Rissen und Klüften nah verwandt und treten an Festkörperoberflächen wahrscheinlicher auf als etwa trompetenförmige Bohrungen. Als Siedekeime wirksame Poren oder Spalte müssen sich irgendwie zur Oberfläche des Festkörpers hin öffnen; im allgemeinen werden aus energetischen Gründen in Mikrobereichen "glatte" Öffnungsverläufe (stetig differenzierbar) vor kantigen Verläufen bevorzugt sein, weshalb hier von diesem Fall ausgegangen wird.

Der Keilspalt läßt sich als ebenes Problem behandeln; der Spalt hat eine prismatische Form. Aus Abb. 2 können die Bezeichnungen für die Koordinaten usw. entnommen werden. Wie sich leicht zeigen läßt, gilt für den Randwinkel

$$\vartheta = \frac{\alpha}{2} + \arccos\left(\frac{h}{2 \cdot r}\right) , \quad (14)$$

wobei $|h/2r| \leq 1$. Für $h/2r = 1$ ist der Keim kritisch. Hierbei ist $h = h(Z)$, so daß der örtliche Öffnungswinkel α wird

$$\alpha = 2 \cdot \arctan\left(\frac{1}{2} \cdot \frac{dh}{dz}\right) \quad (15)$$

Damit die Flüssigkeitsoberfläche mit dem gegenüber dem Druck in der Flüssigkeit erhöhten Druck im Dampfraum im Gleichgewicht ist, muß gelten

$$\frac{1}{r} = \frac{\Delta p}{\sigma_{e,v}} \quad (16)$$

wobei der temperaturabhängige Dampfüberdruck Δp durch

$$\Delta p = p_0 \cdot \left\{ \exp\left[\frac{L_0}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta c_p}{R} \cdot \left(\ln \frac{T}{T_0} - \frac{T_0}{T} - 1\right)\right] - 1 \right\} \quad (17)$$

in guter Näherung darstellbar ist. Hierin sind

p_0 = Sättigungsdruck bei $T = T_0$

T = absolute Temperatur

L_0 = molare Verdampfungsenthalpie bei $T = T_0$

Δc_p = Differenz der molaren spezifischen Wärmen
von Dampf und Flüssigkeit

R = Gaskonstante.

Eliminiert man α aus den Gln. 14 und 15, so erhält man mit $\alpha = \text{const.}$ eine Differentialgleichung für $h = h(Z)$, deren Lösungen die in [1] dargestellten "Gleichgewichtskanäle" sind, die als Siedekeime unwahrscheinlich sind. Wird andererseits $h = h(Z)$ z.B. in Form eines Polynoms in Z angegeben, um wahrscheinlichere Keimformen zu beschreiben, so erhält man für vorgegebene Werte von Z und T aus den Gln. 14 bis 17 den zugehörigen Randwinkel α . In den Abb. 3.1 bis 3.4 sind für Natrium von 700°C für verschiedene Keimformen und Überhitzungstemperaturen (-100° bis $+200^\circ$) die Verläufe von $\cos \alpha$ als Funktion der Koordinate Z aufgetragen.

Die Diskussion der Kurvenverläufe ergibt folgendes: Solange mit wachsendem $Z \cos \vartheta$ abnimmt, sind stabile Lagen der Randlinie im Keimspalt möglich. Dies ist bei allen Kurven nur im Bereich $\cos \vartheta < 0$ gegeben. Ist also ϑ_0 der örtliche Gleichgewichtsrandwinkel (oder besser der "Abreißrandwinkel"), dann gibt es zu jedem Wert $\vartheta_0 > 90^\circ$ zu jeder Überhitzung $\Delta T_{\ddot{u}} < \Delta T_{\ddot{u}, \max}$ eine stabile Lage $Z < Z_{\max}$ der Randlinie. Für $\Delta T_{\ddot{u}} = \Delta T_{\ddot{u}, \max}$ wird die labile Gleichgewichtslage erreicht, so daß bei jeder noch so kleinen Temperaturerhöhung der Keim kritisch wird (wobei $Z \rightarrow \infty$).

Wenn nun der Gleichgewichtsrandwinkel ϑ_0 nicht konstant, sondern seinerseits eine Funktion von Z ist (und dieses Verhalten dürfte als Normalfall anzusehen sein), dann ergeben sich stabile Rastpunkte für die Randlinie überall dort, wo die Differenz $\cos \vartheta - \cos \vartheta_0$ mit wachsendem Z einen Nulldurchgang mit fallender Tendenz hat. Auf diese Weise können sowohl fast beliebig komplizierte Zusammenhänge für die stabilen Randlinienlagen als Funktion der Überhitzung konstruiert, als auch durch Wahl geeigneter Keimformen (z.B. mit Knicken in der Kontur) und durch Annahme z.B. eines Sprunges des Benetzungswinkels an der Knickstelle alle bisher bekannt gewordenen Keimformen als Spezialfälle gewonnen werden (wenn auf dreidimensionale Keimformen verallgemeinert wird).

In den Abb. 4.1 bis 4.4 sind die Verläufe von $\cos \vartheta$ über der Koordinate Z für eine Keimform ($h = a \cdot Z^2$) für verschiedene Werte der Konstanten a dargestellt. Man erkennt, wie mit wachsendem a die für eine vorgegebene Überhitzung kritischen Werte von $\cos \vartheta$ kleiner werden. Je schneller sich also ein Keim öffnet, d.h. je "kleiner" ein Keim ist, desto höher wird bei vorgegebenem Randwinkel ϑ_0 die kritische Überhitzung, bzw. desto größer wird bei vorgegebener Überhitzung der zugehörige kritische Randwinkel.

Im Fall der kriechenden Randlinie ergeben sich endliche Kriechgeschwindigkeiten der Randlinie, wenn die Differenz $\cos \vartheta - \cos \vartheta_0$ Werte unter Null annimmt. Entsprechend den obigen Ausführungen zur Randwinkelhysterese wird diese Kriechgeschwindigkeit mit abfallendem Wert $\cos \vartheta - \cos \vartheta_0$ rasch kleiner. Die Randlinie erhält also in gewissen Grenzen die Möglichkeit, die in den Abb. 3 und 4 gezeigten negativen $\cos \vartheta$ -Schwellen zu überkriechen, so daß die zum Kritischwerden eines Keims notwendige Überhitzung umso kleiner werden kann (in gewissen Grenzen) je mehr Zeit (Wartezeit) zur Verfügung steht.

In vielen Arbeiten wird sehr ausführlich auf die Beeinflussung der Siedekeimbildung durch im Wandmaterial und/oder in der Flüssigkeit gelöste Gase eingegangen (vgl. z.B. die Arbeit von Fauske [9], der einen umfassenden Überblick über den Kenntnisstand des Natriumsiedens gibt). Es ist klar, daß dieser Einfluß über Gl. 17 auf die Siedekeimbildung besteht; hierbei ist der örtlich (im Dampfraum des Keims) vorhandene Partialdruck des Inertgases zum Dampfdruck der Flüssigkeit additiv zuzuschlagen. Allerdings kann die Betrachtung von Nichtgleichgewichtssystemen erhebliche Probleme bereiten, da dann der örtliche Gaspartialdruck zeitabhängig ist [10, 11]. Im folgenden wird auf den Einfluß des Inertgases nicht weiter eingegangen, da er für das Phänomen der Siedekeimbildung nicht von grundsätzlicher Bedeutung ist.

Auch Druckpulsationen [13], wie sie z.B. bei turbulenten Strömungsvorgängen entstehen, sind in diesem Siedekeimmodell von Einfluß, weil nun in den für das Fortschreiten der Randlinie maßgebenden Wert $\cos \vartheta - \cos \vartheta_0$ (bzw. in Gl. 12 $\cos \vartheta - \cos \vartheta_G$) zeitliche rasche Schwankungen des Winkels ϑ mit eingehen, so daß durch wiederholtes Überschreiten des "Abreißrandwinkels" ein Springen der Randlinie von "Rastlinie" zu "Rastlinie" möglich wird. Durch diesen Einfluß können auch noch Siedekeime mit ungünstigen Benetzungsverhältnissen aktiviert werden.

Dynamisches Modell der kollektiven Siedekeimbildung

Die vorigen Ausführungen beziehen sich weitgehend auf die grundsätzlichen physikalischen Aspekte des Einzelsiedekeimes; sie sind notwendig, um das Phänomen der Siedekeimbildung (kritische Überhitzung, Wartezeit) erklärbar zu machen. Um die gewonnenen Ergebnisse jedoch auf praktisch durchführbare Experimente oder auf technisch relevante Apparaturen übertragen zu können, muß dem Umstand, daß der einzelne Siedekeim im allgemeinen nicht erfaßbar oder identifizierbar ist, Rechnung getragen werden. Der im weiteren dargestellten Entwicklung eines phänomenologischen Modells der kollektiven Siedekeimbildung werden daher folgende Thesen zugrundegelegt:

1. Bei jedem Versuch, in einem heterogenen System (Festkörper/Flüssigkeit) einen ersten kritischen Siedekeim zu erzeugen, wird ein Wettlauf eines Kollektivs gleichzeitig existenter latenter Siedekeime ausgelöst. Bei Wiederholung des Versuchs unter sonst gleichen Be-

dingungen wird nicht notwendig derselbe Siedekeim wieder aktiv; wenn doch, dann befindet sich der Siedekeim nicht notwendig wieder im gleichen Zustand wie zuvor.

2. Die zeitlich veränderlichen statischen und dynamischen Eigenschaften der Siedekeime lassen sich auf chemisch bedingte (z.B. Korrosion, Diffusion [1]), örtlich und zeitlich veränderliche Benetzungseigenschaften der Festkörperoberfläche zurückführen. Das dynamische Verhalten hängt bei Anwesenheit der Dreiphasenrandlinie auch vom Effekt des Randlinienkriechens und -abreißen ab, da dieser Effekt dem Effekt der zeitlichen Veränderlichkeit der Benetzbarkeitsmuster der Wand überlagert ist.
3. Die hauptsächlichsten Merkmale der Siedekeimbildung lassen sich bereits durch über die Dauer eines Versuches quasistationäre Modellannahmen erklären: nur der Wartezeiteffekt und die unmittelbar damit zusammenhängenden Erscheinungen (z.B. Einfluß von Temperatur- oder Druckrampen) fordern ein dynamisches Modell, wie es unter Einbeziehung des Randlinienkriechens erhalten wird.
4. Aus der Natur des Einzelsiedekeims folgt, daß alle Eigenschaften des Siedekeimkollektivs in einem gegebenen System statistischen Charakter haben, die durch noch unbekanntere Verteilungsfunktionen beschreibbar sind. Die Verteilungsfunktionen für die Phänomene des Gesamtkollektivs lassen sich aus den Verteilungsfunktionen für die Einzeleigenschaften des Einzelkeimes berechnen.

Mit diesen Thesen ist der prinzipiell einzuschlagende Weg zur Aufstellung eines phänomenologischen Modells der Siedekeimbildung umrissen. Für die explizite Formulierung müssen die Verteilungsfunktionen im einzelnen bekannt sein, was natürlich vorläufig nicht der Fall ist. Es kann daher hier lediglich die Methode skizziert und dann an einem einfachen Beispiel unter Annahme willkürlicher Verteilungsfunktionen demonstriert werden:

Kavitäten (Poren, Risse, Keilspalte usw.) der Festkörperoberfläche stellen potentielle Siedekeime dar, sofern ein nichtbenetzbarer Keimgrund ($\theta_0 > 90^\circ$) vorhanden ist. Wird die Siedetemperatur der Flüssigkeit überschritten, dann besteht grundsätzlich die Möglichkeit, daß einer der Siede-

keime kritisch (und damit makroskopisch detektierbar) wird. Welche der potentiellen Siedekeime gerade die Eigenschaft der örtlichen Nichtbenetzbarkeit haben, lässt sich nicht deterministisch vorhersagen, zumal die Fähigkeit einer bestimmten Kavität zur Bildung eines kritischen Siedekeims außer von den Benetzungseigenschaften auch von der Keimgeometrie bestimmt wird. Ganz allgemein kann man daher einem beliebigen potentiellen Siedekeim i lediglich die Eigenschaft zuschreiben, daß er mit einer Wahrscheinlichkeit W_i unterhalb einer vorgegebenen Temperatur T einen kritischen Keim bilden wird; hierbei ist natürlich W_i eine Funktion der Temperatur und steigt mit dieser von einem Wert Null (unterhalb der Siedetemperatur) auf einen Wert Eins (spätestens bei der Temperatur der homogenen Keimbildung in der Flüssigkeit) an. W_i ist somit die Verteilungsfunktion der Ereigniswahrscheinlichkeit für den i -ten Siedekeim zu irgendeinem Zeitpunkt. Unter Einschluß des Effektes des Randlinienkriechens ist W_i von der Druck-Temperatur-Vorgeschichte des Siedekeims bzw. des Systems mehr oder weniger stark abhängig. Ganz allgemein kann dieser Einfluß berücksichtigt werden, wenn W_i als Funktion der Temperatur, der Druck-Temperatur-Vorgeschichte vor Überschreiten und der Geschichte nach Überschreiten der Siedetemperatur aufgefasst wird. Diese Unterteilung der Vorgeschichte ist nützlich, weil erst nach Überschreitung der Siedetemperatur das Fortschreiten der Dreiphasenrandlinie in den latenten Siedekeimen die Verteilungsfunktion stark beeinflusst. Die Ermittlung der Verteilungsfunktion für die Ereigniswahrscheinlichkeit für das gesamte Siedekeimkollektiv aus n Siedekeimen kann wie folgt geschehen: Man bildet die Verteilungsfunktion $F_i(T)$ für das Nichtauftreten des Ereignisses beim i -ten Siedekeim unterhalb der Temperatur T zum betrachteten Zeitpunkt, also

$$F_i = 1 - W_i . \quad (18)$$

Da die Siedekeime als statistisch voneinander unabhängig betrachtet werden, ergibt sich die Verteilungsfunktion F für die Nichtereigniswahrscheinlichkeit des Kollektivs durch Produktbildung (vgl. [12], S. 114 ff.)

$$F = \prod_{i=1}^n F_i , \quad (19)$$

so daß schließlich die Verteilungsfunktion der Ereigniswahrscheinlichkeit W des Kollektivs zu

$$W = 1 - F \quad (20)$$

erhalten wird. Die Verteilungsdichte w dieser Verteilungsfunktion, falls sie stetig ist, wird nach

$$w = \frac{dW}{dT} \quad (21)$$

erhalten. Die Momentanwerte $W = W(T)$ geben direkt die Wahrscheinlichkeit für das momentane Eintreten eines Siedeereignisses bei der Temperatur T an.

Das Hauptproblem besteht nun darin, aus dem physikalischen Modell für den Einzelsiedekeim die Verteilungsfunktion W_i als Funktion der Keimgeschichte zu ermitteln. Mit solchen hypothetisch aufgestellten Verteilungsfunktionen kann W für das Kollektiv aus den Gln. 18 bis 20 ermittelt und mit experimentell erhaltenen Verteilungsfunktionen für das Kollektiv (und nur diese sind im allgemeinen meßbar) verglichen werden.

Ein erster derartiger Versuch zur Formulierung von Verteilungsfunktionen W_i sei im folgenden unternommen:

Nimmt man an, was physikalisch sinnvoll erscheint, daß in einem gegebenen System ein maximaler Randwinkel ϑ_{\max} ($90^\circ < \vartheta_{\max} < 180^\circ$) nicht überschritten werden kann, dann gibt es für jeden Siedekeim (Wandkavität) eine untere Grenzüberhitzung ΔT_u , unterhalb der die Wahrscheinlichkeit für den Eintritt eines Siedeereignisses zu Null angenommen werden muß. ΔT_u ist ein Maß für die geometrische Größe eines Siedekeimes, d.h. daß zu größeren ΔT_u -Werten kleinere Siedekeimabmessungen gehören und umgekehrt. Man kann nun festlegen, daß durch einen Siedekeim mit $\Delta T_u = \Delta T^*$ eine bestimmte Flächengröße der Festkörperoberfläche definiert wird. Für diese Flächengröße kann im Prinzip eine Verteilungsfunktion angegeben werden, die die Antreffwahrscheinlichkeit für den Randwinkel-Cosinus angibt. Da jedoch diese Zusammenhänge noch nicht erforscht sind, müssen für die explizite Angabe solcher Verteilungsfunktionen versuchsweise physikalisch plausibel (d.h. dem Trend nach richtige) An-

sätze gemacht werden. Damit die Funktion auch im Bereich der Spreitung sinnvolle Ergebnisse liefert, muß unter Verwendung der Gln. 1 und 3 $\cos \vartheta$ durch den (positiven oder negativen) Spreitungsdruck $P = P_{sp}$ ersetzt werden, der nach Gl. 25 linear mit $\cos \vartheta$ zusammenhängt. Eine einfache plausible Funktion ist durch

$$W'_p = \left. \begin{array}{ll} 0 & ; p < p_{min} \\ (m+1) \cdot x^m - m \cdot x^{m+1} & ; p_{min} \leq p \leq p_{max} \\ 1 & ; p_{max} < p \end{array} \right\} \quad (22)$$

gegeben. Hierbei ist

$$x = \frac{p - p_{min}}{p_{max} - p_{min}} \quad , \quad (23)$$

$$m \geq 2 \quad (24)$$

und mit den Gln. 1 und 3

$$\cos \vartheta = 1 + \frac{p}{\sigma_{e,v}} \quad ; \quad p < 0 \quad . \quad (25)$$

Zu beachten ist, daß dem Wert p_{min} nach Gl. 25 der Randwinkel ϑ_{max} entspricht.

Der Median der Verteilungsfunktion nach Gl. 22 liegt an der Stelle mit $W'_p = 1/2$. Für $m = 2$ wird $x = 1/2$ und man erhält aus Gl. 23 den durchschnittlichen Wert

$$p = \frac{p_{max} + p_{min}}{2} \quad ,$$

für den sich der mittlere makroskopisch zu beobachtende Randwinkel ϑ aus Gl. 25 ergibt. Je nach dem Wert von p_{\max} kann dieser mittlere Randwinkel auch zu Null werden und makroskopisch sogar Spreitung zu beobachten sein.

Für kleine Werte von x , also für $\cos \vartheta \approx \cos \vartheta_{\max}$, erhält man aus Gl. 22 W'_p in ausreichender Näherung, wenn allein das Glied $(m + 1) \cdot x^m$ berücksichtigt wird. Durch Übergang (weil Spreitung jetzt ausgeschlossen ist) von p auf $\cos \vartheta$ nach Gl. 25 wird somit

$$W_{\cos \vartheta} = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & ; \vartheta \geq \vartheta_{\max} \\ (m + 1) \cdot \left(\frac{\cos \vartheta - \cos \vartheta_{\max}}{c_m - \cos \vartheta_{\max}} \right)^m & ; \vartheta < \vartheta_{\max} \end{array} \right\}, \quad (26)$$

wobei

$$c_m = 1 + \frac{p_{\max}}{G_{e,v}}. \quad (27)$$

Betrachtet man die durch ΔT^* definierten Flächenelemente hinsichtlich des Auftretens bestimmter Randwinkel als statistisch voneinander unabhängig, dann ergibt sich die Wahrscheinlichkeit für das gemeinsame Auftreten von Randwinkeln über ϑ auf mehreren Flächenelementen durch Bildung des Produktes der zugehörigen $W_{\cos \vartheta}$ nach Gl. 26. Eine Auswertung von Abb. 4 ergibt, daß die von der Randlinie zurückzulegenden Wege etwa proportional zu $\Delta T_u^{-1/2}$ sind (Tendenz). Da die zugehörigen Flächen der in Wirklichkeit immer dreidimensionalen Kavitäten proportional zum Quadrat der Wege angenommen werden können, werden der Tendenz nach die gesamten Flächen in für unseren Zweck ausreichender Näherung umgekehrt proportional zu ΔT_u .

Bevor im folgenden der Einfluß des Randlinienkriechens behandelt wird, soll zunächst das unverzögert auftretende Siedeereignis behandelt werden. Hierzu benötigt man eine Beziehung, die den Zusammenhang zwischen der Überhitzung ΔT , bei der ein Keim mit der durch ΔT_u festgelegten Abmessung momentan kritisch wird, und dem Abreißrandwinkel ϑ liefert. Eine diesbezügliche Auswertung der Abb. 4 liefert den plausiblen Ansatz

$$\Delta T = \Delta T_u \cdot \frac{\cos \vartheta_{\max}}{1 + \cos \vartheta_{\max}} \cdot \frac{1 + \cos \vartheta}{\cos \vartheta}. \quad (28)$$

Mit Hilfe von Gl. 26 erhält man demnach infolge der $\frac{\Delta T^*}{\Delta T_{u,i}}$ -fachen Produktbildung

$$W_i = \left\{ \begin{array}{l} 0 \\ (m+1) \frac{\Delta T^*}{\Delta T_{u,i}} \cdot \left(\frac{\cos \vartheta - \cos \vartheta_{\max}}{c_m - \cos \vartheta_{\max}} \right)^{\frac{m \cdot \Delta T^*}{\Delta T_{u,i}}} \end{array} \right. \begin{array}{l} ; \Delta T \leq \Delta T_{u,i} \\ ; \Delta T > \Delta T_{u,i} \end{array} \quad (29)$$

In diese Beziehung ist $\cos \vartheta$ aus Gl. 28 einzusetzen. Allerdings muß zur Auswertung noch bekannt sein, wie die Zahl der möglichen Siedekeime mit wachsendem ΔT_u , also mit abnehmenden geometrischen Abmessungen, zunimmt. Hierfür soll versuchsweise, stellvertretend für viele vom Nullpunkt aus monoton ansteigende Funktionen, die lineare Beziehung

$$\Delta T_{u,i} = c \cdot i \quad ; \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (30)$$

Verwendung finden.

Damit kann nach Festlegung der Konstanten C und C_m , des Randwinkels ϑ_{\max} , des Exponenten m und der Größe ΔT^* unter Verwendung der Gln. 18 bis 21 die Verteilungsfunktion W sowie die Verteilungsdichte w des im Siedekeimkollektiv momentan auftretenden Siedeereignisses berechnet werden.

Um den Beitrag des Randlinienkriechens entsprechend Gl. 12 zu berücksichtigen, muß das Modell modifiziert werden:

Wenn bei Erhöhung der Systemtemperatur über den Siedepunkt Randlinienkriechen zur Wirkung kommt, dann wird sich weniger die Verteilung des Abreißrandwinkels ϑ entsprechend der Verteilungsfunktion nach Gl. 22 verändern, sondern vor allem die Randlinien im ganzen Siedekeimkollektiv mehr oder weniger weit zum Keimmund hin sich verschieben. Sobald eine Randlinie in einem Siedekeim den zur Systemtemperatur gehörenden "negativen $\cos \vartheta$ -Berg" überkrochen hat und der Abreißwinkel ϑ erreicht ist, ist dieser Keim kritisch. Die Wirkung ist so, als würde der Abreißwinkel mit wachsender Zeit größer werden. Deswegen wird auch die Zahl der im Siedekeimkollektiv vorhandenen potentiellen Keime vergrößert; Siedekeime mit örtlichen Abreißrandwinkeln unter 90° können noch kritisch werden, wenn noch ein negativer $\cos \vartheta$ -Berg überkrochen werden kann, wobei natürlich am Keimgrund der Gleichgewichtsrandwinkel ϑ_G nicht unter 90° liegen darf.

Um das Siedekeimmodell mit Randlinienkriechen explizit zu formulieren, werde angenommen, daß zum Zeitpunkt $\tau = 0$ die dann konstant bleibende Überhitzung ΔT momentan im ganzen System eingestellt wird. Die im weiteren abgeleiteten Beziehungen gelten nur für diesen Fall.

Eine weitere vereinfachende Annahme ist, daß in jedem Siedekeim eine Wegstrecke Δz mit dem ungünstigsten (kleinsten) Abreißrandwinkel ϑ zu überkriechen ist, wobei diese Wegstrecke im Bereich des Maximums der $\cos \vartheta$ -Berge (vgl. Abb. 3 und 4) liegen soll; dieser Δz -Bereich werde angenähert als Plateau ($\cos \vartheta = \text{const.}$) behandelt. Fasst man zur Abkürzung die vom Randwinkel unabhängigen Glieder in Gl. 12 zum Faktor β zusammen, dann erhält man mit $v = \Delta z/\tau$ die Beziehung

$$\frac{\Delta z}{\tau} = \beta \cdot (\cos \vartheta_{\ddot{u}} - \cos \vartheta_G) , \quad (31)$$

wobei $\vartheta_{\ddot{u}}$ der in der Zeit τ überkriechbare Randwinkel ist.

Weiter soll angenommen werden, daß zwischen dem Abreißrandwinkel ϑ und dem Gleichgewichtsrandwinkel ϑ_G die einfache Beziehung

$$\cos \vartheta_G = \cos \vartheta - \Delta \cos \vartheta \quad (32)$$

besteht. Sicherlich müßte auch für $\Delta \cos \vartheta$ eine Verteilungsfunktion bestehen; hier sei vereinfachend angenommen, daß $\Delta \cos \vartheta$ konstant und von ϑ unabhängig ist.

Setzt man nun $\cos \vartheta_G$ aus Gl. 32 in Gl. 31 ein und löst nach $\cos \vartheta_{\ddot{u}}$ auf, so wird

$$\cos \vartheta_{\ddot{u}} = \cos \vartheta + \frac{\Delta z}{\beta \cdot \tau} - \Delta \cos \vartheta \quad (33)$$

Nun ist der Ausdruck für $\cos \vartheta_{\ddot{u}}$ nach dieser Gleichung anstelle von $\cos \vartheta$ in Gl. 28 einzusetzen, um dann analog dem vorherigen Vorgehen die Wahrscheinlichkeit des Siedeereignisses als Funktion der Zeit mit Hilfe von Gl. 29 zu erhalten. Dies würde jedoch, weil Δz , β und $\Delta \cos \vartheta$ als konstant und für alle Siedekeime gleich angenommen wurden, zu dem unrealistischen Ergebnis führen, daß sich die Wahrscheinlichkeit für das Ein-

treten des Siedeereignisses erst für Wartezeiten

$$\tau > \frac{\Delta z}{\beta \cdot \Delta \cos \vartheta}$$

gegenüber dem spontanen Eintritt erhöht. In Wirklichkeit wird man erwarten dürfen, daß zumindest Δz von Fall zu Fall und von Siedekeim zu Siedekeim andere Werte annehmen wird, und daß Δz nicht stets genau auf dem Gipfel der negativen $\cos \vartheta$ -Berge anzutreffen sein wird. Da also vor allem Δz nach Größe und Lage variieren kann, werde vereinfachend angenommen, daß für Δz eine Gleichverteilung im Intervall

$$0 \leq \Delta z \leq \Delta z_{\max}$$

vorliegt. Hierdurch ergibt sich für jede Wartezeit $\tau > 0$ eine Erhöhung der Siedewahrscheinlichkeit gegenüber $\tau = 0$, weil die Wahrscheinlichkeit des Auftretens kleiner Δz nicht verschwindet.

Durch die Annahme der Gleichverteilung von Δz lässt sich sehr einfach die über den Bereich $0 \leq \Delta z \leq \Delta z_{\max}$ gemittelte Wahrscheinlichkeit \bar{w}_i für das Auftreten des Siedeereignisses zum Zeitpunkt τ berechnen:

Setzt man, wie vorher beschrieben, $\cos \vartheta_{\bar{u}}$ nach Gl. 33 in Gl. 28 anstelle von $\cos \vartheta$ ein und löst dann nach $\cos \vartheta$ auf, so wird

$$\cos \vartheta = x - \frac{\Delta z}{\beta \cdot \tau} + \Delta \cos \vartheta \quad (34)$$

mit

$$x = \frac{\Delta T_{u,i} \cdot \cos \vartheta_{\max}}{\Delta T \cdot (1 + \cos \vartheta_{\max}) - \Delta T_{u,i} \cdot \cos \vartheta_{\max}} \quad (35)$$

Setzt man weiter

$$y = \frac{m \cdot \Delta T^*}{\Delta T_{u,i}} \quad (36)$$

dann erhält man unter Verwendung von Gl. 29 nach

$$\bar{W}_i = \frac{1}{\Delta Z_{\max}} \cdot \int_0^{\Delta Z_{\max}} W_i \cdot d(\Delta Z) \quad (37)$$

folgende expliziten Ausdrücke für die gemittelte Wahrscheinlichkeit

$$\bar{W}_i = (m+1)^{\frac{\gamma}{m}} \cdot (\bar{W}_{1,i} + \bar{W}_{2,i}) \quad ; \quad \tau < \frac{\Delta Z_{\max}}{\beta \cdot \Delta \cos \vartheta} \quad (38)$$

mit

$$\bar{W}_{1,i} = \frac{\tau \cdot \beta \cdot (c_m - \cos \vartheta_{\max})}{(\gamma+1) \cdot \Delta Z_{\max}} \cdot \left[\left(\frac{X + \Delta \cos \vartheta - \cos \vartheta_{\max}}{c_m - \cos \vartheta_{\max}} \right)^{\gamma+1} - \left(\frac{X - \cos \vartheta_{\max}}{c_m - \cos \vartheta_{\max}} \right)^{\gamma+1} \right] \quad (39)$$

und

$$\bar{W}_{2,i} = \frac{\Delta Z_{\max} - \tau \cdot \beta \cdot \Delta \cos \vartheta}{\Delta Z_{\max}} \cdot \left(\frac{X - \cos \vartheta_{\max}}{c_m - \cos \vartheta_{\max}} \right)^{\gamma} \quad (40)$$

bzw.

$$\text{für } \tau \geq \frac{\Delta Z_{\max}}{\beta \cdot \Delta \cos \vartheta}$$

$$\bar{W}_i = (m+1)^{\frac{\gamma}{m}} \cdot \frac{\tau \cdot \beta \cdot (c_m - \cos \vartheta_{\max})}{(\gamma+1) \cdot \Delta Z_{\max}} \cdot \left. \left[\left(\frac{X + \Delta \cos \vartheta - \cos \vartheta_{\max}}{c_m - \cos \vartheta_{\max}} \right)^{\gamma+1} - \left(\frac{X - \frac{\Delta Z_{\max}}{\beta \cdot \tau} + \Delta \cos \vartheta - \cos \vartheta_{\max}}{c_m - \cos \vartheta_{\max}} \right)^{\gamma+1} \right] \right\} \quad (41)$$

Damit jedoch die in Gl. 29 gegebene Vorschrift $W_i = 0$ für $\Delta T \leq \Delta T_{u,i}$, berücksichtigt wird, müssen in den Gln. 39 bis 41 die Ausdrücke $()^{\gamma}$ bzw. $()^{\gamma+1}$ gleich Null gesetzt werden, wenn die Zähler der Klammerausdrücke negativ werden. Werden die so berechneten Wahrscheinlichkeiten \bar{W}_i anstelle von W_i in die Gln. 18 bis 20 eingesetzt, dann erhält man für

jede Überhitzung und in Abhängigkeit von der Wartezeit τ die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Siedeereignisses. Da die benötigten Größen Δz_{\max} und β stets nur als Quotient vorkommen, werden also zur Erfassung des Wartezeiteffektes nur die beiden neuen Parameter $\frac{\Delta z_{\max}}{\beta}$ und $\Delta \cos \vartheta$ benötigt.

Bei der Auswertung von Gl. 19 stellt sich die Frage, bis zu welchem endlichen Wert n das Produkt gebildet werden muß, so daß es sich bei weiterem Anwachsen von n nicht mehr ändert. Unter Berücksichtigung von Gl. 30 erhält man aus der Grenzbedingung, daß alle Zähler in den Klammerausdrücken $()^y$ bzw. $()^{y+1}$ in den Gln. 39 bis 41 gerade verschwinden, den Ausdruck

$$n = 1 + \text{Integer}\left(\frac{\Delta T_u^*}{C}\right) \quad (42)$$

mit

$$\Delta T_u^* = \Delta T \cdot \frac{1 + \cos \vartheta_{\max}}{\cos \vartheta_{\max}} \cdot \frac{\cos \vartheta_{\max} - \Delta \cos \vartheta}{1 + \cos \vartheta_{\max} - \Delta \cos \vartheta} \quad (43)$$

Bevor anhand von Zahlenbeispielen auf die Anwendung der obigen Gleichungen eingegangen wird, müssen noch einige Anmerkungen gemacht werden, die den physikalischen Gültigkeitsbereich betreffen:

Auch bei Unterkühlung des Systems unter den Sättigungszustand muß sich die Gleichgewichtslage der Randlinie entsprechend dem Wert von $\cos \vartheta_G$ einstellen. Aus den Abb. 3 und 4 ist zu ersehen, daß bei steigender Überhitzung die höchsten Erhebungen der negativen $\cos \vartheta$ -Schwellen immer mehr zu kleinen z -Werten wandern, so daß schließlich der z -Koordinatenwert der ursprünglichen Gleichgewichtslage für ϑ_G größer ist als derjenige der der neuen Temperatur entsprechenden $\cos \vartheta$ -Schwelle. Dieser Umstand findet bei den hier aufgestellten Beziehungen keine Berücksichtigung, so daß die Wahrscheinlichkeit des Siedeereignisses bei geometrisch großen Siedekeimen mit niedrigem ΔT_u unterschätzt wird; dieser Fehler wird mit wachsender Zeit größer, weil die Verkürzung und das schließliche Verschwinden der zu überkriechenden Strecken Δz hier unberücksichtigt geblieben sind. Der Fehler ist allerdings umso kleiner, je größer $\cos \vartheta_{\max}$ und je kleiner $\Delta \cos \vartheta$ sind. Werden diese Effekte richtig be-

rücksichtigt, dann ergibt sich über die momentane Lage und die Abweichung von der Gleichgewichtslage der Randlinien ein Einfluß der Temperatur-Druck-Vorgeschichte vor Überschreitung des Sättigungszustandes auf die Siedewahrscheinlichkeit nach Überschreitung des Sättigungszustandes des Systems.

Sehr wesentlich ist, daß in den hier aufgestellten Beziehungen die Temperaturabhängigkeit der für ein Siedekeimkollektiv charakteristischen Parameter nicht berücksichtigt wurde, so daß diese Beziehungen nur für eine konstante Systemtemperatur gelten. Bei der Übertragung auf das Experiment heißt das, daß die zum Zeitpunkt $\tau = 0$ einzustellende Überhitzung durch Druckabsenkung verifiziert werden muß. Wenn $T = T_0 + \Delta T$ in Gl. 17 eingesetzt wird, dann liefert diese den zu ΔT äquivalenten Differenzdruck Δp , um den der Druck unter p_0 abgesenkt werden muß; der neue Systemdruck ist somit $p = p_0 - \Delta p$, er kann also auch negativ werden.

Will man experimentell die Temperaturabhängigkeit der für das Siedekeimkollektiv charakteristischen Parameter bestimmen, dann sind auf mehreren Temperaturniveaus Serien von Druckabsenkungsexperimenten durchzuführen und für jedes Temperaturniveau der Satz der beschreibenden Parameter zu bestimmen. Die Veränderung der einzelnen Parameter von Temperaturniveau zu -niveau sollte die gesuchte Temperaturabhängigkeit derselben zeigen; inwiefern dieses Verfahren auf Durchführungsschwierigkeiten infolge der statistischen Fehler stößt, muß noch geprüft werden.

Wenn im betrachteten System Druckpulsationen auftreten, dann ergibt sich zumindest für das zum Zeitpunkt $\tau = 0$ auftretende Siedeereignis die Wahrscheinlichkeit aus dem hier aufgestellten Rechenmodell, wenn in die Gleichungen das aus der Gl. 17 sich ergebende der größten momentan auftretenden Druckabsenkung Δp äquivalente ΔT eingesetzt wird. Für Zeiten $\tau > 0$ sind die Verhältnisse nicht mehr so einfach und bedürfen noch einer gesonderten Untersuchung. Allerdings ist evident, daß auch im Falle $\tau > 0$ die Siedewahrscheinlichkeit durch Druckpulsationen erhöht wird.

Um die an verschiedenen Stellen angesprochenen Untersuchungen durchzuführen, wird es vor allem notwendig sein, die wirkliche Keimgeometrie (also die Gleichgewichtslagen und die von der Randlinie zurückzulegenden Wege) zu berücksichtigen. Es gibt offenbar keine grundsätzliche Schwierig-

keit, das vollständige dynamische kollektive Siedekeimmodell explizit zu formulieren. Vorläufig fehlen jedoch weitgehend die notwendigen experimentellen Daten über Verteilungsfunktionen für Abreißrandwinkel u.s.f. als Eingabewerte für die Rechnungen, so daß hier auf die ausführliche Formulierung des Modells verzichtet wird; im folgenden wird es nur in seinen Grundzügen umrissen:

Geht man von einem Siedekeimkollektiv mit Siedekeimen bekannter geometrischer Struktur aus, so kann für jeden Keim etwa mit den Gln. 14 bis 17 der Verlauf des momentanen Randwinkels in Abhängigkeit von der Tiefenkoordinate Z und der zu Δp äquivalenten Überhitzung ΔT angegeben werden. Da in der weiteren Rechnung einige Größen statistisch variiert werden sollen, denn als Ergebnis werden Verteilungsfunktionen für das Siedeereignis z.B. beim Wartezeiteffekt als Funktion der Zeit gesucht, kann zur praktischen Durchführung der Rechnung eine Monte-Carlo-Methode zum Einsatz kommen; man hat dann viele Parameterkonstellationen des Systems auszuwürfeln und diese explizit durchzurechnen, um schließlich aus den Ereignisdichten die Verteilungsfunktionen zu erhalten (rechnerische Simulation von Siedeversuchen).

Setzt man voraus, daß die Verteilungsfunktionen für die örtlich anzutreffenden Abreiß- und Gleichgewichtsrandwinkel gegeben sind, dann können für (durch Würfeln) festgelegte Systemdaten die nach Gl. 12 zu erwartenden Randliniengeschwindigkeiten explizit errechnet und, ausgehend von vorzugebenden Anfangsbedingungen, in der Zeit integriert werden. Hierbei kann es u.U. sinnvoll sein, auch die Daten in Gl. 12 (insbesondere die Aktivierungsenergie ξ) in Abhängigkeit vom Ort statistisch zu variieren. Als Ergebnis erhält man zu jeder gewürfelten Parameterkonstellation den Zeitpunkt des ersten Siedeereignisses.

Auswertung des Rechenmodells und Vorschläge zur Anwendung auf experimentelle Daten

Um das mit den Gln. 22 bis 43 beschriebene Rechenmodell sinnvoll auswerten zu können, ist die Frage der Ähnlichkeit hinsichtlich der Temperatur und der Zeit zu beantworten. Ist $\Delta T'$ die Überhitzung im "System 1", während ΔT die Überhitzung im "System 2" ist, dann ergibt sich mit

$$c = \text{const.} \cdot c'$$
$$\Delta T^* = \text{const.} \cdot (\Delta T^*)'$$

wegen Gl. 30 aus Gl. 36

$$y = y'$$

und mit

$$\Delta T = \text{const.} \cdot \Delta T'$$

aus Gl. 36

$$x = x'.$$

Setzt man also (dimensionslose Quotienten!)

$$\frac{\Delta T^*}{c} = \left(\frac{\Delta T^*}{c} \right)', \quad (44)$$

dann werden die entsprechenden Verteilungsfunktionen im System 2 hinsichtlich der Temperatur denen des Systems 1 ähnlich, da auch gilt

$$\frac{\Delta T}{c} = \left(\frac{\Delta T}{c} \right)'. \quad (45)$$

Da in den Gln. 31 bis 41 die Zeit τ stets nur im Quotienten $(\Delta z/\beta)_{\max}/\tau$ auftritt, werden die entstehenden Verteilungsfunktionen in den Systemen 1 und 2 hinsichtlich der Zeit ähnlich, wenn gilt (dimensionslose Quotienten!)

$$\frac{(\Delta z/\beta)_{\max}}{\tau} = \left(\frac{(\Delta z/\beta)_{\max}}{\tau} \right)'. \quad (46)$$

Es ist demnach zulässig, eine einmal berechnete Verteilungsfunktion durch proportionale Änderung des Temperatur- bzw. des Zeitmaßstabes auf andere Maßstäbe zu übertragen, wenn nur die Ähnlichkeitsbedingungen nach den Gln. 44 bis 46 beachtet werden. Da somit die Einflüsse von $\Delta T^*/c$ und $(\Delta z/\beta)_{\max}$ bekannt sind, gilt es vor allem noch die Einflüsse der Größen $\cos \vartheta_{\max}$, $\Delta \cos \vartheta$, m und c_m auf die entstehenden Verteilungsfunktionen zu untersuchen.

Hierzu wurde durch numerische Auswertung von einem Bezugsfall mit

c	=	1	}	Fall 0
ΔT^*	=	40		
$(\Delta z/\beta)_{\max}$	=	1000		
$\cos \vartheta_{\max}$	=	- 0,2		
$\Delta \cos \vartheta$	=	0,2		
m	=	2		
c_m	=	1		

ausgehend die Empfindlichkeit der Ergebnisse auf Parameteränderungen untersucht. Dabei wurden nacheinander die geänderten Werte

c	=	1,5 ;	Fall 1
ΔT^*	=	60 ;	Fall 2
$\cos \vartheta_{\max}$	=	- 0,1 ;	Fall 3
$\Delta \cos \vartheta$	=	0,1 ; 0,3 ;	Fälle 4 und 5
m	=	3 ;	Fall 6
c_m	=	1,5 ;	Fall 7

verwendet. Hierbei zeigt es sich, daß in erster Näherung Änderungen der Größen m und c_m , aber auch c und ΔT^* , hauptsächlich Änderungen des Temperaturmaßstabes bewirken. Da aber Änderungen des Temperaturmaßstabes bereits nach den Gln. 44 und 45 durchgeführt werden können, sind die Größen m und c_m praktisch z.B. aus experimentellen Daten nicht getrennt zu ermitteln. Da die Größe m nur mit dem Wert 2 nach Gl. 22 zu einer in p

symmetrischen Verteilung von W'_p führt und die Größe c_m bei makroskopisch gut benetzbaren Festkörperoberflächen in der Nähe von 1 liegen muß, wird vorgeschlagen, vorläufig die Werte

$$m = 2 \quad \overline{[-]} \\ c_m = 1 \quad \overline{[-]}$$

als Festwerte zu verwenden.

Bei konstant gehaltenem Verhältnis $\Delta T^*/c$ ergibt sich durch Wahl der Größe c der Temperaturmaßstab und durch Wahl allein der Größe $(\Delta z/\beta)_{\max}$ der Zeitmaßstab. Die Form der Verteilungsfunktion wird nicht so sehr durch die Größen ΔT^* und c , sondern vor allem durch $\cos \vartheta_{\max}$ und $\Delta \cos \vartheta$ beeinflusst. Interessant ist dabei, daß ΔT^* als Maß für die kennzeichnende Keimgröße des Kollektivs für sich allein die Lage der Verteilungsfunktion auf dem Temperaturmaßstab fast proportional verändert, während Änderungen von c die Lage der Verteilungsfunktion auf dem Temperaturmaßstab bei den durchgeführten numerischen Rechnungen nur etwa proportional $c^{1/5}$ verändern; hierbei ist zu beachten, daß c umgekehrt proportional zur keimtragenden Wandoberfläche ist. Deshalb ändert sich bei ähnlicher Veränderung der linearen Apparateabmessungen um den Faktor A (wenn also Oberfläche $\sim A^2$) die charakteristische Siedeüberhitzung etwa mit $A^{-2/5}$, während die Form der Verteilungsfunktion im wesentlichen ähnlich hinsichtlich der Überhitzungstemperaturen bleibt. Man kann also nur durch extreme Verkleinerung der Versuchsapparatur (z.B. Siedeveruche in feinen Kapillaren) die zu erwartende Siedeüberhitzung zu deutlich größeren Werten anheben. Wirkungsvoller ist eine Einflußnahme über ΔT^* , das ja so definiert wurde, daß ΔT^* diejenige Mindestüberhitzung ΔT_u ist, die ein für ein Siedekeimkollektiv hinsichtlich der Keimgröße als kennzeichnend gewählter Siedekeim mit dem Randwinkel ϑ_{\max} hat. Es ist offenbar leicht möglich, über den chemischen Systemzustand ϑ_{\max} zu verringern (also $\cos \vartheta_{\max}$ von Werten unter Null näher an Null zu bringen) und damit ΔT^* desselben kennzeichnenden Siedekeimes anzuheben. Durch sinngemäße Anwendung von Gl. 28 gilt

$$\Delta T^* = \left(\Delta T^* \cdot \frac{\cos \vartheta_{\max}}{1 + \cos \vartheta_{\max}} \right)' \cdot \frac{1 + \cos \vartheta_{\max}}{\cos \vartheta_{\max}} \quad (47)$$

wobei der Index ' die Werte vor der Veränderung bezeichnet. Nach Gl. 47 ist ΔT^* also keine wirklich unabhängige Variable, worauf bei der Auswertung experimenteller Daten gegebenenfalls zu achten ist.

Von den im Rahmen der oben erwähnten Empfindlichkeitsuntersuchung numerisch ausgewerteten Fällen sind in den Abb. 5 bis 8 die Fälle 0, 3 und 4 als Beispiele für die sich nach dem dynamischen Siedekeimmodell ergebenden Verteilungsfunktionen dargestellt. Die angegebenen Zeiten sind Vielfache der charakteristischen Zeit

$$\tau_0 = \frac{(\Delta Z/\beta)_{\max}}{\Delta \cos \vartheta} \quad . \quad (48)$$

Die Fälle 3 und 4 (Abb. 6 und 7) wurden gewählt, um im Vergleich zu Fall 0 (Abb. 5) den Einfluß der Änderung von $\cos \vartheta_{\max}$ und $\Delta \cos \vartheta$ zu zeigen. In Abb. 8 ist für den Fall 4 die Verteilungsfunktion als Funktion der Zeit dargestellt.

Es ist noch zu beachten, daß bei der Veränderung von $\cos \vartheta_{\max}$ (Fall 3, bzw. Abb. 6) der Wert des Parameters ΔT^* nicht verändert wurde. Würde ΔT^* nach Gl. 47 von 40 auf 90 angehoben, dann würde die ganze Verteilung annähernd ähnlich nach rechts zu etwa doppelt so hohen Überhitzungswerten verschoben werden.

Bei Betrachtung der Ergebnisse der numerischen Auswertung des dynamischen Siedekeimmodells fällt auf, daß die relative Form der Verteilungsfunktion bei physikalisch sinnvoll erscheinender Veränderung der Parameter in den Bereichen $0 < \cos \vartheta_{\max} \lesssim 0,2$ und $0 < \Delta \cos \vartheta \lesssim 0,2$ nicht beliebig verändert wird. Es ist daher zu hoffen, daß durch Vergleich von experimentellen Daten mit der vorgelegten Theorie eine (infolge der vielen Vereinfachungen nur begrenzt mögliche) Bestätigung oder Widerlegung derselben möglich ist. Es erscheint dann weiter möglich, diese oder eine graduell verbesserte Theorie der Siedekeime gewissermaßen als Mikrosonde zu verwenden, um mit Hilfe von Siedeexperimenten detaillierte Einblicke in das physikochemische Grenzflächengeschehen in Mikrobereichen von Festkörperoberflächen zu erhalten. Erste derartige Einblicke in das Geschehen können dann auch zur Verbesserung der Theorie herangezogen werden.

Schrifttum

- [1] G.Class, G.F.Schultheiß:
Hypothesis about Nucleation Boiling Events Occuring
at Phase Boundaries
KFK 1779, April 1973
- [2] K.L.Wolf:
Physik und Chemie der Grenzflächen
Band 1 (1957), Band 2 (1959)
Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg
- [3] J.T.Davies, E.K.Rideal:
Interfacial Phenomena
Academic Press, New York, London 1963
- [4] R.E.Johnson, R.H.Dettre:
Wettability and Contact Angles.
Surface and Colloid Science, Vol. 2
Wiley Interscience 1969
- [5] G.E.P.Elliott, A.C.Riddiford:
Contact Angles
Rec. Progr. in Surface Science, Vol. 2
Academic Press, New York und London 1964
- [6] M.V.Berry:
Simple fluids near rigid solids: statistical
mechanics of density and contact angle.
J.Phys. A: Math., Nucl. Gen., Vol. 7, No. 2, 1974,
S. 231-245
- [7] G.A.Moelwyn-Hughes:
Physikalische Chemie
Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1970

- [8] J.O.Hirschfelder, C.F.Curtiss, R.B.Bird:
Molecular Theorie of Gases and Liquids
John Wiley u. Sons, New York, London, Sydney, 1965
- [9] H.K.Fauske:
Nucleation of Liquid Sodium in Fast Reactors
Reactor Technology, Vol. 15, No. 4, Winter 1972-1973
S. 278-302
- [10] P.K.Holland, R.H.S.Winterton:
Nucleation of Sodium Boiling from Surface Cavities
Containing Gas
Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 16, 1973, S. 1453-1458
- [11] R.E.Holtz, H.K.Fauske, D.T.Eggen:
Inert-Gas Transport in Liquid Metals During Boiling
Experiments
Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 16, 1973. S. 520-524
- [12] R.Sauer, I.Szabo:
Mathematische Hilfsmittel des Ingenieurs, Tl. IV
Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1970
- [13] D.Smidt: Persönliche Mitteilung
- [14] M.Jakob, W.Linke:
Der Wärmeübergang von einer waagerechten Platte
an siedendes Wasser, Z. Forschung, 4. Bd., Heft 2,
März 1933, pp. 75-81
- [15] S.G.Bankoff:
Entrapment of Gas in the Spreading of a Liquid
over a Rough Surface, A. I. Ch. E. J. 4,
März 1958, pp. 24-26

[16]

Y.Y.Hsu:

On the Size Range of Active Nucleation Cavities
on a Heating Surface, I. Heat Transfer, Trans. ASME,
Ser. C, Vol. 84, No. 3, Aug. 1962, pp. 207-216

[17]

R.Riethmüller:

Experimental Investigation of the Time Delay
prior to the Inception of Sodium Boiling (Vortrag).
Meeting of the Liquid Metal Boiling Working Group,
Grenoble, 24.-26.April, 1974

[18]

I.A.Ghormley:

Nucleation of Bubbles in Superheated Aqueous
Solutions by Fast Particles. I. Nucl. Energy,
Pergamon Press Ltd. London, Vol. 6, 1958, S. 300-302

[19]

P.C.Wayner:

Fluid Flow in the Interline Region of an Evaporating Non-Zero
Contact Angle Meniscus. Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 16,
S. 1777-1783

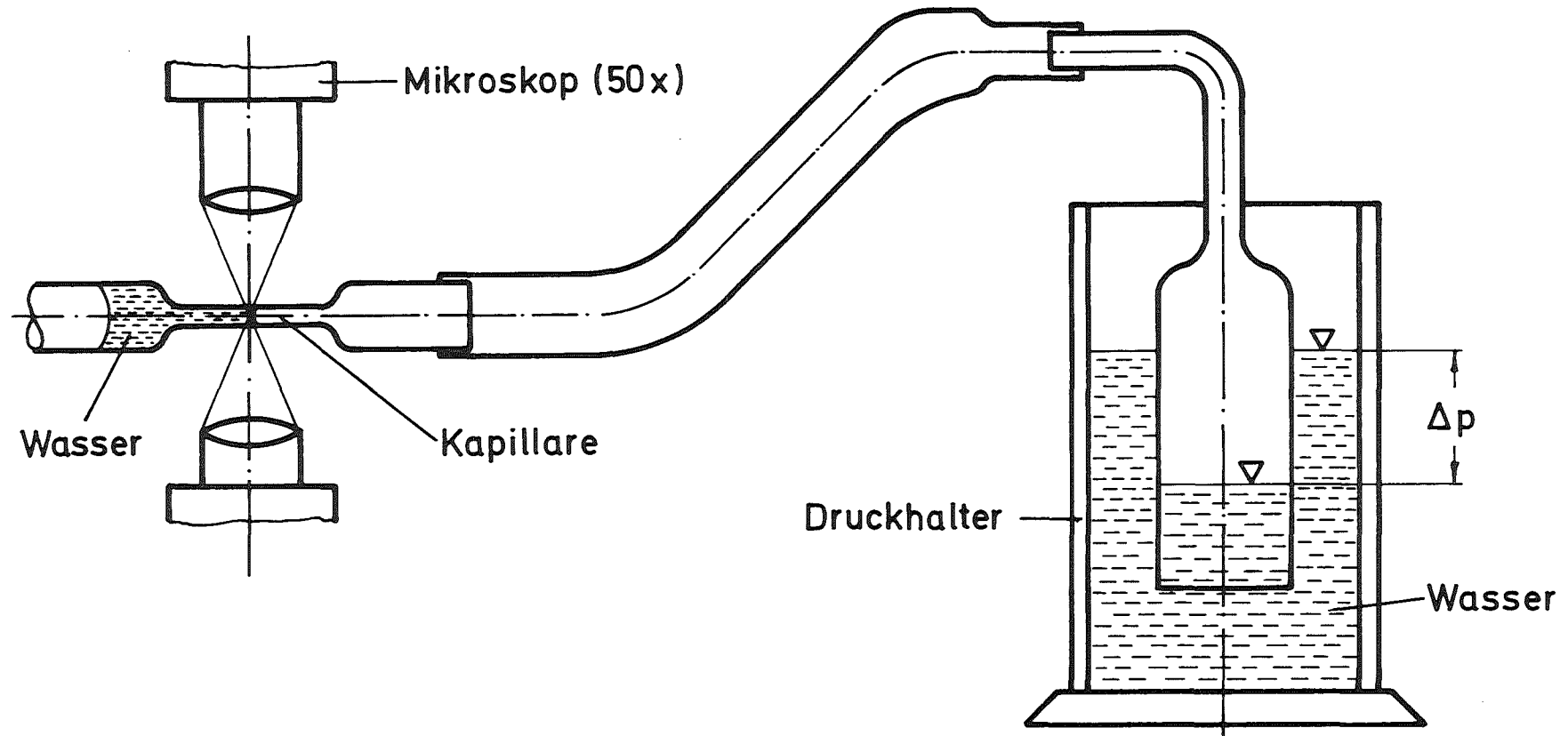


Abb.1 Schematische Darstellung der zur Beobachtung des Randlinienkriechens verwendeten Anordnung

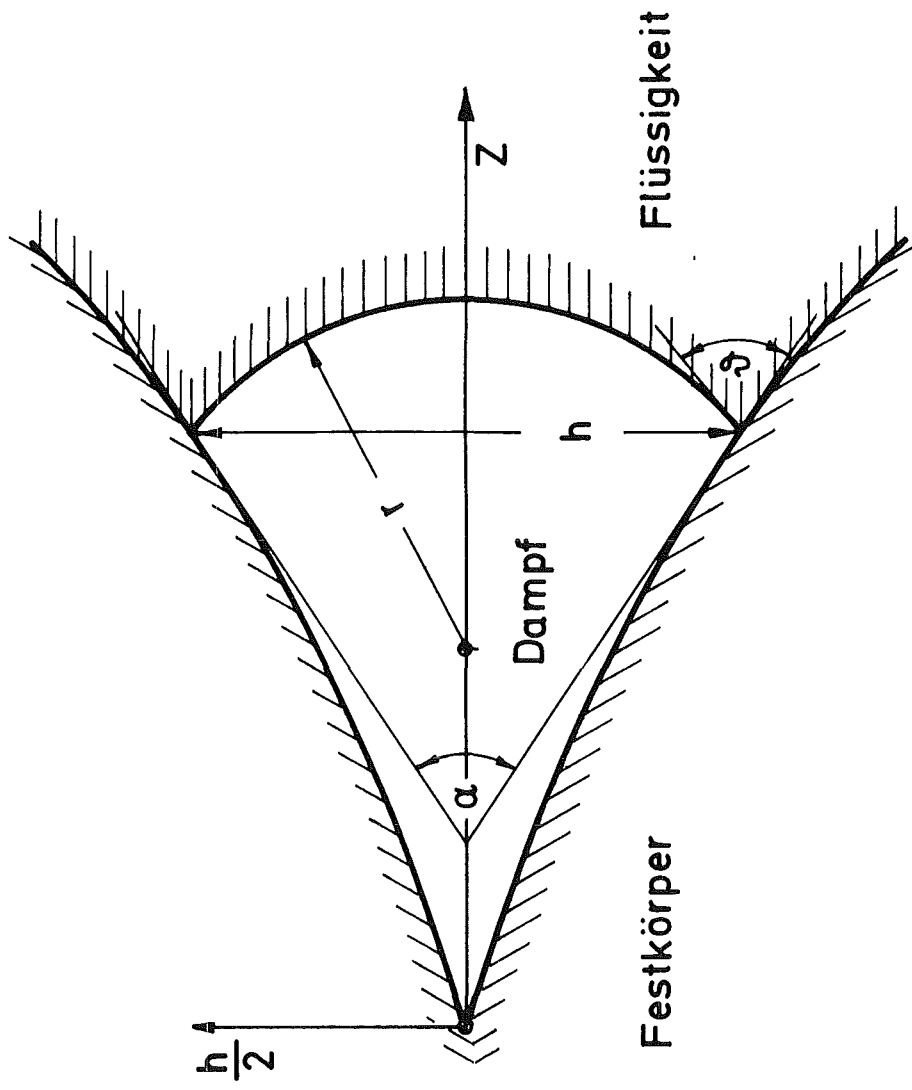


Abb. 2 Keilspalt - Siedekeim

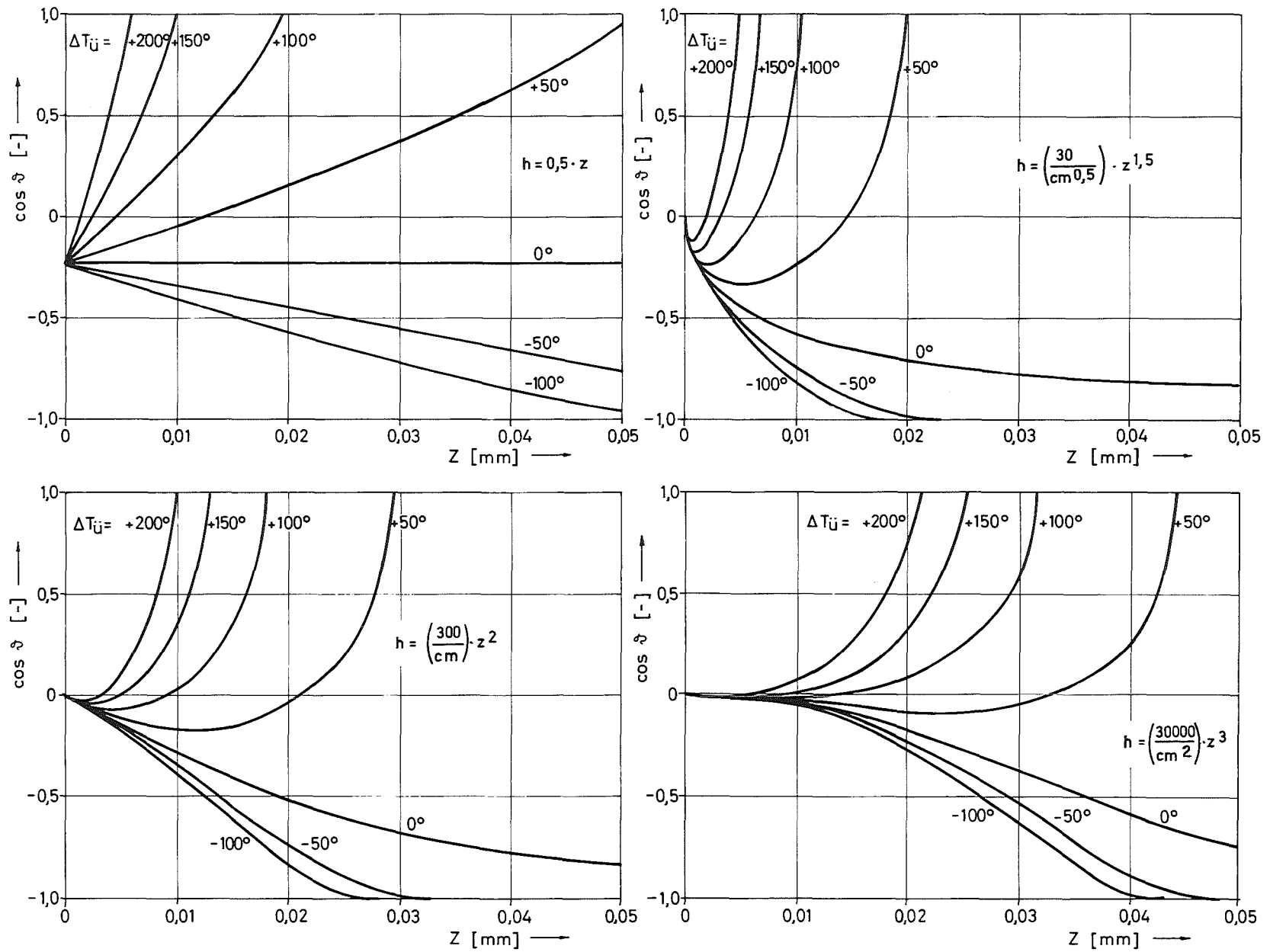


Abb. 3 Verlauf von $\cos \vartheta$ in Abhängigkeit von der Überhitzung $\Delta T_{\ddot{u}}$ [K] für verschiedene Keimformen ($h = \text{const.} \cdot Z^n$) als Funktion der Tiefenkoordinate Z [mm].

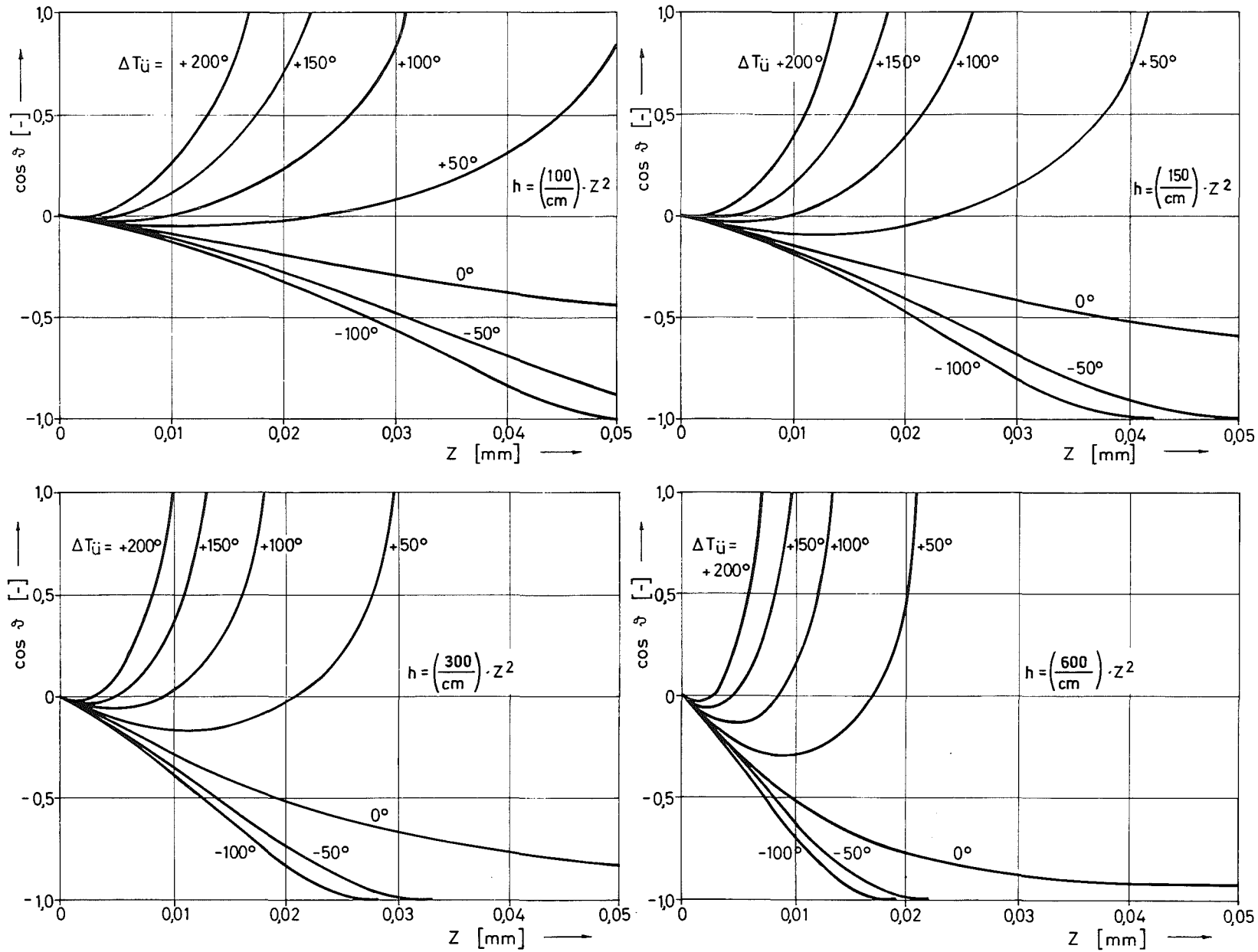


Abb. 4 Verlauf von $\cos \phi$ in Abhängigkeit von der Überhitzung $\Delta T_{\ddot{u}}$ [K] und von der Keimform ($h = \text{const} \cdot Z^2$) als Funktion der Tiefenkoordinate Z [mm]

$c = 1$
 $\cos \vartheta \max = -0,2$
 $\Delta T^* = 40$
 $(\Delta Z/\beta)_{\max} = 1000$
 $\Delta \cos \vartheta = 0,2$
 $c_m = 1$
 $m = 2$

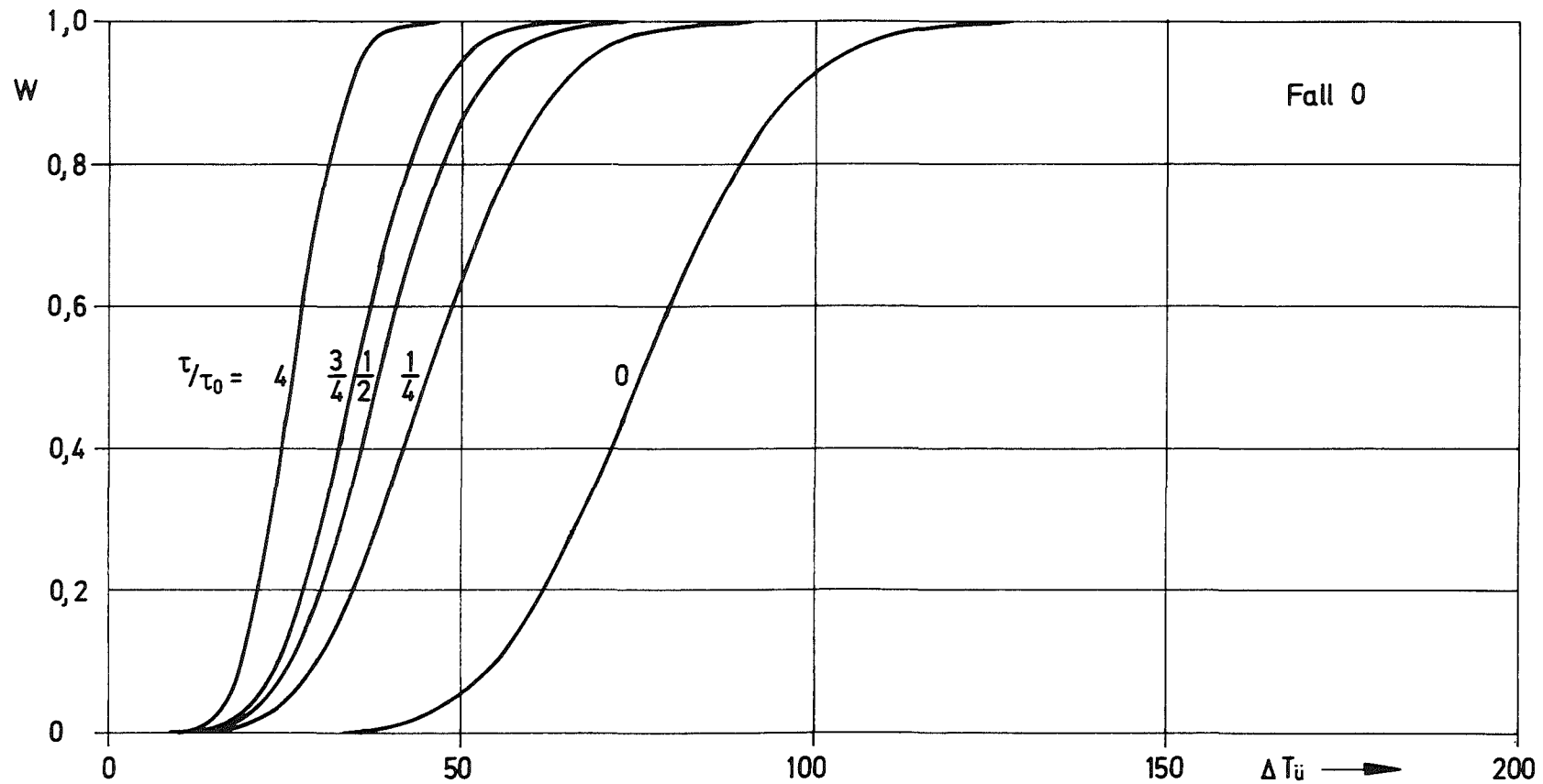


Abb. 5 Berechnete Verteilungsfunktion der Siedewahrscheinlichkeit (Referenzfall)

$$\cos \vartheta_{\max} = -0,1$$

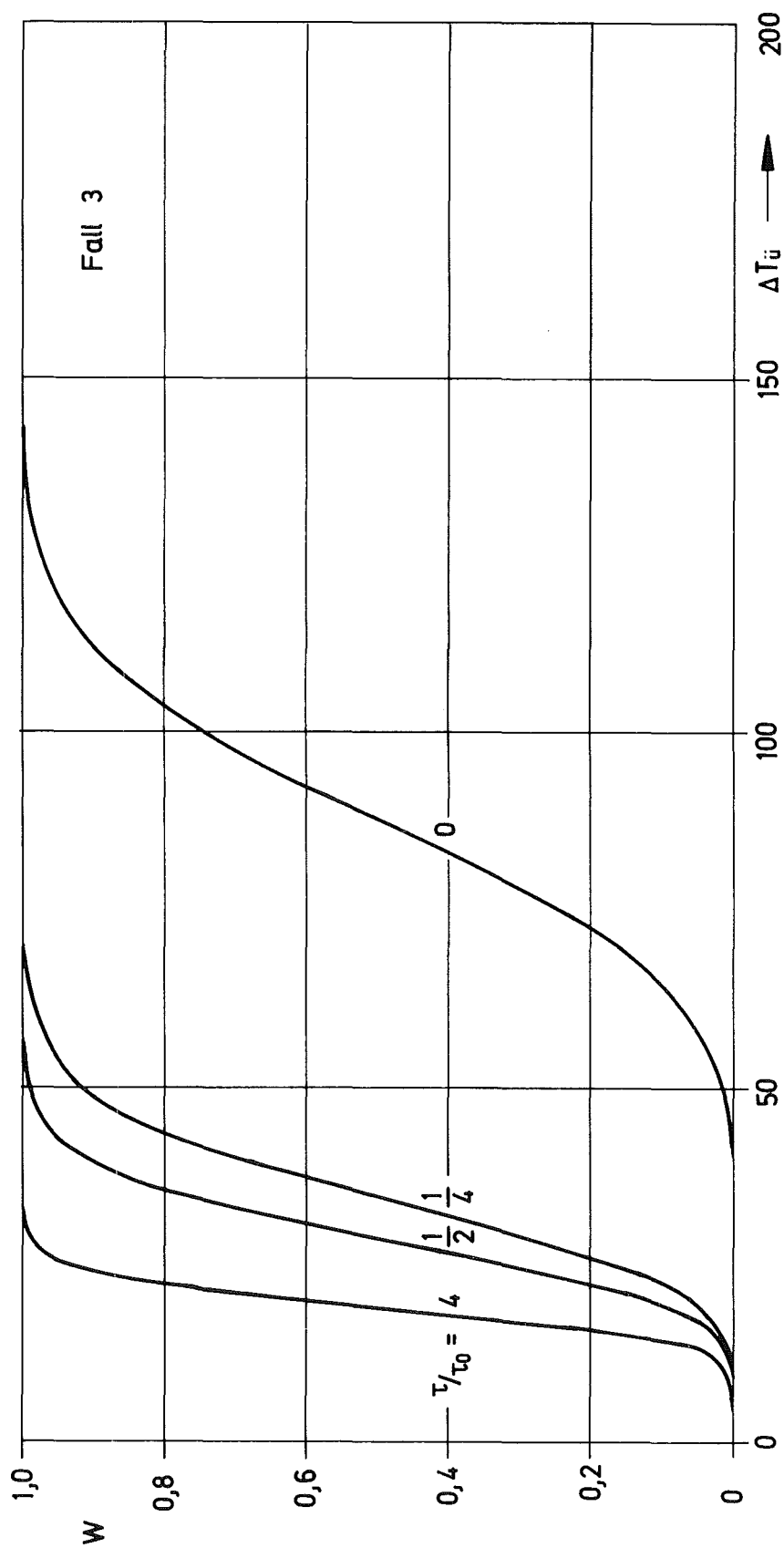


Abb. 6 Berechnete Verteilungsfunktion der Siedewahrscheinlichkeit (Änderung von $\cos \vartheta_{\max}$)

$$\Delta \cos \vartheta = 0,1$$

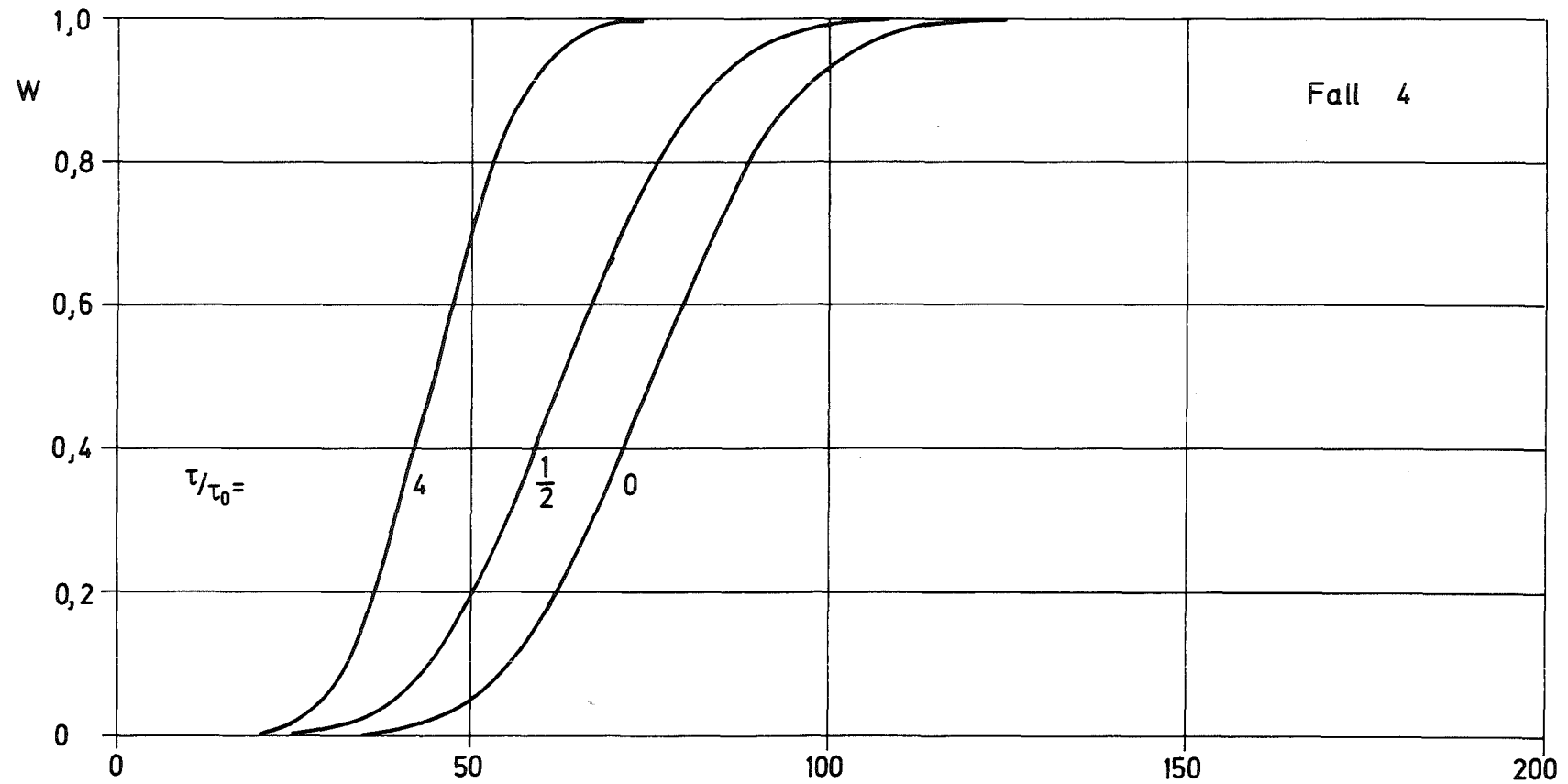


Abb. 7 Berechnete Verteilungsfunktion der Siedewahrscheinlichkeit (Änderung von $\Delta \cos \vartheta$)

$\Delta \cos \vartheta = 0,1$

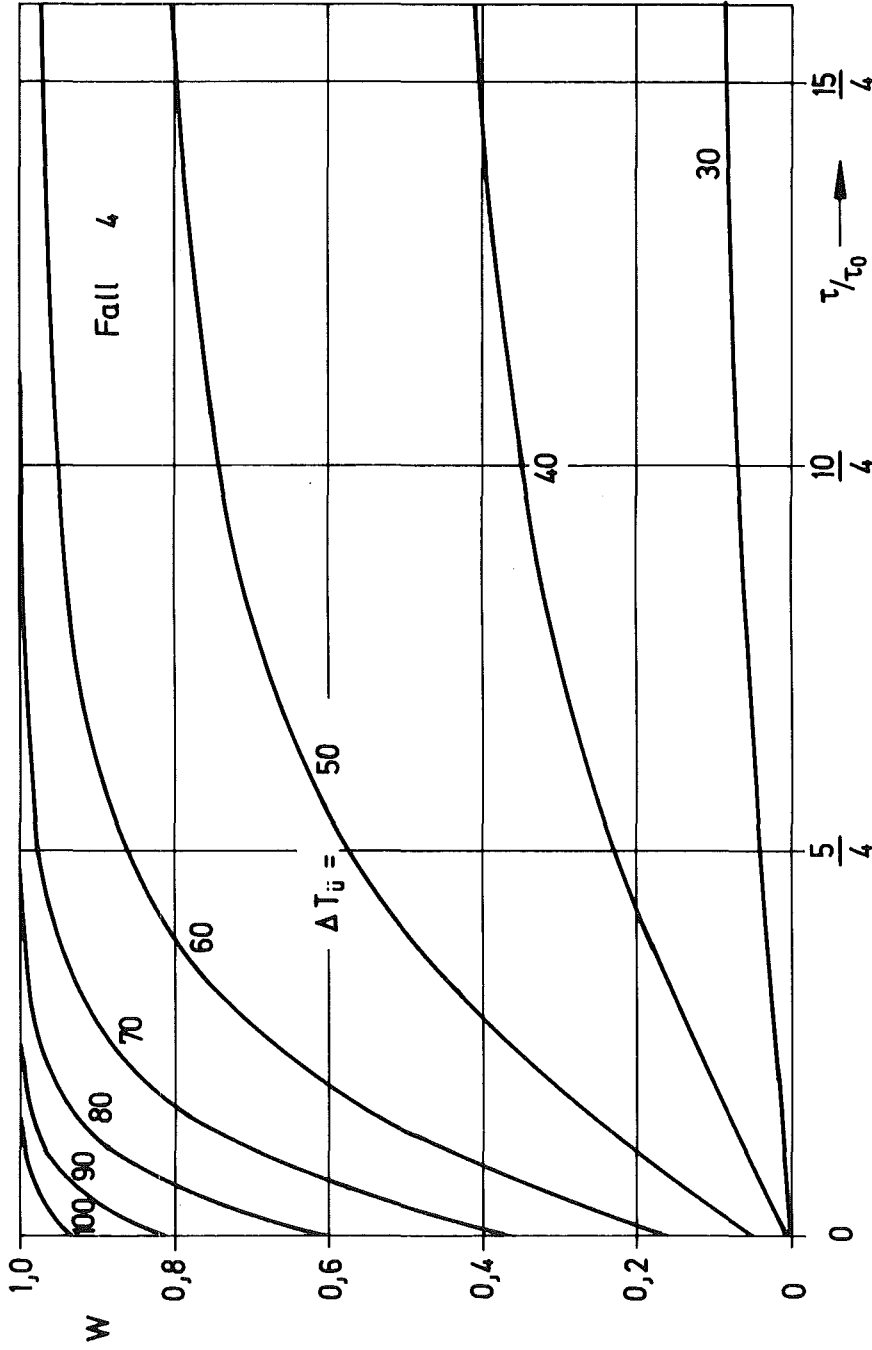


Abb. 8 Verteilungsfunktion der Siedewahrscheinlichkeit als Funktion der Zeit
(wie Abb.7)