



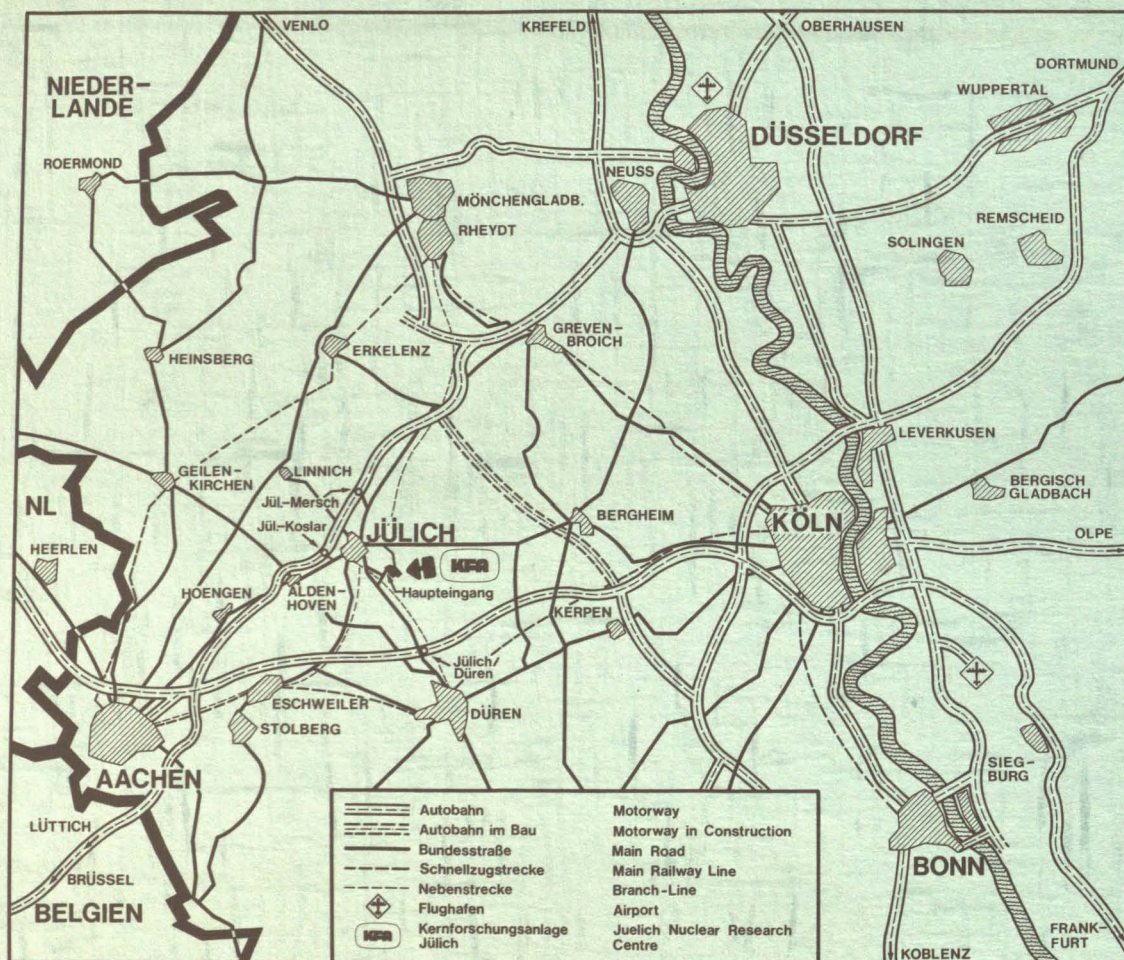
KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Festkörperforschung

**Experimentelle Untersuchung des
dendritischen Wachstums von Kristallen
in unterkühlten Schmelzen.**

von
U. Lappe

Jül - 1671
August 1980
ISSN 0366 - 0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1671

Institut für Festkörperforschung Jül - 1671

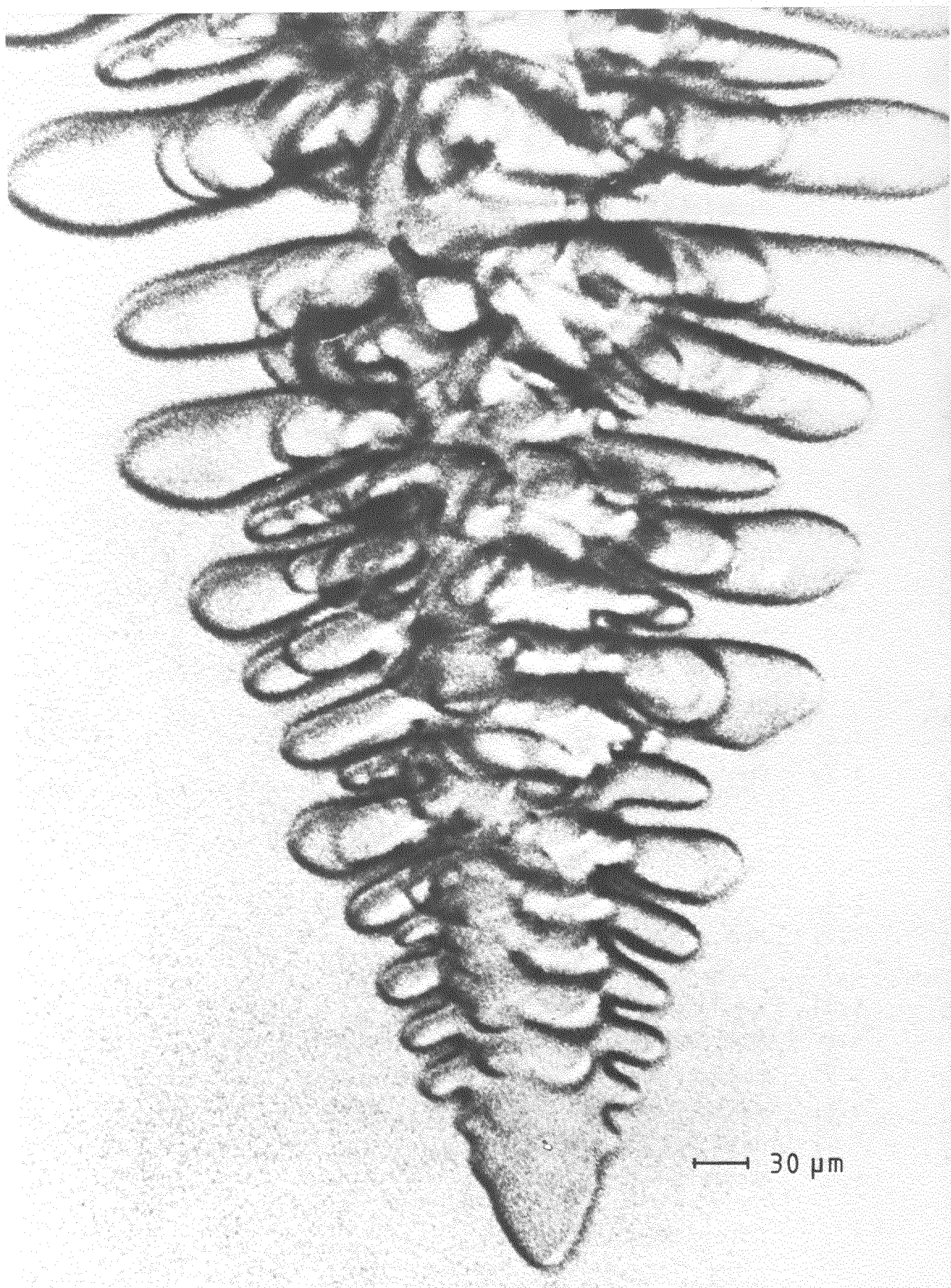
Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 0 24 61/6 10 · Telex: 833 556 kfa d

Experimentelle Untersuchung des dendritischen Wachstums von Kristallen in unterkühlten Schmelzen.

von
U. Lappe

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Zusammenfassung	1
2. Einleitung	5
Problemstellung, Theoretische Modelle, insbesondere das Langer & Müller-Krumb- haar Stabilitätskriterium	
3. Modellsubstanz	19
3.1. Struktur und Eigenschaften von Succinonitril	19
3.2. Reinigung der Substanz	22
4. Apparatur	25
4.1. Konstruktionsprinzip	25
4.2. Thermostatisierung	27
4.3. Temperaturmessung	43
4.4. Meßzelle	45
4.5. Die Verwendung einkristalliner den- dritischer Impflinge	52
4.6. Thermoanalyse, T_m -Bestimmung	57
4.7. Photomakroskop	60
5. Meßergebnisse	63
5.1. Geschwindigkeitsmessung	63
5.2. Diskussion zur Geschwindigkeitsmessung	65
5.3. Radianbestimmung	69
5.4. Diskussion zur Radianbestimmung	71
5.5. Δv - und ΔR -Messungen	84
5.6. Bestimmung des Seitenastabstandes λ	89
5.7. Makromorphologie und Multiplikation	91
5.8. Makro- und Mikromorphologie einzelner primärer Stämme	101
5.9. Unfreies dendritisches Wachstum	109
6. Literaturverzeichnis	114
7. Danksagung	119



Momentaufnahme eines wachsenden Succinonitrildendriten
Wachstumsgeschwindigkeit $v = 0,2 \text{ mm/sec}$, Spitzenradius $R = 9 \text{ }\mu\text{m}$
Unterkühlung $\Delta T = 1,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Blitzdauer $0,1 \text{ m sec}$

1. Zusammenfassung

Freies dendritisches Wachstum von Kristallen in unterkühlten Schmelzen wurde an der Modellsubstanz Succinonitril im Unterkühlungsbereich $0,9\text{ }^{\circ}\text{C} \leq \Delta T \leq 2,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ unterhalb der Schmelztemperatur $T_m = 58,115\text{ }^{\circ}\text{C}$ experimentell untersucht.

Ziel war es, theoretische Vorhersagen, insbesondere die von Langer & Müller-Krumbhaar (L&M), zu überprüfen.

Zu diesem Zweck wurden völlig neue Untersuchungsmethoden entwickelt und angewandt.

Damit gelang es, einkristalline dendritische Impflinge zu erzeugen, zu fixieren und so zu justieren, daß sie unter Erhaltung ihrer Orientierung in einer ebenfalls neu entwickelten Meßzelle zur Erzeugung freien dendritischen Wachstums wählbarer Orientierung herangezogen werden können.

So war es möglich, die Wachstumsrichtung für sämtliche Versuche parallel zur Bildebene eines in 3 Achsen motorisch verfahrbaren Photomakroskops auszurichten und den Spitzenbereich des Dendriten ohne Projektionsfehler während des Wachstums zu verfolgen, zu photographieren und seine Geschwindigkeit aufzuzeichnen.

In der Meßzelle wurde der Schmelzpunkt als Maß für die Probenreinheit auf $10^{-3}\text{ }^{\circ}\text{C}$ genau gemessen.

Der die Apparatur umgebende Präzisionsthermostat erreichte in frei fließendem Medium eine Regelgüte von $\pm 2 \times 10^{-4}\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ und $10^{-3}\text{ }^{\circ}\text{C/Woche}$.

Ergebnisse:

Die Vorhersagen der L&M-Theorie konnten im wesentlichen bestätigt werden.

Bei gegebener Unterkühlung wuchsen die Dendriten im Mittel stets mit gleicher Geschwindigkeit v und gleichem Krümmungsradius R an der Spitze.

Wachsende Unterkühlung führt zu wachsender Geschwindigkeit bei verringertem Radius.

Gegenüber den von L&M vorausgesagten Radien- bzw. Geschwindigkeitswerten betrugen die Abweichungen bei $\Delta T = 0,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 5 % bzw. 60 %, bei $\Delta T = 2,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 40 % bzw. 35 %.

Die R- und v-Abweichungen kompensieren sich dergestalt, daß eine der theoretischen Hauptaussagen, nämlich $v \cdot R^2 \approx \text{const.}$, in etwa erhalten bleibt.

Erstmalig wurden von L&M vermutete periodische R- und v-Schwankungen um einen festen R-v-Mittelwert, den sogenannten Arbeitspunkt, während des Wachstums bei $\Delta T = \text{const.}$ qualitativ experimentell bestätigt.

Beobachtungen unfreien dendritischen Wachstums zeigen jedoch, daß die Einstellung dieses Arbeitspunktes durch die Annahmen der L&M Theorie nicht ausreichend begründet werden kann.

Sie legen vielmehr die Hypothese nahe, daß temperaturabhängige Anisotropiekräfte dominierend sowohl die paraboloid Grundform der Dendritenspitze als auch die primäre Seitenastentstehung und damit den Arbeitspunkt als Funktion der Unterkühlung festlegen.

Der von Langer und Müller-Krumbhaar theoretisch angenommene Zusammenhang zwischen Seitenastabstand λ und Spitzenradius R, $\lambda = 2 R$, wurde experimentell mit $\lambda = 2,25 R$ näherungsweise bestätigt, die Vorhersage $\lambda = 2\lambda_s$ weicht, wie die Radien, zwischen 5 % bei $\Delta T = 0,9^\circ \text{C}$ und 40 % bei $\Delta T = 2,3^\circ \text{C}$ von den Meßwerten ab.

Es wurde festgestellt, daß auch λ ähnlichen Schwankungen wie R und v unterliegt.

Gegenüber den R- und v-Werten der geeignetsten Theorien der "Hypothese der Maximalen Geschwindigkeit" ergeben sich Abweichungen von einigen 100 %.

Die morphologische Beschreibung primärer Dendritenhauptstämme, derzufolge die Einhüllende ihrer Seitenäste einen Winkel $\theta(\Delta T)$ mit $0^\circ \lesssim \theta_{\text{Grenz}} \leq \theta \leq 90^\circ$ für $0^\circ \text{C} < \Delta T \leq 3,5^\circ \text{C}$ aufspannt, wurde präzisiert:

Einem meist überwiegenden Bereich mit θ wie bisher angegeben, ist für $\Delta T \leq \hat{\Delta T} \approx 1,5^\circ \text{C}$ eine stumpfe Spitze mit $\theta \approx 53^\circ \neq f(\Delta T)$ vorgelagert.

Für $\Delta T > \hat{\Delta T}$ geht ihm ein lanzenförmiger Teil voraus, der mit wachsendem ΔT länger und schlanker wird und ebenfalls eine stumpfe Spitze mit $\theta \approx 53^\circ$ besitzt.

Im Vergleich zu den Experimenten Glicksman's konnte die Unterkühlungsgrenze bei den Radianmessungen von $\Delta T \approx 1,5^\circ\text{C}$ auf $\Delta T = 2,3^\circ\text{C}$ erweitert werden.

Im gemeinsamen Meßbereich ergeben sich, hauptsächlich durch größere Reinheit der von uns verwendeten Substanz bedingt, im Mittel um 40 % höhere, der L&M-Theorie nähere Radianwerte.

Hinsichtlich der mittleren Wachstumsgeschwindigkeiten zeigt sich unter Berücksichtigung der Verunreinigungen eine vorzügliche Übereinstimmung.

Im direkten Widerspruch zu den Aussagen Glicksman's steht die Feststellung, daß eine Zunahme der Verunreinigungen von $5 \cdot 10^{-5}$ auf 10^{-3} - bezogen auf den Molenbruch - bei gegebenem $\Delta T \leq 2^\circ\text{C}$ zu wesentlichen Geschwindigkeitssteigerungen und Radianminderungen führt.

Umfangreiche Experimente mit einkristallinen dendritischen Impflingen ergaben, daß dendritisches Wachstum seine kristalline Orientierung unter räumlichen Zwangsbedingungen, die die Ausbildung der üblichen Strukturen verhindern, aufrechtzuerhalten vermag.

Ebenso bleibt sie während des Wachstums durch Bereiche unterschiedlicher Unterkühlung erhalten unter Ausbildung ähnlicher, jedoch verschieden dimensionierter Strukturen.

Zukünftige Entwicklungen:

Erweiterung des Radianmeßbereichs hin zu größeren Unterkühlungen, quantitative Analyse der R- und v-Oszillationen, der R- und v-Verunreinigungsabhängigkeit sowie des unfreien dendritischen Wachstums.

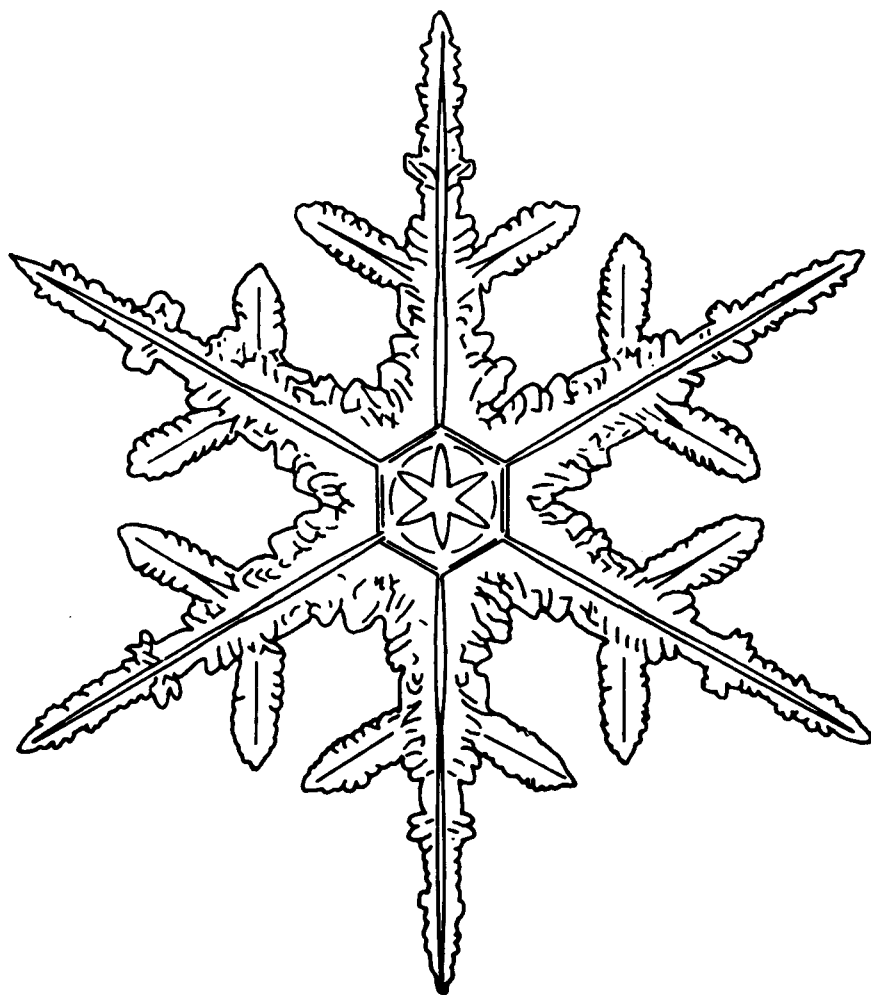


Bild 1: Schneeflocke

2. Einleitung

Die Schneeflocke, Bild 1, ist ein besonders bekanntes und eindruckvolles Beispiel dendritischen Wachstums.

In Anbetracht der hohen Symmetrie erhebt sich die Frage: Wie ist es möglich, daß die einzelnen Äste mit der gleichen Geschwindigkeit wachsen, obwohl ihre Spitzen schon frühzeitig - bei gegenseitigem- und Zentrumsabstand $\gg$ thermische Diffusionslänge l_{Diff}^* - als voneinander unabhängig betrachtet werden müssen?

Dies ist nur möglich, wenn sich unabhängig von zufälligen Anfangsbedingungen zu gegebener Unterkühlung $\Delta T = \text{const.}$ ganz bestimmte stabile Werte der Wachstumsgeschwindigkeit v und des Spitzenradius R einstellen.

Mit anderen Worten, jeder Ast muß als ein sich selbst organisierendes System mit einem stabilen Arbeitspunkt $(R, v) = f(\Delta T)$ betrachtet werden.

Die Frage, wo dieser Arbeitspunkt liegt und warum er stabil ist, beschäftigt Theoretiker seit etwa 30 Jahren.

In diesen Modellen wird der wachsende Dendrit durch einen semi-infiniten, paraboloiden Körper ohne Seitenäste ersetzt, der sich gleichmäßig in Längsrichtung bewegt, siehe Bild 2 rechts oben.

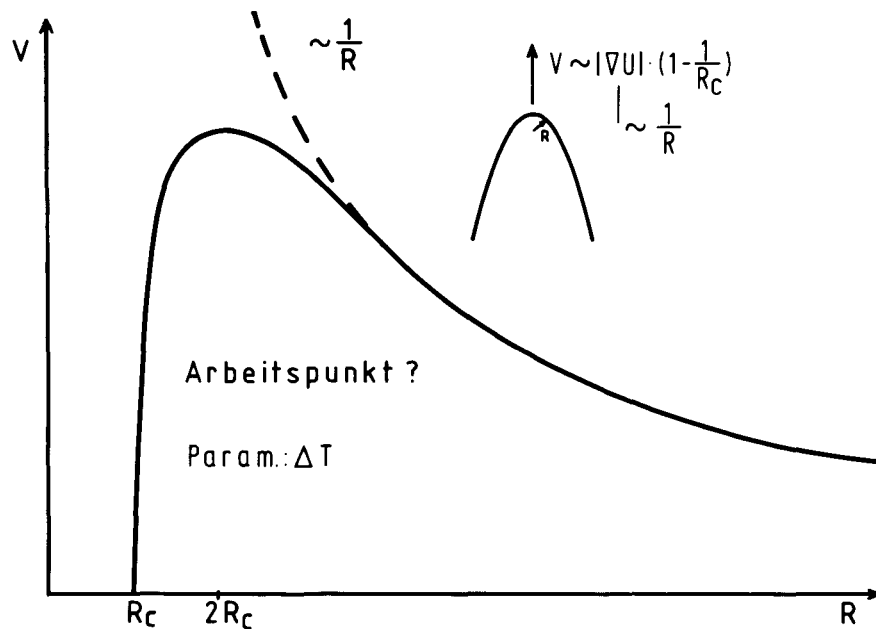
Sein Spitzenradius ist ausschließlich durch zufällige Anfangsbedingungen gegeben, seine stationäre Geschwindigkeit wird durch Wärmediffusion in die umgebende, um ΔT unterkühlte Schmelze bestimmt - verbunden mit geeigneten thermodynamischen Randbedingungen auf seiner bewegten Oberfläche.

Je kleiner der Radius, desto größer das Raumwinkelement, in das der wachsende Dendrit die entstehende latente Wärme abgeben kann, d.h. v wird proportional dem Gradienten des Diffusionsfeldes u sein, also $\sim \frac{1}{R}$.

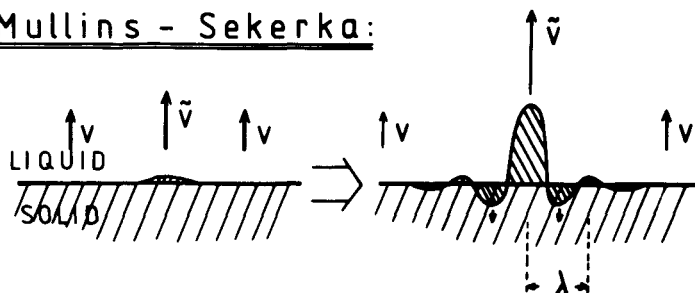
* $l_{\text{Diff}} = 2 D/v$; D = Thermische Diffusionskonstante

v = axiale Wachstumsgeschwindigkeit

Bild 2:
Mögliche
v-R Werte-
paare bei
 $\Delta T = \text{const}$



Mullins - Sekerka:



$$\lambda_s = \sqrt{l_{\text{Diff}} \times d_{\text{Kap}}}$$

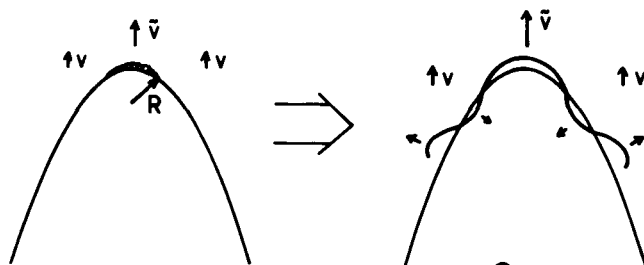
$\lambda < \lambda_s$: Grenzfläche stabil

$\lambda > \lambda_s$: " " instabil

Bild 4:

Zeitliche Ent-
wicklung der
Mullins-Sekerka-
Instabilität

Langer & Müller-Krumbhaar:

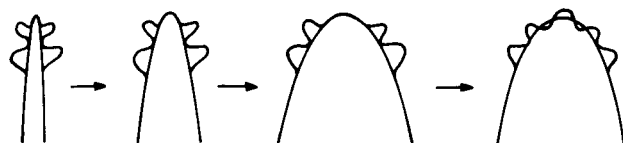


$$R = \lambda_s \text{ bzw. } VR^2 = \text{const.}$$

und Abstand der Seitenäste $\lambda = 2 \lambda_s$

Prinzip der dyna-
mischen Stabili-
tätsanalyse

v-R Drift nach
der "Marginalen
Stabilitätstheorie"



$R < \lambda_s$

$R > \lambda_s$

Da unterhalb des kritischen Keimradius R_c kein Wachstum möglich ist, tritt der Korrektionsfaktor $(1-1/R_c)$ hinzu, so daß sich insgesamt $v(R) \sim |\nabla u| (1-1/R_c)$ mit ΔT als Parameter ergibt (siehe Bild 2).

Bei diesem Modell ist v also von der zufälligen Anfangsbedingung R abhängig, d.h., es gibt zu festem ΔT eine ganze Schar von (R, v) Wertepaaren und nicht ein einziges Wachstumsgesetz $(R, v) = f(\Delta T)$, wie es in der Natur beobachtet wird.

An diesem prinzipiellen Mangel konnten auch zahlreiche Verbesserungen, wie die Zulassung nicht-isothermer Oberflächen und selbstkonsistenter Modellgestalt nichts ändern.

Eine scheinbare Lösung bietet eine Argumentation ähnlich der der Mullins-Sekerka Instabilität, die zunächst kurz erläutert sei:

Zufällige Störungen auf planaren s-l-Grenzflächen, die also verstärkt in die unterkühlte Schmelze ragen, tendieren auf Grund der bevorzugten Wachstumsbedingungen ihrer prominentesten Bereiche dazu, sich selbst zu verstärken.

Zum einen kann der Spitzenbereich seine latente Wärme in ein größeres Raumwinkelement abgeben, während der Übergang zwischen den Flanken und der restlichen, planaren Grenzfläche am stärksten benachteiligt ist, zum anderen wird diese Bevorzugung noch dadurch verstärkt, daß die Oberflächenspannung an der Spitze eine Druckzunahme und an den Übergangskrümmungen eine Druckabnahme bewirkt.

Beides führt zu einem relativen Zurückbleiben der Übergänge hinter der wachsenden planaren Grenzfläche - sogar Rückschmelzeffekte sind möglich -, so daß die anfängliche Störung letztlich eine wellenförmige Kristalloberfläche verursacht, siehe Bild 4 oben links.

Hiermit geht eine Vergrößerung der Grenzfläche einher, welcher die Grenzflächenspannung entgegenwirkt. Je kurzwelliger die Störung, desto größer ist die relative Oberflächenzunahme und die rüchtreibende Kraft. Die Grenzfläche bleibt daher stabil gegenüber Störungen mit $\lambda < \lambda_s = \sqrt{l_{\text{Diff}} \times d_{\text{Kap}}}$ und wird instabil für $\lambda > \lambda_s$.

λ_s = Mullins-Sekerka minimale Wellenlänge planarer Instabilitäten, $d_{\text{Kap}} \equiv d_o$ = Kapillaritätslänge.

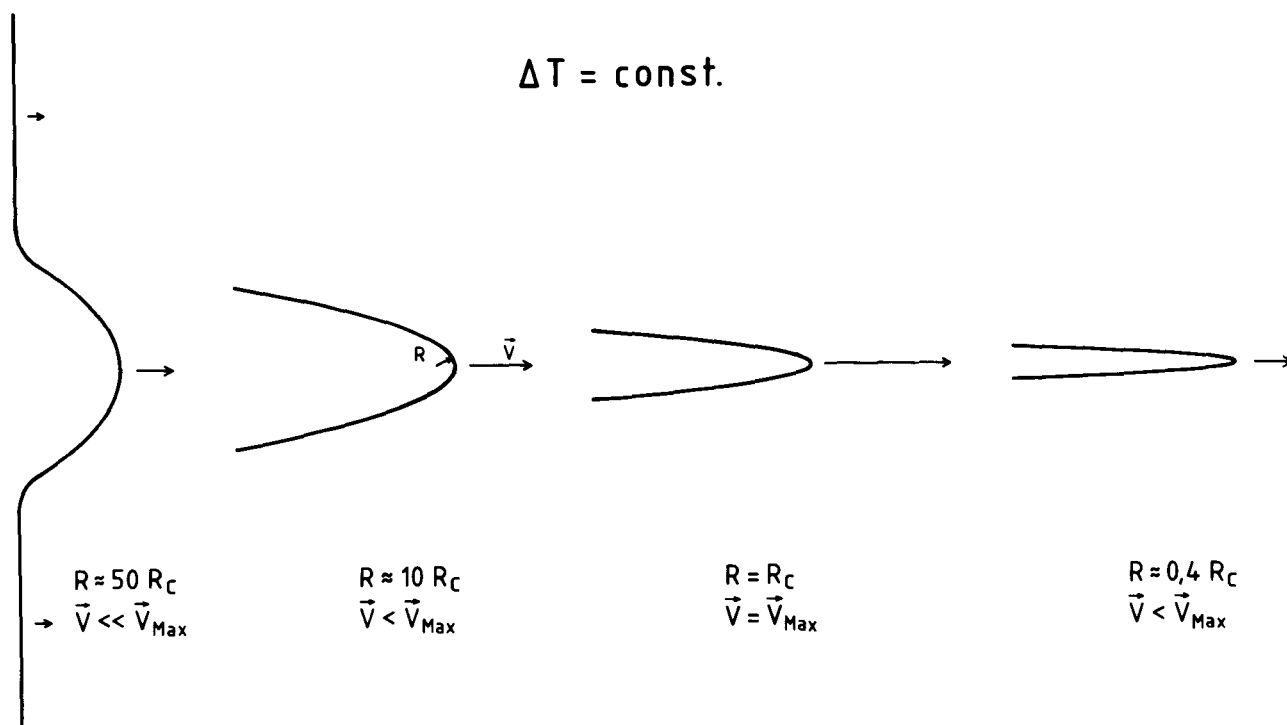


Bild 3: Die Einstellung des Arbeitspunktes gemäß der "Maximalen Geschwindigkeitshypothese"

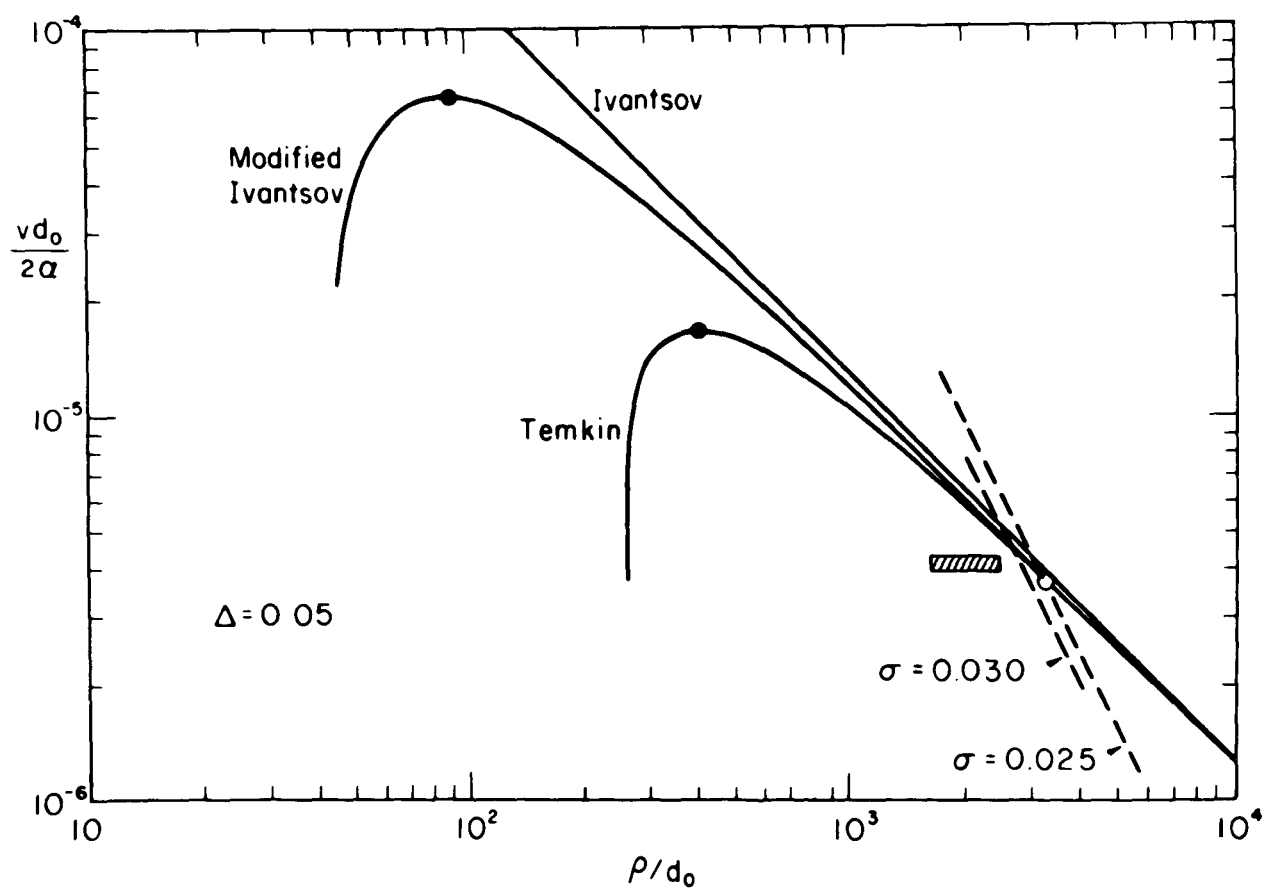


Bild 5: Zur Bedeutung von σ im v - ρ Diagramm

Betrachtet man den seitenarmlosen, paraboloiden Dendriten mit $R > \lambda_s > R_c$ in seinem Anfangsstadium als zufällige Störung, läßt dann jedoch das weitere Geschehen auf der planaren Grenzfläche außeracht und verfolgt sein weiteres Wachstum, siehe Bild 3, so tendiert er mit einer der Erläuterung obiger Selbstverstärkung ähnlichen Argumentation zu stetig abnehmenden Radien und zunehmenden Geschwindigkeiten.

Es wird sich schließlich bei fixiertem ΔT die maximal mögliche Geschwindigkeit als Funktion von R einstellen, der eine obere Grenze durch anwachsende Kapillaritätskräfte und durch die Bedingung $R > R_c$ gesetzt ist.

Diese sogenannte "Hypothese der maximalen Geschwindigkeit, $\partial v / \partial R = 0$ " kann als Selbstorganisationsmechanismus mit festem Arbeitspunkt betrachtet werden.

Da es keine sehr genauen Experimente gab, konnte sie, gestützt durch die - irrtümliche - Überlegung, daß beim Wettbewerb zwischen vielen Dendriten im Diffusionsfeld der jeweils Schnellste übrig bleibt und in Ermangelung anderer Kriterien lange Zeit in zahlreichen, stets weiter verbesserten Ausführungen Geltung behalten.

Genauere Messungen durch Glicksman, Schäfer und Ayers /9/ ergaben, daß die theoretisch vorhergesagten Geschwindigkeiten die tatsächlich erreichten um das 5 bis 10fache übertrafen.

Angeregt durch Arbeiten von Lesoult, Glicksman /9/, Holtzmann /12/, Oldfield /31/ und Kotler und Tiller /16/ unterzogen Langer und Müller-Krumbhaar (L&M) /18-24, 26-28/ den wachsenden Dendriten einer dynamischen Stabilitätsanalyse.

Sie führte zu einem Stabilitätskriterium, welches - wird es anstelle der "Maximalen Geschwindigkeitshypothese" und in Verbindung mit der stationären Theorie benutzt - Wachstumsraten ergibt, die im Wesentlichen mit den bisherigen experimentellen Beobachtungen übereinstimmen.

Bild 5 macht dies anschaulich deutlich.

Hier ist die normierte Wachstumsgeschwindigkeit $V \equiv \frac{v d_o}{2\alpha}$ als Funktion des normierten Spitzenradius $\tilde{R} \equiv R/d_o \equiv \tilde{\rho}$ mit der normierten, bzw. reduzierten Unterkühlung $\Delta = \Delta T \cdot c_p/L$ als Parameter, hier $\Delta = 0,05 \hat{=} \Delta T = 1,155^\circ\text{C}$, aufgetragen. L = Schmelzwärme, c_p = spezifische Wärme bei konstantem Druck.

Innerhalb des schraffierten Rechtecks befinden sich die streuenden experimentellen Werte, die ausgefüllten Kreise stellen die theoretischen Vorhersagen der zwei gebräuchlichsten Theorien des "Maximalen Geschwindigkeitsprinzips" dar, der offene Kreis zeigt die Vorhersage des Stabilitätskriteriums.

Die L&M Theorie besteht aus den beiden folgenden wesentlichen Elementen:

Erstens wird angenommen, daß im zeitlichen Mittel die Bewegung der Dendritenspitze stationär ist und gut durch die Ivantsov'sche Lösung für einen isothermen, zylindersymmetrischen, paraboloiden Nadelkristall angenähert werden kann.

Das bedeutet, daß die thermische Diffusionslänge l_{Diff} als groß gegenüber R angesehen wird und daß R als genügend groß gegenüber d_o angenommen werden kann, so daß Kapillaritätskorrekturen in der Abschätzung der mittleren stationären Wachstumsgeschwindigkeit v vernachlässigt werden können.

Also $l_{\text{Diff}} \gg R \gg d_o$.

Dies führt auf $\Delta \hat{=} p e^p E_1(p)$ (1) mit $E_1(p) = \int_p^\infty \frac{e^{-y}}{y} dy$.

Hierin ist p die Pecletzahl: $p = \frac{vR}{2\alpha} = \frac{R}{l_{\text{Diff}}} = \frac{R}{d_o} V$ (2); $p \ll 1$.

Gleichung (1) bestimmt also lediglich das Produkt $v \cdot R$ bzw. p als $f(\Delta)$.

Das zweite wesentliche Element der L&M-Theorie besteht darin, das bereits erläuterte Prinzip der Mullins-Sekerka-Instabilität auf den Ivantsov'schen Nadelkristall anzuwenden, d.h. der Spitze des Primärdendriten eine zufällige Störung aufzuprägen und die zeitliche Entwicklung zu verfolgen, also eine Stabilitätsanalyse anzufertigen, siehe Bild 4.

Dabei zeigt sich vor allem, daß der Arbeitspunkt nicht in direktem Zusammenhang mit der Lage des Geschwindigkeitsmaximums im $v(R)$ Diagramm steht.

Vielmehr ergeben umfangreiche Berechnungen, daß im Falle kleiner, jedoch nicht verschwindender Kapillarität der dynamisch stabile Arbeitspunkt dadurch ausgezeichnet ist, daß der dimensionslose Parameter $\sigma \equiv \lambda_0/R^2 = (\lambda_s/2\pi R)^2$ den Wert $\sigma^* = 0,025 \pm 0,005$ (3) annimmt.

Dies ist konsistent mit $R = \lambda_s$ (4) für $\sigma = \sigma^*$.

Aus (3) ergibt sich mit (2) und $\lambda_s = 2\pi \sqrt{\frac{2\alpha \cdot d_0}{v}} = \frac{2\pi \cdot d_0}{\sqrt{v}}$

die einfache Relation $v = \sigma^* p^2$ (5) bzw. übersichtlicher

$$v \cdot R^2 = \frac{d_0 \cdot 2\alpha}{\sigma^*} = \text{const.} \quad (6).$$

(5) bestimmt in Verbindung mit (1) $v = v(\Delta)$.

Für ein Verständnis der dynamischen Stabilität ist es notwendig, kurz die Bedeutung ab- bzw. zunehmender σ -Werte zu erläutern und die zeitliche Entwicklung der aufgeprägten Störungen für $\sigma < \sigma^*$ und $\sigma > \sigma^*$ zu betrachten:

Wie in Bild 5 dargestellt, korrespondieren kleine Werte von σ mit langsamen und "dicken" Dendriten, große Werte von σ mit spitzen und schnellen Dendriten.

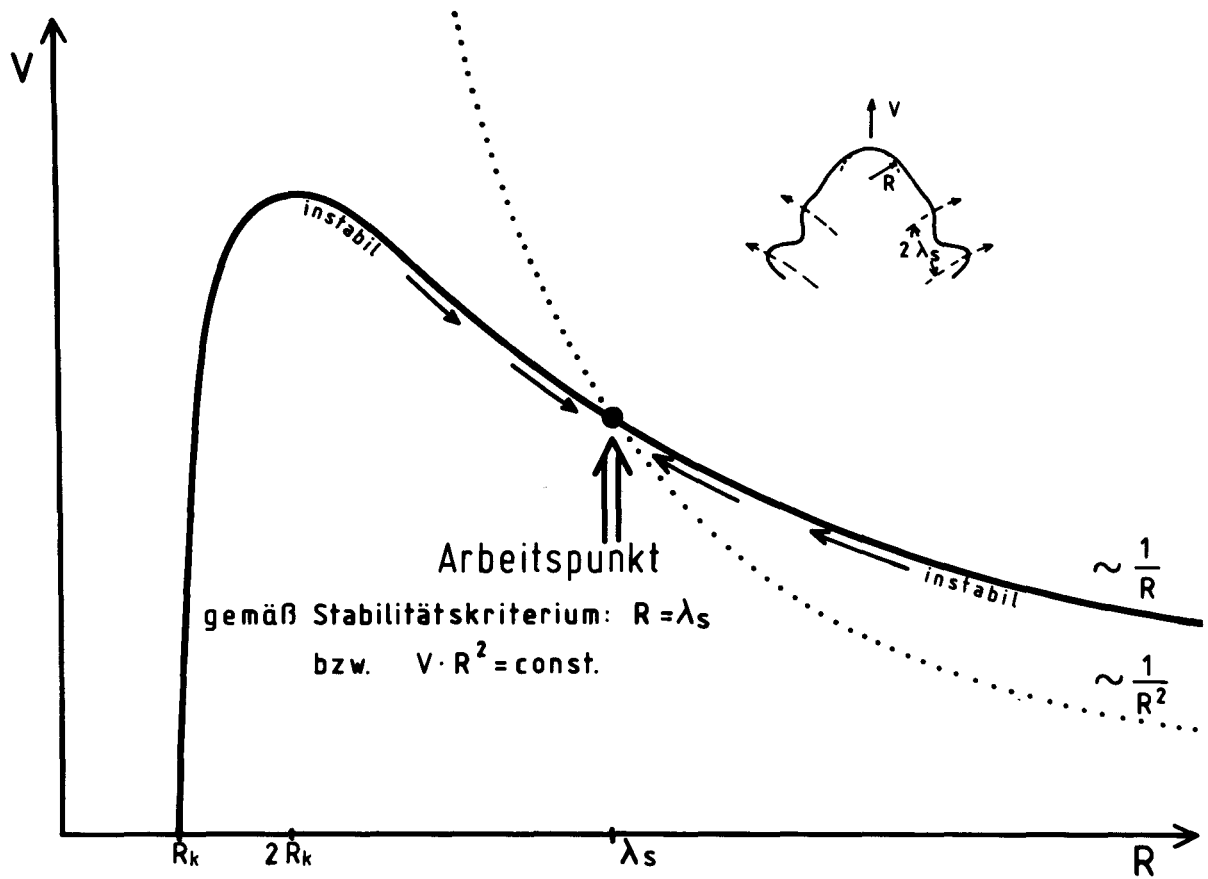


Bild 6: Die Einstellung des Arbeitspunktes gemäß der "Marginalen Stabilitätshypothese".

Im Einzelnen bedeutet $\sigma = \sigma^* \rightarrow \sigma = \sigma_1 > \sigma^*$ eine Radienabnahme gemäß Gleichung (3) und (4) $R = \lambda_s \rightarrow R = R_1 < \lambda_s$ und eine Geschwindigkeitszunahme gemäß (2), (3) und (4)

$$v_R = v_{R=\lambda_s} \rightarrow v_R = v_{R_1} > v_{R=\lambda_s}$$

Entsprechendes gilt für $\sigma_1 < \sigma^*$.

Besonders anschaulich stellt sich dieser Sachverhalt auf Grund Gleichung (6) in Bild 6 dar:

$$\text{Mit } \sigma = \text{const als Parameter schneidet die Kurve } v = \frac{d_o 2\alpha}{\sigma \cdot R^2} \sim \frac{1}{R^2}$$

die Kurve $v \sim \frac{1}{R}$ für $\sigma = \sigma^*$ im Arbeitspunkt mit $R = \lambda_s$ und

$$v_{\lambda_s} = \frac{d_o 2\alpha}{\sigma^* \lambda_s^2}.$$

Für $\sigma = c_1 > \sigma^*$ liegt der Schnittpunkt in $R < \lambda_s$ und $v > v_{\lambda_s}$, also oberhalb - und für $\sigma = c_2 < \sigma^*$ unterhalb des Arbeitspunktes.

Für die zeitliche Entwicklung der aufgeprägten Störungen gilt Folgendes:

Bei kleinen, endlichen $\sigma < \sigma^*$ entstehen spitzenspaltende Deformationen, welche ihrerseits, bedingt durch die vorausgesetzten kleinen, jedoch nicht verschwindenden Kapillaritätskräfte, sekundäre Störungen erzeugen.

Diese bewegen sich auf solche Weise - stets weiter wachsend - den Dendriten hinab, daß ihre Ausgangspunkte im Laboratoriumssystem stationär bleiben und sie sich zu untereinander und gegenüber dem Stamm orthogonalen Seitenästen entwickeln.

Letzteres ist die sogenannte Seitenarminstabilität.

Für zunehmende σ nehmen die Verstärkungsraten für die Spitzeninstabilität ab, bis sich bei $\sigma = \sigma^* = 0,025$ die Spitze stabilisiert hat.

Dennoch bleibt die Seitenarminstabilität weiter bestehen, auch für $\sigma > \sigma^*$.

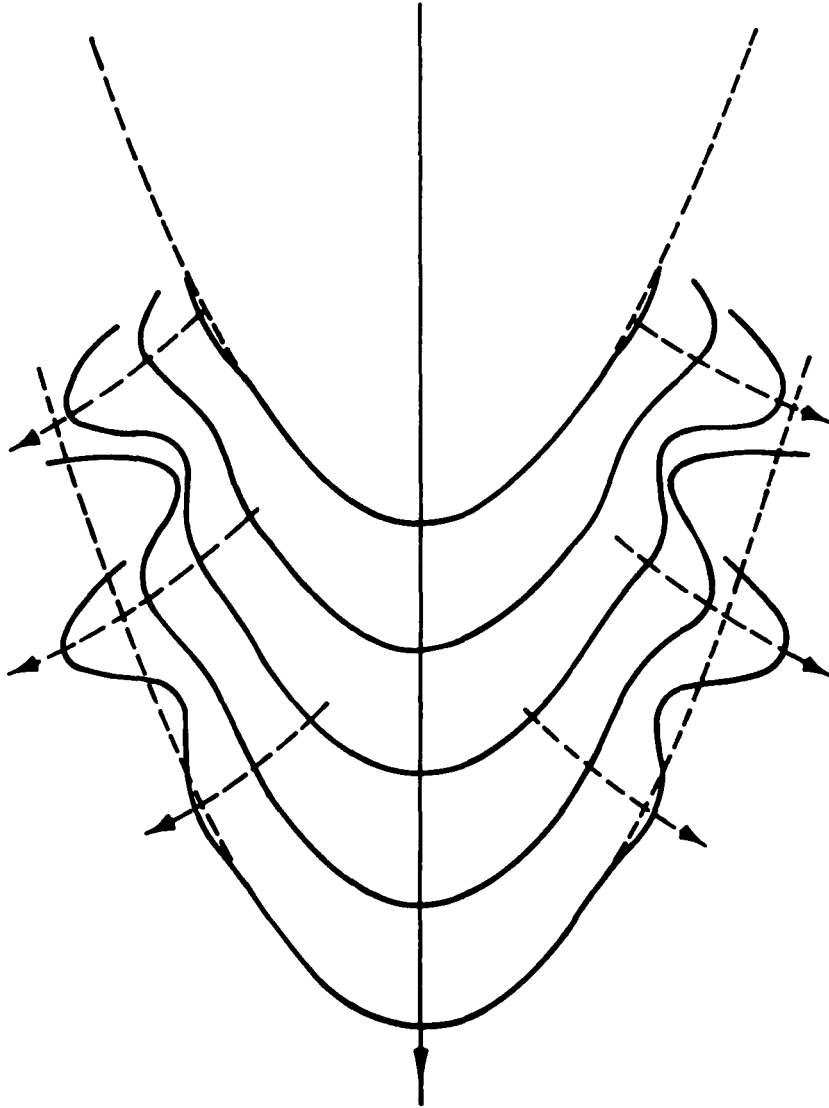


Bild 7: Dendrit mit sich ausbildenden Seiten-
ästen, gezeigt in kurzen zeitlichen
Abständen

Eine zufällige Störung auf der Spitze wandert den Dendriten hinab, läßt eine ungestörte paraboloidale Spitze zurück und entwickelt sich in eine Gruppe von Seitenarmen, die in Normalenrichtungen zum Hauptstamm weiterwachsen, während ihre Lage im Laboratoriumssystem fixiert ist.

Trotz der Tatsache, daß sie durch zufällige Störungen erzeugt wurden, entwickeln sich die Seitenäste in wohldefinierter Form in gleichförmigem Abstand $\lambda = 2\lambda_s$.

Dies ist dargestellt in Bild 7.

Nach dem bisher Gesagten stabilisieren Kapillaritätskräfte die Spitze für jeden Fall, in dem σ den kritischen Wert σ^* überschreitet. Es scheint also eine kontinuierliche Schar von relativ spitzen und schnellen Nadelkristallen zu geben, die sich als Modell für stabil wachsende Dendriten eignen.

Daher nehmen L&M zusätzliche nichtlineare Effekte an und bauen auf einer vermuteten Wechselwirkung mit alternierendem Übergewicht zwischen der Spitzen- und Seitenarminstabilität einerseits und der reinen Seitenarminstabilität andererseits ihre "Marginale Stabilitätshypothese" auf:

Die stets präsenten Seitenarme weiten das thermische Spitzenfeld in einer solchen Weise auf, daß es dem gleicht, welches von einem Dendriten mit größerem R , jedoch ohne Seitenarme, erzeugt wird.

Dies führt zu einer realen R -Zunahme und v -Abnahme.

Bei einem langsameren Dendriten weiten die Seitenarme das Spitzenfeld jedoch stärker auf als bei einem schnelleren, da $l_{\text{Diff}} = \frac{2D}{v}$, so daß sich dieser Effekt von selbst verstärkt und als ständig existente Kraft aufgefaßt werden kann, die den Dendriten zu größeren R - und kleineren v -Werten hin treibt.

Wird jedoch eine gewisse Grenze überschritten - dies ist der Fall bei $R > \lambda_s$ - so unterliegt der Dendrit der Spitzeninstabilität. Dies führt, auf welche Weise auch immer, entgegen dem Widerstand der obigen fortbestehenden Kräfte zu einer vorübergehenden R -Abnahme mit $R \rightarrow R < \lambda_s$ und v -Zunahme und damit zu einer - bis auf obige seitenarminduzierte Drift - erneut stabilen Spitze.

Dieser Vorgang, der in Bild 4 unten dargestellt ist, wiederholt sich zyklisch; R pendelt um λ_s , gleichbedeutend σ um σ^* und $v \cdot R^2$ um $\frac{d_o 2\alpha}{\sigma^*}$.

Dies hat zur Folge, daß nicht mehr alle Lösungen $\sigma \geq \sigma^*$ möglich sind, sondern nur noch Lösungen $\sigma \approx \sigma^*$, also solche in Grenznähe beginnender Spitzeninstabilität.

In seiner letzten Veröffentlichung /19/ weist Langer darauf hin, daß eine seitenarminduzierte treibende Kraft vermutet wird, die im beschriebenen Sinne zu einer Radienzunahme führt, daß es jedoch kein zufriedenstellendes Modell des Mechanismus gebe, mit dessen Hilfe es die Spitzeninstabilität bei $\sigma < \sigma^*$ vermag, σ wieder in Nähe von σ^* zu treiben, ohne daß es zu einer Zerstörung der dendritischen Struktur, also zu einer tatsächlichen, irreparablen Aufspaltung kommt.

Es sei die kritische Anmerkung gestattet, daß das durch Seitenastfelder aufgeweitete Spitzenfeld nur bei einem Dendriten ohne Seitenäste zu einer R-Zunahme und v-Abnahme führen würde und daß daraus keine treibende Kraft für den realen Dendriten mit Seitenästen hergeleitet werden kann.

Trotz der Tatsache, daß es also für den gesamten Mechanismus der bisher lediglich theoretisch angenommenen R- und v-Oszillationen kein brauchbares Modell gibt - die Argumentation der Marginalen Stabilitätshypothese wird sicherlich noch Änderungen erfahren, dies deutet sich auch in der jüngsten Veröffentlichung von Langer /19/ an - bleibt dennoch die Tatsache bestehen, daß der Punkt $\sigma = \sigma^*$ durch die Stabilitätsberechnungen ausgezeichnet ist und daß diese Theorie die bekannten, jedoch stark streuenden experimentellen Werte ungleich besser erreicht als jede andere Theorie.

Auf Grund der Schilderung des möglichen Geschehens im Spitzenbereich wird deutlich, daß die Meßmethoden a) bis d) der bisherigen Experimente zur Erforschung dendritischen Wachstums nicht ausreichen.

Es wurden

- a) Radian auf Grund von Einzelmessungen, also einer Messung pro Versuch, bestimmt,
- b) Geschwindigkeiten nur durch Messung der für eine längere makroskopische Strecke benötigten Zeit ermittelt,
- c) Radian und Geschwindigkeiten in getrennten Experimenten gemessen,
- d) die Schmelzpunkte in einer getrennten Apparatur, also an nicht identischer Substanz bestimmt.

Damit gingen selbst bei den wohl genauesten Experimenten von Glicksman /9/ unerklärliche Radianstreuungen von bis zu 45 % und teilweise Geschwindigkeitsstreuungen in ähnlicher Größenordnung einher.

Weiterhin war der Radianmeßbereich sehr gering und teilweise mit verfälschenden Einflüssen behaftet.

So war es Ziel dieser Arbeit,

- a) die systematischen Mängel a) bis d) bestehender Experimente zu überwinden,
- 2) den Radianmeßbereich zu erweitern und
- 3) durch hochpräzise Messungen die vorhandenen experimentellen Streuungen zu klären; damit
- 4) zuverlässige Daten für einen genauen, aussagefähigen Vergleich Theorie-Experiment zu gewinnen und nach Möglichkeit
- 5) experimentell zu klären, ob eine von der L&M-Theorie vorhergesagte R- und v-Oszillation tatsächlich besteht.

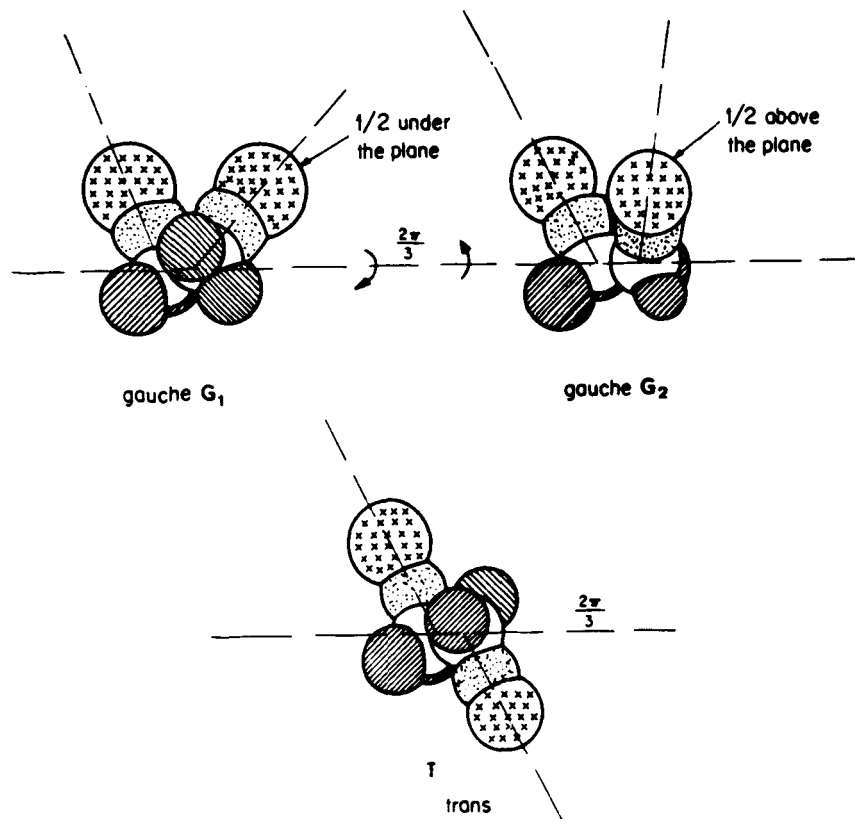


Bild 8: Die drei Succinonitrilisomere

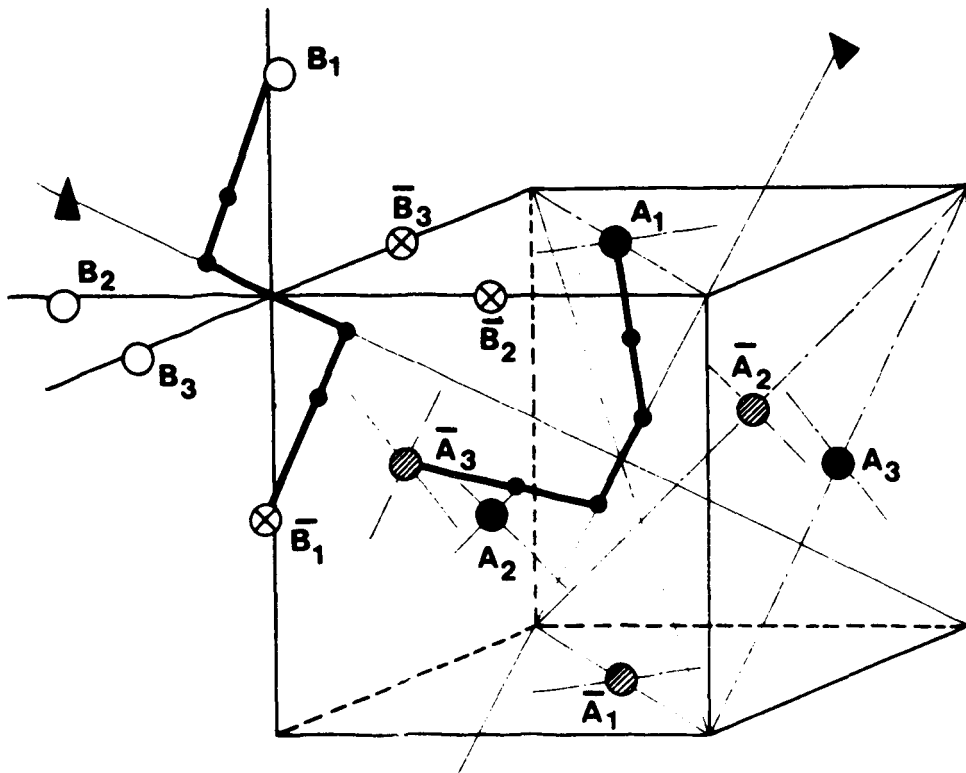


Bild 9: Gleichgewichtspositionen der Gauche- und Transmoleküle in der kubischen Einheitszelle. $A_1, A_2, A_3, \dots, B_1, B_2, B_3, \dots$ sind die Positionen der Stickstoffatome

3. Modellsubstanz

3.1 Struktur und Eigenschaften von Succinonitril

Succinonitril (1,2 Dicyanoäthan, $(\text{CH}_2\text{-CN})_2$) existiert in zwei unterschiedlichen kristallinen Phasen:

Die völlig geordnete, nichtplastische Tieftemperaturphase besitzt eine monokline Gitterstruktur mit den beiden spiegelsymmetrischen Rotationsisomeren Gauche (G_1) und $\overline{\text{Gauche}}$ (G_2) (s. Bild 8) in äquimolaler Zusammensetzung.

Sie geht bei 233°K in die orientierungsungeordnete Hochtemperaturphase mit kubisch raumzentriertem Gitter über, die sich bis zum Schmelzpunkt bei 331°K erstreckt.

Der Gitterparameter beträgt $6,37 \text{ \AA}$ und die Raumgruppe ist I_{m3m} . Diese plastische Rotationsphase besitzt drei rotationsisomere Molekülformen in leicht temperaturabhängiger Gleichgewichtsverteilung, nämlich die beiden gleichenergetischen, polaren G_1 - und G_2 -Formen der Symmetrie C_2 zu je ca. 40 % und die zusätzliche, nicht polare Transform der Symmetrie C_{2h} zu ca. 20 % (s. Bilder 8, 9, und 10). Sie ist im Gegensatz zur Tieftemperaturphase transparent.

Ausführlich dargestellt bedeutet dies:

Das kubisch-raumzentrierte Gitter besitzt ein zentrales Molekül und acht weitere auf den Ecken des Elementarwürfels, so daß jede Elementarzelle zwei vollständige Moleküle zählt, siehe Bild 9. Die zentrale C-C Bindung eines jeden Isomers ist ausgerichtet in eine der vier Raumdiagonalen, die beiden N-Atome befinden sich immer nahezu in der Mitte je einer Würfelseite.

Das Transisomer zeichnet sich dadurch aus, daß beide C-N-Gruppen in der Symmetrieebene des Moleküls, also in der (110)-Ebene der zentralen C-C Atome liegen (s. Bild 10 Mitte).

G_1 und G_2 gehen aus dem Transisomer durch $\pm \frac{2\pi}{3}$ Drehung einer Cyanidgruppe gegenüber der anderen um die zentrale C-C Bindung hervor, Bild 8 und 10.

Jedes Isomer besitzt 12 Gleichgewichtslagen, die sich auf die folgende Weise voneinander ableiten lassen:

$\frac{2\pi}{3}$ Drehungen des Moleküls um die Raumdiagonale in zentraler C-C Bindungsrichtung.

$\frac{\pi}{2}$ Drehungen, die das Molekül von einer Raumdiagonalen als Drei-

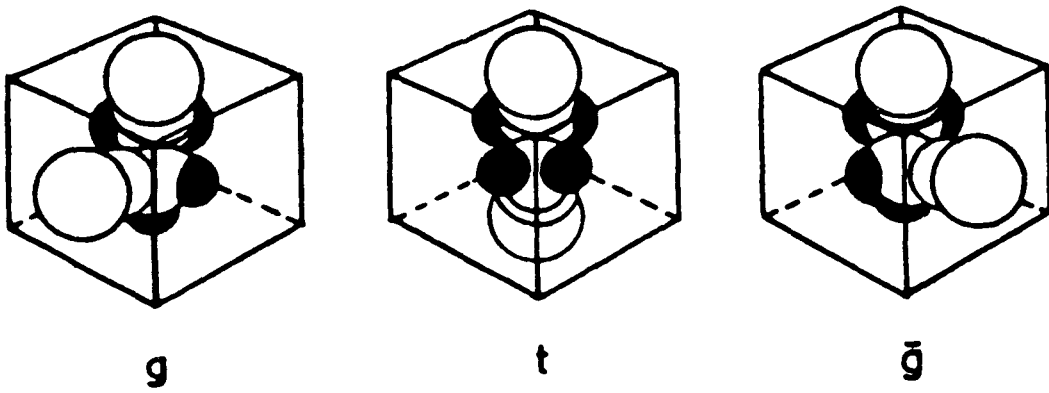


Bild 10: Trans- und Gauche-Succinonitrilisomere in der kubischen Einheitszelle

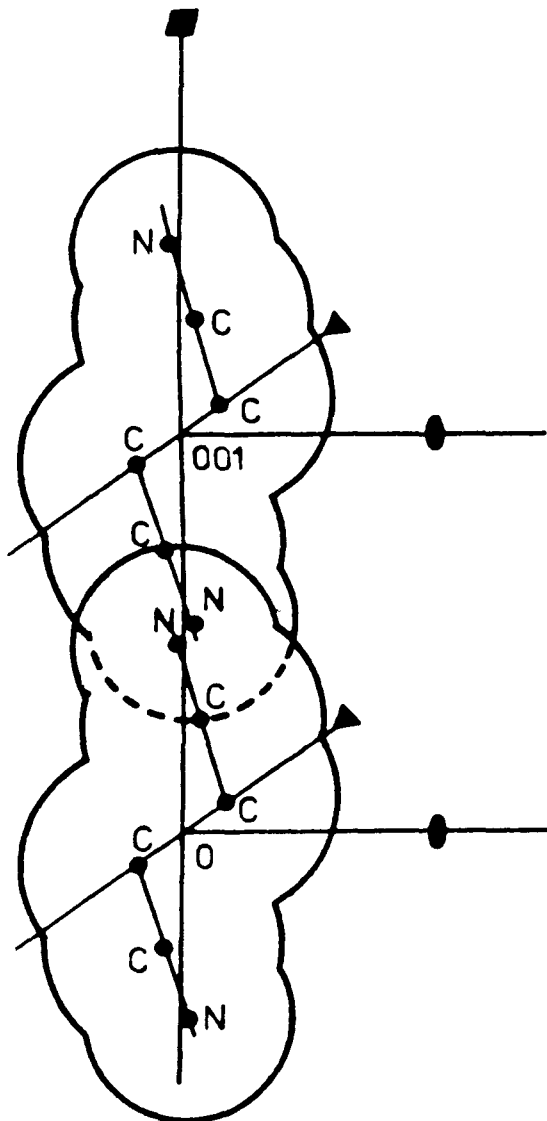


Bild 11:
Die gegenseitige räumliche Behinderung zweier in $\langle 100 \rangle$ -Richtung aufeinanderfolgender Transisomere

fachachse zu einer anderen überführen. Letzteres bedeutet für die Transmoleküle, daß ihre N-N Achse nahezu auf einer der 4-fach Achsen der kubischen Elementarzelle liegt, Bild 9 und Bild 11.

Succinonitril ist ein etwas ungewöhnlicher plastischer Kristall in der Weise, daß es kein globulares Molekül darstellt, also in seinen Rotationsfreiheitsgraden benachteiligt ist, jedoch beträchtliche innere Flexibilität besitzt:

Zwei Bewegungstypen sind möglich, Rotation des gesamten Moleküls in der Trans-Konfiguration um die Vierfachachse (in etwa N-N-Achse) oder Rotation einer C-N Gruppe um die Dreifachachse in zentraler C-C Bindungsrichtung, also Isomerieübergänge.

Die genannten Freiheitsgrade werden dadurch eingeschränkt, daß das Auftreten zweier Transmoleküle als nächste Nachbarn in $\langle 100 \rangle$ -Richtung infolge räumlicher Behinderung ausgeschlossen ist, Bild 11.

Es erscheint möglich, daß die Existenz der plastischen Phase in dem Vorhandensein der Isomeriefreiheitsgrade mitbegründet liegt, denn die ähnlichen, jedoch starren Moleküle Maleonitril und Fumaronitril erscheinen nicht in einer plastischen Phase, J.N. Sherwood /33/.

Weiterhin wird die ungewöhnlich hohe Plastizität durch das Auftreten von Zonen hoher Defektdichte erklärt, mit der konsequenterweise eine hohe Lichtstreuintensität einhergeht /33/.

Der Phasenübergang und Ordnungs-Unordnungsprozeß bei 233°K ist verbunden mit einer Entropiezunahme $\Delta S_{\text{T}} = 6,39 \text{ cal/Mol } ^{\circ}\text{K}$. Sie setzt sich aus folgenden Anteilen zusammen:

- a) Wechsel in der Kristallsymmetrie, also Ausrichten der genannten Dreifachachsen in die vier Raumdiagonalen
- b) Starre Rotation der Moleküle, Isomerieübergänge
- c) Mischungsentropie der Isomere
- d) Volumenänderung des Übergangs.

Der fest-flüssig-Phasenübergang bei 331°K bedeutet eine Entropiezunahme $\Delta S_{\text{m}} = 2,68 \text{ cal/Mol } ^{\circ}\text{K}$.

Die Summe $\Delta S_{\text{T}} + \Delta S_{\text{m}} = 9,03 \text{ cal/Mol } ^{\circ}\text{K}$ liegt in gleicher Größenordnung wie die reine Schmelzentropie ähnlicher Substanzen ohne plastische Phase, z.B. Meleonitril.

Die niedrige Schmelzentropie und damit die Eignung von Succinonitril als Modellsubstanz für kristallines Wachstum von Metallen, beruht also auf der Vorwegnahme eines großen Teils der üblichen Schmelzentropie in einer weiteren Phasenumwandlung bei tieferer Temperatur.

Succinonitril besitzt, ähnlich wie Metalle, ein $\alpha \approx 1$,

$\alpha = \frac{\Delta S_{l-s}}{R} = \frac{L_m}{R \cdot T_m}$; d.h., sein Kristallwachstum, siehe Wenzl /41/, verläuft bei atomistisch rauher Grenzfläche diffusionskontrolliert, es besitzt keine Facettierung.

Weitere Gründe für seine Eignung als Modellsubstanz sind:

- 1) Durchsichtigkeit der flüssigen Phase bei deutlicher Lichtbrechung an der kristallinen Phasengrenze. Insbesondere dendritisches Wachstum ist also, ähnlich wie bei Eisdendriten in unterkühltem Wasser, der Beobachtung sehr gut zugänglich.
- 2) Niedriger Schmelzpunkt bei etwa doppelter Zimmertemperatur, $T_m \approx 58^\circ\text{C}$, daher leichte Handhabung.

3.2. Reinigung der Substanz

Die Rohsubstanz wurde in eine einfache Pyrex-Glas Vakuumdestillationsapparatur, Bild 12, eingefüllt und nach Argonspülung der Apparatur dort geschmolzen und vakuumentgast. Nach erneuter Argondurchströmung wurde Succinonitril bei 0,8 mbar und 80°C in ruhiger Weise vakuumdestilliert, wobei die gesamte Destillationseinrichtung in einer Handschuhbox unter Argonatmosphäre gehalten wurde, um ein Eindringen unerwünschter Gasmoleküle zu vermeiden. Der Destillationsvorgang wurde solange fortgesetzt, bis sich etwa 95 % der Substanz im Auffangkolben angesammelt hatten.

In Anschluß daran wurde durch Argonzufuhr Druckausgleich hergestellt und die Apparatur unter Schutzgas so umgebaut, daß der Auffangkolben als Destillationskolben fungiert und die restlichen verunreinigten Teile durch saubere ersetzt werden. Die Destillation wurde in dieser Weise 12 mal wiederholt und

die Substanz wurde im Anschluß daran mehrfach unter Vakuum geschmolzen und kristallisiert. Letzteres wurde notwendig, um mikroskopisch kleine Gasblasen, die während der ersten Kristallisationsvorgänge nach einer Destillation auftreten, aus der Meßzellenkapillaren fernzuhalten.

Dort würden sie durch Ansammlung zur Störung und gar Unterbrechung des Impflingswachstums führen und damit eine Richtungs-
vorgabe verhindern. Das Umfüllen der Substanz in die Meßzelle geschieht anschließend ebenfalls unter Schutzgas.

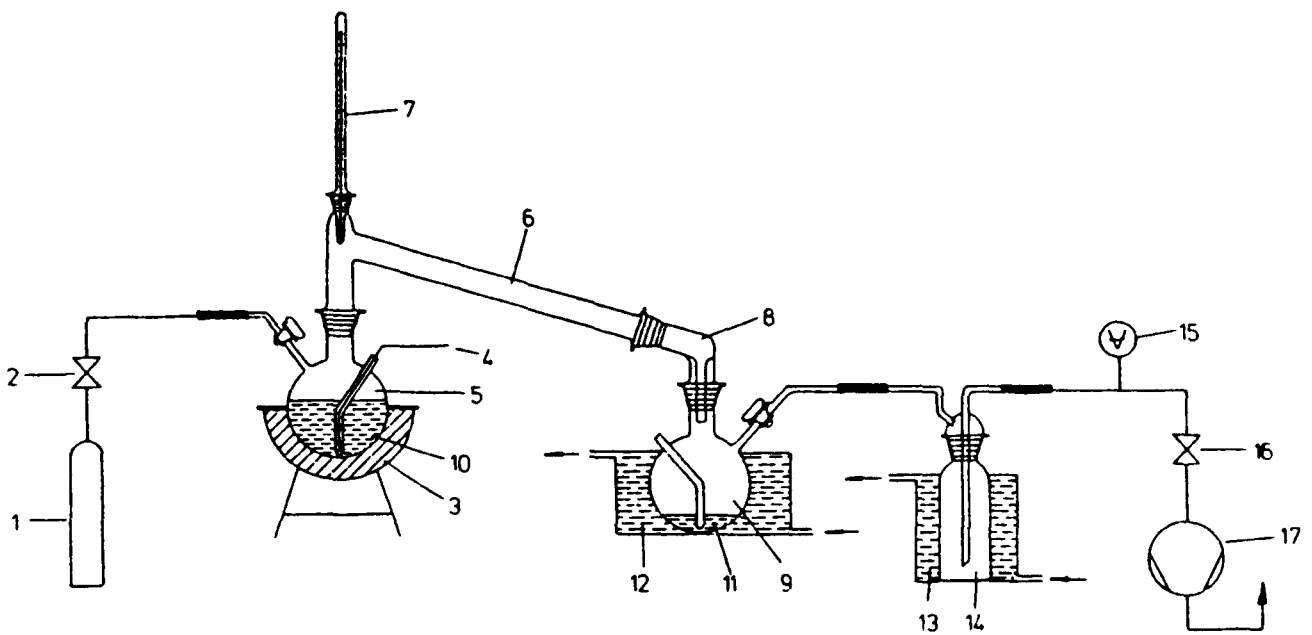


Bild 12: Schematischer Aufbau der Vakuumdestillationsapparatur

- 1. Argonflasche; 2. Dosierventil; 3. Heizpilz;
- 4. Thermoelement; 5. Destillationskolben; 6. Destil-
- lierbrücke; 7. Thermometer; 8. Kniestück; 9. Auffang-
- kolben; 10. Rohsubstanz; 11. Destillat; 12 + 13. Kühl-
- bad; 14. Waschflasche; 15. Vakuummeßgerät; 16. Dosier-
- ventil; 17. Vakuumpumpe

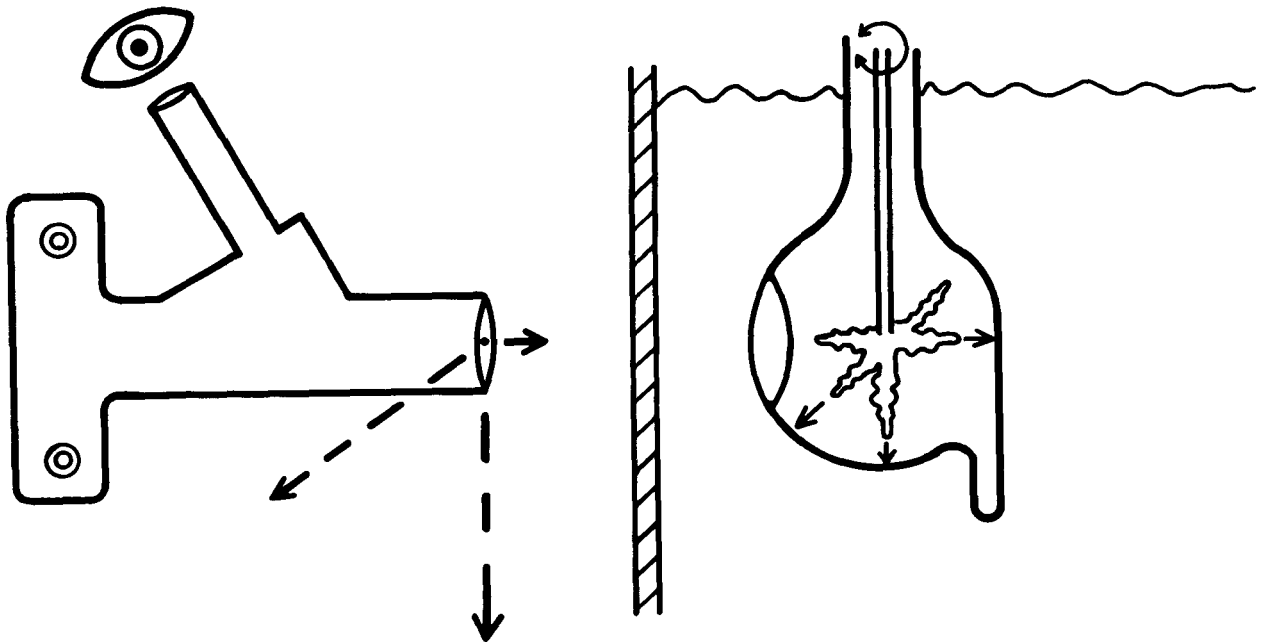


Bild 13: Konstruktionsprinzip der Apparatur zur Untersuchung freien dendritischen Kristallwachstums

4. Apparatur

4.1. Konstruktionsprinzip

Bild 13 zeigt den prinzipiellen apparativen Aufbau. Die eigentliche Meßzelle, in der freies dendritisches Wachstum simuliert wird, ist einschließlich der Kapillaren, die bis zu ihrem Mittelpunkt herunterragt, vollständig mit der Modellschmelzsubstanz Succinonitril gefüllt. Sie wird umspült von thermostatisiertem Wasser, das die Substanz entweder aufschmilzt oder unterkühlt.

In unterkühltem Zustand wird dendritisches Wachstum am oberen Ende der Kapillaren eingeleitet und entfaltet sich, von ihrer unteren Öffnung ausgehend, frei in <100>-Richtungen, wie eingezeichnet. Dieses freie Wachstum kann durch die plane Frontscheibe der Meßzelle und durch die Sichtscheibe, die das thermostatisierte Wasser zur Umwelt hin begrenzt, beobachtet werden. Vor der Sichtscheibe ist ein in drei Achsen bewegliches Photomakroskop aufgebaut, das dem wachsenden Spitzenbereich eines einzelnen Dendritenhauptastes unter visueller Beobachtung nachgeführt wird.

Die Koordinaten dieser Nachführung werden als Funktion der Zeit zur Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit aufgezeichnet, gleichzeitig wird in kurzen zeitlichen Abständen der Spitzenbereich des Dendriten zur Bestimmung des Spitzenradius photographiert.

Im Endzustand des Versuchs ist die Substanz in der gesamten Meßzelle, einschließlich des röhrenchenförmigen Fortsatzes, kristallisiert.

Bei erneutem Aufschmelzen wird in diesem Fortsatz der Schmelzpunkt als Maß für die Reinheit der Substanz gemessen.

4.2. Thermostatisierung

Die experimentellen Umstände bestimmten die Ausführung der Thermostatisierung auf folgende Weise:

1. Die angestrebte hohe Genauigkeit bei der Ausmessung der funktionalen Abhängigkeiten in $F(R, v, \Delta T, T_m)$ bedingt eine entsprechend hohe Temperaturkonstanz. Notwendig erschien eine Badstabilität von $\leq 3 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C/h}$.
2. Das Temperiermedium - benutzt wurde Aqua dest. - muß die Meßzelle in definierter Richtung weitgehend laminar bei rel. hoher Geschwindigkeit umströmen, um
 - a) kleine Beobachtungsabstände bei geringen Temperaturgradienten innerhalb der Meßzelle zu ermöglichen,
 - b) im Wasser und Succinonitril entstandene Beleuchtungswärme abzuführen,
 - c) eine T_m -Bestimmung, siehe Seite 57, in der Meßzelle durchführen zu können.
3. Die Temperatur muß sich sehr langsam und gleichmäßig - Richtwert $5 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C/sec}$ - absenken lassen, um parasitäre Keimbildung bei zunehmender Unterkühlung zu vermeiden.
4. Um erwünschtes Wachstum nicht zu gefährden, parasitäre Keimbildung zu verhindern und um Meßfehler in v gering zu halten, müssen mechanische Erschütterungen auf ein Minimum beschränkt werden.

Handelsübliche Thermostate schieden zur Benutzung aus, da sie die angestrebte Regelgüte unter den genannten Bedingungen nicht ermöglichten.

Mehrere neue Überlegungen, die im folgenden unter 1) bis 3) erläutert werden, führten zur Entwicklung eines Thermostaten, der auch unter ungünstigen Laborbedingungen eine Kurzzeitstabilität von $\pm 2 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C/h}$ und eine Langzeitstabilität von $\pm 5 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C/w}$ in frei fließendem Wasser ermöglicht.

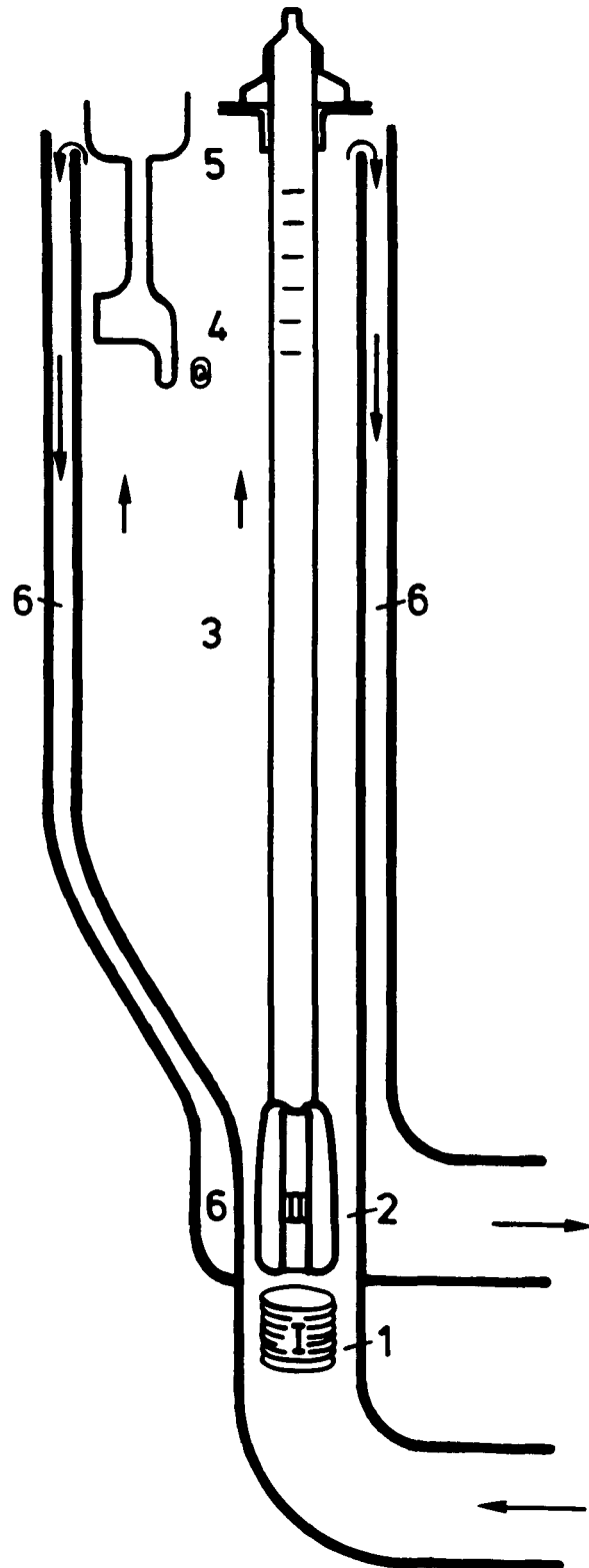


Bild 14 Prinzipskizze des Thermostaten

1) Prinzip der Wasserführung und weitere damit verbundene Konstruktionsmerkmale, Bild 14.

Das Wasser wird vorbei an Heizung I und Kontaktthermometerfühler II in einem Bereich geringen Volumens 1 + 2 in ein zylindrisches Expansionsgefäß 3 + 4 gepumpt, in dessen oberem Nutzungsbereich 4 an Meßzelle und Quarzthermometerfühler Q vorbeiführt, von seiner Oberfläche 5 abgesogen und fließt mantelförmig in einem zweiten, das erste in einem geringen Abstand umgebenden Gefäß zurück zur Pumpe.

Als Ziel dieser Konstruktionsweise wird deutlich:

Umwelt und Heizung werden besonders regelwirksam an den Kontaktthermometerfühler gekoppelt, um Temperaturschwankungen weitgehend vom Bereich der Meßzelle fernzuhalten.

Dennoch muß dabei auf eine starke Durchströmung der Zone 4 zum schnellen Zu- und Abtransport dort nutzungsbedingt anfallender Wärmemengen (siehe Seite 35) nicht verzichtet werden. Durch sie hervorgerufene Wassertemperaturschwankungen bleiben wirkungslos, da sie bei der ausschließlichen Nutzung des Wassers geregelter Temperatur entstehen und erst im Rücklauf auf unschädliche Weise wirksam werden. Diese Wärmemengen werden ebenfalls regeltechnisch besonders schnell und effektiv erfaßt.

Die Vorteile gegenüber bekannten Konstruktionen und die Funktionen der einzelnen Bereiche und Bauteile sind in a) bis k) geschildert:

- a) Heizung und Kontaktthermometerfühler sind so zueinander angeordnet, daß eine starke, jedoch einstellbare, thermische Kopplung bei geringem Strömungswiderstand gegeben ist. Auf diese Weise werden aufgrund der Zeitkonstanten von Thermometerfühler und Heizung nur kleinste Wassermengen fehlbeheizt, und es sind damit, bei entsprechender sonstiger Regelausführung, gute Voraussetzungen für ein geringes Über- und Unterschwingen sowohl des Kontaktthermometers als auch der Thermostattemperatur gegeben.
- b) Das mantelförmige Volumen 6, das als einziges, außer anderen Teilen des Rücklaufs, eine Wandfläche zur Umwelt besitzt, wird möglichst gering im Verhältnis zum inneren Volumen, $v_1 : 20$, gehalten.

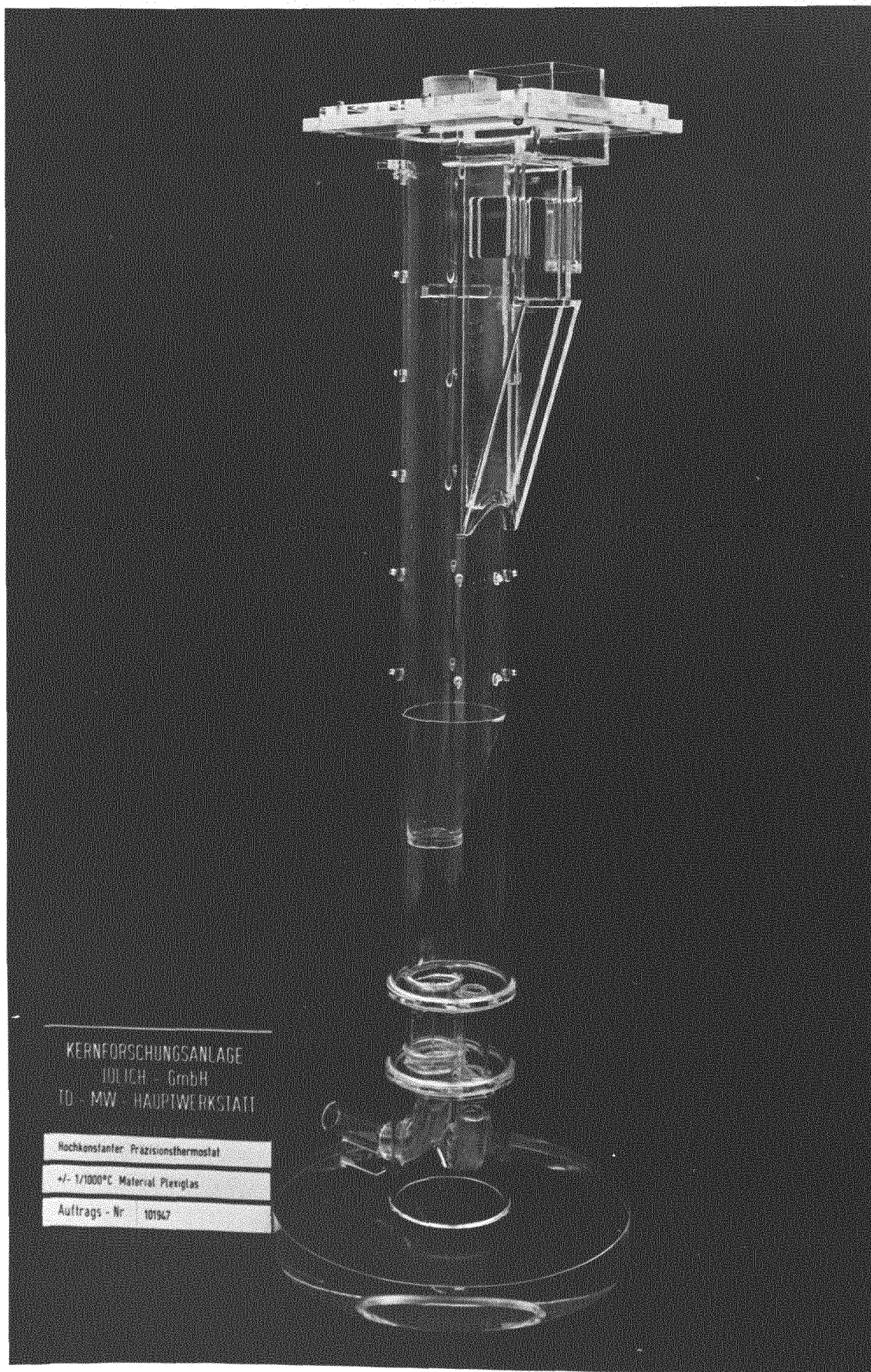


Bild 15: Plexiglasgehäuse des Thermostaten entsprechend der Prinzipskizze Bild 14

So erzeugt ein bestimmter Wärmeaustausch dQ Thermostat-Umwelt bei minimaler Wassermenge ein maximales dT am Kontaktthermometerfühler.

Auf diese Weise wird die Ansprechempfindlichkeit (hier dT/dQ) wesentlich erhöht.

Die Reaktionsgeschwindigkeit auf Umwelteinflüsse steigt entsprechend der etwa 20fach höheren Wassergeschwindigkeit als der in den Bereichen 3 und 4.

- c) Hierbei muß einer ausreichenden Verweildauer genannter Wassermenge am Thermometerfühler Rechnung getragen werden. Dies geschieht hier sowohl durch die extrem geringe Zeitkonstante des Fühlers, siehe Seite 35, als auch durch seine große Oberfläche und langgestreckte Bauform.
- d) Verringerung etwa um den Faktor 10 der zum Schalten des Kontaktthermometers notwendigen Temperaturdifferenz ΔT im Expansions- und Mischungsbereich vor Erreichen der Meßzelle im Nutzungsbereich.
Bedingt durch die spezielle Konstruktion und eine Wasserumwälzung von 1 Thermostatvolumen/10 sec ist eine ΔT -Dämpfung möglich, ohne dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit auf Umwelt- oder Meßzelleneinflüsse zu verringern.
- e) Vorthermostatisierung der Bereiche 2, 3 und 4 durch mantelförmige Rückführung, so daß Temperaturfühlen, ΔT -Dämpfen und Temperaturnutzen ohne variierenden Umwelteinfluß möglich sind.
- f) Selbst die Oberfläche 5 bleibt ohne störenden Einfluß auf 4, da ihr Wasser von 4 hinweg abgesogen wird.
- g) Die Umwälzpumpe, wegen nicht völlig konstanter Leistungsabgabe einer störenden Umwelt gleichzusetzen, wurde einschließlich der Zuleitungen ebenfalls in den Rücklauf geschaltet. Außerdem wurde eine Pumpenausführung gewählt, bei der die eigentliche Pumpe vom antreibenden Motor thermisch weitgehend entkoppelt ist, nicht nur um den störenden Einfluß von Motorwärmeschwankungen zu verringern, sondern auch um die bei der Wasserumwälzung entstehende, permanente Wärmezufuhr in Form von Reibungswärme ($\approx$ ca. 80 % der durchschnittlichen Gesamtenergiezufuhr!) nicht über das unumgängliche Maß hinaus durch die Motorwärme zu erhöhen.
- h) Als Werkstoff diente wegen seiner geringen Wärmeleitfähigkeit, Durchsichtigkeit und leichten Verarbeitungsmöglichkeiten Plexiglas. So besteht sowohl zur Außenwelt, als auch

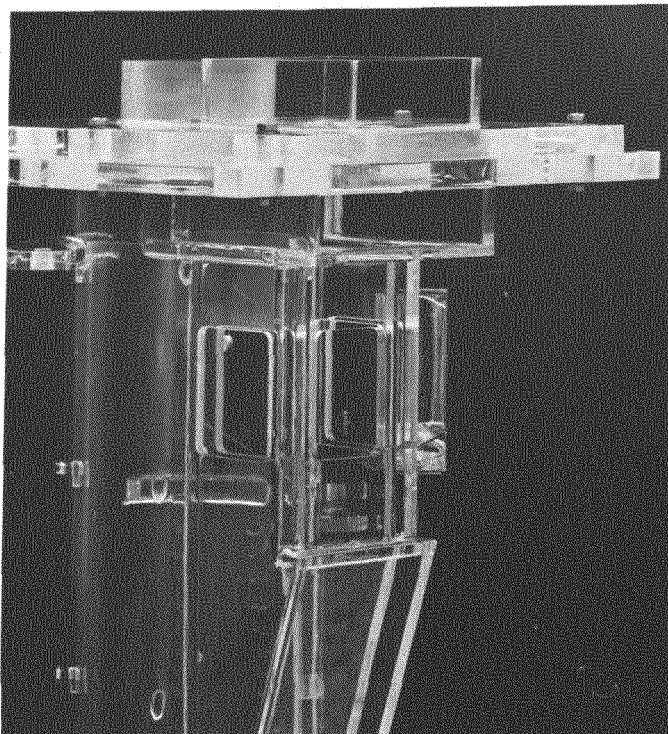


Bild 16: Oberer Teil des Thermostaten mit Aussparungen für Quarzsichtscheiben und einem angebauten Blitzlichtgerät

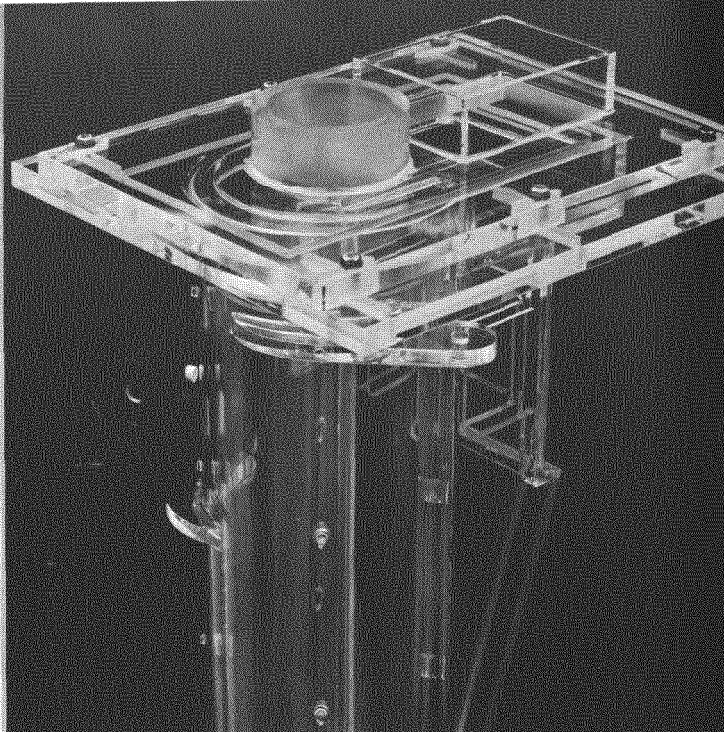
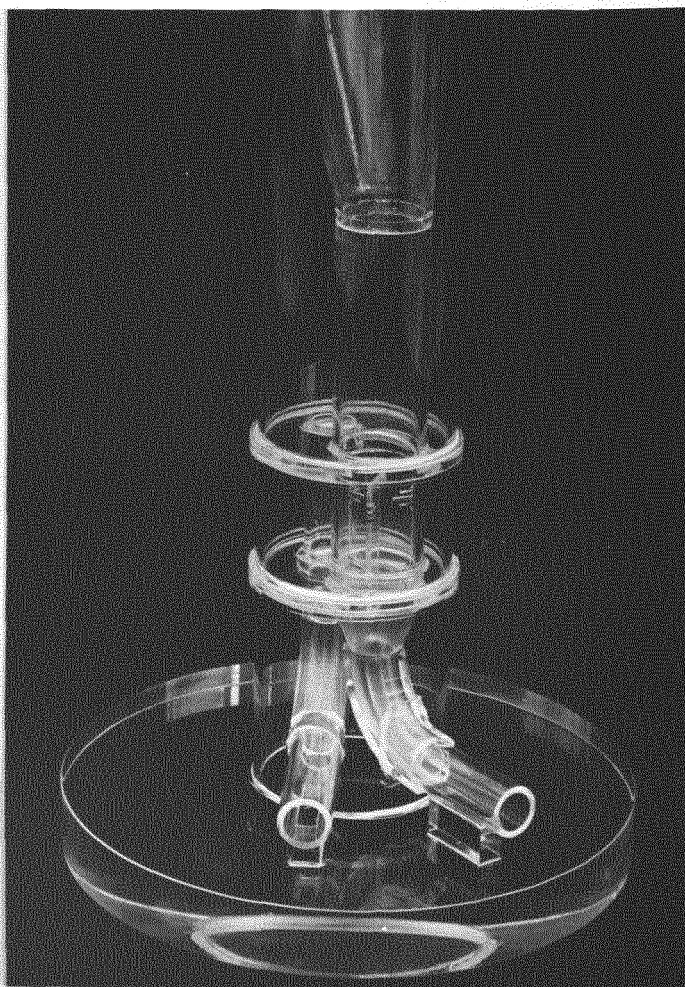
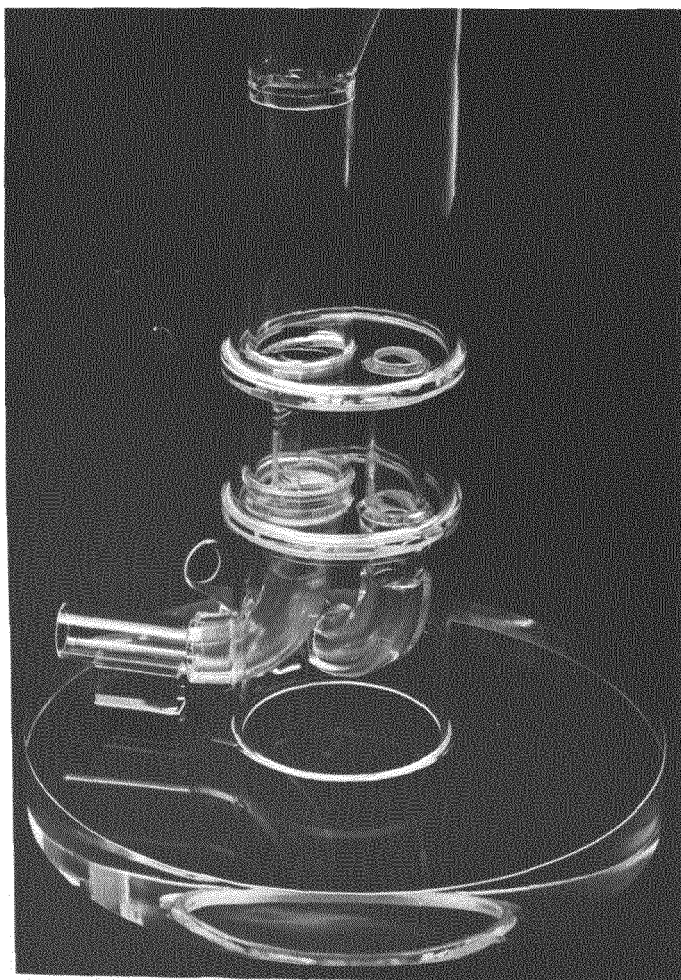


Bild 17: Kopfplatte des Thermostaten mit x-y Verstellung zur Aufnahme und Justierung der Meßzelle

Bild 18: Unterer Teil des Thermostaten mit Bereich I zur Aufnahme der Heizung und Bereich II zur Aufnahme des Kontaktthermometers.

Bild 19: Unterer Teil des Thermostaten mit Schlauchanschlußstücken - starr gekoppelt an die große träge Masse des Fußes.



zwischen den inneren Bereichen 2, 3 und 4 und dem Bereich der Vorthermostatisierung 6 eine gute thermische Dämpfung.

- i) Als Beobachtungs- und Beleuchtungsfenster zur Meßzelle dienten Quarzscheiben, bündig eingeklebt in Ausschnitte der Plexiglasflächen mit einem speziellen Siliconkautschuk, der in einer Versuchsreihe für diesen Anwendungszweck unter Beratung des Herstellers ermittelt wurde.
- j) Weitgehende Erschütterungsfreiheit wurde folgendermaßen erreicht:
 - α) Die Bauform der Umwälzpumpe wurde speziell ausgesucht und ihr Läuferrad zusätzlich modifiziert, um die Wasserpulsation zu verringern.
 - β) Der Pumpenteil wurde durch großvolumige, hochflexible Gummifaltenbalgschläuche schwingungsentkoppelt. Diese Schläuche dienten durch ihre Expansionsfähigkeit gleichzeitig als elastische Dämpfer der Pulsation.
 - γ) Die thermostatseitigen Anschlußstücke wurden starr an die große träge Masse des Thermostatfußes gekoppelt.
 - δ) Im Thermostaten wurden turbulente Strömungen weitgehend vermieden.
- k) Vorversuche ergaben, daß sich der Schaltpunkt eines Kontaktthermometers bei üblicher Eintauchtiefe durch wechselnden Umwelteinfluß auf Quecksilberfaden in der Kapillaren, Gasraum darüber usw. je nach Ausführung um $\sim 10^{-3} - 10^{-2} \text{ }^{\circ}\text{C}/^{\circ}\text{C}$ Umgebungstemperaturänderung verschiebt.
Daher wurde eine hohe Bauform des Thermostaten gewählt, die eine Eintauchtiefe des Kontaktthermometers über seine gesamte Länge und damit eine einfache automatische Thermostatisierung von Kapillare und Gasraum zuläßt.
Da das Kontaktthermometer nur zum Regeln und nicht zum Messen dient, ist es weder notwendig, das ganze Kontaktthermometer auf die gleiche Temperatur zu bringen, noch eine konstante Umgebungstemperatur aufrecht zu erhalten, sondern es ist nur erforderlich, bei einer bestimmten Schaltpunkteinstellung eine dieser eindeutig zugeordnete, also jeweils konstante, aber ansonsten beliebige Umgebungstemperatur aufrecht zu erhalten. Nachteile durch größere Oberfläche der hohen Bauform wurden durch zusätzliche Isolierung der unteren 2/3 des Thermostaten, die nicht zugänglich sein müssen, ausgeglichen.

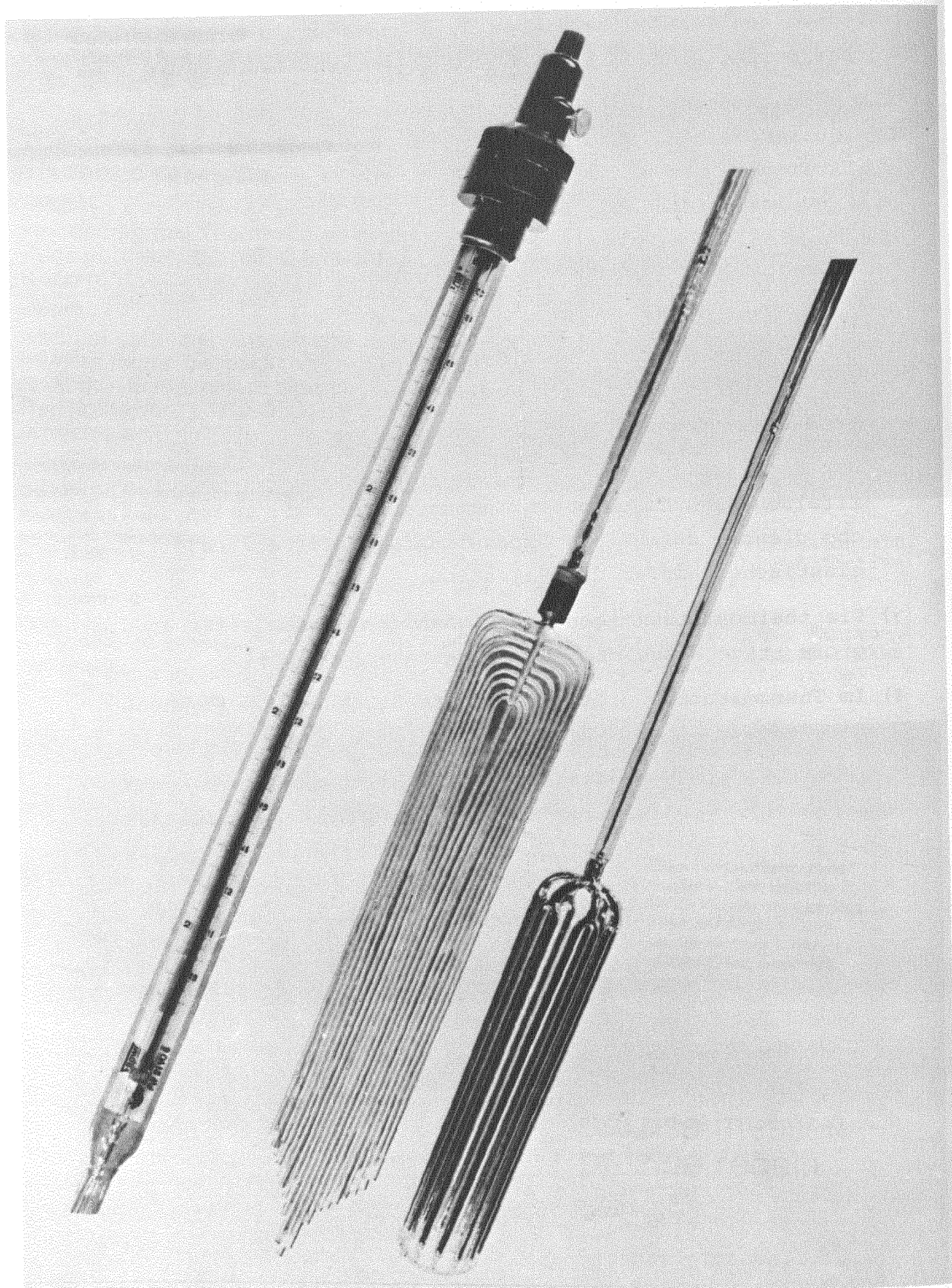


Bild 20: Neuentwickelte Glas- und Metallgabelkontaktthermometer
extrem hoher Ansprechempfindlichkeit und äußerst niedriger Zeitkonstanten

2) Kontaktthermometer

Es wurden mehrere Hg-Kontaktthermometer entwickelt, die sich unter anderem durch bisher unerreicht niedrige Werte für Hysterese und Zeitkonstante auszeichnen.

Beides sind Grundvoraussetzungen für eine hohe Regelgüte bei ihrem Einsatz in Systemen, in denen durch experimentelle Nutzung des zu thermostatisierenden Objekts schnell variierende und (oder) nicht genau festgelegte Wärmemengen (in diesem Falle z.B. unterschiedliche Anteile der Kristallisationswärme, - der Blitzlichtenergie und der Zusatzheizung bei der T_m -Bestimmung) anfallen.

In Zusammenarbeit mit einem Kontaktthermometerhersteller entstand das Glasgabelkontaktthermometer Bild 20 rechts. Es besitzt eine extreme Teilung von 1°C auf 10 cm Kapillarlänge. Daraus folgt eine geringe Hysterese von ca. 10^{-3}°C . Der Fühler ist so ausgebildet, daß er strömungsgünstig eine große Oberfläche/Fühlervolumen und damit eine kleine Zeitkonstante τ , hier $\tau = 0,6$ sec, hat. Er integriert über einen großen Strömungsquerschnitt, lokale Temperaturunterschiede oder Turbulenzen - verbunden mit unterschiedlichem τ - können damit nicht zu Regelfehlern führen.

Eine KFA-Weiterentwicklung (Pat.pend.) stellt das Metallgabelversuchsmodell Bild 20 Mitte und Bild 21 mit einem $\tau = 0,04$ sec dar.

Die nicht rotationssymmetrische Form mit ungünstigerem Integrationsquerschnitt ist herstellungsbedingt.

Inzwischen sind jedoch Ausführungen ähnlich Skizze 22, jedoch mit mehreren parallel koaxial gewickelten und dann zusammengeführten Rohren - dies bewirkt ein kleineres τ - möglich und geplant.

Vorteile der beiden letztgenannten Metall-Glaskonstruktionen gegenüber der reinen Glasausführung sind:

- a) Zur Erzielung kleiner τ sind hohe Wärmeleitfähigkeit λ und Wärmediffusivität D des Fühlerwandmaterials von großer Bedeutung. Mit $\lambda_{\text{Thermometerglas}} : \lambda_{\text{Hg}} : \lambda_{\text{Rostfreier Stahl}} \approx 1 : 10 : 100$ und $D_{\text{Th.-glas}} : D_{\text{Hg}} : D_{\text{Rostf. Stahl}} \approx 1 : 10 : 30$ ist nunmehr das Hg selbst das trägheitsbestimmende Element und nicht mehr die Thermometerglaswandung.

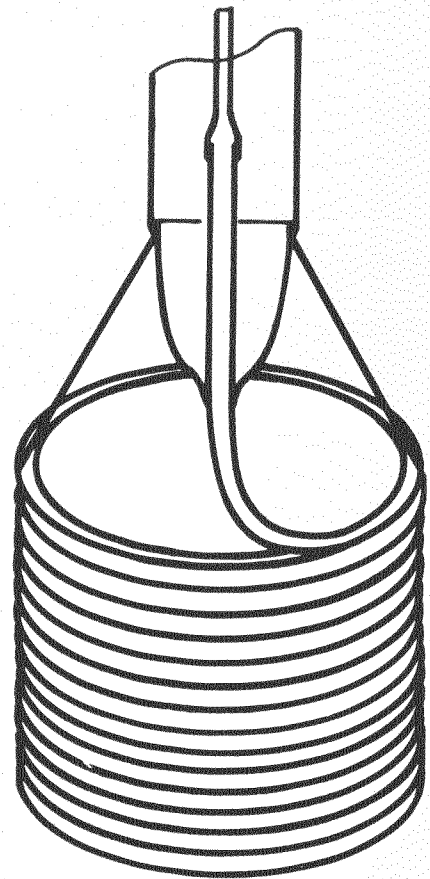
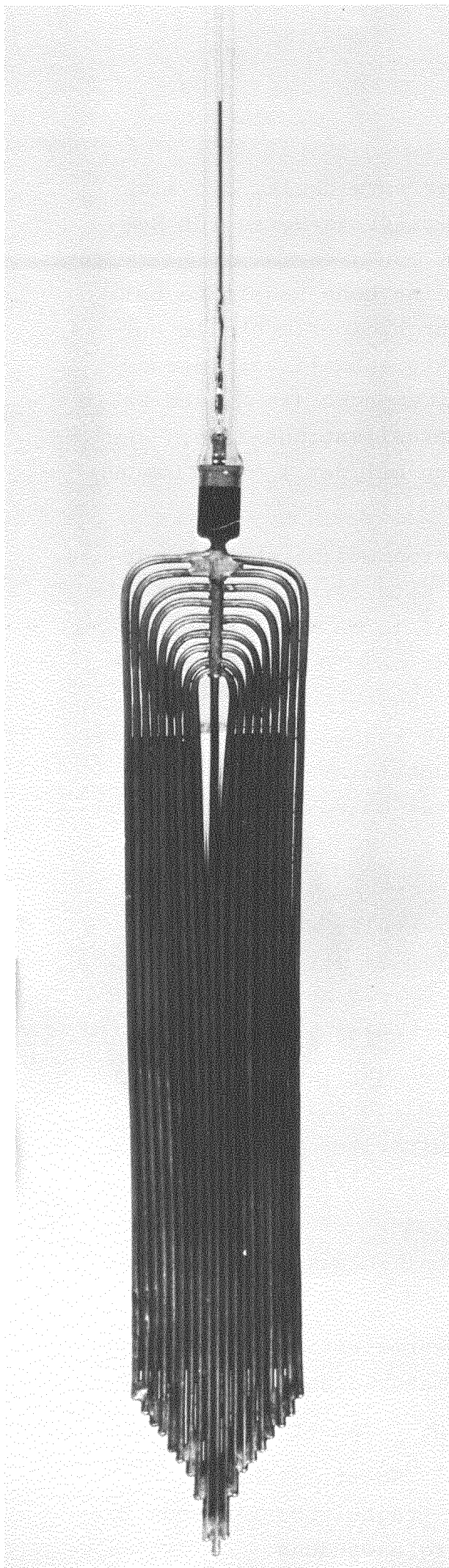


Bild 22: Skizze zu einer vorbereiteten Fühlerausführung

Bild 21: Metallgabelkontaktthermometerfühler

- b) Durch die Metallausführung sind dünnere Wandungen und vor allen Dingen auch geringste Querschnitte mit nahezu beliebig großer Hg Oberfläche pro Volumen möglich, so daß also auch die Auswirkung der Hg-Wärmeleitfähigkeit auf τ etwa auf 1/100 (Versuchsmod. $\approx 1/2$) reduziert werden kann.
- c) Im Grenzfall wird bei kleinstem τ die träge Masse des Hg - insbesondere auch in der Kapillaren - die maximale Schaltfrequenz bestimmen.
- d) Trotz der Vorteile a) und b) ist der Fühler bruchunempfindlich.
- e) Die doppelte Metall-Glasverbindung bewirkt, daß das Gewicht des Fühlers am Thermometermantel und nicht wie üblich an einer gemeinsamen, verjüngten Stelle angreift. Erst dies ermöglicht zusammen mit d) Transportfähigkeit und Einsatz in stark strömenden Medien.
- f) Der Teil des Hg-Volumens mit geringer Oberfläche, das sogenannte "tote Volumen", kann durch die doppelte Metall-Glasverbindung vernachlässigbar klein gehalten werden.

Mit dem Versuchsmodell konnte, bezogen auf gleiche Teilung, durch höhere Schaltfrequenz eine etwa 3-fach höhere Regelgüte erreicht werden.

Über die maximale Schaltfrequenz dieses Kontaktthermometers kann noch keine Aussage getroffen werden, da die erreichten 20 Hz nur bei Betrieb der Thermostatheizung mit besonders reaktionsschnellen (z.Z. nicht verfügbaren) Netzgeräten, deren τ dann nicht zur trägheitsbestimmenden Größe wird, überschritten werden können.

3) Steuerung der Heizleistung

Es wurde ein Gerät entwickelt, das sich verändernde Heiz- und Pausenzeiten* zu einer automatischen Leistungsanpassung - "Antidriftregelung" - heranzieht und ein extrem geringes Über- und Unterschwingen der Thermostatterperatur im Nutzungsbereich ermöglicht.

Das Prinzip sei kurz skizziert:

Es werden drei verschiedene Heizleistungen unterschieden:

- 1) Eine variable Grundleistung G, deren Höhe auf Grund ständigen Vergleichs der sich verändernden Heiz- und Pausenzeiten mit fest eingestellten, dem Regelsystem optimal angepaßten Sollzeiten fortwährend neu errechnet wird.
Hierbei handelt es sich nicht nur um eine kontinuierliche Leistungsanpassung, sondern es werden je nach Abweichung bestimmte Programme durchlaufen, die durch Rückmeldung über den Kontaktthermometerfühler ohne Verzug beständig variiert werden.
- 2) Eine in Energie und Dauer fest einstellbare, impulsförmige Heizleistung P, die mit Öffnen des Thermometerkontaktes einsetzt, aber nicht bis zum Schließen fort dauert.
- 3) Eine in ihrer Energie fest einstellbare kleine Heizleistung K**, die ebenfalls mit dem Öffnen einsetzt, jedoch bis zum Schließen andauert.

*,**

Die Begriffe Heiz- bzw. Pausenzeit beziehen sich ausschließlich auf die Heizleistung K und werden wegen ihrer größeren Übersichtlichkeit benutzt.

Die genauen Bezeichnungen wären: Dauer des Schaltzustandes "Auf" bzw. "Zu" des Thermometerkontaktes.

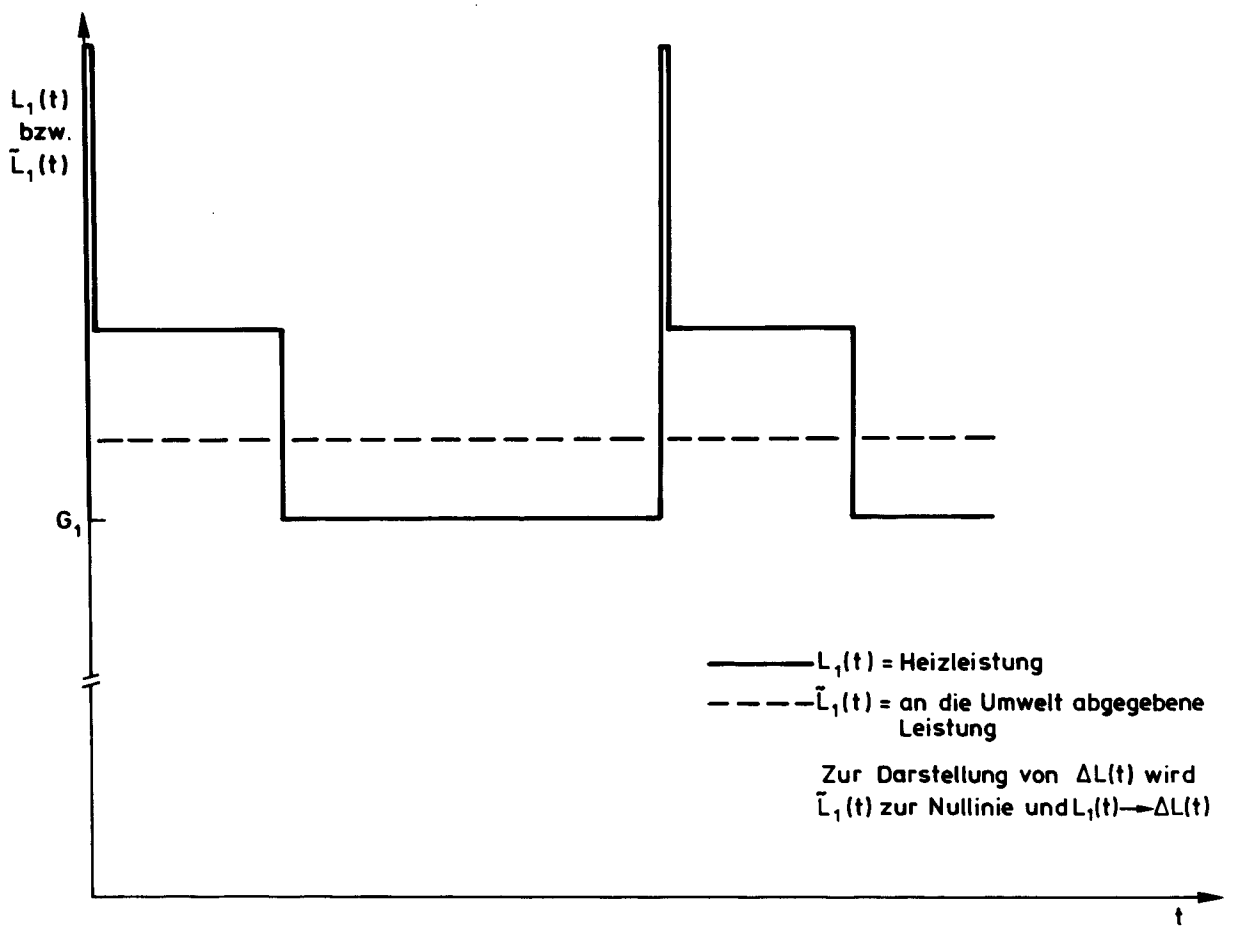
G deckt (zusammen mit der abgegebenen Leistung der Umwälzpumpe) den größten Teil des Wärmebedarfs, so daß nur ein geringer Rest durch die geschalteten Leistungen P und K aufgebracht werden muß.

P hat drei Aufgaben:

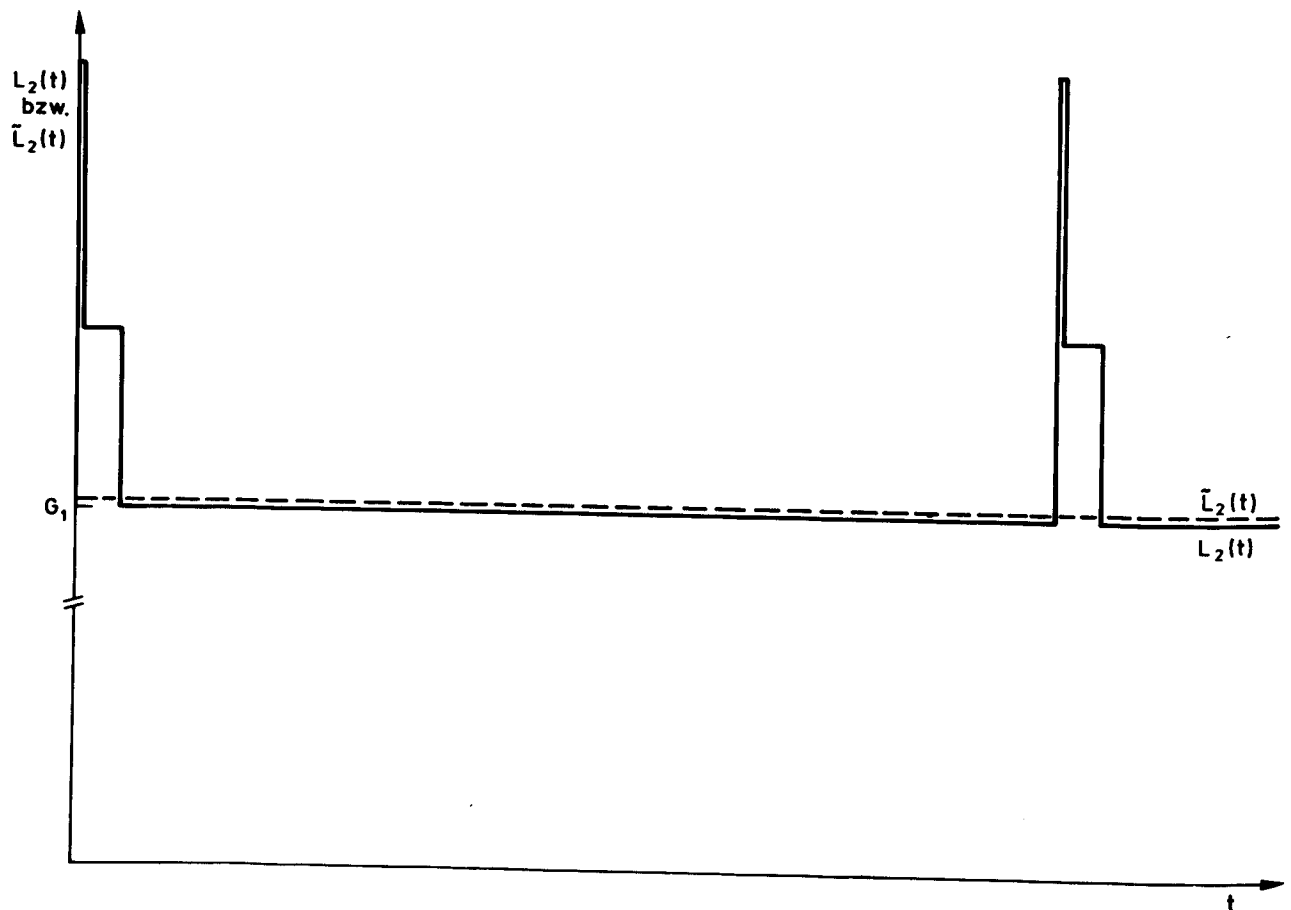
- a) Die Zeitkonstante τ der Heizelemente in ihrer Auswirkung zu verringern.
- b) Die Deckung entstandenen restlichen Wärmebedarfs schnell einzuleiten, jedoch nur einen geringen Bruchteil davon tatsächlich zu decken und so ein Unterschwingen der Temperatur gering zu halten.
- c) Bei starker Kopplung Heizung-Kontaktthermometerfühler, dem Fühler kurzzeitig mit kleinster unschädlicher Wassermenge eine weit größere Temperaturerhöhung vorzutäuschen, als zum Schalten notwendig und als im Mittel des den Fühlerbereich durchströmenden Wassers tatsächlich gegeben, und so die Zeitkonstante τ des Kontaktthermometers in ihrer Auswirkung auf einen Bruchteil zu reduzieren. Damit wird geringstes Unterschwingen des Kontaktthermometers erzielt und zu kurzen Schaltzeiten beigetragen.

K deckt mit sehr kleiner Leistung - ca. 0,2 % der Gesamtleistung - den noch verbleibenden restlichen Wärmebedarf und ermöglicht so ein geringes Überschwingen sowohl des Kontaktthermometers als auch der Thermostattemperatur.

Angenommen, $G + P(t) + K(t) = L_1(t)$ sei an die als konstant angenommene, an die Umwelt abgegebene Leistung $\hat{L}_1$ auf die folgende Weise angepaßt:



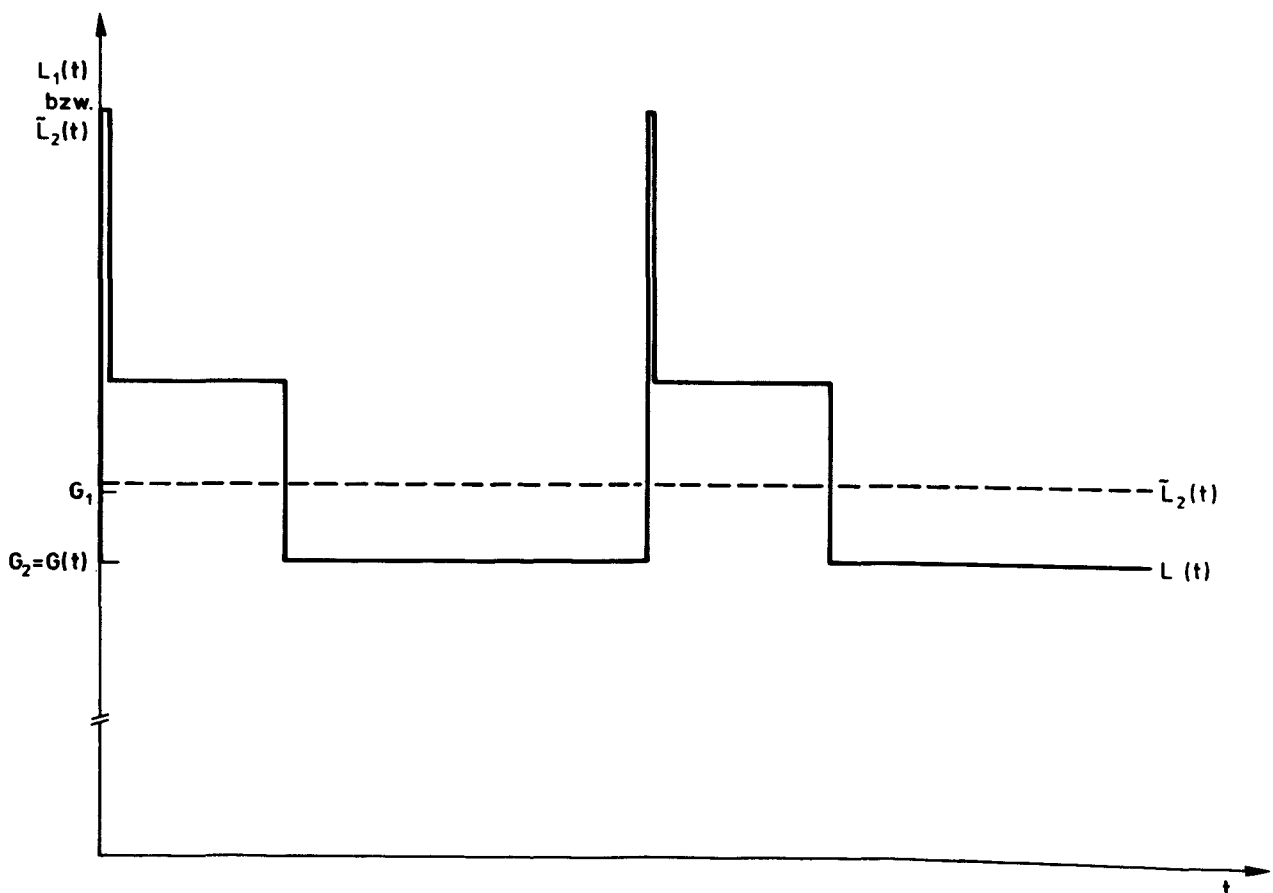
Einem späteren Betriebszustand mit $\hat{L}_2 < \hat{L}_1$, jedoch gleichem Temperatur-Sollwert, würde sich $L(t)$ ohne "Antidriftregelung" mit $G = G_1 = \text{const.}$ durch veränderte Heiz- bzw. Pausenzeiten wie folgt anpassen:



Es bleibt $\int_0^T (L(t) - \tilde{L}) dt = 0$, jedoch deckt das Wärmeangebot den Bedarf auf eine andere Weise, nämlich indem verstärkt bereits zu Beginn einer Periode die Wärmemenge zur Verfügung gestellt wird, die während der gesamten Periode an die Umwelt abgegeben wird.

Dies führt zu einer verstärkten Zwischenspeicherung von Wärme in der Masse des Thermostaten, er besitzt einen um dQ höheren mittleren Wärmehalt verbunden mit einer bleibenden Temperaturerhöhung dT gleich der Drift des Temperaturistwertes gegenüber dem vorherigen Istwert. Dieser Sachverhalt läßt sich quantitativ mit Hilfe der 3-dimensionalen Wärmeleitungsgleichung $\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{c\rho} \Delta T$ ($\frac{\lambda}{c\rho}$ = Temperaturleitzahl) unter Hinzufügung von Termen, die die Strömungsverhältnisse darstellen, beschreiben.

Entscheidend für die Entwicklung einer Regelung mit Antidrift-effekt ist also, darauf zu achten, daß auch unter veränderten Betriebsbedingungen $\Delta L(t) = L(t) - \tilde{L}(t)$ den sowohl in Bezug auf die Zeit als auch auf die Leistung gleichen periodischen Verlauf beibehält, daß also $\Delta L(t) \neq f(T_{\text{Umgebung}})$. Dies wurde verwirklicht, indem veränderte Heiz- und Pausenzeiten sofort erkannt und durch Variation von G , G jetzt also $G(t)$, auf ihre eingestellten Sollzeiten zurückgeführt werden:



Höchste Regelgüte ist ohne automatische Leistungsanpassung nur bei entsprechend geringen Umgebungstemperaturschwankungen möglich:

Je kleinere Regelschwankungen ΔT angestrebt werden, je besser also ein Regler mit $G \neq f(t)$ einer speziellen Betriebsbedingung $\tilde{L}_1 = \text{const.}$ angepaßt ist, d.h. $G \rightarrow \tilde{L}_1$; $P, K \rightarrow 0$, desto früher führen veränderte Bedingungen $\tilde{L}_2 \geq \tilde{L}_1$ zur Funktionsunfähigkeit:

$$1) \tilde{L}_2 > \tilde{L}_1 \rightarrow \int_0^{T \rightarrow \infty} L(t) dt < \tilde{L}_2$$

$$2) \tilde{L}_2 < \tilde{L}_1 \rightarrow G > \tilde{L}_2$$

Mit $G \rightarrow G(t)$ in der beschriebenen Weise kann jedoch allerhöchste Regelgüte über einen weiten Bereich von Umweltbedingungen erzielt werden.

Bei der erreichten Regelgüte von $\pm 2 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}$ ist die Reglereinstellung bereits so kritisch, daß ohne $G = G(t)$ langperiodische ($T \geq 1 \text{ min}$) Umgebungstemperaturschwankungen von ca. $\pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$ nicht überschritten werden könnten.

Als besonders wichtig erwies sich, daß das Gerät temperaturbedingtes Öffnen und Schließen des Thermometerkontaktes von vibrationsbedingtem sowie von Kontaktprellen unterscheiden kann, ohne verzögert zu reagieren.

Prellen führt zur Täuschung des Reglers und damit zu unkontrollierten Temperaturschwankungen, Entprellen durch gebräuchliche R-C-Glieder zu wesentlichen Reaktionsverzögerungen.

Eine Lösung dieses Problems wurde durch umfangreiche logische Verknüpfungen der Schaltzustände mit den Schaltzeiten erreicht.

Auf eine ganze Reihe weiterer zum Betrieb notwendiger Feinheiten sei hier nicht eingegangen.

Abschließend erwähnenswert ist, daß durch das beschriebene Zusammenspiel Wasserführung, Thermometer, Regelung und reaktions-schneller Heizung ohne eine sogenannte Vibrationslinearisierung, deren Nachteile vermieden werden, Schaltfrequenzen von 6 Hz mit dem Glasgabel- und von 20 Hz mit dem Metallgabelkontaktthermometer normal sind.

4.3 Temperaturmessung

Die Temperaturmessung erfolgte in frei fließendem Wasser in unmittelbarer Nähe der Meßzelle (s. in Zeichn. 14 Fühler Q des Quarzthermometers).

Der maximale Temperaturgradient in der für die Meßzelle wirksamen Umgebung betrug $2 \cdot 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$.

Für ΔT -Messungen wurde eine höchste relative Meßgenauigkeit angestrebt, da in etwa $v \sim \Delta T^{2,6}$ erwartet wurde, und sich somit ein Meßfehler in ΔT besonders stark auswirkt.

Für T_m -Messungen war darüber hinaus eine möglichst hohe Absolutgenauigkeit notwendig, da die Höhe des Schmelzpunktes als Maß für die Reinheit der Substanz diene.

Beide Forderungen konnte das eingesetzte Quarzthermometer der Fa. Hewlett & Packard gut erfüllen.

Er erreicht bei ΔT -Messungen für $\Delta T \leq 3,3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ eine rel. Genauigkeit von $\pm 1 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}$ verbunden mit einer Langzeitstabilität von $\pm 1 \cdot 10^{-2} \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{m}$. Letztere kommt bei den hier durchgeführten ΔT -Messungen nicht zum Tragen, da ΔT stets auf den unmittelbar nach jeder Unterkühlung neu bestimmten Schmelzpunkt bezogen wird.

Die absolute Meßgenauigkeit hängt von der Güte der Eichung und dem zeitlichen Abstand zwischen Eichung und Messung ab.

Es wurde hierzu ein sorgfältig vorbereitetes, gerührtes Eisbad in Abständen von einer Woche verwendet und so eine absolute Meßgenauigkeit von $< \pm 1 \cdot 10^{-2} \text{ }^{\circ}\text{C}$ erzielt.

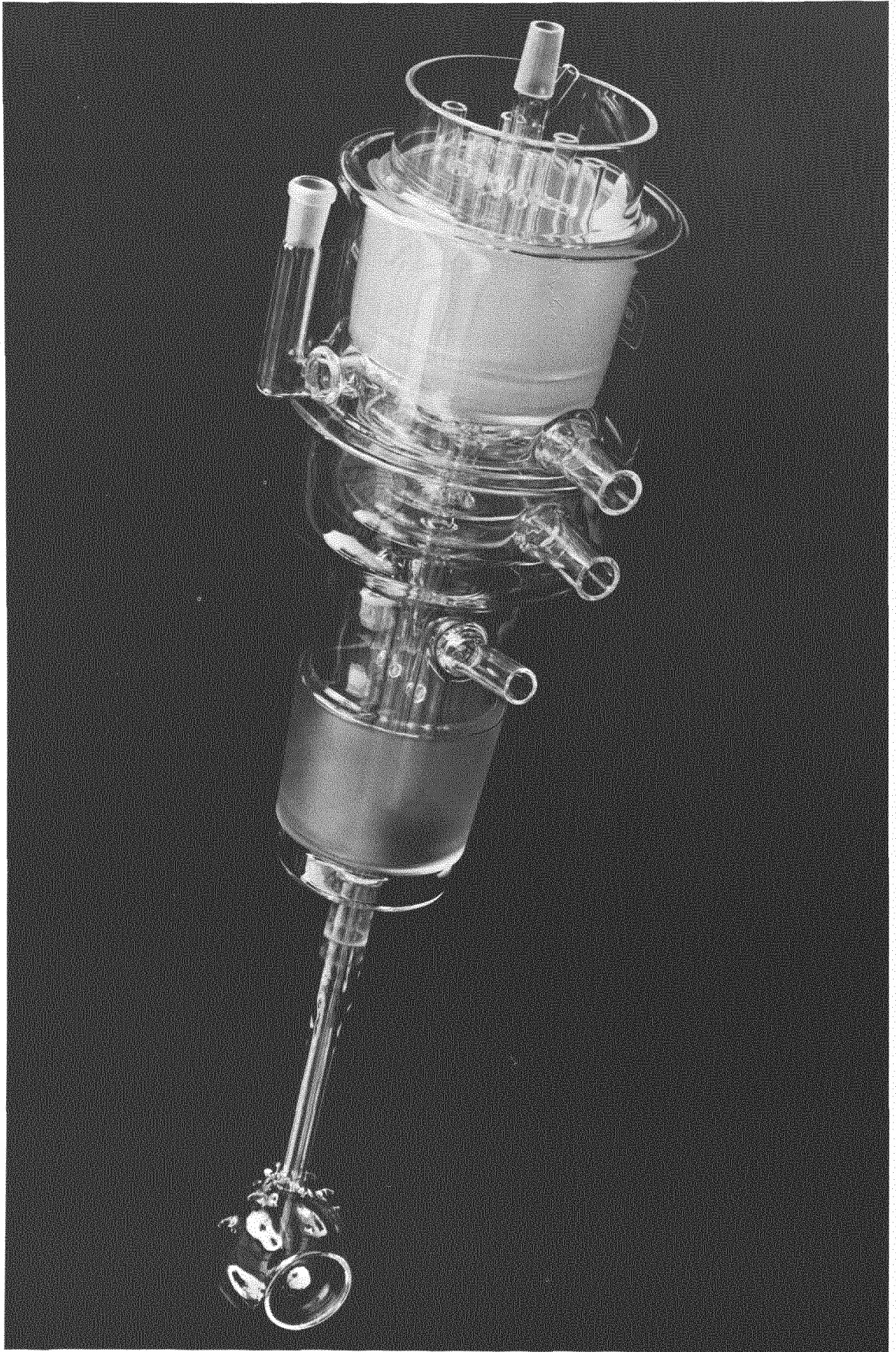


Bild 26: Meßzelle, gefertigt aus Pyrex / Quarz, mit Steuerungskopf und dem kugelförmigen Meßraum zur Simulation freien dendritischen Wachstums

4.4 Meßzelle

Folgende Ziele waren gesetzt:

- 1) Freies dendritisches Wachstum sollte simuliert werden.
- 2) Um die theoretisch verknüpften Größen auch experimentell eindeutig zuordnen zu können, sollte der bestmögliche Weg begangen werden, nämlich die relevanten Größen T_m , ΔT , R und v an der identischen Substanz, also auch in der gleichen Meßzelle, zu messen.
- 3) Aus dem gleichen Grunde und um mögliche zeitliche und räumliche Schwankungen $\Delta R(\vec{x}, t)$ und $\Delta v(\vec{x}, t)$ zu erfassen, sollten R und v kontinuierlich während des gleichen Wachstums gemessen werden.
- 4) Die Wachstumsrichtung sowie die kristallographische Orientierung relativ hierzu sollten gezielt einstellbar und reproduzierbar sein und nach Möglichkeit für eine ganze Versuchsreihe über den gesamten Unterkühlungsbereich aufrechterhalten werden können.

Dies ist aus mehreren Gründen besonders wichtig:

- a) Abbildungsfehler in R werden vermieden, indem die Hauptwachstumsrichtung des Dendritenastes, dessen Spitzenradius R ausgemessen werden soll, in einer Ebene parallel zur Bildebene liegt, und indem außerdem, da der Spitzenradius nicht rotationssymmetrisch um die Wachstumsrichtung ist, die kristallographischen $\langle 100 \rangle$ -Richtungen in der gleichen Ebene und orthogonal dazu liegen.
- b) Versuche zur Bestimmung von R , ΔR und Δv sind ab ca. $1,5^\circ\text{C}$ Unterkühlung praktisch nur durch gezieltes Wachstum in der Schärfentiefebene des Beobachtungsmikroskop (hier ca. $0,01\text{ mm}$) möglich, denn ein optisches Scharfstellen, selbst eines mitfahrenden Mikroskops, ist wegen der kurzen zur Verfügung stehenden Zeit (infolge der hohen Geschwindigkeit des sich ständig verändernden Dendritenspitzenbereichs bei begrenzter Strecke (ca. 15 mm) freien Wachstums) bei ausreichender Auflösung nicht mehr durchführbar, es sei denn, daß dieser Vorgang automatisch erfolgt.

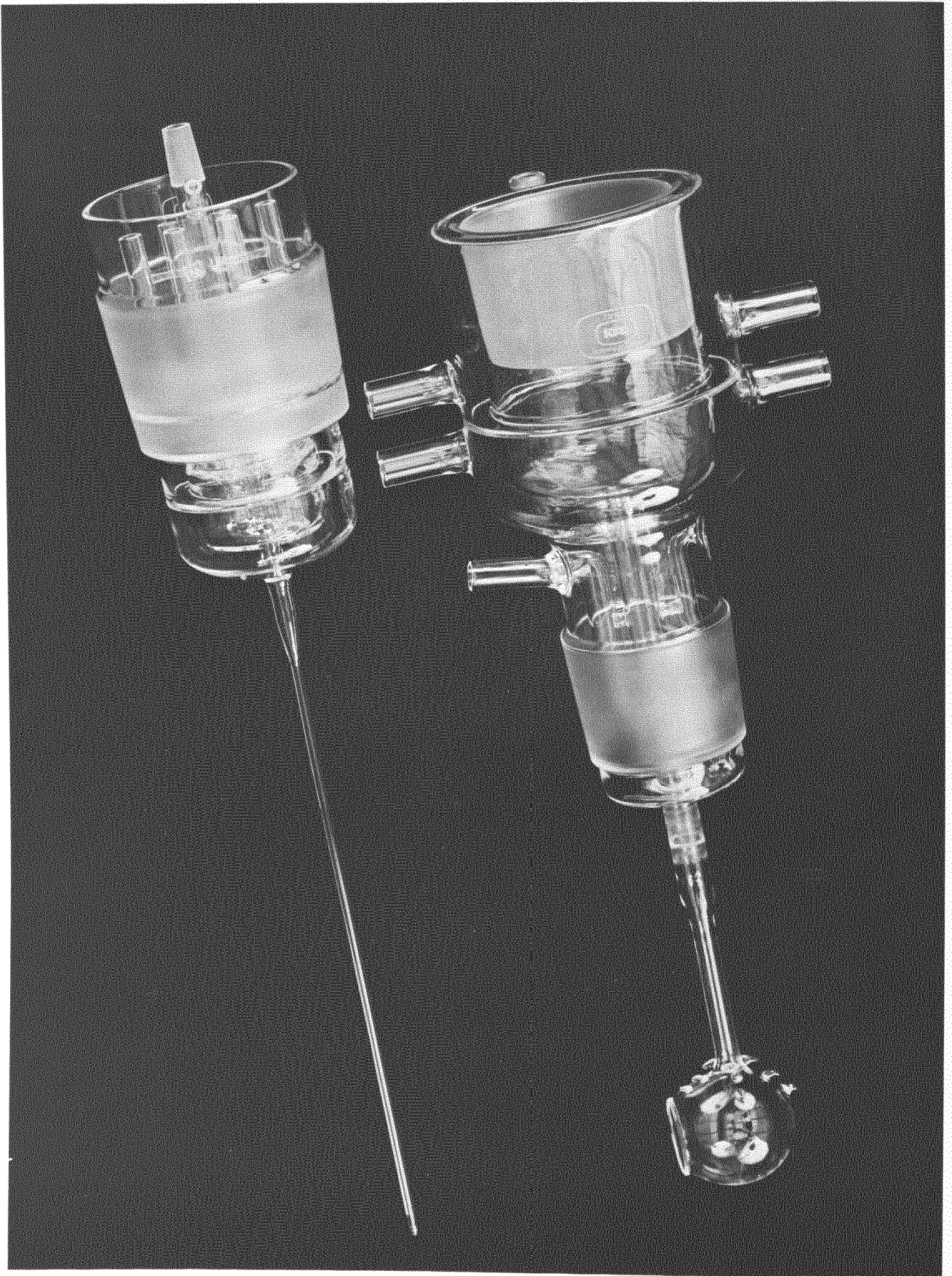
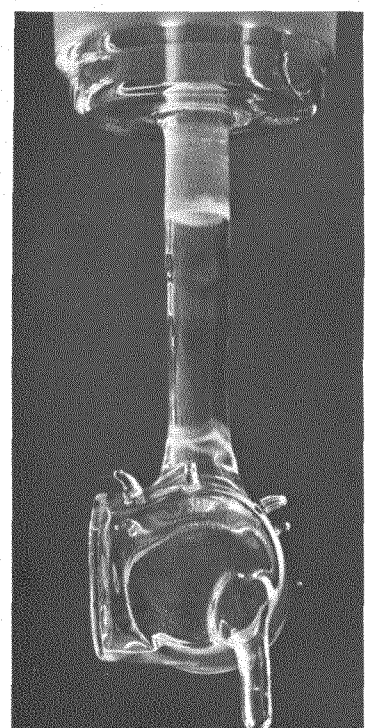
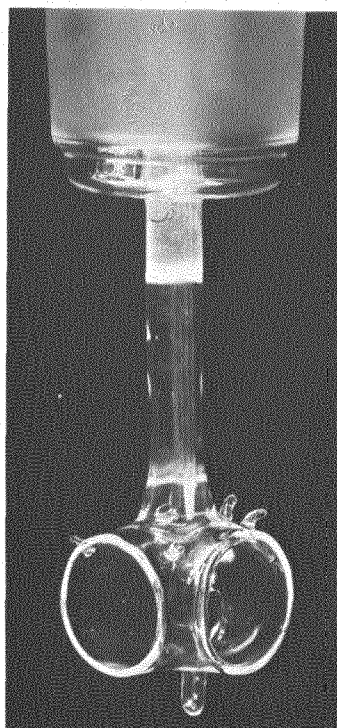
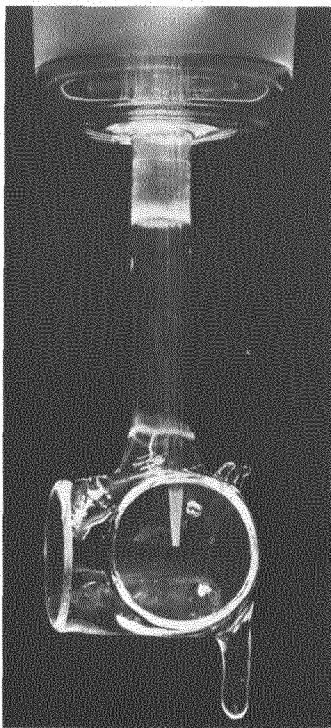


Bild 27: Meßzelle wie Bild 26, jedoch zerlegt

Die Wahrscheinlichkeit, daß der Dendrit zufällig bei erfüllter Bedingung a) eine 15 mm lange Strecke in der gewünschten Richtung (bei einer angenommenen Fehlergrenze von jeweils $\pm 1,8^\circ$ in der Wachstumsrichtung und in der Kristallorientierung relativ hierzu) innerhalb des bei fixierter Lage der Schärfentiefe (0,01 mm) vom Beobachtungsmikroskop scharf abbildbaren Raumwinkelbereichs wächst, beträgt $2 \cdot 10^{-8}$.

Ganz grob läßt sich sagen:

Die Vorgabe der Wachstumsrichtung und Kristallorientierung relativ hierzu verringert die Zahl der notwendigen Versuche (bei obigem zulässigem Fehler) im Bereich $\Delta T \leq \Delta T_1 \approx 0,9^\circ \text{C}$ (hier ist ein Scharfstellen noch möglich) auf ca. 0,01 %, hebt die für $\Delta T_1 \leq \Delta T \leq \Delta T_2 \approx 1,5^\circ \text{C}$ ansonsten bestehende Beschränkung auf den verfälschenden Bereich nahe der Kapillarenöffnung (s. Kap. 5.4 Seite 72 und Glicksman /9/) auf und macht für $\Delta T > \Delta T_2$ diese Experimente überhaupt erst durchführbar.



Bildreihe 28: Neuere Ausführung der Meßzelle mit Front- und Seitenfenster und rückwärtigem Fortsatz zur Thermoanalyse

Die nebenstehend farbig skizzierte Meßzelle, Zeichnung 29, vermag die genannten Aufgaben durch sinnvolles Zusammenwirken verschiedener Temperaturzonen und -gradienten zu erfüllen:

Die Temperaturzone $T_m + dT$ hält die Succinonitril-Oberfläche O_a außerhalb der Kapillaren stets geringfügig über T_m .

Bereich T_{Min} dient als Kältequelle für den gut wärmeleitenden Kern K. Dieser erzeugt einen axialen und radialen Temperaturgradienten mit $T_m - 25^\circ C \approx T_{Min} \leq T \leq T_{Max} = T_m$ im oberen Bereich I (I=Impfling) der Kapillaren und dient zunächst zur Einleitung dendritischen Wachstums an der Succinonitril-Oberfläche O_i innerhalb der Kapillaren.

Im Bereich T_V wird ein Weiterwachsen entweder verhindert oder ermöglicht, indem die Temperaturzone T_{St} , $T_m + dT \geq T_{St} \geq T_m - \Delta T$, als Temperatursteuerung für das "Wachstumsventil" Bereich T_V mit $T_V \leq T_{St}$ fungiert.

Bei $T_V < T_m$ wächst der dendritische Kristall innerhalb der Kapillaren weiter durch das Temperaturentkoppelungsrohr in die eigentliche Meßzelle mit $T = T_m - \Delta T$. Ausgehend von der Kapillarenöffnung erfolgt freies Wachstum, bei dem R und v eines ausgewählten Hauptastes auswertbar sind, falls 1) die Wachstumsrichtung der gewünschten entspricht und 2) die genannten Orientierungsbedingungen erfüllt sind.

1) und 2) zusammen sei weiterhin Bedingung 1 genannt.

Meßzelle, Temperaturentkoppelungsrohr und Bereich T_{St} kristallisieren nach Beendigung des Versuchs völlig zu.

1. Angenommen, Bedingung 1 sei erfüllt.

Dann soll als Impfling für den folgenden Versuch dendritischer Kristall mit relativ zur Kapillaren festgelegter Orientierung in deren oberem Bereich I fixiert, also eingefroren bleiben, während gleichzeitig Succinonitril im äußeren und unteren Bereich der Kapillaren, einschließlich T_V , aufgeschmolzen wird. T_{Min} , T_{St} und die Gestaltung von K und der Kapillaren sind so aufeinander abgestimmt, daß hierbei ein permanenter Kältestrom ausgehend von K in Richtung Kapillarenwandung des Bereichs I einen im Endzustand impflingsnächsten Verlauf der Isothermen $T = T_m$ in der abgebildeten Weise (s. Bild 31 in Kap. 4.5) aufrecht erhält.

$T_m + dT$

O_a

T_{Min}

T_{st}

T_{st}

T_{st}

K

$T_m + dT$

T_v'

O_i

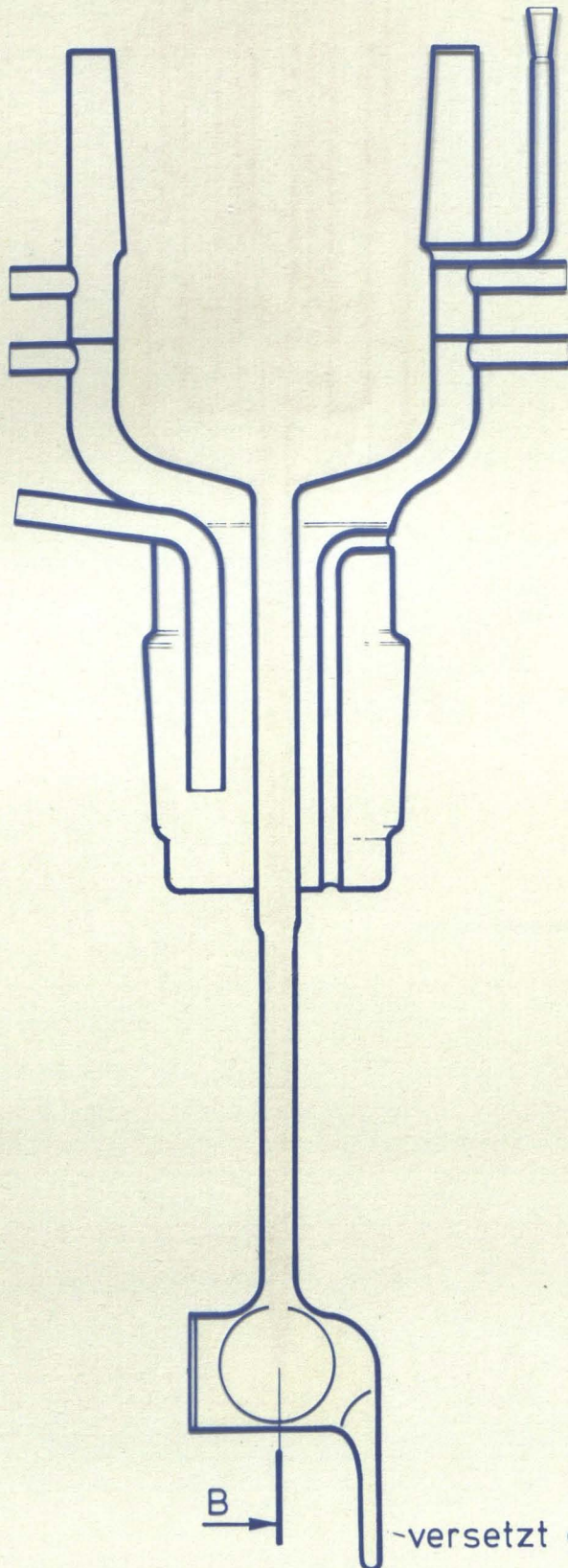
J

T_v

$T_m - \Delta T$

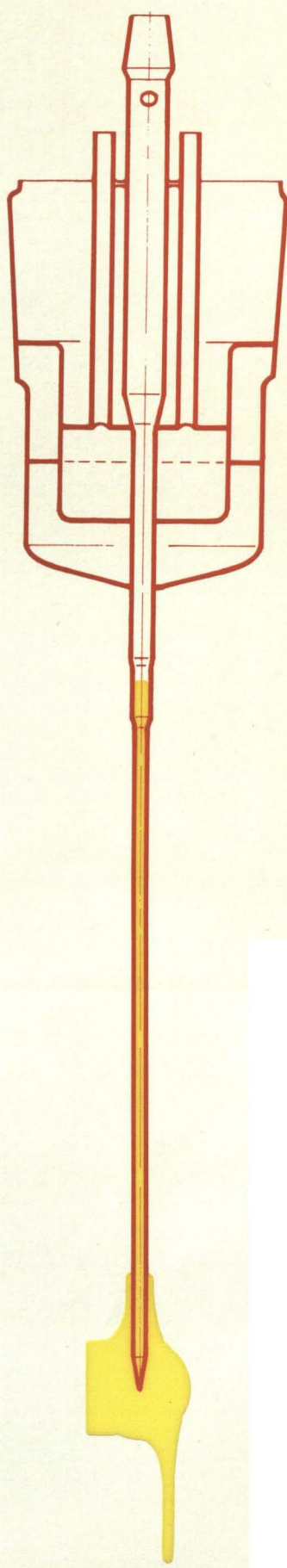
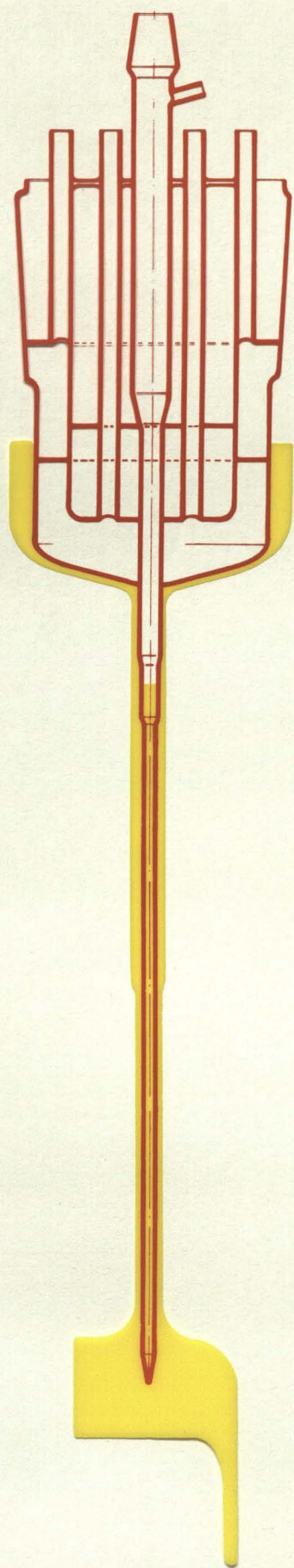


Schnitt A-B



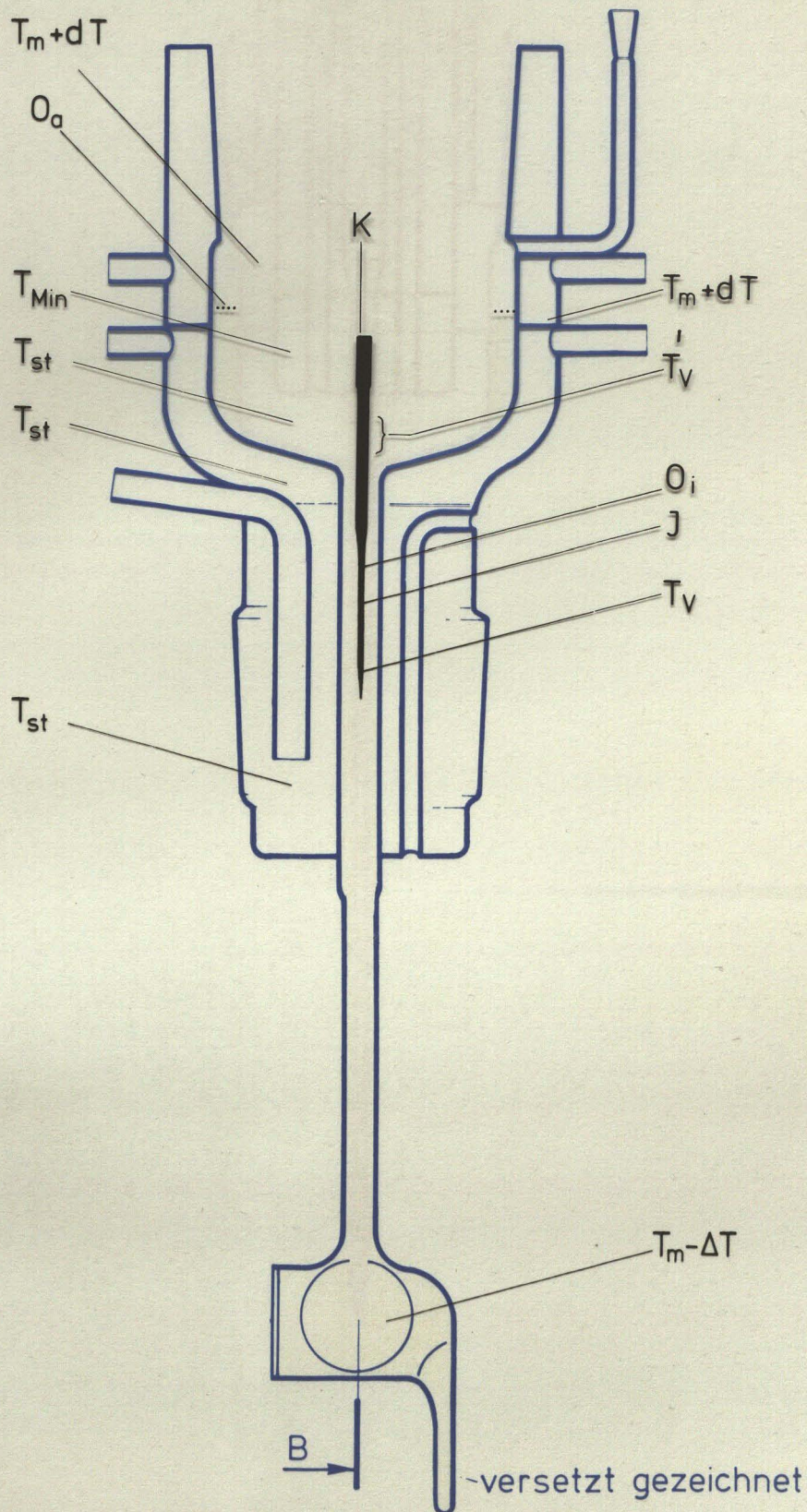
-versetzt gezeichnet

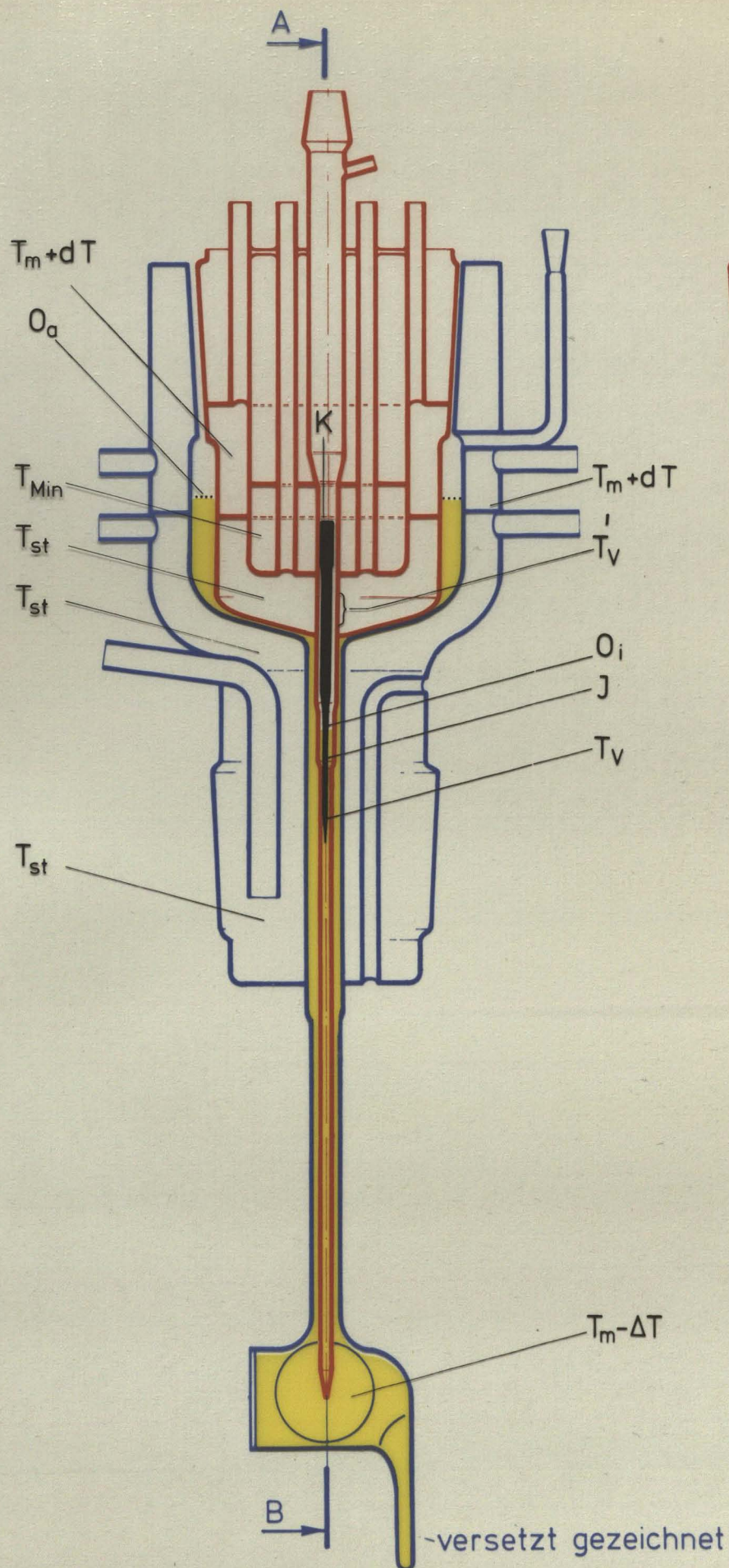






Schnitt A-B





Schnitt A-B

-versetzt gezeichnet

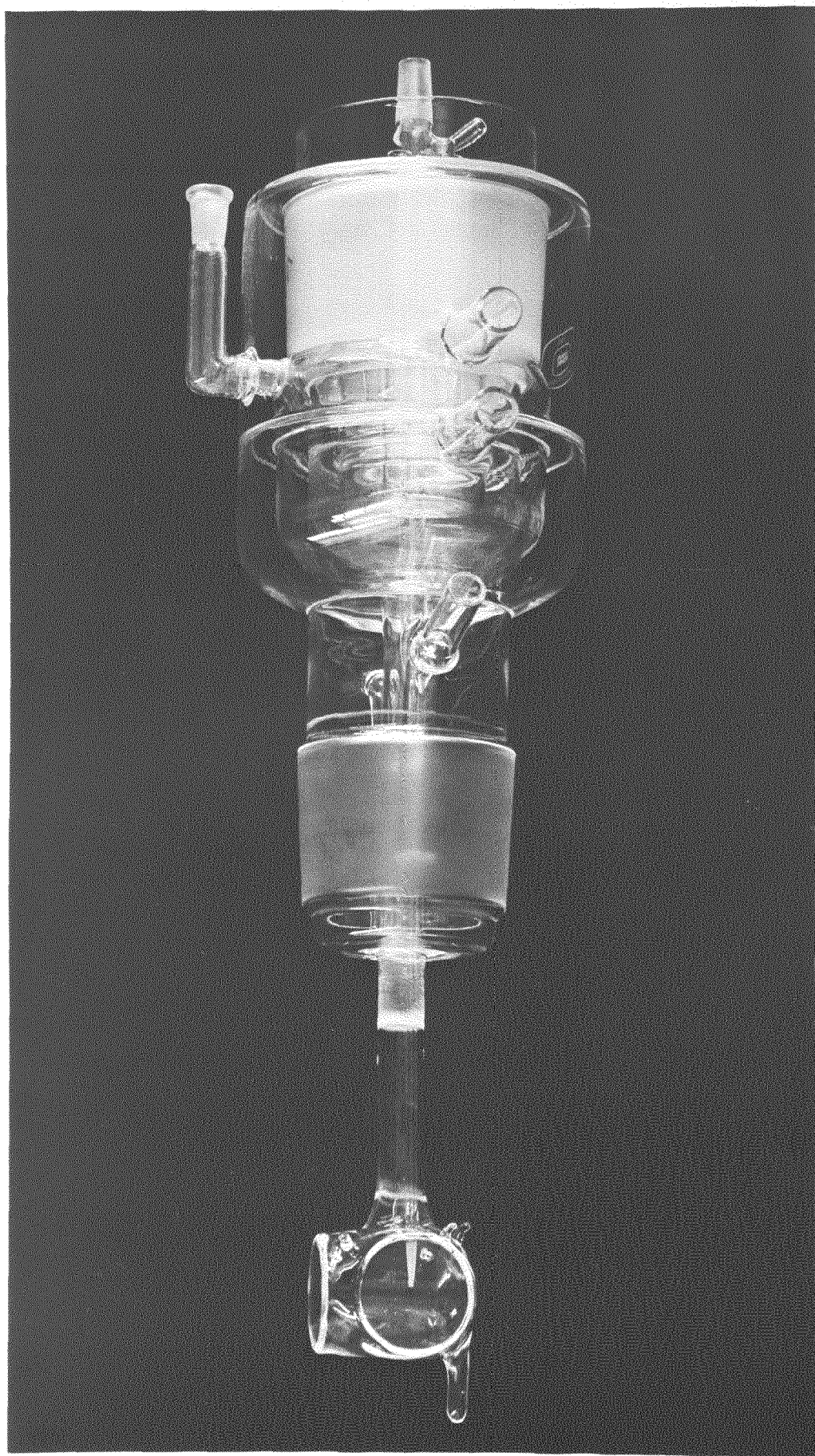


Bild 30: Komplette Meßzelle in neuerer Ausführung. Deutlich sichtbar ist das spitzzulaufende Ende der Kapillaren im Mittelpunkt des eigentlichen Meßraumes

Während der anschließenden Unterkühlung der Meßzelle und Abwarten des Temperaturgleichgewichtes bleibt $T_V > T_m$, bis durch $T_V \rightarrow T < T_m$ der Versuch eingeleitet wird.

2. Kann Bed. 1 durch Drehung um die Kapillarenachse erfüllt werden, dann wird vor erneuter Unterkühlung die Kapillare einschließlich des Impflings um den notwendigen Winkel gegenüber Meßzelle und Bildebene gedreht.
3. Ist Bedingung 1 auch durch Drehung nicht erfüllbar, so wird auch Bereich I aufgeschmolzen und anschließend ein neuer Impfling erzeugt.

Bei 3 frei verfügbaren Rotationsfreiheitsgraden kann Bedingung 1 mit jedem beliebigen Impfling erfüllt werden. Hierbei muß nicht die Kapillarenaustrittsöffnung der gemeinsame Drehpunkt sein, da der wachsende Kristall selbst alle Translationsfreiheitsgrade erfüllt.

Diese Meßzelle hat einen Rotationsfreiheitsgrad frei verfügbar, die anderen werden mit den Wahrscheinlichkeiten p_1, p_2 durch zufällige Anfangsbedingungen für den 1. Versuch erfüllt.

Sind sie erfüllt, können beliebig viele Versuche bei unterschiedlicher Unterkühlung durchgeführt werden.

In den Meßzellen anderer Experimentatoren müssen für jeden einzelnen Versuch alle 3 Rotationsfreiheitsgrade durch Zufall mit den Wahrscheinlichkeiten p_1, p_2, p_3 erfüllt werden.

Da $p_1 \cdot p_2 \gg p_1 \cdot p_2 \cdot p_3 \cdot 1/\text{Anzahl der Versuche}$ darf diese Meßzelle als bedeutender Fortschritt gewertet werden.

Eine Meßzelle mit drei frei verfügbaren Freiheitsgraden ist konzipiert und entsprechende Vorversuche verliefen erfolgreich.

Anmerkung: Diese Meßzelle ist für den alternativen Einsatz von dendritischen- und nichtdendritischen Einkristallen als Impflingen entwickelt worden.

In letzterem Falle entfällt Kern K und der Schliff am Ende der oberen, unterschiedlich aufgeweiteten Verlängerung der Kapillaren trägt eine spezielle Halterung zur Aufnahme-, Kühlung-, Justierung- und Höhenverstellung des Impflings. Das Anschmelzen erfolgt in Höhe des Bereichs T_{Min} , der dann die Temperatursteuerung dieses Vorganges und danach das Einfrieren geimpften Kristalls als Impfling für folgende Versuche übernimmt. T'_V erfüllt die Funktion des "Wachstumsventils".

4.5. Die Verwendung einkristalliner dendritischer Succinonitrilimpflinge

Die Benutzung solcher Impflinge birgt eine Reihe von Problemen.

Während des Anschmelzvorgangs ergibt sich keine makroskopisch glatte Phasengrenze, sondern einzelne Dendritenäste sind umgeben von Schmelze mit $T \geq T_m$.

Da ihre Längsabmessungen größer sind als ihr Durchmesser, ihr spezifisches Gewicht größer ist als das der Schmelze, ist mit dem An- bzw. Abschmelzen auch ein permanentes Abknicken, Abbrechen und Fortdriften von Ästen verbunden. Dies läßt sich auch nicht durch die übliche Kühlung des Impflings vermeiden, da hierzu z.B. Wärmeabfuhr aus seitlich in die Schmelze ragenden Ästen durch die Schmelze mit $T \geq T_m$ hindurch erfolgen müßte oder aber die Wärmeleitfähigkeit des Festkörpers erheblich größer sein müßte als die der Schmelze.

Ein dendritischer Impfling wird naturgemäß nicht bei geringster Unterkühlung gezüchtet. Daher tritt während des Anschmelzens ein Umstrukturieren von kleineren Rädien und Astabständen hin zu den größtmöglichen kleinsten Unterkühlung auf. Dies begünstigt zusätzlich Versetzungen und Abknickungen, nämlich kleine Rumpfstäbe müssen nun bereits der lokalen Unterkühlung angepaßte großformatige "Jungäste" tragen.

Tritt nun ein Stillstand der s-l-Phasengrenze ein, so werden sich stets einige abgeknickte Seitenäste finden, die mit beginnender allgemeiner Unterkühlung der Schmelze weiterwachsen, meist sogar auf Grund ihrer Lage bevorzugt weiterwachsen und die ursprüngliche Orientierung zunichte machen.

Sollte sich trotz aller widrigen Umstände ein wachsender Ast ursprünglicher Orientierung in begünstigter Lage befinden, so ist dennoch die Wahrscheinlichkeit gering, daß er seine Funktion, nämlich der Schmelze bei Erstarrung seine Orientierung aufzuprägen, erfüllen kann.

Nach Stillstand der Phasengrenze erfolgt nämlich ein Weiterwachsen zumindest für eine gewisse Zeit durch einen Bereich

geringster Unterkühlung, dessen Abmessungen groß sind im Verhältnis zu den dieser Unterkühlung angehörigen Astabständen. Gleichzeitig muß latente Wärme abgeführt werden. Dies führt bei den weichen, bruchempfindlichen Strukturen mit großen Überhängen weiterhin zu Abknicken, Wegbrechen und Fortdriften von Ästen. Nun finden diese abgedrifteten Äste jedoch mit zunehmender Entfernung von der s-l-Grenze bessere Wachstumsbedingungen und lagern sich irgendwo, z.B. an einer kälteren Wand an, um nun ihrerseits den dominanten Impfling zu bilden, dessen Orientierung eine rein zufällige Korrelation zu der des eigentlichen Impflings hat. Erfolgt dieser Vorgang in einem Rohr oder einer Kapillaren, so kann der ursprüngliche Impfling völlig blockiert werden.

Hier wurde der Vorgang beschrieben, daß der Impfling oben in die Schmelze eintaucht.

Wächst er innerhalb der Schmelze von unten nach oben, so führen auch hier Knickungen und Brüche überhängender Äste zu einem Entstehen zufälliger Orientierungen, die in ihren Wachstumsbedingungen bevorzugt sind.

Das Impfen mit dendritischen Succinonitril-Einkristallen erscheint also zunächst unmöglich und wurde, wahrscheinlich aufgrund der beschriebenen Umstände, bisher nicht erfolgreich angewandt.

Einen Ausweg aus dieser Situation ermöglicht ein hier vorgestelltes Verfahren, das auf der Anwendung dreier Verhaltensweisen dendritischer Kristalle beruht:

- 1) Sie halten ihre Orientierung aufrecht während des Wachstums
 - a) unter räumlichen Zwangsbedingungen, siehe "Unfreies dendritisches Wachstum",
 - b) in Schmelzen stark anisotroper Unterkühlungsverteilung $\Delta T(\vec{x})$.
- 2) Eine künstlich (durch Kern K im verjüngten Bereich von I, s. Bild 31) erzwungene Umkehr des Hauptstromes latenter Wärme in Richtung Festkörper führt weder zum Verlust der kristallinen Orientierung noch zum Verlust der Eigenschaft, dendritisch zu wachsen.

Die auf der folgenden Seite gezeigte Apparatur (Skizze 31) dient zur Erzeugung, Halterung und Justierung eines einkristallinen Impflings und ermöglicht problemlose Anschmelzvorgänge.

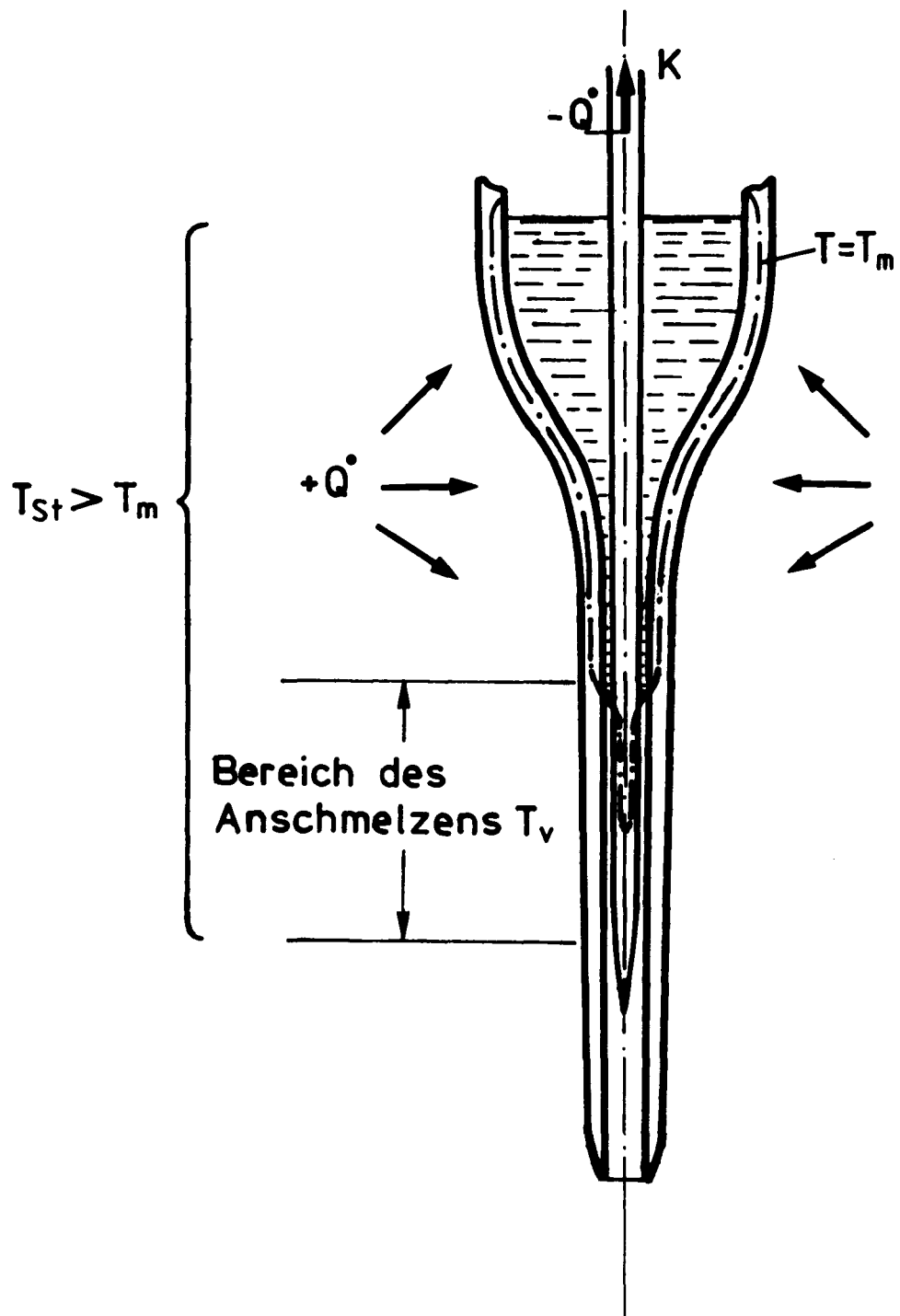


Bild 31: Funktionsskizze des Bereichs I der Meßzelle zur Erzeugung einkristalliner dendritischer Impflinge

Unter Wärmezufuhr $+\dot{Q}$ bei $T > T_m$ im äußeren Bereich T_{St} und Wärmeabfuhr $-\dot{Q}$ durch den wärmeleitenden Kern K in Richtung Kältequelle bilden sich sowohl ein axialer und ein radialer Temperaturgradient innerhalb der Schmelze als auch der eingezeichnete Verlauf der Isotherme $T = T_m$ aus.

In diesem Ungleichgewichtszustand wird innerhalb der Oberflächenzone stärkster Unterkühlung rings um K die Keimbildungsbarriere überwunden und dendritisches Wachstum durch einen oder mehrere unabhängige Keime eingeleitet. Dieses Wachstum findet an K aufgrund der Temperaturverteilung und der Abfuhr latenter Wärme einen sicheren Halt bei fester Anlagerung und dehnt sich so bevorzugt in Längsrichtung aus.

K erfüllt zwar eine Führungsfunktion hinsichtlich des Wachstumsbereichs, hat aber keinerlei Einfluß auf die kristalline Orientierung relativ zu seiner Achse. Dies bedeutet: Extern bedingte Anisotropie des thermischen Diffusionsfeldes des Dendritenspitzenbereichs variiert zwar R , v und λ_s indem $(R, v, \lambda_s)(\Delta T) \rightarrow (R, v, \lambda_s)(\Delta T(\vec{x}))$, hat jedoch keinerlei Einfluß auf die kristalline Orientierung. Siehe hierzu auch Kap. 5.9. Mit fortschreitendem Wachstum nehmen R und λ_s zu, während sich der Glasbehälter so stark verjüngt, daß nur eine Dendritenorientierung aufgrund günstigerer Wachstumsbedingungen mit den zu $\Delta T(\vec{x}_{\text{Verjüngung}})$ gehörigen Werten von R und λ_s in die Kapillare hineinzuwachsen vermag.

Nach der Erzeugung eines dendritischen Einkristalls erfolgt bereits während des Impflingswachstums ein kontinuierliches Hinführen von R und λ_s an die Werte $(R, \lambda_s)(\Delta T \rightarrow 0)$ im Bereich T_V , die sich auch während zukünftiger Anschmelzvorgänge dort einstellen.

Außerordentlich wichtig ist nun, den Bereich T_V so zu dimensionieren, daß hier, bezogen auf $(R, \lambda_s)(\Delta T \rightarrow 0)$, verstärkt räumlicher Zwang einsetzt, der die Ausbildung von Seitenästen nahezu vollständig unterdrückt. Hierdurch wird, zusammen mit einem permanent aufrechterhaltenen Temperaturgradienten, eine sichere Fixierung des Dendriten im Bereich der Phasengrenze während des kritischen Anschmelzvorganges mit $T_m - dT \leq T_V \leq T_m + dT$ erreicht.

Die Länge des Kerns ist so auf Wachstums- und Unterkühlungsgeschwindigkeit sowie angestrebte Unterkühlung abgestimmt, daß ab seinem unteren Ende eine ausreichende Unterkühlung für eine gute Abfuhr von latenter Wärme und eine sichere Anlagerung an die Kapillarenwand sorgt.

Nach dieser Methode wurden im Verlaufe mehrerer Monate mit ein und demselben Impfling durch iteratives Variieren der s-l-Phasengrenze etwa 100 erfolgreiche Impfungen durchgeführt.

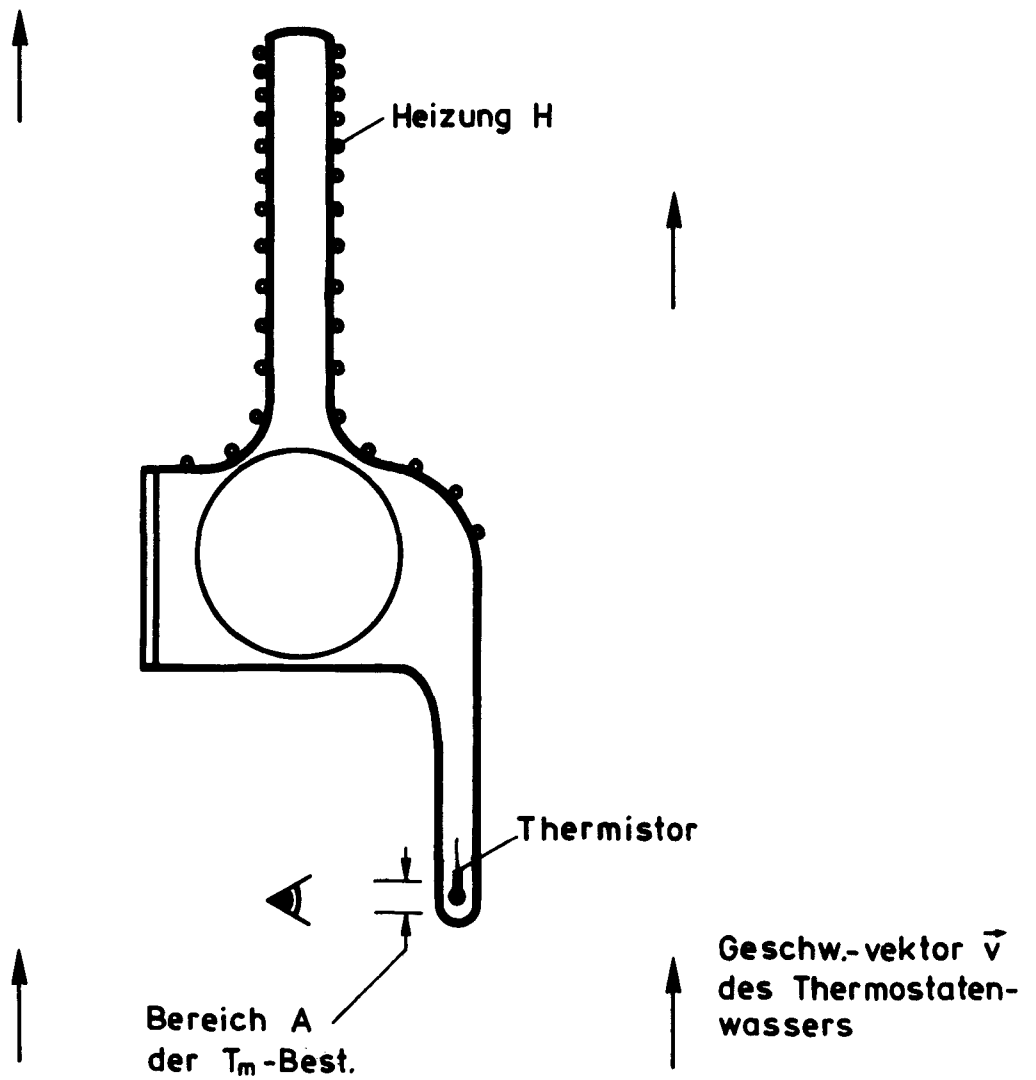


Bild 32: Skizze zur Thermoanalyse innerhalb der Meßzelle

4.6 T_m -Bestimmung

Im Anschluß an jeden Wachstumsversuch frieren, wie bereits erwähnt, Meßzelle, Temperaturentkoppelungsrohr und Bereich T_{St} völlig zu und müssen zur Vorbereitung des nächsten Versuchs wieder aufgeschmolzen werden. Es liegt also nahe, dieses Aufschmelzen so zu gestalten, daß hierbei gleichzeitig der Schmelzpunkt bestimmt, also beständig überprüft wird.

Da die feste Phase eine größere Dichte besitzt als die flüssige, muß einerseits während des Aufschmelzens ein Temperaturgradient über die gesamte Meßzelle einschließlich Kopf mit T_{Max} oben und T_{Min} unten aufrecht erhalten werden, um eine Ausdehnung in Richtung des obersten stets flüssigen Bereichs $T_m + dT$ zu ermöglichen.

Gleichzeitig ist andererseits zur T_m -Bestimmung eine Zone genau definierter Temperatur erforderlich.

Beides wird auf folgende Weise, Bild 32, vereint:

Temperaturentkoppelungsrohr und der oberste Teil der Meßzelle sind in von oben nach unten zunehmendem Abstand mit Heizdraht (Heizung H) umwickelt.

H gibt den größten Teil ihrer Leistung an das umgebende Thermostatenwasser in Richtung Rückfluß ab und ist so gering dimensioniert, daß sie erst bei der Wassertemperatur T_{Th} des Thermostaten (gemessen weit unterhalb und unbeeinflußt von H) nahe T_m von oben nach unten eine Oberflächenschicht Succinonitrils aufzuschmelzen vermag.

Die Meßzelle besitzt einen reagenzglasähnlichen, dünnwandigen Quarzfortsatz mit großer Länge (5 cm) im Verhältnis zur lichten Weite (4 mm). (Für das Verhältnis der Wärmediffusivitäten D und der Wärmeleitfähigkeiten λ von Succinonitril und Quarz gilt: $D_{Succ} : D_{Quarz} \cong \lambda_{Succ} : \lambda_{Quarz} \cong 1 : 10$.) Dieses Röhrchen wird auch bei eingeschaltetem H von Wasser mit $T = T_{Th}$ in definierter Richtung von unten nach oben umspült. Der unterste, halbkugelförmige Bereich A dient zur T_m -Bestimmung. Auf der Längsachse dieses Röhrchens verschiebbar befindet sich ein Mikrominiaturthermistor.

Er dient zur Messung der Temperatur T des ihn umgebenden Succinonitrils und hat bei einer Verlustleistung $<10^{-10}$ Watt ein Auflösungsvermögen $<10^{-3}$ °C.

Durch Verschieben gestattet er es a) den axialen Temperaturgradienten innerhalb des Röhrchens und b) den Nachlauf zwischen T_{Th} und T in verschiedener Höhe auszumessen.

Auf diese Weise kann auch durch Messungen abgesichert werden, daß keinerlei thermische Kopplung zwischen H und A besteht.

Es wird ein bereits entkoppelter Sicherheitsbereich von 2,5 cm Länge vor A aufrecht erhalten.

Ist Bereich T_{St} aufgeschmolzen, wird zunächst H eingeschaltet und dann die T_m -Bestimmung durch kontinuierliche Erhöhung von T_{Th} um ca. $2 \cdot 10^{-4}$ °C/sec eingeleitet. Dicht vor Erreichen von T_m wird ein sehr dünner Oberflächenfilm im Röhrchen aufgeschmolzen, so daß die eigentliche T_m -Bestimmung unter dem Argondruck in der Meßzelle von 760 mm Hg stattfindet.

Der Schmelzpunkt wird gemessen, indem die Thermostatterperatur T_{Th} notiert wird, bei der ein Schmelzen an den Korn- bzw. Dendritengrenzen in A - hier findet der Wärmeaustausch am schnellsten statt - beginnt, und der diesem Bereich zugehörige Nachlauf in Abzug gebracht wird.

Es ergab sich bei dem verwendeten 12 mal destillierten Succinonitril $T_m = 331,265 \pm 0,01$ °K.

Eine signifikante Veränderung von T_m während der gesamten Versuchsreihe konnte nicht beobachtet werden.

Bezogen auf den Tripelpunkttdruck, siehe /43/, folgt

$T_m \text{ Tripel} = 331,125 \pm 0,01$ °K.

Will man diese T_m -Messungen mit denen von Glicksman bei Tripelpunkttdruck gemachten Messungen /9/ vergleichen, so muß man berücksichtigen, daß diese T_m -Werte Glicksman'schen Solidustemperaturen entsprechen.

Die zugehörige Dreiphasenliquidustemperatur wäre die Schmelzpunkttemperatur im Sinne Glicksman's: $T_{m \text{ Gl}}$.

Es errechnet sich auf Grund der von Gl. /9/ angegebenen und in Zeichnung 33 verwandten Liquidus-Solidus- und Schmelzpunktdepressionsdaten: $T_{m \text{ Gl}} = 331,215 \pm 0,01 \text{ }^{\circ}\text{K}$ entsprechend einer Reinheit von 99,995 %.

Zeichnung 33 zeigt besonders deutlich, daß reale Substanzen, wie hier Succinonitril, als Mehrstoffsysteme betrachtet werden müssen, selbst wenn sie in "Reinstform" vorliegen. Im Kapitel Geschwindigkeitsmessung wird auf die große Bedeutung geringfügiger Verunreinigungen näher eingegangen werden.

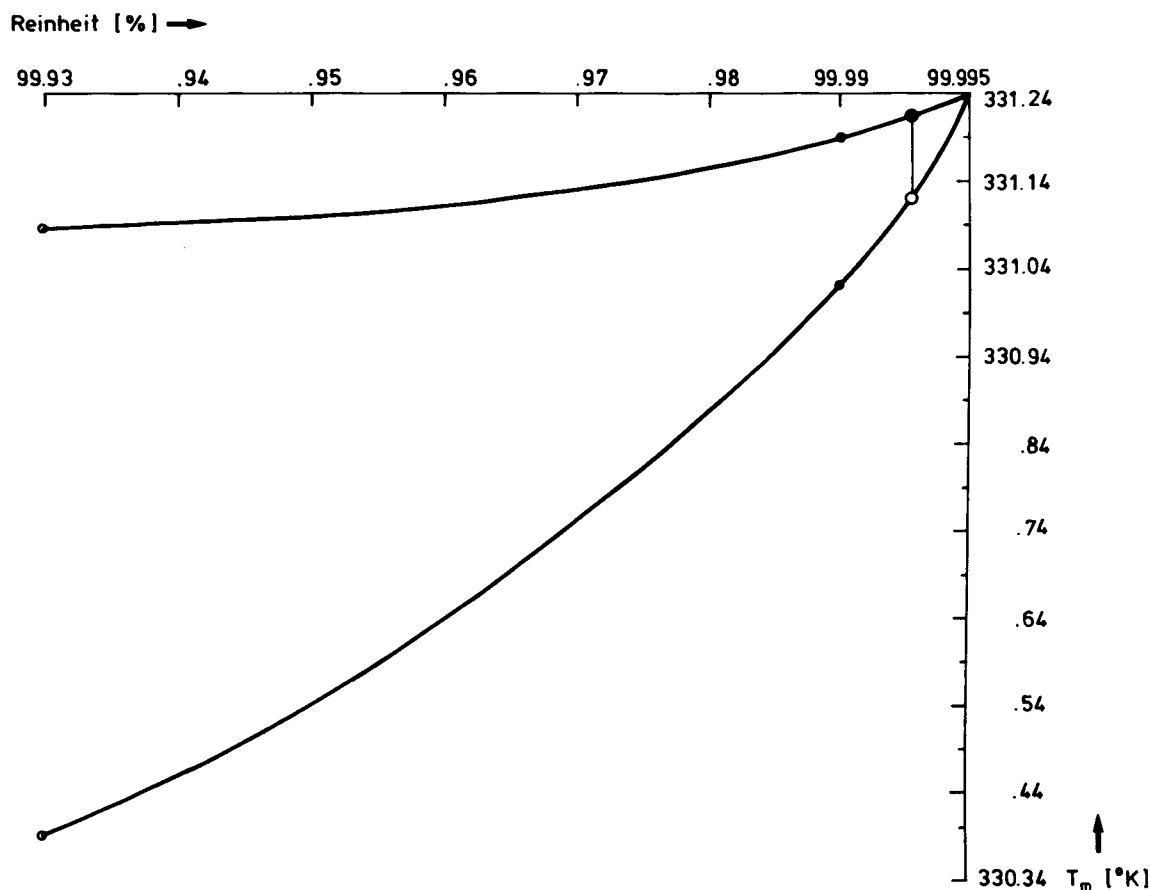


Bild 33: Liquidus-Solidus Diagramm gemäß Glicksman /9/.
Der offene Kreis ist unser Solidusmeßpunkt, der ausgefüllte Kreis der errechnete Liquiduspunkt.

4.7. Photomakroskop

Beobachtung und Photographie dendritischen Wachstums erfolgten mit dem Photomakroskop M400 der Fa. Wild.

Dieses Gerät vermag zwei wichtige Anforderungen zu erfüllen, nämlich bei einem experimentell bedingten minimalen Arbeitsabstand von ca. 40 mm Objekte von wenigen μ einwandfrei aufzulösen und im Strahlengang der photographischen Abbildung einen Betrachtungswinkel von 90° einzuhalten.

Daher sind die Photos für eine exakte Radienausmessung geeignet und enthalten nicht den üblichen Projektionsfehler stereomikroskopischer Aufnahmen, obwohl auch bei diesem Gerät visuell stereoskopisch betrachtet wird.

Weiterhin arbeitet der Photostrahlengang nach dem einstufigen Vergrößerungsprinzip, der primäre Focus befindet sich also in der Filmebene. Daraus resultiert eine höhere Bildqualität gegenüber der üblichen Abbildung über Zwischenbilder.

Für sämtliche zur R- und v-Auswertung herangezogenen Aufnahmen wurde die Einstellung 42 mm Arbeitsabstand und 80fache visuelle Vergrößerung verwandt. Hierbei haben die makroskopeigenen Parameter folgende Werte: Photographische Vergr. 20,48-fach, Schärfentiefe (bei offener Blende) visuell 0,05 mm und fotogr. 0,01 mm, objektseitige Apertur 0,23, objekts. Auflösung 690 Lp/mm, fotogr. erfaßtes Bildfeld ca. 1,2 x 1,6 mm.

Die maximale Aufnahmefrequenz beträgt 1 Hz.

Zur visuellen Beobachtung erwies sich eine in etwa koaxiale Auflichtbeleuchtung mittels Kaltlichtquellen, zur Photographie eine Blitzlichtdunkelfeldbeleuchtung mit einer Blitzdauer von 0,1 msec als am besten geeignet.

Das Photomakroskop ist auf einen motorisch betriebenen x,y,z-Schlitten montiert und läßt sich auf Grund visueller Beobachtung manuell gesteuert bewegten Objekten nachfahren. Auf diese Weise gelingt es, dendritisches Wachstum innerhalb der Kapillaren zu verfolgen, und mit Beginn der Ausbildung freien Wachstums hinter der Kapillarenöffnung den Spitzenbereich eines primären Hauptastes einzufangen und während des Wachstums mit einer Geschwindigkeit bis zu ca. 1,8 mm/sec (also etwa 1 Bildfelddurchmesser/sec) im Bildfeld zu behalten.

Die verfahrenen Wege werden, soweit notwendig, als Funktion der Zeit aufgezeichnet.

Die Registrierung der Bewegung senkrecht zur Ebene der Schärfentiefe dient als Grundlage zur genauen Justierung des Impflings, um Wachstum parallel zur Bildebene zu erreichen. Veränderungen in der Bildschärfe der während des Wachstums gewonnenen Aufnahmen werden ebenfalls zur Justierung herangezogen.

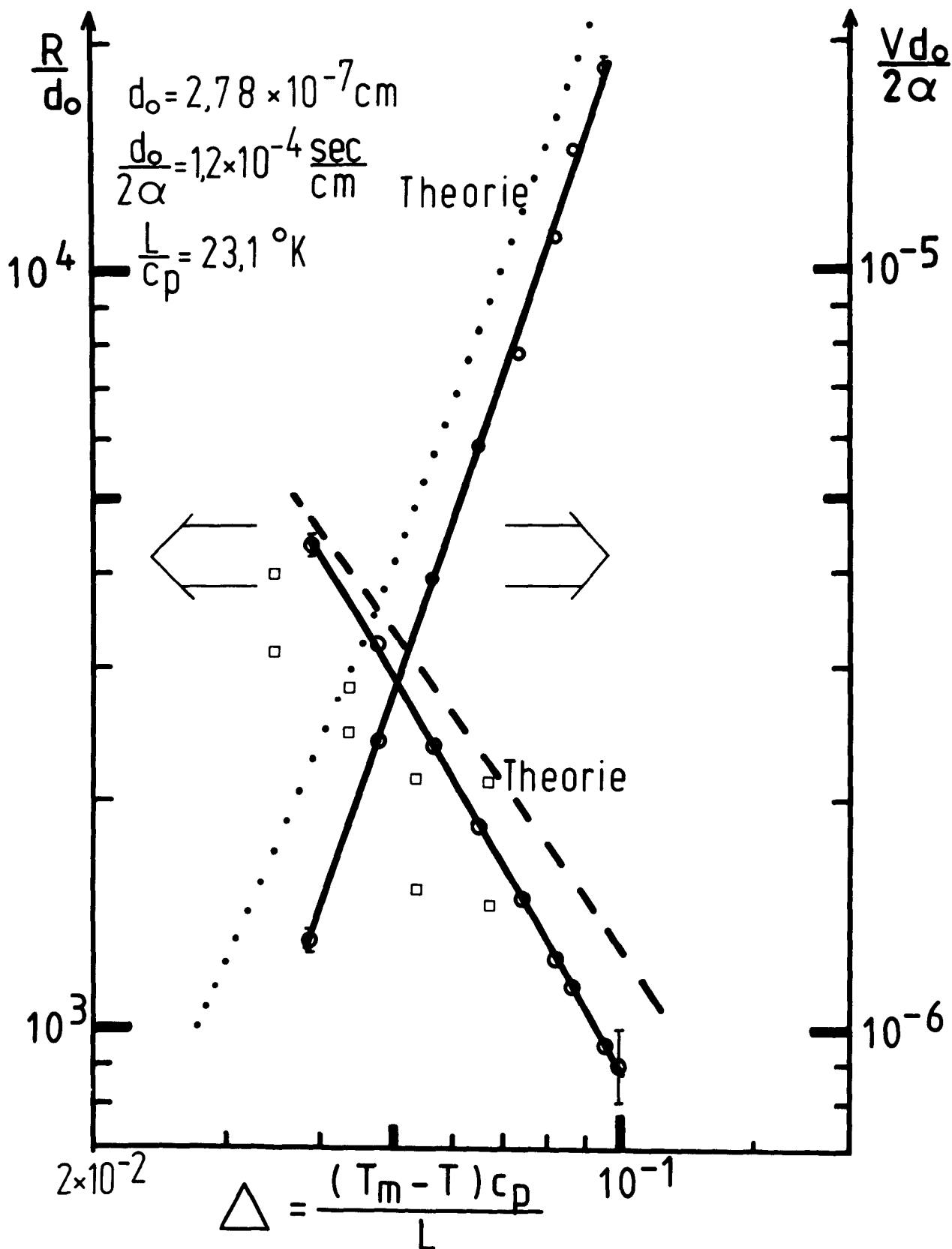


Bild 34: Normierte Radien R/d_0 und Geschwindigkeiten $\frac{v d_0}{2\alpha}$ dargestellt als Funktion der dimensionslosen Unterkühlung Δ . Vergleich unserer experimentellen Ergebnisse mit den Werten der L&M Theorie und veröffentlichten Radienmeßwerten ($\square$) Glicksman's /9/.

5. Meßergebnisse

5.1. Geschwindigkeitsmessung

Die Wachstumsgeschwindigkeit wird durch folgende Einzelschritte erfaßt:

- a) Der in z-Richtung (linkshändiges Koordinatensystem) verfahrenene Weg des Beobachtungsmikroskops wird als Funktion der Zeit bei automatischer Kennzeichnung der Bildaufnahmepunkte aufgezeichnet.
- b) Die verbleibende Relativgeschwindigkeit in z-Richtung zwischen Dendritenspitze und Mikroskop wird an Hand der photographischen Aufnahmen und der Aufzeichnungen gemäß a) aus dem unterschiedlichen Abstand der abgebildeten Dendritenspitze vom unteren Bildrand errechnet. Zusammen mit a) ergibt sich hieraus v_z .
- c) Die Projektion der Wachstumsrichtung des Dendriten auf die x-z Ebene wird an Hand der Photos durch Ausmessung des Winkels zwischen seiner Achse und einem Bildrand bestimmt.
Aus v_z folgt hiermit v_{x-z} .
- d) Der in y-Richtung verfahrenene Weg des Mikroskops wird zwar wie unter a) aufgezeichnet, geht aber in die Berechnung der Wachstumsgeschwindigkeit nicht ein, da v_y lediglich Beiträge $< 10^{-4}$ der Gesamtgeschwindigkeit liefert.
- e) Aus a) bis c) errechnet sich sowohl eine mittlere Wachstumsgeschwindigkeit v unter Berücksichtigung der ersten- und letzten ausgewerteten Aufnahme eines Versuchs, als auch eine orts- und zeitabhängige Geschwindigkeit $v(\vec{x}, t)$ bei Einbeziehung jeweils benachbarter Bilder.

Die mittleren Geschwindigkeiten sind, über die Anzahl der Versuche gemittelt, normiert in Bild 36 als Funktion der normierten Unterkühlung Δ wiedergegeben.

Der Meßfehler liegt zwischen 0,5 % bei $\Delta \approx 4 \times 10^{-2}$ und 2 % bei $\Delta \approx 8 \times 10^{-2}$.

Um eine übersichtliche Diskussion zu ermöglichen, stellt Bild 34 außerdem, ebenfalls normiert, die gemittelten Radenmeßergebnisse - Kap. 5.3. und 5.4. -, die Radenmeßwerte Glicksman's /9/ und die von der L&M- Theorie vorhergesagten Raden- und Geschwindigkeitskurven dar.

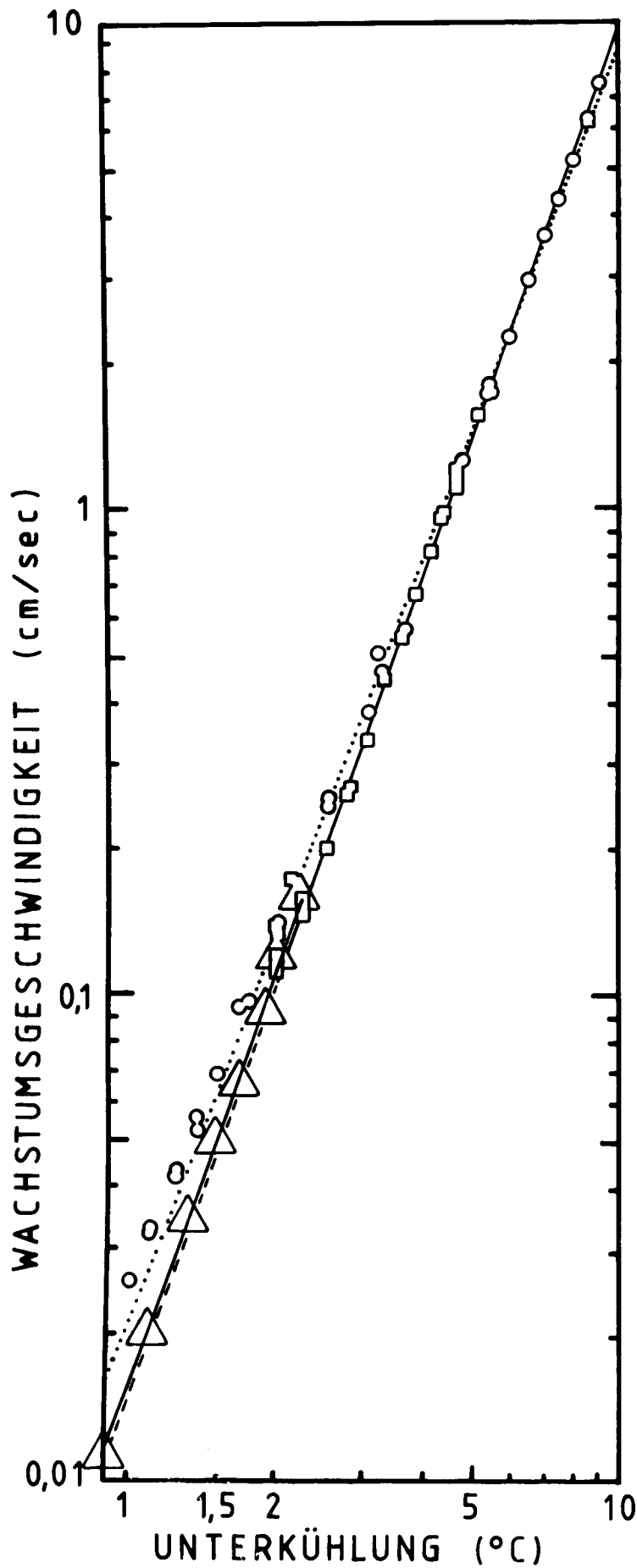


Bild 35: Wachstumsgeschwindigkeit v als Funktion der Unterkühlung ΔT

Vergleich unserer Ergebnisse - offene Dreiecke und untere nicht unterbrochene Gerade - mit denen Glickman's - offene Kreise und Vierecke.

5.2 Diskussion zur Geschwindigkeitsmessung

Die $(\frac{vd_o}{2\alpha}, \Delta)$ -Meßkurve in Diagramm 34 zeigt gegenüber der vorhergesagten L&M - Theoriekurve eine deutliche Gesamtverschiebung in Richtung kleinerer $\frac{vd_o}{2\alpha}$ -Werte und eine mit ΔT zunehmend unterschiedliche Steigung. Die Differenz zwischen Meß- und Theoriewerten ist am größten bei der geringsten Unterkühlung und dem kleinsten Meßfehler, umgekehrt wie bei den $(R/d_o, \Delta)$ -Meß- und -Theoriewerten. Es ist auffällig, daß sich die $(\frac{vd_o}{2\alpha}, \Delta)$ -Theorie-Experiment-Abweichungen zu den $(R/d_o, \Delta)$ -Theorie-Experiment-Unterschieden so verhalten, daß die theoretische Aussage $v \cdot R^2 = \text{const.}$ in etwa erhalten bleibt. Der experimentelle Wert dieser Konstanten liegt jedoch deutlich unterhalb des theoretischen Wertes.

Im weiteren Verlauf der Diskussion wird anhand von Diagramm 35 auf die vorzügliche reinheitsbezogene Übereinstimmung unserer v -Messungen (offene Dreiecke und untere nicht unterbrochene Gerade) mit den Messungen Glicksman's näher eingegangen:

Glicksman führte v -Messungen an Substanz verschiedener Reinheit durch. Die v -Werte für 99,93 % reine Substanz ergeben die offenen Kreise, die für Substanz von 99,9995 % Reinheit die offenen Vierecke. Beide Meßreihen faßte er zu einer Gesamtheit zusammen und ordnete dieser $v \sim \Delta T^{2,6}$ (gepunktete Linie) zu.

Bei genauer Betrachtung fällt an den Glickman'schen Messungen zweierlei besonders auf:

- 1) Starke Abweichungen der offenen Kreise von der Geraden gemeinsamer Steigung 2,6 für $\Delta T < 2^\circ\text{C}$ und kleinere Abweichungen für $\Delta T < 8,5^\circ\text{C}$, so daß die gemeinsame Steigung als zu grobe Näherung erscheint. Infolgedessen wurden auch z.B. von L&M zwar die Meßwerte jedoch nicht die Steigung 2,6 zu vergleichenden Betrachtungen herangezogen.
- 2) Die Werte für Reinstsubstanz weichen von denen weniger reiner Substanz mit abnehmendem ΔT immer deutlicher zu niedrigeren v -Werten hin ab, so daß man sie nicht nur experimentell, sondern auch in der Auswertung als unabhängige Meßreihe betrachten muß. Ordnet man ihnen eine eigene Steigung zu, so ergibt sich der Wert 2,82, dünn gezeichnete Gerade, und nicht 2.6.

Leider bricht die Meßreihe vor dem Bereich $\Delta T < 2^\circ\text{C}$ ab, in dem die

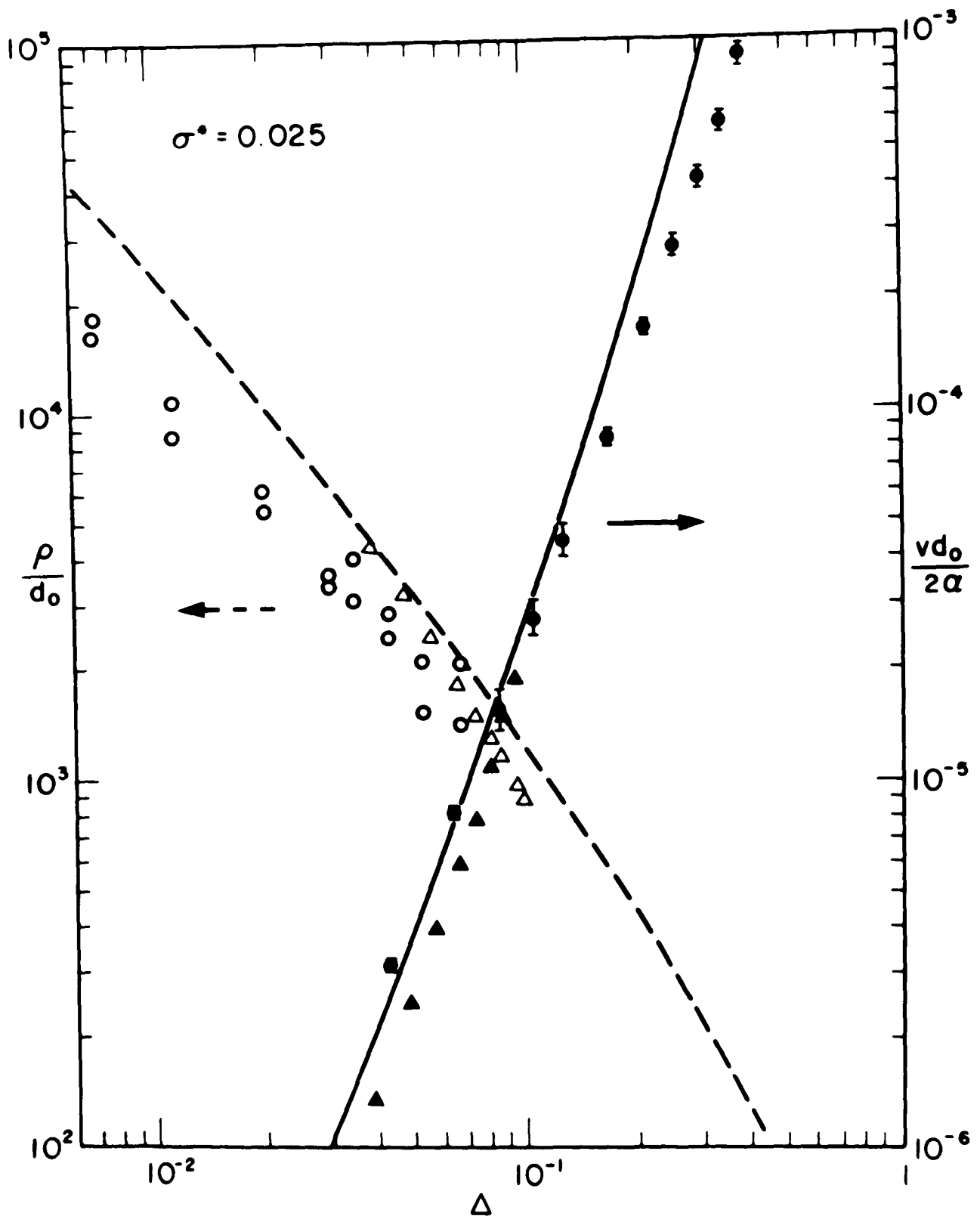


Bild 36: Normierte Radien ρ/d_0 und Geschwindigkeiten $\frac{v d_0}{2\alpha}$ dargestellt als Funktion der dimensionslosen Unterkühlung Δ . Vergleich L&M Theorie (---, —) — Experiment (o, ● Glicksman/ Δ , ▲ selbst) als Gesamtübersicht.

divergenten Steigungen sicherlich die größten Abweichungen mit sich bringen würden, siehe gestrichelte, extrapolierte Gerade. Wahrscheinlich weichen die Reinstsubstanzzeschwindigkeitswerte für $\Delta T < 2^\circ \text{C}$ mit $\Delta T \uparrow$ zunehmend in Richtung höherer v -Werte ab, ähnlich, jedoch in wesentlich geringerem Umfang, wie die v -Werte der weniger reinen Substanz für $\Delta T < 2^\circ \text{C}$ mit $\Delta T \uparrow$ zunehmend von der Geraden der Steigung 2,6 abweichen. Die angegebene Extrapolation ist als vermutete Näherung 1. Ordnung anzusehen.

Die Reinheit unserer Substanz betrug 99,995 %, dies liegt wesentlich näher an 99,9995 % als an 99,93 %.

Die Auswertung unserer v -Messungen ergab die Steigung 2,82 und vorzügliche Übereinstimmung mit den Glicksman'schen Reinstsubstanzwerten innerhalb deren Streuung im gemeinsamen Meßbereich. Gegenüber dem extrapolierten Stück von $\Delta T = 1^\circ \text{C}$ bis $\Delta T = 2^\circ \text{C}$ der Glicksman-Messungen mit der Steigung 2,82 zeigt sich eine geringe Verschiebung in Richtung unreinerer Substanz, so daß unsere Messungen die Extrapolation der Glicksman-Werte vollauf zu rechtfertigen scheinen. Neben der tatsächlichen Übereinstimmung im gemeinsamen Meßbereich erscheint also die potentielle reinheitsbezogene Übereinstimmung im Bereich $1^\circ \text{C} \leq \Delta T < 2^\circ \text{C}$ als äußerst wahrscheinlich.

Gegenüber der weniger reinen Glicksman-Substanz tritt eine mit abnehmendem ΔT zunehmende Abweichung auf, die es mit sich bringt, daß sich die Geschwindigkeitswerte bei $\Delta T = 1,0^\circ \text{C}$ um den Faktor 1,7 unterscheiden.

Diese Ergebnisse sind für die folgenden Punkte von Bedeutung:

- 1) Die Glicksman'sche Aussage, Verunreinigungen in der Größenordnung 10^{-5} bis 10^{-3} (bezogen auf den Molenbruch) seien ohne Einfluß auf die axiale Wachstumsgeschwindigkeit, kann nicht länger Geltung behalten.
- 2) Ebenso muß entgegen der Annahme (!) anderer Autoren festgestellt werden, daß die bei $\Delta T = \text{const.}, \Delta T < 10^\circ \text{C}$, maximal erreichbare Geschwindigkeit kein Maß für die Reinheit der Substanz in dem Sinne ist, daß höhere Geschwindigkeit größerer Reinheit entspricht.
- 3) Die Glicksman'sche experimentelle Bestätigung des "universellen" Exponenten 2,6 in den Wachstumsratentheorien von Trivedi ($v = 0,050 \text{ G } \Delta \theta^{2,65}$) und Nash und Glicksman ($v = 0,114 \text{ G } \Delta \theta^{2,65}$) muß deutlich relativiert werden.

$G = \alpha \Delta S_f L / c_p \gamma_{s-l}$ ist ein reiner Substanzparameter:

α und c_p sind die thermische Diffusionskonstante und die spezifische Wärme der flüssigen Phase, ΔS_f und L sind die Schmelzentropie und -enthalpie, γ_{s-l} ist die Oberflächenenergie fest - flüssig. $\Delta\theta \equiv \Delta T c_p / L$.

Da sich die Theorien auf Reinstsubstanz beziehen, muß für Vergleiche der reinstsubstanznächste experimentelle Wert, also 2,82 und nicht 2,6 herangezogen werden.

- 4) Die experimentellen $(\frac{vd_0}{2\alpha}, \Delta)$ -Werte im Übersichtsdiagramm 36 basieren auf den Daten aus Diagramm 35. Die Glicksman'schen Meßwerte werden jedoch nicht hinsichtlich der Substanzreinheit unterschieden, sondern sind - mit entsprechendem Fehlerbalken versehen - zusammengefaßt worden.

Werden nur die vorhandenen reinstsubstanznächsten Meßpunkte berücksichtigt, also für $\Delta T < 2^\circ \text{C}$ unsere Werte und für $\Delta T \geq 2^\circ \text{C}$ die Glicksman'schen Werte für Substanz einer Reinheit von 99,9995 % (s. entsprechende Stellen der Fehlerbalken), so zeigt sich im gesamten Meßbereich eine recht einheitliche, deutliche Verschiebung der Meßkurve gegenüber der Theoriekurve hin zu niedrigeren $\frac{vd_0}{2\alpha}$ -Werten.

- 5) Die genaue Kenntnis der Substanzreinheit bis in den ppm-Bereich hinein ist von größter Wichtigkeit, insbesondere auch für Vergleiche der R- und v-Messungen verschiedener Experimentatoren. Bei der Reinheitsbestimmung durch Messung des Schmelzpunktes liegt die angestrebte Meßgenauigkeit bereits im Bereich der erreichbaren Eichgenauigkeit. Daher sollte sie durch genauere, höher auflösende z.B. spektroskopische Untersuchungsmethoden ergänzt werden, deren erreichbare Eichgenauigkeit mindestens eine Zehnerpotenz über der erforderlichen Meßgenauigkeit liegt.

Es wäre eine sinnvolle zukünftige Aufgabe durch reproduzierbare, quantitativ genau festgelegte Verunreinigungen R und v als Funktion der Reinheit mit ΔT als Parameter zu bestimmen.

5.3 Radianbestimmung

Es wurden im allgemeinen 2 Versuche einer bestimmten Unterkühlung ΔT ausgewertet.

Die Anzahl der Aufnahmen pro Versuch ist auf ca. 5-36 begrenzt; einerseits durch die Filmlänge und andererseits durch die maximale Aufnahmefrequenz von 1 Bild/sec bei unterschiedlicher Versuchsdauer. Diese wird durch $v(\Delta T)$ bei gegebener Gesamtstrecke freien Wachstums (etwa 15 mm) festgelegt.

Aufnahmen des Wachstums innerhalb eines Umkreises mit $r = 1,5$ mm um die Kapillarenöffnung einerseits und innerhalb eines 1,5 mm breiten an die Meßzellenwand angrenzenden Bereichs andererseits wurden nicht in die R- und v-Messung miteinbezogen.

Pro Versuch wurden von den verbleibenden Aufnahmen im Schnitt 5 der optisch besten ausgesucht, wobei eine möglichst gleichmäßige Streuung innerhalb der Länge freien Wachstums angestrebt wurde.

Auf technisch bedingtem Umweg über Reproduktionen wurden hiervon 1280- bzw. 4158,26-fache Ausschnittvergrößerungen des unmittelbaren, ca. 0,15 mm langen Spitzenbereichs einschließlich einiger sich ausbildender Seitenäste angefertigt.

Weiter wurde ein dicht gestaffelter Satz von Normalparabeln mit bekanntem R auf durchsichtige Folien gezeichnet. Durch Auflage dieser Folien auf obige Vergrößerungen und Vergleich der Parabeln mit den Umrissen der glatten ungestörten Dendritenspitze wurde R bestimmt.

Um Fehler bedingt durch die Strichstärke der gezeichneten Parabeln zu vermeiden, wurden Farbe und Farbdeckung der Striche so gewählt, daß darunter die Spitzenumrisse klar erkennbar waren.

Da insbesondere bei den kleinsten gemessenen Radian Unsicherheiten im Vergleich durch in etwa proportional dem Radius abnehmende Bildqualität auftreten, wurde jeder Vergleich mehrfach und unabhängig von den vorhergehenden durchgeführt und ein Mittelwert gebildet. Von allen jeweils zu einem ΔT gehörenden Einzelbildmittelwerten wurden die arithmetischen Mittel gebildet

und diese normiert als Funktion von Δ in Bild 34 dargestellt. Der Gesamtfehler letztgenannter Werte wird als $\pm 3 \%$ bei $\Delta T = 0,9^{\circ}\text{C}$ und $\pm 10 \%$ bei $\Delta T = 2,3^{\circ}\text{C}$ abgeschätzt. Bei der Radianbestimmung wurde von der üblichen Annahme, siehe Glicksman /9/, ausgegangen, daß der Dendrit im glatten Spitzenbereich einen circularsymmetrischen Querschnitt hat. Daher wurden auch solche primären Dendriten ausgewertet, deren Wachstumsrichtung zwar in einer Ebene parallel zur Bildebene lag, deren Seitenäste jedoch nicht ebenfalls in dieser Ebene oder orthogonal dazu lagen. Anhand der Versuche, in denen beides erfüllt war, wurde festgestellt, daß etwa die ersten drei Undulationen um die Spitzenparabel als Achse erfolgen.

5.4 Diskussion zur Radianbestimmung

Erstmalig wurden Radian auch oberhalb $\Delta T = 1,5^\circ \text{C}$ bestimmt und erstmalig wurde, zunächst qualitativ, die Variation von R während ein und desselben freien Wachstums über eine längere Strecke (15 mm) beobachtet.

Bild 34 zeigt einen Vergleich der von uns gemessenen Werte mit den Meßwerten Glicksman's und den Werten der L&M Theorie.

Auffällig ist, daß in dem gemeinsamen Meßbereich unsere Meßwerte wesentlich über denen Glicksman's liegen mit Ausnahme der letzten beiden Glicksman'schen Werte bei $\Delta = 6,5 \times 10^{-2}$, deren Mittelwert sich sehr gut mit unserem Wert deckt.

Hierfür erscheinen vier Erklärungen möglich, die in der Reihenfolge ihrer Bedeutung erläutert werden:

- 1) Die Geschwindigkeitsmessungen zeigten außerordentlich deutlich, daß v nicht nur als $v(\Delta T)$, sondern im Unterkühlungsbereich unserer Radianbestimmung auch als Funktion der Reinheit betrachtet werden muß.

Zum Beispiel führt eine Zunahme von 50×10^{-4} auf 700×10^{-4} Mol Verunreinigung pro Mol Succinonitril bei $\Delta T = 1^\circ \text{C}$ zu einer Geschwindigkeitserhöhung von 70 %.

Macht man - ohne Rechtfertigung - die Annahme, daß $v \cdot R^2 = \text{const.}$ nicht nur für Wärmediffusion (Kristall und Schmelze) oder (und) Materiediffusion (Kristall und Lösung), sondern auch für die Geschwindigkeitszunahme infolge Verunreinigungszunahme gilt, so würden sich die Radianabweichungen im gesamten Unterkühlungsbereich, bis auf die Werte bei $\Delta = 6,5 \times 10^{-2}$, sehr gut durch unterschiedliche Reinheit erklären lassen.

Glicksman hat, wie bereits in Kap. 5.2 erwähnt, Geschwindigkeitsmessungen an Substanz einer Reinheit von 99,93 % und 99,9995 % durchgeführt, Radianbestimmungen jedoch nur an Substanz einer Reinheit von 99,93 %.

In dem folgenden Vergleich sind die mit 99,93 % indizierten Werte Glicksman'sche-, die mit 99,995 % indizierten Werte eigene R- und v-Mittelwerte.

Experimentell gilt z.B. bei $\Delta = 4,3 \times 10^{-2}$ ($\hat{=} \Delta T = 1^\circ \text{C}$):

$$v_{99,93\%} = 1,7 \cdot v_{99,995\%} \quad \text{und} \quad R_{99,93\%} = \frac{1}{\sqrt{1,7}} \cdot R_{99,995\%}$$

Es folgt also:

$$v_{99,93\%} \cdot R_{99,93\%}^2 = v_{99,995\%} \cdot R_{99,995\%}^2 = \text{constant}$$

- 2) Die Messungen Glicksman's sind auf den "nahen" (Zahlenwerte unbekannt) Bereich der Kapillarenöffnung beschränkt.

Dies wirkt sich in zweierlei Hinsicht in Richtung kleinerer R und größerer v aus:

Einmal ist die Kapillare ein hervorragender Ableiter latenter Wärme der in ihrer unmittelbaren Nähe wachsenden "freien" Dendriten. Dies wird sowohl durch einen Vergleich der Wärmediffusivitäten D und Wärmeleitfähigkeiten λ von Glas und Succinonitril deutlich, $D_{\text{Glas}} : D_{\text{Succ.}} \approx \lambda_{\text{Glas}} : \lambda_{\text{Succ.}} \approx 10 : 1$, als auch durch den Kapillarenbewuchs, der auf eigenen und Glicksman'schen Bildern zu erkennen ist.

Zum anderen hat die Kapillare bereits vor Beginn des freien Wachstums die latente Wärme des in ihrem Inneren wachsenden Impfings fortwährend zum größten Teil an das umgebende Succinonitril weitergegeben und dadurch eine Konvektion derart eingeleitet, daß die Kristallisationswärme der in Kapillarennähe wachsenden Dendriten zusätzlich besser abgeführt wird.

Dieser Effekt verstärkt außerdem teilweise die konvektionsbedingte Richtungsabhängigkeit der Spitzenradien; die starke Streuung der Glicksman'schen Meßwerte mag hierauf zurückzuführen sein. Weiterhin ist diese "technisch" bedingte Konvektion in einem größeren Unterkühlungsbereich wirksam als die das freie dendritische Wachstum begleitende Konvektion.

Obwohl wir den nahen Kapillarenbereich bei der Meßwerterfassung ausklammerten, war die Kapillare unserer Meßzelle bis nahe an ihre Öffnung mit zahlreichen Teflonkonvektionsbremsen (zur Verbesserung der Übersichtlichkeit in der Meßzellenskizze Seite 49 nicht eingezeichnet) ausgestattet, um jeglichen Einfluß dieser Art mit Sicherheit auszuschließen. Diese Konvektionsbremsen waren jedoch so angeordnet und gestaltet, daß sie freies Wachstum nicht beeinflussten.

- 3) Während ein und desselben Wachstumsvorganges ist eindeutig, auch bei Ausklammerung der Bereiche in Kapillaren- bzw. Meßzellenwandnähe, eine natürliche Variation von R in der Größenordnung $\pm 8\%$ erkennbar.

Die obere Grenze dieser Variation konnte wegen der geringen Bildaufnahmefrequenz von 1 Bild/sec. nicht genau ermittelt werden, siehe Kap. 5.5. Da jedoch die Gesamtzahl der Aufnahmen pro Versuch relativ groß ist und bei der Auswahl der Aufnahmen im Mittel aller Unterkühlungen keine größeren Abweichungen als angegeben festgestellt wurden, ist statistisch gesehen die Wahrscheinlichkeit sehr groß, daß die maximale Variation nur unwesentlich über der angegebenen liegt.

Da es sich bei den Glicksman'schen Meßpunkten anscheinend um die Werte jeweils einziger Einzelbilder pro Versuch handelt, ist es denkbar, daß sie in Richtung eines Extremums der natürlichen Schwankungsbreite verschoben sind. Diese Verschiebung allein kann jedoch die Unterschiede zwischen beiden Messungen nicht erklären, da die Abweichungen der Glicksman'schen Mittelwerte von den unsrigen ein Mehrfaches dieser natürlichen Variationsbreite betragen. Legt man jedoch die höchste bei Glicksman auftretende Schwankung (hauptsächlich wegen experimenteller Schwierigkeiten wie von Glicksman/9/ angegeben), ca. 45 % bei $\Delta = 6,5 \times 10^{-2}$, als obere prozentuale Variationsgrenze auch für die anderen Glicksman-Messungen zugrunde, so gewinnt die Extremalverschiebung als Erklärung auf folgende Weise an Gewicht:

Beste Deckung des eigenen- und des Glicksman'schen Mittelwertes im Falle größter Schwankung der Glicksman(Gl)- Werte bei $\Delta = 6,5 \times 10^{-2}$, stärkste Abweichung der beiden benachbarten Gl - Einzelwerte mit der zweitgrößten Schwankung vom mittleren Glicksman'schen Funktionsverlauf, wesentlich kleinere Schwankung der restlichen Gl-Werte, die damit durchaus deutlich in Richtung einer Extremalseite verschoben sein können.

- 4) Eine weitere Quelle für obige Abweichungen bestünde darin, daß wir trotz aller Sorgfalt das Temperaturgleichgewicht in der Meßzelle nicht abgewartet haben. Hiergegen spricht die Einhaltung einer längeren Wartezeit als notwendig, z.T. von einigen Stunden. Unklar bleibt, ob Projektionsfehler in die Glicksman-Werte eingehen, da hierüber nicht berichtet wird.

Es wurde bewußt darauf verzichtet, die Glicksman'schen normierten Radenwerte des Bereichs $\Delta < 3,5 \cdot 10^{-2}$ als Orientierungshilfe für den Verlauf der Glicksman'schen $(R/d_o, \Delta)$ -Meßkurve innerhalb des Bereichs $3,5 \cdot 10^{-2} \leq \Delta \leq 6,5 \cdot 10^{-2}$ heranzuziehen, da sie nur konvektionsbereinigt die erforderliche Aussagekraft besitzen.

Vergleicht man unsere Versuchsergebnisse mit den theoretischen Werten von Langer und Müller-Krumbhaar (L&M), so wird deutlich, daß die L&M-Theorie im Bereich $3,9 \times 10^{-2}$ bis ca. 5×10^{-2} durch unsere Ergebnisse in eindrucksvoller Weise verifiziert wird. Bei Verwendung von Substanz einer Reinheit $\geq 99,9995$ % dürfte sich sogar eine teilweise Deckung ergeben. Ebenso deutlich ist allerdings auch der Unterschied in den Steigungen beider Kurven, der dazu führt, daß Meß- und Theoriewerte, die sich bei $\Delta \approx 3,9 \times 10^{-2}$ nur um den Faktor 1,05 unterscheiden - der Theoriewert liegt noch im Bereich des Meßfehlers -, bei $\Delta \approx 10^{-1}$ schon um den Faktor 1,4 auseinander liegen, der Theoriewert also um 28 % oberhalb der Meßfehlergrenze liegt.

Diese unterschiedliche Steigung muß also mit Sicherheit als signifikant angesehen werden.

Man darf auch keine wesentliche Veränderung der Steigung durch Verwendung noch reinerer Substanz erwarten, da die reinheitsbedingten Geschwindigkeits- und damit wahrscheinlich verbundenen Radienunterschiede bei $\Delta \approx 10^{-1}$ schon relativ gering sind.

In Bild 36 zeigen sich große Abweichungen zwischen Theorie und den Experimenten Glicksmans bei kleinsten Δ und zwischen Theorie und unseren Experimenten bei großen Δ mit guter bis sehr guter Annäherung im mittleren Bereich.

Diesen Abweichungen stehen die folgenden theoretischen und experimentellen Unzulänglichkeiten gegenüber:

- 1) Der Konvektionseinfluß, unterhalb von $\Delta T = 0,9^\circ\text{C} \hat{=} \Delta \approx 3,9 \times 10^{-2}$ laut Glicksman /9/ von wesentlicher Bedeutung, ist theoretisch nicht berücksichtigt.

Er kann je nach Wachstumsrichtung laut Glicksman und Huang /10/ z.B. bei $\Delta T = 0,216^\circ\text{C} \hat{=} \Delta \approx 9,3 \times 10^{-3}$ Geschwindigkeitserhöhungen von 350 % mit sich bringen und laut Langer /19/ Radienerniedrigungen in ähnlicher Größenordnung.

Der Bereich $\Delta T < 0,9^\circ\text{C}$ wurde daher bei unseren Messungen ausgeklammert.

Leider ist die Aussagekraft der vorliegenden Glicksman'schen Messungen dieses Bereiches sehr unbefriedigend, da ihnen jede Richtungsangabe fehlt.

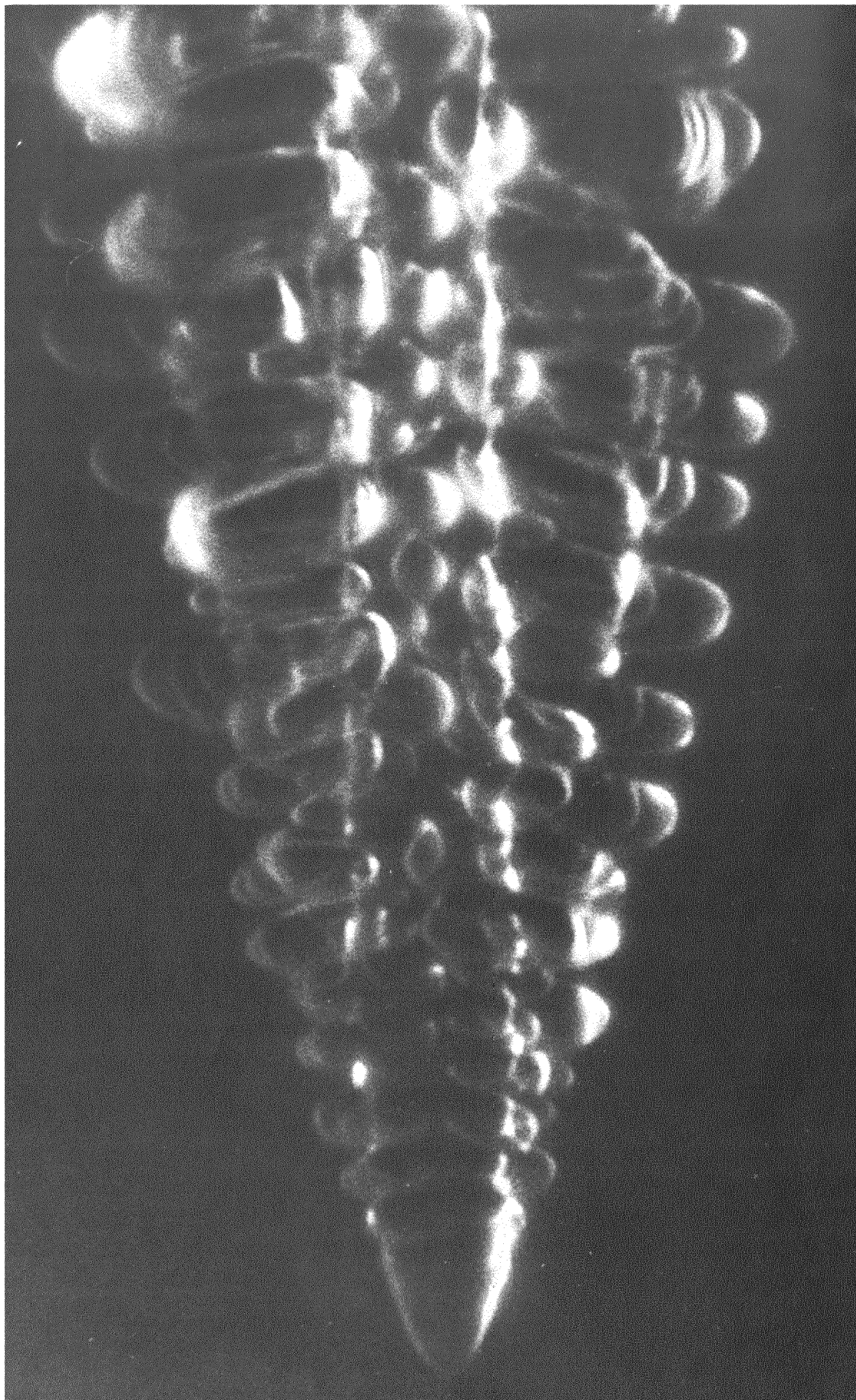
Laut Langer /19/ scheinen bisher unveröffentlichte konvektionskorrigierte Werte von Glicksman die L&M Theorie für $\sigma^* = 0,0195$,

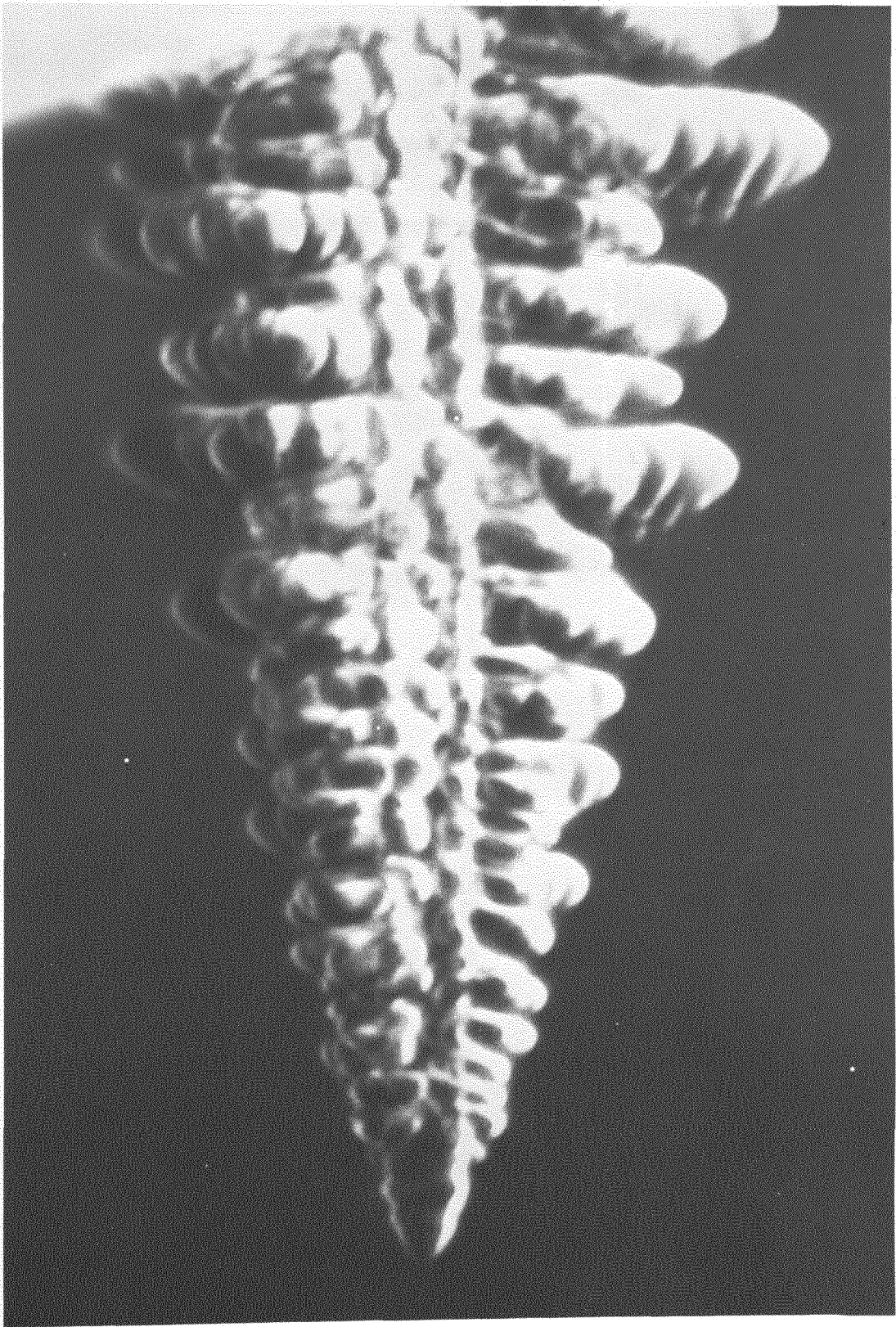
nicht jedoch für $\sigma^* = 0,025$ bzw. $0,03$ zu bestätigen. Zu σ^* siehe /19/. Zur Abschätzung des Konvektionseinflusses siehe auch Delves /5/.

- 2) Der Einfluß von Substanzverunreinigungen ist theoretisch nicht berücksichtigt und experimentell nur grob geklärt. Gesichert erscheint jedoch, daß er bis $\Delta T \approx 4^\circ\text{C}$ feststellbar ist und bis $\Delta T \approx 2^\circ\text{C}$ beachtliche Abweichungen mit sich bringt. Bei zunehmender Verunreinigung entstehen $\bar{v}$ - und R -Abweichungen scheinbar in gleicher Richtung wie bei zunehmender Konvektion (Vektor $\vec{v}$ der Wachstumsgeschwindigkeit parallel zu $\vec{g}$). Siehe hierzu auch Trivedi /37/.
- 3) Die Wärmediffusion innerhalb des Festkörpers hat theoretisch noch keine Berücksichtigung gefunden.
Bei Succinonitril liegt die Wärmediffusivität im Kristall $1,7\%$ unterhalb, die Wärmeleitfähigkeit $0,7\%$ oberhalb der der flüssigen Phase. Dies dürfte sich ebenfalls bei kleinsten Unterkühlungen und großvolumigen dendritischen Strukturen am stärksten auswirken. Die höheren Anlagerungsraten bewirken wahrscheinlich zunehmende Radien.
- 4) Weiter existieren die Näherungen $R \ll l_{\text{Diff}}$ und $R \gg d_0$ mit l_{Diff} = Diffusionslänge und d_0 = Kapillaritätslänge. Da die Kapillarität mit schlanker werdenden Dendritenspitzen an Bedeutung gewinnt, sind möglicherweise unsere Radienabweichungen bei höheren Δ dadurch teilweise zu erklären.
- 5) Von großem Nutzen wäre es, den Meßbereich zu größeren Δ hin auszuweiten, um festzustellen, in welcher Weise sich die vorhandenen Abweichungen fortsetzen, und um eine deutlichere Grundlage für theoretische Überlegungen zu schaffen.

Während es bereits Bestrebungen gibt, die Abweichungen bei kleinsten Δ theoretisch zu erfassen, sind sie bei $\Delta \approx 10^{-1}$ bisher unbekannt gewesen und theoretisch noch nicht durchdacht worden.

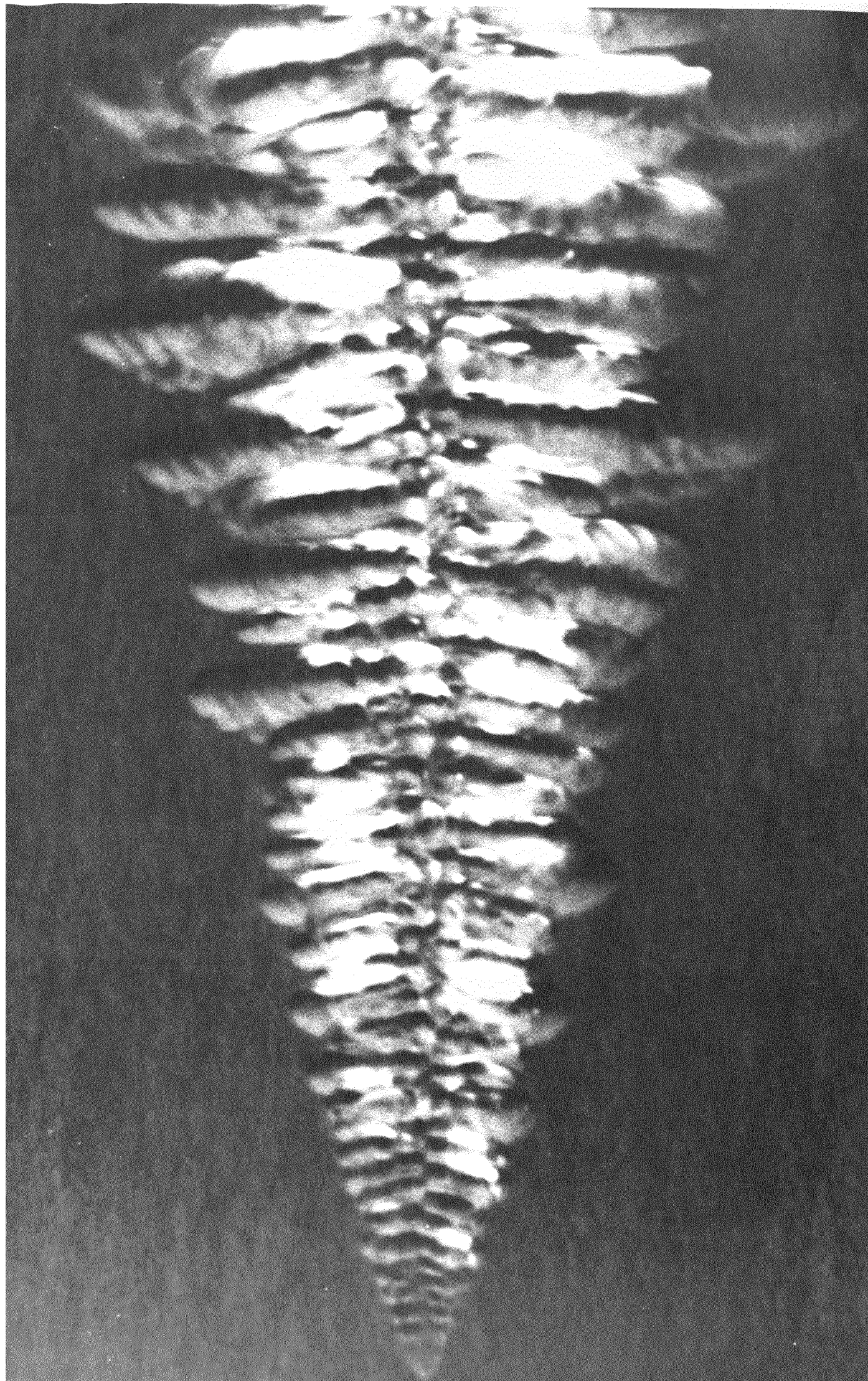
Daß im Bereich $\Delta \geq 10^{-1}$ mit interessanten Effekten zu rechnen ist, deutet sich in der beschriebenen veränderten Astmorphologie an. Auch wurde bei der Radienauswertung beobachtet, daß sich ab etwa $\Delta = 8,5 \times 10^{-2}$ leichte Unterschiede in der Deckung zwischen den Spitzenumrissen des Dendriten und der Parabelform ergeben. Die Dendriten werden im Verhältnis zur Parabel zunehmend schlanker, bzw. die Spitze stumpfer. Die folgenden Seiten, Bildreihe 37, zeigen Beispiele der ausgewerteten Aufnahmen des Dendritenspitzenbereichs in 377-facher Vergrößerung:





$\Delta T = 1,50^{\circ}\text{C}$ $R = 5,7 \mu\text{m}$

+ $\Delta T = 1,30^{\circ}\text{C}$ $R = 6,5 \mu\text{m}$



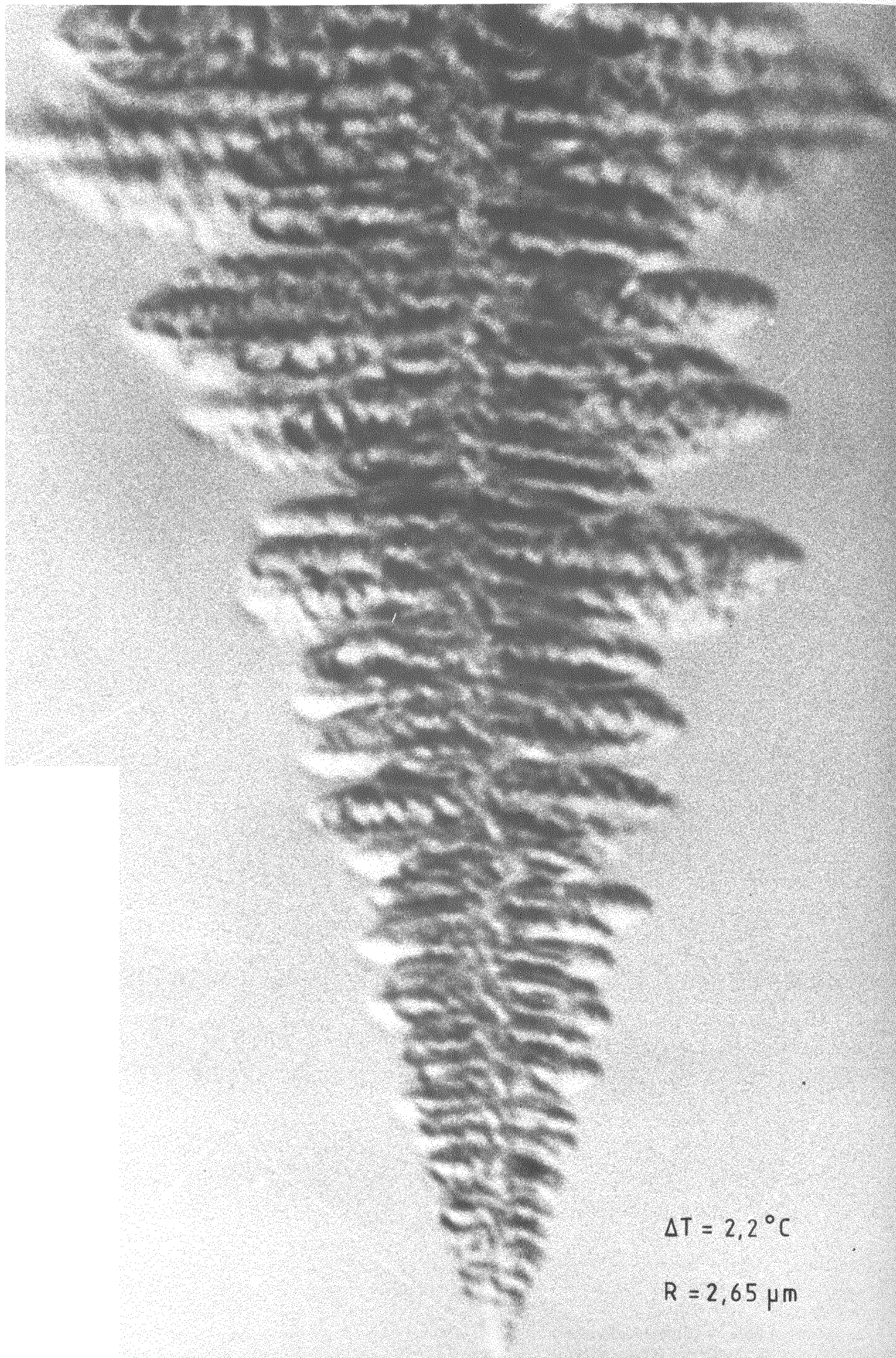
$\Delta T = 1,90^{\circ}\text{C}$ $3,8 \mu\text{m}$

$\Delta T = 2,00^{\circ}\text{C}$ $R = 3,4 \mu\text{m}$

↓

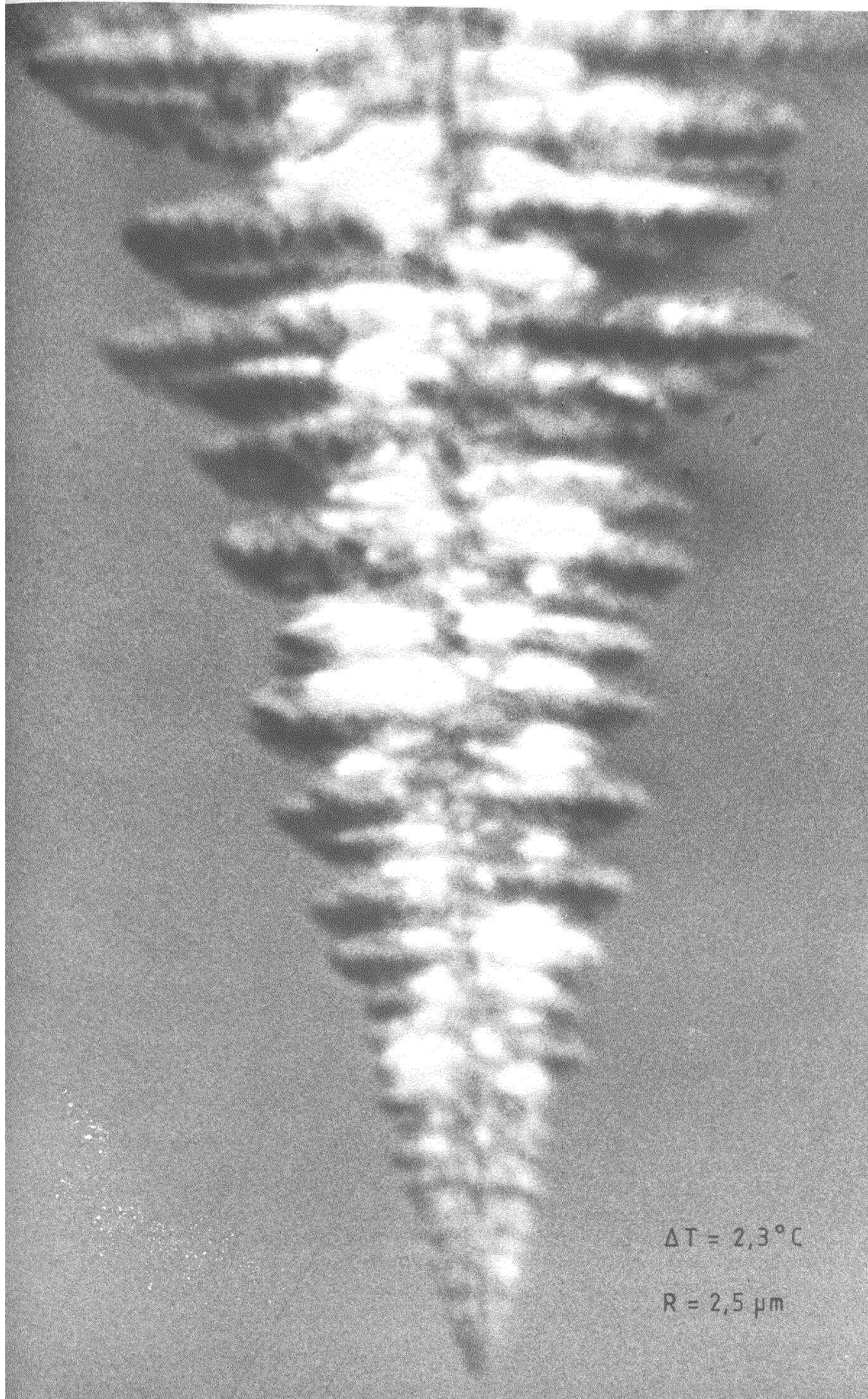
KFA
Zentralbibliothek
Jülich

$\Delta T = 1,70^{\circ}\text{C}$ $R = 4,2 \mu\text{m}$



$\Delta T = 2,2^{\circ}\text{C}$

$R = 2,65\ \mu\text{m}$



$\Delta T = 2,3^{\circ}\text{C}$

$R = 2,5\ \mu\text{m}$

5.5 Δv - und ΔR -Messungen

Hier kann von einem besonders wichtigen und erfreulichen Ergebnis berichtet werden.

Es wurden zwei völlig verschiedene, sich überlagernde R- und v-Schwankungen während des freien Wachstums bei $\Delta T = \text{const.}$ festgestellt:

R und v pulsieren periodisch mit kleiner Amplitude in der Seitenastentstehungsfrequenz v_s (in einer $\langle 100 \rangle$ -Richtung) um einen langsam mit großer Amplitude variierenden Mittelwert $(\bar{R}, \bar{v})(\Delta T, \vec{x}, t)$.

Diese Pulsation (ähnlich der, wie sie von Morris und Winegard /25/ an unfrei aus einer Succinonitril-5% Kampfer Schmelze wachsenden Dendriten beobachtet wurde, jedoch mit ungleich geringer Amplitude und Verformung der Spitze) ist im Bereich $0,3^\circ \text{C} \approx \Delta T_1 \leq \Delta T \leq \Delta T_2 \approx 0,6^\circ \text{C}$ für den Beobachter am mitfahrenden Mikroskop bei 80facher Vergrößerung unmittelbar zu erkennen.

Unterhalb ΔT_1 geht sie zu langsam vonstatten, um deutlich wahrgenommen zu werden (auch scheint der wachsende Konvektionseinfluß eine Glättung zu bewirken), sie ist jedoch an Hand aufgenommener Bildfolgen nachweisbar.

Oberhalb ΔT_2 ist die Pulsationsfrequenz für eine direkte visuelle Auflösung zu hoch und (in unserem Falle) die Vergrößerung nicht ausreichend.

Die Schwankung des Mittelwertes $(\bar{R}, \bar{v})(\Delta T, \vec{x}, t)$ geht im Gegensatz zur beschriebenen Pulsation mit einer Durchmesservariation des gesamten Spitzenbereichs des Dendritenhauptstammes auf einer Länge von ca. 6λ einher und ist hierdurch klar zu unterscheiden. Durch visuelle Beobachtung ist diese Mittelwertschwankung nicht unmittelbar zu erkennen, sie zeigt sich jedoch bei Auswertung der Bildfolgen außerordentlich deutlich.

Es werden während des gleichen freien Wachstums bei $\Delta T = \text{const.}$ wiederkehrende Schwankungen $\Delta R = \Delta \bar{R} + \Delta R_{\text{Pulsation}}$ wie oben beschrieben ausgemessen, deren $\Delta \bar{R}$ bei weitem über $\Delta R_{\text{Pulsation}}$ liegt.

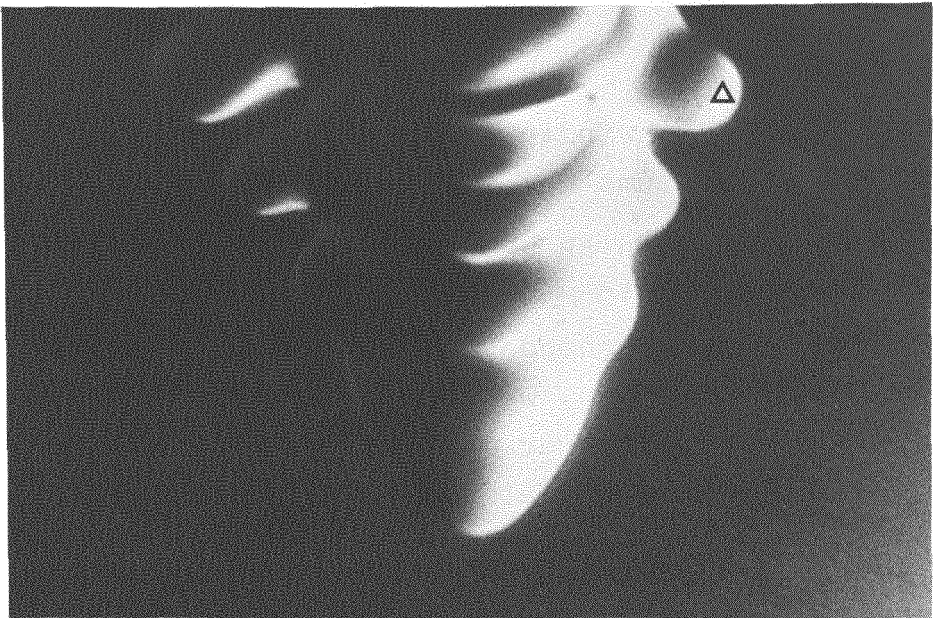
ΔR beträgt im Mittel aller erfaßten Unterkühlungen etwa $\pm 8\%$ des jeweiligen Radienmittelwertes bei $\Delta T = \text{const.}$ (s. hierzu auch die Erläuterung in Kap. 5.4 unter 3)).

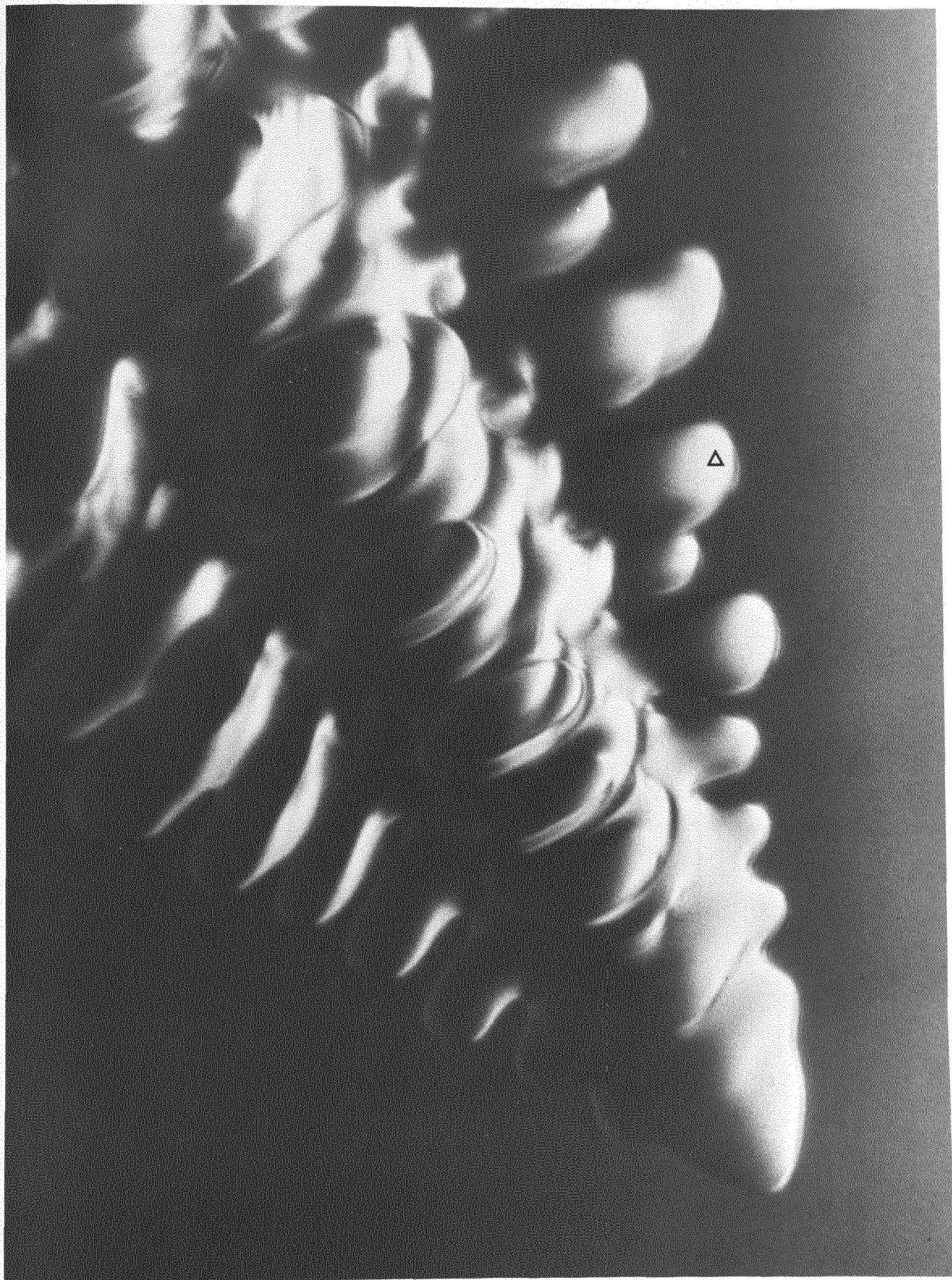
Ebenfalls wurden Geschwindigkeitsschwankungen (innerhalb der Strecke freien Wachstums bei $\Delta T = \text{const.}$) festgestellt.

Eine exakte Analyse von ΔR und Δv kann nur bei einer Bildaufnahme-
frequenz von ca. $10 \nu_s$ erfolgen und wäre eine sehr reiz-
volle und erfolgversprechende zukünftige Aufgabe.

Jedoch unterscheiden sich, wie beschrieben, $\Delta \bar{R}$ und $\Delta R_{\text{pulsation}}$
in ihrem Charakter und ihrer Größenordnung so eindeutig, daß
die Identifizierung von $\Delta \bar{R}$ als einer Radiendrift im Sinne von
L&M als gerechtfertigt erscheint.

Umseitige Bildreihe 38 zeigt in zeitlicher Reihenfolge die Varia-
tion der Spitzenform des Dendriten sowie die Ausbildung von Sei-
tenästen bei $\Delta T \approx 0,2^\circ$.





Bildreihe 38: Variation der Spitzenform und Seitenastausbildung eines wachsenden Dendriten bei $\Delta T \approx 0,2$ °C.

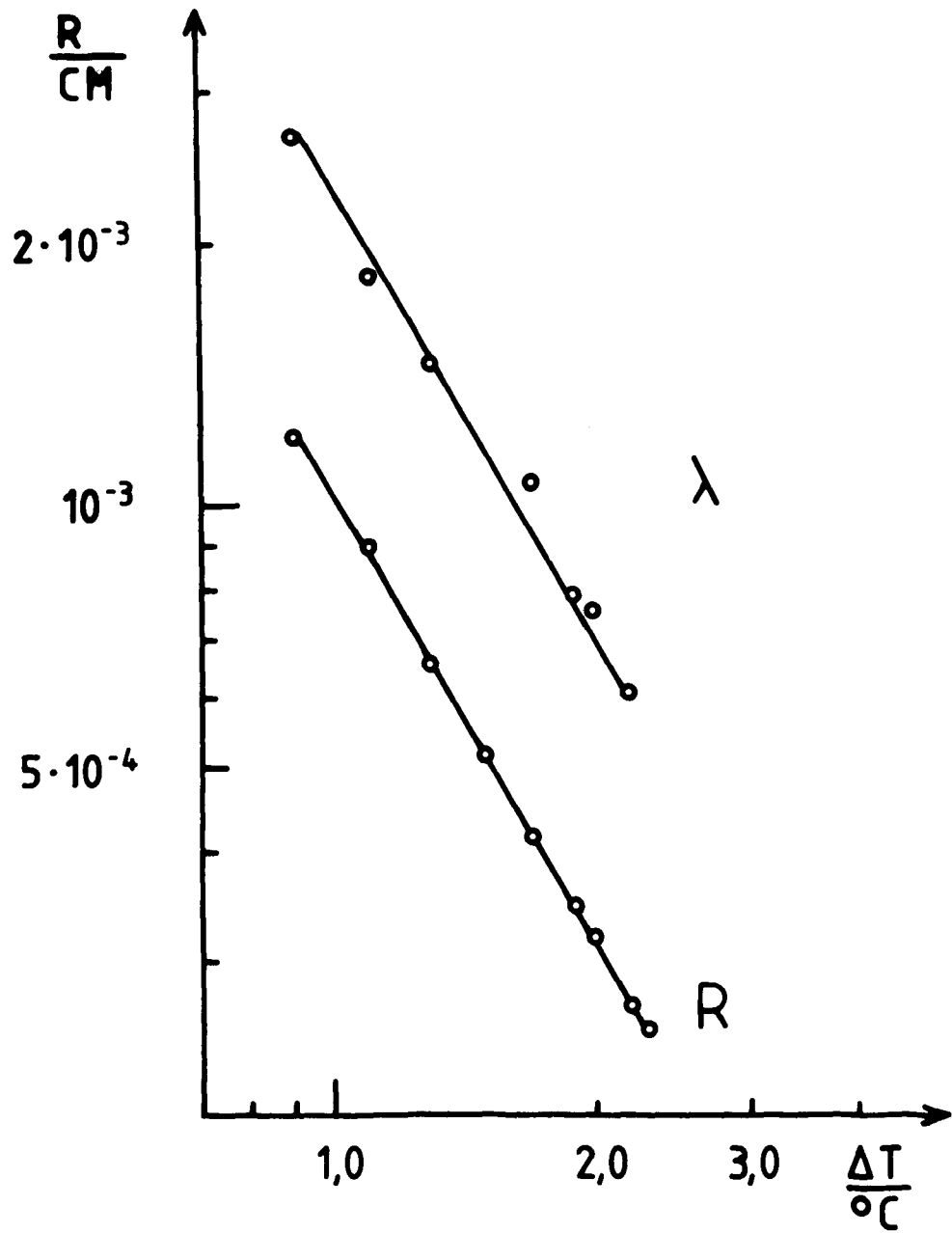


Bild 39: Vergleich Seitenastabstand λ - Spitzenradius R , dargestellt als Funktion der Unterkühlung ΔT .

5.6. Bestimmung des Seitenastabstandes λ

Die λ -Messung erfolgte an Hand der gleichen Bildauswahl, die auch zur Radianbestimmung diente.

Es wurde jeweils der mittlere Abstand der ersten drei Seitenastansätze ausgemessen.

Von allen jeweils zu einem ΔT gehörenden Einzelbildmittelwerten wurden die arithmetischen Mittel gebildet und als Funktion von ΔT im Vergleich zu $R(\Delta T)$ in Zeichnung 39 dargestellt.

Der Fehler der aufgetragenen $\lambda - (R)$ Werte beträgt $\pm 2 \%$ ($\pm 3 \%$) bei $\Delta T = 0,9 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und $\pm 4 \%$ ($\pm 10 \%$) bei $\Delta T = 2,3 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Es zeigt sich eine über den gesamten Unterkühlungsbereich gleich bleibende starre $R-\lambda$ Kopplung in der Weise, daß $\lambda \approx 2,25 R$ beträgt.

Die theoretische Annahme Langers und Müller-Krumbhaars $\lambda = 2 R$ ist also in guter Näherung erfüllt, dennoch muß der Unterschied von 12,5 % als signifikant angesehen werden.

Weiterhin erscheint wichtig, festzustellen, daß sich die Güte der Näherung nur auf den theoretischen Zusammenhang der rein experimentellen Werte bezieht, nicht jedoch auf die theoretische Vorhersage $\lambda = 2\lambda_s$, für die sich die gleichen Abweichungen wie für die Vorhersage $R \approx \lambda_s$ ergeben, siehe Kapitel 5.4.

Bei gegebenem $\Delta T = \text{const}$ zeigen sich während eines einzelnen Versuchs, ähnlich den erwähnten R - und v -Variationen, λ -Schwankungen in Höhe von etwa $\pm 5 \%$. Es besteht jedoch keine einfache Kopplung der Schwankungsfrequenzen.

5.7. Makromorphologie und Multiplikation

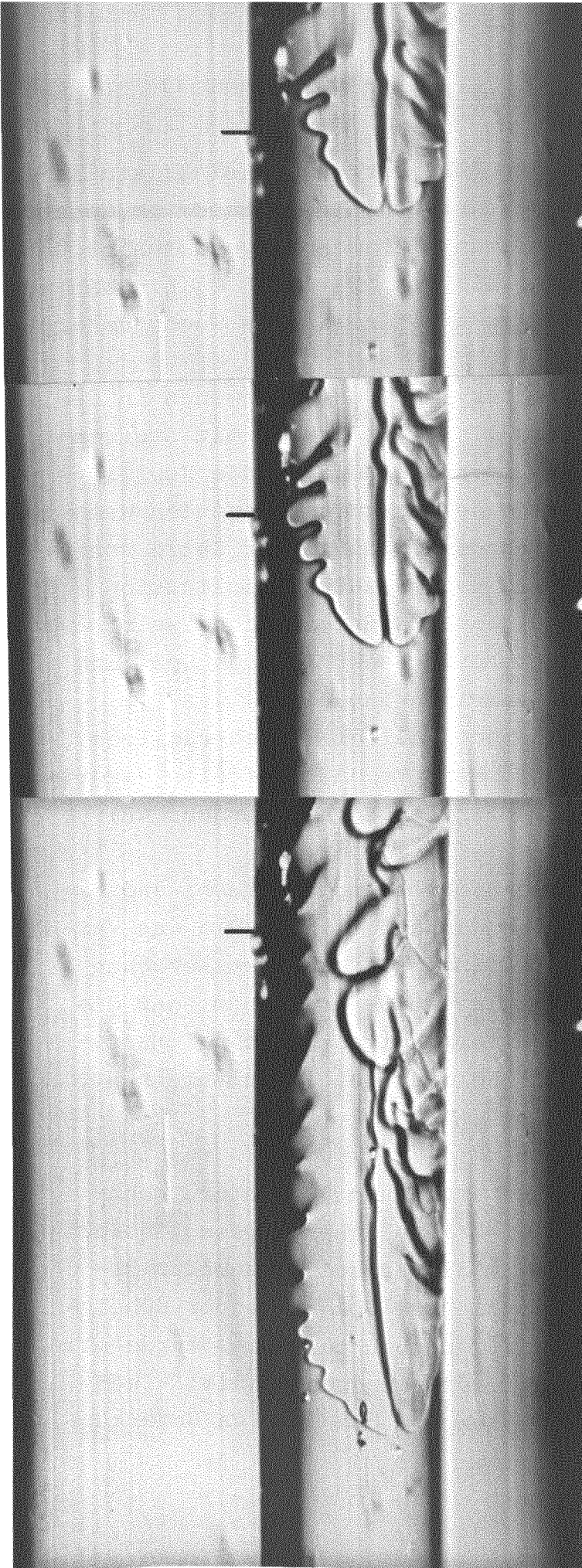
Es konnte durch die in Abschnitt "Die Verwendung einkristalliner dendritischer Impflinge" beschriebene Impfmethode im Gegensatz zu den Versuchen von Glicksman /9/ auch im gesamten beobachteten Unterkühlungsbereich oberhalb von $\Delta T = 1,5^\circ\text{C}$, bis hin zu $\Delta T \approx 3,2^\circ\text{C}$, freies einkristallines dendritisches Wachstum erzielt werden.

Glicksman berichtet in /9/ darüber, daß, bei Versuchen in der von ihm benutzten Apparatur, ab $\Delta T \approx 1,5^\circ\text{C}$ eine mit steigendem ΔT wachsende Anzahl von primären Dendriten die Kapillare verließen und zu einem sich gegenseitig durchdringenden Wachstum verschiedener zufällig gegeneinander orientierter Sätze von $\langle 100 \rangle$ -Richtungen führten. Er führt dies auf Multiplikation an der äußeren und inneren Kapillarenwand zurück und weist darauf hin, daß es sich nicht um eine nachträgliche Spaltung von frei wachsenden primären Dendriten handelt.

Auch wir konnten in keinem einzigen Fall eine nachträgliche Aufspaltung beobachten, so daß dieses Verhalten freien dendritischen Wachstums wohl als gesichert angesehen werden muß.

Es wurden jedoch einige weitere Beobachtungen gemacht und Experimente durchgeführt, im Folgenden aufgezählt, die das Verständnis sich gegenseitig durchdringenden Wachstums erhöhen und die recht eindeutig darauf hinzuweisen scheinen, daß die von Glicksman beschriebenen Schwierigkeiten nicht auf Multiplikation sondern auf mangelnde Keimauslese zurückzuführen sind.

- 1) Mit einer der Glicksman'schen ähnlichen Apparatur, ebenfalls ohne die Möglichkeit einkristallinen Impfens, jedoch mit einer geraden, von oben in die Meßzelle ragenden Kapillaren versehen, wurde der gleiche Vorgang einer scheinbaren Aufspaltung ab $\Delta T \approx 1,5^\circ\text{C}$ beobachtet. Dies wurde als große experimentelle Schwierigkeit angesehen, die R- und v-Messungen in der beschriebenen Art bei höheren Unterkühlungen unmöglich gemacht hätte.



Bildreihe 40 zeigt in unterschiedlichen zeitlichen Abständen zwei Dendriten Spitze an Spitze nebeneinander in einer Pyrex-Kapillaren wachsend.

Vergrößerungsmaßstab:
 $V = 31,5 : 1$

- 2) Es wurde neben freiem Wachstum auch dendritisches Wachstum innerhalb der Kapillaren untersucht und hierbei u.a. beobachtet, Bildreihe 40, daß zwei Dendriten nebeneinander, Spitze an Spitze, eine ca. 15 cm lange Strecke innerhalb einer Kapillare von 1 mm lichter Weite durchwachsen können, ohne daß es dabei, trotz starker gegenseitiger Behinderung, einem "Sieger" gelänge, einem "Verlierer" den Weg abzuschneiden.

Diese Beobachtung läßt den gleichen Vorgang auch für mehr als zwei Dendriten denkbar erscheinen. Dergleichen läßt sich jedoch sehr schwer beobachten, da dieser Effekt nur bei hohen Unterkühlungen, deren zugehörige Radien genügend klein sind, um solch "paralleles" Wachstum zuzulassen, auftritt. Hierbei ist die Wachstumsgeschwindigkeit v gegenüber dem $v(\Delta T)$ des freien Wachstums wesentlich erhöht, siehe Kap. 5.9 Seite 109.

- 3) Der von Glicksman beschriebene Bewuchs der äußeren Kapillarenwand wurde ebenfalls mikroskopisch untersucht und es wurden bei einkristallinem Impfen stets nur parallel versetzte $\langle 100 \rangle$ -Richtungen festgestellt, siehe hierzu Bildreihe 41.
- 4) In mehreren Versuchen wurden teflonbeschichtete Drähte, jeweils in verschiedener Anzahl, Stärke und in verschiedenen Abständen zueinander, als Hindernisse ca. 2 mm vor die Kapillarenöffnung gebracht. Erstaunlicherweise traten selbst hierbei keinerlei Multiplikationen sondern lediglich Parallelversetzungen auf.

Diese Büschel Drähte wurden ohne Richtungsirritation durchwachsen, indem die verbleibenden Freiräume dicht mit erlaubten $\langle 100 \rangle$ -Richtungen jeweils kurzer Länge zuwuchsen und sich danach aus den in jeder $\langle 100 \rangle$ -Richtung zahlreich vorhandenen parallelversetzten "primären" Dendriten wieder einzelne $\langle 100 \rangle$ -Hauptstämme ausbildeten.

Dieser Vereinigungs- bzw. Selectionsvorgang ähnelt stark demjenigen, der ohnehin an der Kapillarenöffnung auftritt, später beschrieben und in Bildreihe 41 dargestellt wird.

5) Weiterhin konnten wir beobachten, wie auch schon von Glicksman beschrieben wird, daß sich die radiale Spur der einzelnen primären Stämme bei sich gegenseitig durchdringendem und behinderndem Wachstum verfolgen läßt, ohne daß Richtungsabweichungen beobachtet würden.

Dies bedeutet, daß bei "freiem" Wachstum keine durch Behinderung initiierte Multiplikation beobachtet werden kann.

Beobachtungen 3) und 4) deuten darauf hin, daß die vermeintliche Multiplikation auf der Kapillarenaußenwand in Wirklichkeit die Fortsetzung mehrkristallinen Wachstums innerhalb der Kapillaren ist.

Über eine eindeutige Unterscheidung hinsichtlich der Orientierung mehrkristallinen Wachstums innerhalb der Kapillaren von dem außerhalb wird von Glicksman nicht berichtet.

Beobachtungen 4), 5) und insbesondere 1) deuten im Zusammenhang damit, daß wir zuverlässig einkristallines dendritisches Wachstum oberhalb $\Delta T = 1,5^\circ \text{C}$ erzielen konnten, darauf hin, daß weder die Kapillarenkrümmung der Glicksman'schen Apparatur, noch die Kapillareninnenwand ganz allgemein zur Erklärung einer Multiplikation herangezogen werden können.

In der Glicksman'schen Apparatur wird dendritisches Wachstum nicht punktuell eingeleitet, das Entstehen mehrerer Keime ist also sehr wahrscheinlich.

Da dem Bereich der Keimbildung auf dem weiteren Wege bis zur Kapillarenöffnung Zonen der Verjüngung des Innendurchmessers folgen, die Spitzenradien etwa $\sim \Delta T^{-1,3}$ abnehmen, ist unter Berücksichtigung von 2) die Deutung angebracht, daß mit zunehmendem ΔT lediglich eine größere Anzahl primärer Keime die Kapillarenöffnung erreicht und zu dem beschriebenen Wachstum führt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß mit größter Wahrscheinlichkeit weder bei freiem noch bei unfreiem dendritischem Wachstum Multiplikation auftritt, ausgenommen der in Kap. 4.5 beschriebene und im Mechanismus erläuterte Fall $\Delta T \rightarrow 0$. In Kap. 4.5 wird auch deutlich, warum Multiplikation bei $\Delta T \rightarrow 0$ und kurioserweise gerade nicht bei $\Delta T \rightarrow \infty$ auftritt und auf welche Weise die Kapillare bei zunehmendem ΔT Multiplikation verhindert und nicht begünstigt.

Bildreihe 41 zeigt das Austreten eines Impflings aus der Kapillarenöffnung, den Bewuchs derselben mit zahlreichen Dendriten in Impflingsorientierung bzw. dazu orthogonalen Richtungen, weiter die Herausbildung von Hauptstämmen, die dann in dem letzten demonstrierten Stadium sehr deutlich die in Kap. 5.8 beschriebene typische Gestalt für $\Delta T \leq \tilde{\Delta T} \approx 1,5^\circ\text{C}$ zeigen. Es handelt sich hierbei um eine Photomontage der Aufnahmen mehrerer Versuche gleicher Impflingsorientierung, siehe Kap. 4.5, und gleicher Unterkühlung $\Delta T \approx 0,3^\circ\text{C}$.

Auf diese Weise soll folgende Beobachtung photographisch angedeutet werden:

Bei Versuchen gleicher Orientierungs- und ΔT -Werte tritt ein ebenfalls nahezu identischer Kapillarenbewuchs auf.

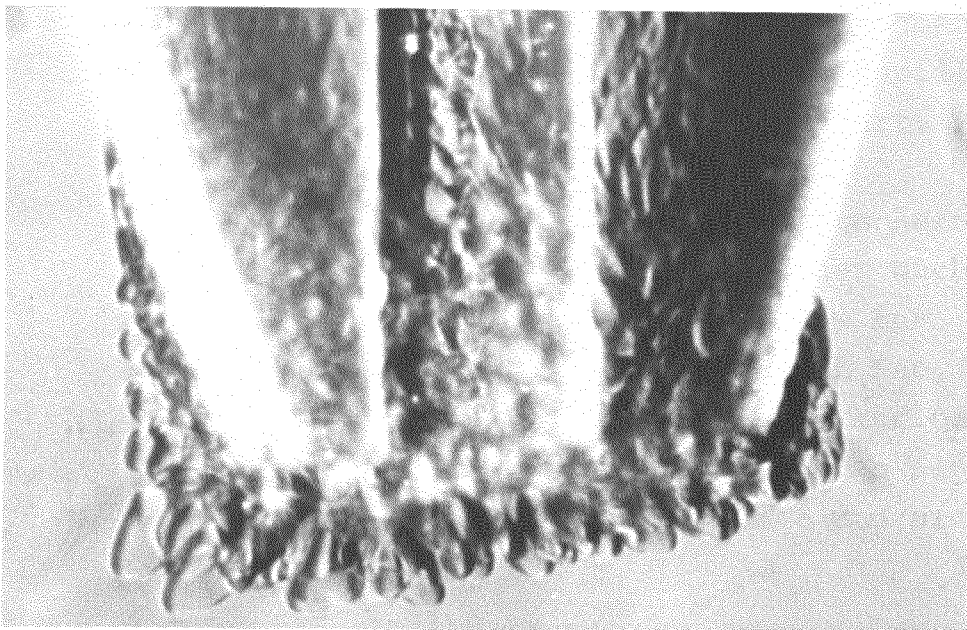
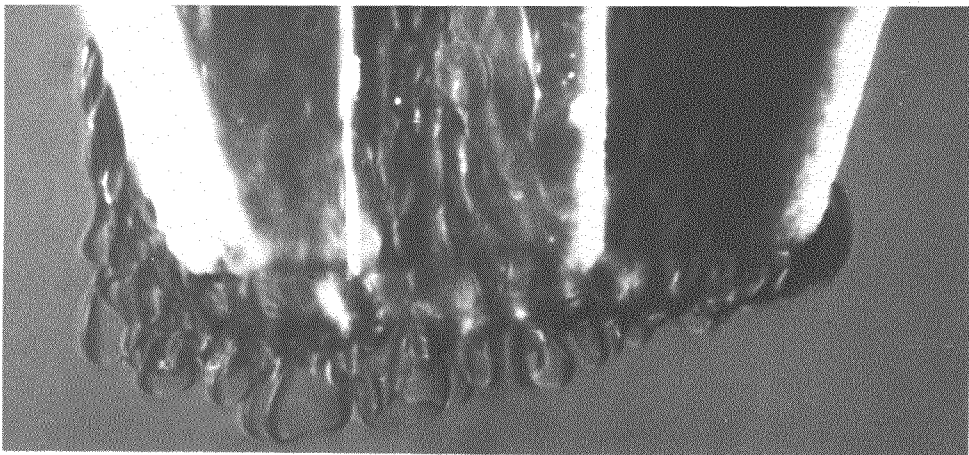
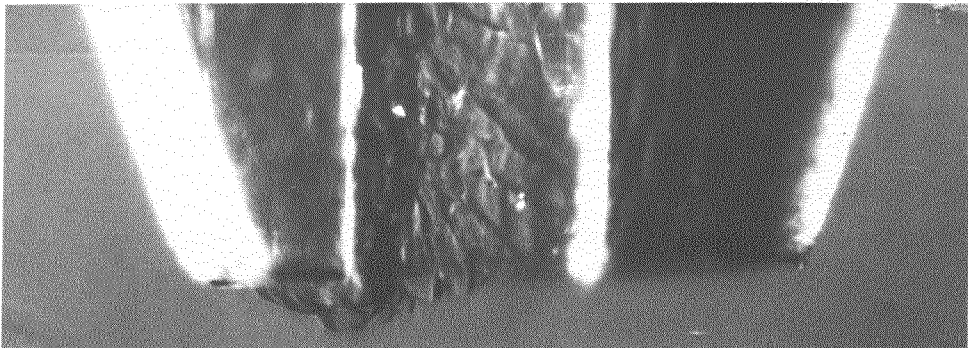
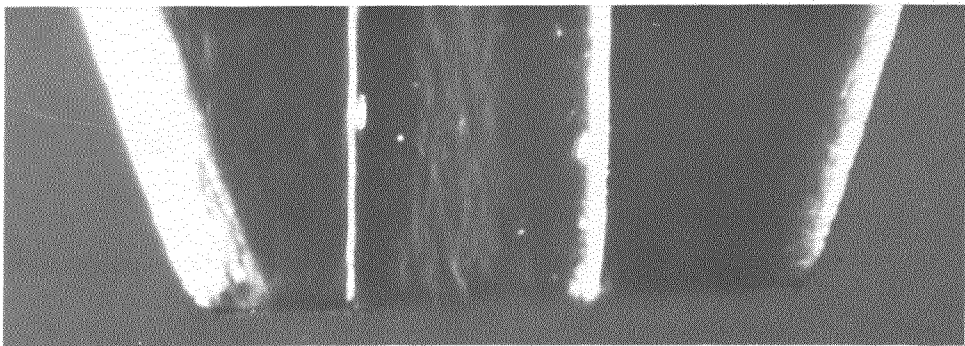
Dies gilt für den gesamten gemessenen Unterkühlungsbereich.

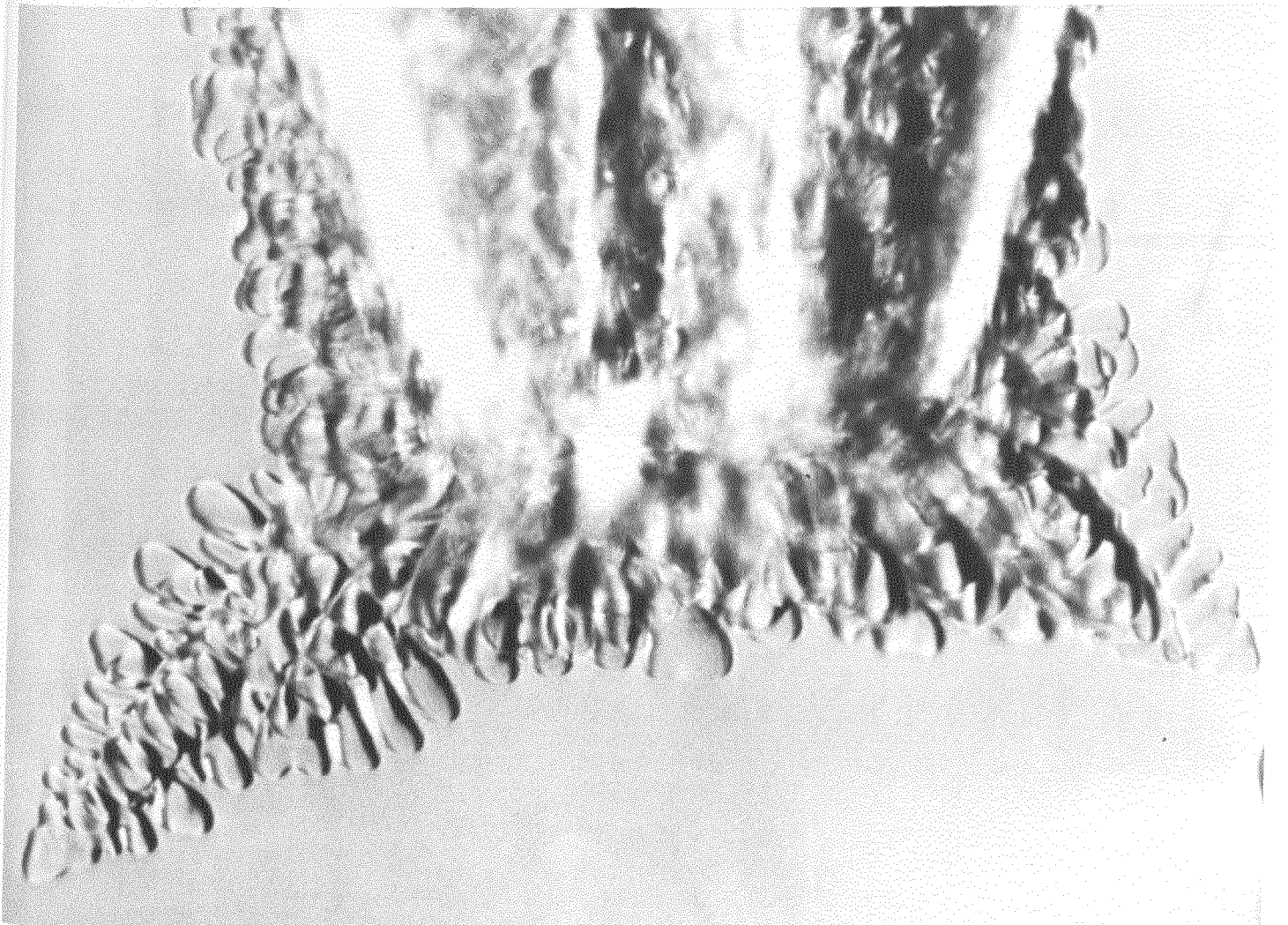
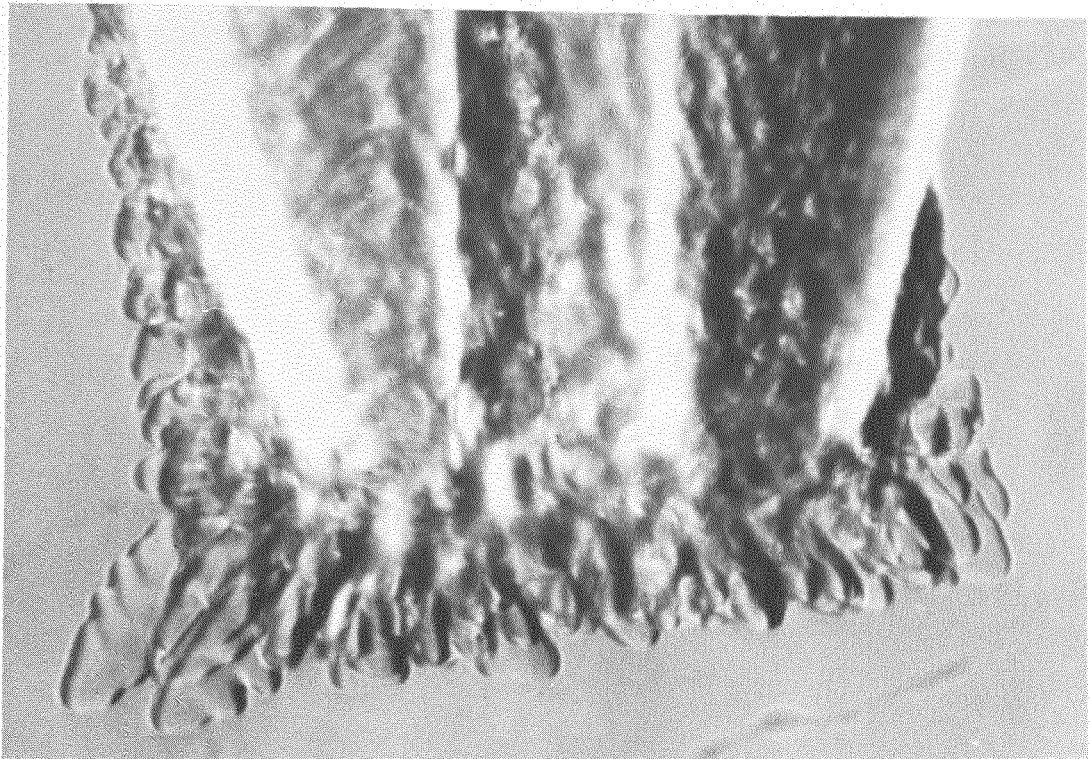
So wuchsen z.B. bei $\Delta T = \text{const}$ die prominentesten Bewuchsdendriten innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit stets an der gleichen Stelle des Kapillarenrandes und sie entwickelten sich stets in einem Umfeld nahezu gleicher Gestalt zu Hauptstämmen. Erst hierdurch ist die hohe Richtungs- und Lagereproduzierbarkeit der Hauptstämme, siehe Kap. 4.4 und 4.5, möglich.

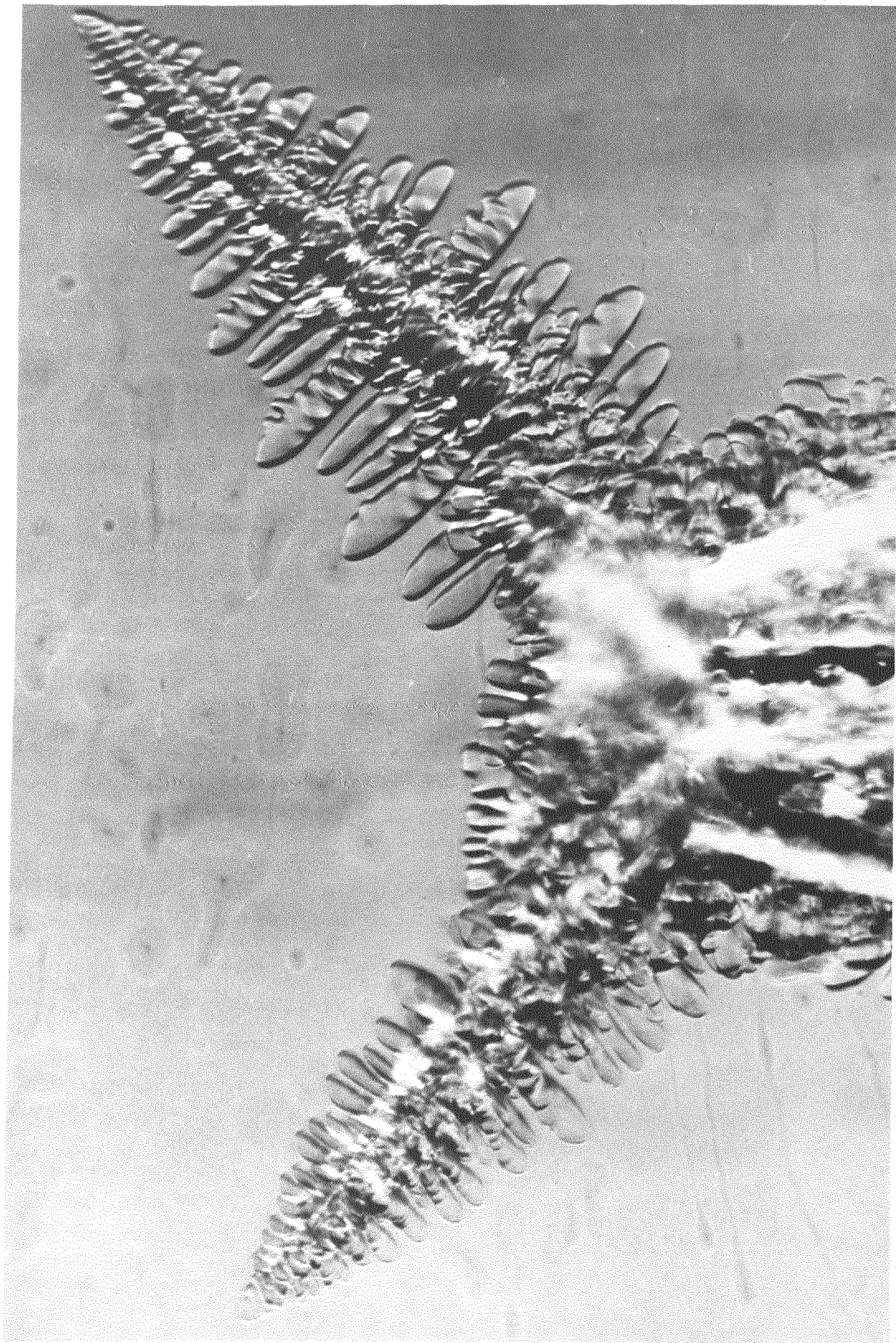
Den Ausgangspunkt des makroskopischen "Dendritenstern's" bildet der innerhalb der Kapillaren als einzelner Dendrit beobachtete Impfling stets über den Umweg einer Vielzahl von Bewuchsdendriten auf dem Rande der Kapillarenöffnung, aus denen sich dann in reproduzierbarer Weise Hauptstämme ausbilden.

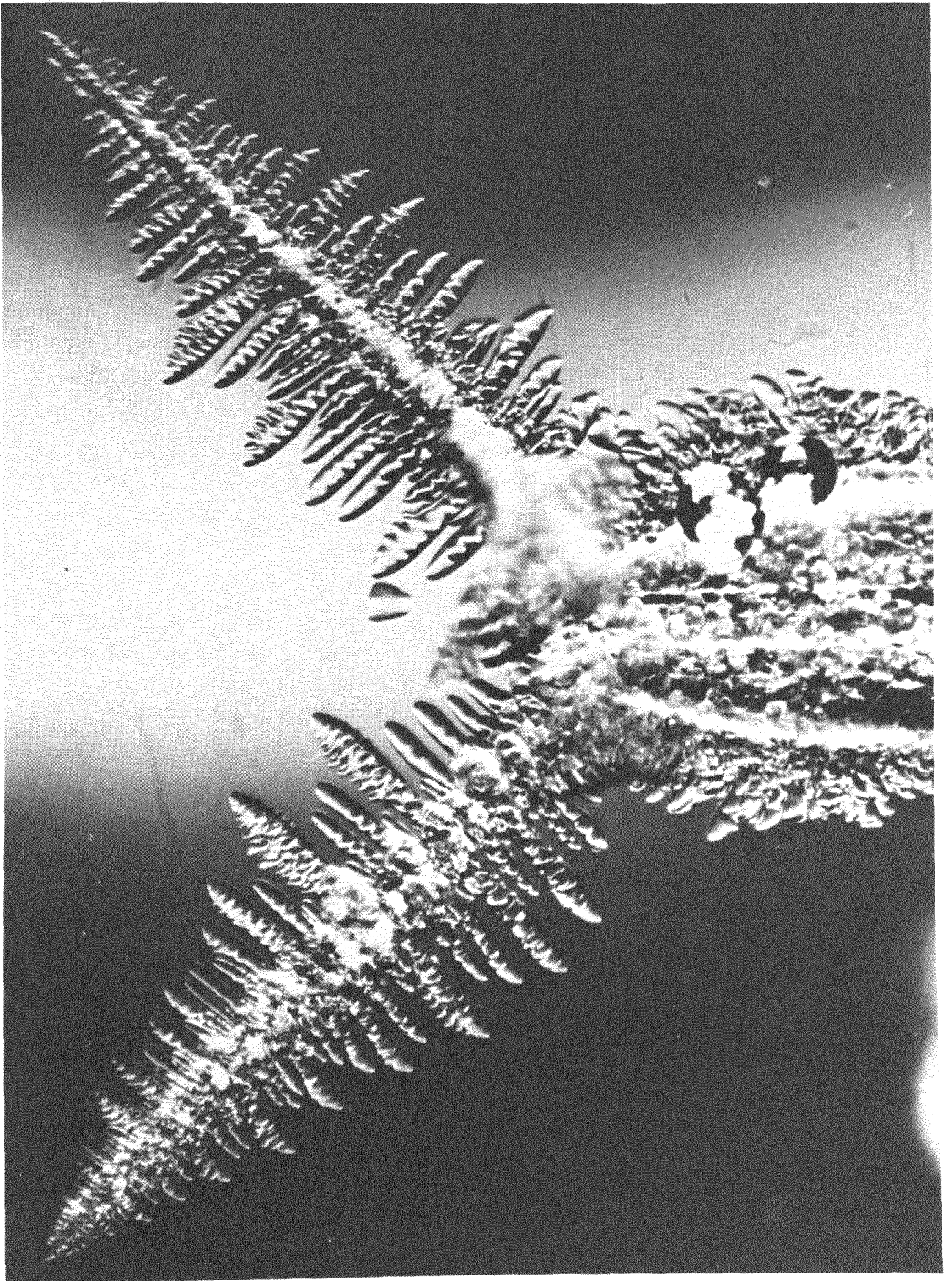
Bildreihe
Legende
Seite 95

↓









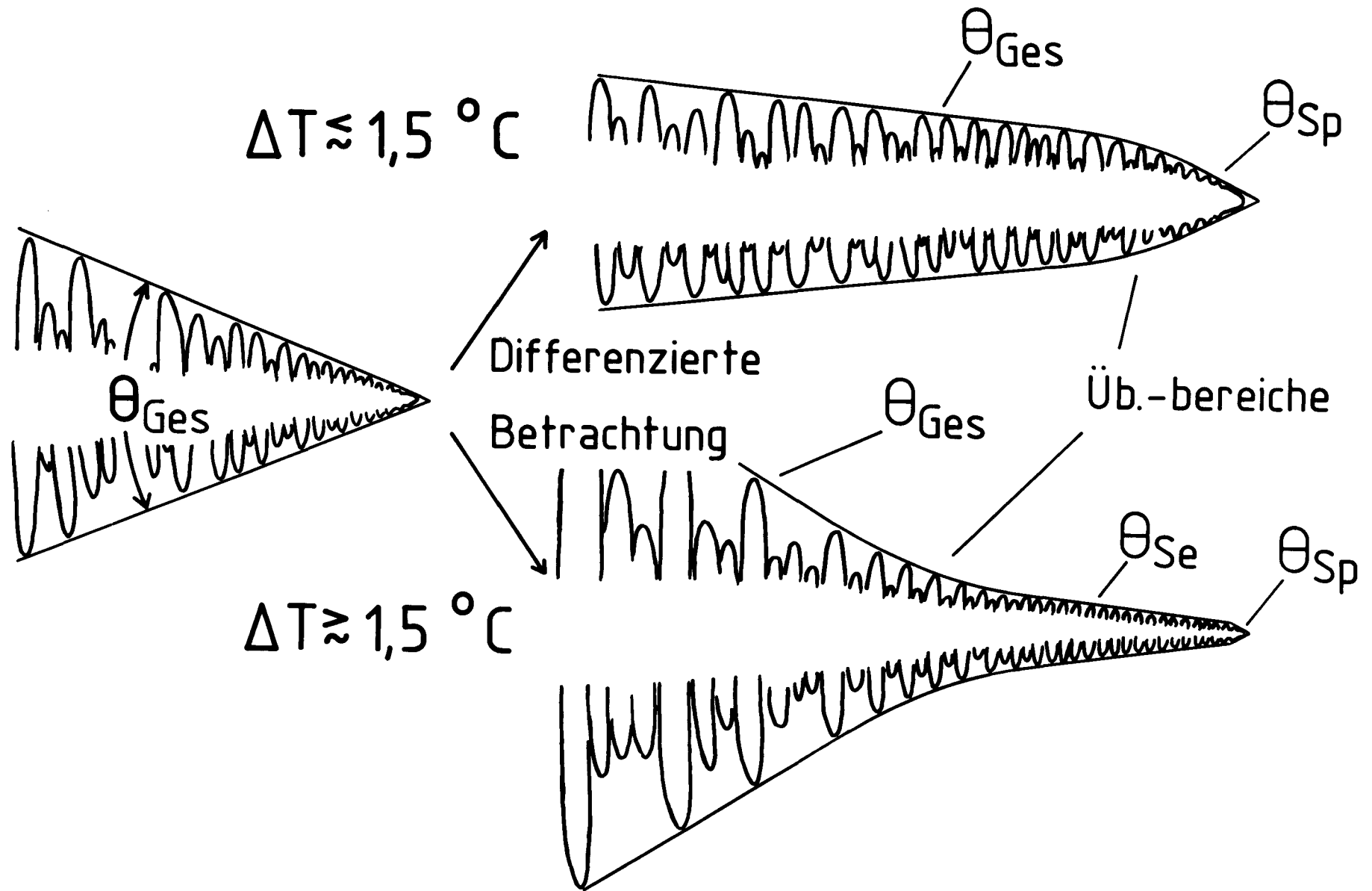


Bild 42: Morphologie primärer Dendritenhauptstämme unterhalb - bzw. oberhalb $\Delta T \approx 1,5 \text{ } ^\circ\text{C}$

5.8. Makro- und Mikromorphologie einzelner primärer Stammäste

Makroskopisch betrachtet definiert die Spitze des primären Stammes zusammen mit den Spitzen der Seitenäste eine Einhüllende als Kristallisationsfront.

Die Einhüllende formt einen Winkel $\theta_{\text{Gesamt}}(\Delta T)$ mit

$\theta_{\text{Ges}} \rightarrow \theta_{\text{Grenz}} \gtrsim 0^\circ$ für $\Delta T \rightarrow 0^\circ \text{C}$, $\theta_{\text{Ges}} \rightarrow 90^\circ$ für $\Delta T \rightarrow 3,5^\circ \text{C}$
und $\theta_{\text{Ges}} = 90^\circ$ für $\Delta T > 3,5^\circ \text{C}$.

$\theta_{\text{Ges}} = 90^\circ$ bedeutet, daß die Seitenäste genauso schnell wachsen wie der Hauptast, d.h., daß die Spitzen der Seitenäste praktisch unbeeinflusst sind von den Temperaturfeldern ihrer Nachbarn.

(Dies gilt natürlich nur für die Spitzen und nicht für die weiter zurück Richtung Hauptstammachse liegenden Abschnitte. Auch werden hier nicht die Spitzen sämtlicher Seitenäste, also auch die der retardierten, betrachtet, sondern nur die derjenigen Seitenäste, die am weitesten vorgedrungen sind und die auf diese Weise die Einhüllende bilden.)

Mit abnehmender Unterkühlung und Wachstumsgeschwindigkeit erstrecken sich die Temperaturfelder über zunehmende Bereiche und die Interaktion zwischen den Spitzen wird immer stärker. Die Seitenäste wachsen zunehmend langsamer als der Stamm und bilden so bei $\Delta T \rightarrow 0$ ein $\theta_{\text{Ges}} \rightarrow \theta_{\text{Grenz}} \gtrsim 0^\circ$.

Bei mikroskopischer Betrachtung offenbaren sich jedoch eine Reihe von Feinheiten, und die Einhüllende muß in Abhängigkeit von ΔT in zwei bis vier Längsabschnitte unterschiedlichen Winkels unterteilt werden, wobei die vorher besprochene, aus makroskopischer Sicht als einzige erkennbare "Gesamt"-einhüllende in den bei weitem überwiegenden, an den Ursprung anschließenden Teil mit θ_{Ges} übergeht.

Zunächst einmal scheint der eigentliche Spitzenwinkel θ_{Sp} , also der Winkel, der die glatte, ungestörte, paraboloiden Dritenspitze und einige sich daran anschließende kleine Undulationen, die noch keine eigenen Seitenäste haben, einschließt, siehe Bilder 42 und 43, unabhängig von ΔT für $0,9^\circ \text{C} \leq \Delta T \leq 2,3^\circ \text{C}$ $53^\circ \pm 2^\circ$ zu betragen.

Unterhalb $\Delta T \approx 0,9^\circ \text{C}$ ist θ_{Sp} konvektionsbedingt mit abnehmendem ΔT zunehmend sowohl richtungs- als auch unterkühlungsabhängig und kann bis zu etwa $\pm 15^\circ$ um den Mittelwert 53° schwanken.

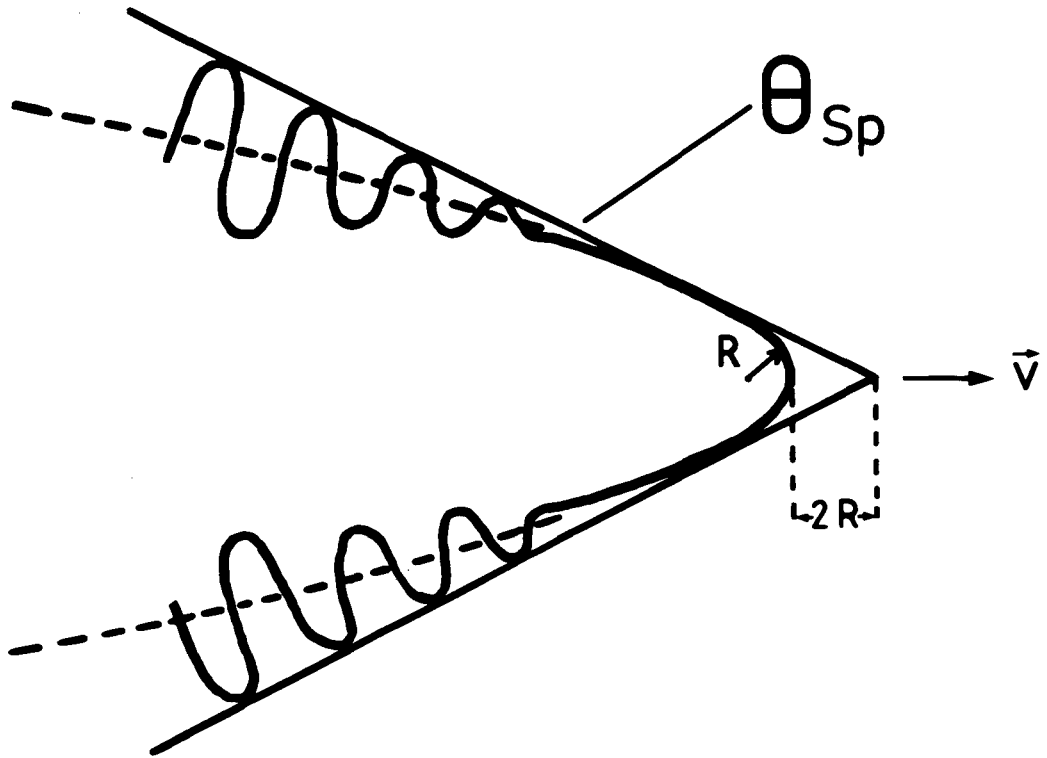


Bild 43: Spitzenbereich des Dendriten innerhalb des einhüllenden Winkels θ_{Sp}

Dies bedeutet, da $\tan \frac{\theta_{Sp}}{2} = \frac{1}{2}$, daß der Dendrit in diesem Bereich an Länge doppelt so schnell wie an Breite zunimmt.

Dies ist sicherlich zum Teil dadurch bedingt, daß noch das paraboloides Spitzenfeld dominiert.

Warum jedoch die Amplitude der Undulationen um die paraboloides Ideallinie als Achse so ansteigt, daß ihre Maxima sich in einen 53° Winkel schmiegen, bedarf noch genauerer theoretischer Überlegungen.

Interessanterweise zeichnet sich dieser Winkel dadurch aus, daß ihn die von einem, $2r$ vom Scheitel entfernten Achsenpunkt aus an eine beliebige Normalparabel gezeichneten Tangenten einschließen.

An die Spitze mit θ_{Sp} schließt sich für $\Delta T \geq \Delta T^y \approx 1,5^\circ\text{C}$ ein sekundärer Bereich mit θ_{Se} an, der dadurch gekennzeichnet ist, daß noch sämtliche 100-Seitenäste an der Bildung der Kristallisationsfront teilnehmen, also einzelne in den Wachstumsbedingungen leicht benachteiligte Äste noch nicht durch die Temperaturfelder ihrer Nachbarn retardiert sind, siehe Zeichnung 42, Bild 44 und die Aufnahmen zur Radianbestimmung ab $\Delta T = 1,50^\circ\text{C}$, Bildreihe 37, Seiten 79-83.

Diese Einzelfelder bilden also eine zunächst recht geschlossene Einhüllende mit Winkel θ_{Se} , die dann in einem tertiären Übergangsbereich durch einzelne, in relativ regelmäßigen Abständen herausragende, Seitenäste immer aufgelockert wird, und letztlich von der Zone kleinster Wechselwirkung zwischen den verbleibenden Seitenastspitzen, dem anfänglich beschriebenen Bereich θ_{Ges} abgelöst wird.

Man könnte so formulieren, daß die erst bei höheren Unterkühlungen sich ausbildende Zone θ_{Se} durch die Vielzahl der mit zunehmendem ΔT in immer dichteren Abständen immer schneller gebildeten Seitenäste erzwungen wird, sie sich jedoch bei maximaler Wechselwirkung in einem labilen Gleichgewicht befindet, das während der Übergangszone in ein stabiles Gleichgewicht minimaler Wechselwirkung des Bereiches θ_{Ges} übergeht.

Da im Bereich θ_{Se} das Feld der Einhüllenden mit seiner kontrahierenden Wirkung über das paraboloides Spitzenfeld dominiert,

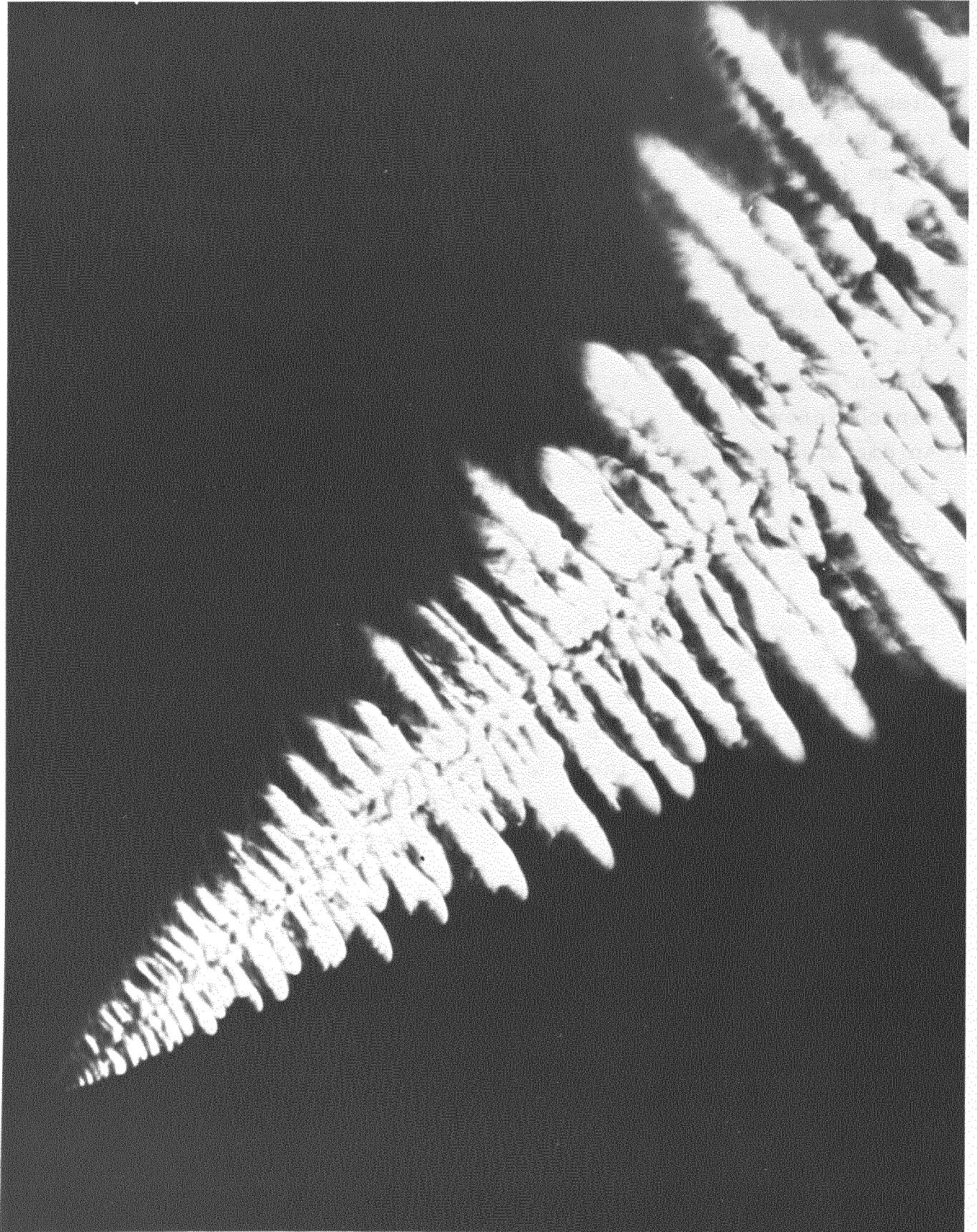


Bild 44 zeigt besonders deutlich die "cellulare" Kristallisationsfront der Seitenäste eines Dendriten im Bereich θ_{Se}
Unterkühlung $\Delta T = 1,70^{\circ}\text{C}$

wird verständlich, daß stets gilt: $\theta_{Se} < \theta_{Sp}$. Die Auslenkung aus dem labilen Gleichgewicht, also das Aufbrechen der Einhüllenden durch einzelne Seitenäste, bedarf einer gewissen Zeit t_{lab} , die wahrscheinlich schwach von ΔT abhängt und in 1. Näherung als konstant angesehen werden soll.

Da etwa $V \sim \Delta T^{2,65}$, die primäre Seitenastdichte etwa $\sim \Delta T^{1,3}$, wird bei $t_{lab} = \text{const.}$ die Zone θ_{Se} mit ΔT zunehmend länger und schlanker.

Im einzelnen ergibt sich folgendes Bild:

Unterhalb ΔT ist die Zeit, die zur Entstehung einiger Seitenäste benötigt wird, groß im Verhältnis zu t_{lab} . Daher kommt es in diesem Unterkühlungsbereich nicht zur Ausbildung von θ_{Se} und dem erwähnten Übergangsbereich, sondern an den Spitzenbereich mit θ_{Sp} schließt sich nach einer angleichenden Übergangszone unmittelbar der Bereich der "Gesamt"-einhüllenden mit $0^\circ \lesssim \theta_{Grenz} \leq \theta_{Ges} < \tilde{\theta} \approx 45^\circ$ bei ΔT an, in dem zahlreiche Seitenäste in unregelmäßigen Abständen retardiert sind, siehe Zeichnung 42 und letztes Bild der Reihe 41

Oberhalb ΔT bildet sich θ_{Se} aus, beginnend mit $\theta_{Se} = \tilde{\theta}$ und wenigen Seitenästen bis hin zu $\theta_{Se} \approx 30^\circ$ und ca. 15 Seitenästen bei $\Delta T = 2,3^\circ \text{C}$. Der weitere Verlauf konnte bisher leider noch nicht beobachtet werden.

Mit zunehmendem $\Delta T > \Delta T$ unterscheidet sich auch die Spitzenform der Seitenäste im Bereich θ_{Se} immer deutlicher von der im Bereich θ_{Ges} .

In θ_{Se} bilden sie jeweils eine Art einreihige cellulare Oberfläche (ähnlich einer Reihe Maiskörner am Kolben), siehe nebenstehendes Bild 44, in θ_{Ges} dagegen haben sie in etwa paraboloiden Spitzenform und eigene tertiäre Seitenäste.

Mit länger werdendem Bereich θ_{Se} bildet sich auch der anschließende Übergangsbereich immer deutlicher aus und nimmt an Länge immer mehr zu.

Betrachtet man nicht nur Einzelaufnahmen, sondern jeweils Bildserien der Dendriten unterschiedlicher Unterkühlungsbereiche, so wird deutlich, daß das erwähnte Aufbrechen des Einhüllendentemperaturfeldes im Mittel auf erstaunlich regelmäßige Weise geschieht.

Von $\Delta T = \Delta T$ bis $\Delta T \approx 1,7^\circ \text{C}$ fallen jeweils gruppenweise 2 - 3 nebeneinanderliegende Seitenäste ihren in den Wachstumsbedin-

gungen bevorzugten einzelnen Nachbarn zum Opfer und bleiben als kleine "Stummel" zwischen und unter ihnen zurück.

Von $\Delta T \approx 1,7^\circ\text{C}$ bis $\Delta T \approx 2,0^\circ\text{C}$ sind es Gruppen von 3 - 4 Seitenästen und zwischen $\Delta T \approx 2,0^\circ\text{C}$ und $\Delta T \approx 2,3^\circ$ solche von 4 - 5 Seitenästen.

Einzelbeispiele zeigen neben Bild 44 auch die Aufnahmen zur Radienbestimmung ab $\Delta T = 1,50^\circ\text{C}$, Bildreihe 37, Seiten 79 - 83.

Im anschließenden Teil mit θ_{Ges} bleiben dann unregelmäßig weitere Seitenäste zurück, so daß die Spitzenreiter eine maximale Unabhängigkeit gewinnen und den Winkel $\theta_{\text{Ges}} > \theta_{\text{Se}}$ (für $\Delta T > \Delta T$) aufspannen können.

Man kann also zusammenfassen:

Unterhalb $\Delta T \approx 1,5^\circ\text{C}$ folgt auf die Spitze mit $\theta_{\text{Sp}} \approx 53^\circ$ ein schlanker Teil θ_{Ges} mit $0^\circ \lesssim \theta_{\text{Grenz}} \leq \theta_{\text{Ges}} \leq \hat{\theta} \approx 45^\circ$. Oberhalb $\Delta T \approx 1,5^\circ\text{C}$ ist dem Bereich $\theta_{\text{Ges}} > \hat{\theta}$ ein lanzenförmiger Bereich θ_{Se} mit $\hat{\theta}$ (bei $\Delta T \approx 1,5^\circ\text{C}$) $\geq \theta_{\text{Se}} \geq \hat{\theta} \approx 30^\circ$ (bei $\Delta T = 2,3^\circ\text{C}$), und stumpfer (53°) Spitze vorgelagert.

Die Tatsache, daß in bisherigen Veröffentlichungen über die genannten Wachstumszonen, außer θ_{Ges} , nicht berichtet wurde, beruht wahrscheinlich darauf, daß infolge unzulänglicher Impftechnik bisher keine mikroskopischen Aufnahmen im Bereich $\Delta T > 1,5^\circ\text{C}$ möglich waren. Auch darunter waren sie, bis auf sehr kleine ΔT , auf einen Bereich nahe der Kapillarenöffnung beschränkt, der zu kurz ist, um die Ausbildung aller Zonen zu zeigen. Dies konnte durch Vergleich von Aufnahmen im Kapillarenbereich mit solchen aus Bereichen, die ca. 1 cm von der Kapillarenöffnung entfernt liegen, deutlich erkannt werden.

Glicksman /9/ beschreibt θ_{Ges} , jedoch nicht näher differenziert, und weist darauf hin, daß sich θ_{Ges} , bzw. der mittlere Astabstand in θ_{Ges} als Funktion von ΔT einer theoretischen Betrachtung bisher entziehe.

Offenbar existiert ein von ΔT abhängiger Auslesemechanismus für die θ_{Ges} bildenden Seitenäste, der trotz der etwa proportional $\Delta T^{1,3}$ zunehmenden Dichte von zunächst gebildeten Seitenästen zu einer solchen im Mittel verbleibenden Anzahl von Ästen führt, daß ihr mittlerer Astabstand in Verbindung mit der abnehmenden Reichweite der Temperaturfelder eine Über-

proportionale Zunahme ihrer Wachstumsgeschwindigkeit gegenüber dem Hauptstamm bis $\Delta T = 3,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ermöglicht.

Eine genaue quantitative Untersuchung der geschilderten Zusammenhänge sollte weitergehend Klarheit darüber schaffen, ob etwa das Wachstum des Winkels θ_{Ges} ab $\Delta T = 3,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ von einem Anstieg der Dichte der verbleibenden Seitenäste abgelöst wird.

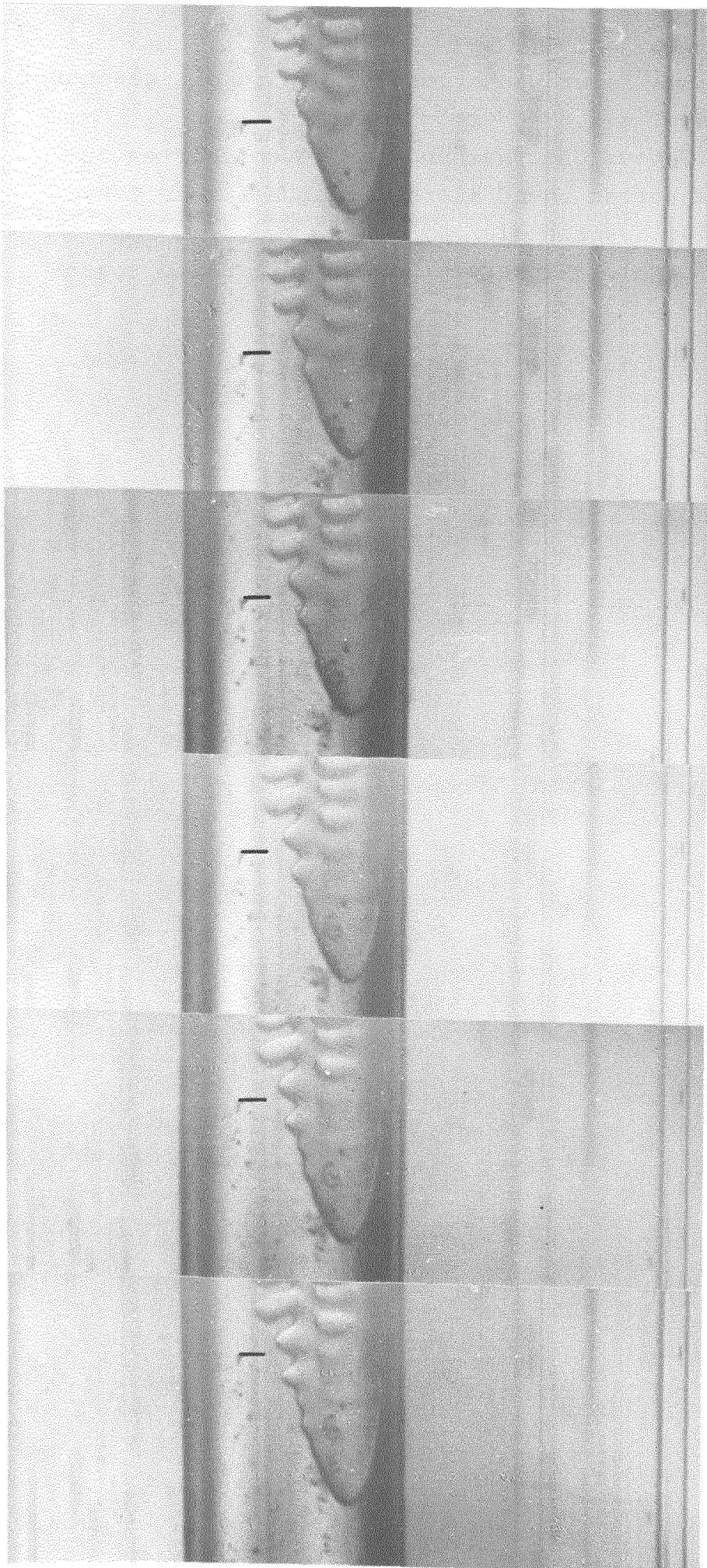


Bild 45
Unfrei
innerhalb
einer Glas-
kapillaren
wachsender
Dendrit -
dargestellt
in ungleichen
zeitlichen
Abständen
 $\Delta T \approx 0,2 \text{ } ^\circ\text{C}$
Vergr. Maßstab:
 $V = 52 : 1$

5.9. Unfreies dendritisches Wachstum

Nebensteheende Bildreihe 45 zeigt in zeitlicher Folge einen Dendriten, der in einer Glaskapillaren von ca. 0,8 mm Innendurchmesser wächst.

Die Kapillare ist umgeben von Succinonitril und gemeinsam mit ihm auf gleiches ΔT unterkühlt. Borosilikatglas besitzt eine etwa 10 fach höhere Wärmeleitfähigkeit und -diffusion gegenüber Succinonitril. So erfolgt die Ableitung der latenten Wärme des wachsenden Dendriten hauptsächlich in radialer Richtung durch die Kapillarenwand mit ihrer kleinen Innen- und großen Außenoberfläche - Verhältnis $\approx 1 : 10$ - hindurch an das außen umgebende Succinonitril.

Gegenüber den Wärmeleitungsbedingungen freien Wachstums steht hier nicht nur eine vielfach größere Menge Succinonitrils zur Aufnahme und Weiterleitung der gleichen latenten Wärmemenge zur Verfügung, sondern es erfolgt außerdem, bedingt durch die lange glatte Oberfläche der Kapillaren gegenüber den verästelten Dendritenstrukturen, ein erhöhter konvektiver Wärmeabtransport.

Wir erhalten also ein völlig anderes Temperaturfeld als beim freien Wachstum, der maximale Temperaturgradient liegt nicht mehr in axialer Wachstumsrichtung, sondern in radialer Richtung wie Zeichnung 50 zeigt.

Der Kapillaritätseinfluß auf die Spitze ist in etwa unverändert, da $R > d_0$.

Daraus ergibt sich, daß aus thermischen Gründen dendritisches Kristallwachstum in erster Linie in radialer Richtung bis zum vollständigen Ausfüllen des Kapillarendurchmessers erfolgen müßte.

Weiteres Wachstum wäre dann bevorzugt auf der Kapillareninnenwand möglich.

Die thermisch bedingten Wachstumsverhältnisse würden also durch Zeichnung 46 unten in etwa wiedergegeben, wenn man sich feste- und flüssige Phase vertauscht- und die Wachstumsrichtung um 180° gedreht denkt.

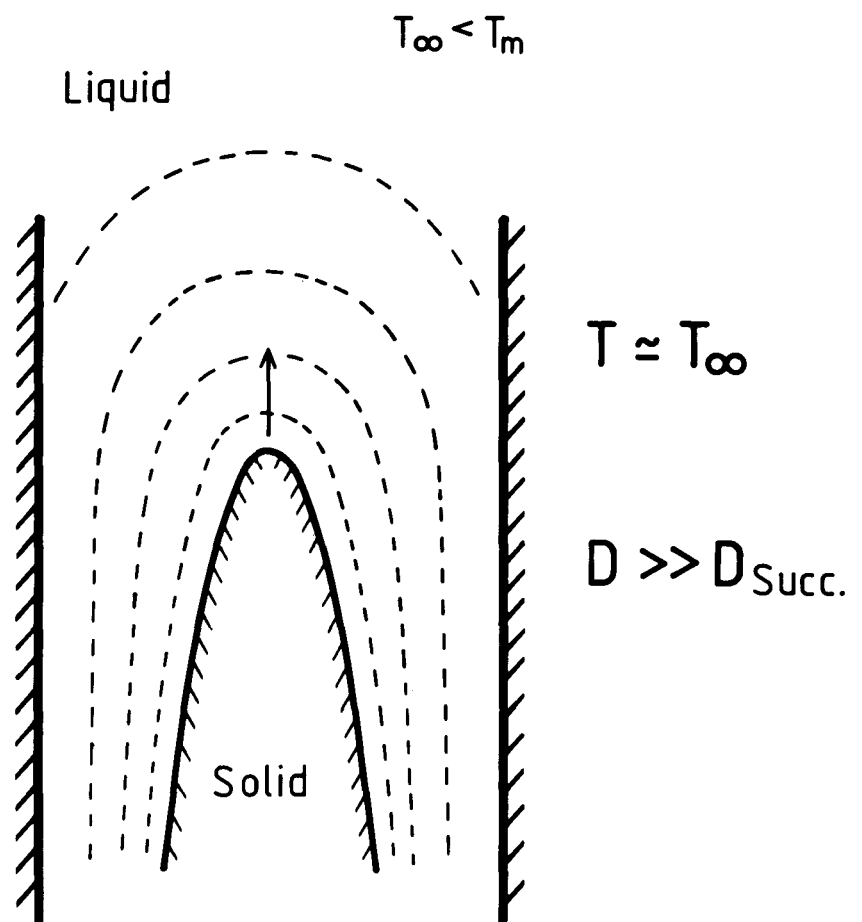
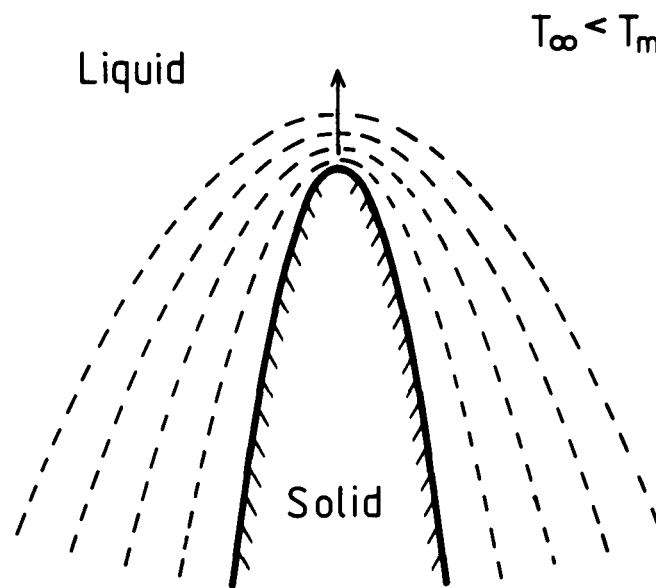


Bild 46 zeigt den Verlauf der Isothermen (---) bei freiem - und unfreiem dendritischen Wachstum innerhalb einer Glaskapillaren.

Dieses Verhalten wird bei nichtdendritischem Kristallwachstum sowohl von uns als auch von Glicksman /9/ beobachtet.

Dendritisches Wachstum erfolgt jedoch wie in Bildreihe 45 abgebildet, d.h. trotz der beschriebenen thermischen Verhältnisse bleibt sowohl die paraboloiden Spitzenform als auch die Seitenastausbildung im wesentlichen unverändert.

Das heißt, es müssen ausreichend starke anisotrope Kräfte angenommen werden, die eine paraboloiden Form - und wahrscheinlich auch die regelmäßige Seitenastausbildung - erzwingen.

Denkbar ist, daß die Grundform durch unterkühlungsabhängige Anisotropiekräfte gegeben ist, während die bei freiem Wachstum gemessenen R- und v-Schwankungen um einen festen Basiswert durch dynamische Instabilitäten entstehen.

Es gibt für diese Annahme zahlreiche weitere Anhaltspunkte, die Gegenstand späterer Untersuchungen sein werden.

Diese Hypothese würde auch das Auffinden des Arbeitspunktes beim Übergang von äußeren Zwangsbedingungen hin zu freiem Wachstum erklären, was die L&M-Theorie - bedingt durch die Vorgabe des stationären Ivantsov-Modells - nicht vermag.

Nimmt man jedoch solch dominierende Anisotropiekräfte an, so zeigt sich einerseits die Möglichkeit, daß sie auch als rücktreibende Kräfte hin zum stabilen Arbeitspunkt in Frage kommen, während die Auslenkungen durch dynamische Instabilitäten bedingt sind, oder andererseits die Möglichkeit, daß die Radienschwankung gar durch anisotrope Kräfte an die Seitenastausbildung gekoppelt ist.

Da die Rückführung der Seitenastausbildung auf dynamische Instabilitäten durch Langer & Müller-Krumbhaar ein hier nicht gegebenes paraboloides Temperaturfeld voraussetzt, müssen an dieser Argumentation Zweifel aufkommen.

Insbesondere zeigt sich, daß der regelmäßige Astabstand, dessen Begründung durch zufällige Störungen ohnehin sehr erstaunt, auch hier unter völlig anderen Bedingungen aufrechterhalten bleibt.

Weiterhin sieht die Marginale Stabilitätstheorie die Aufweitung des paraboloiden Spitzenfeldes durch die Seitenäste

als eine in Richtung größerer Radien treibende Kraft an. Wir haben hier jedoch eine vielfach stärkere Aufweitung und Verzerrung des Feldes, ohne daß es zu wesentlichen Abweichungen von der paraboloiden Form kommt.

In Kapitel 4.5 wurde geschildert, wie es durch die Anwendung äußerer Zwänge gelungen ist, dendritische Impflinge zu reproduzierbarer Richtungsvorgabe des freien dendritischen Wachstums zu verwenden.

Diese Aufrechterhaltung der Orientierung unter weitaus stärker einschränkenden Bedingungen als sie die Bilderreihen 40 und 45 zeigen, ebenso das stete erneute Ausbilden der gleichen paraboloiden Form und des gleichen Astabstandes unter Zwangsbedingungen nach jedem Anschmelzvorgang lassen sich ebenfalls nur durch das Dominieren von Anisotropiekräften erklären.

Dies ist völlig konsistent mit der Tatsache, daß das stark anisotrope Wachstum von Eisdendriten durch die Stabilitätsanalyse nicht erklärt werden kann, während die Wachstumsgeschwindigkeit von ihr in Verbindung mit dem stationären Modell hervorragend beschrieben wird.

Literaturverzeichnis

- /1/ G.A. Alfintsev, G.P. Chemerinsky, O.P. Fedorov, The kinetics of crystal growth of succinonitrile and cyclohexagonal from the melt, Kristall u. Technik, Vol. 15, 1980.
- /2/ G.F. Bolling und W.A. Tiller, Growth from the melt III. Dendritic growth, J. of Applied Physics, Vol. 32, 1961.
- /3/ B. Chalmers und R.B. Williamson, Crystal multiplication without nucleation science, Vol. 148, 1965.
- /4/ S.K. Chan, H.-H. Reimer und M. Kahlweit, On the growth of NH_4Cl dendrites at very low supersaturation, J. of Crystal Growth, Vol. 43, 1978.
- /5/ R.T. Delves, Theory of stability of a solid-liquid interface during growth from stirred melts, J. of Crystal Growth, Vol. 314, 1968.
- /6/ M. Descamps, Studies of correlations between molecular orientations in the plastic phase of succinonitrile, Chem. Physics, Vol. 10, 1975.
- /7/ K. Fischer, Private Mitteilungen über Probleme der Keimbildung in Abhängigkeit unterschiedlicher Trägersubstanzen
- /8/ T. Fujioka, Study of ice growth in slightly undercooled water, University Microfilms International, 1978.
- /9/ M.E. Glicksman, R.J. Schaefer and J.D. Ayers, Dendritic growth - a test of theory, Metallurgical Transactions A, Vol. 7A, 1976.
- /10/ M.E. Glicksman and S.C. Huang, Gravity-induced convection during dendritic solidification.
- /11/ W.B. Hillig, The solution of the dendrite problem for the edgewise growth of a platelet, J. of Crystal Growth Vol. 314, 1968.

- /12/ E.G. Holzmann, Excess velocity potential of the needle crystal, J. of Applied Physics, Vol. 41, 1970
- /13/ E.G. Holzmann, Excess velocity potential of the platelet crystal in a supercooled melt, J. of Applied Physics, Vol. 41, 1970
- /14/ Y. Horie und S. Chehl, An approximate method of solution for multidimensional crystal growth problems, J. of Crystal Growth, Vol. 29, 1975
- /15/ G. Horvay und J.W. Lahn, Dendritic and spheroidal growth, Acta Metal., Vol. 9, 1961
- /16/ G.R. Kotler und W.A. Tiller, Stability of the needle crystal, J. of Crystal Growth, Vol. 2, 1968
- /17/ G.R. Kotler und L.A. Tarskis, On the dendritic growth of pure materials, J. of Crystal Growth, Vol. 3/4, 1968
- /18/ J.S. Langer, R.F. Sekerka und T. Fujioka, Evidence for a universal law of dendritic growth rates
- /19/ J.S. Langer, Instabilities and pattern formation in crystal growth, Reviews of Modern Physics, Vol. 52, Nr. 1
- /20/ J.S. Langer, Studies in the theory of interfacial stability, II. Moving symmetric model, Acta Met., Vol. 25, 1977
- /21/ J.S. Langer und H. Müller-Krumbhaar, Theory of dendritic growth - I. Elements of a stability analysis, Acta Met., Vol. 26, 1978
- /22/ J.S. Langer und H. Müller-Krumbhaar, Theory of dendritic growth - II. Instabilities in the limit of vanishing surface tension, Acta Met., Vol. 26, 1978

- /23/ J.S. Langer und H. Müller-Krumbhaar, Stability effects in dendritic crystal growth, J. of Crystal Growth, Vol. 42, 1977
- /24/ J.S. Langer und L.A. Turski, Studies in the theory of interfacial stability - I. Stationary symmetric model, Acta Met., Vol. 25, 1977
- /25/ L.R. Morris and W.C. Winegard, Dendrite tip instability, J. of Crystal Growth, 1, 1967
- /26/ H. Müller-Krumbhaar und J.S. Langer, Theory of dendritic growth - III. Effects of the surface tension, Acta Met., Vol. 26, 1978
- /27/ H. Müller-Krumbhaar, Physik des Kristallwachstums, KFA-IFF-Bulletin 12/1977/II
- /28/ H. Müller-Krumbhaar, Kinetics of crystal growth, Current Topics in Materials Science, Vol. 1, 1978
- /29/ W.W. Mullins und R.F. Sekerka, Morphological stability of a particle growing by diffusion or heat flow, J. of Applied Physics, Vol. 34, 1963
- /30/ W.W. Mullins und R.F. Sekerka, Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy, J. of Applied Physics, Vol. 35, 1964
- /31/ W. Oldfield, Computer model studies of dendritic growth, Materials Science and Engineering, Vol. 11, 1973
- /32/ R.J. Schaefer, The validity of steady-state dendrite growth models, J. of Crystal Growth, Vol. 43, 1978

- /33/ J.N. Sherwood, The plastically crystalline state, John Wiley & Sons
- /34/ R. Trivedi, Theory of dendritic growth during the directional solidification of binary alloys, J. of Crystal Growth, Vol. 49, 1980
- /35/ R. Trivedi, H. Franke und R. Lacman, Effects of interface kinetics on the growth rate of dendrites, J. of Crystal Growth, Vol. 47, 1979
- /36/ R. Trivedi und W.A. Tiller, Interface morphology during crystallisation - I. Single filament unconstrained growth from a pure melt, Acta Met., Vol. 26, 1978
- /37/ R. Trivedi und W.A. Tiller, Interface morphology during crystallisation - II. Single filament, unconstrained growth from a binary alloy melt, Acta Met., Vol. 26, 1978
- /38/ F. Weinberg und B. Chalmers, Further observations on dendritic growth in metals, Canadian J. of Physics, Vol. 30, 1952
- /39/ J.-M. Welter, Kristallzucht von Legierungen, KFA-Ferienkurs 1979
- /40/ H. Wenzl, Modelle des Kristallwachstums, KFA-Ferienkurs 1979
- /41/ H. Wenzl, Grenzflächen von Kristallen, KFA-Ferienkurs 1979
- /42/ R.B. Williamson und B. Chalmers, Morphology of ice solidified in undercooled water, J. of Crystal Growth, 1966
- /43/ C.H. Wulff und E.F. Westrum, Heat capacities and thermodynamic properties of globular molecules, VI. Succinonitrile, J. Phys. Chem., Vol. 67, 1963

Mein Dank

gilt Herrn Professor Dr. H. Wenzl für die freundliche Überlassung des interessanten Themas, für seine umsichtige und wertvolle Anleitung, sowie die Ermöglichung der praktischen Versuchsdurchführung.

Herrn Dr. Uelhoff danke ich für die Betreuung des ersten Teils dieser Arbeit.

Hierbei standen ihm die Herren Dr. A. van der Hart und Ing. A. Fattah hilfreich zur Seite.

Für besonders fruchtbare Anregungen möchte ich Herrn Ing. K. Fischer danken.

Herrn Ing. K. Bickmann und Herrn Ing. M. Marquardt danke ich für die große Hilfe, die sie mir mit technischem Rat und Geräten zuteil werden ließen.

Herr Dr. T. Schober und Herr Dr. J.-M. Welter haben auf erfreuliche Weise deutlich gemacht, daß hilfreiche Zusammenarbeit auch über die Grenzen einzelner Arbeitsgruppen hinaus existiert.

Die Herren H. Figge, Dortmund, und Dr. H.P. Eulenberg halfen mir sehr bei der Erstellung der erforderlichen elektronischen Geräte.

Durch hervorragende Arbeiten haben die Glasbläserei und die Kunststofftechnik der Hauptwerkstatt nicht unwesentlich zum Erfolg dieser experimentellen Arbeit beigetragen. Ich möchte mich daher bei Herrn Glasbläsermeister He. Kremer, sowie Herrn M. Britz und Herrn H. Demmert sehr herzlich dafür bedanken, daß sie mit ihrem Fachwissen die Realisation schwieriger Aufgaben ermöglichten. Die exakte Temperaturregelung wurde durch besonders erfolgreiche Zusammenarbeit mit Herrn W. Frölich und Herrn S. Frölich der Fa. Fröwi, Kassel, möglich, die höchstempfindliche Kontaktthermometer in neuer Konstruktionsweise herstellte.

Frl. L. Mülheims danke ich für die gewissenhafte und schnelle Bearbeitung des Manuskripts und auch allen übrigen Institutsmitarbeitern, die mich freundlich unterstützten.