

BESTIMMUNG DER FREIEN OBERFLÄCHENENERGIE FESTER ELEMENTE UND CHEMISCHER VERBINDUNGEN DURCH ULTRASCHALLMESSUNGEN. I. GRUNDLAGEN

Von

U. WAWRA und H. H. WAWRA¹

(Eingegangen am 17. Juli 1972)

Herrn Professor Dr. Karl Schoenemann zum 74. Geburtstag gewidmet

Das bisher vorliegende Zahlenmaterial der freien Oberflächenenergie fester Werkstoffe ist infolge sehr hoher Schwankungsbreiten der Einzelwerte zumeist wenig geeignet. Unterschiedliche Angaben von mehreren Zehnerpotenzen, wie im Falle des NaCl, sind keine Seltenheit. Es fehlen für eine Reihe wichtiger Werkstoffe (z. B. Uran, Thorium usw.) selbst bei höheren Prüftemperaturen jegliche Zahlenangaben und vor allem Zahlenangaben zur Temperaturabhängigkeit fehlen fast vollständig oder sind schon qualitativ verschieden. Insbesondere zur Ermittlung letzterer Werte wird eine einfache Ultraschall-Bestimmungsmethode bzw. Formel genannt, die umfassendes Zahlenmaterial zu ermitteln gestattet.

1. Einleitung

Mit den Untersuchungen von HAUL [5], HARKINS [4], FRICKE [3], RIENÄCKER [13], SCHUBERT-BIRKENSTEDT [14] u. a. setzt verstärkt das Bemühen zur Gewinnung geeigneten Zahlenmaterials der Oberflächenenergie fester Substanzen ein, insbesondere auch bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie von Metallen. Inzwischen sind hunderte von geschlossenen Forschungsarbeiten nachweisbar, die die große Bedeutung der Oberflächenenergiebestimmung fester Substanzen, sei es für Adsorptions- und Chemiesorptionsvorgänge [24], Katalyse und Korrosion [18], Kornwachstumsphänomene [7], Festigkeitsfragen bzw. Bruchcharakteristika [29], Mikrohärtigkeit [26], thermisches Ätzen [6], [8] u. a. m. unterstreichen. Man stellt sich nun die Frage, inwieweit diese Resultate (z.B. wenigstens im Bereich tiefer Temperaturen) zahlenmäßig übereinstimmen, und es ist von Interesse zu erfahren, welche Aussagen man u.a. über die Temperaturabhängigkeit über den ganzen Bereich des festen und flüssigen Aggregatzustandes machen kann, ohne daß ein Wechsel der Prüfmethode erfolgt u. ä. m.

2. Ausgangssituation

Ein breites Literaturstudium zeigt u.a. folgende Resultate: 1. Selbst bei der Oberflächenenergiebestimmung geläufiger Elemente im flüssigen Aggregatzustand treten beträchtliche Diskrepanzen schon bei den Zahlenergebnissen in Schmelzpunktnähe auf. Für Gold werden hier 718 bzw. 754 erg/cm² angegeben, man kann

¹ Dr. Ursula Wawra und Dr. Hans Wawra, DDR-9201 Freiberg/Sa., Schulweg 7

sich aber auch 1136 bzw. 1128 erg/cm² auswählen [25, 33]. Bei Kalium (64 °C) kann man sich 400,5 erg/cm² herausgreifen, jedoch auch 101 erg/cm² (das ist eine Schwankung von rund 300%). Beim vielzitierten Aluminium erhält man ohne jeden Wechsel der Prüfmethode („Bubble pressure technique“) Sprünge von 914 erg/cm² (660 °C) auf 494 erg/cm² (706 °C), von 463 erg/cm² (935 °C) auf 840 erg/cm² (950 °C) u.a.m.

2. Beim festen Aggregatzustand sind schon bei den chemischen Elementen (Tabelle I.) Schwankungsbreiten der Einzelresultate von 100% und mehr die Regel. Die Ergebnisse bei chemischen Verbindungen sind noch negativer.

3. Es existiert keine Bestimmungsmethode (direkt oder indirekt, quantitativ oder semiquantitativ), die es ohne Methodenwechsel gestatten würde, die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie über den Temperaturbereich des festen und flüssigen Aggregatzustandes hin näherungsweise zu bestimmen.

4. Die meisten Prüfmethode, die bisher einigermaßen akzeptable Resultate gebracht haben, sind immer auf einen relativ engen Prüftemperaturbereich beschränkt. Die bekannte „zero creep“ und „bubble technique“ gestattet z.B. im günstigsten Fall nur die Prüfung bis herunter zu $3T_s/4$ bzw. $T_s/2$ (T_s ist die Schmelzpunkttemperatur). Bei hohen Temperaturen ist aber gerade die Möglichkeit der Reaktionen mit dem umgebenden Medium sehr groß.

5. Versucht man bei sehr tiefen Temperaturen zu prüfen (GILMAN [20]), dann verursachen Temperatursteigerungen (noch unterhalb Raumtemperaturen) leicht erhebliche Verfälschungen des Ganges der Oberflächenenergiewerte.

6. Bestimmte Methoden (z.B. „zero creep technique“) zeigen Verfälschungen (Herabsetzung) der Oberflächenenergiewerte schon dann, wenn leicht schmelzbare Legierungseutektika u.ä.m. auftreten, wodurch die Gewinnung eines einzigen Wertes bereits problematisch werden kann. Die Oxidfilme des Aluminiums verursachen analoge Schwierigkeiten, Proben des Urans sind trotz mehrfacher Versuche immer wieder zerfallen [25] etc.

Tabelle I

Maximale Schwankungsbreite der Einzelresultate bei der Bestimmung der Oberflächenenergie fester Elemente

Element	Oberflächenenergiehöchstwert (erg/cm ²)	Temp. (°C)	Oberflächenenergie-tiefstwert (erg/cm ²)	Temp. (°C)	Untersucher	
					Max.	Min.
Cu	4258	-273	950	-273	[30]	[12]
Ag	2493	-273	600	-273	[30]	[12]
Au	2540	-273	590	-273	[3]	[12]
Al	3079	-273	928	25	[30]	[17]
Ni	5260	-273	1370	1000	[30]	[11]
Fe	5267	-273	1980	-273	[30]	[28]
Co	3585	25	1270	25	[14]	[27]
Pb	1180	-273	300	25	[30]	[15]
Zn	2436	-273	105	-196	[32]	[20]
Cd	1941	-273	617	-273	[32]	[3]
Cr	4061	-273	1515	-273	[30]	[28]
Nb	4490	+25	1380	-273	[27]	[28]
W	9410	3370	1497	3370	[27]	[31]
Pt	3770	-273	3100	25	[3]	[15]
Si	2130	25	890	-196	[21]	[20]

Element	Oberflächenenergie- höchstwert (erg/cm ²)	Temp. (°C)	Oberflächenenergie- tiefstwert (erg/cm ²)	Temp. (°C)	Untersucher	
					Max.	Min.
Ge	1835	25	1000	25	[21]	[21]
Ba	872	-273	160	-273	[30]	[32]
Ca	1064	-273	407	-273	[30]	[32]
Mg	1447	-273	190	25	[32]	[27]
V	3480	25	1565	-273	[27]	[28]
Mo	6285	-273	1020	1800	[30]	[31]
Ti	2730	25	1330	-273	[27]	[28]
Ta	5850	2996	2500	2996	[27]	[34]
Li	890	180	430	180	[9]	[16]
Na	1128	-273	222	-273	[30]	[28]
K	614	-273	236	-273	[30]	[28]
Rb	563	-273	85	-273	[30]	[28]
Rb	140	40	50	40	[9]	[12]
Cs	407	-273	68	-273	[30]	[28]
Cs	110	28	40	28	[30]	[28]
Sr	825	-273	221	-273	[30]	[32]
Sn	685	215	160	25	[10]	[15]
Be	2630	700	1000	700	[27]	[19]
Hg	410	-273	390	-39	[12]	[12]
Ar	43,17	-273	25,6	-273	[23]	[5]
Ne	19,70	-273	6,7	-248	[23]	[5]
Kr	52,79	-273	34,2	-273	[23]	[5]
Xe	62,11	-273	39,6	-273	[23]	[5]
Eu	480	25	330	25	[27]	[27]
Tl	700	25	240	25	[27]	[27]
Tm	950	25	330	25	[27]	[27]
Tb	1280	25	470	25	[27]	[27]
Dy	990	25	350	25	[27]	[27]
Er	1050	25	370	25	[27]	[27]
Gd	1310	25	490	25	[27]	[27]
Hf	2950	25	1150	25	[27]	[27]
Ho	1140	25	410	25	[27]	[27]
La	520	25	360	25	[27]	[27]
Nd	400	25	270	25	[27]	[27]
Lu	1620	25	610	25	[27]	[27]
Os	5400	25	2110	25	[27]	[27]
Pr	420	25	280	25	[27]	[27]
Re	5150	25	2060	25	[27]	[27]
Ru	4540	25	1760	25	[27]	[27]
Sc	1460	25	450	25	[27]	[27]
Zr	2880	25	1110	25	[27]	[27]
Y	1570	25	590	25	[27]	[27]

Bemerkung: Werte theoret. u. experim. Befunden entnommen. Max.-Min.- Angabe bezieht sich nur bei Autor [27] immer auf unterschiedliche Orientierung und gleiche Temperatur. Sonst Orientierung (schon wegen qualitativer Diskrepanzen) unberücksichtigt gelassen. Max. Schwankungsbreiten bei Wahl größerer Temperaturintervalle noch größer.

7. Auch die Ermittlung der Oberflächenenergie durch theoretisch fundierte Formeln (s. z.B. über Schwingungsfunktionen [30]) ergab z.T. unbrauchbare negative Werte. Bei theoretisch gut brauchbaren Grundformeln fehlen dann wieder not-

wendige Hilfskonstanten oder sind sehr aufwendig zu bestimmen, so daß an die Ermittlung des Temperaturganges nicht gedacht werden kann.

Diese wenigen auszugsweise genannten Fakten dürften bereits die Versuche neuer Möglichkeiten der Oberflächenenergiebestimmung mit dem Hauptziel rechlertigen, ohne Methodenwechsel die Temperaturabhängigkeit des festen Aggregatzustandes bis hinein in den flüssigen approximativ zu bestimmen.

3. Messungen im kHz- und MHz-Bereich

Fig. 1 zeigt anhand von festen (Kreuze) und flüssigen (Punkte) Elementen sowie auch Salzen und Legierungen die Tatsache einer linearen Beziehung zwischen freier Oberflächenenergie σ und adiabatischem Kompressionsmodul K_i des isotropen Zustandes. Es ist

$$\sigma = k \cdot \frac{1}{2} \left[\frac{c_{11} + c_{22} + c_{33} + 2(c_{12} + c_{23} + c_{31})}{9} + \frac{100}{s_{11} + s_{22} + s_{33} + 2(s_{12} + s_{23} + s_{31})} \right] =$$

$$= k \cdot \frac{1}{2} \cdot K_i \quad (1)$$

Diese Beziehung gilt für alle Kristallsysteme. Die freie Oberflächenenergie σ erhält man in erg/cm^2 , wenn die adiabatischen Kompressionsmoduln in 10^{11} dyn/cm^2 eingesetzt werden. D. h. die Elastizitätskonstanten c_{ik} des betreffenden Einkristalls werden in 10^{11} dyn/cm^2 und die Elastizitätsmoduln s_{ik} in $10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ gemessen. Hat man entweder nur die c_{ik} — oder nur die s_{ik} — Werte gemessen, dann sind Umrechnungen leicht nach [35] möglich. Die Kompressionsmoduln K_i obiger Formel (1) sind Mittelwerte (Isotropiewerte analog der „average surface free energy“) des polykristallinen Haufwerkes. Diese Mittelwertbildung nach der Beziehung

$$\sigma = k \cdot K_i = \frac{k}{2} (K_V + K_R) \quad (2)$$

wird für das kubische System überflüssig, da die Kompressionsmoduln dort unabhängig von der kristallographischen Orientierung sind, eine Mittelwertbildung aus den Werten von VOIGT [1] und REUß [2] nach

$$K_i = \frac{1}{1} (K_V + K_R) \quad (3)$$

also entfällt (K_R ist der Kompressionsmodul nach REUß, K_V der Kompressionsmodul nach VOIGT für den Isotropiezustand). Es ist dann einfach

$$\sigma = k \cdot K_i = k \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3} \quad (4)$$

Man nimmt danach Formel (1) für das orthorhombische, monokline und trikline System, wobei sich diese Formel für hexagonale, trigonale und tetragonale Kristalle zu

$$\sigma = k \cdot \frac{1}{2} \left[\frac{2(c_{11} + c_{12} + 2c_{13}) + c_{33}}{9} + \frac{100}{2(s_{11} + s_{12} + 2s_{13}) + s_{33}} \right] \quad (5)$$

vereinfacht. Der 2. Summand im Klammerausdruck der Formel (5) läßt sich auch mit

$$K_R = \frac{c_{33}(c_{11} + c_{12}) - 2c_{13}^2}{c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13}} \quad (6)$$

ausdrücken, so daß in Formel (5) nur mit c_{ik} -Werten gerechnet zu werden braucht. Für Flüssigkeiten gilt dann bekanntlich bei Messung der Dichte ρ in g/cm^3 und der Ultraschallgeschwindigkeit v in m/sec

$$K_i = V^2 \cdot \rho. \quad (7)$$

Der Zahlenfaktor k in obigen Formeln beträgt nach Fig. 1 in der Regel 142 (cm), wobei das für Fig. 1 gültige Zahlenmaterial u.a. [36] entnommen werden kann. Der Meßfehler des adiabatischen Kompressionsmoduls liegt bei 0,3—0,5% und der Methodenfehler der durch VOIGT—REÜßsche Mittelung erhaltenen K_i -Werte zumeist unter 1%. Dort, wo zuverlässige Vergleiche mit anderen konventionellen experimentellen Prüfmethode möglich sind, (z. B. bei Sn, Nb, Zn, Co, Ni, Fe, Cr, Ta, Ag, Cu usw.), liegen die Abweichungen zumeist unter 15%. Durch die Formeln (1) bis (6) erhält man also die sog. makroskopische Oberflächenenergie (Isotropiewerte des Vielkristallhaufwerkes), was nicht nur den Vorzug besitzt, daß damit direkte Vergleiche mit der im Augenblick genauesten experimentellen Direktbestimmungsmethode (vergl. „zero creep rate method“ [22]) möglich sind, die ebenfalls makroskopische Werte liefert, sondern es ist besonders auch ein direkter Vergleich mit den Flüssigkeitswerten am Schmelzpunkt gegeben, die in der Regel ebenfalls als richtungsunabhängig betrachtet werden können.

Für das wichtigste Kristallsystem, die kubischen Kristalle, sind die in den Formeln (1) bis (6) genannten c_{11} , c_{12} und c_{44} über die Dichte und die longitudinale Ultraschallgeschwindigkeit v_L sowie transversale v_T zu bestimmen nach

$$c_{11} = V_L^2 \cdot \rho \quad (8.1)$$

$$c_{44} = V_T^2 \cdot \rho \quad (8.2)$$

für die Ausbreitung in [100]-Richtung und

$$c_{11} + c_{12} + 2c_{44} = V_L^2 \cdot \rho \quad (8.3)$$

$$c_{11} - c_{12} = 2V_T^2 \cdot \rho \quad (8.4)$$

für die Ausbreitung in [110]-Richtung. Bei hexagonalen Kristallen ist beispielsweise

$$c_{33} = V_L^2 \cdot \rho \quad (9.1)$$

$$c_{44} = V_T^2 \cdot \rho \quad (9.2)$$

für die Ausbreitung in Richtung der c -Achse und

$$c_{11} = V_L^2 \cdot \rho \quad (9.3)$$

$$c_{44} = V_T^3 \cdot \rho \quad (9.4)$$

$$c_{11} - c_{12} = 2V_L^2 \cdot \rho \quad (9.5)$$

worüber eine speziellere Arbeit oben genannter im einzelnen Auskunft gibt [35].

Literatur

- [1] *Voigt, W.*: Lehrbuch der Kristallphysik, Teubner-Verlag Leipzig 1928.
- [2] *Reuß, A.*: Z. f. angew. Math. u. Mech. **18**, 48 (1929).
- [3] *Fricke, R.*: Z. f. Elektrochem. **52**, 72 (1948); Naturwissenschaft. **29**, 365 (1941).
- [4] *Harkins, W. D.*: J. chem. phys. **10**, 268 (1942).
- [5] *Haul, R.*: Z. physik. Chem. **B53**, 337 (1943).
- [6] *Chalmers, B., R. King, R. Shuttleworth*: Proc. Roy. Soc. *A194*, 465 (1948).
- [7] *Burke, J. E.*: Grain control in industrial metallurgy, ASM, Cleveland, Ohio 1949.
- [8] *Turnbull, D.*: J. chem. Phys. **18**, 769 (1950).
- [9] Autorenkollektiv, Landolt-Börnstein, Band I, 4. Teil. S. 536—545, Springer-Verlag 1951.
- [10] *Greenhill, E. B., S. R. McDonald*: Nature **171**, 37 (1953).
- [11] *Kingery, W. D., H. Humenik*: J. phys. chem. **57**, 359 (1953).
- [12] *Shtrattok, R. S.*: Phil. Mag. **44**, 519 (1953).
- [13] *Rienäcker, G.*: Z. angew. Chem. **66**, 149 (1954).
- [14] *Schubert-Birkenstedt, M.*: Z. anorg. Chem. **176**, 227 (1954); Z. angew. Chem. **66**, 149 (1954).
- [15] *Auerbach, R.*: Werkstoff und Korrosion **5**, 208 (1954).
- [16] *Skapski, A. S.*: Acta Met. **4**, 576 (1956).
- [17] *Zadumkin, S. N.*: Aus K. Wolf: Physik u. Chem. d. Grenzflächen, Bd. 1, Akademie-Verlag 1957.
- [18] *Hering, C.*: Physics of powder metallurgy, McGraw-Hill, New York 1957.
- [19] *Barnes, R. S.*: G. B. Redding: J. nuclear energy **10**, 32 (1959).
- [20] *Gilman, J. J.*: J. appl. phys. **31**, 2208 (1960).
- [21] *Jaccodine, R. J.*: J. electrochem. Soc. **110**, 524 (1963); J. appl. phys. **31**, 2208 (1960)
- [22] *Inman, M., H. Tipler*: Met. Rev. **8**, 105 (1963).
- [23] *Bensón, G. C., T. A. Claxton*: phys. chem. sol. **25**, 367 (1964).
- [24] *Delchar, T. A., G. Ehrlich*: J. chem. phys. **42**, 2686 (1965).
- [25] *Flint, O.*: J. of nuclear materials **16**, 233 (1965).
- [26] *Sell, P. J.*: Forschg. u. Fortschritt **41**, 166 (1967).
- [27] *Richman, M. H.*: Brown Univ. Tech. Rept., AT (30-1)-2394-25, Jan. 1967; Trans. ASM **60**, 719 (1967).
- [28] *Awraamov, Y. G., A. G. Gwocter*: Fiz. Met i Metallov. **23**, 405 (1967).
- [29] *Wittmann, F.*: Z. angew. Physik **25**, 160 (1968).
- [30] *Nicholas, J. F.*: Austral. J. Phys. **21**, 21 (1968).
- [31] *Allen, B. C.*: Final Rept. AD673793 Batelle Mem. Inst. Columbus (Ohio) 1968.
- [32] *Zadumkin, S. N., I. G. Shebzukova*: Fiz. Met. i Metallov. **28**, 434 (1969).
- [33] Autorenkollektiv, Handbook Chem. Phys., Chemic Rubber Co, F 19, Cleveland 1969/1970.
- [34] *Hodkin, E. N., M. G. Nicholas, D. M. Poole*: J. Less-Com. Met. **20**, 93 (1970).
- [35] *Wawra, H. H.*: Radex **24**, 88 (1971).
- [36] *Wawra, H. H.*: Metall **26** (1972) im Druck.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ПОВЕРХНОСТИ ПРОСТЫХ И
СЛОЖНЫХ ТВЁРДЫХ ВЕЩЕСТВ С ПОМОЩЬЮ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ
ИЗМЕРЕНИЙ

I. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ.

У. Васра, Г. Г. Васра

Имеющиеся в литературе данные о величине свободной энергии поверхностей твёрдых веществ мало пригодны из-за широкого разброса значений, полученных разными авторами. Так, например, для NaCl имеются данные, различающиеся на несколько порядков. Для других же веществ, например, для урана, тория, и т.д. данные вовсе отсутствуют. Предлагается простой метод (дана формула) для определения температурной зависимости поверхностной энергии с помощью ультразвука, позволяющий получить обширный количественный материал.