

Afstudeerverslag.

Prof. Dr. W. G. Burgers.

Lab. voor Physische Chemie.

Delft.

Oppervlakte-energieën van vaste metalen.

F. W. Brugman.

Regentesselaan 164.

's-Gravenhage.

Ontvoren 7.12.51
Beoordeeld 12.12.51

Oppervlakte-energieën van vaste metalen.

Het onderzoek heeft ten doel om iets omtrent de grootte van de oppervlakte-energieën in het algemeen en van de korrelgrens-energieën in het bijzonder te weten te komen. Hiertoe zullen we achtereenvolgens de volgende onderwerpen behandelen:

- I. Theoretische inleiding.
- II. Opzet van het onderzoek.
- III. Experimenteel gedeelte.

De nummers tussen haken verwijzen naar de achterin opgenomen literatuurlijst.

I. Theoretische Inleiding.

Vooraf in de laatste jaren heeft het onderzoek naar het karakter en de eigenschappen van de korrelgrenzen sterk de aandacht gehad.

Bekend is de oudere opvatting van ROSENHAIN, als zou een korrelgrens opgevat kunnen worden als een amorphe laag, waarin de atomen dus in een ongeordende toestand verkeren. Deze "amorphe cement" laag zou zich bij voldoende hoge temperaturen als een visceuze vloeistof gedragen. Later kwam de theoretisch meer aantrekkelijke zienswijze van BRAGG (13) en BURGERS (15), die voornamelijk berust op de aanname van dislocaties. Hieronder worden atoomrijen verstaan, die niet in de regelmatige roosteropbouw passen en die men zich als ingeschoven tussen ideaal gevormde blokken kan voorstellen. In principe onderscheiden we twee soorten dislocaties: lijn- en schroefdislocaties. De benamingen zijn op zichzelf verklarend genoeg voor het verschil in bouw. In Fig. 1 is een en ander nog schematisch weergegeven.

Een korrelgrens zou dan opgebouwd zijn te denken uit een serie - regelmatig over de korrelgrens verdeelde - dislocaties, die hun ontstaan danken aan het onderling niet passen van de begrenzendende roosters. De zodanig geplaatste atomen nemen een gemiddelde plaats in tengevolge van de wisselwerking van de roosterkrachten. Een voorbeeld wordt in Fig. 2 en 3 gegeven. Deze manier van beschouwen heeft tot gevolg, dat het aantal dislocaties per eenheid van korrelgrens-oppervlak afhankelijk moet zijn van de oriëntaties van de kristallen; immers al naar gelang van de stand ten opzichte van elkaar zullen de beide roosters goed of minder goed aan elkaar sluiten.

We weten, dat de energetische toestand van de oppervlakte-atomen in het algemeen hoger is dan die in het midden van het systeem. Dit volgt direct uit het feit, dat het energie kost om het oppervlak van een vloeistof (c.q. vaste stof) te vergroten. Vergelijk bijv. de bekende zeepvliesproef. Een directe verklaring met behulp van inter-

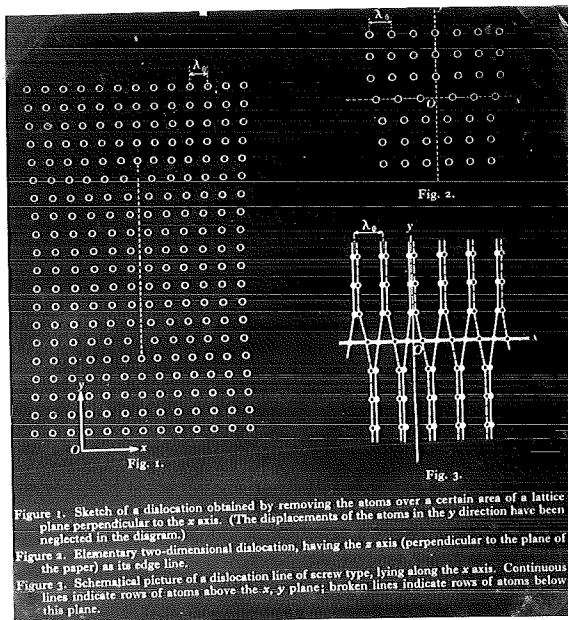


Fig. 1.

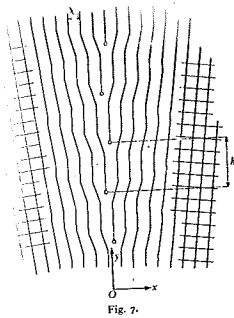


Figure 7. Schematic picture of a transition surface between two domains, formed by a set of parallel dislocation lines of edge type, all situated in the plane $x-y=0$.

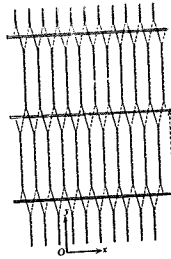


Fig. 8.

Figure 8. Schematic picture of a transition surface between two domains, formed by a set of parallel dislocation lines of screw type. Continuous lines indicate rows of atoms immediately above the plane of the paper; broken lines indicate rows of atoms immediately below this plane.

Fig. 2.

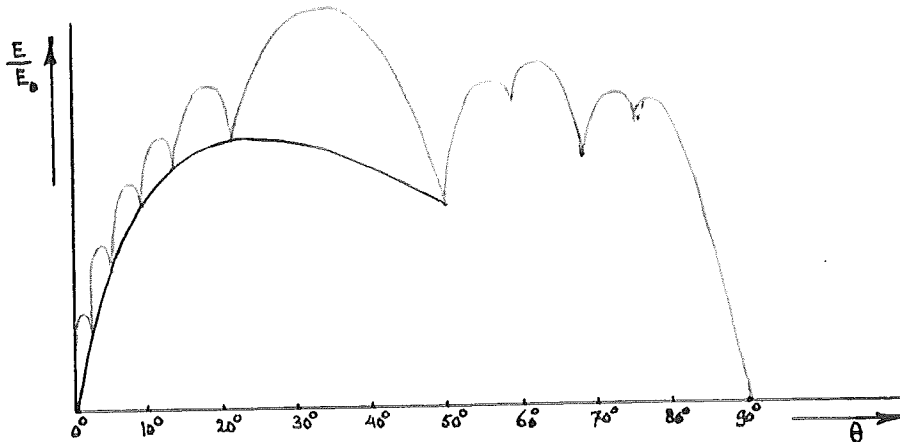


Fig. 4.

Fig. 3.

moleculaire krachten wordt door BROWN (14) en SHUTTLEWORTH (25) getracht te geven.

Bedenken we ons verder, dat volgens de laatste theorie de korrelgrens in niets van het overige deel van het rooster verschilt, dan volgt hieruit, dat we de dislocaties dus a.h.w. als dragers van de korrelgrens-energieën moeten opvatten. Het is dan tevens direct duidelijk, dat ook de korrelgrens-energie afhankelijk zal zijn van de stand van de beide roosters aan weerszijden van die grens.

DUNN en LIONETTI (20) en ook AUST en CHALMERS (11, 12) deden aan de hand van resp. Si-Fe; Sn- en Pb-preparaten metingen van de hoeken, die drie kristallen op een gemeenschappelijk contactpunt met elkaar maakten. Ze kwamen daarbij tot het volgende resultaat (zwarte lijn uit Fig. 4). In deze grafiek zetten zij op de verticale as de korrelgrens-energieën in relatieve maat af en op de horizontale as het verschil in oriëntaties. De oriëntatieverschillen brachten ze teweeg door hen in het vlak van het preparaat uit elkaar te draaien.

SHOCKLEY en READ (23) beweerden daarna op zuivere theoretische gronden, dat de lijn uit Fig. 4 niet moest lopen zoals door genoemde onderzoekers werd gevonden, maar zoals de rode lijn in Fig. 4.

Naast de beschreven meetmethode, trokken de waarnemingen van CHALMERS, KING en SHUTTLEWORTH (18) onze aandacht. Deze merkten namelijk op, dat van gepolijste Ag-plaatjes de korrelgrenzen zich bij hogere temperaturen instulpten. Ze stelden zich voor, dat de hoek, die zich onder in de groef instelde, een maat zou zijn voor de overmaat aan vrije energie van de korrelgrens. Inderdaad bleek het, dat de groeven - althans kwalitatief gezien - verschilden met de oriëntaties van de desbetreffende korrels. Zo vonden ze bijvoorbeeld géén of geringe groefvorming bij korrels, die in tweelingsstand ten opzichte van elkaar georiënteerd waren.

Deze waarnemingen waren de oorzaak van een meer kwantitatief onderzoek over deze materie door GREENOUGH en KING (21). Deze onderzoekers vonden een goede overeenkomst met de zwarte lijn in Fig. 4.

De aldus bereikte experimentele resultaten zijn van die aard, dat ze sterk in de richting wijzen van de tweede voorstelling omtrent het karakter van de korrelgrens. Immers, een amorphe laag zou als zodanig géén of indien wèl, een constante bijdrage tot het zich instellen van de groef moeten leveren en uiteraard dus niet afhankelijk zijn van de wederzijdse oriëntaties.

II. Opzet van het onderzoek.

Zoals reeds gezegd, is het doel van het onderzoek gericht op het meten van de korrelgrens-energieën in afhankelijkheid van de oriëntatieverschillen van de begrensende korrels. Hiertoe werd in eerste instantie gedacht aan de bovenbeschreven proeven

van CHALMERS, KING en SHUTTLWORTH (18).

Omdat de oppervlakte-energie per eenheid van oppervlak gelijk is aan de oppervlakte spanning, kunnen we de energie ook door een krachtenvector vervangen, waarbij we dan tot de situatie als in Fig. 5 kunnen komen. Bij evenwicht kunnen we namelijk met behulp van de sinusregel gemakkelijk de volgende relatie vinden:

$$\frac{\gamma_1}{\sin \varphi_1} = \frac{\gamma_2}{\sin \varphi_2} = \frac{\gamma_3}{\sin \varphi_3}$$

Vervangen we hierin de oppervlakte spanning: γ door de energie: E , dan:

$$\frac{E_1}{\sin \varphi_1} = \frac{E_2}{\sin \varphi_2} = \frac{E_3}{\sin \varphi_3}$$

Indien het nu mogelijk zou zijn om (zie Fig. 6) bikristallijne preparaten te maken met de aangegeven oriëntaties (elementair kubusjes gegeven), en waarbij we dan kristal I in een gefixeerde positie houden en de oriëntatie van kristal II willekeurig variëren, dan zouden we na gloeien tot het bereiken van een evenwichtstoestand, door middel van hoekmetingen aan de groef en met gebruikmaking van de genoemde formules, de energie van het - aan het (100) vlak van I grenzende - vlak van kristal II in relatieve maat (immers de absolute waarde van de energie van het kubusvlak is niet bekend) kunnen berekenen, en wel door :

$$E_3 = f' \cdot E_1$$

$$\text{waarin: } f' = \frac{\sin \varphi_1}{\sin \varphi_3}$$

Het zal dan misschien ook mogelijk zijn om door perfectionering van de meetmethodiek de "cusps"-figuur van SHOCKLEY en READ (rode lijn in Fig. 4) te vinden. Zetten we daarna de verschillende waarden van E_3 vectorieel vanaf het centrum van een driedimensionaal assenkruis uit, dan is het zodoende mogelijk een omwentelingslichaam te verkrijgen, dat het energetisch oppervlak voorstelt.

Realiseren we ons verder, dat het - bij verhitting van een onzuiver metaal - zeer wel mogelijk is, dat de vreemde atomen de neiging zullen vertonen om naar de korrelgrenzen te migreren, dan zullen metingen aan zuivere materialen en aan materialen met bekende verontreinigingen wellicht tot interessante resultaten kunnen leiden.

III. Experimenteel gedeelte.

1. Materiaal:

Als materiaal voor ons onderzoek werd lood gekozen en wel, omdat het een relatief laag smeltpunt (327,5 °C.) bezit, waardoor het maken van preparaten gemakkelijk

is, en verder omdat het een kubus vlakken gecentreerd rooster bezit, hetgeen de volgende voordelen met zich meeneemt:

- a. De thermische uitzetting is isotroop, zodat geen complicaties te verwachten zijn tengevolge van het verschil in uitzetting bij verhitten en afkoelen.
- b. Het bepalen van de oriëntaties der kristallen m.b.v. het ons tenge dienste staande uitwerkingsmateriaal is eenvoudig.

Een beslist nadeel van lood is wel, dat het zeer onedel is en daarbij reeds bij lage temperaturen een grote oxydatie-snelheid heeft. Verder is het een zacht materiaal, waardoor het erg vlug gedeformeerd wordt en al bij kamertemperatuur tengevolge hiervan kan rekristalliseren. We zullen later zien, hoe we deze nadelen zoveel mogelijk hebben trachten uit te buiten.

Vanwege het feit, dat onze proefnemingen meer een inleidend karakter droegen, werd door ons electrolytisch lood van onbekende zuiverheidsgraad gebruikt. Tengevolge van de opmerkingen over de segregatie van onzuiverheden, werd hiernaast een aanvang gemaakt met het vervaardigen van zeer zuiver loodacetaat, om via deze verbinding d.m.v. pyrolyse zuiver lood te verkrijgen. (7).

2. Vervaardiging van de preparaten:

Voor het maken van bikristallijne preparaten werd aanvankelijk de methode gevolgd, zoals die door CHALMERS (16) beschreven werd. Met dien verstande, dat we geen gebruik maakten van een z.g. "moving furnace" opstelling, maar dat we de preparaten op een slede uit de oven trokken. (3).

De moeilijkheid was echter om geschikte kiemen te maken (5) en deze dan op bevredigende wijze - zonder deformatie - in het verdere materiaal te enten (4). Daarom werd een nieuwe werkwijze uitgedacht, die als een variant opgevat kan worden van de methoden van DUNN (19) en TIEDEMA (26), die kristallen met bepaalde oriëntaties door rekristallisatie - dus niet uit de smelt zoals wij - van vaste metaalstrookjes wisten te vervaardigen.

De door ons ontworpen procedure is als volgt: (8)
 Uit een gewalste loodplaat van 1 mm. dikte, worden preparaten geknipt van de vorm als gegeven door Fig. 8,1, waarna deze op een vlakke gipsplaat gesmolten worden door hen gedurende een half uur in het midden van een oven op 400 °C. te brengen en te houden. De oven heeft een rechthoekige doorsnede, met de volgende dimensies: lengte = 40 cm, breedte = 8 cm en hoogte = 2 cm. Het gesmolten preparaat behoudt zijn vorm door de

oxyde-huid, welke zich tijdens het smelten vormt. Dit, in analogie met de werkwijze van LACOMBE en BEAUJARD (22), zoals door hun bij de vervaardiging van aluminiumkristallen werd toegepast.

Na het smelten wordt de slede met een snelheid van $1/2 - 1$ cm./min. uit de oven getrokken. Zodra er zich kristallen in de "staarten" gevormd hebben, wordt de hele slede ineens eruit getrokken, waardoor de rest van het preparaat polykristallijn wordt. Na etsen worden de oriëntaties van de beide kristallen d.m.v. Laue-opnamen bepaald. Door nu de "staarten" - op die plaatsen waar zij in de rest van het preparaat overgaan - te wringen en te buigen, kunnen we de kristallen in een dusdanige stand brengen, dat zij de gewenste oriëntaties t.o.v. het polykristallijne gedeelte innemen. Als voorbeeld zullen wij in Fig. 8,2 m.b.v. stereographische projecties een en ander toelichten. Willen we bijvoorbeeld een kristal maken met een kubusvlak parallel aan het vlak van het preparaat en een kubus-as parallel aan zijn lengterichting, dan kunnen we als volgt te werk gaan:

Stel dat AB de richting van de staart aangeeft (verg. Fig. 8,1), terwijl de oriëntatie (kubuspolen) van het kristal in de "staart" voorgesteld wordt door Fig. 8,2a. Door buigen om as C (loodrecht op het vlak van tekening) wordt de oriëntatie t.o.v. het polykristallijne gedeelte als in Fig. 8,2b. Hierbij moet dan opgemerkt worden, dat het buigen om as C alleen mogelijk is, doordat lood een zacht materiaal is. Door nu om as AB (Fig. 8,2b.) te wringen en een tweede maal om as C te buigen (Fig. 8,2c), krijgen we de situatie van Fig. 8,2d. Een en ander wordt in de schets (Fig. 8,3) weergegeven.

De reden van deze vrij omslachtige oriënteringswijze is, omdat de "staarten" in het horizontale vlak moeten blijven, opdat zij door de gipsplaat ondersteund worden en zodoende nooit door het hierop volgende smelten kunnen doorzakken.

Hebben we dit stadium bereikt, dan worden de georiënteerde "staarten" op de gipsplaat m.b.v. een kaolien suspensie gefixeerd en het preparaat opnieuw in de oven geplaatst en wel zó, dat alles tot over de gedeformeerde plaatsen (tot de pijl in Fig 8,3) opsmelt. Na een half uur homogeniseren wordt de slede weer met dezelfde snelheid uit de ovenmond getrokken. Op deze wijze bleek het mogelijk om op betrekkelijk eenvoudige wijze bikristallen te maken, waarbij de beide kristallen een vooraf te kiezen oriëntatie kunnen bezitten.

3. Bepaling van de oriëntatie.

Aanvankelijk werd geprobeerd om de oriëntaties m.b.v. terugstraal-opnamen te bepalen. Door onbekende oorzaak bleek het niet mogelijk te zijn om de foto's op de methode van Greeninger uit te werken. Dit ongetwijfeld ook tengevolge van het voorkomen van het zogenaamde macromosaïk effect, dat als een typisch verschijnsel optreedt bij

kristallen, die uit de smelt vervaardigd zijn. Iets dergelijks werd door CHALMERS (16, 17) bij Pb- en Sn-preparaten en ook bij - de door ons gemaakte - goud-éénkristallen (2) opgemerkt.

Naderhand werd overgegaan tot het maken van twee schamp-opnamen op één fotografische plaat, waardoor men zodoende in feite één hele doorstraalopname verkrijgt, waarvan de uitwerking op de manier van Schiebold en Sachs geen moeilijkheden meer oplevert.

4. Etsen en polijsten.

Voor het zichtbaar maken van de kristallen in de loodplaatjes is het nodig om deze te etsen. Het beste resultaat verkregen we (6), door de plaatjes in een bad van:

100 ml. perchloorzuur (s.g. 1,54)

342 ml. ijsazijn.

2 ml. ged. water.

Stroomdichtheid: 1,5 - 2 Amp./dm².

gedurende enkele minuten electrolytisch te etsen.

Omdat we uiteraard belang stellen in het gedrag van de oppervlakte van de metaalplaatjes, is het noodzakelijk om deze zo glad mogelijk te maken, opdat de eventuele groefvorming niet door andere oppervlakte-effecten verstoord zal worden. Het verdient daarom aanbeveling om de loodplaatjes te polijsten. Omdat mechanisch polijsten zeer lastig is en onherroepelijk rekristallisatie als gevolg heeft, is het electrolytische proces de enige mogelijkheid.

Als electrolyt-oplossing bleek het beste te voldoen:

100 ml. perchloorzuur (s.g. 1,54).

319 ml. azijnzuur anhydride

1 ml. ged. water.

Stroomdichtheid: 10 Amp./dm².

Electrolyse-tijd: 30 min.

Om enig succes te hebben, moeten de preparaten vooraf eerst grondig voorbehandeld worden (9). Dit gebeurt door hen te schuren, mechanisch te planeren (met Al₂O₃) en te polijsten met schuurpapier (tot 00000), Hierin ligt dan tevens de verklaring van de relatief lange polijstduur; immers allereerst moeten resp. de - door de voorbehandeling geïntroduceerde en ontstane - amorphe- en gerekristalliseerde laag van het oppervlak verwijderd worden.

Het gebruikte schakelschema is dat van een gewone electrolyse.

5. Gloeibehandeling.

Om de oppervlakte-spanning een kans te geven haar invloed te doen laten

gelden en het systeem in een toestand van minimum energie te brengen, is het nodig om de loodplaatjes op hoge temperatuur (iets onder het smeltpunt) te gloeien. Hierdoor bereikt men, dat - althans voor de atomen aan de oppervlakte - de energie zó groot wordt, dat ze zich gedeeltelijk vrij kunnen maken van de roosterkrachten. Ze verliezen hierdoor hun starre positie en komen in een a.h.w. "pseudo-vloeibare phase" te verkeren.

Moelijkheden bij het verhitten werden ondervonden door de sterke oxydatie, die ondanks het voortdurend overleiden van - over gloeiend Pt gezuiverd - H_2 gas in sterke mate optrad. Verbetering bracht het werken in een afgesloten Pyrex buis (ϕ : 2,5 cm., lengte: 40 cm.) in een H_2 -atmosfeer (1 mm. Hg), met een zuurstofpartiaaldruk, die lager lag dan voor loodoxyde (10). Hiertoe werd de waterstof eerst gezuiverd en wel door de gasstroom de volgende app. te laten passeren: zuur $KMnO_4$; alk. $KMnO_4$; $AgNO_3$ - opl.; gec. H_2SO_4 ; twee droogtorens met $CaCl_2 \cdot o$ aq.; twee torens met P_2O_5 ; 40 cm. gloeiende Mg krullen (temp. 600 $^{\circ}C$) en een 50 cm. lange buis gevuld met P_2O_5 .

Omdat de plaatjes in een glazen apparatuur gegloeid worden, staat deze bij verhitten het - aan de wand geadsorbeerde - water en zuurstof af. Hierdoor bleken de preparaten toch nog geoxydeerd te worden. De oxydatie beperkte zich hierbij tot het zich vormen van dunne oxyde-huidjes, die (verg. (1)) reeds bij gewoon licht interferentiekleuren te zien gaven en zich tot de kristalgrenzen beperkten.

Een bevredigende oplossing werd gevonden, door aan de gloeibuis een zijbuis te maken, waar ook weer Mg krullen op 600 $^{\circ}C$. verhit werden. We merken hierbij op, dat de Mg krullen niet in dezelfde ruimte als de loodplaatjes verhit kunnen worden, omdat Mg pas bij 600 $^{\circ}C$ actief is, terwijl de gloeitemperatuur van lood aanmerkelijk lager ligt (315 $^{\circ}C$).

6. Meten van de groef.

Na 24 uur gloeien op 315 $^{\circ}C$., bleek er zich inderdaad een groef te vormen. Deze was vooral onder een Busch Metaphot metaalmicroscop duidelijk zichtbaar. Pogingen om een en ander door wisselende scherpstelling op het oppervlak optisch te meten, leverden geen resultaat op.

Ook pogingen met een Schmalz' metaalmicroscop bleven zonder enig succes. De werking van deze laatste microscop berust op het principe, dat wanneer een dunne lichtstraal onder een hoek op een onregelmatig oppervlak valt, het teruggekaatste beeld een vervorming vertoont, die correleert met de oppervlakte-contouren.

Geprobeerd zou kunnen worden om van de plaatjes een replica te maken en deze m.b.v. een Tomlinson-apparaat te onderzoeken. De werking hiervan berust op het bewegen van een taster over een oppervlak. Via een hefboom wordt de beweging van de taster vergroot door een bewegende lichtbundel weergegeven. Het zal duidelijk zijn, dat van-

wege de zachtheid van lood, deze methode niet direct op de preparaten kan worden toegepast.

Heeft ook dit geen succes, dan kan als laatste nog geprobeerd worden om het oppervlak van de plaatjes met b.v. een koperlaag galvanisch te bedekken en dan dwarse Schliffpreparaatjes hierdoor te maken. Een Schliffpreparaat door lood alléén (in plastic ingebet) biedt vanwege het dichtsmere van de groef geen perspectieven. (21, 24).

7. Samenvatting.

Resumerend kunnen we zeggen, dat we met het experimentele gedeelte in een stadium gekomen zijn, dat in feite - met uitzondering van de moeilijkheid om de optredende phenomena te meten - het inleidende onderzoek achter de rug is en met de werkelijke proefnemingen direct een aanvang gemaakt kan worden.

Literatuurlijst.

Werkverslagen:

- | | |
|----------------------------------------------------------|----------------|
| (1). Electrolytisch polijsten en oxyderen van aluminium. | 15 Nov. 1950. |
| (2). Vervaardiging van goud-éénkristallen. | 15 Febr. 1951. |
| (3). Het maken van lood-éénkristallen. | 30 Mrt. 1951. |
| (4). Het maken van bikristallijne loodplaatjes. | 31 Mrt. 1951. |
| (5). Deformatie-vrij zagen van loodplaatjes. | 31 Mrt. 1951. |
| (6). Electrolytisch etsen en polijsten van lood. | 30 Mrt. 1951. |
| (7). Het maken van zuiver lood. | 30 Juni 1951. |
| (8). Georiënteerde lood-éénkristallen. | 30 Juni 1951. |
| (9). Polijsten van loodpreparaten. | 30 Juni 1951. |
| (10). Het oxydatie-vrij gloeien van loodpreparaten. | 3 Oct. 1951. |

Boeken en tijdschriften:

- (11). AUST.K.T. & CHALMERS.B. Proc. Roy. Soc. A201, (1950), 210.
- (12). AUST.K.T. & CHALMERS.B. Proc. Roy. Soc. A204, (1951), 359.
- (13). BRAGG. W.L. Proc. Phys. Soc. 52, (1940), 54.
- (14). BROWN. R.C. Proc. Phys. Soc. 59, (1947), 429.
- (15). BURGERS. J.M. Proc. Phys. Soc. 52, (1940), 23.
- (16). CHALMERS. B. Proc. Roy. Soc. A175, (1940), 100.
- (17). CHALMERS. B. Proc. Roy. Soc. A196, (1949), 70.
- (18). CHALMERS. B., KING. R. & SHUTTLEWORTH. R. Proc. Roy. Soc. A193, (1948), 465.
- (19). DUNN. C.G. Metals Trans. Jan. (1949), 261.

- (20). DUNN. C.G. & LIONETTI. F. J. Metals Techn. 1, (1949), 125.
- (21). GREENOUGH. A.P. & KING. R. J. Inst. Met. 79, (1951), 415.
- (22). LACOMBE. P. & BEAUJARD. L. Compt. Rend. 224, (1947), 115.
- (23). READ. W.T. & SCHOCKLEY. W. Phys. Rev. 78, (1950), 275.
- (24). SEARS. G.W. J. Appl. Phys. 21, (1950), 721.
- (25). SHUTTLEWORTH. R. Proc. Phys. Soc. 63, (1950), 444.
- (26). TIEDEMA. T.J. Acta Cryst. 2, (1949), 261.

's-Gravenhage, December 1951.

