IMETER Methode Nr.7 "PUK":
Porosität und Kontaktwinkel

Benetzung von Grafit durch Formamid - Bestimmung der Oberflächenenergie

In diesem Anwendungsbeispiel dokumentiert der automatisch erstellte Bericht zur Bestimmung der Oberflächenenergie (unten) die Auseinandersetzung der Resultate einer PUK-Messung zwischen Grafit und Formamid im Zusammenhang mit anderen Messungen an dem pulverförmigen Mineral. Das in der Testreihe verwendete Grafit wurde direkt, ohne Konditionierung oder weitere Reinigung verwendet.

Zur Berechnung der Oberflächenenergie sind verschiedene Theorien im Umlauf. Um Widersprüche zu vermeiden, ist es gemeinhin üblich, für bestimmte Stoffarten (polare, unpolare, hoch- und niederenergetische, polymere, anorganische) jeweilige Berechnungsmodelle einzusetzen. Indem *alle* Modelle berechnet werden, ist es unvermeidlich, dass die teilweise widersprüchlichen Theorien unterschiedliche Ergebnisse liefern.
Als ein Moment der 'Nachhaltigkeit' ist anführen, dass Messungen nicht wiederholt werden müssen, wenn es bessere Modelle (oder Komponentendaten) gibt, denn die Ergebnisse und Relationen können immer wieder aufs Neue aus *alten Daten* dargestellt werden. Wegen der Unmittelbarkeit der ganzen Methode -- *die Flüssigkeit als Sensor und die unbestechliche Waage als Beobachter* -- sind hier die Resultate immer bedeutungsvoll und interpretationswürdig.

©2018 IMETER - MessSysteme
Tel. (+49)(0) 821/706450

www.imeter.de

IMETER Anwendungen

In diesem Dokument wird ein automatisch erzeugter IMETER-Prüfbericht vorgestellt. Die Ausführlichkeit ergibt sich aus der Forderung, dass alle Variablen einer Messung dargestellt werden sollen. Variabel sind ja nicht nur die Messdaten, sondern auch Umstände, Abläufe und die Eigenschaften der Normale. Daher verfügt IMETER zum einen über eine Modelliersprache, um Mess- bzw. Steuerungsverfahren zu gestalten („*was soll der Fall sein*"), zum anderen über analytische Fähigkeiten, um zu bewerten, *was der Fall* ist und um darüber in Berichten Rückkopplung zu geben.

IMETER spart sehr viel Arbeitszeit ein, indem nicht nur das Messen, Steuern und Regeln, sondern auch die beurteilungsreife Darstellung automatisiert ist!

Die Einstellungsvorgaben des Berichts bestimmen dabei Art und Umfang der Informationsdarstellung. Anhand eines vollständigen Berichts wird der Anwender in die Lage versetzt, Plausibilität und Validität einer Messung detailliert zu überprüfen

IMETER

IMETER V.5.5 rev.69

automatic Report (651BCM16312B), IMETER / MSB Breitwieser, Augsburg, 01. Feb 18

ID N° 11342 - Contact Angle / Surface Energy - M7 PUK

Graphit Pulver/Flakes (Kaisersberg, v. F. Roland)
Probe: "Grafit FL 1499,5", Grafitbergbau Kaisersberg Ges. m. b. H., A-8713 St. Stefan.
Measurement : **Graphit** in a Tube with **Formamid**, **25°C**
Surface Energy: γ_s 36,84 ±0,1, γ_s^{LW} 35,11, $\gamma_s^{(+)}$ 1,77, $\gamma_s^{(-)}$ 0,42 mJ/m² ®
Contact Angle: Θ 53,4 °, Cap. Radius: $\bar{r}_c$ 0,127 µm
$\rho_{Blk.}$ 0,41 g/cm³, ρ_c 2,26 g/cm³, Φ_c 82,0 %, $S_{Formamid}$ 5,6 mm·min$^{-0.5}$

Report

1. ===== Vorbemerkungen ======

- **Hinweis: Die Aktivierung der Option "ERLÄUTERUNGSTEXTE", die für diese Berichtsausgabe eingestellt ist,** bewirkt, dass der Bericht mit automatischen Kommentaren versehen wird. Die Option "BEARBEITUNGSHINWEISE" erzeugt Ausgaben für den Anwender/Prüfer, die auch auf nicht ausgegebene Informationen hinweisen. - Die Erklärungen sind formatiert wie dieser Text.

Prinzip: Ein poröses Material wird mit der Oberfläche einer Flüssigkeit in Kontakt gebracht. Diese wird (ggf.) in die Poren aufgesogen. Ob das Eindringen überhaupt erfolgt, hängt davon ab, ob eine Benetzbarkeit des festen Porenmaterials durch die Messflüssigkeit möglich ist. Je besser der Feststoff benetzbar ist, desto ausgeprägter ist der Drang der Flüssigkeit in die Hohlräume. Die Viskosität (η) des Fluids zusammen mit der Enge der Poren bremsen den Vorgang ab. Die zunehmende Weglänge durch das Feststoffgefüge hemmt die Infiltration ebenfalls. Dies ist weniger eine Wirkung der Dichte, da das Fluid gegen die Schwerkraft, die bei geringerer Benetzbarkeit und großen Poren mitunter eine bedeutende Rolle spielt, aufsteigt. Es ist vielmehr die konstant bleibende Zugkraft an der Fließfront, die die Flüssigkeitssäule der bereits getränkten Poren über eine länger werdende Wegstrecke ziehen muss.
Physikalisch: Die sog. Washburn-Gleichung - auch Steighöhenmethode genannt - liefert eine Beschreibung der Beobachtung: $h = \sqrt{(t \cdot \bar{r}_c \cdot \gamma \cdot \cos\theta / 2\eta)}$. Die

Weglänge der Infiltration bzw. die Steighöhe h nach einer Zeit t ist dabei √-proportional zur Dauer (t), dem mittleren Poren- bzw. Kapillarradius $\bar{r}_c$ und der Oberflächenspannung γ der Flüssigkeit. '$\cos\theta$' ist der Kosinus des Kontakt- oder Benetzungswinkels der Flüssigkeit auf dem Feststoff. Wenn dieser Winkel gleich Null ist, d.h. die Benetzung ist total, wird $\cos\theta=1$ also maximal. - Wenn man eine Flüssigkeit findet, die vollständig benetzt ($\cos\theta=1$), kann die verbleibende Unbekannte $\bar{r}_c$ berechnet werden. Dann kann die Messung mit einer anderen Flüssigkeit wiederholt werden, um so den Kontaktwinkel Θ zu bestimmen. Die Oberflächenenergie, die das Benetzungsverhalten des Feststoffs allgemein bestimmt und *Vorhersagbarkeit bedeutet*, kann aus (mindestens drei) θ-Werten nach verschiedenen Theorien bestimmt werden.

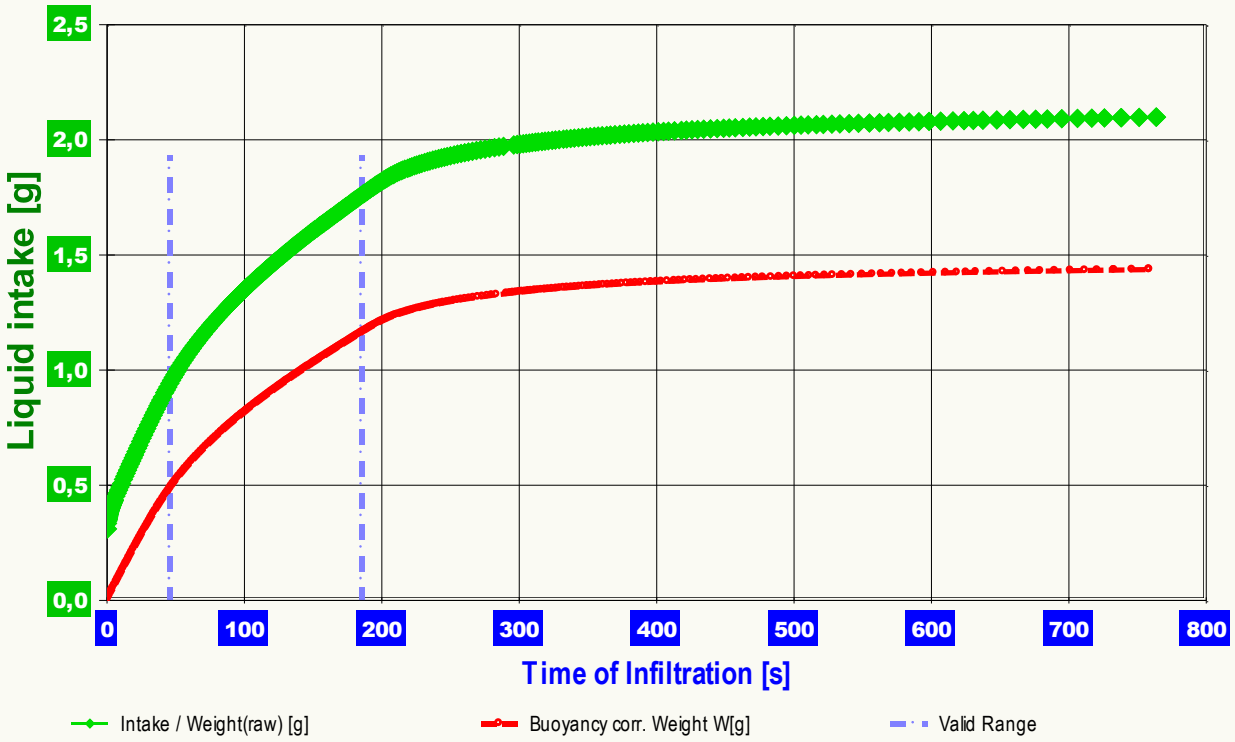
Praktisch: In ein zylindrisches Röhrchen wird die Probe als lockeres Pulver eingestreut, eingestampft und mit einem Stempel komprimiert. Schütt- und Stampfdichte werden dabei in Anlehnung an DIN ISO 697 / EN ISO 60 und DIN 53 194 bestimmt. WICHTIG: Vorbereitung und Messung erfolgen unter sehr genau definierten und konstanten Umständen [Röhrchenvolumen, Kompressionsdruck, Dauer, Temperatur]. Nur so können Messungen untereinander verglichen werden! Das Röhrchen wird in temperierter Umgebung über der Flüssigkeitsoberfläche an einer Wägeeinrichtung aufgehängt. Dann, ggf. nach einer Temperier/Konditionierphase, bewegt sich die Flüssigkeitsoberfläche nach oben, berührt den Boden des Probenhalters (die Bewegung stoppt) und die Flüssigkeit steigt in der Probe auf. Die Infiltration wird anhand der Gewichtszunahme verfolgt. Damit der Effekt des Probenhalters berücksichtigt werden kann (d.h. welche Menge ggf. eine Filterfritte aufnimmt und welche Zeit dafür benötigt wird), ist mindestens eine Leermessung mit einem gleichen Probenhalter und der selben Flüssigkeit erforderlich. --- Soweit die Fluideigenschaften genau bestimmt sind, Bedingungen und die Probenpräparation vergleichbar bleiben, liefern PUK-Messungen eine exakte Charakterisierung poröser Materialien. Da viele *gesetzmäßig* zugängliche Kennzahlen berechnet und ausgegeben werden, ist es unvermeidlich, dass für die vorliegende Untersuchung mitunter unpassende Sachlagen dargelegt werden.

Information: Die IMETER M7-Methoden-Dokumentation bietet unter '*https://imeter.de/imeter-methoden/kapillaritaet-kontaktwinkel-sorptivitaet/washburn-gleichung.html* zusätzliche Informationen zu Verfahren und Berechnungen.

2. ===== Allgemeines ======

Kontaktwinkelmessung - gesamte Dauer 20 Minuten; Temperaturverlauf im gesamten Zeitraum in etwa isotherm bei 25,08°C.

Diagramm 1.2: 'RawData'



- Das Diagramm 'RawData' zeigt die Wägewerte (abzüglich des Startgewichts) als grüne Markierungen im zeitlichen Verlauf relativ zum Kontaktzeitpunkt von Probenhalter und Flüssigkeit. Die rote, gestrichelte Linie stellt die berichtigten Wägewerte *W(t)* dar, die der Flüssigkeitsaufnahme in die Probe entsprechen (Korrektur von Auftriebswirkung und Meniskus). Der Verlauf dieser Kurven sollte bis zu einer Plateau-Phase der eines liegenden Parabelschenkels (Wurzelfunktion) entsprechen. Dies trifft für den 'Regressionsbereich' offenbar sehr gut zu. Der für die Auswertung entscheidende Bereich der quasistationären Infiltration (Regressionsbereich, 'Valid Range') ist durch zwei senkrechte Markierungen gekennzeichnet.

3. ===== Ausgangsdaten ======

Probe: Bezeichnung "*Graphit*", geprüfte Menge W_{Netto} 0,6339 ±0,0003 g, Bulkdichte geometrisch bestimmt aus der Füllhöhe 12,97 ±0,25 mm im Frittenrohr IDN°704; die Reindichte $\rho_{\text{Ref.}}$ der Referenz *'Graphit'* beträgt gemäß Datenbankeintrag 2,27 g/cm^3 bei 25,08°C.

- Die angeführten geometrischen Angaben werden vom Anwender zur Laufzeit gegeben und können korrigiert werden. Vier Wägungen finden in der Messung statt: (1) Das Leergewicht von Aufhängung / Probenhalter 25,4051 g, (2) das Gesamtgewicht mit der Probe 26,039 g, (3) der dynamische Gewichtsverlauf der Infiltration zum Endgewicht von 28,1378 g und nach dem Abtrennen von der Flüssigkeitsoberfläche (4) das Gesamtgewicht nach der Messung mit 27,5886 g. Die Masse der Probe beträgt 0,6341 g. Durch die Leerkalibrierung (Leermessung) können die gravimetrischen Effekte des Röhrchens berücksichtigt werden. Abmessungen des Probenröhrchens: Innendurchmesser 12,35 ±0,15 mm, Innenhöhe 47,88 ±0,15 mm, Außendurchmesser 15,99 ±0,15 mm, Außenhöhe 50,88 ±0,25 mm; die Peil- bzw. Tauchstabkonstante beträgt 10,02 ±0,2 mm.

Messflüssigkeit: '*Formamid*' bei 25,08 °C mit folgenden Eigenschaften:
Viskosität (η) 3,334 mPa·s, Oberflächenspannung (γ) 57,02 mN/m und Dichte ($\Delta\rho$) 1,1270 g/cm^3.

- Angabe der thermophysikalischen Daten von '*Formamid*' nach den folgenden Referenzen: γ(T[°C])= 59.135 -0.0842·T [ID3017.1], η(T[°C])=7.114-1.961E-1·T+1.8088E-3·T² [ID4018.1] und ρ(T[°C])=1.1339-1.133E-3 · (T - 20) [ID10149.1] , d.h. '$\Delta\rho$, die Flüssigkeitsdichte abzüglich der Luftdichte (1,128 kg/m³); Die Reindichte von '*Graphit*' wurde dem Eintrag [ID20158.3] entnommen.

4. ===== Dichte, Porosität und Sorptivität ======

Geometrie: Die Bulkdichte $\rho_{Blk.}$ zur Messung beträgt 0,41 ±0,01 g/cm³, die Schüttdichte ρ_{Sch} 0,111 ±0,003 g/cm³ - woraus sich der Hausner-Faktor F_H 3,7 ±0,1 ergibt.

Aus der Referenzdichte: Mit der Reindichte $\rho_{Ref.}$ ergibt sich die Porosität der messfertigen Probe zu $\Phi_{\rho Ref.}$ 81,9 %. Bezogen auf die Schüttdichte beträgt die Porosität $\Phi_{Sch\text{-}Ref.}$ 95,1 %.

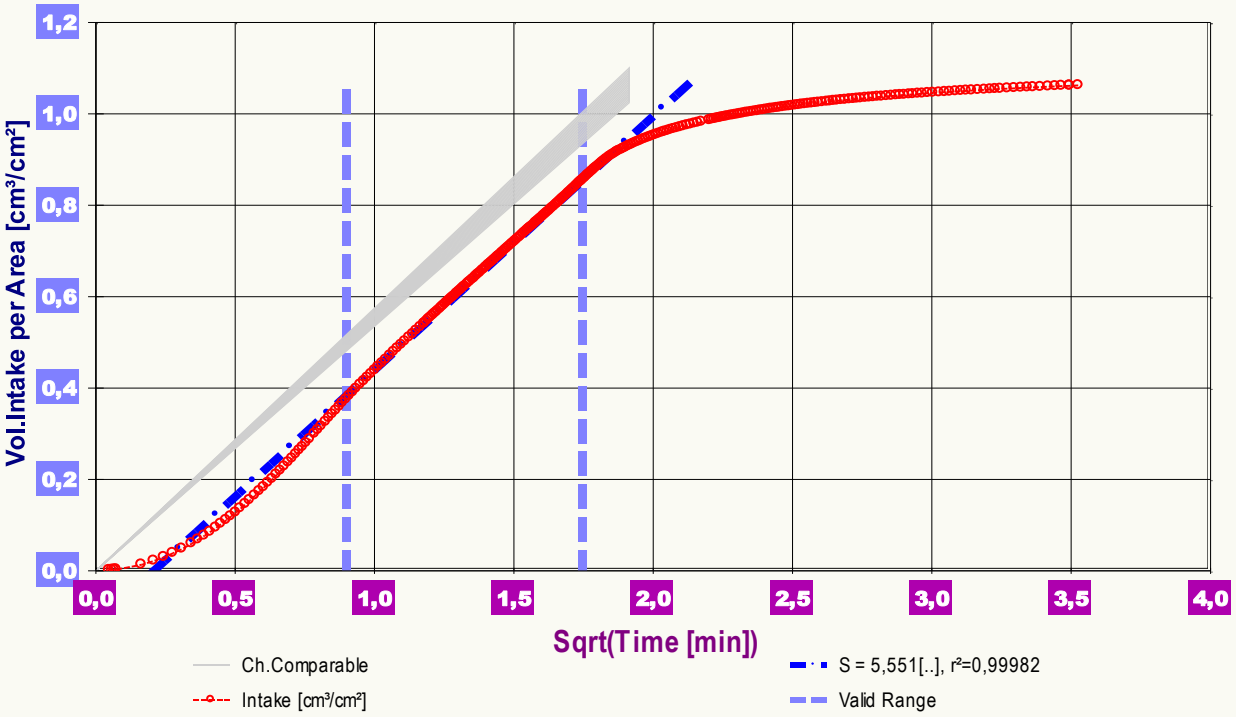
Sorption: In der Messung werden insgesamt 1,44 ±0,01 g der Flüssigkeit von der Probe aufgenommen, d.h. pro Gramm '*Graphit*' werden 2,27 g - das sind 2,01 cm³ - '*Formamid*' absorbiert. Pro Kubikzentimeter ($\rho_{Blk.}$) sind dies 0,925 g gleich 0,82 cm³.

Falls alle Poren durch das Fluid gefüllt werden und das Ausgangsvolumen nach der Infiltration unverändert ist, ergibt sich aus den Gewichts-Volumenverhältnissen die offene Porosität zu Φ_c 82,0 %, die Porenziffer e zu 4,54 und die *scheinbare Dichte* von '*Graphit*' zu ρ_c 2,26 g/cm³, praktisch dem Referenzwert.

Die Sorptivität von '*Graphit*' in Bezug auf '*Formamid*' wird im betrachteten Intervall zu $\boldsymbol{S_{25,1°C}}$ **5,6 ±0,2 mm·min$^{-0,5}$** bestimmt.

- Das Probenvolumen zur Messung beträgt 1,55 cm³ (Schüttvolumen 5,74 cm³). Die Dichte-, Porositäts- und Porenzahlangabe, die aus der Gesamtsorption berechnet wird, nimmt an, dass alle Poren im angegebenen Probenvolumen gefüllt sind. Scheinbare Dichte: ρ_c = Probengewicht / (Bulkvolumen - aufgenommenes Flüssigkeitsvolumen); offene Porosität: $\Phi_c = (1 - \rho_{Blk.} / \rho_c)\cdot 100\%$; Porenziffer e *(void ratio, rel. Porenraum)* ist das Verhältnis von Hohlraum- zu 'Vollraum'-volumen.

Diagramm 2.4: 'Sorbtivity'



- Das Diagramm 'Sorbtivity' zeigt die Umwertung der Gewichtzunahme in Volumen gegen die Quadratwurzel der Kontaktzeit (rote Kreismarken). Die lineare Regression im ausgewählten Bereich (senkrechte Markierung) liefert mit Kurvensteigung der blau gestrichelten Geraden die Sorptivität S.
Mit ' V = A·S·√ t ' wird die Beziehung zwischen Kontaktfläche A, aufgenommenem Volumen V und der Zeit t hergestellt. So kann mit S (=5,6 mm·min$^{-0,5}$) die Zeit, um 1 cm³ '*Formamid*' über den Querschnitt 1 cm² in '*Graphit*' aufzunehmen, mit rund drei Minuten angegeben werden ('t = (V / (A·0.1·S))²') (... wenn eine Latenzzeit bis zur Ausbildung des stationären Vorgangs, wie hier, von drei Sekunden, unbeachtet bleibt). Das graue, keilförmige Geradenbüschel vom Koordinatenursprung entspricht der Sorptivität, wobei die Breite der Auffächerung die erhaltene Messunsicherheit verdeutlicht, die sowohl durch die Qualität der Regressionsgeraden als auch durch die Unsicherheit der Querschnittsangabe bestimmt wird.

Tabelle 1.4 Ergebnis-Zusammenfassung zu 'Sorptivität' für 'Graphit' in der Datenbank

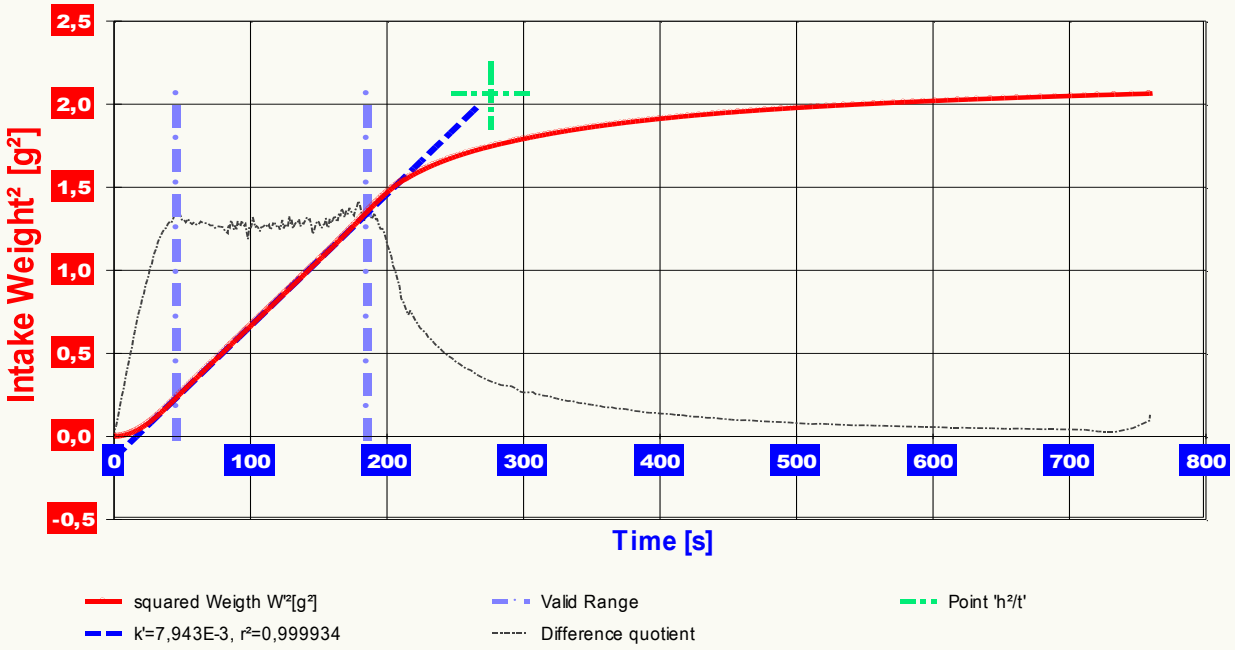
IDN°$_{MK}$	Fluid	W_{Netto}	$\rho_{Blk.}$	F_H	ρ_c	Φ_c	$S_{Fl./T}$	± u_S%	ξ	T [°C]
11342$_{704}$	**Formamid**	**0,6339**	**0,41**	**3,7**	**2,26**	**82,0%**	**5,6**	**±3,6**	**5,10**	**25,1**
11464$_{703}$	Toluol	0,6517	0,40	3,5	1,77	77,2%	13,5	±5,2	23,8	25,0
11445$_{703}$	Methanol	0,6908	0,41	3,3	2,06	80,3%	11,8	±7,6	20,3	25,0
11429$_{703}$	Dimethylsulfoxid	0,6059	0,41	3,8	3,01	86,5%	8,0	±2,5	10,6	25,0
11411$_{703}$	Wasser	0,6707	0,40	3,4	2,23	82,3%	4,09	±0,49	1,41	25,0
11349$_{703}$	N,N-Dimethylfor…	0,7648	0,40	3,0	1,92	79,0%	12,29	±0,65	20,9	25,1
11331$_{704}$	Ethylenglykol	0,7172	0,41	3,3	2,24	81,6%	2,4	±4,2	1,12	25,1
11304$_{704}$	Hexan	0,7077	0,42	3,4	2,87	85,4%	14,5	±0,69	29,7	25,1 ☆
		MW $\bar{x}$	**0,4075**	**3,43**	**2,30**	**81,8%**				**25,0**
		$\sigma_{abs.}$	**0,0066**	**0,23**	**0,41**	**2,9%**				
		$\sigma_{rel.}$	**1,6%**	**6,81%**	**17,7%**	**3,53%**				

- In der Tabelle sind zur Gegenüberstellung wesentliche Kennzahlen der acht Messungen an '*Graphit*' in der Datenbank 'imeterData27' zusammengetragen. Die Erste Spalte gibt die ID-Nummer der Messung und des Probenhalters an, die Probeneinwaage W_{Netto} in Gramm, ggf. den Hausnerfaktor F_H sowie die offene Porosität Φ_c. In der Tabelle verdient die Bulkdichte $\rho_{Blk.}$ besondere Aufmerksamkeit - die Werte sollten möglichst konstant sein. Zur Sorptivität $S_{Fl./T}$ wird die relative Unsicherheitsangabe mit " $\pm u_S$" angegeben. Die Spalte 'ξ ("xi")' liefert den jeweiligen 'Coefficient of Penetrance' (Penetrivity, 'Penetrationsvermögen') als analytischen Vergleichswert zur empirisch gewonnenen Sorptivität; berechnet gemäß $\xi = \gamma \cdot \cos\Theta/(2 \cdot \eta)$ in der Einheit Meter pro Sekunde. Weiterhin ist noch die mittlere Temperatur T zur Messung angegeben. Das Zeichen " ☆ " markiert eine Messung der Materialkonstante.

5. ===== Kontaktwinkel, Kapillarität und Steighöhe ======

Die Gewichtszunahme durch Infiltration zwischen 46 Sekunden und drei Minuten nach dem Flüssigkeitskontakt definiert den betrachteten *Regressionsbereich*. Dieser Bereich entspricht der Steighöhe von 4,37 mm bis 10,5 mm bzw. 34% bis 81% der Probenhöhe. Die Flüssigkeitsfront bewegt sich hier im Mittel mit $\bar{v}_l$ = 0,05 mm/s. Sie erreicht gemäß der m^2/t-Regressionsgleichung nach fünf Minuten (276 s) die Probenoberfläche (12,97 ±0,25 mm).

Diagramm 3.5: 'm²/t-Chart'



- **'m²/t-Chart'** zeigt die Auswerteansicht der Messdaten. Die korrigierten Wägedaten 'm²' sind quadriert gegen die Zeit angetragen (rote Linie). Die Werte zwischen den beiden senkrechten gestrichelten Linien werden für die lineare Regression zur Ermittlung der Kurvensteigung verwendet. Die entsprechende Gerade ist Dunkelblau eingezeichnet. Der Punkt, der durch die grüne Markierung (Kreuz) hervorgehoben ist, wird als Zeitpunkt interpretiert, zu dem die Fließfront die Probenoberfläche gemäß Regression erreicht. Mit dünnem Strich ist der Differenzenquotient der m^2/t-Werte eingezeichnet. Dieser Ausschnitt soll im Regressionsbereich konstant sein, also waagerecht verlaufen.

Zur Bestimmung des Kontaktwinkels Θ wird das konventionelle Verfahren angewendet, wobei für die Berechnung die Materialkonstante K' =12,51·10^{-17} m^5 eingesetzt wird. Die Referenzmessung erfolgte in einer separaten Bestimmung (vgl. Kapitel 6). Diese Messung liefert für $K \cdot \cos\Theta$ = 7,410·10^{-17} m^5 (±2,99%). Damit ergibt sich der Kontaktwinkel mit '*Formamid*' zu **Θ = 53,4° ±2,4%**.

Die Verhältnisse erlauben folgende Berechnungen:

- der effektive Kapillarradius von $\bar{r}_c$ = **0,127 µm ±1,0 nm**,
- die spezifische *Kapillarenanzahl* n_C von 1,24·10^9 pro cm^2,
- mit '*Formamid*' eine maximale Steighöhe $h_{max.}$ von 48 Metern, ...

wobei der senkrechte Aufstieg auf 46 m (95% von $h_{max.}$) rund 470 Jahre und die waagerechte Ausbreitungszeit 100 Jahre benötigt.

- Die eingeräumte Unsicherheit für $\bar{r}_c$ reflektiert die Güte der Regressionsgeraden. -- $h_{max.}$ wird aus $\bar{r}_c$ nach der Jurin-Gleichung berechnet; die Zeitschätzung beruht auf der Gleichung N°13 aus der M7-Methoden-Dokumentation und ist berechnet ohne dynamischen Gegendruck und ohne Randbedingung. Die Infiltrationsdauer für den waagerechten Fluideinzug wurde mit der Washburn-Gleichung bestimmt.

6. ===== Die Materialkonstante *K* ======

Tabelle 2.6: Kalibrierdaten der Materialkonstante K

IDN°	Titel	Fluid	$\rho_{Blk\,ref.}$	$r_{cRef.}$	$K \cdot \cos\Theta$	Θ	
11304	feines Graphit Pulver (Kaisersberg / F. Roland)	Hexan	0,420	0,117	**12,51**	0°	

Zur Berechnung des Kontaktwinkels wird der Wert $K_{ref.}$= 12,51·10^{-17} m^5 aus der angegebenen Referenzmessung verwendet.

- Mit der Materialkonstanten ***K***, die aus der Messung unter bekannt angenommenem Kontaktwinkel an der möglichst gleichen Präparation von '*Graphit*' ermittelt wurde, wird der Kontaktwinkel in dieser Messung bestimmt. Es gilt: $\Theta = \mathrm{acos}(K \cdot \cos\Theta / K') \cdot 180°/\pi$. **Bearbeitungshinweis:** Sofern die Daten zur Bestimmung der Materialkonstanten **nicht** aus der aktuellen Datenbank (imeterData27) verwendet werden sollen, kann der *K*-Wert auch als Eintrag im Datenblatt gesetzt werden. -- 'Wie immer' können auch Messungen, die nicht als Referenz verwendet werden sollen, ausgenommen werden, durch Änderung der 'Probenbezeichung' im Datenblatt. Noch zu beachten: Auch Künftige *K-Messungen* würden nach einer Neuberechnung auch hier verwendet. So kann ggf. die Präzisiertheit der Resultate durch weitere Messungen im Nachhinein gesteigert werden.

7. ===== MK-IDN°704 *'Std.-FrittenRöhre II.'* analoge Kalibrierung ===

Tabelle 3.7: Kalibrierdaten des Probenhalters - Berichtigung der Sorptionsmenge

IDN°	MK-IDN°	$W_{MK\text{-}netto}$	$W_{MK\text{-}Ges.}$	$t_{Lat.}$	$W_{Lat.}$	$\Sigma W_{Fl.}$	T[°C]
11401	702	9,5719	18,6595	2,9	0,0697	0,1131	25,01
	Diese Messung		*25,4051*			*1,5496*	*25,08*
	⇒		*(6,7456)*			***1,4365***	*(0,07)*

1,4365 ±0,0113 der Flüssigkeit werden in die Probe aufgenommen: Die Kalibrierung von baugleichen Probenröhrchen mit '*Formamid*' erlaubt einen Blindwert im Hinblick auf Zeit und Flüssigkeitsaufnahme in der Auswertung der Messung zu berücksichtigen. Zur Fehlerfortpflanzung wird der Unsicherheitsbeitrag 0,0113 g als *Blindwertunsicherheit* des Röhrchens angenommen.

- **IDN°** ist die Identnummer der Kalibriermessung, **MK-IDN°** die Probenhalter- Identnummer, $\mathbf{W_{MK\text{-}netto}}$ ist das Gewicht des leeren Probenhalters [g], $\mathbf{W_{MK\text{-}Ges.}}$ das Gesamtleergewicht mit der Aufhängung [g], $\mathbf{t_{Lat.}}$ die Latenzzeit, während der nur der Probenhalter von '*Formamid*' infiltriert wird [s], $\mathbf{W_{Lat.}}$ ist die zugehörige Fluidmenge [g], $\mathbf{\Sigma W_{Fl.}}$ das Gewicht, das in der Bilanz abgezogen wird, um die Nettoaufnahmemenge zu bestimmen und **T** die Temperatur zur Messung [°C]. Die unteren beiden Zeilen führen die korrespondierenden Daten dieser Messung auf.

Oberflächenenergie von "*Graphit*"

Zur Bestimmung der Oberflächenenergie werden zusätzliche Kontaktwinkelmessungen mit anderen Fluiden benötigt. Die entsprechenden Messergebnisse wurden von *M7* zusammengestellt. In diesem Abschnitt wird eine Zusammenschau der Datenlage insgesamt geboten.

8. ===== Übersicht der Kontaktwinkelmessungen ======

Tabelle 4.8: Ausgangsdaten und Ergebniszusammenfassung zu 'Graphit' in der Datenbank imeterData27

IDN°	ρ_{Blk}	$\bar{r}_c$	$K \cdot \cos\Theta$	Θ	Fluid	γ	γ^d, γ^{LW}	γ^p, γ^{AB}	$\gamma^{(+)}$	$\gamma^{(-)}$
11342	**0,408**	**0,127**	**7,285**	**53,4°**	**Formamid**	**58**	**39**	**19**	**2,28**	**39,6**
11331	0,413	0,132	9,259	41,6°	Ethylenglykol	48	30,9	17,1	1,92	47 ×
11349	0,404	0,136	11,55	22,6°	N,N-Dimethylfor…	37,1	29	8,1	--	-- ☂
11411	0,396	0,129	0,4372	88°	Wasser	72,8	21,8	51	25,5	25,5
11429	0,405	0,119	12,24	11°	Dimethylsulfoxid	44	36	8	0,5	32
11445	0,406	0,136	13,28	0°	Methanol	22,5	18,2	4,3	0,06	77 ☂
11464	0,403	0,138	12,02	19,6°	Toluol	28,4	26,1	2,3	0	2,3 × ☂

- Die Tabelle stellt die Informationen für die Beurteilung der einzelnen Messungen sowie für die Bestimmung der Oberflächenenergie zusammen. Die IDN° identifiziert die Messung; anhand der Bulkdichte ρ_{Blk} und ermitteltem Kapillarradius $\bar{r}_c$ kann die Integrität der jeweiligen Messungen geprüft werden. Der effektive Kapillarradius $\bar{r}_c$) beträgt im Gesamtmittel 0,1310 ±0,0061 µm (4,7%), wobei dazu die relative Abweichung des aktuellen Wertes -3,1% beträgt. Das Fundamentalresultat "$K \cdot \cos\Theta$ [10^{-17}m]" und der daraus erhaltene Kontaktwinkel Θ sind links vom Namen der Messflüssigkeit angegeben. Rechts in der Tabelle sind die Daten zur Oberflächenenergie der Fluide - stets in der Einheit mN/m bzw. mJ/m² - angeführt: Die *Oberflächenspannung* γ, ihr dispersiver γ^d bzw. Lifshitz-Van der Waals Anteil γ^{LW}, ihr polarer γ^p bzw. γ^{AB} und wobei die Lewis-Säure-Base-Komponenten in den Spalten $\gamma^{(+)}$ und $\gamma^{(-)}$ angeführt werden. Die Tabelle enthält somit sämtliche Ausgangsdaten für die Berechnung der ausgewiesenen Ergebnisse zur Oberflächenenergie; die genutzen Resultate stammen aus der Datenbank 'imeterData27'.
Das Zeichen "×" kennzeichnet uneinheitliche Komponentendaten zu Auswertung(en) nach 'OGC' (vgl. weiter unten).
Das Zeichen '☂' zeigt an, dass die Daten der jeweiligen Zeile vom Operator ausgenommen wurden und somit nicht zu Resultaten der Oberflächenenergieberechnung beitragen. Es verbleiben vier Datensätze, darunter drei Messungen mit rein dispersen und sieben mit polaren Testflüssigkeiten.

9. ===== Oberflächenenergie, verschiedene Berechnungsmodelle ======

Tabelle 5.9: Zusammenstellung der verfügbaren OFE-Berechnungsmodelle für 'Graphit'

AID	Methode	γ_s	γ_s^d	γ_s^p	
(1)	OWRK	48,54 ±0,25	47,98	0,56	(n=4)
(4)	**Fowkes^{LEQ}**	**48,45 ±0,24**	**47,88**	**0,57**	
		γ_s	γ_s^d	γ_s^{p+h}	
(6)	Fowkes$^{Ext.}$	89,24	83,49	5,75	(n=3) ◙
		γ_s	γ_s^{LW}	γ_s^{AB}	
(7)	OGC ^{I}	15,2 ±1,5	12,8	2,4	(n=4)
(8)	**OGC ^{II}**	**36,84 ±0,10**	**35,11**	**1,73**	**(n=4)**
(9)	OGC ^{III}	55,9 ±3,2	55,9	0,01	(n=4) ◙

- 'AID' steht für Auswertungsidentnummer; 'Methode' ist die Kurzbezeichung des Rechenverfahrens; Die gesamte Oberflächenenergie ist in der Spalte γ_s angegeben nebst der Standardabweichung. Die Spalten γ_s^d und γ_s^p bezeichnen die dispersiven und polaren Komponenten. Die Angabe (n=4) referiert die Anzahl der für die jeweilige Berechnung verfügbaren Datensätze. Die als Ergebnis gewählte Auswertung ist **fett** gedruckt und unterstrichen, das alternative Zwei-Komponenten Ergebnis nur **fett** gesetzt. Als 'γ_s-Ergebnis' wurde AID 8 vom Prüfer bestimmt.

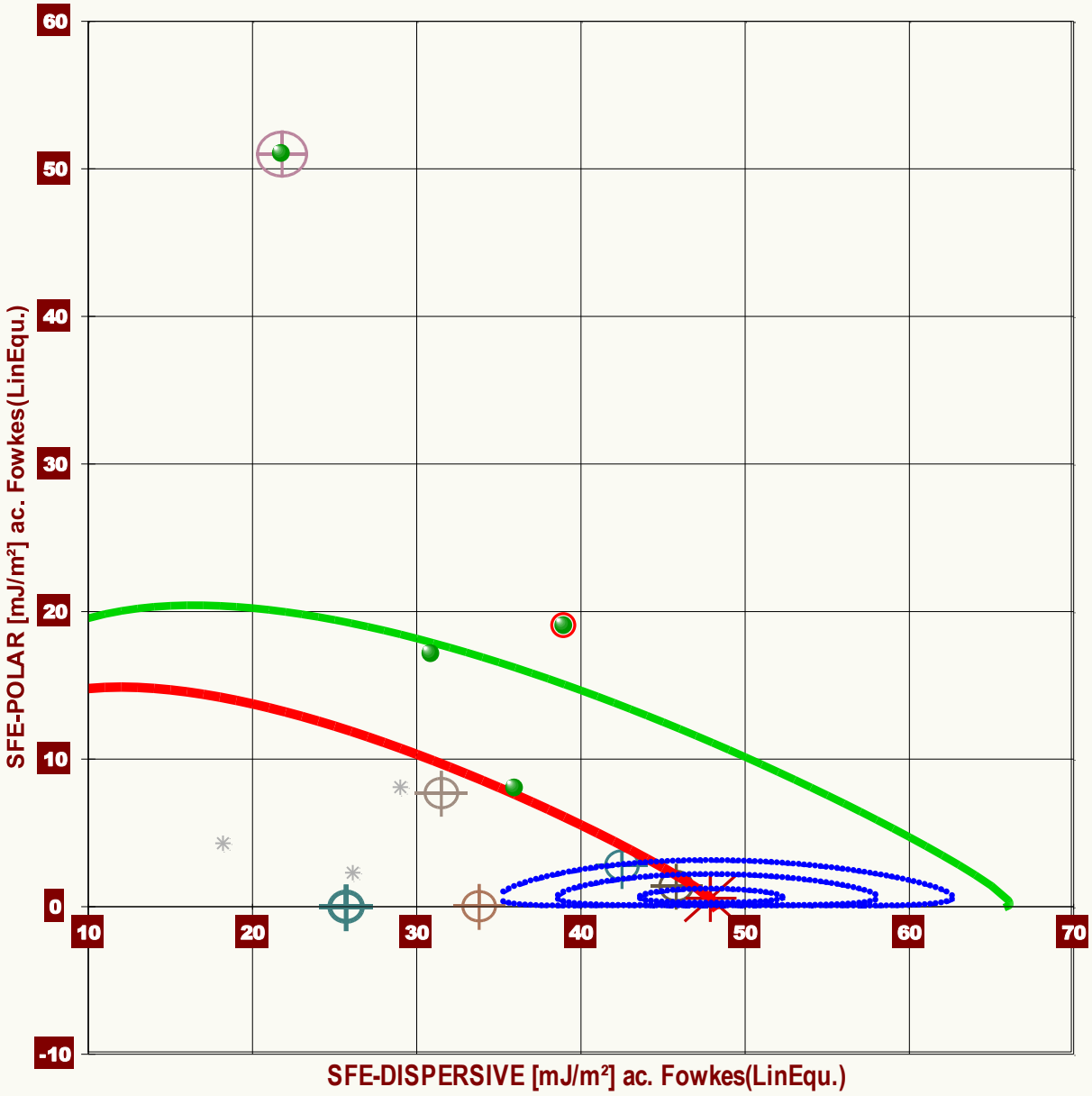
  'OWRK' steht für das Verfahren nach 'Owens, Wendt, Rabel und Kaelble' - die entsprechende Diagrammdarstellung ist unterhalb mit Erklärungen verfügbar. 'Fowkes^{LEQ_1}' steht für Linear Equation, die mathematisch gerechte(ste) Art der Behandlung: Das Lineare Gleichungssystem wird nach der 'Methode der kleinsten Quadrate' aufgestellt und gelöst.

  'Fowkes$^{Ext.}$' steht für das erweiterte Verfahren nach Fowkes. Zusätzlich werden die Wechselwirkungen durch Wasserstoffbrücken separat berücksichtigt. Einzelheiten dazu sind weiter unten angegeben. 'OGC$^{I-IV_1}$' bezeichnet die Berechnungen nach der Theorie von Van Oss, Good & Chaudhury. Dispersive Wechselwirkungen werden hier mit γ_s^{LW} als 'Lifshitz-Van der Waals' Kräfte ausgezeichnet (LW). - Unbedingt polare Wechselwirkungen werden nach OGC auf Elektronen Donor-Akzeptor-Interaktionen zurückgeführt, entsprechend dem Lewis Säure-Base Konzept (AB = Acid-Base). Für OGC gibt es verschiedene Komponenten-Zuordnungen; diese sind teilweise widersprüchlich. Demzufolge werden hier verschiedene numerische Varianten berechnet. Details sind weiter unten noch angegeben.

  ➪ die Markierung ◙ am Zeilenende bedeutet, dass im Berechnungsalgorithmus bei mindestens einer Komponente ein Ausdruck wie '$\sqrt{b} = -a$' vorkommt. **Das so markierte Ergebnis ist mathematisch nicht korrekt.**

10. ===== Grafische Deutungen der dispers-polar-Klassifikation von '*Graphit*' ======

Diagramm 4.10: 'Wetting-zones'



complete Wetting (0°)	Fluids used	'Glas' ±1 mJ/m²	'PE' ±1 mJ/m²
partial wetting (45°)	blinded out	'Wasser#' ±1,5 mJ/m²	'PP' ±1 mJ/m²
0.1, 0.5, 1mJ/m² IF-Tension	Here: 'Formamid'	'PBT' ±1 mJ/m²	
'Graphit' (±0,24 mJ/m²)		'PA6' ±1 mJ/m²	

- 'Wetting-zones': In dem Koordinatensystem werden an der X-Achse jeweils dispersive und auf der Y-Achse polare Komponentenwerte eingezeichnet. Ein dunkelrot gezeichnetes Kreuz mit Umkreis (inmitten blauer Ringe) gibt die Koordinaten des Ergebnisses an; das Ausmaß dieser Markierung bildet die erhaltene Standardabweichung ab. Der Mittelpunkt liegt auf der roten Linie - sie gibt diejenigen dispers-polar-Werte an, mit denen Flüssigkeiten einen Kontaktwinkel von Null erreichen würden; dispers-polar-Kombinationen, die auf der Linie und innerhalb der Umrahmung liegen, führen demnach zu totaler Benetzung. Außerhalb (darüber und rechts) treten Kontaktwinkel auf. (Diese Darstellung wird auch 'Wetting Envelope' genannt.) Die grüne Linie gibt in gleicher Weise den Vorhersagebereich für

Kontaktwinkel von 45° an [die optional angezeigte violette Linie weißt die 90° Grenze aus, ab der keine Benetzung und kein Aufsteigen mehr erfolgen kann]. Die in der Untersuchung verwendeten Flüssigkeiten sind als Kugeln eingetragen; so können die in den Messungen erhaltenen Kontaktwinkel mit der theoretischen Lage verglichen werden. Ebenfalls angezeigt werden die wahlfreien vom Operator angegebenen Komponentendaten (vgl. Legende). Die Ergebniskoordinaten von '*Graphit*' sind 'umkreist' von drei blauen Ringen - diese verorten Bereiche der Grenzflächenspannung von 0.1, 0.5 und 1 mJ/m². (Bemerkenswert ist, dass an einem Schnittpunkt der blauen und roten Linien kein Kontaktwinkel vorliegen würde, gleichwohl herrscht die entsprechende Grenzflächenspannung / Grenzflächenenergie.)

Die einschlägige Beziehung für diese Kalkulationen lautet: $(\gamma^d+\gamma^p)\cdot(\cos\Theta + 1) = 2\cdot\sqrt{(\gamma_s^d\cdot\gamma^d)} + 2\cdot\sqrt{(\gamma_s^p\cdot\gamma^p)}$.

Tabelle 6.10: Interaktionspotentiale von 'Graphit' mit 'Formamid', Wasser und anderen Medien; Ableitungen und Ausrechnungen mit wahlfreien Eingaben des Operators.

Mat.N°	Θ^{Eqs}	Θ^F	Θ^{OG}	($\Theta^{\bar{F}}$	$\Theta^{\bar{O}\bar{G}}$)	γ_{12}^F	γ_{12}^{OG}	ΔG_{121}^F	ΔG_{121}^{OG}	ΔG_{132}^{OG}
1. Gla	0	0	0	(46,4°	0)	5,79	-7,5	-11,6	+15	---
2. Was	59,0°	88,0°	88,0°	(56,2°	0)	45,9	34,3	-91,8	-68,6	-33,5 [a]
3. PBT	0	0	39,5°	(14,1°	0)	0,21	0,6	-0,42	-1,2	---
4. PA6	0	0	25,8°	(23,9°	0)	1	-4	-2,00	+8,0	---
5. PE	0	0	0	(48,2°	11,5°)	1,56	-2,3	-3,12	+4,6	---
6. PP	0	0	0	(63,4°	50,9°)	3,99	2,46	-7,98	-4,92	---
7. Was	59,0°	88,0°	88,0°	(56,2°	0)	45,9	34,3	-91,8	-68,6	---
8. *Fo	36,2°	52,9°	53,2°	(23,1°	0)	13,4	2,13	-26,8	-4,26	---

Oberflächenspannung / Oberflächenenergie und -Komponenten der angegebenen Vergleichsmaterialien in mJ/m²:

1. = Glas γ =39,2; $\gamma^{d,LW}$=31,5; $\gamma^{p,AB}$ =7,7; $\gamma^{(+)}$=0,4; $\gamma^{(-)}$=37,1.
2. = Wasser# γ =72,8; $\gamma^{d,LW}$=21,8; $\gamma^{p,AB}$ =51; $\gamma^{(+)}$=25,5; $\gamma^{(-)}$=25,5.
3. = PBT γ =47,1; $\gamma^{d,LW}$=45,8; $\gamma^{p,AB}$ =1,4; $\gamma^{(+)}$=0,8; $\gamma^{(-)}$=0,6.
4. = PA6 γ =45,3; $\gamma^{d,LW}$=42,5; $\gamma^{p,AB}$ =2,8; $\gamma^{(+)}$=0,2; $\gamma^{(-)}$=9,6.
5. = PE γ =33,8; $\gamma^{d,LW}$=33,8; $\gamma^{p,AB}$ =0,03; $\gamma^{(+)}$=8e-5; $\gamma^{(-)}$=2,3.
6. = PP γ =25,7; $\gamma^{d,LW}$=25,7; $\gamma^{p,AB}$ =0; $\gamma^{(+)}$=0; $\gamma^{(-)}$=0.
7. = Wasser (ref.) γ =72,8; $\gamma^{d,LW}$=21,8; $\gamma^{p,AB}$ =51; $\gamma^{(+)}$=25,5; $\gamma^{(-)}$=25,5.
8. = *Formamid γ =58; $\gamma^{d,LW}$=39; $\gamma^{p,AB}$ =19; $\gamma^{(+)}$=2,28; $\gamma^{(-)}$=39,6.

[a] Wechselwirkungsenergie ΔG_{132} nach OGC zwischen Graphit - Wasser - Glas:
$\Delta G_{132}^{OG} = \Delta G_{132}^{LW} + \Delta G_{132}^{AB}$ => -33,5 = -2,37 -31,1 [mJ/m²].

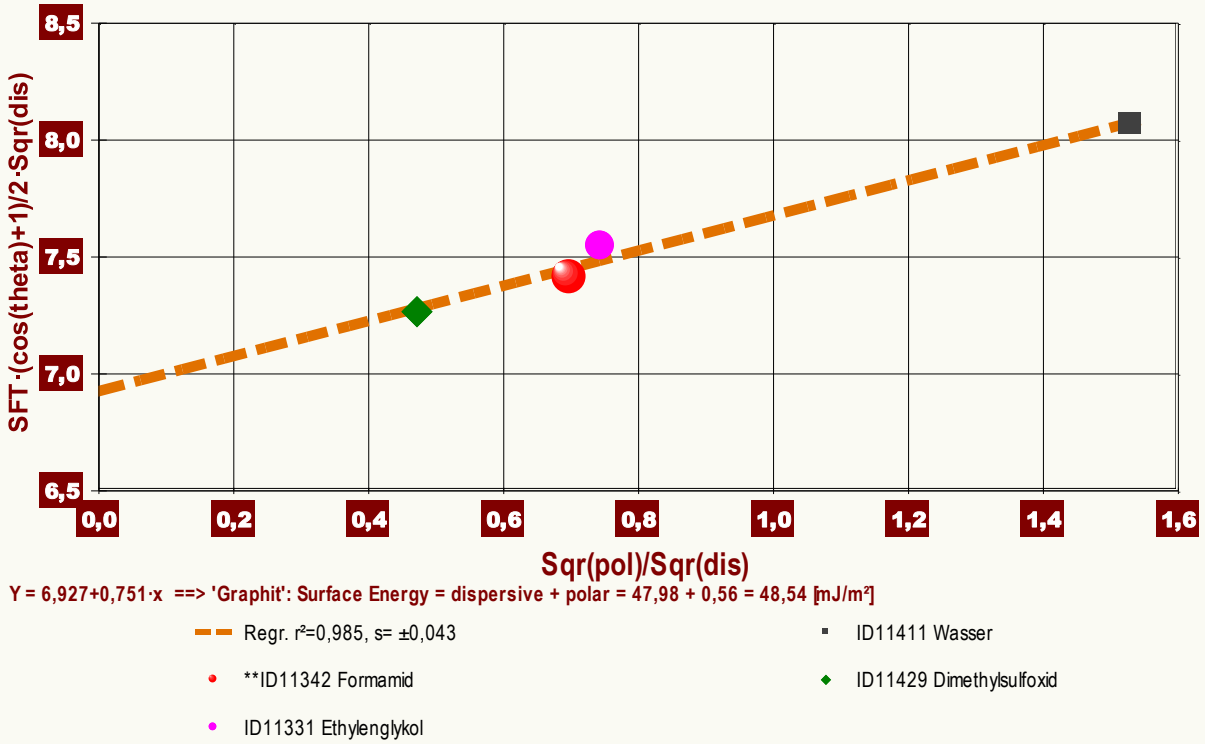
- Mit deutlich negativem ΔG_{132}-Wert wird Adhäsion von Graphit auf Glas in Wasser begünstigt (ggf. Aggregation, Koagulation, Verklumpung).

Weitere Aussagen über '*Graphit*': Die Freie Kohäsionsenergie ΔG_{11} beträgt ^{F} -96,9 bzw. ^{OG}-73,7 mJ/m², Schätzwerte für die Hamaker-Konstante *A* ergeben ^{F} $8{,}90\cdot10^{-20}$ bzw. ^{OG} $6{,}53\cdot10^{-20}$ J.

- Kontaktwinkelvorhersagen, Grenzflächenspannungen und Wechselwirkungsenergien werden aus den Ergebnissen berechnet und sind in der Tabelle zusammengestellt. Die Berechnungen werden mit "beiden Ergebnissen" angestellt; 'F' (bzw. ^{F}) kennzeichnet Kalkulationen auf Basis des dispers-polar-Ansatzes nach Fowkes, 'OG' (bzw. ^{OG}) steht für die Van-Oss, Good und Chaudhury-Theorie. Der erste Kontaktwinkel ist zusätzlich aus der zur 'Equation of State' gehörenden Gleichung berechnet (^{Eqs}). Die in Klammern gegebenen Kontaktwinkel Θ^F und $\Theta^{\bar{O}\bar{G}}$ sind invers berechnet - d.h. es wird der Benetzungswinkel angegeben, der sich einstellt, wenn die Fest/Flüssigdaten vertauscht werden. Die Spalten γ_{12} führen die Grenzflächenspannungen (Interfacial Tension) zwischen '*Graphit*' und dem Material an; γ_{12}^{OG} kann negative Werte annehmen. - Negativwerte zwischen Flüssigkeiten zeigen i.d.R. deren Mischbarkeit an. Das Symbol ΔG_{121} steht für die Freie Grenzflächenenergie bzw. die Freie Adhäsionsenergie (Free Energy of Adhesion). Wert und Vorzeichen bedeuten Art und Ausmaß von Anziehungskräfte zwischen '*Graphit*'-Partikeln in der Flüssigkeit. Mit ΔG_{132} wird die Wechselwirkungsenergie zwischen '*Graphit*' und einem anderen Material in der jeweiligen Flüssigkeit ausgedrückt (Free Energy of Interaction between materials 1 and 2 immersed in liquid 3). **Bearbeitungshinweis:** Die feste Wechselwirkungskomponente wird durch das '#'-Zeichen am Ende des Fluidnamens indiziert, das vorgenannte Fluid wird als Medium eingesetzt. - Die Freie Kohäsionsenergie (*Free energy of cohesion in vacuo*) entspricht mit $\Delta G_{11} = -2\cdot\gamma_s$ der doppelten 'Oberflächenspannung'. Für die Schätzung der Hamaker Konstanten (A) wird ein empirischer Faktor auf die apolare Komponente der Oberflächenenergie angewendet ($\Delta G^{LW} = -A/(12\cdot\pi\cdot l_0^2)$ mit $l_0 \approx 0.155$ nm). Die Grenz- und Oberflächenspannungen und -Energieen sind in mJ/m² angegeben; die Werte sind identisch in den Einheiten mN/m, dyn/cm und erg/cm².

11. ===== Oberflächenenergie nach OWRK / Fowkes ======

Diagramm 5.11: 'OWRK-Plot'



- 'OWRK-Plot' zeigt die Oberflächenenspannungen der Flüssigkeiten - aufgeteilt in polare und disperse Anteile - in Beziehung gesetzt zum jeweilgen Kontaktwinkel gegen "*Graphit*". Je Messung wird ein Punkt erzeugt: den Abszissenwert bildet das polar-dispers-Verhältnis "$x=\sqrt{\gamma^p} / \sqrt{\gamma^d}$" der Flüssigkeitsoberflächenspannung und der Ordinatenwert wird aus der Oberflächenspannung (γ), dem Kontaktwinkel (Θ) und dem dispersiven Anteil (γ^d) dargestellt "$y= \gamma\cdot(\cos\Theta+1)/2\sqrt{\gamma^d}$". Die Gleichung der Regressionsgeraden durch die Punkte liefert anhand der Kurvensteigung und dem Achsenabschnitt die in polare γ_s^p und dispersive γ_s^d Anteile aufgeschlüsselte Oberflächenenergie γ_s von "*Graphit*" ($\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$).

Die Oberflächenenergie γ_s von '*Graphit*' beträgt nach dem Berechnungsverfahren gemäß *Owens, Wendt, Rabel und Kaelble* **48,54 mJ/m²** - der dispersive Anteil (γ_s^d) beträgt 47,98 mJ/m², die polare Komponente (γ_s^p) macht 0,56 mJ/m² aus. Die Standardabweichung zwischen den Datenpunkten und der Regressionsgleichung (d.h. den bestimmten γ_s-Parametern) beträgt 0,25 mJ/m². Diese Präzision *kann als ziemlich gut* angesehen werden.

- Die vier Datensätze sind für eine stichhaltige Aussage ungenügend (...).

12. ===== Oberflächenenergie von '*Graphit*' nach 'Extended Fowkes' ======

Die Oberflächenenergie γ_s ergibt sich nach dem *erweiterten Fowkes Verfahren* zu **89,24 mJ/m²**; die Wasserstoff-Brücken tragen mit 5% zur Oberflächenenergie bei, H-Brücken dominieren die polaren Wechselwirkungen. -- *Das Resultat ist mathematisch falsch; Daten von mindestens einer Messung verderben die Berechnung und müssten herausgenommen werden.* --

Tabelle 7.12: Datenanalyse der Berechnungsbeiträge - ohne die jeweilige Messung

		γ_s	γ_s^d	γ_s^{p+h}	γ_s^p	γ_s^h
$\Sigma\gamma_{s...}$	Graphit	89,24	83,49	5,75	1,70	4,05

- Diese Bestimmung der Komponenten der Oberflächenenergie erlaubt die Quantifizierung eines Anteils der polaren Wechselwirkungen als von Wasserstoffbrücken herrührend. Die nachfolgenden Angaben der verwendeten γ d,p und h Komponentendaten der Messfluide entsprechen dem Muster 'Name (γ, γ^d,γ^p,γ^h)': Ethylenglykol (47.7, 30.1, 0, 17.6), Formamid (58.2, 35.1, 1.6, 21.5), Wasser (72.8, 29.1, 1.3, 42.4).

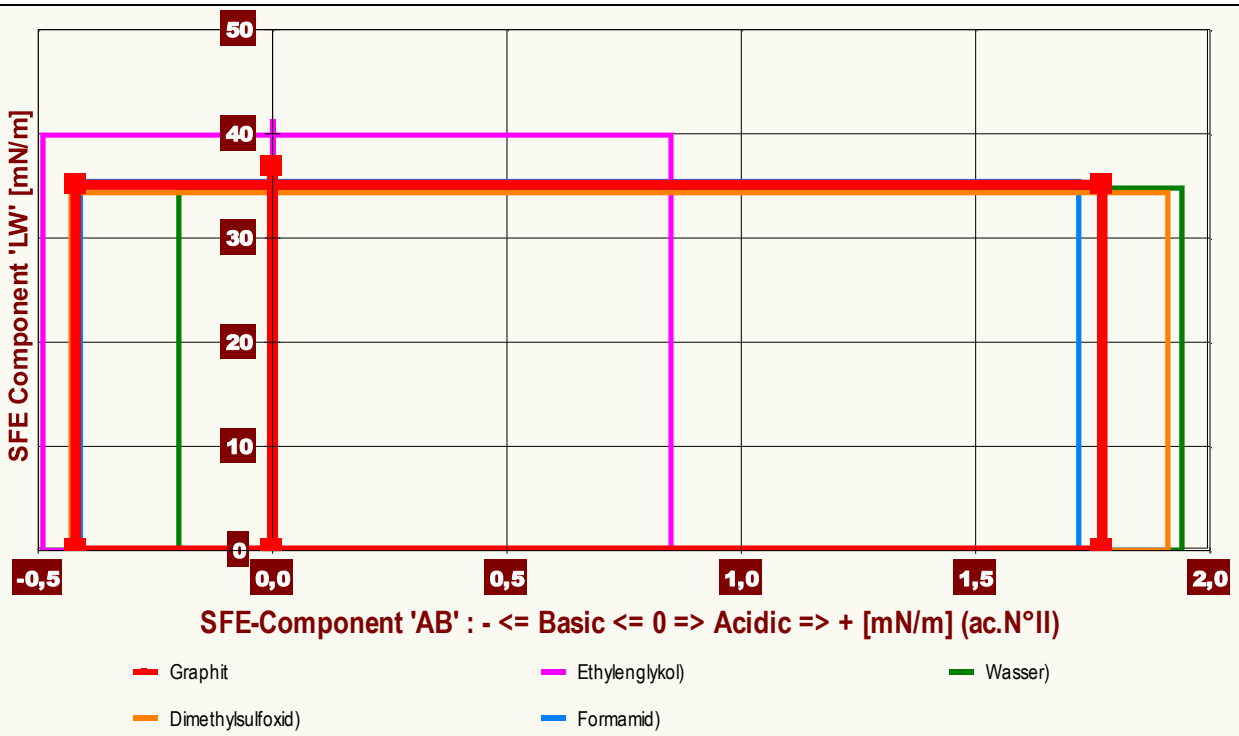
  Die Berechnung erfolgt gemäß der 'kleinsten Quadrate-Methode' auf Basis der Gleichung $\gamma\cdot(\cos\Theta + 1) = 2\cdot\sqrt{(\gamma_s^d\cdot\gamma^d)} + 2\cdot\sqrt{(\gamma_s^p\cdot\gamma^p} + 2\cdot\sqrt{(\gamma_s^h\cdot\gamma^h)}$.

Die Oberflächenenergie ist hier die Summe von drei Komponentenbeiträgen: $\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^d + \gamma_s^h$.

13. ===== Auswertung nach Van Oss, Good & Chaudhury (OGC) ======

Die Bestimmung der Komponenten der Oberflächenenergie γ_s gemäß OGC ergibt nach dem 2. Parametersatz der Fluidkomponentendaten für γ_s^{LW} 35,11 mJ/m², $\gamma_s^{(+)}$ 1,77 mJ/m², $\gamma_s^{(-)}$ 0,42 mJ/m². Als **Ergebnis** der gesamten Oberflächenenergie wird daraus der Wert **36,84 mJ/m²** berechnet. Der Lewis-Säure-Base Charakter von '*Graphit*' ist **überwiegend sauer**. Die Standardabweichung (hier die *Wurzel der totalen Variabilität*) beträgt 0,10 mJ/m², der multiple Korrelationskoeffizient R^2 ist 0,99990.

Diagramm 6.13: 'Auswertung 'van Oss"



- Auswertung 'van Oss': Die OGC-Auswertung liefert drei unabhängige Ergebnisse, die die Oberflächenenergie klassifizieren, mit γ^{LW}, der apolaren Lifshitz-Van der Waals Komponente (sie setzt sich aus den additiv wirkenden Van-der-Waals Kräften der London, Debey und Keesom Wechselwirkungen zusammen), mit $\gamma^{(+)}$, der Elektronen akzeptierenden bzw. Lewissäure Eigenschaft und der $\gamma^{(-)}$, der Elektronendonor bzw. Lewisbase Eigenschaft. Das Diagramm zeigt entlang der X-Achse die Einordnung gemäß Säure-Base (AB) Eigenschaft. Die Y-Achse gibt den LW-Anteil wieder. Ein Resultat wird so als Rechteck gezeichnet; entlang der Y-Achse ist noch die gesamte Oberflächenenergie eingezeichnet. Die fett gezeichnete Linie stellt das Ergebnis dar; die anderen 4 Rechtecke zeigen, welches Ergebnis herauskäme, würde auf die entsprechend der Legende indizierte Messung verzichtet. So stellt sich ein widerspruchsarmes Ergebnis durch eine Häufung ähnlicher Rahmen dar; schlechte Messungen oder ungeeignete (bzw. "auffällige") Messfluide können so sichtbar werden.
Die Oberflächenenergie berechnet sich nach: $\gamma_s = \gamma_s^{LW}+\gamma_s^{AB} = \gamma_s^{LW} + 2\cdot\sqrt{(\gamma_s^{(+)}\cdot\gamma_s^{(-)})}$.
Die Datenauswertung erfolgt gemäß der Gleichung $\gamma\cdot(\cos\Theta + 1) = 2\cdot\sqrt{(\gamma_s^{LW}\cdot\gamma^{LW})} + 2\cdot\sqrt{(\gamma_s^{(+)}\cdot\gamma^{(-)})} + 2\cdot\sqrt{(\gamma_s^{(-)}\cdot\gamma^{(+)})}$.

=== OGC I: *Oss `07* ===

Tabelle 8.13: Datenanalyse der Berechnungsbeiträge - ohne die jeweilige Messung

IDN°	(without a Measurement)	γ_s	γ_s^{LW}	γ_s^{AB}	γ_s^{+}	γ_s^{-}	σ [mN/m]	R^2
(11429	Dimethylsulfox…	5,60E+3	4,68E+3	915	5,88E+3	36	---	1,0 ◙[13]
(11331	Ethylenglykol)	41,17	39,88	1,29	0,85	0,49	---	1,0
(11342	*Formamid)*	*3,96*	*0,02*	*3,94*	*57,54*	*0,07*	---	*1,0* ◙[3]
(11411	Wasser)	343,3	232,6	110,7	85,0	36,1	---	1,0 ◙[2]
$\Sigma\gamma_{s..}$/4	**Graphit**	**15,2**	**12,8**	**2,4**	**14,9**	**0,1**	**1,5**	**0,983**

- Die Tabelle hilft bei der Untersuchung der Eingangsdaten, indem die jeweilig in der Zeile (in Klammern) aufgeführte Messung **aus der Datenbasis der OFE-Rechnung ausgeklammert** wird. Die Festkörperoberflächenenergiearten, die Standardabweichung (σ) und der multiple Korrelationskoeffizient (R^2) werden ohne diese Daten berechnet. So können z.B. Fehlmessungen und Fluideffekte identifiziert werden. -- Das Ergebnis aus allen Einzelmessungen ist in der unterten Zeile und fett gesetzt. Am Zeilenanfang ist noch die Anzahl der gewerteten Messsdatensätze angegeben. Zur Rückkopplung nachstehend die Angaben zu in dieser Berechnung verwendeten γ-LW/AB-Werte der Messfluide. Die Angabe erfolgt anschließend gemäß dem Muster: 'Fluidname (γ, γ^{LW},$\gamma^{(+)}$,$\gamma^{(-)}$)': Dimethylsulfoxid (44, 36, 0.5, 32), Ethylenglykol (48, 29, 3, 30.1), Formamid (58, 39, 2.28, 39.6), Wasser (72.8, 21.8, 25.5, 25.5).

=== OGC II: *Oss trad.* ===

Tabelle 9.13: Datenanalyse der Berechnungsbeiträge - ohne die jeweilige Messung

IDN°	(without a Measurement)	γ_s	γ_s^{LW}	γ_s^{AB}	γ_s^{+}	γ_s^{-}	σ [mN/m]	R^2
(11429	Dimethylsulfox…	36,17	34,35	1,82	1,91	0,43	---	1,0
(11331	Ethylenglykol)	41,17	39,88	1,29	0,85	0,49	---	1,0
(11342	*Formamid)*	*37,12*	*35,43*	*1,69*	*1,72*	*0,41*	---	*1,0*
(11411	Wasser)	36,05	34,79	1,26	1,94	0,20	---	1,0
$\Sigma\gamma_{s..}$/4	**Graphit**	**36,84**	**35,11**	**1,73**	**1,77**	**0,42**	**0,10**	**0,99990**

- Auswertungstabelle mit dem 2. Vorschlag an Fluidkomponentendaten. Die Angaben der in dieser Berechnung verwendeten γ-LW/AB-Werte der Messfluide sind bereits in der Übersichtstabelle oben aufgelistet.

=== OGC III: *C.D. Volpe `04* ===

Tabelle 10.13: Datenanalyse der Berechnungsbeiträge - ohne die jeweilige Messung

IDN°	(without a Measurement)	γ_s	γ_s^{LW}	γ_s^{AB}	γ_s^{+}	γ_s^{-}	σ [mN/m]	R^2
(11429	Dimethylsulfox…	80,45	78,70	1,75	1,58	0,49	---	1,0 ◙[23]
(11331	Ethylenglykol)	69,02	68,82	0,20	0,02	0,66	---	1,0 ◙[23]
(11342	*Formamid)*	*49,53*	*49,52*	*0,01*	*0,02*	*0,002*	---	*1,0*
(11411	Wasser)	45,13	44,45	0,68	0,04	3,09	---	1,0
$\Sigma\gamma_{s..}$/4	**Graphit**	**55,9**	**55,9**	**0,01**	**0,0009**	**0,02**	**3,2**	**0,79** ◙[3]

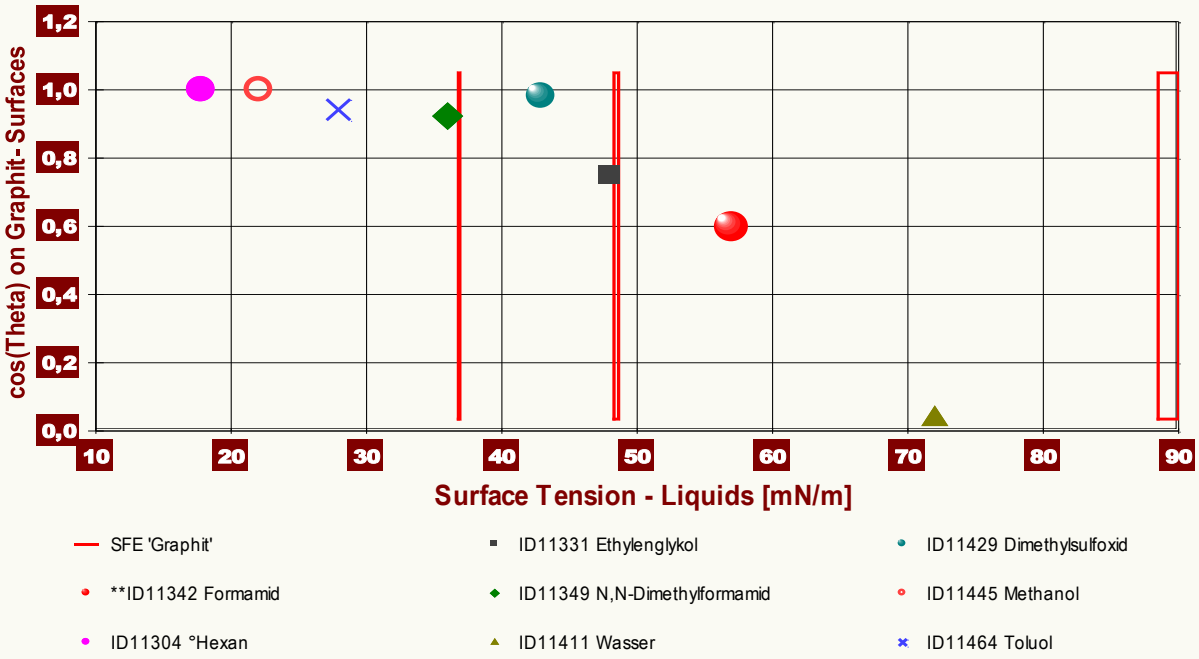
- Datentabelle mit dem 3. Satz an Fluidkomponentendaten. Dimethylsulfoxid (44, 32.3, 0.0373, 763), Ethylenglykol (48, 33.9, 0.97, 51.6), Formamid (58, 35.5, 11.3, 11.3), Wasser (72.8, 27.58, 45.8, 11.16).

14. ===== Oberflächenenergie aus Einkomponenten-Sichtweisen ======

In der Gegenüberstellung von Flüssigkeitsoberflächenspannung und erhaltenen Kontaktwinkel kann nur dann ein eindeutiges Ergebnis anzeigt werden, wenn der Feststoff in kohärenter Weise mit den verwendeten Flüssigkeiten interagiert. Letztendlich können nur wesentlich durch unpolare Energien dominierte Stoffoberflächen zusammen mit unpolaren Messfluiden ein anschauliches Bild ergeben.

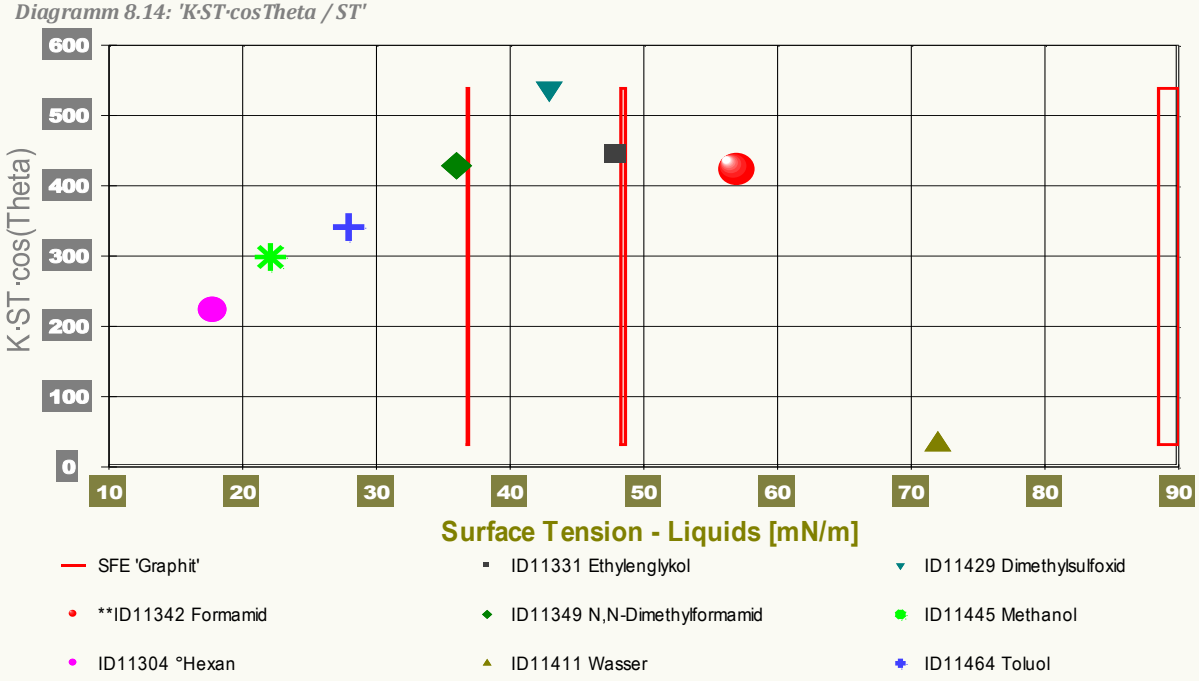
Die Diagramme, unten, zeigen gegen die Oberflächenspannung der Fluide aufgetragene Kontaktwinkeldaten, auch die zur Bestimmung der Materialkonstante - und die, die zu binär- und ternär- Komponenten-Berechnungen oben ausgenommen wurden. In Form roter Rechtecke sind die Resultate obiger Ermittlungen eingezeichnet - die Breite der Vierecke gibt die jeweils erhaltene Standardabweichung wieder.

Diagramm 7.14: 'Zisman-Plot'



- In der sog. Zisman-Darstellung werden in einem Diagramm die gemessenen cosΘ-Werte gegen die Oberflächenspannung des Fluids angetragen. Sofern sich eine fallende, lineare Proportionalität einstellt, kann eine (gedachte) Gerade, auf cos$\Theta \Rightarrow 1$ (d.h. $\Theta = 0°$) nach links verlängert, einen oberen Grenzwert für die Oberflächenspannung der Flüssigkeit liefern, die den Festkörper gerade vollständig benetzt ($\gamma_{krit.}$: '***die kritische Oberflächenspannung der Benetzung***' [critical surface tension of wetting]). $\gamma_{krit.}$ befindet sich oft in der Nähe von γ_s (ist jedoch nicht zwangsläufig identisch mit demselben). -- Nach rechts-unten extrapoliert gegen cos$\Theta \Rightarrow 0$ (d.h. $\Theta = 90°$) kann eine Oberflächenspannung abgeschätzt werden, ab welcher kein Aufsteigen oder "freiwilliges Einsickern" mehr zu erwarten ist.
Zu beachten: In diesem Diagramm und dem folgenden sind auch die Resultate der drei ausgeblendeten Messungen eingetragen.

Diagramm 8.14: 'K·ST·cosTheta / ST'



- In Diagramm 8.14 wird der Ausdruck $K \cdot \gamma \cdot \cos\Theta$ gegen die Oberflächenspannung der Messflüssigkeiten dargestellt. Wenn der Verlauf der Werte ein Maximum anzeigt (γ^*), dann kann dieses analog zum Zisman-Plot der "Oberflächenspannung des Feststoffs" zugeordnet werden ($\gamma^* = \gamma_s$). Der sog. 'Equation of State Approach' (Neumann) erlaubt bisweilen hieraus zutreffende Vorhersagen über das Benetzungsverhalten der Probe.

  Letztendlich gehört diese Darstellung zum formalen Sachverhalt gemäß: $K \cdot \gamma \cdot \cos\Theta = m^2 \cdot 2 \cdot \eta / (t \cdot \pi^2 \cdot \Delta\rho^2)$, das bedeutet laut Young-Laplace-Gleichung Äquivalenz mit $K \cdot \gamma \cdot (\gamma s - \gamma sl)/\gamma = K \cdot (\gamma s - \gamma_{sl})$ ... und dies heisst nichts anderes, als dass γ^* durch ein hier auftretendes Minimum der Grenzflächenspannung γ_{sl} hervorgerufen wird. Wenn $\gamma_{sl}=0$ gilt, wäre γ^* tatsächlich identisch mit γ_s. Neben der komponentenfreien Sichtweise auf γ_s, ist der Sachverhalt jedoch noch theoretisch erschwert, da bei Annäherung der Werte von γ und γ_s, besonders wenn $\gamma < \gamma_s$ eintritt, nun π_e der Spreitungsdruck (spreading pressure) zunehmend in Erscheinung tritt. Denn: $\gamma_s = \gamma^\circ_s - \pi_e$, d.h. die wirksame Oberflächenenergie wird bereits durch Effekte der Dampfadsorption / Vorbenetzung (Precursor) herabgesetzt (γ°_s bezeichnet die Feststoff-Oberflächenenergie im Vakuum).

15. ===== Meldungen & Hinweise ======

1. Messtemperatur: Die Referenzdaten der Flüssigkeits-Oberflächenenergiekomponenten beziehen sich auf 20°C, hier: 25°C!! Es ist **Vorsicht** geboten.
2. Inkonsistente Daten zu 'Ethylenglykol': Für die OGC-Auswertung (II) wird mit '29 mN/m' ein anderer Wert für die LW-Komponente verwendet (sonst: Dispersangabe 30,9 mN/m für OWRK).
3. Inkonsistente Daten zu 'Toluol': Für die OGC-Auswertung (II) wird mit '28,5 mN/m' ein anderer Wert für die LW-Komponente verwendet (sonst: Dispersangabe 26,1 mN/m für OWRK).

- 'Meldungen': Falls Besonderheiten auftreten, die sich mit der Auswertung herausstellen können, werden diese ggf. von der Software detektiert und hier zur Rückkopplung ausgegeben. Evtl. dienen diese Hinweise zur Korrektur der Abläufe und Angaben. Sie können bei der Bewertung und Einordnung der Ergebnisse helfen.

- **Berichtseinstellungen - aktivierte Ausgabeeinstellungen:** Erläuterungstexte, detaillierte Ergebnisse, allgemeine Angaben, Zusammenfassungen Graphit, Bearbeitungshinweise, Prüfmittelüberwachung, Berichtseinstellungen, Authentifizierungen.
  Beschränkte Informationsausgabe durch negierte Optionen: formatierte Tabellen, Audit-Trail, Online-Protokoll, Status und Ausführungshinweise, sensorische Zusatzdaten + IFG-Ereignisse werden nicht angezeigt.

- **Temperaturangaben** beziehen sich auf die Skala der ITS-90. **Standardabweichungen:** Verschiedentlich werden Regressionsfunktionen mit Standardabweichungen bzw. Varianzen qualifiziert. Diese Angaben werden berechnet aus der Summe der Quadrate der Abweichungen der Einzelwerte zu jeweils berechneten Funktionswerten dividiert durch die Anzahl der Werte weniger 1. Sofern nicht anders bezeichnet, werden für ±(Standardmess-)Unsicherheiten einfache Standardabweichungen - ohne Erweiterungsfaktoren - angegeben, d.h. die Überdeckung betrifft 67% normalverteilter Werte.
  Form und Informationsfülle des Prüfberichts ist dadurch bedingt, dass Messdaten durch die zahlreichen Freiheitsgrade sehr vielgestaltig auftreten können. Die Variablen der Messung müssen vollständig dargestellt werden können, um verifizierbar zu sein. Vollständigkeit ist Voraussetzung für die Überprüfbarkeit und Haltbarkeit der Resultate sowie abgeleiteter Schlussfolgerungen. Nicht zuletzt erfordern einschlägige Bestimmungen (GxP, FDA cfr.11/21 etc.) zusammen mit schlicht zeitökonomischen Erwägungen diesen hiermit Großteils erledigten Aufwand. [Prüfberichte, wie dieser, werden dynamisch aus Metadaten erzeugt und benötigen daher sehr wenig Speicherplatz in der Datenbank]. Bei Routinemessungen und/oder für die evtl. parallel noch papieren geführte Ablage sollten die Prüfberichte zur Ressourcenschonung durch entsprechende Einstellungen der Formatier- und Ausgabeoptionen auf das Wesentliche gekürzt werden. Das ganze 'File', inklusive der zu Grunde liegenden Rohdaten, ist stets über die ID (hier Nummer 11342, Datenbank imeterData27) auffindbar und als Referenz oder Vergleich nutzbar. Ggf. enthalten nachfolgend ausgegebene Informationen, je nach Einstellungen und Berichtsvorlage (Stil = 'standard-i2'), verschieden detaillierte Begleitinformationen, wie die Angaben zur Ausführung der Messung, den Audit-Trail und Hinweise zur Prüfmittelüberwachung.

Prüfmittel

Die Wägeeinheit (WZA224) wurde am Vortag dieser Messung von M. Breitwieser justiert.
IMETER ID23903733: Technische Daten: Auflösung des Wägesystems 0,1 mg, Messunsicherheit (Linearität)*) 0,2 mg, Dichte der Justiermasse ρ_{cal}*) 8,000 g/cm^3, Luftdichte ρ_a*) 1,12783 kg/m^3; Schwerebeschleunigung g*) 9,80769 m/sec^2. Die Messauflösung der Temperaturmessung beträgt 0,01 K, die Unsicherheit*) 0,03 K. Akquisitions-Softwareversion IMETER 5.6.34, Lizenz *3037-4759*, Windows 5.1- Betriebssystem auf PC Ser.N°1480456102 (

*): ***Bearbeitungshinweis:*** *Die gekennzeichneten Angaben der Systemdaten können nachträgl*
den Messaufbau wirksam werden zu lassen. Änderungen auch an diesen Daten werden im Aud
Sie bitte die Ausgabe der Bearbeitungshinweise bei der Erstellung von Prüfberichten!

Report created by IMETER

„Der automatische Bericht präsentiert die Datenlage und führt eine (Vor-)Interpretation aus. Die Tabellendaten sind in Spalten Tab-separiert und können somit sehr einfach z.B. in Excel weiteranalysiert werden.
Jeder, der Messreihen zusammenfasst, forscht, auswertet, QS-Statistiken führt, kennt den Fall, dass manche Werte nicht ins Bild passen - Ausreißer? Die Dokumentation von Messungen, wie sie IMETER hier bietet, erlaubt es, sehr viel später noch die Plausibilität zu überprüfen. Das gibt Sicherheit und fördert Entdeckungen.

IMETER

Messtechnik - intelligent! nachhaltig! Zusammengefasst!

- *Feststoff- und Flüssigkeitsdichte, Ausdehnungskoeffizienten*
- *Grenz-, Oberflächenspannung und Kontaktwinkel*
- *Viskosität, Rheologie, DiVA, Konsistenz, Textur*
- *Porosität, Sorptivität, Oberflächenenergie u.v.a.*
- *freie und spezifische Automationen*

Auftragsmessungen?
Probieren Sie's einfach einmal!

©2018 IMETER / MSB Breitwieser MessSysteme
Verantwortung: Michael Breitwieser,
Morellstrasse 4, D-86159 Augsburg
Tel. (+49/0)821/706450, Fax (0)821/7473489

https://imeter.de