

# BESTIMMUNG DER FREIEN OBERFLÄCHENENERGIE FESTER ELEMENTE UND CHEMISCHER VERBINDUNGEN DURCH ULTRASCHALLMESSUNGEN. II. ANWENDUNGEN

Von

U. WAWRA und H. H. WAWRA<sup>1</sup>

Herrn Professor Dr. Karl Schoenemann zum 74. Geburtstag gewidmet

Auf der Grundlage der in Teil I entwickelten Methodik der Bestimmung der freien Oberflächenenergie fester und flüssiger Substanzen durch Ultraschall werden Zahlenergebnisse insbesondere zur Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie fester Elemente und chemischer Verbindungen genannt. Sie zeigen durchweg gute Übereinstimmung mit Einzelwerten konventioneller Methoden. Für NaCl ergibt sich z. B. ein Abfall der Isotropiewerte von 369 (0 °K) über 344 (300 °K), 305 (600 °K), 257 (800 °K) auf 204 (1000 °K) (alles in erg/cm<sup>2</sup>). Die „impact cleavage-technique“ liefert u. a. bei 298 °K 338 erg/cm<sup>2</sup>, die „heat of solution method“ über feines Pulver einen Mittelwert von 350 erg/cm<sup>2</sup>.

## 1. Einleitung

Der Teil II der Arbeit dient zur Nennung einiger Zahlenwerte zur Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie fester Elemente und Verbindungen. Diese Zahlenbeispiele sind ohne jedes Auswahlprinzip den ersten Resultaten eines umfassenden Computerprogramms entnommen, das Werte zur Temperaturabhängigkeit von hunderten von Werkstoffen bringt. Kurze Überprüfungen zeigen auch in andern Fällen außerordentlich befriedigende Übereinstimmungen und können angefordert werden. Auf auszugsweise und stark gekürzte Darstellung mußte hier Wert gelegt werden. Im Zusammenhang mit vorliegenden Ergebnissen sind abschließend einige Ausblicke von Interesse. Als bedeutende zusammenfassende Arbeiten müssen u.a. die Resultate aus [1] bis [9] empfohlen werden.

## 2. Zahlenresultate

### 2.1. NaCl

Tabelle 1 nennt die Zahlenwerte zur Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie von festem isotropem polykristallinem NaCl, Tabelle 2 die entsprechenden (durch Ultraschall gewonnenen) Werte für das flüssige NaCl. Die Oberflächenenergie sinkt danach von 369 erg/cm<sup>2</sup> im Bereich des absoluten Nullpunkts bis 204 erg/cm<sup>2</sup> bei 1000 °K ab. Der für den Schmelzpunkt extrapolierte Wert beträgt etwa 170 erg/cm<sup>2</sup>. Sodann fällt beim Wechsel des Aggregatzustandes

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

Tabelle 1

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie  $\sigma_f$  (erg/cm<sup>2</sup>)  
von isotropen NaCl-Vielkristallen ermittelt aus Einkristallmeßwerten

T (°K)	c <sub>11</sub>	c <sub>12</sub>	c <sub>44</sub>	s <sub>11</sub>	s <sub>12</sub>	s <sub>44</sub>	K <sub>f</sub> (10 <sup>11</sup> dyn/cm <sup>2</sup> )	$\sigma_f$ (erg/cm <sup>2</sup> )
	(10 <sup>-11</sup> dyn/cm <sup>2</sup> )			(10 <sup>-13</sup> cm <sup>2</sup> /dyn)				
4	5.73	1.04	1.33	18.483	-2.839	75.188	2.60	369
80	5.65	1.07	1.33	18.835	-2.999	75.188	2.60	369
230	5.08	1.13	1.30	21.419	-3.897	76.923	2.45	348
300	4.87	1.19	1.27	22.714	-4.460	78.740	2.42	344
400	4.50	1.29	1.25	25.477	-5.676	80.000	2.36	335
600	3.80	1.33	1.18	32.151	-8.335	84.746	2.15	305
800	3.10	1.16	1.09	40.514	-11.032	91.743	1.81	257
1000	2.40	0.96	1.00	54.012	-15.432	100.000	1.44	204

der Wert der freien Oberflächenenergie auf 135 erg/cm<sup>2</sup> (1073 °K) und 107 erg/cm<sup>2</sup> (1273 °K) (Tabelle 2), das sind bei Verflüssigung etwa 26—30%. Diese unsere Werte des festen NaCl liegen zwischen den für die (110)-Ebene gültigen Angaben von 445 erg/cm<sup>2</sup> und 189 erg/cm<sup>2</sup> (100)-Ebene bei 0 °K (theoretische Abschätzung nach [5]). Unser Raumtemperaturwert von 344 erg/cm<sup>2</sup> findet z. B. eine gute Stützung durch die 338 erg/cm<sup>2</sup> („impact cleavage method“ nach [14]), 350 erg/cm<sup>2</sup> als Mittelwert der Methode der Lösungswärme feinen Pulvers [39] oder der Bestimmung über die Sublimationsenergie (352 erg/cm<sup>2</sup> nach [26]). Bedenkt man, daß auf dem Gebiet der Bestimmung der Oberflächenenergie fester Substanzen die Sicherung der Größenordnung eine erstrebenswerte Aufgabe ist, dann sind solche Übereinstimmungen sehr gut. Methodenbedingt sind nämlich früher schon 4000 erg/cm<sup>2</sup>, ja 10000 erg/cm<sup>2</sup> bis zu 1 Million erg/cm<sup>2</sup> genannt worden [19, 27].

Die Werte der freien Oberflächenenergie im flüssigen Zustand liegen übereinstimmend nach eigener Methode und den Werten von JÄGER [1] sowie MAYER [20] unterhalb der Festkörperwerte. JÄGER [1], der gegen eine alkoholische Lösung gemessen hat, bekommt geringfügig niedrigere Resultate, was einleuchtend ist. Insgesamt gesehen bekommen wir damit erstmals ein geschlossenes Bild über die Temperaturabhängigkeit des NaCl bis etwa 1400 °C. (Die  $c_{ik}$  sind [28], Dichte  $\rho$  [1] und  $v$  [11] entnommen).

Tabelle 2

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie  $\sigma$  (erg/cm<sup>2</sup>)  
von flüssigem NaCl gewonnen durch Ultraschallmessungen über die Beziehung  
 $\sigma = k \cdot v^2 \cdot \rho$  mit  $k = 142(\text{cm})$

Temperatur T (°K)	Ultraschallgeschwindigkeit v (m/sec)	Dichte $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Freie Oberflächenenergie $\sigma$ (erg/cm <sup>2</sup> )
1073	2483	1.548	135
1273	2299	1.425	107

## 2.2 Germanium

Tabelle 3 nennt die Ergebnisse zur Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie zwischen 0—1155 °K ( $c_{ik}$ -Werte nach [44]). Es sind bisher nur 2 andere experimentelle Werte genannt worden (JACCODINE [22] mit der Spanne 1000 erg/cm<sup>2</sup> bis 1130 erg/cm<sup>2</sup> bei 77 °K durch die Spaltmethode), die mit den eigenen 1028 erg/cm<sup>2</sup> für 0°K aber bereits die gewünschte Übereinstimmung zeigen. Abschätzungen der Richtungsabhängigkeit (bei 0 °K durch GILMAN [13]) führen mit den Werten 1110 erg/cm<sup>2</sup> ((100)-Ebene) und 1050 erg/cm<sup>2</sup> ((110)-Ebene) und 726 erg/cm<sup>2</sup> ((111)-Ebene) zu analogen Resultaten (die eigenen Ergebnisse sind bekanntlich Mittelwerte des isotropen Vielkristallhauferkes).

Tabelle 3

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie  $\sigma_i$  (erg/cm<sup>2</sup>) von Germanium (isotrope Vielkristalle) ermittelt aus Einkristallmeßwerten

T (°K)	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{44}$	$K_i$ (10 <sup>11</sup> dyn/cm <sup>2</sup> )	$\sigma_i$ (erg/cm <sup>2</sup> )
	(10 <sup>11</sup> dyn/cm <sup>2</sup> )				
0	12.97	4.38	7.10	7.24	1028
298	12.40	4.13	6.83	6.87	976
373	12.34	4.19	6.77	6.90	979
473	12.19	4.16	6.68	6.83	970
573	12,01	4.09	6.59	6.73	956
673	11.83	4.01	6.50	6.62	940
773	11.65	3.93	6.41	6.50	923
873	11.44	3.44	6.31	6.37	905
973	11.21	3.73	4.21	6.22	883
1073	11.00	3.66	6.09	6.11	869
1155	10.86	3.65	5.96	6.05	859

## 2.3 Argon

Nachdem eine chemische Verbindung und ein Halbleiter untersucht worden waren, wird in Tabelle 4 ein festes Edelgas getestet (Ultraschallmessungen nach [9]). Diese Ergebnisse befriedigen wiederum, da die Schätzwerte von HAUL [2], die allgemein als zu tief angesehen werden, wesentlich überschritten sind, andererseits

Tabelle 4

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie  $\sigma_i$  (erg/cm<sup>2</sup>) von isotropen Argon-Vielkristallen ermittelt aus Einkristallmeßwerten

T (°K)	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{44}$	$K_i$ (10 <sup>11</sup> dyn/cm <sup>2</sup> )	$\sigma_i$ (erg/cm <sup>2</sup> )
	(10 <sup>11</sup> dyn/cm <sup>2</sup> )				
0	0.405	0.160	0.165	0.242	34.4
20	0.385	0.150	0.163	0.228	32.4
40	0.360	0.130	0.155	0.207	29.4
60	0.315	0.115	0.140	0.182	25.8
83.7	0.185	0.125	0.114	0.145	20.6

die rein theoretisch fundierten oberen Idealwerte nach SCHUTTLEWORTH [5] (die bei 0 °K zwischen 41 erg/cm<sup>2</sup> und 45 erg/cm<sup>2</sup> variieren) nicht erreicht werden. HAUL [2] fand 25,6 erg/cm<sup>2</sup> für 0 °K. Außerdem ist die Übereinstimmung für den flüssigen Aggregatzustand, wo direkte Vergleiche mit experimentellen Werten möglich sind, sehr gut. So werden für 84 °K freie Oberflächenenergien um 13,45 erg/cm<sup>2</sup> genannt, die Ultraschallmethode ergibt hier 13,50 erg/cm<sup>2</sup> [8].

## 2.4 Kupfer

Es ist hier eine Substanz aus der Reihe wichtiger Nichteisenmetalle herausgegriffen worden. Die Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie zeigt Tabelle 5. Die Werte sinken von 2016 erg/cm<sup>2</sup> bei 0 °K über 1955 erg/cm<sup>2</sup> bei 300 °K

Tabelle 5

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie  $\sigma_i$  (erg/cm<sup>2</sup>) von isotropen Kupfer-Vielkristallen ermittelt aus Einkristallmeßwerten

T (°K)	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{44}$	$s_{11}$	$s_{12}$	$s_{44}$	$K_i$ (10 <sup>11</sup> dyn/cm <sup>2</sup> )	$\sigma_i$ (erg/cm <sup>2</sup> )
	(10 <sup>11</sup> dyn/cm <sup>2</sup> )			(10 <sup>-13</sup> cm <sup>2</sup> /dyn)				
0	17.63	12.49	8.18	13.752	-5.703	12.225	14.20	2016
100	17.50	12.43	8.06	13.936	-5.788	12.407	14.12	2005
200	17.19	12.28	7.81	14.376	-5.990	12.804	13.92	1977
300	16.90	12.20	7.54	14.991	-6.285	13.263	13.77	1955
400	16.55	12.05	7.31	15.635	-6.587	13.680	13.55	1924
500	16.15	11.85	7.04	16.340	-6.915	14.205	13.28	1886
600	15.75	11.65	6.77	17.114	-7.276	14.771	13.02	1849
700	15.35	11.45	6.50	17.965	-7.676	15.385	12.75	1811
800	14.95	11.25	6.23	18.908	-8.119	16.051	12.48	1772

auf 1772 erg/cm<sup>2</sup> bei 800 °K ab und führen extrapoliert direkt in den Bereich, der durch andere experimentelle Methoden in Schmelzpunktsnähe gebildet wird (1417 erg/cm<sup>2</sup> bis 1800 erg/cm<sup>2</sup> nach [4, 12]). Ebenfalls weicht unser für den Schmelzpunkt gültige Wert der freien Oberflächenenergie des flüssigen Kupfers mit 1340 erg/cm<sup>2</sup> nur um 1% von dem Bestwert [18] anderer experimenteller Methoden (1355 erg/cm<sup>2</sup>) ab. Die  $c_{ik}$  sind [29] entnommen.

## 2.5 Kalium

Die Ultraschallpüfmethode wird hier verwandt, um eine Entscheidung in der Frage herbeizuführen, welcher der beiden Oberflächenenergiwerte 400.5 erg/cm<sup>2</sup> oder 101 erg/cm<sup>2</sup> (beide in [41] ohne Kommentar als für den Schmelzpunkt gültige Flüssigkeitswerte genannt) der zutreffendere ist. Tabelle 6 fällt diese Entscheidung ganz eindeutig im Sinne des niedrigeren Oberflächenenergiwertes von 101 erg/cm<sup>2</sup>, der sich übrigens auch logisch in die analogen Flüssigkeitswerte des Na, Rb, Cs und Li am Schmelzpunkt einordnet. Die Festkörperwerte der Ultraschallmethode ergeben 136 erg/cm<sup>2</sup> (4.2 °K), 132 erg/cm<sup>2</sup> (120 °K), 128 erg/cm<sup>2</sup> (195 °K), und 121 erg/cm<sup>2</sup>

Tabelle 6

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie  $\sigma$  (erg/cm<sup>2</sup>)  
 von flüssigen Kalium gewonnen durch Ultraschallmessungen über die Beziehung  
 $\sigma = k \cdot v^2 \cdot \rho$  mit  $k = 367$  (cm)

Temperatur T (°K)	Ultraschallgeschwindigkeit v (m/sec)	Dichte $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Freie Oberflächenenergie $\sigma$ (erg/cm <sup>2</sup> )
337	1820	0.83	101
373	1802	0.817	97
473	1752	0.795	90
573	1702	0.772	82

v- und  $\rho$ -Werte aus Landolt—Börnstein, Bd. II, Teil 5. 1967

bei 295 °K für Kalium ( $c_{ik}$  nach [42]). RICHMAN [46] findet bei rein theoretischen Abschätzungen 100 erg/cm<sup>2</sup> (in der (111)-Ebene), 130 erg/cm<sup>2</sup> (in der (112)-Ebene) und 150 erg/cm<sup>2</sup> (in der (100)-Ebene) bei 298 °K, was die eigenen 121 erg/cm<sup>2</sup> des regellos orientierten Vielkristallhaufwerkes gut stützt. Erwiesen ist damit, daß die Werte von STRATTON [7] von 80 erg/cm<sup>2</sup> bei 0 °K viel zu tief sind (wie auch seine anderen theoretisch fundierten Abschätzungen chemischer Elemente).

### 2.6 Cäsiumbromid

Tabelle 7. gibt die Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie von CsBr an, stellvertretend für die große Zahl der Substanzen, für die Vergleichswerte in dieser Weise noch nicht vorliegen. Der gute Ausfall der Ultraschallprüfung ( $c_{ik}$  nach [42]) zeigt sich schon daran, daß der auf den Schmelzpunkt extrapolierte Wert (130 erg/cm<sup>2</sup>) wiederum rund 1/3 über dem entsprechenden Flüssigkeitswert am Schmelzpunkt liegt (90 erg/cm<sup>2</sup> durch Ultraschalltests und 84 erg/cm<sup>2</sup> durch Messungen gegen alkoholische Lösung [1]).

Tabelle 7

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie  $\sigma_f$  (erg/cm<sup>2</sup>) von isotropen Cäsiumbromid-Vielkristallen ermittelt aus Einkristallmeßwerten

T (°K)	$c_{11}$	$c_{11}$	$c_{44}$	$K_f$ (10 <sup>11</sup> dyn/cm <sup>2</sup> )	$\sigma_f$ (erg/cm <sup>2</sup> )
	(10 <sup>11</sup> dyn/cm <sup>2</sup> )				
0	3.39	1.05	1.02	1.83	260
100	3.28	1.01	0.94	1.77	251
200	3.17	0.93	0.84	1.68	239
300	3.06	0.85	0.75	1.59	226
400	2.95	0.78	0.66	1.50	213
500	2.81	0.71	0.57	1.41	200
600	2.63	0.64	0.48	1.30	184
700	2.44	0.56	0.38	1.19	169
780	2.30	0.43	0.33	1.05	149

Greifen wir abschließend der Kürze halber noch aus den mehreren hundert Substanzen, für die die Temperaturabhängigkeit des festen Aggregatzustandes bestimmt wurde, allein die Raumtemperaturwerte des Te (344), Sn (822), Ta (2730), Nb (2400), Fe (2353), Na (233), Rb (83,6), In (597), U (1606), Si (1389), CuCl (305), CaO (1540), Sb (630), Bi (497), Se (300), S (347), Lu (675), Ga (818), Ni (2607), Al (1106), Pb (633), KCl (250), Li (418) (alles in  $\text{erg/cm}^2$ ) heraus, um nur einige interessante zu nennen, dann zeigt sich nicht nur in der Vielzahl der Fälle eine gute Übereinstimmung mit konventionellen Tests, sondern auch die Möglichkeit, überhaupt erst einmal zu einem ersten approximativen Zahlenwert für diesen oder jenen Werkstoff zu gelangen.

### 3. Ausblick

Wie in jedem andern Forschungsgebiet sind auch hier die erhaltenen Formeln und Zahlenwerte eingebettet in eine Kette von Einzelfortschritten. Ausgezeichnete Untersuchungen zum Einsatz der Schallgeschwindigkeitsmessungen bei der Oberflächenenergiebestimmung sind u. a. durch die Arbeiten [3], [6], [15], [16], [17], [20], [24], [31], [34] gegeben. Allen gemeinsam ist aber, daß es nicht in einem einzigen Fall gelang, Zahlenmaterial für die Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie für den Bereich des festen Aggregatzustandes bis hinein in den flüssigen anzugeben, was das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, als ein entscheidende Kriterium der technischen Praxis.

Andererseits können für die künftige Bearbeitung dieses Forschungsgebietes in analoger Weise jetzt schon verschiedene Fakten genannt werden, die beachtenswert sind:

Erstens muß herausgestellt werden, daß mit den bekannten Ultraschall- und Elastomatgeräten u. ä. im Probeninnern gemessen wird, während die meisten andern konventionellen Methoden an der Oberfläche messen. Der Ultraschalltest ist also weit weniger von Einflüssen des umgebenden Mediums abhängig als Meßmethoden, die an der Oberfläche messen bzw. Oberflächenschichten erfassen. U. a. beeinflußt die physikalische Adsorption die elastischen Konstanten von Einkristallen überhaupt nicht [37], d. h. auch dann nicht, wenn sich die adsorbierten Gase in porösen keramischen Systemen befinden. Schon damit wird klar, daß man die Wahl einer bestimmten Prüfmethode vorzugsweise nach dem spezifischen Ziel der Prüfungsaufgabe zu treffen hat.

Im Zusammenhang damit ist die Frage nach der Existenz hexagonaler Oberflächenschichten auf (100)-Ebenen von Gold, Platin, Rhenium etc. [35, 32] bzw. hexagonaler Arrangements von Sauerstoff-Ionen auf Re [32] usw. von Interesse. U. a. sollte es unter solchen Verhältnissen nicht verwundern, wenn die auf die Probenoberfläche der Relaxationszeit  $t \rightarrow \infty$  fixierten Prüfverfahren z. T. zu wesentlich tieferen Werten führen als die Ultraschalltests. Da zudem erweisen ist, daß diese hexagonalen Oberflächenschichten (u. a. auf (100)-Ebenen von Au und Pt) nur in bestimmten Temperaturbereichen auftreten [36], steht die Notwendigkeit von Ultraschalltests u. a. außer Zweifel.

Zweitens sind Effekte der Oberflächen-Relaxation u. ä. m. in den Zahlenwerten des vorliegenden Ultraschallmeßverfahrens nicht besonders berücksichtigt. Es ließen sich analog FLOOD [37] bzw. BENSON [23] nun ebenfalls Korrekturen anbringen, wie das auch für die gegenwärtig zuverlässigste experimentelle Direktbestimmungsmetho-

de (zero-creep technique) notwendig wird (hier müssen z. T. ebenfalls probengeometrische Faktoren durch Korrekturen der Meßergebnisse berücksichtigt werden). Die Bemerkungen FLOODS [37] scheinen deutlich zu machen, daß dieses Korrigieren zunächst wohl noch nicht eindeutig klarere Verhältnisse schafft. Auch BENSON [23] hat zunächst recht erheblich ausfallende Korrekturglieder später wieder zu niedrigeren Beträgen hin korrigiert, so daß (besonders bei Salzen, Oxiden, Karbiden usw.) hinsichtlich weiterer Korrekturvorhaben u. a. auf die Arbeiten von LIVEY und MURREY [10], WALTON [25] u. a. verwiesen wird. Unter diesen und ähnlichen Aspekten sind die Oberflächenenergie-Prüfverfahren und besonders die Ultraschall-Testmethode des gegenwärtigen Standes zu betrachten, wobei letztere die dringend benötigten ersten Abschätzungen der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie für viele Werkstoffe liefert. Weitere Verbesserungen sind selbstverständlich schon jetzt denkbar (u. a. eventuelle Prüfung über Oberflächenwellen).

Drittens muß bei allen Vergleichen und künftigen prüftechnischen Verbesserungen auch daran gedacht werden, daß die effektive Oberflächenenergie während des Experiments zumeist ja gar nicht konstant bleibt (die Ultraschalltestmethode dürfte hiervon am wenigsten betroffen werden). Bei der Oberflächenenergie-Bestimmung der Relaxationszeit  $t \rightarrow \infty$  kann man davon ausgehen, daß z. B. Umordnungen in der Oberfläche durch Partikelaufnahme (Chemisorption), physikalische Adsorption, rein gittergeometrische Oberflächeneffekte bzw. Vibrationsphänomene zeitfaktormäßig voll ablaufen konnten und spezifisches Gleichgewicht genähert vorliegt. Bei der vieldiskutierten Spalttechnik usw. kann man die „fresh surface“ (Relaxationszeit  $t=0$ ) als die ohne Partikelumordnungen in Oberflächenschichten und ohne Partikelanlagerungen bzw. Partikelaufnahme entstandene Festkörperoberfläche definieren. Da aber eine Zerreißzeit (Bruchzeit)  $t=0$  eben nur näherungsweise möglich ist, ist man gezwungen von „quick-cleavage“ und „slow-cleavage technique“ [19] zu sprechen, und die Meßergebnisse klaffen ja dann auch erwiesenermaßen (z. B. NaCl) schnell um einen Faktor 10 auseinander.

#### Literatur

- [1] Jäger, F. M.: Z. anorg. Chem. **101**, 1 (1917).
- [2] Haul, R.: Z. physik. Chem. **B53**, 337 (1943).
- [3] Auerbach, R.: Experientia **4**, 13, (1948); Kolloid. Z. **113**, 97 (1949); **114**, 145 (1949).
- [4] Udin, H., A. J. Shaler, J. Wolf.: Trans. AIME **185**, 186 (1949).
- [5] Shuttleworth, R.: Proc. Roy. Soc. **A62**, 167 (1949).
- [6] Altenburg, K.: Z. physik. Chem. **195**, 145 (1950).
- [7] Shtraton, R.: Phil. Mag. **44**, 1236 (1953).
- [8] Autorenkollektiv, Gmelin, Handbuch d. anorg. Chem. Bd. Argon, Verlag Chemie Weinheim 1955.
- [9] Henkel, J.: J. Chem. Phys. **23**, 686 (1955); Phys. Rev. **151**, 689 (1966).
- [10] Livey, D. T., P. Murray: J. Amer. Ceram. Soc. **39**, 363 (1956).
- [11] Bockris, O. M., N. E. Richards: Proc. Roy. Soc. (A) **241**, 44 (1957).
- [12] Fisher, J. C., C. G. Dunn: Surface and interfacial tensions of single-phase solids. Verlag John Wiley 1957.
- [13] Gilman, J. J.: J. appl. phys. **31**, 2213 (1960).
- [14] Kusnezov, W. D.: Einfluß d. Oberflächenenergie auf das Verhalten fester Körper. Akad. Verlag Berlin 1961.
- [15] Rao, R. V., V. V. Rao: Z. physik. Chem. **221**, 357 (1962).
- [16] Demtschenko, W. I.: Z. fiz. Kim. **36**, 2524 (1962).
- [17] Pitschugin, J. F.: Izv. vyssich utschebnych zaved. Fiz., Tomsk Nr. 6, S. 77, (1962).
- [18] Grosse, A. V.: J. inorg. nuclear chem. **24**, 153 (1962).

- [19] *Norman, S.*: Amer. J. Phys. 30, 51 (1962).  
 [20] *Mayer, S. W.*: J. phys. chem. 67, 2163 (1963).  
 [21] *Inman, M., H. Tipler*: Met. Rev. 8, 105 (1963).  
 [22] *Jaccodine, R. J.*: J. Electrochem. Soc. 110, 524 (1963).  
 [23] *Benson, G. C., P. I. Freeman*: Advanc. chem. 33, 26 (1961); J. Amer. Ceram. Soc. 46, 43 (1963).  
 [24] *Nischenko, W. I.*: Diss. Univ. Kiev 1963.  
 [25] *Walton, A. G.*: J. Amer. Ceram. Soc. 48, 151 (1965).  
 [26] *Bruce, R. H.*: Aspects of the surface energy of ceramics, Edit. G. H. Stewart, Acad. Press, London 1965.  
 [27] *Bikerman, J. J.*: phys. stat. sol. 10, 9 (1965),  
 [28] *Overton, W., R. Swim*: Phys. Rev. 84, 758 (1951); Phys. Rev. 49, 50 (1963); 50, 449 (1966); 61, 84 (1942); 161, 877 (1967).  
 [29] *Overton, W., J. Gaffney*: Phys. Rev. 98, 969 (1955); J. Phys. Chem. Sol. 16, 92 (1960); J. Appl. Phys. 37, 3569 (1966).  
 [30] *Gilman, J. J.*: Trans. ASM 59, 597 (1966).  
 [31] *Demtschenko, B. B.*: Fiz. Met. i Metallov. 21, 632 (1966).  
 [32] *Tucker, C. W.*: J. Appl. Phys. 37, 3013 (1966).  
 [33] *Jones, H., G. M. Leak*: Metal Sci. J. 1 211 (1967).  
 [34] *Yatschimirski, V. K.*: Ukrain. Kim. Zur. 33, 881 (1967).  
 [35] *Fedaki, D. G., N. A. Gjostein*: Surface Sci. 8, 77 (1967).  
 [36] *Somorai, G. A.*: Surface Sci. 8, 98 (1967).  
 [37] *Flood, A.*: The Solid-gas Interface, Vol. I, 1967, Chapt. 8, S. 203—264, Marcel Dekker Inc., New York.  
 [38] *Allen, B. C.*: Final Rept. AD. 673793 Batelle Mem. Inst. Columbus (Ohio) 1968.  
 [39] *Juga, J. J.*: Surface Energy of ceramic materials, Batelle Mem. Inst. Columbus (Ohio) 1969.  
 [40] *Zadukmin, S. N. I. G. Shebzukova*: Fiz. Met. i Metallov. 28, 434 (1969).  
 [41] Autorenkollektiv, Handbook Chem. Phys., Chemic. Rubber Co, F 19 (1969/70).  
 [42] *Hearmon, R. F.*: Landolt-Börnstein, Neue Serie, Gruppe III, Bd. 1, Elastische Konstanten, Springer-Verlag 1969.  
 [43] *Andreeva, I. A., V. S. Iuschchenko, L. S. Briukhanova, E. D. Shchukin und P. A. Rehbinder*: Dokl. Akad. Nauk 191, 373 (1970) Nr. 2.  
 [44] *Burenkov, J. A., C. P. Nikanorov, A. W. Stepanov*: Fiz. Tverd. tela 12, 2428 (1970).  
 [45] *Jones, H.*: Metal Sci. J. 5, 15 (1971).  
 [46] *Richman, M. H.*: Brown Univ. Techn. Rept., AT (30-1)-2394-25, Jan. 1967.

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

### II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

\*\*\*

У. Вавра, Г. Г. Вавра

На основе описанной в первой части методики указываются количественные результаты температурной зависимости свободной поверхностной энергии твердых простых и сложных веществ. Почти все они хорошо совпадают с отдельными значениями, полученными другими традиционными методами. Для NaCl например, было получено уменьшение значений изотропии от 369 (0° K) через 344 (300° K) до 204 (1000° K) (все данные в эрг/см<sup>2</sup>). По методу раскальвания, было получено значение 338 эрг/см<sup>2</sup> (298° K), а по методу теплоты растворения мелкого порошка среднее значение составляет 350 эрг/см<sup>2</sup>.