

Sitzungsperiode 1942/1943

11. Wissenschaftssitzung der Ordentlichen Mitglieder

8. Januar 1943

- Adolf Baeumker:** Ansprache zum 50. Geburtstag des Präsidenten der Akademie Reichsmarschall Hermann Göring
(wiedergegeben auf Seite 228)
- Hubert Scharadin:** Ansprache zum 85. Geburtstag des Ordentlichen Mitglieds auf Lebenszeit Carl Cranz
(wiedergegeben auf Seite 224)
- Georg Joos:** Härte der Werkstoffe und chemische Bindung

Härte der Werkstoffe und chemische Bindung

Von Georg Joos

(Auszug)

I. Härte definitionen

Die wichtigsten Hartstoffe Diamant und Wolframcarbid haben in Europa keine oder unzureichende Rohstoffgrundlagen. Wenn man im Dienst des Schöpfers des Vierjahresplans nach Möglichkeiten sucht, gleichwertige Stoffe auf einheimischer Grundlage zu finden, so gibt die Atomforschung wertvolle Richtlinien.

Als Härte definiert man den Widerstand, den ein Stoff dem Eindringen eines andern Körpers entgegensetzt. Bei diesem Eindringen kann der Stoff Risse bekommen (Ritzhärte) oder plastisch deformiert werden (Verformungshärte). Die letztere Härte wird bei der technischen Prüfung von Metallen (Brinell-Härte) gewöhnlich bestimmt. Stellt man sich die Bindungskräfte grob sinnlich als Federn vor, so werden bei der Ritzhärte die Federn zerrissen, bei der Verformungshärte nur in neue Lagen gezwungen, beides wird aber um so schwerer gehen, je fester die Bindung ist. Es ist daher für unsere Untersuchungen unwesentlich, von welcher Härte wir ausgehen, doch ist im folgenden der Ritzhärte der Vorzug gegeben. Für diese gibt es bekanntlich die Mohs'sche Skala, die aber lediglich eine Reihenfolge bestimmt. Für quantitative Untersuchungen muß man ein Zahlenmaß haben, z. B. den Druck, der beim Eindringen einer kleinen Kugel den ersten Riß erzeugt. Bei allen derartigen Messungen zeigt es sich, daß der Sprung in der Mohs'schen Skala von 9 (Korund) zu 10 (Diamant) größer ist als der von 1 bis 9. Und gerade in diesem Gebiet liegen die uns interessierenden Stoffe.

2. Die Typen der chemischen Bindung

Die Atommechanik hat ergeben, daß das, was man als chemische Bindung bezeichnet, die Überlagerung von vier verschiedenen Erscheinungen ist, die nur in seltenen Grenzfällen einzeln allein ausgebildet sind. Diese sind:

- a) Die elektrostatische Anziehung zwischen entgegengesetzt geladenen Partnern. Diese ist der Rechnung am leichtesten zugänglich, insbesondere kann man sofort sagen, daß die Trennungsarbeit umgekehrt mit der Entfernung abnimmt.

- b) Die Elektronenpaarbindung. Diese Art von Bindung, die dem Valenzstrich der Chemie am meisten entspricht, ist ein typisch quantenmechanischer Effekt, der am Beispiel der H_2 -Molekel so beschrieben werden kann: Besitzen die beiden Elektronen entgegengesetzte Richtungen der magnetischen Momente, der sogenannten Spins, so bilden sie eine gemeinsame Elektronenwolke um beide Kerne; bei gleichgerichteten Spins ist die Ladungsverteilung eine andere, bei der Abstoßung eintritt. Das Wesentliche ist gerade die gegenseitige Absättigung der Spins. Voraussetzung ist daher, daß die Partner einzelne, nicht im Atom selbst bereits gepaarte Elektronen haben. Diese entsprechen den Valenzstrichen. Auch diese Bindung nimmt mit der Entfernung der Partner rasch ab, da dann die gemeinsame Elektronenwolke von zwei Elektronen sich auf einen größeren Raum verteilt. Dadurch, daß bei bestimmten Zuständen der Atomelektronen die Ladungsverteilung nicht kugelsymmetrisch ist, sondern sich in einzelne Richtungen mit erhöhter Dichte erstreckt, entstehen die gerichteten Valenzen, z. B. die tetraedrisch angeordneten vier Kohlenstoffvalenzen.
- c) Die metallische Bindung. Diese Art von Bindung, von der man nur bei größeren Komplexen (Kristallen) sprechen kann, ist dadurch gekennzeichnet, daß ähnlich wie bei b) gemeinsame Bindeelektronen da sind, diese aber sich so leicht verschieben lassen, daß dadurch die hohe, ein Metall kennzeichnende Leitfähigkeit entsteht.
- d) Die van der Waalssche Bindung. Nur der Vollständigkeit halber sei die schwache Bindung erwähnt, welche auch noch bei neutralen Atomen ohne Valenzen oder bei Molekeln mit abgesättigten Valenzen durch eine geringe Deformation der Elektronenhüllen entsteht und die den Zusammenhalt dieser Stoffe im festen Zustand bewirkt.

3. Die chemische Bindung in den verschiedenen Kristallgittern und deren Härte

- a) Ionengitter. Am einfachsten zu verstehen ist der Zusammenhalt in den Gittern der aus Ionen aufgebauten Salze, wie $NaCl$, denn hier liegt rein elektrostatische Bindung vor. Wegen der Kugelsymmetrie des elektrischen Feldes dieser geladenen Ionen sind diese Gitter einfachster Art, nämlich die kubisch dichtester Kugelpackungen. Ihre Energie, d. h. die Arbeit, die erforderlich ist, um die Ionen

unendlich weit voneinander zu entfernen, läßt sich leicht berechnen. Trägt man die Härtezahlen gegen die Gitterenergie auf, so erhält man für die Reihe der 1-1- und 2-2-wertigen Ionengitter (Abbildung 1) Kurven, die ganz den Erwartungen entsprechen: Je kleiner die Ionen sind, desto größer die Gitterenergie, desto größer die Härte. Dagegen können wir die beiden Reihen miteinander nicht in bezug

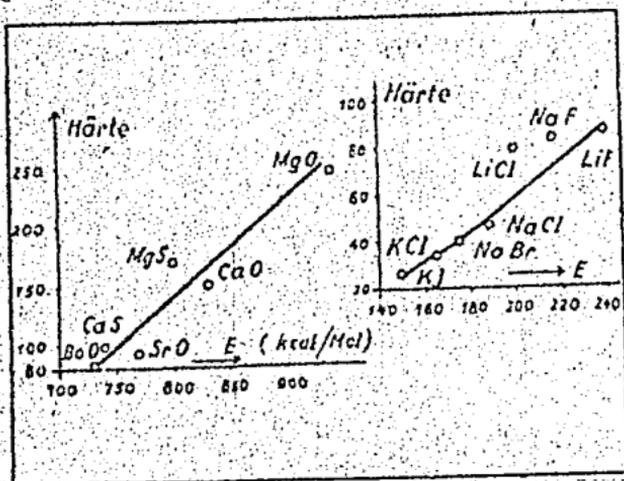


Abb. 1

Härtezahlen kubischer Gitter in Abhängigkeit von der Gitterenergie

bringen: Die Härtezahl 80 gehört bei den 1-1-wertigen Gittern zu Energie 240 kcal, bei den 2-2-wertigen aber zu 730 kcal. Der Grund liegt darin, daß, wenn wir das Gitter zerreißen, wir nicht die Arbeit zur völligen Auflösung leisten müssen, sondern nur die zur Bildung der beiden neuen Oberflächen entlang der Trennfläche. Da aber diese Oberflächenenergie wieder elektrostatischer Natur ist, anderseits ihre Berechnung viel unsicherer ist, haben wir die bequemere Gitterenergie genommen, die innerhalb derselben Reihe mit der Oberflächenenergie parallel geht. Den Höchstwert an Härte liefert die wesentlich elektrostatische Bindung im Al_2O_3 (Korund) mit 1000 in unserem Maß bzw. 9 in der Mohs'schen Skala. Dies entspricht dem dreifach geladenen Aluminiumion. Der Gittertyp ist aber entsprechend der chemischen Formel verwickelter, so daß wir die Rechnung für kubische Gitter nicht anwenden dürfen.

- b) Gitter mit Elektronenpaarbindung: Als Musterbeispiel eines Gitters, das durch Elektronenpaare zusammengehalten wird, ist der Diamant anzusehen. Entsprechend einer tetraedrischen Ladungsverteilung in dem betreffenden Zustand des C-Atoms ist das Diamantgitter aus regulären Tetraedern aufgebaut (Abbildung 2). Wie F. Hund [1] gezeigt hat, ist die Bindungsenergie zwischen zwei Atomen etwa dieselbe wie zwischen zwei C-Atomen in aliphatischen C-Verbindungen,

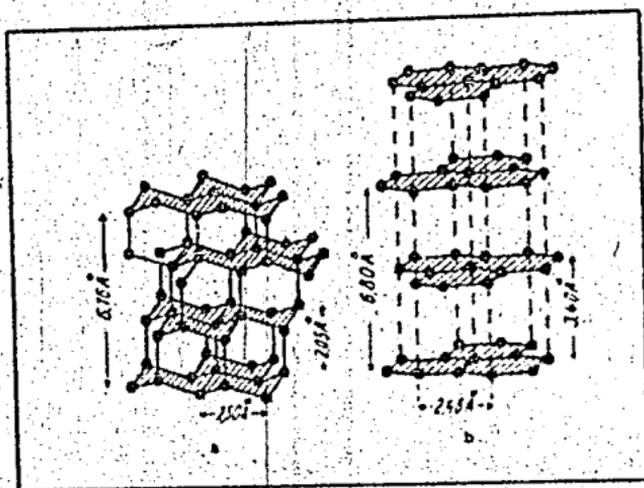


Abb. 2

a) Diamantgitter, b) Graphitgitter

also 75 kcal. Fürs ganze Gitter ergibt sich damit, da von jedem C-Atom vier Bindungen ausgehen, jedes Atom aber doppelt gezählt wird, 150 kcal. Diese Zahl ist am Maß der elektrostatischen Energien klein, sie darf aber aus den oben angeführten Gründen gar nicht damit verglichen werden. Kohlenstoff kommt bekanntlich fast immer in der Modifikation des Graphit vor. Wie die röntgenographische Analyse ergibt, sind beim Graphit die C-Atome in Sechserringen angeordnet, die dem Benzolring entsprechen. Diese Bindung ist noch etwas fester als die aliphatische C-Bindung, aber alle Valenzen sind innerhalb der Ringe verbraucht, und der Zusammenhalt der einzelnen Ebenen wird fast nur durch van der Waalsche Kräfte bewirkt. Damit erklären sich die merkwürdigen Eigenschaften des

Graphits: Die leichte Spaltbarkeit entlang dieser Ebenen, die ihn geradezu als Schmiermittel geeignet machen, die große Härte gegenüber Versuchen, diese Ebenen zu zerreißen und die bei der Mikrohärtprüfung diejenige von Diamant übertrifft [2]. Wenn man vom Diamant zu den homologen Tetraedergittern übergeht, so kann man für diese zwar die Gitterenergie nicht berechnen, wenn man aber den Abstand als qualitatives Maß nimmt, so erhält man wieder eine klare Kurve (Abbildung 3). Aus ihr geht die günstige Stellung des unbegrenzt zur Verfügung stehenden SiC (Karborsunds) hervor.

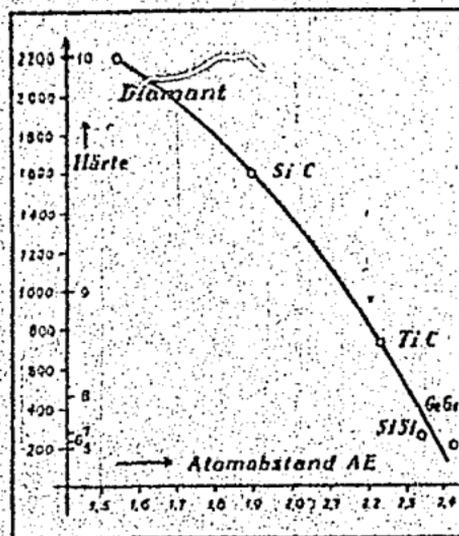


Abb. 3

Härtezahlen tetraedrischer Gitter in Abhängigkeit vom Atomabstand
 (Hochwerte links: absolute, rechts Mohs'sche Härten)

- c) Metallgitter. Die reine Metallbindung ist eigentlich nur bei den Alkalimetallen ausgeprägt. Wie aus Abbildung 4 hervorgeht, in welchem die Metalle nach ihrer Stellung im periodischen System unter Zufügung der Mohs'schen Härten eingetragen sind, liefert diese Bindung nur ganz geringe Härten. Dagegen finden wir größere Härtezahlen bei den sogenannten Übergangselementen. Beim Fortschreiten im periodischen System wird von Sc an das neu hinzukommende Elektron nicht in die bereits angefangene Gruppe vier-

quantiger Elektronen eingereicht, sondern es wird nachträglich eine Gruppe von dreiquantigen Elektronen vom sogenannten d-Typ, deren Zahl 10 erreichen darf, ausgebaut. Solange diese Gruppe nicht vollständig ist, zeigt der hohe Magnetismus der freien Atome, daß diese Elektronen zum größten Teil mit ihren Spins nicht gepaart sind, somit noch als Valenzen zur Verfügung stehen. Beim Übergang zum Metall bilden diese aber Elektronenpaarbindungen, wie der Verlust des Magnetismus bei Sc, Ti, V, Cr und zum Teil noch Mn zeigt. In der ersten Reihe der Übergangselemente beteiligen sich

Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa			IB	IIb	IIIb	IVb	Vb	
Li 0,6	Be 3,0			<i>Härtezahlen der reinen Metalle nach ihrer Stellung im periodischen System</i>									9	10	11
Na 0,4	Mg 2,6														
K 0,5	Ca 2	Sc -	Ti 5,0	V 7(8)	Cr 9(1)	Mn 0	Fe 4,5	Co 5	Ni 5	Cu 3,0	Zn 2,5	Ga 1,5	Ge 6	As 3,5	
Rb 0,3	Sr 1,0	Y -	Zr 4,5	Nb 6,5	Mo 6,0	-	Ru 7,5	Rh 6	Pd 4,0	Ag 2,7	Cd 2,0	In 1,2	Sn 1,8	Sb 3,0	
Cs 0,2	Ba -	La -	Hf 7	Ta 7	W 7	Re -	Os 7,0	Ir 6,5	Pt 4,3	Au 2,5	Hg 1,5	Tl 1,2	Pb 1,5	Bi 2,0	
s	2	2	2	2	2	2	(2)	(2)	(2)	1	2	(2)	(2)	(2)	
p	-	-	-	-	-	-	(-)	(-)	(-)	-	-	(6)	(2)	(3)	
d	-	-	1	2	3	4	5	(6)	(7)	(8)	10	10	10	10	

Abb. 4

Metallhärten nach der Stellung im periodischen System. Unten sind die Bahntypen s, p, d der Elektronen nach ihrer Besetzung angegeben. Elektronengruppen, die für die Bindung zusammenzufassen sind, sind durch Ellipsen verbunden; Nichtmetalle durchstrichen, Halbleiter gestrichelt durchstrichen

also bis zu vier 3d-Elektronen an der Paarbindung, wegen der zunehmenden Größe steigt diese Zahl noch bei den homologen Reihen. Durch diese feste Verkettung entsteht die große Härte von Cr, W usw. Wir können die Bindung noch fester machen, wenn wir diese Valenzen mit den Valenzen der kleinen C-Atome verbinden, da ja die Paarbindung mit Verkleinerung des Abstands der Partner fester wird. So entstehen die harten Carbide der Übergangselemente, von denen Wolframcarbid das bekannteste ist.

4. Ideal- und Realkristalle

Das bisher gewonnene recht befriedigende Bild muß nun ergänzt werden durch den Tatsachenkomplex der Fehlstellen der Kristalle. Die wirklichen Kristalle sind keine fehlerfreien Gitter, sondern sie enthalten Baufehler, z. B. Lücken. Eine große Zahl von Erscheinungen hat die Existenz solcher Fehlstellen bei den salzartigen Kristallen in Evidenz gesetzt. Diese haben auf die Festigkeitseigenschaften einen entscheidenden Einfluß [3], da sich an diesen Punkten die ersten Risse viel eher bilden und dann dort eine Konzentration der Spannungen stattfindet. So kommt es, daß beim Steinsalz unter normalen Verhältnissen die beobachtete Zerreißfestigkeit etwa 1700mal kleiner ist als die berechnete. In sehr kleinen Bezirken, wie sie bei der Mikrohärteprüfung untersucht werden, beobachtet man wesentlich höhere Werte, weil man dabei bereits Gebiete ohne Fehlstellen nach Zufall erwischt. Das Verhältnis zwischen beobachteter und berechneter Festigkeit nimmt mit steigender Bindungsenergie zu und beträgt z. B. bei Quarz nur noch 1 : 60. Man geht wohl nicht fehl, wenn man dies so versteht: Je größer die Bindungsenergie ist, um so mehr Energie muß man aufwenden, um eine Lücke zu schaffen, bei kleiner Bindungsenergie reicht bereits die Wärmeenergie hin. Dies zeigt sich u. a. daran, daß bei diesen Salzen der makroskopisch beobachtete Ausdehnungskoeffizient mehrere Prozent größer ist als die röntgenographisch gemessene Gitterausdehnung [4]. Da die festeste Bindung am wenigsten Fehlstellen hat, wird die Reihenfolge der Härten der Stoffe durch diese neuen Tatsachen nicht wesentlich verändert.

5. Möglichkeiten neuer Hartstoffe

Die große Härte des Diamanten ist nach unseren Betrachtungen kein Zufall, sondern eine Folge der vierfachen Elektronenpaarbindung bei sehr kleinem Abstand. Wenn man nach gleichwertigen Stoffen sucht, so stellt SiC wegen des vergrößerten Abstands ein abgeschwächtes Modell dar. In bezug auf den Abstand würde man aber günstiger fahren, wenn man statt des großen Si-Atoms ein B-Atom, das allerdings nur drei Valenzen besitzt, einführen würde. In der Tat ist die Ritzhärte des Borcarbid höher als die des Karborandams SiC [5]. Borcarbid hat aber in gewissem Grad die Eigenschaft von Graphit, so daß man die Kristallite mit einem Holzstäbchen zerdrücken kann. Ob dies wirklich eine Gittereigenschaft oder eine Unvollkommenheit der Herstellung ist, muß die röntgenogra-

plische Untersuchung aufklären, die leider bisher noch kein eindeutiges Ergebnis über die Struktur gebracht hat, die überhaupt erst die Formel B_4C sicherstellte [6]. Für viele Zwecke benötigt man leitende Hartstoffe, die mit anderen Metallen verbunden werden können (Widia). Dazu eignen sich weder SiC noch BC . Dagegen dürfte der Ersatz von Wolframcarbid durch die Carbide der Übergangselemente der dritten Reihe des periodischen System, in erster Linie TiC , VC und CrC , durchaus möglich sein. Endlich kann durch Beeinflussung der Störstellen vielleicht bei bekannten Hartstoffen noch eine Besserung erzielt werden. Denn kleinste Verunreinigungen können die Lockerstellen, wie ja dem Metallkundler geläufig, sehr weit beeinflussen. $\frac{1}{1000}$ Molprozent $PbCl_2$ erhöht die Zerreibfestigkeit von $NaCl$ aufs 3fache. Es ist also sehr wohl denkbar, daß durch die richtigen Zusätze BC oder SiC verbessert werden können. Hier ist man leider stark aufs Probieren angewiesen. Tatsächlich ist aber Karborund verschiedener Herkunft ebenso wie Korund verschiedener Herkunft in seinen Eigenschaften verschieden.

Schrifttum

- [1] F. Hund, *Zs. f. Phys.*, 74, 1, 1932.
- [2] E. O. Bernhard, *Zs. f. Metallkunde*, 53, 138, 1941.
- [3] Zusammenfassende Darstellung bei A. Smekal, *Hdb. d. physikalischen und technischen Mechanik*, IV, 2. Hälfte, S. 1, Leipzig 1931.
- [4] A. Gott, *Ann. d. Physik*, 41, 520, 1912.
- [5] Referat über B_4C in »Die Schleif- und Poliertechniken«, 12, 199, 1935.
- [6] F. Laves, *Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen*, 1, S. 57, 1934.

Weiteres Schrifttum

- Zur chemischen Bindung z. B. A. Eucken, *Lehrbuch der chemischen Physik*, I. Bd, S. 366, 2. Aufl. Leipzig 1938.
- E. Friedrichs, Die Härte anorganischer Verbindungen und die der Elemente, *Fortschr. d. Chem. Phys. und phys. Chem.* Bd 18, H. 12, 1926.
- V. M. Goldschmidt, *Zs. f. techn. Phys.* 8, 251, 1927. Konstruktion von Kristallen.