

et
elektrotechnik

mb
maschinenbau



James F. Shackelford

Werkstofftechnologie für Ingenieure

Grundlagen – Prozesse – Anwendungen

6., überarbeitete Auflage

Werkstofftechnologie für Ingenieure

Grundlagen – Prozesse – Anwendungen

**Unser Online-Tipp
für noch mehr Wissen ...**



... aktuelles Fachwissen rund
um die Uhr – zum Probelesen,
Downloaden oder auch auf Papier.

www.InformIT.de

James F. Shackelford

Werkstofftechnologie für Ingenieure

Grundlagen – Prozesse – Anwendungen

6., überarbeitete Auflage



ein Imprint von Pearson Education
München • Boston • San Francisco • Harlow, England
Don Mills, Ontario • Sydney • Mexico City
Madrid • Amsterdam

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Die Informationen in diesem Buch werden ohne Rücksicht auf einen eventuellen Patentschutz veröffentlicht. Warennamen werden ohne Gewährleistung der freien Verwendbarkeit benutzt. Bei der Zusammenstellung von Texten und Abbildungen wurde mit größter Sorgfalt vorgegangen. Trotzdem können Fehler nicht ausgeschlossen werden. Verlag, Herausgeber und Autoren können für fehlerhafte Angaben und deren Folgen weder eine juristische Verantwortung noch irgendeine Haftung übernehmen. Für Verbesserungsvorschläge und Hinweise auf Fehler sind Verlag und Autor dankbar.

Es konnten nicht alle Rechteinhaber von Abbildungen ermittelt werden. Sollte dem Verlag gegenüber der Nachweis der Rechteinhaberschaft geführt werden, wird das branchenübliche Honorar nachträglich gezahlt.

Alle Rechte vorbehalten, auch die der fotomechanischen Wiedergabe und der Speicherung in elektronischen Medien.
Die gewerbliche Nutzung der in diesem Produkt gezeigten Modelle und Arbeiten ist nicht zulässig.

Fast alle Produktbezeichnungen und weitere Stichworte und sonstige Angaben, die in diesem Buch verwendet werden, sind als eingetragene Marken geschützt. Da es nicht möglich ist, in allen Fällen zeitnah zu ermitteln, ob ein Markenschutz besteht, wird das © Symbol in diesem Buch nicht verwendet.

Authorized translation from the English language edition, entitled INTRODUCTION TO MATERIALS SCIENCE FOR ENGINEERS, 6th Edition by SHACKELFORD, JAMES F., published by Pearson Education, Inc., publishing as Prentice Hall, Copyright © 2005, 2000 by Pearson Education, Inc., Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey 07458

All rights reserved. No part of this book may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording or by any information storage retrieval system, without permission from Pearson Education, Inc.

German language edition published by Pearson Education Deutschland GmbH, Copyright © 2005

Umwelthinweis:
Dieses Produkt wurde auf chlorfrei gebleichtem Papier gedruckt.
Die Einschrumpffolie – zum Schutz vor Verschmutzung – ist aus umweltverträglichem und recyclingfähigem PE-Material.

10 9 8 7 6 5 4 3 2 1

07 06 05

ISBN 3-8273-7159-7

© 2005 Pearson Studium
ein Imprint der Pearson Education Deutschland GmbH,
Martin-Kollar-Straße 10-12, D-81829 München/Germany
Alle Rechte vorbehalten
www.pearson-studium.de
Lektorat: Marc-Boris Rode, mrode@pearson.de
Rainer Fuchs, rfuchs@pearson.de
Übersetzung: Dip.-Ing. Frank Langenau, Chemnitz
Fachlektorat: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Wirt.Ing. Wolfgang Tillmann, Universität Dortmund
Korrektorat: Barbara Decker, München
Einbandgestaltung: adesso 21, Thomas Arlt, München
Herstellung: Philipp Burkart, pburkart@pearson.de
Satz: mediaService, Siegen (www.media-service.tv)
Druck und Verarbeitung: Kösel, Krugzell (www.KoeselBuch.de)

Printed in Germany

Inhaltsverzeichnis

Vorwort zur deutschen Ausgabe **13**

Inhalt und Aufbau	13
Die Online-Inhalte der Companion Website (CWS)	14
Die Lesergruppen	14
Der Bearbeiter der deutschen Ausgabe	15

Vorwort zur Originalausgabe **15**

Änderungen in der sechsten Ausgabe	18
Danksagungen	18
Über den Autor	19

Kapitel 1 Technische Werkstoffe **21**

1.1 Die Welt der Werkstoffe	23
1.2 Werkstoffwissenschaft und -technik	25
1.3 Arten von Werkstoffen	25
1.3.1 Metalle	26
1.3.2 Keramiken und Gläser	27
1.3.3 Polymere	31
1.3.4 Verbundwerkstoffe	33
1.3.5 Halbleiter	34
1.4 Von der Struktur zu den Eigenschaften	36
1.5 Werkstoffverarbeitung	39
1.6 Werkstoffauswahl	40

Teil I Die Grundlagen **43**

Kapitel 2 Atombindung **45**

2.1 Atomare Struktur	47
2.2 Die Ionenbindung	54
2.2.1 Die Koordinationszahl	60
2.3 Die kovalente Bindung	68
2.4 Die Metallbindung	76
2.5 Die Sekundär- oder Van-der-Waals-Bindung	78
2.6 Werkstoffe – die Bindungsklassifikation	81

Kapitel 3	Kristalline Struktur – der perfekte Kristall	93
3.1	Sieben Systeme und 14 Gitter	95
3.2	Metallstrukturen	100
3.3	Keramikstrukturen	105
3.4	Polymerstrukturen	115
3.5	Halbleiterstrukturen	118
3.6	Gitterpositionen, Gitterrichtungen und Gitterebenen	123
3.7	Röntgenbeugung	138
Kapitel 4	Gitterstörungen und die nichtkristalline Struktur – strukturelle Fehler	155
4.1	Lösung im festen Zustand	157
4.2	Punktdefekte – nulldimensionale Gitterdefekte	163
4.3	Lineare Defekte oder Versetzungen – eindimensionale Gitterdefekte	165
4.4	Ebene Defekte – zweidimensionale Gitterdefekte	170
4.5	Nichtkristalline Festkörper – dreidimensionale Gitterdefekte	178
4.6	Mikroskopie	182
Kapitel 5	Diffusion	199
5.1	Thermisch aktivierte Prozesse	201
5.2	Thermische Entstehung von Punktdefekten	205
5.3	Punktdefekte und stationäre Diffusion	207
5.4	Stationäre Diffusion	220
5.5	Alternative Diffusionspfade	224
Kapitel 6	Mechanisches Verhalten	233
6.1	Spannung und Dehnung	235
6.1.1	Metalle	235
6.1.2	Keramiken und Gläser	253
6.1.3	Polymere	258
6.2	Elastische Verformung	263
6.3	Plastische Verformung	265
6.4	Härte	273
6.5	Kriechen und Spannungsrelaxation	278
6.6	Viskoelastische Verformung	288
6.6.1	Anorganische Gläser	289
6.6.2	Organische Polymere	292
6.6.3	Elastomere	296
Kapitel 7	Thermisches Verhalten	313
7.1	Wärmekapazität	315
7.2	Wärmeausdehnung	318
7.3	Wärmeleitfähigkeit	321
7.4	Thermoschock	327

Kapitel 8	Schadensanalyse und -prävention	335
8.1	Kerbschlagarbeit	337
8.2	Bruchzähigkeit	344
8.3	Ermüdung	350
8.4	Zerstörungsfreie Prüfung	360
8.4.1	Röntgenprüfung	360
8.4.2	Ultraschallprüfung	362
8.4.3	Andere zerstörungsfreie Prüfungen	363
8.5	Schadensanalyse und -prävention.	366
Kapitel 9	Phasendiagramme – Mikrostrukturentwicklung im Gleichgewicht	377
9.1	Die Phasenregel	379
9.2	Das Phasendiagramm	383
9.2.1	Vollständige Löslichkeit im flüssigen und festen Zustand.	384
9.2.2	Eutektisches Diagramm ohne Löslichkeit im festen Zustand.	388
9.2.3	Eutektisches Diagramm mit begrenzter Löslichkeit im festen Zustand	390
9.2.4	Eutektoides Diagramm	392
9.2.5	Peritektisches Diagramm	395
9.2.6	Allgemeine binäre Diagramme.	398
9.3	Das Hebelgesetz	405
9.4	Gefügeausbildung bei langsamer Abkühlung	410
Kapitel 10	Kinetik – Wärmebehandlung	431
10.1	Zeit – die dritte Dimension	433
10.2	Das ZTU-Diagramm	439
10.2.1	Diffusionsgesteuerte Umwandlungen	439
10.2.2	Diffusionslose (martensitische) Umwandlungen	442
10.2.3	Wärmebehandlung von Stahl.	446
10.3	Härtbarkeit	453
10.4	Ausscheidungshärtung.	457
10.5	Glühbehandlung.	461
10.5.1	Kaltverformung.	461
10.5.2	Erholung	462
10.5.3	Rekristallisation	463
10.5.4	Kornwachstum	464
10.6	Kinetik der Phasenumwandlungen für Nichtmetalle.	466

Teil II	Die Konstruktionswerkstoffe	481
Kapitel 11	Metalle	483
11.1	Eisenlegierungen	485
11.1.1	Klassifizierung von Stählen	486
11.1.2	Hoch legierte Stähle	490
11.1.3	Gusseisen	498
11.1.4	Schnell erstarrte Eisenlegierungen	501
11.2	Nichteisenlegierungen	503
11.2.1	Aluminiumlegierungen	503
11.2.2	Magnesiumlegierungen	505
11.2.3	Titanlegierungen	506
11.2.4	Kupferlegierungen	506
11.2.5	Nickellegierungen	507
11.2.6	Zink-, Blei- und andere Legierungen	508
11.3	Metallherstellung	510
Kapitel 12	Keramiken und Gläser	525
12.1	Keramiken – kristalline Werkstoffe	528
12.2	Gläser – nichtkristalline Werkstoffe	534
12.3	Glaskeramik	537
12.4	Keramik- und Glasherstellung	540
Kapitel 13	Polymerwerkstoffe	553
13.1	Polymerisation	555
13.2	Strukturelle Merkmale von Polymeren	564
13.3	Thermoplastische Polymere	570
13.4	Duroplastische Polymere	575
13.5	Additive	580
13.6	Herstellung von Polymerwerkstoffen	582
Kapitel 14	Verbundwerkstoffe	593
14.1	Faserverstärkte Verbundwerkstoffe	596
14.1.1	Konventionelles Fiberglas	596
14.1.2	Hochleistungsverbundwerkstoffe	599
14.1.3	Holz – ein natürlicher faserverstärkter Verbundwerkstoff	602
14.2	Verbundwerkstoffe mit Zuschlägen	607
14.3	Verbundeigenschaften	615
14.3.1	Belastung parallel zu verstärkenden Fasern – Isostrain	617
14.3.2	Belastung senkrecht zur Verstärkungsfaser – Isostress	620
14.3.3	Belastung eines partikelverstärkten Verbundwerkstoffs mit gleichmäßiger Partikelverteilung	623
14.3.4	Grenzflächenfestigkeit	626
14.4	Mechanische Eigenschaften von Verbundwerkstoffen	628
14.5	Verarbeitung von Verbundwerkstoffen	636

Teil III	Die elektronischen, optischen und magnetischen Werkstoffe	649
Kapitel 15	Elektrisches Verhalten	651
15.1	Ladungsträger und Leitung	653
15.2	Energieniveaus und Energiebänder	658
15.3	Leiter	666
15.3.1	Thermoelemente	670
15.3.2	Supraleiter	673
15.4	Isolatoren	679
15.4.1	Ferroelektrika	681
15.4.2	Piezoelektrika	684
15.5	Halbleiter	687
15.6	Verbundwerkstoffe	690
15.7	Elektrische Klassifikation von Werkstoffen	692
Kapitel 16	Optisches Verhalten	699
16.1	Sichtbares Licht	701
16.2	Optische Eigenschaften	704
16.2.1	Brechungsindex	704
16.2.2	Reflexionskoeffizient	706
16.2.3	Transparenz, Transluzenz und Opazität	709
16.2.4	Farbe	710
16.2.5	Lumineszenz	712
16.2.6	Reflexionsvermögen und Opazität von Metallen	713
16.3	Optische Systeme und Geräte	717
16.3.1	Laser	717
16.3.2	Optische Fasern	720
16.3.3	Flüssigkristallanzeigen	723
16.3.4	Photohalbleiter	724
Kapitel 17	Halbleiterwerkstoffe	731
17.1	Elementare Eigenhalbleiter	733
17.2	Elementare Störstellenhalbleiter	739
17.2.1	<i>n</i> -Halbleiter	740
17.2.2	<i>p</i> -Halbleiter	743
17.3	Halbleitende Verbindungen	754
17.4	Amorphe Halbleiter	758
17.5	Herstellung von Halbleitern	760
17.6	Halbleiterbauelemente	764

Kapitel 18	Magnetische Werkstoffe	783
18.1	Magnetismus	785
18.2	Ferromagnetismus	791
18.3	Ferrimagnetismus	799
18.4	Metallische Magnete	802
18.4.1	Weichmagnetische Werkstoffe	802
18.4.2	Hartmagnetische Werkstoffe	805
18.4.3	Supraleitende Magnete	806
18.5	Keramische Magnete	808
18.5.1	Magnete mit geringer Leitfähigkeit	809
18.5.2	Supraleitende Magnete	812
Teil IV	Werkstoffe im technischen Entwurf	821
Kapitel 19	Umgebungsbedingter Materialverlust	823
19.1	Oxidation – direkter atmosphärischer Angriff	826
19.2	Wässrige Korrosion – elektrochemischer Angriff	832
19.3	Galvanische Korrosion	835
19.4	Korrosion durch Gasreduktion	839
19.5	Wirkung von mechanischer Spannung auf Korrosion	844
19.6	Methoden des Korrosionsschutzes	845
19.7	Polarisationskurven	848
19.8	Chemische Zersetzung von Keramiken und Polymeren	852
19.9	Strahlenschäden	854
19.10	Verschleiß	856
19.11	Oberflächenanalyse	861
Kapitel 20	Werkstoffauswahl	877
20.1	Werkstoffeigenschaften als Konstruktionsparameter	879
20.2	Auswahl von Konstruktionswerkstoffen – Fallstudien	885
20.2.1	Werkstoffe für Surfbrettmasten	886
20.2.2	Ersatz von Metallen durch Polymere	890
20.2.3	Ersatz von Metallen durch Verbundwerkstoffe	891
20.2.4	Wabenstruktur	891
20.2.5	Werkstoffe für Hüftgelenkendoprothesen	894
20.3	Auswahl elektronischer, optischer und magnetischer Werkstoffe – Fallstudien	897
20.3.1	Amorphe Metalle für Stromverteilung	898
20.3.2	Ersatz eines duroplastischen Polymers durch ein Thermoplast . .	903
20.3.3	Metallische Lotwerkstoffe für die Flip-Chip-Technologie	904
20.3.4	Leuchtdioden (LEDs)	905
20.3.5	Polymere als elektrische Leiter	907

Anhang A	Physikalische und chemische Daten für die Elemente	915
Anhang B	Atom- und Ionenradien der Elemente	921
Anhang C	Konstanten und Umrechnungsfaktoren	927
C.1	Tabelle Konstanten	928
C.2	Tabelle Vorsätze für SI-Einheiten	928
C.3	Tabelle Umrechnungsfaktoren	929
Anhang D	Eigenschaften der Konstruktionswerkstoffe	931
D.1	Tabelle Physikalische Eigenschaften ausgewählter Werkstoffe	932
D.2	Tabelle Daten für Zug- und Biegeversuche von ausgewählten technischen Werkstoffen	933
D.3	Tabelle Verschiedene mechanische Eigenschaften von ausgewählten technischen Werkstoffen	938
D.4	Tabelle Thermische Eigenschaften von ausgewählten Werkstoffe	941
Anhang E	Eigenschaften von elektronischen, optischen und magnetischen Werkstoffen	945
E.1	Tabelle Elektrische Leitfähigkeiten ausgewählter Werkstoffe bei Raumtemperatur	946
E.2	Tabelle Eigenschaften von Halbleitern bei Raumtemperatur	947
E.3	Tabelle Dielektrizitätskonstante und Durchschlagsfestigkeit für verschiedene Isolatoren	948
E.4	Tabelle Brechungsindices für ausgewählte optische Werkstoffe	949
E.5	Tabelle Magnetische Eigenschaften für ausgewählte Werkstoffe	950
Anhang F	Antworten zu den Übungen und Aufgaben	951
Anhang G	Wegweiser zur Werkstoffauswahl	975
Anhang H	Glossar	977
Literatur- und Quellenverzeichnis		1021
Literatur		1021
Quellen		1025
Register		1043

Vorwort zur deutschen Ausgabe

Nanotechnologie, Mikrosystemtechnik, Hochleistungswerkzeuge, thermisch höchstbelastete Triebwerkskomponenten oder schnelle und effiziente Produktionsprozesse erhalten ihre aktuelle und auch zukünftige Realisierung nicht zuletzt durch die Bereitstellung geeigneter Werkstoffe und Werkstofftechnologien. Das Wissen über den Aufbau, die Eigenschaften oder die Auswahl, die Herstellung und den Einsatz moderner Konstruktionswerkstoffe stellt somit eine zentrale Kompetenz eines jeden Ingenieurs dar. Es ist daher folgerichtig, dass die werkstoffkundliche Ausbildung einen hohen Stellenwert in der Grund- und Vertiefungsbildung aller ingenieurwissenschaftlicher Studiengänge besitzt. Um hier jedoch sowohl aus wissenschaftlicher wie anwendungstechnischer Sicht einen nachhaltigen Ausbildungseffekt zu erzielen, ist eine fundierte Einführung in die zum Teil komplexe Thematik zwingend erforderlich. Dies bedingt neben einer umfassenden Darstellung der physikalisch-chemischen Grundlagen und der Vorstellung unterschiedlicher Werkstoffklassen auch die Verflechtung von werkstoffwissenschaftlichen Grundlagen mit anwendungsorientierten Problemen, die bis in ökonomische und ökologische Fragestellungen hineinreichen. Nur vor dem Hintergrund einer ganzheitlichen Darstellung der Werkstofftechnik als zentrale Disziplin des Maschinenbaus, der Elektrotechnik und des Bauwesens kann der Leser die große Bedeutung, die diesem Fachgebiet als Motor technischer Innovationen zukommt, erkennen.

Das vorliegende Fachbuch, eine den Bedürfnissen deutschsprachiger Leser angepasste Übersetzung des amerikanischen Erfolgstitels von James F. Shackelford *Introduction to Materials Science für Engineers*, Sixth Edition, bildet diese Forderung in einzigartiger Weise ab. Dem Autor ist es hervorragend gelungen, in jedem Kapitel einen engen Bezug zur Anwendung und zu realen Fragestellungen herzustellen. Der Leser wird somit problemorientiert an die jeweiligen Inhalte herangeführt, was dem Stoffverständnis ebenso zuträglich ist wie dem ganzheitlichen Zugang zur Werkstofftechnologie als Schlüsselkompetenz aller Ingenieurdisziplinen.

Inhalt und Aufbau

Das Buch teilt sich in vier wesentliche Teile: Ausgangspunkt bildet eine umfassende Darstellung des atomaren und kristallphysikalischen Aufbaus technischer Werkstoffe, anhand dessen der Leser ein Verständnis zum Verhalten von Werkstoffen unter Belastung und in werkstofftechnologischen Prozessen entwickeln kann.

Auf diesen Grundlagen aufbauend werden nachfolgend unterschiedliche Kategorien von Konstruktionswerkstoffen vorgestellt und im Hinblick auf Herstellung, Eigenschaften und vor allem Anwendungen diskutiert.

Der dritte Abschnitt wendet sich Funktionswerkstoffen zu, wie sie in der Elektrotechnik zum Einsatz kommen. Konsequenterweise erfolgt hier die Vorstellung anhand unterschiedlicher Eigenschaftsprofile, wie z. B. elektrischer oder optischer Eigenschaften. Wie zuvor steht auch dieses Kapitel in einem engen Bezug zu technischen Anwendungen.

Der Produkt-Lebenszyklus bildet die Klammer über den letzten Abschnitt des Buches. Der Leser wird in die anwendungsbezogene Werkstoffauswahl eingeführt, lernt mit Korrosions- und Verschleißproblemen umzugehen und erfährt, welchen Stellenwert Recyclingfragen in der Auswahl von Konstruktionswerkstoffen und in der Bewertung eines Produktdesigns spielen. Insbesondere in diesem Abschnitt werden grundlegende Aspekte wirkungsvoll von begleitenden Fallstudien aus der Praxis flankiert.

Die Online-Inhalte der Companion Website (CWS)



Die Lehrinhalte des Buchs werden zusätzlich noch durch eine Companion Website (CWS) unter www.pearson-studium.de ergänzt, auf der der Leser weiterführende Texte und Informationen erhält, unterteilt nach dem Gebrauch durch Dozenten und Studenten. Hierbei handelt es sich sowohl um deutschsprachige Inhalte wie um Begleitmaterial der englischsprachigen Originalausgabe.

Vor allem an Studenten richten sich u.a.: das Buch ergänzende Inhalte mit Lösungen zu den ausgewählten Übungen und Fragen, teils voll funktionsfähige, teils Demoversionen von relevanter Software, die auf dem Computer des Lesers installiert werden kann, Daten von Laboratoriumsversuchen, für die eigene Arbeit zu übernehmen, Abbildungen und Videos, Versuche und Präsentationen zur Werkstofftechnologie, die von Universitäten erstellt wurden, Artikel aus Fachpresse und Handbüchern, Listen der Verbände und Gesellschaften sowie von Schulen und Universitäten, die Programme zum Fach anbieten, sowie Weblinks zu weiterführenden Websites. Die CWS bietet auch in deutscher Sprache Aufgaben und deren Lösungen zusätzlich zu den Buchinhalten sowie weitere Abbildungen und Linklisten. Dozenten finden hier Musterlösungen zu den Übungsaufgaben (in Englisch) und begleitendes Vortragsmaterial.

Weiteres Dozentenmaterial sind u.a. PowerPoint-Folien sowie Abbildungen und Tabellen für den Einsatz in eigenen Vorlesungen und PDF-Dateien des vollständigen *Instructor's Solutions Manual*, eines rund 500 Seiten starken Lösungsbuches.

Diese Companion Website, die vielfältiges Material zur Vertiefung und Erweiterung des Know-how bietet und sich auch für die Selbstkontrolle vor Prüfungen eignet, ist, wie gesagt, unter www.pearson-studium.de zu erreichen.

Die Lesergruppen

Das Lehrbuch richtet sich primär an Studierende des Maschinenbaus und der Werkstofftechnik. Jedoch auch angehende Elektro- und Bauingenieure finden hier die relevanten Grundlagen für ihre werkstoffkundliche Grundausbildung. Das Buch umfasst den Stoff, der typischerweise im Rahmen der werkstofftechnischen Grundstudiumsausbildung gelehrt wird. An vielen Stellen geht der Stoff jedoch darüber hinaus, so dass das Buch zum Teil auch noch in Vertiefungsvorlesungen des Hauptstudiums eingesetzt werden kann. Aufgrund seiner hohen Problemorientiertheit und den zahlreichen Übungsbeispielen sowie den ergänzenden Unterlagen auf der CWS eignet es sich sowohl als vorlesungsbegleitendes Lehrbuch als auch zum Selbststudium. Nicht zuletzt findet aber auch der Ingenieur in der Praxis in diesem Werk wichtige Informationen zur Lösung von werkstofftechnischen Problemstellungen. Der hohe Anwendungsbezug, gepaart mit einer ganzheitlichen Darstellung, tragen hierzu maßgeblich bei.

Der Bearbeiter der deutschen Ausgabe

Wolfgang Tillmann hat Maschinenbau an der RWTH Aachen und Betriebswirtschaftslehre an der FernUniversität Hagen studiert. Nach Promotion an der RWTH Aachen im Bereich Werkstoffwissenschaften und mehrjähriger Tätigkeit als Oberingenieur am Lehr- und Forschungsgebiet Werkstoffwissenschaften wechselte er in die Industrie, zur Hilti AG nach Liechtenstein. Hier war er in verschiedenen Funktionen tätig, u. a. als Leiter der Abteilung Werkstoffe und Mechanik sowie als Geschäftsfeldleiter Diamanttechnik der Hilti Deutschland GmbH. Seit November 2002 ist er Inhaber des Lehrstuhls für Werkstofftechnologie an der Universität Dortmund.



Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Wirt.Ing. Wolfgang Tillmann
Universität Dortmund,
Lehrstuhl für Werkstofftechnologie

Vorwort zur Originalausgabe

Das Ihnen vorliegende Buch ist als Einführung in die Welt der technischen Werkstoffe gedacht. Diesen Zweig der Ingenieurwissenschaften bezeichnet man als „Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnik“. Für mich hat diese Terminologie zwei wichtige funktionelle Aspekte: Erstens spiegelt sie das Gleichgewicht zwischen wissenschaftlichen Prinzipien und praktischer Technik wider, das bei der Auswahl der geeigneten Werkstoffe für die moderne Technologie erforderlich ist. Zweitens bildet sie die Grundlage für die Organisation des Textes. Jedes Wort steht für einen eigenen Teil. Nach einem kurzen Einführungskapitel steht *Wissenschaft* als Marke für Teil I zum Komplex *Die Grundlagen*. Die *Kapitel 2 bis 10* behandeln verschiedene Themen in der angewandten Physik und Chemie. Sie bilden die Grundlage für das Verständnis der Prinzipien der „Werkstoffwissenschaft“. Ich nehme an, dass manche Studenten dieses Fach im ersten oder zweiten Studienjahr belegen und noch nicht die erforderlichen Voraussetzungen aus der Chemie und Physik mitbringen. Deshalb ist Teil I als selbstständiger Teil konzipiert. Sicherlich ist ein bereits absolvierter Kurs in Chemie oder Physik hilfreich, jedoch nicht unbedingt notwendig. Für Studenten, die bereits einen Einstiegerskurs in Chemie absolviert haben, kann *Kapitel 2* (Atombindung) als optionale Lektüre dienen. Allerdings darf man nicht übersehen, welche Rolle Bindungen bei der Definition der grundlegenden Arten von technischen Werkstoffen spielen. Die

übrigen Kapitel in Teil I sind nicht in diesem Maße optional, da sie Schlüsselthemen der Werkstoffwissenschaft beschreiben. *Kapitel 3* umreißt die idealen kristallinen Strukturen wichtiger Werkstoffe. *Kapitel 4* führt die strukturellen Fehlstellen von realen technischen Werkstoffen ein. Diese Strukturdefekte bilden die Basis für die Festkörperdiffusion (*Kapitel 5*) und die plastische Verformung in Metallen (*Kapitel 6*). *Kapitel 6* schließt außerdem einen breiten Bereich von mechanischem Verhalten für verschiedene technische Werkstoffe ein. In ähnlicher Weise widmet sich *Kapitel 7* dem thermischen Verhalten dieser Werkstoffe. Bei mechanischen und thermischen Belastungen können Werkstoffe ausfallen – das ist Gegenstand von *Kapitel 8*. Darüber hinaus kann die systematische Analyse von Werkstoffausfällen zur Prävention von Katastrophen führen. Die *Kapitel 9* und *10* sind besonders wichtig, da sie eine Brücke schlagen zwischen „Werkstoffwissenschaft“ und „Werkstofftechnik“. Phasendiagramme (*Kapitel 9*) sind ein wirksames Werkzeug, um die Mikrostrukturen von praktischen technischen Werkstoffen im Gleichgewicht zu beschreiben. In dieses Thema wird in einer beschreibenden und empirischen Form eingeführt. Da manche Studenten wahrscheinlich noch keinen Kurs in Thermodynamik absolviert haben, verzichte ich darauf, die Eigenschaft der freien Energie zu verwenden.



Die Companion Website enthält ein Kapitel zur Thermodynamik für die Dozenten, die Phasendiagramme mit einer ergänzenden Einführung in die Thermodynamik behandeln möchten.

Kinetik (*Kapitel 10*) bildet die Grundlage der Wärmebehandlung von technischen Werkstoffen.

Das Wort *Werkstoffe* steht als Oberbegriff für Teil II des Buchs. Wir arbeiten die vier Kategorien von *Konstruktionswerkstoffen* heraus. Metalle (*Kapitel 11*), Keramiken (*Kapitel 12*) und Polymere (*Kapitel 13*) betrachtet man traditionell als die drei Arten von technischen Werkstoffen. *Kapitel 12* trägt die Überschrift „Keramiken und Gläser“, um den einzigartigen Charakter der nichtkristallinen Gläser hervorzuheben, die den kristallinen Keramiken chemisch ähnlich sind. *Kapitel 14* fügt „Verbundwerkstoffe“ als vierte Kategorie hinzu, die bestimmte Kombinationen der drei fundamentalen Typen umfasst. Fiberglas, Holz und Beton sind bekannte Beispiele. Hochleistungsverbundwerkstoffe wie z.B. das Graphit/Epoxyd-System verkörpern bahnbrechende Entwicklungen bei den Konstruktionswerkstoffen. In Teil II katalogisiert jedes Kapitel Beispiele für jeden Typ von Konstruktionswerkstoff und beschreibt deren Herstellungsverfahren.

Das Wort *Werkstoffe* steht auch über Teil III. Ganz allgemein lassen sich die hauptsächlich für *elektronische*, *optische* und *magnetische* Anwendungen eingesetzten Werkstoffe einer der Kategorien von Konstruktionswerkstoffen zuordnen. Jedoch zeigt eine genaue Untersuchung der elektrischen Leitung (*Kapitel 15*), dass man die Halbleiter als separate Kategorie definieren sollte. Metalle sind im Allgemeinen gute elektrische Leiter, während Keramiken und Polymere gute Isolatoren sind. Halbleiter nehmen bezüglich ihrer Leitfähigkeit eine Zwischenstellung ein. Durch die Entdeckung von Keramikwerkstoffen, die bei relativ hohen Temperaturen supraleitfähig sind, erweitert sich der Einsatzbereich der Supraleitfähigkeit, der lange Jahre auf bestimmte Metalle bei sehr niedrigen Temperaturen beschränkt war.

Kapitel 16 beschäftigt sich mit dem optischen Verhalten, das den Einsatz vieler Werkstoffe bestimmt, angefangen beim traditionellen Fensterglas bis hin zu den neuesten Entwicklungen in der Telekommunikation. *Kapitel 17* ist der wichtigen Katego-

rie der Halbleiterwerkstoffe gewidmet, die die Grundlage der Festkörperelektronik-industrie bilden. Eine breite Vielfalt von magnetischen Werkstoffen wird in *Kapitel 18* behandelt. Herkömmliche metallische und keramische Magnete werden durch supra-leitende Metalle und Keramiken ergänzt, die faszinierende Konstruktionen basierend auf ihrem magnetischen Verhalten ermöglichen.

Schließlich beschreibt das Wort *Werkstofftechnik* den Teil IV (*Kapitel 19* und *20*), der den praktischen Einsatz der Werkstoffe zeigt und sich auf die Rolle der Werkstoffe in technischen Anwendungen konzentriert. *Kapitel 19* (Umgebungsbedingter Material-verlust) diskutiert die Einschränkungen, die durch die Umgebung auferlegt werden. Chemische Zersetzung, Strahlungsschädigung und Verschleiß sind zu berücksichtigen, wenn die Entscheidung für den Einsatz eines bestimmten Werkstoffs zu treffen ist. Schließlich zeigt *Kapitel 20* (Werkstoffauswahl), dass alle in den vorhergehenden Kapi-teln besprochenen Werkstoffeigenschaften in „Konstruktionsparameter“ übersetzt wer-den können. Hier haben wir es erneut mit einer Brücke zwischen den Prinzipien der Werkstoffwissenschaft und dem Einsatz dieser Werkstoffe in modernen Konstruktio-nen zu tun.

Ich hoffe, dass es mir gelungen ist, für Studenten und Dozenten gleichermaßen ein klares und lesenswertes Lehrbuch zu schaffen, das sich um diesen wichtigen Zweig der Technik dreht. Es sei darauf hingewiesen, dass Werkstoffe eine zentrale Rolle über die gesamte Bandbreite der modernen Wissenschaft und Technologie hinweg spielen. Im Bericht *Materials Science and Engineering for the 1990s: Maintaining Competitive-ness in the Age of Materials* des National Research Councils wird geschätzt, dass ungefähr ein Drittel aller Physiker und Chemiker auf dem Gebiet der Werkstoffe arbei-tet. Der Bericht *Science: The End of the Frontier?* der American Association for the Advancement of Science nennt 26 Schlüsseltechnologien für das wirtschaftliche Wachstum, wovon sich zehn mit hochentwickelten Werkstoffen beschäftigen.

Ich habe versucht, dieses Buch großzügig mit Beispielen und Übungen auszustatten, die Sie in jedem Kapitel finden. Ein umfangreicher Teil mit Aufgaben zur Selbstkon-trolle schließt jedes Kapitel ab. Dabei sind besonders anspruchsvolle Aufgaben entspre-chend gekennzeichnet. Probleme, die sich um die Rolle der Werkstoffe im technischen Entwurf drehen, sind mit einem Design-Symbol **D** versehen. Zu den angenehmsten Aufgaben beim Schreiben dieses Buchs gehörte die Vorbereitung der biographischen Fußnoten für diejenigen Fälle, in denen der Name einer Person untrennbar mit einem grundlegenden Konzept in der Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnik verbunden ist. Ich nehme an, dass die meisten Leser meine Bewunderung für diese großen Wegbe-reiter der Wissenschaft und Technik aus der entfernteren und jüngeren Vergangenheit teilen. Neben einer Menge von nützlichen Daten bieten die Anhänge eine komfortable Nachschlagemöglichkeit für die Eigenschaften von Werkstoffen, für Untersuchungs-werkzeuge und Definitionen von Schlüsselbegriffen.

Die verschiedenen Ausgaben dieses Buchs sind in einem Zeitraum grundlegender Änderung auf dem Gebiet der Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnik entstan-den. Das drückt sich beispielsweise dadurch aus, dass im Herbst 1986 die American Society for Metals in ASM International – eine Gesellschaft für *Werkstoffe* (nicht nur für Metalle) – umbenannt wurde. Eine angemessene Einführung in die Werkstoffwis-senschaft kann nicht mehr nur eine traditionelle Behandlung der physikalischen Metallurgie mit ergänzender Einführung in nichtmetallische Werkstoffe sein. Die erste Ausgabe basiert auf einer ausgeglichenen Behandlung des vollen Spektrums der tech-nischen Werkstoffe.

Darauf folgende Ausgaben haben dieses Gleichgewichtskonzept verstärkt mit der zeitnahen Hinzufügung neuer Werkstoffe, die Schlüsselrollen in der Wirtschaft des 21. Jahrhunderts spielen: leichtgewichtige Metalllegierungen, „High-Tech“-Keramiken für komplexe Konstruktionsanwendungen, technische Polymere als Ersatz für Metalle, Hochleistungsverbundwerkstoffe für die Raumfahrt, zunehmend miniaturisierte Halbleiterbauelemente, Hochtemperaturkeramikspraleiter und Biowerkstoffe. Seit dem Debüt der ersten Ausgabe haben wir auch Durchbrüche in der Werkstoffuntersuchung, wie z.B. das Atomkraftmikroskop (AFM), und in der Werkstoffherstellung, wie z.B. die selbstausbreitende Hochtemperatursynthese (SHS), gesehen. In der fünften Ausgabe des Buchs wurden die Inhalte neu angeordnet und bieten separate Kapitel zu mechanischem, thermischem und optischem Verhalten sowie zur Diffusion und Schadensanalyse/-prävention.

Änderungen in der sechsten Ausgabe

Die sechste Ausgabe baut auf der neuen organisatorischen Struktur auf, die mit der vorherigen Ausgabe eingeführt wurde. Jedes Kapitel wurde überarbeitet und aktualisiert. Einige komplexere Themen wie z.B. Quasikristalle werden jetzt als Ergänzungsmaterial auf der Companion Website (CWS) bereitgestellt, die der nächste Abschnitt beschreibt, wodurch das Buch an sich ein einheitlicheres Niveau der Einführung behält. Konsistent mit vorherigen Ausgaben werden über 100 neue und überarbeitete Aufgaben für das Selbststudium angegeben. Schließlich wurden die in der fünften Auflage des Buchs eingeführten Kolumnen in dieser Ausgabe erweitert. Diese ein- oder zweiseitigen Fallstudien tragen jetzt den Titel „Die Welt der Werkstoffe“ und sind in jedem Kapitel vorhanden, um den Blick für einige faszinierende Themen in der Welt sowohl der technischen als auch der natürlichen Werkstoffe zu schärfen.

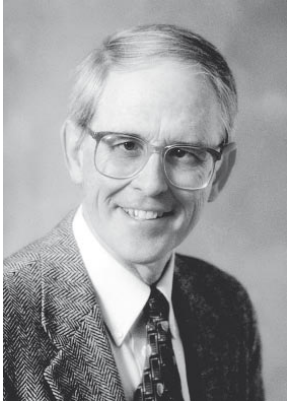
Danksagungen

Schließlich möchte ich verschiedenen Menschen danken, die viel dazu beitragen haben, dieses Buch möglich zu machen. Meine Familie hat mehr als das übliche Maß an Geduld und Verständnis aufgebracht. Sie hat mich ständig an das wahre Leben jenseits der Werkstoffebene erinnert. Peter Gordon (erste Ausgabe), David Johnstone (zweite und dritte Ausgabe), Bill Stenquist (vierte und fünfte Ausgabe) und Dorothy Marrero (sechste Ausgabe) sei großer Dank geschuldet in ihren Rollen als Herausgeber. Besonders bin ich Pearson Prentice Hall Dank schuldig für die Überlassung von Deena Cloud als Development Editor der vierten und fünften Ausgabe. Ihre fachkundige Führung war außerordentlich hilfreich und effektiv. Lilian Davila produzierte gekonnt die vom Computer generierten Bilder von Kristallstrukturen. Ein spezieller Dank richtet sich an meine Mitarbeiter an der Universität Kalifornien, Davis, und die vielen Rezensenten aller Ausgaben, insbesondere D. J. Montgomery, John M. Roberts, D. R. Rossington, R. D. Daniels, R. A. Johnson, D. H. Morris, J. P. Mathers, Richard Fleming, Ralph Graff, Ian W. Hall, John J. Kramer, Enayat Mahajerin, Carolyn W. Meyers, Ernest F. Nippes, Richard L. Porter, Eric C. Skaar, E. G. Schwartz, William N. Weins, M. Robert Baren, John Botsis, D. L. Douglass, Robert, W. Hendricks, J. J. Hren, Sam Hruska, I. W. Hull, David B. Knoor, Harold Koelling, John McLaughlin, Alvin H.

Meyer, M. Natarajan, Jay Samuel, John R. Schlup, Theodore D. Taylor, Ronald Kander, Alan Lawley und Joanna McKittrick.

Besonders danken möchte ich den Rezensenten für die sechste Ausgabe: Yu-Lin Shen, Universität New Mexico; Kathleen R. Rohr, VA Tech; Jeffrey W. Fergus, Auburn Universität; James R. Chelikowsky, Universität Minnesota; Christoph Steinbruchel, Rennselaer Polytechnic Institute, sowie James F. Fitz-Gerald, Universität Virginia.

Über den Autor



James F. Shackelford hat die akademischen Grade Bachelor of Science und Master of Science in Keramiktechnik an der Universität Washington und den Doktor in Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnik an der Universität Kalifornien, Berkeley, erworben. Derzeit ist er Professor beim Department of Chemical Engineering and Materials Science und Director of the Integrated Studies Honors Program an der Universität Kalifornien, Davis. Er lehrt und leitet die Forschung auf den Gebieten der Werkstoffwissenschaften, der Struktur der Werkstoffe, zerstörungsfreier Prüfung und Biowerkstoffe. Er ist Mitglied der ASM International und der American Ceramic Society und wurde als Fellow of the American Ceramic Society im Jahr 1992 und Outstanding Educator of the American Ceramic Society

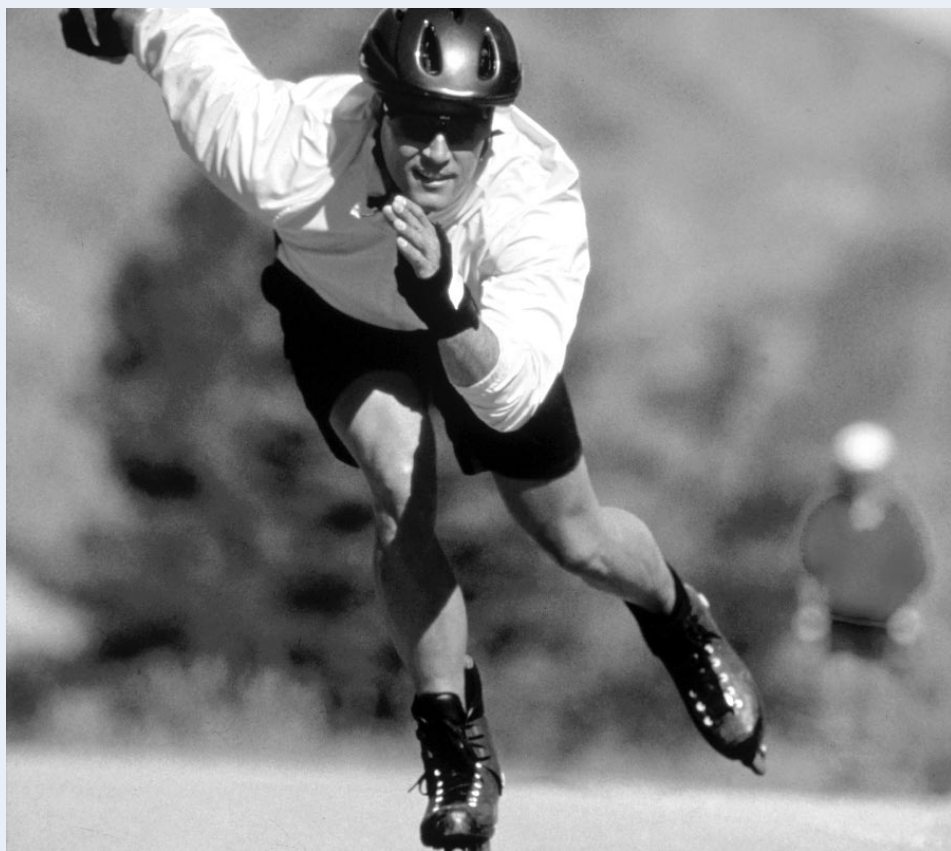
1996 benannt. Im Jahr 2003 erhielt er einen Distinguished Teaching Award vom Academic Senate der Universität Kalifornien, Davis. Er hat über 100 Artikel und Bücher veröffentlicht, einschließlich *The CRC Materials Science and Engineering Handbook*, das nunmehr in seiner dritten Ausgabe erscheint.

Technische Werkstoffe

1

ÜBERBLICK

1.1	Die Welt der Werkstoffe	23
1.2	Werkstoffwissenschaft und -technik	25
1.3	Arten von Werkstoffen	25
1.4	Von der Struktur zu den Eigenschaften	36
1.5	Werkstoffverarbeitung	39
1.6	Werkstoffauswahl	40



“ Hochwertige Sportartikel verlangen oftmals nach den neuesten Fortschritten bei technischen Werkstoffen. Mithilfe moderner Verbundwerkstoffe kann man die mechanischen Anforderungen dieser Inliner erfüllen und gleichzeitig das Gewicht minimieren.

”

1.1 Die Welt der Werkstoffe

Wir leben in einer Welt des materiellen Besitzes, der weitgehend unsere sozialen Beziehungen und den ökonomischen Lebensstandard bestimmt. Der materielle Besitz unserer frühesten Vorfahren bestand wahrscheinlich aus Werkzeugen und Waffen. So ist es nicht verwunderlich, dass man die einzelnen Perioden der Menschheitsgeschichte nach den Werkstoffen benannt hat, aus denen Werkzeuge und Waffen hergestellt wurden. Die **Steinzeit** beginnt vor etwa 2,5 Millionen Jahren, als die ersten Menschen oder Hominiden Steine behauen haben, um Jagdwaffen herzustellen. Die **Bronzezeit** erstreckt sich etwa von 2000 bis 1000 v.Chr.; sie verkörpert die Anfänge der Metallurgie, bei der **Legierungen** aus Kupfer und Zinn entdeckt wurden, mit denen sich überlegene Werkzeuge und Waffen produzieren ließen. (Eine *Legierung* ist ein Metall, das sich aus mehr als einem Element zusammensetzt.)

Heute weisen Archäologen darauf hin, dass es eine frühere aber weniger bekannte „Kupferzeit“ zwischen etwa 4000 und 3000 v.Chr. in Europa gegeben hat, in der relativ reines Kupfer verwendet wurde, bevor Zinn verfügbar war. Durch die eingeschränkte Brauchbarkeit dieser Kupferprodukte hat man schon frühzeitig erkannt, wie wichtig geeignete Legierungsbeimengungen sind. Die **Eisenzeit** beschreibt den Zeitraum von 1000 bis 1 v.Chr. Um 500 v.Chr. hatten Eisenlegierungen weitgehend Bronze für die Werkzeug- und Waffenherstellung in Europa verdrängt.

Auch wenn die Archäologen keine „Töpferzeit“ kennen, gehören Funde von Haushaltsgefäßen aus gebranntem Ton zu den besten Zeugnissen menschlicher Kultur vor Tausenden von Jahren. Ebenso lassen sich Überreste von Glasgegenständen aus Mesopotamien bis auf eine Zeitepoche 4000 v. Chr. zurückdatieren.

Die moderne Kultur in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts bezeichnet man gelegentlich auch als das „Zeitalter der Kunststoffe“, eine nicht ganz schmeichelhafte Referenz auf die leichten und billigen Polymere, aus denen so viele Produkte hergestellt wurden. Manche Beobachter haben stattdessen vorgeschlagen, dieselbe Zeitspanne aufgrund des nachhaltigen Einflusses der modernen Elektronik, die vorrangig auf der Siliziumtechnologie basiert, als „Siliziumzeit“ zu bezeichnen.

Abbildung 1.1 gibt einen eindrucksvollen Überblick über die relative Bedeutung technischer Werkstoffe im Verlauf der menschlichen Geschichte. Obwohl die Zeitskala aufgrund der rasanten Entwicklung der Technologie in der jüngsten Vergangenheit extrem nichtlinear ist, lässt sich erkennen, dass die zunehmend dominante Rolle der Metalllegierungen nach dem 2. Weltkrieg einen Spitzenwert erreicht hat. Seit den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts hat der Druck nach Gewichts- und Kosteneinsparungen zu einem wachsenden Bedarf an neuen, anspruchsvollen nichtmetallischen Werkstoffen geführt. In Abbildung 1.1 beruht die „relative Bedeutung“ für die Stein- und Bronzezeit auf Einschätzungen von Archäologen, für die 60er Jahre auf einschlägigen Vorlesungen in amerikanischen und englischen Universitäten und für 2020 auf Vorhersagen der Automobilindustrie.

Die Welt der Werkstoffe

Ein Familienporträt

Seit die Menschen in Familien zusammenleben, bestimmt ihr materieller Besitz, welche Rolle sie innerhalb der Familie spielen und wie sich ihre Wechselwirkungen mit der umgebenden Welt definieren. Der Fotograf Peter Menzel hat dies in „Material World“ für zeitgenössische Familien aus Ländern rund um den Globus eingefangen. Er hat jeweils eine Familie gefunden, die dem statistischen Durchschnitt ihres Geburtslandes nahezu entspricht und ihn tatkräftig unterstützt hat – d.h. all ihr Hab und Gut zusammengetragen hat, um sich vor ihrer Wohnung fotografieren zu lassen. Herausgekommen ist dabei der großartige Bildband *Material World – A Global Family Portrait*¹ (Sierra Club Books, San Francisco 1994). Stellvertretend greifen wir hier das Porträt einer typischen Familie aus den Vereinigten Staaten heraus.

Diese amerikanische Durchschnittsfamilie hat zwei Kinder (nahe dem nationalen Durchschnitt von 2,1) und lebt in einem Haus von 148,6 m². Der auf der Straße vor dem Haus der Familie ausgebreitete Besitz umfasst drei Radios, zwei Fernseher (einer davon mit Videorekorder), drei Stereoanlagen, fünf Telefone, einen Computer und drei Autos. Auch wenn der materielle Reichtum dieser durchschnittlichen Familie als groß zu bezeichnen ist, nimmt die amerikanische Familie zum Veröffentlichungszeitpunkt des Buches nur den 9. Platz der wohlhabendsten Länder unter den 183 Mitgliedsländern der Vereinten Nationen ein. Beim Lesen dieses Buches sollten wir uns dieses Porträt vor Augen halten, um uns daran zu erinnern, dass die Resultate unserer Anstrengungen als Ingenieure bei der Auswahl der geeigneten Werkstoffe für die technische Gestaltung eine zentrale Rolle im Leben des Einzelnen und seiner Familie spielen können. Nicht zuletzt sind diese Familien Bestandteil der globalen Wirtschaftssysteme.



*Der materielle Besitz einer durchschnittlichen US-amerikanischen Familie (aus Peter Menzel, *Material World – A Global Family Portrait*, Sierra Club Books, San Francisco 1994)*

¹ Deutsche Ausgabe: *So lebt der Mensch*, Gruner & Jahr, Hamburg 2004, ISBN: 3570190633

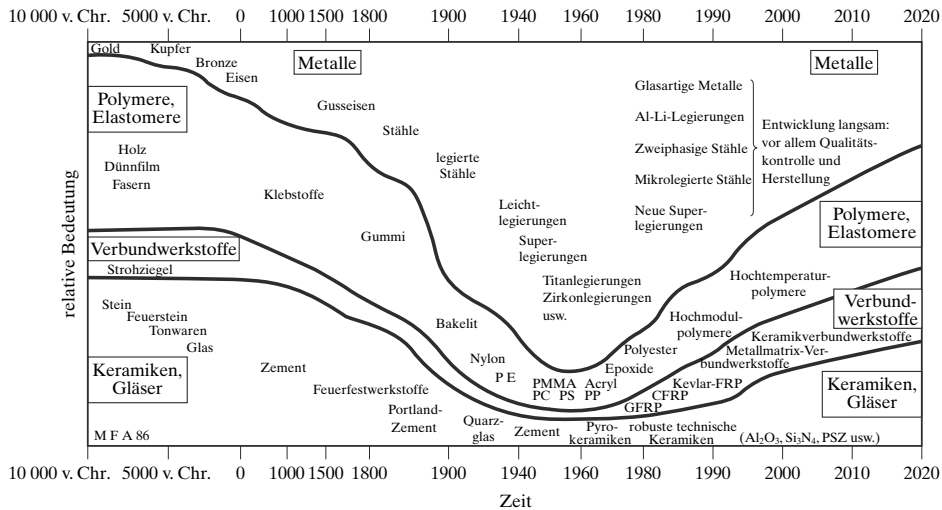


Abbildung 1.1: Die Entwicklung technischer Werkstoffe im Laufe der Zeit. Beachten Sie die extrem nichtlineare Skala.

1.2 Werkstoffwissenschaft und -technik

Seit den 60er Jahren stehen die Begriffe *Werkstoffwissenschaft* und *Werkstofftechnik* für einen grundlegenden Zweig der Ingenieurwissenschaften, der sich mit Werkstoffen beschäftigt. Diese Bezeichnung ist insofern treffend, als dieses Gebiet eine echte Verschmelzung von grundlegenden wissenschaftlichen Erkenntnissen mit angewandter Technologie ist. In zunehmendem Maße schließt es Beiträge aus vielen traditionellen Bereichen ein, auch Metallurgie, keramische Technik, Polymerchemie, Festkörperphysik und Physikalische Chemie.

Die Begriffe *Werkstoffwissenschaft* und *Werkstofftechnik* haben in dieser Einführung eine spezielle Funktion. Sie bilden die Grundlage für die Organisation des Textes. Erstens beschreibt das Wort *Wissenschaft* den Teil I (*Kapitel 2 bis 10*), der sich mit den Grundlagen der Struktur und Klassifikation befasst. Zweitens steht das Wort *Werkstoffe* für Teil II (*Kapitel 11 bis 14*), der sich mit den vier Arten von Konstruktionswerkstoffen beschäftigt, und Teil III (*Kapitel 15 bis 18*), der die verschiedenen elektronischen und magnetischen Werkstoffe zum Inhalt hat, einschließlich der separaten Kategorie der Halbleiter. Schließlich beschreibt das Wort *Werkstofftechnik* den Teil IV (*Kapitel 19 und 20*), der den praktischen Einsatz der Werkstoffe zeigt und sich mit Schlüsselaspekten wie Umwelteinflüssen und Auswahl von Werkstoffen beschäftigt.

1.3 Arten von Werkstoffen

Die wohl brennendste Frage für den angehenden Ingenieur, der einen Einführungskurs zu Werkstoffen belegt, ist wohl: Welche Werkstoffe stehen mir zur Verfügung? Für eine umfassende Antwort auf diese Frage sind verschiedene Klassifikationssysteme möglich. In diesem Buch unterscheiden wir fünf Kategorien von Werkstoffen, die für den Ingenieur in der Praxis verfügbar sind: Metalle, Keramiken und Gläser, Polymere, Verbundwerkstoffe und Halbleiter.

1.3.1 Metalle

Wenn es einen „typischen“ Werkstoff gibt, den man gemeinhin mit der modernen Technik verbindet, dann ist es *Baustahl*. Dieser universelle Konstruktionswerkstoff hat mehrere Eigenschaften, die wir mit dem Eigenschaftsprofil **metallischer** Werkstoffe verbinden. Erstens ist er fest und lässt sich ohne weiteres in die jeweils gewünschte Form bringen. Zweitens ist seine umfassende, dauerhafte Verformbarkeit oder **Duktilität** ein wichtiger Faktor, der zu einer gewissen Nachgiebigkeit bei plötzlichen und schweren Belastungen führt. Z.B. haben viele Kalifornier schon mittlere Erdbeben erleben dürfen, die Fenster aus Glas, das relativ **spröde** ist (d.h. eine geringe Duktilität hat), haben zerbrechen lassen, während die stahlbewehrten Rahmen unbeschädigt geblieben sind. Drittens weist eine frisch geschnittene Stahloberfläche einen charakteristischen Metallglanz auf und viertens hat ein Stahldraht mit anderen Metallen eine fundamentale Eigenschaft gemeinsam: Er ist ein guter Leiter für den elektrischen Strom. Auch wenn Baustahl ein besonders gebräuchlicher metallischer Konstruktionswerkstoff ist, findet man mit etwas Überlegung zahlreiche andere Beispiele für technische Metalle (siehe Abbildung 1.2).



Abbildung 1.2: Diese Beispiele typischer Metallteile (unter anderem Federn und Klemmen) sind charakteristisch für den weiten Bereich von technischen Anwendungen.

Kapitel 2 definiert das Wesen der Metalle und setzt es in relativen Bezug zu den anderen Kategorien. Es ist interessant, sich die Breite der Eigenschaftsprofile metallischer Elemente anzusehen. Abbildung 1.3 zeigt im Periodensystem der Elemente die chemischen Elemente, die von Natur aus metallisch sind – eine wirklich große Familie. Die markierten Elemente bilden die Basis für die verschiedenen technischen Legierungen, einschließlich Eisen- und Stahllegierungen (Fe), Aluminiumlegierungen (Al), Magnesiumlegierungen (Mg), Titanlegierungen (Ti), Nickellegierungen (Ni), Zinklegierungen (Zn) und Kupferlegierungen (Cu) [einschließlich Messing (Cu, Zn)]. Abbildung 1.4 zeigt ein Beispiel für den aktuellen Stand der Metallbearbeitung, nämlich Teile, die durch superplastische Umformung hergestellt werden, auf die *Kapitel 11* näher eingeht.

I A																O					
1 H	II A															2 He					
3 Li	4 Be															5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII					IB	II B	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr				
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe				
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn				
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg																

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw

Abbildung 1.3: Periodensystem der Elemente. Metallische Elemente sind farbig dargestellt.



Abbildung 1.4: Verschiedene Aluminiumteile, die durch superplastische Umformung hergestellt wurden. Der ungewöhnlich hohe Grad der Verformbarkeit bei diesen Legierungen wird durch eine sorgfältig gesteuerte, feinkörnige Mikrostruktur erzielt. Bei der superplastischen Umformung zieht man mit entsprechendem Luftdruck eine „Metallblase“ über eine metallische Form.

1.3.2 Keramiken und Gläser

Aluminium (Al) ist ein gebräuchliches Metall, doch Aluminiumoxid – eine Verbindung aus Aluminium und Sauerstoff, wie z.B. Al_2O_3 – ist für eine grundsätzlich andere Familie von Ingenieurwerkstoffen typisch, die **Keramiken**. Aluminiumoxid hat zwei prinzipielle Vorteile gegenüber metallischem Aluminium. Erstens verhält sich Al_2O_3 chemisch stabil in aggressiven Umgebungen, wo metallisches Aluminium oxidieren würde (darauf geht *Kapitel 19* ein). In Wirklichkeit ist das chemisch stabilere Oxid ein häufiges Reaktionsprodukt beim chemischen Abbau von Aluminium. Zweitens hat das keramische Al_2O_3 einen bedeutend höheren Schmelzpunkt (2.020°C) als metallisches Al (660°C), sodass man Al_2O_3 in vielen **Hochtemperaturanwendungen** einsetzt (z.B. als Feuerfestwerkstoff mit vielen Einsatzbereichen im industriellen Ofenbau).

Warum verwendet man Al_2O_3 mit seinen überlegenen chemischen und thermischen Eigenschaften nicht für Anwendungen im Motorenbau anstelle von metallischem Aluminium? Die Antwort hierauf liegt in der einschränkenden Eigenschaft von Keramiken – ihrer Sprödigkeit. Aluminium und andere Metalle haben eine hohe Duktilität, eine wünschenswerte Eigenschaft, die es erlaubt, dass man sie relativ starken Stoßbeanspruchungen aussetzen kann, ohne dass sie brechen, während Aluminiumoxid und andere Keramiken diese Eigenschaft nicht aufweisen. Somit scheiden Keramiken für viele Konstruktionsanwendungen aus.

Entwicklungen in der Keramiktechnologie erweitern das Einsatzspektrum von Keramiken für Konstruktionsanwendungen – allerdings nicht dadurch, dass man ihre inhärente Sprödigkeit beseitigt, sondern ihre Festigkeit auf ein ausreichend hohes Niveau anhebt und auch ihre Bruchfestigkeit erhöht. (*Kapitel 8* führt das wichtige Konzept der *Bruchzähigkeit* ein.) In *Kapitel 6* untersuchen wir die Grundlagen für die Sprödigkeit von Keramiken sowie die Einsatzgrenzen hochfester Strukturkeramiken. Ein Beispiel für derartige Werkstoffe ist Siliziumnitrid (Si_3N_4), das vor allem für energiesparende Flugzeugtriebwerke im Hochtemperaturbereich infrage kommt – ein Anwendungsgebiet, das für viele Keramiken undenkbar ist.

I A																		O													
1 H	II A																		2 He												
3 Li	4 Be																	10 Ne													
11 Na	12 Mg	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII					IB	II B	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar												
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr														
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe														
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn														
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg																										
																		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
																		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw

Abbildung 1.5: Periodensystem der Elemente unter Berücksichtigung keramischer Werkstoffe, die aus einem oder mehreren metallischen Elementen (hell gefärbt) mit einem oder mehreren nichtmetallischen Elementen (dunkel gefärbt) gebildet werden. Beachten Sie, dass in dieser Abbildung im Unterschied zum Periodensystem nach Abbildung 1.3 die Elemente Silizium (Si) und Germanium (Ge) bei den Metallen eingeordnet sind, und zwar deshalb, weil sich Si und Ge in elementarer Form als Halbleiter verhalten (siehe Abbildung 1.16). Elementares Zinn (Sn) kann abhängig von seiner Kristallstruktur entweder ein Metall oder ein Halbleiter sein.

Aluminiumoxid ist ein typischer Vertreter traditioneller Keramiken, Magnesiumoxid (MgO) und **Quarz** (SiO_2) sind weitere Beispiele. Außerdem ist SiO_2 die Basis für die große und komplexe Familie der **Silikate**, zu denen Ton und tonartige Mineralien gehören. Das bereits erwähnte Siliziumnitrid (Si_3N_4) ist eine wichtige Nichtoxid-Keramik, die man in einer Vielzahl von Konstruktionsanwendungen einsetzt. Der größte Teil der kommerziell relevanten Keramiken umfasst chemische Verbindungen, die aus mindestens einem metallischen Element (siehe Abbildung 1.3) und einem der fünf

nichtmetallischen Elemente C, N, O, P oder S bestehen. Abbildung 1.5 zeigt die verschiedenen Metalle (hell gefärbt) und die fünf wesentlichen Nichtmetalle (dunkel gefärbt), die sich kombinieren lassen und damit eine ungeheure Vielfalt von keramischen Materialien ermöglichen. Denken Sie daran, dass viele kommerzielle Keramiken auch Verbindungen und Lösungen mit mehr als zwei Elementen umfassen, genau wie kommerzielle Metalllegierungen aus mehreren Elementen bestehen. Abbildung 1.6 zeigt einige kommerziell verfügbare Keramiken. Abbildung 1.7 zeigt als Beispiel für eine moderne Keramik den Hochtemperatur-Supraleiter, der auch auf der Titelseite des Buches zu sehen ist.



Abbildung 1.6: Typische Ingenieurkeramiken für herkömmliche technische Anwendungen. Die dargestellten Bauteile sind gegenüber Beschädigungen durch hohe Temperaturen und korrosive Umgebungen widerstandsfähig und werden im Industrieofenbau und chemischen Apparatebau eingesetzt.

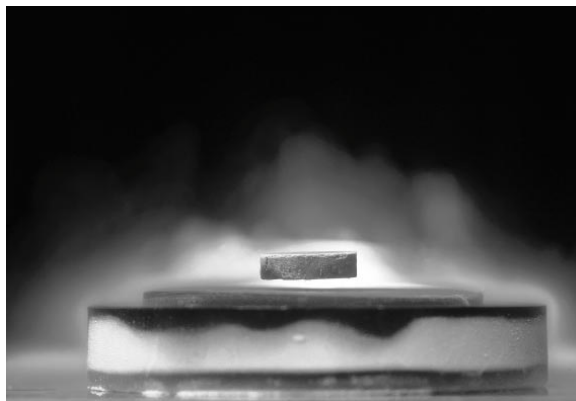


Abbildung 1.7: Wie auf dem Buchumschlag erwähnt, gehören keramische Hochtemperatur-Supraleiter zu den interessantesten Entdeckungen der letzten Jahrzehnte. Die Natur dieser Yttrium-Barium-Kupferoxid-Keramik, die hier über einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Magneten schwebt, wird näher in *Kapitel 15* (elektrisches Verhalten) und *Kapitel 18* (magnetisches Verhalten) behandelt. Die Kryotemperatur von flüssigem Stickstoff (77 K) ist „hoch“ im Vergleich zu den nahe beim absoluten Nullpunkt liegenden Temperaturen, bei denen metallische Stoffe Supraleitfähigkeit zeigen.

Die in den Abbildungen 1.2, 1.4, 1.6 und 1.7 gezeigten Metalle und Keramiken weisen ein gemeinsames Strukturmerkmal im atomaren Bereich auf: Sie sind **kristallin**, was bedeutet, dass ihre einzelnen Atome in einem regelmäßigen, sich wiederholenden Muster übereinander gestapelt sind. Ein Unterschied zwischen metallischen und keramischen Werkstoffen besteht darin, dass sich viele Keramiken durch verhältnismäßig einfache Verarbeitungsverfahren in eine **nichtkristalline** Form bringen lassen (d.h. ihre Atome sind in unregelmäßigen, zufälligen Mustern angeordnet). Abbildung 1.8 zeigt hierzu ein Beispiel. Der Oberbegriff für nichtkristalline Festkörper, deren Zusammensetzungen mit denen von kristallinen Keramiken vergleichbar sind, ist **Glas** (siehe Abbildung 1.9). Die gebräuchlichsten Gläser sind Silikate; gewöhnliches Fensterglas besteht zu etwa 72% aus Quarz (SiO_2) und der Rest hauptsächlich aus Natriumoxid (Na_2O) und Kalziumoxid (CaO). Gläser zeichnen sich, wie auch kristalline Keramiken, durch ein sprödes Materialverhalten aus. Sie haben als technische Werkstoffe aufgrund anderer Eigenschaften, wie z.B. ihrer Durchlässigkeit für sichtbares Licht (sowie auch für ultraviolette und infrarote Strahlung) und ihrer chemischen Reaktionsträgheit eine hohe Bedeutung erlangt.

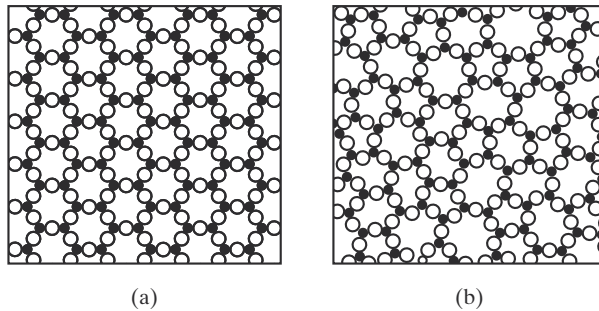


Abbildung 1.8: Schematischer Vergleich der atomaren Struktur (a) einer Keramik (kristallin) und (b) eines Glases (nichtkristallin). Die Kreise stellen ein nichtmetallisches Atom dar, die Punkte ein Metallatom.

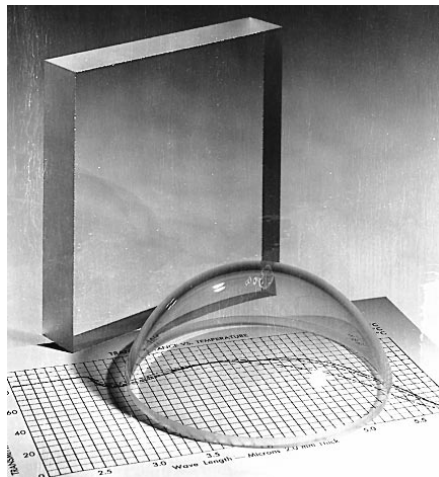


Abbildung 1.9: Typische Silikatgläser für technische Anwendungen. Diese Materialien kombinieren einwandfreie optische Eigenschaften mit einer hohen Widerstandsfähigkeit in chemisch aggressiven Umgebungen.

Eine junge Werkstoffklasse bildet eine dritte Kategorie, die **Glaskeramik**. Spezifische Glaszusammensetzungen (z.B. Lithium-Aluminosilikat) können durch eine geeignete Wärmebehandlung vollständig **entglast** (d.h. vom glasartigen in den kristallinen Zustand überführt) werden. Durch eine Formgebung im teigigen Zustand lassen sich komplizierte Formen erzielen. Die hochwertige Mikrostruktur (feinkörnig ohne Porosität) liefert ein Produkt mit einer mechanischen Festigkeit, die deutlich über der vieler herkömmlicher kristalliner Keramiken liegt. Zudem haben Lithium-Aluminosilikat-Verbindungen einen niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten, was ihre Versagenstoleranz bei plötzlichen Temperaturänderungen erhöht. Ihre hohe Bruchfestigkeit ist ein wichtiger Vorteil bei einer Reihe von Anwendungen. Kochgeschirr ist hierfür ein Beispiel (siehe Abbildung 1.10).



Abbildung 1.10: Kochgeschirr aus Glaskeramik bietet gute mechanische und thermische Eigenschaften. Die Auflaufschale kann einem Temperaturschock von gleichzeitig plötzlicher Erwärmung (Brennerflamme) und Kühlung (Eisblock) standhalten.

1.3.3 Polymere

Die modernen Ingenieurwissenschaften haben unseren Alltag durch eine Klasse von Werkstoffen, die man als **Polymere** bezeichnet, revolutioniert. Ein umgangssprachlicher Name für diese Kategorie ist **Plastik**, der auf die ausgedehnte Verformbarkeit vieler Polymere während der Herstellung hinweist. Diese synthetischen oder „vom Menschen hergestellten“ Materialien sind ein spezieller Zweig der organischen Chemie. Beispiele für kostengünstige, zweckmäßige Polymerprodukte sind für uns allgegenwärtig (siehe Abbildung 1.11). Das „mer“ in einem Polymer ist ein einzelnes Kohlenwasserstoffmolekül, wie z.B. Äthylen (C_2H_4). Polymere sind lange Kettenmoleküle, die aus vielen verbundenen Einzelmolekülen bestehen. Das gebräuchlichste kommerzielle Polymer ist **Polyethylen** $\{C_2H_4\}_n$, wobei n von etwa 100 bis 1.000 reichen kann. Abbildung 1.12 zeigt den relativ bescheidenen Teil des Periodensystems, der mit kommerziellen Polymeren zu tun hat. Viele bedeutende Polymere, einschließlich Polyethylen, sind einfache Verbindungen von Wasserstoff und Kohlenstoff. Andere enthalten Sauerstoff (z.B. Acryl), Stickstoff (Nylon), Fluor (Fluoroplast) und Silizium (Silikon). Polymer-Werkstoffe haben die wünschenswerten mechanischen

Eigenschaft der Duktilität mit Metallen gemein. Im Unterschied zur spröden Keramik sind Polymere häufig leichtgewichtige, kostengünstige Alternativen zu Metallen in Konstruktionsanwendungen. Die Natur der chemischen Bindung in polymeren Stoffen wird in *Kapitel 2* untersucht. Zu den wichtigen Eigenschaften, die sich aus der Bindung ergeben, gehören eine geringere Festigkeit (verglichen mit Metallen) und ein niedrigerer Schmelzpunkt sowie eine höhere chemische Reaktionsfähigkeit (verglichen mit Keramiken und Gläsern). Trotz ihrer Grenzen sind Polymere höchst universelle und technologisch attraktive Konstruktionswerkstoffe. Im letzten Jahrzehnt hat man wesentliche Fortschritte bei der Entwicklung von technischen Polymeren mit ausreichender Steifigkeit gemacht, um herkömmliche metallische Konstruktionswerkstoffe teilweise ersetzen zu können. Ein gutes Beispiel hierfür ist die in Abbildung 1.13 gezeigte Karosserieverkleidung.



Abbildung 1.11: Verschiedene Bauteile einer Parkuhr bestehen aus einem Acetal-Polymer. Technische Polymere sind in der Regel preisgünstig und zeichnen sich durch einfache Formgebung und angepasste Konstruktionseigenschaften aus.

I A																				O	
1 H	II A																				2 He
3 Li	4 Be											III A	IV A	V A	VIA	VIIA	10 Ne				
11 Na	12 Mg	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII					IB	II B	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr				
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe				
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn				
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg																
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu								
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw								

Abbildung 1.12: Periodensystem mit farbig gekennzeichneten Elementen, die in kommerziellen Polymeren zu finden sind



Abbildung 1.13: Als bahnbrechende Anwendung eines technischen Polymerwerkstoffs in einer traditionellen Metallkonstruktion ist der hintere Kotflügel an diesem Sportwagen zu sehen. Das Polymer ist ein Spritzgussnylon.

1.3.4 Verbundwerkstoffe

Die drei bisher behandelten Kategorien der Konstruktionswerkstoffe – Metalle, Keramiken und Polymere – enthalten verschiedene Elemente und Verbindungen, die sich nach ihrer chemischen Bindung klassifizieren lassen. *Kapitel 2* beschreibt derartige Klassifikationen. Eine andere wichtige Gruppe von Werkstoffen besteht aus bestimmten Kombinationen von einzelnen Stoffen der vorherigen Kategorien. Das wahrscheinlich eindrucksvollste Beispiel für diese vierte Werkstoffkategorie, die man als **Verbundwerkstoffe** bezeichnet, sind glasfaserverstärkte Werkstoffe. Dieser Verbundwerkstoff besteht aus **Glasfasern**, eingebettet in eine Polymermatrix, und hat sich bereits eine Anwendungspalette erobert. Wie für gute Verbundwerkstoffe charakteristisch, werden die besten Eigenschaften jeder Komponente gezielt ausgenutzt und ergeben so ein Produkt, das den einzelnen Komponenten des Verbundwerkstoffs jeweils überlegen ist. Die hohe Festigkeit der dünnen Glasfasern ergibt zusammen mit der Duktilität der Polymermatrix ein hochfestes Material, das den Belastungsanforderungen an einen Konstruktionswerkstoff standhalten kann.

Es wäre müßig, einen Bereich des Periodensystems als charakteristisch für Verbundwerkstoffe hervorzuheben, da sie praktisch das gesamte Periodensystem – die Edelgase (Spalte O) ausgenommen – überstreichen. *Kapitel 14* geht detailliert auf drei Haupttypen technischer Verbundwerkstoffe ein. Fiberglas ist typisch für viele synthetische faserverstärkte Werkstoffe (siehe Abbildung 1.14). *Holz* ist ein ausgezeichnetes Beispiel für einen natürlichen Werkstoff mit attraktiven Eigenschaften aufgrund seiner faserverstärkten Struktur. *Beton* ist ein bekanntes Beispiel für einen Aggregatverbundwerkstoff. Sowohl Stein als auch Sand verstärken eine komplexe Silikatzement-Matrix. Neben diesen relativ bekannten Beispielen umfasst der Bereich der Verbundwerkstoffe einige der modernsten und fortschrittlichsten Werkstoffe, die man derzeit in der Technik einsetzt (siehe Abbildung 1.15).

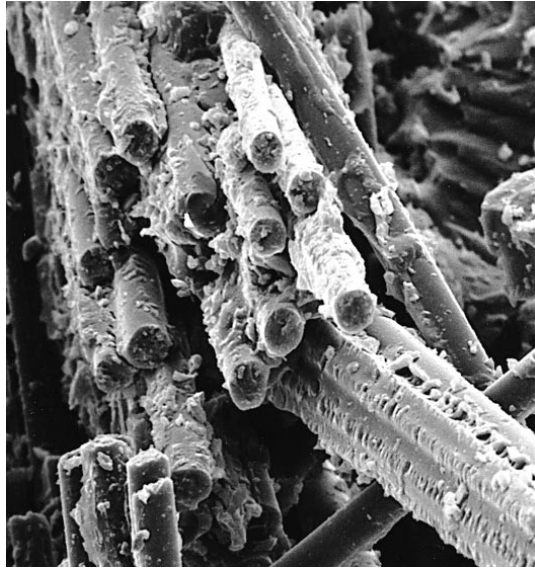


Abbildung 1.14: Beispiel eines Glasfaserverbundwerkstoffs, der aus mikroskopisch feinen verstärkenden Glasfasern in einer Polymermatrix besteht. Die außergewöhnliche Auflösung in diesem mikroskopischen Bild ist charakteristisch für das Rasterelektronenmikroskop (REM), das *Abschnitt 4.7* behandelt.



Abbildung 1.15: Kopf und Schaft eines Golfschlägers sind aus einer graphitfaserverstärkten Epoxydharz-Verbindung geformt. Golfschläger aus diesem modernen Verbundsystem sind fester, steifer und leichter als konventionelle Schläger. Der Golfspieler kann den Ball damit kontrollierter und weiter schlagen.

1.3.5 Halbleiter

Während Polymere unmittelbar sichtbare technische Werkstoffe sind, die einen großen Einfluss auf die heutige Gesellschaft hatten, sind Halbleiter relativ unsichtbar, haben aber einen vergleichbaren Einfluss. Zweifellos haben technologische Entwicklungen die Gesellschaft revolutioniert, doch die Festkörperelektronik kann wiederum als die Triebkraft für technologische Entwicklungen angesehen werden. Relativ wenige Elemente und Verbindungen besitzen eine wichtige elektrische Eigenschaft, die *Halbleitung*, da sie weder gute elektrische Leiter noch gute elektrische Isolatoren

sind. Stattdessen haben sie eine beschränkte Leitfähigkeit. Diese Stoffe heißen **Halbleiter** und im Allgemeinen passen sie nicht in eine der vier Kategorien von Konstruktionswerkstoffen, die sich aus dem atomaren Bindungstyp ableiten. Wie bereits erwähnt sind Metalle von Natur aus gute elektrische Leiter. Keramiken und Polymere (Nichtmetalle) sind im Allgemeinen schlechte Leiter und damit gute Isolatoren. Abbildung 1.16 markiert (dunkel gefärbt) einen wichtigen Abschnitt des Periodensystems. Diese drei halbleitenden Elemente (Si, Ge und Sn) aus der Gruppe IV A bilden eine Art Grenze zwischen metallischen und nichtmetallischen Elementen. Die vorrangig eingesetzten elementaren Halbleiter Silizium (Si) und Germanium (Ge) sind hervorragende Beispiele dieser Werkstoffklasse. Durch die genaue Einstellung ihres chemischen Reinheitsgrads lassen sich elektronische Eigenschaften gezielt beeinflussen. Mit der Entwicklung von Verfahren, die chemische Reinheit in kleinen Bereichen definiert zu verändern, lassen sich äußerst komplexe elektronische Schaltungen auf ausgesprochen kleinen Flächen produzieren (siehe Abbildung 1.17). Derartige **mikroelektronische Schaltkreise** können als die Basis der gegenwärtigen Technologierevolution angesehen werden.

I A																		O					
1 H	II A																		2 He				
3 Li	4 Be																	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII					I B	II B	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar				
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr						
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe						
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn						
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg																		

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw

Abbildung 1.16: Periodensystem mit den elementaren Halbleitern (dunkel gefärbt) und denjenigen Elementen, die Halbleiterverbindungen bilden (hell gefärbt). Die Halbleiterverbindungen bestehen aus Paaren von Elementen der Gruppen III und V (z.B. GaAs) oder der Gruppen II und VI (z.B. CdS).

Die hell gefärbten Elemente in Abbildung 1.16 gehen halbleitende Verbindungen ein. Zu den Beispielen gehören Galliumarsenid (GaAs), das man für Hochtemperaturgleichrichter und als Laser-Material verwendet, und Kadmiumsulfid (CdS), das sich als relativ preisgünstiger Werkstoff für Solarzellen zur Umwandlung von Sonnenenergie in nutzbare elektrische Energie eignet. Die verschiedenen von diesen Elementen gebildeten Verbindungen zeigen Ähnlichkeiten zu vielen keramischen Verbindungen. Mit geeigneten Fremdatombeimengungen zeigen bestimmte Keramiken halbleitendes Verhalten [z.B. Zinkoxid (ZnO), das als Leuchtstoff für Farbbildröhren eingesetzt wird].

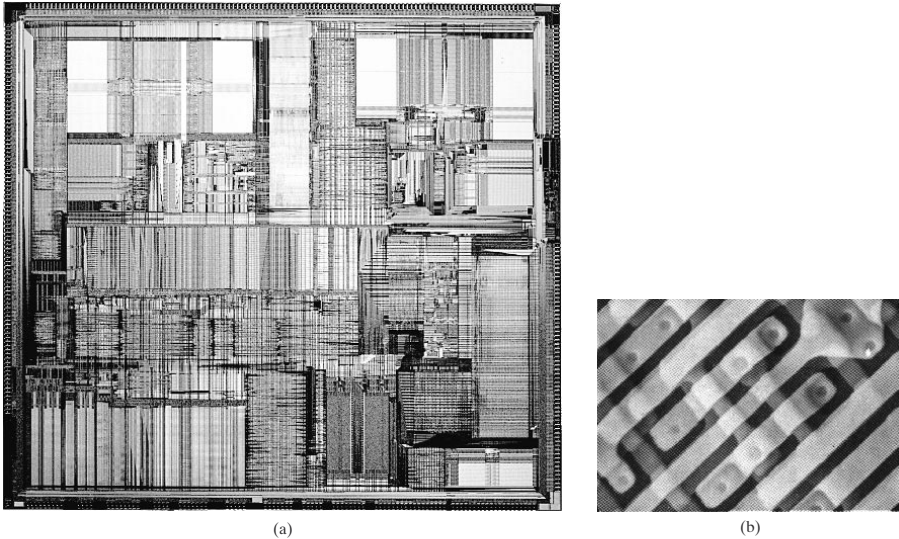


Abbildung 1.17: (a) Typischer mikroelektronischer Schaltkreis, der ein komplexes Array von halbleitenden Regionen enthält, (b) ein mikroelektronischer Schaltkreis unter dem Rasterelektronenmikroskop

1.4 Von der Struktur zu den Eigenschaften

Um die Eigenschaften oder beobachtbaren Charakteristika technischer Werkstoffe zu verstehen, muss man ihre Struktur im atomaren und/oder mikroskopischen Bereich kennen. Es zeigt sich, dass praktisch jede Haupteigenschaft der eben umrissenen fünf Werkstoffkategorien direkt aus Mechanismen resultiert, die entweder auf der atomaren oder der mikroskopischen Ebene auftreten.

Der mikrostrukturelle Aufbau hat einen maßgeblichen Einfluss auf das Eigenschaftsprofil eines technischen Werkstoffs. Abbildung 1.8 zeigt – in vereinfachter Form – den **strukturellen (atomaren) Aufbau** für kristalline (reguläre, wiederholte) und nichtkristalline (unregelmäßige, zufällige) Anordnungen von Atomen. Abbildung 1.14 zeigt den **mikroskopischen Aufbau, bei dem** die verstärkenden Glasfasern eines hochfesten Verbundwerkstoffs in eine Polymermatrix eingebettet sind. Der Größenunterschied der Skalen zwischen den Ebenen „atomar“ und „mikroskopisch“ sollte deutlich werden. Die Struktur in Abbildung 1.14 ist etwa 1.000fach vergrößert dargestellt, während die Struktur in Abbildung 1.8 bei etwa 10.000.000facher Vergrößerung gezeigt wird.

Die drastische Wirkung, die die Struktur auf die Eigenschaften hat, lässt sich durch zwei Beispiele gut veranschaulichen, eines im atomaren Maßstab und eines im mikroskopischen. Ein Techniker, der verschiedene Metalle für Konstruktionsanwendungen auswählt, muss wissen, dass manche Legierungen relativ duktil und andere relativ spröde sind. Aluminiumlegierungen sind charakteristischerweise duktil, Magnesiumlegierungen typischerweise spröde. Dieser grundlegende Unterschied leitet sich direkt aus ihren unterschiedlichen Kristallstrukturen ab (siehe Abbildung 1.18). *Kapitel 3* geht detailliert auf das Wesen dieser Kristallstrukturen ein. Fürs Erste sei hier nur erwähnt, dass die Aluminiumstruktur einer kubischen Packungsanordnung folgt und die Magnesiumstruktur einer hexagonalen. *Kapitel 6* zeigt, dass die Duktilität von der

mechanischen Verformbarkeit abhängt, die aus dem atomaren Verhalten abzuleiten ist. So besitzt ein Aluminiumkristall viermal so viele Gleitsysteme wie Magnesium. Dieser Unterschied ist gleichbedeutend damit, dass ein Gleiten (auf dem ja die Duktilität beruht) bei aluminiumbasierten Legierungen in viermal so vielen Richtungen möglich ist als in magnesiumbasierten Legierungen. Daraus ergibt sich die vergleichsweise höhere Sprödigkeit von Magnesiumlegierungen (siehe Abbildung 1.19). Die *Kapitel 6 und 10* erläutern, dass das mechanische Verhalten für einen bestimmten Metalllegierungstyp auch durch Wärmebehandlung und/oder Variationen in der Legierungszusammensetzung drastisch beeinflusst werden kann.

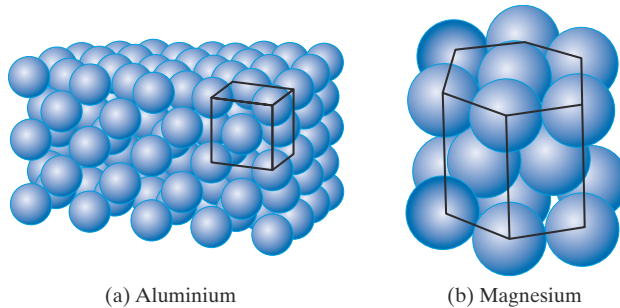


Abbildung 1.18: Vergleich der Kristallstrukturen für (a) Aluminium und (b) Magnesium

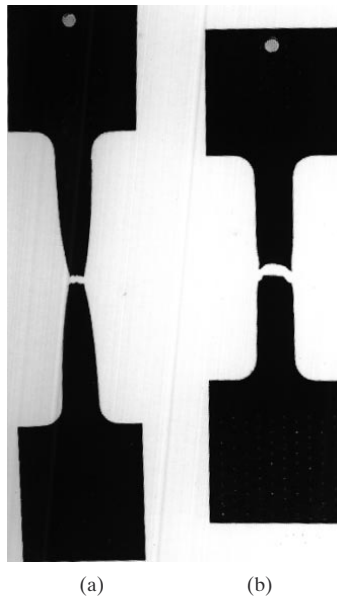


Abbildung 1.19: Unterschied im mechanischen Verhalten von (a) Aluminium (relativ duktil) und (b) Magnesium (relativ spröde), das aus der in Abbildung 1.18 dargestellten atomaren Struktur resultiert. Jede Probe wurde einer Zugbeanspruchung bis zum Bruch unterzogen.

Eine bedeutende Errungenschaft der Werkstofftechnologie ist die Entwicklung von transparenten Keramiken, die neue Produkte und wesentliche Verbesserungen bei vorhandenen Anwendungen (z.B. Leuchtreklame) ermöglicht. Um traditionell undurch-

sichtige Keramiken, wie z.B. Aluminiumoxid (Al_2O_3), in optisch transparente Stoffe umzuwandeln, ist eine grundlegende Änderung der mikroskopischen Architektur erforderlich. Bei der Herstellung kommerzieller Keramiken erhitzt man verpresste kristalline Pulver bis ein relativ festes und dichtes Produkt entsteht. Auf diese Weise hergestellte herkömmliche Keramiken sind noch relativ porös (siehe Abbildung 1.20 a und b), was auf den Raum zwischen den ursprünglichen Pulverteilchen vor der Hochtemperaturverarbeitung zurückzuführen ist. Die Porosität führt infolge der Lichtbrechung zu geringerer Durchlässigkeit von sichtbarem Licht (d.h. einer geringeren Transparenz). Jeder Al_2O_3 -Luftübergang an einer Porenoberfläche ist eine Quelle der Lichtbrechung (Richtungsänderung). Bei nur etwa 0,3% Porosität kann Al_2O_3 lichtdurchlässig sein (ein diffuses Bild kann übertragen werden), während 3% Porosität dazu führt, dass das Material vollständig lichtundurchlässig wird (siehe Abbildung 1.20 a und b). Die Porosität lässt sich durch eine relative einfache Erfindung¹ beseitigen, bei der man eine geringe Menge von Fremdatomen (0,1 Gewichtsprozent MgO) hinzufügt und damit eine vollständige Hochtemperaturverdichtung für das Al_2O_3 -Pulver erreicht. Die resultierende porenfreie Mikrostruktur ergibt ein nahezu transparentes Material (siehe Abbildung 1.20 c und d) mit einer wichtigen zusätzlichen Eigenschaft – einer ausgezeichneten Widerstandsfähigkeit gegen chemischen Angriff durch heißen Natriumdampf. Zylinder aus lichtdurchlässigem Al_2O_3 wurden zum konstruktiven Kernelement von Hochtemperatur-Natriumdampflampen (1.000°C), die eine wesentlich höhere Leuchtstärke (100 Lumen/W) als konventionelle Glühlampen (15 Lumen/W) haben. Abbildung 1.21 zeigt eine kommerzielle Natriumdampflampe.

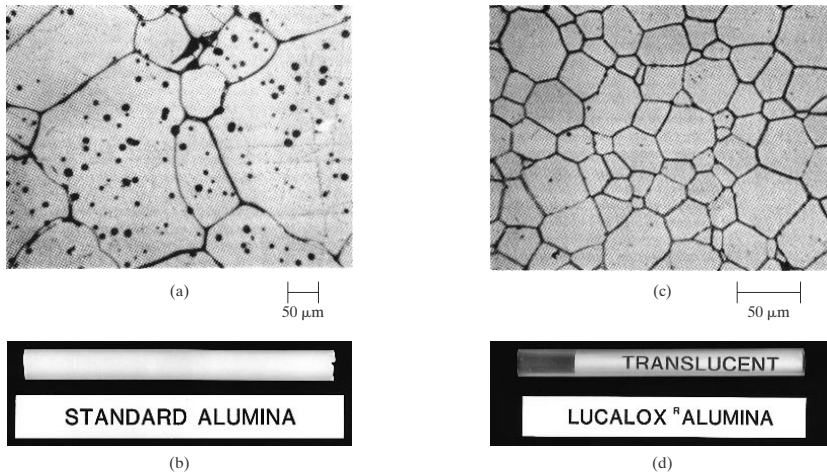


Abbildung 1.20: Poröse Mikrostruktur in polykristallinem Al_2O_3 (a) führt zu einem lichtundurchlässigen Material (b). Nahezu porenfreie Mikrostruktur in polykristallinem Al_2O_3 (c) ergibt ein lichtdurchlässiges Material (d).

Die beiden eben angeführten Beispiele zeigen, wie Eigenschaften von technischen Werkstoffen direkt aus der Struktur folgen. Das ganze Buch hindurch wird auf die Beziehung zwischen im Ingenieurwesen relevanten Konstruktionswerkstoffen sowie den Material- und Anwendungseigenschaften hingewiesen.

¹ R. L. Coble, U.S. Patent 3026210, March 20, 1962

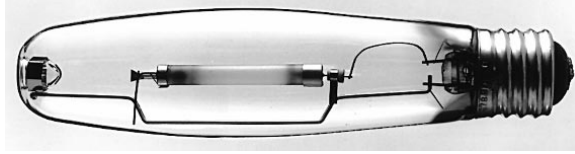


Abbildung 1.21: Hochtemperatur-Natriumdampf Lampe mit einem lichtdurchlässigen Al_2O_3 -Zylinder, der den Natriumdampf aufnimmt. (Der Al_2O_3 -Zylinder befindet sich in der Mitte des äußeren Glasmantels.)

1.5 Werkstoffverarbeitung

Letztlich hängt der Einsatz von Werkstoffen in der modernen Technik von der Fähigkeit ab, diese Werkstoffe herzustellen. Die Teile II und III dieses Buches erläutern, wie man die beschriebenen fünf Werkstoffarten herstellt. Das Thema **Verarbeitung** von Werkstoffen hat zwei Aufgaben. Erstens liefert es ein umfassenderes Verständnis für das Wesen jeder Werkstoffart. Vor allem aber erlaubt es zweitens eine Abschätzung, wie sich der Prozessverlauf auf die Eigenschaften auswirkt.

Wir werden sehen, dass die Verarbeitungstechnik von herkömmlichen Verfahren wie dem Metallguss (siehe Abbildung 1.22) bis zu modernsten Techniken der Herstellung mikroelektronischer Schaltkreise (siehe Abbildung 1.23) reicht.



Abbildung 1.22: Abstich einer Eisenschmelze in einer Gussform. Selbst diese traditionelle Art der Werkstoffverarbeitung wird zunehmend komplizierter. Dieser Abstich hat in der „Gießerei der Zukunft“ stattgefunden, wie sie der Abschnitt „Die Welt der Werkstoffe“ in *Kapitel 11* beschreibt.



Abbildung 1.23: Die modernen Produktionsstätten für integrierte Schaltkreise repräsentieren den Stand der Technik in der Werkstoffverarbeitung.

1.6 Werkstoffauswahl

In Abschnitt 1.3 haben wir die Frage beantwortet „Welche Werkstoffe sind für mich verfügbar?“. Abschnitt 1.4 hat einen ersten Eindruck davon vermittelt, warum sich diese unterschiedlichen Werkstoffe so und nicht anders verhalten. In Abschnitt 1.5 haben wir gefragt „Wie stelle ich einen Werkstoff mit optimalen Eigenschaften her?“. Nun müssen wir uns einer neuen und nahe liegenden Frage stellen: „Welchen Werkstoff soll ich für eine bestimmte Anwendung auswählen?“. Die **Werkstoffauswahl** ist die letzte praktische Entscheidung im technischen Konstruktionsprozess und kann letztlich den Erfolg oder das Scheitern eines Entwurfs bestimmen. (Mit diesem wichtigen Aspekt des technischen Entwurfsprozesses beschäftigt sich *Kapitel 20*.) In der Tat sind zwei getrennte Entscheidungen zu treffen. Zuerst muss man ermitteln, welcher allgemeine Werkstofftyp infrage kommt (z.B. Metall oder Keramik). Zweitens muss man den besten konkreten Werkstoff innerhalb dieser Kategorie finden (z.B.: Ist eine Magnesiumlegierung vorzuziehen oder ist Aluminium oder Stahl besser geeignet?).

Die Auswahl des richtigen Werkstofftyps ist manchmal einfach und nahe liegend. Ein Festkörperelektronikbauelement verlangt ein Halbleiterbauelement und sowohl Leiter als auch Isolatoren sind hier völlig ungeeignet. Abbildung 1.24 veranschaulicht die Folge der notwendigen Entscheidungen, um eine endgültige Auswahl des Metalls als geeigneter Werkstofftyp für eine handelsübliche Gasflasche zu treffen [d.h. für einen Gasbehälter, der bei einem Innendruck bis 14 MPa (2000 psi) auf nahezu unbegrenzte Zeit dicht bleibt].

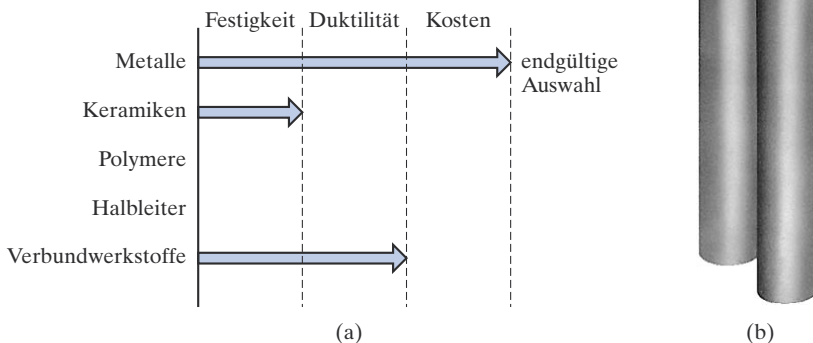


Abbildung 1.24: (a) Eine Reihe von Entscheidungen, die zur Auswahl von Metallwerkstoffen als der geeigneten Werkstoffklasse für die Konstruktion einer kommerziellen Gasflasche führt, (b) Handelsübliche Gasflaschen

So wie man Halbleiter nicht durch Metall ersetzen kann, kommen Halbleiterwerkstoffe nicht für gewöhnliche Konstruktionsanwendungen infrage. Von den drei üblichen Konstruktionswerkstoffen (Metalle, Keramiken und Polymere) sind Polymere von vornherein abzulehnen, da ihre Festigkeit normalerweise nur gering ist. Obwohl einige Konstruktionskeramiken dem voraussichtlichen Betriebsdruck standhalten können, scheiden sie im Allgemeinen aufgrund der notwendigen Duktilität aus, um die Beanspruchungen in der Praxis zu überstehen. Der Einsatz eines derart spröden

Materials für einen Druckbehälter ist äußerst gefährlich. Mehrere kommerziell verfügbare Metalle bieten eine ausreichende Festigkeit und Duktilität, um als Kandidaten infrage zu kommen. Es sei auch darauf hingewiesen, dass viele faserverstärkte Verbundwerkstoffe die Entwurfsanforderungen auch erfüllen können; allerdings wirft sie das dritte Kriterium aus dem Rennen: die Kosten. Die höheren Kosten bei der Herstellung dieser komplizierten Werkstoffsysteme sind nur gerechtfertigt, wenn ein besonderer Vorteil daraus resultiert, was beispielsweise auf ein deutlich niedrigeres Gewicht zutrifft.

Auch wenn sich die Auswahl auf Metalle beschränkt, bleibt noch eine riesige Liste von Werkstoffen, die infrage kommen. Selbst die Berücksichtigung von handelsüblichen, relativ preisgünstigen Legierungen mit akzeptablen mechanischen Eigenschaften bringt noch eine lange Liste von Kandidaten hervor. Um die endgültige Legierung auszuwählen, muss man Eigenschaftsvergleiche bei jedem Schritt im Entscheidungspfad anstellen. Überlegene mechanische Eigenschaften können die Auswahl bei bestimmten Verzweigungen im Pfad dominieren, wobei jedoch oftmals die Kosten ausschlaggebend sind. Das mechanische Verhalten konzentriert sich in der Regel auf einen Kompromiss zwischen der Festigkeit des Materials und seiner Verformbarkeit.

Z U S A M M E N F A S S U N G

Der weite Bereich der für den Techniker verfügbaren Werkstoffe lässt sich in fünf Kategorien gliedern: Metalle, Keramiken und Gläser, Polymere, Verbundwerkstoffe und Halbleiter. Die ersten drei Kategorien lassen sich bestimmten atomaren Bindungstypen zuordnen. Verbundwerkstoffe sind Kombinationen von zwei oder mehr Werkstoffen der vorherigen drei Kategorien. Die ersten vier Kategorien machen die Konstruktionswerkstoffe aus. Halbleiter bilden eine eigene Kategorie von elektronischen Werkstoffen, die sich durch ihre eingeschränkte elektrische Leitfähigkeit auszeichnen. Das Verständnis der Eigenschaften dieser verschiedenen Werkstoffe verlangt die Untersuchung der Struktur entweder auf einer mikroskopischen oder auf einer atomaren Ebene. Die relative Duktilität bestimmter Metallegierungen leitet sich aus ihrem strukturellen atomaren Aufbau ab. Analog dazu verlangt die Entwicklung transparenter Keramiken, dass man den mikroskopischen Aufbau gezielt beeinflusst. Nachdem man die Eigenschaften der Werkstoffe verstanden hat, lässt sich das für eine gegebene Anwendung geeignete Material verarbeiten und auswählen. Die Werkstoffauswahl geschieht auf zwei Ebenen. Erstens gibt es einen Wettbewerb unter den verschiedenen Werkstoffkategorien. Zweitens gibt es einen Wettbewerb innerhalb der geeignetsten Kategorie für den als optimal spezifizierten Werkstoff. Außerdem können neue Entwicklungen zur Auswahl eines alternativen Werkstoffs für einen gegebenen Entwurf führen. Wir kommen nun zum Kernthema des Buchs, das innerhalb der Ingenieurwissenschaften als Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnik bezeichnet wird. Außerdem geben wir die Schlüsselwörter an, die die Überschriften zu den verschiedenen Textteilen bilden: I („Wissenschaft“ → die Grundlagen), II und III („Werkstoffe“ → Konstruktions-, elektronische, optische und magnetische Werkstoffe) und IV („Technik“ → Werkstoffe im konstruktiven Entwurf).

Z U S A M M E N F A S S U N G

■ Schlüsselbegriffe

Viele Fachzeitschriften bringen häufig eine Reihe von Schlüsselbegriffen zu jedem Artikel. Diese Wörter dienen dazu, Informationen wiederzufinden, bieten aber auch eine komfortable Zusammenfassung wichtiger Konzepte in dieser Veröffentlichung. In diesem Sinne geben wir am Ende eines jeden Kapitels eine Liste von Schlüsselbegriffen an. Studenten können diese Liste als praktischen Führer zu den Hauptkonzepten nutzen, die sie sich in diesem Kapitel erarbeiten sollen. *Anhang G* enthält ein umfassendes Glossar mit Definitionen der Schlüsselbegriffe aus allen Kapiteln.

atomarer Aufbau (36)	nichtkristallin (30)
Bronzezeit (23)	nichtmetallisch (29)
Duktilität (26)	Plastik (31)
Eisenzeit (23)	Polyethylen (31)
entglast (31)	Polymer (31)
Glas (30)	Quarz (28)
Glasfaser (33)	Silikate (28)
Glaskeramik (31)	spröde (26)
Halbleiter (35)	Steinzeit (23)
Hochtemperaturanwendung (27)	struktureller Aufbau (36)
Keramik (27)	Verarbeitung (39)
kristallin (30)	Verbundwerkstoff (33)
Legierung (23)	Werkstoffauswahl (40)
metallisch (26)	
mikroelektronische Schaltkreise (35)	
mikroskopischer Aufbau (36)	

■ Quellen

Am Ende eines jeden Kapitels ist eine kurze Liste ausgewählter Literaturhinweise zu finden. Das sind einige Hauptquellen einschlägiger Informationen für den Studenten, der sich in anderen Quellen informieren möchte. Für Kapitel 1 umfassen die Literaturhinweise einige allgemeine Lehrbücher der Werkstoffwissenschaften und der Werkstofftechnik.

Askeland, D. R. und P. P. Phule, *The Science and Engineering of Materials*, 4th ed., Thomson Brooks/Cole, Pacific Grove, CA, 2003.

Callister, W. D., *Materials Science and Engineering – An Introduction*, 6th ed., John Wiley & Sons, Inc., NY, 2003.

Schaffer, J. P., A. Saxena, S. D. Antolovich, T. H. Sanders, Jr. und S. B. Warner, *The Science and Design of Engineering Materials*, 2nd ed., McGraw-Hill Book Company, NY, 1999.

Smith, W. F., *Foundations of Materials Science and Engineering*, 3rd ed., McGraw-Hill Higher Education, Boston, MA, 2004.

TEIL I

Die Grundlagen

2	Atombindung	45
3	Kristalline Struktur – der perfekte Kristall	93
4	Gitterstörungen und die nichtkristalline Struktur – strukturelle Fehler	155
5	Diffusion	199
6	Mechanisches Verhalten	233
7	Thermisches Verhalten	313
8	Schadensanalyse und -prävention.	335
9	Phasendiagramme – Mikrostrukturentwicklung im Gleichgewicht.	377
10	Kinetik – Wärmebehandlung	431



Rasterelektronenmikroskope sind besonders hilfreiche Werkzeuge, um die fundamentale Natur von Werkstoffen zu charakterisieren.

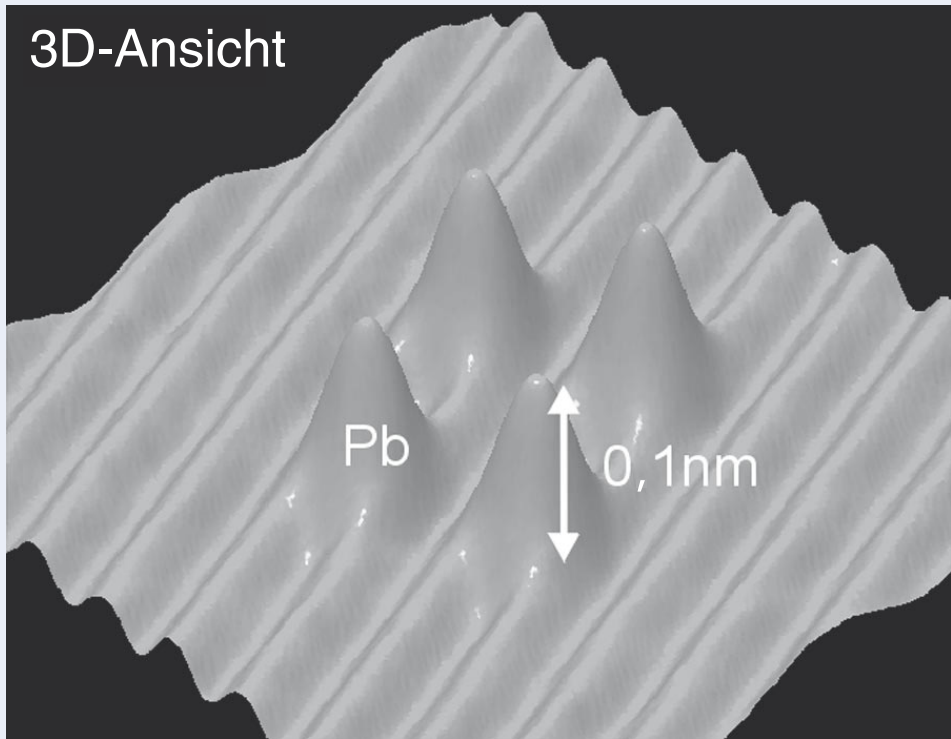
Als Einstieg in das große Gebiet der *Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnik* konzentrieren sich die *Kapitel 2 bis 10* auf die *Werkstoffwissenschaft* und behandeln verschiedene Grundlagenthemen aus Physik und Chemie. Mit einigen der in *Kapitel 2* (Atombindung) vorgestellten Konzepten ist der Student möglicherweise schon von anderen Vorlesungen her vertraut. Von speziellem Interesse auf dem Gebiet der Werkstoffwissenschaft ist die Rolle der atomaren Bindung, die ein Klassifizierungsschema für Werkstoffe liefert. Metall-, Ionen- und kovalente Bindung entsprechen ungefähr den Kategorien der Metalle, Keramiken und Polymere. *Kapitel 3* beschreibt die Kristallstrukturen vieler technischer Werkstoffe, während sich *Kapitel 4* mit den verschiedenen Verunreinigungen beschäftigt, die innerhalb dieser Strukturen auftreten können. Die *Kapitel 3* und *4* geben auch einen Überblick über Verfahren, wie z.B. Röntgenbeugung, und verschiedene Arten der Mikroskopie, mit denen sich diese Strukturen und ihre Defekte sowohl im atomaren als auch im mikroskopischen Bereich charakterisieren lassen. *Kapitel 5* beschäftigt sich mit der zentralen Rolle, die diese strukturellen Defekte bei der Festkörperdiffusion spielen, und *Kapitel 6* zeigt, dass andere Defekte für bestimmte mechanische Eigenschaften der Werkstoffe verantwortlich sind. *Kapitel 7* führt das thermische Verhalten der Werkstoffe ein und *Kapitel 8* erläutert, wie bestimmte mechanische und thermische Prozesse (beispielsweise Kaltumformung oder Schweißen) zum Ausfall von Werkstoffen führen können. Anhand der in *Kapitel 9* eingeführten Phasendiagramme kann man vorhersagen, wie sich die mikroskopischen Strukturen von Werkstoffen entwickeln, wobei vorausgesetzt wird, dass die Umwandlungen mit relativ geringer Geschwindigkeit ablaufen und das Gleichgewicht ständig aufrechterhalten wird. *Kapitel 10* zeigt zum Thema *Kinetik*, wie sich schneller ablaufende Wärmebehandlungen auswirken und zu zusätzlichen Feinstrukturen führen. Der gesamte Teil I macht deutlich, dass dem praktischen Verhalten der technisch hergestellten Werkstoffe die fundamentalen Prinzipien von Physik und Chemie zugrunde liegen.

Atombindung

2

ÜBERBLICK

2.1	Atomare Struktur	47
2.2	Die Ionenbindung	54
2.3	Die kovalente Bindung	68
2.4	Die Metallbindung	76
2.5	Die Sekundär- oder Van-der-Waals-Bindung	78
2.6	Werkstoffe – die Bindungsklassifikation	81



“ Das Rastertunnelmikroskop (siehe Abschnitt 4.6) erlaubt die visuelle Darstellung einzelner Atome, die auf einer Materialoberfläche gebunden sind. In diesem Beispiel wurde das Mikroskop auch verwendet, um die Atome in einem einfachen Muster anzuordnen. Vier Bleiatome bilden auf der Oberfläche eines Kupferkristalls ein Rechteck. ”

Kapitel 1 hat die grundlegenden Werkstofftypen eingeführt, die dem Ingenieur zur Verfügung stehen. Eine Basis dieses Klassifikationssystems findet man in der Natur der atomaren Bindung, die sich in zwei allgemeine Kategorien gliedert: Die *primäre Bindung* betrifft den Übergang oder die anteilmäßige Beteiligung von Elektronen und erzeugt eine relativ starke Verknüpfung von benachbarten Atomen. In diese Kategorie fallen die ionische und kovalente Atombindung sowie Metallbindungen. Die *sekundäre Bindung* betrifft eine relativ schwache Anziehung zwischen Atomen, bei der kein Übergang bzw. keine anteilmäßige Beteiligung von Elektronen auftritt. In diese Kategorie gehört die Van-der-Waals-Bindung. Jede der vier grundlegenden Arten von Konstruktionswerkstoffen (Metalle, Keramiken und Gläser, Polymere und Halbleiter) ist ein bestimmter Typ (oder mehrere Typen) der Atombindung eigen. Bei Verbundwerkstoffen treten natürlich Mischungen der grundlegenden Typen auf.

2.1 Atomare Struktur

Um die Bindung zwischen Atomen zu verstehen, müssen wir die Struktur innerhalb der einzelnen Atome untersuchen. Dazu genügt ein relativ einfaches Planetenmodell der Atomstruktur – d.h. **Elektronen** (die Planeten) kreisen um einen **Atomkern** (die Sonne).

Es ist nicht erforderlich, die genaue Struktur des Atomkerns zu betrachten, für den die Physiker eine riesige Anzahl von Elementarteilchen kennen. Für die chemische Identifizierung eines gegebenen Atoms müssen wir nur die Anzahl der **Protonen** und **Neutronen** im Atom heranziehen. Abbildung 2.1 zeigt das Planetenmodell eines Kohlenstoffatoms. Diese Darstellung ist schematisch und sicherlich nicht maßstabsgerecht. In Wirklichkeit ist der Kern viel kleiner, auch wenn er fast die gesamte Masse des Atoms in sich vereint. Jedes Proton und Neutron hat eine Masse von ungefähr $1,66 \times 10^{-24}$ g. Diesen Wert bezeichnet man als **atomare Masseneinheit** (Maßeinheit u^1). Die Masse von elementaren Stoffen lässt sich dann bequem in diesen Einheiten ausdrücken. Beispielsweise enthält das häufigste Isotop des Kohlenstoffs C^{12} (siehe Abbildung 2.1) in seinem Kern sechs Protonen und sechs Neutronen, die eine **Atommasse** von 12 u ergeben. Einem Gramm entsprechen $0,6023 \times 10^{24}$ u. Dieser große Wert, den man als **Avogadro²-Zahl** bezeichnet, stellt die Anzahl der Protonen oder Neutronen dar, die für eine Masse von 1 g erforderlich sind. Die Avogadro-Zahl von Atomen eines bestimmten Elements wird als **Grammatom** bezeichnet. Bei einer Verbindung lautet der entsprechende Begriff **Mol**; d.h. ein Mol NaCl enthält $0,6023 \times 10^{24}$ Na-Atome und $0,6023 \times 10^{24}$ Cl-Atome.

Die Avogadro-Zahl des C^{12} -Atoms würde einer Masse von 12,00 g entsprechen. In der Natur vorkommender Kohlenstoff hat tatsächlich eine Atommasse von 12,011 u, weil nicht alle Kohlenstoffatome sechs Neutronen im Kern enthalten, sondern manche auch sieben. Die unterschiedliche Anzahl von Neutronen (hier sechs oder sieben) kennzeichnet verschiedene **Isotope** – verschiedene Formen eines Elements, die sich in der Anzahl der Neutronen im Atomkern unterscheiden. Natürlich vorkommender

1 Die atomare Masseneinheit wird im angelsächsischen Sprachraum auch mit *amu* (für atomic mass unit) abgekürzt.

2 Amadeo Avogadro (1776–1856), italienischer Physiker, der neben anderen Beiträgen den Begriff *Molekül* prägte. Leider wurde seine Hypothese, dass alle Gase (bei einer gegebenen Temperatur und bestimmtem Druck) dieselbe Anzahl von Molekülen je Volumeneinheit enthalten, erst nach seinem Tod allgemein anerkannt.

Kohlenstoff besteht zu 1,1% aus C^{13} -Isotopen. Die Kerne aller Kohlenstoffatome enthalten allerdings sechs Protonen. Im Allgemeinen bezeichnet man die Anzahl der Protonen im Kern als **Atomzahl** des Elements. Die gut bekannte Periodizität der chemischen Elemente basiert auf diesem System der Atomzahlen und Atommassen, die in chemisch ähnlichen **Gruppen** (vertikalen Spalten) im **Periodensystem** der Elemente angeordnet sind (siehe Abbildung 2.2).

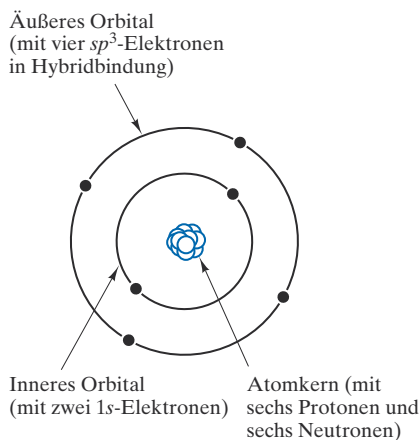


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Planetenmodells eines C^{12} -Atoms

I A																0									
1 H 1,008	II A																								
3 Li 6,941	4 Be 9,012															5 B 10,81	6 C 12,01	7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 19,00	10 Ne 20,18				
11 Na 22,99	12 Mg 24,31															13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,97	16 S 32,06	17 Cl 35,45	18 Ar 39,95				
19 K 39,10	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,90	23 V 50,94	24 Cr 52,00	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,93	28 Ni 58,71	29 Cu 63,55	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,59	33 As 74,92	34 Se 78,96	35 Br 79,90	36 Kr 83,80								
37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,94	43 Tc 98,91	44 Ru 101,07	45 Rh 102,91	46 Pd 106,4	47 Ag 107,87	48 Cd 112,4	49 In 114,82	50 Sn 118,69	51 Sb 121,75	52 Te 127,60	53 I 126,90	54 Xe 131,30								
55 Cs 132,91	56 Ba 137,33	57 La 138,91	58 Ce 140,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,24	61 Pm 145	62 Sm 150,4	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,93	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tm 168,93	70 Yb 173,04	71 Lu 174,97									
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)													101 Nh (280)	102 Ds (281)	103 Lr (260)					
																		III A	IV A	V A	VIA	VIIA			
																		13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,97	16 S 32,06	17 Cl 35,45	18 Ar 39,95		
																		I B	II B						
																		29 Cu 63,55	30 Zn 65,38						
																		31 Ga 69,72	32 Ge 72,59	33 As 74,92	34 Se 78,96	35 Br 79,90	36 Kr 83,80		
																		47 Ag 107,87	48 Cd 112,4	49 In 114,82	50 Sn 118,69	51 Sb 121,75	52 Te 127,60	53 I 126,90	54 Xe 131,30
																		79 Au 196,97	80 Hg 200,59	81 Tl 204,37	82 Pb 207,2	83 Bi 208,98	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)

Abbildung 2.2: Periodensystem der Elemente mit der Atomzahl und der Atommasse (in u)

Während sich die chemische Identifizierung auf den Atomkern bezieht, hat die Atombindung mit Elektronen und **Elektronenorbitalen** zu tun. Das Elektron mit einer Masse von $0,911 \times 10^{-27}$ g liefert nur einen vernachlässigbaren Beitrag zur Atommasse

eines Elements. Allerdings hat dieses Teilchen eine negative Ladung von $0,16 \times 10^{-18}$ C (Coulomb), die dem Betrag nach gleich der Ladung $+0,16 \times 10^{-18}$ C jedes Protons ist. (Das Neutron ist natürlich elektrisch neutral.)

Elektronen sind ausgezeichnete Beispiele für den Welle-Teilchen-Dualismus, d.h. sie sind atomar kleine Entitäten, die sowohl wellenähnliches als auch teilchenähnliches Verhalten zeigen. Es ginge über den Rahmen dieses Buches hinaus, die Prinzipien der Quantenmechanik zu behandeln, die die Natur der Elektronenorbitale bestimmen (basierend auf dem wellenähnlichen Charakter der Elektronen). Allerdings ist eine kurze Zusammenfassung zur Natur der Elektronenorbitale hilfreich. Wie Abbildung 2.1 schematisch zeigt, gruppieren sich die Elektronen bei festen Orbitalpositionen um einen Kern. Außerdem ist jeder Orbitalradius durch ein **Energieniveau** charakterisiert – eine feste Bindungsenergie zwischen dem Elektron und seinem Kern. Abbildung 2.3 zeigt ein Energieniveaudiagramm für die Elektronen in einem C^{12} -Atom. Wichtig ist hierbei, dass die Elektronen um einen C^{12} -Kern nur diese spezifischen Energieniveaus einnehmen und Zwischenenergien verboten sind. Die verbotenen Energien entsprechen nicht akzeptablen quantenmechanischen Bedingungen, d.h. es können keine stehenden Wellen gebildet werden.

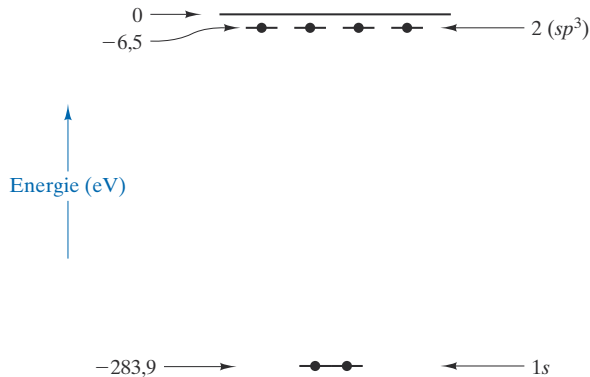


Abbildung 2.3: Energieniveaus für die Orbitalelektronen in einem C^{12} -Atom. Beachten Sie die Vorzeichenkonvention. Anziehende Energien sind negativ. Die $1s$ -Elektronen befinden sich näher am Atomkern (siehe Abbildung 2.1) und sind stärker gebunden (Bindungsenergie = $-283,9$ eV). Die äußeren Orbitalelektronen haben eine Bindungsenergie von nur $-6,5$ eV. Das Nullniveau der Bindungsenergie entspricht einem Elektron, das vollständig aus dem Anziehungspotential des Kerns entfernt wurde.

Eine detaillierte Liste der Elektronenkonfiguration für die Elemente des Periodensystems ist in *Anhang A* zusammen mit verschiedenen anderen nützlichen Daten zu finden. Die Anordnung des Periodensystems (siehe Abbildung 2.2) ist vor allem ein Ausdruck der systematischen „Auffüllung“ der Elektronenorbitale mit Elektronen, wie es die Übersicht in *Anhang A* zeigt. Die Notation für die Bezeichnung der Elektronenorbitale leitet sich von den Quantenzahlen der Wellenmechanik ab. Diese Ganzzahlen beziehen sich auf Lösungen der relevanten Wellengleichungen. In diesem Buch beschäftigen wir uns nicht im Detail mit diesem Nummerierungssystem; es genügt, sich mit dem grundlegenden Bezeichnungssystem zu befassen. Beispielsweise sagt uns *Anhang A*, dass sich im $1s$ -Orbital zwei Elektronen aufhalten. Die 1 ist eine Hauptquantenzahl, die dieses Energieniveau als das erste kennzeichnet, das am nächsten zum Atomkern liegt. Es gibt auch zwei Elektronen, die jeweils mit den $2s$ - und $2p$ -Orbitalen verbunden sind. Die s -, p -Notation etc. bezieht sich auf eine zusätzliche Menge von Quantenzahlen.

Die ziemlich umständliche Buchstabennotation geht auf die Terminologie der frühen Spektrographen zurück. Die sechs Elektronen im C^{12} -Atom beschreibt man dann als $1s^2 2s^2 2p^2$ -Verteilung, d.h. zwei Elektronen im $1s$ -Orbital, zwei in $2s$ und zwei in $2p$. In der Tat verteilen sich die vier Elektronen im äußeren Orbital von C^{12} selbst erneut in symmetrischer Form, um die charakteristische Geometrie der Bindung zwischen Kohlenstoffatomen und benachbarten Atomen zu produzieren (im Allgemeinen als $1s^2 2s^1 2p^3$ beschrieben). Diese sp^3 -Konfiguration im zweiten Energieniveau von Kohlenstoff namens **Hybridisierung** ist in den Abbildungen 2.1 und 2.3 zu sehen und wird detailliert in Abschnitt 2.3 behandelt. (Beachten Sie insbesondere Abbildung 2.19.)

Die Bindung von benachbarten Atomen ist im Wesentlichen ein Elektronenaustauschprozess. Es entstehen starke **Primärbindungen**, wenn äußere Orbitalelektronen zwischen Atomen übertragen werden oder gemeinsame Paare bilden. Schwächere **Sekundärbindungen** ergeben sich aus einer schwächeren Anziehung zwischen positiven und negativen Ladungen ohne Elektronenübergang oder Bildung von Elektronenpaaren. Der nächste Abschnitt stellt die verschiedenen Möglichkeiten der Bindung, beginnend mit der Ionenbindung, systematisch dar.

Die Welt der Werkstoffe

Ein neues chemisches Element erhält seinen Namen

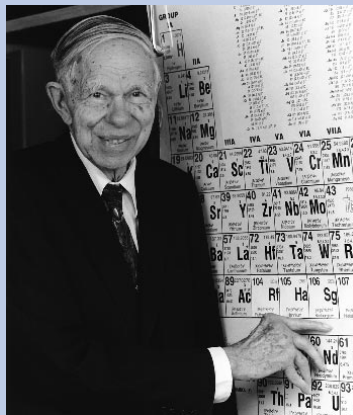
Im Allgemeinen gehört das Periodensystem der Elemente mit zu den ersten Dingen, die man in Einführungskursen zu modernen Wissenschaften kennen lernt. Diese systematische Anordnung von chemischen Elementen ist natürlich nützlich, um die Ähnlichkeiten und Unterschiede der verschiedenen chemischen Elemente visuell zu begreifen. Die Rolle des Periodensystems als dauerhafte Aufzeichnung dieser wichtigen Informationen lässt uns manchmal die Tatsache vergessen, dass zu gegebener Zeit jedes Element einen Namen bekommen musste. Einige Namen wie z.B. *Eisen* haben sich einfach aus frühen Sprachen entwickelt (das althochdeutsche *isarn* hat zum altenglischen *iren* geführt, wobei das chemische Symbol *Fe* vom lateinischen *ferrum* abgeleitet ist).

Manche Elemente haben bei ihrer Entdeckung einen Namen zu Ehren des Landes erhalten, in dem sie entdeckt oder synthetisiert worden sind (z.B. *Germanium* für Deutschland). Die Fortschritte in der Physik und Chemie im 20. Jahrhundert haben die Synthese neuer Elemente ermöglicht, die in der Natur nicht vorkommen und Atomzahlen größer als die von Uran (93) haben. Diese transuranen Elemente wurden oftmals zu Ehren großer Wissenschaftler der Vergangenheit mit deren Namen benannt (z.B. *Mendelevium* für den russischen Chemiker des 19. Jahrhunderts Dmitri Mendeleev, der das Periodensystem der Elemente begründet hat). Die führende Autorität bei der Synthese der transuranen Elemente war Dr. Glenn Seaborg (1913–1999), Professor der Chemie an der Universität Kalifornien, Berkeley. (Prof. Seaborg hatte die Idee, aus dem ursprünglichen Periodensystem nach Mendeleev die Aktiniden auszugliedern und unter der Haupttabelle darzustellen.) Seaborg und sein Team entdeckten Plutonium und neun andere transurane Elemente, einschließlich des Elements 106, *Seaborgium*, das nach ihm benannt ist.

I A																		O			
1 H	II A																		2 He		
3 Li	4 Be															5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII			I B	II B	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar				
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr				
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe				
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn				
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg																
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu								
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw								

Professor Seaborg wurde die einzigartige Ehre zuteil, die erste Person zu sein, nach der noch zu ihren Lebzeiten ein Element benannt wurde. Berechtigterweise hat er diese Ehre als wesentlich größer angesehen als seinen Nobelpreis in Chemie im Jahre 1951. Auch wenn Seaborgium nur in winzigen Mengen synthetisiert worden ist und vielleicht keine bedeutende Rolle in der Werkstofftechnologie spielt, war sein Namensvetter Professor Seaborg sehr engagiert auf diesem Gebiet. Seine Begeisterung für Werkstoffe stammte in nicht geringem Maße von seinem längerfristigen Dienst als Vorsitzender der Atomenergiekommission (dem Vorgänger des heutigen amerikanischen Energieministeriums). Er wurde 1980 in der Januar-Ausgabe der *ASM News* zitiert: „Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnik sind wesentlich für die Lösung der Probleme, die mit den Energiequellen der Zukunft einhergehen“.

Die Vision von Professor Seaborg ist heute noch genauso gültig wie vor mehr als zwei Jahrzehnten.



Beispiel 2.1

Die chemische Analyse im Bereich der Werkstoffforschung erfolgt häufig mithilfe des Rasterelektronenmikroskops. Wie *Abschnitt 4.7* noch zeigt, erzeugt ein Elektronenstrahl charakteristische Röntgenstrahlen, mit deren Hilfe sich chemische Elemente identifizieren lassen. Dieses Gerät tastet eine etwa zylindrische Probe an der Oberfläche eines festen Stoffes ab. Berechnen Sie die Anzahl der Atome, die in einem Zylinder von $1\text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser und $1\text{ }\mu\text{m}$ Höhe auf der Oberfläche von festem Kupfer enthalten sind.

Lösung

In *Anhang A* finden Sie die

$$\text{Dichte von Kupfer} = 8,93\text{ g/cm}^3$$

und die

$$\text{Atommasse von Kupfer} = 63,55\text{ u,}$$

anders ausgedrückt

$$= \frac{63,55\text{ gCu}}{\text{Avogadro-Zahl der Cu-Atome}} .$$

Das Volumen der Probe ergibt sich dann zu

$$V_{\text{Probe}} = \pi \left(\frac{1\text{ }\mu\text{m}}{2} \right)^2 \times 1\text{ }\mu\text{m}$$

$$= 0,785\text{ }\mu\text{m}^3 \times \left(\frac{1\text{ cm}}{10^4\text{ }\mu\text{m}} \right)^3$$

$$= 0,785\text{ }\mu\text{m}^3 \times 10^{-12}\text{ cm}^3 .$$

Somit berechnet sich die Anzahl der Atome in der Probe zu

$$N_{\text{Probe}} = \frac{8,93\text{ g}}{\text{cm}^3} \times 0,785 \times \frac{0,602 \times 10^{24}\text{ Atome}}{63,55\text{ g}}$$

$$= 6,64 \times 10^{10}\text{ Atome} .$$

Beispiel 2.2

Ein Mol festes MgO hat das Volumen eines Würfels mit 22,37 mm Kantenlänge. Berechnen Sie die Dichte von MgO (in g/cm³).

Lösung

Mit den Angaben in *Anhang A* berechnet man:

Masse von 1 Mol MgO = Atommasse von Mg (in g) + Atommasse von O (in g)

$$\begin{aligned}
 \text{Dichte} &= \frac{\text{Masse}}{\text{Volumen}} \\
 &= \frac{40,31 \text{ g}}{(22,37 \text{ mm})^3 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 / \text{mm}^3} \\
 &= 3,60 \text{ g/cm}^3 .
 \end{aligned}$$

Beispiel 2.3

Berechnen Sie die Abmessungen eines Würfels, der 1 Mol festes Magnesium enthält.

Lösung

Mit den Angaben in *Anhang A* berechnet man:

$$\text{Dichte von Mg} = 1,74 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Atommasse von Mg} = 24,31 \text{ u}$$

$$\text{Volumen von 1 Mol} = \frac{24,31 \text{ g/mol}}{1,74 \text{ g/cm}^3}$$

$$= 13,97 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

$$\text{Kantenlänge des Würfels} = (13,97)^{1/3} \text{ cm}$$

$$= 2,408 \text{ cm} \times 10 \text{ mm/cm}$$

$$= 24,08 \text{ mm} .$$

Von hier an geben wir einige elementare Aufgaben unter dem Titel *Übungen* unmittelbar im Anschluss an die Beispiellösungen an. Diese Übungen folgen direkt aus den vorherigen Lösungen und sollen Sie in jedem neuen Themengebiet bei Ihren ersten Berechnungen begleiten. Eigenständige und kompliziertere Probleme finden Sie am Ende des Kapitels. Im Anschluss an die Anhänge sind die Antworten für fast alle Übungen angegeben.



Die Lösungen für alle Übungen finden Sie auf der Companion Website.

Übung 2.1

Berechnen Sie die Anzahl der Atome, die in einem Zylinder von $1\text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser und $1\text{ }\mu\text{m}$ Höhe enthalten sind für (a) Magnesium und (b) Blei. (Siehe Beispiel 2.1.)

Übung 2.2

Berechnen Sie mit der in Beispiel 2.2 ermittelten Dichte von MgO die Masse eines MgO-Schamottesteins (feuerfestes Material) mit den Abmessungen $50\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 200\text{ mm}$.

Übung 2.3

Berechnen Sie die Abmessungen (a) eines Würfels, der 1 mol Kupfer enthält, und (b) eines Würfels, der 1 mol Blei enthält. (Siehe Beispiel 2.3.)

2.2 Die Ionenbindung

Die **Ionenbindung** ist das Ergebnis des *Elektronenübergangs* von einem Atom zu einem anderen. Abbildung 2.4 zeigt eine Ionenbindung zwischen Natrium und Chlor. Natrium gibt eher ein Elektron ab, weil dadurch eine stabilere Elektronenkonfiguration entsteht, d.h. das resultierende Na^+ -Teilchen hat eine vollständige äußere **Orbitalschale**, die als Menge der Elektronen in einem bestimmten Orbital definiert ist. Analog dazu ist Chlor eher bereit, das Elektron aufzunehmen, wodurch ein stabiles Cl^- -Teilchen entsteht, das ebenfalls eine vollständige äußere Orbitalschale hat. Die geladenen Teilchen (Na^+ und Cl^-) heißen **Ionen**, woraus sich die Bezeichnung *Ionenbindung* ableitet. Das positive Teilchen (Na^+) ist ein **Kation**, das negative (Cl^-) ein **Anion**.



Berechnungen zur Ionenbindung finden Sie auf der Companion Website.

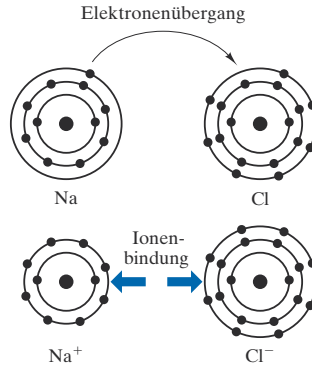


Abbildung 2.4: Ionenbindung zwischen Natrium- und Chlor-Atomen. Der Elektronenübergang von Na zu Cl erzeugt ein Kation (Na^+) und ein Anion (Cl^-). Die Ionenbindung beruht auf der Coulomb-Anziehung zwischen den Ionen entgegengesetzter Ladung.

Wichtig ist, dass die Ionenbindung *ungerichtet* ist. Ein positiv geladenes Na^+ zieht alle benachbarten Cl^- in allen Richtungen gleichmäßig an. Abbildung 2.5 zeigt, wie Na^+ - und Cl^- -Ionen in festem Natriumchlorid (Steinsalz) übereinander gestapelt sind. Kapitel 3 geht detailliert auf diese Struktur ein. Hier sei nur darauf hingewiesen, dass diese Struktur ein ausgezeichnetes Beispiel für ionisch gebundene Stoffe ist und dass die Na^+ - und Cl^- -Ionen systematisch gestapelt sind, um die Anzahl der entgegengesetzt geladenen Ionen, die zu einem bestimmten Ion benachbart sind, zu maximieren. In NaCl umgeben sechs Na^+ -Ionen jedes Cl^- und sechs Cl^- -Ionen umgeben jedes Na^+ .

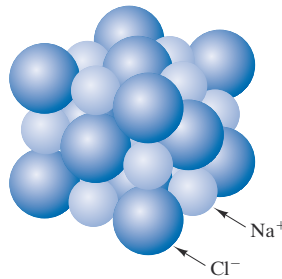


Abbildung 2.5: Reguläre Stapelfolge von Na^+ - und Cl^- -Ionen in festem NaCl, was für die ungerichtete Natur der Ionenbindung kennzeichnend ist

Die Ionenbindung beruht auf der **Coulomb-Anziehung**¹ zwischen entgegengesetzt geladenen Teilchen. Damit lässt sich das Wesen der Bindungskräfte für die Ionenbindung problemlos darstellen, weil die Coulomb-Anziehungskraft die einfache, gut bekannte Beziehung

$$F_e = \frac{-K}{a^2} \quad (2.1)$$

1 Charles Augustin de Coulomb (1736–1806), französischer Physiker, demonstrierte als Erster experimentell die Natur der Gleichungen 2.1 und 2.2 (für große Kugeln, nicht für Ionen). Neben Hauptbeiträgen zum Verständnis der Elektrizität und des Magnetismus war Coulomb ein bedeutender Pionier auf dem Gebiet der angewandten Mechanik (insbesondere in den Bereichen der Reibung und Torsion).

ist, wobei F_e die Coulomb-Kraft der Anziehung zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen ist, a den Abstand zwischen den *Mittelpunkten* der Ionen angibt und K der Beziehung

$$K = k_0 (Z_1 q)(Z_2 q) \quad (2.2)$$

entspricht. In dieser Gleichung ist Z die **Valenz** des geladenen Ions (z.B. $+1$ für Na^+ und -1 für Cl^-), q die Ladung eines einzelnen Elektrons ($0,16 \times 10^{-18} \text{ C}$) und k_0 eine Proportionalitätskonstante ($9 \times 10^9 \text{ V} \cdot \text{m/C}$).

Der Kurvenverlauf für Gleichung 2.1 in Abbildung 2.6 zeigt, dass die Coulomb-Anziehungskraft stark zunimmt, wenn sich der Abstand der Mittelpunkte (a) zwischen benachbarten Ionen verringert. Diese Beziehung impliziert wiederum, dass die **Bindungslänge** (a) im Idealfall null ist. Tatsächlich wird die Bindungslänge zweifellos nicht null, weil dem Versuch, zwei unterschiedlich geladene Ionen näher zusammenzubringen, um die Coulomb-Anziehung zu erhöhen, eine **Abstoßungskraft** F_R aufgrund der Überlappung der gleich geladenen (negativen) elektrischen Felder entgegenwirkt. Das Gleiche gilt für den Versuch, zwei positiv geladene Atomkerne näher zusammenzubringen. Die Abstoßungskraft als Funktion von a folgt der exponentiellen Beziehung

$$F_R = \lambda e^{-a/\rho}, \quad (2.3)$$

wobei λ und ρ experimentell bestimmte Konstanten für ein gegebenes Ionenpaar sind. Die **Bindungskraft** ist die reine Anziehungskraft (oder Abstoßungskraft) als Funktion des Trennungsabstands zwischen zwei Atomen oder Ionen. Abbildung 2.7 zeigt den Verlauf der Bindungskraft für ein Ionenpaar, wobei die Nettobindungskraft $F = F_c + F_R$ über a aufgetragen ist. Die Bindungslänge im Gleichgewicht a_0 tritt an dem Punkt auf, wo sich die Anziehungs- und Abstoßungskräfte genau aufheben ($F_c + F_R = 0$). Beachten Sie, dass die elektrostatische Kraft (Gleichung 2.1) bei größeren Werten von a dominiert, während die Abstoßungskraft (Gleichung 2.3) bei kleinen Werten von a überwiegt. Bislang haben wir uns auf die elektrostatische Kraft zwischen zwei Ionen entgegengesetzter Ladung konzentriert. Bringt man zwei gleich geladene Ionen zusammen, entsteht natürlich eine *Abstoßungskraft* (getrennt vom Term F_R). In einem ionischen Festkörper wie in Abbildung 2.5 gezeigt erfahren die gleich geladenen Ionen diese „elektrostatische Abstoßungskraft“. Die resultierende Kohäsionskraft des Festkörpers ergibt sich aus der Tatsache, dass jedes Ion unmittelbar von Ionen entgegengesetzter Ladung umgeben ist, sodass der elektrostatische Term (Gleichungen 2.1 und 2.2) positiv wird und den kleineren Abstoßungsterm infolge weiter entfernter Ionen gleichen Vorzeichens überwiegt.

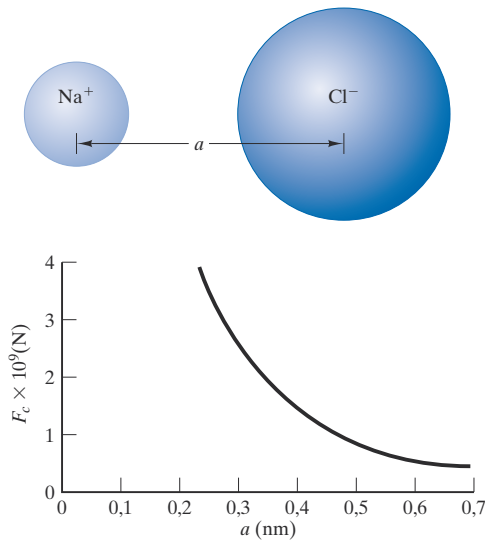


Abbildung 2.6: Kurvenverlauf der Coulomb-Kraft (Gleichung 2.1) für ein $\text{Na}^+ \text{-Cl}^-$ -Paar

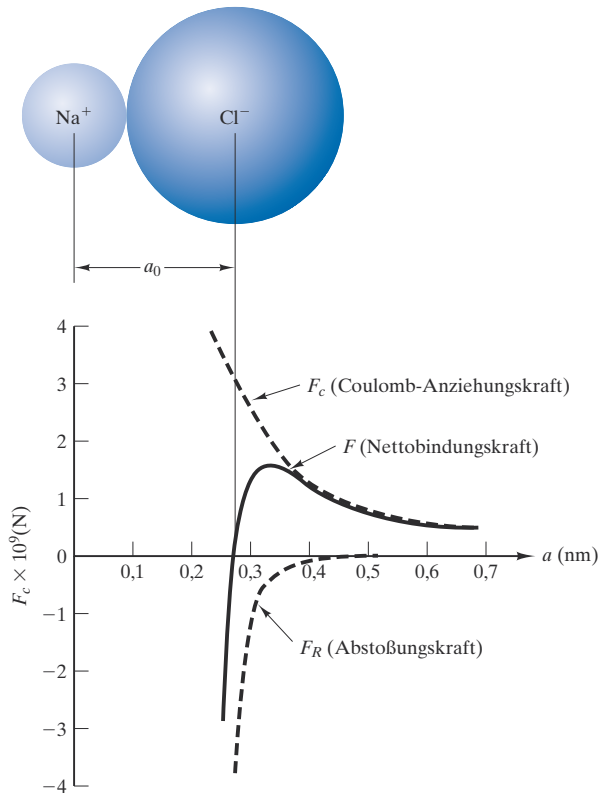


Abbildung 2.7: Kurve der Nettobindungskraft für ein $\text{Na}^+ \text{-Cl}^-$ -Paar, die eine Gleichgewichtsbindungs-länge von $a_0 = 0,28 \text{ nm}$ zeigt

Es sei auch darauf hingewiesen, dass eine äußere Druckkraft erforderlich ist, um die Ionen näher zusammenzubringen (d.h. näher als a_0). Analog ist eine von außen angewandte Zugkraft erforderlich, um die Ionen weiter auseinander zu ziehen. Diese Forderung wirkt sich auf das mechanische Verhalten von festen Stoffen aus, worauf wir später noch (insbesondere in *Kapitel 6*) detailliert eingehen.

Die **Bindungsenergie** E ist mit der Bindungskraft über den Differentialausdruck

$$F = \frac{dE}{da} \quad (2.4)$$

verknüpft.

Auf diese Weise ist die in Abbildung 2.7 dargestellte Kurve der Nettobindungskräfte die Ableitung der Bindungsenergiekurve. Abbildung 2.8 zeigt diese Beziehung; sie demonstriert, dass die Gleichgewichtsbindungslänge a_0 , die $F = 0$ entspricht, auch dem Minimum in der Energiekurve gleicht. Diese Entsprechung ist eine Folgerung aus Gleichung 2.5, d.h. der Anstieg der Energiekurve beim Minimum ist gleich null:

$$F = 0 = \left(\frac{dE}{da} \right)_{a=a_0} . \quad (2.5)$$

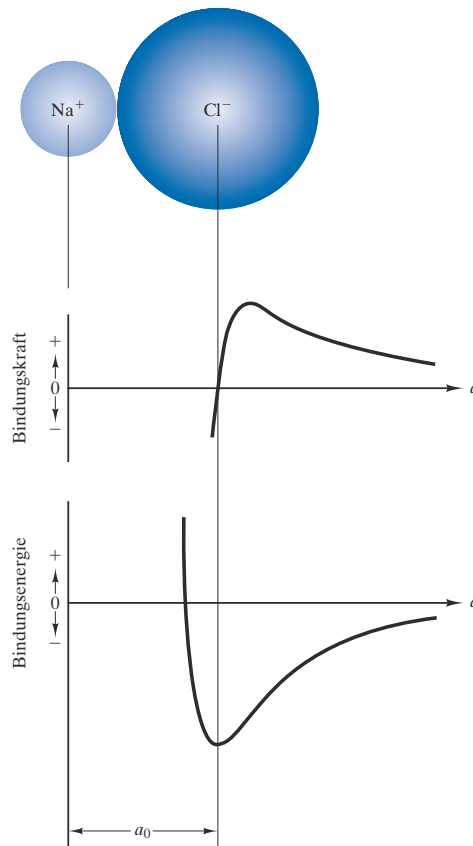


Abbildung 2.8: Vergleich der Bindungskraft- und Bindungsenergiekurven für ein $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ -Paar. Wegen $F = dE/da$ tritt die Gleichgewichtsbindungslänge (a_0) an der Stelle auf, wo $F=0$ und E ein Minimum ist (siehe Gleichung 2.5).

Nachdem bekannt ist, dass es eine Gleichgewichtsbindungslänge a_0 gibt, folgt, dass diese Bindungslänge die Summe der beiden Ionenradien ist, d.h. für NaCl:

$$a_0 = r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-} . \quad (2.6)$$

Diese Gleichung impliziert, dass die beiden Ionen als feste Kugeln angesehen werden, die sich an einem einzelnen Punkt berühren. In Abschnitt 2.1 wurde festgehalten, dass zwar Elektronenorbitale als Teilchen dargestellt werden, die mit einem festen Radius um den Kern kreisen, die Elektronenladung aber in einem Bereich von Radien zu finden ist. Das gilt sowohl für Ionen als auch für neutrale Atome. Ein **Ionen-** oder **Atomradius** ist dann der Radius entsprechend der durchschnittlichen Elektronendichte des äußeren Elektronenorbitals. Abbildung 2.9 vergleicht drei Modelle eines $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$ -Ionenpaares: (a) zeigt ein einfaches Planetenmodell der beiden Ionen, (b) ein **Hartkugelmodell** des Paares und (c) das **Weichkugelmodell**, in dem die eigentliche Elektronendichte in den äußeren Orbitalen von Na^+ und Cl^- weiter nach außen reicht als es für die Hartkugel dargestellt ist. Die konkrete Natur der eigentlichen Bindungslängen a_0 erlaubt es uns, im weiteren Verlauf des Buches ausschließlich das Hartkugelmodell zu verwenden. In *Anhang B* finden Sie eine detaillierte Liste der berechneten Radien für eine große Anzahl von Ionen.

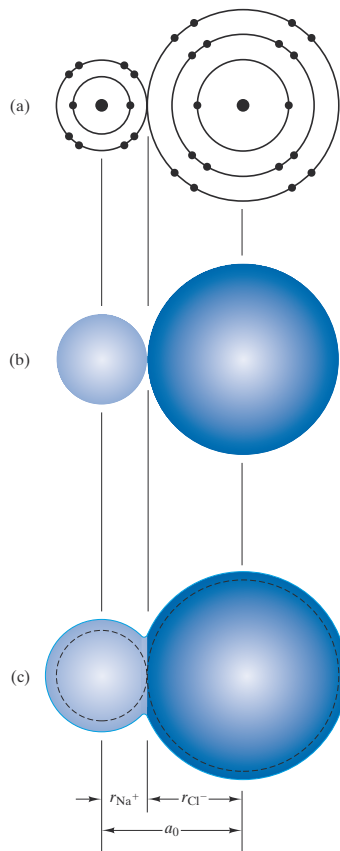


Abbildung 2.9: Vergleich des Planetenmodells (a) mit dem Hartkugelmodell (b) und dem Weichkugelmodell (c) eines $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$ -Paares

Die Ionisierung hat eine signifikante Wirkung auf die effektiven (Hartkugel-) Radien der beteiligten Atomteilchen. Auch wenn diese Tatsache aus Abbildung 2.4 nicht hervorgeht, ändert sich der Radius eines neutralen Atoms, wenn es ein Elektron abgibt oder aufnimmt. Abbildung 2.10 zeigt noch einmal die Bildung einer Ionenbindung zwischen Na^+ und Cl^- . (Vergleichen Sie diese Abbildung mit Abbildung 2.4.) Hier sind die Atom- und Ionengrößen im richtigen Verhältnis dargestellt. Bei Abgabe eines Elektrons durch das Natrium-Atom ziehen sich die verbleibenden zehn Elektronen enger um den Kern zusammen, der immer noch elf Protonen enthält. Wenn umgekehrt das Chlor-Atom ein Elektron aufnimmt, stehen 18 Elektronen einem Kern mit 17 Protonen gegenüber, woraus ein größerer effektiver Radius resultiert.

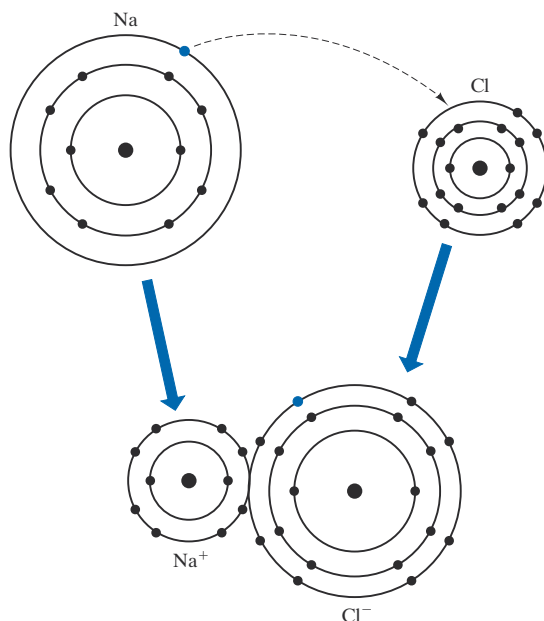


Abbildung 2.10: Bildung einer Ionenbindung zwischen Natrium und Chlor, wobei sich die Wirkung der Ionisierung auf den Atomradius zeigt. Das Kation (Na^+) wird kleiner als das neutrale Atom (Na), während das Anion (Cl^-) größer als das neutrale Atom (Cl) wird.

2.2.1 Die Koordinationszahl

Dieser Abschnitt hat weiter vorn die ungerichtete Natur der Ionenbindung eingeführt. Abbildung 2.5 zeigt eine Struktur für NaCl , bei der jedes Cl^- -Ion von sechs Na^+ -Ionen umgeben ist und umgekehrt. Die **Koordinationszahl** gibt die Anzahl der benachbarten Ionen (oder Atome) an, die ein Bezugs-Ion (oder -Atom) umgeben. Für jedes in Abbildung 2.5 dargestellte Ion ist die Koordinationszahl gleich 6, d.h. jedes Ion hat sechs nächste Nachbarn. Bei ionischen Verbindungen lässt sich die Koordinationszahl systematisch berechnen, indem man die größte Anzahl größerer Ionen (mit entgegengesetzter Ladung) betrachtet, die mit dem kleineren Ion in Kontakt treten oder sich mit ihm koordinieren können. Diese Anzahl (KZ) hängt direkt von den relativen Größen der unterschiedlich geladenen Ionen ab. Diese relative Größe wird durch das **Radiusverhältnis** (r/R) bestimmt, wobei r der Radius des kleineren Ions und R der Radius des größeren ist.

Um die Abhängigkeit der Koordinationszahl vom Radiusverhältnis zu verdeutlichen, betrachten wir den Fall $r/R = 0,20$. Abbildung 2.11 zeigt, wie die maximale Anzahl der größeren Ionen, die die kleineren umgeben können, gleich 3 ist. Jeder Versuch, vier größere Ionen mit den kleineren zusammenzubringen, verlangt, dass sich die größeren Ionen überlappen, was infolge hoher Abstoßungskräfte zu einem sehr instabilen Zustand führt. Abbildung 2.12 zeigt den kleinsten Wert von r/R , der eine dreifache Koordination produzieren kann ($r/R = 0,155$), d.h. die größeren Ionen berühren gerade das kleinere Ion und außerdem sich gegenseitig. In der gleichen Art, wie in Abbildung 2.11 die vierfache Koordination instabil war, kann ein r/R -Wert von *kleiner* als 0,155 keine dreifache Koordination zulassen. Wenn r/R über 0,155 steigt, ist die dreifache Koordination stabil (beispielsweise in Abbildung 2.11 für $r/R = 0,20$), bis eine vierfache Koordination bei $r/R = 0,225$ möglich wird. Tabelle 2.1 fasst die Beziehung zwischen Koordinationszahl und Radiusverhältnis zusammen. Wenn r/R auf 1,0 steigt, ist eine Koordinationszahl von 12 möglich. Wie Beispiel 2.8 ausführt, sollte man Berechnungen, die auf Tabelle 2.1 basieren, als Richtlinien ansehen und nicht als absolute Vorhersagen.

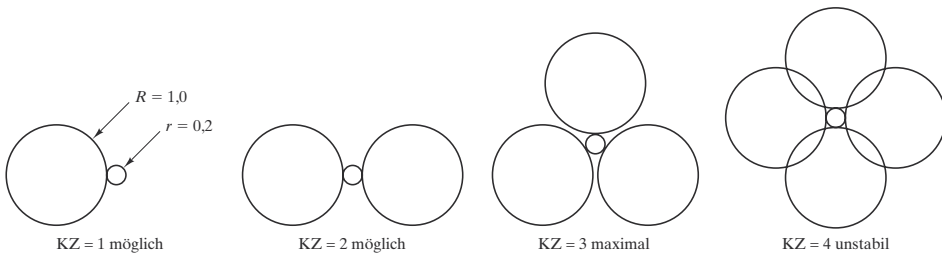


Abbildung 2.11: Die maximale Anzahl von Ionen mit dem Radius R , die ein Atom des Radius r umgeben können, ist 3, wenn das Radiusverhältnis $r/R = 0,2$ ist. (*Hinweis:* Die Instabilität für $KZ = 4$ lässt sich verringern, jedoch *nicht* beseitigen, indem man eine dreidimensionale anstelle der zweidimensionalen Stapelung der größeren Ionen gestattet.)

$$\cos 30^\circ = 0,866 = \frac{R}{r + R} \rightarrow \frac{r}{R} = 0,155$$

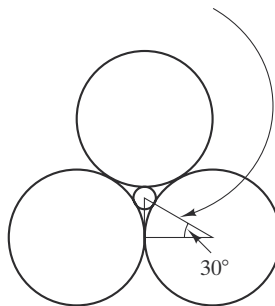
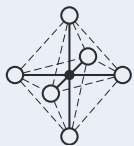
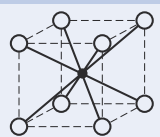
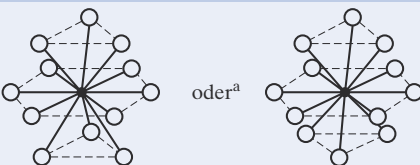


Abbildung 2.12: Das kleinste Radiusverhältnis r/R , das eine dreifache Koordination produzieren kann, ist 0,155.

Tabelle 2.1

Koordinationszahlen für Ionenbindung

Koordinationszahl	Radiusverhältnis r/R	Koordinationsgeometrie
2	$0 < \frac{r}{R} < 0,155$	
3	$0,155 \leq \frac{r}{R} < 0,225$	
4	$0,225 \leq \frac{r}{R} < 0,414$	
6	$0,414 \leq \frac{r}{R} < 0,732$	
8	$0,732 \leq \frac{r}{R} < 1$	
12	1	

^a Die Geometrie links gilt für die hexagonal dichteste Packung (hexagonal close-packed, hcp), die Geometrie rechts für die kubisch flächenzentrierte (face-centered cubic, fcc) Struktur. Diese Kristallstrukturen werden in Kapitel 3 behandelt.

Es drängt sich die Frage auf: Warum sind in Tabelle 2.1 keine Radiusverhältnisse größer als 1 erfasst? Sicherlich können mehr als zwölf kleine Ionen gleichzeitig ein einzelnes größeres Ion berühren. Allerdings gibt es praktische Beschränkungen bei der Verbindung der Koordinationsgruppen nach Tabelle 2.1 zu einer periodischen, dreidimensionalen Struktur und die Koordinationszahl für die größeren Ionen ist eher kleiner als 12. Auch hier zeigt Abbildung 2.5 wieder ein gutes Beispiel, bei dem die Koordinationszahl von Na^+ gleich 6 ist, wie es der r/R -Wert ($= 0,098 \text{ nm}/0,181 \text{ nm} = 0,54$) erwarten lässt; und die reguläre Stapelung der sechs koordinierten Natrium-Ionen gibt wiederum Cl^- eine Koordinationszahl von 6. Auf diese Strukturdetails geht Kapitel 3 weiter ein. Man könnte auch fragen, warum Koordinationszahlen von 5, 7, 9, 10 und 11 fehlen. Diese Zahlen lassen sich nicht in die sich wiederholenden kristallinen Strukturen einbauen, die Kapitel 3 beschreibt.

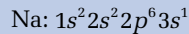
Beispiel 2.4

(a) Vergleichen Sie die Elektronenkonfigurationen für die Atome und Ionen, die in Abbildung 2.4 dargestellt sind.

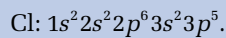
(b) Welche Edelgasatome haben Elektronenkonfigurationen, die den Ionen aus Abbildung 2.4 entsprechen?

Lösung

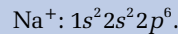
(a) In *Anhang A* finden wir



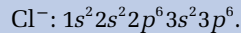
und



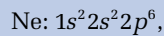
Da Na sein Elektron des äußeren Orbitals ($3s$) verliert und zu Na^+ wird, erhält man



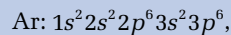
Cl nimmt ein äußeres Orbitalelektron auf und wird zu Cl^- . Deshalb wird seine $3p$ -Schale aufgefüllt:



(b) *Anhang A* liefert



was äquivalent zu Na^+ ist (wobei sich natürlich die Kerne von Ne und Na^+ unterscheiden), und



was äquivalent zu Cl^- ist (auch hier unterscheiden sich die Kerne).

Beispiel 2.5

- (a) Berechnen Sie mit den Werten für die Atomradien in *Anhang B* die Coulomb-Anziehungskraft zwischen Na^+ und Cl^- in NaCl.
 (b) Wie groß ist in diesem Fall die Abstoßungskraft?

Lösung

(a) In *Anhang B* finden wir die Werte

$$r_{\text{Na}^+} = 0,098 \text{ nm}$$

und

$$r_{\text{Cl}^-} = 0,181 \text{ nm}.$$

Dann berechnet sich der Abstand zu

$$\begin{aligned} a_0 &= r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-} = 0,098 \text{ nm} + 0,181 \text{ nm} \\ &= 0,278 \text{ nm}. \end{aligned}$$

Aus den Gleichungen 2.1 und 2.2 ergibt sich

$$F_c = \frac{k_0 (Z_1 q)(Z_2 q)}{a_0^2},$$

wobei die Gleichgewichtsbindungslänge verwendet wird. Setzt man die Zahlenwerte in die Gleichung für die Coulomb-Kraft ein, erhält man

$$F_c = - \frac{(9 \times 10^9 \text{ V} \cdot \text{m} / \text{C})(+1)(0,16 \times 10^{-18} \text{ C})(-1)(0,16 \times 10^{-18} \text{ C})}{(0,278 \times 10^{-9} \text{ m})^2}.$$

Da $1 \text{ V} \cdot 1 \text{ C} = 1 \text{ J}$ gilt, lautet das Ergebnis

$$F_c = 2,98 \times 10^{-9} \text{ N}.$$

Hinweis: Dieses Ergebnis lässt sich mit den Daten vergleichen, die in den Abbildungen 2.6 und 2.7 zu sehen sind.

(b) Da $F_c + F_R = 0$ ist, ergibt sich

$$F_R = -F_c = -2,98 \times 10^{-9} \text{ N}.$$

Beispiel 2.6

Wiederholen Sie Beispiel 2.5 für Na_2O , eine oxidische Verbindung, die in vielen Keramiken und Gläsern vorkommt.

Lösung

(a) In *Anhang B* findet man

$$r_{\text{Na}^+} = 0,098 \text{ nm}$$

und

$$r_{\text{O}^{2-}} = 0,132 \text{ nm}.$$

Damit ergibt sich

$$\begin{aligned} a_0 &= r_{\text{Na}^+} + r_{\text{O}^{2-}} = 0,098 \text{ nm} + 0,132 \text{ nm} \\ &= 0,231 \text{ nm}. \end{aligned}$$

Setzt man die Zahlenwerte in die Formel

$$F_c = \frac{k_0 (Z_1 q)(Z_2 q)}{a_0^2}$$

ein, erhält man

$$\begin{aligned} &= - \frac{(9 \times 10^9 \text{ V} \cdot \text{m} / \text{C})(+1)(0,16 \times 10^{-18} \text{ C})(-2)(0,16 \times 10^{-18} \text{ C})}{(0,231 \times 10^{-9} \text{ m})^2} \\ &= 8,64 \times 10^{-9} \text{ N}. \end{aligned}$$

$$(b) F_R = -F_c = -8,64 \times 10^{-9} \text{ N}.$$

Beispiel 2.7

Berechnen Sie das kleinste Radiusverhältnis für eine Koordinationszahl von 8.

Lösung

Aus Tabelle 2.1 ist ersichtlich, dass sich die Ionen entlang einer Raumdiagonalen berühren. Bezeichnet man die Kantenlänge des Würfels mit l , dann gilt

$$2R + 2r = \sqrt{3}l.$$

Für die kleinste Radiusverhältniskoordination berühren sich auch die größeren Ionen untereinander (entlang einer Würfelkante), was

$$2R = l$$

ergibt.

Kombiniert man die beiden Gleichungen, erhält man

$$2R + 2r = \sqrt{3}(2R).$$

Dann erhält man nach Umstellen der Gleichung

$$2r = 2R(\sqrt{3} - 1)$$

und

$$\begin{aligned} \frac{r}{R} &= \sqrt{3} - 1 = 1,732 - 1 \\ &= 0,732. \end{aligned}$$

Hinweis: Es gibt keine einfache Möglichkeit, um dreidimensionale Strukturen dieses Typs visuell darzustellen. Es kann hilfreich sein, Schnitte durch den Würfel nach zu ziehen, wobei die Ionen in voller Größe gezeichnet werden. In *Kapitel 3* finden sich weitere Übungen zu diesem Problemkreis.



Mit der Software zum Erstellen von Kristallstrukturen auf der Companion Website können Sie diese Strukturen visualisieren.

Beispiel 2.8

Ermitteln Sie die Koordinationszahl für das Kation in jedem der folgenden Keramikoxide: Al_2O_3 , B_2O_3 , CaO , MgO , SiO_2 und TiO_2 .

Lösung

Anhang B entnimmt man die Werte $r_{\text{Al}^{3+}} = 0,057 \text{ nm}$, $r_{\text{B}^{3+}} = 0,02 \text{ nm}$, $r_{\text{Ca}^{2+}} = 0,106 \text{ nm}$, $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0,078 \text{ nm}$, $r_{\text{Si}^{4+}} = 0,039 \text{ nm}$, $r_{\text{Ti}^{4+}} = 0,064 \text{ nm}$ und $r_{\text{O}^{2-}} = 0,132 \text{ nm}$.

Für Al_2O_3

$$\frac{r}{R} = \frac{0,057 \text{ nm}}{0,132 \text{ nm}} = 0,43,$$

wofür die Koordinationszahl

KZ = 6 angibt.

Für B_2O_3

$$\frac{r}{R} = \frac{0,02 \text{ nm}}{0,132 \text{ nm}} = 0,15, \text{ liefert KZ} = 2^5.$$

Für CaO

$$\frac{r}{R} = \frac{0,106 \text{ nm}}{0,132 \text{ nm}} = 0,80, \text{ liefert KZ} = 8.$$

Für MgO

$$\frac{r}{R} = \frac{0,078 \text{ nm}}{0,132 \text{ nm}} = 0,59, \text{ liefert KZ} = 6.$$

Für SiO_2

$$\frac{r}{R} = \frac{0,039 \text{ nm}}{0,132 \text{ nm}} = 0,30, \text{ liefert KZ} = 4.$$

Für TiO_2

$$\frac{r}{R} = \frac{0,064 \text{ nm}}{0,132 \text{ nm}} = 0,48, \text{ liefert KZ} = 6.$$

Übung 2.4

(a) Skizzieren Sie entsprechend Abbildung 2.4 die ionische Bindung von MgO . (b) Vergleichen Sie die Elektronen-Konfigurationen für die Atome und Ionen, die Sie in Teil (a) dieser Übung dargestellt haben. (c) Zeigen Sie, welche Edelgasatome Elektronen-Konfigurationen haben, die äquivalent zu denen sind, die Sie in Teil (a) dargestellt haben. (Siehe Beispiel 2.4.)

Übung 2.5

(a) Berechnen Sie mit den Daten für die Ionenradien in *Anhang B* die Coulomb-Anziehungskraft zwischen dem Mg^{2+} - und O^{2-} -Ionenpaar. (b) Wie groß ist die Abstoßungskraft in diesem Fall? (Siehe Beispiele 2.5 und 2.6.)

Übung 2.6

Berechnen Sie das kleinste Radiusverhältnis für eine Koordinationszahl von (a) 4 und (b) 6. (Siehe Beispiel 2.7.)

Übung 2.7

Das nächste Kapitel zeigt, dass MgO , CaO , FeO und NiO die gleiche Kristallstruktur wie NaCl haben. Im Ergebnis haben Metallionen in jedem Fall die gleiche Koordinationszahl (6). Beispiel 2.8 behandelt den Fall von MgO und CaO . Stellen Sie über eine Berechnung der Radienverhältnisse fest, ob man die Koordinationszahl = 6 für FeO und NiO erwarten kann.

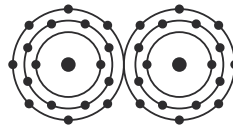
2.3 Die kovalente Bindung

Im Unterschied zur ungerichteten Ionenbindung ist die **kovalente Bindung** stark gerichtet. Die Bezeichnung *kovalent* leitet sich von der Bildung gemeinsamer Valenzelektronenpaare zwischen zwei benachbarten Atomen ab. **Valenzelektronen** sind die äußeren Orbitalelektronen, die an der Bindung beteiligt sind.¹ Abbildung 2.13 zeigt die kovalente Bindung in einem Chlorgas-Molekül (Cl_2) als Planetenmodell (a) verglichen mit der tatsächlichen **Elektronendichte** (b), die deutlich konzentriert entlang einer geraden Linie zwischen den beiden Cl-Kernen verläuft. Gebräuchliche Kurzschreibweisen mit Elektronenpunkten und einer Bindungslinie sind in den Bildern (c) bzw. (d) zu sehen.

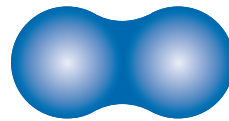
Abbildung 2.14a zeigt eine Bindungsliniendarstellung eines anderen kovalenten Moleküls, Ethylen (C_2H_4). Die Doppellinie zwischen den beiden Kohlenstoffatomen kennzeichnet eine **Doppelbindung** oder die kovalente Bildung gemeinsamer Valenzelektronenpaare. Durch Umwandlung der Doppelbindung in zwei einzelne Bindungen lassen sich benachbarte Ethylenmoleküle kovalent binden, was zu einer langen Molekülkette von **Polyethylen** führt (siehe Abbildung 2.14b). Derartige **Polymermoleküle** (jede C_2H_4 -Einheit ist ein *Mer*) sind die strukturelle Basis von Polymeren. *Kapitel 13* setzt sich mit diesen Stoffen näher auseinander. Momentan genügt es zu wissen, dass lange Molekülketten dieses Typs ausreichend flexibel sind, um einen dreidimensionalen Raum über eine komplexe Windungsstruktur zu füllen. Abbildung 2.15 zeigt

¹ Bei der Ionenbindung ist die Valenz von Na^+ gleich +1, weil ein Elektron auf ein Anion übertragen wird.

eine zweidimensionale Darstellung einer solchen „spagettiähnlichen“ Struktur. Die Geraden zwischen C und C und zwischen C und H repräsentieren starke, kovalente Bindungen. Zwischen benachbarten Abschnitten der langen Molekülketten treten nur schwache, sekundäre Bindungskräfte auf. Es ist die Sekundärbindung, die die „schwache Verknüpfung“ der Ketten untereinander ausmacht und die für die niedrigen Festigkeiten und niedrigen Schmelzpunkte bei konventionellen Polymeren verantwortlich ist. Im Unterschied hierzu hat Diamant mit seiner außergewöhnlichen Härte und einem Schmelzpunkt von größer als 3.500 °C zwischen jedem benachbarten Paar von C-Atomen kovalente Bindungen.



(a)



(b)

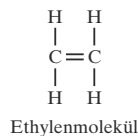


(c)

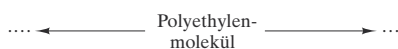
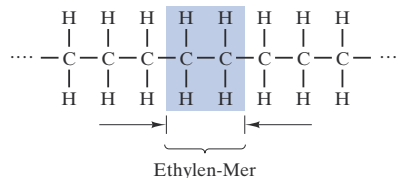


(d)

Abbildung 2.13: Die kovalente Bindung in einem Molekül Chlorgas Cl_2 , dargestellt als Planetenmodell (a) im Vergleich zur tatsächlichen Elektronendichte (b), einem Elektronen-Punkt-Schema (c) und einem Bindungslinien-Schema (d)



(a)



(b)

Abbildung 2.14: Ethylenmolekül (C_2H_4) (a) im Vergleich mit einem Polyethylenmolekül $\{\text{C}_2\text{H}_4\}_n$ (b), das aus der Umwandlung der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung in zwei $\text{C}-\text{C}$ -Einfachbindungen resultiert

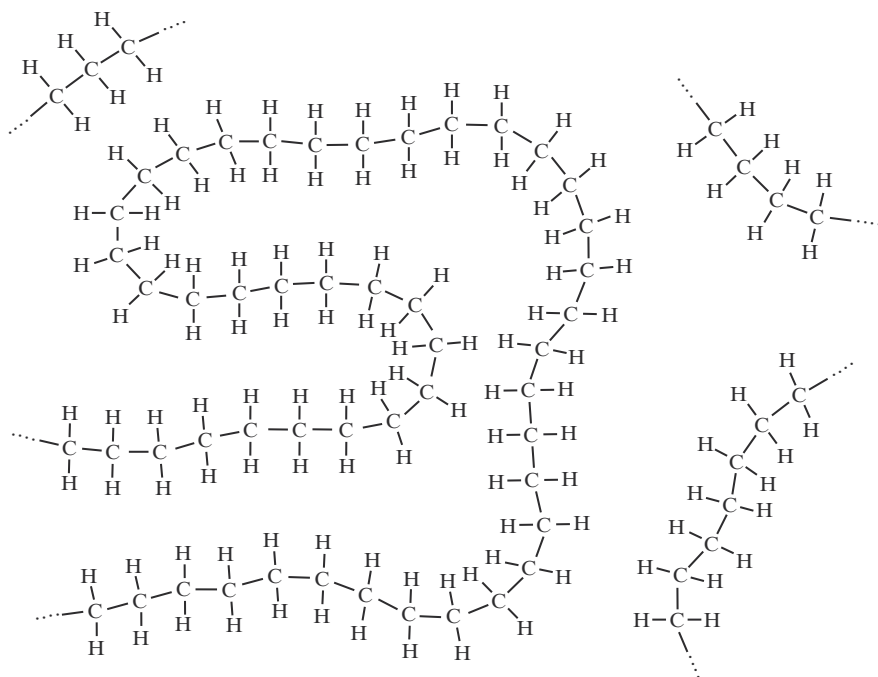


Abbildung 2.15: Zweidimensionale Schemadarstellung der „spagettiähnlichen“ Struktur von festem Polyethylen

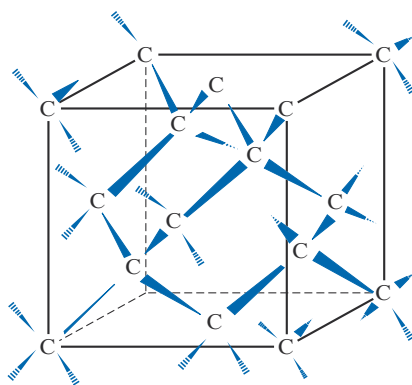


Abbildung 2.16: Dreidimensionale Struktur der Bindung im kovalenten, festen Kohlenstoff (Diamant). Jedes Kohlenstoffatom (C) hat vier kovalente Bindungen zu vier anderen Kohlenstoffatomen. (Diese Geometrie lässt sich mit der kubischen Diamantstruktur vergleichen, die *Abbildung 3.23* zeigt.) Hier ist das Bindungslinienschema der kovalenten Bindung in einer perspektivischen Ansicht dargestellt, um die räumliche Anordnung der gebundenen Kohlenstoffatome zu verdeutlichen.

Es ist wichtig anzumerken, dass die kovalente Bindung Koordinationszahlen erzeugen kann, die wesentlich kleiner als die durch das Radiusverhältnis vorhergesagten Koordinationszahlen der Ionenbindung sind. Bei Diamant ist das Radiusverhältnis für die gleichgroßen Kohlenstoffatome $r/R=1,0$, doch *Abbildung 2.16* zeigt, dass die Koordinationszahl 4 statt 12 ist, wie auch zu entnehmen ist. In diesem Fall ergibt sich die Koordinationszahl für Kohlenstoff durch seine charakteristische sp^3 -Wasserstoffbrü-

ckenbindung, bei der die vier Elektronen der äußeren Schale des Kohlenstoffatoms mit benachbarten Atomen gemeinsame Elektronenpaare mit gleichem Abstand bilden (siehe Abschnitt 2.1).

In manchen Fällen stimmen die Überlegungen zu einer optimalen Packungsbelegung gemäß mit der kovalenten Bindungsgeometrie überein. Beispielsweise ist der in Abbildung 2.17 dargestellte SiO_4^{4-} -Tetraeder die grundlegende Struktureinheit in silikatischen Mineralien und in vielen handelsüblichen Keramiken und Gläsern. Silizium befindet sich unmittelbar unterhalb von Kohlenstoff in Gruppe IV A des Periodensystems und zeigt ein ähnliches chemisches Verhalten. Silizium bildet viele Verbindungen mit vierfacher Koordination. Die SiO_4^{4-} -Einheit genügt ebenfalls dieser Bindungskonfiguration, hat aber gleichzeitig ionischen Bindungscharakter und stimmt zudem mit überein. Das Radiusverhältnis ($r_{\text{Si}^{4+}} / r_{\text{O}^{2-}} = 0,039 \text{ nm} / 0,132 \text{ nm} = 0,295$) liegt im passenden Bereich ($0,225 < r_{\text{R}} / r_{\text{I}} < 0,414$), um maximale Effizienz der Ionenkoordination mit der Koordinationszahl 4 zu liefern. In der Tat ist die Si–O-Bindung ihrem Wesen nach etwa zur Hälfte ionisch (Elektronenübergang) und zur anderen Hälfte kovalent (Bildung gemeinsamer Elektronenpaare).

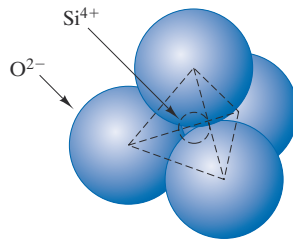


Abbildung 2.17: Der SiO_4^{4-} -Tetraeder dargestellt als Ionencluster. Tatsächlich weist die Si–O-Bindung sowohl ionischen als auch kovalenten Charakter auf.

Die Bindungskraft- und Bindungsenergiekurven für die kovalente Bindung ähneln denen, die Abbildung 2.8 für die Ionenbindung zeigt. Natürlich impliziert die unterschiedliche Natur der beiden Bindungstypen, dass die Gleichungen 2.1 und 2.2 für die ionischen Bindungskräfte hier nicht angewendet werden können. Dennoch lässt sich die allgemeine Terminologie der Bindungsenergie und Bindungslänge in beiden Fällen anwenden (siehe Abbildung 2.18). Tabelle 2.2 gibt die Werte der Bindungsenergie und Bindungslänge für wichtige kovalente Bindungen an.

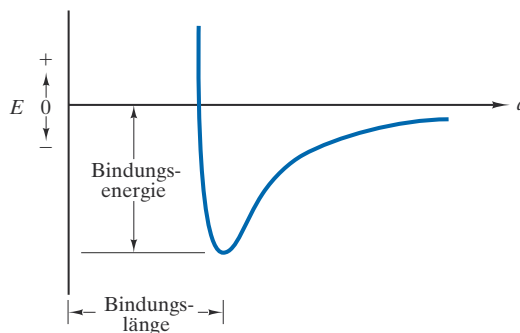


Abbildung 2.18: Die allgemeine Form der Bindungsenergiekurve und die zugehörige Terminologie lassen sich auch auf die Ionenbindung anwenden. (Das Gleiche gilt für die metallische und sekundäre Bindung.)

Tabelle 2.2

Bindungsenergien und Bindungslängen für ausgewählte kovalente Bindungen^a

Bindung	Bindungsenergie ^b		Bindungslänge
	kcal/mol	kJ/mol	nm
C–C	88 ^c	370	0,154
C–C	162	680	0,130
C–C	213	890	0,120
C–H	104	435	0,110
C–N	73	305	0,150
C–O	86	360	0,140
C–O	128	535	0,120
C–F	108	450	0,140
C–Cl	81	340	0,180
O–H	119	500	0,100
O–O	52	220	0,150
O–Si	90	375	0,160
N–H	103	430	0,100
N–O	60	250	0,120
F–F	38	160	0,140
H–H	104	435	0,074

^a Quelle: L. H. Van Vlack, *Elements of Materials Science and Engineering*, 4th ed., Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, MA, 1980.

^b Ungefähre Werte. Die Werte variieren mit dem Typ der Nachbarschaftsbindungen. Beispielsweise hat Methan (CH₄) den für seine C–H-Bindung angegebenen Wert; allerdings ist die C–H-Bindungsenergie in CH₃Cl um etwa 5% und in CHCl₃ um etwa 15% geringer.

^c Alle Werte sind negativ bei der Bindungsbildung (Energie wird freigesetzt) und positiv beim Aufbrechen der Bindungen (Energie ist zuzuführen).

Eine andere wichtige Eigenschaft der kovalenten Festkörper ist der **Bindungswinkel**, der sich aus der gerichteten Natur der Bildung von gemeinsamen Valenzelektronen ergibt. Abbildung 2.19 zeigt den Bindungswinkel für ein typisches Kohlenstoffatom, das vier Bindungen im gleichen Abstand besitzt. Diese Tetraederkonfiguration (siehe Abbildung 2.17) ergibt einen Bindungswinkel von 109,5°. Der Bindungswinkel kann abhängig vom Bindungspartner leicht abweichen. Ebenso beeinflusst eine Doppelbindung den Winkel. Im Allgemeinen liegen die Bindungswinkel mit Kohlenstoffatomen nahe dem Idealwert von 109,5°.

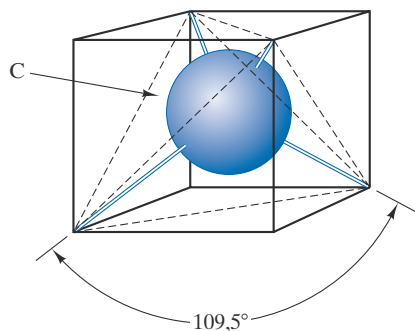


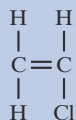
Abbildung 2.19: Tetraederkonfiguration der kovalenten Bindungen mit Kohlenstoff. Der Bindungswinkel beträgt $109,5^\circ$.

Beispiel 2.9

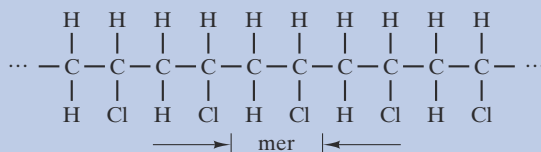
Skizzieren Sie den Polymerisationsvorgang für Polyvinylchlorid (PVC). Das Vinylchloridmolekül hat die Formel $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}$.

Lösung

Ähnlich der schematischen Darstellung in Abbildung 2.14 sieht das Vinylchlorid wie folgt aus:



Eine Polymerisation findet statt, wenn sich mehrere benachbarte Vinylchloridmoleküle verbinden und dabei ihre Doppelbindungen in Einfachbindungen umwandeln:

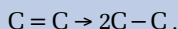


Beispiel 2.10

Berechnen Sie die Reaktionsenergie für die Polymerisation von Polyvinylchlorid in Beispiel 2.9.

Lösung

Im Allgemeinen wird jede C=C-Doppelbindung aufgebrochen, um zwei einzelne C–C-Bindungen zu bilden:



Mit den Daten in Tabelle 2.2 lässt sich die mit dieser Reaktion verbundene Energie wie folgt berechnen:

$$680 \text{ kJ/mol} \rightarrow 2(370 \text{ kJ/mol}) = 740 \text{ kJ/mol}.$$

Die Reaktionsenergie ist dann

$$(740 - 680) \text{ kJ/mol} = 60 \text{ kJ/mol}.$$

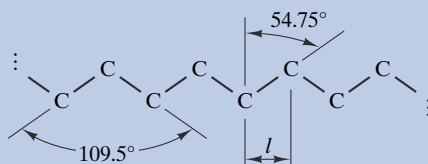
Hinweis: Wie in der zugehörigen Fußnote der Tabelle 2.2 dargestellt ist, wird die Reaktionsenergie während der Polymerisation freigegeben. Damit liegt hier eine spontane Reaktion vor, bei der das Produkt (Polyvinylchlorid) bezogen auf die einzelnen Vinylchloridmoleküle stabil ist. Da Kohlenstoffatome im Hauptstrang des Polymermoleküls vorkommen und nicht als Seitenelemente, gilt diese Reaktionsenergie auch für Polyethylen (siehe Abbildung 2.14) und andere „vinylartige“ Polymere.

Beispiel 2.11

Berechnen Sie die Länge eines Polyethylenmoleküls, $(\text{C}_2\text{H}_4)_n$ für $n = 500$.

Lösung

Betrachtet man nur die Kohlenstoffatome im Hauptstrang der Polymerkette, ist von einem charakteristischen Bindungswinkel von $109,5^\circ$ auszugehen:



Dieser Winkel liefert eine effektive Bindungslänge l von

$$l = (\text{C}-\text{C-Bindungslänge}) \times \sin 54,75^\circ.$$

Mit den Angaben von erhalten wir

$$l = (0,154 \text{ nm}) \times (\sin 54,75^\circ) \\ = 0,126 \text{ nm}.$$

Mit zwei Bindungslängen je Mer und 500 Meren berechnet sich die gesamte Moleküllänge L zu

$$L = 500 \times 2 \times 0,126 \text{ nm} \\ = 126 \text{ nm} \\ = 0,126 \mu\text{m}.$$

Hinweis: In Kapitel 13 berechnen wir den Grad der Verwindung dieser langen, linearen Moleküle.

Übung 2.8

Abbildung 2.14 stellt die Polymerisation von Polyethylen $\{\text{C}_2\text{H}_4\}_n$ dar. Beispiel 2.9 veranschaulicht die Polymerisation für Polyvinylchlorid $\{\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}\}_n$. Skizzieren Sie in ähnlicher Form die Polymerisation von Polypropylen $\{\text{C}_2\text{H}_3\text{R}\}_n$, wobei R für eine CH_3 -Gruppe steht.

Übung 2.9

Skizzieren Sie die Polymerisation von Polystyrol $\{\text{C}_2\text{H}_3\text{R}\}_n$, wobei R für eine Benzol-Gruppe C_6H_5 steht.

Übung 2.10

Berechnen Sie die Reaktionsenergie für die Polymerisation von (a) Propylen (siehe Übung 2.8) und (b) Styrol (siehe Übung 2.9).

Übung 2.11

Die Länge eines durchschnittlichen Polyethylen-Moleküls in einer handelsüblichen Kunststoffolie beträgt $0,2 \mu\text{m}$. Wie groß ist der durchschnittliche Grad der Polymerisation (n) für dieses Material? (Siehe Beispiel 2.11.)

2.4 Die Metallbindung

Die Ionenbindung entsteht durch Elektronenübergang und ist ungerichtet. Die kovalente Bindung beruht auf Bildung gemeinsamer Elektronenpaare und ist gerichtet. Die dritte Art der Primärbindungen ist die **Metallbindung**. Sie ist ungerichtet und beruht auf der Bildung gemeinsamer Elektronenpaare. Hier sind aber die Valenzelektronen **frei beweglich**, d.h. sie können mit gleicher Wahrscheinlichkeit einem der vielen benachbarten Atome zugeordnet sein. In typischen Metallen gilt diese freie Beweglichkeit für das gesamte Material, was zu einer Elektronenwolke oder einem Elektronengas führt (siehe Abbildung 2.20). Dieses bewegliche „Gas“ ist für die hohe elektrische Leitfähigkeit in Metallen verantwortlich. (*Abschnitt 15.2* beschäftigt sich mit der Rolle der elektronischen Struktur beim Erzeugen von Leitungselektronen in Metallen.)

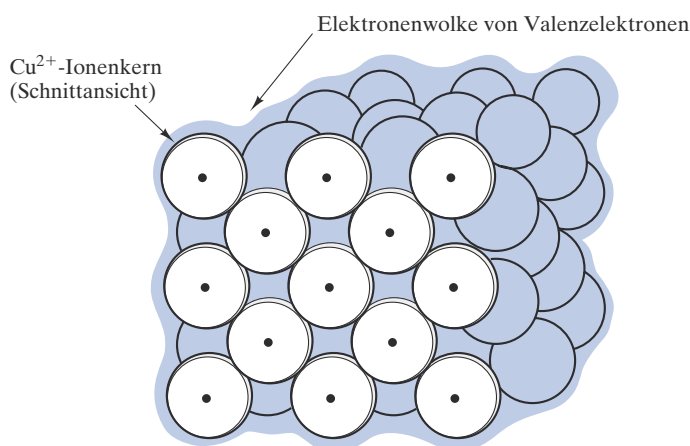


Abbildung 2.20: Metallbindung, die aus einer Elektronenwolke oder Elektronengas besteht. Der gedachte Schnitt durch die Vorderseite der Kristallstruktur von Kupfer legt die Cu^{2+} -Ionenkerne frei, die durch die frei beweglichen Valenzelektronen gebunden sind.

Auch hier ist das Konzept eines **Potentialtopfes** wie in Abbildung 2.18 gezeigt anwendbar. Wie bei der Ionenbindung ergeben sich die Bindungswinkel und Koordinationszahlen hauptsächlich durch die effektiven Packungsdichten, sodass die Koordinationszahlen gewöhnlich hoch sind (8 und 12). Bezogen auf die Bindungsenergiekurve enthält *Anhang B* eine detaillierte Liste der Atomradien für die Elemente, einschließlich der wichtigen elementaren Metalle. Außerdem gibt *Anhang B* die Ionenradien an. Einige dieser Ionen findet man in wichtigen Keramiken und Gläsern. *Anhang B* zeigt, dass sich der Radius des Metallionenkerns, der an der metallischen Bindung beteiligt ist (siehe Abbildung 2.20), deutlich vom Radius eines Metallions unterscheidet, das Valenzelektronen abgibt.

Anstelle einer Liste der Bindungsenergien für Metalle und Keramiken, analog Tabelle 2.3 für kovalente Bindungen, sind Daten nützlicher, die die energetischen Verhältnisse des gesamten Festkörpers und nicht die der isolierten Atom- (oder Ionen-) Paare wiedergeben. Als Beispiel stellt Tabelle 2.3 die Sublimationswärmen ausgewählter Metalle und ihrer Oxide (einige davon zählen zu der Gruppe der technischen Keramiken) dar. Die Sublimationswärme stellt die Größe der erforderlichen thermi-

schen Energie dar, um 1 Mol eines festen Stoffes bei einer definierten Temperatur direkt in Dampf zu überführen. Sie ist ein guter Indikator für die relative Bindungsstärke im Festkörper. Allerdings sind direkte Vergleiche mit den in Tabelle 2.3 gezeigten Bindungsenergien, die spezifischen Atompaaren entsprechen, mit Vorsicht zu genießen. Trotzdem liegen die Größenordnungen der Energien in Tabelle 2.3 und in einem vergleichbaren Bereich.

Tabelle 2.3

Sublimationswärme (bei 25 °C) ausgewählter Metalle und ihrer Oxide^a

Sublimationswärme			Sublimationswärme		
Metall	kcal/mol	kJ/mol	Metalloxid	kcal/mol	kJ/mol
Al	78	326			
Cu	81	338			
Fe	100	416	FeO	122	509
Mg	35	148	MgO	145	605
Ti	113	473	α -TiO	143	597
			TiO ₂ (Rutil)	153	639

^a Quelle: Daten von *JANAF Thermochemical Tables*, 2nd ed., National Standard Reference Data Series, Natl. Bur. Std. (U.S.), 37(1971) und Ergänzung in *J. Phys. Chem. Ref. Data* 4(1), 1-175 (1975).

I A																		0									
1 H 2,1	II A																	2 He —									
3 Li 1,0	4 Be 1,5																	5 B 2,0	6 C 2,5	7 N 3,0	8 O 3,5	9 F 4,0	10 Ne —				
11 Na 0,9	12 Mg 1,2																	13 Al 1,5	14 Si 1,8	15 P 2,1	16 S 2,5	17 Cl 3,0	18 Ar —				
19 K 0,8	20 Ca 1,0	21 Sc 1,3	22 Ti 1,5	23 V 1,6	24 Cr 1,6	25 Mn 1,5	VIII			27 Co 1,8	28 Ni 1,8	29 Cu 1,9	30 Zn 1,6	31 Ga 1,6	32 Ge 1,8	33 As 2,0	34 Se 2,4	35 Br 2,8	36 Kr —								
37 Rb 0,8	38 Sr 1,0	39 Y 1,2	40 Zr 1,4	41 Nb 1,6	42 Mo 1,8	43 Tc 1,9	44 Ru 2,2	45 Rh 2,2	46 Pd 2,2	47 Ag 1,9	48 Cd 1,7	49 In 1,7	50 Sn 1,8	51 Sb 1,9	52 Te 2,1	53 I 2,5	54 Xe —										
55 Cs 0,7	56 Ba 1,0	57-71 La-Lu 1,1-1,2	72 Hf 1,3	73 Ta 1,5	74 W 1,7	75 Re 1,9	76 Os 2,2	77 Ir 2,2	78 Pt 2,2	79 Au 2,4	80 Hg 1,9	81 Tl 1,8	82 Pb 1,8	83 Bi 1,9	84 Po 2,0	85 At 2,2	86 Rn —										
87 Fr 0,7	88 Ra 0,9	89-102 Ac-No 1,1-1,7																									

Abbildung 2.21: Die Elektronegativitäten der Elemente

Dieses Kapitel hat gezeigt, dass die Natur der chemischen Bindungen zwischen Atomen desselben Elements und Atomen unterschiedlicher Elemente auf dem Elektronenübergang oder der Bildung von Elektronenpaaren zwischen benachbarten Atomen beruht. Der amerikanische Chemiker Linus Pauling hat die **Elektronegativität** als die Fähigkeit eines Atoms, Elektronen zu sich selbst anzuziehen, definiert. Abbildung 2.21 gibt die Elektronegativitätswerte für die Elemente im Periodensystem an.

Wie in *Kapitel 1* dargestellt wurde, ist die Mehrheit der Elemente im Periodensystem metallischer Natur (siehe *Abbildung 1.3*). Im Allgemeinen nehmen die Werte der Elektronegativität im Periodensystem von links nach rechts zu, wobei Cäsium und Franzium (in Gruppe I A) die niedrigsten Werte (0,7) haben und Fluor (in Gruppe VII A) den höchsten Wert (4,0) hat. Es zeigt sich, dass die metallischen Elemente geringere Werte der Elektronegativität aufweisen und die nichtmetallischen Elemente die höheren Werte. Obwohl Pauling die Elektronegativitäten speziell auf thermochemischen Daten für Moleküle begründet hat, erläutert *Abschnitt 4.1*, dass die Daten aus *Abbildung 2.21* benutzt werden können, um die Eigenschaften von Metalllegierungen vorherzusagen.

Beispiel 2.12

Verschiedene Metalle wie z.B. α -Fe besitzen eine kubisch raumzentrierte Kristallstruktur, in der die Atome eine Koordinationszahl von 8 haben. Diskutieren Sie diese Struktur angesichts der Vorhersage von, dass ungerichtete Bindungen von gleich großen Kugeln im gleichen Abstand eine Koordinationszahl von 12 haben sollten.

Lösung

Ein gewisser Anteil kovalenter Eigenschaften in diesen vorherrschend metallischen Stoffen kann die Koordinationszahl unter den vorhergesagten Wert bringen. (Siehe Beispiel 2.8.)

Übung 2.12

Erörtern Sie die niedrige Koordinationszahl (4) für die kubische Diamantstruktur, die man bei einigen elementaren Festkörpern findet, beispielsweise bei Silizium. (Siehe Beispiel 2.12.)

2.5 Die Sekundär- oder Van-der-Waals-Bindung

Die Kohäsion in einem Werkstoff beruht vorwiegend auf einer der drei bisher behandelten Primärbindungen. Wie zeigt, reichen typische Primärbindungsenergien von 200 bis 700 kJ/mol ($\approx$ 50 bis 170 kcal/mol). Es ist aber auch möglich, atomare Bindungen (mit wesentlich geringeren Bindungsenergien) ohne Elektronenübergang oder Bildung von Elektronenpaaren zu erhalten. Diese Bindung bezeichnet man als *Sekundärbindung* oder **Van-der-Waals¹-Bindung**. Der Mechanismus der Sekundärbindung hat eine gewisse Ähnlichkeit mit der Ionenbindung (z.B. die Anziehung unterschiedlicher Ladungen). Der Hauptunterschied besteht darin, dass keine Elektronen übertragen

¹ Johannes Diderik van der Waals (1837–1923), niederländischer Physiker, verbesserte die Zustandsgleichungen für Gase, indem er die Wirkung von Sekundärbindungskräften berücksichtigte. Seine brillanten Untersuchungen wurden zunächst als Doktorarbeit im Rahmen seines nebenberuflichen Physikstudiums veröffentlicht. Seine Arbeiten fanden sofort Beifall in der Fachwelt und brachten ihm als Schuldirektor eine Professur an der Universität Amsterdam ein.

werden.¹ Die Anziehung beruht auf asymmetrischen Verteilungen von positiven und negativen Ladungen innerhalb der Atome oder molekularen Einheiten, die gebunden werden. Eine derartige Ladungsasymmetrie bezeichnet man als **Dipol**. Je nach Charakter der Dipole unterscheidet man temporäre und permanente Sekundärbindungen.

Abbildung 2.22 veranschaulicht, wie sich zwischen zwei neutralen Atomen eine schwache Bindungskraft durch leichte Verzerrungen ihrer Ladungsverteilungen ausbilden kann. Das im Beispiel dargestellte Edelgas Argon geht normalerweise keine Primärbindungen ein, weil es eine stabile, gefüllte äußere Orbitalschale hat. In einem isolierten Argonatom ist die negative elektrische Ladung um den positiven Atomkern perfekt kugelförmig verteilt. Bringt man allerdings ein anderes Argonatom in die Nähe, wird die negative Ladung leicht zum positiven Kern des benachbarten Atoms gezogen. Diese leichte Verzerrung der Ladungsverteilung tritt in beiden Atomen gleichzeitig auf. Das Ergebnis ist ein *induzierter Dipol*. Da der Grad der Ladungsverzerrung in Bezug auf einen induzierten Dipol gering ist, bleibt die Größe des resultierenden Dipols klein, woraus sich eine relativ kleine Bindungsenergie (0,99 kJ/mol oder 0,24 kcal/mol) ergibt.

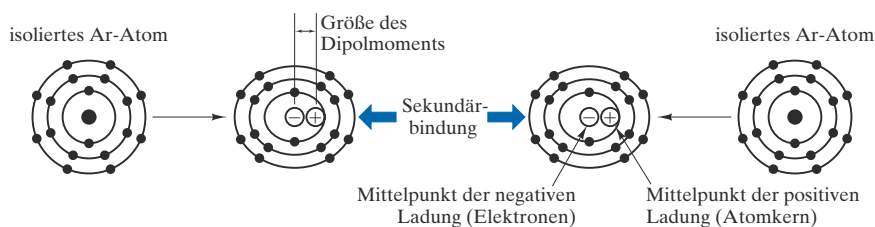


Abbildung 2.22: Ausbildung induzierter Dipole in benachbarten Argonatomen, was zu einer schwachen Sekundärbindung führt. Der Grad der Ladungsverzerrung ist hier stark übertrieben dargestellt.

Die sekundären Bindungsenergien sind etwas größer, wenn molekulare Einheiten mit *permanenten Dipolen* beteiligt sind. Das vielleicht beste Beispiel hierfür ist die **Wasserstoffbrücke**, die benachbarte Wassermoleküle (H_2O) verbindet (siehe Abbildung 2.23). Aufgrund der gerichteten Natur der Bildung von Elektronenpaaren in den kovalenten O–H-Bindungen werden die H-Atome zu positiven Zentren und die O-Atome zu negativen Zentren der H_2O -Moleküle. Die in einem derartigen **polarisierten Molekül** – einem Molekül mit permanenter Ladungstrennung – mögliche größere Ladungstrennung liefert ein größeres **Dipolmoment** (Produkt von Ladung und Trennungsabstand zwischen den Mittelpunkten von positiver und negativer Ladung) und demzufolge eine größere Bindungsenergie (21 kJ/mol oder 5 kcal/mol). Von diesem Typ ist die Sekundärbindung zwischen benachbarten Polymerketten in Polymeren, wie z.B. Polyethylen.

Beachten Sie, dass sich eine wichtige Eigenschaft von Wasser aus der Wasserstoffbrücke ableitet. Die Volumenzunahme beim Gefrieren von Wasser geschieht infolge der regelmäßigen und sich wiederholenden Ausrichtung benachbarter H_2O -Moleküle, wie sie Abbildung 2.23 zeigt, was zu einer relativ offenen Struktur führt. Beim Schmelzen rücken die benachbarten H_2O -Moleküle in einer zufälligeren Anordnung dichter zusammen, behalten aber die Wasserstoffbrücke bei.

1 Bei Primärbindungen spricht man auch von *chemischen Bindungen*, bei Sekundärbindungen von *physikalischen Bindungen*.

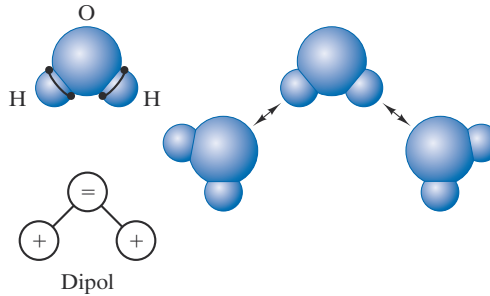


Abbildung 2.23: Wasserstoffbrücke. Diese Sekundärbindung wird zwischen zwei permanenten Dipolen in benachbarten Wassermolekülen gebildet.

Beispiel 2.13

Die Bindungsenergiekurve (Abbildung 2.18) für die Sekundärbindung beschreibt man auch als „6-12-Potential“. Es besagt, dass

$$E = -\frac{K_A}{a^6} + \frac{K_R}{a^{12}},$$

wobei K_A und K_R Konstanten für Anziehung bzw. Abstoßung sind. Diese relativ einfache Form ist ein quantenmechanisches Ergebnis für diesen relativ einfachen Bindungstyp. Berechnen Sie mit

$$K_A = 10,37 \times 10^{-78} \text{ J} \cdot \text{m}^6$$

und

$$K_R = 16,16 \times 10^{-135} \text{ J} \cdot \text{m}^{12}$$

die Bindungsenergie und Bindungslänge für Argon.

Lösung

Die (Gleichgewichts-) Bindungslänge tritt bei $dE/da = 0$ auf:

$$\left(\frac{dE}{da} \right)_{a=a_0} = 0 = \frac{6K_A}{a_0^7} - \frac{12K_R}{a_0^{13}}.$$

Nach Umstellen erhält man

$$\begin{aligned} a_0 &= \left(2 \frac{K_R}{K_A} \right)^{1/6} \\ &= \left(2 \times \frac{16,16 \times 10^{-135}}{10,37 \times 10^{-78}} \right)^{1/6} \text{ m} \\ &= 0,382 \times 10^{-9} \text{ m} = 0,382 \text{ nm}. \end{aligned}$$

Beachten Sie, dass die Bindungsenergie $= E(a_0)$ liefert

$$E(0,382 \text{ nm}) = -\frac{K_A}{(0,382 \text{ nm})^6} + \frac{K_R}{(0,382 \text{ nm})^{12}}$$

$$= -\frac{(10,37 \times 10^{-78} \text{ J} \cdot \text{m}^6)}{(0,382 \times 10^{-9} \text{ m})^6} + \frac{(16,16 \times 10^{-135} \text{ J} \cdot \text{m}^{12})}{(0,382 \times 10^{-9} \text{ m})^{12}} = -1,66 \times 10^{-21} \text{ J}.$$

For 1 Mol Ar erhält man

$$E_{\text{Bindung}} = -1,66 \times 10^{-21} \text{ J/Bindung} \times 0,602 \times 10^{24} \frac{\text{Bindungen}}{\text{Mol}}$$

$$= -0,999 \times 10^3 \text{ J/mol} = -0,999 \text{ kJ/mol}.$$

Hinweis: Diese Bindungsenergie ist kleiner als 1% der Größe aller in aufgelisteten primären (kovalenten) Bindungen. Außerdem sei darauf hingewiesen, dass die Fußnote in eine einheitliche Vorzeichenkonvention (Bindungsenergie ist negativ) anzeigt.

Übung 2.13

In Beispiel 2.13 werden die Bindungsenergie und die Bindungslänge für Argon (unter der Annahme eines „6-12-Potentials“) berechnet. Tragen Sie E als Funktion von a über dem Bereich 0,33 bis 0,80 nm auf.

Übung 2.14

Zeichnen Sie mit den Angaben von Beispiel 2.13 die Van-der-Waals-Bindungskraftkurve für Argon (d.h. F gegen a über dem gleichen Bereich wie in Übung 2.13).

2.6 Werkstoffe – die Bindungsklassifikation

Vergleicht man die Schmelzpunkte der verschiedenen Bindungstypen, die dieses Kapitel behandelt hat, kann man sich ein deutliches Bild von den relativen Bindungsenergien machen. Der **Schmelzpunkt** eines Festkörpers kennzeichnet die Temperatur, auf die man das Material bringen muss, damit genügend thermische Energie zugeführt wird, um seine kohäsiven Bindungen aufzubrechen. Tabelle 2.4 zeigt repräsentative Beispiele, die in diesem Kapitel verwendet werden. Besonders zu beachten ist Polyethylen, das einen gemischten Bindungscharakter aufweist. Wie Abschnitt 2.3 gezeigt hat, ist die Sekundärbindung eine schwache Verbindung, durch die das Material seine strukturelle Integrität oberhalb von etwa 120 °C verliert. Das ist kein konkreter Schmelzpunkt, sondern eine Temperatur, ab der das Material schnell erweicht, wenn

man es weiter erwärmt. Die Unregelmäßigkeit der polymeren Struktur (siehe Abbildung 2.15) verursacht unterschiedliche Sekundärbindungsängen und folglich veränderliche Bindungsenergien. Wichtiger als die Variation der Bindungsenergie ist ihre durchschnittliche Größe, die relativ gering ist. Selbst wenn Polyethylen und Diamant ähnliche kovalente C–C-Bindungen aufweisen, behält Diamant durch das Fehlen der schwachen Sekundärbindungen seine strukturelle Integrität noch bei mehr als 3.000 °C.

Tabelle 2.4

Vergleich der Schmelzpunkte für ausgewählte Stoffe von Kapitel 2

Stoff	Bindungstyp	Schmelzpunkt (°C)
NaCl	ionisch	801
C (Diamant)	kovalent	~ 3.550
$\{\text{C}_2\text{H}_4\}_n$	kovalent und sekundär	~ 120 ^a
Cu	metallisch	1.084,87
Ar	sekundär (induzierter Dipol)	–189
H ₂ O	sekundär (permanenter Dipol)	0

^a Aufgrund der unregelmäßigen polymeren Struktur von Polyethylen hat es keinen genau definierten Schmelzpunkt. Stattdessen erweicht es mit zunehmender Temperatur über 120 °C. In diesem Fall ist der Wert 120 °C eine „Einsatztemperaturgrenze“ und kein echter Schmelzpunkt.

Wir haben nun die vier Haupttypen der atomaren Bindung kennen gelernt, zu denen die drei Primärbindungen (ionisch, kovalent und metallisch) und die Sekundärbindung gehören. Es hat sich eingebürgert, die drei grundsätzlichen Klassen von Konstruktionswerkstoffen (Metalle, Keramiken und Polymere) auf Basis der drei Typen der Primärbindungen (metallisch, ionisch bzw. kovalent) zuzuordnen. Dieses Konzept ist zwar prinzipiell geeignet, doch haben bereits die Abschnitte 2.3 und 2.5 gezeigt, dass Polymere ihr Verhalten sowohl der kovalenten als auch der sekundären Bindung verdanken. Außerdem wurde im Abschnitt 2.3 darauf hingewiesen, dass einige der wichtigsten Keramiken sowohl einen starken kovalenten als auch ionischen Charakter aufweisen. Tabelle 2.5 gibt den Bindungscharakter, der mit den vier fundamentalen Werkstofftypen korrespondiert, zusammen mit einigen repräsentativen Beispielen an. Beachten Sie hierbei: Der Mischbindungscharakter für Keramiken entsteht durch die sowohl ionische als auch kovalente Natur für eine gegebene Bindung (z.B. Si–O); der Mischbindungscharakter für Polymere beruht auf unterschiedlichen Bindungen, die kovalent (z.B. C–H) und sekundär (z.B. zwischen Ketten) sind. Der relative Anteil der verschiedenen Bindungstypen lässt sich grafisch in Form eines Tetraeders der Bindungstypen darstellen (siehe Abbildung 2.24), wobei jede Spitze des Tetraeders einem reinen Bindungstyp entspricht. *Kapitel 14* führt als weiteren Gesichtspunkt der Materialklassifizierung die elektrische Leitfähigkeit ein, die direkt aus der Natur der Bindung folgt und insbesondere geeignet ist, um den einzigartigen Charakter von Halbleitern zu definieren.

Tabelle 2.5

Bindungscharakter der vier grundsätzlichen Werkstofftypen

Werkstofftyp	Bindungscharakter	Beispiel
Metall	metallisch	Eisen (Fe) und Eisenlegierungen
Keramiken und Gläser	ionisch / kovalent	Quarz (SiO_2): kristallin und nichtkristallin
Polymere	kovalent und sekundär	Polyethylen $\{\text{C}_2\text{H}_4\}_n$
Halbleiter	kovalent oder kovalent/ionisch	Silizium (Si) oder Cadmiumsulfid (CdS)

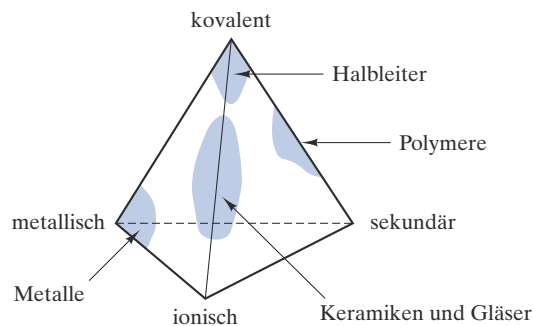


Abbildung 2.24: Tetraederdarstellung des relativen Beitrags verschiedener Bindungstypen zu den vier grundsätzlichen Werkstoffkategorien (drei Konstruktionswerkstoffklassen und Halbleiter)

Z U S A M M E N F A S S U N G

Eine Grundlage für die Klassifizierung technischer Werkstoffe ist die atomare Bindung. Während die chemische Natur jedes Atoms durch die Anzahl der Protonen und Neutronen in seinem Kern bestimmt wird, ergibt sich die Natur der Atombindung aus dem Verhalten der Elektronen, die den Kern umkreisen.

Für den Zusammenhalt der Festkörper sind drei Arten von starken oder primären Bindungen verantwortlich. (1.) Die Ionenbindung entsteht durch Elektronenübergang und ist ungerichtet. Der Elektronenübergang erzeugt ein Ionenpaar mit entgegengesetzten Ladungen. Die Anziehungskraft zwischen den Ionen ist dem Wesen nach elektrostatisch (Coulomb-Kraft). Infolge der starken Abstoßungskräfte, die beim Überlappen der beiden Atomkerne entstehen, ergibt sich ein Gleichgewichtsabstand der Ionen. Die ungerichtete Natur der Ionenbindung erlaubt es, die ionischen Koordinationszahlen grundsätzlich durch die geometrische Packungsdichte zu bestimmen (wie sie sich aus dem Radiusverhältnis ergibt). (2.) Die kovalente Bindung beruht auf der Bildung von gemeinsamen Elektronenpaaren und ist stark gerichtet, was zu relativ niedrigen Koordinationszahlen und weniger dichten atomaren Strukturen führen kann. (3.) Die Metallbindung entsteht durch den Austausch frei beweglicher Elektronen, woraus eine ungerichtete Bindung resultiert. Die resultierende Elektronenwolke oder das Elektronengas bewirkt eine hohe elektrische Leitfähigkeit. Durch die ungerichtete Natur ergeben sich hohe Koordinationszahlen wie bei der Ionenbindung. Weil es keinen Elektronenübergang gibt und keine gemeinsamen Elektronenpaare gebildet werden, ist eine schwächere Form der Bindung möglich. Diese Sekundärbindung beruht auf der Anziehung zwischen temporären oder permanenten elektrischen Dipolen.

Die Klassifizierung der Werkstoffe erkennt einen bestimmten Bindungstyp oder eine Kombination von Typen für jede Kategorie an. Bei Metallen ist es die Metallbindung. Keramiken und Gläsern ist die Ionenbindung zugeordnet, allerdings gewöhnlich in Verbindung mit einem ausgeprägten kovalenten Charakter. Polymere beruhen normalerweise auf den starken kovalenten Bindungen entlang der Polymerketten, weisen aber auch die schwächere Sekundärbindung zwischen benachbarten Ketten auf. Die Sekundärbindung fungiert als schwache Verknüpfung innerhalb der Struktur mit charakteristisch niedrigen Festigkeiten und Schmelzpunkten. Bei Halbleitern überwiegt die kovalente Bindung, wobei manche Halbleiterverbindungen einen ausgeprägten ionischen Bindungscharakter aufweisen. Diese vier Kategorien betrachtet man als die Grundlage einer Klassifizierung technischer Werkstoffe. Verbundwerkstoffe sind Kombinationen der drei ersten Werkstoffklassen; sie haben Bindungseigenschaften, die ihren jeweiligen Bestandteilen entsprechen.

Z U S A M M E N F A S S U N G

■ Schlüsselbegriffe

Abstoßungskraft (56)	Ionen (54)
Anion (54)	Ionenbindung (54)
atomare Masseneinheit (47)	Ionenradius (59)
Atomkern (47)	Isotope (47)
Atommasse (47)	Kation (54)
Atomradius (59)	Koordinationszahl (60)
Atomzahl (48)	kovalente Bindung (68)
Avogadro-Zahl (47)	Metallbindung (76)
Bindungsenergie (58)	Mol (47)
Bindungskraft (56)	Neutronen (47)
Bindungslänge (56)	Orbitalschale (54)
Bindungswinkel (72)	Periodensystem (48)
Coulomb-Anziehung (55)	polarisiertes Molekül (79)
Dipol (79)	Polymermoleküle (68)
Dipolmoment (79)	Potentialtopf (76)
Doppelbindung (68)	Primärbindungen (50)
Elektron (47)	Protonen (47)
Elektronegativität (77)	Radiusverhältnis (60)
Elektronendichte (68)	Schmelzpunkt (81)
Elektronenorbitale (48)	Sekundärbindungen (50)
Energieniveau (49)	Valenz (56)
frei bewegliche Elektronen (76)	Valenzelektronen (68)
Grammatom (47)	Van-der-Waals-Bindung (78)
Gruppen (48)	Wasserstoffbrücke (79)
Hartkugelmodell (59)	Weichkugelmodell (59)
Hybridisierung (50)	

■ Quellen

Praktisch jedes einführende Lehrbuch auf Hochschulniveau bietet einen nützlichen Hintergrund für dieses Kapitel. Im Folgenden seien gute Beispiele genannt: **Brown, T. L., H. E. LeMay, Jr. und B. E. Bursten**, *Chemistry – The Central Science*, 8th ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ 2000. **Oxtoby, D. W., H. P. Gillis und N. H. Nachtrieb**, *Principles of Modern Chemistry*, 5th ed., Thomson Brooks/Cole, Pacific Grove, CA 2002. **Petrucchi, R. H., W. S. Harwood und F. G. Herring**, *General Chemistry – Principles and Modern Applications*, 8th ed. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ 2002.

Aufgaben

Von hier an finden sich am Ende jedes Kapitels eine Reihe von Übungsaufgaben. Für Dozenten sei angemerkt, dass es kaum subjektive, zu diskutierende Übungsaufgaben gibt, die man oftmals in Lehrbüchern findet. Derartige Probleme frustrieren im Allgemeinen den Studierenden, der eine Einführung in die Werkstoffwissenschaft und -technik erhält. In diesem Sinne konzentrieren sich die Übungen auf objektive Probleme. Deshalb sind auch im Überblick gebenden, einführenden *Kapitel 1* keine solchen Aufgaben enthalten.

Zur Organisation der Übungsaufgaben sei Folgendes angemerkt: Alle Aufgaben beziehen sich klar auf den jeweiligen Abschnitt des Kapitels. Außerdem sind bereits für jeden Abschnitt einige Übungsaufgaben im Anschluss an die Beispiele angegeben. Diese Aufgaben sind als Wegweiser in die ersten Berechnungen in jedem neuen Themengebiet gedacht und eignen sich für das Selbststudium. Die Antworten für fast alle Übungsaufgaben sind im Anschluss an die Anhänge zu finden.



Wie bereits erwähnt, finden Sie die Lösungen für alle Übungen auf der Companion Website.

Die folgenden Übungsaufgaben sind nach zunehmendem Schwierigkeitsgrad geordnet. Aufgaben ohne Kennzeichnung sind relativ unkompliziert, beziehen sich aber nicht ausdrücklich auf ein Beispielpblem. Diejenigen Aufgaben, die mit einem blauen Punkt (•) markiert sind, haben einen höheren Schwierigkeitsgrad. Antworten zu Aufgaben mit ungeraden Nummern sind im Anschluss an die Anhänge angegeben.

Aufgaben

■ Atomare Struktur

2.1 Ein goldener O-Ring wird für eine gasdichte Dichtung in einer Hochvakuum-Kammer verwendet. Der Ring besteht aus einem Draht von 80 mm Länge und 1,5 mm Durchmesser. Berechnen Sie die Anzahl der Goldatome im O-Ring.

2.2 Handelsübliche Haushaltsfolie besteht aus nahezu reinem Aluminium. Der örtliche Supermarkt wirbt für eine Rolle von 6,85 m² (in einer Rolle mit einer Breite von 304 mm und einer Länge von 22,8 m). Berechnen Sie die Anzahl der Aluminiumatome in der Rolle, wenn man eine Dicke von 12,7 μm annimmt.

2.3 In einem MOS-Bauelement (MOS – Metalloxid-Halbleiter) wird eine dünne Schicht SiO₂ (Dichte = 2,20 Mg/m³) auf einem Einkristallchip aus Silizium gezüchtet. Wie viele Si-Atome und wie viele O-Atome sind pro Quadratmillimeter der Oxidschicht vorhanden? Nehmen Sie die Dicke der Schicht mit 100 nm an.

2.4 Eine Box enthält 9,3 m² Haushaltsfolie (Breite 304 mm, Länge 30,5 m) aus Polyethylen (C₂H₄)_n mit einer Dichte von 0,910 Mg/m³. Berechnen Sie die Anzahl der Kohlenstoffatome und die Anzahl der Wasserstoffatome in der Rolle, wenn man eine Foliendicke von 12,7 μm annimmt.

2.5 Ein Al₂O₃-Whisker ist ein kleiner Einkristall, den man einsetzt, um Metallmatrixverbundwerkstoffe zu verstärken. Berechnen Sie die Anzahl der Al-Atome und die Anzahl der O-Atome in einem als zylindrisch angenommenen Whisker mit einem Durchmesser von 1 μm und einer Länge von 30 μm. (Die Dichte von Al₂O₃ beträgt 3,97 Mg/m³).

2.6 Eine Glasfaser für Telefonleitungen besteht aus SiO₂-Glas (Dichte = 2,20 Mg/m³). Wie viele Si-Atome und wie viele O-Atome sind je Millimeter Länge einer Glasfaser von 10 μm Durchmesser enthalten?

2.7 Für ein Laborexperiment sind 25 g Magnesiumfeilspäne zu oxidieren. (a) Wie viele O₂-Moleküle werden bei diesem Experiment verbraucht? (b) Geben Sie die Stoffmenge von O₂ in Mol an.

2.8 Natürlich vorkommendes Kupfer hat ein Atomgewicht von 63,55. Es besteht hauptsächlich aus den Isotopen Cu⁶³ und Cu⁶⁵. Wie groß ist die Häufigkeit (in Atomprozent) jedes Isotops?

2.9 Eine Kupfermünze hat eine Masse von 2,60 g. Wie groß ist der Massenanteil (a) der Neutronen im Kupferkern und (b) der Elektronen, wenn man reines Kupfer annimmt?

2.10 Die Orbitalelektronen eines Atoms lassen sich durch elektromagnetische Bestrahlung herauslösen. Insbesondere kann man ein Elektron durch ein Photon herauslösen, dessen Energie größer oder gleich der Bindungsenergie des Elektrons ist. Berechnen Sie die Wellenlänge der Strahlung (entsprechend der Minimalenergie), die notwendig ist, um ein 1s-Elektron aus einem C¹²-Atom herauszulösen (siehe Abbildung 2.3). Die Photonenenergie (E) ist gleich hc/λ , wobei h die Plancksche Konstante, c die Lichtgeschwindigkeit und λ die Wellenlänge ist.

2.11 Nachdem ein 1s-Elektron aus einem C¹²-Atom wie in Aufgabe 2.10 beschrieben herausgelöst wurde, streben die 2(*sp*³)-Elektronen danach, auf 1s-Niveau zu fallen. Im Ergebnis wird ein Photon abgestrahlt mit einer Energie, die genau gleich der Energieänderung ist, die mit einem Elektronenübergang verbunden ist. Berechnen Sie die Wellenlänge des Photons, das aus einem C¹²-Atom ausgesendet wird. (Im gesamten Text werden Sie verschiedene Beispiele für dieses Konzept mit Bezug zur chemischen Analyse von Werkstoffen finden.)

2.12 Aufgabe 2.11 hat erläutert, wie ein Photon mit einer bestimmten Energie erzeugt wird. Die Größe der Photonenenergie nimmt mit der Atomzahl des Atoms zu, das das Photon aussendet. (Diese Zunahme beruht auf den stärkeren Bindungskräften zwischen den negativen Elektronen und dem positiven Kern, da die Anzahl der Protonen und Elektronen mit der Atomzahl wächst.) Wie in Aufgabe 2.10 gezeigt, ist $E = hc/\lambda$, was bedeutet, dass ein Photon mit größerer Energie eine kürzere Wellenlänge hat. Überzeugen Sie sich davon, dass Stoffe mit höherer Atomzahl energiereichere Photonen mit kürzeren Wellenlängen aussenden, indem Sie E und λ für Emissionen von Eisen (Atomzahl 26 gegenüber 6 für Kohlenstoff) berechnen, wobei die Energieniveaus für die beiden ersten Elektronenorbitale in Eisen bei $-7,112$ eV und -708 eV liegen.

■ Die Ionenbindung

2.13 Stellen Sie F_c über a (vergleichbar mit Abbildung 2.6) für ein $\text{Mg}^{2+}-\text{O}^{2-}$ -Paar im Bereich von 0,2 bis 0,7 nm genau dar.

2.14 Stellen Sie F_c über a für ein $\text{Na}^+-\text{O}^{2-}$ -Paar genau dar.

2.15 Bisher haben wir uns auf die Coulomb-Anziehungskräfte zwischen Ionen konzentriert. Ionen mit gleicher Ladung stoßen sich aber ab. Ein Paar der nächsten Nachbarn von Na^+ -Ionen in Abbildung 2.5 wird durch einen Abstand von $\sqrt{2}a_0$ getrennt, wobei a_0 in Abbildung 2.7 definiert ist. Berechnen Sie die Coulomb-Kraft der Abstoßung zwischen einem Paar gleich geladener Ionen.

2.16 Berechnen Sie die Coulomb-Kraft der Anziehung zwischen Ca^{2+} und O^{2-} in CaO, das den NaCl-Strukturtyp aufweist.

2.17 Berechnen Sie die Coulomb-Kraft der Abstoßung zwischen den nächsten Nachbarn von Ca^{2+} -Ionen in CaO. (Beachten Sie die Aufgaben 2.15 und 2.16.)

2.18 Berechnen Sie die Coulomb-Kraft der Abstoßung zwischen direkt benachbarten O^{2-} -Ionen in CaO. (Beachten Sie die Aufgaben 2.15, 2.16 und 2.17.)

2.19 Berechnen Sie die Coulomb-Kraft der Abstoßung zwischen direkt benachbarten Ni^{2+} -Ionen in NiO, das den NaCl-Strukturtyp hat. (Beachten Sie die Aufgabe 2.17.)

2.20 Berechnen Sie die Coulomb-Kraft der Abstoßung zwischen direkt benachbarten O^{2-} -Ionen in NiO. (Beachten Sie die Aufgaben 2.18 und 2.19.)

2.21 SiO_2 ist bekannt, sich als *Glasbildner*, aufgrund der Neigung des SiO_4^{4-} -Tetraeders (siehe Abbildung 2.17), in einem nichtkristallinen Netz zu verbinden. Al_2O_3 ist ein durchschnittlicher Glasbildner infolge der Fähigkeit von Al^{3+} , das Si^{4+} im Glasnetzwerk zu ersetzen, obwohl Al_2O_3 selbst nicht zu einem nichtkristallinen Zustand neigt. Erörtern Sie den Austausch von Si^{4+} durch Al^{3+} in Bezug auf das Radiusverhältnis.

2.22 Wiederholen Sie Aufgabe 2.21 für TiO_2 , das ähnlich wie Al_2O_3 ein durchschnittlicher Glasbildner ist.

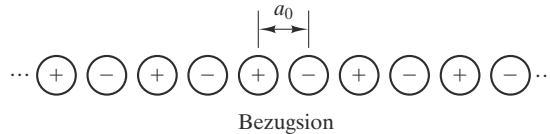
2.23 Die Färbung von Glas durch bestimmte Ionen reagiert oftmals leicht auf die Koordination des Kations durch Sauerstoffionen. Z.B. liefert Co^{2+} eine blaurote Farbe in der vierfachen Koordinationscharakteristik des Quarznetzwerkes (siehe Problem 2.21) und ergibt eine rosa Farbe in einer sechsfachen Koordination. Welche Farbe von Co^{2+} wird durch das Radiusverhältnis vorhergesagt?

2.24 Einer der ersten Nichtoxidstoffe, die als Glas produziert wurden, war BeF_2 . Es zeigt sich, dass dieser Stoff in vielerlei Hinsicht SiO_2 ähnelt. Berechnen Sie das Radiusverhältnis für Be^{2+} und F^- und kommentieren Sie das Ergebnis.

2.25 Ein häufiges Merkmal in Hochtemperaturkeramik-Supraleitern ist eine $\text{Cu}-\text{O}$ -Schicht, die als supraleitende Ebene dient. Berechnen Sie die Coulomb-Anziehungskraft zwischen einem Cu^{2+} und einem O^{2-} innerhalb einer dieser Schichten.

2.26 Berechnen Sie im Unterschied zur Berechnung für die supraleitenden Cu–O-Schichten in Problem 2.25 die Coulomb-Anziehungskraft zwischen einem Cu^+ und einem O^{2-} .

• **2.27** Für einen ionischen Kristall wie z.B. NaCl ist die Netto-Coulomb-Bindungskraft ein Vielfaches der Anziehungskraft zwischen einem benachbarten Ionenpaar. Um dieses Konzept zu demonstrieren, betrachten Sie den folgenden hypothetischen eindimensionalen „Kristall“:



(a) Zeigen Sie, dass die Netto-Coulomb-Anziehungskraft zwischen dem Bezugion und allen anderen Ionen im Kristall gleich

$$F = AF_c$$

ist, wobei F_c die Anziehungskraft zwischen einem benachbarten Ionenpaar (siehe Gleichung 2.1) und A eine Reihenentwicklung ist.

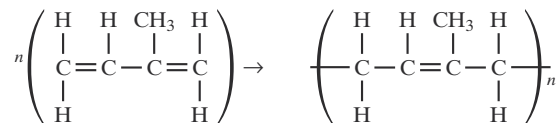
(b) Bestimmen Sie den Wert von A .

2.28 In Aufgabe 2.27 haben Sie einen Wert für A für den einfachen eindimensionalen Fall berechnet. Für die dreidimensionale NaCl-Struktur wurde A mit 1,748 ermittelt. Berechnen Sie die Netto-Coulomb-Anziehungskraft F für diesen Fall.

■ Die kovalente Bindung

2.29 Berechnen Sie die gesamte erforderliche Reaktionsenergie für die Polymerisation, um die in Übung 2.4 beschriebene Rolle aus durchsichtiger Plastikfolie herzustellen.

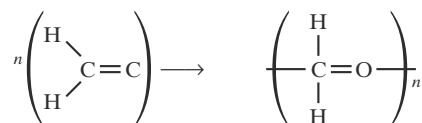
2.30 Naturkautschuk ist Polyisopren. Die Polymerisationsreaktion lässt sich wie folgt darstellen:



Berechnen Sie die Reaktionsenergie (je Mol) für die Polymerisation.

2.31 Neopren ist ein synthetischer Kautschuk (Polychloropren) mit einer chemischen Struktur ähnlich der von Naturkautschuk (siehe Übung 2.30), außer dass er ein Cl-Atom anstelle der CH_3 -Gruppe des Isopren-Moleküls enthält. (a) Skizzieren Sie die Polymerisationsreaktion für Neopren und (b) berechnen Sie die Reaktionsenergie (je Mol) für diese Polymerisation. (c) Berechnen Sie die Gesamtenergie, die bei der Polymerisation von 1 kg Chloropren freigesetzt wird.

2.32 Acetal-Polymere, die in technischen Anwendungen weit verbreitet sind, lassen sich durch die folgende Reaktion – die Polymerisation von Formaldehyd – darstellen:



Berechnen Sie die Reaktionsenergie für diese Polymerisation.

2.33 Der erste Schritt bei der Bildung von Phenol-Formaldehyd, einem gebräuchlichen Phenol-Polymer, ist in *Abbildung 13.6* zu sehen. Berechnen Sie die resultierende Reaktionsenergie (je Mol) für diesen Schritt in der gesamten Polymerisationsreaktion.

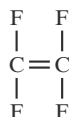
2.34 Berechnen Sie das Molekulargewicht eines Polyethylen-Moleküls mit $n = 500$.

2.35 Das Monomer, auf dem ein häufiges Acryl-Polymer, das Polymethyl-Methacrylat, basiert, ist in *Tabelle 13.1* dargestellt. Berechnen Sie das Molekulargewicht eines Polymethyl-Methacrylat-Moleküls mit $n = 500$.

2.36 „Knochenzement“, mit dem Orthopäden künstliche Hüftimplantate an Ort und Stelle einsetzen, besteht aus Methyl-Methacrylat, das während der Operation polymerisiert wird. Das resultierende Polymer hat einen weiten Bereich von Molekulargewichten. Berechnen Sie den Bereich der Molekulargewichte, wenn $200 < n < 700$.

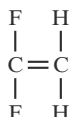
2.37 Orthopäden bemerken eine spürbare Wärmeentwicklung bei Knochenzement aus Polymethyl-Methacrylat während der Operation. Berechnen Sie die Reaktionsenergie, wenn bei einer Operation 15 g Polymethyl-Methacrylat verwendet werden, um ein bestimmtes Hüft-Implantat einzusetzen.

2.38 Das Monomer für das gebräuchliche Fluoroplast, Polytetrafluorethylen, sieht so aus:

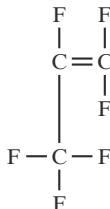


- Skizzieren Sie die Polymerisation von Polytetrafluorethylen.
- Berechnen Sie die Reaktionsenergie (je Mol) für diese Polymerisation.
- Berechnen Sie das Molekulargewicht eines Moleküls mit $n = 500$.

2.39 Wiederholen Sie Übung 2.38 für Polyvinylidenfluorid, einer Beimengung in verschiedenen kommerziellen Fluoroplasten, das folgendes Monomer hat:



2.40 Wiederholen Sie Übung 2.38 für Polyhexafluorpropylen, einer Beimengung in verschiedenen kommerziellen Fluoroplasten, das folgendes Monomer hat:



■ Die Metallbindung

2.41 hat mithilfe der Sublimationswärme die Energiegröße der Metallbindung angegeben. Aus diesen Daten ist ein großer Bereich von Energiewerten abzulesen. Die Schmelzpunktdaten in *Anhang A* weisen eher indirekt auf die Bindungsfestigkeit hin. Tragen Sie die Sublimationspunkte über den Schmelzpunkten für die fünf Metalle von auf und diskutieren Sie die Korrelation.

2.42 Skizzieren Sie die Bindungslänge der Gruppe II A Metalle (Be bis Ba) als Funktion der Atomzahl, um einen Trend im Periodensystem zu untersuchen. (Die erforderlichen Daten finden Sie in *Anhang B*.)

2.43 Tragen Sie in die aus Übung 2.42 hervorgegangene Zeichnung die Metalloxid-Bindungslängen für denselben Bereich der Elemente ein.

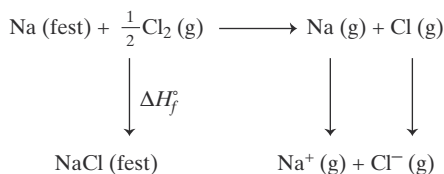
2.44 Um einen anderen Trend im Periodensystem zu untersuchen, zeichnen Sie die Bindungslänge der Metalle in der Reihe Na bis Si als Funktion der Atomzahlen. (Behandeln Sie für diesen Zweck Si als Halbmetall.)

2.45 Tragen Sie in die aus Übung 2.44 hervorgegangene Zeichnung die Metalloxid-Bindungslängen für denselben Bereich der Elemente ein.

2.46 Stellen Sie die Bindungslängen der Metalle in der langen Reihe der metallischen Elemente (K bis Ga) grafisch dar.

2.47 Tragen Sie in die aus Übung 2.46 hervorgegangene Zeichnung die Metalloxid-Bindungslängen für denselben Bereich der Elemente ein.

• **2.48** Die in eingeführte Sublimationswärme von Metall ist bezogen auf die ionische Bindungsenergie einer metallischen Verbindung, die Abschnitt 2.2 behandelt hat. Insbesondere sind diese und verwandte Reaktionsenergien im Born-Haber-Zyklus zusammengefasst, der unten dargestellt wird. Für das einfache Beispiel NaCl sieht das so aus:



Berechnen Sie bei gegebener Sublimationswärme von 100 kJ/mol für Natrium die ionische Bindungsenergie von Natriumchlorid. (Zusätzliche Daten: Ionisierungsenergien für Natrium und Chlor = 496 kJ/mol bzw. -361 kJ/mol; Dissoziationsenergie für zweiatomiges Chlorgas = 243 kJ/mol und Bildungswärme ΔH_f° von NaCl = -411 kJ/mol.)

■ Die Sekundär- oder Van-der-Waals-Bindung

2.49 Die Sekundärbindung von Gasmolekülen zu einer festen Oberfläche ist ein übliches Instrument zur Messung des Oberflächeninhalts poröser Stoffe. Indem man die Temperatur eines Festkörpers weit unter Raumtemperatur absenkt, kondensiert ein messbares Gasvolumen, um eine einlagige Moleküllschicht auf der porösen Oberfläche zu bilden. Für eine 100-g-Probe von geschmolzenem Kupferkatalysator ist ein Volumen von $9 \times 10^3 \text{ mm}^3$ Stickstoff (gemessen bei Standardtemperatur und -druck 0°C und 1 atm) erforderlich, um eine einlagige Schicht bei Kondensation zu bilden. Berechnen Sie den Oberflächeninhalt des Katalysators in Einheiten von m^2/kg . (Nehmen Sie den von einem Stickstoffmolekül bedeckten Bereich mit $0,162 \text{ nm}^2$ an und verwenden Sie die Beziehung $pV = nRT$ für ein ideales Gas, wobei n die Molzahl des Gases ist.)

2.50 Wiederholen Sie Übung 2.49 für ein stark poröses Kieselgel, bei dem das als einlagige Schicht kondensierende N_2 -Gas ein Volumen von $1,16 \times 10^7 \text{ mm}^3$ hat (bei Standardtemperatur und -druck).

2.51 Edelgasatome mit kleinem Durchmesser wie z.B. Helium können sich in der relativ offenen Netzwerkstruktur von Silikatgläsern auflösen. (*Abbildung 1.8b* zeigt eine schematische Darstellung der Glasstruktur.) Die Sekundärbindung von Helium in Quarzglas wird durch eine Lösungswärme ΔH_s von $-3,96 \text{ kJ/mol}$ dargestellt. Die Beziehung zwischen der Löslichkeit S und der Lösungswärme lautet

$$S = S_0 e^{-\Delta H_s / (RT)}$$

Hier ist S_0 eine Konstante, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur (in K). Berechnen Sie die Löslichkeit bei 200°C , wenn die Löslichkeit von Helium in Quarzglas bei 25°C gleich $5,51 \times 10^{23} \text{ Atome} / (\text{m}^3 \cdot \text{atm})$ ist.

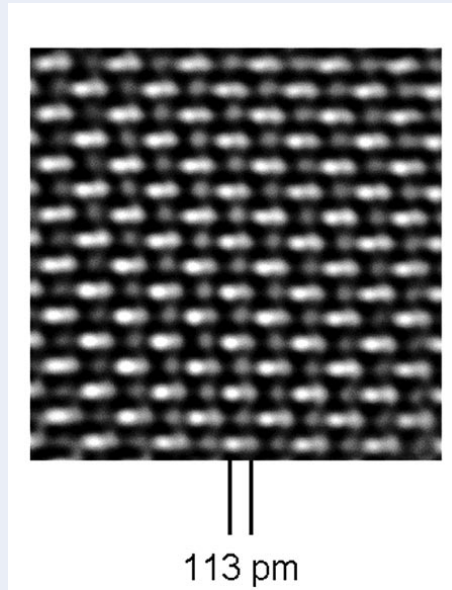
2.52 Infolge seines größeren Atomdurchmessers hat Neon eine höhere Lösungswärme in Quarzglas als Helium. Berechnen Sie die Löslichkeit bei 200°C , wenn die Lösungswärme von Neon in Quarzglas gleich $-6,70 \text{ kJ/mol}$ und die Löslichkeit bei 25°C gleich $9,07 \times 10^{23} \text{ Atome} / (\text{m}^3 \cdot \text{atm})$ ist. (Siehe Übung 2.51.)

Kristalline Struktur – der perfekte Kristall

3

3.1	Sieben Systeme und 14 Gitter	95
3.2	Metallstrukturen	100
3.3	Keramikstrukturen	105
3.4	Polymerstrukturen	115
3.5	Halbleiterstrukturen.....	118
3.6	Gitterpositionen, Gitterrichtungen und Gitterebenen	123
3.7	Röntgenbeugung.....	138

ÜBERBLICK



“ Mit dem Transmissionselektronenmikroskop (siehe Abschnitt 4.6) lässt sich die regelmäßige Anordnung von Atomen in einer Kristallstruktur visualisieren. Diese Aufnahme im atomaren Bereich verläuft entlang einzelner Reihen von Gallium- und Stickstoffatomen in Galliumnitrid. ”

Nachdem wir die Werkstoffkategorien abgegrenzt haben, können wir nun dazu übergehen, diese Stoffe zu charakterisieren. Wir beginnen mit der Struktur im atomaren Bereich, die für die meisten Werkstoffe kristallin ist, d.h. die Atome der Werkstoffe sind in einer regelmäßigen und sich wiederholenden Art und Weise angeordnet.

Allen kristallinen Stoffen ist die zugrunde liegende Kristallgeometrie gemeinsam. Es gibt sieben Kristallsysteme und 14 Kristallgitter. Sämtliche natürlich vorkommenden oder synthetisch hergestellten Kristallstrukturen lassen sich diesen wenigen Systemen und Gittern zuordnen.

Die Kristallstrukturen der meisten Metalle gehören zu einem von drei relativ einfachen Typen. Keramische Verbundstoffe, die aus den verschiedensten chemischen Verbindungen bestehen, offerieren eine ähnlich breite Vielfalt von Kristallstrukturen. Einige sind relativ einfach, viele aber, wie z.B. die Silikate, sind ziemlich komplex. Glas gehört zu den nichtkristallinen Stoffen, deren Struktur und Wesen *Kapitel 4* behandelt. Polymere haben zwei Merkmale mit Keramiken und Gläsern gemein. Erstens sind ihre kristallinen Strukturen relativ komplex. Zweitens lassen sich die Stoffe aufgrund dieser Komplexität nicht ohne weiteres kristallisieren und bei üblichen Polymeren sind 50 bis 100 Volumenprozent nichtkristallin. Elementare Halbleiter wie z.B. Silizium zeigen eine charakteristische Struktur (Diamant), während die Strukturen von halbleitenden Verbindungen einfacheren keramischen Verbundwerkstoffen ähneln.

Innerhalb einer gegebenen Struktur müssen wir wissen, wie man Atompositionen, Kristallrichtungen und Kristallebenen beschreibt. Nachdem wir diese quantitativen Grundregeln in der Hand haben, schließen wir dieses Kapitel mit einer kurzen Einführung in die Röntgenstrahlenbeugung ab, dem Standardwerkzeug für die Bestimmung der Kristallstruktur.

3.1 Sieben Systeme und 14 Gitter

Die kristalline Struktur zeichnet sich dadurch aus, dass sie regelmäßig und sich wiederholend ist. Diese Wiederholung wird deutlich, wenn man ein typisches Modell einer kristallinen Anordnung von Atomen untersucht (siehe *Abbildung 1.18*). Um diese Wiederholung in Zahlen zu fassen, müssen wir bestimmen, welche strukturelle Einheit wiederkehrt. Tatsächlich lässt sich jede kristalline Struktur als Muster beschreiben, die durch sich wiederholende strukturelle Einheiten gebildet wird (siehe *Abbildung 3.1*). In der Praxis entscheidet man sich für die einfachste repräsentative Struktureinheit, die man als **Elementarzelle** bezeichnet. *Abbildung 3.2* zeigt die Geometrie einer allgemeinen Elementarzelle. Die Kantenlänge der Elementarzelle und die Winkel zwischen kristallographischen Achsen bezeichnet man als **Gitterkonstanten** oder **Gitterparameter**. Wesentlich für die Elementarzelle ist, dass sie eine vollständige Beschreibung der Struktur als Ganzes enthält, weil sich die Gesamtstruktur durch wiederholtes und direktes Übereinanderstapeln von benachbarten Elementarzellen im dreidimensionalen Raum generieren lässt.

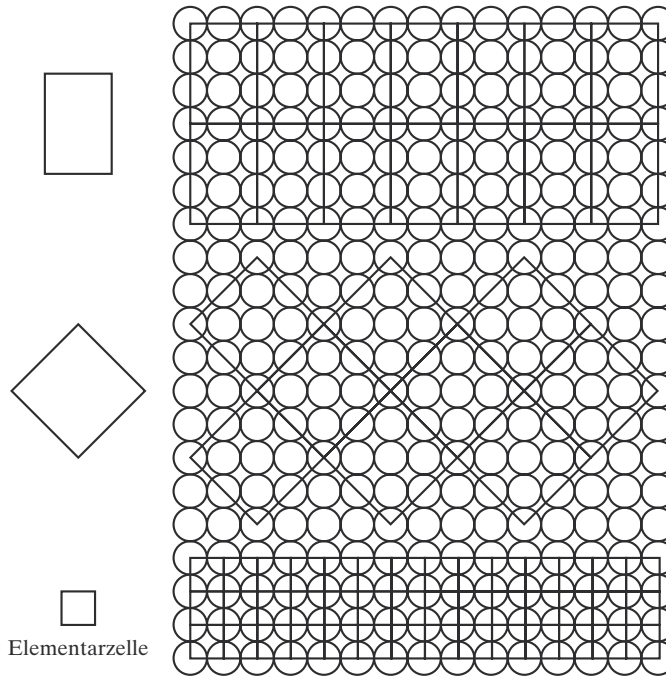


Abbildung 3.1: Verschiedene Struktureinheiten, die die schematische kristalline Struktur beschreiben. Die einfachste Struktureinheit ist die Elementarzelle.

Die Beschreibung der Kristallstruktur mithilfe von Elementarzellen hat einen wichtigen Vorteil. Alle möglichen Strukturen reduzieren sich auf eine kleine Anzahl von grundlegenden Elementarzellgeometrien, die sich in zwei Formen dokumentieren. Erstens gibt es nur sieben Elementarzellformen, die sich stapeln lassen, um einen dreidimensionalen Raum zu füllen. Das sind die sieben **Kristallsysteme**, die Tabelle 3.1 definiert und veranschaulicht. Zweitens werden wir hier analysieren, wie sich Atome (als Hartkugeln dargestellt) innerhalb einer bestimmten Elementarzelle übereinander stapeln lassen. Um dies in allgemeiner Form zu tun, betrachten wir zunächst **Gitterpunkte** – theoretische Punkte, die periodisch im dreidimensionalen Raum angeordnet sind, anstelle der eigentlichen Atome oder Kugeln. Auch hier gibt es nur eine begrenzte Anzahl von Möglichkeiten, die man als die 14 **Bravais¹-Gitter** bezeichnet und die in Tabelle 3.2 dargestellt sind. Stapelt man die Elementarzellen entsprechend übereinander, erhält man **Punktgitter** – Arrays von Punkten mit identischen Umgebungen im dreidimensionalen Raum. Diese Gitter sind Gerüste, aus denen Kristallstrukturen aufgebaut werden, indem man Atome oder Gruppen von Atomen auf oder in der Nähe von Gitterplätzen platziert. Abbildung 3.3 zeigt die einfachste Möglichkeit, bei der ein Atom mittig auf jedem Gitterplatz sitzt. Einige einfache Metall-

1 Auguste Bravais (1811–1863), französischer Kristallograph, der auf ungewöhnlich vielen Wissenschaftsgebieten aktiv war, einschließlich Botanik, Astronomie und Physik. Vor allem aber ist er durch die Ableitung der 14 möglichen Punktanordnungen im Raum bekannt geworden. Diese Errungenschaft lieferte die Grundlage für unser aktuelles Verständnis der Atomstruktur von Kristallen.

strukturen entsprechen diesem Typ. Allerdings kennt man eine sehr große Anzahl real vorkommender Kristallstrukturen. Die meisten dieser Strukturen resultieren daraus, dass mehr als ein Atom einem bestimmten Gitterplatz zugeordnet ist. In den Kristallstrukturen der gebräuchlichen Keramiken und Polymere finden wir viele Beispiele dafür (siehe die Abschnitte 3.3 und 3.4).

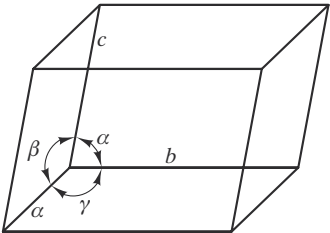
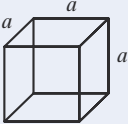
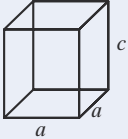
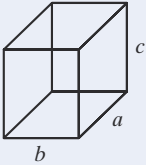
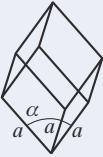
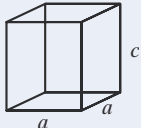
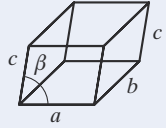
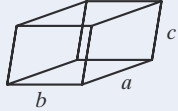


Abbildung 3.2: Geometrie einer allgemeinen Elementarzelle

Tabelle 3.1

Die sieben Kristallsysteme		
System	Achsenlänge und Winkel ^a	Geometrie der Elementarzelle
kubisch	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
tetragonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
orthorhombisch	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
rhomboedrisch	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	

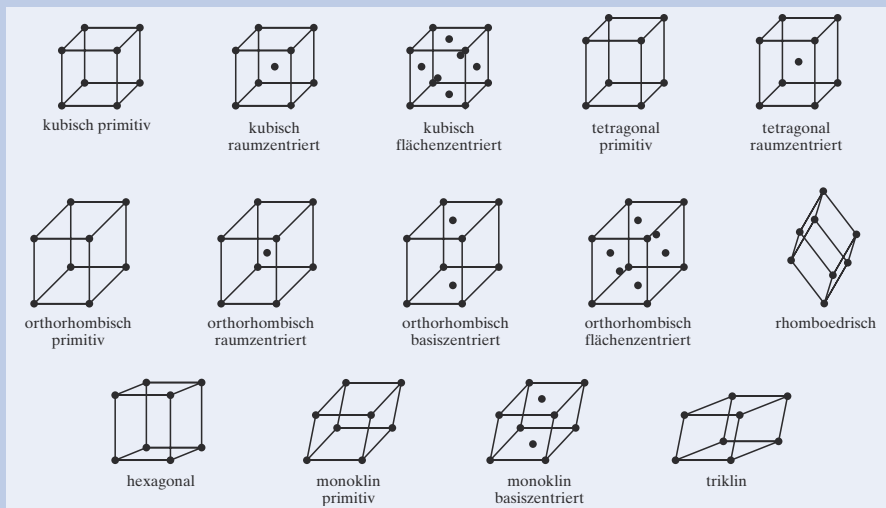
Die sieben Kristallsysteme

System	Achsenlänge und Winkel ^a	Geometrie der Elementarzelle
hexagonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
monoklin	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
triklin	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

^a Die Gitterparameter a , b und c sind die Kantenlängen der Elementarzelle. Die Gitterparameter α , β und γ sind Winkel zwischen benachbarten Achsen der Elementarzelle, wobei man α als Winkel entlang der a -Achse ansieht (d.h. als Winkel zwischen den Achsen b und c). Das Ungleichheitszeichen ($\neq$) bedeutet, dass Gleichheit nicht erforderlich ist. In manchen Strukturen tritt gelegentlich eine zufällige Gleichheit auf.

Tabelle 3.2

Die 14 Kristall-(Bravais-)Gitter



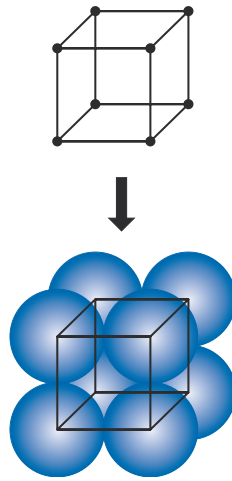


Abbildung 3.3: Das einfache kubische Gitter wird zur einfachen kubischen Kristallstruktur, wenn jeder Gitterpunkt mit einem Atom besetzt ist.

Beispiel 3.1

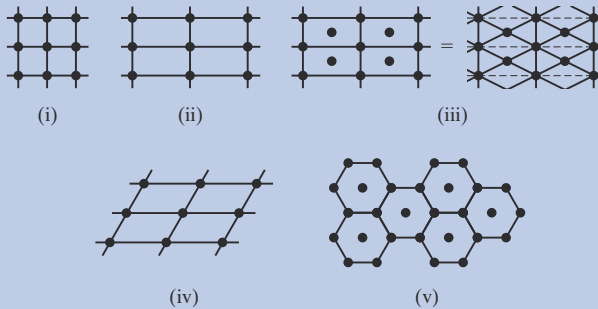
Zeichnen Sie die fünf Punktgitter für zweidimensionale Kristallstrukturen.

Lösung

Für die Elementarzelle gibt es folgende geometrische Figuren:

- einfaches Quadrat
- einfaches Rechteck
- flächenzentriertes Rechteck (oder Rhombus)
- Parallelogramm
- flächenzentriertes Sechseck

Hinweis: Es ist eine nützliche Übung, andere mögliche Geometrien zu konstruieren, die zu diesen fünf Basistypen äquivalent sein müssen. Beispielsweise lässt sich ein flächenzentriertes Quadrat in ein einfaches (um 45° geneigtes) Quadratgitter auflösen.



Übung 3.1

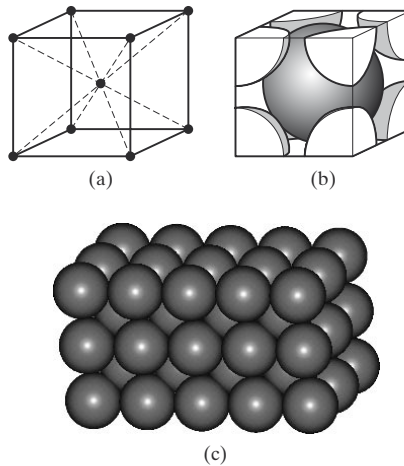
Der Hinweis in Beispiel 3.1 beschreibt, wie ein flächenzentriertes quadratisches Gitter in ein einfaches quadratisches Gitter aufgelöst werden kann. Skizzieren Sie diese Äquivalenz.



Die Lösungen für alle Übungen finden Sie auf der Companion Website.

3.2 Metallstrukturen

Nachdem wir die Strukturgrundregeln aufgestellt haben, können wir nun die Hauptkristallstrukturen auflisten, die wichtigen Werkstoffen zugeordnet sind. Für unsere erste Gruppe, die Metalle, ist diese Liste recht einfach. Wie eine in *Anhang A* wiedergegebene Untersuchung zeigt, befinden sich die meisten elementaren Metalle bei Zimmertemperatur in einer der drei Kristallstrukturen.



Struktur: kubisch raumzentriert (krz)

Bravais-Gitter: krz

Atome/Elementarzelle: $1 + 8 \times \frac{1}{8} = 2$

Typische Metalle: α -Fe, V, Cr, Mo und W

Abbildung 3.4: Kubisch raumzentrierte (krz) Struktur für Metalle mit Darstellung der Gitterplätze einer Elementarzelle (a), der realen Packung von Atomen (als feste Kugeln dargestellt) innerhalb der Elementarzelle (b) und der sich wiederholenden krcz-Struktur, die äquivalent zu vielen benachbarten Elementarzellen ist (c)

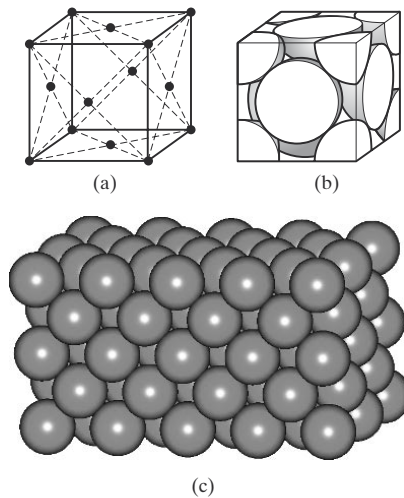
Abbildung 3.4 zeigt die **kubisch raumzentrierte** krz (body-centered cubic, bcc) Struktur, die dem kubisch raumzentrierten Bravais-Gitter mit einem Atom in der Mitte auf jedem Gitterplatz entspricht. Ein Atom sitzt in der Mitte der Elementarzelle und ein Achtel Atom an jeder der acht Ecken der Elementarzelle. (Jedes Eckatom gehört jeweils zu acht benachbarten Elementarzellen.) Somit gibt es zwei Atome in jeder krcz-Elementarzelle. Die **atomare Packungsdichte** (Atomic Packing Factor, APF) für diese Struktur ist 0,68 und stellt den Anteil des von den beiden Atomen eingenommenen Elementarzellvolumens dar. Typische Metalle mit dieser Struktur sind α -Fe (die bei

Zimmertemperatur stabile Form), V, Cr, Mo und W. Eine Legierung, in der eines dieser Metalle den dominanten Anteil bildet, tendiert ebenfalls zu dieser Struktur. Allerdings wirkt sich die Anwesenheit von Legierungselementen auf die kristalline Perfektion aus. Auf dieses Thema geht *Kapitel 4* ein.

Auf der Companion Website finden Sie eine vollständige Sammlung aller computer-generierten Bilder, die in diesem Kapitel verwendet werden.



Abbildung 3.5 zeigt die **kubisch flächenzentrierte** kfz (face-centered cubic, fcc) Struktur, die dem kfz-Bravais-Gitter mit einem Atom je Gitterplatz entspricht. Somit befindet sich ein halbes Atom (d.h. ein Atom, das zwei Elementarzellen gemein ist) im Mittelpunkt jeder Fläche der Elementarzelle und ein Achtel Atom an jeder Ecke der Elementarzelle, was insgesamt vier Atome in jeder kfz-Elementarzelle ergibt. Die atomare Packungsdichte für diese Struktur beträgt 0,74, ein leicht höherer Wert als 0,68 bei krz-Metallen. In der Tat ist ein APF von 0,74 der höchstmögliche Wert für das Füllen eines Raumes durch Übereinanderstapeln gleich großer Hartkugeln. Aus diesem Grund bezeichnet man die kfz-Struktur auch als **kubisch dichtest gepackt** (cubic close packed, ccp). Typische Metalle mit kfz-Struktur sind unter anderem γ -Fe (stabil von 912 bis 1.394 °C), Al, Ni, Cu, Ag, Pt und Au.



Struktur: kubisch flächenzentriert (kfz)

Bravais-Gitter: kfz

Atome/Elementarzelle: $6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4$

Typische Metalle: γ -Fe, Al, Ni, Cu, Ag, Pt, und Au

Abbildung 3.5: Kubisch flächenzentrierte (kfz) Struktur für Metalle mit Darstellung der Gitterplätze einer Elementarzelle (a), der realen Packung der Atome innerhalb der Elementarzelle (b) und der sich wiederholenden kfz-Struktur, die äquivalent zu vielen benachbarten Elementarzellen ist (c)

Mit der **hexagonal dichtest gepackten** hdp (hexagonal close-packed, hcp) Struktur (siehe Abbildung 3.6) begegnen wir erstmalig einer Struktur, die komplizierter als ihr Bravais-Gitter (hexagonal) ist. Jeder Bravais-Gitterplatz ist mit zwei Atomen besetzt. In der Mitte der Elementarzelle sitzt ein Atom und an den Ecken der Elementarzelle befinden sich verschiedene Anteile von Atomen (vier $1/6$ -Atome und vier $1/12$ -Atome), was insgesamt zwei Atome je Elementarzelle ergibt. Wie die Bezeichnung *dichtest gepackt* verrät, ist diese Struktur ebenso effizient bei der Packung von Kugeln wie die kfz-Struktur. Sowohl hdp- als auch kfz-Strukturen haben Packungsdichten von 0,74, was zwei Fragen aufwirft. Erstens: In welcher anderen Hinsicht gleichen sich die kfz- und hdp-Strukturen? Zweitens: Wie unterscheiden sie sich? Abbildung 3.7 liefert die Antwort auf beide Fragen. Die beiden Strukturen sind jeweils reguläre Stapelfolgen von dichtest gepackten Ebenen. Der Unterschied liegt in der Packungsfolge dieser Schichten. Bei der kfz-Anordnung liegt die vierte dichtest gepackte Schicht genau über der ersten. Bei der hdp-Struktur liegt die dritte dichtest gepackte Schicht genau über der ersten. Die kfz-Stapelung bezeichnet man als *ABCABC-Folge* und die hdp-Stapelung als *ABAB-Folge*. Dieser feine Unterschied kann zu deutlichen Differenzen in den Materialeigenschaften führen, wie wir bereits in *Abschnitt 1.4* angedeutet haben. Typische Metalle mit der hdp-Struktur sind unter anderem Be, Mg, α -Ti, Zn und Zr.

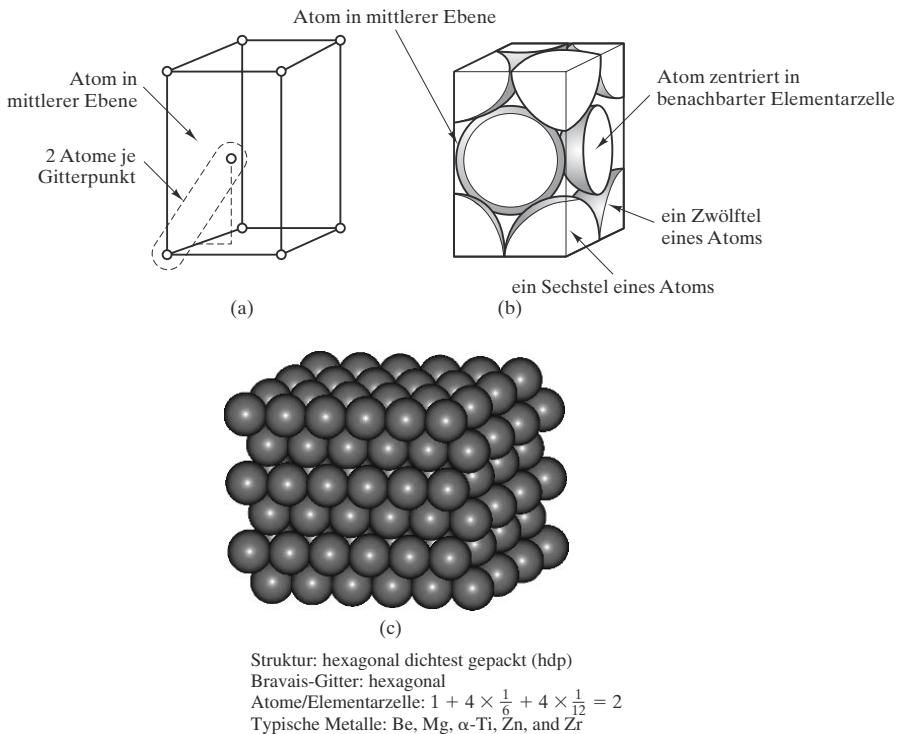


Abbildung 3.6: Hexagonal dichtest gepackte hdp-Struktur für Metalle, die (a) die Anordnung der Atommitten relativ zu den Gitterplätzen einer Elementarzelle zeigen. Pro Gitterplatz gibt es zwei Atome (beachten Sie das bezeichnete Beispiel). (b) Reale Packung der Atome innerhalb der Elementarzelle. Beachten Sie, dass das Atom in der Mittelebene über die Grenzen der Elementarzelle hinausgeht. (c) Die sich wiederholende hdp-Struktur, die gleichwertig mit vielen benachbarten Elementarzellen ist

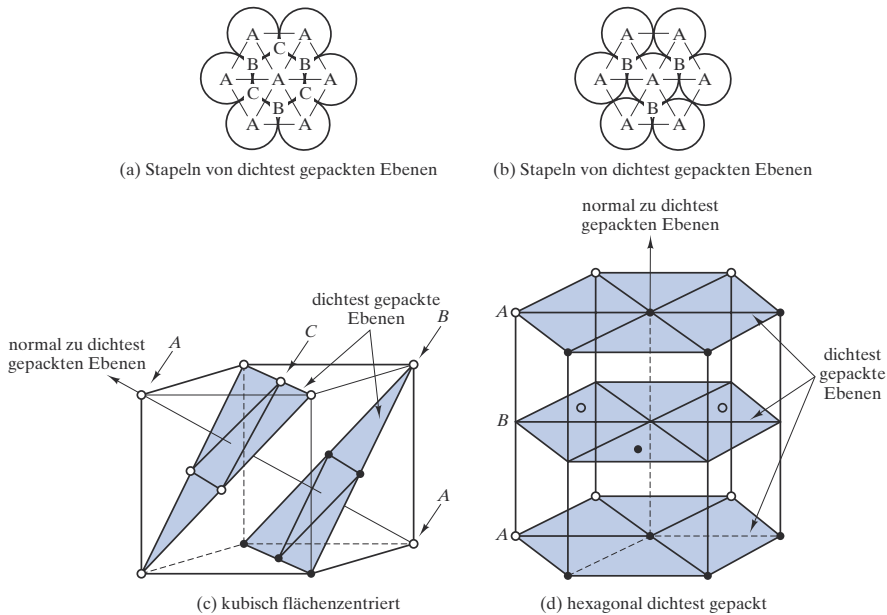


Abbildung 3.7: Vergleich der kfz- und hdp-Strukturen. Beide sind optimale Stapelungen dichtest gepackter Ebenen. Die beiden Strukturen unterscheiden sich in den Stapelfolgen.

Obwohl die Mehrheit der elementaren Metalle in eine der drei gerade behandelten strukturellen Gruppen fällt, zeigen einige Metalle weniger bekannte Strukturen. Auf diese Fälle gehen wir hier nicht weiter ein, Sie können Sie in *Anhang A* finden.

Bei der Analyse der Metallstrukturen, in die dieser Abschnitt einführt, treffen wir häufig auf die Beziehungen zwischen Größe der Elementarzelle und Atomradius, die angibt. Erste Anwendungen dieser Beziehungen finden Sie in den folgenden Beispielen und Übungen.

Tabelle 3.3

Beziehung zwischen Größe der Elementarzelle (Kantenlänge) und Atomradius für typische Metallstrukturen

Kristallstruktur	Beziehung zwischen Kantenlänge a und Atomradius r
kubisch raumzentriert (krz)	$a = 4r/\sqrt{3}$
kubisch flächenzentriert (kfz)	$a = 4r/\sqrt{2}$
hexagonal dichtest gepackt (hdp)	$a = 2r$

Beispiel 3.2

Berechnen Sie mit den Daten aus *Anhang A* und *B* die Dichte von Kupfer.

Lösung

Anhang A zeigt, dass Kupfer ein kfz-Metall ist. Die Länge l einer Flächendiagonale in der Elementarzelle (siehe Abbildung 3.5) ist

$$l = 4r_{\text{Cu-Atom}} = \sqrt{2}a$$

oder

$$a = \frac{4}{\sqrt{2}} r_{\text{Cu-Atom}},$$

wie es zeigt. Mit den Daten von *Anhang B* ergibt sich

$$a = \frac{4}{\sqrt{2}} (0,128 \text{ nm}) = 0,362 \text{ nm}.$$

Die Dichte der Elementarzelle (die vier Atome enthält) beträgt

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{4 \text{ Atome}}{(0,362 \text{ nm})^3} \times \frac{63,55 \text{ g}}{0,6023 \times 10^{24} \text{ Atome}} \times \left(\frac{10^7 \text{ nm}}{\text{cm}} \right)^3 \\ &= 8,89 \text{ g/cm}^3. \end{aligned}$$

Dieses Ergebnis ist vergleichbar mit dem Tabellenwert von $8,93 \text{ g/cm}^3$ in *Anhang A*. Der Unterschied lässt sich beseitigen, wenn man einen genaueren Wert von $r_{\text{Cu-Atom}}$ verwendet (d.h. mit mindestens einer weiteren Kommastelle).

Übung 3.2

In Beispiel 3.2 wird die Beziehung zwischen Gitterparameter a und Atomradius r für ein kfz-Metall zu $a = \left(4/\sqrt{2}\right)r$ ermittelt, wie in angegeben. Leiten Sie die ähnlichen Beziehungen in für (a) ein hrz-Metall und (b) ein hdp-Metall ab.

Übung 3.3

Berechnen Sie die Dichte von α -Fe, das ein krz-Metall ist. (*Achtung:* Auf diese Kristallstruktur ist eine andere Beziehung zwischen Gitterparameter a und Atomradius r anzuwenden. Siehe hierzu Übung 3.2.)

3.3 Keramikstrukturen

Die breite Vielfalt der chemischen Zusammensetzung von Keramiken spiegelt sich in ihren kristallinen Strukturen wider. Wir können hier keine erschöpfende Liste von Keramikstrukturen angeben, aber zumindest eine systematische Liste der wichtigsten und repräsentativsten. Selbst wenn diese Liste ziemlich lang wird, lassen sich die meisten Strukturen kurz beschreiben. Es sei darauf hingewiesen, dass viele dieser Keramikstrukturen auch Zwischenmetallverbindungen beschreiben. Außerdem können wir eine **ionische Packungsdichte** (Ionic Packing Factor, IPF) für diese Keramikstrukturen definieren, ähnlich der atomaren Packungsdichte für Metallstrukturen. Die ionische Packungsdichte ist der Anteil des von den verschiedenen Kationen und Anionen eingenommenen Volumens der Elementarzelle.

Wir beginnen mit den Keramiken und der einfachsten chemischen Formel MX , wobei M ein metallisches Element und X ein nichtmetallisches Element ist. Unser erstes Beispiel ist die **Cäsiumchlorid-Struktur** (CsCl), die Abbildung 3.8 zeigt. Auf den ersten Blick scheint es sich, aufgrund ihrer Ähnlichkeit in der Erscheinung mit der in Abbildung 3.4 gezeigten Struktur, um eine raumzentrierte Struktur zu handeln. In der Tat baut CsCl auf dem einfachen kubischen Bravais-Gitter mit zwei Ionen (einem Cs^+ und einem Cl^-) auf, die jedem Gitterpunkt zugeordnet sind. Je Elementarzelle gibt es zwei Ionen (ein Cs^+ und ein Cl^-).

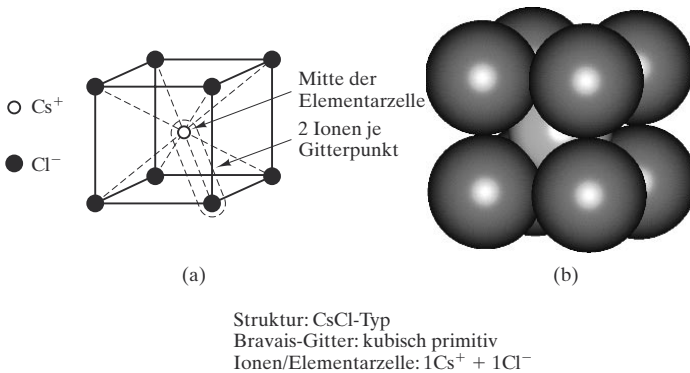


Abbildung 3.8: Die Elementarzelle von Cäsiumchlorid (CsCl) mit (a) den Ionenpositionen und den beiden Ionen je Gitterplatz und (b) den Ionen in voller Größe. Beachten Sie, dass das mit einem gegebenen Gitterpunkt verbundene Cs^+-Cl^- -Paar kein Molekül ist, weil die ionische Bindung nicht gerichtet ist und weil ein gegebenes Cs^+ zu gleichen Teilen an acht benachbarte Cl^- gebunden ist (und umgekehrt).

Obwohl CsCl ein nützliches Beispiel für eine Verbundstruktur ist, repräsentiert diese Struktur keine technischen Keramiken. Im Unterschied dazu entspricht die in Abbildung 3.9 gezeigte **Natriumchlorid-Struktur** (NaCl) vielen wichtigen Ingenieurkeramiken. Diese Struktur lässt sich als Verflechtung zweier kfz-Strukturen ansehen, eine von Natriumionen und eine von Chloridionen. Analog zu den hdp- und CsCl -Strukturen lässt sich die NaCl -Struktur durch ein kfz-Bravais-Gitter beschreiben, in dem jedem Gitterpunkt zwei Ionen (1Na^+ und 1Cl^-) zugeordnet sind. Pro Elementarzelle gibt es acht Ionen (4Na^+ und 4Cl^-). Zu den wichtigen Oxidkeramiken mit dieser Struktur gehören MgO , CaO , FeO und NiO .