



Leseprobe

Wolfgang Bergmann

Werkstofftechnik 1

Struktureller Aufbau von Werkstoffen - Metallische Werkstoffe -
Polymerwerkstoffe - Nichtmetallisch-anorganische Werkstoffe

ISBN (Buch): 978-3-446-43536-0

ISBN (E-Book): 978-3-446-43581-0

Weitere Informationen oder Bestellungen unter

<http://www.hanser-fachbuch.de/978-3-446-43536-0>

sowie im Buchhandel.

2

Struktur des Festkörpers

■ 2.1 Kristalline und amorphe Strukturen

Der feste Zustand ist durch stabile *Primär-* oder *Sekundärbindungen* zwischen den Teilchen gekennzeichnet. Nur dieser Bindungszustand gewährleistet die Übertragung von Zug- und Schubspannungen und erfüllt damit die Grundvoraussetzung für die Anwendung von Werkstoffen. Hinsichtlich der relativen Anordnung der Teilchen zueinander im gebundenen Zustand ist zwischen *kristallinen* und *amorphen* Festkörpern zu unterscheiden. Im kristallinen Zustand sind die Teilchen nach einem bestimmten Muster räumlich und über größere Bereiche regelmäßig zueinander angeordnet. Diese regelmäßige Anordnung wird als *Fernordnung* bezeichnet. Der Aufbau realer Kristalle weicht an vielen Stellen von einer idealen Fernordnung ab. Reale Kristalle enthalten also eine Vielzahl von *Kristallfehlern*, ohne dass der Charakter der Fernordnung dabei verloren geht. Amorphe Strukturen weisen die erwähnte Fernordnung nicht auf, bei ihnen besteht nur eine strukturelle Ordnung im Bereich der nächsten Nachbaratome, eine sog. *Nahordnung*. In ihrer Teilchenanordnung ähneln sie Schmelzzuständen und werden daher oft als unterkühlte, in den festen Zustand eingefrorene Flüssigkeiten bezeichnet. Die unterschiedliche Teilchenanordnung kristalliner und amorpher Substanzen hat auch unterschiedliche interatomare bzw. intermolekulare Bindungsverhältnisse zur Folge. Während in kristallinen Strukturen wegen der regelmäßigen Atomabstände die Bindungen gleichmäßig ausgebildet sind und zu ihrer Lösung das Erreichen einer bestimmten, diskreten Temperatur, der *Schmelztemperatur* T_s , erforderlich ist, ergeben sich in amorphen Verbänden wegen der unterschiedlichen atomaren Abstände auch Bindungen unterschiedlicher Intensität, deren Lösung daher innerhalb eines Temperaturbereiches erfolgt. Ein derartiges, über einen Temperaturbereich ausgedehntes Erweichungsverhalten zeigen u. a. Gläser, sodass die für diesen Bereich charakteristische Temperatur *Glasübergangstemperatur* T_g genannt wird. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung A.2-1 schematisch dargestellt. Der Elastizitätsmodul stellt dabei ein Maß für den interatomaren Bindungszustand dar. Der Übergang vom flüssigen in den festen Zustand ist bei kristallinen Stoffen mit einer ausgeprägten strukturellen Änderung verbunden, bei amorphen Stoffen finden im Glasübergangsbereich ebenfalls deutlich feststellbare atomare bzw. molekulare Umlagerungen statt, die zwar zu einer Verminderung des Leervolumens führen, nicht jedoch zu einer eigentlichen Strukturänderung.

Bei solchen Strukturumwandlungen spielt die Geschwindigkeit der Temperaturänderung eine wichtige Rolle, da bei raschen Temperaturänderungen temperaturabhängige Vorgänge behindert oder gar unterdrückt werden können. Die kristalline Struktur stellt die stabile Teilchenanordnung im festen Zustand dar, amorphe Anordnungen sind stets *instabil* bzw. *metastabil*. Findet im festen Zustand nachträglich eine Strukturänderung „ungeordnet/geordnet“ statt, dann immer von amorph nach kristallin und nie umgekehrt. Während kristalline Anordnungen durch die Bezeichnung *Gitter* charakterisiert werden, verwendet man bei amorphen Stoffen die Begriffe *Netzwerk* und *Knäuel*.

Jedes Teilchensystem versucht also bei der Erstarrung in den geordneten, kristallinen Zustand überzugehen. Amorphe Zustände können daher nur entstehen, wenn die Teilchen bei einer gegebenen Abkühlgeschwindigkeit aufgrund eingeschränkter Beweglichkeit und ungünstiger Geometrie nicht fähig sind, den erforderlichen Ordnungsvorgang zu vollziehen. Die notwendige Teilchenbeweglichkeit ist häufig dann nicht mehr gegeben, wenn bereits im Schmelzzustand einzelne Bindungen bevorzugt aufgebaut und hierdurch größere, atomare Komplexe oder gar Moleküle gebildet werden. Dies ist der Fall bei netzwerkähnlichen Strukturen (*Gläser*, *gummielastische* und *hartelastische Kunststoffe*) sowie bei vielen makromolekularen Substanzen (*thermoplastische Kunststoffe*).

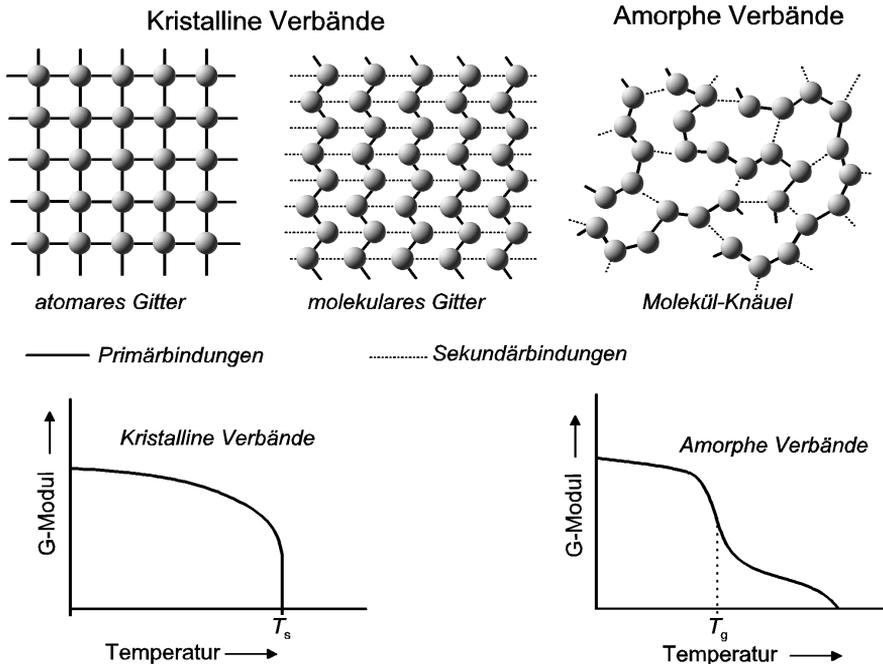


Abb. A.2-1 Erweichungsverhalten kristalliner und amorpher Festkörper

Als *Flüssigkristalle* werden Substanzen bezeichnet, die aus relativ steifen, stäbchenförmigen Molekülen bestehen. Diese Moleküle ordnen sich bereits im nicht stabil gebundenen, flüssigen Zustand parallel an und rufen durch ihre Ordnung eine für feste kristalline Stoffe kennzeichnende Richtungsabhängigkeit der Eigenschaften (*Anisotropie*) hervor (s. Abschnitt A.2.4).

■ 2.2 Ideale Kristallstruktur

2.2.1 Strukturprinzipien

Zu welcher Kristallstruktur die Atome im festen Zustand zusammenfinden, bestimmen in jeweils unterschiedlichem Maße zwei Faktoren, nämlich die Art ihrer Bindung und ihre Größenverhältnisse, also die „chemische“ (Wertigkeit, Elektronegativität) und die „geometrische“ (Größe, Form) Passungsfähigkeit der Bindungspartner. Bei Strukturen mit gerichteter Bindung (kovalent) überwiegt der *chemische Einfluss*, bei Strukturen mit ungerichteter Bindung (metallisch, ionisch) dominieren die *geometrischen Einflüsse*. Auch bei molekularen Kristallstrukturen stellt die geometrische Form des Moleküls einen wesentlichen Faktor für die Art der Gitterausbildung dar, wenn deren Bausteine ebenfalls durch ungerichtete Sekundärkräfte gebunden sind.

Wegen der noch mangelhaften Kenntnisse über Einzelfragen der interatomaren Bindungen lässt sich nicht eindeutig vorhersagen, welche strukturelle Anordnung von den Atomen bei ihrer Gitterbildung einzunehmen ist. Es lassen sich jedoch einige allgemein gültige Regeln erkennen, denen sich die Partner bei ihrer Bindung unterwerfen und deren Einhaltung offensichtlich zur energieärmsten und damit stabilsten Strukturanordnung führt. Diese Prinzipien lauten:

- die in den festen Verband eingebrachten elektrischen Ladungen müssen ausgeglichen sein, d. h. der Verband muss elektrisch neutral sein,
- bei Verbänden mit kovalenter Bindung wird die atomare Anordnung durch Form und Richtung der gemeinsamen Bindungselektronen bestimmt,
- die Anordnung muss die zwischen gleich geladenen Ionen auftretenden Abstoßungskräfte möglichst gering halten,
- soweit die vorgenannten Einschränkungen dies zulassen, was insbesondere bei Metallen der Fall ist, werden möglichst dichte atomare Packungen gebildet.

Da in den kristallinen Verbänden selten ein einheitlicher, sondern meist ein gemischter Bindungstyp vorliegt, gehorchen viele Gitteranordnungen mehreren dieser Regeln.

2.2.2 Atomare Nah- und Fernordnung

Versucht man, die Anordnung der Atome in einer festen Struktur zu beschreiben, so stehen hierfür verschiedene Wege offen. Zunächst kann die atomare Nahordnung beschrieben werden. Sie gibt für ein beliebiges Atom der Struktur die Zahl seiner nächsten Nachbaratome und die Art ihrer geometrischen Anordnung um dieses Bezugsatom an. Die Zahl der nächsten Nachbaratome (NN) wird als *Koordinationszahl (K)* bezeichnet. Verbindet man die Mittelpunkte der NN-Atome, so entsteht ein typisches Polyeder. Bei gerichtet, d. h. kovalent gebundenen Atomen wird von einem *Bindungspolyeder*, bei ungerichtet gebundenen Atomen bzw. Ionen von einem *Koordinationspolyeder* (Abbildung A.2-2) gesprochen.

Die Fernordnung in einer Struktur kann nun dadurch beschrieben werden, dass angegeben wird, in welcher Weise die Polyeder beim Aufbau der räumlichen Struktur zueinander angeordnet sind. Bei regelmäßiger Anordnung ergibt sich ein kristalliner, bei unregelmäßiger Anordnung ein amorpher Verband. Von dieser Beschreibungsweise wird häufig bei ionischen und bei kovalenten Strukturen Gebrauch gemacht.

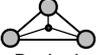
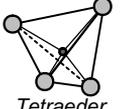
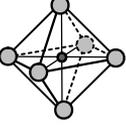
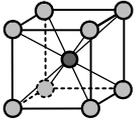
$r_A : r_B$	Koordinations-Zahl	Koordinations-Polyeder	Beispiel ($r_A : r_B$)
0,15 - 0,22	3	 Dreieck	B_2O_3 (0,14)
0,22 - 0,41	4	 Tetraeder	SiO_2 (0,29)
0,41 - 0,73	6	 Oktaeder	$NaCl$ (0,53)
0,73 - 1,0	8	 Hexaeder	$CsCl$ (0,93) Cr (1,0)
$\geq 1,0$	12	 Kubooktaeder	Cu, Al (1,0)

Abb. A.2-2 Koordinationspolyeder in Abhängigkeit von der Größe der Bindungspartner
 r_A = Anionenradius, r_B = Kationenradius (nach Lit. [5])

Zu einer anderen Beschreibungsart gelangt man, wenn die Kristallstruktur als ein *dreidimensionales Punktgitter* aufgefasst wird, in dem jeder Gitterpunkt von einem Gitterbaustein (Atom, Ion, Molekül) besetzt ist und jeder Gitterbaustein identische Nachbarbausteine besitzt. Hierfür gibt es 14 verschiedene Anordnungsmöglichkeiten (sog. *Bravais-Gitter*), zu deren Beschreibung ein dreidimensionales Koordinatensystem mit den Achsen a , b , c und ihren gemeinsamen Winkeln α , β und γ gewählt wird. Für diese 14 Bravais-Gitter kann eine jeweils typische Baueinheit, die sog. Elementarzelle, angegeben werden (Abbildung A.2-3). Das räumliche Kristallgitter entsteht durch wiederholte Aneinanderreihung seiner Elementarzelle.

In einem Kristallgitter werden bestimmte *Gitterebenen* und *Gitterrichtungen* mithilfe sog. *Millerscher Indizes* angegeben. Die grundsätzliche Vorgehensweise bei der Bezeichnung von Gitterebenen und -richtungen wird am Beispiel eines kubischen Kristallgitters gezeigt (Abbildung A.2-4). Hierzu werden die von der zu indizierenden Ebene durch Schnitt mit den Achsen a , b und c entstehenden Abschnitte in Atomabständen festgestellt und deren Reziprokwerte gebildet.

Die Reziprokwerte werden durch Multiplikation mit dem Hauptnenner auf ganze Zahlen gebracht und stellen dann bereits die mit „ h , k , l “ bezeichneten Millerschen Indizes dar, die für eine spezielle Schar von Ebenen in runde Klammern, für alle gleichwertigen Ebenen in ge-

Kristall-systeme	Bestimmungs-größen *)	einfach	basisfläch.-zentriert	raum-zentriert	flächen-zentriert
<i>Triklin</i>	$a \neq b \neq c,$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$				
<i>Monoklin</i>	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \beta = 90^\circ,$ $\gamma \neq 90^\circ$				
<i>Rhombisch</i> (<i>orthorhombisch</i>)	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
<i>Tetragonal</i>	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
<i>Rhomboedrisch</i> (<i>trigonal</i>)	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
<i>Hexagonal</i>	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = 90^\circ,$ $\gamma = 120^\circ$				
<i>Kubisch</i>	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

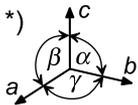


Abb. A.2-3 Elementarzellen der 14 Bravais-Gitter (nach Lit. [8])

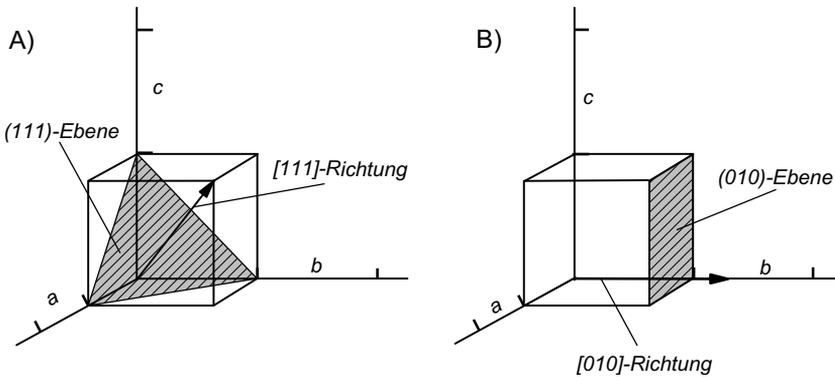


Abb. A.2-4 Millersche Indizierung von Ebenen und Richtungen in einem kubischen Gitter

schweifte Klammern gesetzt werden. Die in Abbildung A.2-4, A) schraffierte Ebene ist demnach eine (111)-Ebene, weil sie auf den Achsen a , b und c jeweils die Abschnitte 1, 1 und 1 erzeugt, deren Reziprokwerte ebenfalls 1, 1 und 1 betragen. In Abbildung A.2-4, B) sind die Millerschen Indizes (hkl) für die schraffierte Ebene mit (010) angegeben, sie schneidet die Achsen a und c beim Wert ∞ mit Reziprokwert 0, die Achse b bei 1 mit Reziprokwert 1. Negative Achsabschnitte werden durch einen Querstrich über den Millerschen Indizes erkennbar gemacht, z. B. $(\bar{1}00)$. Zur Kennzeichnung von Gitterrichtungen werden die Koordi-