



UNIVERSITÄT ROSTOCK

**Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät
Institut für Chemie
Abteilung Anorganische Festkörperchemie**

Prof. Dr. Martin Köckerling

Vorlesung

Anorganische Chemie VI – Materialdesign

Heute: Hartstoffe



Gliederung

- Härte und Härteskalen
- Diamant
- Nitride
Kubisches Bornitrid (Titannitrid, Siliciumnitrid)
- Carbide
Siliziumcarbid, Wolframcarbid (Borcarbid, Vanadiumcarbid, Titancarbid, Tantalcarbid)
- Oxide
Aluminiumoxid (Zirkoniumdioxid)



Härte

ist der mechanische Widerstand, den ein Werkstoff der mechanischen Eindringung eines härteren Prüfkörpers entgegensetzt. Je nach der Art der Einwirkung unterscheidet man verschiedene Arten von Härte. So ist Härte nicht nur der Widerstand gegen härtere Körper, sondern auch gegen weichere und gleich harte Körper. Die Definition von Härte unterscheidet sich gegenüber der von Festigkeit, welche die Widerstandsfähigkeit eines Materials gegenüber Verformung und Trennung darstellt.

Härte ist auch ein Maß für das Verschleißverhalten von Materialien. Harte Brillengläser zerkratzen weniger, gehärtete Zahnräder nutzen sich weniger ab. Bei der Auswahl von Werkzeugschneiden wie Fräskopf oder Drehmeißel ist die Härte von besonderer Bedeutung, harte Schneiden bleiben länger scharf, brechen aber schneller.

Härte und ihre Prüfung sind wichtige Schwerpunkte in den Bereichen Festkörperphysik, Materialwissenschaft und Analyse von Werkstoffen sowie bei Geowissenschaften zur Charakterisierung von Gesteinen und Mineralen. Härte gehört mit der Risszähigkeit, Festigkeit, Duktilität, Steifigkeit, Dichte und der Schmelztemperatur zu den Werkstoffeigenschaften eines Werkstoffes.



Härteskalen

- Mohs-Skala
Prinzip: Welcher Stoff **ritzt** welchen?
1: Talk, 5: Mangan, 10: Diamant

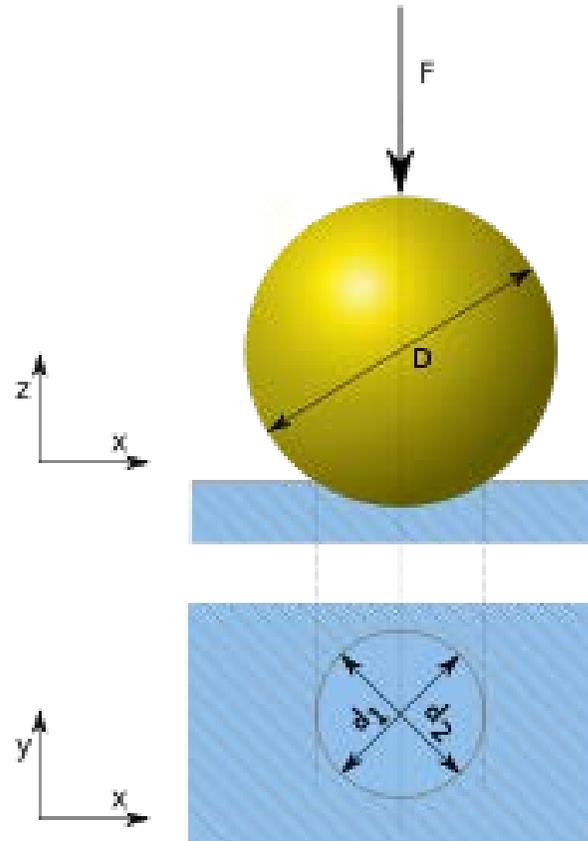
- Rosiwal
Prinzip: Schleifaufwand,
„absolute Härte“

Mineral	Mohs relative Härte	Ritzprobe	Rosiwal absolute Härte	Vickers kp / mm^2
Talk	1	mit Fingernagel schabbar	0,03	2,4
Gips	2	mit Fingernagel ritzbar	1,25	36
Calcit	3	mit Kupfermünze ritzbar	4,5	109
Fluorit	4	mit Messer leicht ritzbar	5	189
Apatit	5	mit Messer noch ritzbar	6,5	536
Orthoklas	6	mit Stahlfeile ritzbar	37	795
Quarz	7	ritzt Fensterglas	120	1.120
Topas	8	ritzt Quarz	175	1.427
Korund	9	ritzt Topas	1.000	2.060
Diamant	10	ritzt Korund	140.000	10.060



Härteskalen

- Brinell-Skala
Prinzip: Eindringtiefe einer Kugel

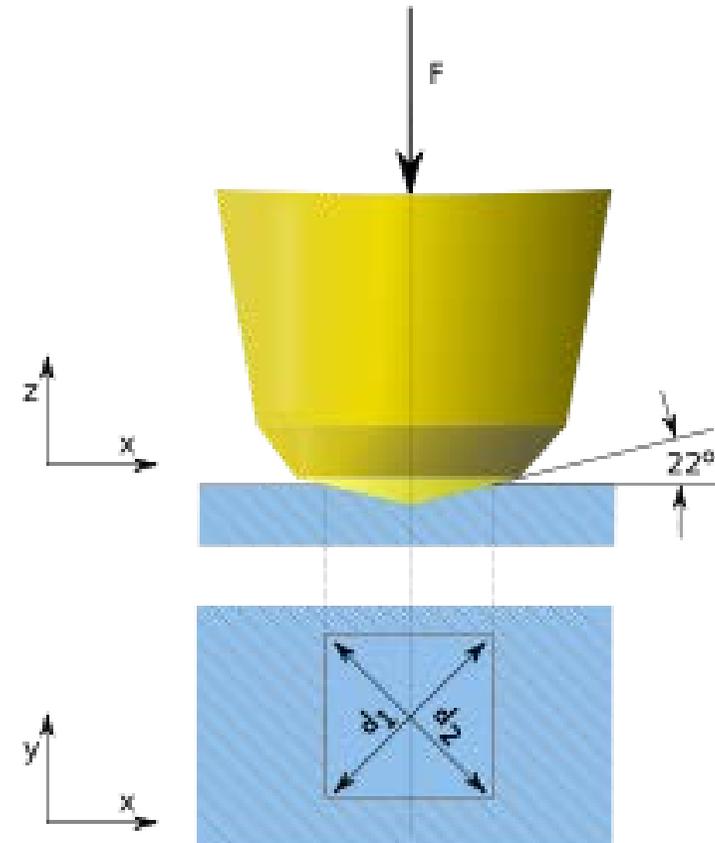




Härteskalen

- Vickers-Skala
Prinzip: Eindringtiefe eines Kegels

.....es existieren einige weitere
Härteskalen





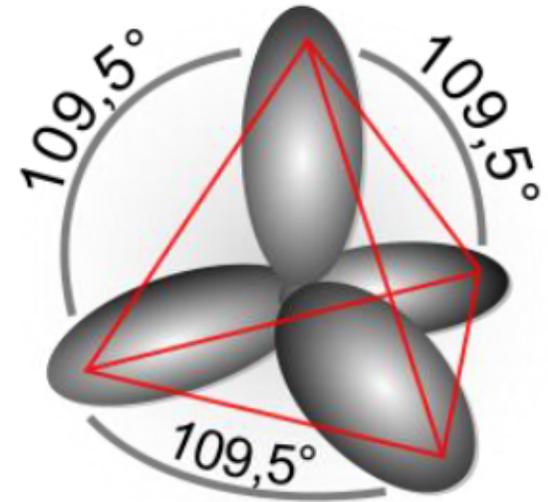
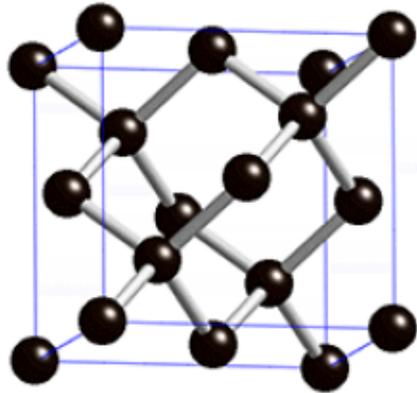
Diamant

- Abbau untertage oder aus bestimmten Meeresregionen
- 80% des Industriebedarfs nicht über natürlich gewonnene Diamanten abzudecken
- Eigenschaften
 - 10 Mohs
 - Dichte $3,52 \text{ g/cm}^3$
 - Smp. 3550°C
 - Wärmeleitfähigkeit $1000\text{-}2500 \text{ W/K m}$
 - Nicht magnetisch; perfekter Isolator
 - Löslich in Metallschmelzen (Fe, Ni, Cr)
 - Inert bis 837°C - angreifbar durch H_2 , O_2 , F_2





Diamantstruktur



- Kubisch Flächenzentriert
- Hybridisierung der Orbitale im Winkel von $109,5^\circ$
- Struktur wie Zinkblendestruktur nur mit jeweils 4 kovalent gebundenen Atomen des gleichen Elements



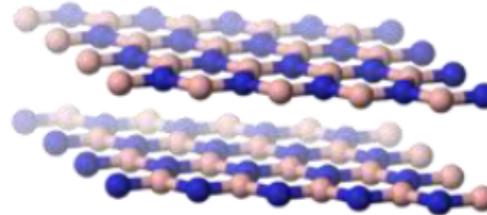
Darstellung/Anwendungen

- Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren (dauert Wochen)
 - 1500°C und 60000 bar
 - Kat.: Eisencarbonyl
 - Graphit wird zu Diamant aufgrund der thermodynamischen Stabilität
- Verwendungen
 - Bohrköpfe
 - Isolator
 - Schmuck
 - Schleifen
 - Problematisch ist die Verwendung oberhalb von 837°C
 - Starker Härteverlust

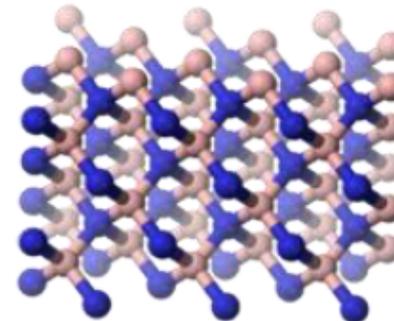




Bornitrid/Borazon



- 2 stabile Modifikationen
 - α -Mod. hexagonal
 - β -Mod. Kubisch (Borazon)
- Eigenschaften
 - Dichte $3,45 \text{ g/cm}^3$
 - fünffache Wärmeleitfähigkeit von Kupfer
 - ähnlich hart wie Diamant
 - Smp. 2967°C





Darstellung/Verwendung

- Boroxid + N_2 mit Calciumphosphat als Kat. führt zur α -Mod.
- Analog zur Diamantdarstellung das Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren
- Verwendung
 - Schleifen von Diamant (Härte bleibt bei 1000°C erhalten)
 - In Hochtemperaturprozessen da thermisch stabil und hart \rightarrow wenig verschleiß
 - Stahlbearbeitung



Siliciumcarbid (Mossanit)

- Dichte 3,21 g/cm³
- Mohs 9,6
- Wärmeleitfähigkeit 350 W/K m
- Oxidationsbeständig durch Passivierung
- Verbrennung ab 1600°C möglich
- mehrere Modifikationen
 - α -Mod. mit den wichtigen Typen 4H (abcb) und 6H (abcacb)
 - β -Mod. in Zinkblendestruktur (kubisch)





Darstellung

- Achseon-Verfahren
 - $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \alpha\text{-SiC} + \text{CO}_2$ (unter Spannung, mit Sägemehl als C Lieferant, NaCl zur chem. Reinigung \rightarrow giftige Chlorgase \rightarrow nur noch in Norwegen)
 - CVD-Verfahren (chemical vapour deposition)
 - chlorhaltige Carbosilane mit Wasserstoff als Kat. \rightarrow β -SiC und Chlorgas
 - weitere:
 - rekristallisiertes SiC
 - (oxy)nitridgebundenes SiC
 - gesintertes SiC
 - heiß gepresstes SiC



Anwendungen

- Schleifmittel
- unrein als Legierungsbeimengung bei Gusseisen
- Isolator bei Hochtemperaturreaktionen
- Ringe der Angel → kein Anritzen durch Angelschnur
- Spiegel des Weltraumteleskops Herschel
- Halbleiter

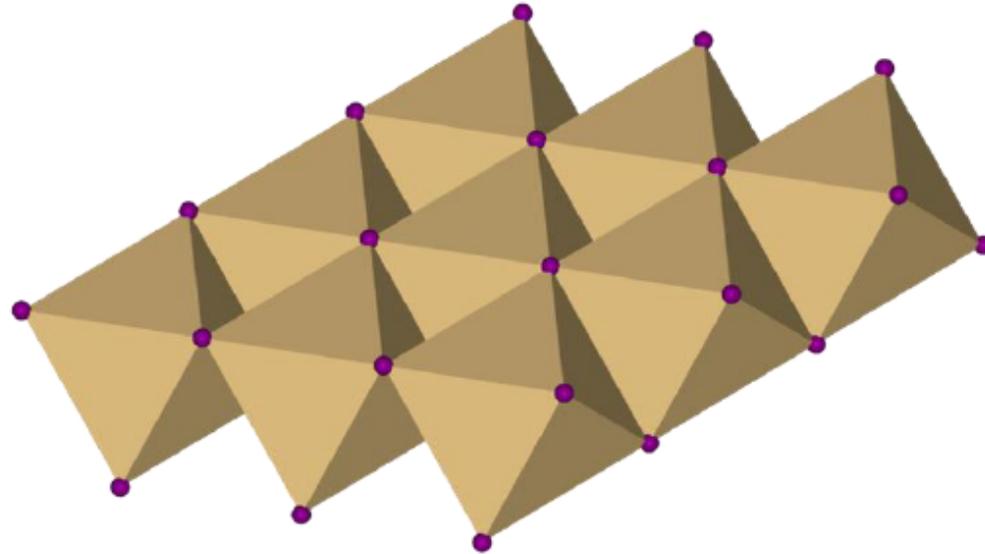




Wolframcarbid

Handelsname: WIDIA
„wie **D**iamant“

- Smp. 2870°C
- Dichte 15,63 g/cm³
- Mohs 9,5
- Darstellung
 - Mischen
 - Mahlen
 - Sintern
 - Heißisostatisches Pressen(1600bar, 1500°C)





Anwendungen



- Werkzeugschneiden
- Hochbelastete Bauteile wie Druckstöcke
- Kugelschreiber
- Neutronenreflektor in Kernwaffen zum herabsetzen der kritischen Masse
- Innenleben von Panzerbrechender Munition als „saubere“ alternative zu abgereichertem Uran





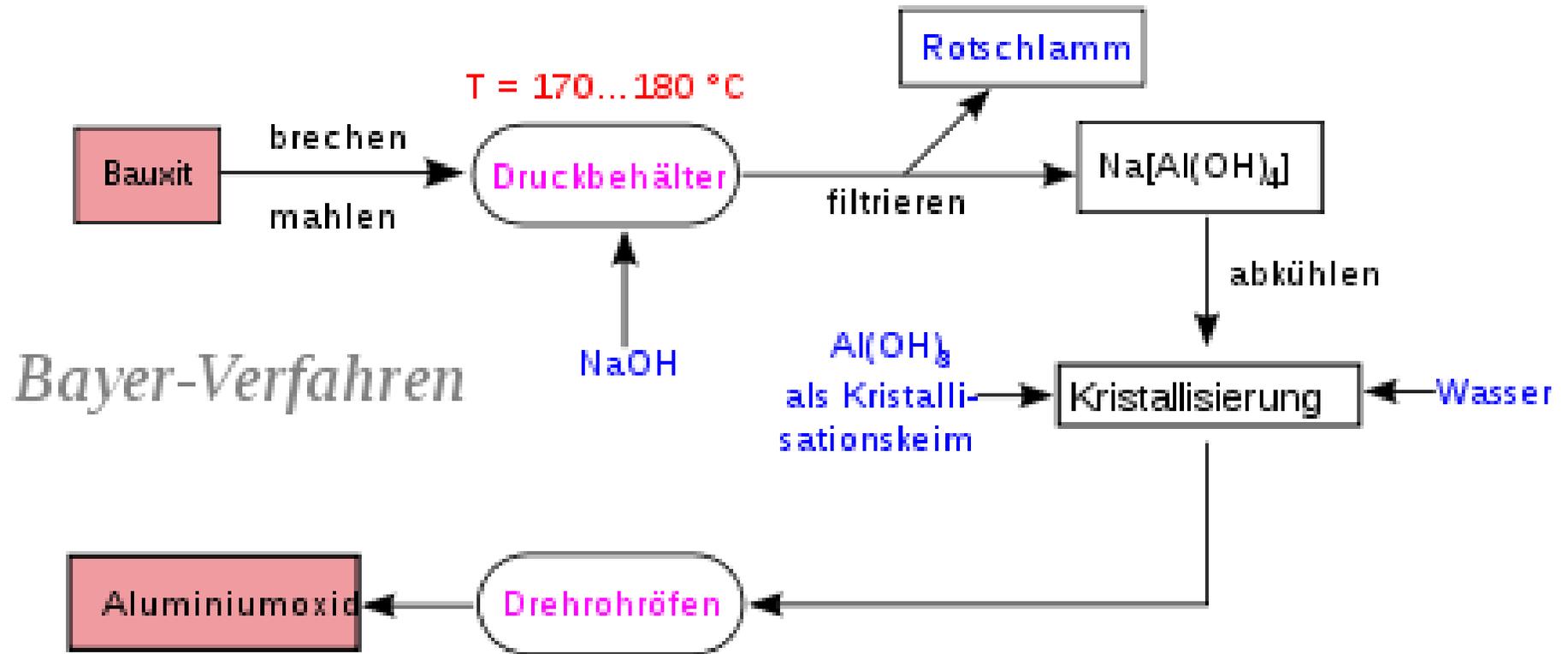
Aluminiumoxid/Korund

- Smp. 2050°C
- Dichte 3,94 g/cm³
- Schwer löslich in Säuren und Basen
- Mohs 9 (durch elektrolytisches Aufbringen einer Oxidschicht)
- Wärmeleitfähigkeit 35,6-39 W/K m
- Lange prismatische Kristalle oder säulen/tonnen-förmige Kristalle
- Hexagonal-Dichtest-Packung, 2/3 der Oktaederlücken mit Al besetzt



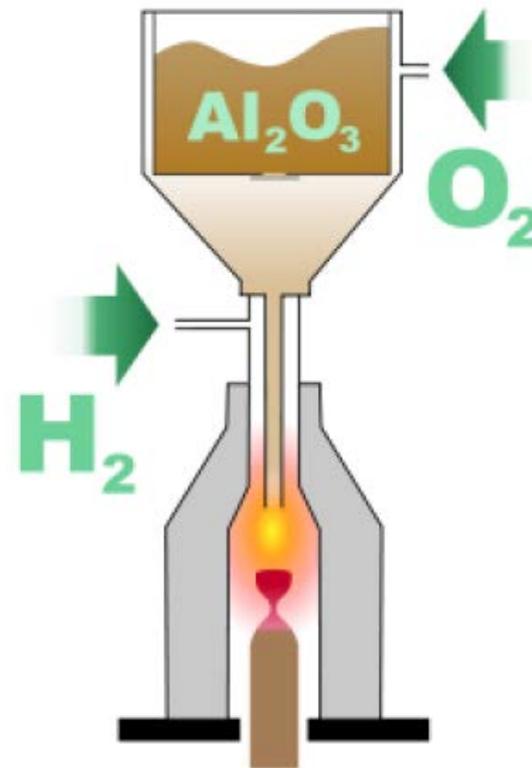
Darstellung

- Bauxid(Aluminiumerze, Eisenoxide, Titanoxid, Tonmineralien) zu Korund
 - Bayer-Verfahren
- Verneuil-Verfahren
 - züchten eines Kristalls an einem Kristallisationskeim
- Edelkorunde
 - bayerverfahren + Lichtbogen
 - weißes Korund
 - 99,7% Al_2O_3





Verneuil-Verfahren





Anwendungen

- Schleifmittel
- als „Sandstrahl“ (verursachte keine Lungenkrankheit; Silikose)
- Keramikzusatz für Rutschfestigkeit
- Lager in Uhren
- Technische Keramik
 - rutschfestes Deck der Bundesmarine

