

Mechanische Messung chemischer Bindefestigkeiten.

Von

A. Smekal (Graz, früher Halle).

Experimentelle Unterlagen

von

W. Klemm (Oberkochen, früher Halle).

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Graz.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 11. Jan. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Jan. 1951.)

Eigene frühere Untersuchungen hatten ergeben, daß im Mikroritzversuch erhaltene bruchfreie Ritzspuren durch unmittelbare Überwindung der chemischen Bindekräfte des geritzten Stoffes gebildet werden. Die mikrointerferometrische Auswertung solcher Ritzspuren kann daher zur mechanischen Messung dieses meist nur in winzigen Raumteilen der Festkörper verwirklichten hohen Kohäsionsoptimums benutzt werden.

Die Voraussetzungen für relative Bestimmungen dieses als Ultrahärte bezeichneten Kohäsionsmaßes werden insbesondere für das Stoffpaar Silikatglas—Plexiglas genauer diskutiert. Die verfügbaren Unterlagen ergeben für das Verhältnis der Ultrahärten beider Stoffe den Faktor 5, was mit dem Stärkeverhältnis der Si—O-Hauptvalenzbindungen des raumnetzpolymeren Silikatglases zu den Nebervalenzbindungen zwischen den Kettenmolekülen des Polymethacrylsäuremethylesters befriedigend zusammenstimmt. Die Untersuchungen werden auf Kristalle spröder und plastischer Stoffe ausgedehnt.

I.

Das Zerbrechen fester Körper bedeutet die Lösung chemischer Bindungen. Entsteht die Bruchfläche in allen Teilen gleichzeitig, wie man vorstellen zu dürfen geglaubt hat, dann sollten die Bindungsfestig-

keiten aus der aufgewendeten Brucharbeit berechenbar sein. Der Zerreiversuch erfolgt indes unter merklich geringeren Spannungen als den erwarteten; die Diskrepanz ist von Stoff zu Stoff verschieden groß und kann über drei Zehnerpotenzen betragen. Dies wird darauf zurückgeführt, daß die überwiegende Menge der Festkörper keinen gleichförmigen Bau besitzt und daher keine gleichmäßige Anspannung zuläßt. Jede Besonderheit, die eine örtliche Steigerung der beabsichtigten Spannungsverteilung ergibt, begünstigt vorzeitige Bruchauslsung, wodurch die äußere Bruchbeanspruchung sinkt und eine *gleichzeitige* Überwindung der molekularen Bindekräfte längs der Bruchfläche ausgeschlossen wird. Der Bruch beginnt am Ort der höchsten Spannungsspitze und nimmt einen von der gewählten Beanspruchungsart und der Körperbeschaffenheit abhängenden räumlich-zeitlichen Verlauf, aus dem unmittelbare Beziehungen zur Stärke der chemischen Bindekräfte nicht mehr ersichtlich sind.

Die Notwendigkeit der gegebenen Beschreibung der Bruchauslsung durch körperfeste Spannungsspitzen folgt aus einfachen Festigkeitsversuchen, die zur Ausschaltung von Anisotropieeinflssen mit anorganischen oder organischen Gläsern ausgeführt werden können. Die Bruchflächen zeigen stets Feinstrukturen, welche den Ort des Bruchbeginnes kenntlich machen¹. Damit findet man, daß der Biegebruch zylindrischer Glasstäbe in mehr als 99% aller Versuche nicht von der stärkst gespannten Faser ausgeht, sondern von Oberflächenstellen mit merklich kleineren Biegespannungen². An solchen Stellen müssen sich also Spannungsspitzen befunden haben, deren Höhe die Beanspruchung der stärkst gespannten Faser übertraf, weil der Bruch sonst von der letzteren ausgegangen wäre. Eine Übersicht über die oberflächliche Verteilung solcher ortsfester Spannungsspitzen erhält man am besten mittels kantiger Biegestäbe aus dem zheren Plexiglas. Beansprucht man solche Balken etwa bis 80% ihrer Biegefestigkeit, so werden auf der gewölbten Fläche vorhandene Orte mit Spannungsspitzen durch das Auftreten grabenartiger Vertiefungen sichtbar, die senkrecht zur Richtung der Biegezugspannung verlaufen³ und ein unterschiedliches Tiefenwachstum aufweisen, das als Maß für die örtliche Spannungsüberhöhung gelten darf. Derartige Versuche sind überdies dazu geeignet, die langsame Anfangsphase der Bruchfortpflanzung sichtbar zu machen. Zur Messung der darauffolgenden beschleunigten Bruchausbreitung und

¹ Z. B. bei A. Smekal, Festigkeitseigenschaften spröder Körper. *Ergebn. exakt. Naturwiss.* **15**, 106—188 (1936).

² Versuche mit E. Ullmann, 1944.

³ A. Smekal, Diskussionstagung Marburg/L.: Fester Zustand der hochpolymeren Substanzen, 1950. *Kolloid-Z.* **120**, 117—118 (1951). Aufnahme von D. Wapler.

der konstanten hohen Endgeschwindigkeit der Bruchfortpflanzung bei Silikatgläsern konnten höchstfrequente Ultraschallvorgänge benutzt werden⁴.

Da sämtliche Brucherscheinungen der genannten sowie zahlreicher kristalliner Festkörper durch ortsfeste Spannungsspitzen ausgelöst werden, können sie für eine unmittelbare mechanische Beurteilung der Stärke von chemischen Bindekräften nicht herangezogen werden.

II.

Eine neue Sachlage entsteht, sobald die mechanische Beanspruchung auf Raumgebiete beschränkt wird, in denen keine Spannungsspitzen auftreten. Wenn die Abmessungen dieser Gebiete sehr klein sind, muß man an Stelle von Zug- oder Biegeversuchen zur Anwendung von Eindruck- oder Ritzbeanspruchungen übergehen. Als Werkzeug dient irgendein härterer Körper, der unter Ausschaltung seines Gewichtes in geeigneter Weise belastet wird. Die beim technischen Ritzversuch üblichen Lasten erzeugen gröbere Eindrücke bzw. Ritzfurchen, die auf spröden Stoffen aus Einsprünge- oder Splitterbrüchen bestehen und damit offensichtlich wiederum unter Mitwirkung von Spannungsspitzen zustande kommen. Wird die Belastung des Ritzwerkzeuges immer mehr herabgesetzt, dann stellt sich unterhalb einer von den beteiligten Stoffen und Körperformen abhängigen Grenzbelastung ein neues Stoffverhalten ein, indem keine Bruchflächen mehr gebildet werden, jedoch Spuren oder Eindrücke, die durch gleichförmige plastische Stoffverdrängung entstehen⁵. In einem benachbarten Lastbereich können beide Arten von Bildungen nebeneinander auftreten.

Im „Mikroritzversuch“ erhaltene Ritzbahnen auf Glasoberflächen erscheinen auch bei übermikroskopischer Auflösung⁶ als bruchfreie flache Auskehlungen, die von niedrigen seitlichen Wällen begleitet sein können⁵. Die mikroskopische und mikrointerferometrische Untersuchung der Kontaktflächen der Ritzwerkzeuge ergibt zu den Ritzbahnen komplementäre Bildungen, so daß jede einzelne bruchfreie Ritzspur durch eine individuelle Rauigkeit des Ritzwerkzeuges gezogen wird⁷. Richtung und Ausmaß der zugehörigen Stoffverschiebungen sind am bequemsten an Ritzbahnkreuzungen bei Dunkelfeldbeleuchtung, mikrointerferometrisch oder im Phasenkontrast feststellbar⁵. Der zugehörige Energie-

⁴ A. Smekal, *Glastechn. Ber.* **23**, 57—67, 186—189 (1950).

⁵ W. Klemm und A. Smekal, *Naturwiss.* **29**, 688—690 (1941).

⁶ Th. Marx, W. Klemm und A. Smekal, *Naturwiss.* **31**, 143—144 (1943).

⁷ A. Smekal (mit W. Klemm), *Nova Acta Leopoldina (N. F.)* **11**, 527—535 (1942); *Powder Metallurgy Bull.* **4**, 121—126 (1949); *Ind. Diamond Rev.* **10**, 73—76 (1950). — Ferner W. Klemm und A. Smekal, erscheint in den *Glastechn. Ber.* **24** (1951).

bedarf ergibt sich durch Bestimmung der verbrauchten Ritzarbeit und der bewegten Stoffmenge. Seine Größenordnung entspricht einer unmittelbaren Überwindung der chemischen Bindekräfte⁸.

Dieses Ergebnis ist einleuchtend, da die Entstehung von bruchfreien Ritzbahnen eben nur durch Vermeidung von Spannungsspitzen hervorbringenden Materialstellen zustande kommen kann. Bei Verbreiterung oder Vertiefung der einzelnen Ritzspuren durch Vergrößerung der Belastung des Ritzwerkzeuges setzen die ersten Bruchbildungen tatsächlich in der engeren Nachbarschaft einer Spur ein, so daß der räumliche Zusammenhang der Ritzbeanspruchung mit der Hervorbringung einer Spannungsspitze erkennbar ist. Derartige Beobachtungen können zur Ermittlung der Mindestabstände der spannungsempfindlichen Materialstellen benutzt werden.

Ein zweiter Weg zur Bestimmung der im Mikroritzversuch wirksamen Beanspruchungen gründet sich auf das Verhältnis der benutzten Ritzlast zu der sie tragenden gesamten Kontaktfläche, falls letztere im Verlaufe des Ritzvorganges eine merklich ebene, quasi-stationäre Ausbildung erfährt. Die Größe der Kontaktfläche kann dann einfach als Flächeninhalt der geglätteten Endfläche des Ritzwerkzeuges bestimmt werden. Auch die auf diesem Wege erhaltenen Druckspannungen besitzen die Größenordnung der Stärke der molekularen Bindefestigkeiten.

Aus beiden Verfahren ist ersichtlich, daß die im Mikroritzversuch überwundene Kohäsionsgrenze der Festkörper den Charakter einer molekularen Fließgrenze besitzt.

III.

Nachdem der Mikroritzversuch ein unmittelbares molekulares Kohäsionsmaß liefert, kann er zur mechanischen Messung chemischer Bindefestigkeiten angewendet werden. Da Absolutbestimmungen auf diesem Wege vorerst nur eine größenordnungsmäßige Festlegung liefern, empfiehlt sich die Ausführung von Relativbestimmungen unter Wahrung möglichst übereinstimmender Versuchsbedingungen. Hierzu wird man auf den zu vergleichenden Stoffen bei identischer Beschaffenheit und Stellung des Ritzwerkzeuges durch geeignete Wahl der Ritzbelastungen möglichst übereinstimmende Ritzbahnen herstellen. Dann sind die für beide Stoffe bewegten Stoffmengen und Kontaktquerschnitte gleich, so daß sich die molekularen Fließgrenzen der beiden Körper in erster Näherung wie die beiden Ritzbelastungen verhalten sollten.

Um auch hier wieder die Mitwirkung von Anisotropieeinflüssen auszuschalten, sind zwei glasig-amorphe Stoffe verschiedener chemischer Bindungsart miteinander verglichen worden, ein gewöhnliches Silikat-

⁸ A. Smekal, Naturwiss. 30, 224—225 (1942); Nova Acta Leopoldina, I. c.

glas und das organische Plexiglas. Silikatgläser sind räumliche Netzwerke aus SiO_4 -Tetraedern mit gemeinsamen Eckpunkten, zwischen die andere Oxyde eingelagert sind; Stoffverschiebungen können hier also nur unter Überwindung von Si—O-Hauptvalenzbindungen stattfinden. Demgegenüber besteht Plexiglas oder Polymethacrylsäuremethylester aus hochmolekularen Hauptvalenzketten, die durch Nebenvalenzkräfte aneinander geheftet sind, so daß für Stoffverschiebungen

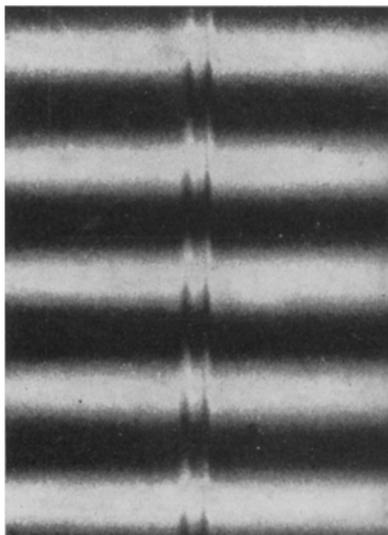


Abb. 1. Ritzbahn auf feuerpoliertem Objektträrglas. Diamantbelastung 8 g. Zeiß-Mikroskop-Interferometer, Apertur 0,60, $\lambda = 546 \text{ m}\mu$, Abbildungsmaßstab 920 : 1.

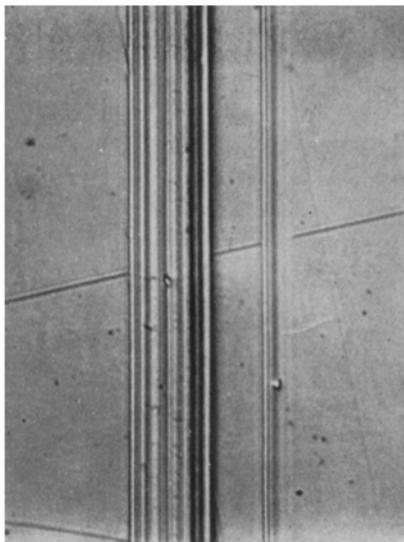


Abb. 2. Ritzbahn auf Plexiglas M 279. Diamantbelastung 8 g. Busch-Metaphot, Auflicht-Hellfeld, Apertur 0,65, Abbildungsmaßstab 920 : 1.

hier nur die Überwindung der weit schwächeren Nebenvalenzbindungen erforderlich sein sollte. —

Als Ritzwerkzeug, das chemisch unbeeinflusst und auch mechanisch möglichst unverändert bleiben soll, kommt auch für viele andere Stoffpaare vor allem Diamant in Betracht. Zu den nachfolgend beschriebenen Versuchen wurde ein gewöhnlicher Schreibdiamant benutzt, da ein zugerichteter Diamant von der Gestalt der *Vickers*-Pyramide eines Mikrohärteprüfers eine geringere Vergleichsempfindlichkeit gegeben haben würde. Um strenge Wiederholbarkeit der Stellung der Diamantspitze zu gewährleisten, wurde ihre Fassung in Dreikantführung angebracht. Die in der Werkstatt gebaute Ritzapparatur erlaubte das Eigengewicht des Ritzwerkzeuges mittels Waagebalken und Laufgewicht auszugleichen, so daß die jeweilige Ritzbelastung stets leicht angebbar war.

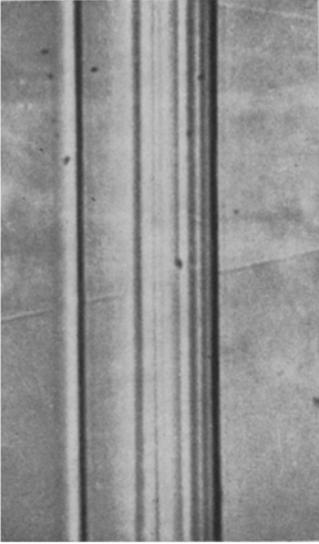


Abb. 3.

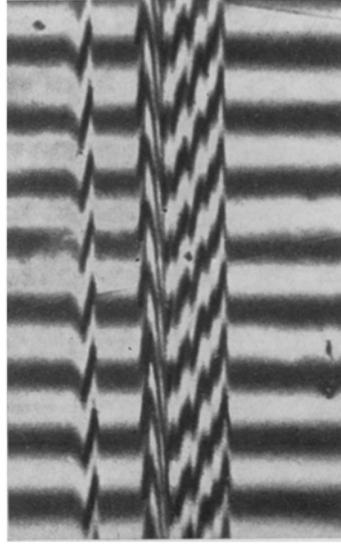


Abb. 4.

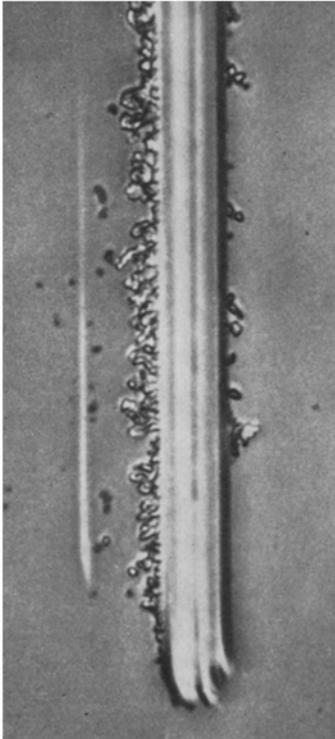


Abb. 5.

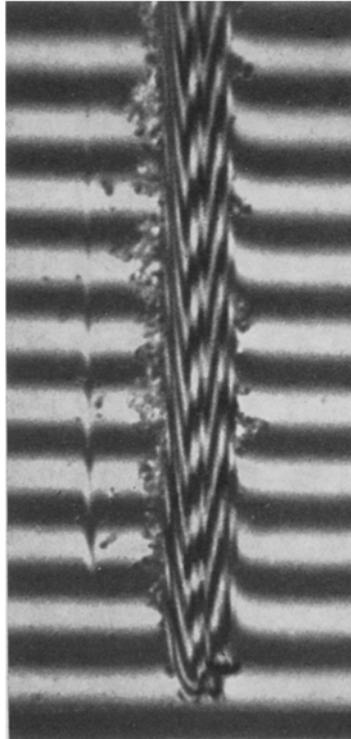


Abb. 6.

Die plattenförmigen Proben wurden mittels eines auf Lagerkugeln laufenden Wagens durch Gewichtszug unter der ritzenden Spitze hinweggezogen.

Die auf Plexiglas („M 279“) und auf Silikatglas (Objektträgerglas) erhaltenen Ritzbahnen sind sämtlich bei dem Abbildungsmaßstab 920 : 1 mikrographisch festgehalten worden. Die davon nachstehend wiedergegebenen Aufnahmen sind teils mit dem Zeiß-Mikroskop Lumipan in Grünfilter-Licht mit Phasenkontrastoptik erhalten worden (Abb. 3 und 5), teils mit dem Zeiß-Mikroskop-Interferometer nach Linnik im Lichte der grünen Quecksilberlinie (Abb. 1, 4 und 6). Nur Abb. 2 stellt ein gewöhnliches Auflicht-Hellfeldbild im Busch-Mikroskop Metaphot dar, bei dem die schwierige Einstellung solcher kontrastarmer Objekte aus dem Durchlicht-Dunkelfeld übernommen wurde. Die das gleiche Ritzergebnis betreffenden Aufnahmen (Abb. 2, 3 und 4, sowie Abb. 5 und 6) stellen jedesmal den gleichen Objektausschnitt dar, wie an verschiedenen Einzelheiten leicht nachprüfbar ist.

IV.

Der erste Vergleich gelte den mit der gleichen Diamantbelastung von 8 g erhaltenen Ritzbahnen auf Silikatglas (Abb. 1) und auf Plexiglas (Abb. 2, 3, 4). Das Silikatglas zeigt hier eine äußerst schwache 3fache Spur, die nur interferometrisch abgebildet werden konnte. Die Tiefen der beiden seitlichen Auskehlungen betragen 0,18 und 0,16 μ , ihre Breiten je 1,6 μ ; die mittlere Auskehlung ist nicht ausmeßbar, auch das Vorhandensein begleitender Wälle kann nicht mit Sicherheit beurteilt werden. Bei Plexiglas dagegen liefert die Ritzbelastung von 8 g eine breite vielspurige Bahn, die in einigem Abstände von einer Einzelspur begleitet wird. Die grabenartige Hauptbahn ist von hohen Wällen begleitet; für ihre größte Tiefe ergibt das Interferometerbild 0,33 μ , für ihre Breite 6,5 μ , für die Höhe des größten Walles 0,45 μ . Die Tiefe der einzelnen Nebenspur beträgt etwa 0,15 μ , ihre Breite etwa 1,6 μ , die Höhe des nur auf der einen Seite entwickelten Walles 0,15 μ .

Unter der Last von 8 g dringt die Diamantspitze in Plexiglas somit etwa doppelt so tief ein wie in Silikatglas, wobei die Kontaktfläche eine

Abb. 3. Ritzbahn auf Plexiglas M 279. Diamantbelastung 8 g. Zeiß-Lumipan, Grünfilterlicht, Positiver Phasenkontrast, Apertur 0,65, Abbildungsmaßstab 920 : 1. Gleicher Bildausschnitt wie Abb. 2.

Abb. 4. Ritzbahn auf Plexiglas M 279. Diamantbelastung 8 g. Zeiß-Mikroskop-Interferometer, Apertur 0,60, $\lambda = 546 \text{ m}\mu$, Abbildungsmaßstab 920 : 1. Gleicher Bildausschnitt wie Abb. 2 und Abb. 3.

Abb. 5. Ritzbahn auf feuerpoliertem Objektträgerglas. Diamantbelastung 30 g. Zeiß-Lumipan, Grünfilterlicht, Positiver Phasenkontrast, Apertur 0,65, Abbildungsmaßstab 920 : 1.

Abb. 6. Ritzbahn auf feuerpoliertem Objektträgerglas. Diamantbelastung 30 g. Zeiß-Mikroskop-Interferometer, Apertur 0,60, $\lambda = 546 \text{ m}\mu$, Abbildungsmaßstab 920 : 1. Gleicher Bildausschnitt wie Abb. 5.

beträchtliche Zunahme erfährt. Unter der kaum tatsächlich zutreffenden Voraussetzung, daß alle Einzelkontakte kreisförmig wären, errechnet sich eine Zunahme der Kontaktfläche auf das Achtfache. Jedenfalls entnimmt man aus diesen Ergebnissen, daß die molekularen Fließgrenzen der beiden Stoffe beträchtlich verschieden sind und daß der Sinn dieser Verschiedenheit jenem der Bindungsunterschiede für Haupt- und Nebenvalenzen entspricht.

Die Ritzbelastung 8 g gehört für Plexiglas jenem Lastbereich an, in dem hin und wieder bereits Bruchvorgänge ausgelöst werden. Wegen der für die benutzte Diamantspitze besonders charakteristischen einzelnen Nebenspur wurde versucht, das gleiche Ritzbild am Silikatglas mit vergrößerter Ritzlast zu erhalten. Die Nebenspur fehlte noch bei 15 g, erschien, allerdings nur am Ritzbeginn, bei 30 g und war bei 40 g durchlaufend vorhanden (wenn auch hier noch bei Ritzbeginn verstärkt) — worauf die Versuche aus äußeren Gründen nicht mehr weitergeführt werden konnten. Der Anfangsverlauf der mit 30 g Belastung am Silikatglas erhaltenen Ritzbahn ist in Abb. 5 und 6 wiedergegeben.

Die Gegenüberstellung der Phasenkontrast- und der Interferometeraufnahme mit den zugehörigen Bildern (Abb. 3 und 4) der Plexiglas-Ritzbahn zeigt weitgehende Entsprechungen, so daß bei noch größerer Ritzlast volle Übereinstimmung möglich erscheint. Dem die Plexiglas-Hauptbahn auf der Seite der einzelnen Nebenspur begleitenden hohen Wall entspricht als verdrängte Glassubstanz das längs der Silikatglas-Hauptbahn — nachträglich — zersplitterte Glasmaterial. In dieser Sekundärwirkung offenbart sich eine die Aufsuchung voller Identität der Ritzbilder möglicherweise einschränkende Nebenerscheinung. Doch ist aus den bei erhöhter Ritzlast erhaltenen Silikatglas-Ritzbildern zweifelsfrei erkennbar, daß zur Erzielung übereinstimmender Ritzbilder beim Silikatglas mindestens die 5fache Ritzlast (40/8) erforderlich ist als beim Plexiglas. Diese zweite Vergleichsmöglichkeit ergibt somit zahlenmäßig, daß die Verschiedenheit der Haupt- und Nebenvalenzbindefestigkeiten von Silikat- und Plexiglas mindestens eine halbe Größenordnung beträgt — ein Resultat, das mit der bereits erhaltenen weniger scharfen Aussage gut zusammenstimmt.

Für einen strengeren Vergleich der Ritzbilder bei so beträchtlichem Unterschied zwischen den molekularen Fließgrenzen wäre es empfehlenswert, ein bei kleinerer Ritzbelastung erhaltenes Ritzbild von Plexiglas als Vergleichsbild festzuhalten oder den Vergleich unter Einschaltung einer geeigneten Zwischensubstanz in zwei Schritten auszuführen.

V.

Die mikrophotographische Feststellung der Abb. 5 und 6, daß die Diamantspitze am Beginne des Mikroritzvorganges tiefer in das Silikat-

glas eindringt als die gleichförmig bewegte Spitze, zeigt, daß ein möglichst exakter Vergleich von Ritzbahnen auch die Zeit- bzw. Geschwindigkeitsverhältnisse zu berücksichtigen hat. Zeiteffekte sind bereits im Bereiche der größeren Mikrohärteprüfung⁹ bekannt geworden. Welche Ursachen dafür können hier in Frage kommen, wo eine unmittelbare Überwindung molekularer Bindungsfestigkeiten durch den Ritzvorgang gegeben ist?

Bei der oben gebrachten kurzen Beschreibung des „Mikroritzversuches“ ist nur die Bedeutung des zur Bildung bruchfreier Ritzbahnen erforderlichen mechanischen Arbeitsbedarfes hervorgehoben worden, nicht aber das weitere Schicksal dieses Energiebetrages, der notwendigerweise stets die Größenordnung der Schmelzwärme der geprüften Substanz besitzt. Da nach Ablauf des mechanisch bewirkten Übereinandergleitens der Molekularbausteine einer neuerlichen Betätigung ihrer chemischen Bindekräfte keine Behinderung mehr entgegensteht, muß der größte Teil der mechanischen Ritzarbeit in der verdrängten Substanzmenge als Wärmeenergie wiederauftreten und die phänomenologische Reibungswärme des Vorganges darstellen⁸. Die *verschobene* Stoffmenge befindet sich somit kurzdauernd im hocheerweichten Zustande und befähigt zu thermisch-plastischen Formänderungen. Durch Wärmeleitung an die Nachbarschaft wird diese Verformungsfähigkeit vorübergehend auch der Umgebung mitgeteilt. Ein gewisser Anteil des Wärmeüberschusses wird ferner auf das Ritzwerkzeug übergeführt, ein weiterer durch Konvektion an die Atmosphäre verlorengehen.

Die mechanisch bewirkten Stoffverschiebungen als Grundvorgang des „Mikroritzversuches“ werden demnach durch thermische Folgeprozesse ergänzt, die auch ihrerseits gewisse Formänderungen ermöglichen. Die letzteren sollten an ihrer zeitlichen Trägheit erkennbar sein und auch eine gewisse Temperaturempfindlichkeit aufweisen.

Die größtmögliche Ausnutzung der thermischen Folgeprozesse scheint bei geringsten Ritzgeschwindigkeiten vorzuliegen, da der Fortgang des Ritzens der Wärmeleitung hier noch nicht zuvorkommt. Je größer die Ritzgeschwindigkeit, desto größer die Wärmemenge, deren erweichende Funktion für ein zusätzliches Eindringen des Ritzwerkzeuges verlorengeht. Da man annehmen darf, daß die anfängliche Ritzgeschwindigkeit klein ist und erst allmählich — nach einem Ritzweg von insgesamt 80μ — einen stationären Endwert erreicht (Größenordnung 1 cm/sec), scheint die Abnahme der Eindringtiefe längs der Anlaufstrecke als thermische Sekundärwirkung verständlich zu sein. — Für die Aufsuchung übereinstimmender Ritzbilder bei so verschiedenen Stoffen, wie Silikat- und Plexiglas, empfiehlt es sich, die wärmebeeinflussten Sekundärwirkungen

⁹ E. O. Bernhardt, Z. Metallkunde 33, 135 (1941).

möglichst auszuschalten. Dagegen dürfte die Benutzung übereinstimmender anstatt korrespondierender Temperaturen bei Ausführung der Ritzversuche belanglos sein, falls die Versuchstemperatur keiner der Schmelztemperaturen nahesteht.

Weitere Folgeerscheinungen der Wärmeentbindung beim Mikroritzversuch beruhen auf der schnellen oberflächlichen Abkühlung der verdrängten Stoffmengen. Dabei schrumpft die erstarrende Oberflächenhaut und wird durch das heißere Innere vorübergehend unter Zugspannung gesetzt, wodurch anschließende Zerstörung namentlich von scharf profilierten „Wällen“ begünstigt werden mag. Die Richtung dieser Zugspannungen verläuft quer zur Ritzrichtung; nach eingetretenem Temperaturengleich kehrt sich das Spannungsverhältnis um, wodurch die Oberflächenhaut unter Druckspannung gerät. Das Vorhandensein einer über die gesamte Ritzbahnbreite erstreckten oberflächennahen Druckspannungsschicht ist von *W. Klemm* an Silikatgläsern durch spontane Bruchbildungen in der darunter befindlichen Zugspannungsschicht nachgewiesen worden¹⁰. Diese parallel zur Ritzbahnbreite verlaufenden oberflächennahen Druckspannungen ergeben infolge der Querdilatation parallel zur Ritzbahn gerichtete Zugspannungen, welche auch ihrerseits in scharf profilierten „Wällen“ nachträgliche Bruchvorgänge auslösen können und dabei zu streckenweise zusammenhängender Abtrennung solcher Wallbildungen führen. Diese oftmals gewendelten „Locken“ sind auch bei verschiedenen bruchfrei geritzten Sinteroxyden festgestellt¹¹; ihr Spannungsgehalt ist von *W. Klemm* für Silikatglas aus den gefundenen elastischen Verkürzungen ermittelt worden¹². Die zu Abb. 5 und 6 bereits hervorgehobene „Wall“zerstörung könnte einen ähnlichen Ursprung besitzen, aber auch auf die beim oberflächlichen Erstarren des Walles aufgetretenen Querspannungen zurückzuführen sein.

Die stationäre Ansammlung einer gewissen Wärmemenge an der Kontaktfläche auf Seite des Ritzwerkzeuges erscheint für eine Diamantspitze unbedenklich. Immerhin ist vorauszusehen, daß die bei Silikatglas gegenüber Plexiglas beträchtlich höhere Kontakttemperatur stärkeren oxydativen Abbau der Kontaktfläche begünstigt, wodurch eine besondere Überprüfung ihres Unverändertseins bei quantitativen Vergleichsversuchen nahegelegt wird.

Die vorstehende Übersicht über die thermischen Sekundärscheinungen beim bruchfreien Mikroritzversuch ergibt, daß dadurch keine wesentliche Beeinflussung der Versuchsergebnisse zustande kommt.

¹⁰ *W. Klemm*, Naturwiss. **30**, 312—314 (1942).

¹¹ *E. Ryschkewitsch*, Glastechn. Ber. **20**, 166—174 (1942). — Dazu *W. Klemm*, ebenda **20**, 346—347 (1942).

¹² *W. Klemm*, Veröffentlichung in Vorbereitung.

VI.

Die hier berichteten Ergebnisse bestätigen die Möglichkeit, durch mikrointerferometrische Auswertung bruchfreier Ritzspuren vergleichende mechanische Bestimmungen der Stärke der chemischen Bindekräfte in Festkörpern auszuführen.

Indem dieses Verfahren unmittelbar die molekularen Kohäsionskräfte betrifft, unterscheidet sich sein Ergebnis von allen bisherigen mechanischen Kohäsionsmaßen dadurch, daß es alle abweichenden Kohäsionszusammenhänge ausschließt, von denen die übrigen Kohäsionsmaße in den unterschiedlichsten Formen beeinflusst sind. Es mißt das Optimum der Festkörperkohäsion, ohne dessen Kenntnis die Bedeutung jener zusammengesetzten Kohäsionsmaße unverständlich bleiben muß. Da es einen Eindringwiderstand ermittelt, besitzt es den Charakter eines Härtemaßes und soll als „Ultrahärte“ („superhardness“) bezeichnet werden.

Die in der vorliegenden Arbeit besonders erörterte Bestimmung der (relativen) Ultrahärte von Silikat- und Plexiglas betrifft den einfachsten Fall quasi-isotroper Festkörper, wobei Anisotropien der Ultrahärte von vornherein ausgeschlossen sind. Vorversuche an einkristallinem Quarz und Korund haben gezeigt, daß diese anisotropen Körper unter genügend kleinen Ritzbelastungen ebenfalls bruch- und splitterfreie Ritzspuren ergeben, so daß an diesen und anderen Kristallen die Anisotropien der Ultrahärte aufgesucht werden können.

Die bisher geprüften Stoffe waren deshalb gewählt, weil ihr gewöhnliches Festigkeitsverhalten in Raumtemperatur allgemein als spröde bekannt ist, so daß ihre bruchfrei-plastischen Stoffverschiebungen im Mikroritzversuch besonders dazu geeignet sind, als grundlegend neues mechanisches Stoffverhalten gewürdigt zu werden. Ein ähnlich grundlegender Wechsel im Stoffverhalten scheint jedoch auch an Stoffen mit ausgeprägter kristallographischer Gleitebenenplastizität möglich zu sein¹³. Die den Ritzbahnsuren gleichartigen Furchen der optischen Strichgitter¹⁴ zeigen bei den auf vielkristallinem Metall geritzten *Rowland*- und *Blythswood*-Gittern keine feldweisen Änderungen der Furchenform, wie sie zu erwarten wären, wenn die Furchenbildung beiderseits der Grenzen benachbarter Kristallkörner durch Plastizität längs kristallographisch verschieden orientierter Gleitebenensysteme zustande gekommen wäre.

¹³ Vgl. dazu jetzt auch die unseren bruchfreien Ritzspuren nahekommenden Ritzfurchen an Metallen bei *J. R. Whitehead*, Proc. Roy. Soc. A **201**, 109—124 (1950).

¹⁴ Unveröffentlichte Mikroaufnahmen von *W. Klemm*, 1945. Zu den bei der Herstellung der Gitterfurchen auf Glas und Metall benutzten Diamantbelastungen vgl. *L. C. Glaser*, Z. techn. Phys. **7**, 31—42 (1926), und *H. Manley*, Ind. Diamond Rev. **9**, 294—297, 332—338 (1949).