

# Materialwissenschaften

Prof. Peter Müller-Buschbaum, TUM School of Natural Sciences

## Kapitel 2: Strukturen von Festkörpern

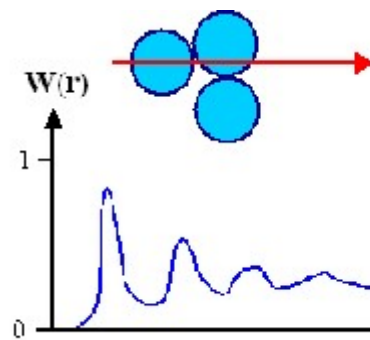
- 2.1 Ordnung und Unordnung
- 2.2 Strukturen von Metallen
- 2.3 Strukturen ionischer Kristalle
- 2.4 Strukturen von Polymeren
- 2.5 Strukturen von Keramik
- 2.6 Zusammenfassung

J. P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz:  
Introduction to Material Science.  
Elsevier, 2002. Kapitel 3-5

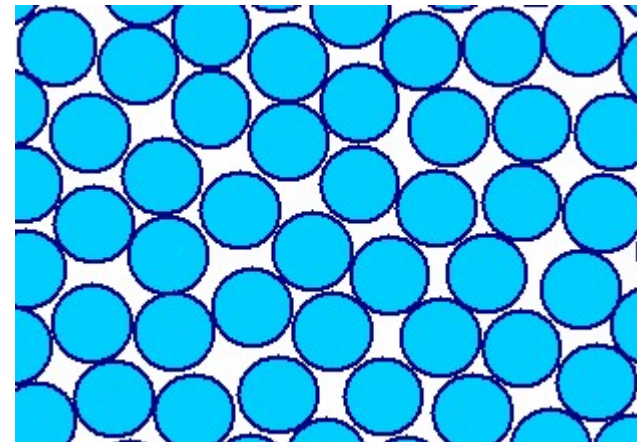
## 2.1 Ordnung und Unordnung

**amorphe Festkörper:** Gläser, Keramiken, verschiedene Kunststoffe (Polymere)

gewisse Ordnung nur im Nahbereich und  
die lang-reichweitige Ordnung über viele  
Atomabstände fehlt



es existiert **keine**  
Translationssymmetrie



[tf.uni-kiel.de/matwis](http://tf.uni-kiel.de/matwis)

→ meistens isotrope Materialeigenschaften

# Gläser: amorphe Festkörper

Gläser: amorphe Festkörper



wikipedia.org

vulkanische Gläser



spxdaily.com

metallische Gläser



ohnuts.com

organische Gläser: Sucrose

Oxidgläser:  
Silikate

Fenster im Kölner Dom von Gerhard Richter, 11500  
Quadrate, Anordnung mit Zufallsgenerator

# Metallische Gläser

extrem schnelles Abkühlen von Metallen aus dem flüssigen Zustand

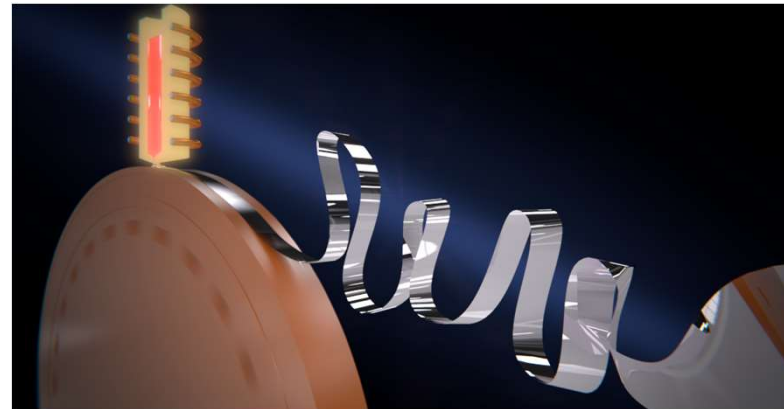
- schwierig wegen begrenzter Wärmeleitfähigkeit
- daher Herstellung dünner Bänder zwischen rotierenden Walzen
- für reine Metalle nicht möglich, da zu hohe Kühlraten nötig
- aber für Legierungen aus Metall (Fe) mit Glasbildner (Bor, Phosphor), z.B.  $\text{Fe}_4\text{B}$
- Glasbildung am einfachsten, wenn Kristalle sehr komplex sind

## Eigenschaften:

- große Härte und Festigkeit, spröde
- hohe Korrosionsbeständigkeit

## Anwendungen:

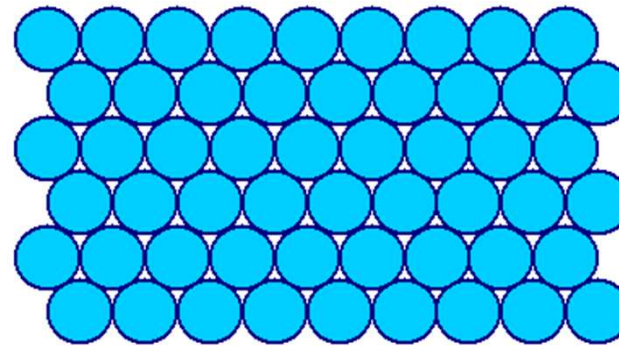
- als Weichmagnete
- in Transformatoren wegen niedriger Wirbelstromverluste
- Golfschläger wegen elastischem Verhalten bis 1 % Deformation



# Kristalline Festkörper

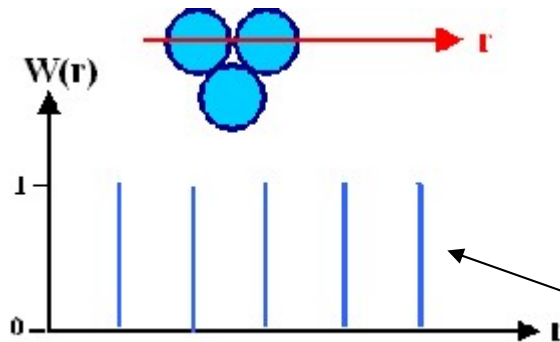
Anordnung der Atome ist  
regelmäßig und räumlich  
periodisch:

**kristalliner Festkörper**



[tf.uni-kiel.de/matwis](http://tf.uni-kiel.de/matwis)

Fern- und Nahordnung der Atome



es existiert eine  
**Translationssymmetrie**

delta - Funktionen

häufig anisotrope Eigenschaften, da verschiedene Kristallrichtungen nicht  
äquivalent sind

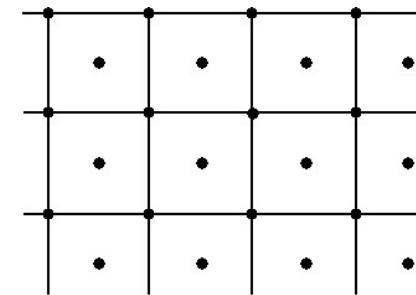
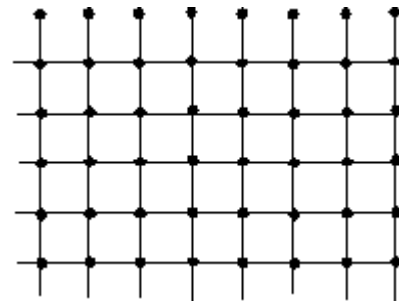
periodische Struktur → spezifische physikalische Eigenschaften

# Kristallstrukturen

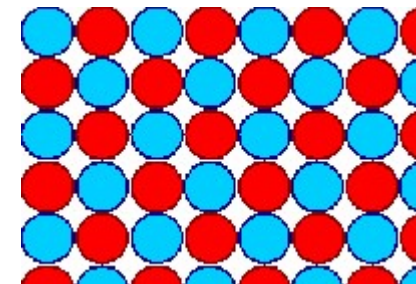
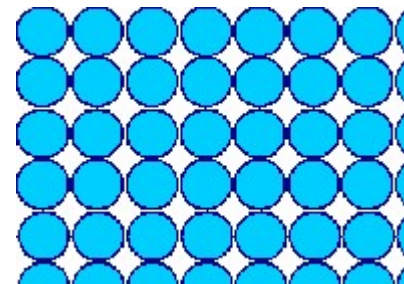
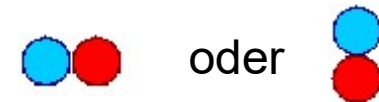
Kristallstrukturen sind mathematisch erfassbar → Vorgehen:

1) mathematische Konstruktion:

**Punktgitter** = mathematische Punkte  
sind so angeordnet, dass sie eine  
Translationssymmetrie besitzen



2) jedem Punkt des Punktgitters ein  
Baustein des Kristall zuordnen  
(**Basis**)



→ **Kristall**

Punktgitter ist kein Kristall; denn ein Kristall ist  
ein physikalisches Objekt, er bedarf der Atome!

# Bravais-Gitter

**generell:** Kristallstruktur bestimmend für mechanische Eigenschaften:

- plastische Verformung in hexagonalen Systemen  
schwieriger als in kubisch flächenzentrierten
- es ist schwieriger, Drähte aus Metallen in hcp-Struktur (z. B. Mg)  
zu ziehen als aus fcc-Metallen (z. B. Cu, Al)

**Polymorphismus:** Änderung der Kristallstruktur mit der Temperatur (z.B. Fe)

je nach dem Grad der Symmetrie kann man in 3D genau 14 verschiedene  
sogenannte **Bravais-Gitter** unterscheiden

Mit diesen 14 Gittern lassen sich alle Kristalle darstellen, indem man auf jeden  
Gitterpunkt die Basis aus dem jeweiligen Atomen setzt.

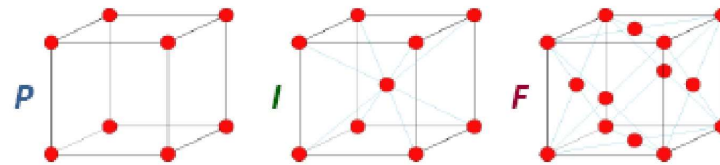


# 3D Bravais-Gitter

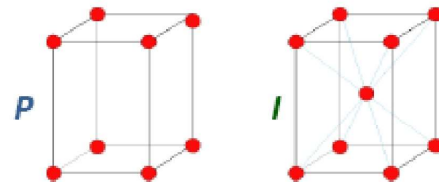
**Kristallsystem**

**zugehörige Bravais-Gitter**

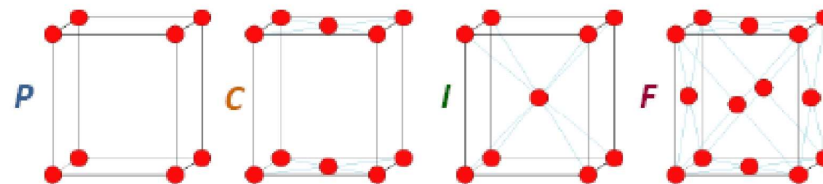
1 **kubisch**



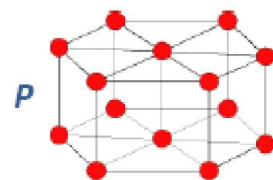
2 **tetragonal**



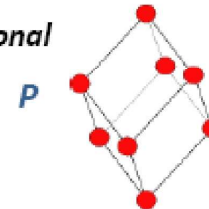
3 **rhombisch**



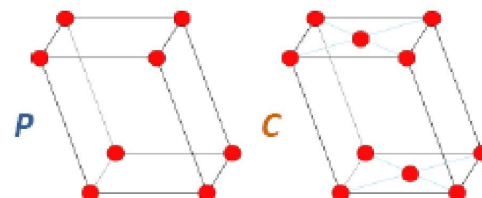
4 **hexagonal**



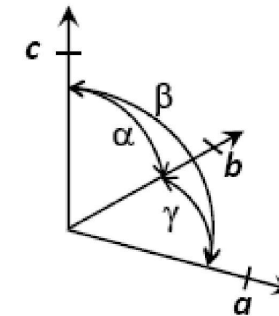
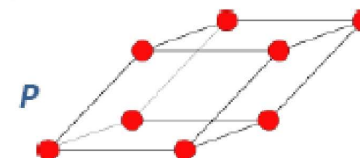
5 **trigonal**



6 **monoklin**



7 **triklin**



4 Arten von Einheitszellen:

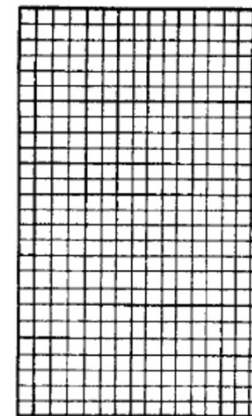
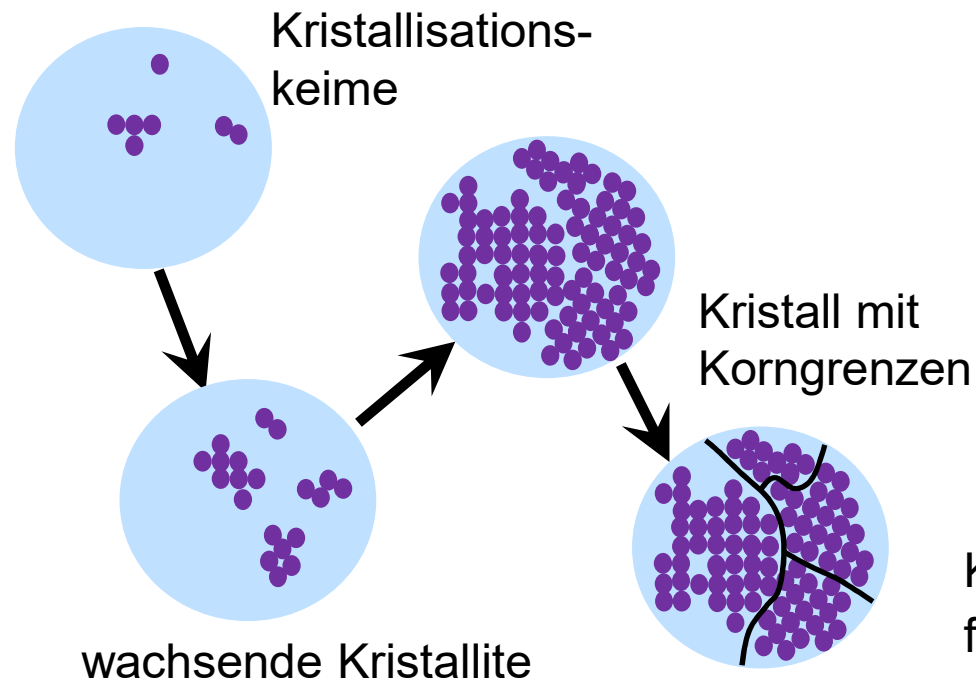
- P** = primitiv
- I** = raumzentriert
- F** = flächenzentriert
- C** = basiszentriert



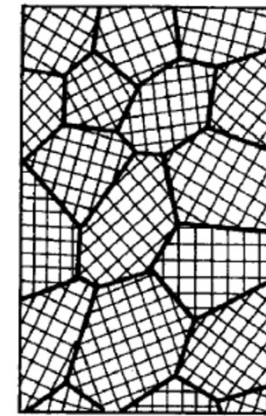
# Polykristalle

**kristalline Festkörper:** Metalle, ionische Kristalle, teilkristalline Polymere ...

**amorphe Festkörper:** Gläser, amorphe Polymere, ...



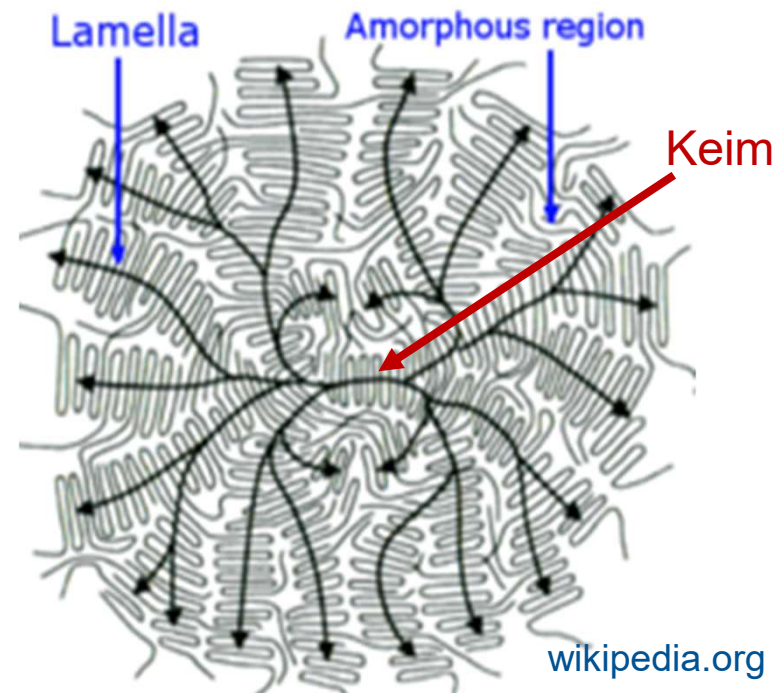
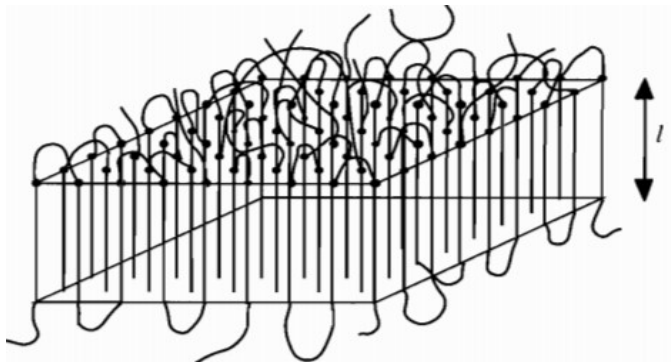
Einkristall



Polykristall

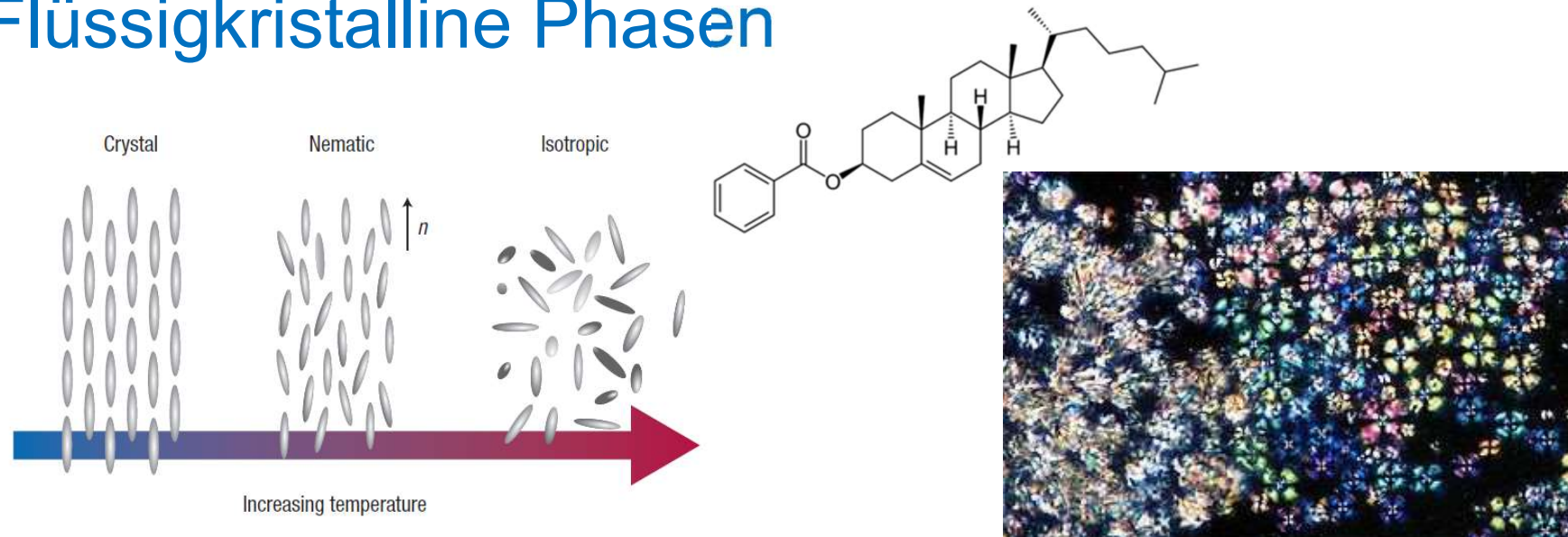
Korngrenzen spielen wichtige Rolle für mechanischen, thermischen und chemischen Eigenschaften

# Teilkristalliner Zustand: Polymere



- Polymere: lange Kettenmoleküle
- Bei der Kristallisation werden Kettenstücke parallel zueinander und ordnen sich auf einem Gitter an.
- **teilkristalline Polymere:** kristalline und amorphe Bereiche

# Zwischen Ordnung und Unordnung Flüssigkristalline Phasen



- **anisotrope Moleküle** mit elektrischem Dipolmoment
- **flüssigkristalline Phasen** in einem Temperaturbereich zwischen der kristallinen und der flüssigen (isotropen) Phase
- zwei Arten von Ordnung: Positionsordnung – Orientierungsordnung
- interessante optische Eigenschaften: **doppelbrechend**

# Flüssigkristallbildschirm

liquid crystal display, LCD

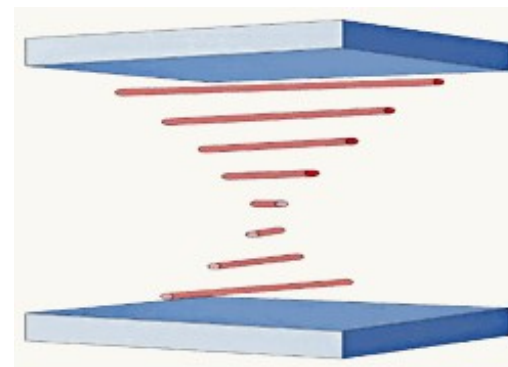
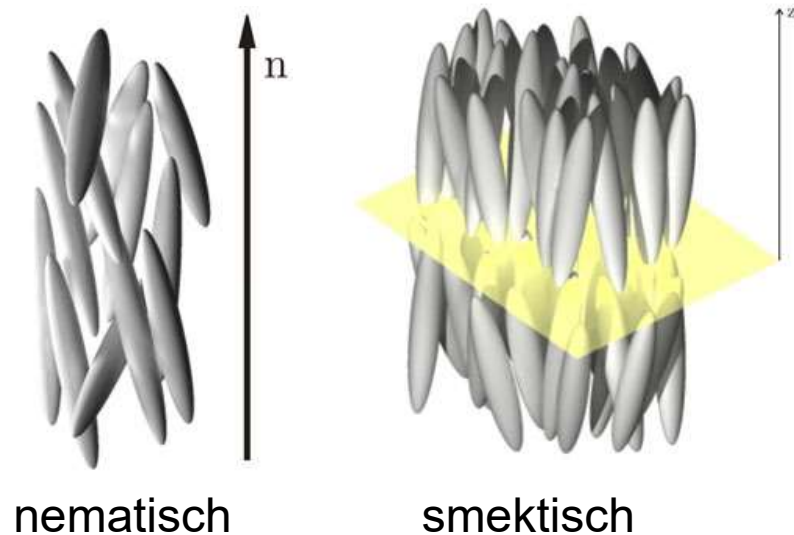
**Flüssigkristalle** sind organische Verbindungen, die richtungsabhängige (anisotrope) physikalische Eigenschaften aufweisen

→ Doppelbrechung

→ nematische Drehzelle, engl. *twisted nematic*, TN-Zelle

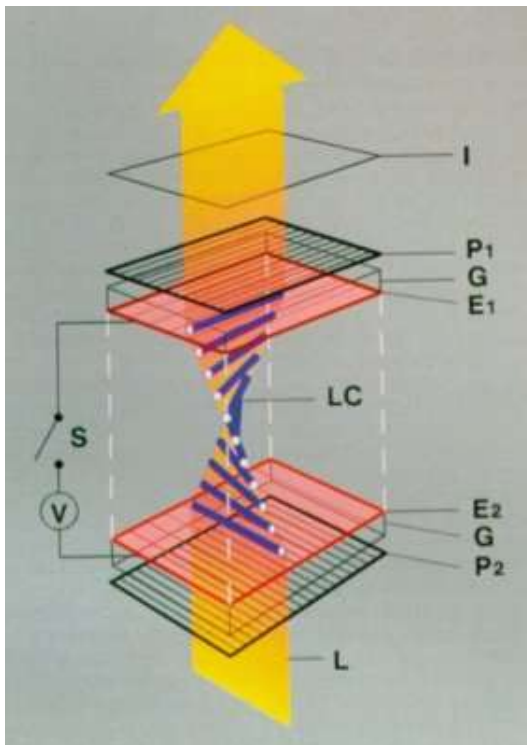
durch Verdrillung der Moleküle erfolgt eine Drehung der Polarisationsrichtung des Lichtes

bei TN-Zelle:  $90^\circ$

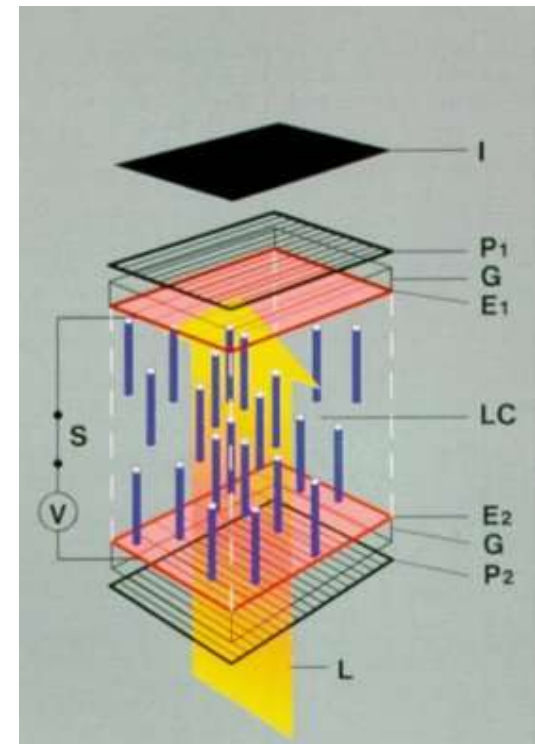


# Flüssigkristallbildschirm

zwei gekreuzte Polarisatoren umgeben das flüssigkristalline Material



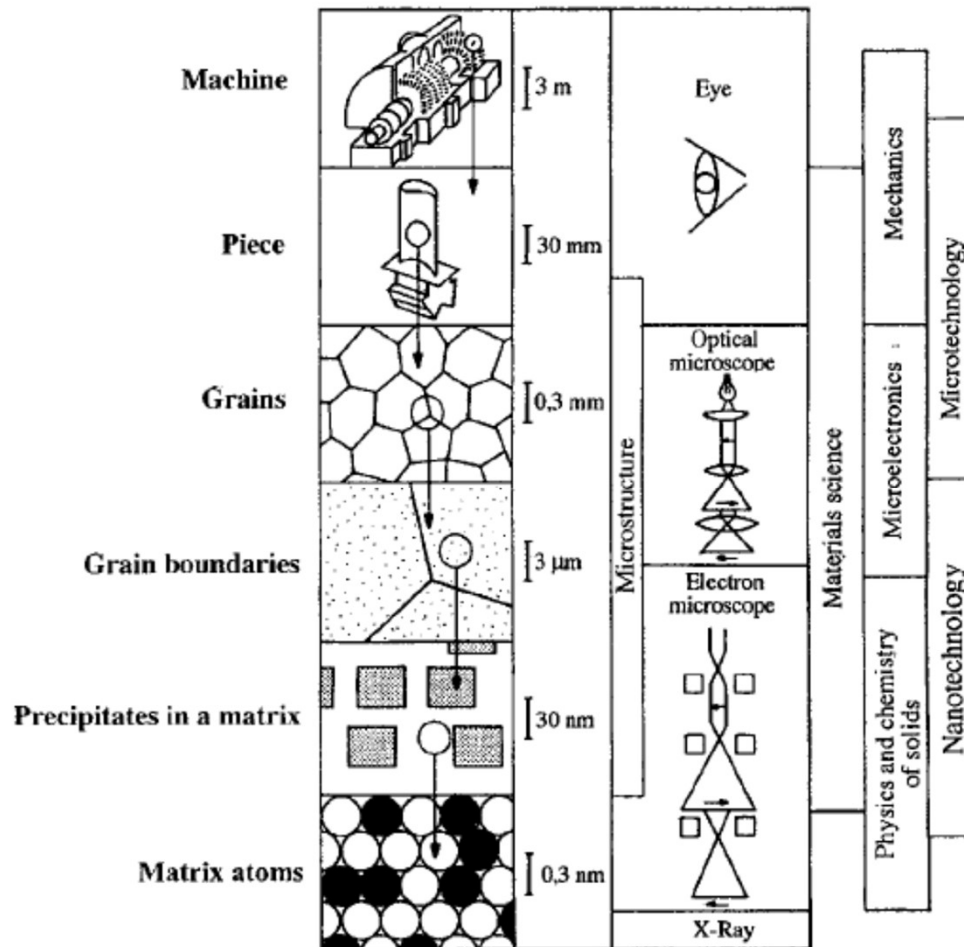
Display ist im Ruhezustand  
durchsichtig  
→ weiß



Drehung der Flüssigkristallmoleküle  
durch angelegtes elektrisches Feld  
→ schwarz



# Mikrostruktur kristalliner Festkörper



Strukturen im Bereich  
einige nm – einige 100  $\mu\text{m}$

bestimmt durch

- Körner
- Partikel
- Defekte

beobachtbar mit

- optischer Mikroskopie
- Elektronenmikroskopie

neben Kristallstruktur  
bestimmend für Eigenschaften

## 2.2 Strukturen von Metallen

**metallische Bindung:** stark und nicht-orientiert

→ kompakteste Packung wird angenommen

→ einfache, dichtgepackte Kristallstrukturen

Atome können als **Kugeln** angenommen werden

→ hexagonale 2D-Packung (A)

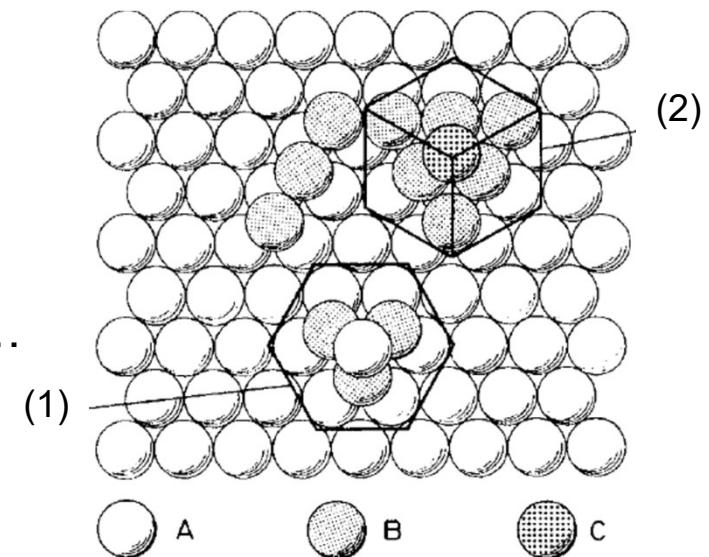
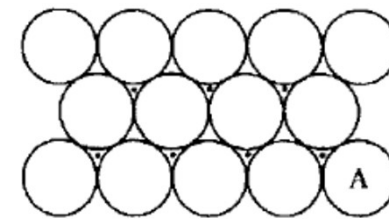
→ zweite Schicht: Atome in Vertiefungen (B)

→ dritte Schicht wie A → ABAB...

**hexagonal dicht gepackt** (hcp, 1)

oder in den anderen Vertiefungen → ABCABC...

**kubisch flächenzentriert** (fcc, 2)





# Kubisch raumzentrierte Struktur (bcc)

etwa 30% aller Elemente kristallisieren in einem bcc-Gitter  
z.B. K, Rb, Cs, V, Nb, Ta, Cr, Mo und W

bcc- (body centered cubic) Struktur: Atome bilden ein kubisch raumzentriertes Bravais-Gitter



8 nächste Nachbarn

2 Atome in der Elementarzelle (8 Eckpunkte zu  $1/8$ ; 1 mittiges Atom ganz, d.h.  $8 \cdot 1/8 + 1 = 2$ )

geringere Packungsdichte in 3D mit PD= 0.68

# Kubisch flächenzentrierte Struktur (fcc)

etwa 30% aller Elemente kristallisieren in einem fcc-Gitter  
z.B. Al, Ni, Cu, Pd, Ag, Pt, Au, sowie alle Edelgase

fcc- (face centered cubic) Struktur: Atome bilden ein kubische flächenzentriertes Bravais-Gitter



12 nächste Nachbarn

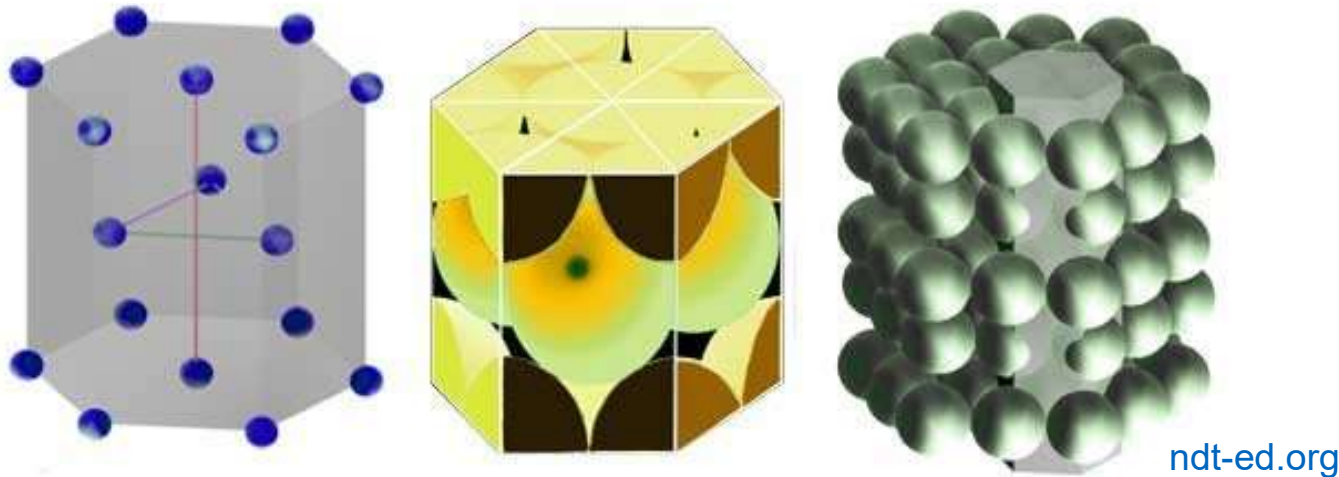
4 Atome in der Elementarzelle (8 Eckpunkte zu  $1/8$ ; 6 Flächen-punkte zu  $1/2$ ,  
d.h.  $8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 1 + 3 = 4$ )

höchste mögliche Packungsdichte in 3D mit PD= 0.74

# Hexagonale Struktur (hcp)

etwa 35% aller Elemente kristallisieren in einem hcp-Gitter  
z.B. Mg, Re, Co, Zn, Cd, C (als Graphit)

hcp- (hexagonal closed packed) Struktur: hexagonal dicht gepackte Struktur (hexagonal dichte Kugelpackung), mit Atomen in Dreiecksgitterebenen in der Stapelfolge ABABAB... gepackt

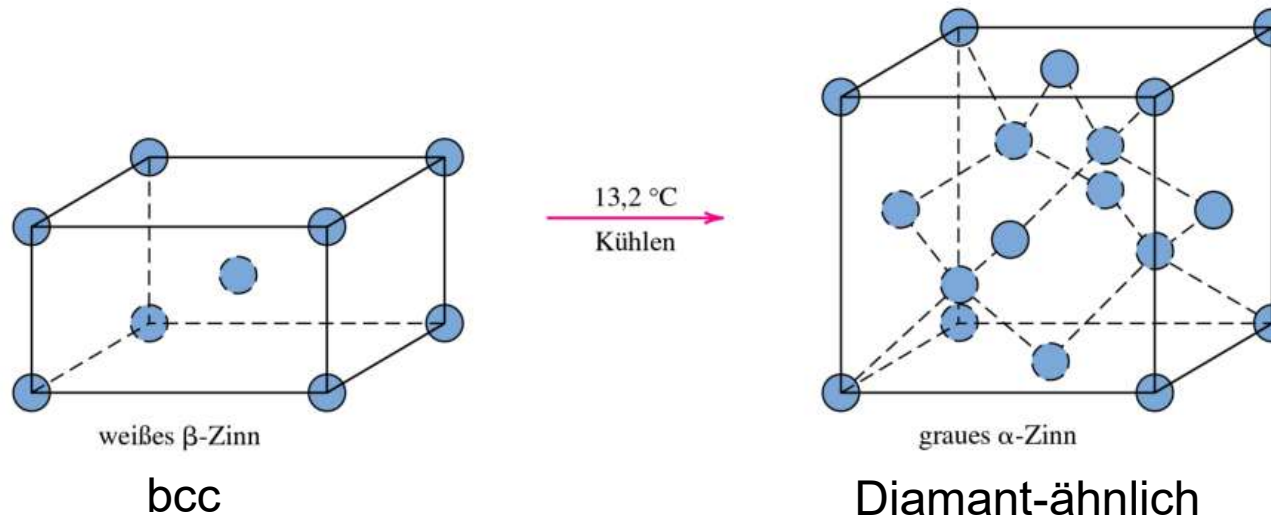


12 nächste Nachbarn

2 Atome in der Elementarzelle ( $8 \cdot \frac{1}{8} + 1 \cdot 1 = 2$ )

höchste mögliche Packungsdichte in 3D mit PD= 0.74

# Allotrope Transformation von Zinn



- bei Orgelpfeifen: “Zinnpest”
- 1912 fand der Polarforscher Robert Falcon Scott den Tod, unter anderem, weil die mit Zinn verlöteten Brennstoffkanister durch die Zinnpest undicht wurden.
- Im bitter kalten Winter 1850 in Russland zerbröckelten die Zinnknöpfe der Uniformen der Soldaten.

# Zwischengitterplätze

leerer Raum zwischen kugelförmigen Atomen

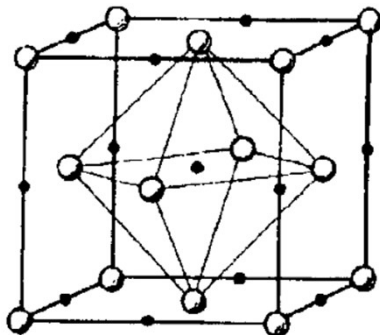
→ kann kleine Atome aufnehmen

es gibt **zwei Arten** von Zwischengitterplätzen: tetrahedrale und oktahedrale

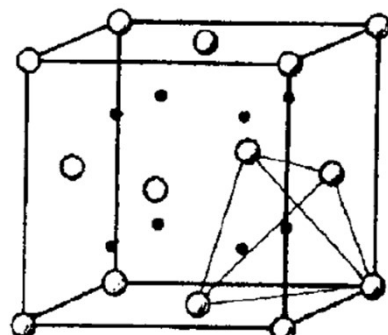
hier gezeigt am **Beispiel des fcc-Gitters**:

offene Kreise: besetzte Gitterplätze

schwarze Punkte: Zwischengitterplätze



oktahedral



tetrahedral

tetrahedrale Plätze:  
in der Mitte der  
4 Ecken des Tetraeders

## 2.3 Strukturen ionischer Kristalle

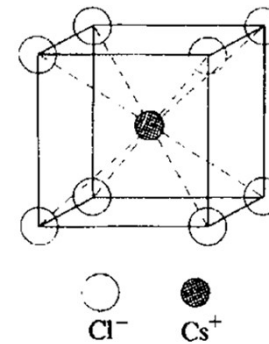
- ionische Bindung: **nicht orientiert**
- in **Metalloxiden**, z.B. Rutil ( $\text{TiO}_2$ ), Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) oder Zirkon ( $\text{ZrO}_2$ )
- **kompakte Struktur**, in der die **Wechselwirkungen** zwischen den gegensätzlich geladenen Ionen maximiert sind und die Wechselwirkungen zwischen den gleich geladenen Ionen minimiert sind  
→ **nur wenige Strukturen möglich**
- **Valenz** der Ionen wichtig →  $\text{A}^-\text{X}^+$ ,  $\text{B}^{2-}\text{Y}_2^+$ ,  $\text{C}_2^{3-}\text{Z}_3^{2+}$  usw.
- **relative Größe** der Ionen wichtig  
→ Art der Packung, Koordinationszahl  
→ es stellt sich die Kristallstruktur ein, für die der Abstand zwischen gegensätzlich geladenen Ionen minimal ist

# Kristalle aus Ionen gleicher Ladung

wichtige Größe: Verhältnis der Radien des Kations,  $R_k$ , und des Anions,  $R_a$

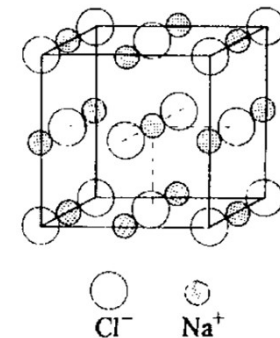
für  $R_k/R_a > 0,72$ :

- einfach kubische Struktur vom CsCl-Typ
- Koordinationszahl 8



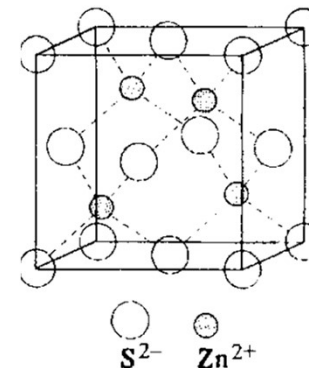
für  $0,33 < R_k/R_a < 0,72$ :

- kubisch flächenzentrierte Struktur (NaCl-Typ)
- Na<sup>+</sup>-Ionen passen genau in den Raum zwischen den Cl<sup>-</sup>-Ionen, die ein fcc-Gitter bilden



für  $R_k/R_a < 0,33$ :

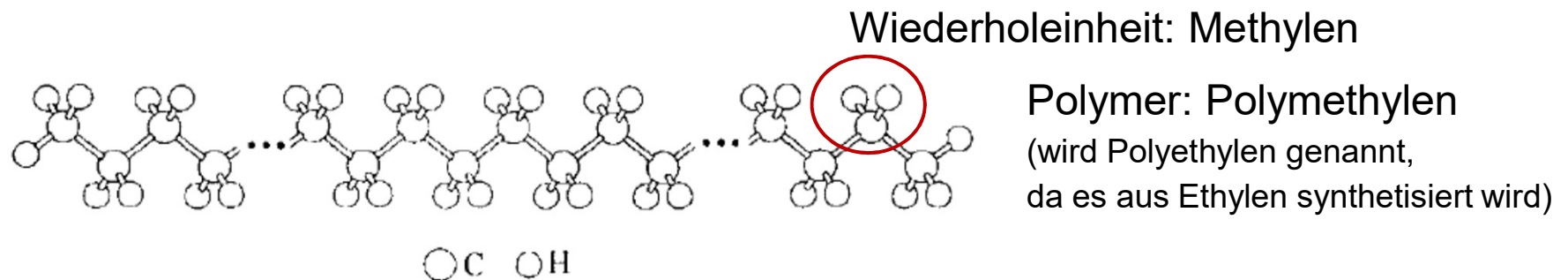
- Zinkblende-Struktur
- Koordinationszahl 4



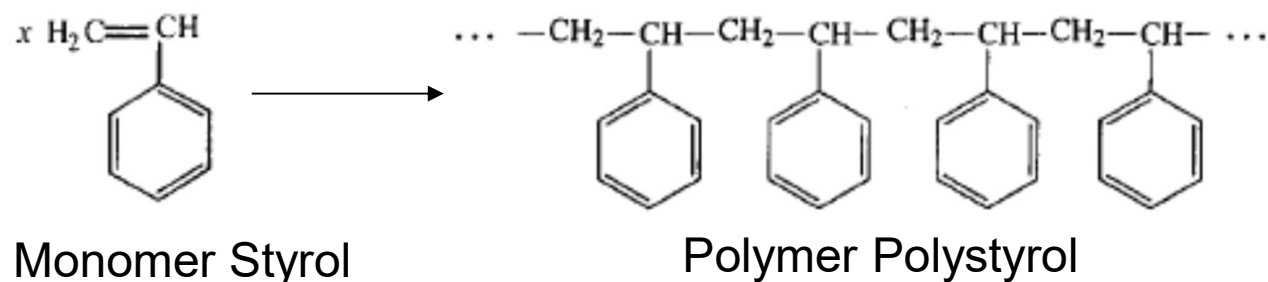


## 2.4 Strukturen in Polymeren

- lange kettenförmige Moleküle aus großer Anzahl (Hunderte – Tausende) von aneinandergereihten Wiederholeinheiten
- oft besteht die Hauptkette aus C-C-Bindungen
- tetrahedrischer Bindungswinkel → Zickzack-Konfiguration



### Beispiel: Polystyrol



# Polymerschmelzen



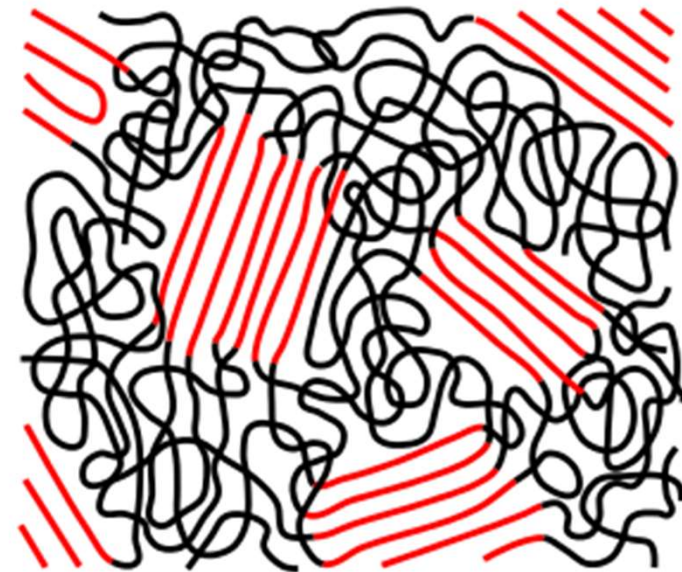
für sehr lange Polymere: **Verschlaufungen**

→ **viskoelastische Materialien**,

d. h. Fließen bei langsamer Deformation,  
elastisches Verhalten bei schneller Deformation

## **thermoplastische Elastomere:**

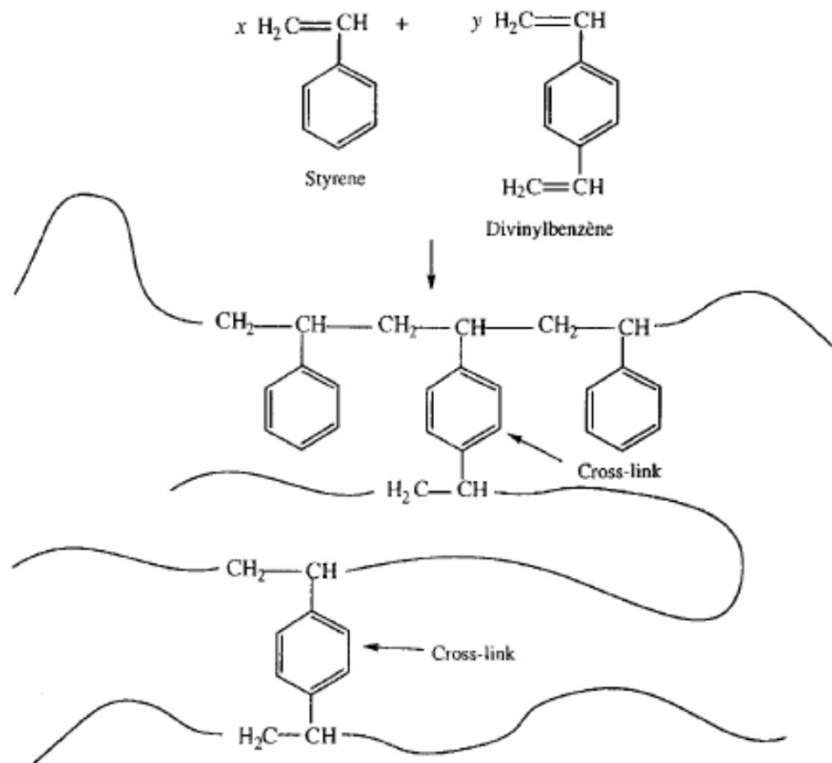
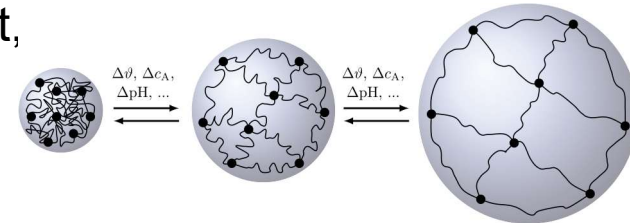
- oft teilkristallin
- kristalline Domänen schmelzen  
bei hoher Temperatur → verformbar
- beim Abkühlen: Kristallite bilden sich wieder  
→ hart und elastisch



[wikipedia.org](https://de.wikipedia.org/wiki/Thermoplastisches_Elastomer)

# Vernetzte Polymerschmelzen

chemische Vernetzung → Fließen wird unterdrückt,  
elastische Materialien



## Duroplaste:

- bei Zimmertemperatur:  
nicht vernetzt → verformbar
- bei hoher Temperatur:  
engmaschige Vernetzung/Härtung,  
danach nicht mehr verformbar

## Elastomere:

- weitmaschig vernetzt
- sehr dehnbar

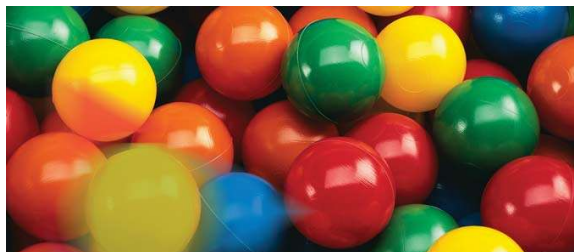
# Anwendungen von Polymersystemen



[ullrich-catering.ch](http://ullrich-catering.ch)



[ndt-ed.org](http://ndt-ed.org)



[innospecinc.com](http://innospecinc.com)



[metroproducts.com.au](http://metroproducts.com.au)



[sueddeutsche.de](http://sueddeutsche.de)

## 2.5 Strukturen von Keramik

von alters her:

Keramik aus Ton, z.B. Kaolin (Porzellanerde)

für die Herstellung von **Porzellan**:

hydriertes Aluminiumilikat  $(\text{Si}_2\text{O}_5)\text{Al}_2(\text{OH})_4$

in moderner Technologie:

- Ferrite ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ) für Magnete
- Keramik mit hoher Festigkeit und Wärmebeständigkeit ( $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) für Verbrennungsmotoren
- keramische Werkstoffe in der Medizin (“Biokeramik”), z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  für Implantate (Hüftgelenke)
- Bariumtitanat ( $\text{BaTiO}_3$ ) als Dielektrikum in Kondensatoren
- ...





# Eigenschaften von Keramik

- sehr hart, aber auch spröde
- nicht leicht verformbar
- gute chemische Beständigkeit
- hohe Wärmebeständigkeit
- niedrige Wärmeleitfähigkeit  
(für polykristalline Keramik)
- niedrige elektrische Leitfähigkeit



# Silikate

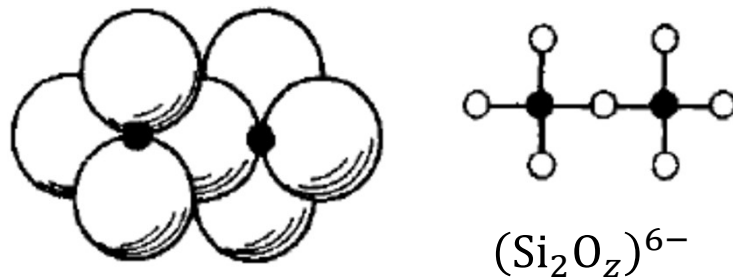
in den einfachsten Silikaten:

$(\text{SiO}_4)^{4-}$ , das mit metallischen Kationen assoziiert ist  
Diese Kationen gehen starke ionische Bindungen mit dem Sauerstoff ein.

Beispiel: Zirkon ( $\text{ZrSiO}_4$ )



$(\text{SiO}_4)^{4-}$  Tetraeder  
(Kationen nicht gezeigt)



Die Tetraeder können O-Atome teilen,  
z. B. teilen sich in **Disilikaten**  
zwei  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder ein O  
 $\rightarrow (\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$  Anion

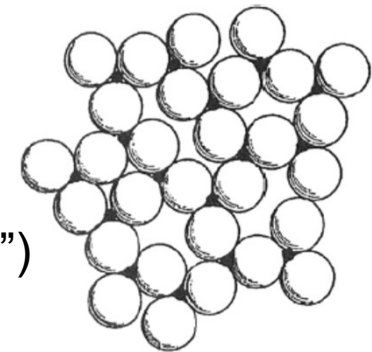


# Mineralische Gläser

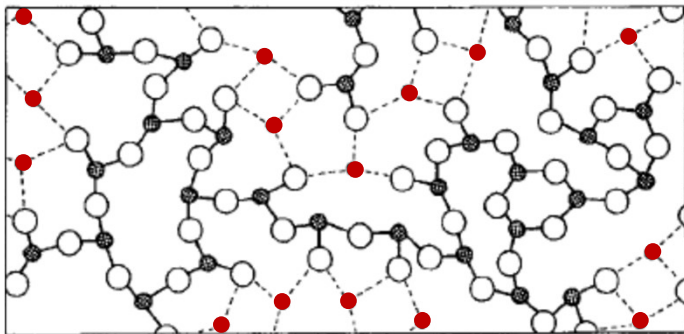
3D Polymerstruktur, einfachste Struktur: **amorphes Silikat**

**Zugabe metallischer Kationen** in Form von Oxiden (“Flussmittel”)

→ **Erniedrigung der hohen Viskosität** amorphen Silikats  
durch Aufbrechen der 3D-Struktur durch ionische Bindungen



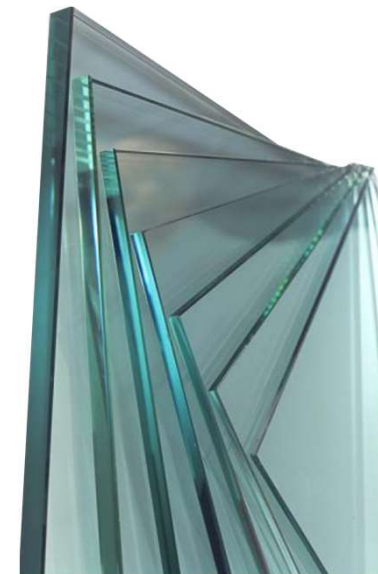
amorphes  
**Quarzglas**



2D-Darstellung der Struktur  
eines mineralischen Glases:

- : Silizium-Atome
- O: Sauerstoffatome
- : Na<sup>+</sup>-Ionen

**Fensterglas:**  $(\text{Na}_2\text{O})(\text{CaO})(\text{SiO}_2)_5$



## 2.6 Zusammenfassung

Festkörper können **kristallin oder amorph** sein.

In Polymeren oder Flüssigkristallen gibt es **teilweise geordnete Strukturen**.

**Mikrostruktur** ist bestimmend für die Materialeigenschaften.

**Metalle:** nicht-orientierte Bindungen, hcp, fcc oder bcc

**ionische Kristalle:** nicht-orientierte Bindungen, Ionenabstand minimal,  
Verhältnis der Ionenradien bestimmt Kristallstruktur

**Polymere:** lange Kettenmoleküle, verschlauft,  
oft teilkristallin, vernetzbar

**Keramik:** oft Silikate, sehr verschiedene Strukturen  
(amorph, Tetraederkristalle, Schichtsilikate)