



UNIVERSITÄT ROSTOCK

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

**Prof. Dr. Martin Köckerling**

**Vorlesung**

**Anorganische Chemie VI – Materialdesign**

**Heute: Metalle und Metalllegierungen**



# Metalllegierungen - Gebrauchsmetalle

## Inhalt

- Metalle / Metallbindung
- Gittertypen & Dichtepackungen
- Legierungen
- Gebrauchsmetalle
  - Hume-Rothery-Phasen
  - Bronze
  - Messing
  - Stahl
  - Legierte Stähle





| Hauptgruppe |          | Nebengruppe          |           |           |           |           |           |           |          |          |          | Hauptgruppe |          |           |           |           |           |         |  |
|-------------|----------|----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|-------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------|--|
| I           | II       | III                  | IV        | V         | VI        | VII       | VIII      |           |          |          | I        | II          | III      | IV        | V         | VI        | VII       | VIII    |  |
| 1<br>H      |          |                      |           |           |           |           |           |           |          |          |          |             |          |           |           |           |           | 2<br>He |  |
| 2<br>Li     | 4<br>Be  |                      |           |           |           |           |           |           |          |          |          | 5<br>B      | 6<br>C   | 7<br>N    | 8<br>O    | 9<br>F    | 10<br>Ne  |         |  |
| 3<br>Na     | 12<br>Mg |                      |           |           |           |           |           |           |          |          |          | 13<br>Al    | 14<br>Si | 15<br>P   | 16<br>S   | 17<br>Cl  | 18<br>Ar  |         |  |
| 4<br>K      | 20<br>Ca | 21<br>Sc             | 22<br>Ti  | 23<br>V   | 24<br>Cr  | 25<br>Mn  | 26<br>Fe  | 27<br>Co  | 28<br>Ni | 29<br>Cu | 30<br>Zn | 31<br>Ga    | 32<br>Ge | 33<br>As  | 34<br>Se  | 35<br>Br  | 36<br>Kr  |         |  |
| 5<br>Rb     | 38<br>Sr | 39<br>Y              | 40<br>Zr  | 41<br>Nb  | 42<br>Mo  | 43<br>Tc  | 44<br>Ru  | 45<br>Rh  | 46<br>Pd | 47<br>Ag | 48<br>Cd | 49<br>In    | 50<br>Sn | 51<br>Sb  | 52<br>Te  | 53<br>I   | 54<br>Xe  |         |  |
| 6<br>Cs     | 56<br>Ba | 57-71<br>Lanthanoide | 72<br>Hf  | 73<br>Ta  | 74<br>W   | 75<br>Re  | 76<br>Os  | 77<br>Ir  | 78<br>Pt | 79<br>Au | 80<br>Hg | 81<br>Tl    | 82<br>Pb | 83<br>Bi  | 84<br>Po  | 85<br>At  | 86<br>Rn  |         |  |
| 7<br>Fr     | 88<br>Ra | 89-103<br>Actinoide  | 104<br>Rf | 105<br>Db | 106<br>Sg | 107<br>Bh | 108<br>Hs | 109<br>Mt |          |          |          |             |          |           |           |           |           |         |  |
|             |          |                      | 57<br>La  | 58<br>Ce  | 59<br>Pr  | 60<br>Nd  | 61<br>Pm  | 62<br>Sm  | 63<br>Eu | 64<br>Gd | 65<br>Tb | 66<br>Dy    | 67<br>Ho | 68<br>Er  | 69<br>Tm  | 70<br>Yb  | 71<br>Lu  |         |  |
|             |          |                      | 89<br>Ac  | 90<br>Th  | 91<br>Pa  | 92<br>U   | 93<br>Np  | 94<br>Pu  | 95<br>Am | 96<br>Cm | 97<br>Bk | 98<br>Cf    | 99<br>Es | 100<br>Fm | 101<br>Md | 102<br>No | 103<br>Lr |         |  |

<sup>1)</sup> Aggregatzustand bei 25 °C (298 K) und 101,325 kPa



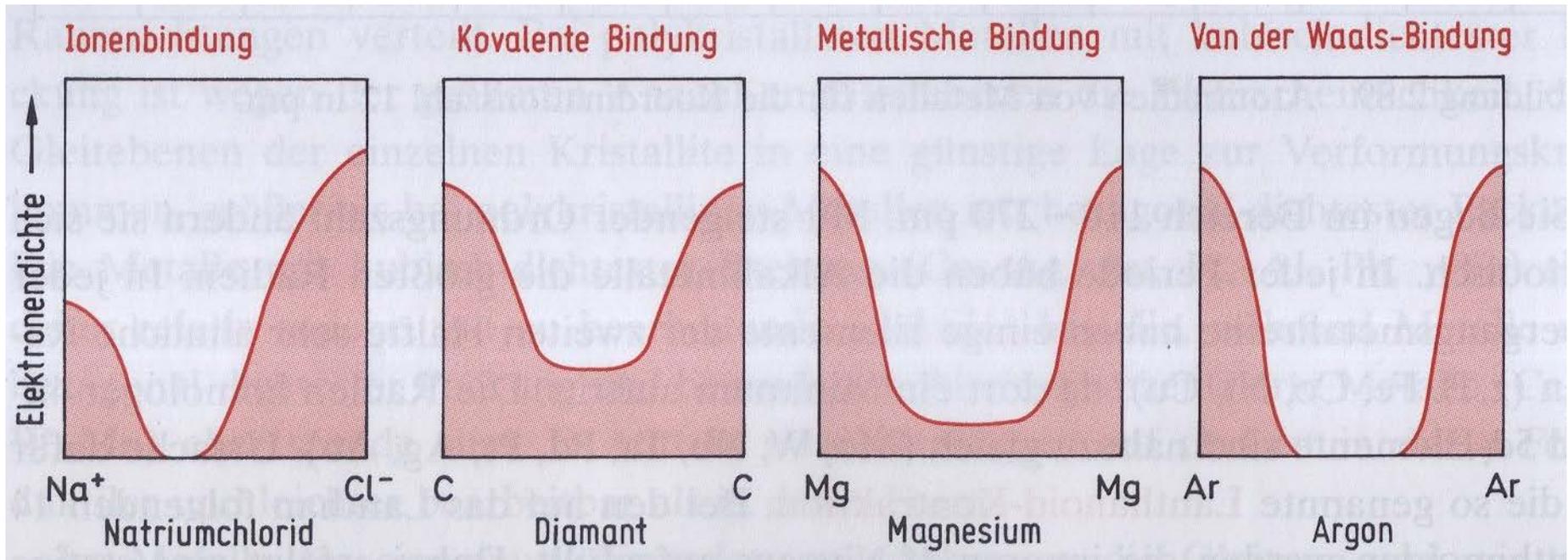
- hohe elektrische Leitfähigkeit
- hohe thermische Leitfähigkeit
- Duktilität
- metallischer Glanz





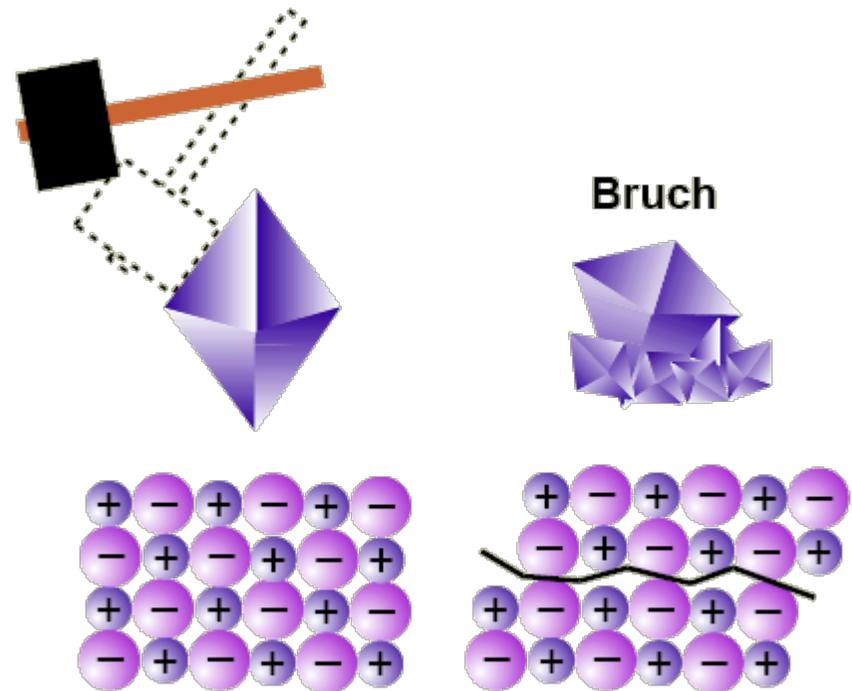
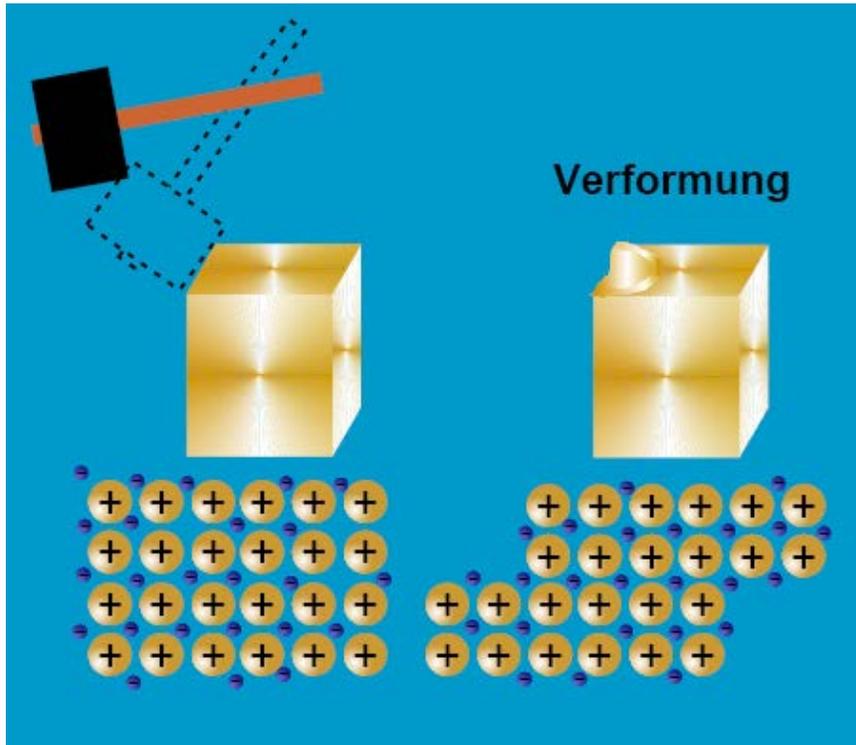
## Bindungsverhältnisse

Elektronengas





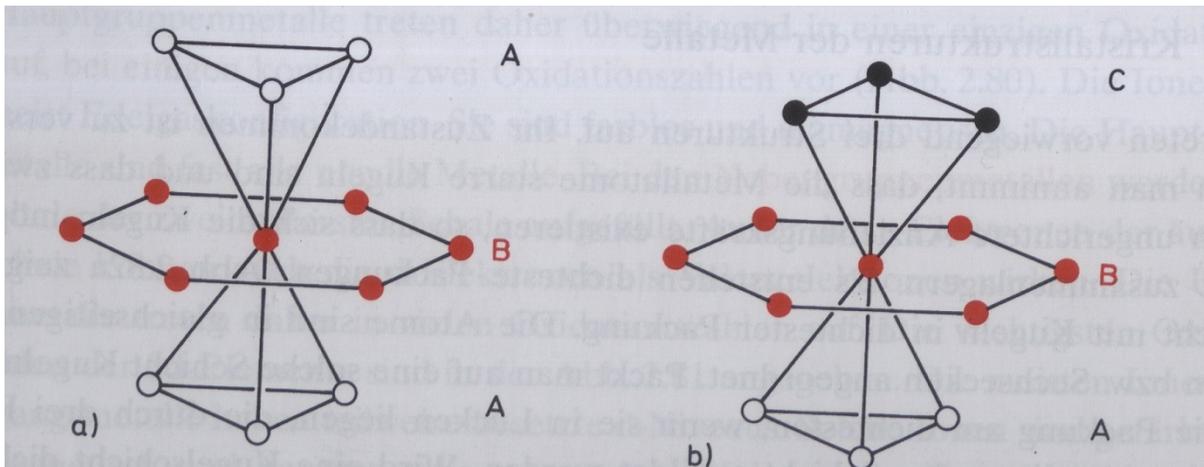
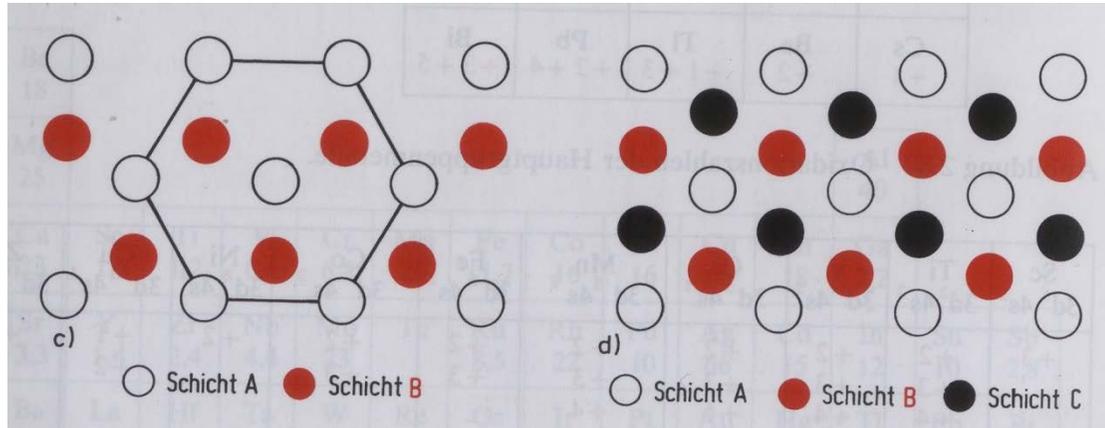
## Die Verformbarkeit (Duktilität) von Metallen (links) und nicht-Duktilität von Salzen (rechts)





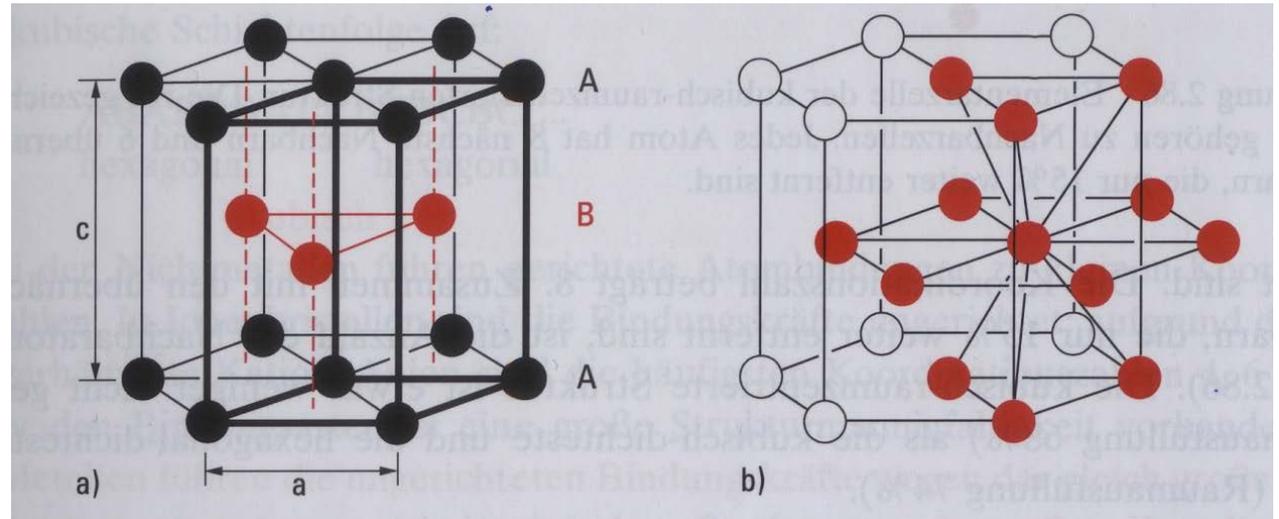
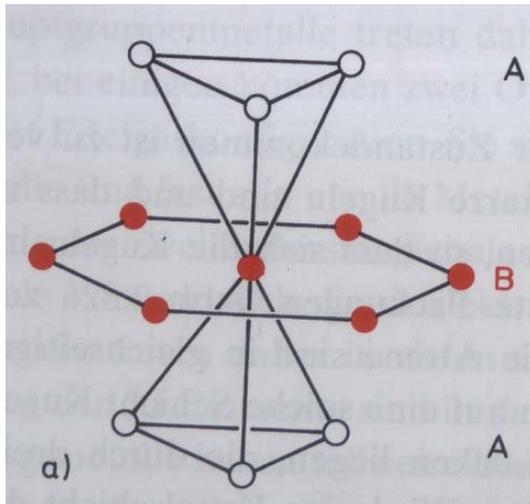
Hexagonal dicht

Kubisch dicht



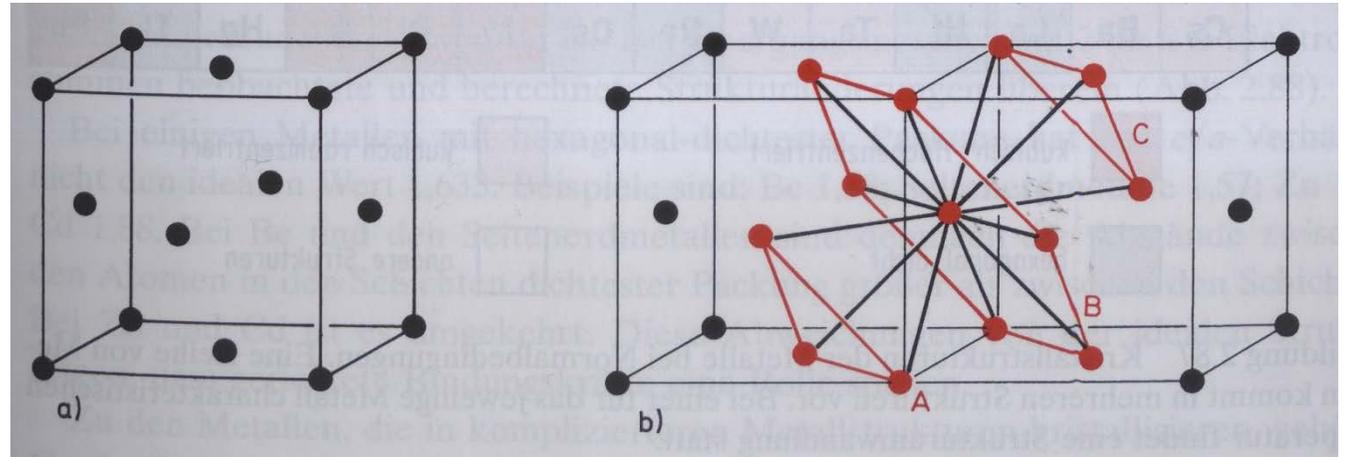
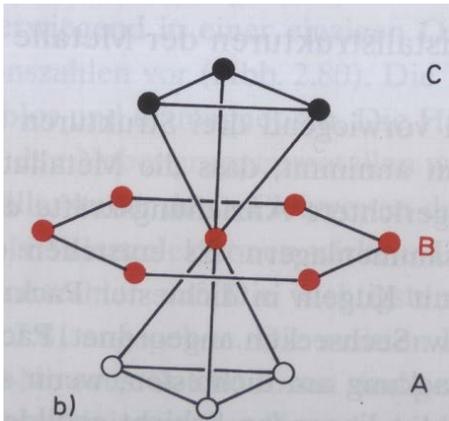


## hexagonal-dichtest Packung





## kubisch-dichtest Packung





# Legierungen

Struktur und Eigenschaften abhängig von:

- Art und Anzahl der beteiligten Elemente
- Massenanteil der jeweiligen Elemente
- Temperatur





## Nomenklatur

Hauptmetall

- + Hauptlegierungsanteil
- + Angabe des Anteils in Massen%
- + nächster Bestandteil (soweit vorhanden)
- + Angabe des Anteils in Massen%

...

(DIN 1310) *Zusammensetzung von Mischphasen (Gasgemisch, Lösungen, Mischkristall); Grundbegriffe*

z.B. CuNi25; Cu89Al5Zn5Sn1 (Nordisches Gold)



## Nomenklatur

- Nicht legierte Stähle:
  - CAA ( $AA = C\% \cdot 100$ )
  - z.B. C60 = 0,60% C
- Niederlegierte Stähle:

Ganz vorn der Kohlenstoffgehalt in Massenprozent mal 100, gefolgt von den chemischen Elementsymbolen der Legierungselemente in der Reihenfolge sinkender Massenanteile, und am Ende in der gleichen Reihenfolge, getrennt durch Bindestriche die Massenanteile der zuvor aufgeführten



## Nomenklatur

Legierungselemente, die mit folgenden Faktoren multipliziert wurden, um auf größere ganze Zahlen zu kommen:

×1000: B

×100: C, N, P, S, Ce

×10: Al, Cu, Mo, Ti, V, Be, Ta, Zr, Nb, Pb

×4: Cr, Co, Mn, Ni, Si, W

- AAElement1Element2...Anteil1-Anteil2-...

z.B. 30NiCrMo12-6:

0,3 % Kohlenstoff (0,3=**30**:100), 3 % Nickel (Ni: 3=**12**:4), 1,5 % Chrom (Cr: 1,5=**6**:4) und geringem, nicht genanntem Anteil Molybdän (Mo).

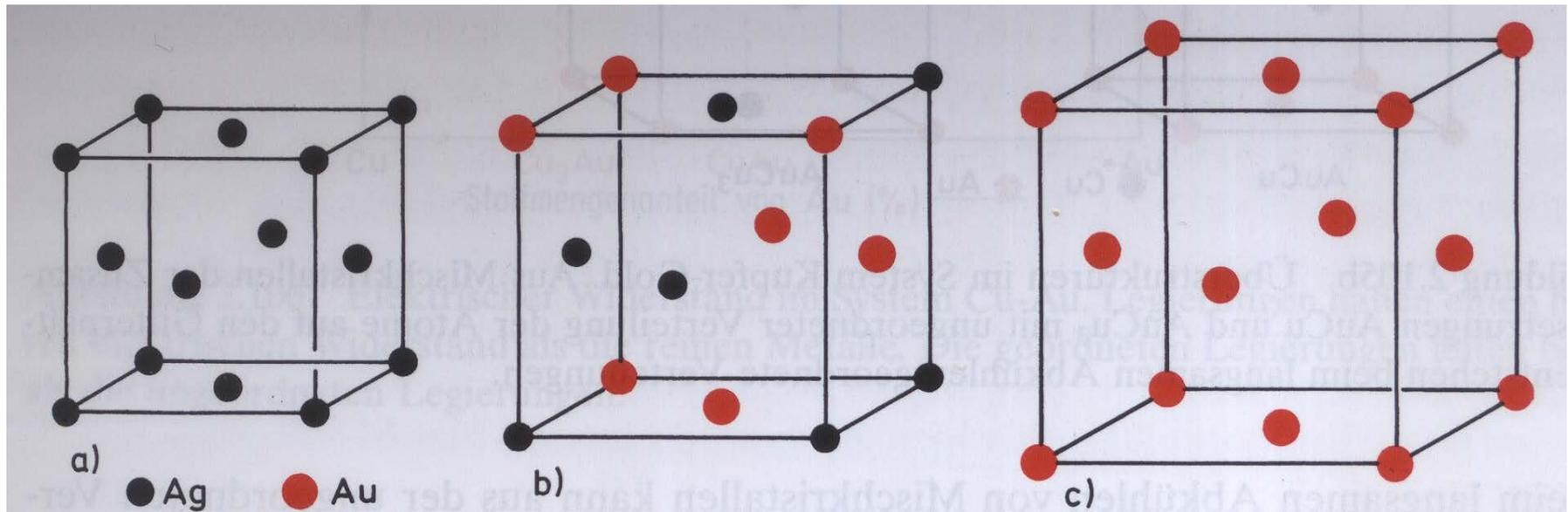


## Nomenklatur

- Hochlegierte Stähle:
  - XAAElement1Element2...Anteil1-Anteil2-...
  - Aber ohne Multiplikator



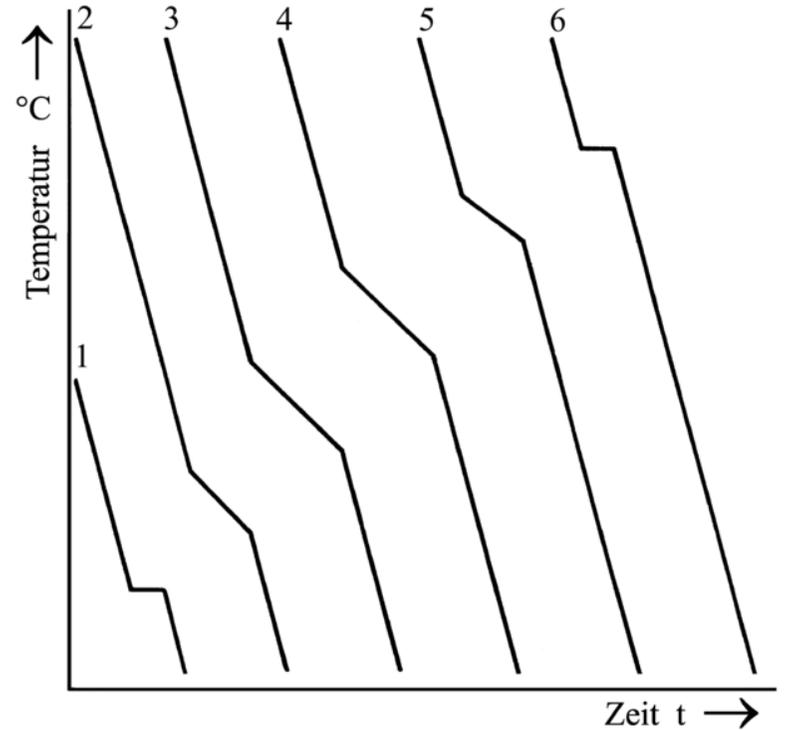
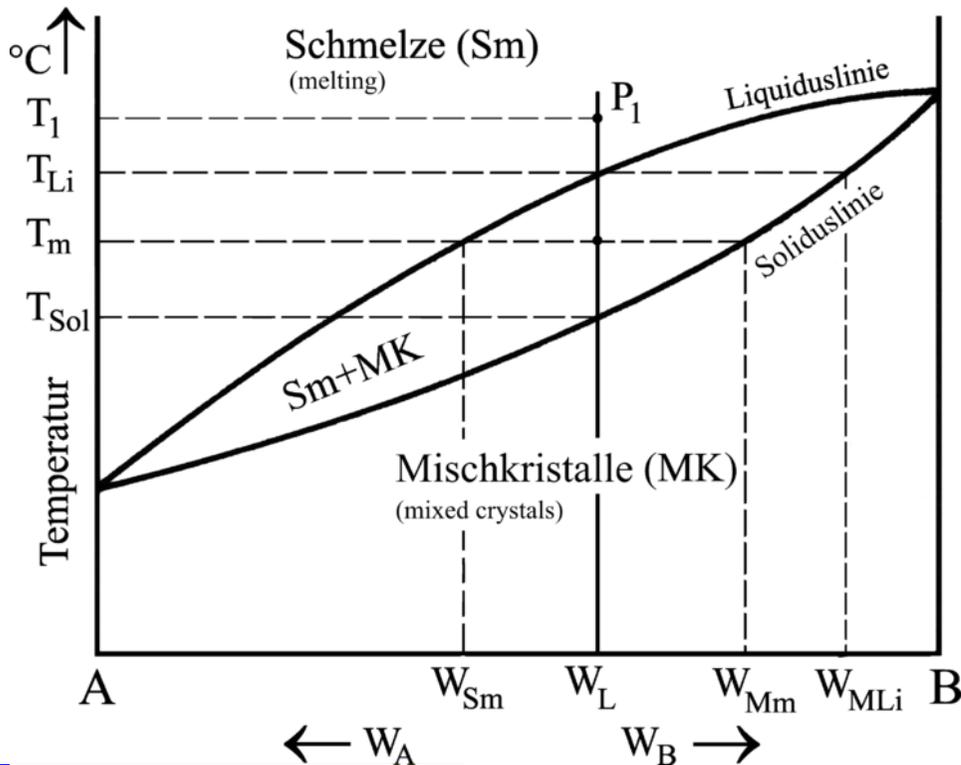
## Mischkristalle vs. Gemische aus Kristallen





# Mischkristalle (unbegrenzt mischbar) – Schmelzdiagramm

Beispiele: Ag/Pd; Cu/Au





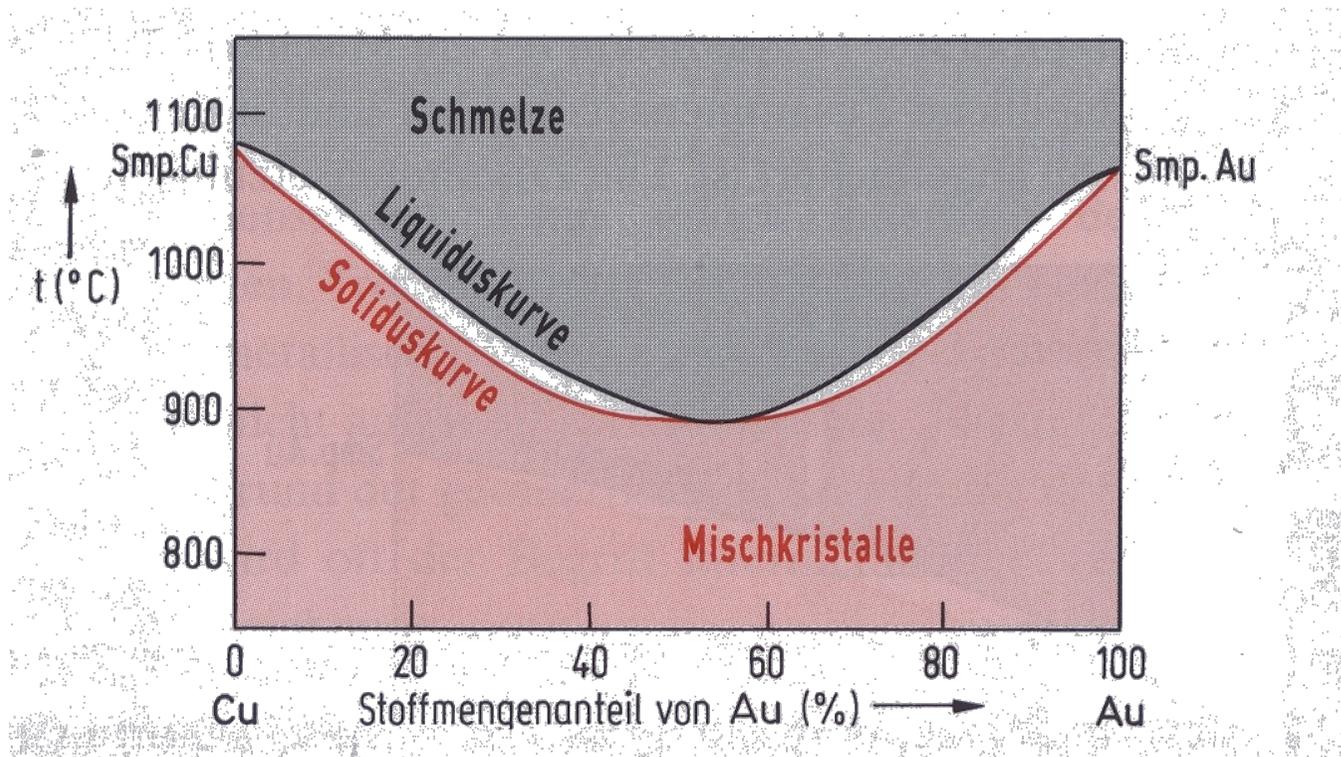
# Mischkristalle

## Voraussetzung

- Ausgangsmetalle müssen gleiches Kristallsystem aufweisen
- $\Delta$  Gitterkonstanten  $< 15\%$
- „ähnliche“ chemische Eigenschaften besitzen
- Elektronegativitätsdifferenz möglichst klein



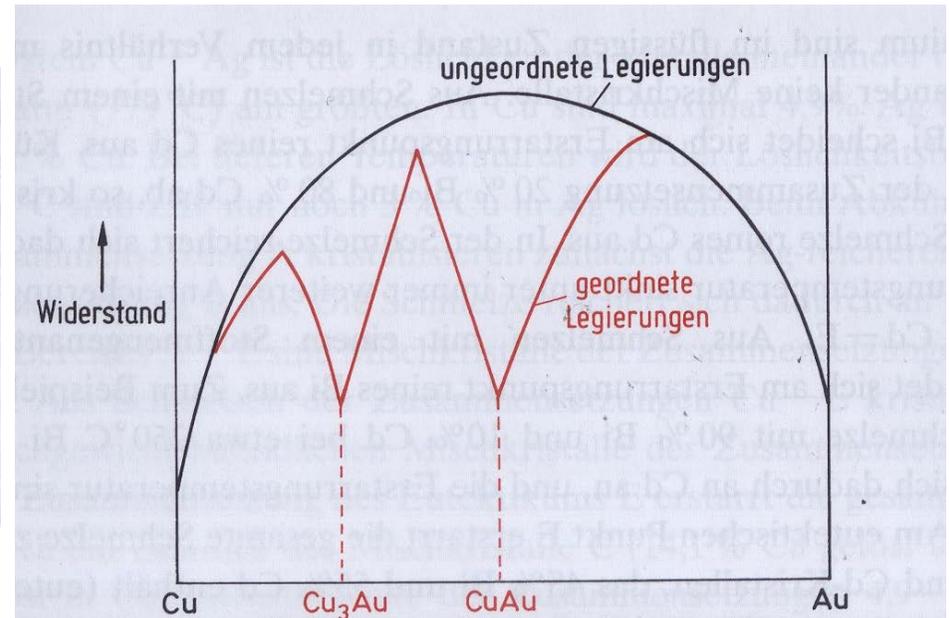
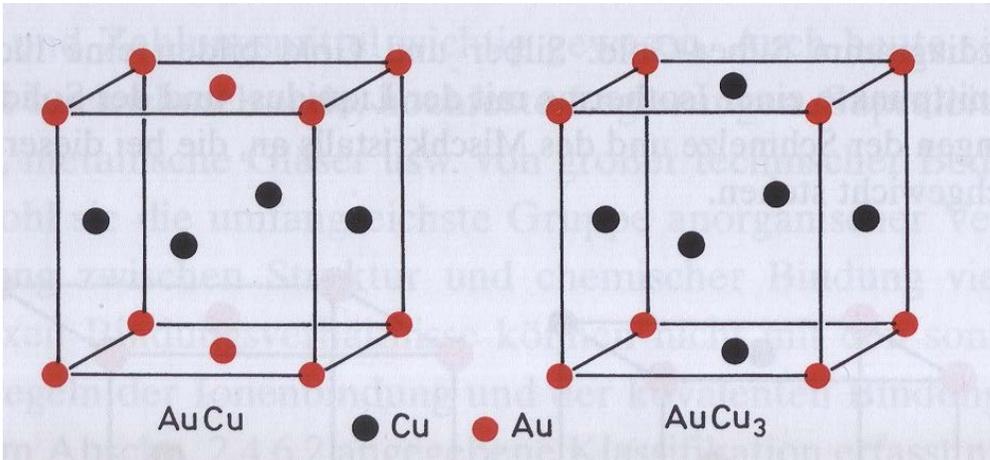
# Mischkristalle





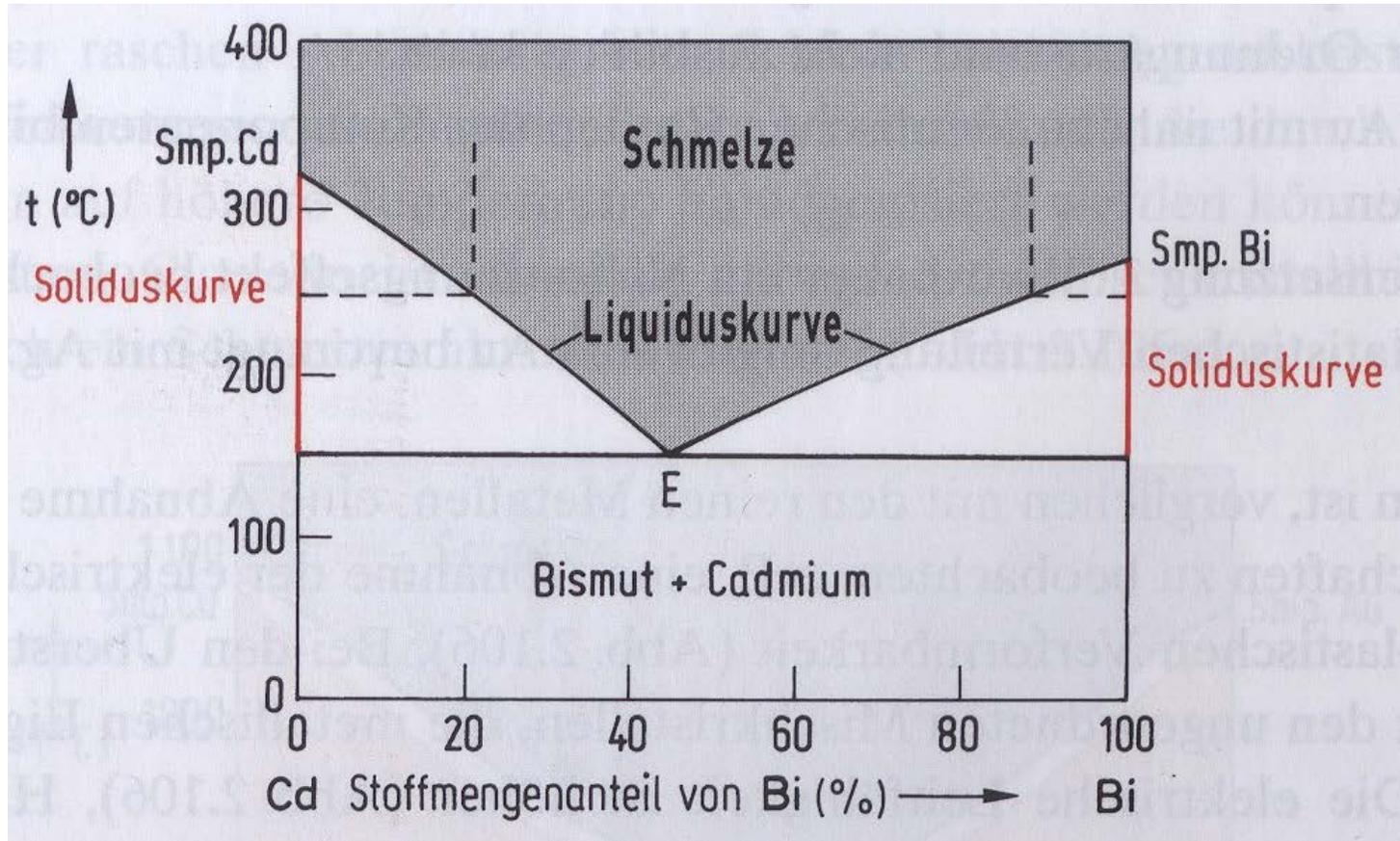
# Mischkristalle

## Überstrukturen



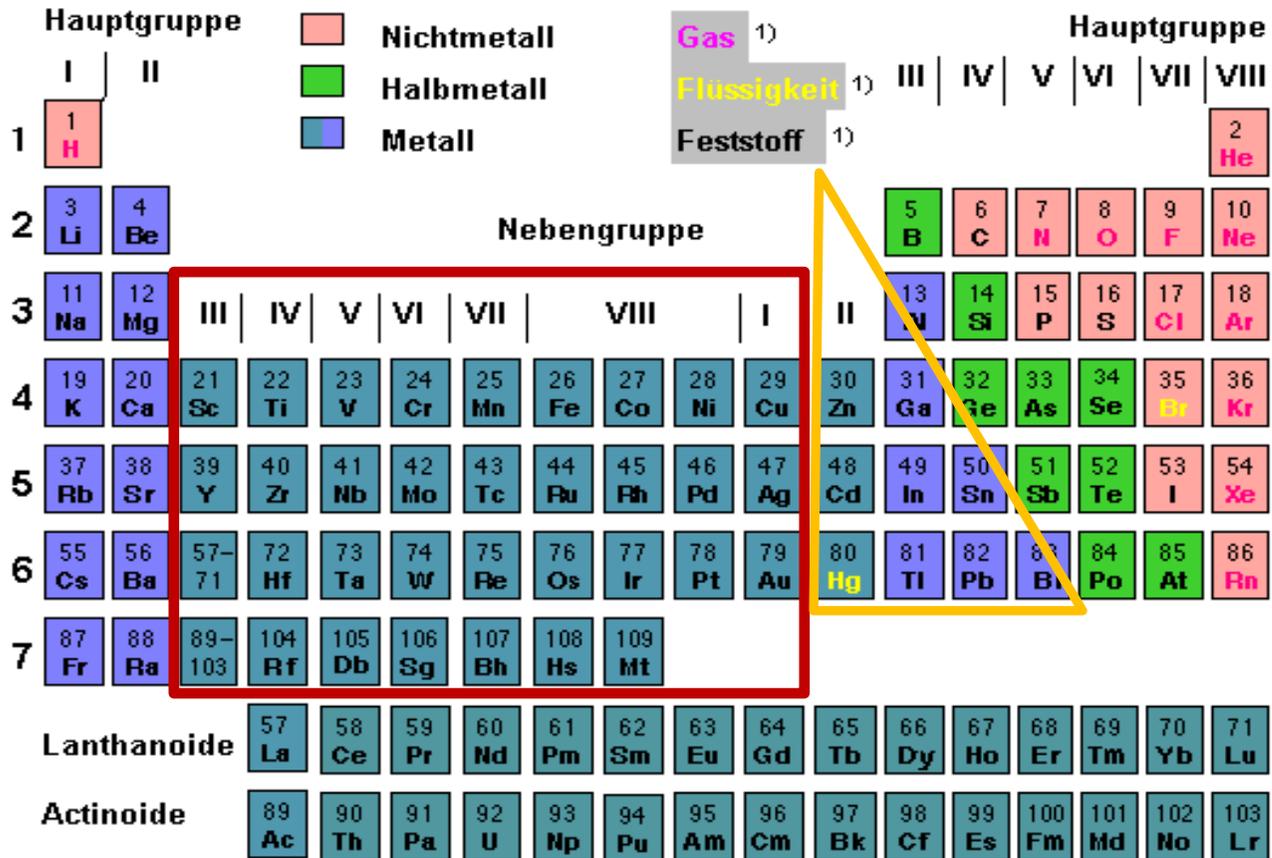


# Mischkristalle





# Hume-Rothery-Phasen



<sup>1)</sup> Aggregatzustand bei 25 °C (298 K) und 101,325 kPa



# Hume-Rothery-Phasen

Verhältnis von Valenzelektronen zu Atomen!

| Phase   | Zusammensetzung   | Valenzelektronenzahl | Atomzahl | Valenzelektronenzahl : Atomzahl |
|---------|---|----------------------|----------|---------------------------------|
| β-Phase | CuZn, AgCd  | 1 + 2                | 2        |                                 |
|         | CoZn <sub>3</sub>   | 0 + 6                | 4        |                                 |
|         | Cu <sub>3</sub> Al  | 3 + 3                | 4        | 3 : 2 = 21 : 14 = 1,50          |
|         | FeAl  | 0 + 3                | 2        |                                 |
|         | Cu <sub>5</sub> Sn  | 5 + 4                | 6        |                                 |
| γ-Phase | Cu <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub> , Ag <sub>5</sub> Cd <sub>8</sub> | 5 + 16               | 13       |                                 |
|         | Fe <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub>                                  | 0 + 42               | 26       | 21 : 13 = 1,62                  |
|         | Cu <sub>9</sub> Al <sub>4</sub>                                   | 9 + 12               | 13       |                                 |
|         | Cu <sub>31</sub> Sn <sub>8</sub>                                  | 31 + 32              | 39       |                                 |
| ε-Phase | CuZn <sub>3</sub> , AgCd <sub>3</sub>                             | 1 + 6                | 4        |                                 |
|         | Ag <sub>5</sub> Al <sub>3</sub>                                   | 5 + 9                | 8        | 7 : 4 = 21 : 12 = 1,75          |
|         | Cu <sub>3</sub> Sn  | 3 + 4                | 4        |                                 |

Die Valenzelektronenzahl der Metalle der 8. und 9. Nebengruppe muss null gesetzt werden.



## Hume-Rothery-Phasen

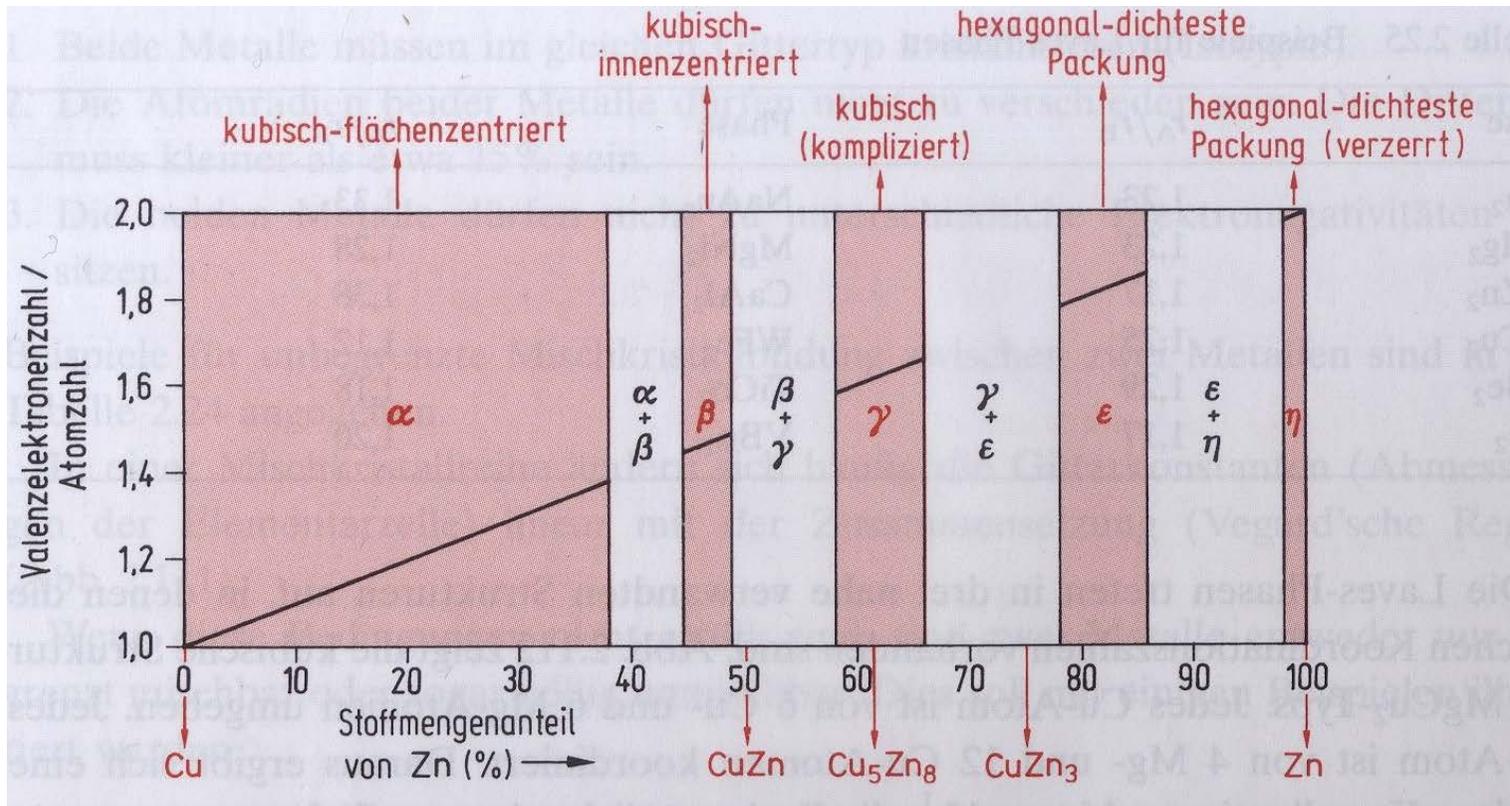
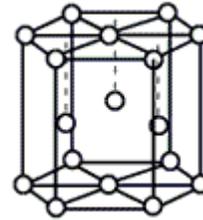
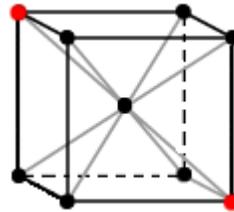
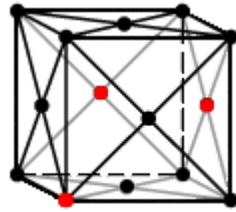
1.  $\alpha$ -Phase: VEK  $\approx$  4:3: kubisch flächenzentrierte Elementarzelle (Cu-Typ)
2.  $\beta$ -Phase: VEK  $\approx$  3:2: kubisch innenzentrierte Elementarzelle (W-Typ)
3.  $\beta'$ -Phase: VEK  $\approx$  3:2: kubisch innenzentrierte Elementarzelle (CsCl-Typ)
4.  $\gamma$ -Phase: VEK  $\approx$  21:13: komplexe kubische Elementarzelle mit 52 Atomen
5.  $\delta$ -Phase: große kubische Struktur
6.  $\xi$ -Phase: hexagonal dichteste Packung (Mg-Typ)
7.  $\varepsilon$ -Phase: VEK  $\approx$  7:4: hexagonal dichteste Packung (Mg-Typ)
8.  $\eta$ -Phasen: statistische Varianten des  $\beta$ -Mn-Typs



# Messing

(Cu + Zn)







## Messing

- Cu + Zn (charakteristische Goldfarbe)
- Nicht durch Wärmebehandlung härtbar
- Cu fcc (kubisch-flächenzentriert) mit gelöstem Zn
- Ab 38,95% Zn Änderung des Kristallgitters
- $T < 470^{\circ}\text{C}$  CsCl-Struktur sonst (kubisch-raumzentriert mit stat. Verteilung)
- Ab 97,25% Zn hexagonale Struktur des Zn



# Messing

Verwendung:

- Schmuck(-elemente) als Goldimitat
- Militär (Kartuschen, Patronen) - weiches Material

Pb Zusatz für Selbstschmiereigenschaft

Neusilber:

- Cu Ni Zn
- Korrosionsbeständig
- Härten nur durch Kaltverformung
- (Zuerst in China produziert dann in Dtl nachgemacht)
- Verwendet in vielen „silbernen“ Kleinteilen wie Schlüssel



# Bronze

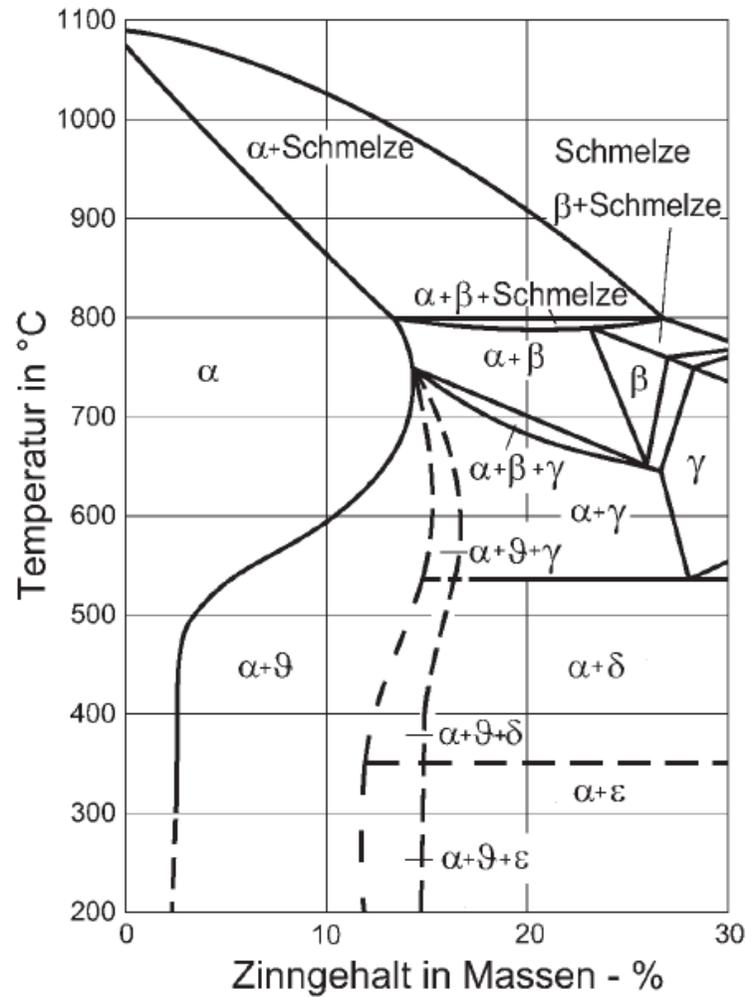
(Cu + Sn)





# Bronze

- Cu + Sn (seit der Antike wohl bekannt)
- Bis 8,5% Sn Knetlegierung
  - Gezielte Kaltverformung (walzen, ziehen) unterhalb Rekristallisationstemperatur mit Zwischenglühen
- Bis 22% Sn Gusslegierung
- Ni Zusatz für Festigkeit
- Pb für Zerspanbarkeit und Notlaufeigenschaft
  - Pb lagert sich elementar an Korngrenze an
- Komplexere Legierungen für Schiffsschrauben
- Viele CuX Legierungen Bronzen genannt
  - Z.B. Al-Bronzen, Mn-Bronzen (beide Sn-frei)





## Die Euromünzen

Silberteil: CuNi25

- (wie D-Mark)

Goldteil: CuZn20Ni5

- (Mittelplatte hat Ni-Kern)

10 bis 50 Cent: CuAl5Zn5Sn1

- (Nordisch Gold)

1 bis 5 Cent: Stahl mit Cu Mantel

- (nicht magnetisierbar)





# Stahl

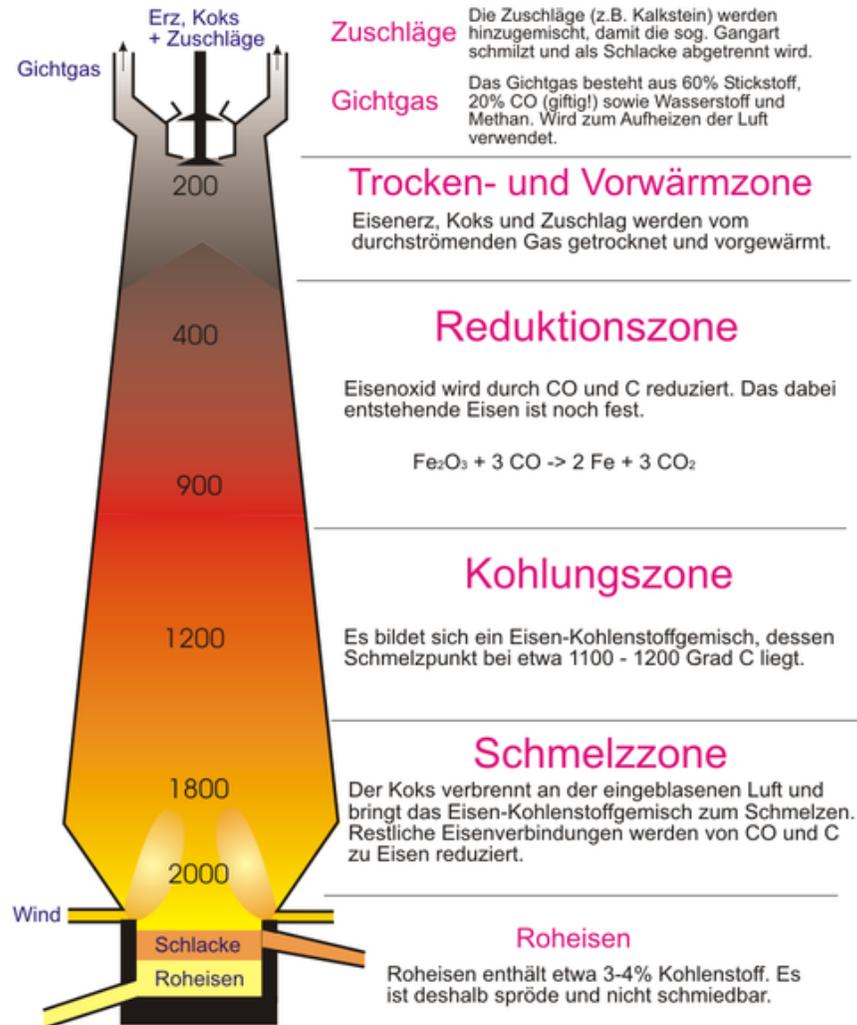


Quelle: Deutsche Fotothek



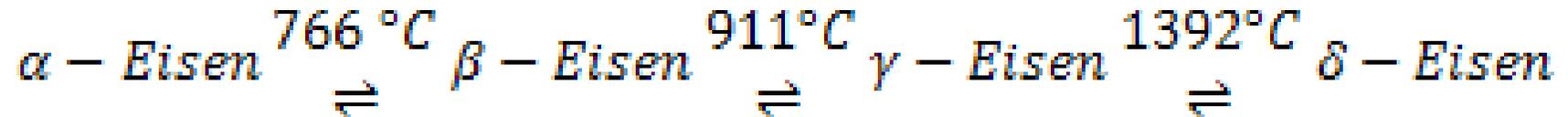
# Stahl

- Primärproduktion 789 Mio. t Roheisen
  - Zzgl. Recycling
  
- Vorkommen
  - Erdkruste 4,7% - 6,2%
  
- Gewinnung:
  - Im Hochofen bei bis zu 1600°C
  - Schlackebildner (Kalk, Tonerden, Kieselsäuren)





# Stahl



- $\alpha$  – Eisen: Kubisch Raumzentriert, ferromagnetisch
- $\beta$  – Eisen: Wie  $\alpha$  jedoch paramagnetisch
- $\gamma$  – Eisen: Kubisch Flächenzentriert
- $\delta$  – Eisen: Kubisch Raumzentriert

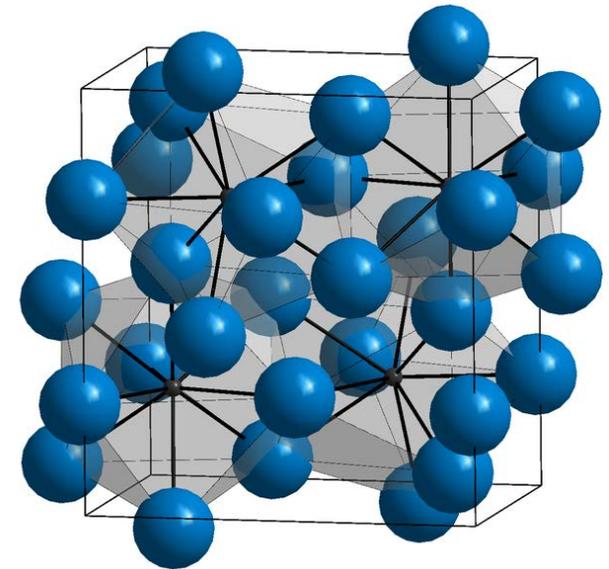
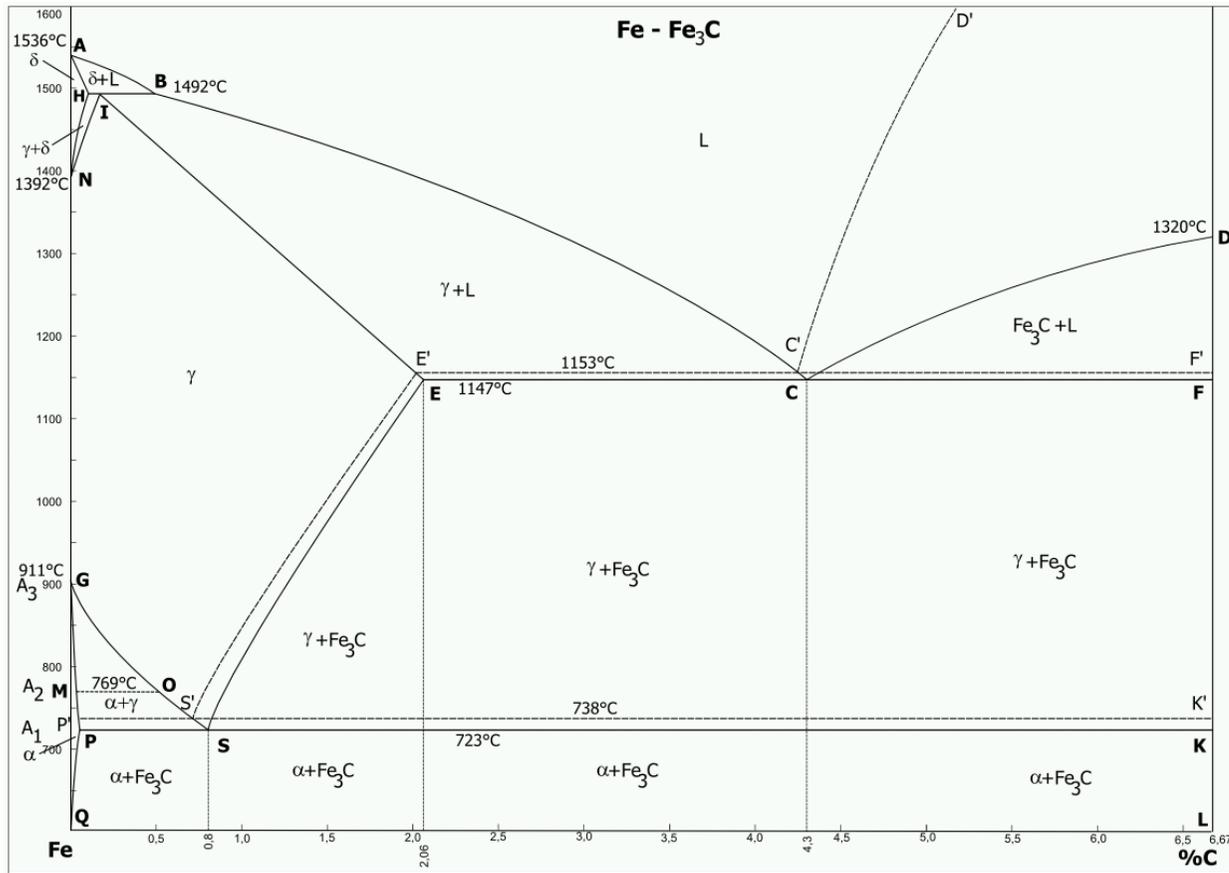


# Stahl

- Hauptbestandteil Eisen mit 0,002 bis 2,06 % C
- Eigentlich Legierung aus Fe und  $\text{FeC}_3$
- Eigenschaften abhängig von Legierungsbestandteilen und Bearbeitung
- Einteilung:
  - Unlegierte Stähle
  - Niederlegierte Stähle (1-5% Legierungsanteile)
  - Hochlegierte Stähle (>5% Legierungsanteile)
- Heterogener Mischkristall aus Fe-Modifikationen



# Eisen-Kohlenstoff-Diagramm





# Gusseisen

- $\text{FeC}_3 \rightarrow \text{Fe} + 3\text{C}$
- C kann laminar oder kugelartig vorliegen (Grauguss)
- $\text{C} > 2\%$  sowie  $\text{Si} > 1,5\%$  (+ Mn, Cr, Ni)
- Nicht schmiedbar, nur durch Gießen formbar
- Grauguss (C als Graphit)
  - Eigenschaften von Form des Graphits abhängig (Lamellen, Kugeln)
- Weißes Gusseisen (C als  $\text{FeC}_3$ )





## Legierte Stähle

- Nichtrostender Stahl
  - (nicht mit Edelstahl zu verwechseln; **Edelstahl** (nach EN 10020): Bezeichnung für legierte oder unlegierte Stähle mit besonderem Reinheitsgrad, zum Beispiel Stähle, deren Schwefel- und Phosphorgehalt (sogenannte Eisenbegleiter) 0,025 % nicht überschreitet.)
  - Etwa 13 % Cr Gehalt
  - Sorgt für passivierende  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Schicht
  - Nicht gegen Cl- stabil
  - Ni, Mn, Co, Mo für bessere Korrosionsbeständigkeit und mechanische Eigenschaften
  - C bildet CrC (wird durch Nb und Ti unterbunden), Hoher C-Gehalt reduziert Cr-Gehalt
  - Zur Härtebarkeit Mo und V



## Legierte Stähle

- Gebräuchliche nichtrostende Stähle:
  - V2A, X5CrNi18-10
  - Duplex X2CrNiMoN22-5-3
- Invar
  - Eisen-Nickel Stahl (FeNi36)
  - Bei bestimmten T-Bereich sehr kleine bis negativer Wärmeausdehnungskoeffizient (Längenausdehnung 20-90°C = 1,7 – 2,0 \* 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>)
  - 1920 Nobelpreis Physik an Charles Édouard Guillaume



# Legierte Stähle

- Zusätze (kleine Auswahl)
  - Al: Bildet Nitride (Nitrierstahl), harte temperaturbeständige Stähle
  - Cr: Karbidbilder, ab 12% korrosionshemmend, steigert Verschleißfestigkeit, senkt kritische Abkühlgeschwindigkeit.
  - C: Senkt Schmelzpunkt,  $\text{FeC}_3$  wirkt härtend, versprödet, senkt Schmiedbarkeit
  - S: Erhöht Zerspanbarkeit, senkt Duktilität
  - Si: Macht Schmelze flüssiger, mindert Zähigkeit
  - Ti: verhindert interkristalline Korrosion