

## 4. Substitutionsmischkristalle, HUME-ROTHERY-Phasen



Vorlesung INTERMETALLISCHE PHASEN, Sommersemester 2024  
Stefanie Gärtner (UR), Constantin Hoch (LMU), Caroline Röhr (ALU)

4.  
Substitutions-  
mischkristalle,  
HUME-ROTHERY-  
Phasen

Substitutions-  
mischkristalle

Einleitung

Ordnungs-  
varianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester  
Kugelpackungen

O/D-Phasen-  
übergänge

physikalische  
Eigenschaften

HUME-ROTHERY-  
Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

elektronische  
Strukturen

Eigenschaften,  
Verwendung

Zusammen-  
fassung

## 1 Substitutionsmischkristalle

Einleitung

Ordnungsvarianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester Kugelpackungen

O/D-Phasenübergänge

physikalische Eigenschaften

## 2 HUME-ROTHERY-Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

elektronische Strukturen

Eigenschaften, Verwendung

## 3 Zusammenfassung

4.

Substitutions-  
mischkristalle,  
HUME-ROTHERY-  
Phasen

Substitutions-  
mischkristalle

Einleitung

Ordnungs-  
varianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester  
Kugelpackungen

O/D-Phasen-  
übergänge

physikalische  
Eigenschaften

HUME-ROTHERY-  
Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

elektronische  
Strukturen

Eigenschaften,  
Verwendung

Zusammen-  
fassung

## 1 Substitutionsmischkristalle

### Einleitung

### Ordnungsvarianten

#### Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester Kugelpackungen

### O/D-Phasenübergänge

### physikalische Eigenschaften

## 2 HUME-ROTHERY-Phasen

### Einleitung

### Phasenfolgen

### Strukturchemie

### elektronische Strukturen

### Eigenschaften, Verwendung

## 3 Zusammenfassung

4.

## Substitutionsmischkristalle, HUME-ROTHERY- Phasen

### Substitutionsmischkristalle

#### Einleitung

#### Ordnungsvarianten

##### Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester Kugelpackungen

#### O/D-Phasenübergänge

#### physikalische Eigenschaften

### HUME-ROTHERY-Phasen

#### Einleitung

#### Phasenfolgen

#### Strukturchemie

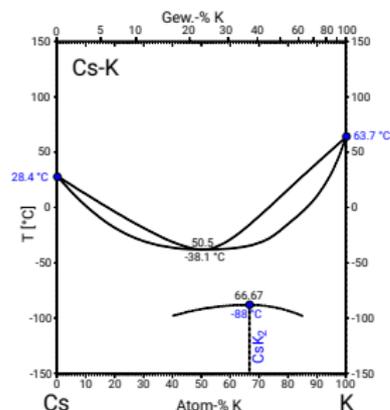
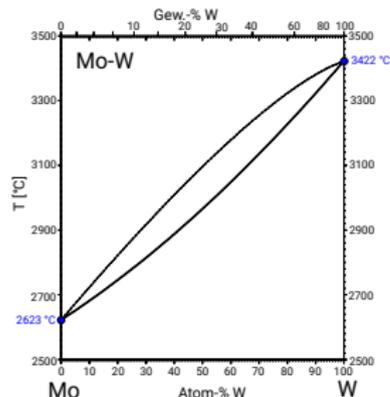
#### elektronische Strukturen

#### Eigenschaften, Verwendung

### Zusammenfassung

# Grundlagen Substitutionsmischkristalle

- ▶ lückenloser Ersatz der beiden Atomsorten
- ▶ vollständige Löslichkeit im festen Zustand
- ▶ feste Lösungen (solid solution, ss)
- ▶ (Substitutions)-Mischkristalle
- ▶ mikroskopisch homogen  $\mapsto$  eine Phase
- ▶  $WW_{AA} \approx WW_{BB} \approx WW_{AB}$
- ▶ **Bedingungen:**
  - ▶ Metalle isotyp
  - ▶ 'chemisch ähnlich'
  - ▶ EN-Differenz  $\Delta\chi$  klein
  - ▶ gleiche (oder ähnliche) v.e.-Zahl
  - ▶ Radiendifferenz  $\Delta r < 15\%$
- ▶ **Beispiele** (Metallradien und Differenz)  $\Rightarrow$ 
  - ▶ Mo (140 pm) – W (141 pm) ( $\Delta r = 0.7\%$ )
  - ▶ K (238 pm) – Cs (273 pm) ( $\Delta r = 12.8\%$ )
- ▶ **Strukturen:**
  - ▶ isotyp zu beiden Randphasen
  - ▶ statistische Verteilung der Atomsorten



4.

## Substitutionsmischkristalle, HUME-ROTHERY-Phasen

### Substitutionsmischkristalle

#### Einleitung

#### Ordnungsvarianten

#### Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester Kugelpackungen

#### O/D-Phasenübergänge

physikalische Eigenschaften

### HUME-ROTHERY-Phasen

#### Einleitung

#### Phasenfolgen

#### Strukturchemie

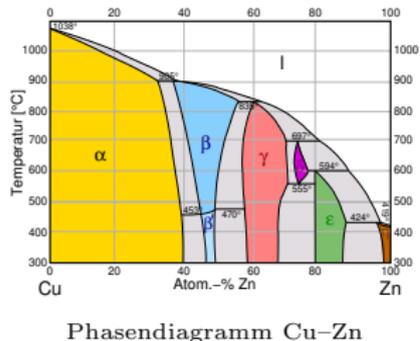
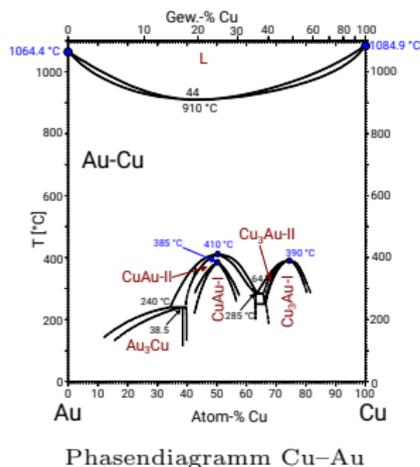
elektronische Strukturen

Eigenschaften, Verwendung

### Zusammenfassung

# Grenzen des lückenlosen Element-Ersatzes

- ▶ **leichte Abweichungen** von Radien-Kriterien (bzw. EN oder v.e.-Zahl)
- ▶  $\mapsto$  vollständige **Löslichkeit** nur bei **hohen Temperaturen**
- ▶ **Beispiele** (Metallradien und Differenz)  $\Rightarrow$ 
  - ▶ Cu (128 pm) – Au (144 pm) ( $\Delta r = 11.1\%$ )
  - ▶ bei niedrigeren  $T \mapsto$  Bildung von Überstrukturen = Ordnungsvarianten ( $\Downarrow$ )
- ▶ etwas **stärkere Abweichungen**, vor allem der v.e.-Zahl
- ▶  $\mapsto$  terminale Phasen nicht isotyp
- ▶ Löslichkeit nur im (kleineren) Randbereich  $\mapsto$  **Randlöslichkeit** (Phasenbreiten der terminalen Phasen)
- ▶ **Beispiele:** (s. letzte Stunde; Messing)
  - $\alpha$ : Cu + Zn: bis 38.4 % Zn
  - $\eta$ : Zn + Cu: bis 2.3 % Cu



4.

Substitutions-  
mischkristalle,  
HUME-ROTHERY-  
Phasen

Substitutions-  
mischkristalle

Einleitung

Ordnungs-  
varianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester  
Kugelpackungen

O/D-Phasen-  
übergänge

physikalische  
Eigenschaften

HUME-ROTHERY-  
Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

elektronische  
Strukturen

Eigenschaften,  
Verwendung

Zusammen-  
fassung

## 1 Substitutionsmischkristalle

Einleitung

Ordnungsvarianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester Kugelpackungen

O/D-Phasenübergänge

physikalische Eigenschaften

## 2 HUME-ROTHERY-Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

elektronische Strukturen

Eigenschaften, Verwendung

## 3 Zusammenfassung

4.

Substitutions-  
mischkristalle,  
HUME-ROTHERY-  
Phasen

Substitutions-  
mischkristalle

Einleitung

Ordnungs-  
varianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester  
Kugelpackungen

O/D-Phasen-  
übergänge

physikalische  
Eigenschaften

HUME-ROTHERY-  
Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

elektronische  
Strukturen

Eigenschaften,  
Verwendung

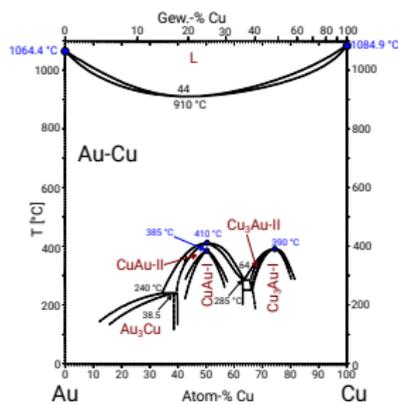
Zusammen-  
fassung

# Überstrukturen, Ordnungsvarianten

- ▶ Bedingungen für Bildung fester Lösung nur wenig verletzt, meist  $\Delta r = 15\text{-}20\%$
- ▶  $\mapsto$  bei niedrigerer  $T \mapsto$  Überstrukturen, Ordnungsvarianten
- .....
- ▶ Beispiel: Cu–Au (beide f.c.c.)  $\mapsto$  Überstrukturen bei CuAu und Cu<sub>3</sub>Au

## ▶ Strukturchemie:

- ▶ einfache Metallpackungen mit geordneter Atomverteilung
- ▶ Minimalkomponente möglichst nur von Maximalkomponente koordiniert
- ▶ **Symmetrierniedrigung**; Ausbildung **kristallographischer Untergruppen**<sup>1</sup>
  - t 'translationengleich': die primitive (!) EZ bleibt gleich gross, die Symmetrie darin ist ausgedünnt (Zwillings-Domänen)
  - k 'klassengleich': die Kristallklasse bleibt erhalten, die primitive (!) EZ ist vergrößert (um 'Index' des Symmetrieabstiegs)<sup>2</sup> (Antiphasen-D.)
  - i 'isomorph': wie k, aber auch die Raumgruppe bleibt gleich
- ▶ 'Index' des Symmetrieabstiegs: Verhältnis der Ordnungen von Gruppe:Untergruppe<sup>2</sup>
- ▶ Strukturen jeweils basierend auf einer der Basis-Metallstrukturen  $\Downarrow$



4.

Substitutions-  
mischkristalle,  
HUME-ROTHERY-  
Phasen

Substitutions-  
mischkristalle

Einleitung

Ordnungs-  
varianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester  
Kugelpackungen

O/D-Phasen-  
übergänge

physikalische  
Eigenschaften

HUME-ROTHERY-  
Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

elektronische  
Strukturen

Eigenschaften,  
Verwendung

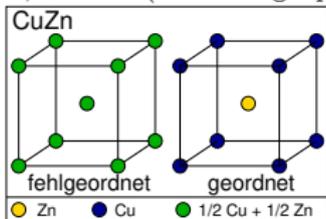
Zusammen-  
fassung

<sup>1</sup>: PDF Gruppe-Untergruppe-Seminar DD 2022

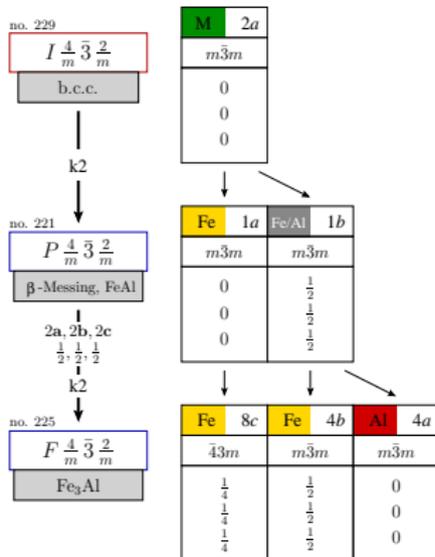
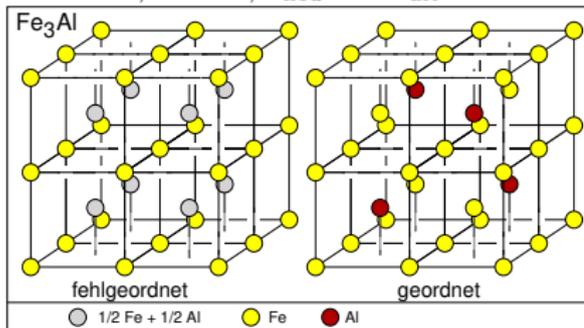
<sup>2</sup>: z.B. Ordnung 2 für k2/i2: Verdopplung des Volumens der EZ

# Ordnungsvarianten von b.c.c. ( $cI2$ , $Im\bar{3}m$ )

- AB**
- ▶ besonders günstig/häufig
  - ▶ nur ungleiche Nachbarn
  - ▶  $\beta$ -Messing (= CsCl-Typ)
  - ▶  $cP2$ ,  $Pm\bar{3}m$  (k2-Untergruppe)



- AB<sub>3</sub>**
- ▶ Fe<sub>3</sub>Al
  - ▶  $cF16$ ,  $Fm\bar{3}m$ ,  $a_{\text{neu}} = 2 a_{\text{alt}}$



Symmetrie-Stammbaum dazu

## 4. Substitutionsmischkristalle, HUME-ROTHERY-Phasen

### Substitutionsmischkristalle

Einleitung

Ordnungsvarianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester Kugelpackungen

O/D-Phasenübergänge

physikalische Eigenschaften

### HUME-ROTHERY-Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

elektronische Strukturen

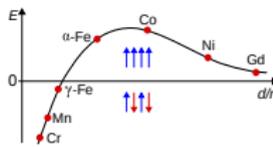
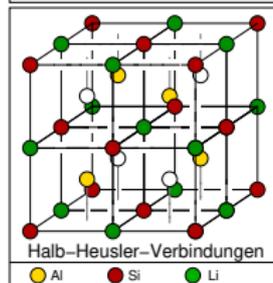
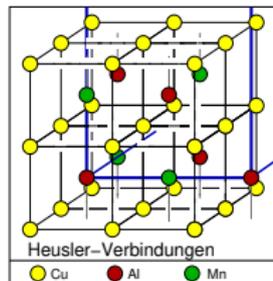
Eigenschaften, Verwendung

### Zusammenfassung

# Ordnungsvarianten von b.c.c. ( $cI2$ , $Im\bar{3}m$ ) (Forts.)

## $X_2YZ$ HEUSLER-Verbindungen<sup>1</sup>

- ▶  $cF16$ ,  $Fm\bar{3}m$  (geordnetes  $Fe_3Al$ , s.o.)
- Z:  $p$ -Block-Element: Al, Ga, Si, Ge, Sn (f.c.c.)
- Y: Mn (V, Cr, Fe) (in OL)
- X:  $d$ -Block-Elemente, z.B. Cu, Co, Ni, Fe, Pt (in TL)



BETHE-SLATER-Plot

## $XYZ$ Halb-HEUSLER-Verbindungen (t2-Untergruppe!)

- ▶  $cF12$ ,  $F\bar{4}3m$ , LiAlSi-Typ (ZINTL!)
- Z:  $p$ -Block-Element (f.c.c.)
- Y:  $L_n$ , Sc, Y, Li, Mg (in OL)
- X: Al, Ag,  $d$ -Block-Elemente (in 1/2 der TL)

- ▶ Eigenschaften einstellbar durch breite Substitutionsmöglichkeiten
- ▶ interessante physikalische Eigenschaften
  - ▶ Magnetische Eigenschaften
  - ▶ Bandlücken bzw. Metall-Halbleiter-Übergänge
  - ▶ Thermoelektrika
  - ▶ Supraleiter
- ▶ z.B.  $Cu_2MnAl$ : ferromagnetisch, obwohl keines der beteiligten Elemente selber FM ist

## 4. Substitutionsmischkristalle, HUME-ROTHERY-Phasen

### Substitutionsmischkristalle

Einleitung

Ordnungsvarianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester Kugelpackungen

O/D-Phasenübergänge

physikalische Eigenschaften

### HUME-ROTHERY-Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

elektronische Strukturen

Eigenschaften, Verwendung

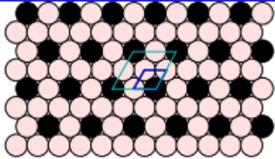
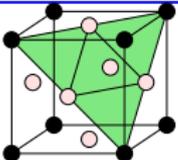
### Zusammenfassung

<sup>1</sup> Carl Ludwig David Friedrich Heusler (1.2.1866-25.10.1947)

# Ordnungsvarianten dichtester Kugelpackungen: $AB_3$

$AB_3$  besonders günstig, da A nur von B koordiniert

- ▶ dreieckige ( $3^6$  von A) 1:3-Ordnung in den Schichten (B bilden 3.6.3.6./Kagomé-Netze)

$AB_3$	f.c.c.	h.c.p.	d.h.c.p.
Stapelfolge Raumgruppe	:ABC:   (c) $Fm\bar{3}m, cF4$	:AB:   (h) $P6_3/mmc, hP2$	:ABAC:   (hc) $P6_3/mmc, hP4$
Schicht-Ord.			
Strukturtyp Raumgruppe $N$ binäre S.	$Cu_3Au$ $Pm\bar{3}m, cP4$ 75	$Ni_3Sn/Mg_3Cd$ $P6_3/mmc, hP8$ 15	$TiNi_3$ $P6_3/mmc, hP16$ 7
EZ			
Polyeder	Kuboktaeder [ $AB_{12}$ ] Oktaeder [ $B_6$ ] (eckverkn.) vgl. kubischer Perowskit	Antikuboktaeder [ $AB_{12}$ ] Okt. [ $B_6$ ] (flächenverkn.) vgl. hex. Perowskit	

4.

Substitutions-  
mischkristalle,  
HUME-ROTHERY-  
Phasen

Substitutions-  
mischkristalle

Einleitung

Ordnungs-  
varianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester  
Kugelpackungen

O/D-Phasen-  
übergänge

physikalische  
Eigenschaften

HUME-ROTHERY-  
Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

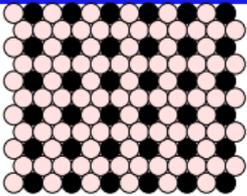
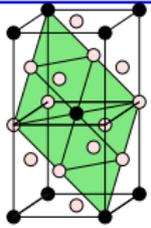
elektronische  
Strukturen

Eigenschaften,  
Verwendung

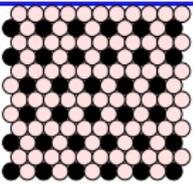
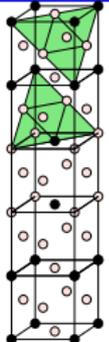
Zusammen-  
fassung

# Ordnungsvarianten dichtester Kugelpackungen: $AB_3$

- ▶ quadratische ( $4^4$ ) Ordnung von A innerhalb der Schichten

$AB_3$	f.c.c.	h.c.p.
Stapelfolge	:ABC:   (c)   :AB:   (h)	
Schicht-Ord.		
Strukturtyp	TiAl <sub>3</sub>	Cu <sub>3</sub> Ti
N binäre S.	7	15
EZ		

- ▶  $3^3 \cdot 4^2$  (gemischte  $3^6$  und  $4^4$ ) Ordnung von A innerhalb der Schichten

$AB_3$	f.c.c.
Stapelfolge	:ABC:   (c)
Schicht-Ord.	
Strukturtyp	ZrAl <sub>3</sub>
EZ	

4.

Substitutions-  
mischkristalle,  
HUME-ROTHERY-  
Phasen

Substitutions-  
mischkristalle

Einleitung

Ordnungs-  
varianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester  
Kugelpackungen

O/D-Phasen-  
übergänge

physikalische  
Eigenschaften

HUME-ROTHERY-  
Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

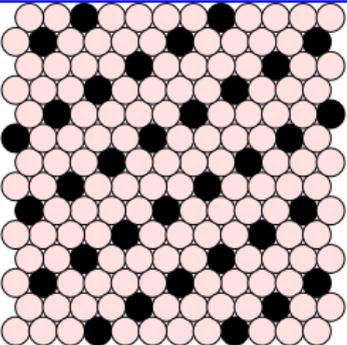
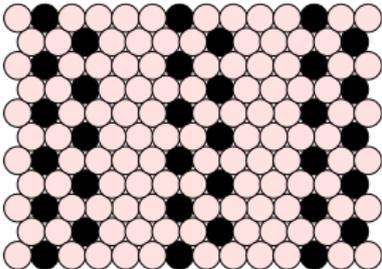
elektronische  
Strukturen

Eigenschaften,  
Verwendung

Zusammen-  
fassung

# Ordnungsvarianten dichtester Kugelpackungen: $AB_4$

- $AB_4$
- ▶ ebenfalls noch häufig (A nur von B koordiniert)
  - ▶ ! zwei unterschiedliche, an Stapelfolge angepasste Varianten der Ebenenordnung

$AB_4$	f.c.c.	h.c.p.
Stapelfolge	:ABC:   (c)	:AB:   (h)
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m, cF4$	$P6_3/mmc, hP2$
Schicht-Ord.		
Strukturtyp	$MoNi_4 (I4/m)$	$ZrAu_4$

4.

Substitutions-  
mischkristalle,  
HUME-ROTHERY-  
Phasen

Substitutions-  
mischkristalle

Einleitung

Ordnungs-  
varianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester  
Kugelpackungen

O/D-Phasen-  
übergänge

physikalische  
Eigenschaften

HUME-ROTHERY-  
Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

elektronische  
Strukturen

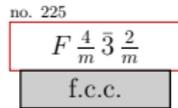
Eigenschaften,  
Verwendung

Zusammen-  
fassung

# Ordnungsvarianten dichtester Kugelpackungen: AB

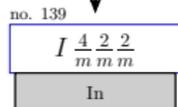
AB ► Verteilung von A und B in einfachen Reihen

AB	f.c.c.	h.c.p.
Stapelfolge	:ABC:   (c)	:AB:   (h)
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m, cF4$	$P6_3/mmc, hP2$
Schicht-Ord.		
Strukturtyp	CuAu-I	CuCd
Raumgruppe	$P4/mmm, tP4$	
N binäre S.	19	3
EZ		

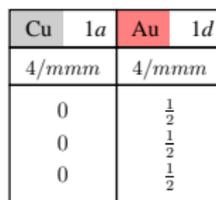
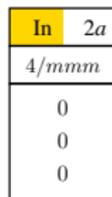
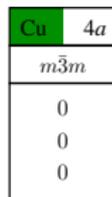
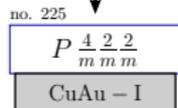


$$\frac{1}{2}\mathbf{a} + \frac{1}{2}\mathbf{b}, \frac{1}{2}\mathbf{a} - \frac{1}{2}\mathbf{b}, \mathbf{c}$$

t3



k2



4.

Substitutions-  
mischkristalle,  
HUME-ROTHERY-  
Phasen

Substitutions-  
mischkristalle

Einleitung

Ordnungs-  
varianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester  
Kugelpackungen

O/D-Phasen-  
übergänge

physikalische  
Eigenschaften

HUME-ROTHERY-  
Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

elektronische  
Strukturen

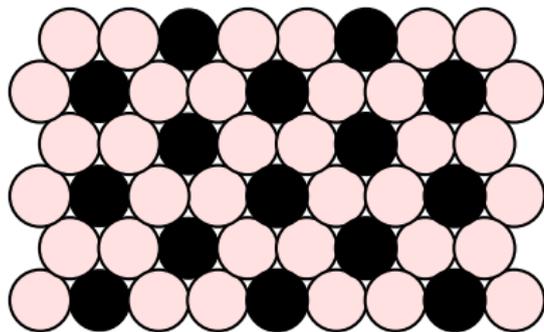
Eigenschaften,  
Verwendung

Zusammen-  
fassung

## Ordnungsvarianten dichtester Kugelpackungen: $AB_2$ ?

- ▶ 1:2-Ordnung innerhalb einer Schicht

A:  $3^6$ -Netze; B:  $6^3$ -Netze



- ▶ beobachtet nur im Wechsel mit reiner  $B_3$ -Schicht und bei h.c.p. Basis-Struktur
- ▶  $\mapsto WA_{15} = WA_{12} + Al_3$ -Schicht

4.

Substitutions-  
mischkristalle,  
HUME-ROTHERY-  
Phasen

Substitutions-  
mischkristalle

Einleitung

Ordnungs-  
varianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester  
Kugelpackungen

O/D-Phasen-  
übergänge

physikalische  
Eigenschaften

HUME-ROTHERY-  
Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

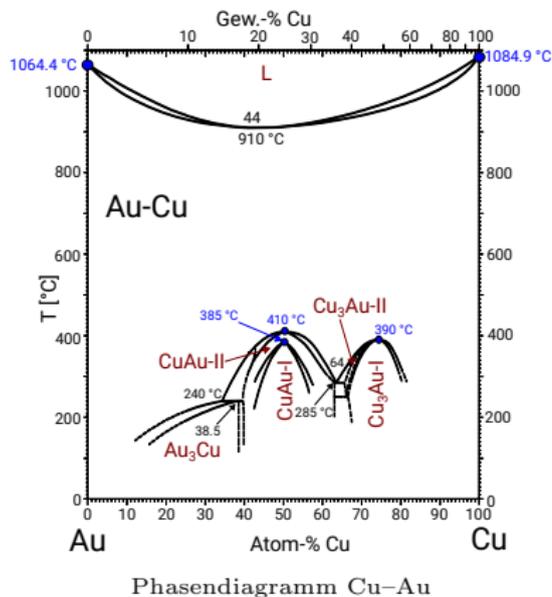
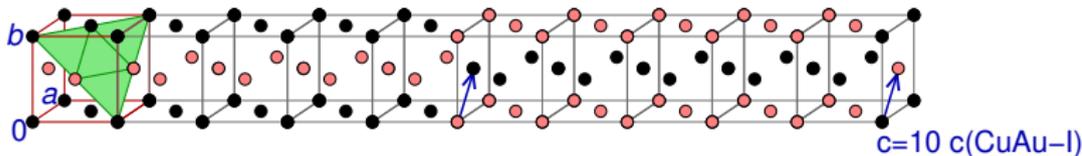
elektronische  
Strukturen

Eigenschaften,  
Verwendung

Zusammen-  
fassung

# Was steckt hinter CuAu-II ??

- ▶ stabil im sehr engen  $T$ -Bereich (385-410 °C zwischen Cu/Au-Mischkristall und CuAu-I)
- ▶ **Struktur:** f.c.c.-Überstruktur mit sehr großer  $c$ -Achse
  - ▶  $oI80$ ,  $Imma$
  - ▶  $a \approx b = 370$  pm,  $c = 3972$  pm
- ▶ regelmässig auftretende Anti-phasendomänen
- ▶ Hinweis auf Mechanismen von D→O-Phasenumwandlungen
- ? Quantifizierung von 'Ordnung'



## 4. Substitutionsmischkristalle, HUME-ROTHERY-Phasen

### Substitutionsmischkristalle

Einleitung

Ordnungsvarianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester Kugelpackungen

O/D-Phasenübergänge

physikalische Eigenschaften

### HUME-ROTHERY-Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

elektronische Strukturen

Eigenschaften, Verwendung

### Zusammenfassung

## 1 Substitutionsmischkristalle

Einleitung

Ordnungsvarianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester Kugelpackungen

O/D-Phasenübergänge

physikalische Eigenschaften

## 2 HUME-ROTHERY-Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

elektronische Strukturen

Eigenschaften, Verwendung

## 3 Zusammenfassung

4.

Substitutions-  
mischkristalle,  
HUME-ROTHERY-  
Phasen

Substitutions-  
mischkristalle

Einleitung

Ordnungs-  
varianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester  
Kugelpackungen

O/D-Phasen-  
übergänge

physikalische  
Eigenschaften

HUME-ROTHERY-  
Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

elektronische  
Strukturen

Eigenschaften,  
Verwendung

Zusammen-  
fassung

# Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergänge

## ▶ Ordnungsgrad $s$

▶  $s = 2p - 1$

$p$  Wahrscheinlichkeit, dass A (und B) auf richtigen Plätzen

$p=1$  vollständig geordnet, alle A (und B) auf ihren korrekten Plätzen  $\mapsto s = 1$

$p=\frac{1}{2}$  vollständig ungeordnet, A ist mit 50 % Wahrscheinlichkeit auf A-Platz  $\mapsto s = 0$

## ▶ Nahordnung, trotz fehlender Fernordnung

- ▶ !! durch Antiphasen- bzw. Zwillingsdomänen
- ▶ !! z.B. bei CuAu-II oben,  $s = 0$ ,  $\sigma$  nahe 1

## ▶ Nahordnungsgrad $\sigma$

▶ Betrachtung der lokalen Umgebung/Verhältnis der Zahl der Kontakte  $q$

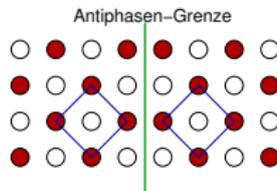
▶  $\sigma = \frac{q - q_d}{q_o - q_d}$

$\sigma=1$  für  $q=q_o$

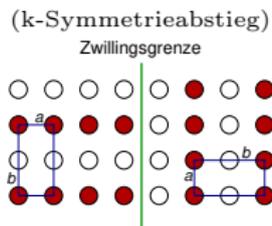
$\sigma=0$  für  $q=q_d$

## ▶ Phasenübergang (Thermodynamik)

- ▶ Energie der Umordnung (Platztausch) immer geringer, je weiter die Ordnung fortgeschritten ist
- ▶  $S$  ändert sich nicht sprunghaft, PU 2. Ordnung
- ▶  $\mapsto$  Verlauf von  $c_p$  gegen  $T$  ( $\lambda$ -Umwandlung)

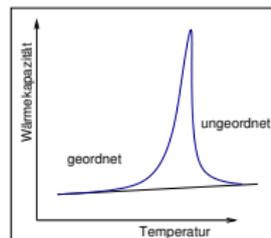


Antiphasen-Domänen (2D)



Zwillings-Domänen (2D)

(t-Symmetrieabstieg)



$\lambda$ -Umwandlung bei CuZn  
( $\beta \rightarrow \beta'$ )

## 4. Substitutionsmischkristalle, HUME-ROTHERY-Phasen

### Substitutionsmischkristalle

Einleitung

Ordnungsvarianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester Kugelpackungen

### O/D-Phasenübergänge

physikalische Eigenschaften

### HUME-ROTHERY-Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

elektronische Strukturen

Eigenschaften, Verwendung

### Zusammenfassung

## 1 Substitutionsmischkristalle

Einleitung

Ordnungsvarianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester Kugelpackungen

O/D-Phasenübergänge

physikalische Eigenschaften

## 2 HUME-ROTHERY-Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

elektronische Strukturen

Eigenschaften, Verwendung

## 3 Zusammenfassung

4.

Substitutions-  
mischkristalle,  
HUME-ROTHERY-  
Phasen

Substitutions-  
mischkristalle

Einleitung

Ordnungs-  
varianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester  
Kugelpackungen

O/D-Phasen-  
übergänge

physikalische  
Eigenschaften

HUME-ROTHERY-  
Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

elektronische  
Strukturen

Eigenschaften,  
Verwendung

Zusammen-  
fassung

# I. Elektrische Eigenschaften

- ▶ elektronische Transporteigenschaft<sup>1</sup>

- ▶ Ohm'sches Gesetz:

$$\mathbf{j}_q = -\sigma \text{grad}U \quad \text{bzw.} \quad \frac{dq}{dt} = -\sigma A \frac{dU}{dx}$$

- ▶ mit der spezifischen elektr. Leitfähigkeit  $\sigma [= \frac{1}{\rho}]$

$$\sigma = Ne\mu$$

- ▶ und der Beweglichkeit  $\mu = \frac{e\tau}{m_e}$  folgt

$$\sigma = \frac{Ne^2\tau}{m_e}$$

! alle Valenzelektronen  $N$  tragen zur Leitf. bei

!  $T$ -Abhängigkeit durch  $\tau(T)$  (Stosszeit) bestimmt

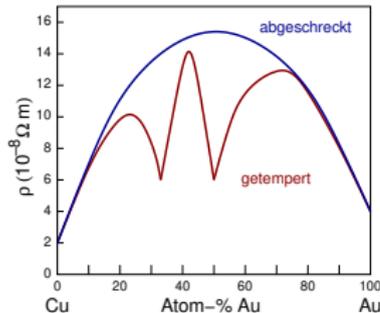
- ▶ typische Werte für  $\tau$  (hochreine Cu-Einkristalle)

300 K:  $10^{-15}$  s (Stöße der  $e^-$  mit Phononen)

4 K:  $10^{-9}$  s (Stöße mit Fremdatomen und Gitterfehlern)

4.

Substitutions-  
mischkristalle,  
HUME-ROTHERY-  
Phasen



- ▶ in Legierungen, z.B. Cu/Au  $\uparrow$

- ▶  $\rho$  i.A. größer als in reinen Metallen

D:  $\rho$  sehr viel größer als in reinen Metallen

O:  $\rho$  geringer als in Mischkristallen

→ Legierungen/intermetallische Phasen NICHT nützlich für Kabel etc.

Substitutions-  
mischkristalle

Einleitung

Ordnungs-  
varianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester  
Kugelpackungen

O/D-Phasen-  
übergänge

physikalische  
Eigenschaften

HUME-ROTHERY-  
Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

elektronische  
Strukturen

Eigenschaften,  
Verwendung

Zusammen-  
fassung

<sup>1</sup> Details s. *Reine Metalle II/2.* Stunde

# Elektrische Leitfähigkeiten: einige Werte

	Band- lücke $E_g$	Ladungsträger- konzentration [ $e^-/\text{cm}^3$ ]	$e^-$ -Beweg- lichkeit $\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	spezifische Leitfähigkeit $\sigma$ [ $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ ]	$T_c$ [K] (SL)	$\kappa$ [W/mK]
K	0	$1.4 \cdot 10^{22}$		$15.9 \cdot 10^6$		
Na	0	$2.65 \cdot 10^{22}$		$23 \cdot 10^6$		
Cu	0	$9.3 \cdot 10^{22}$		$65 \cdot 10^6$		398
Al	0			$38 \cdot 10^6$		247
Hg	0			$4.4 \cdot 10^6$	4.2	
As	0	$2 \cdot 10^{20}$				
Sb	0	$5.5 \cdot 10^{19}$		2.8		
Bi	0	$2.88 \cdot 10^{17}$		1		
Si	1.17 (i)		1350	$4 \cdot 10^{-4}$		
Ge	0.744 (i)		3600	$2.2 \cdot 10^{-4}$		
Te	0.33 (d)					

4.

Substitutions-  
mischkristalle,  
HUME-ROTHERY-  
Phasen

Substitutions-  
mischkristalle

Einleitung

Ordnungs-  
varianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester  
Kugelpackungen

O/D-Phasen-  
übergänge

physikalische  
Eigenschaften

HUME-ROTHERY-  
Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

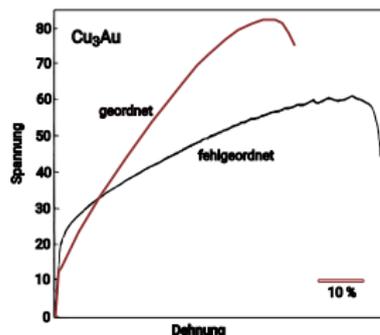
elektronische  
Strukturen

Eigenschaften,  
Verwendung

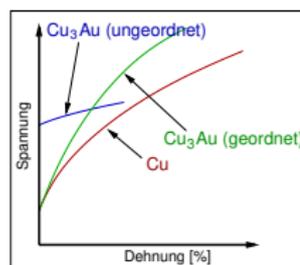
Zusammen-  
fassung

## II. Mechanische Eigenschaften

- ▶ mechanische Polarisierungseigenschaft<sup>1</sup>
- ▶ Spannungs-Dehnungsdiagramme ↓
- ▶ praktische Bulk-Eigenschaften stark von Probenvorbehandlung etc. abhängig
- ▶ kritische Scher-Spannungen in geordneten Legierungen i.A. geringer
- ▶ häufig verringerte Duktilität
- ▶ aber auch abhängig von der Art der Ausordnung
- ▶ z.B.  $\text{Cu}_3\text{Au}$  ⇒
  - D: geringere Steigung (dehnbarer, duktiler)
  - O: bei mittleren Spannungen hohe Steigung, weniger dehnbar  
ausgeprägtere Dehnungshärtung
- ▶ z.B.  $\text{CuAu}$ :
  - D: hart und spröde
  - O: weich wie reines Cu



s.a. 2



nur schematisch!

4.

Substitutions-  
mischkristalle,  
HUME-ROTHERY-  
Phasen

Substitutions-  
mischkristalle

Einleitung

Ordnungs-  
varianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester  
Kugelpackungen

O/D-Phasen-  
übergänge

physikalische  
Eigenschaften

HUME-ROTHERY-  
Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

elektronische  
Strukturen

Eigenschaften,  
Verwendung

Zusammen-  
fassung

<sup>1</sup>: Details s. *Reine Metalle II/2*. Stunde

<sup>2</sup>: N. S. Stoloff, R. G. Davies: The mechanical properties of ordered alloys, *Progress in Materials Science* **13**, 1-84 (1968).

## vgl. 2. Stunde: Mechanische Eigenschaften (vereinfacht)

- ▶  $\sigma$  (Ursache, Spannung) und  $\epsilon$  (Wirkung, Dehnung): Tensoren 2. Stufe  
( $\sigma$ : Streck- und Scher-Komponenten)  $\Rightarrow$

- ▶ Vereinfachung: 1D-Fall, 'Normalspannung', reine Dehnung, ein (1)  $\sigma_{ii}$

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

- ▶ **Spannungs-Dehnungs-Diagramm**  $\Rightarrow$

- ▶ 'elastisches' Verhalten (HOOK'sches G.)

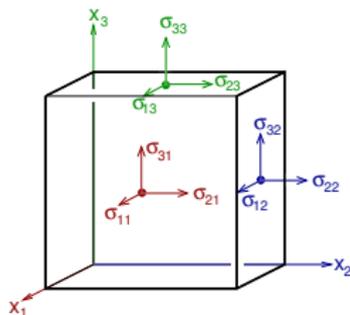
- ▶ Spannungs( $\sigma$ )-Dehnungs( $\epsilon$ )-Kurve mit konstanter Steigung = E-Modul:

$$\Delta\sigma = E\Delta\epsilon$$

- Al (f.c.c.): 69 GPa
- Cu (f.c.c.): 130 GPa
- Fe (b.c.c.): 207 GPa
- $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 380 GPa

- ▶ 'plastisches' Verhalten:

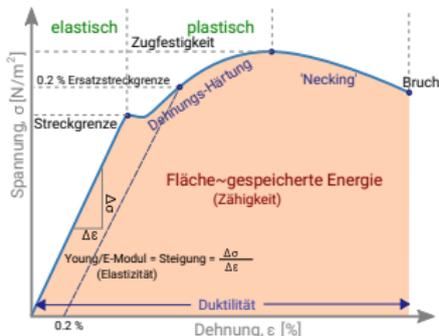
- ▶ bei höheren Spannungen Abweichungen von Linearität
- ▶ Dehnungshärtung, Einschnürung ('Necking'), Bruch



$\sigma_{i,j}$ : 9 Komponenten

$\sigma_{i,i}$  ( $i = j$ ): Normal/Schub-K.

$\sigma_{i,j}$  ( $i \neq j$ ): Scher-Kompon.



Spannungs-Dehnungs-Diagramm

4.

Substitutions-  
mischkristalle,  
HUME-ROTHERY-  
Phasen

Substitutions-  
mischkristalle

Einleitung

Ordnungs-  
varianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester  
Kugelpackungen

O/D-Phasen-  
übergänge

physikalische  
Eigenschaften

HUME-ROTHERY-  
Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

elektronische  
Strukturen

Eigenschaften,  
Verwendung

Zusammen-  
fassung

\*1 N/mm<sup>2</sup> = 1 MPa = 0.001 GPa

## 1 Substitutionsmischkristalle

Einleitung

Ordnungsvarianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester Kugelpackungen

O/D-Phasenübergänge

physikalische Eigenschaften

## 2 HUME-ROTHERY-Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

elektronische Strukturen

Eigenschaften, Verwendung

## 3 Zusammenfassung

4.

Substitutions-  
mischkristalle,  
HUME-ROTHERY-  
Phasen

Substitutions-  
mischkristalle

Einleitung

Ordnungs-  
varianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester  
Kugelpackungen

O/D-Phasen-  
übergänge

physikalische  
Eigenschaften

HUME-ROTHERY-  
Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

elektronische  
Strukturen

Eigenschaften,  
Verwendung

Zusammen-  
fassung

# HUME-ROTHERY-Phasen: Allgemeines



WILLIAM HUME-ROTHERY<sup>2</sup>  
(1899-1968)  
(University of Oxford)

- ▶ **Voraussetzungen:** ähnlich Substitutionsmischkristalle ( $\Delta r < 15\%$ )
- ▶ aber: Komponenten unterschiedlicher Valenz (v.e.-Zahl)

1926 Beobachtung von WILLIAM HUME-ROTHERY<sup>1</sup>

- ▶ Phasenfolge abhängig von der Valenzelektronenkonzentration (v.e.c.)  $\mapsto$  'HUME-ROTHERY-Regeln'

1936 durch N. F. MOTT und H. JONES mittels NFE-Ansatz erklärt (s.u.)

- ▶ **Elemente:** späte A2- + B1-Elemente
- ▶ **Name:**

- ① HUME-ROTHERY-Phasen
- ② Messing-artige Phasen
- ③ Elektronenverbindungen

- ▶ **Beispiel-Systeme**

- ▶ Cu – Zn (Messing); Cu – Sn (Bronze)
- ▶ Cu – Cd, Ag–Cd, Rh – Zn, usw.

<sup>1</sup> W. Hume-Rothery, *J. Inst. Met.*, **35**, 295 (1926); W. Hume-Rothery, G. W. Mabbott, K. M. Channel-Evans, *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **233**, 1 (1934). <sup>2</sup> G. Raynor, *Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society*, **15**, 109-139 (1997).

4.

Substitutionsmischkristalle, HUME-ROTHERY-Phasen

Substitutionsmischkristalle

Einleitung

Ordnungsvarianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester Kugelpackungen

O/D-Phasenübergänge

physikalische Eigenschaften

HUME-ROTHERY-Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

elektronische Strukturen

Eigenschaften, Verwendung

Zusammenfassung

## 1 Substitutionsmischkristalle

Einleitung

Ordnungsvarianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester Kugelpackungen

O/D-Phasenübergänge

physikalische Eigenschaften

## 2 HUME-ROTHERY-Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

elektronische Strukturen

Eigenschaften, Verwendung

## 3 Zusammenfassung

4.

Substitutions-  
mischkristalle,  
HUME-ROTHERY-  
Phasen

Substitutions-  
mischkristalle

Einleitung

Ordnungs-  
varianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester  
Kugelpackungen

O/D-Phasen-  
übergänge

physikalische  
Eigenschaften

HUME-ROTHERY-  
Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

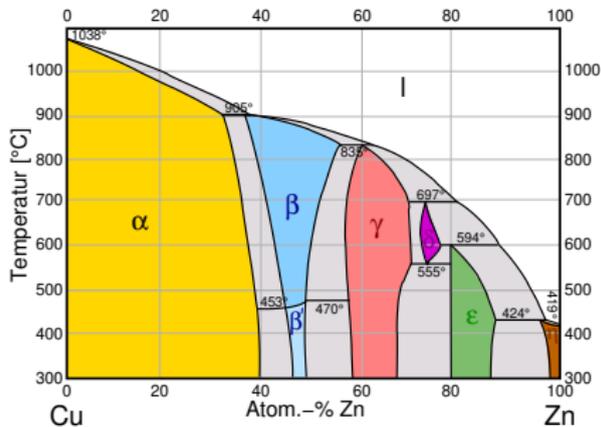
Strukturchemie

elektronische  
Strukturen

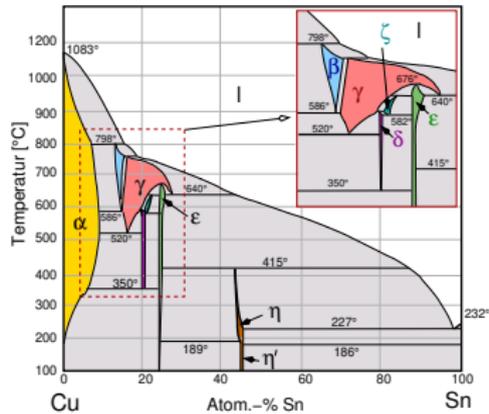
Eigenschaften,  
Verwendung

Zusammen-  
fassung

# typische Phasendiagramme



Cu-Zn: Messing



Cu-Sn: Bronze<sup>1</sup>

## 4. Substitutionsmischkristalle, HUME-ROTHERY-Phasen

### Substitutionsmischkristalle

Einleitung

Ordnungsvarianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester Kugelpackungen

O/D-Phasenübergänge

physikalische Eigenschaften

### HUME-ROTHERY-Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

elektronische Strukturen

Eigenschaften, Verwendung

### Zusammenfassung

<sup>1</sup>Details s. Review: A. Leineweber, *J. Phase Equilib. Diffus.* **44**, 343-393 (2023).

## Phasenfolgen, nach steigender v.e.c.

$\alpha$ : f.c.c., Cu-Typ, wie A2-Element selber

- ▶ bei niedriger v.e.c.
- ▶ Randlöslichkeit von B1 in A2 (Cu, Ag, Au etc.)
- ▶ unterschiedlich breite Einphasengebiete, keine Überstrukturen

$\mu$ :  $\beta$ -Mn-Typ, *cP20*

- ▶ nur in wenigen Systemen (Cu-Si, Ag-Al, Au-Al, Co-Zn)
- ▶ v.e.c. 1.40 bis 1.54

$\beta$ : b.c.c., W-Typ, bei hohen  $T$  statistisch

- ▶ beim Abkühlen  $\mapsto$  geordnete  $\beta'$ -Phase (CsCl-Typ, s.o.)
- ▶ unterschiedlich große Phasenbreiten
- ▶ v.e.c. im Bereich um  $\frac{3}{2} = 1.5 = \frac{21}{14}$

- CuZn:  $\frac{1+2}{2} = \frac{3}{2} = 1.5$
- $\text{Cu}_5\text{Sn}$ :  $\frac{5 \times 1 + 1 \times 4}{6} = \frac{9}{6} = 1.5$
- $\text{Cu}_3\text{In}$ :  $\frac{3 \times 1 + 1 \times 3}{4} = \frac{6}{4} = 1.5$

$\gamma$ :  $3 \times 3 \times 3$  b.c.c.-Überstruktur, *cI52* (s.u.)

- ▶ für v.e.c. um  $\frac{21}{13} = 1.615$

- $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ :  $\frac{5 \times 1 + 8 \times 2}{13} = \frac{21}{13}$
- $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ :  $\frac{31 \times 1 + 8 \times 4}{39} = \frac{63}{39} = \frac{21}{13}$
- $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ :  $\frac{9 \times 1 + 4 \times 3}{13} = \frac{21}{13}$

$\delta$ : meist nur bei hoher Temperatur

- ▶  $6 \times 6 \times 6$  b.c.c.-Überstruktur, *cF416*

$\zeta$ : meist nur bei hoher Temperatur

- ▶ *hP26* (*P6<sub>3</sub>/m* ?), aber ebenfalls b.c.c.-Überstruktur

$\epsilon$ : h.c.p., Mg-Typ, mit  $\frac{c}{a} < 1.633$  ( $\text{Cu}_3\text{Sn}$ : 1.568)

4.

Substitutions-  
mischkristalle,  
HUME-ROTHERY-  
Phasen

Substitutions-  
mischkristalle

Einleitung

Ordnungs-  
varianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester  
Kugelpackungen

O/D-Phasen-  
übergänge

physikalische  
Eigenschaften

HUME-ROTHERY-  
Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

elektronische  
Strukturen

Eigenschaften,  
Verwendung

Zusammen-  
fassung

## Phasenfolgen, nach steigender v.e.c. (Forts.)

$\alpha$ : f.c.c., Cu-Typ, wie A2-Element selber

$\mu$ :  $\beta$ -Mn-Typ,  $cP20$

- ▶ nur in wenigen Systemen (Cu-Si, Ag-Al, Au-Al, Co-Zn)

$\beta$ : b.c.c., W-Typ, bei hohen  $T$  statistisch

- ▶ bei v.e.c. im Bereich um  $\frac{3}{2} = 1.5 = \frac{21}{14}$
- ▶ beim Abkühlen  $\mapsto$  geordnete  $\beta'$ -Phase (CsCl-Typ, s.o.)

$\gamma$ :  $3 \times 3 \times 3$  b.c.c.-Überstruktur,  $cI52$  (s.u.)

- ▶ für v.e.c. um  $\frac{21}{13} = 1.615$

$\delta$ : meist nur bei hoher Temperatur

- ▶  $6 \times 6 \times 6$  b.c.c.-Überstruktur,  $cF416$

$\zeta$ : meist nur bei hoher Temperatur

- ▶  $hP26$  ( $P6_3/m$  ?), aber ebenfalls b.c.c.-Überstruktur

.....

$\epsilon$ : h.c.p., Mg-Typ, mit  $\frac{c}{a} < 1.633$  (Cu<sub>3</sub>Sn: 1.568)

- ▶ in allen Systemen
- ▶ statistisch, aber Überstrukturen berichtet (z.B. Ni<sub>3</sub>Sn-Typ)
- ▶ v.e.c. um  $\frac{21}{12} = 1.75$

- CuZn<sub>3</sub>:  $\frac{1 \times 1 + 3 \times 2}{4} = \frac{21}{12}$
- Cu<sub>3</sub>Sn:  $\frac{3 \times 1 + 1 \times 4}{4} = \frac{7}{4} = \frac{21}{12}$

$\eta$ : h.c.p., Mg-Typ, mit  $\frac{c}{a} > 1.633$  (Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>: ???<sup>1</sup>; Zn: 1.856)

- ▶ statistisch, aber Überstrukturen berichtet ( $\eta'$  etc.)
- ▶ v.e.c.  $\approx 2$

<sup>1</sup>  $hP2/h.c.p.$  (Sn) + Cu in OL  $\mapsto$  NiAs, +  $\delta$  Cu vgl. Ni<sub>2</sub>In;  $\sigma$ : d.h.c.p.

# Beispiele

Phase	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\epsilon$
Struktur	f.c.c.	b.c.c.	b.c.c.-Überstruktur	h.c.p.
v.e.c. (nach HUME-ROTHERY)	1	$\frac{3}{2} = \frac{21}{14} = 1.5$	$\frac{21}{13} = 1.615$	$\frac{21}{12} = 1.75$
maximale Löslichkeit	1.362	1.48	1.538	
(nach MOTT/JONES)				
beobachtet (alle Systeme)		1.36-1.59	1.54-1.70	1.65-1.89
experimentelle Werte				
Cu-Zn	1.284	CuZn (1.48)	Cu <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub> (1.58-1.66)	CuZn <sub>3</sub>
Cu-Sn	1.270	Cu <sub>5</sub> Sn (1.49)	Cu <sub>31</sub> Sn <sub>8</sub> (1.67)	Cu <sub>3</sub> Sn
Cu-Al	1.408	Cu <sub>3</sub> Al (1.48)	Cu <sub>9</sub> Al <sub>4</sub> (1.62-1.77)	-
Cu-In		Cu <sub>3</sub> In	Cu <sub>9</sub> In <sub>4</sub>	-
Fe-Al		FeAl (1.5) <sup>1</sup>		
Co-Zn		CoZn <sub>3</sub> (1.5)	Co <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub> (1.62)	-
Rh-Zn		-	Rh <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub>	-

<sup>1</sup>: s.o. bei b.c.c.-Ordnungsvarianten; v.e.(Fe-Gruppe) = 0

## 4. Substitutionsmischkristalle, HUME-ROTHERY-Phasen

### Substitutionsmischkristalle

Einleitung

Ordnungsvarianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester Kugelpackungen

O/D-Phasenübergänge

physikalische Eigenschaften

### HUME-ROTHERY-Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

elektronische Strukturen

Eigenschaften, Verwendung

### Zusammenfassung

## 1 Substitutionsmischkristalle

Einleitung

Ordnungsvarianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester Kugelpackungen

O/D-Phasenübergänge

physikalische Eigenschaften

## 2 HUME-ROTHERY-Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

**Strukturchemie**

elektronische Strukturen

Eigenschaften, Verwendung

## 3 Zusammenfassung

4.

**Substitutions-  
mischkristalle,  
HUME-ROTHERY-  
Phasen**

**Substitutions-  
mischkristalle**

Einleitung

Ordnungs-  
varianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester  
Kugelpackungen

O/D-Phasen-  
übergänge

physikalische  
Eigenschaften

**HUME-ROTHERY-  
Phasen**

Einleitung

Phasenfolgen

**Strukturchemie**

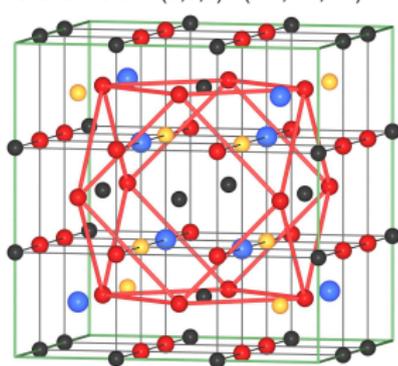
elektronische  
Strukturen

Eigenschaften,  
Verwendung

**Zusammen-  
fassung**

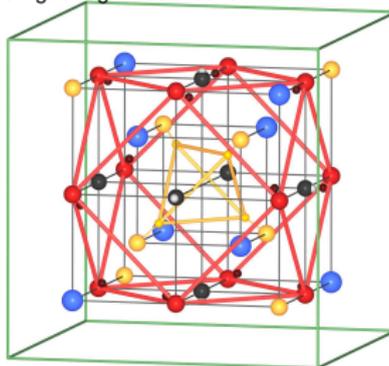
# Struktur von $\gamma$ -Messing (übliche Lehrbuchbeschreibung)

3x3x3 b.c.c. - (0,0,0) - (1/2, 1/2, 1/2)



$Im\bar{3}m$

Umgebung eines 'Lochs'



$I\bar{4}3m$

Kuboktaeder: Zn 24(g)  
 Oktaeder: Cu 12(e)  
 Tetraeder: Zn 8(c)  
 Tetraeder: Cu 8(c)

Würfel

- ▶ durch Symmetrierniedrigung  $\mapsto$  4 verschiedene Atomsorten
  - ▶ Würfel um Loch, bestehend aus zwei Tetraedern: Cu(1) (gold) und Zn(1) (blau), beide 8c
  - ▶ Oktaeder um Loch (schwarz): Cu(2) auf 12e
  - ▶ Kuboktaeder um Loch (rot): Zn(2) auf 24g
- ▶  $Cu_5Zn_8$  damit voll geordnet, 'Kolorierung' nach CN:
  - ▶ Zn(1) auf 8c: 9+1
  - ▶ Zn(2) auf 24g: 11
  - ▶ Cu(1) auf 8c: 12 (Ikosaeder)
  - ▶ Cu(2) auf 12e: 12

4.

Substitutions-  
mischkristalle,  
HUME-ROTHERY-  
Phasen

Substitutions-  
mischkristalle

Einleitung

Ordnungs-  
varianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester  
Kugelpackungen

O/D-Phasen-  
übergänge

physikalische  
Eigenschaften

HUME-ROTHERY-  
Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

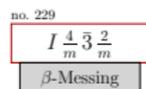
Strukturchemie

elektronische  
Strukturen

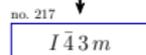
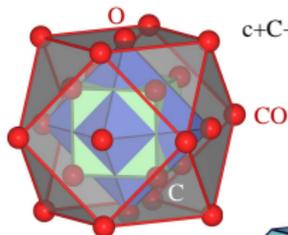
Eigenschaften,  
Verwendung

Zusammen-  
fassung

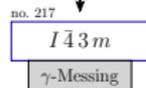
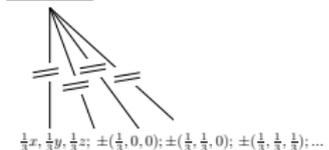
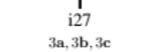
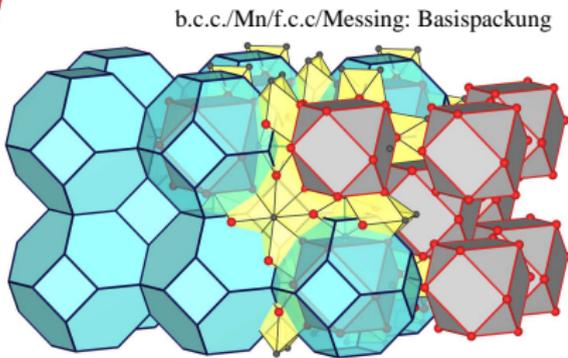
# $\gamma$ -Messing: Beschreibung über Raumparkettierung



<b>M</b>	<b>2a</b>
m3m	
0	
0	
0	

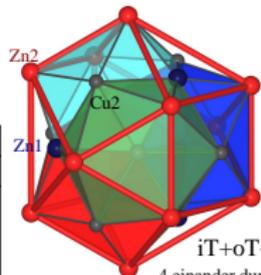


<b>M</b>	<b>2a</b>
$\bar{4}3m$	
0	
0	
0	



leer:	2b	Cu1:	8c	Zn1:	8c	Cu2:	12e	Zn2:	24g
$\bar{4}3m$		$\bar{3}m$		$\bar{3}m$		$2..mm$		$..m$	
0		0.328		0.608		0.356		0.312	
0		x		x		0		x	
0		x		x		0		0.037	

iT oT O CO



iT+oT+O+CO (26 Atome)  
 4 einander durchdringende Icosaeder

4.  
 Substitutions-  
 mischkristalle,  
 HUME-ROTHERY-  
 Phasen

Substitutions-  
 mischkristalle

Einleitung

Ordnungs-  
 varianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester  
 Kugelpackungen

O/D-Phasen-  
 Übergänge

physikalische  
 Eigenschaften

HUME-ROTHERY-  
 Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

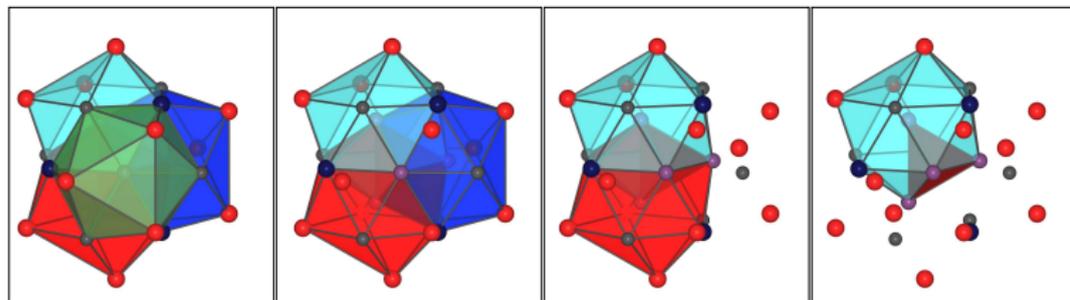
Strukturchemie

elektronische  
 Strukturen

Eigenschaften,  
 Verwendung

Zusammen-  
 fassung

# Struktur von $\gamma$ -Messing



- ▶ Schalen<sup>1</sup> um 'Loch': iT (4, violett) - oT (4, blau) - O (6, schwarz) - CO (12, rot)  $\mapsto$  26 Atome
- ▶ iT = gemeinsames Tetraeder von vier einander durchdringenden Ikosaedern
- ▶ rote Zn-Atome bilden äußeres Kuboktaeder (CO)
- ▶ Packung der Kuboktaeder  $\uparrow$  (vgl. f.c.c., b.c.c.,  $\alpha$ -Mn aus Stunde 1)

iT: inner tetrahedron; oT: outer tetrahedron; O: octahedron; CO: cubo-octahedron

## 1 Substitutionsmischkristalle

Einleitung

Ordnungsvarianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester Kugelpackungen

O/D-Phasenübergänge

physikalische Eigenschaften

## 2 HUME-ROTHERY-Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

elektronische Strukturen

Eigenschaften, Verwendung

## 3 Zusammenfassung

4.

Substitutions-  
mischkristalle,  
HUME-ROTHERY-  
Phasen

Substitutions-  
mischkristalle

Einleitung

Ordnungs-  
varianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester  
Kugelpackungen

O/D-Phasen-  
übergänge

physikalische  
Eigenschaften

HUME-ROTHERY-  
Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

elektronische  
Strukturen

Eigenschaften,  
Verwendung

Zusammen-  
fassung

# Historisches



NEVILL FRANCIS MOTT<sup>2</sup>

(1905-1996)



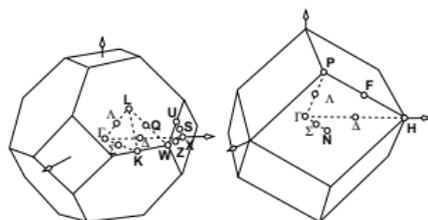
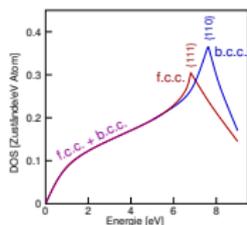
HARRY JONES<sup>3</sup>

(1905-1986)

1928: HUME-ROTHERY  $\mapsto$  Abhängigkeit von v.e.c.

1936: MOTT/JONES  $\mapsto$  Erklärung mit NFE-Ansatz<sup>1</sup>:

- ▶ hohe Stabilität, wenn Fermifläche BZ gerade berührt  $\mapsto$  'Fermi surface/Brillouin zone nesting'
- ▶ Minimierung der Bandenergie
- ▶ kubische Symmetrie passend zur Kugel der freien  $e^-$
- ▶ Grenzen nach MOTT/JONES
  - 1.36 für f.c.c. (Berührung der {111}-Fläche bei L)
  - 1.48 für b.c.c. ({110}-Fläche, N-Punkt)



- ▶ danach jeweils neue Struktur, bei der die Fermikugel gerade die Wände einer BZ berührt
  - 1.538 für  $\gamma$ -Messing (s.u.)

1937: JONES: Rechnungen ohne  $d$ -Bänder  $\mapsto$  falsche v.e.c.

1983: CAHN u.a.: noch keine Erklärung der Phasenfolge

<sup>1</sup> N. F. Mott, H. Jones: The theory of the properties of metals and alloys, Intern. series of monographs on physics, Oxford (1936). <sup>2</sup> <https://www.npg.org.uk/>;

<sup>3</sup> <http://www.jstor.org/stable/769955>

4.

Substitutions-  
mischkristalle,  
HUME-ROTHERY-  
Phasen

Substitutions-  
mischkristalle

Einleitung

Ordnungs-  
varianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester  
Kugelpackungen

O/D-Phasen-  
übergänge

physikalische  
Eigenschaften

HUME-ROTHERY-  
Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

elektronische  
Strukturen

Eigenschaften,  
Verwendung

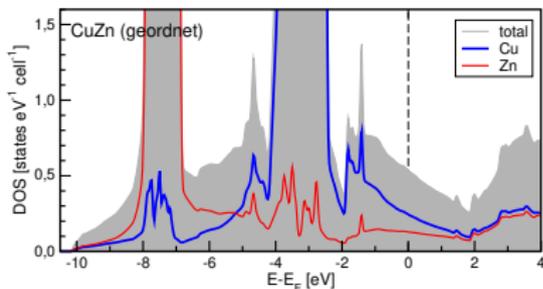
Zusammen-  
fassung

# Erklärung I: $\beta$ -Messing (mit aktueller Theorie<sup>1</sup>)

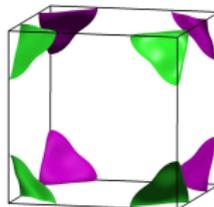
$\alpha$ : mit Zn-Gehalt verändert sich Fermifläche wie für NFE zu erwarten  
(nur wenig über L hinaus besetzt, s. reines Cu in 2. Stunde)

$\beta'$ : geordnete Phase CuZn (*cP2*)

- ▶ fast komplette Füllung der 1. BZ des kubisch *P* (!)-Gitters (Band 11)
- ▶ leichte Besetzung von Band 12
- ▶ DOS mit Pseudo-Bandgap etwas oberhalb  $E_F$
- ▶ *d*-Zustände von Cu relevant!

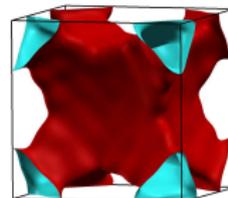


t/p-DOS von CuZn (geordnet)<sup>1</sup>



11. Band:

BZ weitgehend gefüllt



12. Band:

BZ kaum besetzt

4.

Substitutions-  
mischkristalle,  
HUME-ROTHERY-  
Phasen

Substitutions-  
mischkristalle

Einleitung

Ordnungs-  
varianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester  
Kugelpackungen

O/D-Phasen-  
übergänge

physikalische  
Eigenschaften

HUME-ROTHERY-  
Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

elektronische  
Strukturen

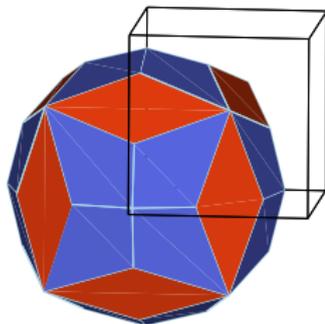
Eigenschaften,  
Verwendung

Zusammen-  
fassung

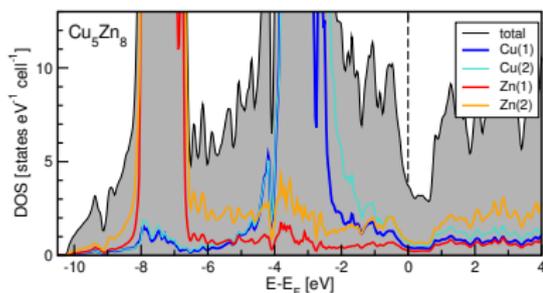
<sup>1</sup> FP-APW, PBE-GGA, Programm WIEN2K, 50000 *k*-Punkte

## Erklärung II: $\gamma$ -Messing (mit aktueller Theorie)

- $\gamma$ :
- ▶ b.c.c.-Überstruktur mit großer kubischer Zelle  $cI52$  (s.o.)
  - ▶ kleine 1. BZ
  - ▶ JONES-Zone aus  $\{114\}$  (blau) und  $\{330\}$  (rote) Flächen (starke Reflexe!)
  - ▶ Berührung einer Kugel entsprechend  $1.54 e^-/\text{Atom}$  ( $80 e^-/\text{EZ}$ ,  $40 \times V^*(1. \text{BZ})$ )
  - ▶ DOS mit ausgeprägtem Pseudo-Bandgap
  - ▶ Abfall der DOS  $\mapsto$  kleiner Sommerfeld-Parameters  $\gamma \mapsto$  geringe Wärmekapazität  $c_e$



JONES-Zone



t/p-DOS von  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ <sup>1</sup>

<sup>1</sup> FP-APW, PBE-GGA, Programm WIEN2K, 50000  $k$ -Punkte

## 1 Substitutionsmischkristalle

Einleitung

Ordnungsvarianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester Kugelpackungen

O/D-Phasenübergänge

physikalische Eigenschaften

## 2 HUME-ROTHERY-Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

elektronische Strukturen

Eigenschaften, Verwendung

## 3 Zusammenfassung

4.

Substitutions-  
mischkristalle,  
HUME-ROTHERY-  
Phasen

Substitutions-  
mischkristalle

Einleitung

Ordnungs-  
varianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester  
Kugelpackungen

O/D-Phasen-  
übergänge

physikalische  
Eigenschaften

HUME-ROTHERY-  
Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

elektronische  
Strukturen

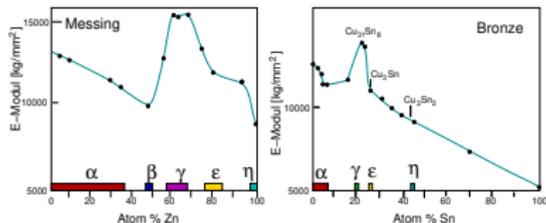
Eigenschaften,  
Verwendung

Zusammen-  
fassung

# Eigenschaften und Verwendung von Messing und Bronze

## Messing (Cu-Zn)

- ▶ ca. 20 % Zn = 'Rotmessing', dehnbar  $\rightarrow$  Plättchen: unechtes Blattgold
- ▶ 20-40 % Zn = 'Gelbmessing',  $\rightarrow$  Maschinenteile
- ▶ 80 % Zn = 'Weißmessing', spröde, kann nur gegossen werden
- ▶ kontinuierliche Änderung des E-Moduls, aber  $\gamma$ -Phase steifer



E-Module von Messing und Bronze

Glanz/Farben s. Filmchen 'Geld fälschen'

## Bronze (Cu-Sn)

- ▶ ca. 7 Gew.-% (3 Atom-%) Sn: 'Knetlegierungen', umformbar, für zähfeste Maschinenteile  $\downarrow$ , reine  $\alpha$ -Phase



- ▶ 'Phosphorbronze' 7 % Sn+0.5 % P  $\rightarrow$  zähfeste Maschinenteile, Achsenlager, Gitarrensaiten
- ▶ 20-25 Gew.-% (13 Atom-%) Sn: 'Glockenbronze'  $\Rightarrow$ , 'Gusslegierungen', elastisch, zäh, korrosionsbeständig

alle %-Angaben in Gewichts-%

4.

Substitutions-  
mischkristalle,  
HUME-ROTHERY-  
Phasen

Substitutions-  
mischkristalle

Einleitung

Ordnungs-  
varianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester  
Kugelpackungen

O/D-Phasen-  
übergänge

physikalische  
Eigenschaften

HUME-ROTHERY-  
Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

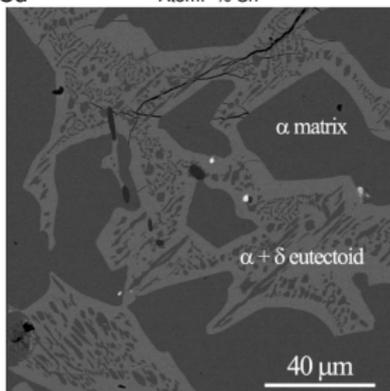
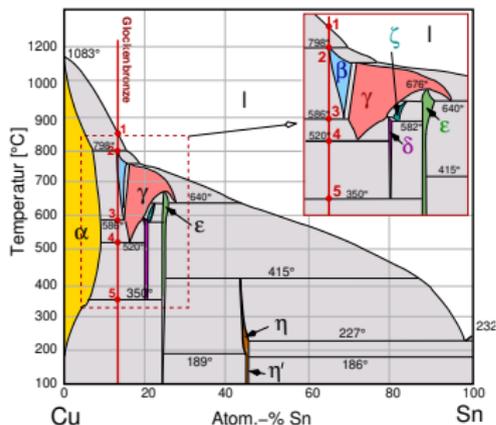
Strukturchemie

elektronische  
Strukturen

Eigenschaften,  
Verwendung

Zusammen-  
fassung

# Glockenbronze, oder Warum die Glocke 'bimm' macht?<sup>1</sup>



## Prozesse beim Abkühlen der Glocke aus der Schmelze

- ❶ aus der Schmelze kristallisiert  $\alpha$  (f.c.c.)
  - ❷ ab hier kristallisiert zusätzlich  $\beta$  (b.c.c.)
  - ❸  $\beta$  (b.c.c.) zerfällt in  $\alpha$  (f.c.c.) und  $\gamma$  ( $3 \times 3 \times 3$ -b.c.c.-Überstruktur)
  - ❹  $\gamma$  zerfällt in  $\alpha$  und  $\delta$  ( $6 \times 6 \times 6$ -b.c.c.-Überstruktur)
  - ❺ wegen kinetischer Hemmung zerfällt  $\delta$  (Eutektoid) nicht mehr
- ⇐ Gefüge aus  $\alpha$  (f.c.c.) hoher Dichte und  $\delta$  (b.c.c.) geringerer Dichte
- mechanische Spannung durch Dichteunterschiede

Gefüge einer armenischen Glocke, 18% Sn<sup>2</sup>

<sup>1</sup>s. Seite 35 der 3. Vorlesung von C. Hoch;

<sup>2</sup>O. Oudbashi, Z. Khoobroo, Z. Khachatour, *Microscopy Microanalysis* **29**, 1298 (2023).

# Eigenschaften und Verwendung weiterer Bronzen

- ▶ **Pb-Bronze:** bis 26 % Pb
  - ▶  $\mapsto$  Formengießen, Gleitwerkstoffe
- ▶ **Al-Bronzen:** 5-12 % Al
  - ▶ zäher und härter als Cu  $\mapsto$  Waagebalken, Uhrfedern
- ▶ **Be-Bronzen:** ca. 2 % Be
  - ▶ hart, elastisch, aber giftig  $\mapsto$  Federn, Uhren, funkenfreie Werkzeuge
- ▶ **'Leitbronze'**
  - ▶ + Mg, Cd, Zn (insgesamt 3 %)
  - ▶ elektrische Eigenschaften ähnlich Kupfer, jedoch zugfester
  - ▶  $\mapsto$  Freileitungen, Starkstromanlagen
- ▶ **Si-Bronze:** 1-2 % Si
  - ▶ mechanisch und chemisch hoch beanspruchbar, hohe elektr. Leitfähigkeit
  - ▶  $\mapsto$  Oberleitungen, Schleifkontakte, Chemische Industrie, Verbindungsmittel im Schiffbau
- ▶ **Ni-Bronzen**
  - ▶ 40 % Ni (Konstantan): elektrischer Widerstand  $T$ -unabhängig
  - ▶ 67 % Ni (Monellmetall):  $F_2$ -beständig (Anlagenbau)
- ▶ ...
- ▶ viele viele weitere Infos s. <https://kupfer.de/mediathek/>

4.

Substitutions-  
mischkristalle,  
HUME-ROTHERY-  
Phasen

Substitutions-  
mischkristalle

Einleitung

Ordnungs-  
varianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester  
Kugelpackungen

O/D-Phasen-  
übergänge

physikalische  
Eigenschaften

HUME-ROTHERY-  
Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

elektronische  
Strukturen

Eigenschaften,  
Verwendung

Zusammen-  
fassung

## 1 Substitutionsmischkristalle

Einleitung

Ordnungsvarianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester Kugelpackungen

O/D-Phasenübergänge

physikalische Eigenschaften

## 2 HUME-ROTHERY-Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

elektronische Strukturen

Eigenschaften, Verwendung

## 3 Zusammenfassung

4.

Substitutions-  
mischkristalle,  
HUME-ROTHERY-  
Phasen

Substitutions-  
mischkristalle

Einleitung

Ordnungs-  
varianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester  
Kugelpackungen

O/D-Phasen-  
übergänge

physikalische  
Eigenschaften

HUME-ROTHERY-  
Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

elektronische  
Strukturen

Eigenschaften,  
Verwendung

Zusammen-  
fassung

# Zusammenfassung

- ▶ nur sehr ähnliche Metalle (fast gleicher Radius, gleiche v.e.-Zahl) lückenlos ineinander mischbar  $\mapsto$  Substitutionsmischkristalle
- ▶ bei kleineren Abweichungen vor allem der Radien (10-15 %)  $\mapsto$  Mischbarkeit nur bei hohen Temperaturen
- ▶ bei tieferen Temperaturen  $\mapsto$  Ordnungsvarianten (Symmetrieabbau, kristallographische Untergruppen der Basis-Metallstrukturen)
- ▶ bei stärkeren Abweichungen, auch z.B. der v.e.-Zahlen  $\mapsto$  Randlöslichkeiten
- ▶ Phasenfolge =  $f(v.e.c.) \mapsto$  Beobachtung von W. Hume-Rothery
- ▶ von v.e.c. = 1 bis 2: f.c.c. – ( $\beta$ -Mn) – b.c.c. – h.c.p. (mit div. Ordnungsvarianten)
- ▶ Erklärung (MOTT/JONES): Fermikugel innerhalb einer BZ  $\mapsto$  niedrigere Bandenergien

## Ausblick:

- ▶ übernächste Woche (29.5.2024):  
CH: Packungen bei deutlichen Unterschieden in den Radien der Atome  $\mapsto$  FRANK-KASPER-Phasen, LAVES-Phasen

4.

Substitutions-  
mischkristalle,  
HUME-ROTHERY-  
Phasen

Substitutions-  
mischkristalle

Einleitung

Ordnungs-  
varianten

Prinzip

...von b.c.c.

...dichtester  
Kugelpackungen

O/D-Phasen-  
übergänge

physikalische  
Eigenschaften

HUME-ROTHERY-  
Phasen

Einleitung

Phasenfolgen

Strukturchemie

elektronische  
Strukturen

Eigenschaften,  
Verwendung

Zusammen-  
fassung