4. Substitutionsmischkristalle, Hume-Rothery-Phasen

Vorlesung Intermetallische Phasen, Sommersemester 2026

Stefanie Gärtner (UR), Constantin Hoch (LMU), Caroline Röhr (ALU)

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

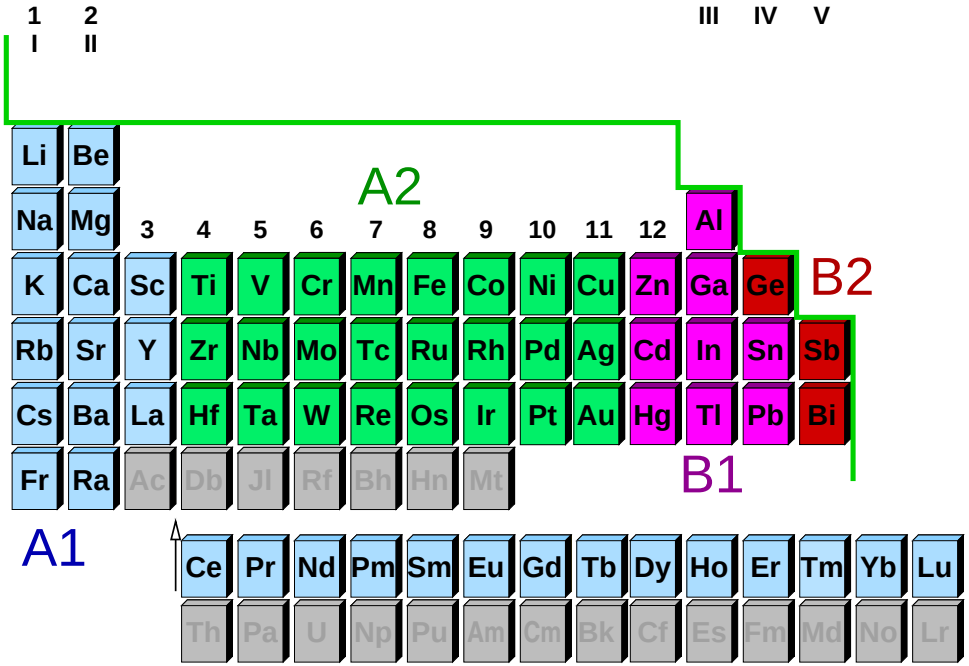
Strukturchemie

elektronische Strukturen

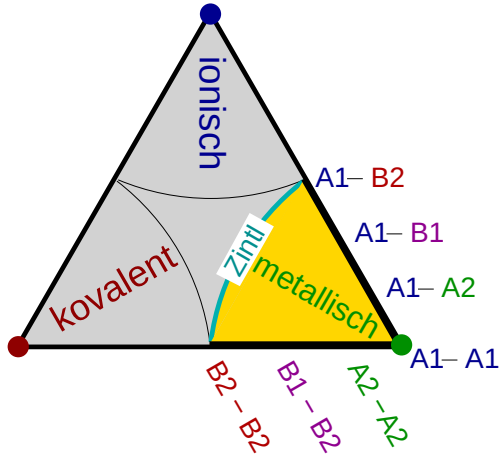
Eigenschaften, Verwendung

Zusammenfassung

Metall-Gruppen und Legierungs/Verbindungs-Bildung (Wdh.)



PSE mit Gruppierung metallischer Elemente



Ketelaar-Dreieck mit Legierungsgruppen

s. 1. Stunde

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

Übersicht: intermetallische Phasen (nach Metall-Gruppen)

	A1	A2	B1	B2
A1	Δr klein: vollständige Löslichkeit bei gleicher v.e.-Zahl; Δr groß: **Laves**-Phasen oder keine Verbindungsbildung	stöchiometrisch scharf, spezielle Strukturen, **Laves**-Phasen, (A2 im PSE links: keine Verbindungsbildung)	stöchiometrisch scharf, **Laves**-Phasen, besondere Strukturen, CsCl- und NaTl-Typ, Clusterverbindungen (Wade), Übergänge zu **Zintl**-Phasen	**Zintl**-Phasen
A2		Δr klein: feste Lösungen (**Substitutionsmischkristalle**), gr. Phasenbreiten; Δr größer: **Überstrukturen, Ordnungsvarianten**	**Hume-Rothery**-Phasen (Elektronenverbindungen)	NiAs-Varianten ($CdI_2 \mapsto$ NiAs $\mapsto Ni_2Ge$ (z.T. mit Phasenbreiten)); MoS_2, Pyrit
B1			M. gleicher Gruppe: feste Lösungen; M. unterschiedlicher Gruppen: stöchiometrisch scharfe (**Grimm-Sommerfeld**)-Verbindungen, kovalente Bindung (8-N-Regel)	
B2				

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

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

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

Übersicht: intermetallische Phasen (nach Metall-Gruppen)

	A1	A2	B1	B2
A1	Δr klein: vollständige Löslichkeit bei gleicher v.e.-Zahl; Δr groß: **Laves**-Phasen oder keine Verbindungsbildung	stöchiometrisch scharf, spezielle Strukturen, **Laves**-Phasen, (A2 im PSE links: keine Verbindungsbildung)	stöchiometrisch scharf, **Laves**-Phasen, besondere Strukturen, CsCl- und NaTl-Typ, Clusterverbindungen (Wade), Übergänge zu **Zintl**-Phasen	**Zintl**-Phasen
A2		Δr klein: feste Lösungen (**Substitutionsmischkristalle**), gr. Phasenbreiten; Δr größer: **Überstrukturen, Ordnungsvarianten**	**Hume-Rothery**-Phasen (Elektronenverbindungen)	NiAs-Varianten ($CdI_2 \mapsto$ NiAs $\mapsto Ni_2Ge$ (z.T. mit Phasenbreiten)); MoS_2, Pyrit
B1			M. gleicher Gruppe: feste Lösungen; M. unterschiedlicher Gruppen: stöchiometrisch scharfe (**Grimm-Sommerfeld**)-Verbindungen, kovalente Bindung (8-N-Regel)	
B2				

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

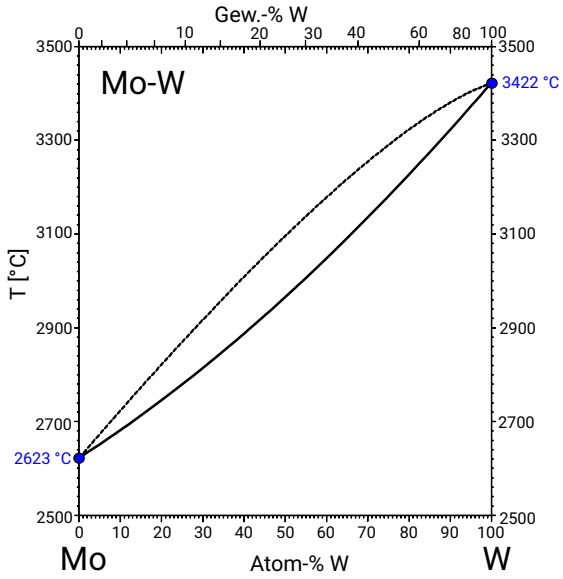
elektronische Strukturen

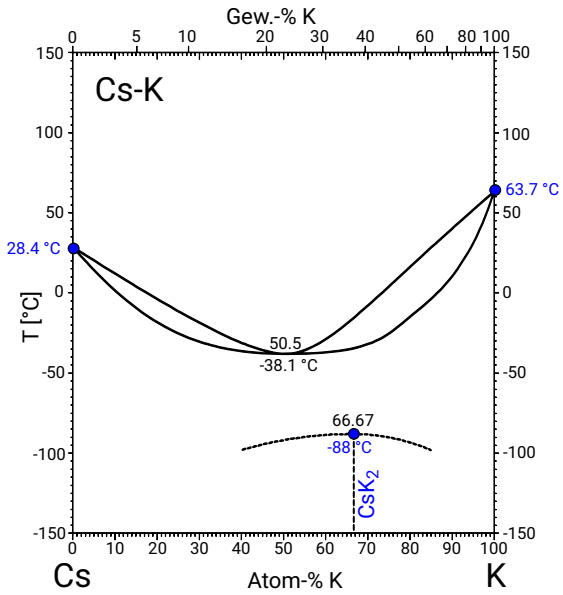
Eigenschaften, Verwendung

Zusammenfassung

Grundlagen Substitutionsmischkristalle

- lückenloser Ersatz der beiden Atomsorten
- vollständige Löslichkeit im festen Zustand
- feste Lösungen (solid solution, ss)
- (Substitutions)-Mischkristalle
- mikroskopisch homogen $\mapsto$ <u>eine</u> Phase
- $WW_{AA} \approx WW_{BB} \approx WW_{AB}$ [1]
- Bedingungen:
  - Metalle isotyp
  - 'chemisch ähnlich'
  - EN-Differenz $\Delta\chi$ klein
  - gleiche 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





[1]: VL FK-Chemie, Kap. 2.2., mit Tonspur

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

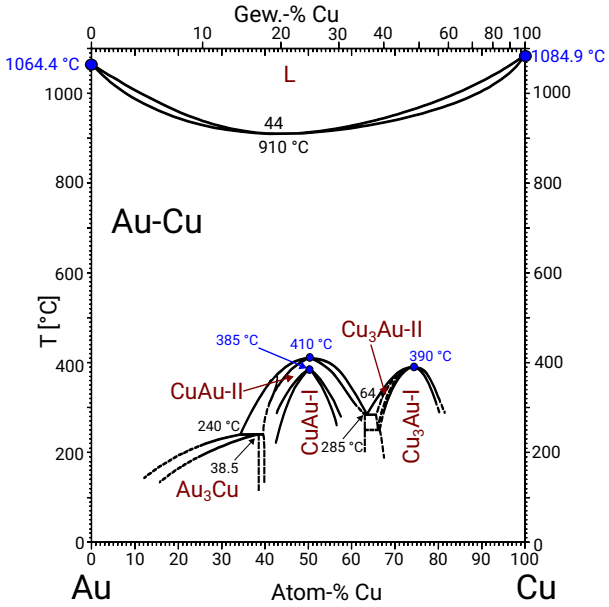
Zusammen-fassung

Grenzen des lückenlosen Element-Ersatzes

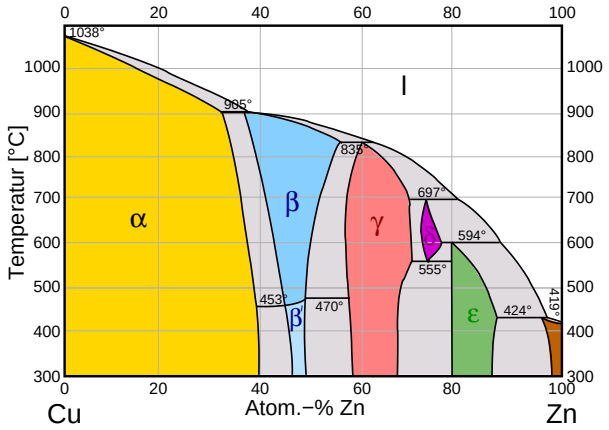
- leichte Abweichungen von Radien-Kriterien (bzw. EN)
- $\mapsto$ vollständige Löslichkeit nur bei hohen Temperaturen
- Beispiele (Metallradien und Differenz) $\Rightarrow$
  - Cu (128 pm) – Au (144 pm) (Δr=11.1%)
  - bei niedrigeren T $\mapsto$ Bildung von Überstrukturen = Ordnungsvarianten ($\Downarrow$)
- 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.a. Bronze letzte Stunde)

  α: Cu + Zn: bis 38.4 % Zn

  'η': Zn + Cu: bis 2.3 % Cu



Phasendiagramm Cu–Au



Phasendiagramm Cu–Zn (Messing)

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

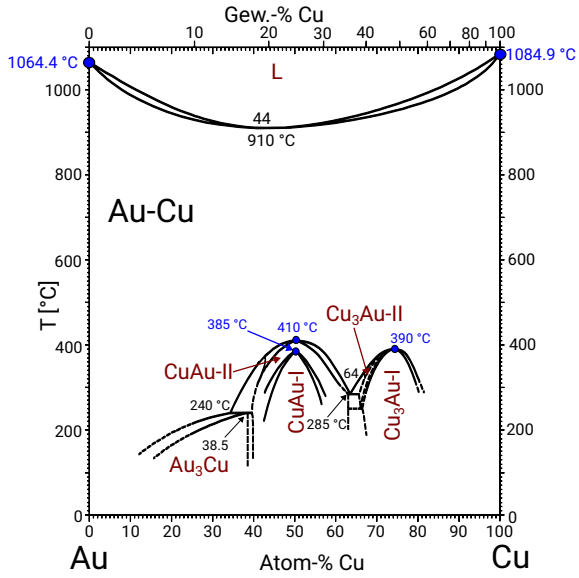
Substitutionsmischkristalle
Einleitung
Ordnungsvarianten
Prinzip
...von b.c.c.
...dichtester Kugelpackungen
O/D-Phasenübergänge
physikalische Eigenschaften
Hume-Rothery-Phasen
Einleitung
Phasenfolgen
Strukturchemie
elektronische Strukturen
Eigenschaften, Verwendung
Zusammenfassung

Überstrukturen, Ordnungsvarianten

- Bedingungen für Bildung fester Lösung nur wenig verletzt, meist $\Delta r = 15$-$20\ \%$
- $\mapsto$ bei niedrigerer $T \mapsto$ Überstrukturen, Ordnungsvarianten

  .....

- Beispiel: Cu–Au (beide f.c.c.) $\mapsto$ Überstrukturen bei CuAu und Cu_3Au



- Strukturchemie:
  - einfache Metallpackungen mit geordneter Atomverteilung
  - Minimalkomponente möglichst nur von Maximalkomponente koordiniert
  - Symmetrieerniedrigung; Ausbildung kristallographischer Untergruppen[1]
    - 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)[2] (Antiphasen-D.)
    - i 'isomorph': wie k, aber auch die Raumgruppe bleibt gleich
    - 'Index' des Symmetrieabstiegs: Verhältnis der Ordnungen von Gruppe:Untergruppe[2]
  - Strukturen jeweils basierend auf einer der Basis-Metallstrukturen ⇓

[1]: PDF Gruppe–Untergruppe-Seminar DD 2022

[2]: z.B. Ordnung 2 für k2/i2: Verdopplung des Volumens der 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

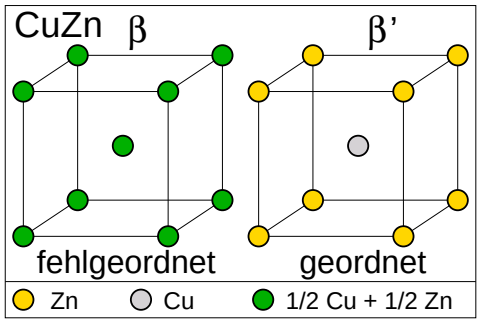
Eigenschaften, Verwendung

Zusammen-fassung

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

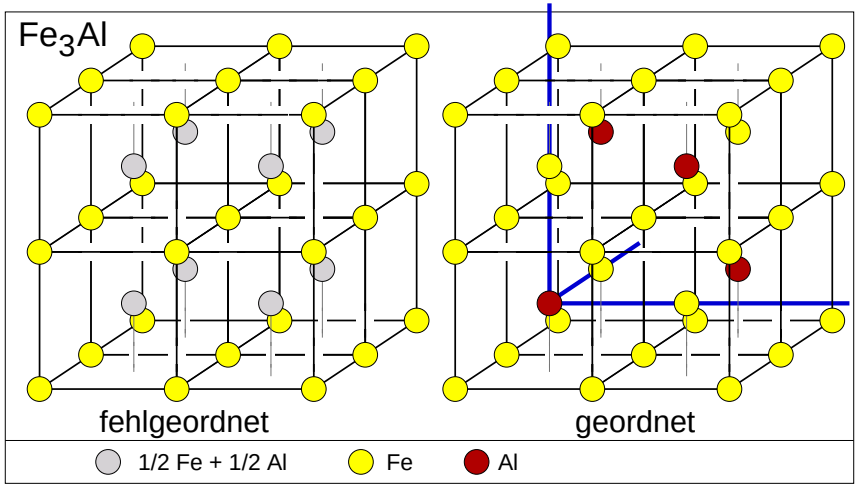
AB

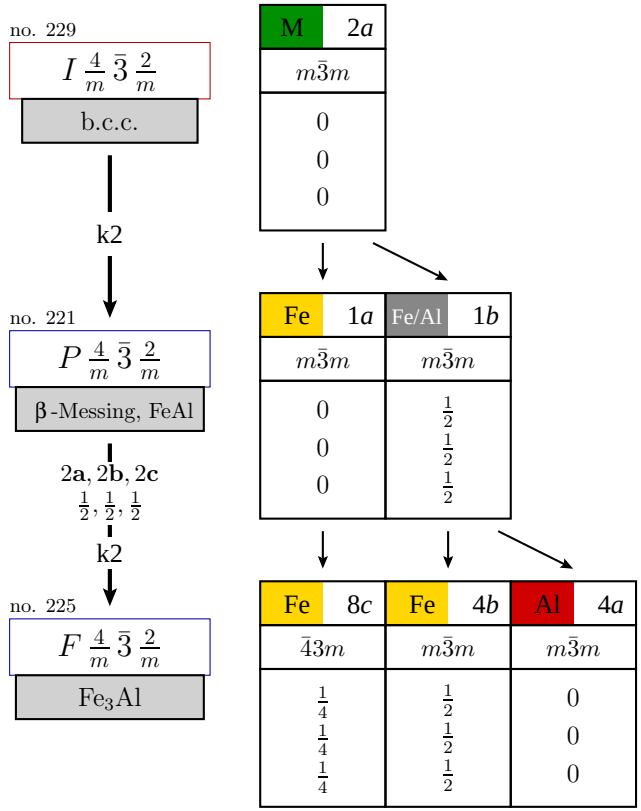
- besonders günstig/häufig
- nur ungleiche Nachbarn
- β'-Messing (= CsCl-Typ)
- $cP2$, $Pm\bar{3}m$ (k2-Untergruppe)



AB_3

- Fe_3Al
- $cF16$, $Fm\bar{3}m$, $a_{neu} = 2\ a_{alt}$





Symmetrie-Stammbaum dazu

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

X_2YZ Heusler-Verbindungen[1]

- $cF16$, $Fm\bar{3}m$ (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)

XYZ Halb-Heusler-Verbindungen (t2-Untergruppe!)

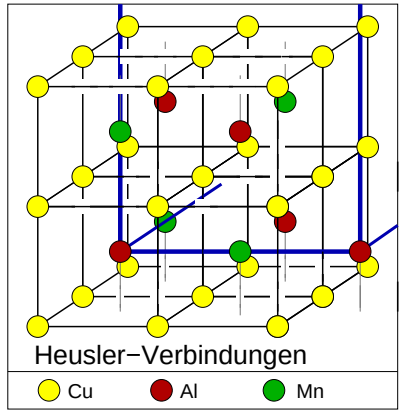
- $cF12$, $F\bar{4}3m$, LiAlSi-Typ (Zintl!)

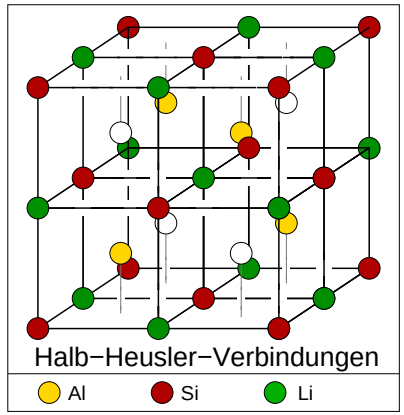
Z: p-Block-Element (f.c.c.)

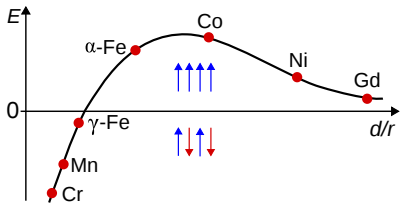
Y: Ln, Sc, Y, Li, Mg (in OL)

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







Bethe-Slater-Plot

[1] Carl Ludwig David Friedrich Heusler (1.2.1866-25.10.1947)

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

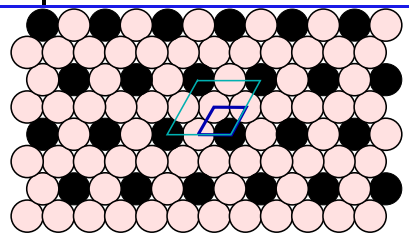
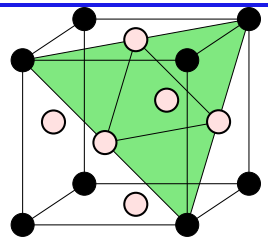
Eigenschaften, Verwendung

Zusammen-fassung

Ordnungsvarianten dichtester Kugelpackungen: AB_3

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	||:ABC:|| (c)	||:AB:|| (h)	||:ABAC:|| (hc)
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$, $cF4$	$P6_3/mmc$, $hP2$	$P6_3/mmc$, $hP4$
Schicht-Ord.			
Strukturtyp	Cu_3Au	Ni_3Sn/Mg_3Cd	$TiNi_3$
Raumgruppe	$Pm\bar{3}m$, $cP4$	$P6_3/mmc$, $hP8$	$P6_3/mmc$, $hP16$
N binäre S.	75	15	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

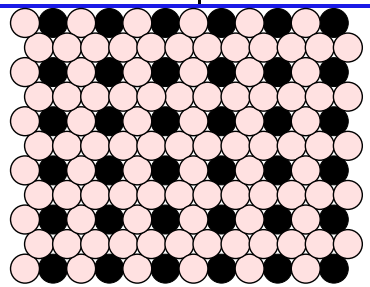
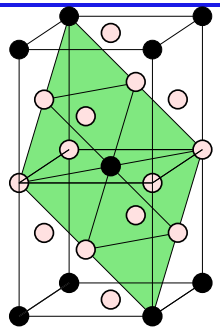
Substitutions-mischkristalle
Einleitung
Ordnungs-varianten
Prinzip
...von b.c.c.
...dichtester Kugelpackungen
O/D-Phasen-übergänge
physikalische Eigenschaften

Hume-Rothery-Phasen
Einleitung
Phasenfolgen
Strukturchemie
elektronische Strukturen
Eigenschaften, Verwendung

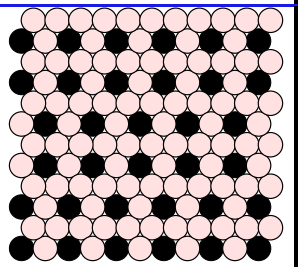
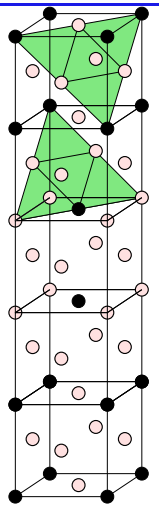
Zusammen-fassung

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	$TiAl_3$	Cu_3Ti
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	$ZrAl_3$
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

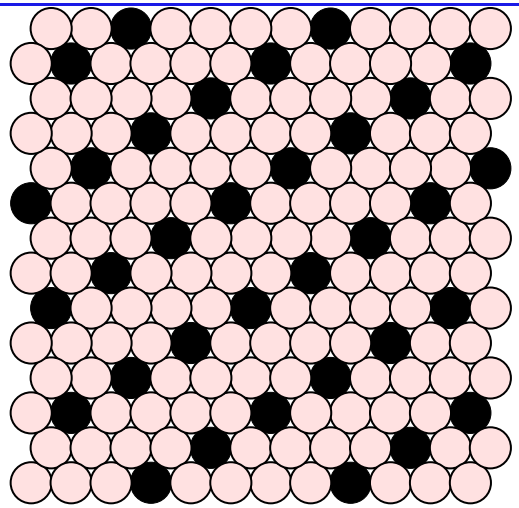
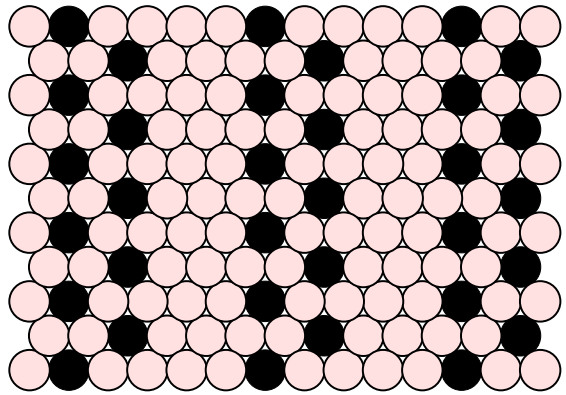
Eigenschaften, Verwendung

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

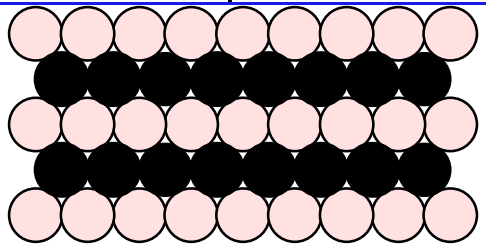
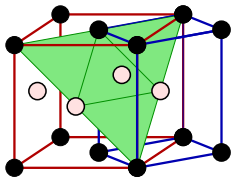
elektronische Strukturen

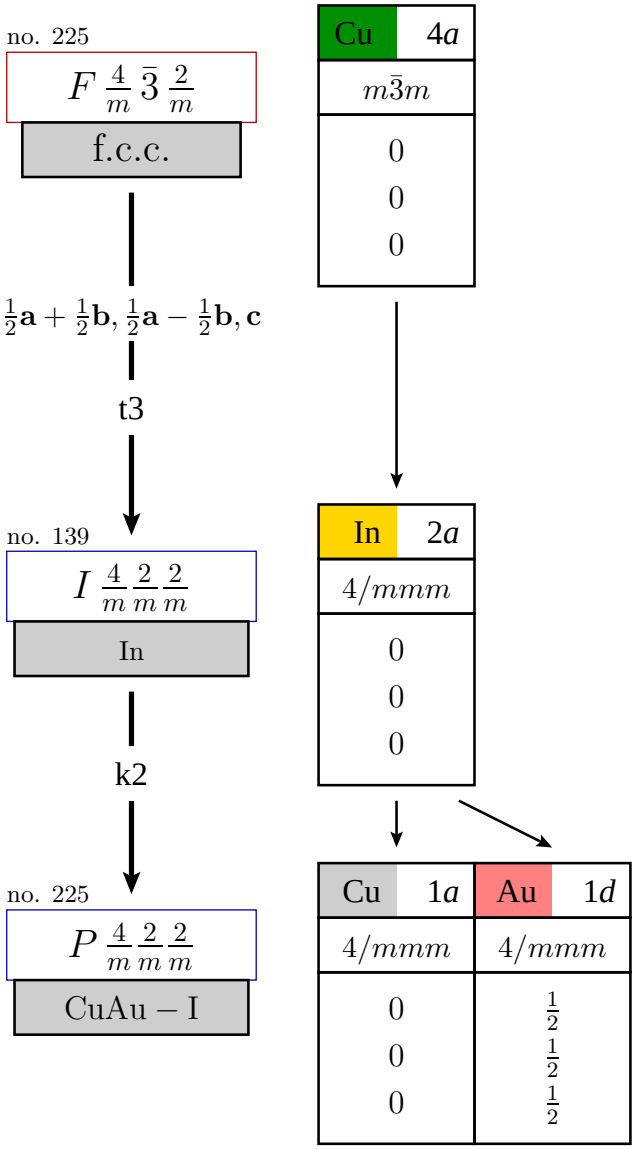
Eigenschaften, Verwendung

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	$P4/mmm$,$tP2$	
N binäre S.	19	3
EZ		



[1] Details im Video und Link zur VRML-2-Datei und Link zur x3d-Seite

4. Substitutions-mischkristalle, Hume-Rothery-Phasen

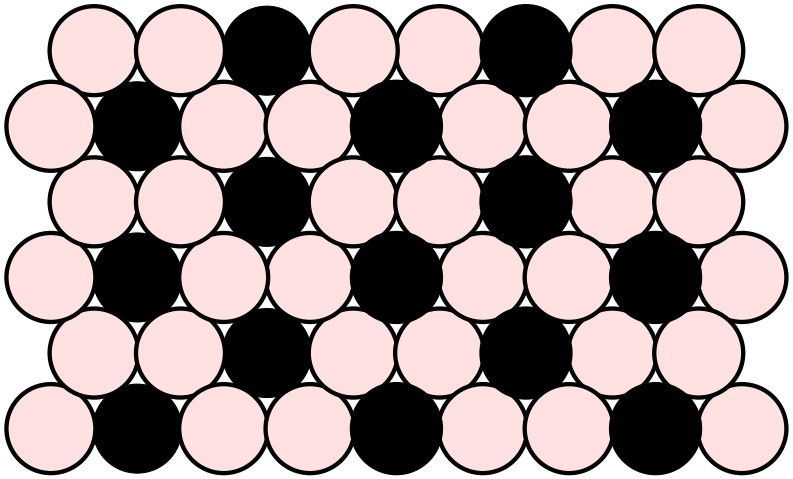
Substitutions-mischkristalle
Einleitung
Ordnungs-varianten
Prinzip
...von b.c.c.
...dichtester Kugelpackungen
O/D-Phasen-übergänge
physikalische Eigenschaften

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
- $\mapsto WAl_5 = WAl_2$- + 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

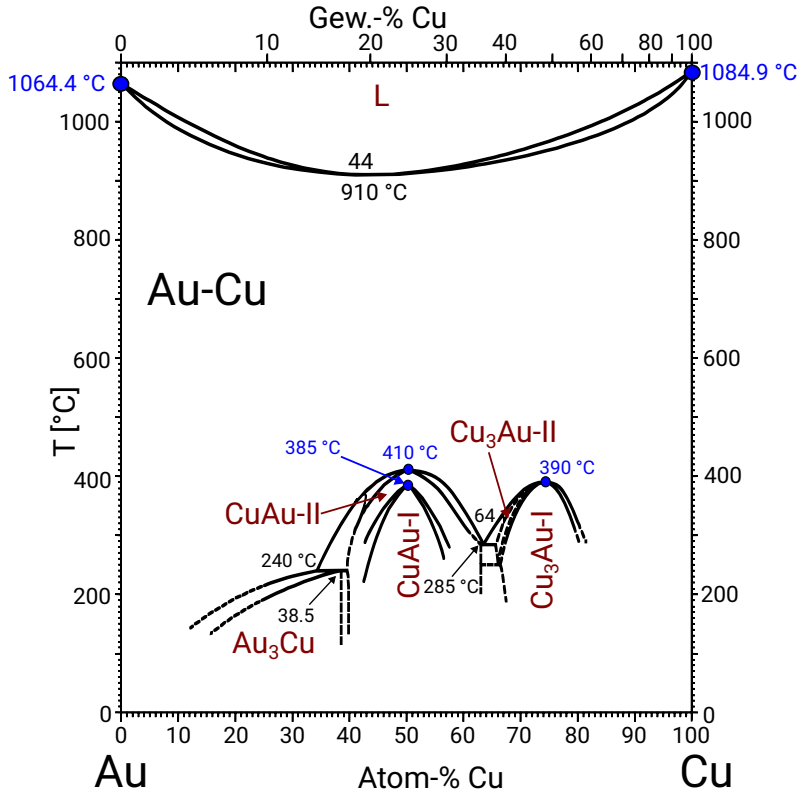
Eigenschaften, Verwendung

Zusammen-fassung

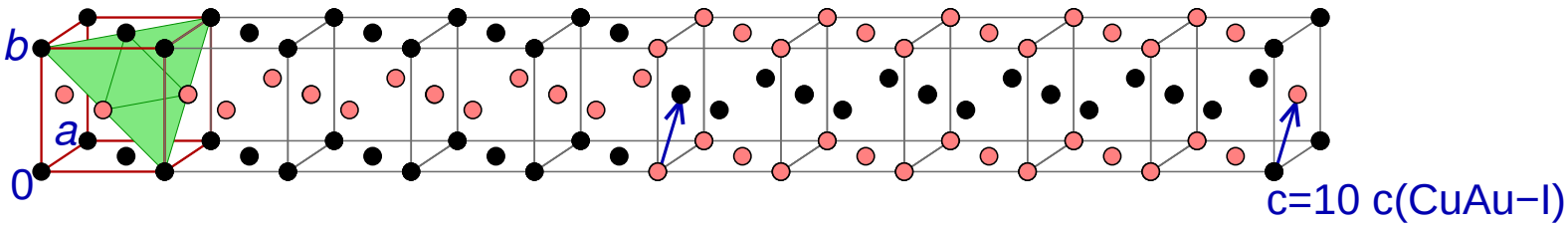
Was steckt hinter CuAu-II ??

- 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'



Phasendiagramm Cu–Au



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

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

Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergänge

- Ordnungsgrad s
  - $s = 2p - 1$

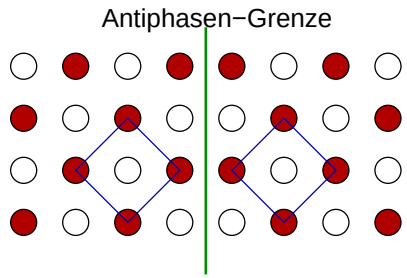
  p Wahrscheinlichkeit, dass A (und B) auf richtigen Plätzen

  $p{=}1$ 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, $s = 0$, σ nahe 1
- Nahordnungsgrad σ
  - Betrachtung der lokalen Umgebung/Verhältnis der Zahl der Kontakte q
  - $\sigma = \frac{q - q_d}{q_o - q_d}$

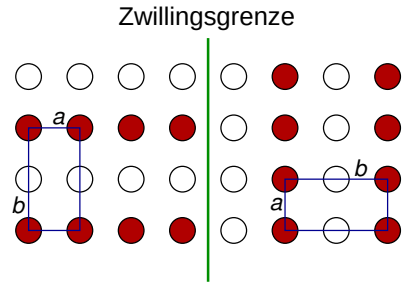
  $\sigma{=}1$ für $q{=}q_o$

  $\sigma{=}0$ 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 (λ-Umwandlung)



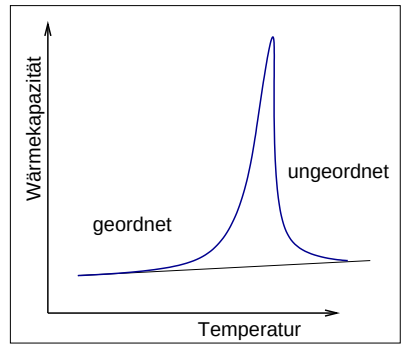
Antiphasen-Domänen (2D)

(k-Symmetrieabstieg)



Zwillings-Domänen (2D)

(t-Symmetrieabstieg)



λ-Umwandlung bei CuZn

($\beta \rightarrow \beta'$)

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

I. Elektrische Eigenschaften

- elektronische Transporteigenschaft[1]
- Ohm'sches Gesetz:

$$\mathbf{j}_q = -\sigma \mathbf{grad} U \qquad \text{bzw.} \qquad \frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t} = -\sigma A \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}x}$$

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

$$\sigma = Ne\mu$$

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

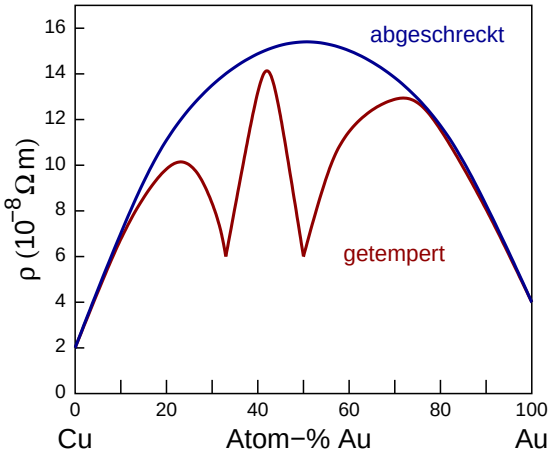
$$\sigma = \frac{Ne^2\tau}{m_e}$$

! alle Valenzelektronen N tragen zur Leitf. bei

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

- typische Werte für τ (hochreine Cu-Einkristalle)

300 K: 10^{-15} s (Stöße der e^- mit Phononen)
4 K: 10^{-9} s (Stöße mit Fremdatomen und Gitterfehlern)



- in Legierungen, z.B. Cu/Au ⇑
  - ρ i.A. größer als in reinen Metallen
  - D: ρ sehr viel größer als in reinen Metallen
  - O: ρ geringer als in Mischkristallen

↦ Legierungen/intermetallische Phasen NICHT nützlich für Kabel, Lote, etc.

[1] s. 2. Stunde (PDF) und 12. Stunde (PDF)

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

Elektrische Leitfähigkeiten: einige Werte

	Band-lücke E_g	Ladungsträger-konzentration [e^-/cm^3]	e^--Beweg-lichkeit μ [cm^2/Vs]	spezifische Leitfähigkeit σ [Ω^{-1}m^{-1}]	T_c [K] (SL)	κ [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

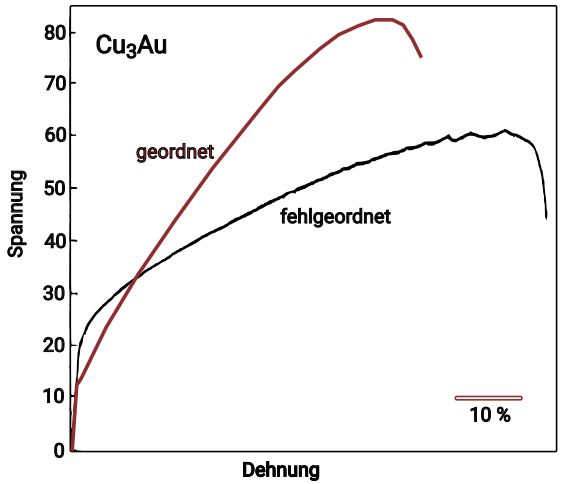
elektronische Strukturen

Eigenschaften, Verwendung

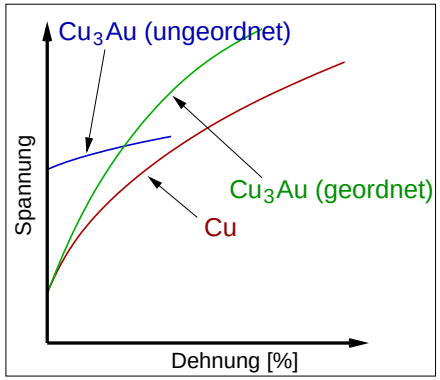
Zusammen-fassung

II. Mechanische Eigenschaften

- mechanische Polarisationseigenschaft[1]
- 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. Cu_3Au ⇒
  - D: geringere Steigung (dehnbarer, duktiler)
  - O: bei mittleren Spannungen hohe Steigung, weniger dehnbar
    ausgeprägtere Dehnungshärtung
- z.B. CuAu:
  - D: hart und spröde
  - O: weich wie reines Cu



s.a. [2]



nur schematisch!

[1] s. 2. Stunde (PDF) und 12. Stunde (PDF)

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

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

vgl. 2.+12. Stunde: Mechanische Eigenschaften (vereinfacht)

- σ (Ursache, Spannung) und ϵ (Wirkung, Dehnung): Tensoren 2. Stufe
  (σ: Streck- und Scher-Komponenten) $\Rightarrow$
- Vereinfachung: 1D-Fall, 'Normal-spannung', reine Dehnung, ein (1) σ_{ii}

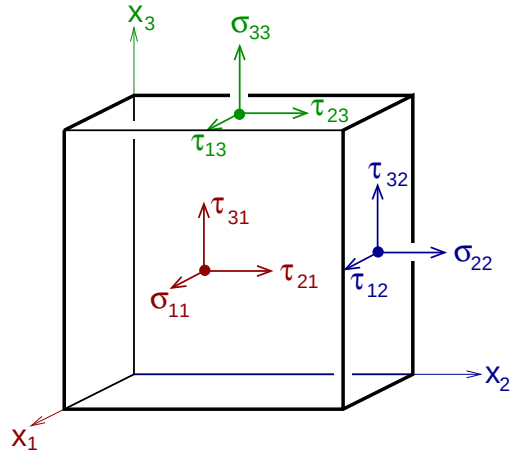
$$\sigma = \frac{F}{A}$$

- Spannungs-Dehnungs-Diagramm $\Rightarrow$
- 'elastisches' Verhalten (HOOK'sches G.)
  - Spannungs(σ)-Dehnungs(ϵ)-Kurve mit konstanter Steigung = E-Modul:

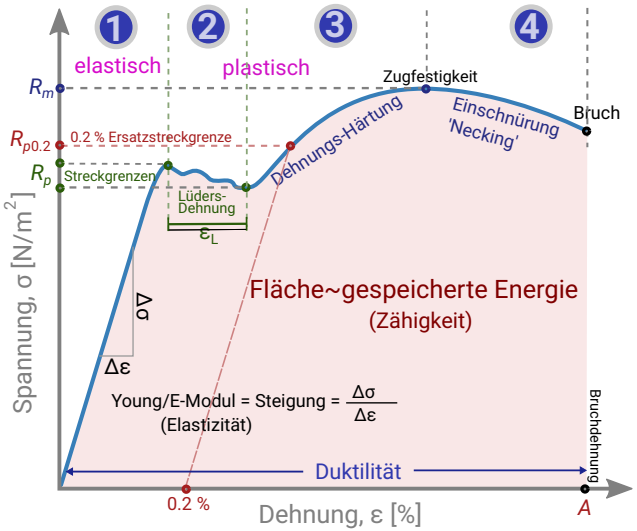
$$\Delta\sigma = E\Delta\epsilon$$

    - Al (f.c.c.): 69 GPa
    - Cu (f.c.c.): 130 GPa
    - Fe (b.c.c.): 207 GPa
    - Al_2O_3: 380 GPa
- 'plastisches' Verhalten:
  - bei höheren Spannungen Abweichungen von Linearität
  - Dehnungshärtung, Einschnürung ('Necking'), Bruch

*1 N/mm^2 = 1 MPa = 0.001 GPa



$\sigma_{i,j}$: 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 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

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

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

Übersicht: intermetallische Phasen (nach Metall-Gruppen)

	A1	A2	B1	B2
A1	Δr klein: vollständige Löslichkeit bei gleicher v.e.-Zahl; Δr groß: **Laves**-Phasen oder keine Verbindungsbildung	stöchiometrisch scharf, spezielle Strukturen, **Laves**-Phasen, (A2 im PSE links: keine Verbindungsbildung)	stöchiometrisch scharf, **Laves**-Phasen, besondere Strukturen, CsCl- und NaTl-Typ, Clusterverbindungen (Wade), Übergänge zu **Zintl**-Phasen	**Zintl**-Phasen
A2		Δr klein: feste Lösungen (**Substitutionsmischkristalle**), gr. Phasenbreiten; Δr größer: **Überstrukturen, Ordnungsvarianten**	**Hume-Rothery**-Phasen (Elektronenverbindungen)	NiAs-Varianten ($CdI_2 \mapsto$ NiAs $\mapsto Ni_2Ge$ (z.T. mit Phasenbreiten)); MoS_2, Pyrit
B1			M. gleicher Gruppe: feste Lösungen; M. unterschiedlicher Gruppen: stöchiometrisch scharfe (**Grimm-Sommerfeld**)-Verbindungen, kovalente Bindung (8-N-Regel)	
B2				

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

Hume-Rothery-Phasen: Allgemeines

William Hume-Rothery[2]

(1899-1968)

(University of Oxford)

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

1926 Beobachtung von William Hume-Rothery[1]

- 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.

[1] 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). [2] 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

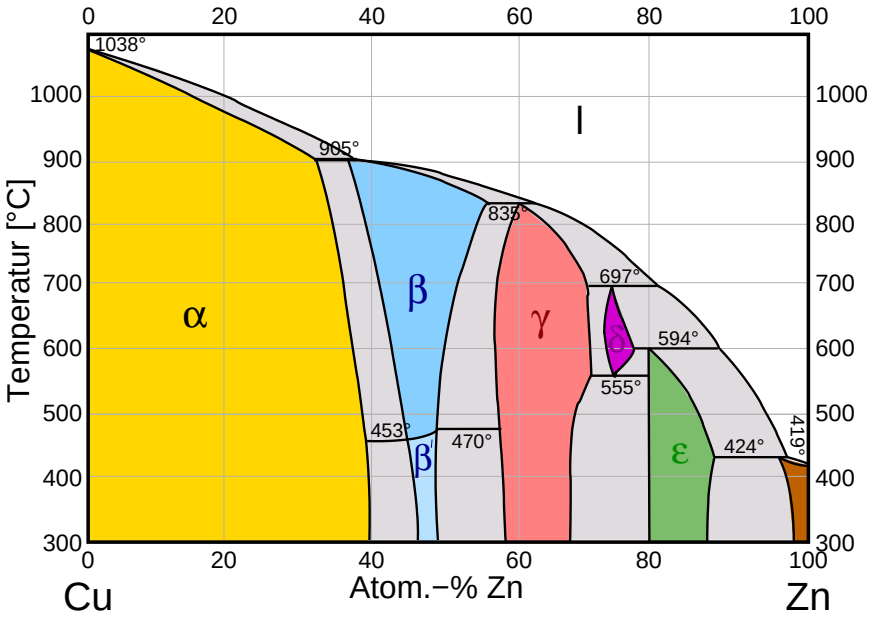
1 Substitutionsmischkristalle
Einleitung
Ordnungsvarianten
Prinzip
...von b.c.c.
...dichtester Kugelpackungen
O/D-Phasenübergänge
physikalische Eigenschaften

2 Hume-Rothery-Phasen
Einleitung
Phasenfolgen
Strukturchemie
elektronische Strukturen
Eigenschaften, Verwendung

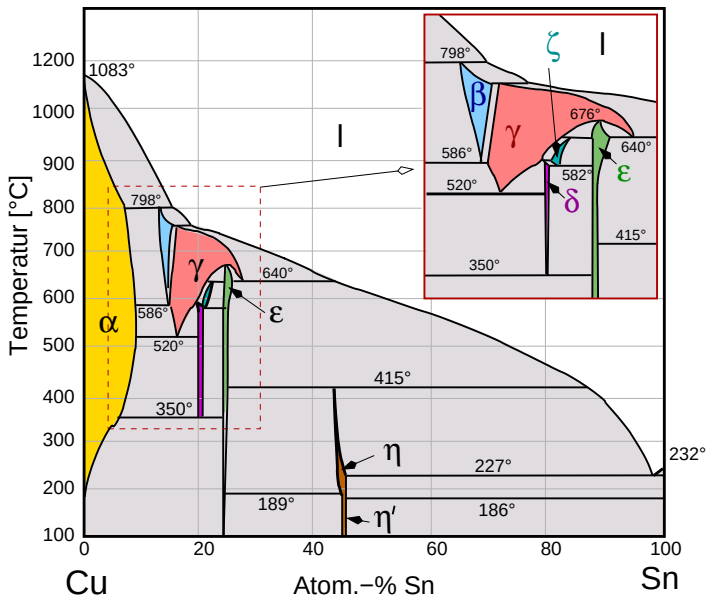
3 Zusammenfassung

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

typische Phasendiagramme



Cu–Zn: Messing



Cu–Sn: Bronze[1]

[1] Details s. Review: A. Leineweber, *J. Phase Equilib. Diffus.* **44**, 343-393 (2023).

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

Beispiele, tabellarisch

Phase	α	β	γ	ϵ
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 (nach MOTT/JONES)	1.362	1.48	1.538	
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_5Zn_8 (1.58-1.66)	$CuZn_3$
Cu–Sn	1.270	Cu_5Sn (1.49)	$Cu_{31}Sn_8$ (1.67)	Cu_3Sn
Cu–Al	1.408	Cu_3Al (1.48)	Cu_9Al_4 (1.62-1.77)	-
Cu–In		Cu_3In	Cu_9In_4	-
Fe–Al		FeAl (1.5)[1]		
Co–Zn		$CoZn_3$ (1.5)	Co_5Zn_{21} (1.62)	-
Rh–Zn		-	Rh_5Zn_{21}	-

[1]: s.o. bei b.c.c.-Ordnungsvarianten; v.e.(Fe-Gruppe) = 0

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.

α: f.c.c., Cu-Typ, wie A2-Element selber

- bei niedriger v.e.c. (1 bis ca. 1.4)
- Randlöslichkeit von B1 in A2 (Cu, Ag, Au etc.)
- unterschiedlich breite Einphasengebiete, keine Überstrukturen

μ: β-Mn-Typ, $cP20$

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

β: b.c.c., W-Typ, bei hohen T statistisch

- beim Abkühlen $\mapsto$ geordnete β'-Phase (CsCl-Typ, s.o.)
- unterschiedlich große Phasenbreiten
- v.e.c. im Bereich um $\boxed{\frac{3}{2} = 1.5 = \frac{21}{14}}$ (1.36 - 1.59)
  - CuZn: $\frac{1+2}{2} = \frac{3}{2} = 1.5$
  - Cu_5Sn: $\frac{5\times1+1\times4}{6} = \frac{9}{6} = 1.5$
  - Cu_3In: $\frac{3\times1+1\times3}{4} = \frac{6}{4} = 1.5$

γ: 3×3×3 b.c.c.-Überstruktur, $cI52$ Struktur

- v.e.c. im Bereich um $\boxed{\frac{21}{13} = 1.615}$ (1.54-1.70)
  - Cu_5Zn_8: $\frac{5\times1+8\times2}{13} = \frac{21}{13}$
  - $Cu_{31}Sn_8$: $\frac{31\times1+8\times4}{39} = \frac{63}{39} = \frac{21}{13}$
  - Cu_9Al_4: $\frac{9\times1+4\times3}{13} = \frac{21}{13}$

δ: 6×6×6 b.c.c.-Überstruktur, $cF416$

- meist nur bei hoher Temperatur

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.)

α: f.c.c., Cu-Typ, wie A2-Element selber

μ: β-Mn-Typ, $cP20$

β: b.c.c., W-Typ, bei hohen T statistisch, beim Abkühlen β' (CsCl-Typ)

- bei v.e.c. um $\boxed{\frac{3}{2} = 1.5 = \frac{21}{14}}$

γ: 3×3×3 b.c.c.-Überstruktur, $cI52$

- bei v.e.c. um $\boxed{\frac{21}{13} = 1.615}$

δ: 6×6×6 b.c.c.-Überstruktur, $cF416$ (nur bei hohen T)

.....

ζ: meist nur bei hoher Temperatur

- $hP26$ ($P6_3/m$)
- z.B. $Cu_{10}Sn_3$ (v.e.c.=1.692) Struktur

ϵ: h.c.p., Mg-Typ, mit $\frac{c}{a} < 1.633$ (Cu_3Sn: 1.568)

- in allen Systemen
- statistisch, z.T. mit Überstruktur (z.B. Ni_3Sn-Typ, s.o., RG $Pmmn$)
- bei v.e.c. um $\boxed{\frac{21}{12} = 1.75}$ (1.65-1.89)
  - $CuZn_3$: $\frac{1\times1+3\times2}{4} = \frac{21}{12}$
  - Cu_3Sn: $\frac{3\times1+1\times4}{4} = \frac{7}{4} = \frac{21}{12}$

h.c.p. Mg-Typ, mit $\frac{c}{a} > 1.633$ (Zn: 1.856)

- v.e.c. ≈ 2

η': NiAs-Typ, aufgefüllt

- z.B. Cu_6Sn_5 (v.e.c. = 2.36) Struktur

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

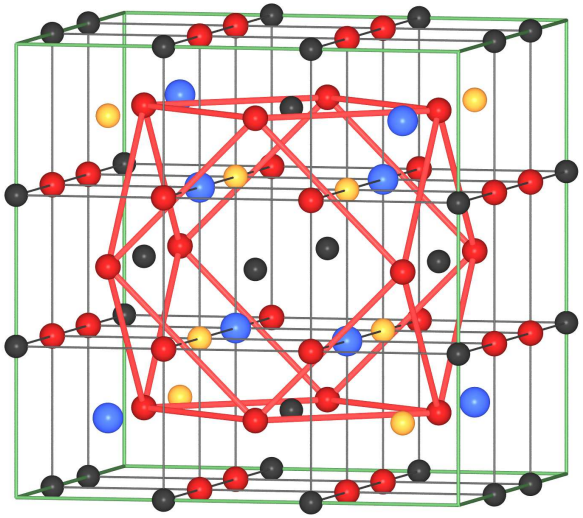
2 Hume-Rothery-Phasen
Einleitung
Phasenfolgen
Strukturchemie
elektronische Strukturen
Eigenschaften, Verwendung

3 Zusammenfassung

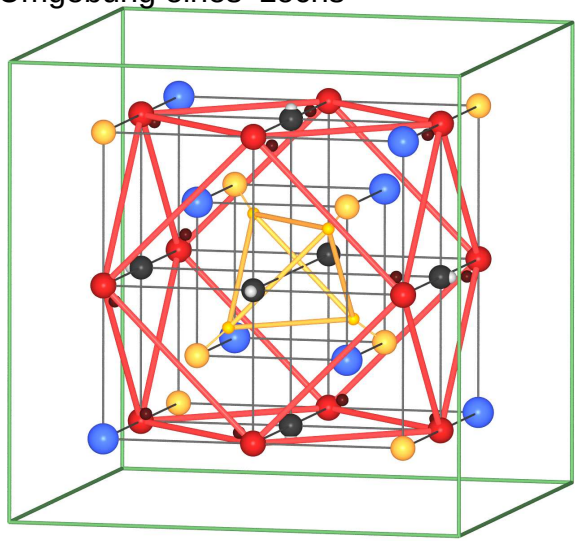
Substitutionsmischkristalle
Einleitung
Ordnungsvarianten
Prinzip
...von b.c.c.
...dichtester Kugelpackungen
O/D-Phasenübergänge
physikalische Eigenschaften
Hume-Rothery-Phasen
Einleitung
Phasenfolgen
Strukturchemie
elektronische Strukturen
Eigenschaften, Verwendung
Zusammenfassung

Struktur von γ-Messing (übliche Lehrbuchbeschreibung)

3x3x3 b.c.c. – (0,0,0) –(1/2,1/2,1/2)



Umgebung eines 'Lochs'



$Im\bar{3}m$

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

$I\bar{4}3m$

- durch Symmetrieerniedrigung $\mapsto$ 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

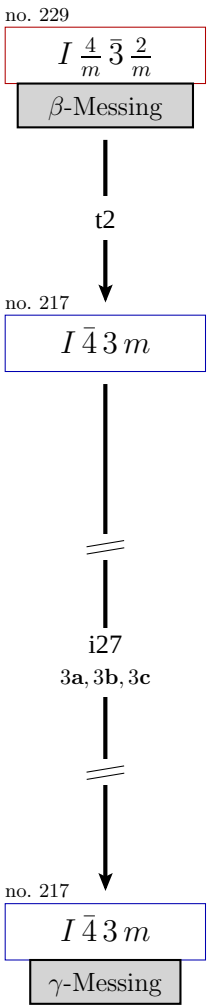
4. Substitutions-mischkristalle, Hume-Rothery-Phasen

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

γ-Messing: Beschreibung über Raumparkettierung

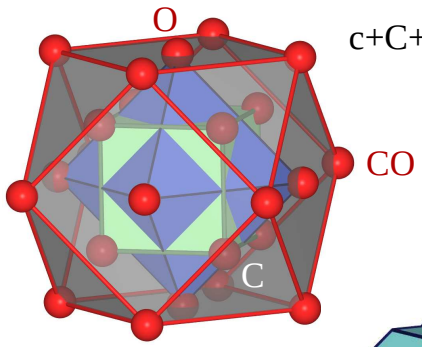


M: 2*a*
$m\bar{3}m$
0
0
0

M: 2*a*
$\bar{4}3m$
0
0
0

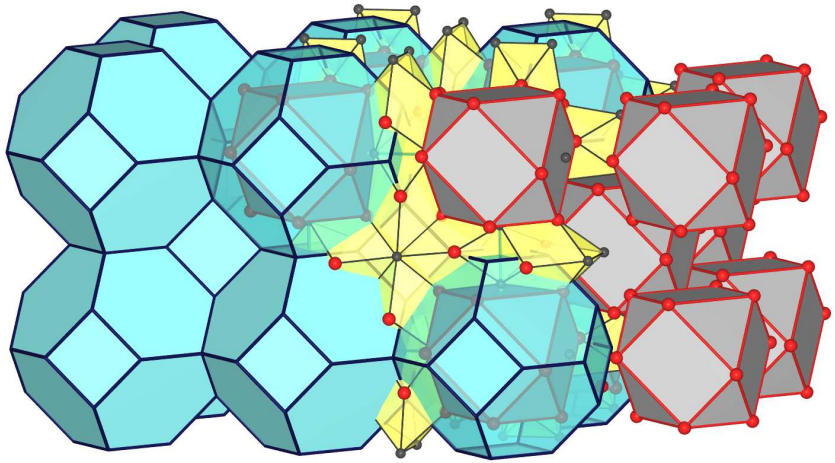
$\frac{1}{3}x, \frac{1}{3}y, \frac{1}{3}z;\ \pm(\frac{1}{3},0,0); \pm(\frac{1}{3},\frac{1}{3},0);\ \pm(\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3}); \ldots$

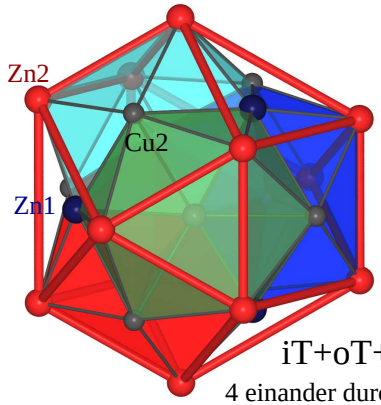
leer: 2*b*	Cu1: 8*c*	Zn1: 8*c*	Cu2: 12*e*	Zn2: 24*g*
$\bar{4}3m$	.3m	.3m	2.mm	..m
0	0.328	0.608	0.356	0.312
0	x	x	0	x
0	x	x	0	0.037
	iT	oT	O	CO



c+C+O+CO (27 Atome)

b.c.c./Mn/f.c.c/Messing: Basispackung





iT+oT+O+CO (26 Atome)

4 einander durchdringende Ikosaeder

Gruppe-Untergruppe-Stammbaum mit i27 (!!) Symmetrieabstieg

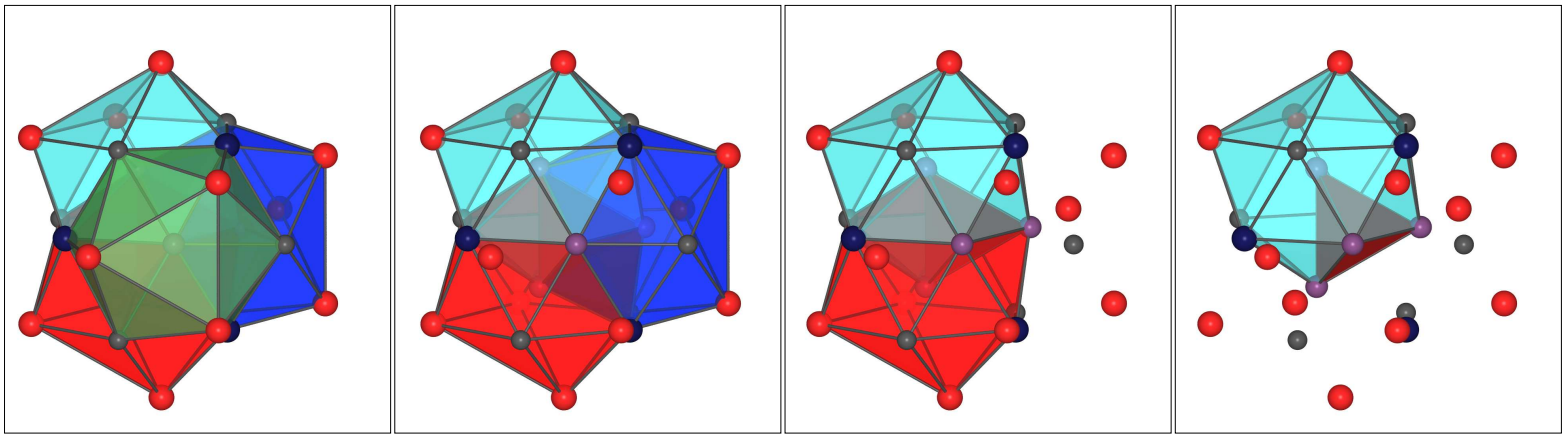
4. Substitutionsmischkristalle, Hume-Rothery-Phasen

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

Struktur von γ-Messing



- Schalen[1] 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., α-Mn aus Stunde 1)

zurück zu den Phasenfolgen

iT: inner tetrahedron; oT: outer tetrahedron; O: octahedron; CO: cuboactahedron

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

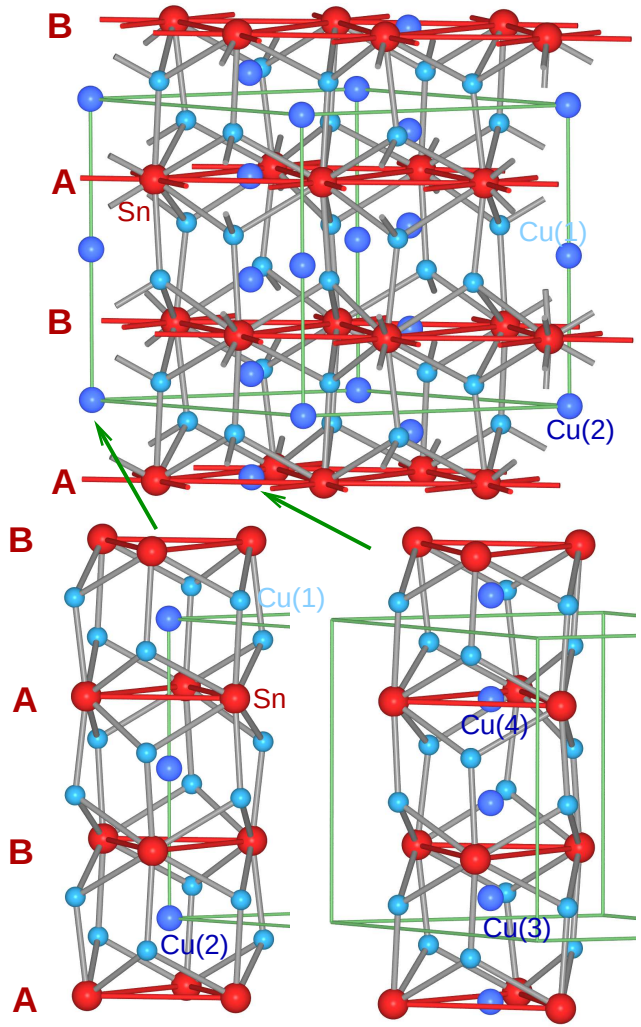
Zusammen-fassung

Struktur von ζ-Messing

- $hP26$, $P6_3/m$
- $a = 730$ pm, $c = 790$ pm
- Atomlagen (geordnet !)

6 Sn: CN = 11 + 2 Cu (h.c.p., aufgeweitet[1])
12 Cu(1): CN = 4 Cu + 4 Sn (in allen TL)
2 Cu(2): CN = 6 Cu + 6 Sn ($\frac{1}{3}$ OL, ideal $\mapsto$ Ikosaeder!)
4 Cu(3): CN = 7 Cu + 3 Sn ($\frac{2}{3}$ OL, verschoben!)
2 Cu(4): CN = 8 Cu + 3 Sn (trigonal planar, gem. Oktaederflächen)

zurück zu den Phasenfolgen



[1] vgl. f.c.c. der Heusler-Phasen

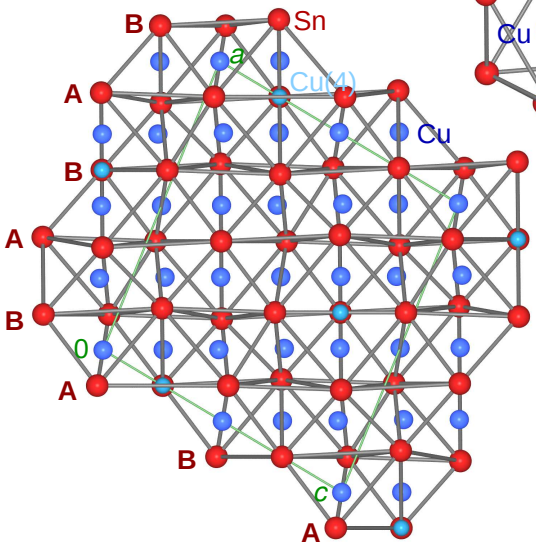
4. Substitutions-mischkristalle, Hume-Rothery-Phasen
Substitutions-mischkristalle
Einleitung
Ordnungs-varianten
Prinzip
...von b.c.c.
...dichtester Kugelpackungen
O/D-Phasen-übergänge
physikalische Eigenschaften
Hume-Rothery-Phasen
Einleitung
Phasenfolgen
Strukturchemie
elektronische Strukturen
Eigenschaften, Verwendung
Zusammen-fassung

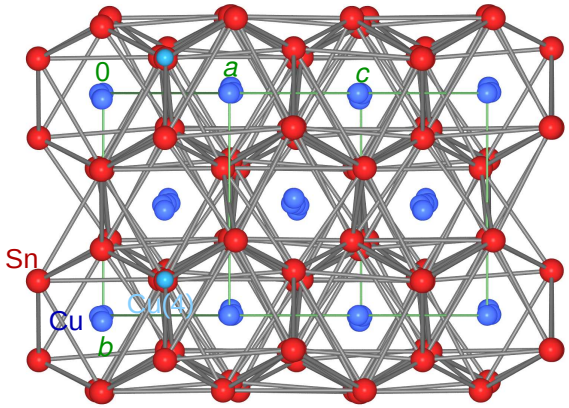
Struktur von η'-Messing (Cu_6Sn_5)

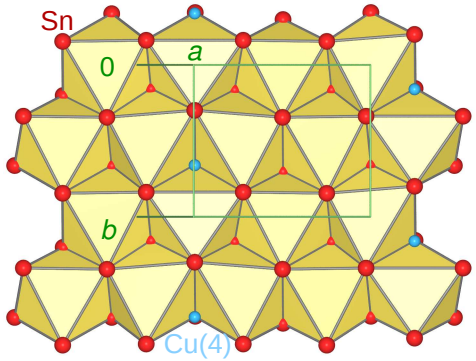
- monoklin, $mC44$, $C2/c$
- Atomlagen (voll geordnet)

20 Sn(1-3) h.c.p., aufgeweitet[1]
20 Cu(1-3) in allen OL
4 Cu(4) trigonal bipyramidal

- damit: NiAs + δCu(4)







zurück zu den Phasenfolgen

vgl. f.c.c. der HEUSLER-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

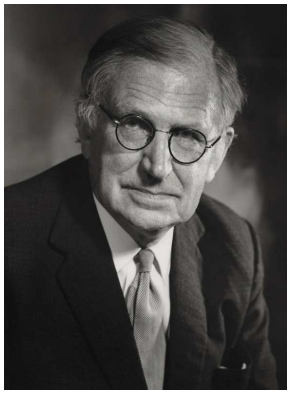
1 Substitutionsmischkristalle
Einleitung
Ordnungsvarianten
Prinzip
...von b.c.c.
...dichtester Kugelpackungen
O/D-Phasenübergänge
physikalische Eigenschaften

2 Hume-Rothery-Phasen
Einleitung
Phasenfolgen
Strukturchemie
elektronische Strukturen
Eigenschaften, Verwendung

3 Zusammenfassung

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

Historisches



Nevill Francis Mott[2]

(1905-1996)

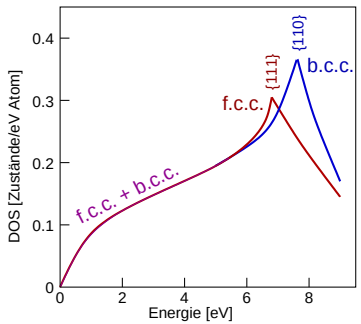
Harry Jones[3]

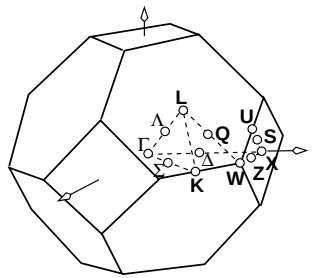
(1905-1986)

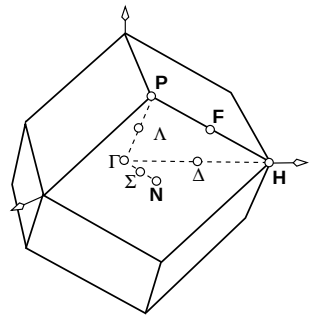
1926: Hume-Rothery ↦ Abhängigheit von v.e.c.

1936: Mott/Jones ↦ Erklärung mit NFE-Ansatz[1]:

- hohe Stabilität, wenn Fermi-Fläche BZ gerade berührt ↦ '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 Fermi-Kugel gerade die Wände einer BZ berührt
  - 1.538 für γ-Messing (s.u.)

1937: Jones: Rechnungen ohne *d*-Bänder ↦ falsche v.e.c.

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

---

[1] N. F. Mott, H. Jones: The theory of the properties of metals and alloys, Intern. series of monographs on physics, Oxford (1936). [2] https://www.npg.org.uk/; [3] 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

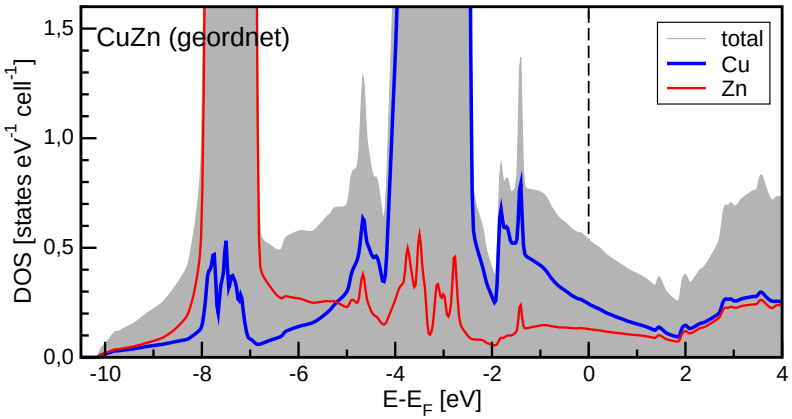
Zusammen-fassung

Erklärung I: β-Messing (mit aktueller Theorie[1])

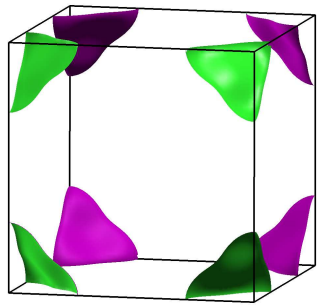
α: mit Zn-Gehalt verändert sich FERMI-Fläche wie für NFE zu erwarten (nur wenig über L hinaus besetzt, s. reines Cu in 2. Stunde)

β': 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!

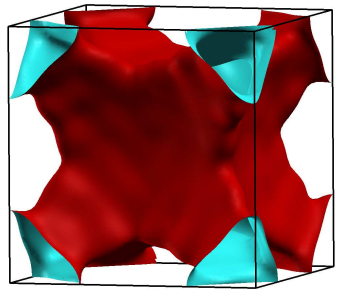


t/p-DOS von CuZn (geordnet)[1]



11. Band:

BZ weitgehend gefüllt



12. Band:

BZ kaum besetzt

[1] FP-APW, PBE-GGA, Programm WIEN2K, 50000 k-Punkte

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

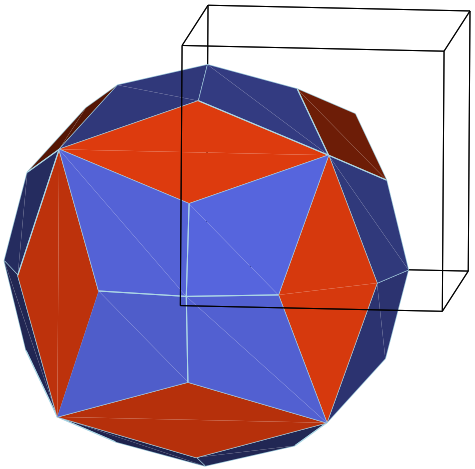
Eigenschaften, Verwendung

Zusammen-fassung

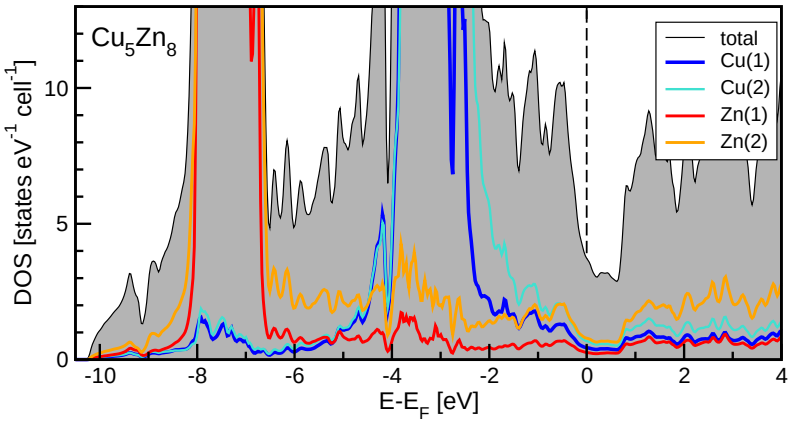
Erklärung II: γ-Messing (mit aktueller Theorie)

γ:

- 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^-/Atom (80 e^-/EZ, 40 $\times$ V^*(1. 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 Cu_5Zn_8 [1]

[1] FP-APW, PBE-GGA, Programm WIEN2K, 50000 k-Punkte

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

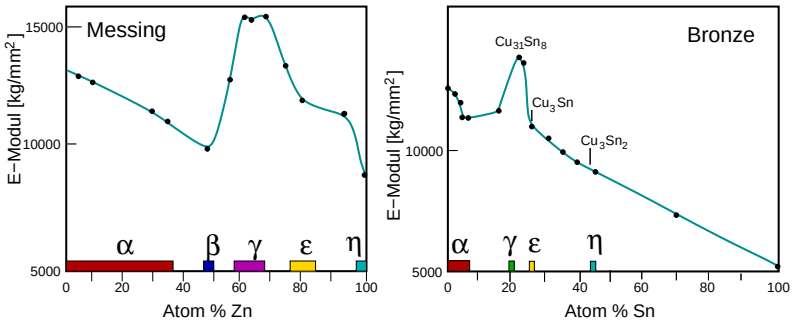
3 Zusammenfassung

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

Eigenschaften und Verwendung von Messing und Bronze

Messing (Cu–Zn)

- ca. 20 % Zn = 'Rotmessing', dehnbar ↦ Plättchen: unechtes Blattgold
- 20-40 % Zn = 'Gelbmessing', ↦ Maschinenteile
- 80 % Zn = 'Weißmessing', spröde, kann nur gegossen werden
- kontinuierliche Änderung des E-Moduls, aber γ-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 ⇓, reine α-Phase

- 'Phosphorbronze' 7 % Sn+0.5 % P ↦ zähfeste Maschinenteile, Achsenlager, Gitarrensaiten
- 20-25 Gew.-% (13 Atom-%) Sn: 'Glockenbronze' ⇒, '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

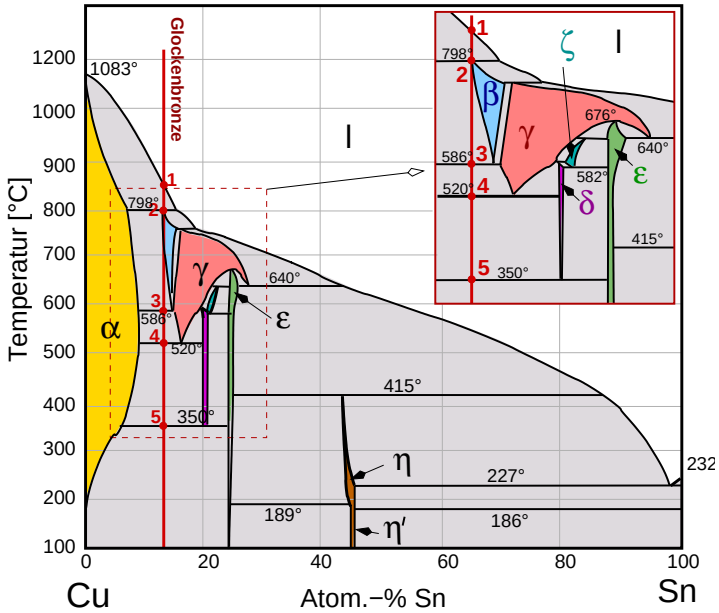
Strukturchemie

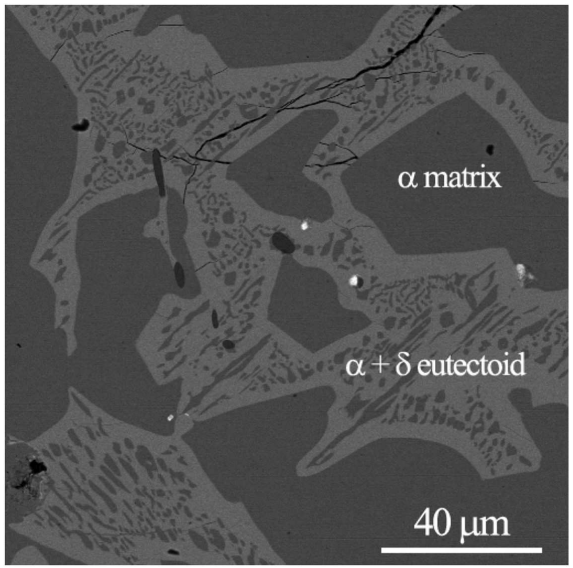
elektronische Strukturen

Eigenschaften, Verwendung

Zusammen-fassung

Glockenbronze, oder Warum die Glocke 'bimm' macht?[1]





Gefüge einer armenischen Glocke, 18% Sn[2]

Prozesse beim Abkühlen der Glocke aus der Schmelze

1. aus der Schmelze kristallisiert α (f.c.c.)
2. ab hier kristallisiert zusätzlich β (b.c.c.)
3. β (b.c.c.) zerfällt in α (f.c.c.) und γ ($3\times3\times3$-b.c.c.-Überstruktur)
4. γ zerfällt in α und δ ($6\times6\times6$-b.c.c.-Überstruktur)
5. wegen kinetischer Hemmung zerfällt δ (Eutektoid) nicht mehr

$\Leftarrow$ Gefüge aus α (f.c.c.) hoher Dichte und δ (b.c.c.) geringerer Dichte

$\mapsto$ mechanische Spannung durch Dichteunterschiede

[1] s. Seite 35 der 3. Vorlesung von C. Hoch;

[2] O. Oudbashi, Z. Khoobroo, Z. Khachatour, *Microscopy Microanalysis* **29**, 1298 (2023).

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 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

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

Zusammenfassung

- nur sehr ähnliche Metalle (fast gleicher Radius, gleiche v.e.-Zahl) lückenlos ineinander mischbar ↦ Substitutionsmischkristalle
- bei kleineren Abweichungen vor allem der Radien (10-15 %) ↦ Mischbarkeit nur bei hohen Temperaturen
- bei tieferen Temperaturen ↦ Ordnungsvarianten (Symmetrieabbau, kristallographische Untergruppen der Basis-Metallstrukturen)
- bei Abweichungen in den v.e.-Zahlen ↦ nur noch Randlöslichkeiten
- Phasenfolge = f(v.e.c.) ↦ Beobachtung von W. Hume-Rothery
- von v.e.c. = 1 bis 2: f.c.c. – (β-Mn) – b.c.c. - h.c.p. (mit div. Ordnungsvarianten)
- Erklärung (Mott/Jones): Fermi-Kugel innerhalb einer BZ ↦ niedrigere Bandenergien

Ausblick:

- nächste zwei Wochen:
  ↦ Zintl-Phasen und Verwandtes (SG) ⇓

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

Übersicht: intermetallische Phasen (nach Metall-Gruppen)

	A1	A2	B1	B2
A1	Δr klein: vollständige Löslichkeit bei gleicher v.e.-Zahl; Δr groß: **Laves**-Phasen oder keine Verbindungsbildung	stöchiometrisch scharf, spezielle Strukturen, **Laves**-Phasen, (A2 im PSE links: keine Verbindungsbildung)	stöchiometrisch scharf, **Laves**-Phasen, besondere Strukturen, CsCl- und NaTl-Typ, Clusterverbindungen (Wade), Übergänge zu **Zintl**-Phasen	**Zintl**-Phasen
A2		Δr klein: feste Lösungen (**Substitutionsmischkristalle**), gr. Phasenbreiten; Δr größer: **Überstrukturen, Ordnungsvarianten**	**Hume-Rothery**-Phasen (Elektronenverbindungen)	NiAs-Varianten ($CdI_2 \mapsto$ NiAs $\mapsto Ni_2Ge$ (z.T. mit Phasenbreiten)); MoS_2, Pyrit
B1			M. gleicher Gruppe: feste Lösungen; M. unterschiedlicher Gruppen: stöchiometrisch scharfe (**Grimm-Sommerfeld**)-Verbindungen, kovalente Bindung (8-N-Regel)	
B2				

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

Pingo-Link

https://pingo.coactum.de/events/802805/

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