

Strukturen metallischer Phasen

7.1 Hume-Rothery-Phasen

Es gibt eine ganze Reihe intermetallischer Phasen zwischen Partnern ungleicher Valenz, bei denen mit zunehmendem zweiten Legierungsanteil eine bestimmte Abfolge von Gitterstrukturen auftreten. Die im Folgenden beschriebenen Hume-Rothery-Phasen lassen die Faktoren erkennen, die zur Bildung bestimmter Kristallstrukturen führen, wobei der Konzentrationsbereich, in dem diese Kristallstruktur beobachtet wird von den beteiligten Elementen abhängig ist. Die auftretenden Phasen werden entsprechend ihrer ansteigenden Wertigkeit mit α , β , γ , δ , ϵ bezeichnet.

1. Atomgrößenfaktor $\delta = \frac{r_B - r_A}{r_A}$
Ist der Atomradius r_B von B um mehr als 15% verschieden, im Vergleich zum Atomradius r_A der Komponente A, so wird die α -Phase schon bei geringen B-Zusätzen instabil. Im Grunde genommen ist diese Aussage für die Entmischung von zwei Komponenten, die in der selben Kristallstruktur kristallisieren genauso zutreffend.
2. Elektronegativitätskriterium $\epsilon = -(E_{FA} - E_{FB})^2$
Ist die Elektronegativität von B stärker als von A, was bedeutet, dass die Elektronen in einer Verbindung stärker von B angezogen werden, so kommt es zur Ausbildung von Bindungen, die ionischen Charakter aufweisen. In einer Verbindung würden sich die chemischen Potentiale der Elektronen, also ihre Fermienergien ausgleichen, bis die Fermienergien gleich sind. Dieser Ausgleich findet durch Ladungstransport zum elektronegativeren Metall hin statt. Die Bildungswärme ist proportional zu $\epsilon = -(E_{FA} - E_{FB})^2$.
3. Kriterium der Valenzelektronenkonzentration e/a
Die Valenzelektronenkonzentration e/a bestimmt die Bildung so genannter Elektronenphasen. Hierbei treten bestimmte Strukturen bevorzugt in gewissen Intervallen der Valenzelektronenkonzentration auf. Unter der Valenzelektronenkonzentration versteht man die Anzahl aller Valenzelektronen der Legierung pro Zahl der Atome, also $e/a = Z_A(1 - x_B) + Z_B \cdot x_B$ mit Z_A , Z_B der Anzahl der Valenzelektronen von A und B, sowie x_B der atomaren Konzentration der B-Atome. z.B. ist Cu einwertig, also gilt $Z_{Cu} = 1$ und $Z_{Zn} = 2$ für das zweiwertige Zn.

7.2 Messing(Kupfer-Zink)

Das Phasendiagramm (Abbildung 7.1) von Messing weist eine Kaskade von fünf Peritektika auf, die von der Kupfer- zur Zinkseite fällt.

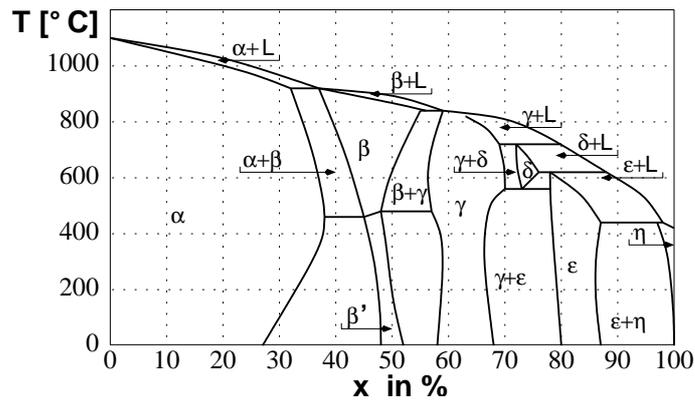


Abbildung 7.1: Phasendiagramm von Messing (Cu-Zn).

ZUM NACHDENKEN:

- Welche Kriterien bestimmen das Auftreten bestimmter Phasen?
- Wie kann das Messing Phasendiagramm charakterisiert werden?

Die Phasen β , γ , δ , ϵ und η werden peritektisch gebildet. Die δ -Phase zerfällt unterhalb von $T = 558^\circ\text{C}$ eutektisch in die Phasen γ und ϵ . Das Cu-Zn-Phasendiagramm ist ein typisches Beispiel, in dem die Anzahl der Elektronen für die Bildung von intermetallischen Phasen und ihrer Kristallstrukturen ursächlich sind.

- α : Diese Phase ist kubisch flächenzentriert und weist eine dichteste Packung auf.
- β : Diese Phase ist kubisch raumzentriert. Unterhalb von 454°C bis 468°C kommt es zu einer Festkörperreaktion bei der sich folgende Ordnung einstellt: das Gitter ist nur einfach kubisch und die Basis besteht aus einem Zn-Atom auf der $(0, 0, 0)$ -Position und einem Cu-Atom im Zentrum $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Auffällig ist, daß die β -Phase bei erhöhten Temperaturen einen weiteren Existenzbereich einnimmt.
- γ : Diese Phase ist komplex-kubisch mit 52 Atomen pro Elementarzelle
- δ : Diese Phase ist ebenfalls kubisch mit einer großen Elementarzelle
- ϵ : Diese Phase ist hexagonal und nahezu dichtest gepackt, wobei des Achsenverhältnis mit $c/a = 1,58$ unterideal ist (ideales c/a Verhältnis: $\sqrt{8/3} = 1,633$)
- η : Diese Phase ist ebenfalls hexagonal, aber mit $c/a = 1,76$ überideal. Die maximale Packungsdichte wird auch hier nur knapp verfehlt.

7.3 Elektronenphasen

Häufig ist in binären Legierungen die Löslichkeit von Elementen mit größerer Valenzelektronenzahl viel geringer, als umgekehrt. So ist die Löslichkeit eines zweiwertigen Elementes in einer Matrix mit Wertigkeit eins geringer, als umgekehrt. Die Elektronen genügen dem Pauli-Prinzip, demzufolge müssen Elektronen, die zu einer Legierung hinzukommen höherenergetische Zustände einnehmen. In Kristallen nimmt bei Erreichen gewisser kritischer Valenzelektronendichten die Energie zur Aufnahme weiterer Elektronen stark zu. Diese kritische Elektronendichte hängt von der Kristallstruktur ab und ist beispielsweise für das krz-Gitter größer als für das kfz-Gitter. Wird daher in einem kfz-Gitter (z.B. α -Mischkristall in Messing) die Valenzelektronenkonzentration höher (z.B. Zulegieren von von Zink in Kupfer im Fall von Messing) und erreicht einen kritischen Wert, so wird für noch größere Valenzelektronenkonzentrationen die krz-Struktur energetisch günstiger. Das ändern der Kristallstruktur bedeutet das Auftreten neuer Phasen.

Die Bedeutung der Valenzelektronenkonzentration erkennt man, wenn man den primären Löslichkeitsbereich von verschiedenen Legierungen eines Basismetalls betrachtet.

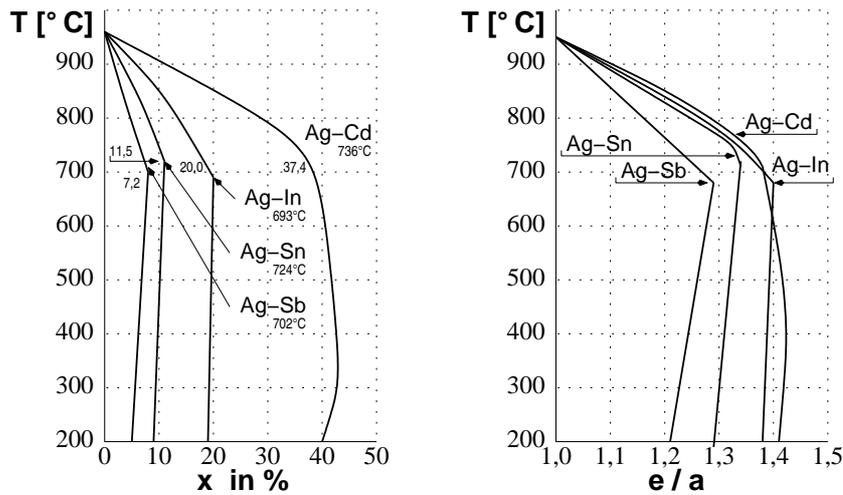


Abbildung 7.2: Primäre Löslichkeit von einigen Ag-Legierungen mit verschiedenen höherwertigen Elementen. Die unterschiedliche primäre Löslichkeit wird für alle Elemente sehr ähnlich, wenn diese anhand der Valenzelektronenkonzentration dargestellt wird.

Mit zunehmender Wertigkeit des Legierungspartners (z.B. Kupfer mit Zr, Ga, Ge, As) wird die Löslichkeit geringer. Trägt man das Phasendiagramm jedoch nicht als Funktion der Zusammensetzung, sondern als Funktion der Valenzelektronenkonzentration e/a auf, so ergibt sich eine recht gute Übereinstimmung der maximalen Löslichkeit.

Die α -Phase der messingartigen Phasendiagramme sind, wie schon erwähnt kubisch flächenzentriert; wie die Grundmetalle. Die Ausdehnung des α -Bereiches wird, wie eben besprochen im wesentlichen durch das e/a -Verhältnis bestimmt. Die α -Phase ist etwa bis zu $e/a \approx 1,4$ energetisch günstig. Bei höheren B-Zusätzen entsprechend einer Valenzelektronenkonzentration von $(e/a)_\beta \approx 1,5$ folgt die kubisch raumzentrierte β -Phase und für weiter steigende Valenzelektronenkonzentrationen wird die Abfolge der Phasen wie folgt beobachtet: $(e/a)_x$ -Werte für $x=\alpha, \beta, \gamma, \epsilon$ sind $\alpha > 1,4, \beta > 1,5, \gamma > 1,62$ und $\epsilon > 1,75$

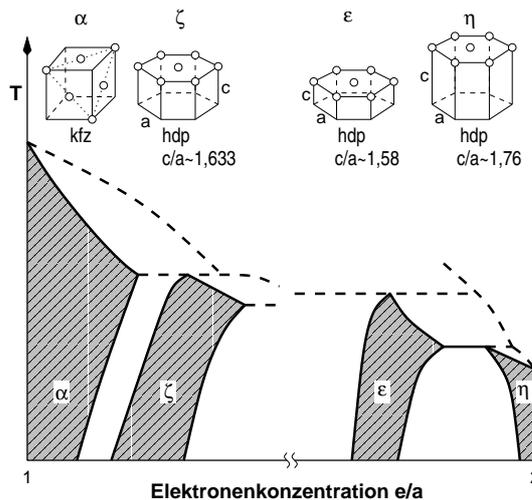


Abbildung 7.3: Existenzbereich verschiedener Phasen in Abhängigkeit von der Elektronenkonzentration.

Grob vereinfacht kann man sich die Auswirkung der Valenzelektronenkonzentration e/a auf die Phasenstabilität wie folgt vorstellen: Beim Zulegieren nehmen die Elektronen höhere Zustände ein; werden diese als freie Elektronen beschrieben so läßt sich die Energie schreiben als:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

ZUM NACHDENKEN:

- Was ist die Valenzelektronenkonzentration und wie erkennt man ihre Bedeutung?
- Wo besteht der Zusammenhang zwischen Kristallstruktur und Valenzelektronendichte?

Liegt die Fermikugel innerhalb der ersten Brillouin-Zone, so können weitere Elektronen problemlos aufgenommen werden. Hierdurch wächst die Fermikugel bis sie an die Brillouin-Zone stößt. Ab diesem Punkt nimmt mit weiter hinzukommenden Elektronen die Anzahl der in der Brillouin-Zone noch besetzbaren Zustände schnell ab. Bei weiterer Zufuhr von Elektronen müssen diese dann irgendwann Zustände mit sehr viel größer Energie in der

nächsten Brillouin-Zone einnehmen. Um Elektronen in der nächsten Brillouin-Zone unterbringen zu können, muß eine zusätzliche Energie ΔE_α aufgebracht werden. Die Größe der Brillouin-Zone hängt von der Kristallstruktur ab. Sie nimmt für jede der sukzessiv auftretenden Hume-Rothery-Phasen zu. Wenn mehr Elektronen in einer niedrigen Brillouin-Zone untergebracht werden können, so ist die Gesamtenergie der Phase niedriger und diese somit stabiler. Die Dichte der freien Elektronen in einem Kristall wird durch die Valenzelektronenkonzentration beschrieben.

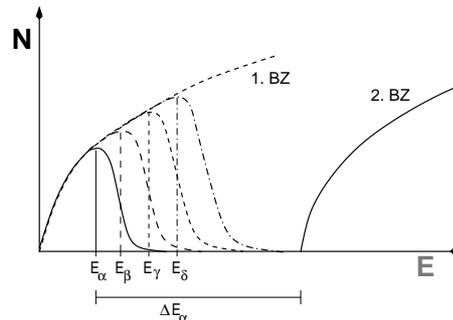


Abbildung 7.4: Zustandsdichte der Elektronenphasen in der ersten Brillouin-Zone.

Dadurch wird auch das Auftreten der Kristallstrukturen bei den spezifischen Werten für die Valenzelektronenkonzentration erklärt. Die obige Abbildung zeigt die Dichte der Elektronen in der ersten und zweiten Brillouin-Zone. Die erste Brillouin-Zone kann aufgrund ihrer Größe in den sukzessiv auftretenden Hume-Rothery-Phasen mit immer höheren Elektronendichten besetzt werden, wodurch der Punkt, an dem ein zusätzliches Elektron nicht mehr in der ersten, sondern in der zweiten Brillouin-Zone seinen Zustand einnimmt. Wie bereits erwähnt findet die erste Berührung der Fermikugel mit der Brillouin-Zone der kubisch flächenzentrierten Struktur bei einer Valenzelektronenkonzentration $e/a \approx 1,4$ statt. Bei der kubisch raumzentrierten Struktur ist diese Valenzelektronenkonzentration $e/a \approx 1,48$. Es ist also günstiger im Bereich kleinerer Zustandsdichte einer Struktur, die Elektronen in einer noch nicht aufgefüllten Brillouin-Zone einer anderen Struktur unterzubringen, das heißt die Struktur mit der Valenzelektronenkonzentration e/a systematisch zu wechseln. In ähnlicher Weise erfolgt die Argumentation beim Übergang zwischen den anderen Hume-Rothery-Phasen.

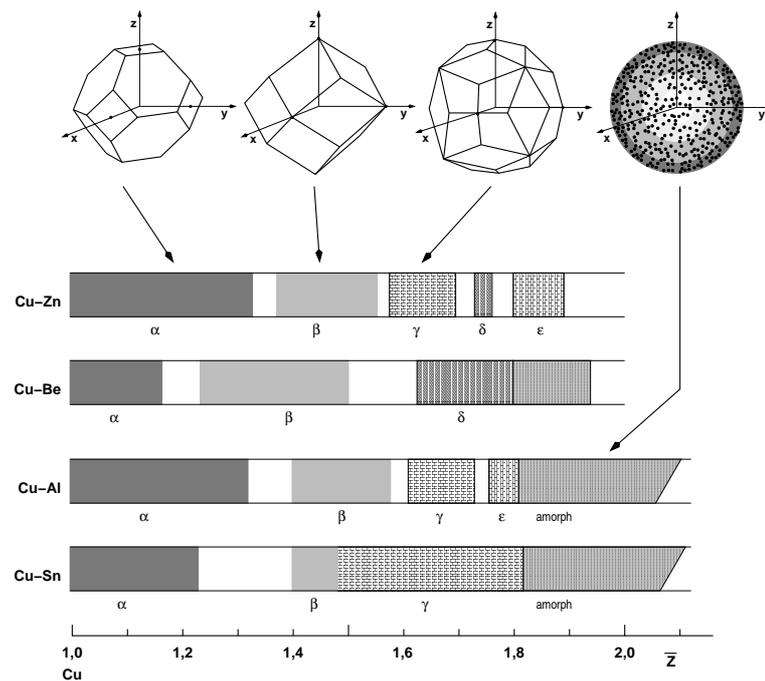


Abbildung 7.5: Phasenregion einiger Hume-Rothery-Verbindungen in Abhängigkeit von der Valenzelektronenkonzentration, sowie die zugehörigen Brillouin-Zonen.

7.4 Wertigkeitsbestimmte Phasen

Bei reinen Metallen wird davon ausgegangen, daß sie eine maximale Dichte anstreben, ihre Bindung räumlich isotrop ist sowie keine ausgezeichnete Strukturprinzipien vorherrschen. Dies ist bei Legierungen jedoch nicht der Fall. Zwei Elemente lassen sich nur in den seltensten Fällen ideal mischen. Hierbei gilt es zu beachten, daß auch bei Systemen mit vollständiger Mischbarkeit nicht zwangsläufig eine ideale Mischung ($\Delta H = 0$) vorliegt. Dies ist vor allem durch die Bindungen verursacht. Ihr Charakter ist von den Legierungspartnern abhängig. Reale Bindungen sind fast immer eine Mischung aus verschiedenen Bindungscharakteren, wobei der eine oder andere Bindungstyp je nach Wahl der Komponenten dominiert. Ein heteropolarer Charakter der Bindung wird natürlich verstärkt, wenn die Polarität der Atome, also die Gruppenzugehörigkeit der Atome im Periodensystem stark verschieden ist. Die Stärke der Polarität, das heißt des heteropolaren Bindungscharakters nimmt mit abnehmender Elektronegativität des Anions ab. Die Elektronegativität eines Atoms nimmt in der Regel innerhalb einer Periode mit steigender Ordnungszahl zu. Der Unterschied der Elektronegativitäten der Atome einer Phase bestimmt wesentlich die Stabilität der Phase.

Je nach Wertigkeit der beteiligten Atome kommt es zu unterschiedlich starkem Aufteilen der Bindungscharaktere, so kann auch, wie im Fall reiner Elemente der kovalente Bindungsanteil überwiegen. Bei reinen Elementen wird die kovalente Bindung im Diamantgitter realisiert.

7.5 Atomgrößen bedingte Phasen

Zunächst muß die Atomgröße definiert werden, um einen Einfluß der Atomgröße auf die Bindung oder vielmehr die Kristallstruktur untersuchen zu können. Die Atomgröße ist nämlich kein fester Wert. Je nachdem in welcher Umgebung sich ein Atom befindet wird auch seine Größe eine andere sein. Vereinfacht kann man sich das so vorstellen, daß in einem Fall bei einer Bindung Elektronen abgegeben werden und im anderen aufgenommen werden. Damit ist das Elektron das zu einen am weitesten von Atomen entfernt ist und zum anderen noch zu dem Atom gezählt wird in den beiden Fällen in einer unterschiedlichen Entfernung vom Atomkern. Die Atomgröße wird nur durch die so genannten Goldschmidt-Radien

r_i angegeben, sie geben die mittlere halbe Bindungslänge an, die dann noch durch die jeweilige Koordinationszahl korrigiert werden.

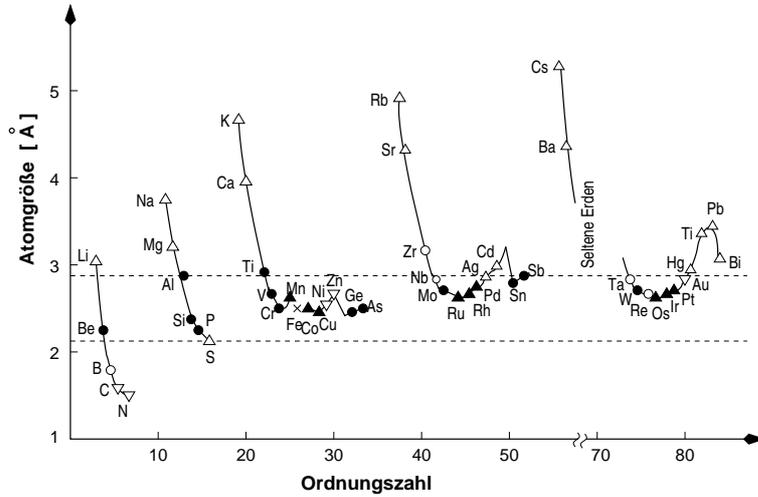


Abbildung 7.6: Atomgröße der Legierungselemente in Eisen und ihre Löslichkeit. Δ - unlöslich, ∇ - γ -Öffner, \bullet \circ - γ -Schließer. Die gestrichelten Linien geben eine Abweichung von $\pm 15\%$ zur Atomgröße von Eisen an.

Die von Hume-Rothery festgelegte 15% Grenze für $\delta = \frac{\Delta d_i}{d}$ erweist sich als maßgeblich für ausgedehnte Löslichkeit in Grundmetallen. So zum Beispiel zeigt die nebenstehende Abbildung die Atomgrößen (d_i) verschiedener Elemente in Beziehung zu ihrer Löslichkeit in Eisen. Mit einem Fremdatom des Atomgrößenfaktors δ ist nach der linearen Elastizitätstheorie eine freie Verzerrungsenthalpie pro Atom verbunden

$$E_S = G \cdot \Omega \delta^2$$

G-Schermodul des Metalls, Ω -mittleres Volumen pro Atom. Diese Energie wird dann als maximale Mischungsenergie im Fall der regulären Lösung behandelt. Dies führt zu einer Mischungslücke mit einer kritischen Temperatur T_c , die sich aus $kT_c = 2E_S$ ergibt. Die Löslichkeit des Systems ist begrenzt, wenn T_c oberhalb der Solidustemperatur T_S liegt. Daraus ergibt sich die Hume-Rothery-Bedingung für die begrenzte Löslichkeit

$$\delta \geq \sqrt{\frac{kT_S}{2G\Omega}}$$

Für die meisten Metalle ist $G\Omega \approx 30kT_S$, womit ein Grenzwert von $\delta \approx 10\%$ verständlich wird. Ein sehr großer Atomgrößenfaktor kann zur Bildung intermetallischer Phasen führen.

7.6 Laves-Phasen

Der Begriff Laves-Phasen steht für die am häufigsten vorkommenden intermetallischen Phasen. Sie haben eine kubische Struktur vom C14 Typ, ein Beispiel ist $MgCu_2$, oder eine hexagonale Struktur vom C15 oder C36 Typ, Beispiele sind $MgZn_2$ und $MgNi_2$. Diese Strukturen sind in der nebenstehenden Abbildung dargestellt. Das Radienverhältnis dieser Phasen beträgt etwa $r_A/r_B = 1,225$, wodurch eine sehr dichte Packung erreicht wird.

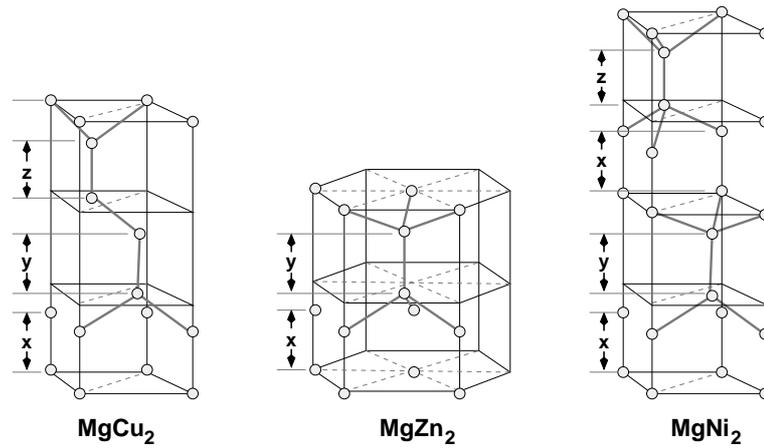


Abbildung 7.7: Anordnung der größeren A-Atome in den Laves-Phasen.

Die Existenzgebiete dieser drei Phasen / Strukturen wird durch die Valenzelektronenkonzentration e/a bestimmt. In den AB_2 -Typen sind die AA und die BB Abstände kleiner als die AB-Abstände.

ZUM NACHDENKEN:

- Was wird als Goldschmidt-Radius bezeichnet?
- Welche Kriterien können das Auftreten von Phasen bestimmen?