

1 Recherchieren Sie in der ICSD die Verbindungen des ternären Systems Cu-Zn-Al. Neben der komplexen T'-Phase, die wir hier nicht näher betrachten, findet man die Struktur von  $(Al_{0.72}Zn_{0.28})(Cu_{0.68}Zn_{0.32})Cu_2$ .

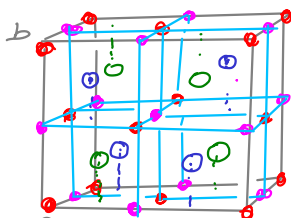
(a) Sind die Kriterien für die Ausbildung von HUME-ROTHERY-Phasen im System Cu-Zn-Al erfüllt? (metall. Radien und EN betrachten!)

• metall. Radien  $\left. \begin{array}{l} 1 \text{ Cu: } 128 \text{ pm} \\ 2 \text{ Zn: } 139 \text{ pm} \\ 3 \text{ Al: } 148 \text{ pm} \end{array} \right\} \Delta r < 12\%$

• EN  $\left. \begin{array}{l} \text{Cu: } 1.9 \\ \text{Zn: } 1.6 \\ \text{Al: } 1.5 \end{array} \right\} \text{klein, } \Delta EN \text{ klein}$

• v.e.-Zahl  $\uparrow \Rightarrow \text{variabel!}$

(b) Skizzieren Sie – mit Hilfe der ICSD – die Struktur dieser Verbindung (mit korrekter Bezeichnung der Atomverteilung. *kubisch,  $Fm\bar{3}m$ , Koordination + Abb. S. Datenbank*



• reine Cu-Positionen  $0,0,0$   
 • " " "  $\frac{1}{2},0,0$  } *aktive:  $\alpha$ -Po*  
 • Zn+Al statistisch  $1/4, 1/4, 1/4$   
 • Zn+Cu " "  $3/4, 1/4, 1/4$

(c) Welche Basisstruktur liegt vor?

b.c.c. –  $\beta$ -Messing (CuZn)  $\hat{=}$  CsCl-Typ

(d) War die Ausbildung einer solchen Basis-Struktur nach den HUME-ROTHERY-Regeln zu erwarten?  $\Rightarrow \text{ja!}$

$\hookrightarrow$  für  $\beta$ :  $1.5 \text{ e}^- / \text{Atom} = \text{v.e.c.} \hat{=} \frac{3}{2} \Rightarrow \frac{21}{14}$

$(Al_{0.72}Zn_{0.28})(Cu_{0.68}Zn_{0.32})Cu_2$   
 $\downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow$   
 $*3 \quad *2 \quad *1 \quad *2 = 6.04 \text{ e}^- / 4 \text{ Atome} = 1.51 \text{ ja}$

(e) Stellen Sie den Bezug der o.g. Verbindung zu den HEUSLER-Phasen her.

$\hookrightarrow$   $\left. \begin{array}{l} \text{Al Mn Cu}_2 \\ \text{Cu}_2 \end{array} \right\} \text{Heusler}$   
 bei (b)

(f) Vergleichen Sie Gitterparameter und Raumgruppe der ternären Phase mit denen der reinen Metalle Cu und Al.

bei f.c.c.  $\left. \begin{array}{l} \text{bei b.c.c.} \\ \approx 360 \text{ pm, } z=4 \end{array} \right\} Fm\bar{3}m$

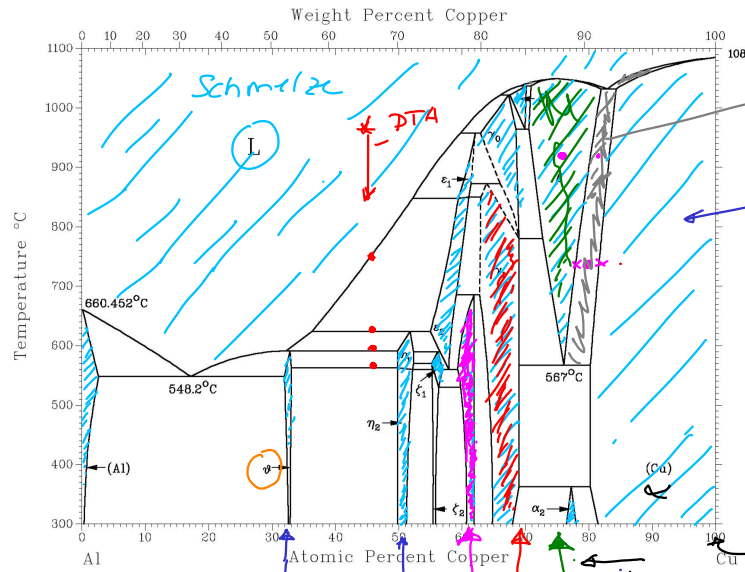
$\left. \begin{array}{l} a=586 \text{ pm} \\ \text{EZ und damit vergrößert} \end{array} \right\} \text{b.c.c.}$

(g) Vergleich Sie die Atomvolumina der ternären Phase mit denen der drei reinen Metalle Cu, Zn und Al.  $V_{EZ} = a^3$  (kubisch)

<u>Cu</u> : $a = 3.625 \text{ \AA}$ $V = 47.62 \text{ \AA}^3$ $\downarrow z=4$ $11.91 \text{ \AA}^3$	<u>Zn</u> : $V_{EZ} = 30.42$ $\downarrow z=2$ $15.21 \text{ \AA}^3$	<u>Al</u> : $V_{EZ} = 66.41$ $\downarrow z=4$ $16.60 \text{ \AA}^3$	$V = a^3 = 201.13$ $\downarrow z=16$ $12.57 \text{ \AA}^3$ <i>relativ klein <math>\Rightarrow</math> höhere Gitter-En.</i>
---	---	---	---

analog Radien

2 Die Abbildung zeigt das Phasendiagramm des Systems Cu-Al (nach MASSALSKI).



2 Phasengebiete  
1-Phasig  
Cu + wenig Al,  
statisch verteilt  
(Substitutionsmisch-  
kristall)

Nebenrechnung:

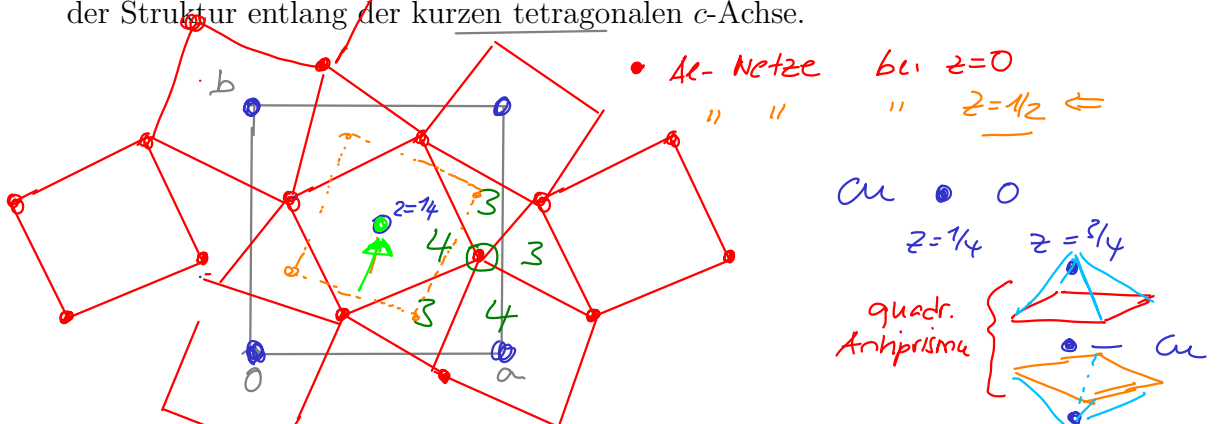
$$Cu_n Al_m$$

$$m=1$$

$$\frac{n-1+3}{1+n} = \frac{21}{14} = 1.5$$

- (a) Schraffieren Sie alle Einphasengebiete.
- (b) Berechnen und markieren Sie die idealen Zusammensetzungen für die α-, β-, γ- und ε-Phase und vergleichen Sie diese mit den Phasenstabilitäten.
- f.c.c. ⇒ α: Cu + wenig Al (Grenz vec = 1.5)  
 ⇒ β: Cu<sub>3</sub>Al bei ≈ 1.5  
 b.c.c. ⇒ γ: Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> (9·1 + 12 = 21 / 13 = 69.23% Cu)  
 ε (h.c.p.): = 21/12 für Cu<sub>1.667</sub>Al (62.5% Cu)

- (c) Die ICSD hat 23 Einträge für binäre Verbindungen im System Cu-Al. Versuchen Sie die vier Basistypen aus (b) zu finden und in das Phasendiagramm einzutragen.
- γ: Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>, mehrere Einträge  
 ε: Cu<sub>12</sub>Al<sub>2</sub> (HT-Phase) ✓  
 β: Cu<sub>3</sub>Al Heustr-Phase ⇒ Aufgabe 1! ✓
- (d) Die ζ-Phase CuAl<sub>2</sub> bildet einen eigenen (auch recht häufigen) Strukturtyp aus. Ihre Struktur wurde vor fast 100 Jahren von einem gewissen JAMES B. FRIAUF bestimmt, den wir in Woche 10 noch kennen lernen. Skizzieren Sie die Projektion der Struktur entlang der kurzen tetragonalen c-Achse.



- (e) Benennen Sie die in der a-b-Ebene verlaufenden Al-Netze nach der SCHLÄFLI-Nomenklatur.  
 O 3<sup>2</sup> · 4 · 3 · 4 - Netze
- (f) Welche Koordinationszahl und -geometrie haben die Cu-Atome in CuAl<sub>2</sub>?  
 CN = 8 Al + 2 Cu = 10  
 quad. 2-fach überkappt.  
 Anprisma