

ZUR SYMMETRIE VON ZWISCHENGITTERATOMEN IN EISEN- -ALUMINIUM-LEGIERUNGEN

On the Symmetry of Interstitial Atoms in Iron-Aluminium Alloys

VON J. STEINERT

Institutsteil für magnetische Werkstoffe Jena des Zentralinstituts für Festkörperphysik und Werkstofforschung
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*

(Eingegangen am 18. April 1970)

In Eisen-Aluminium-Legierungen wird die Lage von Kohlenstoffatomen auf Zwischengitterplätzen durch benachbarte Al-Atome stabilisiert. Diese Al-C-Komplexe zeigen nicht mehr die tetragonale Symmetrie der Zwischengitterplätze wie sie in reinem Eisen gefunden wird. Die Untersuchungen legen eine Konfiguration nahe, bei der sich das C-Atom bei $(1/2, 0, 0)$ und das Al-Atom bei $(1/2, 1/2, 1/2)$ in der kubischen Elementarzelle befindet.

1. Einleitung

Abgeschreckte Eisen-Kohlenstoff- oder Eisen-Stickstofflegierungen geringer C- bzw. N-Konzentration zeigen bei Zimmertemperatur magnetische Nachwirkungen [1] und eine zusätzliche mechanische Dämpfung [2]. Beide Effekte werden durch Platzwechselforgänge der entsprechenden Zwischengitteratome hervorgerufen. Diese sind im abgeschreckten Zustand der Proben in übersättigter fester Lösung in das Wirtsgitter eingebaut. Sie bilden schon bei Zimmertemperatur Carbid- bzw. Nitridausscheidungen und sind deshalb nach einigen Wochen fast vollständig aus dem Gitter verschwunden; magnetische Nachwirkungen und eine zusätzliche mechanische Dämpfung werden dann kaum noch gefunden [3]. Untersuchungen des anisotropen Verhaltens der mechanischen Dämpfung ergaben, daß die Zwischengitteratome nicht die kubische Symmetrie des Eisengitters sondern die tetragonale Symmetrie des Martensits besitzen. Die ausgezeichneten Achsen weisen dabei in [100]-Richtungen [3, 4]. Es sollte deshalb möglich sein, eine einachsige magnetische Anisotropie durch "Magnetfeldglühungen" bei Zimmertemperatur zu induzieren und anschließend bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs zu messen. Eine solche induzierte Anisotropie besitzt die Form

$$E_u = -F(\alpha_1^2\beta_1^2 + \alpha_2^2\beta_2^2 + \alpha_3^2\beta_3^2) - G(\alpha_1\alpha_2\beta_1\beta_2 + \alpha_2\alpha_3\beta_2\beta_3 + \alpha_3\alpha_1\beta_3\beta_1).$$

* Adresse: Insträndsteil für magnetische Werkstoffe Jena, 69 Jena, Helmholtzweg 4, DDR.

Dabei sind α_i die Richtungskosinus der Magnetisierung während der Feldglühung und β_i diejenigen ihrer augenblicklichen Lage. Das Verhältnis F/G wird durch die Symmetrie der Gitterdefekte gegeben. Die obigen Zwischengitterplätze der C- und N-Atome sollten ein Verhältnis $F/G = \infty$ verursachen. An einer polykristallinen Fe-0,015 Gew% C-Legierung wurde $K_u = (4F+3G)/10$ zu ca 20 erg/g bei -35°C bestimmt [5]. Das anisotrope Verhalten von K_u kann wegen der großen Kristallanisotropie des Eisens von ca $5 \cdot 10^4$ erg/g nur schwer untersucht werden und wurde unseres Wissens noch nicht direkt gemessen. Die geforderte [100]-Symmetrieachse besitzen in reinem Eisen die beiden in Abb. 1 dargestellten Zwischengitterplätze. Bei den "Oktaederplätzen" befindet sich das Fremdatom in der Mitte zwischen zwei

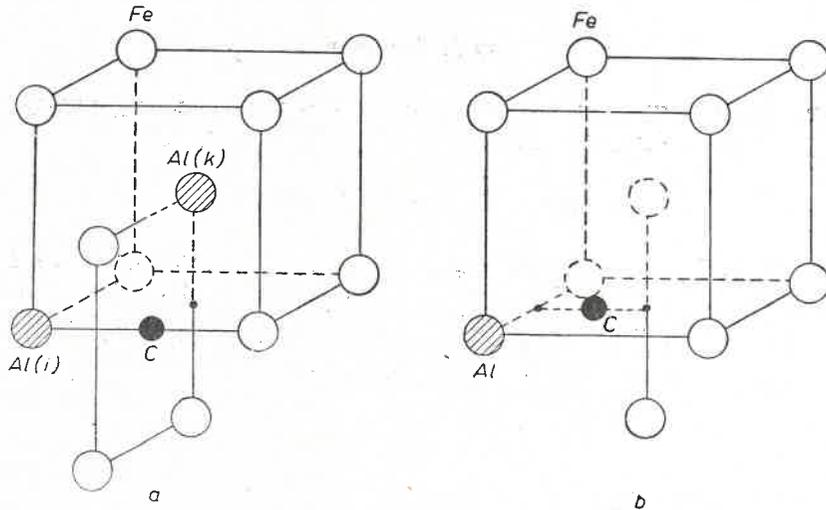


Abb. 1. Mögliche Lage von Kohlenstoffzwischengitteratomen mit tetragonaler Symmetrie im Eisengitter. a) "Oktaederplätze", b) "Tetraederplätze"

übernächst benachbarten Gitteratomen innerhalb eines, in dieser Richtung um den Faktor $\sqrt{2}$ gestauchten Oktaeders. Eine mögliche Lage, welche die x -Richtung auszeichnet, hat in der Elementarzelle die Koordinaten $(1/2, 0, 0)$ (Abb. 1a). Die Oktaederplätze bieten den Zwischengitteratomen weniger Raum als die wesentlich geräumigeren "Tetraederplätze". Auf dem in Abb. 1b dargestellten Platz mit x -Symmetrieachse befindet sich das Zwischengitteratom innerhalb eines in dieser Richtung um den Faktor $\sqrt{3}$ gestauchten Tetraeders bei $(1/4, 1/2, 0)$. In der sehr zahlreichen Literatur zu diesem Problem, auf die hier nicht eingegangen werden soll, wird fast ausschließlich angenommen bzw. indirekt begründet, daß sich C- oder N-Zwischengitteratome im Eisengitter auf Oktaederplätzen aufhalten. Doch steht unseres Wissens hierfür der direkte experimentelle Nachweis noch aus. Untersuchungen der induzierten Anisotropie in Fe-Al-Legierungen, bei denen die tetragonale Symmetrie der verschiedenen Zwischengitterplätze durch benachbarte Substitutionsatome unterschiedlich gestört wird, können zur Klärung dieses Problems beitragen. Befindet sich in unmittelbarer Nachbarschaft der Zwischengitteratome ein Substitutionsatom (in Abb. 1 durch schraffierte Kreise

dargestellt), dann wird die [100]-Symmetrie der Tetraederplätze aufgehoben. Auch bei der in Abb. 1a mit k bezeichneten Lage des Al-Atoms weicht die Verbindungsgerade zwischen C- und Al-Atom von der [100]-Richtung ab, und die tetragonale Symmetrie des Zwischengitterplatzes ist auch aufgehoben. Bei der in Abb. 1a mit i bezeichneten Lage des Al-Atoms bleibt die ursprüngliche Symmetrie des Zwischengitterplatzes erhalten und F/G sollte weiterhin ∞ sein. Anordnungen, bei denen sich mehrere Al-Atome in der Nähe des C-Atoms aufhalten, sollen im folgenden nicht berücksichtigt werden.

2. Verhalten von Kohlenstoffzwischengitteratomen in Fe-Al-Legierungen

Fe-Al-Legierungen sind für solche Untersuchungen gut geeignet, da in ihnen bei Konzentrationen über 2 Gew% Al die α - γ -Umwandlung des Eisengitters nicht mehr stattfindet und Einkristalle ohne Komplikationen aus der Schmelze gezogen werden können. Weiter zeigen solche Legierungen mit geringen Kohlenstoffverunreinigungen auch nach einer langsamen Abkühlung mit ca 300 °C/h von 1000 °C bei Zimmertemperatur große magnetische Nachwirkungen. Offensichtlich werden in Fe-Al-Legierungen die Zwischengitterlagen der Kohlenstoffatome stabilisiert, so daß sie entgegen ihrem Verhalten in reinem Eisen in Fe-Al-Legierungen lange in fester Lösung verbleiben. Nach diesen Voruntersuchungen muß eine große attraktive Wechselwirkung zwischen den Al- und C-Atomen angenommen werden. Die Kohlenstoffatome werden sich also in unmittelbarer Nachbarschaft der Al-Atome aufhalten und deshalb sollten bei geringen Aluminiumkonzentrationen die in Abb. 1 gezeigten Atomkonfigurationen den überwiegenden Beitrag zur induzierten Anisotropie liefern.

Leider gelang es uns nicht, die Kohlenstoffkonzentration in der üblichen Weise [2, 3] durch Aufkohlen zu erhöhen oder durch Entkohlen der Proben aus dem Gewichtsverlust genau zu bestimmen.

3. Das zeitliche Verhalten der Desakkommodation und der induzierten Anisotropie

Abb. 2 zeigt das zeitliche Verhalten der Desakkommodation D sowie den Aufbau der induzierten Anisotropieenergie K_u ein und derselben polykristallinen Fe-3 Gew. % Al-Legierung mit ca 0,01 Gew. % Kohlenstoffverunreinigungen bei 20 °C. Die Desakkommodation wurde dabei mit der in Abb. 3 dargestellten einfachen Apparatur gemessen. Ihr Kernstück ist ein Transformator, dessen Fluß durch ein Armco-Eisenjoch und die Probe geführt wird. Der Generator G_e liefert einen festen Primärstrom von 50 Hz. Die durch einen Bandringübertrager auf ihren ca 50-fachen Wert transformierte Sekundärspannung wurde mit einem Röhrenvoltmeter MV 20 gemessen. Sie ist ein Maß für den Betrag der komplexen Permeabilität μ der Probe. Mit dieser Anordnung lassen sich Permeabilitätsänderungen von weniger als 1% nachweisen. Die Desakkommodation D soll durch $D = [\mu(0) - \mu(t)]/\mu(t)$ definiert sein. Dabei ist μ die Permeabilität in einem magnetischen Wechselfeld von 10 mOe und t die Zeit nach der letzten Entmagnetisierung der Probe. $\mu(0)$ ist aus meßtechnischen Gründen durch μ nach fünf Sekunden gegeben. Die induzierte Anisotropie K_u wurde bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs mit dem in [6] beschriebenen Anisotropiemesser untersucht.

K_u wurde aus der Differenz von Drehmomentenkurven bestimmt, bei denen entweder die magnetisch gesättigten Proben vor der Messung eine Stunde bei Zimmertemperatur „geglüht“ wurden oder bei denen die Magnetisierungsrichtung der Proben nach dieser Vorbehandlung schnell um 90° gedreht und anschließend K_u während der Zeit t induziert wurde. Die in Abb. 2 eingezeichneten K_u -Werte (■) setzen sich aus mehreren Einzelmessungen zusammen, aus deren Streuung ein Meßfehler von ± 3 erg/g abgeschätzt werden

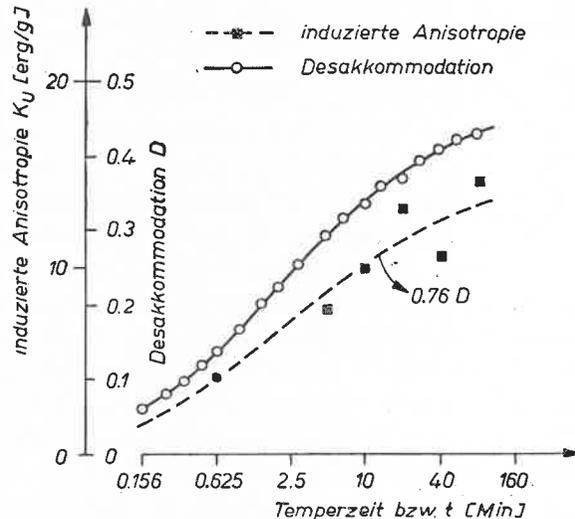


Abb. 2. Zeitverhalten der induzierten Anisotropie und der Desakkommodation einer Fe-3 Gew. % Al-Legierung mit ca 0,01 Gew. % Kohlenstoffverunreinigungen bei 20°C

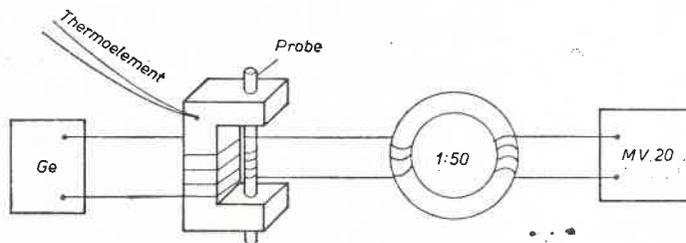


Abb. 3. Prinzipieller Aufbau der Apparatur, mit der die Desakkommodationsmessungen durchgeführt wurden

kann. Der Vergleich mit dem Verhalten der Desakkommodation (\circ) ergibt einen ähnlichen Verlauf, so daß angenommen werden kann, daß beide Vorgänge durch die gleiche Ursache, der Diffusion der Kohlenstoffzwischengitteratome, hervorgerufen werden. An Proben, welche unmittelbar nach der Ummagnetisierung abgekühlt wurden, wird ein K_u von 4 ± 3 erg/g gefunden. Dem entspricht eine effektive „Glühzeit“ von 35 s, die durch die Wärmeträgheit der Meßanordnung erklärt werden kann. In Abb. 2 wird der entsprechende Wert mit \bullet bezeichnet.

4. Verhalten der induzierten Anisotropie bei unterschiedlicher Anordnung der Aluminium- und Kohlenstoffatome

Für atomare Störungen in kubischen Kristallen, deren anisotrope Wechselwirkungsenergie ε mit der Richtung der Magnetisierung klein gegenüber der thermischen Energie während der Feldtemperung ist, folgt [7]:

$$\frac{F}{G} = \frac{\varepsilon_{11}^2 + \varepsilon_{22}^2 + \varepsilon_{33}^2 - \varepsilon_{11}\varepsilon_{22} - \varepsilon_{22}\varepsilon_{33} - \varepsilon_{33}\varepsilon_{11}}{(\varepsilon_{12} + \varepsilon_{21})^2 + (\varepsilon_{23} + \varepsilon_{32})^2 + (\varepsilon_{31} + \varepsilon_{13})^2}$$

Dabei ist ε_{ik} durch $\varepsilon(\alpha_i) = \sum_{i,k=1}^3 \varepsilon_{ik} \alpha_i \alpha_k$ gegeben mit α_i als Richtungskosinus der Magnetisierung in den Kristallkoordinaten.

Der in Abb. 1a (i) dargestellte Oktaederplatz hat tetragonale Symmetrie. Seine Wechselwirkungsenergie ε mit der Richtung der Magnetisierung hat die gleiche Form $a\alpha_1^2$ wie in reinem Eisen [8], so daß $F/G = \infty$ folgt.

Bei dem in Abb. 1b dargestellten Tetraederplatz ist die tetragonale Symmetrie durch die von der [100]-Richtung abweichende Lage der Verbindungsgeraden zwischen Al- und C-Atom aufgehoben. Das dieser Konfiguration entsprechende ε sollte sich aus einer Energie der Form $a\alpha_1^2$ und einer weiteren der Form $b(\alpha_1 + 2\alpha_2)^2$ zusammensetzen. Diese zusätzliche Energie ist proportional dem Quadrat des Kosinus des Winkels zwischen der Richtung der Magnetisierung und der Verbindungsachse zwischen Al- und C-Atom. Für $F/G = [(a+b)^2 + 16b^2 - 4(a+b)b]/16b^2$ folgt dann $0,75 \leq F/G \leq \infty$.

Eine ähnliche Überlegung ergibt für die in Abb. 1 (k) dargestellte Atomkonfiguration ein ε der Form $a\alpha_1^2 + b(\alpha_2 + \alpha_3)^2$. Demnach kann $F/G = (a-b)^2/4b^2$ alle Werte zwischen 0 und ∞ einnehmen.

5. Ergebnisse

Wird in einkristallinen Proben mit (001)-Orientierung die Magnetisierung während der Feldtemperung in der [100]-Richtung festgehalten, so ergibt sich für die induzierte einachsige Anisotropie $K_u^{[100]} = F$. Wird sie in der [110]-Richtung festgehalten, so folgt $K_u^{[110]} = G/2$. Das Verhältnis F/G , das nach § 4. von der Symmetrie der Kohlenstoff-zwischengitterplätze abhängt, kann aus diesen Meßgrößen zu $F/G = K_u^{[100]}/2K_u^{[110]}$ berechnet werden. An einer einkristallinen Fe-3 Gew. % Al-Legierung mit ca 0,02 Gew. % Kohlenstoffverunreinigungen betrogen nach einstündigen "Feldglühungen" bei 20 °C $K_u^{[100]} = 10 \pm 3$ erg/g und $K_u^{[110]} = 15 \pm 3$ erg/g. Für das Verhältnis F/G folgt hieraus $0,19 \leq F/G \leq 0,55$.

6. Schlußfolgerungen

Aus dem Verhalten der Desakkommodation folgt, daß sich in Fe-Al-Legierungen Kohlenstoffatome auf Zwischengitterplätzen in der Nähe von Aluminiumatomen aufhalten. Die Untersuchungen der induzierten Anisotropie zeigen, daß hierdurch die tetragonale Symmetrie der Zwischengitterplätze aufgehoben wird. So kann das gefundene Verhalten

der induzierten Anisotropie nicht durch Kohlenstoffzwischengitterplätze mit einer Atomordnung nach Abb. 1a (i) oder Abb. 1b erklärt werden. Es muß angenommen werden, daß sich in Fe—Al-Legierungen Kohlenstoffatome auf Oktaederzwischengitterplätzen mit der in Abb. 1a (h) dargestellten Konfiguration aufhalten, bei der sich das C-Atom bei $(1/2, 0, 0)$ und das Al-Atom bei $(1/2, 1/2, 1/2)$ in der kubischen Elementarzelle befindet.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Magnetische Werkstoffe Jena durchgeführt. Der Deutschen Akademie der Wissenschaften sei für die Bereitstellung der Forschungsmittel gedankt. Herrn Dr H. Gengnagel bin ich für wertvolle Diskussionen und für die kritische Durchsicht des Manuskriptes zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

- [1] G. Richter, *Ann. Phys.*, (Germany), **29**, 605 (1937).
- [2] J. L. Snoek, *Physica*, **8**, 711 (1941).
- [3] L. J. Dijkstra, *Philips Res. Rep.*, **2**, 357 (1947).
- [4] D. Polder, *Philips Res. Rep.*, **1**, 5 (1945).
- [5] G. de Vries, D. W. van Geest, R. Gersdorf, G. W. Rathenau, *Physica*, **25**, 1131 (1959).
- [6] H. Gengnagel, H. Dressel, W. Baumert, H. Sauerteig, *Exper. Tech. Phys.*, **11**, 301 (1963)
- [7] J. Steinert, Eingereicht bei *Phys. Status Solidi*.
- [8] L. J. Néel, *J. Phys. Rad.*, **12**, 339 (1951).