

Abb. 1. Längsmagnetostriktion  $\Delta l/l$  der Fe-Si-Legierungen. —○— Meßwerte nach SCHULZE<sup>3</sup>, —+— eigene Messungen.

finden sich die Werte der Magnetostriktion der ternären Legierungen, in Abb. 3 die der Koerzitivfeldstärke. Wie man sieht, liegt sowohl für Co- wie für Cr-Zusatz ein relatives Minimum der Koerzitivfeldstärke in der Nähe derjenigen Zusammensetzung, bei der die Ma-

<sup>4</sup> J. J. WENT: in J. L. SNOEK, New Developments in Ferromagnetic Materials, Elsevier Publ. Co., Inc. Amsterdam 1949, S. 19.

### Thermomagnetische Untersuchungen an Eisencarbiden

Von PH. DÜNNER und S. MÜLLER

Institut für theoretische Physik der Universität zu Köln, Abteilung für Metallphysik

(Z. Naturforsch. 18 a, 1012—1013 [1963]; eingeg. am 19. August 1963)

An einer martensitischen Fe—C-Legierung mit der in der Tabelle angegebenen Zusammensetzung wurden magnetische Sättigungsmessungen mit Hilfe einer automatisierten ferromagnetischen Waage nach LANGE und MATHIEU<sup>1</sup> vorgenommen. Gemäß der Lage der Phasen-CURIE-Punkte in den Sättigungs-Temperatur-Kurven (S-T-Kurven) können die während des Anlassens dieser abgeschreckten Fe—C-Legierung auftretenden Phasen identifiziert werden.

Elemente	C	Mn	O	N	Si	Fe
Gew.-Proz.	0,64	0,01	0,004	0,003	Spuren	Rest

Tab. 1. Chemische Zusammensetzung des untersuchten Probenmaterials.

Nach dem Martensit-Zerfall und erfolgter Rest-Austenit-Umwandlung bei 190 °C Anlaßtemperatur

<sup>1</sup> H. LANGE, R. KOHLHAAS u. S. MÜLLER, Arch. Eisenhüttenwes. 34, 555 [1963].

<sup>2</sup> E. LEHRER, Z. Elektrochem. 36, 460 [1930].

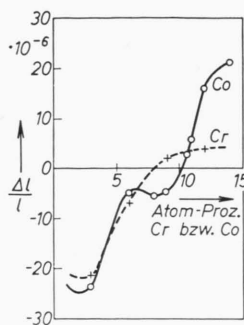


Abb. 2. Längsmagnetostriktion  $\Delta l/l$  der Legierungen mit 75 At.-Proz. Fe, (25-x) At.-Proz. Si und x At.-Proz. Co oder Cr.

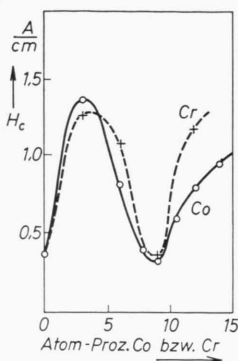


Abb. 3. Koerzitivfeldstärken  $H_c$  der Legierungen entsprechend Abb. 2.

gnetostriktion durch Null geht. Es ist anzunehmen, daß bei reinem, C-freiem Ausgangsmaterial noch wesentlich niedrigere  $H_c$ -Werte erreicht werden können. Hohe Werte der Anfangspermeabilität, wie im System Fe—Si—Al, sind indessen bei Fe—Si—Co-Legierungen nicht zu erwarten, weil nach WENT<sup>4</sup> in diesem System die Minima der Kristallenergie nirgends mit einer Nullstelle der Magnetostriktion zusammenfallen.

liegt als Ausgangszustand für eine gesonderte Untersuchung der sogenannten 3. Temperstufe ein Phasengemisch von hexagonalem  $\epsilon$ -Eisencarbid, schwach tetragonalem Rest-Martensit (low carbon martensite) und Ferrit oder sekundärem Martensit vor. Dieses Phasengemisch wurde bei drei verschiedenen Anlaßtemperaturen, 350 °C, 450 °C und 550 °C, untersucht. Die S-T-Kurven sind jeweils vor und nach jeder Temperung von Zimmertemperatur bis zur Anlaßtemperatur aufgenommen worden. Die erste Erhitzungskurve weist einen CURIE-Punkt bei 320 °C auf, der in Analogie zu Ergebnissen an Eisennitriden von LEHRER<sup>2</sup> einem hexagonalen  $\epsilon$ -Eisencarbid mit einer chemischen Zusammensetzung von  $\sim \text{Fe}_2\text{C}$  zuzuschreiben ist, wie dies CRANGLE und SUCKSMITH<sup>3</sup> ebenfalls aus ihren Messungen folgern. Die nach jeweils steigender Temperatur gemessenen Abkühlungskurven (S-T-Kurven) weisen zunächst zwei neue CURIE-Punkte auf, während derjenige bei 320 °C nicht mehr aufzufinden ist. Einer der beiden neuen CURIE-Punkte liegt bei 255 °C. Seiner Lage nach ist er einem Zwischencarbid mit einer chemischen Zusammensetzung nahe der des komplexen Percarbids  $\text{Fe}_{20}\text{C}_9$  zuzuordnen. Dieses Zwischencarbid wird im folgenden in Anlehnung an die Bezeichnungsweise von APAJEV<sup>4</sup> als  $\chi$ -Carbid bezeichnet. Der andere CURIE-Punkt verschiebt sich, wie Abb. 1 zeigt, von oberhalb 250 °C mit zuneh-

<sup>3</sup> J. CRANGLE u. W. SUCKSMITH, J. Iron Steel Inst. (London) 168, 141 [1951].

<sup>4</sup> B. A. APAJEV, Fiz. Metal. i Metalloved. (engl. Übers.) 9, 70 [1960].



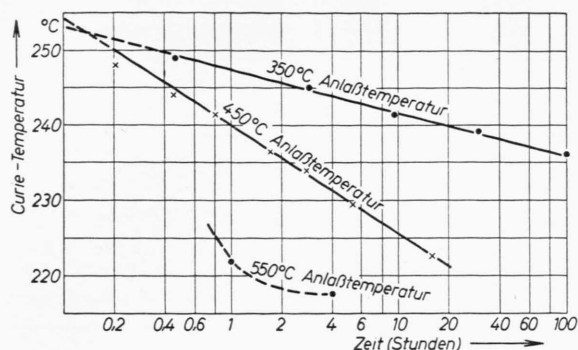


Abb. 1. CURIE-Punktverschiebung in Abhängigkeit von der Temperdauer.

mender Temperdauer in Richtung auf einen später auftretenden dritten CURIE-Punkt bei 210 °C, den des Zementits ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). Diese CURIE-Punktverschiebung ist in den thermomagnetischen Untersuchungen, die CRANGLE, SUCKSMITH<sup>3</sup> und APAJEV<sup>4</sup> im gleichen Temperaturbereich an vergleichbarem Probenmaterial durchgeführt haben, nicht gefunden worden.

<sup>5</sup> K. H. JACK, J. Iron Steel Inst. (London) **169**, 26 [1951].

Der wandernde CURIE-Punkt ist einer verspannten zementitähnlichen Phase zuzuschreiben, die von JACK<sup>5</sup> schon röntgenographisch nachgewiesen wurde. Die Verspannung dieser Phase heilt beim Tempern aus, was in einer Wanderung des CURIE-Punktes in Richtung auf den CURIE-Punkt des unverspannten Zementits zum Ausdruck kommt.

BELOUS und CHEREPIN<sup>6</sup> haben durch schrittweise Erhöhung des Kaltverformungsgrades eines Zementit enthaltenden Stahles eine CURIE-Punktverschiebung in umgekehrter Richtung von 210 °C auf 250 °C gefunden.

Aus unseren Meßergebnissen kann gefolgert werden, daß sich während der 3. Temperstufe unter spontanem Zerfall des  $\epsilon$ -Eisencarbids sowohl eine verspannte zementitähnliche Zwischenphase als auch  $\chi$ -Carbid ( $\sim \text{Fe}_{20}\text{C}_9$ ) und nach ausreichend langer Temperdauer aus beiden Phasen schließlich Zementit bildet. Über Einzelheiten der Bildungs- und Zerfallsvorgänge wird an anderer Stelle an Hand der vorliegenden Ergebnisse noch ausführlich berichtet.

Herrn Prof. Dr. H. LANGE möchten wir für die stete Förderung unserer Arbeit recht herzlich danken.

<sup>6</sup> M. V. BELOUS u. V. T. CHEREPIN, Fiz. Metal. i Metalloved. (engl. Übers.) **14**, 140 [1962].

## Gasadsorptionsverhalten, Hall-Effekt und Struktur von Wismutschichten

Von L. FRITSCH und H. SEUFERT

Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Z. Naturforschg. **18 a**, 1013—1015 [1963]; eingeg. am 2. August 1963)

Die elektrischen Eigenschaften dünner Wismutschichten sind wegen der besonderen Stellung des Wismuts unter den Metallen häufig untersucht worden. Insbesondere über das Verhalten der spezifischen Leitfähigkeit und der Elektronen-Austrittsarbeit bei der Adsorption von Gasen liegen umfangreiche Messungen von SUHRMANN und Mitarbeitern vor (s. SUHRMANN und KEUNE<sup>1</sup>, SUHRMANN und WEDLER<sup>2</sup>, SUHRMANN, WEDLER und DIERK<sup>3</sup>). Die Deutung dieser Messungen, speziell die aus ihnen entwickelten Vorstellungen über den Bindungscharakter des Sauerstoffs bei der Adsorption sind nicht zwingend und werden z. Tl. bezweifelt (s. SUHRMANN und WEDLER<sup>2</sup>, Diskussionsbemerkung SACHTLER). Die von SUHRMANN untersuchten Schichten zeigen ferner einen negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstands, aus dem auf Halbleitereigenschaften geschlossen wird. Diese Vermutung wird gestützt durch Messungen

von COLOMBANI und Mitarbeitern (s. z. B. COLOMBANI und HUET<sup>4</sup>), der für Schichten, die bei Zimmertemperatur aufgedampft werden, stets negative HALL-Konstanten findet. Im Gegensatz hierzu stehen Messungen von BUCKEL und HILSCH (s. z. B. BUCKEL<sup>5</sup>) an Schichten, die bei 4 °K kondensiert werden. Sie liefern auch bei Zimmertemperatur positive Werte der HALL-Konstanten, haben also n-Leitungscharakter. COLOMBANI zeigt jedoch, daß Schichten seiner Herstellungsbedingungen — Wismut zwischen zwei amorphen  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Filmen eingebettet — durch Erhitzen über den Schmelzpunkt ebenfalls n-leitend werden. Dennoch kann der Temperaturkoeffizient des Widerstands negativ bleiben.

Eine Klärung dieses sehr uneinheitlich scheinenden Verhaltens des Wismuts kann nur von einer genauen Diskussion der Schichtstruktur erwartet werden, die sich bei den verschiedenen Herstellungsbedingungen ergibt.

Die bei 4 °K kondensierten, zunächst amorphen Wismutfilme unterscheiden sich oberhalb ihrer Kristallisationstemperatur von 20 °K qualitativ nicht vom polykristallinen Kompaktmaterial. Es ist daher zu vermuten, daß Schichten, die oberhalb 20 °K unmittelbar als polykristalliner Niederschlag entstehen, noch eine zusätzliche Überstruktur besitzen, die ihre besonderen

<sup>1</sup> R. SUHRMANN u. H. KEUNE, Z. Elektrochem. **60**, 898 [1956].

<sup>2</sup> R. SUHRMANN u. G. WEDLER, Z. Elektrochem. **63**, 748 [1959].

<sup>3</sup> R. SUHRMANN, G. WEDLER u. E.-A. DIERK, Z. Phys. Chem. **18**, 256 [1958].

<sup>4</sup> A. COLOMBANI u. P. HUET, C. R. Acad. Sci., Paris **244**, 755 [1957].

<sup>5</sup> W. BUCKEL, Beitrag in: Structure and Properties of Thin Films, John Wiley & Sons, Inc., New York u. London 1959, S. 53.