

Nahordnung in Fe-C-Schmelzen mittels Neutronenstreuung

Michael Weber* und Siegfried Steeb

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaften, Stuttgart

Z. Naturforsch. **33a**, 799–807 (1978); eingegangen am 14. April 1978

Neutron diffraction measurements were done with Fe-C-melts (5; 13; and 17 at % C) using the method of isotopic substitution. The neutron small angle scattering effect observed could be explained by magnetic scattering, caused by spin-fluctuations still existing in the molten state far away from the Curie temperature. Total structure factors were calculated from observed intensities taking into account the correction for magnetic scattering. For each carbon concentration two alloys were investigated, one using iron of natural isotopic abundance and the other using enriched ^{57}Fe . From a comparison of the q -region below the first maximum of the total structure factor as obtained using Fe_{nat} or ^{57}Fe , respectively, a tendency to the preference of *unlike* nearest neighbours is concluded, the distance between Fe-C-pairs being 2.2 Å.

Die große Bedeutung der Eisen-Kohlenstofflegierungen trägt wohl dazu bei, daß sich seit vielen Jahren zahlreiche Untersuchungen mit der Frage der Anordnung von Kohlenstoffatomen in Eisen-Kohlenstoffsämlzen beschäftigt haben. Zur Klärung dieser Frage wurden sowohl Rückschlüsse von der Kohlenstoffanordnung in erstarrten Fe-C-Legierungen als auch die Ergebnisse von Eigenschaftsmessungen im schmelzflüssigen Zustand herangezogen.

Nicht zuletzt wegen der experimentellen Schwierigkeiten beim Umgang mit Fe-C-Schmelzen gibt es widersprüchliche Folgerungen aus den experimentellen Ergebnissen. So findet sich z. B. in [1–3] und vielen anderen Arbeiten die Ansicht, daß in Fe-C-Schmelzen mikroskopische Gruppierungen von Kohlenstoffatomen existieren, während beispielsweise in [4–6] und einer Reihe anderer Arbeiten die entgegengesetzte Ansicht vertreten wird, daß nämlich die in derartigen Schmelzen vorhandenen Keime mehr karbidartigen Aufbau aufweisen, d. h., daß dort eher die Kohlenstoff-Eisen-Bindungen überwiegen.

In vorliegender Arbeit sollte diese Diskrepanz mit dem Verfahren der Neutronenbeugung an Fe-C-Schmelzen aufgeklärt werden, wobei es sich als nützlich erwies, das Verhältnis der Streulänge der Kohlenstoffatome zur Streulänge der Eisenatome durch die Methode der Isotopensubstitution zu erhöhen.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. S. Steeb, Max-Planck-Institut für Werkstoffwissenschaften, Seestraße 92, D-7000 Stuttgart 1.

* Teil der Dissertation von M. Weber, Universität Stuttgart 1978.

Theoretische Grundlagen

Aufgrund des bei Neutronenbeugungsuntersuchungen an Übergangsmetallen auftretenden magnetischen Streubeitrages wird auch der Einfluß magnetischer Ordnungszustände auf den Streukurvenverlauf zu untersuchen und zu diskutieren sein. Daher werden im folgenden die theoretischen Grundlagen getrennt nach Kernstreuung und magnetischer Streuung behandelt.

1. Kernstreuung

Bei der Durchführung von Neutronenbeugungsexperimenten mit thermischen Neutronen ergibt sich für den kohärenten, einfach differentiellen Wirkungsquerschnitt in statischer Näherung der folgende Ausdruck [7]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{\text{koh}} = \langle b^2 \rangle + \langle b \rangle^2 [I(q) - 1] \quad (1)$$

mit

b_i = kohärente Streulänge der i -ten Komponente

$$\langle b^2 \rangle = c_1 b_1^2 + c_2 b_2^2,$$

$$c_i = \text{Atombrüche} \left(\sum_{i=1}^2 c_i = 1 \right),$$

$I(q)$ = totaler Strukturfaktor,

$$q = 4\pi \frac{\sin \Theta}{\lambda},$$

λ = Wellenlänge der benutzten Strahlung,

Θ = halber Beugungswinkel.

Für den Fall binärer Schmelzen ist der totale Strukturfaktor $I(q)$ die nach Streulängen gewichtete Summe der partiellen Strukturfaktoren $I_{ij}(q)$



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

und als solche eine von den Streulängen abhängige Größe:

$$I(q) = \frac{1}{\langle b \rangle^2} [c_1^2 b_1^2 I_{11}(q) + c_2^2 b_2^2 I_{22}(q) + 2c_1 c_2 b_1 b_2 I_{12}(q)]. \quad (2)$$

Das Verhältnis der Gewichtsfaktoren für die partiellen Größen $I_{\text{FeFe}}(q)$, $I_{\text{FeC}}(q)$ und $I_{\text{CC}}(q)$ beträgt für eine Eisen-Kohlenstofflegierung der eutektischen Zusammensetzung etwa 49:13:1. Den Hauptbeitrag zur Streuintensität, etwa 78% der Gesamtstreuung, liefern demnach die Korrelationen zwischen den Eisenatomen, während der von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Korrelationen herührende Streubeitrag mit etwa 1,5% davon äußerst gering ausfällt. Die „Sichtbarkeit“ der Kohlenstoffatome bezüglich derjenigen der Eisenatome kann jedoch durch das im Rahmen dieser Arbeit angewendete Verfahren der Isotopensubstitution gesteigert werden. Hierzu wird das Element Eisen in seiner natürlichen Isotopenzusammensetzung (kohärente Streulänge $b_{\text{nat}} = 0,95 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$) ersetzt durch das Isotop ^{57}Fe (kohärente Streulänge $b_{57} = 0,23 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$). In der Praxis liegt jedoch dieses Isotop nur in angereicherter Form zusammen mit anderen Eisenisotopen vor. Die Streulänge des angereicherten Isotopengemisches wurde bestimmt [8] und ergab sich zu $b_{\text{gem}} = 0,41 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$. Die Streulänge von Kohlenstoff $b_{\text{C}} = 0,665 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ liegt somit zwischen derjenigen des natürlichen Eisens und der des Isotopengemisches.

Durch Fourier-Umkehr von Gl. (2) ergibt sich die totale Paarkorrelationsfunktion $g(r)$:

$$4\pi \varrho_0 r [g(r) - 1] = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty q [I(q) - 1] \sin qr dq, \quad (3)$$

dabei ist ϱ_0 = mittlere Anzahldichte.

Aus der Atomdichtefunktion

$$G(r) = 4\pi \varrho_0 r [g(r) - 1] \quad (4)$$

und der Atomverteilungsfunktion

$$A(r) = 4\pi r^2 \varrho_0 g(r) = r G(r) + 4\pi r^2 \varrho_0 \quad (5)$$

lassen sich der experimentell ermittelte Abstand nächster Nachbarn r_1 und die experimentell ermittelte Zahl nächster Nachbarn N_1 als von den Streulängen abhängige Größen bestimmen. Hierbei erhält man r_1 aus der Lage des ersten Maximums der Atomdichtefunktion $G(r)$, während sich N_1 aus der Fläche unter dem ersten Maximum der Atom-

verteilungsfunktion $A(r)$ berechnen lässt:

$$N_1 = \int_{r_1 - \Delta r'}^{r_1 + \Delta r'} 4\pi r^2 \varrho_0 g(r) dr. \quad (6)$$

Die obere bzw. untere Integrationsgrenze hängt dabei vom gewählten Auswerteverfahren ab.

Der Einfluß von Nahordnungsphänomenen auf den Verlauf der kohärenten Streuintensität kann nach dem vom festen Mischkristall auf binäre Schmelzen übertragenen Formalismus der modulierten Laue-Streuung beschrieben werden [9, 10]. Bei Beschränkung auf die erste Koordinationschale und unter Benutzung der sogenannten Keatingschen Annahme (vgl. dazu [10]) kann der kohärente Wirkungsquerschnitt von Gl. (1) wie folgt umgeformt werden:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{\text{koh}} = c_1 c_2 (b_1 - b_2)^2 \left[1 + \bar{z}_1 \alpha_1 \frac{\sin q \bar{r}_1}{q \bar{r}_1} \right] + \langle b \rangle^2 \left[1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 (\bar{\varrho}(r) - \varrho_0) \frac{\sin qr}{qr} dr \right]. \quad (7)$$

Hierbei gelten die folgenden Bezeichnungen:

- α_1 = Nahordnungsparameter der ersten Schale,
- \bar{r}_1 = wahrer Radius der ersten Schale,
- \bar{z}_1 = wahre mittlere Koordinationszahl für die erste Koordinationschale $= N_1/(1 + L\alpha_1)$,
- $L = (\langle b^2 \rangle / \langle b \rangle^2) - 1$,
- $\bar{\varrho}(r)$ = Anzahldichte der Atome um ein gemitteltes Bezugsatom (vgl. [10]).

Der erste Term in Gl. (7) beschreibt die durch Nahordnung modulierte monotone Laue-Streuung, während der zweite Term formal als diejenige Streuintensität aufgefaßt werden kann, die sich ergeben würde, wenn ein Atom mit der Streulänge $\langle b \rangle$ die Plätze der Atome der beiden Atomsorten 1 und 2 einnehmen würde.

Der Nahordnungsparameter der ersten Koordinationschale kann charakteristische Werte annehmen: für $\alpha_1 = 0$ liegt in der Schmelze statistische Verteilung der Atome der beiden Atomsorten vor, $\alpha_1 < 0$ ergibt eine Bevorzugung ungleicher Nachbarn (Verbindungsbildung), während $\alpha_1 > 0$ die Bevorzugung gleicher Nachbarn (Entmischung) beschreibt.

Die möglichen Extremalwerte betragen:

$$\alpha_1^{\max} = 1, \quad \alpha_1^{\min} = -\frac{c_1}{c_2} (c_2 \geqq c_1). \quad (8)$$

Im Fall der Verbindungsbildung ($\alpha_1 < 0$) verläuft die modulierte Laue-Streuung für q gegen Null unterhalb der monotonen Laue-Streuung und zeigt für q -Werte unmittelbar vor dem Flüssigkeitsmaximum ein diffuses Zusatzmaximum. Dagegen erhält man im Falle der Nahentmischung ($\alpha_1 > 0$) einen Anstieg der Streuintensität zu gegen Null hin, d.h. einen Effekt der Kleinwinkelstreuung.

2. Magnetische Streuung

Der einfach differentielle Wirkungsquerschnitt für die magnetische Streuung unpolarisierter Neutronen stellt sich in statischer Näherung folgendermaßen dar [7]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{\text{mag}} = \left(\frac{e^2 \gamma}{m c^2} \right)^2 \frac{2}{3} f^2(\mathbf{q}) \sum_n e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n} \langle \mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{S}_n \rangle. \quad (9)$$

Hierbei ist:

e = Elementarladung,

γ = magnetisches Moment des Neutrons in Kernmagnetonen,

m = Elektronenmasse,

c = Lichtgeschwindigkeit,

$f(\mathbf{q})$ = magnetischer Formfaktor, $f(0) = 1$,

\mathbf{S}_n = Atomspin am Ort \mathbf{r}_n .

Für sehr hohe Temperaturen $T \gg T_c$ bzw. Energien $kT \gg J$ (J = Austauschintegral) ist die Austauschwechselwirkung gegenüber der thermischen Energie zu schwach, um eine Ordnung innerhalb des Spinsystems hervorzurufen. Die Spinrichtungen an verschiedenen Punkten sind dann statistisch unabhängig voneinander und die Spin-Spin-Korrelationsfunktion reduziert sich auf

$$\langle \mathbf{S}_m \cdot \mathbf{S}_n \rangle = \delta_{mn} S(S+1), \quad (10)$$

mit S = Spinquantenzahl, d.h. jeder Spin ist nur mit sich selbst korreliert. Für diesen Fall erhält man aus Gl. (9) den sogenannten paramagnetischen Wirkungsquerschnitt:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{\text{mag}} = \left(\frac{e^2 \gamma}{m c^2} \right)^2 \frac{2}{3} f^2(\mathbf{q}) S(S+1) \quad \text{für } T \gg T_c. \quad (11)$$

Die Winkelverteilung der gestreuten Neutronen ist hierbei ausschließlich durch die q -Abhängigkeit des magnetischen Formfaktors bestimmt.

Nähert man sich der Curie-Temperatur, so treten zeitlich und örtlich stark fluktuierende Spin-

korrelationen von immer größerer Reichweite auf. Van Hove [11] konnte zeigen, daß dann die statische Korrelationsfunktion im Grenzfall kleiner q die folgende, von Ornstein und Zernike [12] für den Fall der kritischen Opaleszenz in Flüssigkeiten abgeleitete analytische Form annimmt:

$$\langle \mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{S}_n \rangle \sim [S(S+1) \exp\{-r_n/\xi\}]/r_n. \quad (12)$$

Hierbei ist die temperaturabhängige Korrelationslänge ξ ein Maß für die Reichweite der Spin-Korrelationen. Die asymptotische Form der Gl. (12) für die Korrelationsfunktion führt zu folgendem, nur im Bereich kleiner q gültigen Ausdruck für den magnetischen Wirkungsquerschnitt [13]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{\text{mag}} = \left(\frac{e^2 \gamma}{m c^2} \right)^2 \frac{2}{3} f^2(\mathbf{q}) \frac{S(S+1) \xi^2}{\tau^2 (1 + \xi^2 q^2)} \quad \text{für kleine } q \text{ und } T \gtrsim T_c. \quad (13)$$

τ ist hierbei ein Parameter zur Beschreibung der Stärke der Spinkorrelationen. Man sieht, daß die Winkelverteilung der gestreuten Neutronen in diesem Fall für kleine q -Werte, bei denen die q -Abhängigkeit des Formfaktors vernachlässigbar ist, die Form einer Lorentz-Kurve aufweist und für $q \rightarrow 0$ und $\xi \rightarrow \infty$ (d.h. für $T \rightarrow T_c$) divergiert.

Experimentelle Durchführung

Die Beugungsexperimente wurden am Zweiachsen-Diffraktometer D4 am Hochflußreaktor des Institutes Laue-Langevin in Grenoble durchgeführt [14]. Die Wellenlänge der verwendeten monochromatischen Neutronen betrug 0,7 Å, der durch das Experiment mit der Schrittweite $\Delta 2\Theta = 0,3^\circ$ überstrichene Winkelbereich betrug $1,2^\circ \leq 2\Theta \leq 70^\circ$, entsprechend einem Streuvektor von $0,19 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 10 \text{ \AA}^{-1}$.

Die zylinderförmige Probe ist von einem ebenfalls zylindrischen Heizrohr aus 0,1 mm starkem Vanadiumblech umgeben, das in direktem Stromdurchgang über einen Hochstromtransformator (Ströme bis zu 300 Amp.) versorgt wird. Zur Vermeidung von Strahlungsverlusten ist das Heizrohr zusätzlich von drei zylindrischen Schutzschildern aus Vanadium umgeben. Das in der Probenhalterung befestigte Pt-Pt/Rh-Thermoelement dient zur Temperaturmessung und Regelung. Die gesamte Heizeinrichtung befindet sich bei einem Arbeitsdruck von etwa 10^{-5} Torr in einem mit Aluminiumfenstern versehenen Vakuumrezipienten.

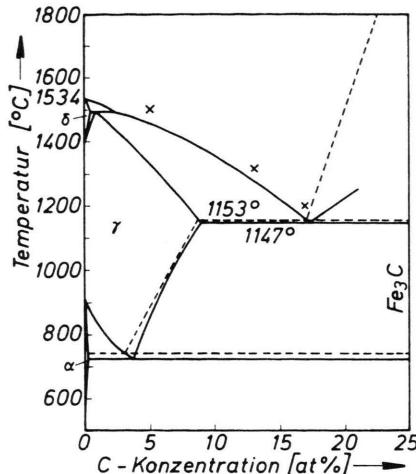


Abb. 1. System Eisen-Kohlenstoff: Zustandsdiagramm nach [15]. X \triangleq Experiment.

Abbildung 1 zeigt das Zustandsdiagramm des Systems Eisen-Kohlenstoff nach [15], in welchem die den Experimenten entsprechenden Zustandspunkte als Kreuze eingezeichnet sind. Die Meßtemperaturen lagen dabei etwa 50° über den jeweiligen Liquidustemperaturen.

Für jede der Konzentrationen 5, 13 und 17 Atomprozent Kohlenstoff wurden die Messungen an jeweils zwei Legierungen aus natürlichem Eisen und Kohlenstoff bzw. dem Isotopengemisch und Kohlenstoff durchgeführt. Als Ausgangssubstanzen dienten natürliches Eisen (99,99%, Fa. Vakuumschmelze, Hanau), das an ^{57}Fe angereicherte Isotopengemisch (99,92%, Fa. Techsnabexport, Moskau) sowie Spektralkohlepulver (Aschegehalt < 2 ppm, Ringsdorff, Bad Godesberg). Die Proben wurden im Induktionsofen unter Argonatmosphäre erschmolzen und in zylindrische Graphitkokillen abgegossen. Nach jeder Messung wurde die aus dem Isotopengemisch hergestellte Legierung einer Reinigungsglühung in Reinstwasserstoff unterzogen, durch die der Kohlenstoff jeweils wieder quantitativ entfernt werden konnte. Diese Glühung diente gleichzeitig zur Überprüfung der Kohlenstoffeinwaage, die je nach Konzentration zwischen 0,5 und 0,8 at.-% vom Sollwert abwich.

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen wurden erstmals zylindrische Probenbehälter (Innendurchmesser 7 mm, Wandstärke 1 mm) aus einkristallinem Al_2O_3 bei Neutronenbeugungsuntersuchungen an hochschmelzenden und reaktionsfreudigen Metallschmelzen eingesetzt. Die Ver-

wendung eines Einkristalls als Probenbehälter hat den Vorteil, daß durch ihn keine Debye-Scherrer-Ringe, sondern Beugungspunkte erzeugt werden. Somit ist es möglich, durch geeignete Orientierung des Probenbehälters in bezug auf den Primärstrahl den gerade interessierenden Teil der Beugungskurve frei von störenden Untergrundlinien zu halten. Um die effektive Streuintensität der Probe aus den aufgenommenen Meßkurven zu erhalten, müssen diese auf Streubeiträge von Heizeinrichtung und Probenbehälter sowie auf Selbstabsorption innerhalb der Probe korrigiert werden. Die so korrigierte Intensität I_{korr} wurde nach [16] erhalten (vgl. hierzu auch [7]) und zwar in relativen Einheiten. I_{korr} stellt die Summe aus kohärenter, inkohärenter, magnetischer und Mehrfachstreuung dar, welche jeweils durch ihren differentiellen Wirkungsquerschnitt beschrieben werden. Da diese Wirkungsquerschnitte im allgemeinen auf ein Atom bezogen sind, muß I_{korr} vor Zerlegung in die interessierenden Streuanteile mittels einer Normierungskonstante β auf absolute Einheiten umgerechnet werden. Im einzelnen gilt:

$$\beta \cdot I_{\text{korr}} = \frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{\text{koh}} + \frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{\text{ink}} + \frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{\text{MSC}} + \frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{\text{mag}}. \quad (14)$$

$d\sigma/d\Omega|_{\text{ink}}$ wird mittels Gl. (15) unter Verwendung von Tabellenwerten berechnet.

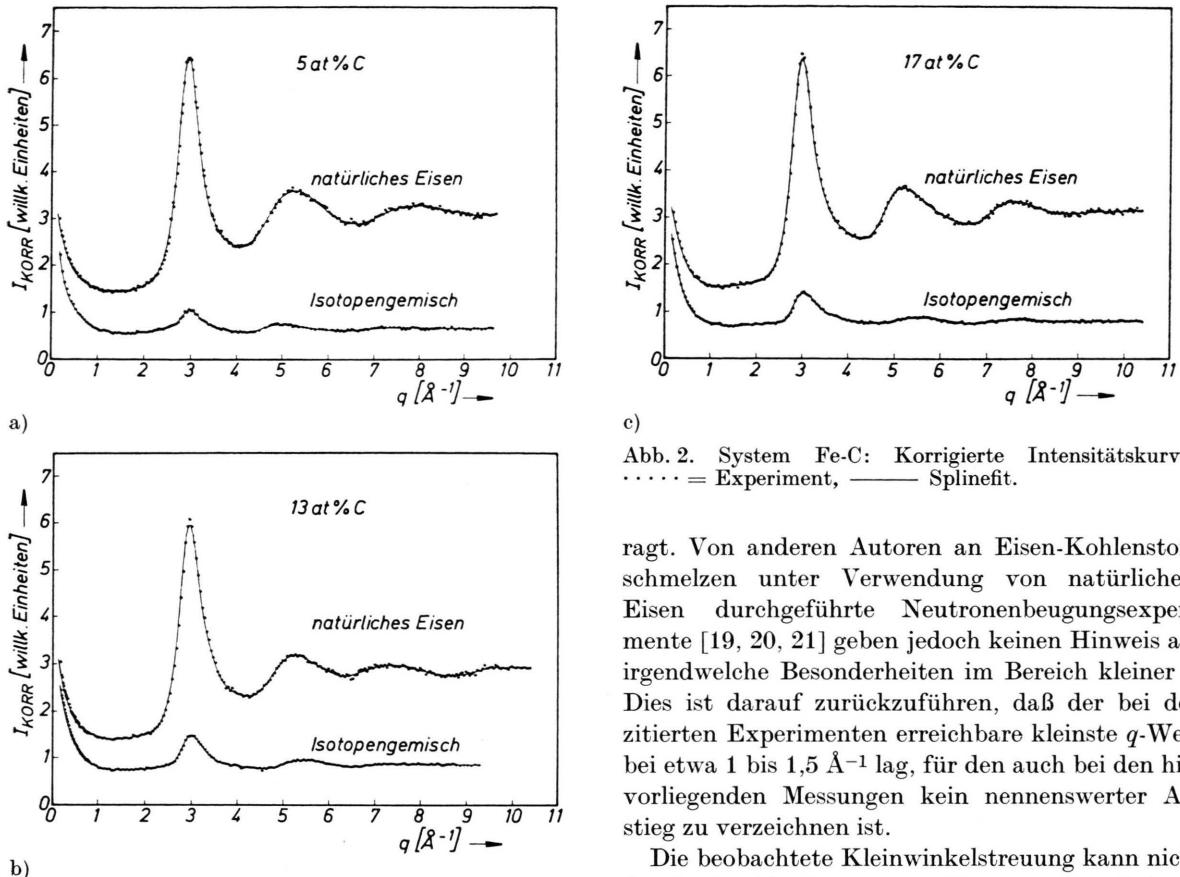
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{\text{ink}} = \frac{1}{4\pi} \sum_{i=1}^2 c_i \sigma_{\text{ink}}^i \quad (15)$$

mit σ_{ink}^i = inkohärenter Streuquerschnitt der Atomsorte i .

Der Wirkungsquerschnitt für Mehrfachstreuung bei Kernstreuoprozessen kann nach [17] für diffuse Streuer in der quasiiosiotropen Approximation berechnet werden, während nach [18] die magnetische Mehrfachstreuung bei den hier vorliegenden experimentellen Bedingungen vernachlässigt werden kann.

Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 2a-c werden die korrigierten Intensitäten I_{korr} als Funktion von q für Fe-C-Schmelzen mit den drei Konzentrationen 5, 13 und 17 at.-% C gezeigt und zwar jeweils für die mit natürlichem Eisen sowie für die mit dem Isotopengemisch hergestellte Legierung. Durch die einzelnen Meßpunkte



c)

Abb. 2. System Fe-C: Korrigierte Intensitätskurven
..... = Experiment, — = Splinefit.

ragt. Von anderen Autoren an Eisen-Kohlenstoffschmelzen unter Verwendung von natürlichem Eisen durchgeführte Neutronenbeugungsexperimente [19, 20, 21] geben jedoch keinen Hinweis auf irgendwelche Besonderheiten im Bereich kleiner q . Dies ist darauf zurückzuführen, daß der bei den zitierten Experimenten erreichbare kleinste q -Wert bei etwa 1 bis $1,5 \text{ \AA}^{-1}$ lag, für den auch bei den hier vorliegenden Messungen kein nennenswerter Anstieg zu verzeichnen ist.

Die beobachtete Kleinwinkelstreuung kann nicht durch das Vorliegen von Konzentrationsfluktuationen gedeutet werden. Sie tritt vielmehr auch schon bei unlegierten Eisenschmelzen auf, ist durch Spinkorrelationen in diesen Schmelzen bedingt und kann mit Hilfe von Gl. (13) gedeutet werden (vgl. [22]).

Zur weiteren Auswertung der in Abb. 2 gezeigten Intensitätskurven ist die Normierungskonstante β aus Gl. (14) zu bestimmen, welche durch Anwendung des Verfahrens nach Krogh-Moe [24] folgende Form annimmt:

$$\beta = \frac{\int_0^{q_{\max}} q^2 \frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{\text{mag}} dq + \frac{q_{\max}^3}{3} \cdot \left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{\text{ink}} + \frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{\text{MSC}} + \langle b^2 \rangle - 2\pi^2 \varrho_0 \langle b \rangle^2 \right]}{\int_0^{q_{\max}} q^2 I_{\text{korr}} dq}. \quad (16)$$

ist dabei q_{\max} die durch das Experiment festgelegte obere Integrationsgrenze dar. Aufgrund der allgemeinen Eigenschaften der Fourier-Transformation wird der magnetische Wirkungsquerschnitt in Gl. (9) für große Werte von q nur durch den Selbstkorrelationsterm der Spin-Spin-Korrelations-

funktion, d.h., durch das Produkt $S(S+1)$ in Gl. (11) bestimmt [25]. Das bedeutet, daß selbst beim Vorliegen von Spinkorrelationen der von den Eisenatomen herrührende Streubeitrag im Weitwinkelbereich ($q \gtrsim 1,5 \text{ \AA}^{-1}$) durch den paramagnetischen Wirkungsquerschnitt nach Gl. (11) be-

funktion, d.h., durch das Produkt $S(S+1)$ in Gl. (11) bestimmt [25]. Das bedeutet, daß selbst beim Vorliegen von Spinkorrelationen der von den Eisenatomen herrührende Streubeitrag im Weitwinkelbereich ($q \gtrsim 1,5 \text{ \AA}^{-1}$) durch den paramagnetischen Wirkungsquerschnitt nach Gl. (11) be-

schrieben werden kann. Für den magnetischen Wirkungsquerschnitt einer Eisen-Kohlenstoffschmelze gilt somit für $q \gtrsim 1,5 \text{ \AA}^{-1}$:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{\text{mag}} = c_{\text{Fe}} \frac{2}{3} \left(\frac{e^2 \gamma}{m c^2} \right)^2 f^2(q) S(S+1). \quad (17)$$

Nun kann gezeigt werden (vgl. [7]), daß für die unlegierte Eisen-Schmelze die Summe aus Kernstreuung und paramagnetischer Streuung in sehr guter Näherung ab $q \approx 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ waagrecht nach $q=0$ extrapoliert werden kann. Wird dieses Verhalten auch für legierte Schmelzen angenommen, dann folgt, daß bei Annahme der Gültigkeit von Gl. (17) im gesamten q -Bereich die korrigierten Intensitätskurven nach Abb. 2a-c ab etwa $q \approx 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ parallel zur q -Achse nach $q=0$ extrapoliert werden müssen, da die dort ebenfalls noch vorhandenen Untergrundbeiträge $d\sigma/d\Omega|_{\text{ink}}$ und $d\sigma/d\Omega|_{\text{MSC}}$ ebenfalls isotrop sind. Die noch unbekannte Größe S kann dann über die zusätzliche physikalische Bedingung

$$I(0) = \varrho_0 k_B T \beta_{\text{is}} \quad (18)$$

mit k_B = Boltzmann-Konstante und β_{is} = isotherme Kompressibilität festgelegt werden. Die Werte für β_{is} wurden hierbei der Arbeit [26] entnommen. In Abb. 3a-c sind für jeweils dieselbe Kohlenstoffkonzentration die mit natürlichem Eisen bzw. mit dem Isotopengemisch nach dem hier besprochenen Verfahren berechneten totalen Strukturfaktoren zum Vergleich direkt übereinander gezeichnet. Die beim Anpassungsverfahren sich ergebenden Werte für die effektiven Spinquantenzahlen variieren dabei zwischen $S = 0,69$ und $0,42$ je nach Konzentration und Legierungspartner, wobei zu berücksichtigen ist, daß sich die Unsicherheiten, mit denen die Terme $\langle b^2 \rangle$, $d\sigma/d\Omega|_{\text{ink}}$ und $d\sigma/d\Omega|_{\text{MSC}}$ behaftet sind, durch das Anpassungsverfahren in der Größe von S niederschlagen.

In den Kurven für den totalen Strukturfaktor in Abb. 3a-c ist für ansteigende Kohlenstoffkonzentration eine Verschiebung des ersten bzw. zweiten Maximums (Ausnahme: 5 at.-% C) der mit dem Isotopengemisch erhaltenen Kurve zu größeren q -Werten hin zu beobachten. Diese Verschiebung kann qualitativ durch die Tatsache erklärt werden, daß die in der Schmelze auftretenden Fe-Fe-Abstände, welche stets größer sind als evtl. daneben noch bestehende Fe-C- oder C-C-Abstände, im Falle des Isotopengemisches weniger stark ins Spiel

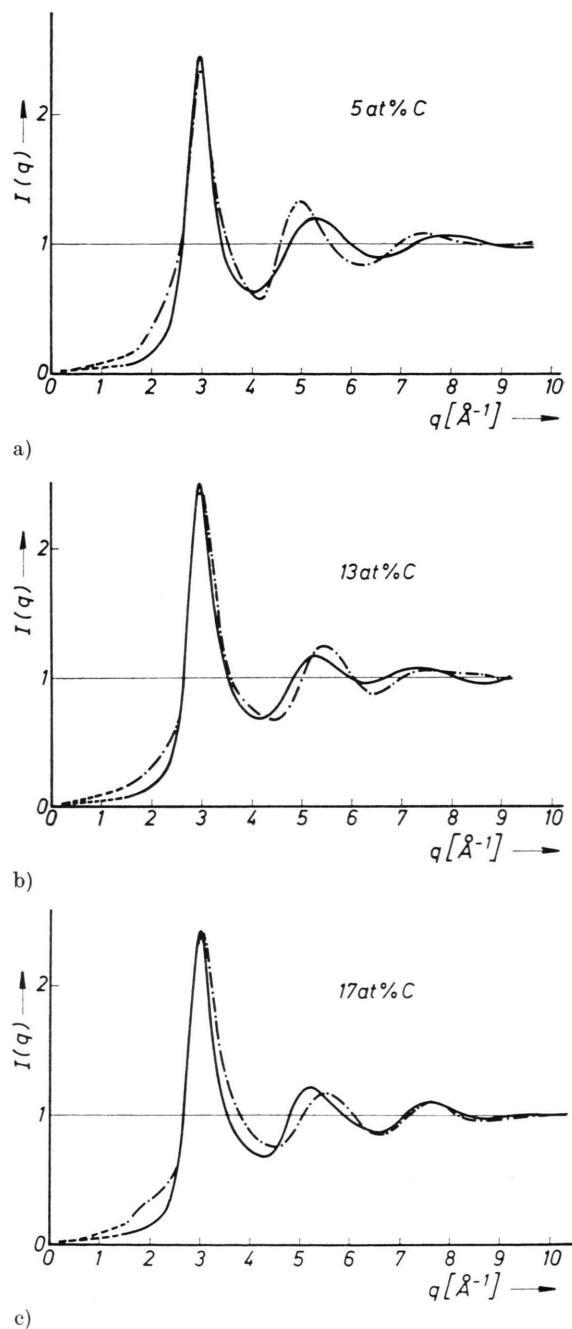


Abb. 3. System Fe-C: Totale Strukturfaktoren. — natürliche Eisen; - - - Isotopengemisch; - · - - Extrapolation.

kommen, was im q -Raum zur Folge hat, daß sich dort der Strukturfaktor nach größeren q -Werten hin verschiebt.

Beim direkten Vergleich der Kurven in Abb. 3a-c fällt insbesondere eine Überhöhung des Struktur-

faktors des Isotopengemisches bei q -Werten im Bereich von 2 \AA^{-1} auf, die nunmehr diskutiert werden soll.

Strukturfaktoren von Legierungsschmelzen mit Verbindungstendenz wie z.B. Mg-Cd [27], Mg-Bi [28] oder Li-Ag [29] weisen insbesondere für Konzentrationen, denen im festen Zustand eine intermetallische Verbindung entspricht, ein sogenanntes Vormaximum auf.

Ein derartiges Vormaximum, d.h. eine mehr oder weniger deutliche Überhöhung des Strukturfaktors für q -Werte unterhalb denen des Hauptmaximums, kann mit dem vom festen Mischkristall auf binäre Schmelzen übertragenen Formalismus der modulierten Lauestreuung als Nahordnungsphänomen interpretiert werden.

In folgenden soll anhand dieser Beschreibung untersucht werden, ob die in Abb. 3a-c auftretende Überhöhung des für das Eisen-Isotopengemisch gemessenen Strukturfaktors ebenfalls durch Nahordnungsvorgänge in Fe-C-Schmelzen erklärt werden kann.

Dazu sind für die höchste Kohlenstoffkonzentration von 17 at.-% nochmals in Abb. 4 beide Strukturfaktoren dargestellt, wobei zur Verdeut-

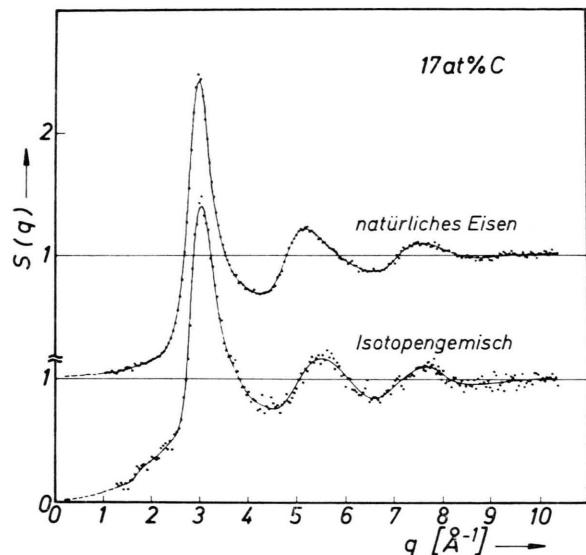


Abb. 4. System Fe-C: Strukturfaktoren für 17 at. % C
— Splinefit, ····· Experiment.

lichung der unterschiedlichen statistischen Schwankungen nicht nur die geglätteten Kurven, sondern auch die einzelnen Meßpunkte eingetragen sind.

Aus Gl. (7) unter Verwendung von Gl. (1) folgt mit $(b_1 - b_2) = \Delta b$ für den Strukturfaktor

$$I(q) = \frac{\frac{d\sigma}{d\Omega} - c_1 c_2 \Delta b^2}{\langle b \rangle^2} = \frac{c_1 c_2 \Delta b^2}{\langle b \rangle^2} \bar{z}_1 \alpha_1 \frac{\sin q \bar{r}_1}{q \bar{r}_1} + \left\{ 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 [\bar{\rho}(r) - \rho_0] \frac{\sin qr}{qr} dr \right\}. \quad (19)$$

Da der in geschweiften Klammern stehende Term unabhängig von den Streulängen ist, ergibt sich für die Differenz der bei derselben Kohlenstoffkonzentration gemessenen Strukturfaktoren für natürliches Eisen sowie für das Isotopengemisch:

$$I'(q) - I(q) = c_1 c_2 \bar{z}_1 \alpha_1 \frac{\sin q \bar{r}_1}{q \bar{r}_1} \cdot \left[\left(\frac{\Delta b'}{\langle b \rangle'} \right)^2 - \left(\frac{\Delta b}{\langle b \rangle} \right)^2 \right], \quad (20)$$

wobei sich ' wiederum auf das Isotopengemisch bezieht.

Nimmt man an, daß die Überhöhung im Strukturfaktor der Abb. 4 bei etwa $q = 2 \text{ \AA}^{-1}$ auf die Modulation der monotonen Laue-Streuung für $\alpha_1 < 0$ (Verbindungstendenz) zurückzuführen ist, so kann das Maximum dieser Überhöhung mit dem bei $x = 4,49$ auftretenden Extremalwert einer $-(\sin x/x)$ -Kurve identifiziert werden. Für die Fe-C-Legierung

mit 17 at.-% C folgt nach Einsetzen der bekannten Zahlenwerte in Gl. (20), daß die Differenz $(I' - I)$ in der Umgebung von $q = 2 \text{ \AA}^{-1}$ für den Fall der Verbindungsbildung stets positiv sein muß. Nun hängt der Verlauf der Strukturfaktoren in Abb. 4 besonders für den Fall des Isotopengemisches gerade bei kleinen q -Werten bis hin zu etwa 3 \AA^{-1} relativ stark von dem zur Korrektur auf magnetischer Streuung benutzten magnetischen Formfaktor $f(q)$ ab. Es ist jedoch möglich, daß sich die q -Abhängigkeit des magnetischen Formfaktors für geschmolzenes Eisen von der an festem Eisen gemessenen und durch analytische Funktionen angenäherten unterscheidet. Dabei spielt insbesondere die noch ungeklärte Frage eine Rolle, in welchem Maße das Bahnmoment der Elektronen im geschmolzenen Zustand unterdrückt ist und inwieweit das Modell lokalisierter Momente im vorliegenden Fall Gültigkeit besitzt (vgl. dazu [30]).

An dieser Stelle sei betont, daß bei der Korrektur auf magnetische Streuung zahlreiche Variationsmöglichkeiten bei der Wahl der Parameter durchgespielt wurden und daß dabei in allen Fällen sich eine positive Differenz ($I' - I$) ergab, woraus sich nach obigem eine Tendenz zur Verbindungsbildung in Fe-C-Schmelzen ergibt. Für den Abstand r_1 nächster ungleicher Nachbarn, d.h. zwischen Fe und C, ergibt sich aus der Beziehung $q \cdot \bar{r}_1 = 4,49$ mit $q = 2 \text{ \AA}^{-1}$ ein Wert von $\bar{r}_1 = 2,24 \text{ \AA}$.

In Abb. 4 fällt auf, daß offenbar bei der mit dem Isotopengemisch hergestellten Fe-C-Legierung die durch die Verbindungsbildung hervorgerufenen Besonderheiten bei q -Werten von etwa 2 \AA^{-1} stärker zum Vorschein kommen als bei der mit natürlichem Fe hergestellten Fe-C-Legierung. Daß dies so sein muß, wird deutlich, wenn die Zusammensetzung des totalen Strukturfaktors aus den gewichteten partiellen Strukturfaktoren betrachtet wird:

$$\begin{aligned} I(q)_{\text{Isotopengemisch}} &= 0,56 I_{\text{FeFe}} + 0,37 I_{\text{FeC}} \\ &\quad + 0,06 I_{\text{CC}}, \\ I(q)_{\text{Nat}} &= 0,77 I_{\text{FeFe}} + 0,22 I_{\text{FeC}} \\ &\quad + 0,02 I_{\text{CC}}. \end{aligned}$$

Aus diesen beiden Beziehungen erkennt man, daß für den Fall der Legierung mit dem Isotopengemisch bezogen auf den Fall der Legierung mit natürlichem Eisen die Fe-C-Paare um 67% stärker gewichtet werden und entsprechend die Fe-Fe-Paare um 27% weniger Berücksichtigung finden.

In Tab. 1 sind die aus den nach Gl. (4) berechneten Atomdichtefunktionen $G(r)$ ermittelten r_1 -Werte sowie die über die Fläche unter dem 1. Maximum der Atomverteilungsfunktionen (vgl. Gl. (5)) berechneten N_1 -Werte eingetragen. Hierbei wurde in Anlehnung an [19] nur der symmetrische Anteil berücksichtigt. Die bei der Bestimmung von r_1 bzw. N_1 auftretenden relativen Fehler sind dabei mit etwa 2% bzw. 10% anzusetzen. Die für Legie-

rungen aus natürlichem Eisen angegebenen Werte sind dabei in guter Übereinstimmung mit den in [19] und [20] angegebenen Werten.

Der weiter oben aus der Überhöhung der Intensitätskurve bei $q \approx 2 \text{ \AA}^{-1}$ abgeleitete Wert für den Abstand nächster ungleichnamiger Nachbarn liegt recht nahe bei den dem ersten Maximum der Atomdichtefunktionen entsprechenden mittleren Abständen. Deswegen fällt er jeweils unter das erste Maximum der Atomdichtefunktionen und er kann somit aus diesen Kurven nicht direkt entnommen werden.

Beschreibung der Struktur von Fe-C-Schmelzen

Insgesamt ergibt sich bezüglich der Atomanordnung in den Schmelzen des Systems Fe-C im Konzentrationsbereich zwischen reinem Fe und dem bei 17,28 at.-% C liegenden eutektischen Punkt das folgende Bild:

Die Atomanordnung besitzt im Bereich der ersten Koordinationsphäre gegenüber derjenigen der reinen Fe-Schmelze eine mit der Kohlenstoffkonzentration relativ stark ansteigende Koordinationszahl und nahezu denselben Atomabstand von etwa 2,6 Å. Innerhalb dieser „Matrix“-Schmelze macht sich mit zunehmender Kohlenstoffkonzentration der Einfluß von Fe-C-Paaren immer stärker bemerkbar, wobei der Abstand in diesen Paaren etwa 2,24 Å beträgt.

Dieser bei 1200 °C erhaltene Abstand entspricht dem im Zementit (Fe_3C) auftretenden kürzesten Abstand zwischen Eisen und Kohlenstoff von 1,85 bis 2,15 Å (vgl. [31]). Eine quantitative Auswertung bezüglich der Atomanordnung der Fe-C-Paare innerhalb nahgeordneter Bereiche und auch bezüglich der Häufigkeit des Auftretens solcher Bereiche kann wegen des starken Einflusses der magnetischen Neutronenstreuung nicht gegeben werden.

Abschließend ist somit festzustellen, daß die Anordnung der Eisen- und Kohlenstoff-Atome in Fe-C-Schmelzen sich von der rein statistischen Anordnung unterscheidet und zwar *nicht* in Richtung zur Bevorzugung der C-C-Bindungen („Kohlenstoff-Cluster“) sondern vielmehr in Richtung zur Bevorzugung der Fe-C-Bindungen, d.h. also, in Richtung einer Verbindungsbildung.

Tabelle 1. System Fe-C: Koordinationszahlen und Radien der ersten Koordinationschale.

Kohlenstoffkonzentration [at. %]	natürl. Eisen		Isotopengemisch	
	r_1 [Å]	N_1	r_1 [Å]	N_1
5	2,60	10,9	2,65	10,4
13	2,65	11,7	2,57	10,7
17	2,63	11,4	2,55	10,8

Danksagung

Dem Verein Deutscher Gießereifachleute e. V., Düsseldorf, sei für die finanzielle Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit bestens gedankt,

dem Institut Laue Langevin, Grenoble, für die Überlassung von Messzeit am Diffraktometer D 4 des Hochflußreaktors.

- [1] A. A. Vertman und A. M. Samarin, Dokl. Akad. Nauk SSSR **134**, 629 (1960).
- [2] A. M. Samarin und V. A. Izmailov, Soviet Physics Doklady **14**, 392 (1969).
- [3] E. L. Dubinin, O. A. Yesin und N. A. Vatolin, Fiz. metal. metalloved. **14**, 290 (1962).
- [4] L. S. Darken, Equilibria in Liquid Iron with Carbon and Silicon, AIME Metals Technology, Techn. Publication No. **1163**, 1 (1940).
- [5] E. Schürmann, private Mitteilung.
- [6] H. J. Rimkus, Dissertation, TU Clausthal (1973).
- [7] M. Weber, Dissertation, Universität Stuttgart 1978.
- [8] M. Weber, S. Steeb, J. S. Meier und L. Koester, Bericht PDTUM-FRM 124, TH München 1977.
- [9] A. Boos, Dissertation, Universität Stuttgart 1977.
- [10] A. Boos, P. Lamparter und S. Steeb, Z. Naturforsch. **32a**, 1222 (1977).
- [11] L. van Hove, Phys. Rev. **95**, 1374 (1954).
- [12] L. S. Ornstein und F. Zernike, Proc. Acad. Sci. Amsterdam **17**, 793 (1914).
- [13] L. Passell, K. Blinowski, T. Brun und P. Nielsen, Phys. Rev. **139A**, 1866 (1965).
- [14] ILL, Neutron Beam Facilities at the HFR, Instrument Description, Grenoble 1973.
- [15] M. Hansen und K. Anderko, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York 1958.
- [16] H. Bertagnoli, P. Chieux und M. D. Zeidler, Molec. Phys. **32**, 759 (1976).
- [17] I. A. Blech und B. L. Averbach, Phys. Rev. **137A**, 1113 (1965).
- [18] J. Blétry und J. F. Sadoc, J. Phys. F **5**, L 110 (1975).
- [19] U. Maier und S. Steeb, Phys. cond. Matter **17**, 11 (1973).
- [20] Y. Waseda, M. Tokuda und M. Ohtani, J. Iron Steel Inst. Japan **61**, 54 (1975).
- [21] Y. Kita, M. Ueda, Z. Morita, K. Tsuji und H. Endo, Inst. Phys. Conf. Ser. No. **30**, 245 (1977).
- [22] M. Weber, W. Knoll und S. Steeb, J. Appl. Cryst. (im Druck).
- [23] M. Weber, S. Steeb und W. Knoll, Phys. Letters **61A**, 78 (1977).
- [24] J. Krogh-Moe, Acta Cryst. **9**, 951 (1956).
- [25] B. Jacrot, T. Riste, in „Thermal Neutron Scattering“ (P. A. Egelstaff, Hrsg.), Academic Press, London 1965.
- [26] U. Maier und S. Steeb, Phys. cond. Matter **17**, 1 (1973).
- [27] A. Boos, S. Steeb und D. Godel, Z. Naturforsch. **27a**, 271 (1972).
- [28] A. Boos und S. Steeb, Phys. Letters **63A**, 333 (1977).
- [29] K. Goebbel und H. Ruppersberg, Adv. Phys. **16**, 63 (1967).
- [30] H. J. Güntherodt und H. A. Maier, Phys. Kondens. Materie **16**, 25 (1973).
- [31] W. B. Pearson, Handbook of Lattice Spacings I, Pergamon Press, London 1958.