Fe-C and Fe-N compound layers: growth kinetics and microstructure

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Thomas Greßmann

aus Bayreuth

Hauptberichter:Prof. Dr. Ir. E.J. MittemeijerMitberichter:Prof. Dr. F. AldingerMitprüfer:Prof. Dr. H. Bertagnolli

Tag der Einreichung:05.07.2007Tag der mündlichen Prüfung:24.09.2007

INSTITUT FÜR METALLKUNDE DER UNIVERSITÄT STUTTGART MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR METALLFORSCHUNG STUTTGART, 2007

Table of contents

1	Introduction	7
	1.1 Thermodynamics of gas nitriding and gas nitrocarburising	9
	1.1.1 Nitriding in NH ₃ /H ₂ gas mixtures	10
	1.1.2 Carburising in CO containing gas mixtures	12
	1.1.3 Gas nitrocarburising	13
	1.2 Crystal structure and homogeneity range of γ' -Fe ₄ N _{1-y} , ϵ -Fe ₃ (N,C) _{1+x} and	
	cementite	14
	1.3 Growths kinetics of iron-(carbo-)nitride compound layers	16
	1.4 Microstructure of Fe-N compound layers	17
	References	19
2	Formation of massive cementite layers on iron by ferritic carburising in	n the
	additional presence of ammonia	21
	2.1 Introduction	22
	2.2 Experimental procedure	
	2.2.1 Specimen preparation and thermochemical treatment	
	2.2.2 Analysis of the (nitro-)carburised specimens	
	2.3 Results and discussion	
	2.3.1 Influence of the ammonia content in the atmosphere on the layer	
	constitution	
	2.3.2 Cementite layer-growths kinetics	31
	2.4 Conclusions	
	References	35
3	X-ray diffraction line-profile analysis of hexagonal <i>ɛ-iron-nitride</i> comp	ound
	layers: composition- and stress-depth profiles	
	3.1 Introduction	38
	3.2 Experimental	41
	3.2.1 Specimen preparation	41
	3.2.2 Metallography	43
	3.2.3 TEM and EBSD	43

	3.2.4 X-ray diffractometry	43	
	3.3 Theoretical considerations	45	
	3.3.1 Model for the microstructure of ε layers	45	
	3.3.1.1 Lattice-parameter-depth profile	45	
	3.3.1.2 Stress-depth profile	47	
	3.3.2 Diffraction effects of the microstructure model	48	
	3.3.3 Data-evaluation method	50	
	3.4 Results and discussion	54	
	3.4.1 Microstructure of the ε layers, as determined by optical microscopy, TI and EBSD	EM 54	
	3.4.2 Qualitative description of the diffraction-line profile and preliminary		
	analysis	55	
	3.4.3 Results of the fitting and discussion	59	
	3.4.3.1 Lattice-parameter-depth profiles	59	
	3.4.3.2 Residual stress-depth profiles	64	
	3.5 Conclusions	69	
	Appendix	71	
	Acknowledgement	71	
	References	72	
4	Elastic anisotropy of γ' -Fe_4N and elastic grain interactions in γ' -Fe_4N_{1-y} layers		
	on α -Fe: first-principles calculations and diffraction stress measurements	75	
	4.1 Introduction	76	
	4.2 First-principles calculations of elastic constants	79	
	4.2.1 Theoretical background and method of calculation used	79	
	4.2.2 Results	83	
	4.3 Macrostrains and macrostresses in γ' -Fe ₄ N _{1-y} layers	84	
	4.3.1 Determination of residual macrostresses by diffraction methods	84	
	4.3.2 Experimental	88	
	4.3.2.1 Specimen preparation and metallography	88	
	4.3.2.2 X-ray diffractometry	89	
	4.3.3 Results of X-ray stress analysis	90	

4.4 Discussion	94
4.4.1 Interpretation of the calculated single-crystal elastic constants	94
4.4.2 The effective, experimentally determined type of grain interaction	98
4.5 Conclusions	99
Acknowledgement	00
References1	00
5 Zusammenfassung1	05
5.1 Einleitung	05
5.2 Experimentelles	07
5.3 Ergebnisse und Diskussion	08
5.3.1 Bildung und Wachstumskinetik von massiven Zementitschichten	08
5.3.2 Röntgenbeugungsanalyse von ε -Fe ₃ N _{1+x} Schichten: Linienprofilanalyse. 1	10
5.3.3 Elastische Anisotropie von γ'-Eisennitrid1	12
Literatur1	14
List of publications	
Danksagung1	17
Curriculum Vitae1	19

Introduction

Thermochemical surface treatments of iron and steel involving a reactive gas atmosphere, such as gas nitriding and gas nitrocarburising, are very important and versatile processes in the field of materials science in general and in surface engineering in particular [1, 2]. During these processes nitrogen or nitrogen and carbon are introduced into the surface region of iron-based work pieces at elevated temperature (typically below the eutectoid temperature, being 863 K for the binary Fe-N system [3]) in order to achieve microstructural features leading to various types of property improvements of the surface and near-surface region. These improvements are related to the formation of a hard, wear and corrosion resistant surface compound layer (thickness up to several 10 µm) consisting of different iron-nitride, ironcarbonitride and/or iron-carbide phases [4, 5] (Fig. 1.1). Moreover, the fatigue endurance is enhanced by the enrichment of the underlying bulk with nitrogen in the so-called diffusion zone (thickness of several 100 µm). Compared to many other thermochemical surface treatments, e.g. carburising, carbonitriding with process temperatures above 863 K, negligible changes of the dimensions of the workpieces occur upon nitriding and nitrocarburising, since the bulk remains ferritic during the treatment.

1



Fig. 1.1: Schematic presentation of the subdivision of the surface region into a compound layer and a diffusion zone of gas nitrocarburised, originally pure iron. The nitrogen transfer from the reactive gas atmosphere is realised by the dissociation of NH₃ and the carbon transfer by the dissociation of CO at the iron surface. Diffusion occurs due to a gradient of the chemical potential of nitrogen and carbon from the surface to the substrate. After the nitriding nitrogen is in the iron bulk either interstitially dissolved or present as precipitates of γ' and/or α'' .

The controlled generation of specific compound-layer microstructures requires knowledge of the thermodynamics and kinetics and thus of the process parameters (e.g. atmospheric composition, temperature). Furthermore, the microstructures of the compound layers themselves are decisive for the latter's contribution to the improved surface properties of the work piece. However, many even very basic questions concerning the properties and characteristics of the compound-layer microstructure and of the different compound-layer phases are still unacknowledged. The present work addresses to solve some of these open questions, which are related to the *formation* of compound layers during nitrocarburising and to the *microstructure* of the iron-nitride phases and of the compound layer.

1.1 Thermodynamics of gas nitriding and gas nitrocarburising

During gas nitriding and gas nitrocarburising nitrogen and carbon are imposed by a gas mixture (main constituents NH_3/H_2 or $NH_3/H_2/CO$, Fig. 1.1) on the surface of iron or of an iron-based material. The gas mixture provides certain chemical potentials of nitrogen and carbon. If local equilibrium between the gas phase and the surface of the metal prevails, the chemical potentials of nitrogen and carbon in the gas mixture and at the metal surface must be the same and, correspondingly, compositional changes and phase transformations may occur in the metal.

The chemical potential, which is the partial Gibbs energy $\mu_{I,g}$ of a constituent *I* in the gas mixture, is defined as

$$\mu_{I,g} \equiv \mu_{I,g}^0 + RT \ln(f_I / f_I^0) = \mu_{I,g}^0 + RT \ln a_{I,g}, \qquad (1.1)$$

where $\mu_{I,g}^0$ is the chemical potential of *I* in the gaseous (g) reference state, f_I the fugacity of *I* in the gas mixture, f_I^0 the fugacity of *I* in the reference state, *R* the gas constant and *T* the absolute temperature. a_I denotes the activity of *I* in the gas. If only ideal gases are assumed Eq. (1.1) becomes

$$\mu_{I,g} \equiv \mu_{I,g}^0 + RT \ln(p_I / p_I^0), \qquad (1.2)$$

with p_I the partial pressure of I and p_I^0 the pressure of I in the reference state.

In the solid the chemical potential of an element *I*, dissolved in the solid matrix is defined as

$$\mu_{I,s} \equiv \mu_{I,s}^0 + RT \ln a_{I,s}, \qquad (1.3)$$

where $\mu_{I,s}^0$ denotes the chemical potential of *I* in the solid (s) reference state and $a_{I,s}$ is the activity of *I* in the dissolved state with respect to the reference state ($a_I^0 = 1$). If the state of reference of *I* is the same for the gas and for the solid than it holds $a_{I,s} = a_{I,g}$.

Zusammenfassung

5.1 Einleitung

Nitrieren und Nitrocarburieren sind wichtige oberflächenspezifische Wärmebehandlungsverfahren für Werkstücke aus Eisen, Eisenbasislegierungen oder Stahl. Bei diesen thermochemischen Verfahren bildet sich an der Oberfläche eine Eisen-(carbo-)nitridverbindungsschicht (Abb. 5.1), welche die Verschleißfestigkeit als wichtige tribologische Eigenschaft, sowie die Korrosionsbeständigkeit der Werkstücke erhöht. Die unter der Verbindungsschicht liegende Diffusionszone, in welcher der ferritische Grundwerkstoff mit eindiffundiertem Stickstoff angereichert ist, verbessert überdies die Ermüdungsfestigkeit [1, 2]



Abb. 5.1: Typische Mikrostruktur einer gasnitrierten Eisenprobe, mit einer Verbindungsschicht aus ε und γ' -Eisennitrid an der Oberfläche und einer darunterliegenden Diffusionszone.

Beim Gasnitrieren, einem der wichtigsten technischen Nitrierverfahren, ist es möglich, über die Zusammensetzung der aus NH₃ und H₂ bestehenden Gasatmosphäre, das chemische Potential von Stickstoff an der Werkstückoberfläche zu regeln. Hierbei wird Gleichgewicht zwischen dem chemischen Potential von Stickstoff in der Gasatmosphäre und an der Werkstückoberfläche angenommen. Typische Behandlungstemperaturen liegen zwischen 450 °C und 590 °C. Während des

5

Nitrierens wird zuerst Stickstoff im α -Eisen gelöst. Anschließend bildet sich eine Verbindungsschicht an der Oberfläche aus, die, abhängig vom chemischen Potential von Stickstoff in der Gasphase und der Behandlungstemperatur, aus verschiedenen Eisennitridphasen besteht.

Wegen der Eindiffusion von Stickstoff in das Werkstück kann nur an der Oberfläche Gleichgewicht mit der Gasphase hergestellt werden. Mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche nimmt das chemische Potential von Stickstoff ab [3]. Dies geht mit einer Abnahme des Stickstoffgehalts sowohl in den Eisennitriden der Verbindungsschicht als auch im α -Eisen einher, d. h. ein eindiffusionskontrolliertes Stickstoffkonzentrationstiefenprofil bildet sich aus (Abb. 5.2a). Durch Abschrecken kann der Eindiffusionsprozess gestoppt werden und das Stickstoff-Konzentrationstiefenprofil kann bei Raumtemperatur erhalten bleiben.



Abb. 5.2: (a) Typisches Stickstofftiefenprofil einer durch Nitrieren hergestellten Verbindungsschicht. Lokales Gleichgewicht gemäß dem Fe-N Phasendiagramm ((b), [4]) wird hierbei an den Phasengrenzen (durch Pfeile in (a) gekennzeichnet) angenommen.

Beim Gasnitrocarburieren wird zusätzlich Kohlenstoff über die Gasphase bereitgestellt. Üblicherweise erfolgt der Kohlenstoffübertrag von der Gasphase in das Werkstück über die heterogene Dissoziation von CO.

Die wichtigsten Phasen in Verbindungsschichten sind γ' -Fe₄N_{1-y}, ϵ -Fe₃N_{1+x} (siehe Abb. 5.2b) und Zementit, Fe₃C. Die ersten beiden Phasen, γ' und ϵ , sind typische interstitielle Verbindungen, in denen die Eisenatome kubisch dichtest (γ') bzw. hexagonal dichtest (ϵ) gepackt sind und Stickstoffatome partiell, unter

Ausbildung einer Fernordnung, Oktaederlücken besetzen [5-11]. Zementit ist mit zwölf Eisenatomen und vier Kohlenstoffatomen orthorhombisch pro Elementarzelle, wobei jedes Kohlenstoffatom in relativ unregelmäßiger Art von acht Eisenatomen umgeben ist [12]. Während sowohl γ' als auch Zementit einen sehr schmalen Homogenitätsbereich aufweisen, ist der Homogenitätsbereich der E-Phase groß und stark temperaturabhängig (Abb. 5.2b) [4], was zu erheblichen Änderungen der Gitterparameter über den Zusammensetzungsbereich führt [13, 14]. Überdies kann in der E-Phase Kohlenstoff teilweise Stickstoff substituieren [15]. Während des Verbindungsschichtwachstums beim anschließenden Abschrecken und auf Raumtemperatur kommt es in den Verbindungsschichten zum Aufbau von Makrospannungen, die zu signifikanten Gitterdehnungen führen [16-18].

In dieser Arbeit wird zum einen (i) die Bildung von massiven Zementitschichten und die damit verbundene Wachstumskinetik untersucht und zum anderen (ii) werden die Mikrostrukturen von Eisennitridverbindungsschichten mit Hilfe von Röntgenbeugungsmessungen und mittels Berechnungen nach der *First-Principles* Methode analysiert. Abschnitt (ii) ist in die Analyse von ε -Fe₃N_{1+x}-Schichten und in die Untersuchung der elastischen Eigenschaften von γ' -Schichten unterteilt.

5.2 Experimentelles

Rechteckige Eisenplättchen (ca. 1 mm dick) wurden durch Kaltwalzen von gegossenen Reineisenstäben hergestellt und anschließend für 2 Stunden bei 700 °C unter Wasserstoffatmosphäre rekristallisiert. Die thermochemischen Wärmebehandlungen der Eisenplättchen wurden in einem vertikal angeordneten Mehrzonenofen bei 550 °C durchgeführt. Zum Nitrieren wurden NH₃/H₂- und zum Nitrocarburieren wurden NH₃/H₂/CO/N₂-Gasgemische verwendet. Die Gasströme der einzelnen Gase wurden separat über Massedurchflussregler gesteuert. Beendet wurden die Wärmebehandlungen durch Abschrecken der Proben in mit Stickstoff gespültem Wasser.

behandelten Die Charakterisierung der Proben erfolgte mittels Lichtmikroskopie an polierten und geätzten Querschliffen, sowie mittels Röntgenpulverdiffraktometrie. Letztere wurde zur Phasenanalyse mittels CoKa-Strahlung in Bragg-Brentano-Geometrie eingesetzt. Zur röntgenographischen Spannungsmessung wurde sowohl CoKα-Strahlung als auch Synchrotronstrahlung $(\lambda = 0.8 \text{ Å})$ verwendet. Die entsprechenden Diffraktometer waren mit einer Eulerwiege ausgestattet und arbeiteten in Parallelstrahlgeometrie.

5.3 Ergebnisse und Diskussion

5.3.1 Bildung und Wachstumskinetik von massiven Zementitschichten

Die Behandlung von Eisen in stark aufkohlenden Gasatmosphären bei Temperaturen von unter 600 °C führt üblicherweise zur Abscheidung von Graphit auf der Probenoberfläche. Zusätzlich kann sich in Probe an der Oberfläche Zementit bilden. Dieser ist jedoch im Vergleich zu Graphit thermodynamisch metastabil und zersetzt sich daher in Graphit und Eisenstaub. Dieser Prozess, der die Probe zerstört, wird als "Metal Dusting" bezeichnet [19].



Abb. 5.3: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Querschliffes einer auf α -Fe durch Nitrocarburieren bei 550°C hergestellten Zementitschicht. Die verwendete Gasatmosphäre bestand aus 20.0 Vol.-% CO, 58.0 Vol.-% H₂, 13.2 Vol.-% NH₃ und 8.8 Vol.-% N₂.

In dieser Arbeit konnte erstmalig gezeigt werden, dass die gezielte Zugabe von NH₃ zu stark aufkohlenden CO/H₂/N₂-Gasgemischen "Metal Dusting" verhindern kann und somit massive Zementitschichten auf α -Fe gebildet werden können (Abb. 5.3). Der Prozessparameterraum, in dem dies gelingt, ist jedoch relativ schmal (Abb. 5.3a): ein zu hoher NH₃-Gehalt führt durch die zusätzliche Bildung von Eisen(carbo)nitriden in der Verbindungsschicht zu komplexen Mikrostrukturen, während ein zu geringer NH₃-Gehalt in der Gasmischung die Graphitabscheidung und

das "Metal Dusting" nicht vollständig unterdrücken kann. Tendenziell wurde festgestellt, dass eine Erhöhung des NH_3 -Gehaltes – in oben genannten Grenzen – zu einer schnelleren Wachstumsgeschwindigkeit der Zementitschichten führt.

Bei konstanten Prozessparametern (13.2 % NH₃, 58 % H₂, 20 % CO, 8.8 % N₂, T = 550 °C) wurde die Zeitabhängigkeit des Wachstums von Zementitschichten untersucht (Abb. 5.4b). Die Zementitschichtdicke *S* kann als Funktion der Behandlungszeit mit einem modifizierten parabolischen Wachstumsgesetz beschrieben werden:

$$S^2 = kt + S_0^2, (5.1)$$

wobei k die parabolische Wachstumskonstante und S_0 eine hypothetische anfängliche Schichtdicke sind.



Abb. 5.4: (a) Entwicklung der Zementitschichtdicke bei 550°C nach einer Behandlungsdauer von 4 h und 24 h in Abhängigkeit des NH₃ Gehalts in einer Atmosphäre der Zusammensetzung 20.0 Vol.-% CO, 58.0 Vol.-% H₂, 22.0 – n Vol.-% NH₃ und n Vol.-% N₂). (b) Zeitliche Entwicklung der quadratischen Zementitschichtdicke bei konstanten Nitrocarburierbedingungen: 550°C, 20.0 Vol.-% CO, 58.0 Vol.-% H₂, 13.2 Vol.-% NH₃, 8.8 Vol.-% N₂. Die durchgezogene Linie stellt eine angepasste Gerade (für t > 1 h) nach einem modifizierten parabolischen Wachstumsgesetz (Gleichung 5.1) dar.

 S_0 beschreibt einen Versatz in den Schichtdickendaten, der durch Abweichungen von einem rein parabolischen Wachstumsgesetz, $S^2 = kt$, aufgrund eines anfänglich schnelleren Schichtwachstums ($S^2 = 0$ bei t < 0) verursacht ist. Begründet werden kann dies durch einen zweistufigen Wachstumsmechanismus: im Anfangsstadium ist die Zementitschicht noch nicht geschlossen und Kohlenstoff kann hauptsächlich durch Ferrit diffundieren. Zusätzlich ist der Zementit anfänglich defektreich (z. B. enthält viele Korngrenzen), was zu einem erhöhten Diffusionskoeffizienten von Kohlenstoff im Zementit führt. Nach Ausbildung einer geschlossenen Zementitschicht und Ausheilung von Defekten ist die Diffusion von Kohlenstoff durch die Zementitschicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und ein parabolisches Wachstum kann zugrunde gelegt werden.

5.3.2 Röntgenbeugungsanalyse von ε-Fe₃N_{1+x} Schichten: Linienprofilanalyse

Beim Nitrieren bildet sich während der Eindiffusion von Stickstoff innerhalb von ε -Eisennitridschichten ein Stickstoffkonzentrationstiefenprofil aus (Abb. 5.2a). In der Literatur wird für das Stickstofftiefenprofil häufig ein linearer Verlauf angenommen [3]. Die Zusammensetzungsänderungen innerhalb von ε -Schichten sollten zu starken Variationen der hexagonalen Gitterparameter führen, wobei angenommen wird, dass ein direkter Zusammenhang zwischen Stickstoffgehalt und der Größe der Gitterparameter besteht [13, 14]^{5.1}. Sowohl über das tatsächliche Tiefenprofil der Gitterparameter, als auch über die auftretenden Makrospannungen innerhalb von ε -Schichten war bisher wenig bekannt.



Abb. 5.5: Ausschnitt aus den an einer ε -Fe₃N_{1+x} Schicht gemessen Röntgenbeugungsprofilen. Die gemessenen Daten weisen eine ausgeprägte anisotrope (*hkl*-abhängige) Reflexverbreiterung, sowie eine vom Kippwinkel ψ abhängige Reflexverschiebung auf. Die durchgezogenen Linien durch die Messpunkte wurden durch Fitten mit einem Modell für die Mikrostruktur (zu Details siehe Kapitel 3) erhalten. Der γ' -111 Reflex, der an stark ψ -abhängigen Positionen auftritt, wurde separat mit pseudo-Voigt-Funktionen angepasst.

^{5.1} Die Gitterparameter können für eine gegebene Zusammensetzung jedoch je nach Ordnungsgrad in der Stickstoffüberstruktur beeinflusst sein, z. B. verursacht durch die vorangegangene Abkühlprozedur (langsames Abkühlen oder schnelles Abschrecken) nach der Herstellung [14].

Mit unterschiedlichen Nitrierparametern hergestellte E-Schichten wurden mittels hochauflösenden Röntgenbeugungsmessungen (mit Synchrotronstrahlung) unter Variation der Probenverkippung relativ zum Beugungsvektor untersucht. Die erhaltenen, kompliziert geformten Beugungsprofile (Abb. 5.5; exemplarisch für eine Probe) zeigten zum einen ausgeprägte, anisotrope (*hkl*-abhängige) Reflexverbreiterung und zum anderen kippwinkelabhängige (ψ) Verschiebung der Bragg-Reflexe. Ein Modell für die Mikrostruktur von E-Schichten zur gleichzeitigen Beschreibung aller Reflexe wurde entwickelt: die aufgenommenen sowohl anisotrope Reflexverbreiterung, als auch die Reflexgestalt und -verschiebung der gemessenen Beugungsprofile können mit dem Modell gut beschrieben werden (Abb. 5.5).



Abb. 5.6: Aus dem Fitprozess (für Details siehe Kapitel 3) erhaltene tiefenabhängige Gitterparameter einer ε-Verbindungsschicht. Mit zunehmendem Abstand zur Oberfläche verringern sich die Werte der Gitterparameter. Eine deutliche Abweichung von den in der Literatur vorgeschlagenen Stickstoff-Konzentrationsabhängigkeiten der Gitterparameter kann in der Tiefe der Schicht beobachtet werden.

Die beobachtete Reflexverbreiterung konnte hauptsächlich auf das Stickstoff-Tiefenprofil in den ε -Schichten zurückgeführt werden. Die für verschiedene ε -Schichten unterschiedlich ausgeprägte Reflexverbreiterung konnte mit den unterschiedlichen Nitrierbedingungen begründet werden. Die erhaltenen Werte für die spannungsfreien Gitterparameter *a* und *c* nehmen mit zunehmendem Abstand zur Oberfläche ab, wobei kein linearer Zusammenhang zwischen den Gitterparametern und dem Oberflächenabstand beobachtet wurde. Die Gitterparameter nahe der ε/γ' Grenzfläche sind durch Kornwechselwirkung beeinflusst, die der anisotropen thermischen Ausdehnung der ε -Phase entgegenwirken. Das führt dazu, dass die bei Raumtemperatur gemessenen *c/a*-Verhältnisse (nahe der ε/γ' Grenzfläche) von polykristallinen ε -Schichten im Vergleich zu homogen, spannungsfreien ε -Pulvern zu groß sind (Abb. 5.6).

auf Die Reflexverschiebungen wurden ein Spannungstiefenprofil zurückgeführt, welches sich während des Abschreckens der Proben nach dem Nitrieren ausbildet. Die Stickstoffkonzentrationsabhängigkeit des isotrop-gemittelten Ausdehnungskoeffizienten der ϵ -Phase, $\alpha_{\epsilon,isotrop}$, führt zu Zugspannungen an der Oberfläche und zu Druckspannungen an der ϵ/γ' -Grenzfläche. Für hohe Stickstoffgehalte (z. B. Oberfläche) ist $\alpha_{\varepsilon,isotrop}$ an der größer als der Ausdehnungskoeffizient des als starr angenommenen α -Fe-Substrates, $\alpha_{\alpha-Fe}$, während für niedrige Stickstoffgehalte, z. B. nahe der ϵ/γ' -Grenzfläche, $\alpha_{\epsilon,isotrop}$ kleiner als $\alpha_{\alpha-Fe}$ ist.

5.3.3 Elastische Anisotropie von γ'-Eisennitrid

Zur quantitativen Auswertung von röntgenographischen Eigenspannungsmessungen ist das Wissen um die einkristall-elastischen Eigenschaften des untersuchten Materials von elementarer Wichtigkeit [20]. Für viele Materialien sind die einkristall-elastischen Konstanten nicht bekannt und können experimentell nicht bestimmt werden, da z. B. keine ausreichend großen Einkristalle hergestellt werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zum ersten Mal die einkristall-elastischen Konstanten C_{ij} von kubischem γ' -Fe₄N mittels *First-Principles* Berechnungen (für 0 K) bestimmt: C_{11} = 307.2 GPa, C_{12} = 134.1 GPa, C_{44} = 46.0 GPa. Die daraus resultierende, für *fcc*-artige Metalle ungewöhnliche elastische Anisotropie $A = 2C_{44}/(C_{11}-C_{12}) = 0.53$ ist deutlich kleiner als 1. Damit sind die <100>-Richtungen die steifsten Richtungen, während üblicherweise bei *fcc* Metallen (A > 1) die <111>-Richtungen am steifsten sind (Abb. 5.7). Diese außergewöhnliche elastische Anisotropie wurde durch röntgenographische Eigenspannungsmessungen an γ' -Schichten, bei denen jeweils mehrere Reflexe *hkl* analysiert wurden, bestätigt (Abb. 5.8). Die mittels der sogenannten *f*(ψ)-Methode bestimmten Druckspannungen in den γ' -Schichten von ca. – 670 MPa sind überwiegend thermisch induziert.





Abb. 5.7: Orientierungsabhängigkeit des *E*-Moduls (Schnitt durch die (010) Ebene) von γ' -Fe₄N und von austenitischem Stahl [21] zur Visualisierung der elastischen Anisotropie.

Abb. 5.8: Orientierungsabhängigkeit der Steigung $\frac{1}{2}S_2^{hkl} \cdot \sigma_{1/}$. Die Werte für $\frac{1}{2}S_2^{hkl} \cdot \sigma_{1/}$ wurden aus Auftragungen von ε^{hkl} gegen $\sin^2\psi$, die an zwei verschiedenen γ' -Schichten gemessen wurden, bestimmt. Die Steigung der gefitteten Geraden (durchgezogene Linien) sind negativ (bei $\sigma_{1/} < 0$), während für typische *fcc*-Metalle eine positive Steigung erwartet wird (gestrichelte Linie).

Begründet werden kann die elastische Anisotropie von γ' -Fe₄N mit seiner Kristallstruktur. In γ' -Fe₄N sind die Oktaederlücken (an der Position $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$) des *fcc*-artigen Eisengitters geordnet mit Stickstoff besetzt (Abb. 5.9). Dies führt zu den kürzesten interatomaren Abständen in γ' zwischen den "flächenzentrierten" Eisenatomen (an den Positionen $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0, $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$ und 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$) und Stickstoff und damit zu starken Wechselwirkungen in <100>-Richtung. In reinen *fcc*-Metallen sind die kürzesten interatomaren Abstände hingegen in <110>-Richtung zu finden, was zu



einer elastischen Anisotropie von A > 1 führt.

Abb. 5.9: Elementarzelle von kubischem γ' -Fe₄N. Stickstoff besetzt ¹/₄ der Oktaederlücken des *fcc*-artigen Eisengitters. Die kürzesten interatomaren Abstände zwischen Fe(II) und N verlaufen in <100>-Richtung.