

Werk

Titel: Magnetische und dilatometrische Untersuchung der Umwandlungen Heuslerscher ferrom...

Untertitel: [1. Teil]

Autor: Take , E.

Ort: Braunschweig

Jahr: 1907

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110_0022 | LOG_0162

Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

Naturwissenschaftliche Rundschau.

Wöchentliche Berichte

über die

Fortschritte auf dem Gesamtgebiete der Naturwissenschaften.

XXII. Jahrg.

25. April 1907.

Nr. 17.

Magnetische und dilatometrische Untersuchung der Umwandlungen Heuslerscher ferromagnetisierbarer Manganlegierungen.

Von Dr. E. Take.

(Originalmitteilung¹⁾).

Über die Entdeckung der Heuslerschen ferromagnetisierbaren Manganlegierungen, sowie über die magnetischen Eigenschaften dieser Bronzen²⁾ ist bereits zu Beginn des vorigen Jahres in Nr. 6 dieser „Rundschau“³⁾ von Herrn Dr. E. Haupt eingehend referiert worden. Es wurde darauf hingewiesen, daß besonders die Aluminium-Manganbronzen eine sehr große Suszeptibilität besitzen. Der höchste Sättigungswert der Magnetisierbarkeit ist etwa $\frac{3}{6}$ desjenigen von Gußeisen. Weiter ergab sich, daß zunächst mit wachsendem Aluminiumgehalt die Magnetisierbarkeit zunimmt; für den Fall, daß das Atomverhältnis von Mangan zu Aluminium gleich 1 wird, scheint die Suszeptibilität ein Maximum zu erreichen und bei größerem Al-Gehalt wieder langsam abzunehmen. Herr Heusler stellte auch noch Legierungen her, welche sich von den obigen nur durch einen geringen Bleizusatz unterschieden. Durch letzteren wird die Magnetisierbarkeit erheblich verstärkt.

Versuche, durch Legieren von Mangankupfer mit Zinn, Antimon, Wismut, Arsen oder Bor ferromagnetisierbare Körper zu erhalten, hatten weniger Erfolg. Die Antimon- und Wismutlegierungen, sowie diejenigen des Arsens und Bors waren zu schwach magne-

tisierbar, um einen Vergleich zu ermöglichen; etwas stärker ergab sich die Suszeptibilität der Zinn-Mangankupferverbindungen.

Ferner hat Herr Heusler in Gemeinschaft mit den Herren W. Starck und E. Haupt sehr interessante Resultate über die starke Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften dieser Bronzen von ihrer thermischen Vorgeschichte ermittelt, welche Abhängigkeit insbesondere auch schon für die Hysterese konstatiert⁴⁾ wurde. Wegen weiterer Einzelheiten sei auf die ausführliche Publikation (Marburg 1904, S. 273) verwiesen.

Diese im Physikalischen Institut zu Marburg gemachten Beobachtungen sind bisher bestätigt, bzw. erweitert worden durch die Herren Austin⁵⁾, Gumlich⁶⁾, Wedekind⁴⁾, Hadfield⁵⁾, Fleming⁶⁾, Hill⁷⁾, Gray⁸⁾, Binet du Jassonneix⁹⁾ und Guthe¹⁰⁾.

Es bietet nun offenbar ein großes Interesse, die Umwandlungsercheinungen dieser hochinteressanten Legierungen zu studieren, und zwar sowohl die Temperaturen, bei denen eine plötzliche Änderung bzw. der Verlust der ferromagnetischen Natur dieser Körper erfolgt, wie allgemein diejenigen Punkte, welche sich beim Überschreiten der Trennungslinien zweier Phasen als Umwandlungspunkte zu erkennen geben.

Zur Untersuchung dieser Fragen stellte mir Herr Heusler bereitwilligst sieben Proben seiner Aluminium-Mangankupferlegierungen zur Verfügung; von diesen waren vier reine Aluminiumbronzen, während die drei anderen noch einen geringen Bleizusatz er-

¹⁾ Vorläufige Publikationen in der Sitzung der Gesellsch. zur Beförderung der gesamten Naturw. zu Marburg vom 13. August 1904; Sitzungsber. Nr. 3, S. 35—49, März 1905 u. in der Sitzung der Deutsch. Physik. Gesellsch. vom 3. März 1905; Verh. 7, 133—145, 1905. Ausführliche Publikation unter obigem Titel als Schrift der „Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg“ erschienen. Band 13, Abt. 6, S. 299—404. N. G. Elwert'sche Verlagsbuchhandlung, Marburg 1906. Teilweise wieder abgedruckt in den Annalen der Physik 1906, (4) 20, 849—899.

²⁾ Ausführliche Publikation: „Über die ferromagnetischen Eigenschaften von Legierungen unmagnetischer Metalle.“ Von Fr. Heusler und — unter Mitwirkung von F. Richarz — von W. Starck und E. Haupt. Schriften der Ges. z. Bef. d. ges. Naturw. zu Marburg, Bd. 13, Abt. 5, S. 235—300. Teilweise wieder abgedruckt als Inauguraldissertation von E. Haupt. Vorläufige Mitteilung in den Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges. 5, 219—232, 12. Juni 1903.

³⁾ E. Haupt, Über die Heuslerschen ferromagnetischen Legierungen unmagnetischer Metalle (Originalmitteilung). Naturw. Rundsch. 21, 69—71, 8. Februar 1906.

⁴⁾ Bestätigt von A. Gray, Proc. of the Royal Soc. 1906, Ser. A, 77, No. A 516, 256—259.

⁵⁾ L. Austin, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges. 1904, 6, 211; siehe weiter Fußnote 10.

⁶⁾ E. Gumlich, Ann. d. Physik 1905, 16, 535—550.

⁷⁾ E. Wedekind, Zeitschr. f. Elektrochemie 1905, S. 850; vgl. Heusler, Ber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturw. zu Marburg 1905, Nr. 7, S. 98. Ferner Verhandl. der Deutsch. Physik. Ges. 1906, 8, 412—416.

⁸⁾ R. A. Hadfield, Chem. News 1904, 90, 180; vgl. Chem. Zentralbl. 1904, 2, 1440, 1627.

⁹⁾ J. A. Fleming und R. A. Hadfield, Proc. of the Royal Soc. 1905, A, 76, 271; vgl. Heusler, Ber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturw. zu Marburg 1905, Nr. 7, S. 98—99; ferner Naturw. Rundsch. 1906, 21, 71.

¹⁰⁾ B. V. Hill, Phys. Rev. 1905, 21, 335—342.

¹¹⁾ A. Gray, l. c.

¹²⁾ Binet du Jassonneix, Compt. rend. 1906, (142), 1336—1338.

¹³⁾ R. E. Guthe und L. W. Austin, Bulletin of the Bureau of Standards 1906, 2, Nr. 2, 297—316.

halten hatten. Die Umwandlungen dieser Legierungen habe ich nach zwei Methoden untersucht: Zunächst ermittelte ich ihre magnetischen Umwandlungspunkte — bei einer Feldstärke von 8,6 abs. Einh. — durch ballistische Messungen mittels eines Hopkinson'schen Schlußjoches. Gleichzeitig — in wechselnder Folge — bestimmte ich auf Veranlassung von Herrn Professor F. Richarz in einem Dilatometer den Verlauf der Längenänderungen dieser Bronzen bis zu 300° C. Letztere Versuche wurden alsdann noch bis zu Temperaturen von etwa 520° C ausgedehnt.

Sechs Proben kamen in nicht künstlich gealtertem Zustande zur Untersuchung, dagegen wurde eine der drei bleihaltigen Bronzen nach dem Guß zunächst 50 Stunden bei der Siedetemperatur (110°) des Toluols erhitzt und erst in diesem Zustande untersucht. Es sollen jetzt in großen Zügen die erhaltenen Versuchsergebnisse dargestellt werden:

1. Zunächst wurde die Erwärmung der ungealterten Bronzen nur um wenige Grad über die kritische Temperatur der magnetischen Umwandlung hinaus ausgedehnt; hierbei ließen die ballistischen Aufnahmen während sämtlicher Versuchsreihen erkennen, daß sich die Legierungen fast durchweg in einem Zustande mehr oder minder großen labilen Gleichgewichts befanden, insofern sogar zwei unmittelbar aufeinander folgende Messungen nur äußerst selten gleiche Induktionswerte ergaben. In erster Linie aber zeigten die Bronzen eine geradezu enorme Abhängigkeit von ihrer thermischen Vorgeschichte. Besonders auffallend ist, daß selbst die Lage der magnetischen Umwandlung sehr stark mit der Vorgeschichte der Legierung variiert, und zwar hatte jede erneute Erhitzung bis zum magnetischen Umwandlungspunkt und darauffolgende Abkühlung in den meisten Fällen ein Steigen der kritischen Temperatur zur Folge. So zeigte z. B. eine bleifreie Bronze mit 9,7% Aluminium und 18,1% Mangan nacheinander die magnetischen Umwandlungstemperaturen: 125°, 135°, 145°, 151°, 158°, 171°, 199°, 204° und 210° C.

Bemerkenswert ist in dieser Hinsicht das Verhalten der bleihaltigen Bronzen: Eine Legierung mit 11,8% Aluminium, 19,6% Mangan und 1,5% Blei ergab zunächst die kritischen Temperaturen 120°, 140°, 140°; um so überraschender ist das Ergebnis der vierten Versuchsreihe, welche eine plötzliche Verschiebung der magnetischen Umwandlung von 140 auf 205° ergab. Wie letztere zu erklären, läßt sich natürlich noch nicht sagen, dazu sind weitere Aufnahmen, besonders mikrographische Untersuchungen, erforderlich. Indessen sind Herr Heusler und ich der Ansicht, daß der Grund dieser überraschenden Erscheinung wahrscheinlich in dem Einfluß zu suchen ist, welchen das Blei bei der Erniedrigung des Umwandlungspunktes der bleifreien Bronze ausübt¹⁾.

¹⁾ Ein analoges Verhalten zeigen die Eisen-Kohlenstofflegierungen mit weniger als 1,8% Kohlenstoff (vgl. S. 82 und S. 113—116 meiner Inaug.-Dissert., Teil II: „Historisches und Theoretisches über Umwandlungspunkte.“ Marburg 1904): Die unter dem „Goreschen Phänomen“

Nimmt man an, daß das Blei durch das wiederholte Erhitzen auf höhere Temperaturen diesen Einfluß in irgend einer uns noch unbekanntem Weise verloren hat, so könnte man vermuten, daß 205° vielleicht die Umwandlungstemperatur der bleifreien Bronze gleicher Zusammensetzung bedeutet, und in der Tat wurde diese Hypothese durch die späteren Untersuchungen der bleifreien Bronzen direkt bestätigt.

Qualitativ dasselbe Verhalten wie obige Blei-legierung zeigte auch die andere ungealterte, bleihaltige Bronze, nur trat hier kein größerer Sprung der kritischen Temperatur auf, der magnetische Umwandlungspunkt war bereits innerhalb der fünf ersten Versuchsreihen ganz allmählich bis zu jener Temperatur gestiegen, welche der erstmaligen Umwandlung der bleifreien Bronze gleicher Zusammensetzung bezüglich Mangan- und Aluminiumgehalt entspricht.

Schließlich wiederholte sich diese Erscheinung nochmals bei derjenigen bleihaltigen Bronze, welche nach dem Guß zuvor 50 Stunden lang auf eine Temperatur von 110° erhitzt wurde; durch die Dauererhitzung war der Einfluß des Bleizusatzes auf die Lage der magnetischen Umwandlung gänzlich verschwunden.

Obige Versuche zeigen also bei den ungealterten Legierungen eine geradezu enorme Abhängigkeit der magnetischen Umwandlungstemperatur von der Vorgeschichte. Von besonderem Interesse würde nun in dieser Beziehung die Kenntnis der erstmaligen Lage und das Verhalten der kritischen Temperatur bei zuvor gealterten Bronzen sein. Das Wandern des ursprünglichen Umwandlungspunktes der ungealterten Bronzen zu Werten höherer Temperatur und die bei der „Alterung“ vor sich gehenden Prozesse sind anscheinend ihrem Wesen nach eng verwandte, wenn nicht gleiche Vorgänge. Die nach dem Guß mehr oder weniger labile Legierung wird durch wiederholtes oder lange andauerndes Erhitzen auf nicht allzu hohe Temperaturen im allgemeinen in einen Zustand stabileren Gleichgewichts übergeführt, dessen Umwandlungspunkt höher gelegen ist. Wählt man hierbei zum Erhitzen eine passende Temperatur („Temperatur-Optimum“, vgl. Marb. Gesellschaftsschrift 1904, S. 257), so kann sich gleichzeitig Verstärkung der

bekanntes anomale Längenänderung ist wesentlich kleiner, wenn der Probestab längere Zeit bei hoher Temperatur geglüht wurde; nach häufig wiederholtem Erhitzen oder lange andauerndem Glühen treten diese anomalen Längenänderungen überhaupt nicht mehr auf. Der Grund dazu liegt in dem Verhalten des Kohlenstoffs. Ursprünglich ist derselbe bei hoher Temperatur in Form des Carbids Fe_3C (Cementit) im Eisen gelöst und gibt dann während langsamer Abkühlung bei Spaltung dieser festen Lösung (Martensit) Veranlassung zur Barrettschen Rekaleszenz und zur Anomalie der Längenänderung (Dilatation). Analoges Verhalten zeigt sich beim Anstieg der Temperatur. Durch wiederholtes oder lange andauerndes, starkes Erhitzen (oberhalb 900°) erfolgt jedoch eine irreversible Spaltung des Cementits in Eisen und Temperkohle, womit dann eine Abnahme und schließlich ein Verschwinden des Goreschen Phänomens zusammenhängt.