KfK 4522 Mai 1989

Zum Zusammenhang zwischen Gefügestruktur und magnetischen Eigenschaften von porösem Sintereisen und porösen eisenhaltigen Verbundwerkstoffen

E. Remane Institut für Material- und Festkörperforschung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE Institut für Material- und Festkörperforschung

KfK 4522

Zum Zusammenhang zwischen Gefügestruktur und magnetischen Eigenschaften von porösem Sintereisen und porösen eisenhaltigen Verbundwerkstoffen*

E. Remane

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

* D82 (Diss. RWTH Aachen)

Als Manuskript vervielfältigt Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Es wird die Abhängigkeit der magnetischen Induktion von der Gefügestruktur zweiphasiger Werkstoffe untersucht. Dabei wird als Theorie die Gefüge-Eigenschafts-Korrelation von Ondracek zugrunde gelegt. Zur experimentellen Überprüfung werden Sintereisenringe hergestellt, bei denen Preßdrücke und Sinterbedingungen variiert werden, um unterschiedliche Gefügestrukturen zu erzeugen, die durch rechnergestützte Bildanalysesysteme charakterisiert werden. Es zeigt sich eine hervorragende Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Werten.

Aus Eisenpulver und NiZn-Ferritpulver werden in unterschiedlichen Mi schungsverhältnissen Ringe mit unterschiedlichen Preßdrücken hergestellt und bei 850 und 950 °C gesintert. Es stellt sich heraus, daß sich der Werkstoff bei diesen Temperaturen thermodynamisch instabil verhalt. In Abhangigkeit vom Eisenpulveranteil wird das Spinellgitter des Ferrits zerstört und es bilden sich verschiedene unmagnetische Phasen. Mit der Gefüge-Eigenschafts-Korrelation läßt sich auch hierbei das Induktionsverhalten sehr gut berechnen.

Eine der gebildeten Phasen ist FeZnO₂. Von dieser Phase konnten Mößbauer-Spektroskopiedaten ermittelt werden. Die Isomeriverschiebung beträgt I_S = 0,151 mm/sec bei der bei 950 °C gesinterten und I_S = 0,165 mm/sec bei der bei 850 °C gesinterten Probe, die Quadrupolaufspaltungen betragen $\Delta Q = 0,744$ mm/sec bzw. $\Delta Q = 0,8$ mm/sec bei Verwendung einer ⁵⁷Co-Rh-Quelle. Correlation between microstructure and magnetic properties of porous sintered iron and porous iron containing composites

Abstract

The dependence of the magnetic induction from the microstructure of twophase materials is being investigated. These investigations are based on the microstructure-field property correlation by Ondracek. To prove this theory sintered iron toroids were produced showing different microstructures which were analyzed by an image-analyzing computer. Theoretical values are in good accordance with the experimental results.

Iron powder and NiZn-ferrit powder of different mictures were pressed at different compacting pressures and sintered at 850 °C and 950 °C. At these temperatures the material is thermodynamically unstable. In dependence of the amount of iron powder the spinell lattice of the ferrite is destroyed and several unmagnetic phases are produced. By means of the microstructure-field property correlation the induction behaviour of the material could be calculated.

One of the formed phases is FeZnO₂ of which Mößbauer spectroscopy data could be evaluated. The isomere-shift is $I_S = 0,151$ mm/sec (sintered at 950 °C) and $I_S = 0,165$ mm/sec (sintered at 850 °C). The quadrupole splitting is $\Delta Q = 0,744$ mm/sec and $\Delta Q = 0,8$ mm/sec using a ⁵⁷Co-Rh source.

Inhaltsverzeichnis

Zusar	nmenfassung	0
Zielse	etzung der Arbeit	3
1.	Einleitung	4
2.	Grundlagen des Magnetismus im idealen Kristall	5
2.1	Ferromagnetismus	5
2.2	Ferrimagnetismus magnetischer Keramiken	15
2.2.1	Ferritische Werkstoffklassen	15
2.2.2	Ferrimagnetismus der Spinelle	16
3.	Magnetisierungsverhältnisse im realen Werkstoff	20
4.	Zusammenhang zwischen Gefüge und Feldeigenschaft	22
4.1	Gefüge-Eigenschafts-Korrelation allgemein	22
4.3	Sonstige Gefüge-Eigenschafts-Korrelationen	29
5.	Experimenteller Teil	31
5.1	Vorversuche zur Überprüfung der Gefüge-Eigenschafts-Korrelation	31
5.2	Meßaufbau	32
5.3	Meßergebnisse	34
6.	Messung an einer Großserie von Sintereisenringkernen	41
6.1	Änderung des Meßaufbaus	41
6.2	Beschreibung der Meßproben und gefügeanalytische Untersuchungen	41
6.3	Meßergebnisse	42
7.	Untersuchungen an Eisen-NiZn-Ferritkernen	46
7.1	Beschreibung der Kerne	46
7.2	Erste Meßergebnisse	50
7.3	Untersuchungen zur Materialcharakterisierung	52
7.4	Gefüge-Eigenschafts-Korrelation und Vergleich mit dem Experiment	61
8.	Schlußfolgerungen	64
10.	Literatur	66
Legen	de	69

Zielsetzung der Arbeit

Mathematische Ansätze, um das Induktions- und Permeabilitätsverhalten mehrphasiger Magnetwerkstoffe in Abhängigkeit von deren Gefügestruktur zu beschreiben, existieren nur für Sonderfälle der Gefügestruktur, wie z.B. für kugelförmige Einlagerungen. Der Einfluß auf das magnetische Verhalten des Gesamtwerkstoffes bei Einlagerung kugelförmiger, nichtmagnetischer Phasen in eine magnetische Matrix läßt sich von daher gut berechnen, weil die Potentialverhältnisse in diesem Falle mathematisch gut faßbar sind. Andert sich jedoch, wie im Fall von spratzigen Poren, die Einlagerung in geometrisch nur noch näherungsweise bestimmbare Formen, so sind die Potentialverhältnisse nicht mehr oder nur sehr aufwendig zu berechnen. Angenommen, man könnte in einem realen Werkstoff wie porösem Eisen durch Auswerten der Gefügebilder einer Vielzahl metallographischer Schliffe die individuelle Gestalt aller Poren erkennen, so müßte jede einzelne Pore geometrisch beschrieben werden, um sämtliche Potentialverhältnisse zu berechnen. Aber selbst nach diesem immensen, wahrscheinlich nicht machbaren Aufwand würden selbst Großrechneranlagen verzweifeln, wenn sämtliche Potentiale und, darüber summiert, der Einfluß der Poren auf das magnetische Verhalten des Gesamtwerkstoffes gerechnet werden müßten. Kurz, eine exakte mathematische Lösung dieses Problems ist mit einer solchen Vorgehensweise nicht möglich, zumal es praktisch gesehen unmöglich ist, die innere Struktur eines Werkstoffes genau zu bestimmen.

Ziel dieser Arbeit ist es, unter Umgehung dieser Schwierigkeiten und durch Anwendung einfacher Rechenmodelle die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften eines zweiphasigen Werkstoffes von seiner Gefügestruktur zu bestimmen, und zwar für beliebige Formen und Konzentrationen der Phasen. Die Vorgehensweise sollte wie folgt sein:

- Theoretische Betrachtung zur Anwendbarkeit der Rechenmodelle auf das magnetische Eigenschaftsverhalten, nachdem sich diese Modelle bei der Berechnung anderer Werkstoffeigenschaften bewährt haben.
- Experimentelle Überprüfung an porösem Sintereisen.
- Experimente an Dreiphasen-Werkstoffen mit Erweiterung der Theorie auf drei Phasen.

1. Einleitung

Im Rahmen der Materialforschung und -entwicklung gewinnen Verbundwerkstoffe neben keramischen Werkstoffen zunehmend an Bedeutung [44]. Das begründet sich darauf, daß es möglich ist, bei Verbundwerkstoffen Materialsubstitutionen vorzunehmen, um

- dem Gesamtwerkstoff bessere Eigenschaften zu verleihen
- teure Materialien einzusparen
- umweltbelastende Materialien zu ersetzen.

Ausgehend von einem einphasigen Werkstoff wird durch das Einfügen weiterer Phasen die Eigenschaft des Gesamtwerkstoffs verändert, zum einen durch die Eigenschaften der zugeführten Phasen, zum anderen exsitert eine starke Abhängigkeit der Eigenschaften des Gesamtwerkstoffes von der erzeugten Gefügestruktur. Um die Eigenschaft eines Composits zu optimieren, muß die Eigenschaftsveränderung durch Einfügen weiterer Phasen berechenbar sein. In dieser Arbeit werden diesbezügliche Rechenmodelle vorgestellt und experimentell überprüft, um deren Anwendbarkeit auf die Eigenschaftsveränderung mehrphasiger Verbundwerkstoffe in Bezug auf die magnetischen Eigenschaften zu bestätigen.

Wenn es möglich wird, diese Abhängigkeit zu berechnen, sei es für thermische oder elektrische Leitfähigkeiten, für magnetische oder mechanische Eigenschaften, so ist man dem Ziel, maßgeschneiderte Werkstoffe für verschiedene Anwendungsgebiete unter technologischen, ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten gezielt zu entwickeln, ein großes Stück näher gekommen. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der quantitativen Abhängigkeit magnetischer Eigenschaften von der Gefügestruktur zweiphasiger Werkstoffe.

2. Grundlagen des Magnetismus im idealen Kristall

2.1 Ferromagnetismus

Die Ursache des Magnetismus ist die Bewegung der Elektronen im Atom. Sowohl der Bahndrehimpuls, resultierend aus der Bewegung der Elektronen um den Atomkern herum, als auch der Eigendrehimpuls oder auch Spin der Elektronen, resultierend aus der Rotation der Elektronen um deren eigene Achse, erzeugen jeweils ein magnetisches Moment. Das gesamt magnetische Moment des Atoms ergibt sich additiv aus beiden Einzelmomenten, die Einheit des magnetischen Momentes ist das Bohr'sche Magneton µB. Die Größe des gesamten atomaren magnetischen Momentes ergibt sich aus der Elektronenkonfiguration, sprich aus den energetischen Zuständen der Elektronen. Sogenannte abgeschlossene Schalen im Bohr'schen Atommodell tragen bei nicht gebundenen Atomen nichts zum magnetischen Moment des Atoms bei, da die Spins gegenseitig abgesättigt sind und sich die Bahndrehimpulse statistisch kompensieren. Der resultierende Gesamtdrehimpuls von nicht abgeschlossenen Schalen hat ein magnetisches Moment zur Folge, das Atom ist paramagnetisch. Wird ein Atom chemisch gebunden, so sind an der Bindung im wesentlichen die Elektronen der äußersten Schale beteiligt. Da bei einem Nichtübergangselement lediglich die äußere Schale nicht voll besetzt sein kann, verschwindet der Paramagnetismus im allgemeinen, weil sich durch die Bindung die nicht abgesättigten Spins des Einzelatoms der Außenschale im Molekül absättigen und so die magnetischen Momente der Einzelatome verloren gehen. Bei Übergangselementen, z.B. der Eisengruppe, sind die 4s-Niveaus, die im wesentlichen zur Bindung beitragen, besetzt. Die 3d-Niveaus sind nur teilweise besetzt und weisen somit ein resultierendes magnetisches Moment auf; diese Atome sind ebenfalls paramagnetisch. Die Größe des magnetischen Momentes ergibt sich aus der Besetzung der 3d-Niveaus. Die Verhältnisse ändern sich, wenn ein solches Atom in ein Kristallgitter gleicher Atome eingebunden wird. Der Hamiltonoperator, der sich beim einzelnen Atom aus den Operatoren der potentiellen und kinetischen Energie der Elektronen ergibt, muß dann um einen Term für die Wechselwirkung zwischen den Elektronen der benachbarten Atome erweitert werden (siehe z.B. [2,3,4]). Dieses sich ergebende Austauschintegral muß für Ferromagnetika positiv sein, was durch die auf Grundlage dieser Überlegungen entstandene halbempirische Bethe-Slater-Kurve (Abb. 1) ausgedrückt wird, wo die Austauschenergie über den Quotienten aus Atomabstand und Schalenradius auf-



Abb. 1: Wert der Austauschenergie A in Abhängigkeit vom Verhältnis Atomabstand zu Schalenradius (aus [3]).

getragen ist. Durch das zusätzliche Potential der benachbarten Atome wird das magnetische Moment des Einzelatoms verändert. Die Energieeigenwerte dieses modifizierten Hamiltonoperators führen auf magnetische Momente, die, gerade bei den Übergangselementen der 3. Gruppe, nur näherungsweise mit den experimentellen Befunden übereinstimmen. Die Berechnungen führen auf $3 \mu_B$, $2 \mu_B$ und $1 \mu_B$ für Fe, Co und Ni, während sich aus dem Experiment 2,22 μ_B , $1,72 \mu_B$ und $0,62\mu_B$ ergeben. Die Ursache für diese Diskrepanzen liegt in der Voraussetzung, daß es sich um lokalisierte Elektronen handelt.

Die Anwendung des Bändermodells führt auf eine bessere Übereinstimmung, wo nicht von lokalisierten Elektronen mit diskreten Energieniveaus der Atome, sondern von Energiebändern ausgegangen wird, die als eine Verbreiterung der quantenmechanischen Energieniveaus verstanden werden können. Innerhalb dieser Bänder sind die erlaubten Energiezustände quasi-kontinuierlich. Ubergangselemente, z.B. aus der Eisengruppe, weisen im Kristall ein 3d-Band mit überlappendem 4s-Band auf, wobei die Fermienergie innerhalb des 3d-Bandes liegt (Abb. 2a). Dieses Band spaltet durch die Austauschwechselwirkungen mit den übrigen gebundenen Atomen im Kristall in zwei Halbbänder auf, d.h. die Entartung bzgl. des Spins wird aufgehoben. Diese beiden Halbbänder werden durch das Kristallfeld energetisch so gegeneinander verschoben, daß bei der Fermienergie die Besetzungszahlen in beiden Halbbändern unterschiedlich sind. Wie aus Abb. 2b zu ersehen ist, ist bei Ni-Kristallen das Halbband mit positivem Spin ganz, das mit entgegengesetztem Spin nur teilweise gefüllt. Tab. 1 gibt die Besetzung der 3d-Halbbänder wieder. Die Besetzungdifferenz beträgt bei Ni-Kristallen 0,6, bei Co-Kristallen 1,7 Elektronen und bei Fe-Kristallen gar 2,2 Elektronen, wobei beim letzteren das energetisch niedrigere Halbband nicht vollständig besetzt ist. Bei Cu tritt kein



Abb. 2a:

Verbreiterung der diskreten Energieniveaus zu Bändern im Kristall und Zustandsdichten N (E) bei der Fermienergie (aus [43]).

N(E+dE)

Abb. 2b: Banderaufspaltung und -besetzung in Eisen-, Nickel- und Kupferkristallen (aus [5]).

resultierendes magnetisches Moment auf; beide 3d-Halbbänder sind vollständig besetzt. Aus Abb. 3 ist ersichtlich, wie sich die Verhältnisse beim Übergang vom atomaren (paramagnetischen) zum kristallinen (ferromagnetischen) Nickel ändern. Während im atomaren Nickel die 3d-Niveaus für beide Spineinstellungen nicht vollständig, aber gleichmäßig besetzt sind, findet man beim kristallinen Nickel eine vollständige Besetzung der Spin↑-Zustände mit fünf Elektronen, die Elektronenbesetzung der Spin↓-Zustände reduziert sich, woraus sich eine Besetzungsdifferenz von 0,62 Elektronen ergibt. Die

Element	Elektı der	ronenl 3. und	besetzi 4. Sch	ung in Iale	Gesamt	Unbesetzte Elektronen- zustände		Besetzungs- differenz	
	3d +	3d-	4s+	4s-		3d +	3d-		
Cr	2,7	2,7	0,3	0,3	6	2,3	2,3	0	
Mn	3,2	3,2	0,3	0,3	7	1,8	1,8	0	
Fe	4,8	2,6	0,3	0,3	8	0,2	2,4	2,22	
Со	5	3,3	0,35	0,35	9	0	1,7	1,71	
Ni	5	4,4	0,3	0,3	10	0	0,6	0,60	
Cu	5	5	0,5	0,5	11	0	0	0	

Tab. 1: Elektronenverteilung in den 3d- und 4s-Bändern (nach [5]).

ungleiche Besetzung von Spin[↑]- und Spin[↓]-Zuständen führt bei einer parallelen Kopplung der resultierenden Spins zur spontanen Magnetisierung im Kristall. Im Falle des Eisens resultiert ein magnetisches Moment von 2,2 µB [1]. Wie stark der Einfluß des Kristallfeldes ist, läßt sich allein aus der Tatsache ersehen, daß nichtgebundene Eisenatome einen ⁵D₄-Grundzustand haben und der g-Faktor (Landé Faktor) 1,5 beträgt, was bedeutet, daß der Eigendrehimpuls einen gerade doppelt so großen Beitrag zum gesamten magnetischen Moment leistet wie der Bahndrehimpuls. Das magnetische Moment des atomaren, paramagnetischen Eisens ergibt sich zu ca. µM = 6,7 µB. Im Kristall beträgt der g-Faktor 1,94 [5], d.h. das gesamte magnetische Moment rührt nahezu vollständig von der Eigenrotation der Elektronen her.

Die spontane Magnetisierung, gleichbedeutend mit der Parallelstellung der atomaren magnetischen Momente, erstreckt sich im Festkörper über ganze Bereiche, den sogenannten Domänen oder Weiß'schen Bezirken. Die Gesamtmomente aller Domänen im betrachteten Festkörper überlagern sich. Innerhalb dieser Domänen ist das Material bis zu Sättigung magnetisiert, da alle atomaren magnetischen Momente parallel stehen. Durch Anlegen von nicht extrem großer äußerer Felder werden nicht die atomaren magnetischen Momente vergrößert, sondern lediglich die Gesamtmomente der Domänen ausgerichtet (Abb. 4). Da ohne Vorhandensein eines äußeren Feldes alle Orientierungen der Domänen-Momente gleich wahrscheinlich sind, ist das magnetische Gesamtmoment des Festkörpers Null, d.h. er ist nicht magnetisiert.



Abb. 3: Elektronenverteilung in den 3d- und 4s-Bändern bei paramagnetischem (a) und ferromagnetischem (b) Nickel, bei Cobalt und Eisen (aus [1]).



Abb. 4: Schematische Änderung der Domänenstruktur bei Veränderung des H-Feldes (aus [5]); a) unmagnetisiert, b) teilmagnetisiert, c) Umklappen der Domänen entlang der Kristallachsen, d) gesättigt nach Drehung in Richtung des Feldes.

In einem raumzentrierten Eisenkristall existieren sechs energetisch niedrigste Einstellmöglichkeiten für die magnetischen Momente, nämlich entlang der Würfelkanten (Abb. 5). Abb. 6 zeigt eine zweidimensionale Darstellung der Energieverhältnisse in Abhängigkeit von der Orientierung der magnetischen Momente in Bezug auf die Kristallachsen. Der Betrag des Radiusvektors R ist ein Maß für die Energie E_u . Es ist ersichtlich, daß ein Potentialberg überschritten werden muß, um von einer energetisch minimalen Einstellung des magnetischen Moments entlang einer Kristallachse in eine andere, energetisch gleichen Einstellung parallel einer anderen Achse zu gelangen. Als Maß für diese magnetokristalline Anisotropie wird die Anisotropiekonstante K verwendet. Für einen kubisch raumzentrierten Kristall besteht zwischen der Ummagnetisierungsenergie E_U und K der Zusammenhang [5,6]:

$$\mathbf{E}_{u} = \mathbf{K} \left(\cos^{2} \alpha_{1} \cos^{2} \alpha_{2} + \cos^{2} \alpha_{2} \cos^{2} \alpha_{3} + \cos^{2} \alpha_{1} \cos^{2} \alpha_{3} \right)$$



Abb. 5: Magnetisierbarkeit von Eisen- und Nickeleinkristallen entlang verschiedener Kristallrichtungen (aus [5]).

Hierbei sind die ai die Winkel zwischen der Magnetisierung und einem gitterfesten Koordinatensystem. Je kleiner K ist, um so leichter läßt sich ein Kristall ummagnetisieren. Bei Dauermagneten wird versucht, K möglichst groß, bei Weichmagneten möglichst klein zu halten. Ohne äußeres Feld sind alle Einstellungen parallel der Achsen, da sie energetisch gleich sind, gleich wahrscheinlich. Gelangen die magnetischen Momente in ein zusätzliches äußeres Magnetfeld H, so ändern sich die Potentialverhältnisse, wie sie in Abb



Abb. 6: Zweidimensionale Darstellung der Energiedichte einer Domäne in einem kubischen Kristall bei H-Feldveränderung. |R| repräsentiert die Energiedichte in Bezug auf die Kristallachsen.

6b,c beschrieben sind. Ursache dafür ist die Tatsache, daß das Drehmoment M auf eine Stromschleife mit dem magnetischen Moment $\vec{\mu}_{M}$ im Feld \vec{B} durch \vec{M} = $\vec{B} \times \vec{\mu}_{M}$ beschrieben wird; eine Parallelstellung von B und μ_{M} ist also energetisch am günstigsten. Diese Energie, hervorgerufen durch das äußere Feld, überlagert sich frei jener Energie der magnetischen Momente, die durch das Kristallfeld hervorgerufen wird.

Bei Vorhandensein eines äußeren Feldes existieren entlang der Kristallachsen noch relative Minima, die Achse parallel zum Feld weist ein absolutes Minimum auf. Das Umorientieren der magnetischen Momente in die Achse parallel zum Feld wird wahrscheinlicher. Dieser Prozeß läuft im Anfangs- und Steilanstiegsbereich der Neukurve (Abb. 7) ab.

Es wird eine Bereichsvergrößerung all jener Domänen hervorgerufen, deren Gesamtmomente schon einigermaßen parallel zum Feld ausgerichtet sind. Das geschieht z.T. durch Verschiebung der Bereichsgrenzen, da an den Grenzen die Drehung der senkrecht zum Feld stehende Momente sowohl vom äußeren Feld als auch vom Moment der Nachbardomäne bewirkt wird; letzteres liegt in der Größenordnung von 1 Vsm⁻². Neben diesen Blochwandverschiebungen geschieht es, daß ganze Domänen einheitlich umgeklappt werden (Barkhausen-Effekt). Diese Vorgänge sind im wesentlichen irreversibel und laufen im Steilanstiegsbereich der Neukurve ab. Bei einem Einkristall, bei dem das äußere Feld H parallel einer Kristallachse angelegt wird, sind von einer gewissen H-Feldstärke an alle Domänen in die gleiche Richtung ausgerichtet, der Kristall ist magnetisch gesättigt. In einem realen Kristall sind die Kristallite unterschiedlich orientiert, so daß die Domänenmomente sich in die Kristallitachsen orientiert haben, die dem äußeren Feld am parallelsten sind.



Abb. 7: Theoretische Hysteresisschleife.

Ein weiteres Erhöhen des H-Feldes führt dazu, daß die relativen Minima innerhalb der Kristallite nahezu vollständig verschwinden und sich ein deutliches Minimum in Feldrichtung ausprägt. Die Domänenmomente stehen, unabhängig von den Kristallitachsen, parallel zum H-Feld.

Dieser Parallelisierungsprozeß findet im Sättigungsbereich der Neukurve statt. Er verläuft nahezu reversibel, da eine Felderniedrigung zu einem selbständigen Zurückdrehen in die Gleichgewichtslage führt. Die bei Feldabschalten verbleibende Magnetisierung wird mit Remanenz B_r bezeichnet.

Chemische Inhomogenitäten, Gitterfehler oder Poren behindern die Vergrößerung der Weiß'schen Bezirke, d.h. eine Verschiebung der Blochwände. Bei Dauermagneten werden solche Hindernisse gezielt erzeugt.

Das Aufmagnetisieren eines Dauermagneten bedeutet, daß große H-Feldstärken vorhanden sein müssen, um trotz dieser Hindernisse sämtliche Domänen parallel auszurichten. Das Abschalten des Aufmagnetisierungsfeldes hat wegen dieser Hindernisse aber den gewünschten Effekt zur Folge, daß die Domänen ausgerichtet bleiben, die Remanenz B_r ist sehr groß. Um einen Dauermagneten zu entmagnetisieren, muß eine große H-Feldstärke entgegengesetzter Richtung angelegt werden, die Koerzitivfeldstärke H_c. Die Fläche der Hysteresisschleife ist ein Maß für die insgesamt notwendige Ummagnetisierungsenergie. Weichmagnete sollen schon bei geringen H-Feldstärken aufmagnetisiert sein, die Koerzitivfeldstärke soll klein sein. Die Hysteresisschleife ist sehr schmal, die Ummagnetisierungsverluste sind gering.

Abb. 8 zeigt eine Hysteresisschleife von 4-79 Permalloy, an der für die einzelnen Magnetisierungsbereiche die Energieverluste W eingetragen sind, die auftreten, wenn das Erregungsfeld in diesem Bereich erhöht und erniedrigt wird. Für das Durchfahren der Gesamtschleife ist ein Energieverlust von



Abb. 8: Hysteresiskurve mit Ummagnetisierungsverlusten von Permalloy (nach [5]).

 $W_s = 6,7 \cdot 10^{-6}$ J/cm³ zu verzeichnen, für eine Erhöhung des äußeren Feldes vom Remanenzpunkt aus und anschließender Erniedrigung beträgt der Energieverlust W nur 2 % der Gesamtenergie W_s. Daraus ist auch zu ersehen, daß die Prozesse in diesem Bereich nahezu vollständig reversibel ablaufen.

Die Parallelisierung und somit die Induktion B ist in diesem Bereich, dem sogenannten Sättigungsbereich, nahezu proportional zum Erregerfeld H. Als Maß für die Magnetisierbarkeit des Materials wird die magnetische Permeabilität μ verwendet. Abhängig vom Anwendungsgebiet des Magneten werden verschiedene Permeabilitäten benutzt: die Anfangspermeabilität μ_i , die die Steigung der Neukurve im Anfangsbereich (Rayleigh-Bereich) beschreibt, die differentielle Permeabilität $\mu_{diff} = dB/dH$ als Steigungsfunktion der Neukurve und die Maximalpermeabilität μ_{max} . Sie ist die Tangente oberhalb des Wendepunktes, die durch den Ursprung geht (Abb. 7). Magnetisch weiche



Abb. 9: Neukurven handelsüblicher Magnete (nach [1]).

Materialien sind hochpermeabel, Hartmagente sind niederpermeabel. Abb. 9 vermittelt einen Überblick über die Eigenschaften verschiedener handelsüblicher Weich- und Hartmagnete. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden sämtliche Permeabilitäten μ nicht in absoluten Größen angegeben, sondern jeweils dividiert durch die Vakuumpermeabilität μ_0 .

$$\mu_{rel} = \frac{\mu}{\mu_0}$$

Wird ein aufmagnetisiertes Material ummagnetisiert, so werden dabei kurzzeitig elektrische Felder induziert, die sogenannte Wirbelströme hervorrufen. Die Verlustleistung Pinfolge Ummagnetisierung beträgt:

$$P = K \cdot \frac{n^2 d^2 B^2 v^2}{\rho}$$

v = Frequenz

- ρ = spezifischer elektrischer Widerstand
- d = Materialdicke
- B = Induktion
- K = Werkstückformabhängige Konstante

Da der geringe spezifische elektrische Widerstand ρ von Eisen eine hohe Verlustleistung bedingt, werden Eisen-Transformatorenjoche für Niederfrequenzen aus voneinander isoliertem Plattenmaterial hergestellt. Die Verringerung der Materialdicke d führt zu einer Verminderung der Verlustleistung, wodurch die Erwärmung des Trafos reduziert und sein Wirkungsgrad erhöht wird. Bei Hochfrequenzanwendungen im kHz- oder MHz-Bereich ist es durch Materialdickenveränderungen nicht mehr möglich, die mit der Ummagnetisierungsfrequenz quadratisch ansteigenden Verluste zu kompen sieren. Da durch eine Erhöhung des spezifischen elektrischen Widerstandes die Verlustleistung ebenfalls reduziert werden kann, wurden für Hochfrequenzanwendungen elektrisch nichtleitende Werkstoffe entwickelt (ρ in der Größenordnung von 106 Ω cm [7]). Diese Materialien sind magnetische Keramiken.

2.2 Ferrimagnetismus magnetischer Keramiken

2.2.1 Ferritische Werkstoffklassen

Als magnetische Keramiken oder Ferrite werden jene Magnetwerkstoffe bezeichnet, die ferrimagnetisch sind. Es sind im Regelfall Übergangsmetall-Sauerstoffverbindungen.Im Gegensatz zu den Ferromagnetika, wo eine direkte Wechselwirkung der Metallatome zu einer Parallelstellung der magnetischen Momente führt, ist hier über die Sauerstoffatome hinweg eine indirekte Wechselwirkung der magnetischen Momente der Metallatome vorhanden [9].

Die ferritischen Werkstoffe lassen sich in drei Gruppen einteilen:

- Hexa- oder Hardferrite, die eine hexagonale Kristallstruktur aufweisen und als ferritische Dauermagnete Anwendung finden. Ein typischer Vertreter dieser Klasse ist das BaFe12O19, wo die magnetischen Momente entlang der c-Achse ausgerichtet sind. Diese uniaxiale magnetokristalline Anisotropie bewirkt, daß ein Ummagnetisieren, d.h. ein Ausrichten der magnetischen Momente in die entgegengesetzte Richtung, mit einem sehr großen Energieaufwand verbunden ist. Das benötigte Anisotropiefeld zum Umklappen der Momente beträgt beim Ba-ferrit ca. 1,3 MA/m im Idealfall. Da die Magnetisierung aber von den gebundenen Fe³⁺-Ionen herrührt und der Anteil des Eisens pro Elementarzelle relativ gering ist im Vergleich zu einem Eisenmagneten, ergibt sich eine Sättigung von nur 0,3 - 0,4 Vsm ² im Vergleich zu 2,18 Vsm ² bei reinem Eisen [8,9].
- Ferrimagnetische Garnets wie das Yttrium-Iron-Garnet Y₃Fe₅O₁₂ werden z.B. als Laserstäbe eingesetzt, da sie die Eigenschaft aufweisen, elektromagnetische Wellen in nur einer bestimmten Richtung zu verstärken.

 Ferrite mit Spinellstruktur. Es sind elektrisch nicht leitende Magnetwerkstoffe, die für den Anwendungsbereich HF-Technik entwickelt wurden. Diese Arbeit beschäftigt sich mit Vertretern dieser Klasse.

2.2.2 FerrimagnetismusderSpinelle

Die Urform dieser Ferritklasse ist das Magnetit Fe₃O₄. Die Eisenatome sind zwei- und dreiwertig im kubischen Sauerstoffgitter eingebunden, wobei die Eisengitterplätze mit A (Fe²⁺, tetragonal eingebunden) und B (Fe³⁺, hexagonal eingebunden) bezeichnet werden.

$$({\rm Fe}^{2+})_{\rm A} ({\rm Fe}_{2}^{-3+})_{\rm B} {\rm O}_{4}^{-2}$$

Bei den einfachen Spinellen werden die Fe²⁺-Ione durch zweiwertige Metallatome wie Zn, Cd ersetzt:

$$(\text{Zn}^{2+})_{A} (\text{Fe}_{2}^{-3+})_{B} O_{4}^{-2-}$$

Bei inversen Spinellen werden zweiwertige Metallatome hexagonal eingebunden, während auf tetragonalen Gitterplätzen dreiwertige Eisenatome sitzen:

$$({\rm Fe}^{3+})_{\rm A} ({\rm Ni}^{2+} {\rm Fe}_{2}^{-3+})_{\rm B} {\rm O}_{4}^{-2-}$$

Die in der Praxis zur Anwendung kommenden Spinellferrite sind eine Mischung aus beiden, wie das in dieser Arbeit untersuchte NiZn-Ferrit:

$$({\rm Zn}_{\delta}^{2+}{\rm Fe}_{1-\delta}^{3+})_{A} ({\rm Ni}_{1-\delta}^{2+}{\rm Fe}_{1+\delta}^{3+})_{B} {\rm O}_{4}^{2-}$$

Allgemein läßt sich schreiben:

$$(M_{\delta}M'_{1-\delta})_{\Lambda}(M_{1-\delta}M'_{1+\delta})X_{4}$$

mit $\delta = 1$: normales Spinell, $\delta = 0$: inverses Spinell. X ist gewöhnlich Sauerstoff, dessen Atome ein kubisches Gitter aufspannen. Man findet allerdings auch anstelle dessen zweiwertige Anionen wie S²⁻, Se²⁻, Te²⁻, die zum Teil durch einwertige Anionen wie F⁻, J⁻, Br⁻ ersetzt werden. Die geringe Stromleitfähigkeit κ der Oxid-ferrite begründet sich auf die große Elektronegativität des Sauerstoffs, wodurch eine starke Ionenbindung ausgeprägt wird (κ von NiZn-Ferrit $\simeq 10^{-6}/\Omega$ cm, κ von Cu = 1,7 $\cdot 10^{6}/\Omega$ cm). Die indirekte Wechselwirkung der magnetischen Momente führt dazu, daß die Spins nicht parallel, sondern zum Teil antiparallel ausgerichtet sind, d.h. die Magnetisierung der beiden parallelen B-Platz-Metallatome M_B wird von dem antiparallelen Moment des A-Platz-Atomes M_A teilweise kompensiert, so daß sich eine theoretische Nettomagnetisierung M_S von M_S = M_B - M_A ergibt. Tab. 2 verdeutlicht die Verhältnisse bei einfachen Ferriten. Zn hat kein eigenes magnetisches Moment, da die 3d-Zustände vollständig besetzt sind. Da sich in einem Spinell Zn immer auf den A-Plätzen einbindet, wird durch Zn-Zusatz die Nettomagnetiserung erhöht. Eine Substitution von Eisenatomen durch Ni führt zwar zu einer Reduzierung der Nettomagnetisierung, jedoch kann auf andere magnetische Eigenschaften wie Anfangspermeabilität und Kristallanisotropie positiven Einfluß genommen werden.

Die "Standardkomposition" der Ni-Zn-Ferrite wird hergestellt durch Einwiegen von 15 Mol.% NiO, 35 Mol.% ZnO, 50 Mol.% Fe₂O₃, woraus sich durch Sintern bei ca. 1000 °C an Luft eine Spinellstruktur mit der Stöchiometrie von Ni_{0,3}Zn_{0,7}Fe₂O₄ einstellt. Eine solche kristallographische Zusammensetzung weist ohne weitere Zusätze ein Maximum in der Anfangspermeabilität μ_i , ein Minimum in der Magnetostriktion K₁, ein Minimum in der Kristallanisotropie und ein Minimum in der Koerzitivfeldstärke H_c auf (Abb. 10a, b). Das in dieser Arbeit untersuchte Ferrit weist die Stöchiometrie Ni_{0,32}Zn_{0,68}Fe₂O₄ auf.



Ferrit	Angenommene	lonenverteilung	Magnetisches Moment der	Magnetisches Moment der	Magnetisches Moment pro Molekül MeFe ₂ O ₄		
	Tetraeder- Ionen	Oktaeder-Ionen	Tetraeder- Ionen	Oktaeder- Ionen	theoretisch	experi- mentell	
$MnFe_2O_4$	$\mathrm{Fe}_{0,2}^{\mathrm{III}} + \mathrm{Mn}_{0,8}^{\mathrm{II}}$	$Mn_{0,2}$ ^{II} + Fe _{1,8} ^{III}	5	5+5	5	4,6	
Fe ₃ O ₄	FeIII	Fell + Felll	5	4+5	4	4,1	
CoFe ₂ O ₄	FeIII	$Co^{II} + Fe^{III}$	5	3+5	3	3,7	
NiFe ₂ O ₄	FeIII	$Ni^{II} + Fe^{III}$	5	2+5	2	2,3	
CuFe ₂ O ₄	FeIII	$Cu^{II} + Fe^{III}$	5	1+5	1	1,3	
$MgFe_2O_4$	FeIII	$Mg^{II} + Fe^{III}$	5	0+5	0	1,1	
Li _{0,5} Fe _{2,5} O ₄	Fe ^{III}	$\mathrm{Li}_{0,5}^{\mathrm{I}} + \mathrm{Fe}_{1,5}^{\mathrm{III}}$	5	0+7,5	2,5	2,6	

Tab. 2:Experimentelle und theoretische Werte der Sättigungsmagnetisierung einfacher Ferrite mit
Spinellstruktur in Bohrschen Magnetonen bei 0 K (nach [7]).

3. Magnetisierungsverhältnisse im realen Werkstoff

Das gesamte magnetische Moment einer Probe ist die vektorielle Summe aller atomaren bzw. molekularen magnetischen Momente. Bei Vorhandensein von Poren reduziert sich das magnetisierbare Material entsprechend des vol.%igen Anteils der Poren C_D. In älterer Werkstoffkundeliteratur [11,12] wird davon ausgegangen, daß sich die Gesamtmagnetisierung M₁ ebenfalls proportional der Verringerung der molekularen Momente reduziert, was mit $B = 4 \pi M$ bedeutet:

$$B_1 = \frac{\rho_1}{\rho_{\text{max}}} B_{\text{max}}$$
(1)

Hierbei ist ρ_{max} die Dichte und B_{max} die Induktion des hochdichten, ρ_1 die Dichte und B_1 die Induktion des porösen Materials gleicher Dimension.

Beträgt die Konzentration der Poren C_D (C_D von z.B. 0,2 entspricht 20 Vol.% Porosität), so ist die Dichte des Körpers:

$$\rho_1 = (1 - C_D) \rho_{\text{max}} \Rightarrow B_1 = (1 - C_D) B_{\text{max}}$$
⁽²⁾

(0)

Experimente zeigen aber, daß genau diese Proportionalität nicht vorhanden ist. Bei zunehmender Porosität nimmt die Induktion B überproportional ab, d.h. durch das Einfügen von Poren wird eine Induktionsreduzierung hervorgerufen, die durch die "Verdünnung" des magnetischen Materials alleine nicht zu erklären ist. Als Ursache für die überproportionale Induktionsabnahme werden z.B. in [13,14,15] durch die Poren hervorgerufenen, nicht kalkulierbaren Entmagnetisierungseffekte angenommen.

Durch die Poren werden Gegenfelder aufgebaut, die das außen angelegte H-Feld schwächen und so zu einer Verringerung der Induktion beitragen [6,16,17]. Die Stärke dieser Entmagnetisierungsfelder ist abhängig von der Porenform und -orientierung. Nadelartige Poren parallel zum äußeren H-Feld haben nur geringen Einfluß, linsenförmige mit der Rotationsachse parallel zum H-Feld einen sehr großen. Allgemein wird die Reduzierung des äußeren Feldes H₀ beschrieben durch: [6,16,17,18]

$$H = H_0 - \frac{N}{\mu_0} M$$
(3)

mit M = erreichte Magnetisierung

H = effektiv wirksames Feld im magnetisierten Material

N ist ein von Form und Orientierung abhängiger Entmagnetisierungsfaktor.

Um dem entmagnetisierenden Einfluß der Poren Rechnung zu tragen, wird von Warlimont und Stäblein der Ansatz $B = B_{max} (1 - C_D)^{1,5}$ vorgeschlagen [19,20]. Der Exponent von 1,5 ist ein empirisch ermittelter Wert. Im folgenden wird eine Theorie vorgestellt, die den Einfluß der Poren in Abhängigkeit ihres Volumenanteils, ihrer Form und Orientierung zu berechnen gestattet.

4. Zusammenhang zwischen Gefüge und Feldeigenschaft

4.1 Gefüge-Eigenschafts-Korrelation allgemein

Allgemeine Gefüge-Eigenschafts-Korrelationen für zweiphasige Werkstoffe, wie sie von Bruggemann, Niesel und Maxwell [21,22,39] aufgestellt worden sind, beschreiben die Eigenschaft eines zweiphasigen Werkstoffes in Abhän gigkeit von Form, Orientierung, Konzentration und Eigenschaft der beiden Phasen. Diese Arbeiten wurden von Ondracek und Schulz dahingehend weiter geführt, daß sie auch praktisch anwendbar wurden [23,24,40,41,42]. Die dort durchgeführten theoretischen Herleitungen machen keine Beschränkungen bezüglich der Konzentration der Phasen und beschreiben die Vorgehensweise einer praktischen Ermittlung von Form und Orientierung des Dispergenten. Dabei werden sämtliche Dispergentenpartikel durch Rotationsellipsoide ersetzt, und zwar derart, daß das Verhältnis Volumen : Oberfläche bei substitutiertem (unregelmäßig geformten) Dispergentenpartikel und substituierendem Rotationsellipsoid gleich ist. Unter der Annahme, daß die Einlagerungen im Realgefüge makroskopisch homogen verteilt sind und ein echtes Einlagerungsgefüge vorliegt, führt dieses Modell auf die mathematische Beschreibung der sog. "Gefüge-Feldeigenschafts-Korrelation ohne Konzentrationsbeschränkung für zweiphasige Werkstoffe mit Einlagerungsgefüge" [23,24,45].

$$(1 - C_{\rm D}) = \left[\frac{\lambda_{\rm M}}{\lambda_{\rm C}}\right]^{\rm a} \frac{\lambda_{\rm D} - \lambda_{\rm C}}{\lambda_{\rm D} - \lambda_{\rm M}} \left[\frac{\lambda_{\rm C} + b\lambda_{\rm D}}{\lambda_{\rm M} + b\lambda_{\rm D}}\right]^{\rm d}$$
(4)

mit

$$a = \frac{F_{\rm D}(1 - 2F_{\rm D})}{1 - \cos^2 \alpha (1 - F_{\rm D}) - 2F_{\rm D}(1 - \cos^2 \alpha)}$$
(4a)

$$b = \frac{1 - \cos^2 \alpha (1 - F_D) - 2F_D (1 - \cos^2 \alpha)}{2F_D (1 - \cos^2 \alpha) + \cos^2 \alpha (1 - F_D)}$$
(4b)

$$d = \frac{F_{\rm D}(1 - 2F_{\rm D})}{1 - \cos^2 \alpha (1 - F_{\rm D}) - 2F_{\rm D}(1 - \cos^2 \alpha)} + \frac{(1 - F_{\rm D})2F_{\rm D}}{2F_{\rm D}(1 - \cos^2 \alpha) + \cos^2 \alpha (1 - F_{\rm D})}$$
(4c)

Hierin sind $\lambda_{\rm C}$, $\lambda_{\rm D}$, $\lambda_{\rm M}$ die Eigenschaften von Composit, Dispergent und Matrix, C_D, F_D und cos²a die Konzentration, Form- und Orientierungsfaktor der eingelagerten Phase. Aus ihr läßt sich, wenn die Eigenschaften beider Phasen sehr unterschiedlich sind, folgende vereinfachte Gleichung ableiten:

$$\lambda_{\rm C} = \lambda_{\rm M} (1 - C_{\rm D})^{\rm x} \tag{5}$$

Für den Fall, daß die Dispergenteneigenschaft λ_1) viel kleiner ist als die Matrixeigenschaft λ_M , gilt bei kleinen Dispergentenkonzentrationen für den Exponenten

$$\mathbf{x} = \frac{1 - \cos^2 \alpha}{1 - F_D} + \frac{\cos^2 \alpha}{2F_D} \qquad \qquad \lambda_D \leqslant \lambda_M \tag{5a}$$

Für $\lambda_M \ll \lambda_D$ ergibt sich:

$$x = \frac{\cos^2 \alpha - 1}{F_{\rm D}} - \frac{\cos^2 \alpha}{1 - 2F_{\rm D}}$$
(5b)

Der Formfaktor F_D beschreibt das Rotationsellipsoid, durch das die eingelagerten Teilchen ersetzt worden sind, und zwar ist es eine aus dem Achsenverhältnis Z/X des Ellipsoids sich ergebende Größe. Der Zusammenhang zwischen F_D und Z/X ist aus Abb. 11 ersichtlich, er wird in [40] mathematisch abgeleitet.

So entspricht der Formfaktor von $F_D \rightarrow 0$ einem Achsenverhältnis Z/X $\rightarrow 0$, d.h. einem linsenähnlichen, extrem stark abgeplatteten Ellipsoiden. $F_D \rightarrow 0,5$ be deutet ein Z/X $\rightarrow \infty$, also ein unendlich lang gestrecktes, nadelartiges Ellipsoid. Bei der Kugel als Sonderform des Ellipsoids ist Z/X = 1, also $F_D = 0,33$.

 $\cos^2\alpha$ ist der Orientierungsfaktor, der die relative Lage der Ellipsoiden-Rotationsachse zum angelegten Feld beschreibt, wobei a den Winkel zwischen Feldrichtung und Achse bildet. Ein $\cos^2\alpha$ von 1 bedeutet, daß die Dispergenten mit einer Vorzugsrichtung parallel zum Feld eingelagert sind. Bei $\cos^2\alpha = 0$ wäre die Rotationsachse des substituierenden Ellipsoids senkrecht zur Feld richtung. Liegt keine besondere Ausrichtung der Dispergenten vor, herrscht



Abb. 11: Abhängigkeit des Formfaktors F_D vom mittleren Achsenverhältnis z/x des Substitutionsellipsoids.

also eine regellose, statistische Anordnung, läßt sich zeigen, daß sich dann der cos²a zu 0,33 ergibt [23].

Eine Einlagerung von kugelförmigen Dispergenten ($\cos^2 a = 0.33$, $F_D = 0.33$) führt bei $\lambda_D \ll \lambda_M$ in (5) auf einen Exponenten x = 1.5. Hier zeigt sich, daß der oben erwähnte Ansatz von Warlimont und Stäblein (vgl. Abschnitt 3) einen Sonderfall darstellt. Aus der Gefüge-Eigenschafts-Korrelation ergibt sich, daß dieser Ansatz immer dann eine gute Näherung darstellt, wenn es sich um kugelförmige Einlagerungen handelt. In einem solchen Fall ist es nur noch notwendig, die Konzentration des Dispergenten C_D und die Eigenschaft der Matrix λ_M zu kennen, um die Eigenschaft des gesamten Werkstoffes λ_C bestimmen zu können.

Unter Feldeigenschaft werden Materialkenngrößen wie magnetische Permeabilität μ , dielektrische Permittivität ε , elektrische Leitfähigkeit σ , thermische Leitfähigkeit λ verstanden, d.h. die Gleichung (5) ist nicht an eine bestimmte Materialeigenschaft gebunden. Hergeleitet wurde sie ursprünglich für die elektrische Permittivität ε , aber die mathematische Analogie in der Verknüpfung zweier Felder zur Materialcharakterisierung führt auf eine allgemeingültigere Anwendbarkeit von (5). In den Gleichungen

 $B = \mu H$ $D = \epsilon E$ $J = \sigma E$ $q = -\lambda \operatorname{grad} T$

werden jeweils ein von außen angelegtes Erregungsfeld über eine Materialkenngröße mit dem sich im Material einstellenden Feld verknüpft. Der Zusammenhang zwischen den jeweils zwei Feldern ist linear, die Materialkenngröße kann als unabhängig vom Erregerfeld angesehen werden. Die Beziehung (5) ist für die Fälle Dielektrizitätskonstante, thermische Leitfähigkeit und elektrische Leitfähigkeit als Materialkenngröße experimentell bewiesen worden [23,24]. Für die magnetische Permeabilität wird die experimentelle Über prüfung im folgenden beschrieben. Die für (5) gemachte Voraussetzung, daß die Eigenschaften von Matrix und Dispergent sehr unterschiedlich sein müssen, ist für den Fall der Permeabilität von Sintereisen gegeben, da der Quotient aus den Permeabilitäten der Eisenmatrix und der Poren in der Größenordnung von $\mu_M/\mu_D = 1000$ liegt.

4.2 Gefüge- magnetische Feldeigenschafts-Korrelation

Wie erwähnt, muß die Eigenschaftskenngröße unabhängig sein vom erregenden Feld. Das ist z.B. für die elektrische Permittivität ε der meisten Dielektrika der Fall, wo durch das angelegte E-Feld eine Dipolbildung im Dielektrikum erfolgt. Das erzeugte atomare oder molekulare elektrische Dipolmoment p ist proportional der Feldstärke E; bei Abschalten des Feldes verschwindet die Polarisation wieder. Vergleichbar damit sind die Verhältnisse bei Einbringen eines <u>para</u>magnetischen Materials in ein Magnetfeld: die Ausrichtung der atomaren magnetischen Momente erfolgt proportional dem äußeren Feld. Die Wechselwirkung der magnetischen Momente untereinander ist so gering, daß die Ausrichtung nicht durch gegenseitige Beeinflussung, sondern nur durch das äußere Feld hervorgerufen wird. Die Proportionalitätskonstante zwischen dem erregenden und dem im Material induzierten Feld ist die magnetische Permeabilität μ : B = μ H. In Abb. 12a ist gestrichelt der Verlauf der Induktion B als Funktion der Erregungsfeldstärke H eingezeichnet. μ ist die Steigung der Geraden, sie ist unabhängig von H (Abb. 12b); es gilt:

$$\mu = \frac{\mathrm{dB}}{\mathrm{dH}} = \frac{\mathrm{B}}{\mathrm{H}} \tag{6}$$

Bei ferromagnetischen Materialien ist die Linearität nicht vorhanden, sondern es ergibt sich eine Induktionsabhängigkeit von H wie sie in Abb. 12a (—) eingezeichnet ist. Die Steigung der gezeichneten Neukurve ist stark abhängig vom angelegten Erregerfeld H.



Abb. 12a: Induktionsverhalten eines Ferro- und Paramagneten.

Abb. 12b: Permeabilitäten als Steigungsfunktion der Kurven in 12a.

Ein Teil der Neukurve ist mit "Vorsättigungsbereich" bezeichnet, weil im weiteren Verlauf der Arbeit unterschieden wird zwischen diesem Bereich, in dem reversible Drehungen der magnetischen Momente noch möglich sind und jenem Bereich, in dem das Material tatsächlich gesättigt ist. Dort ist bei vollständiger Parallelität aller Momente in Feldrichtung eine Erhöhung der Magnetisierung nicht mehr möglich.

Ursache für diesen nichtlinearen Verlauf der Neukurven bei Ferromagnetika sind kollektive Ordnungsvorgänge der magnetischen Momente im Festkörper, wie sie in Abschnitt 2.1 beschrieben wurden.

Die Gefüge-Eigenschafts-Korrelation (5) verlangt ausdrücklich die Nichtabhängigkeit der Materialkenngröße vom Erregerfeld, d.h. in einer Auftragung, wie Abb. 12 muß die Steigung eine Konstante sein.

Da im <u>ferro</u>magnetischen Fall μ eine Funktion von H ist, gilt B = μ (H)H, woraus folgt:

$$\frac{\mathrm{dB}}{\mathrm{dH}} = \mathrm{H} \frac{\partial \mu_{(\mathrm{H})}}{\partial \mathrm{H}} + \mu \frac{\partial \mathrm{H}}{\partial \mathrm{H}}$$
(7)

Mit $\partial H/\partial H = 1$ ist dB/dH nur dann eine Konstante, wenn der erste Term auf der rechten Seite Null ist. d.h. wenn

$$\frac{\partial \mu}{\partial H} = 0 \Rightarrow \mu_{(H)} = \text{konst}$$

Die Steigung µ nimmt nur im Vorsättigungsbereich einen nahezu konstanten, von H unabhängigen Wert an, d.h. im Vorsättigungsbereich gilt:

$$\mu = \frac{\mathrm{dB}}{\mathrm{dH}} = \mathrm{konst} \tag{8}$$

Das gleiche gilt für den Rayleighbereich. Auch dort ist die Steigung der Kurven nahezu konstant, vor allem, wenn nur die Umkehrpunkte der inneren Schleifen betrachtet werden [25]. Die Integration führt auf

 $B = \mu H + konst$ (9)

Die Integrationskonstante ist im <u>para</u>magnetischen Fall Null, die Neukurve beginnt am Ursprung. Im Gegensatz dazu ist im vorliegenden Fall die Konstante der Ordinatenabschnitt nach linearer Approximation des Vorsättigungsbereiches auf die y-Achse. Allerdings ist auch in diesem Vorsättigungsbereich die Steigung nur annähernd konstant; sie nimmt mit zunehmendem Erregungsfeld langsam ab und konvergiert gegen den Wert μ_0 im echten Sättigungsbereich. Diese Konvergenz ist rein theoretisch, da für das experimentelle Erreichen dieses Bereiches für Eisen unter normalen Versuchsbedingungen nicht erzeugbare H-Felder benötigt werden.

In Abb. 13 sind vier Neukurven dargestellt, gemessen an Sintereisenringen unterschiedlicher Porosität; das Ausgangspulver ist bei allen Ringen gleich (vgl. Abschnitt 5.1 und 5.3). Es wird angenommen, daß die Nahezu-Konstanz im sogenannten Vorsättigungsbereich (50 A/cm \leq H \leq Sättigungserregung) der Neukurven die Forderung nach Nichtabhängigkeit der Materialkenngröße für die Gefüge-Eigenschafts-Korrelation näherungsweise erfüllt ist und zwar insbesondere dann, wenn die zu vergleichenden Steigungen der vier Kurven bei ein und der selben Erregungsfeldstärke H ermittelt werden.

Zum einen aber sind die Steigungen sehr klein und apparativ nur sehr aufwendig meßbar, zum anderen aber gibt es keinen technologischen Anwendungsbereich für Erkenntnisse bezüglich eines unterschiedlichen Permeabilitätsverhaltens im Vorsättigungsbereich. Aber die Überlegungen bezüglich der H-Feldunabhängigkeit von μ im Sättigungsbereich führen zu einer weiteren, experimentell besser belegbaren und technologisch relevanteren Anwendung von (5): Es wird eine der paramagnetischen analoge Permeabilität definiert: $\mu_{\rm L} = B/H$. Dabei werden an den Neukurven im Vorsättigungsbereich der Sintereisenringe unterschiedlicher Porositäten die



Abb. 13: Gemessene Neukurven an Sintereisen unterschiedlicher Dichten.

B-Feldwerte bei der gleichen Erregungsfeldstärke H betrachtet (vgl. Abb. 13). Der Index L bei µL steht für Linearpermeabilität.

µL ist dann jeweils die Steigung der Geraden, die den Ursprung mit diesen Punkten verbindet. Die physikalische Rechtfertigung dafür, die Sintereisenringe durch diese Permeabilität zu beschreiben, liegt darin, daß alle Ringe aus dem gleichen Matrixmaterial (reinstes Eisen) und der gleichen Einlagerungsphase (Poren) in unterschiedlicher Konzentration C₁) bestehen. Die Magnetisierungsabläufe sind daher im Bereich des Steilanstiegs der Kurven gleich. Der entscheidende Unterschied liegt in der Größe der erreichten Magnetisierung. Wegen dieses Gleichverlaufs im Anfangsbereich der Kurven werden nur die erreichten Magnetisierungszustände, d.h. B-Feldwerte der verschiedenen Ringe bei bestimmten H-Feldwerten betrachtet und der Anfangsverlauf unberücksichtigt gelassen. Verliefe die Magnetisierung nicht hysteretisch sondern linear wie die eingezeichneten Geraden es beschreiben, so läge ein quasi-paramagnetischer Magnetisierungsverlauf vor, das Material könnte dann mit der Materialkonstanten µ beschrieben werden. Unter der Voraus-

 ρ [g/cm³]

setzung des anfänglichen Gleichverlaufs in den Kurven werden hier also Ferromagnetika als Quasi-Paramagnetika betrachtet.

4.3 Sonstige Gefüge-Eigenschafts-Korrelationen

Es gibt eine Vielzahl an Untersuchungen, die die Abhängigkeit diverser magnetischer Eigenschaften von der Gefügestruktur beschreiben. Die analytischen Zusammenhänge sind i.a. rein empirisch gefunden, so für die Koerzitivfeldstärke H_c durch eine Relation von Neel [26]:

$$H_{c} \sim \left(\frac{c_{D}}{d} \right)^{1/2}$$

mit $c_D = Volumenanteil$

d = Durchmesser der Einschlüsse

 $H_{cp} = konst. S_v^{1/2}$ [27]

mit H_{cp} = Anteil der H_C , hervorgerufen durch Poren S_v = spezifische Porenoberfläche

 $H_{ci} = konst N_{F}$

mit H_{ci} = Anteil der H_c , hervorgerufen durch Einschlüsse im Blockwanddurchmesser

 $N_{\rm F}$ = Anzahl der Einschlüsse pro cm²

 $H_{cg} = konst. d_g^{-1}$ [27,29,30]

mit H_{cg} = Anteil der H_c , hervorgerufen durch die Korngröße d_g = Korndurchmesser

[28]

Die Größe der Koerzitivfeldstärke wird bestimmt durch die Beweglichkeit der Blockwände, d.h. je beweglicher die Blockwände, desto weniger Energie ist notwendig, um das Material zu magnetisieren. Als ein Maß für die Blockwandbeweglichkeit wird i.a. die μ_{max} angenommen. Sie ist umso höher, je leichter sich die magnetischen Momente der Proben ausrichten lassen. Die empirisch gefundenen Korrelationen zwischen H_c und Mikrostruktur lassen sich daher auch auf die Abhängigkeit der μ_{max} von der Mikrostruktur übertragen. Für die Abhängigkeit der B_{max} von der Gefügestruktur liegen empirsch gewonnene Beziehungen vor, die sich i.a. linear zur Materialdichte verhalten [31]. So z.B. $B_{15} = 4,46 \cdot \rho - 19,38$ [32] und $B_{15} = 6,1 \cdot \rho - 31,3$ für Sintereisen [32], wobei B_{15} die Induktion bei einer Erregungsfeldstärke H von 12 A/cm (=15 Oe) und ρ die Materialdichte bedeuten. Die Konstanten ergeben sich aus dem Fit der Meßergebnisse und sind materialspezifisch. Andere Untersuchungen in [11] an reinem Sintereisen führen ebenfalls auf eine lineare Abhängigkeit der B_{max} von der Sinterdichte, wobei aber auch dort schon auf etwaige zusätzliche Abhängigkeiten des B_{max} von der Verteilung, Größe und Form der Porosität hingewiesen wird. Alle analytischen Ansätze zur Beschreibung des B_{max} -Verhaltens basieren auf empirische Erkenntnisse am speziellen Material mit spezieller Mikrostruktur; ein Ableiten einer Allgemeingültigkeit unter Einbeziehung von Konzentration und Form der Einlagerungen und Magnetisierbarkeit der Matrix ist daraus nicht möglich.

5. Experimenteller Teil

5.1 Vorversuche zur Überprüfung der Gefüge-Eigenschafts-Korrelation

Zur ersten Überprüfung der Gültigekeit von (5) wurden aus reinem Eisenpulver, Mannesmann MAG 400, Ringe mit unterschiedlichen Drücken gepreßt. Die Ringkerne hatten die Abmessungen $\emptyset_{außen} = 35$ mm, $\vartheta_{innen} = 25$ mm, Höhe = 10 mm, Profil rechteckig. Die Sintertemperatur betrug 1350 °C, Sinterdauer war 2 Std. Die erzielten Sinterdichten und Porositäten bezogen auf eine theoretische Dichte von 7,88 g/cm³ gibt Tab. 6 wieder. Eine typische Analyse des Ausgangsmaterials gibt Tab. 3 wieder, Tab. 4 ist die chemische Analyse zweier Ringe, die in reinem H₂ bzw. in Endogasatmosphäre gesintert worden sind.

Tab. 3: Chemische Analyse des Ausgangspulvers. Angaben in Gew.-%(Mitteilung des Sintermetallwerk Krebsöge).

Ele- mente	С	0	Si	Mn	Р	S	Cu	Ni	Мо	Cr
RZ 60:	0,04	0,30	0,08	0,16	0,011	0,011	0,05	0,05	0,02	0,07
RZ 400:	0,03	0,30	0,10	0,18	0,018	0,008	0,06	0,04	0,02	0,05

Tab. 4: Chemische Analyse von Sintereisenringen gleichen Ausgangsmate-rials, gesintert in verschiedenen Atmosphären. Angaben in Gew.-%.

С	S	0	N	Atmosphäre	
$0,014 \pm 0,004$	0,007	$0,23\pm0,01$	< 0,01	$\rm H_2$	
$0,08 \pm 0,001$	0,006	$0,28\pm0,01$	< 0,01	Endogas	

Aus den Tabellen ist eine Aufkohlung der in Endogas gesinterten Probe ersichtlich; rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen daran (Abb. 14) zeigen deutlich die dadurch hervorgerufene Perlitbildung. Um die Einflüsse einer C-haltigen Sinteratmosphäre auf das magnetische Verhalten auszuschließen [33,34], werden die Untersuchungen nur an H₂ gesinterten Ringen durchgeführt.


Abb. 14: REM-Bild der Perlitphase in Sintereisen.

Die Ringe wurden bewickelt mit 200 Windungen, Drahtdurchmesser 0,3 mm als Primärwicklung und mit 20 Windungen gleichen Materials als Sekundärwicklung.

5.2 Meßaufbau

Die Primärspule wird an einen bipolaren Gleichstromgeber (Heinzinger TNB 10-100) angeschlossen, der die Stromstärke, bei 0 A beginnend, kontinuierlich erhöht. Ein Parallelausgang liegt an der x-Achse des x-y-Schreibers (Kipp + Zonen, Typ BD 90) (Abb. 15). Wegen

$$H = \frac{nI}{1}$$

1

mit n = Windungszahl

I = Stromstärke

= mittlere Spulenlänge

ergibt sich eine kontinuierliche H-Felderhöhung, die auf der x-Achse mitgeschrieben wird. Aus dem Induktionsgesetz

$$\oint_{\mathbf{S}} \mathbf{Eds} = - \int_{\mathbf{F}} \mathbf{B} \mathbf{df}$$

(10)



Abb. 15: Schematischer Versuchsaufbau zur Messung von Hysteresisschleifen

folgt mit

$$\int_{S} Eds = U und \int_{F} \dot{B}df = \dot{\phi}$$

$$\Phi = magnetischer Fluß
$$U = elektrische Spannung$$

$$U = -\dot{\phi}$$

$$\Rightarrow \int_{t1}^{t2} Udt = -\int_{t1}^{t2} \dot{\phi}dt \Leftrightarrow \int_{t1}^{t2} Udt = -(\phi_{t2} - \phi_{t1})$$$$

$$\Rightarrow \int_{t^2}^{t^1} Udt = \phi_{t^2} - \phi_{t^1}$$

d.h., der in der Sekundärspule induzierte Spannungsstoß ist proportional der Flußänderung im Material zwischen zwei Zeitpunkten und somit proportional zur Änderung der Flußdichte B

$$\int_{t2}^{t1} Udt = (B_{t2} - B_{t1}) A$$
(11)

A = Querschnittsfläche des Ringes

Im Fluxmeter (Magnetphysik, Dr. Steingröwer GmbH, Typ EF 3C) werden diese Spannungsstöße infolge Primärstromerhöhung gemessen und summiert. Das Ausgangssignal des Fluxmeters, das auf die y-Achse des x-y-Schreibers gegeben wird, stellt die Summe aller B-Feldänderungen dar. Wenn zu Beginn der Messung das B-Feld Null war, d.h., wenn das Material nicht magnetisiert war, entspricht das Signal der aktuellen B-Feldstärke. Somit wird auf der Ordinate des x-y-Schreibers das B-Feld, auf der Abzisse das II-Feld mitgeschrieben. Ist das Material anfänglich nicht magnetisiert, so wird seine Neukurve aufgezeichnet, jener Graph, der zur Auswertung benötigt wird.

Zur Entmagnetisierung wird die Probe in ein magnetisches Wechselfeld mit abnehmender Amplitude gebracht.

5.3 Meßergebnisse

In Abb. 13, Abschnitt 4.2 sind die gemessenen Neukurven von Sintereisenringen unterschiedlicher Porosität dargestellt.

Aus ihr werden für verschiedene Werte von H die B_C -Werte aller Proben und damit die μ_{LC} -Werte ermittelt (Tab. 5), wobei μ_{LC} die in Abschnitt 4.2 definierte Linearpermeabilität des Composits ist.

	B _C [Vs/m ²]							
H [A/cm]	I	robenn	numme	r	I:	robeni	numme	r
	1	2	3 4		1	2	3	4
5	2,22	2,2	1,92	1,65	1,11	1,09	0,96	0,82
10	1,24	1,19	1,05	0,88	1,24	1,19	1,05	0,88
15	0,86	0,827	0,73	0,61	1,29	1,23	1,1	0,92
20	0,66	0,63	0,56	0,48	1,33	1,26	1,12	0,95
25	0,54	0,52	0,46	0,39	1,35	1,29	1,15	0,98
35	0,4	0,38	0,34	0,29	1,39	1,32	1,19	1,01
50	0,29	0,27	0,25	0,21	1,44	1,36	1,23	1,06

Tab. 5: Induktions- und Permeabilitätswerte, wie sie sich aus den Neukurvenmessungen an Sintereisenringen unterschiedlicher Porosität (Abb. 13) ergeben.

Für die Proben gelten folgende Kenngrößen:

Tab. 6: Spezifikationen der Sintereisenringe. P ist der Porositätsanteil in Prozent. P/100 entspricht der Konzentration C_D der Einlagerungsphase in Gleichung (3).

Probe	ρ[g/cm ³]	P [%]	1 - c _D	
1	7,2	8,6	0,91	
2	7,0	11,2	0,89	
3	6,6	16,2	0,84	
4	6,2	21,3	0,79	

Da bei allen Ringen das Matrixmaterial das gleiche ist und davon ausgegangen wird, daß oben beschriebene Gegenfeldeffekte von den Poren herrühren, kann in (vgl. Abschnitt 4.1)

$$B_{C} = B_{M} (1 - c_{D})^{x}$$
(12)

bzw.

$$\mu_{\rm LC} = \mu_{\rm LM} \left(1 - c_{\rm D} \right)^{\rm x} \tag{13}$$

für die Matrixpermeabilität μ_{LM} bzw. für die Induktion in der Matrix B_M bei allen Ringen jeweils der gleiche Werte eingesetzt werden kann, d.h., es wird angenommen, daß die magnetischen Prozesse innerhalb porenfreier Eisenkörner der Matrix bei allen Proben gleich sind, wenn das jeweils betrachtete Korn vom gleichen Erregungsfeld durchdrungen wird.

An Schliffen der vier Ringe wurden ebenen metallographischen Gefügeanalysen durchgeführt. Abb. 16a,b zeigen Mikroskopaufnahmen der Proben mit Dichten von $\rho = 6.2$ g/cm³ und $\rho = 7.2$ g/cm³, aus denen die unterschiedliche Porosität hervorgeht. Die Untersuchungen wurden an einem rechnergesteuerten Gefügebildanalysator IBAS2 der Fa. Kontron durchgeführt. Das Auswerteverfahren zur Ermittlung der für die Beziehung (5) notwendigen stereologischen Parameter findet man z.B. in [23]. Dort wird beschrieben, in welcher Weise die Einlagerungen durch Rotationsellipsoide angenähert werden und wie aus den sich ergebenden Achsenverhältnissen die Formfaktoren F bestimmt werden, mit denen die Poren charakterisiert werden. Als Orientierungsfaktor wurde $\cos^2 \alpha = 0,33$ bestimmt. Die Formfaktoren und die errechneten x-Werte (Gl. 5a) sind in Tab. 7 aufgeführt.

ρ[g/cm3]	7,2	7,0	6,6	6,2	
Х	1,57	1,65	1,80	1,95	
F	0,24	0,205	0,166	0,142	

Tab. 7: Gemessene Formfaktoren F und gerechnete Exponenten x für die Beziehung (5).

Aus Abb. 13 werden die Induktionswerte B_{C_1} des Ringes 1 ($\rho = 7,2$ g/cm³) an den Stellen H = 25 A/cm und H = 50 A/cm abgelesen (siehe Tab. 5); diese Werte sind $B_{C_1} = 1,35$ Vsm⁻² und $B_{C_1} = 1,44$ Vsm⁻². Zusammen mit den Exponenten x = 1,57 (aus Tab. 7) für den Ring 1 und (1 - C_D) = 0,91 (aus Tab. 6) kann nach (5) die Matrixinduktion B_{M_1} des Ringes 1 errechnet werden:



Abb. 16a,b: Gefügeaufnahmen von Sintereisenproben mit Dichten von $\rho = 6,2 \text{ g/cm}^3 \text{ und } \rho = 7,2 \text{ g/cm}^3.$

Obige Werte eingesetzt ergibt sich: $B_{M_1} = 1,57 \text{ Vsm} \cdot 2 \text{ für H} = 25 \text{ A/cm und}$ $B_{M_1} = 1,67 \text{ Vsm} \cdot 2 \text{ für H} = 50 \text{ A/cm}.$

Es wurde angenommen, daß die Matrixinduktion bei allen Ringen, unabhängig von ihrer Porosität, die gleiche ist. Damit lassen sich bei den Erregungsfeldstärken H = 25 A/cm und H = 50 A/cm die Induktionen der übrigen Ringe B_{C_2} , B_{C_3} , B_{C_4} bestimmen, wenn für (1 - C_{D_i}) und x_i (i = 2, 3, 4) die entsprechenden Werte aus den Tabellen 6 und 7 eingesetzt werden. Die so berechneten Werte sind in Tab. 8, 2. Spalte aufgeführt und den gemessenen Werte (aus Abb. 13) sowie den nach (2) gerechneten Werten gegenübergestellt. (Nach (2) berechnet bedeutet eine proportionale Abnahme der Magnetisierung bei zunehmender Porosität, vgl. Kap. 3).

Aus der Tab. 8 geht deutlich hervor, daß die Annahme einer zur Dichte ρ proportionalen Magentisierung bzw. Induktion, wie sie der Beziehung (2) zugrunde liegt, nicht gerechtfertigt ist. Und es wird auch deutlich, daß der Exponent x die erwähnten Entmagnetisierungseffekte, die zur Abweichung von der Proportionalität führen, in glänzender Weise beschreibt.

Aus

$$B_{M} = \frac{B_{C}}{(1 - C_{D})^{x}}$$
(15)

	(To mono o n	gerea		
	gemessen	nach (5)	nach (2)	
$\mathrm{B}_{\mathrm{C2}}\left[\mathrm{Vsm}^{-2} ight]$	1,29	1,30	1,32	
B _{C3} [Vsm-2]	1,15	1,15	1,25	H = 25 A/cm
B_{C4} [Vsm-2]	0,98	0,99	1,17	
B _{C2} [Vsm-2]	1,36	1,38	1,41	
B _{C3} [Vsm-2]	1,23	1,22	1,33	H = 50 A/cm
B _{C4} [Vsm-2]	1,06	1,04	1,25	

Tab. 8: Induktionen in Sintereisenringen unterschiedlicher Porosität.

errechnen sich für jeden Ring getrennt die Induktionswerte der Matrix B_M bei bestimmten Erregungsfeldern H, die im Idealfall bei allen Ringen gleich sein müssen. Tab. 9 gibt diese Werte für verschiedene Erregungsfelder H wieder und bestätigt die Erwartung.

Es läßt sich zusätzlich zeigen, daß (5) auch im tatsächlichen Sättigungsbereich, d.h. bei extrem hohen Erregungsfeldern noch Gültigkeit besitzt. Die Sättigung für hochreines Eisen liegt in der Größenordnung von 2,1 Vsm⁻² bis 2,2 Vsm⁻², was für Sintereisen mit $\rho = 7,2$ g/cm³ etwa 1,8 - 1,9 Vsm⁻² bedeuten würde.

Die dafür erforderlichen Erregungsfelder sind mit obiger Meßapparatur nicht erzeugbar. Abgesehen davon wäre die Feldhomogenität bei Feldern dieser Größenordnung nicht mehr gewährleistet. Allerdings lassen sich diese Sättigungsinduktionen unter Anwendung einfachster Ansätze berechnen. Ein solcher Ansatz zur mathematischen Beschreibung des Sättigungsbereiches ist die sog. Frölich-Kennelly-Beziehung [5,35]:

H [A/cm]	1	2	3	4	B _M [Vsm-2]
5	1,29	1,32	1,31	1,30	1,31 ± 0,01
10	1,44	1,44	1,44	1,39	$1,43 \pm 0,03$
15	1,50	1,49	1,51	1,46	$1,\!49\pm0,\!02$
20	1,54	1,53	1,53	1,50	$1{,}53\pm0{,}02$
25	1,57	1,56	1,57	1,55	$1,\!56\pm0,\!01$
35	1,61	1,60	1,63	1,60	$1,61 \pm 0,01$
50	1,67	1,65	1,68	1,68	$1,67 \pm 0,01$

Tab. 9: Matrixinduktionen B_M, von vier Sintereisenringen unterschiedlicher Porosität. Angaben in Vsm⁻².

$$\frac{1}{\mu} = a + bH \tag{16}$$

wobei $b = 1/B_S$, $\mu =$ differentielle Steigung der Neukurven.

6,6

6,2

Trägt man für die vier Ringe $1/\mu$ über H auf, so ergeben die Steigungen der Geraden die Sättigungsinduktionen. In Abb. 17 ist die Auftragung vorgenommen worden, Tab. 10 gibt in der zweiten Spalte die aus (5) errechneten Werte B_S für Sättigungsinduktionen an.

 multen bei allen Kingen gleich sein. BSM-werte gerechnet nach (1).

 ρ [g/cm³]
 BS [Vsm-2]
 1 - cp
 BSM [Vsm-2]

 7,2
 1,89
 0,91
 2,2

 7,0
 1,75
 0,89
 2,12

0,84

0,79

Tab. 10:	Bs wur net. Di müßter rechne	de aus der Frölic e Matrixinduktion bei allen Ringe t nach (1).	ch-Kennelly-Bezi onen in der Sätti en gleich sein. B _S	iehung errech gung B _{SM} _M -Werte ge

B _{SM}	=	2,1	6 V	′sm-2±	: 2	%
-----------------	---	-----	-----	--------	-----	---

2,23

2,17

Die Werte der Sättigungsinduktion BS der verschiedenen Ringe, eingesetzt in

1,63

1,37



Abb. 17: Permeabilitätsverhalten der Kerne aus Abb. 13, aufgetragen gemäß der Frölich-Kennelly-Beziehung.

führen auf die Werte für die Sättigungsinduktionen derMatrix (kompaktes Eisen) B_{SM} ; sie sind in Spalte 4 der Tab. 10 aufgeführt. Meßungenauigkeiten führen hier auf einen Fehler von $\leq \pm 5$ %. Trotzdessen wird aus der Konstanz der Matrixwerte wieder deutlich, daß die Beziehung (5) auch für den Sättigungsbereich gilt. Aus der Kenntnis des Matrixwerte B_{SM} , der sich aus Messung an einer Probe ergibt, kann auf die Sättigungswerte B_S für Werkstoffe beliebiger Porosität geschlossen werden.

Damit läßt sich (5) für den gesamten Bereich der Neukurve, außer für den anfänglichen Steilanstiegsbereich, anwenden. Diese Beziehung muß auch gelten für die Anfangspermeabilität, da es sich hier um nahezu vollständig reversible Prozesse handelt. Siehe Abb. 9.

6. Messung an einer Großserie von Sintereisenringkernen

6.1 Änderung des Meßaufbaus

Aus den ersten gewonnenen Ergebnissen wurde deutlich, daß die Gefüge-Eigenschaftskorrelation von Ondracek auch auf das Induktionsverhalten zweiphasiger Werkstoffe angewendet werden kann. Beide Einflüsse der Poren, die Reduzierung des magnetischen Materials und das Entstehen von Entmagnetisierungsfeldern, werden berücksichtigt. Bei den Vorversuchen wurde nur ein kleiner Porositätsbereich abgedeckt. Um die Anwendbarkeit der Gefüge-Eigenschaftskorrelation sicher zu bestätigen, wurden für einen Großversuch Sintereisenringe mit einer Porenkonzentration zwischen 4 Vol.-% und 26 Vol.-% hergestellt. In der Meßapparatur wurde das Netzgerät ersetzt durch ein größeres, Heinzinger TNB 35-210, um größere H-Felder zu erzeugen. Das Netzgerät erlaubt eine externe Steuerung mit einem Gleichspannungssteuersignal zwischen - 10 V und + 10 V. Die Ausgangsstromstärke des Netzgerätes ist proportional der Steuerspannung. Ein entsprechendes Steuernetzteil wurde entwickelt, bei dem über zwei Tastrelais Spannungserhöhung oder -erniedrigung gewählt werden konnte. Das automatische An- oder Abschwellen war linear in der Zeit mit kontinuierlich wählbaren Rampen zwischen 10 Vsec-1 und 0,1 Vsec⁻¹. Die Rampe war während der Messung veränderbar. Dadurch war es möglich, die gesamte Hysteresiskurve ohne Sprünge zu durchfahren. In Steilanstiegsbereichen konnte die Stromveränderung langsam eingestellt werden, damit der x-y-Schreiber das Signal mitschreiben konnte. In den Sättigungsbereichen wurde eine steile Rampe gewählt, um die großen Erregungsströme nur kurzzeitig durch die Primärspule fließen zu lassen und damit eine Kernerwärmung zu vermeiden.

6.2 Beschreibung der Meßproben und gefügeanalytische Untersuchungen

Eisenpulver MAG WP400, Mannesmann, wurde mit Drücken zwischen 5,5 t/cm² und 8 t/cm² zu Ringkernen mit Gründichten P₁ zwischen 6,02 g/cm³ und 7,52 g/cm³ verpreßt. Anschließendes vierstündiges bzw. 16-stündiges Sintern in H₂-Atmosphäre führte auf Sinterdichten wie sie in Tab. 11 wiedergegeben sind. Im folgenden werden die Ringkerne wie folgt bezeichnet: Der Kern 3-5 entspricht in der Tabelle dem Ring in der <u>3</u>. Spalte, Code <u>5</u>, also der Kern mit einer Dichte von $\rho = 7,34$ g/cm³, gesintert bei 1300 °C.

	G	1 850 °C	2 1000 °C	3 1300 °C	4 1400 °C	5 1400 °C
Code 2	6,02	5,84	5,85	6,11	6,34	6,52
Code 3	6,35	6,40	6,41	6,46	6,75	6,80
Code 4	6,78	6,75	6,80	6,81	7,06	7,14
Code 5	7,14	7,21	7,14	7,34	7,37	7,33
Code 5K	7,52	7,49	7,46	7,47	7,58	7,57

Tab. 11: Sinterdichten von Eisenringen [g/cm³]. Die Ringe in Spalte 5 wurden 16 Stunden, die restlichen nur 4 Stunden gesintert. In der Spalte G sind die Gründichte aufgeführt.

Die Abmaße der Ringe waren: Höhe = 5,05 mm, $\emptyset_{außen} = 50,0$ mm, $\emptyset_{innen} = 39,5$ mm.

Die Kerne wurden mit Kupferdraht, \emptyset 0,71 mm, 1330 Windungen primärseitig bewickelt, sekundäre Windungszahl = 20.

Die gefügeanalytischen Untersuchungen führten für alle Kerne auf einen Orientierungsfaktor von $\cos^2 a = 0,33$, d.h. es liegt eine willkürliche Orientierung der Poren vor.

Die ermittelten Formfaktoren sind zusammen mit den nach Gl. 5a errechneten x-Werten in Tab. 12 aufgeführt.

Es wurden die Neukurven der Ringe aufgenommen und als vergleichende Eigenschaftskenngröße die erreichte Induktion bei einer Erregung von H = 50A/cm und 80 A/cm gewählt.

6.3 Meßergebnisse

Die gemessenen Induktionswerte sind in Tab. 12 in der mit B_{gem} bezeichneten Spalte aufgelistet. Zusammen mit den gelisteten Werten für die Porenkonzentration c_D und den ermittelten Werten für den Exponenten x wurde für alle Ringe mit Gl. (15) die Matrixinduktionen B_M errechnet. Diese Werte müssen für alle Ringe konstant sein. Wie aus der Tabelle ersichtlich, weichen die B_M -Werte für die Ringe mit hohen Porenkonzentrationen deutlich vom Mittelwert $B_M = 1,63$ Vsm-2 ab. Grund dafür ist, daß die Gefüge-Eigenschaftskorrelation nur für Einlagerungsgefüge gültig ist. Bei c_D-Werten von 20 % und mehr tritt allmählich Durchdringungsgefüge auf. Schwankungen in den B_M -Werten bei den Ringen mit c_D < 7 % sind auf die Meßungenauigkeiten bei der

Ring- Nr.	ρ [g/cm ³]	(1-c _D)	F	x	B _{gem} [Vsm ⁻²]	B _M [Vsm⁻2]	BC Vsm-2
1-2	5,84	0,74	0,143	1,94	0,7	1,26	0,91
1-3	6,4	0,81	0,139	1,97	1,0	1,51	1,08
1-4	6,75	0,86	0,141	1,96	1,2	1,61	1,21
1-5	7,21	0,91	0,152	1,88	1,32	1,58	1,37
2-2	5,85	0,74	0,147	1,91	0,71	1,26	0,91
2-3	6,41	0,81	0,168	1,79	1,03	1,5	1,12
2-4	6,8	0,86	0,172	1,77	1,19	1,55	1,32
2-5	7,14	0,91	0,181	1,73	1,39	1,64	1,39
2-5K	7,46	0,95	0,179	1,74	1,50	1,64	1,48
3-2	6,11	0,78	0,155	1,86	0,84	1,33	1,03
3-3	6,46	0,82	0,151	1,89	1,08	1,57	1,12
3-4	6,81	0,86	0,148	1,91	1,24	1,65	1,22
3-5	7,34	0,93	0,157	1,85	1,46	1,67	1,42
3-5K	7,47	0,95	0,177	1,75	1,53	1,67	1,48
4-2	6,34	0,8	0,17	1,78	1,04	1,55	1,09
4-3	6,75	0,86	0,157	1,85	1,23	1,62	1,24
4-4	7,06	0,9	0,159	1,84	1,41	1,71	1,34
4-5	7,37	0,84	0,187	1,71	1,52	1,69	1,45
4-5 K	7,58	0,96	0,175	1,76	1,63	1,73	1,52
5-4	7,14	0,91	0,142	1,95	1,38	1,66	1,35
5-5	7,33	0,93	0,164	1,81	1,45	1,65	1,43
5-5K	7,57	0,96	0,175	1,76	1,59	1,71	1,52

 Tab. 12:
 Gemessene und gerechnete Induktionswerte von Sintereisenringen unterschiedlicher Gefügestruktur.

 $B_{M} = 1,63 \text{ Vsm}^{-2}$

. ..

Bestimmung der Konzentration, des Form- und des Orientierungsfaktors als Folge des begrenzten Auflösungsvermögens des Bildgefügeanalysators zurückzuführen. Zur Demonstration der Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment wurde in Gl. (5) der Mittelwert $\overline{B}_{M} = 1.63$ Vsm⁻² eingesetzt und der Compositwert errechnet. In Abb. 18 sind gerechnete und gemessene Werte aufgetragen, die rechnerisch ermittelten Werte sind in Tab. 12 in der letzten Spalte aufgeführt. In Abb. 18 ist ebenfalls der Verlauf eingezeichnet, wenn eine lineare Abhängigkeit zwischen Induktion und Dichte angenommen wird. Der deutliche Unterschied zwischen beiden ist auf den zusätzlichen Einfluß der Entmagnetisierungsfelder zurückzuführen. Der eingangs erwähnte Ansatz von Warlimont und Stäblein $B_C = B_M (1 - c_D)^{1,5}$ kann mit der Gefüge-Eigenschaftskorrelation als ein Spezialfall erklärt werden. Wird nämlich ein Orientierungsfaktor $\cos^2 \alpha = 0.33$ und ein Formfaktor F = 0.33 angenommen, was bedeutet, daß die Poren kugelförmig sind, ergibt sich ein Exponent von x = 1,5. Wenn die Einlagerungen statistisch orientiert sind und keine extremen Formen aufweisen, ist dieser Ansatz eine gute Näherung.



Abb. 18: Induktionen von Sintereisen unterschiedlicher Porositäten gemessen bei einer Erregungsfeldstärke von $H = 50 \text{ Acm}^{-1}$.

7. Untersuchungen an Eisen-NiZn-Ferritkernen

7.1 Beschreibung der Kerne

Es wurden homogene Pulvermischungen aus Ni_{0,4}Zn_{0,6}Fe₂O₄-Pulver, NiZn-Ferrit Vogt Fi222 der Fa. Vogt Electronic, Passau, und Eisenpulver ABC 100, Höganäs, in elf unterschiedlichen Mischungsverhältnissen Eisen/Ferrit hergestellt. Der massenprozentige Einsanteil wurde dabei zwischen 0 und 100 % in 10 %-Schritten variiert. Die Pulvermischungen wurden mit Drücken zwischen 2 t/cm² und 12 t/cm² in Schritten von 2 t/cm² verpreßt, als Preßhilfsmittel wurde PVA verwendet. In Abb. 19a,b sind die Gründichten über den massenund volumenprozentigen Ferritanteil aufgetragen. Die Abmaße der Ringe waren: $\emptyset_{außen} = 50$ mm, $\emptyset_{innen} = 32$ mm, Höhe = 6 mm. Der PVA wurde bei 420 °C in N₂-Atmosphäre bei einer Haltezeit von einer Stunde ausgetrieben. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 50 °C/Std, abgekühlt wurde durch Ofenabschalten. Die Ringe wurden anschließend in reinem Argon bei 850 °C vier Stunden lang gesintert, die Aufheizgeschwindigkeit betrug 200 °C/Std, die Abkühlung auf 100 °C erfolgte in 18 Std. Die Sinterdichten wurden durch Auftrieb in Ethanol bestimmt, sie sind in den Abb. 20a,b dargestellt.

Im folgenden werden die Kerne mit n-m bezeichnet, wobei m für den Preßdruck in t/cm² steht. n repräsentiert den massenprozentigen Anteil des Eisens. n = 1 bedeutet 0 %, n = 2 meint 10 % Eisen bis hin zu n = 11, was 100 Gew.-% Eisen bedeutet. In Tab. 13 sind die gewichtsprozentigen Eisenanteile mit c_{m_1} , die volumenprozentigen Anteile des Eisens und des Ferrits mit c_{v_1} und c_{v_2} , das Porenvolumen mit V_{pore} und der volumenprozentige Porenanteil mit c_D bezeichnet.



Abb. 19a,b: Preßlingsdichten der Eisen-Ferritkerne



Abb. 20a, b: Sinterdichten der Eisen-Ferritkerne

Ring	c _{m1}	$\mathbf{c}_{\mathbf{V}_1}$	c_{V_2}	B _C Vsm-2		Ring	c _{m1}		cv2	B _C [Vsm-2]
1-2	0,0	0,0	1,0	0,31		7-2	0,6	0,359	0,641	
1-4	,,	"	,,	0,33		7-4	"	0,381	0,619	
1-6	,,	"	"	0,40		7-6	,,	0,410	0,59	0,45
1-8	,,	"	"	0,42		7-8	"	0,418	0,582	(defekt)
1-10	,,	"	"	0,41		7-10	"	0,417	0,583	0,46
1-12	"	"	"	0,4		7-12	"	0,428	0,572	
2-2	0,1	0,049	0,951	0,19	1	8-2	0,7	0,475	0,525	0,54
2-4	,,	0,052	0,948	0,23		8-4	,,	0,495	0,505	0,66
2-6	,,	0,053	0,947	0,23		8-6	"	0,516	$0,\!484$	0,63
2-8	,,	0,055	0,945	0,17		8-8	,,	0,518	0,482	(defekt)
2-10	,,	0,056	0,944	0,22		8-10	"	0,531	0,469	>>
2-12	"	0,057	0,943	0,18		8-12	,,	0,514	0,486	0,57
3-2	0.2	0,101	0,899	0,1	1	9-2	0,8	0,601	0,399	0,645
3-4	"	0,103	0,897	0,09		9-4	"	0,664	0,336	1,01
3-6	"	0,104	0,896	0,09		9-6	,,	0,672	0,338	1,025
3-8	"	0,108	0,892	0,1		9-8	"	0,682	0,318	1,08
3-10	,,	0,109	0,891	0,1		9-10	"	0,670	0,33	0,97
3-12	>>	0,111	0,889	0,09		9-12	,,,	0,686	0,314	1,08
4-2	0,3	0,149	0,851	0,1	1	10-2	0,9	0,738	0,262	1,07
4-4	,,	$0,\!157$	0,843	0,1		10-4	"	0,793	0,207	1,25
4-6	,,	0,162	0,838	0,12		10-6	"	0,82	0,18	1,46
4-8	>>	0,163	0,837	0,12		10-8	"	0,827	0,173	1,48
4-10	>>	0,168	0,832	0,11		10-10	"	0,833	0,167	1,37
4-12	>>	0,169	0,831	0,11		10-12	,,	0,838	0,162	1,53
6-2	0,5	0,289	0,711	0,24		11-2	1,0	0,78	0,22	1,27
6-4	>>	0,307	0,693	0,23		11-4	"	0,88	0,12	1,64
6-6	>>	0,303	0,967	0,25		11-6	"	0,93	0,07	1,85
6-8	>>	0,308	0,692	0,25		11-8	,,	0,95	0,05	1,95
6-10	>>	0,316	0,684	0,28		11-10	,,	0,961	0,039	1,98
6-12	>>	0.311	0.689	0.25		11-12	,,	0,965	0,035	1,97

Tab. 13:Gewichts- und volumenprozentige Anteile der ferromagnetischen (c_{m_1}, c_{v_1}) und der nicht ferromagnetischen bzw. ferritischen Phase (c_{v_2}) von Eisen-
NiZn-Ferrit-Ringkernen.

7.2 Erste Meßergebnisse

Die Ringe wurden bewickelt mit 850 Windungen Kupferdraht mit einem \emptyset von 0,7 mm, sekundärseitig wurden wieder 20 Windungen aufgetragen. Als vergleichende Materialeigenschaftskenngröße wurden die erreichten Induktivitäten bei H = 535 A/cm genommen. Die Meßergebnisse an Ringen mit einem nahezu konstanten Porenvolumen von 22 % sind in Abb. 21 dargestellt. Es



Abb. 21: Induktionsverhalten von Eisen-NiZn-Ferrit-Kernen bei konstanter Porosität und unterschiedlichem Eisenanteil.

führte zu einem unerwarteten Resultat. Es wurde ein, wenn auch nicht lineares, so doch kontinuierliches Ansteigen der Induktion bei zunehmendem Eisenanteil erwartet, da das Ni-Zn-Ferrit eine Sättigungsmagnetisierung von etwa 0,5 Vsm-2, das Eisen eine von 2,15 Vsm-2 aufweist. Phasendiagramme Ni-Zn-Ferrit-Eisen existieren nicht. In Abb. 22a,b sind die Hysteresiskurven der Ringe gemeinsam dargestellt, die bei 6 t/cm² gepreßt wurden. Der Eisenanteil variiert zwischen 0 Gew.% (Ring 1-6) und 80 Gew.% (Ring 9-6). Man erkennt, wie die Induktion von Ring 1-6 bis Ring 4-6 (30 Gew.% Eisen) abnimmt und anschließend bei höheren Eisenanteilen wieder zunimmt. Aus Abb. 22b ist ersichtlich, wie die hysteretischen Eigenschaften sich verändern. Die Proben 3-6 und 4-6 ähneln sehr stark einem Paramagneten. Beim Ring 9-6 beträgt die Maximalpermeabilität $\mu_{max} = 190$, bei Proben 11-6 ist $\mu_{max} = 1750$ und beim Ring 3-6 nur $\mu_{max} = 5,6$. Zur Klärung dieses Verhaltens wurden röntgeno-







Abb. 22b: Hysteresiskurvenschar von Eisen-NiZn-Ferrit-Kernen verschiedener Mischungsverhältnisse.

- 51 -

graphische, mösbauerspektroskopische, Mikrosonden-, optisch mikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen auf, daß das Material, entgegen allen Erfahrungen, bei diesen Sinterbedingungen thermodynamisch sich nicht stabil verhält.

7.3 Untersuchungen zur Materialcharakterisierung

Die Ringe wurden aufgeschnitten und metallographisch präpariert. Mikroskopaufnahmen (Abb. 23a bis d) belegen die Phasenneubildungen in Abhängigkeit vom Eisengehalt. Die REM-Aufnahmen (Abb. 24) zeigen die Kristallstrukturveränderungen der Ferritphase. Die erste Annahme war, daß eine Substitution von Zn-Atomen durch Fe-Atome stattgefunden hat. Dadurch wäre, wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, eine Reduzierung der Magnetisierung erklärbar. Bei dieser Substitution hätte sich der Anteil der zweiwertig gebundenen Fe-Atome erhöhen müssen. Die Mößbauerspektroskopie ist eine geeignete Untersuchungsmethode, die Bindungsverhältnisse von Fe-Atomen nachzuweisen.

Proben der bei 850 °C gesinterten Proben wurden pulverisiert in die Probenhalter einer Mößbauerspektroskopieanlage gebracht; als Quelle wurde ⁵⁷Co-Rh benutzt. Während das Mößbauerspektrum des reinen NiZn-Ferrits den Literaturspektren entspricht, ist im Gegensatz dazu im Spektrum der Proben 3-6 (20 Gew.% Eisen) lediglich das Dublett von FeO erkennbar (Abb. 27a). Die Mößbauerdaten (Quadrupolaufspalung $\Delta Q = 0,73$ mm/sec, Isomerieshift I = 0,84 mm/sec) stimmen ebenfalls mit den Literaturwerten überein [36,37,38]. Daraus folgt, daß nicht die atomare Substitution sondern eine andersartige Materialumwandlung stattgefunden hat.

Zum gleichen Schluß führen die röntgendiffraktographischen Untersuchungen. Abb. 25a zeigt Diffraktogramme von Proben mit unterschiedlichen Eisenanteilen, Tab. 14 gibt einen Überblick über die detektierten Röntgenreflexe. In ihr sind auch die Daten von Ringen eingetragen, die bei 950 °C eine halbe Stunde lang gesintert worden sind.

Bei der Probe 5-6 (40 Gew. % Eisen) sind in den Diffraktogrammen ein a-Eisen-Peak und drei FeO-Peaks erkennbar (Tab. 14). An diesem Ring wurden Mikrosondenuntersuchungen durchgeführt, mit denen das Vorhandensein von vier Phasen nachgewiesen werden konnte: a-Fe, (Fe,Ni)-Mischkristall mit 5 % Ni in Lösung, FeO und FeZnO₂. Abb. 26 gibt Linescans dieser Probe wieder, die ein qualitatives Profil der Phasen darstellen. Man erkennt, daß z.B. Zn und O



Abb. 23: Gefügeaufnahmen von Kernen mit einem Eisengehalt von 20 %, 40 % 60 % und 80 %.





Abb. 24: REM-Bilder der Ferritphasen von Kernen mit 0 %, 20 % und 40 % Eisenanteil. meistens gepaart auftreten und daß Zn und Ni entgegengesetzte Maxima haben. Quantitative Aussagen über die Elementzusammensetzung wurden aus Punktanalysen gewonnen. In dem Mößbauerspektrum dieser Probe (Abb. 27a,b) sind die sechs Eisenpeaks erkennbar. Das FeO-Dublett kann eindeutig identifiziert werden, da es bei den gleichen Geschwindigkeiten liegt wie beim Ring 3-6. Es tritt aber noch ein weiteres Dublett auf (v = -0,235 mm/sec und v = +0,577 mm/sec). Da die Mikrosondenuntersuchung keine weitere als die vier oben erwähnten Phasen identifiziert, muß das Dublett von der FeZnO2-Phase herrühren. Die Isomerieverschiebung beträgt I_S = 0,165 mm/sec, die Quadrupolaufspaltung 0,8 mm/sec; vergleichbare Literaturdaten existieren nicht. Ebenfalls gibt es keine Röntgendiffraktometriedaten dieser Phase. In Tab. 14 sind die detektierten FeZnO2-Reflexe miteingetragen. Ein Zustandsdiagramm Fe-Zn-O existiert nicht. Alle Untersuchungen lassen den eindeutigen Schluß zu, daß sich bei einer Sinterung von Fe-angereicherten NiZn-Ferritpreßlingen in Inertgasatmosphäre eine FeZnO2-Phase bildet.

Der (Fe,Ni)-Mischkristall ist weder im Röntgendiffraktogramm noch im Mößbauerspektrum identifizierbar. Ursache dafür ist, daß Eisen und Nickel einen nahezu gleichen Atomradius haben (Fe = 124,1 pm, Ni = 124,6 pm) und als benachbarte Übergangselemente (Z von Fe = 26, Z von Ni = 27) wegen der Beset zung der 4s-Niveaus eine ähnliche chemische Bindung eingehen. Die Verän derung des kubischen Eisengitters durch den Einbau von 5 % Ni müßte in den Diffraktogrammen auf Doppelpeaks führen, die aber nicht auflösbar sind. Da die Elektronenkonfiguration der Eisenatome sich durch den Ni-Einbau auch nicht ändert, sind auch in den Mößbauerspektren keine Dubletts auflösbar.

In Abb. 28 sind die Mößbauerspektren der Proben 4-6 und 6-6 dargestellt. Man erkennt, daß sich bei der Probe 4-6 der a-Fe-Peak nur schwach ausgeprägt ist. Die Schulter im Spektrum, herrührend vom FeZnO₂, ist vorhanden, der Dop pelpeak bei v = 0.5 mm/sec, verursacht vom FeZnO₂ und FeO, ist erkennbar. Besser auflösbar ist der a-Fe-Peak im Spektrum der Probe 6-6, er liegt bei v =0,80 mm/sec, die FeO-Peaks liegen bei 0,5 mm/sec. Der rechte FeO-Peak und der linke FeZnO₂-Peak sind gut erkennbar, während die übrigen Peaks der jeweiligen Dubletts nicht aufgelöst werden. Hier ist aber die Schulter im Spektrum vom FeZnO₂-Peak schon deutlich schwächer ausgeprägt als bei der Probe 5-6, der zweite FeZnO₂-Peak läßt sich nicht mehr auflösen. Im Mößbauerspektrum der Probe 7-6 ist kein FeZnO₂ mehr nachweisbar. Das Spektrum besteht nur noch aus den a-Fe- und FeO-Peaks.



- 56 -

2	-6	3	-6	4	-6	5	-6	6	-6	7	-6	8	-6
850	950	850	950	850	950	850	950	850	950	850	950	850	950
							31,8	28,75	28,8				
35,44	35,4	36,06	36,4	36,4	36,4	36,4	36,2	36,25	36,3	36,0	36,2		
		42,0	42,3	42,2	42,2	42,1	42,0	42,0	42,0	42,0	41,8	42,0	42,0
		44,0	44,3	43,9	43,9		43,8						
			51,6			44,7	44,6	44,8	44,8	44,7	44,6	44,8	44,7
56,9	56,9			58,8	58,8								
		60,9	61,2	61,1	61,0	61,1	61,0	61,0	61,0	60,9	60,7		
62,4	62,5			62,0	62,1								
							64,7	65,2	65,1		64,8	65,0	65,1

Tab. 14:Röntgenreflexe von Eisen-NiZn-Ferrit-Ringen mit Eisenkonzentration zwischen 10 Gew.% (2-6)und 70 Gew.% (8-6), die bei 850 und 950 °C gesintert wurden.



Abb. 26: Mikrosonden-Linescan der Probe 7-6/850 (oben) und 5-6/850.







Abb. 27b

Abb. 27c

Mößbauerspektren der Proben 5-6/850 (Abb. 27a,b) und 3-6/850.



Abb. 28: Mößbauerspektren der Proben 4-6/850 (unten) und 6-6/850.

Zusammengefaßt bedeutet das: bei einer Sintertemperatur von 850 °C und einer Haltezeit von 4 Std. wird bei geringem Eisenzusatz das Spinellgitter des NiZn-Ferrits zerstört unter Bildung von (Fe,Ni)-Mischkristall mit 5 % Ni in Lösung, FeO, FeZnO₂ und a-Fe. FeO und FeZnO₂ sind, wie aus den Mößbauerspektren zu ersehen ist, paramagnetisch. a-Fe und der (Fe,Ni)-Mischkristall verhalten sich bezüglich der Sättigungsmagnetisierung vergleichbar und können als eine Phase betrachtet werden. M.a.W, es liegt ab einer Eisenkonzentration von 20 Gew.-% an ein Werkstoff vor, der aus einer ferromagnetischen und einer para- bzw. unmagnetischen Phase besteht, also magnetisch betrachtet ein Zweiphasen-Werkstoff, bei dem die ferromagnetische Phase über den gesamten Konzentrationsbereich von 20 bis 100 Gew.-% variiert wird.

7.4 Gefüge-Eigenschafts-Korrelation und Vergleich mit dem Experiment

Die Gefüge-Eigenschafts-Korrelation wurde von B. Schulz auf die Anwendbarkeit für Durchdringungsgefüge erweitert [24]:

$$(1 - c_D)(\lambda_M - \lambda_C) \left[\frac{2(1 - \cos^2 \alpha)}{\lambda_M + \lambda_C} + \frac{\cos^2 \alpha}{\lambda_C} \right] = c_D(2 - \cos^2 \alpha)$$
(17)

Mit einem Orientierungsfaktor von $\cos^2 \alpha = 0,33$ kann diese Gleichung umgeschrieben werden in:

$$B_{\rm C} = \frac{B_{\rm M}}{10} \left\{ (4 - 9 c_{\rm D}) + \sqrt{(4 - 9 c_{\rm D})^2 + 20 (1 - c_{\rm D})^2} \right\}$$
(18)

cD ist wieder die volumprozentige Konzentration der nichtmagnetischen Phase. Die bisher verwendete massenprozentige Konzentration wurde in die volumenprozentige umgerechnet. In Tab. 13 bedeuten c_{m_1} und c_{v_1} die massenbzw. volumenprozentigen Konzentrationen der ferromagnetischen Phase, c_{v_2} die volumenprozentige Konzentration der nichtmagnetischen Phase. In der Spalte B_C sind die gemessenen Induktionen eingetragen. Die Meßwerte wurden wieder bei einem Erregungsfeld von H = 535 A/cm genommen.

Für obige Gleichung wird der Sättigungswert der ferromagnetischen Phase B_M benötigt. Dieser wurde wie in Abschnitt 5.2 ermittelt und zwar aus den Reineisenproben, also aus den Ringen 11-x. Er ergibt sich zu $B_M = 2,15$ Vsm⁻². In Abb. 29 sind die gemessenen und gerechneten B_C -Werte über die Konzentration der ferromagnetischen Phase aufgetragen. Während insgesamt eine hervorragende Übereinstimmung zwischen Meß- und Rechenwerte erzielt wird, sind im unteren Eisen-Konzentrationsbereich deutlich Abweichungen vorhanden.

Das läßt sich damit erklären, daß bei geringem Eisenzusatz noch teilweise eine ferrimagnetische Restphase existiert. Die Berechnungen basieren aber darauf, daß neben der Eisenphase keine weitere ferromagnetische Phase vorhanden ist. Aus der Übereinstimmung von Meß- und Rechenergebnissen läßt sich ableiten, daß bei einer volumenprozentigen Eisenkonzentration ab 20 % ein Durchdringungsgefüge von einer ferromagnetischen und einer nichtmagnetischen Phase vorliegt. Rechnungen unter der Annahme, daß auch in diesem Konzentrationsbereich ein Einlagerungsgefüge vorliegt, führen zu deutlichen Abweichungen von den experimentellen Ergebnissen.



Abb. 29: Induktionen von Eisen-NiZn-Ferrit-Kernen unterschiedlicher Mischungsverhältnisse.

Das Durchdringungsgefüge geht bei einer volumenprozentigen Eisenkonzentration von mehr als 80 % allmählich in ein Gefüge über, bei dem eine nichtmagnetische Phase in einer Eisenmatrix eingelagert ist. Von dort an ist die Gl. (5) wieder anwendbar. Verfährt man analog zu den Rechnungen in Abschnitt 6.3, so kommt man auf Meß- und Rechenergebnisse, wie Tab. 15 sie wiedergibt. Aus ihr ist nicht nur die erwartete Übereinstimmung zu ersehen, sondern es kann die Konvergenz zwischen den Gleichungen, die das Einlagerungs- und das Durchdringungsgefüge beschreiben, deutlich gemacht werden. Diese Konvergenz muß auch im unteren Konzentrationsbereich der Eisenphase vorhanden sein, weil auch dort, wie aus Mikroskopaufnahmen hervorgeht, ein Einlagerungsgefüge vorhanden ist. Allerdings zeigt die Aufnahme der Probe mit 20 Massen% Eisen schon deutliches Durchdringungsgefüge. Diese Konvergenz im untersten Bereich läßt sich aber nicht zeigen, weil dort 1) keine konstanten Phasen und 2) mehr als eine ferromagnetische Phase vorhanden ist.

Eine weitere Grünlingserie, identisch mit der für die eben beschriebenen Versuche, wurde bei 950 °C eine halbe Stunde lang in Argon gesintert und metallographisch und physikalisch untersucht. Die Mikroskopaufnahmen zeigt die Abb. 30. Es sind keine Unterschiede zu den in Abb. 23 erkennbar. Die Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen sind in Tab. 14 mit ein-

Ring Nu	B _C [Vsm ⁻²]						
ning-ni.	gemessen	gerechnet					
11-2	1,27	1,27					
11-4	1,64	1,64					
11-6	1,85	1,84					
11-8	1,95	1,93					
11-10	1,98	1,97					
11-12	1,97	1,97					
10-4	1,31	1,32					
10-6	1,46	1,41					
10-8	1,48	1,44					
10-10	1,37	1,46					
10-12	1,53	1,48					

Tab. 15:Induktionen von Eisen-NiZn-Ferrit-
Kernen mit hohem Eisenanteil.

getragen. Auch dort treten keine nennenswerten Unterschiede auf. Die mößbauerspektroskopischen Untersuchungen zeigen ebenfalls vergleichbare Ergebnisse. Abb. 31 zeigt einen Ausschnitt aus dem Mößbauerspektrum der Probe 5-6/950. Für die FeZnO₂-Phase gilt: $J_S = 0,151$ mm/sec, $\Delta Q = 0,794$ mm/sec. Es ist daraus zu schließen, daß das Material nach beiden Sinterprozessen den gleichen Gleichgewichtszustand hat.



Abb. 31: Mößbauerspektrum der Probe 5-6/950.

Die Gefüge-Eigenschafts-Korrelation von Ondracek ist anwendbar auf die Beschreibung des Induktionsverhaltens zweiphasiger Werkstoffe. Welchen Nutzen kann man daraus ziehen? Nun, es ist deutlich geworden, in welcher Weise Form, Orientierung und Konzentration der nichtmagnetischen Phase die Induktion bestimmen. Welchen Einfluß diese drei Größen im allgemeinen auf die Eigenschaften eines Composits haben, läßt sich am sogenannten Grenzwertkonzept sehr gut verdeutlichen. Es ist ausführlich beschrieben in [23]. Kurz gefaßt beinhaltet es folgendes: Die Eigenschaft eines Verbundwerkstoffes mit einer bestimmten Konzentration der eingelagerten Phase liegt zwischen zwei berechenbaren Extremwerten. In Abb. 31 sind für alle Konzentrationen die Extremwerte aufgetragen, und sie fügen sich zu zwei Grenzkurven zusammen. Je nach Voraussetzungen, die man bei den Extremwert berechnungen zugrunde legt, entstehen Grenzkurven 1. bis 3. Ordnung, die weiter oder enger den Eigenschaftsbereich eingrenzen. Je nach Art der Einlagerung, das meint, je nach Form und Orientierung des Dispergenten, variiert die Eigenschaft zwischen beiden Grenzen. Man erkennt, daß die Eigenschaft verbessert werden kann, wenn, sei es über den Produktionsprozeß oder/und über die Wahl des Dispergentenpulvers, gezielt auf die sich einstellende Gefügestruktur Einfluß genommen wird. Nimmt man einmal an, daß ein teures Matrixmaterial wie Gold zur Herstellung von elektrisch leitenden Werkstoffen verwendet werden soll, so ist aus der Abb. 31 zu ersehen, wie ent weder kostengünstiger produziert werden kann, ohne die Eigenschaften zu ändern, bzw. wie bei gleichem Goldanteil die Eigenschaft erhöht werden kann. Um aber nicht nur den möglichen Bereich anzugeben - z.T. variiert die Breite über Zehnerpotenzen -, sondern um die Eigenschaft des Composits in Abhängigkeit von From, Orientierung und Konzentration genau zu berechnen, wurde ein Modellkonzept entwickelt und daraus die obige Gefüge-Eigenschafts-Korrelation abgeleitet. Die danach berechneten Kurven liegen natürlich zwischen den jeweiligen Grenzkurven. Die Grenzkurven selbst lassen sich über die Gefüge-Eigenschafts-Korrelation berechnen, indem extreme Annahmen bzgl. der Gefügestruktur gemacht werden.

Der Vorteil der Gefüge-Eigenschafts-Korrelation liegt aber nicht nur in der Optimierungsmöglichkeit. Ist an einem Composit seine Eigenschaft genau bestimmt worden und ist dieser Werkstoff gefügeanalytisch untersucht worden, so läßt sich die Eigenschaft der Matrix berechnen. Ergeben sich bei



Abb. 31: Eigenschaftsgrenzkurven eines isotropen zweiphasigen Werkstoffes.

einem anderen Composit mit demselben Matrix- und Dispergentenmaterial geänderte Eigenschaftswerte, so läßt sich unter Umständen die Gefügestruktur ermitteln. Aufwendige metallographische Untersuchungen erübrigen sich dann. Gefügeänderungen, hervorgerufen durch einen veränderten Produktionsprozeß, lassen sich damit berechnen.

Es werden heutzutage Metall-Polymer-Verbundwerkstoffe hergestellt, bei denen das Metallpulver mit einem Polymerüberzug versehen wird. Dadurch wird dieser Werkstoff HF-tauglich. Wenn ferromagnetische Metall- und Keramikpulver verwendet werden, bei denen die Haftungsfrage untereinander geklärt ist und die thermodynamische Stabilität gesichert ist, sind Metall-Keramik-Magnete herstellbar, die ebenfalls in der HF-Technik verwendet werden können. Sie weisen aber gegenüber den Metall-Polymer-Magneten den Vorteil auf, daß sie thermisch höher belastbar sind, daß kein unmagnetisches Totvolumen vorhanden ist und daß sie gegebenenfalls mechanisch höher beanspruchbar sind.

10. Literatur

- [1] Chih-Wen Chen, "Magnetism and Metallurgy of Soft Materials", North-Holland Publishing Company Amsterdam, New York, Oxford, 1977
- [2] Ch. Kittel, Festkörperphyisk, 1973, R. Oldenburg Verlag München Wien, John Wiley & Sons GmbH Frankfurt
- [3] W. Finkelnburg, Einführung in die Atomphysik, 1976, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York
- [4] D.D. Pollock, Physical Properties of Materials for Engineers, Vol. II, CRC Press, Inc., Boca Roton, Florida
- [5] R.M. Bozorth, "Ferromagnetism", D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton 1968
- [6] E. Kneller, "Ferromagnetismus", Springer-Verlag Berlin Göttingen Heidelberg 1962
- [7] J. Smit, H.P.J. Wijn, Ferrite, Philips Technische Bibliothek, 1962
- [8] H. Stäblein, Technische Mitteilungen Krupp Forschungsberichte, Band 40/1982
- [9] J. Crangle, The Structures and Properties of Solids 6 The Magnetic Properties of Solids, Willmer Brothers Limited, Merseyside, 1977
- [10] E.P. Wohlfarth, Ferromagnetic Materials, Vol. 3, North-Holland Publishing Company, Amsterdam New York Oxford 1982
- [11] B.A. James, G. Williams, Powder Metallurgy Vol. 22, No. 2 (1979) 75-85
- [12] K.H. Moyer, M.J. Topolski, M.J. McDermatt, P. Wisniewski, Progress in Powder Metallurgy Vol. 34 + 35 (1980) 133 - 151
- [13] K.H. Moyer, P/M 78, The European Symposium on Powder Metallurgy, Stockholm, 4.-8. Juni 1978, S. 33-39
- [14] G. Jangg, M. Drozda, H. Danninger, R.E. Nad, Powder Metallurgy International, Vol. 15, No. 4 (1983) 173-177
- [15] J.M. Capus, Metal Powder Report, Vol. 36, No. 1 (1981) 112-113
- [16] U. Stille, Archiv für Elektrotechnik, 38. Band, 1944, S. 91-101
- [17] J. Fischer, Elektrodynamik, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, (1976)
- [18] Chr. Joksch, J. Magnetism and Magnetic Material 2 (1976) 303-307
- [19] H. Warlimont, Pulvermetallurgische Tagung Düsseldorf (1986)
- [20] H. Stäblein in E.P. Wohlfarth (ed.), "Ferromagnetic Materials", Vol. 3, North-Holland Publishing Co. (1982)

- [21] D.A.G. Bruggemann, Annalen der Physik, 5. Folge, Band 25, 1936, S. 645-671
- [22] W. Niesel, Annalen der Physik, 6. Folge, Band 10, 1952, S. 336-348
- [23] G. Ondracek, Metall, Heft 5, 36. Jahrgang 1982, S. 523 ff
- [24] B. Schulz, Dissertation an der Universität Karlsruhe, 1974
- [25] C. Heck, Magnetische Werkstoffe und ihre technische Anwendung, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg 1967
- [26] L. Neel, Cahiers des Physique 25 (1944) 21
- [27] G. Jangg, M. Drozda, G. Eder, H. Danninger, Powder Metallurgy International, Vol. 16 (1984) 2, 60-64
- [28] E. Adler, H. Pfeiffer, IEEE Transactions on Magnetics, Vol. MAG-10, 2 (1974) 172-174
- [29] K. Ungemach, F. Pfeiffer, International Magnetics Conference '84, Intermag Digest, Hamburg, 10.-13. April 1984
- [30] F. Pfeiffer, W. Kunz, J. Magnetism and Magnetic Material 4 (1977) 214-219
- [31] K.H. Moyer, Powder Technology Vol. 30 (1981)
- [32] K.H. Moyer, M.J. Topolski, M.J. McDermatt, P. Wisniewski, Progress in Powder Metallurgy Vol. 34+35 (1980) 133 - 151
- [33] J.M. Capus, K. Hajmrle, Powder Metallurgy International, Vol. 15, No. 4 (1983) 193 ff
- [34] K. Hajmrle, J.M. Capus, Powder Metallurgy International, Vol. 23, No. 2 (1980) 95 ff
- [35] G.F. Dionne, J.A. Weiss, G.A. Allen, IEEE Transactions on Magnetics, Vol. MAG-22, No. 5, Sept. 1986, S. 656-658
- [36] Y. Fujio, Jap. J. Appl. Phys. Vol. 12, No. 7 (1973) 1850 1853
- [37] U. Gonser et al., Acta Metallurgica, Vol. 14 (1966) 259 264
- [38] R.W. Vaughan, J. Chem. Phys. Vol. 47 (1967) 1530 1536
- [39] J.C. Maxwell, Treatise on Electricity and Magnetism Vol. 1, Clarendon Oxford (1904)
- [40] G. Ondracek, B. Schulz, Praktische Metallographie 10 (1973)
- [41] G. Ondracek, Science of Ceramics, Vol. 6 (1973), S. III/1-44
- [42] S. Nazaré, G. Ondracek, The Microscope Vol. 21, No. 1 (1973), S. 49
- [43] D.J. Craik, Structure and Properties of Magnetic Materials, Pion Limited, London, 1971
[44] Der Bundesminister für Forschung und Technologie, Entwurf Materialforschungsprogramm, BMFT (1984) 60

Legende

μB	Borsches Magneton
А	Austauschenergie
${ m E_{f}}$	Fermienergie
N(E)	Energiezustandsdichten
μM	magnetisches Moment
Η	Erregungsfeldstärke [A/cm]
K	Anisotropiekonstante
EU	Ummagnetisierungsenergie
В	Magnetische Induktion [Vs/m ²]
М	Drehmoment
H_{c}	Koerzitivfeldstärke
μ	Permeabilität
μ_{max}	Maximalpermeabilität
μ _i	Anfangspermeabilität
B _r	Remanenz
B _{max}	Sättigungsinduktion
W	Energieverlust beim Ummagnetisieren
$\mathbf{W}_{\mathbf{s}}$	Energieverlust der gesamten Hysteresisschleife
μ_0	Vakuumpermeabilität
v	Frequenz
к	Stromleitfähigkeit
ρ	spezifisches Gewicht
CD	Vol.%-igeDispergentenkonzentration
$\lambda_{M}, \lambda_{C}, \lambda_{D}$	Materialeigenschaft von Matrix, Composit und Dispergent
F _D	Formfaktor des Dispergenten
cos ² a	Orientierungsfaktor des Dispergenten
z/x	Achsenverhältnis des Rotationsellipsoids
μL	Linearpermeabilität
I	Elektrische Stromstärke
\mathbf{E}	Elektrische Feldstärke
U	Elektrische Spannung
ф	Magnetischer Fluß
B_M, B_C	Induktion von Matrix und Composit
μլм, μլс	Linerapermeabilität von Matrix und Composit
I_S	Isotrpieverschiebung
ΔQ_s	Quadrupolaufspaltung