

Forschungszentrum Karlsruhe  
in der Helmholtz Gemeinschaft  
Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6871

# **Diffusion in nanokristallinen Magnetwerkstoffen**

Simone Herth

Institut für Nanotechnologie

Von der Fakultät für Mathematik und Physik der Universität Stuttgart  
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2003

**Impressum der Print-Ausgabe:**

**Als Manuskript gedruckt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft  
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

**ISSN 0947-8620**

# **Diffusion in nanokristallinen Magnetwerkstoffen**

Von der Fakultät für Mathematik und Physik der Universität Stuttgart zur  
Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

**Simone Herth**

aus Langen (Hessen)

Hauptberichter : Prof. Dr. Roland Würschum  
Mitberichter : Prof. Dr. Ulrich Kneißl

Datum der mündlichen Prüfung : 7. April 2003

Forschungszentrum Karlsruhe  
Institut für Nanotechnologie  
und  
Universität Stuttgart  
Institut für Theoretische und Angewandte Physik

2003

# Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Diffusionsmessungen an hochdichten und strukturell stabilen nanokristallinen Proben ohne störenden Einfluss von Restporosität, Relaxation und Korngrenzenwanderung durchgeführt. Als Modellsysteme wurden weich- und hartmagnetische Legierungen verwendet, weil die Selbstdiffusion in diesen Materialien für die Erzeugung magnetischer Anisotropie von Bedeutung ist. In den weichmagnetischen nanokristallinen Legierungen  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  und  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  wird die Grenzflächenstruktur durch intergranulare amorphe Phasen bestimmt, deren Diffusivitäten gegenüber Korngrenzen von Metallen stark reduziert sind. In nanokristallinem  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  wurde außerdem ein Anzeichen für einen zweiten schnellen Grenzflächendiffusionspfad gefunden. Die Ge-Diffusion in  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  ist aufgrund von  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Nanokristalliten mit geordneter  $\text{D0}_3$ -Struktur viel langsamer als die Fe-Diffusion.  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Permanentmagnete zeigen einen intergranularen Schmelzübergang, der eine magnetische Texturierung durch Heißverformung ermöglicht. Unterhalb dieses intergranularen Schmelzübergangs ist das Produkt  $\delta D_B$  aus dem Grenzflächendiffusionskoeffizienten  $D_B$  und der Grenzflächendicke  $\delta$  ähnlich wie das in grobkristallinem  $\alpha$ -Fe, oberhalb des intergranularen Schmelzübergangs wird ein starker Anstieg von  $\delta D_B$  beobachtet.

## Diffusion in nanocrystalline magnetic materials

In this work the diffusion in dense and structurally stable nanocrystalline samples was studied without any influence of porosity, relaxation and migration of the grain boundaries. Soft and hard magnetic materials are used as a model system, because in these materials the self diffusion is important for the generation of the magnetic anisotropy. In the soft-magnetic nanocrystalline alloys  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  and  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ , the interfacial diffusion characteristics is determined by intergranular amorphous phases with strongly reduced diffusivities compared to grain boundaries in metals. Indication for a second fast interfacial diffusion path is found for nanocrystalline  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ . In  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  the Ge diffusion is much slower than the Fe-diffusion due to  $\text{Fe}_3\text{Si}$  nanocrystallites with  $\text{D0}_3$ -ordering. The permanent magnetic material  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  exhibits an intergranular melting transition which is used for inducing a magnetic texture by hot deformation. Below this intergranular melting transition the product  $\delta D_B$  of interface diffusion coefficient  $D_B$  and interface thickness  $\delta$  is similar to that in grain boundaries of coarse grained  $\alpha$ -Fe. A strong increase of  $\delta D_B$  above the intergranular melting transition is observed.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Verzeichnis wichtiger Symbole und Abkürzungen</b>	<b>iii</b>
<b>Summary</b>	<b>iv</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1 Diffusionsinduzierte Anisotropie . . . . .	3
2.1.1 Weichmagnetische Materialien . . . . .	3
2.1.2 Hartmagnetische Materialien . . . . .	6
2.2 Diffusion . . . . .	9
2.2.1 Diffusionsprofile für isotrope Medien . . . . .	10
2.2.2 Diffusion in Korngrenzen . . . . .	12
2.2.3 Diffusion in zwei Typen von Korngrenzen . . . . .	17
2.3 Röntgendiffraktometrie (XRD) . . . . .	20
<b>3 Experimentelle Durchführung</b>	<b>22</b>
3.1 Probenmaterial und Radiotracer . . . . .	22
3.2 Durchführung der Diffusionsmessungen . . . . .	24
3.3 Auswertung der Diffusionsprofile . . . . .	33
<b>4 Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>38</b>
4.1 Charakterisierung . . . . .	38
4.1.1 Nanokristallines $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ und $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$	38
4.1.2 Nanokristallines $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . . . . .	50
4.2 Messung der Tracerdiffusion . . . . .	61
4.2.1 Diffusion in $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ und $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ . .	61
4.2.2 Fe-Diffusion in nanokristallinem $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . . . . .	77
<b>5 Diskussion</b>	<b>90</b>
5.1 Einleitung . . . . .	90
5.2 Weichmagnetische Legierungen . . . . .	93
5.3 Nanokristalline Hartmagnete . . . . .	102
5.4 Diffusion und Anisotropie . . . . .	109
5.4.1 Weichmagnetische Materialien . . . . .	110
5.4.2 Hartmagnetische Materialien . . . . .	112
5.4.3 Verformung in nanokristallinen Materialien . . . . .	114

<b>6 Zusammenfassung</b>	<b>118</b>
<b>Anhang</b>	<b>121</b>
A Röntgendiffraktometrie . . . . .	121
B Diffusion . . . . .	122
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>127</b>
<b>Danksagung</b>	<b>136</b>

# Verzeichnis wichtiger Symbole und Abkürzungen

$\alpha$	$= \frac{\delta}{2\sqrt{D_V t}}$ , Diffusionsparameter
$\alpha_A$	$= \frac{\delta_A}{(\pi\delta/d)\sqrt{D_B t}}$ , Diffusionsparameter $\alpha$ für die Diffusion in Agglomeratgrenzen
$\beta$	$= \frac{L_B^2}{L_V^2} = \frac{s\delta D_B}{2D_V\sqrt{D_V t}}$ , Diffusionsparameter
$\delta$	Korngrenzenbreite
$\delta_A$	Breite der Agglomeratgrenzen
$\delta_L$	Breite der flüssigen Korngrenzen
$\delta_T$	Breite der Tripellinien
$\langle \epsilon^2 \rangle$	mittlere quadratische Verzerrungen
$\Lambda$	$= \frac{d}{\sqrt{D_V t}} = \frac{2d\alpha}{\delta}$ , Diffusionsparameter
$\Theta$	Beugungswinkel
Index :A	Agglomerate
Index :B	Korngrenzen
Index :T	Tripellinien
$b(s)$	integrale Breite eines Beugungsmaximums
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Differential Thermal Analysis
EDX	Energiedispersiver Nachweis charakteristischer Röntgenstrahlung
$f$	$= \frac{3\delta}{3\delta+d}$ , Volumenanteil der Korngrenzen
$L$	Eindringtiefe
$L_B$	Eindringtiefe in die Korngrenzen
$L_T$	Eindringtiefe in die Tripellinien
$L_V$	$= \sqrt{D_V t}$ , Eindringtiefe in die Kristallite
$R_p$	Maximum der Traceranfangsverteilung
$\Delta R_p$	Halbwertsbreite der Traceranfangsverteilung
$s$	$= \frac{c_B}{c_V}$ , Segregationsfaktor der Korngrenze
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie

# Summary

Since the pioneering work on nanocrystalline materials nearly twenty years ago [S1,S2], these materials have attracted rising interest due to the novel properties associated with the high fraction of interfaces and the small crystallite size. Regarding ferromagnetic materials, superior soft-magnetic properties may arise when the crystallite size gets smaller than the magnetic exchange length. Similarly, the properties of permanent magnetic materials can be improved by making use of nanocrystalline structures. Both the soft- and the hard-magnetic nanocrystalline materials can be tailored by magnetic anisotropy induced upon annealing under a mechanical load or in an external magnetic field. Since atomic diffusion is involved in the generation of magnetic anisotropy, diffusion studies may contribute to the understanding of the underlying atomistic processes. Furthermore diffusion studies in nanocrystalline materials are of quite general interest, since diffusing atoms can be considered as highly structure-sensitive probes of the interfaces.

The present work aims at tracer diffusion studies on the soft-magnetic nanocrystalline alloys  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  and  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  and the nanocrystalline permanent magnetic materials  $\text{Fe}_{82.5}\text{Nd}_{12.2}\text{B}_{5.3}$  (small Nd excess) and  $\text{Fe}_{80.8}\text{Nd}_{14.2}\text{B}_{5.0}$  (high Nd excess). In the soft-magnetic materials prepared by crystallization of amorphous alloys, the major physical issue pertains to the role of intergranular amorphous phases on the diffusion behavior. In the case of the permanent magnetic material  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  which exhibits an intergranular melting transition for Nd-rich compositions, tracer diffusion could be measured in intergranular liquid films for the first time. All measurements were performed on fully dense and structurally stable samples. Therefore, in contrast to most previous studies, the present diffusion measurements could be performed without any influence of porosity, relaxation, or grain growth. The main results of the present studies are as following (see fig. 1):

- In the soft-magnetic nanocrystalline alloys  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  and  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ , the interfacial diffusion characteristics is determined by intergranular amorphous phases with strongly reduced diffusivities compared to grain boundaries (GB) in metals. Indication for a second fast interfacial diffusion path is found for nanocrystalline  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ .
- In  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  the Ge diffusion is much slower than the Fe-diffusion due to  $\text{Fe}_3\text{Si}$  nanocrystallites with  $\text{D}_{03}$ -ordering.

- In nanocrystalline  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  the interface diffusion coefficients  $\delta D_B$  below the intergranular melting transition are similar to those in grain boundaries of coarse grained  $\alpha\text{-Fe}$ . A strong increase of  $\delta D_B$  above the intergranular melting transition is observed.

After a short description of the experimental procedure the results of the diffusion studies will be presented and discussed.

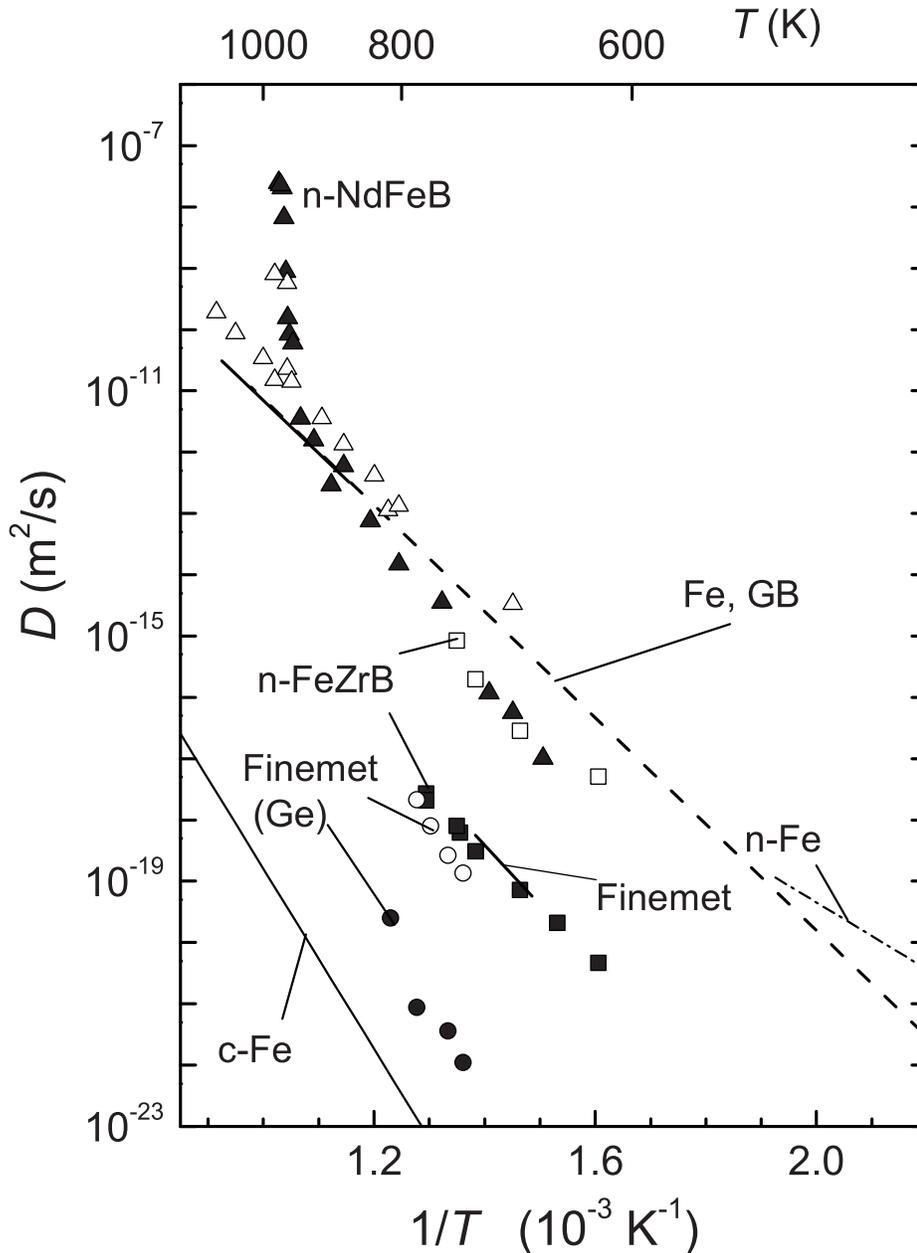
## Experimental procedure

The diffusion studies were performed by means of the sensitive radiotracer technique. The radioactive tracers  $^{59}\text{Fe}$  and  $^{71}\text{Ge}$  were implanted into or deposited onto the surface. After diffusion annealing, the penetration profiles were measured by serial sectioning, using either ion beam sectioning (soft-magnetic materials) or precision grinding (hard-magnetic materials), with subsequent counting the activity of each layer in a liquid scintillation counter. The analysis of the diffusion profiles was performed taking into account the various models of grain-boundary diffusion kinetics (type A, B, or C), the validity of which are determined by the ratio of the diffusion length in the crystallites and the interface thickness or the crystallite size.

## Results and discussion

The results of this work are summarized in figure 1 and table 1.

**Soft magnetic alloys** The soft-magnetic nanocrystalline Fe-based alloys are prepared by crystallization from the amorphous state. The two basic types of alloys are  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  (VITROPERM<sup>TM</sup>, FINEMET<sup>TM</sup>) and  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  (NANOPERM<sup>TM</sup>), which consists of  $\text{D0}_3\text{-Fe}_3\text{Si}$  or  $\alpha\text{-Fe}$  nanocrystallites with sizes of 12 to 20 nm embedded in a residual amorphous matrix. Diffusion studies of these alloys show that the Fe-tracer diffusivities in the intergranular amorphous phases are substantially lower than those of grain boundaries in  $\alpha\text{-Fe}$  and similar to ( $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ ) or even lower than the diffusion in the initial amorphous phase ( $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ ).



**Figure 1:** Arrhenius plot of the diffusion coefficients measured in this work:  $^{59}\text{Fe}$  diffusion in  $n\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  in the grain boundaries of type I (■) and type II (□).  $^{71}\text{Ge}$  diffusion in nanocrystallites (●) and interfaces (○) of  $n\text{-Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  (Finemet).  $^{59}\text{Fe}$  grain boundary diffusion in  $n\text{-Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  with low (▲) and high Nd excess (△). For the samples with high Nd excess two interfacial diffusion paths are observed above the intergranular melting transition. Literature data:  $^{59}\text{Fe}$  diffusion in nanocrystalline  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  (Finemet) [S3], in nanocrystalline  $\alpha\text{-Fe}$  (n-Fe) [S4], in grain boundaries of coarse-grained  $\alpha\text{-Fe}$  (c-Fe), and in crystalline  $\alpha\text{-Fe}$  (Fe, GB).

Material	$d$ [nm]	Tracer	$T_D$ [K]	$D_0$ [m <sup>2</sup> /s]	$Q$ [eV]	Diff. kinetic
n-Fe <sub>82.5</sub> Nd <sub>12.2</sub> B <sub>5.3</sub>	80	<sup>59</sup> Fe	664–937	$5.7 \cdot 10^{-8}$	2.47	B
n-Fe <sub>80.8</sub> Nd <sub>14.2</sub> B <sub>5.0</sub>	100	<sup>59</sup> Fe	689–951	$3.45 \cdot 10^{-11}$	1.80	B
n-Fe <sub>73.5</sub> Si <sub>13.5</sub> B <sub>9</sub> Nb <sub>3</sub> Cu <sub>1</sub> , $D_V$	13	<sup>71</sup> Ge	735–813	$3.9 \cdot 10^0$	3.30	AB
n-Fe <sub>90</sub> Zr <sub>7</sub> B <sub>3</sub> , $D_{B,I}$	20	<sup>59</sup> Fe	593–773	$2.78 \cdot 10^{-7}$	1.70	2GB
Literature:						
n- $\gamma$ -FeNi <sup>(a)</sup> , 1. part	80-100	<sup>59</sup> Fe	636–1013	$6.3 \cdot 10^{-3}$	1.96	
n- $\gamma$ -FeNi <sup>(a)</sup> , 2. part	80-100	<sup>59</sup> Fe	636–765	$3.4 \cdot 10^{-3}$	1.53	
GB $\alpha$ -Fe <sup>(b)</sup>		<sup>59</sup> Fe	836–1023	$3.46 \cdot 10^{-6}$	1.72	
GB ( <i>bcc</i> -metals) <sup>(c)</sup>				$9.2 \cdot 10^{-6}$	$8.98 \cdot 10^{-4} \frac{T_m}{K}$	
Melt <sup>(c)</sup>				$2.3 \cdot 10^{-7}$	$3.91 \cdot 10^{-4} \frac{T_m}{K}$	

<sup>a)</sup> Divinski et al., 2002 [S5,S6]   <sup>b)</sup> Bernardini et al., 1980 [S7]   <sup>c)</sup> Gust et al., 1985 [S8]

**Table 1:** Summary of diffusion data in nanocrystalline alloys. Pre-exponential factor  $D_0$  and activation energy  $Q$  of diffusion. The values for Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B refer to the solid GB phase.  $T_m$ : melting temperature.  $d$ : crystallite size,  $T_D$ : diffusion temperature, GB: grain boundary, 2GB: two grain boundary model.

In nanocrystalline  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ , in addition to the slow interface diffusivity indications for a second fast diffusion process have been deduced from the tails of the diffusion profiles. Adopting the simple picture of the existence of two types of interfaces with high and low interface diffusivities - which can be described with diffusion kinetics analogous to those of type B - we find the fast process to be characteristic of diffusion along conventional grain boundaries (fig. 1, [S9,S10]). No fast interfacial paths are found in nanocrystalline  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  [S3], presumably due to the higher volume fraction of the intergranular amorphous phase of 43 at% in comparison to the  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  with a content of only 34 at%.

Two kinds of diffusion paths were also found by Bokstein et al. [S11] in nanocrystalline Ni with a density of 92–93 % of the bulk density and by Divinski et al. [S5,S6] in 98 %-dense  $\gamma\text{-Fe}_{61.2}\text{Ni}_{38.8}$  prepared by mechanical alloying and hot compaction. In that case, however, the fast diffusion is due to inter-agglomerate boundaries, because the porosity in this material leads to a second diffusion path, the diffusivity of which is faster than in grain boundaries of coarse grained  $\gamma\text{-Fe}$ .

In nanocrystalline  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ , the Ge diffusion profiles reveal two different diffusion paths which are attributed to the  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -crystallites and the intergranular amorphous phase. The much slower Ge-diffusivity in the nanocrystallites in comparison to the Fe-diffusion is due to the intermetallic ordered  $\text{D0}_3$ -structure, where the Fe-atoms can undergo nearest-neighbor-jumps in the own sublattice in contrast to the Si-atoms. The Ge diffusivity in the intergranular amorphous phase is found to be similar to that of Fe. From these studies it can be concluded that the slow Si diffusion in the  $\text{Fe}_3\text{Si}$  nanocrystallites is the process which controls the formation of induced magnetic anisotropy in  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ .

**Hard-magnetic nanocrystalline  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$**  Diffusion studies have been measured on two different compositions of the  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -based system, which exhibits an intergranular melting transition of the Nd-enriched grain boundaries [S12]. These studies are motivated by the important role of the liquid GBs for the powder-metallurgical processing and in order to induce crystallographic and thus magnetic texture [S12].

Below the intergranular melting transition, GB diffusivities in n-Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B are found to be similar to those of  $\alpha$ -Fe within a framework of GB diffusion kinetics of type B where a volume self-diffusivity as in  $\alpha$ -Fe is assumed (fig. 1). The activation energy of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B with low Nd-excess was found to be remarkable higher than in the Nd-richer material. Upper and lower limits are derived for the interface diffusivities in n-Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B which are independent of the above mentioned assumption regarding type-B diffusion kinetics.

Upon intergranular melting a strong increase of  $\delta D_B$  towards the diffusivity in bulk melts occurs. The increase shows a strong dependence on the composition and the microstructure of the materials. The Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B with a high Nd-excess consists of platelet shaped grains with a length of 100 to 500 nm and a width of ca. 50 nm, between which triple junctions of a diameter up to 80 nm are embedded. These triple junctions contain metastable phases, which take part in a ternary eutectic melting transition at 951 K. The large amount of liquid phase up to 15 % gives rise to a steep increase of the diffusion coefficient. Additionally to the diffusion path in the liquid phase a slower diffusivity similar to the solid grain boundary can be deduced from the first part of the profiles above 951 K, which indicates that not all grain boundaries melt. This is in contrast to the material with lower Nd-excess, where only one diffusion path is found in the high-temperature profiles. There, the grains with a diameter of 80 nm are separated by Nd-rich grain boundaries, the melting of which results in a homogenous liquid film around the crystallites. The melting over an extended temperature range, rather than abruptly, can be explained by either an inhomogeneous local melting or a confinement effect.

The strong increase of the diffusion coefficients upon intergranular melting and the low activation energy in contrast to that of deformation leads to the conclusion that the anisotropy in the hard magnetic Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B is not controlled by diffusion, but by a grain-boundary reaction (solution-precipitation-creep model [S12]). This notion is further supported by preliminary Nd self-diffusion studies [S13].

## References

- [S1] H. Gleiter, in N. Hansen, A. Horsewell, T. Leffers, and H. Lilholt (Ed.), *Deformation of Polycrystals: Mechanism and Microstructures* (RisøNat. Lab., Roskilde, 1981), pp. 15
- [S2] R. Birringer, H. Gleiter, H.-P. Klein, and P. Marquardt, *Phys. Lett. A* **102** (1984) 365
- [S3] R. Würschum, P. Farber, R. Dittmar, P. Scharwaechter, W. Frank, and H.-E. Schaefer, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 4918
- [S4] H. Tanimoto, L. Pasquini, R. Prümmer, H. Kronmüller, and H.-E. Schaefer, *Scripta Mater.* **42** (2000) 961
- [S5] S. V. Divinski, F. Hisker, Y.-S. Kang, J.-S. Lee, and C. Herzig, *Z. Metallkd.* **93** (2002) 256
- [S6] S. V. Divinski, F. Hisker, Y.-S. Kang, J.-S. Lee, and C. Herzig, *Z. Metallkd.* **93** (2002) 265
- [S7] J. Bernardini, P. Gas, E. D. Hondros, and M. P. Seah, *Proc. R. Soc. London A* **379** (1982) 159
- [S8] W. Gust, S. Mayer, A. Bögel, and B. Predel, *J. Physique C4* **46** (1985) 537
- [S9] R. Würschum, T. Michel, P. Scharwaechter, W. Frank, and H.-E. Schaefer, *Nanostr. Mat.* **12** (1999) 555
- [S10] S. Herth, T. Michel, H. Tanimoto, M. Eggersmann, R. Dittmar, H.-E. Schaefer, W. Frank, and R. Würschum, *Defect Diff. Forum* **194-199** (2001) 1199
- [S11] B. S. Bokstein, A. S. Ostrovsky, and A. O. Rodin, *Phil. Mag. A* **72** (1995) 829
- [S12] W. Grünberger, D. Hinz, A. Kirchner, K.-H. Müller, and L. Schultz, *J. All. Comp.* **257** (1997) 293
- [S13] V. Barbe, W. Sprengel, S. Herth, H.-E. Schaefer, and R. Würschum (2003), unpublished

## Kapitel 1

# Einleitung

Seit den Pionierarbeiten von Gleiter und Mitarbeitern [1, 2] zur Synthese nanokristalliner Materialien konnte gezeigt werden, dass diese Materialien zahlreiche neuartige Eigenschaften mit hohem Anwendungspotential aufweisen. Hierzu zählen beispielsweise mechanische [3–10], katalytische [11] und magnetische Eigenschaften [12, 13] (Reviews [14–16]). Die Ursachen für die veränderten Eigenschaften liegen einerseits in dem hohen Anteil an Grenzflächen und andererseits in der geringen Größe der Kristallite begründet.

Von besonderem Interesse sind die magnetischen Eigenschaften nanokristalliner Materialien wegen der großen technischen und wirtschaftlichen Bedeutung von Magnetwerkstoffen. In nanokristallinen Materialien können veränderte magnetische Eigenschaften deshalb auftreten, da die Kristallitgröße im Bereich der magnetischen Austauschlänge ist. Dies kann beispielsweise zu einer starken Reduktion der Kristallanisotropie und damit zu ausgezeichneten weichmagnetischen Eigenschaften führen. Andererseits können auch die Eigenschaften von Permanentmagneten durch Nanostrukturierung verbessert werden.

Die Eigenschaften von Weich- und Hartmagneten sind durch eine Wärmebehandlung unter mechanischer Last oder im Magnetfeld gezielt veränderbar. Bei weichmagnetischen Materialien kann auf diese Weise eine Anisotropie induziert und damit die magnetische Hysterese gezielt eingestellt werden. In Permanentmagneten wird die Heißverformung zur pulvermetallurgischen Verformung sowie zur Erzeugung einer kristallographischen und damit magnetischen Textur benutzt. In allen genannten Prozessen spielt die atomare Diffusion eine entscheidende Rolle.

Neben dem Verständnis der Prozesse, die zur Induzierung magnetischer Anisotropie führen, ist Diffusion auch aus Sicht der grundlagenorientierten Grenzflächenphysik von Interesse. Da Diffusionsprozesse empfindlich von der Struktur abhängen, können Diffusionsuntersuchungen sehr wesentlich zum Verständnis der Grenzflächenstruktur beitragen. Insbesondere können sie einen Beitrag zur Klärung der Frage leisten, inwieweit sich Grenzflächen von nanokristallinen Materialien von konventionellen Korngrenzen unterscheiden.

In nanokristallinen reinen Metallen werden Diffusionsuntersuchungen jedoch durch das Wandern von Korngrenzen und dem damit verbundenen Kornwachs-

tum erschwert [17–19]. Diese Probleme treten bei nanokristallinen Legierungen nicht auf, da Segregation in den Korngrenzen und das Vorliegen von mehreren Phasen ein Kornwachstum verhindert.

Vor diesem Hintergrund war es das Ziel der vorliegenden Arbeit, an den nanokristallinen Magnetwerkstoffen  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ ,  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  und  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  Diffusionsuntersuchungen durchzuführen. Die hochdichten, thermisch stabilen Proben erlaubten Diffusionsmessungen ohne Einflüsse von Restporosität und Kristallwachstum. Aus den Diffusionsdaten konnten Erkenntnisse über Prozesse der induzierten magnetischen Anisotropie gewonnen werden. Darüberhinaus konnten erstmals Messungen der Tracerdiffusion an flüssigen intergranularen Filmen durchgeführt werden. Zur Messung wurde die empfindliche Radiotracer-technik eingesetzt. Gemessen wurde die  $^{59}\text{Fe}$ -Diffusion in  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  und  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  sowie die  $^{71}\text{Ge}$ -Diffusion in  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ . Die Diffusionsmessungen wurden durch eine umfassende Probencharakterisierung ergänzt.

Die Arbeit ist folgendermaßen gegliedert: In Kapitel 2 werden die magnetischen Eigenschaften der verwendeten nanokristallinen Legierungen beschrieben sowie die Grundlagen der Diffusionsmessungen und der Strukturcharakterisierung mit der Röntgenbeugung dargestellt. Nach einer Beschreibung der Radiotracermessungen (Kap. 3) werden dann die Ergebnisse der Strukturcharakterisierung (Kapitel 4.1) und die der Diffusionsuntersuchungen (Abschnitt 4.2) präsentiert. Die Ergebnisse werden in Kapitel 5 diskutiert (Abschnitte 5.1, 5.2 und 5.3) und mit den Daten der Verformung und induzierten Anisotropie verglichen (Abschnitt 5.4).

## Kapitel 2

# Grundlagen

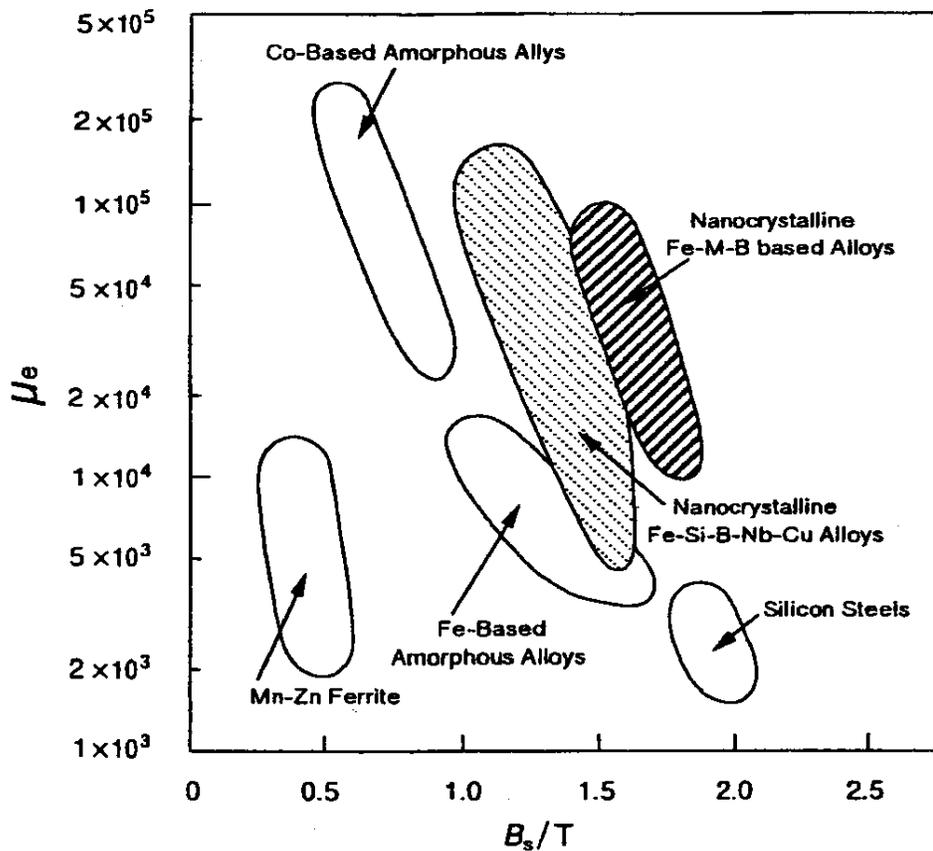
Nanokristalline ferromagnetische Materialien besitzen hervorragende magnetische Eigenschaften. Die vorliegenden Diffusionsuntersuchungen sollen einen Beitrag zum Verständnis der mikroskopischen Prozesse leisten, die zur Induzierung der magnetischen Anisotropie in diesen Materialien führen. Hierzu werden zunächst die magnetischen Eigenschaften zusammengefasst und insbesondere die induzierte Anisotropie beschrieben. Danach werden die Grundlagen der Diffusion (Kap. 2.2) und der Röntgendiffraktometrie (Kap. 2.3) beschrieben.

## 2.1 Diffusionsinduzierte Anisotropie in nanokristallinen Magnetwerkstoffen

### 2.1.1 Weichmagnetische Materialien

Weichmagnetische Materialien sind durch eine niedrige Koerzitivfeldstärke und eine hohe Anfangspermeabilität charakterisiert (Abb. 2.1). In nanokristallinen (n-) Legierungen können hervorragende weichmagnetische Eigenschaften dadurch erzielt werden, das sich die Kristallanisotropie herausmittelt, wenn die Korngröße  $d$  kleiner ist als die magnetische Austauschlänge  $L_K$ . Dies führt zu einem  $d^6$ -Verhalten der Koerzitivfeldstärke (Abb. 2.2). Wichtigster Vertreter der weichmagnetischen Legierungen ist  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ , das unter den Bezeichnungen VITROPERM<sup>TM</sup> und FINEMET<sup>TM</sup> bekannt ist, sowie die Legierung  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  (NANOPERM<sup>TM</sup>).

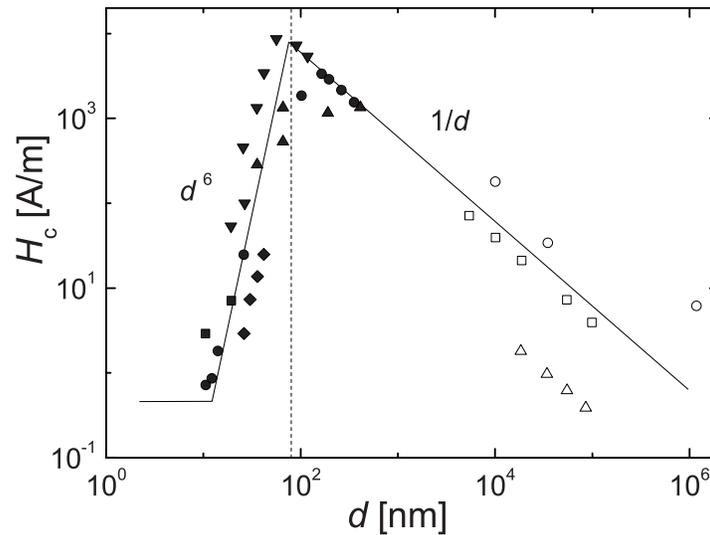
Die nanokristalline Legierung  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  besitzt eine sehr hohe Permeabilität bei einer hohen Sättigungspolarisation von über 1,5 T im Vergleich zu amorphen Fe-basierten Legierungen und Ferriten (Abb. 2.1). In der Legierung n- $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  wird eine noch höhere Sättigungspolarisation aufgrund des Vorliegens von  $\alpha$ -Fe-Nanokristalliten im Vergleich zu  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Nanokristalliten in  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  erzielt (Abb. 2.1). Die genannten weichmagnetischen nanokristallinen Legierungen werden heute bereits in elektrotechnischen Bauelementen z.B. als Spulen oder Hochfrequenztransformatoren eingesetzt [12]. Beide Materialien werden durch Kristallisation schmelzgesponnener amorpher Bänder hergestellt.



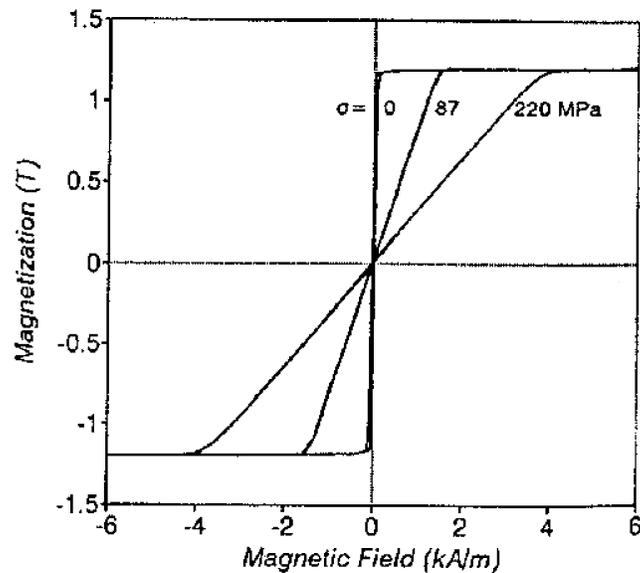
**Abbildung 2.1:** Kenndatenbereiche wichtiger weichmagnetischer Materialgruppen.  $\mu_e$ : Permeabilität bei 1 kHz,  $B_s$ : Sättigungspolarisation (nach Makino et al. [20]).

In  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  wird die kleine Kristallitgröße durch eine hohe Keimbildungsrate bei der Kristallisation und eine Begrenzung des Kristallitwachstums erzielt. Eine lokale Anreicherung von Cu in Kupferclustern wirkt als Keimbildner, Nb in der intergranularen Phase behindert das Wachstum und unterdrückt die Nukleation von Fe-B-Phasen. Beide Elemente reichern sich bei der Kristallisation in einer intergranularen amorphen Restphase an [22]. Die amorphe Fe-reiche intergranulare Phase besteht aus ca. 5 at% Si und 10-15 at% Nb und B sowie aus den mit Kupfer angereicherten Clustern [23]. Die Nanokristallite weisen eine  $\text{D0}_3\text{-Fe}_3\text{Si}$ -Struktur mit ca. 20 at% Si auf.

Durch das Anlegen einer mechanischen Spannung oder eines Magnetfeldes während einer Wärmebehandlung kann in den weichmagnetischen Materialien eine Anisotropie induziert und damit die Hysterese gezielt eingestellt werden [24,25] (Abb. 2.3). Nach einem Modell von Néel [26] beruht die induzier-



**Abbildung 2.2:** Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke  $H_c$  von der Korngröße  $d$ . Die gestrichelte Line (— —) gibt die Domänenwandgröße  $\delta_D$  an. ▲: Fe-Nb-Si-B, ●: Fe-Cu-Nb-Si-B, ◆: Fe-Cu-V-Si-B, ■: Fe-Zr-B, ▼: Fe-Co-Zr, △: Permalloy, □:  $Ni_{50}Fe_{50}$ , ○: Fe-Si 6,5 Gew.% (nach Herzer et al. [21]).

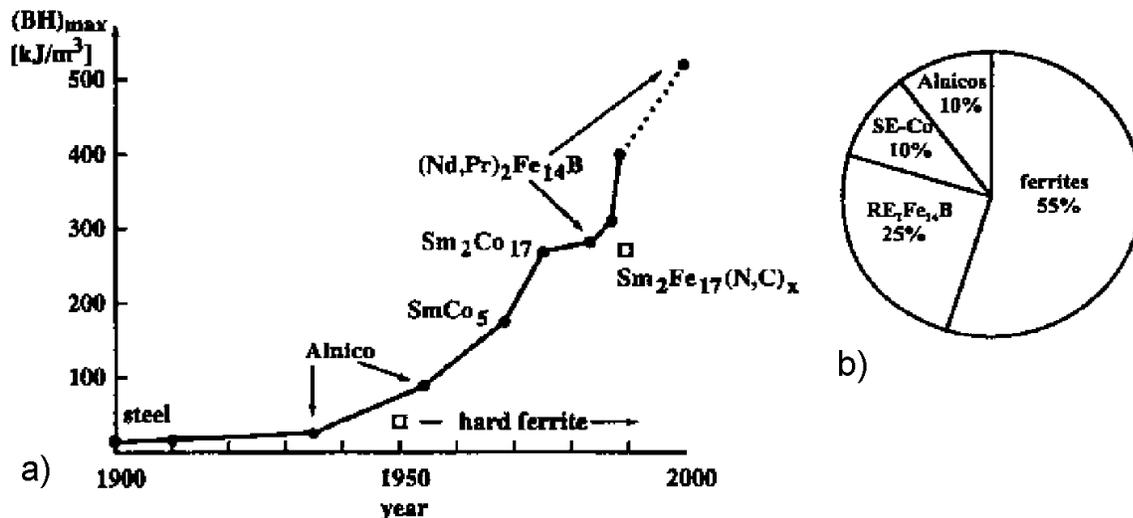


**Abbildung 2.3:** Veränderung der Magnetisierungscharakteristik von nanokristallinem  $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$  durch Tempern unter mechanischer Spannung  $\sigma$  (nach Herzer [24]).

te Anisotropie in Weichmagneten auf der Einstellung einer Paarordnung. Aus dem Vergleich der Kinetik der induzierten Anisotropie und der Diffusion erwarten wir uns daher Aufschluss über die mikroskopischen Prozesse, die zur Anisotropie führen (s. Diskussion 5.4).

## 2.1.2 Hartmagnetische Materialien

Von allen Dauermagneten besitzen die  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Magnete einen Marktanteil von ca. 25 % (Abb. 2.4 b). Die gegenüber anderen Hartmagneten bis zu zehnmal höheren Energiedichten  $(BH)_{\max}$  (Abb. 2.4 a) erlauben den Einsatz der  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Magnete in miniaturisierten Systemen. Neben einer Anwendung in Motoren können diese Magnete deshalb auch in Festplattenlaufwerken von PCs zur Positionierung der Schreib- und Leseköpfe sowie in Sensoren (Airbag) eingesetzt werden [27].

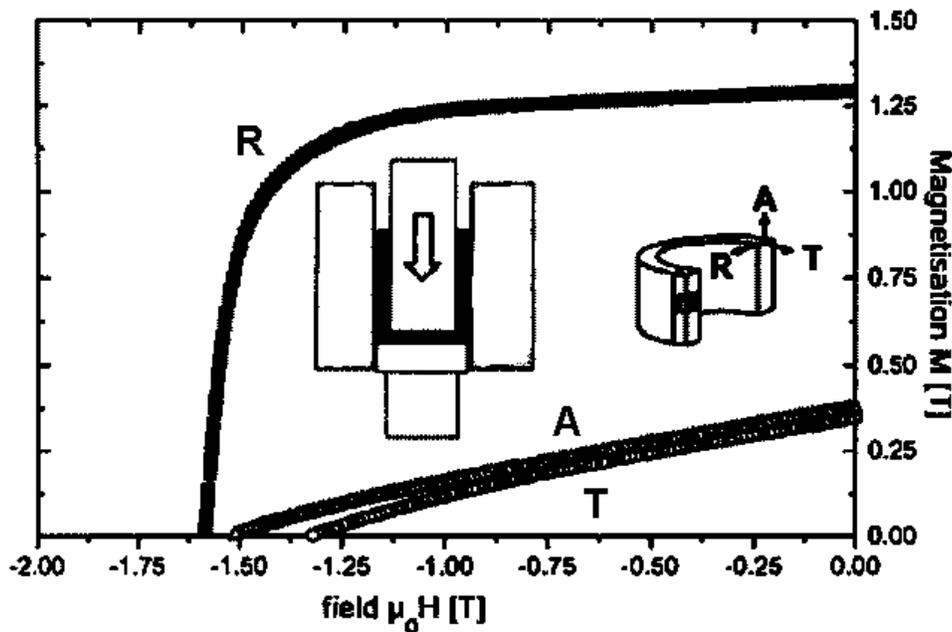


**Abbildung 2.4:** Geschichtliche Entwicklung des maximalen Energieprodukts  $(BH)_{\max}$  (a) und Marktanteil der Permanentmagnete (b) [28].

Durch gezielte Einstellung der Mikrostruktur können die Eigenschaften der  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Permanentmagnete verbessert werden. Seit ihrer Entdeckung in den 80er Jahren [29, 30] konnte das maximale Energieprodukt von knapp  $300 \text{ kJ/m}^3$  durch Verbesserung der Mikrostruktur [31–35] und durch geziel-

tes Zulegieren [36, 37] auf bisher  $400 \text{ kJ/m}^3$  erhöht werden (Abb. 2.4 a, Reviews [13, 28, 29, 38–40]).

In den letzten Jahren wurden verstärkte Anstrengungen unternommen, die Leistungsfähigkeit von  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Permanentmagneten durch Nanostrukturierung noch weiter zu steigern. Unterschiedliche Konzepte zur Erhöhung des maximalen Energieprodukts von nanokristallinen Magnetwerkstoffen wurden verfolgt. Hierzu zählt unter anderem die Erhöhung der Remanenz durch Austauschkopplung der Nanokristallite [38] oder die Einführung einer magnetischen Textur durch Heißverformung [28]. Der letztgenannte Punkt ist die Motivation für die vorliegenden Diffusionsuntersuchungen an nanokristallinen  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Magneten. Aus einem Vergleich des Verformungs- und des Diffusionsverhaltens können Rückschlüsse auf diffusionskontrollierte Prozesse gezogen werden, die zur Anisotropie führen. Das Verständnis des Diffusionsverhaltens ist demnach wichtig für eine weitere Optimierung des Verformungsprozesses und zur Verbesserung der magnetischen Eigenschaften.



**Abbildung 2.5:** Hysteresekurve von heißverformtem, texturiertem  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  für verschiedene Richtungen des Magnetfelds. A: axial, R: radial und T: tangential (nach Gutfleisch [28]).

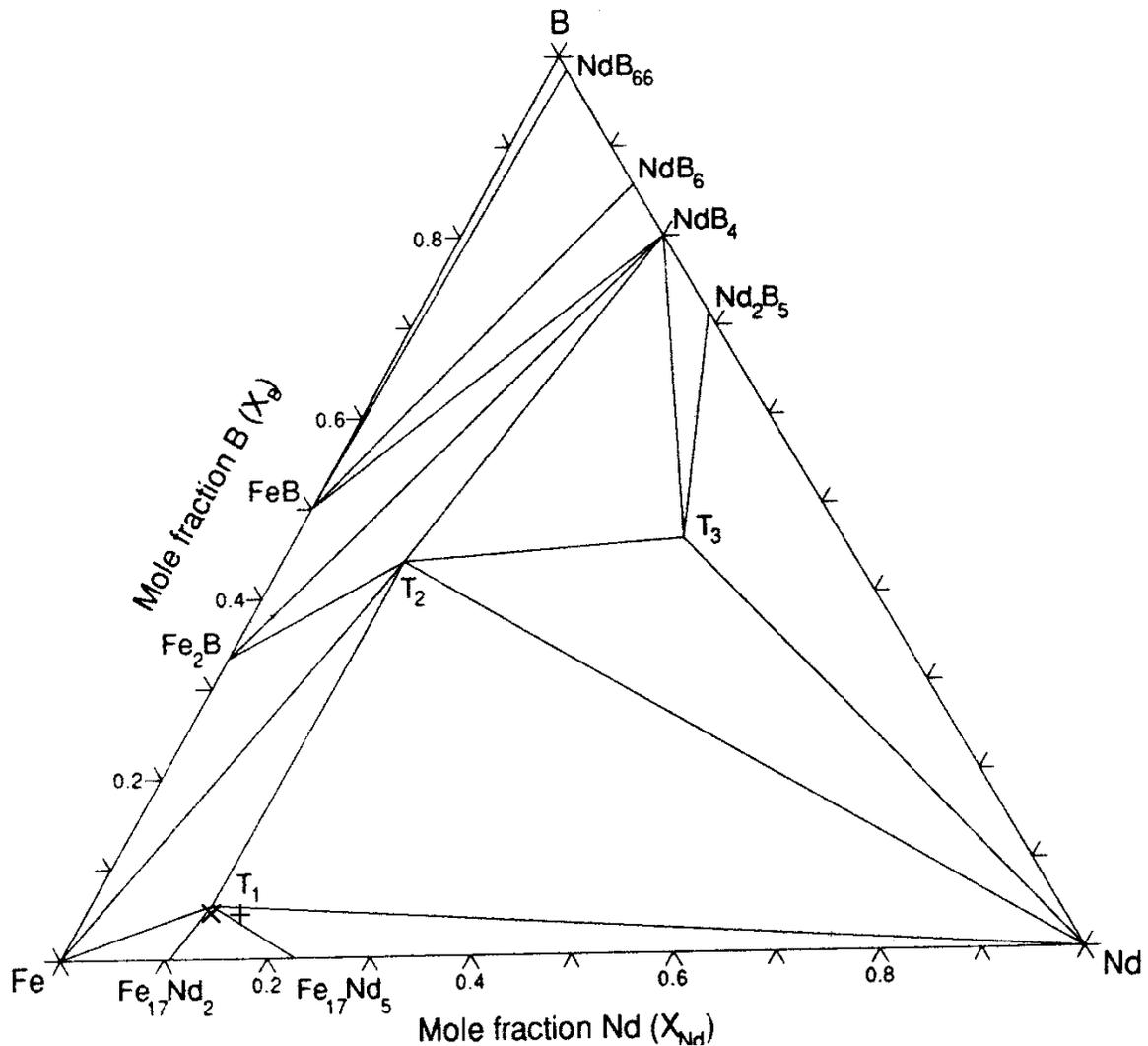
Es existieren verschiedene Verfahren zur Heißverformung von nanokristallinen  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Magnetwerkstoffen. Ringmagnete aus  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  werden mit dem 'back-extruding'-Verfahren hergestellt, bei dem ein Stempel bei Temperaturen von ca. 1100 K in das Probenmaterial gepresst wird, so dass es sich zu einem Ring verformt. Dabei wird eine starke Anisotropie in radialer Richtung erzeugt (Abb. 2.5, [28]). Alternativ kann das Material uniaxial bei Temperaturen von ca. 1000 K zu zylindrischen Proben mit einem Durchmesser von ca. 8 mm und einer Höhe von ebenfalls ca. 8 mm gepresst werden ('die-upset'-Verfahren [32]). Die Proben für diese Arbeit wurden auf diese Weise hergestellt.

Kennz.	Typ	Reaktion	T [K]
	ternär eutekt.	$\text{L} \rightleftharpoons \varepsilon\text{-Nd} + \text{T}_1 + \text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$	951 <sup>a)</sup>
E <sub>4</sub>	ternär eutekt.	$\text{L} \rightleftharpoons \varepsilon\text{-Nd} + \text{T}_1 + \text{T}_2$	928 <sup>b)</sup>
e <sub>7</sub>	eutektisch	$\text{L} \rightleftharpoons \varepsilon\text{-Nd} + \text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$	953 <sup>a)</sup>
U <sub>12</sub>	Umwandlung	$\text{L} + \text{Fe}_{17}\text{Nd}_2 \rightleftharpoons \text{T}_1 + \text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$	1041 <sup>a)</sup>
p <sub>8</sub>	peritektisch	$\text{L} + \text{Fe}_{17}\text{Nd}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$	1044 <sup>a)</sup>

a) Hallems et al., 1995 [41]    b) Schneider et al., 1986 [42]

**Tabelle 2.1:** Wichtige Phasenumwandlungen im ternären System Nd-Fe-B. T: Temperatur, T<sub>1</sub>:  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , T<sub>2</sub>:  $\text{Fe}_4\text{Nd}_{1,1}\text{B}_4$ .

Die pulvermetallurgische Verarbeitung sowie die Heißverformung zur Texturierung basiert ganz wesentlich auf der Ausbildung einer intergranularen flüssigen Phase, die durch einen Schmelzübergang von Nd-angereicherten intergranularen Phasen oberhalb einer Temperatur von ca. 928 K bzw. 951 K (Tab. 2.1) entsteht. Der isotherme Schnitt durch das Phasendiagramm des ternären Systems Nd-Fe-B (Abb. 2.6) zeigt die vorhandenen Phasen bei Raumtemperatur. In dieser Arbeit wurden zwei Zusammensetzungen untersucht, die sich bezüglich des Anteils an Seltenen Erden unterscheiden. Das Material  $\text{Nd}_{14,2}\text{Fe}_{80,8}\text{B}_{5,0}$  mit hohem Nd-Überschuss befindet sich in dem Gebiet zwischen den Phasen  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$ ,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (T<sub>1</sub>) und reinem Nd, das Material  $\text{Nd}_{12,2}\text{Fe}_{81,9}\text{B}_{5,3}$  mit geringem Nd-Überschuss in dem Gebiet zwischen  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ ,  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_5$  und  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (T<sub>1</sub>). Einige wichtige Reaktionen in dem System sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt und werden im Zusammenhang mit den kalorimetrischen Messungen (Kap. 4.1.2.c) diskutiert.



**Abbildung 2.6:** Isothermer Schnitt durch das ternäre Phasendiagramm von Nd-Fe-B bei 298 K (nach Hallems et al. [41]). Die Zusammensetzungen der in dieser Arbeit untersuchten Legierungen sind im Phasendiagramm eingezeichnet (x:  $\text{Fe}_{82,5}\text{Nd}_{12,2}\text{B}_{5,3}$ , +:  $\text{Fe}_{80,8}\text{Nd}_{14,2}\text{B}_{5,0}$ ).

## 2.2 Diffusion

Im Folgenden werden die Grundlagen der Diffusion beschrieben. Das erste Ficksche Gesetz

$$\vec{J} = -D \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (2.1)$$

das Fick 1855 in Analogie zur Wärmeleitung (Fourier, 1822) aufgestellt hat, beschreibt, dass die Stromdichte pro Einheitsfläche  $\vec{J}$  proportional zu dem Gradienten der Konzentration eines Elementes oder Isotops  $c$  in Richtung der Ortskoordinate  $x$  ist [43]. Die Proportionalitätskonstante  $D$  wird als Diffusionskonstante oder Diffusionskoeffizient bezeichnet und kann für den Fall geringer Konzentration - wie er bei Radiotracerexperimenten vorliegt - als unabhängig von der Konzentration  $c$  betrachtet werden. Durch Kombination von Gleichung 2.1 mit der Kontinuitätsgleichung erhält man das zweite Ficksche Gesetz [43]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (2.2)$$

für die Diffusion in einer Dimension in isotropen Medien.

Aus dem Diffusionskoeffizienten und dessen Veränderung mit der Temperatur können Rückschlüsse auf den atomistischen Prozess gezogen werden. Für einen thermisch aktivierten Prozess ist die Temperaturabhängigkeit durch ein Arrheniusgesetz

$$D = D_0 \times \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

gegeben.

In diesem Abschnitt wird zunächst die Lösung der Diffusionsgleichung 2.2 für eine dünne Tracerschicht sowie für eine Traceranfangsverteilung nach Implantation dargestellt (Abschnitt 2.2.1). Anschließend werden die Diffusionsstadien für die Diffusion in Korngrenzen inklusive der Übergangsbereiche zwischen den Stadien erläutert und Erweiterungen der Modelle auf nanokristalline Materialien (Abschnitt 2.2.2) sowie auf zwei Typen von Korngrenzen (Abschnitt 2.2.3) beschrieben.

## 2.2.1 Diffusionsprofile für isotrope Medien

**Diffusionsprofil bei Traceraufdampfen** Wird eine dünne Tracerschicht auf der Oberfläche als Anfangsbedingung zugrunde gelegt, erhält man ein Gaußprofil

$$c(x, t) = \frac{M}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right). \quad (2.4)$$

als Lösung der Diffusionsgleichung (sog. Dünnschichtlösung). Hierbei bezeichnet  $M$  die Gesamtkonzentration der Traceratome.

**Diffusionsprofil bei Tracerimplantation** Im Falle einer Implantation mit einer gaußförmigen Traceranfangsverteilung, die durch die Lage  $R_p$  des Maximums und die Halbwertsbreite  $\Delta R_p$  definiert sei, ergibt sich als Diffusionsprofil [44]:

$$c(x,t) = \frac{N_{max}}{\sqrt{1 + 2Dt/\Delta R_p^2}} \exp\left(-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2 + 4Dt}\right). \quad (2.5)$$

$N_{max}$ : Maximale Tracerkonzentration.

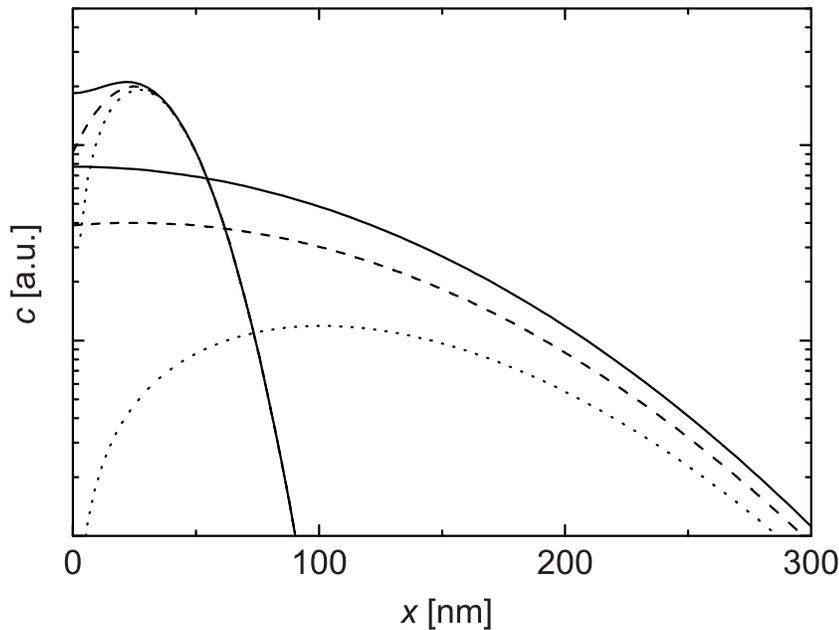
Wie Gleichung 2.5 zeigt, kann der Einfluss des Implantationsprofils bei hohen Eindringtiefen und Diffusionslängen vernachlässigt werden, was im Grenzfall zur Dünnschichtlösung (Glg. 2.4) führt.

**Einfluss der Oberfläche bei Tracerimplantation** Gleichung 2.5 beschreibt das Auseinanderlaufen des Implantationsprofils infolge der Diffusion unter Vernachlässigung der Oberfläche. Tatsächlich muss die Wechselwirkung der Oberfläche mit den zurückdiffundierenden Traceratomen berücksichtigt werden. Mehrer [44] gibt

$$c(x,t) = \frac{N_{max}}{\sqrt{1 + 2Dt/\Delta R_p^2}} \left[ \exp\left(-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2 + 4Dt}\right) \pm \exp\left(-\frac{(x + R_p)^2}{2\Delta R_p^2 + 4Dt}\right) \right] \quad (2.6)$$

für die beiden Grenzfälle an, dass die zurückdiffundierenden Traceratome an der Oberfläche vollständig reflektiert werden (+ Zeichen) bzw. dass die Oberfläche als ideale Senke für die zurückdiffundierenden Traceratome wirkt (- Zeichen).

Die Reflexion von Traceratomen an der Oberfläche bzw. deren Festhalten führt zu einer Verschiebung der Lage des Maximums. Abbildung 2.7 zeigt Gleichung 2.6 für kleine und große Diffusionslängen. Bei kleinen Diffusionslängen sind die meisten Traceratome noch nicht zur Oberfläche gelangt, so dass sich die Oberflächenmodelle im abfallenden Ast des Profils nicht unterscheiden.

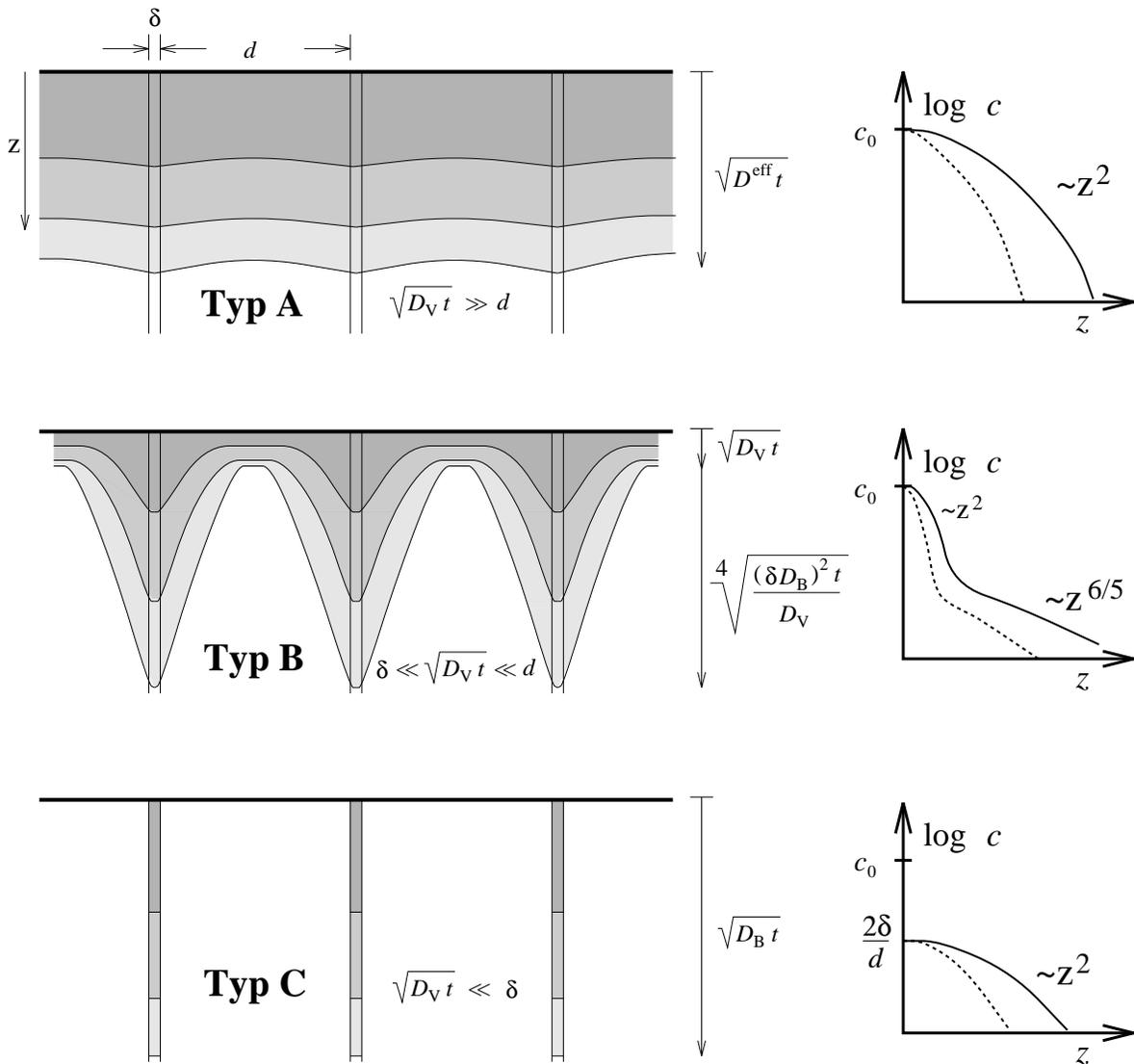


**Abbildung 2.7:** Gleichung 2.6 für kleine ( $\sqrt{Dt}/R_p = 0,56$ ) und große ( $\sqrt{Dt}/R_p = 2,84$ ) Eindringtiefen bei vollständiger Reflexion an der Oberfläche (—, + Zeichen in Glg. 2.6), bei vollständigem Festhalten der Traceratome an der Oberfläche ( $\cdots$ , - Zeichen in Glg. 2.6) und ohne Berücksichtigung der Oberfläche (- - -, Glg. 2.5).

Bei großen Diffusionslängen sieht man deutlich die Verlagerung des Konzentrationsmaximums. Zentraler Parameter für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten ist aber die Steigung der Profile, die für alle drei Fälle bei großen Tiefen nahezu gleich ist.

### 2.2.2 Diffusion in Korngrenzen

Bei Vorliegen von Korngrenzendiffusion muss neben der Korngrenzendiffusion im Allgemeinen die Volumendiffusion von der Oberfläche und von den Korngrenzen in die Kristallite berücksichtigt werden [45]. Es existieren einfache Näherungslösungen, wenn die Diffusionslänge  $L_V = \sqrt{D_V t}$  in den Kristalliten im Verhältnis zur Dicke  $\delta$  der Korngrenze und im Verhältnis zum Durchmesser  $d$  der Kristallite klein bzw. groß wird [46] (Abb. 2.8). Dieses Verhältnis spiegelt sich in dem Diffusionsparameter  $\alpha = \frac{\delta}{2\sqrt{D_V t}}$  wieder, der zur Unterscheidung der Diffusionsstadien B und C verwendet wird.



**Abbildung 2.8:** Schema zur Erläuterung der Diffusionsstadien A, B und C in Korngrenzen [47].

**Typ C:**  $\sqrt{D_V t} \ll \delta$  Für kurze Diffusionszeiten und niedrige Temperaturen kann die Diffusion in die Körner vernachlässigt werden, da dann die Eindringtiefe in die Körner  $L_V$  sehr viel kleiner ist als die Breite der Korngrenze  $\delta$ . Man erhält den Korngrenzendiffusionskoeffizienten  $D_B$  direkt aus der Anpassung von Gleichung 2.4 an die Profile.

**Typ B:**  $\delta \ll \sqrt{D_V t} \ll d$  Wenn die Diffusionslänge in den Kristalliten die Korngrenzendicke  $\delta$  übersteigt, wird die Korngrenzendiffusion maßgeblich durch Querdiffusion aus den Korngrenzen in die Kristallite bestimmt. Für den Fall, dass sich die Diffusionsströme in den Kristalliten aus benachbarten Korngrenzen noch nicht überlappen (Abb. 2.8), erhält man die Näherungslösung

$$s\delta D_B = 1,322 \sqrt{\frac{D_V}{t}} \left( -\frac{\partial \ln c}{\partial x^{6/5}} \right)^{-\frac{5}{3}}. \quad (2.7)$$

Aus der Auftragung von  $\ln c$  gegen  $x^{6/5}$  kann das Tripelprodukt aus dem Segregationsfaktor  $s$ , der Korngrenzenbreite  $\delta$  und dem Korngrenzendiffusionskoeffizienten  $D_B$  bestimmt werden. Der Segregationsfaktor  $s$  bezeichnet den Quotienten aus der Tracerkonzentration in den Korngrenzen ( $c_B$ ) und den Kristalliten ( $c_V$ ).

Gleichung 2.7 zeigt, dass das Korngrenzendiffusionsprofil von der Volumendiffusion  $D_V$  abhängt. Das bedeutet, dass zur Bestimmung von  $D_B$  aus dem Profil die Kenntnis von  $D_V$  erforderlich ist.

Die Eindringtiefe in die Korngrenzen  $L_B$  berechnet sich aus

$$L_B = \frac{\sqrt{\delta D_B}}{\sqrt[4]{4D_V/t}}. \quad (2.8)$$

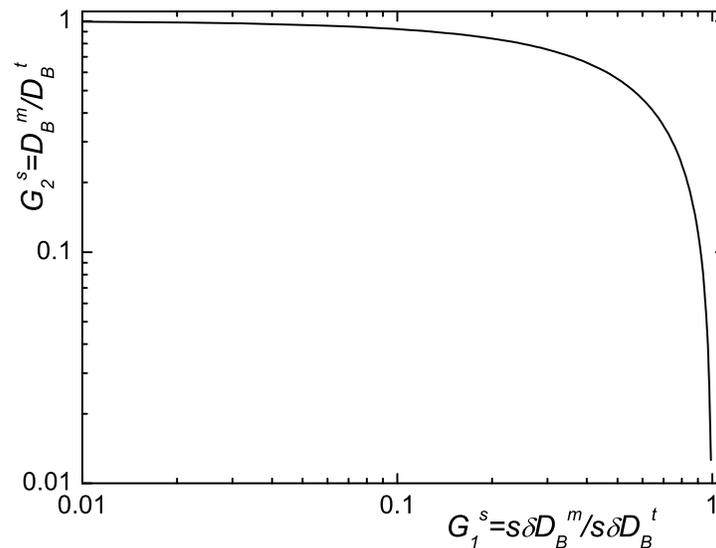
Im Stadium B ist  $L_B$  sehr viel größer als die Diffusionslänge  $L_V$  in den Kristalliten (Abb. 2.8). Zur Charakterisierung wird hierfür der Parameter  $\beta = L_B^2/L_V^2$  eingeführt, für den im Stadium B  $\beta \gg 1$  gilt.

**Typ A:**  $\sqrt{D_V t} \gg d$  Diese Näherung betrifft den Fall von langen Diffusionszeiten und hohen Temperaturen, wenn sich die aus verschiedenen Korngrenzen ausgehenden Diffusionsströme in den Kristalliten überlagern (Abb. 2.8). Die Eindringtiefe in die Körner  $L_V = \sqrt{D_V t}$  ist dabei um ein Vielfaches größer als die Korngröße  $d$ . Nach Hart [48] erhält man als Diffusionsprofil eine Gaußfunktion mit einem entsprechend der Volumenanteile von Körnern  $1 - f$  und Korngrenzen  $f$  gewichteten effektiven Diffusionskoeffizienten

$$D_{\text{eff}} = fD_B + (1 - f)D_V \quad (2.9)$$

**Übergangsbereich AB:**  $\sqrt{D_V t} \approx d$  Der Übergangsbereich AB, der auch als Stadium B<sub>3</sub> bezeichnet wird [49], tritt für mittlere Eindringtiefen  $L_V$  von ungefähr einem Korndurchmesser  $d$  auf. Der entscheidende Parameter in diesem Übergangsbereich ist  $\Lambda = d/\sqrt{D_V t}$ , der gerade das Verhältnis aus der Korngröße  $d$  zu der Eindringtiefe  $L_V$  angibt. In dem Übergangsbereich müssen bei den Ergebnissen nach Auswertung anhand Typ A oder B numerisch bestimmte Korrekturfaktoren berücksichtigt werden [50].

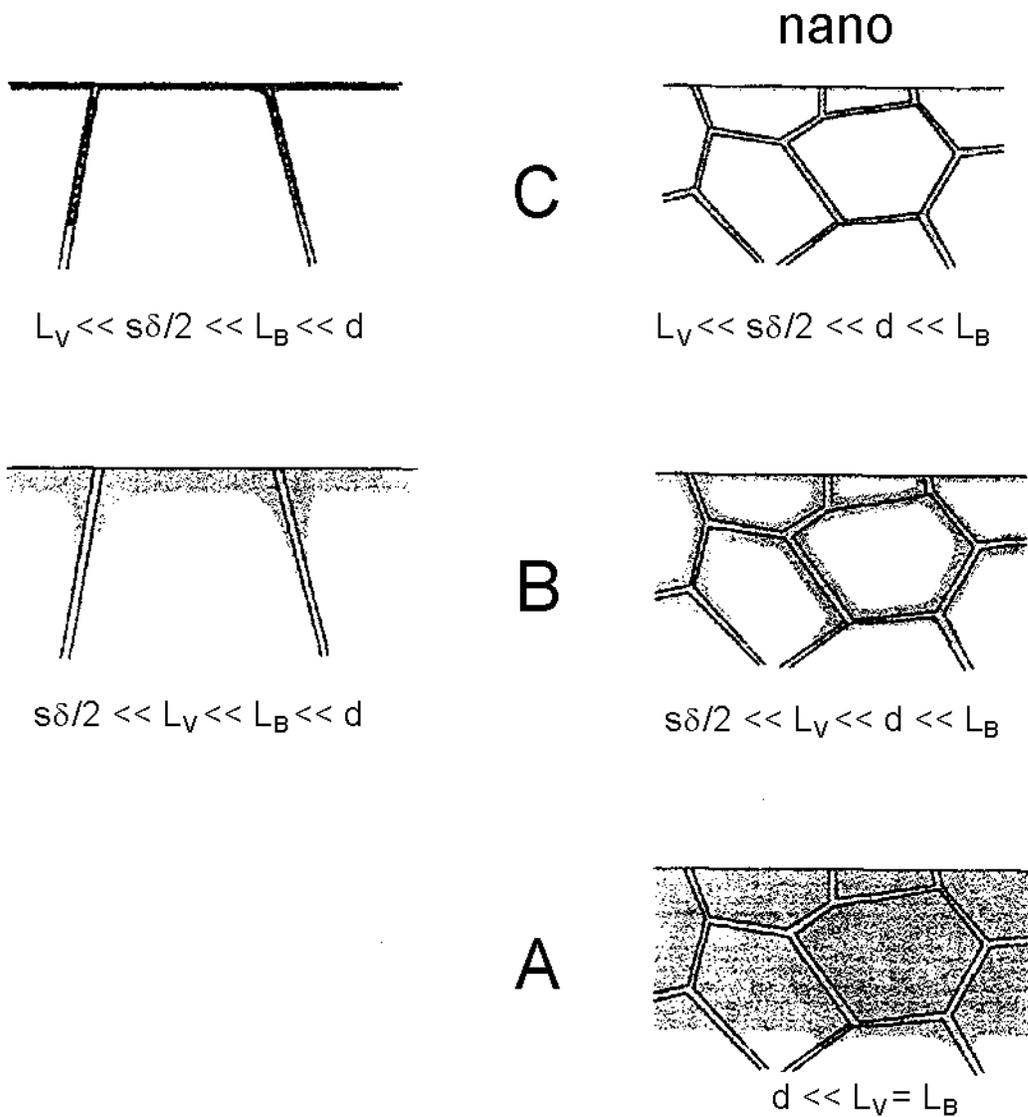
**Übergangsbereich BC:**  $\sqrt{D_V t} \approx \delta$  Der Übergangsbereich BC (B<sub>1</sub> in [49]) tritt dann auf, wenn  $\sqrt{D_V t} \approx \delta$ , also für  $0,01 < \alpha < 10$ . Szabó et al. [51] diskutiert den Übergangsbereich zwischen der Auswertung nach Typ B und Typ C (Abb. 2.9), in dem analog zu dem Übergangsbereich AB Korrekturfaktoren verwendet werden. Es ist anzumerken, dass eine Bestimmung von  $D_B$  gemäß Typ C im Übergangsstadium Werte ergibt, die stets kleiner sind als die tatsächlichen (Abb. 2.9). Dies ist für die Analyse der an Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B gemessenen Diffusionsprofile von Bedeutung, da über eine Auswertung nach Typ C auf diese Weise eine untere Grenze des Grenzflächendiffusionskoeffizienten



**Abbildung 2.9:** Übergangsstadium zwischen Diffusionskinetik Typ C und B:  $G_2^s$  ( $G_1^s$ ) bezeichnet das Verhältnis des nach Diffusionskinetik Typ C (Typ B) bestimmten Grenzflächendiffusionskoeffizienten  $D_B^m$  und des tatsächlichen Diffusionskoeffizienten  $D_B^t$  (nach [51]).

bestimmt werden kann und zwar unabhängig von der Kenntnis des Volumendiffusionskoeffizienten  $D_V$  (s. Kap. 5.3).

**Erweiterung der Modelle auf nanokristalline Materialien** Die oben diskutierten Modelle zur Diffusion in Korngrenzen wurden für Korngrenzen berechnet, die senkrecht auf die Probenoberfläche treffen (Abb. 2.8). Levine und



**Abbildung 2.10:** Diffusionsstadien für nanokristalline Materialien nach Mishin und Herzig [52].

MacCallum [53] konnten zeigen, das für Polykristalle Gleichung 2.7 bis auf konstante Faktoren ebenfalls gilt. Die Bedingungen dafür sind umso besser erfüllt, je größer das Verhältnis  $D_B/D_V$  ist.

Im Unterschied zu grobkristallinen Materialien erfolgen Diffusionsmessungen in nanokristallinen Materialien mit Eindringtiefen, die die Korngröße um ein Vielfaches übersteigen können. Aufgrund dieser Tatsache wurden von Mishin et al. [52, 54] Diffusionsstadien vorgeschlagen, die berücksichtigen, dass die Eindringtiefe in die Korngrenzen  $L_B$  viel größer ist als die Kristallitgröße  $d$  (Abb. 2.10). In der Auswertung unterscheiden sich diese Stadien nur durch geometrische Vorfaktoren von den entsprechenden Stadien mit  $L_B < d$ .

Besonders für Korngrößen  $d < 20$  nm kann die Bedingung für Typ B  $L_V \ll L_B \ll d$  nicht mehr erfüllt werden. Als Konsequenz daraus ergibt sich ein direkter Übergang von dem Bereich BC zu dem Bereich AB. Für die Auswertung der Diffusionsprofile bedeutet das, dass eine Auswertung im Rahmen der Typ-B-Diffusionskinetik eine anschließende Korrektur erfordert.

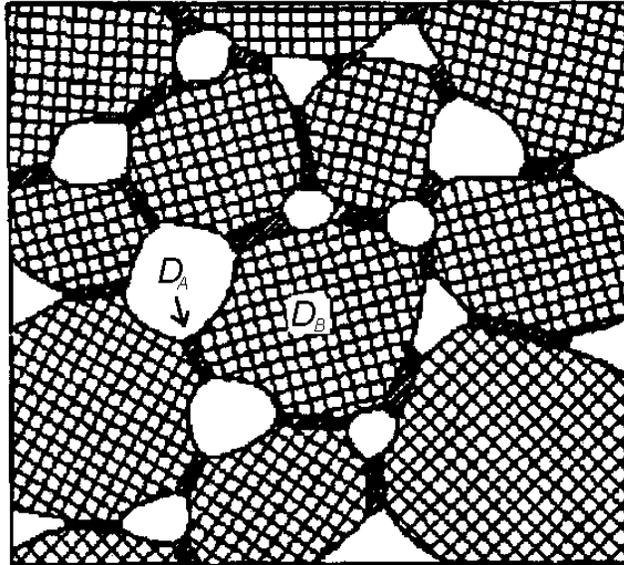
Diese Korrekturen wurden in der vorliegenden Arbeit für die Analyse der an nanokristallinem  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  (Kap. 4.2.1.a) und an  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  (Kap. 4.2.1.b) gemessenen Diffusionsprofile verwendet.

### 2.2.3 Diffusion in zwei Typen von Korngrenzen

Insbesondere bei nanokristallinen Materialien, die über Teilchenrouten hergestellt werden, können die Nanokristallite vor der Kompaktierung bereits zu dichten Agglomeraten verdichtet sein. Da diese Agglomerate bei der nachfolgenden Kompaktierung im Allgemeinen nicht aufgebrochen werden, können auf diese Weise Nanostrukturen mit zwei Typen von Grenzflächen entstehen (Abbildung 2.11):

1. Interagglomeratgrenzen (Index: A) mit schneller Diffusion  $D_A$
2. Intraagglomeratgrenzen (Index: B) mit langsamer Diffusion  $D_B$

Für mittlere Diffusionszeiten und Temperaturen ( $\sqrt{D_B t} \ll d$ ,  $\sqrt{D_V t} \ll \delta$ ) gelten zwischen  $D_A$  und  $D_B$  Beziehungen analog zu Typ B (Glg. 2.7), wenn man  $D_B$  durch  $D_A$  und  $D_V$  durch  $D_B$  ersetzt.



**Abbildung 2.11:** Agglomeratmodell mit zwei Typen von Grenzflächen [55]: Das Material besteht aus nanokristallinen Agglomeraten. Intraagglomeratgrenzflächen liegen zwischen den Nanokristalliten innerhalb der Agglomerate vor; Interagglomeratgrenzflächen bilden die Grenzflächen zwischen den Agglomeraten.

Aufgrund der veränderten Geometrie erhält man nach Divinski et al. [56] bei Auswertung

$$\frac{s\delta_A D_A}{\pi\delta/2d} \approx dD_A \quad (2.10)$$

anstelle des Tripelprodukts  $s\delta D_B$  (Glg. 2.7). Anstelle der Diffusionsparameter  $\alpha$  und  $\beta$  erhält man

$$\alpha_A = \frac{d}{\pi\delta} \frac{\delta_A}{\sqrt{D_B t}}, \beta_A = \alpha_A \frac{D_A}{D_B} \quad (2.11)$$

$\delta_A$ : Dicke der Interagglomeratgrenzen.

Bei diesem Modell wird die Diffusion von den Korngrenzen in die Körner vernachlässigt, aber die Diffusion von den Inter- in die Intraagglomeratgrenzen berücksichtigt.

Für längere Diffusionszeiten bzw. höhere Temperaturen ( $\sqrt{D_B t} \ll d, \delta \ll \sqrt{D_V t} \ll d$ ) muss neben der Ausdiffusion von den Inter- in die Intraagglomeratgrenzen auch die Diffusion in die Körner berücksichtigt werden.

Ein derartiges Modell für die Kopplung von drei Diffusionspfaden wurde von Klinger et al. [57] quantitativ behandelt. Als schnellen (dritten) Diffusionspfad betrachten die Autoren jedoch nicht Interagglomeratgrenzen sondern die Tripellinien zwischen den Grenzflächen. Unter Berücksichtigung der Ausdiffusion von den Tripellinien in die Korngrenzen ( $D_B$ ) und von den Korngrenzen in die Kristallite ( $D_V$ ) folgt nach Klinger et al. [57] für den Diffusionskoeffizienten in den Tripellinien

$$s\delta_T^2 D_T = 3,12 \sqrt[4]{\frac{D_V}{t}} \sqrt{s\delta D_B} \left( -\frac{\partial \ln c}{\partial x^{1,06}} \right)^{-\frac{4}{3}}, \quad (2.12)$$

wobei  $\delta_T^2$  die Querschnittsfläche einer Tripellinie und  $D_T$  deren Diffusionskonstante darstellt. Dieses Modell gilt unter den Bedingungen  $\alpha \gg 1$ ,  $\beta \gg 1$  und  $\alpha_A \gg 1$ ,  $\beta_A \gg 1$ . Aufgrund der unterschiedlichen Geometrie von Tripellinien im Vergleich zu Interagglomeratgrenzen unterscheiden sich die jeweiligen Tripelprodukte (vgl. linke Seiten von Glg. 2.10 und 2.12).

**Diffusionsmechanismen in Korngrenzen** Zum Abschluss dieses Abschnitts geben wir eine kurze Zusammenfassung von Ergebnissen von computerunterstützten Untersuchungen zur Atomistik des Grenzflächendiffusionsprozesses. In Koinzidenzkorngrenzen, die spezielle Korngrenzentypen darstellen, erfolgt die Diffusion den Computersimulationen zu Folge über Punktdefekte, die eine gegenüber dem Gitter reduzierte Aktivierungsenergie für Wanderung und Bildung aufweisen. Im Gegensatz zur Gitterdiffusion in Metallen, die über Leerstellen erfolgt, können in Korngrenzen neben einem Leerstellenmechanismus auch Zwischengitteratommeechanismen für die Diffusion wirksam werden [58, 59]. Diese Modellvorstellungen, wonach die Korngrenzendiffusion über lokalisierte Punktdefekte verläuft, wurde für niedrige und mittlere Temperaturen abgeleitet, bei denen die thermische Bewegung der Atome noch relativ gering ist. In neueren Molekulardynamiksimulationen von Kebabinski et al. [60] wird in Großwinkelkorngrenzen bei hohen Temperaturen ein fest-flüssig Übergang - verbunden mit einer Absenkung der Diffusionsaktivierungsenergie - beobachtet.

## 2.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Aus der Röntgenbeugung von nanokristallinen Materialien lassen sich umfassende Strukturinformationen wie Gitterkonstante  $a$ , Größe  $d$  der Nanokristallite und Mikroverzerrungen  $\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}$  ermitteln. Diese Informationen ergeben sich aus der Lage, Form und integralen Breite  $b(s)$  der Bragg-Reflexe. Zur Reflexverbreiterung tragen kleine Kristallitgrößen und Mikroverzerrungen bei.

Die Form von Bragg-Reflexen wird in den meisten Fällen hinreichend gut durch eine Pearson-VII-Funktion

$$I(s) = \begin{cases} \frac{I_0 (aw)^{2\mu}}{[(aw)^2 + (2^{1/\mu} - 1)(1+a)^2(s-s_0)^2]^\mu} & (s \leq s_0), \\ \frac{I_0 w^{2\mu}}{[w^2 + (2^{1/\mu} - 1)(1+a)^2(s-s_0)^2]^\mu} & (s > s_0) \end{cases} \quad (2.13)$$

beschrieben [61].

Die Funktion beinhaltet als Grenzfälle die Lorentz-Funktion ( $\mu = 1$ ) und die Gaußfunktion ( $\mu \rightarrow \infty$ ).  $s = 2 \sin \Theta / \lambda$  gibt den Betrag des Streuvektors an, der durch den Bragg'schen Beugungswinkel  $\Theta$  und die Wellenlänge  $\lambda$  der Röntgenstrahlung charakterisiert ist.  $s_0$  und  $w$  bezeichnen die Position des Maximums bzw. die Halbwertsbreite des Bragg-Reflexes.

Eine grobe Abschätzung der Kristallitgröße  $d$  erfolgt über die Scherrer-Beziehung [62]

$$d = \frac{K\lambda}{b(2\Theta) \cos \Theta}, \quad (2.14)$$

die eine Verbreiterung durch Mikroverzerrungen vernachlässigt.  $K$  ist ein Formfaktor, der für runde Körner den Wert 1 besitzt,  $\lambda$  bezeichnet die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung.

Eine Trennung der zur Verbreiterung beitragenden Kristallitgröße und Mikroverzerrungen ist durch Messungen mehrerer Bragg-Reflexe möglich, da beide Beiträge in unterschiedlicher Weise von dem Streuvektor  $s$  abhängen.

Nach Williamson und Hall gilt [63, 64]

$$b(s) = \frac{4}{3\langle d \rangle_V} + \sqrt{2\pi\langle \varepsilon^2 \rangle} s, \quad (2.15)$$

falls sowohl die Verbreiterung durch die Kristallitgröße  $d$  als auch diejenige durch Mikroverzerrungen eine Lorentzform aufweisen. Falls die Mikroverzerrungen zu einer gaußförmigen Verbreiterung Anlass geben, erhält man [63,64]

$$b(s) \approx \frac{4}{3\langle d \rangle_V} + \frac{2\pi\langle \epsilon^2 \rangle s^2}{b(s)}. \quad (2.16)$$

Diese Beziehungen gelten für sphärische Teilchen.

Die Gitterkonstante bestimmt sich aus dem Betrag des Streuvektors beim Maximum des Bragg-Reflexes. Eine Fehljustage  $z$  der Probenoberfläche oder ein  $2\Theta$ -Offset  $\Delta 2\Theta_0$  führen jedoch zu einer Verschiebung  $\Delta s^{\text{Fehl}}$  der Lage der Beugungsreflexe, die für die Bestimmung der Gitterkonstanten berücksichtigt werden muss. Nach Nelson und Riley [64, 65] kann die Fehljustage

$$\frac{\Delta s^{\text{Fehl}}}{s} \approx z \frac{1}{R} \cos \Theta \cot \Theta - \Delta 2\Theta_0 \cot \Theta \quad (2.17)$$

bei bekanntem Messkreisradius  $R$  unter der Annahme  $\Delta 2\Theta_0 = 0$  durch eine Auftragung von  $\Delta s^{\text{Fehl}}/s$  gegen  $\cos \Theta \cot \Theta$  bestimmt und damit korrigiert werden.

## Kapitel 3

# Experimentelle Durchführung der Diffusionsmessungen

Die Messung der Diffusion erfolgte mit der Radiotracermethode. Durch Schichtenteilung mittels Ionenstrahl oder Präzisionsschleifen konnten in der vorliegenden Arbeit Diffusionskoeffizienten von ca.  $1 \cdot 10^{-21}$  bis  $1 \cdot 10^{-8}$   $\text{m}^2/\text{s}$  gemessen werden. Zunächst werden die Probenmaterialien sowie die verwendeten Isotope für die Diffusionsmessungen beschrieben (Kap. 3.1). Anschließend erfolgt die Beschreibung der Diffusionsmessungen (Kap. 3.2) und der Auswertung der Diffusionsprofile (Kap. 3.3).

### 3.1 Probenmaterial und Radiotracer

**Proben** Die weichmagnetischen Proben lagen als schmelzgesponnene amorphe Bänder mit einer Dicke von ca.  $30 \mu\text{m}$  und einer Breite von  $15 \text{ mm}$  vor. Ungefähr  $2 \text{ m}$  Band aus  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  wurde von der Alps Electric Co. Ltd in Nagaoaka/Japan (Dr. A. Kojima), ca.  $0,5 \text{ m}$  Band aus  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  von der Vacuumschmelze in Hanau (Dr. G. Herzer) zur Verfügung gestellt. Aus den amorphen Bändern wurden runde Proben zwischen  $8$  und  $10 \text{ mm}$  Durchmesser geschnitten. Eine Oberfläche der Probe wurde bis zur optischen Spiegelqualität mit Diamantpaste (Körnungen von  $15$  bis  $0,25 \mu\text{m}$ ) poliert. Die Relaxation bzw. Kristallisation erfolgte bei den in Tabelle 3.1 genannten Temperaturen in einem Vakuumofen ( $p = 1 \cdot 10^{-8}$  mbar). Hierzu wurden die Proben auf einem Probenhalter aus Ta fixiert.

Material	$T_C$ [K]	$T_A$ [K]
$\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$	873	673
$\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$	817	

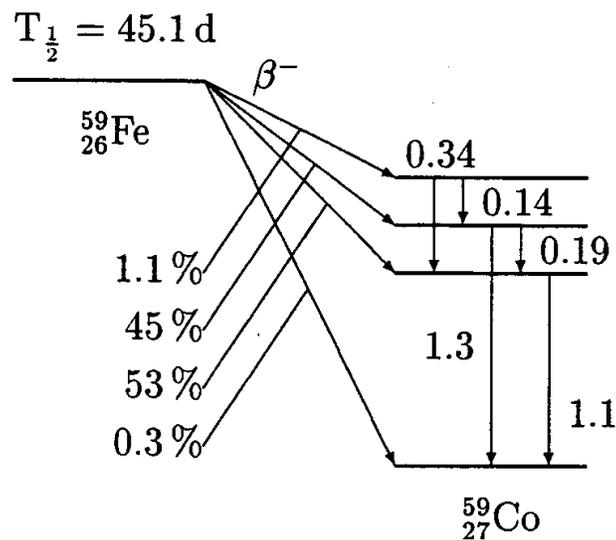
**Tabelle 3.1:** Temperaturen für Kristallisation ( $T_C$ ) und Strukturrelaxation ( $T_A$ ) von amorphem  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  und  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  ( $t = 1 \text{ h}$ ).

Die hartmagnetischen  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Proben wurden uns vom Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung in Dresden (Dr. O. Gutfleisch) zur

Verfügung gestellt. Zylindrische massive Proben (Durchmesser 8,1 mm, Länge 8 mm) mit unterschiedlichem Nd-Gehalt wurden aus schmelzgesponnenem Ausgangsmaterial mit dem in Kapitel 2.1.2 beschriebenen die-upset-Verfahren hergestellt. Mit einer Diamanttrennscheibe wurden aus den Zylindern scheibenförmige Proben mit einer Dicke von 2,5 mm geschnitten.

Die Charakterisierung der Proben erfolgte durch Röntgendiffraktometrie (XRD), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und differentielle Kalorimetrie (DSC).

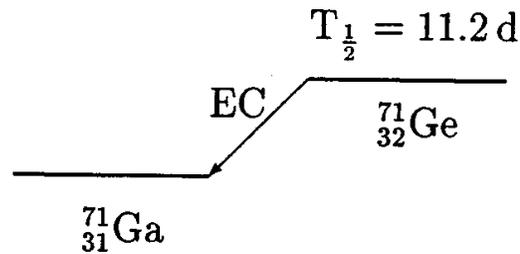
**$^{59}\text{Fe}$  und  $^{71}\text{Ge}$**  Für die Messungen der Radiotracerdiffusion wurden die Isotope  $^{59}\text{Fe}$  und  $^{71}\text{Ge}$  verwendet. Die Zerfallsschemata für diese Isotope sind in den Abbildungen 3.1 und 3.2 dargestellt. Beide Isotope mit einer Halbwertszeit von 45 bzw. 11 Tagen sind sehr gut für Radiotracermessungen geeignet.



**Abbildung 3.1:** Zerfallsschema für  $^{59}\text{Fe}$  [66].  $\gamma$ -Energien in MeV.

$^{59}\text{Fe}$  zerfällt mit einer Halbwertszeit von 45 Tagen durch  $\beta^-$ -Emission in angeregte Zustände des  $^{59}\text{Co}$  (Abb. 3.1), die durch  $\gamma$ -Emission in den Grundzustand übergehen. Die Maxima der Energieverteilung der Elektronen liegen bei 273,4 und 465,8 keV [67].  $^{59}\text{Fe}$  ist als  $\text{FeCl}_2$ -Lösung kommerziell erhältlich.

Das Isotop  $^{71}\text{Ge}$  wurde als Ersatz für Si zur Untersuchung des Si-Selbstdiffusionsverhaltens in  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  verwendet. Grund hierfür



**Abbildung 3.2:** Zerfallsschema für  $^{71}\text{Ge}$  [66]. EC: Elektroneneinfang (Electron Capture).

ist, dass das einzige verwendbare Si-Isotop  $^{31}\text{Si}$  eine Halbwertszeit von nur 2,62 Stunden ausweist, was die Durchführung von Radiotracerexperimenten stark erschwert. Ge und Si verhalten sich chemisch ähnlich und weisen auch ähnliche Atomradien auf. In vergleichenden Messungen von  $^{31}\text{Si}$  und  $^{71}\text{Ge}$  [68–70] konnte eine gute Übereinstimmung der Diffusion beider Isotope festgestellt werden.

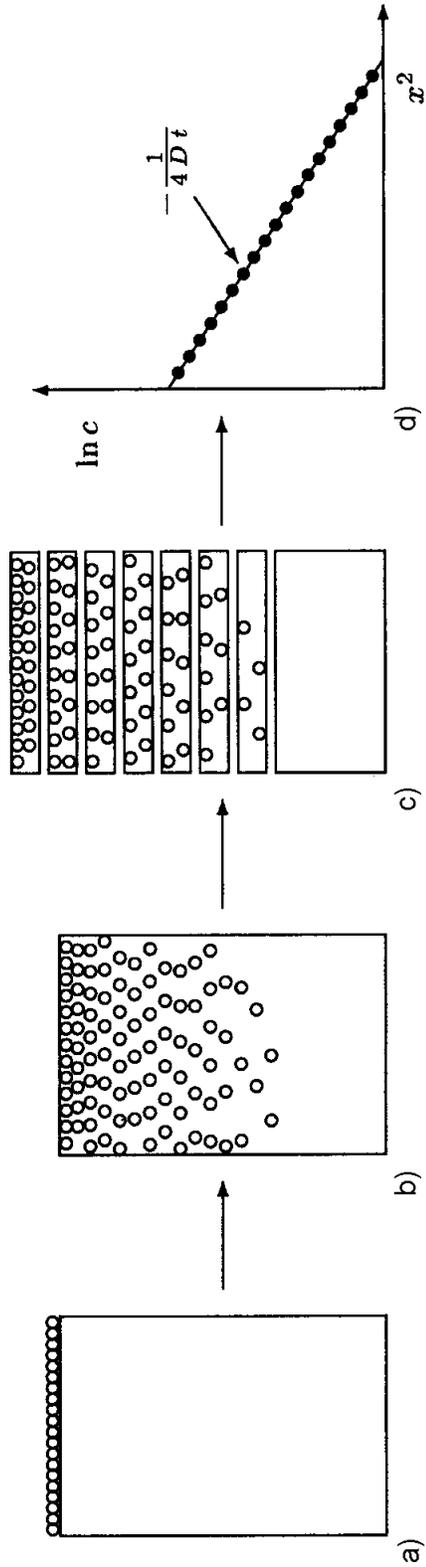
$^{71}\text{Ge}$  wurde aus dem stabilen Isotop  $^{70}\text{Ge}$  (Isotopenhäufigkeit 21,2 %) durch Neutronenaktivierung über eine  $^{70}\text{Ge}(n, \gamma)^{71}\text{Ge}$ -Reaktion erzeugt. Hierfür wurde 20 mg Germaniumpulver der Reinheit 99,9999 % bei der GKSS Geesthacht für 9 Tage einem Neutronenfluss von  $6 \cdot 10^{17} \frac{\text{n}}{\text{m}^2 \text{s}}$  ausgesetzt<sup>1</sup>.

$^{71}\text{Ge}$  zerfällt mit einer Halbwertszeit von 11,2 Tagen durch Elektroneneinfang (electron capture: EC) in den Grundzustand des  $^{71}\text{Ga}$ -Kerns (Abb. 3.2). Dabei treten unter anderem Augerelektronen aus der angeregten Elektronenhülle von  $^{71}\text{Ga}$  aus, die in einem Szintillationszähler nachgewiesen werden können (Kap. 3.2).

## 3.2 Durchführung der Diffusionsmessungen

Die in dieser Arbeit eingesetzte Radiotracermethode zeichnet sich durch eine hohe Nachweisempfindlichkeit im Vergleich zu anderen Methoden wie z.B. Massenspektrometrie, Interdiffusionsmessungen und EDX aus. Wie in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt, setzt sich die Radiotracermethode aus den

<sup>1</sup>Die Neutronenaktivierung wurde von Andreas Strohm und Thilo Voss organisiert.



d) Aktivitätsbestimmung

c) Schichtenteilung

b) Diffusionsglühung

a) Aufbringen des Tracers

Tracer: $^{59}\text{Fe}/^{71}\text{Ge}$	$t \geq 1200\text{ s}$ :	Szintillations-( $\beta$ -)zähler
Aktivität: 0,5–5 kBq	Quarzampulle,	Zählzeit: 20–120 Min
Ionenimplantation oder	Rohrofen	Statistische Unsicherheit:
Auftropfen von $\text{FeCl}_2$ -	$t \leq 1200\text{ s}$ :	$2\sigma$ : 1–6%
Lösung	Infrarotofen	
	$L < 10\ \mu\text{m}$ :	
	Ionenstrahlzerstäubung	
	$L > 10\ \mu\text{m}$ :	
	Präzisionsschleifen	

**Abbildung 3.3:** Prinzip der Radiotracermethode [71] mit wichtigen charakteristischen Parametern.

vier Arbeitsschritten (a) Aufbringen des Radiotracers, (b) Diffusionsglühung, (c) Schichtenteilung und (d) Bestimmung der Aktivität der Schichten zusammen. Die Methode des Traceraufbringens und der Schichtenteilung wird durch die Probenmaterialien bzw. die Größenordnung der zu messenden Diffusionskoeffizienten bestimmt.

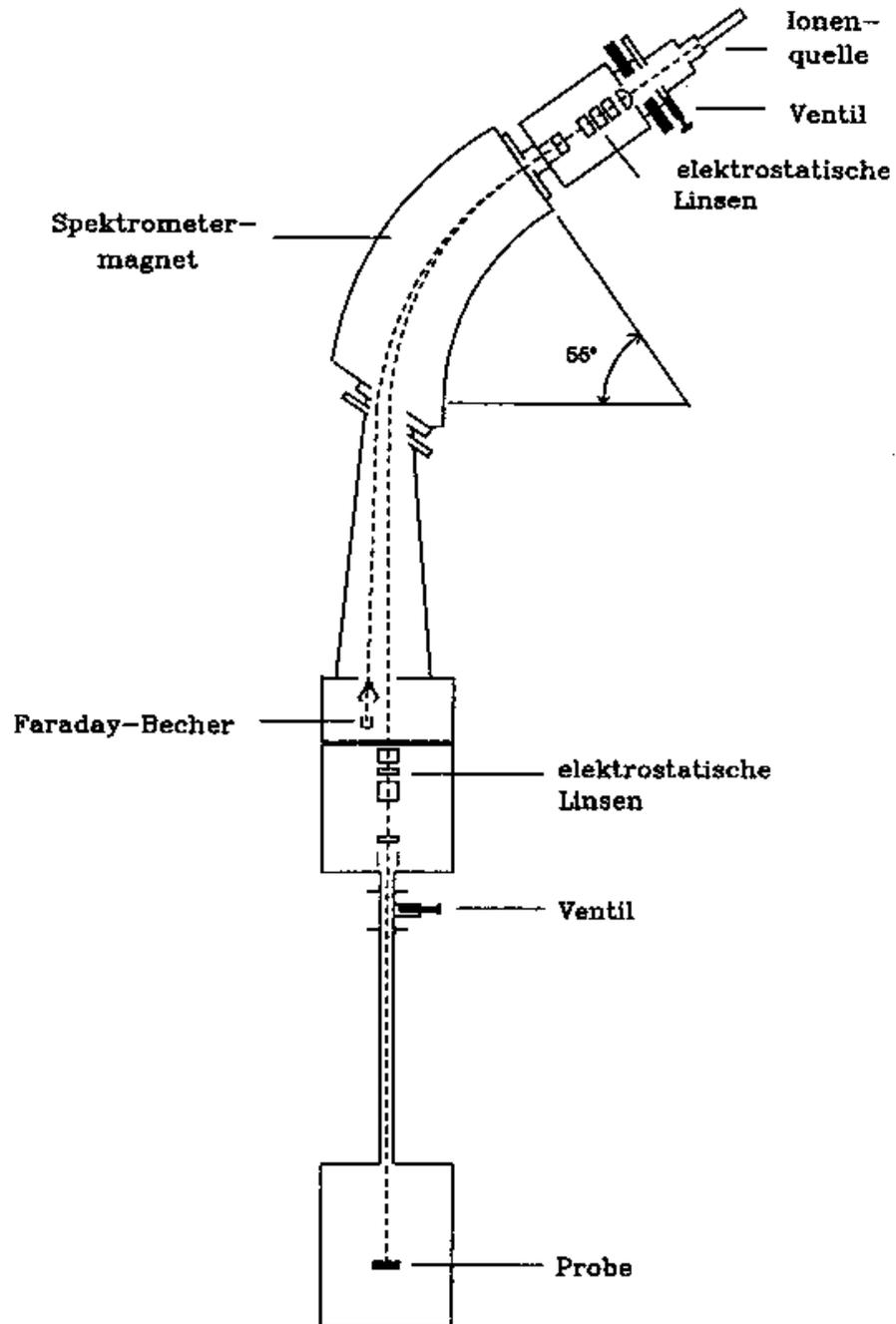
Die hartmagnetischen Scheiben aus  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  sind aufgrund der großen Tracereindringtiefe von bis zu einem Millimeter sehr gut zum Schleifen geeignet. Die großen Schichtdicken ermöglichen außerdem ein direktes Auftropfen der Chloridlösung des Tracers, da die Oberflächenbeeinträchtigung zu vernachlässigen ist.

Bei den kristallisierten weichmagnetischen Bändern erfolgte die Schichtenteilung durch Ionenstrahlabtrag, da die Diffusionskoeffizienten niedrig sind und wegen der Sprödigkeit und Welligkeit der Proben kein Schleifen möglich war. Aufgrund der geringen Tracereindringtiefen in der Größenordnung von 100 nm, wurden hierzu die Radioisotope implantiert, um Oberflächeneffekte, wie sie bei direktem Traceraufbringen auftreten können, zu unterdrücken. Im Folgenden werden die einzelnen Schritte des Verfahrens erläutert.

**a) Aufbringen des Tracers:** Das direkte Aufbringen des Tracers auf die hartmagnetischen Probenscheiben erfolgte durch Pipettieren (0,5 bis  $1,2\ \mu\text{l}$ ) der flüssigen Tracer-Lösung und nachfolgendem Eintrocknen. Hierzu wurde in HCl gelöstes  $^{59}\text{FeCl}_2$  der Fa. NEN Life Science teilweise mit destilliertem Wasser verdünnt.

Die Implantation von  $^{59}\text{Fe}$  und  $^{71}\text{Ge}$  in die weichmagnetischen dünnen Bänder wurde am Isotopenseparator des Instituts für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn (Dr. P.D. Eversheim, Abb. 3.4) durchgeführt. Die Ionen werden hierfür aus der Quelle über eine Beschleunigungsspannung (60 kV) extrahiert und nach Durchgang durch einen Massenfilter in die Probe implantiert. Die Fokussierung des Ionenstrahls vor dem Massenspektrometer und vor der Probe erfolgt durch elektrostatische Linsen. Die Tracerausbeute bei dem Prozess beträgt ca. 1 %.

**b) Diffusionsglühung** Für das Diffusionstempnen von Proben mit einer Glühzeit von 20 Minuten oder länger wurden die Proben in Quarzglasampul-



**Abbildung 3.4:** Schema des Isotopenseparators am Institut für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn [72].

len unter Vakuum verschlossen. Um einen direkten Kontakt der Proben mit dem Quarzglas während des Temperns zu vermeiden, wurden sie in einem Fe-Halter fixiert, der die aktive Oberfläche nicht bedeckt hat.

Die Quarzglasampullen wurden in einem Rohrofen in einem massiven Stahlrohr mit direktem Kontakt zu einem kalibrierten NiCr/NiAl (Typ K)-Thermoelement getempert. Für kurze Temperzeiten zwischen 20 und 60 Minuten war es notwendig, die Diffusion während des Aufheizens zu berücksichtigen (sog. Temperzeitkorrektur). Hierzu wurde aus der Temperatur-Zeit-Charakteristik eine Diffusionslänge unter der Annahme einer physikalisch sinnvollen Aktivierungsenergie für die Diffusion ermittelt. Die korrigierte Diffusionszeit  $t_{\text{korr}}$  wurde unter der Bedingung berechnet, dass die Eindringtiefe  $\sqrt{D(T_D)t_{\text{korr}}}$  bei der maximalen Temperatur gleich ist wie die Summe der Eindringtiefen aus den einzelnen Zeitabschnitten während des Aufheizens

$$\sqrt{D(T_D)t_{\text{korr}}} = \sum_{i=1}^n \sqrt{D(T_i)t_i}. \quad (3.1)$$

Die experimentell ermittelte Temperatur-Zeit-Charakteristik während des Aufheizens

$$T = T_D - a_1 \times \exp\left(-\frac{t}{c_1}\right) - a_2 \times \exp\left(-\frac{t}{c_2}\right) \quad (3.2)$$

wurde hierzu mit zwei Exponentialfunktionen beschrieben. Es zeigt sich, dass die so ermittelten Temperzeitkorrekturen maximal ca. 30 % von der tatsächlichen Temperzeit betragen und im Rahmen physikalisch sinnvoller Aktivierungsenergien  $Q$  nur wenig von  $Q$  abhängen.

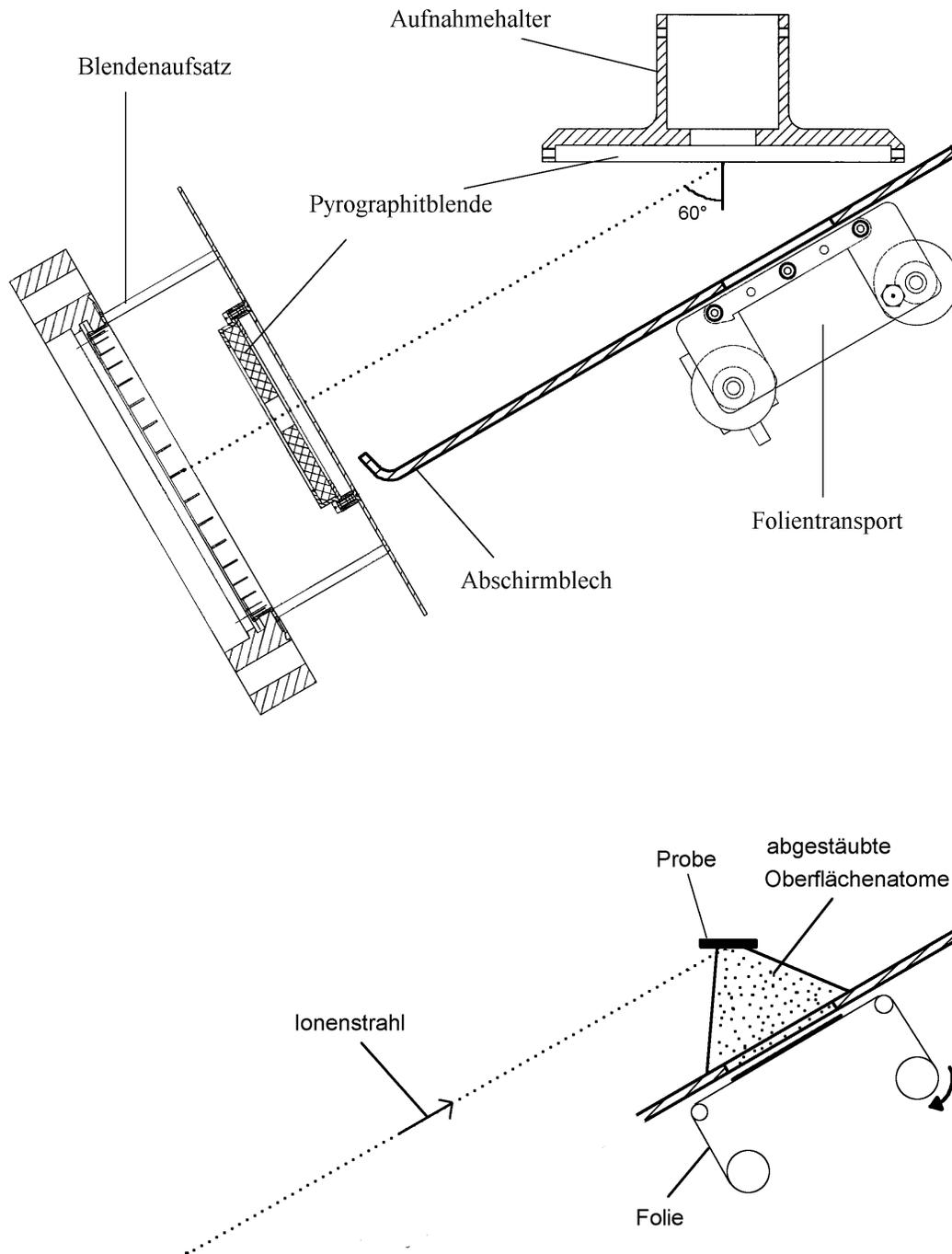
Für Diffusionszeiten unter 20 Minuten wurde ein Infrarotofen IR-05/RP Dig., Ströhlein Instruments (Fa. JUWE Laborgeräte GmbH) verwendet. Die Proben wurden auf einem Fe-Halter in einem Quarzrohr unter ständigem Abpumpen geglüht. Die Temperaturmessung und -regelung erfolgte mit einem NiCr/NiAl-Thermoelement (Typ K), das direkten Kontakt mit der Probe hatte. Auf diese Weise konnten mit einer konstanten Aufheizrate von 1 K/s Diffusionszeiten bis herab zu 60 s erzielt werden, ohne dass eine anschließende Korrektur der Diffusionsdauer vorgenommen werden musste. Der Druck stieg während des Aufheizens von zunächst  $1-3 \cdot 10^{-6}$  mbar auf Werte bis maximal  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar an.

c) **Schichtenteilung** Zur Messung der Tiefenprofile des Radiotracers wurden die Proben nach der Diffusionstemperatur schichtenweise geteilt. Die Schichtenteilung ist notwendig, um die Konzentration der Traceratome in Abhängigkeit von der Eindringtiefe in das zu untersuchende Material zu bestimmen (Abb. 3.3). Dazu wird mit einem geeigneten Verfahren (Ionenstrahlzerstäubung, Schleifen) Probenmaterial parallel zur Oberfläche abgetragen und aufgesammelt.

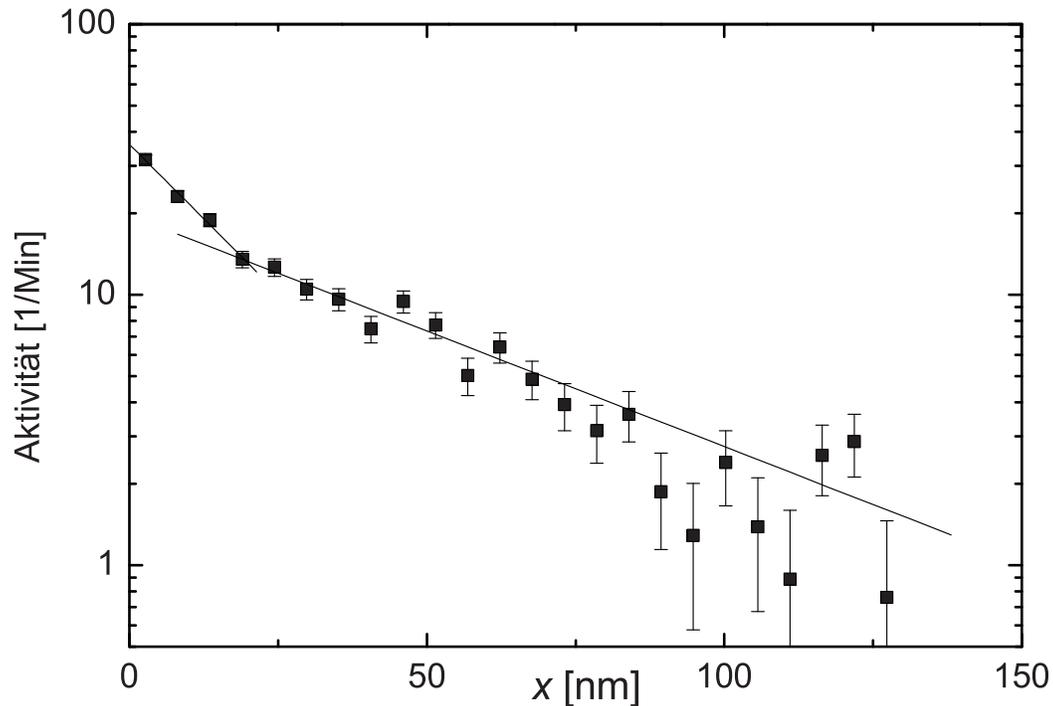
Für die Tiefenprofile mit geringer mittlerer Eindringtiefe, wie sie in den weichmagnetischen Proben auftreten, wird die Schichtenteilung mit einer Ionenstrahlzerstäubungsanlage durchgeführt (s. Abb. 3.5). Hierbei erfolgt die Abtragung der Oberflächenatome durch einen Stoß mit Ar-Ionen aus einer Ionenkanone. Die abgestäubten Oberflächenatome werden auf einer Mylarfolie gesammelt. Das abgetragene Probenmaterial wird schichtenweise gesammelt, in dem die Mylarfolie nach vorgegebenen Abstäubzeiten ähnlich wie in einer Kamera um eine konstante Länge weitertransportiert wird.

Details der Sputteranlage sind in Abbildung 3.5 dargestellt. Die Ar-Ionen treffen unter einem Winkel von  $30^\circ$  auf die Probe, was eine maximale Abtragerate ermöglicht. Die Probe wird von einer Edelstahllochblende (Blendenöffnung 4–8 mm) in einem wassergekühlten Aufnahmehalter gehalten. Dieser dreht sich während des Sputtervorgangs, um einen gleichmäßigen Probenabtrag zu erhalten. Die Edelstahlblende läuft unter einem Winkel von  $30^\circ$  konisch zu, damit  $\text{Ar}^+$ -Ionen die gesamte Probenoberfläche gleichmäßig erreichen. Der Aufnahmehalter ist von einer Pyrographitblende abgedeckt (Abb. 3.5), da die Sputterrate von Pyrographit gering ist und auf diese Weise ein störender Materialabtrag von den Blenden unterdrückt wird.

Bei dem Abstäubprozess kann Tracerverschleppung dadurch auftreten, dass Traceratome, die zunächst auf den Blenden abgeschieden worden sind, im weiteren Prozess durch Ionenbeschuss wieder freigesetzt werden und in nachfolgenden Sammelintervallen auf der Folie abgeschieden werden können. Um diesen Verschleppungseffekt quantitativ abzuschätzen, wurde in einer Testmessung die radioaktive Probe nach einer vorgegebenen Anzahl von Schichtenteilungsintervallen durch eine nichtaktive Blindprobe ersetzt und dann die Schichtenteilung fortgeführt. Die an den Schichten der Blindprobe ermittel-



**Abbildung 3.5:** Schematische Darstellung der Ionenstrahlanlage für die Schichten-  
teilung.



**Abbildung 3.6:** Messung der Tracerverschleppung: Aktivitätsprofil nach der Entfernung der aktiven Probe. Die x-Achse bezeichnet die Sputtertiefe der inaktiven Probe.

te Aktivität spiegelt die Verschleppung wieder (Abbildung 3.6). Die geringen Werte von maximal ca.  $30 \frac{1}{\text{Min}}$  belegen die Vernachlässigbarkeit der Tracerverschleppung.

Zur Bestimmung der Gesamtdicke der abgetragenen Schichten wurde mit einem optischen Interferometer von Veeco die Höhe der Stufe zwischen dem gesputterten Bereich der Probe und dem von der Blende abgedeckten Bereich ausgemessen. Die Dicken der einzelnen Schichten ergaben sich anteilmäßig aus den Sputterzeiten.

Teilweise wurden die Proben in einer anderen Anlage an der Universität Stuttgart gesputtert. Das Prinzip dieser Anlage ist sehr ähnlich wie das der Sputteranlage in Karlsruhe, so dass nicht im Einzelnen auf die Unterschiede eingegangen wird.

Die Schichtenteilung durch Präzisionsschleifen erfolgte mit einer am Institut für Materialphysik der Universität Münster entwickelten Schleifmaschine (für Details siehe [71]).



löst eine Kaskade von Stoß- und Anregungsprozessen aus, in denen die von den Lösungsmittelmolekülen absorbierte Energie zum Teil auf die Szintillatormoleküle übertragen wird (s. Abb. 3.7). Da die Szintillatormoleküle ein anderes Energieschema als das Lösungsmittel besitzen, können die bei der Rückkehr in den Grundzustand ausgesandten Photonen ungehindert zu einem Photovervielfältiger gelangen. Die Anzahl der erzeugten und detektierten Photonen ist in guter Näherung proportional zur dissipierten Energie.

Die Aktivität jedes einzelnen Fläschchens wurde mit Zählzeiten von 20–120 Min bzw. bis zu einer statistischen Unsicherheit von 1–6 % bestimmt.

### 3.3 Auswertung der Diffusionsprofile

Aus den tiefreichenden Diffusionsprofilen in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  konnten die Diffusionskoeffizienten in direkter Weise durch Anpassung von Gleichung 2.4 (Gaußfunktion, Typ C) bzw. Gleichung 2.7 (Typ B) bestimmt werden.

Für die weichmagnetischen Proben  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  und  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  war es aufgrund der geringen Tracereindringtiefen notwendig, das Tracerimplantationsprofil sowie Oberflächeneffekte bei der Analyse der Diffusionsprofile zu berücksichtigen. Dies wird im Folgenden näher beschrieben.

Wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, wird die Rückdiffusion der implantierten Traceratome an die Oberfläche bei Mehrer [44] im Rahmen von zwei Grenzfällen behandelt. Dies ist zum einen die vollständige Reflexion der Traceratome an der Oberfläche bzw. die Behandlung der Oberfläche als ideale Senke (Kapitel 2.2.1, Gleichung 2.6). in der vorliegenden Arbeit wurde zur quantitativen Analyse eine Linearkombination

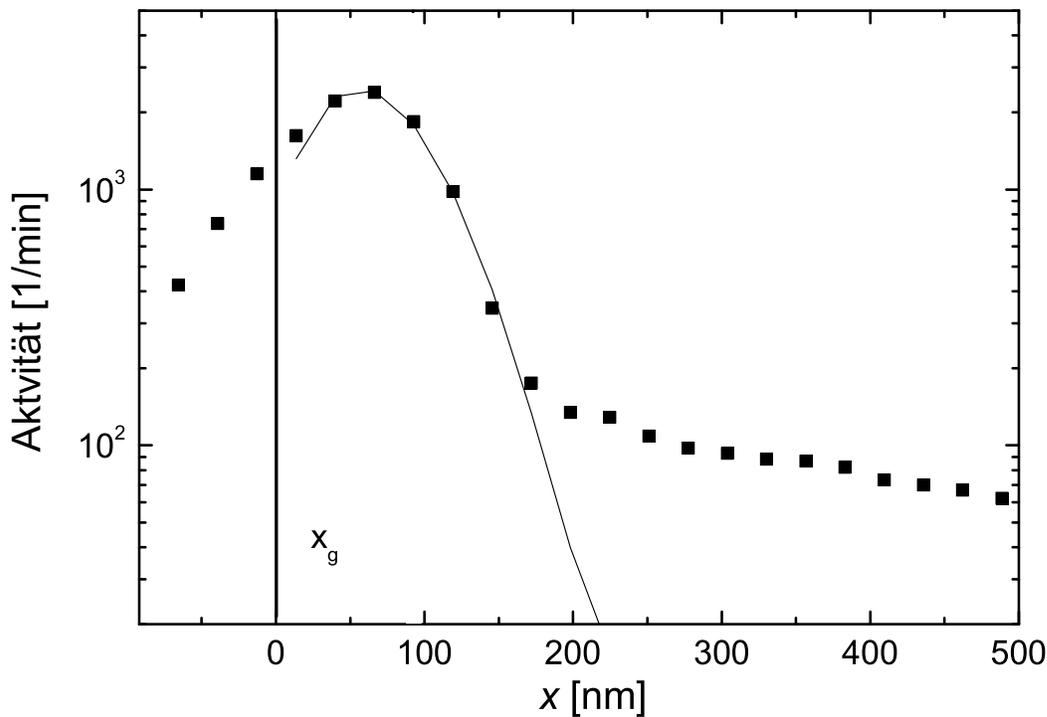
$$c(x,t) = A \left[ \exp \left\{ -\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2 + 4Dt} \right\} + f \exp \left\{ -\frac{(x + R_p)^2}{2\Delta R_p^2 + 4Dt} \right\} \right] \quad (3.3)$$

der beiden Grenzfälle 2.6 angesetzt. Dabei steht  $f = -1$  für eine perfekte Senke,  $f = 1$  für eine vollständige Reflexion und  $f = 0$  für eine Vernachlässigung der Oberfläche.  $R_p$  ist die Tiefe des Maximums der Konzentrationsverteilung,  $\Delta R_p$  deren Halbwertsbreite,  $t$  die Diffusionszeit und  $D$  die Diffusionskonstante.

In den vorliegenden Messungen war es notwendig, das Implantationsprofil durch zwei Gaußfunktionen - charakterisiert durch  $R_{p,i}$ ,  $\Delta R_{p,i}$  ( $i = 1,2$ ) - zu beschreiben und Gleichung (3.3) entsprechend zu erweitern:

$$c(x,t) = A \left[ \exp \left\{ -\frac{(x-R_{p,1})^2}{2\Delta R_{p,1}^2 + 4Dt} \right\} + f \exp \left\{ -\frac{(x+R_{p,1})^2}{2\Delta R_{p,1}^2 + 4Dt} \right\} \right] + 0,588A \left[ \exp \left\{ -\frac{(x-R_{p,2})^2}{2\Delta R_{p,2}^2 + 4Dt} \right\} + f \exp \left\{ -\frac{(x+R_{p,2})^2}{2\Delta R_{p,2}^2 + 4Dt} \right\} \right]. \quad (3.4)$$

Die an amorphem  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  gemessenen  $^{59}\text{Fe}$ -Diffusionsprofile konnten mit einem Parameter  $f = 1$  (vollständige Reflektion) gut beschrieben werden. Für nanokristallines  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  erwies sich ein Parameter  $f = -0.65$  als am besten. Dieser Parameter wurde exemplarisch durch Anpassung von Gleichung (3.4) an drei ausgewählte Profile bestimmt und nachfolgend für die Analyse der weiteren Profile verwendet.



**Abbildung 3.8:** Diffusionsprofil von  $^{59}\text{Fe}$  in  $n\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  mit  $T_D = 623$  K und  $t = 9600$  s.  $x_g$  markiert die Oberflächenoxidschichten, die nicht in die Profilanalyse einbezogen wurden. Die Linie (—) zeigt die Anpassung der Gleichung 3.3 mit  $f = -0,65$ .

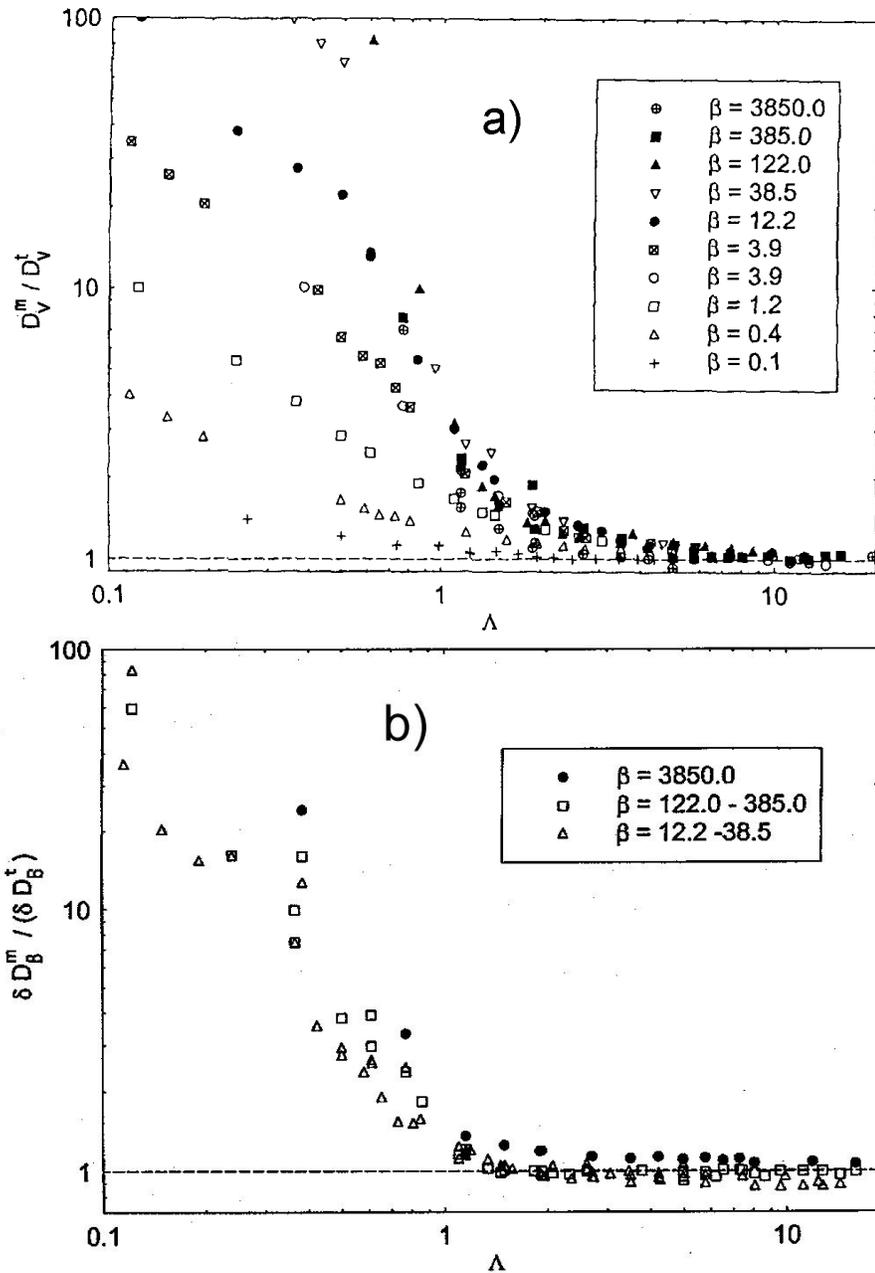
Der Parameter  $f = -0.65$  deutet auf ein Festhalten des an die Oberfläche zurückdiffundierenden Tracers hin, was vermutlich eine Folge von Oberflächenoxidation ist. Oberflächenoxidation führte auch dazu, dass die Abstäubrate bei den ersten Schichten der Schichtenteilung stark reduziert war. Zur Auswertung der Profile war es daher notwendig, die dem Oberflächenoxid zuzuordnenden ersten Schichten der Schichtenteilung in die Profilanalyse nicht einzubeziehen. Die Anzahl dieser Schichten konnte für jede Probe zuverlässig bestimmt werden, wie die Abbildung 3.8 exemplarisch verdeutlicht.

Vergleichende Analysen der an  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  gemessenen Profile zeigen, dass die ermittelten Diffusionskoeffizienten nur geringfügig von der Wahl des Parameters  $f$  beeinflusst wird (s. Kap 4.2.1.a).

Bei den  $n\text{-Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Cu}_3\text{Nb}_1$ -Proben bildete sich während der Diffusionsglühung ebenfalls eine Oxidschicht auf der Oberfläche. In den Diffusionsprofilen wurden deshalb die ersten Schichten analog zu den  $n\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ -Profilen nicht in die Auswertung einbezogen. Die Auswertungen erfolgten anhand von Gleichung 3.3 unter Vernachlässigung von Oberflächeneffekten ( $f = 0$ ). Das Implantationsprofil wurde in diesem Fall durch eine Gaußfunktion mit  $x_0$  (s. S. 66) als  $R_p$  und  $\Delta R_p = 9,3$  nm beschrieben.

**Auswertung der Diffusionsprofile in  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Cu}_3\text{Nb}_1$  im Übergangsstadium AB** Die Messungen an  $n\text{-Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Cu}_3\text{Nb}_1$  wurden im Übergangsbereich AB durchgeführt ( $\Lambda \approx 1, \alpha \approx 0,01$ , Kapitel 2.2.2), was eine Korrektur der nach Diffusionskinetik Typ B bestimmten Werte erforderte. Die hierzu verwendete Korrektur basiert auf der Arbeit von Belova und Murch [50]. Die Autoren haben für den Bereich die systematischen Abweichungen der nach Typ-B experimentell ermittelten Diffusionskonstanten  $D_V^m, D_B^m$  von den tatsächlichen Werten  $D_V^t, D_B^t$  mit Monte-Carlo-Simulation untersucht. Die Verhältnisse  $D_V^m/D_V^t$  und  $D_B^m/D_B^t$  sind in den Abbildungen 3.9 in Abhängigkeit vom Parameter  $\Lambda = d/\sqrt{D_V^t t}$  für verschiedene Werte  $\beta = L_B^2/L_V^2 = \frac{s\delta D_B^t}{2D_V^t \sqrt{D_V^t t}}$  aufgetragen.

Zunächst wurde jeweils der korrigierte Diffusionskoeffizient  $D_V^t$  aus dem Messwert  $D_V^m$  mit Hilfe von Abbildung 3.9a ermittelt. Dazu wurde durch Iteration der  $D_V^t$ -Wert so bestimmt, dass das Verhältnis von  $D_V^m/D_V^t$  mit dem aus Abbildung 3.9a ermittelten Verhältnis  $D_V^m/D_V^t$  ( $\Lambda(D_V^t)$ ) in der ersten Nach-



**Abbildung 3.9:** Korrekturen für (a) die Volumendiffusion ( $D_V$ ) und (b) die Grenzflächendiffusion ( $D_B$ ) im Übergangsbereich AB nach Belova und Murch [50].  $D_V^m, D_B^m$ : experimentelle Werte bestimmt durch Anpassung eines Gaußprofils ( $D_V$ ) bzw. durch Auswertung gemäß Typ B ( $D_B$ ).  $D_V^t, D_B^t$ : korrigierte Werte für  $D_V, D_B$ .  $\Lambda = d / \sqrt{D_V^t t}$ ,

$$\beta = L_B^2 / L_V^2 = \frac{s \delta D_B^t}{2 D_V^t \sqrt{D_V^t t}}$$

kommastelle übereinstimmen. Mit dem so ermittelten Wert für  $D_V^t$  wurde dann mit Hilfe von Abbildung 3.9b der Wert  $D_B^t$  aus dem Messwert  $D_B^m$  berechnet. Am Ende wurde überprüft, dass der  $\beta$ -Wert, der sich aus den so bestimmten  $D_B^t$  und  $D_V^t$ -Werten ergibt, mit dem für die Korrektur verwendeten  $\beta$ -Wert übereinstimmt. Da die Korrekturen für  $\Lambda \simeq 1$  nur wenig von  $\beta$  abhängen, hatte die Wahl von  $\beta$  nur geringe Auswirkungen auf die korrigierten Werte. Die Korrektur der  $D_B$ -Werte betrug maximal 40 %. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass die Korrekturen an  $D_V^m$  nur einen geringfügigen Einfluss auf die Aktivierungsenergie ausüben (Kap. 4.2.1.b).

# Experimentelle Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Struktur (Kap. 4.1) und zum Diffusionsverhalten (Kap. 4.2) von nanokristallinen Magnetwerkstoffen vorgestellt. Weich- und hartmagnetische Materialien werden dabei jeweils getrennt behandelt.

## 4.1 Charakterisierung der nanokristallinen Proben

### 4.1.1 Nanokristallines $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ und $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$

Eine Untersuchung von  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  mit der Röntgenbeugung wurde durchgeführt, um Informationen über Größe, mittlere Verzerrungen und Gitterkonstante der Nanokristallite sowie über den Anteil der amorphen Restphase zu erhalten (4.1.1.a). Die Kristallitgröße wurde außerdem aus transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen bestimmt (Abschnitt 4.1.1.b). Hinweise auf die Elementverteilung liefern EDX-Messungen mit einem fokussierten Elektronenstrahl im TEM sowie Messungen der Dopplerverbreiterung der Positron-Elektron Annihilationsstrahlung (Abschnitt 4.1.1.c).

Für das Material  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  liegen bereits umfangreiche Strukturdaten vor [74, 75], so dass die Probencharakterisierung in dieser Arbeit auf Röntgendiffraktometrie beschränkt werden konnte (Abschnitt 4.1.1.a).

#### 4.1.1.a Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Messungen der Röntgendiffraktogramme wurden an zwei bauähnlichen Diffraktometern X-Pert PW 3040/60 PRO bzw. X-Pert PW 3040/00 (Fa. Philips) entweder mit Cu  $K_\alpha$ -Strahlung oder mit Mo  $K_\alpha$ -Strahlung mit einer Schrittweite von maximal  $0,04^\circ$  und einer Zählzeit pro Schritt von mindestens 8 Sekunden durchgeführt. Die Cu  $K_\alpha$ -Röntgenröhre ( $\lambda_{\alpha_1} = 154,05 \text{ pm}$ ) wurde mit der Spannung 50 kV und einem Strom von 40 mA, die Mo  $K_\alpha$ -Röntgenröhre ( $\lambda_{\alpha_1} = 70,93 \text{ pm}$ ) mit einer Spannung von 50 kV und einem Strom

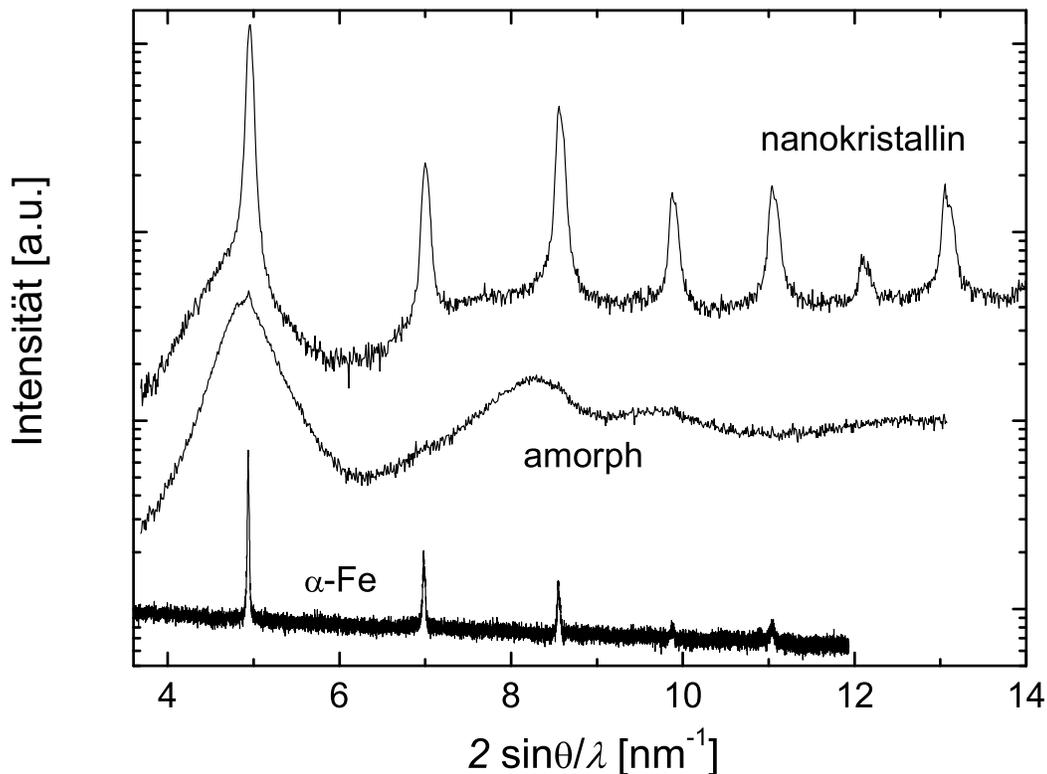
von 50 mA betrieben. Ein charakteristisches Diffraktogramm von n-Fe<sub>90</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>3</sub> ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

Die instrumentelle Verbreiterung  $b_{instr}$  der Diffraktometer wurde mit einer LaB<sub>6</sub>-Probe zu

$$b_{instr}(2\Theta) = 0,17781 - 0,00372 \cdot 2\Theta + 4,03144 \cdot 10^{-5} \cdot (2\Theta)^2 \quad (4.1)$$

bestimmt.

Mit Hilfe des Programms 'Profil Fit' von Philips wurden Pearson-VII-Funktionen (Glg. 2.13, S. 20) mit einem Startwert für  $\mu$  von 1,6 und für  $a$  von 1 an die Beugungsmaxima angepasst. Bei der Anpassung wurde der Streubeitrag, der von der K $_{\alpha 2}$ -Strahlung herrührt, separiert und für jedes Beugungsmaximum ein linearer Untergrund berücksichtigt.



**Abbildung 4.1:** Röntgendiffraktogramm von amorphem und nanokristallinem Fe<sub>90</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>3</sub> (Anlasstemperatur  $T_A = 873$  K) sowie von grobkristallinem  $\alpha$ -Fe.  $\alpha$ -Fe wurde mit Cu K $_{\alpha}$ -Strahlung, die anderen Proben mit Mo K $_{\alpha}$ -Strahlung gemessen.

Um den Anteil der intergranularen Restphase aus den Röntgendiffraktogrammen zu bestimmen (Abb. 4.1), wurden an das erste Beugungsmaximum zwei Pearson-Funktionen mit unterschiedlicher Breite angepasst. Die Funktion mit der größeren Breite wird der amorphen Phase zugeordnet. Der Anteil  $x_a$  der amorphen Phase ergibt sich aus dem Integral der Kurve.

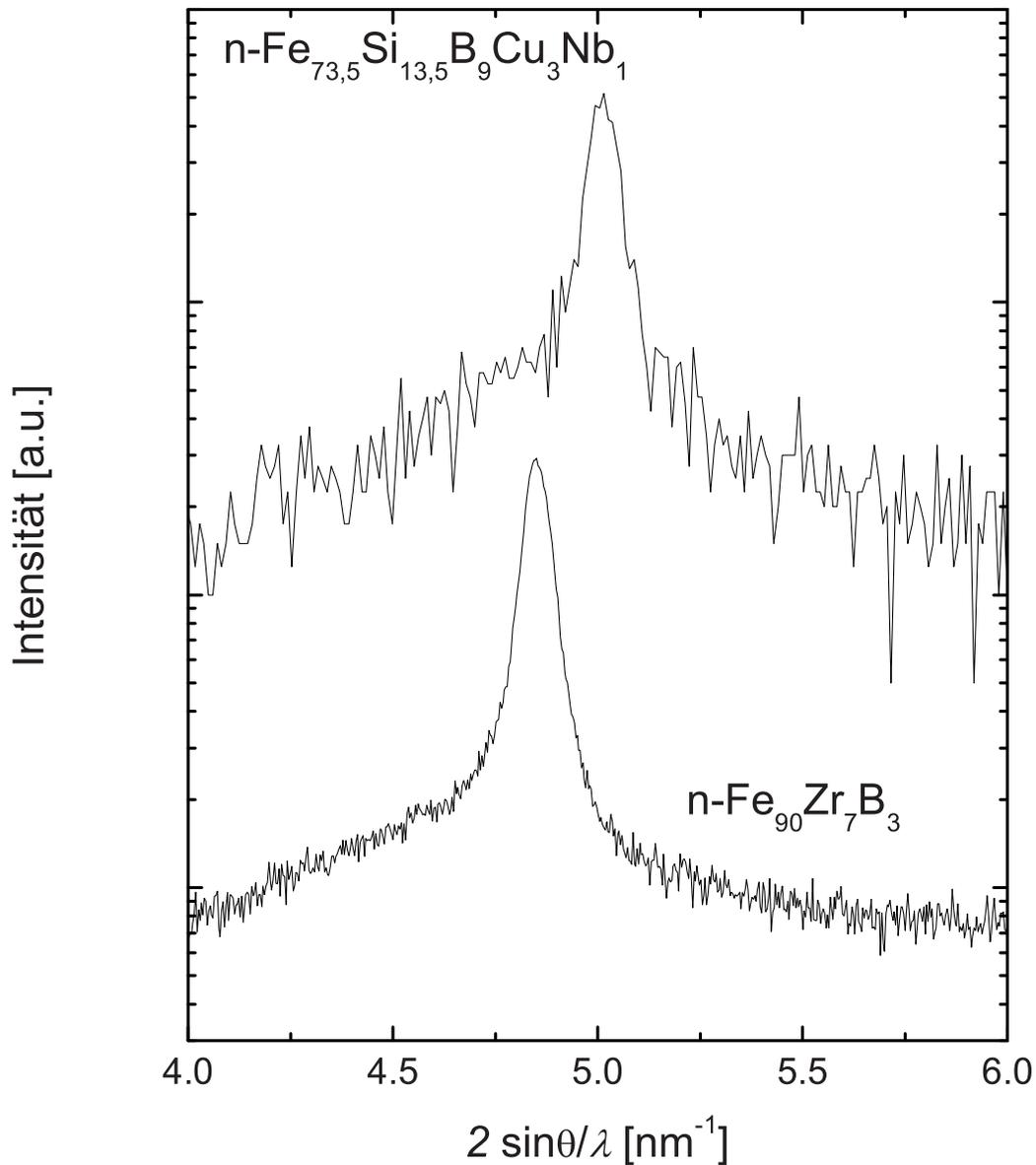
Zur Analyse der Breite  $b$  der Braggreflexe hinsichtlich Kristallitgröße und Mikroverzerrungen war es zunächst notwendig, von der gemessenen Breite  $b_{\text{mess}}$  die instrumentelle Verbreiterung  $b_{\text{instr}}$  zu separieren [76]:

$$b = b_{\text{mess}} \times \left\{ 1 - \left( \frac{b_{\text{instr}}}{b_{\text{mess}}} \right)^2 \right\}. \quad (4.2)$$

Aus der Abhängigkeit der korrigierten integralen Breiten  $b$  vom Streuvektor wurden die Kristallitgröße und die Mikroverzerrungen gemäß der Williamson-Hall-Methode (Glg. 2.15, S. 20) oder der quadratischen  $s$ -Abhängigkeit (Glg. 2.16, S. 21) bestimmt. Die Gitterkonstante wurde unter Berücksichtigung einer möglichen Höhenfehljustage (Nelson-Riley-Auftragung [65]) berechnet (Kapitel 2.3).

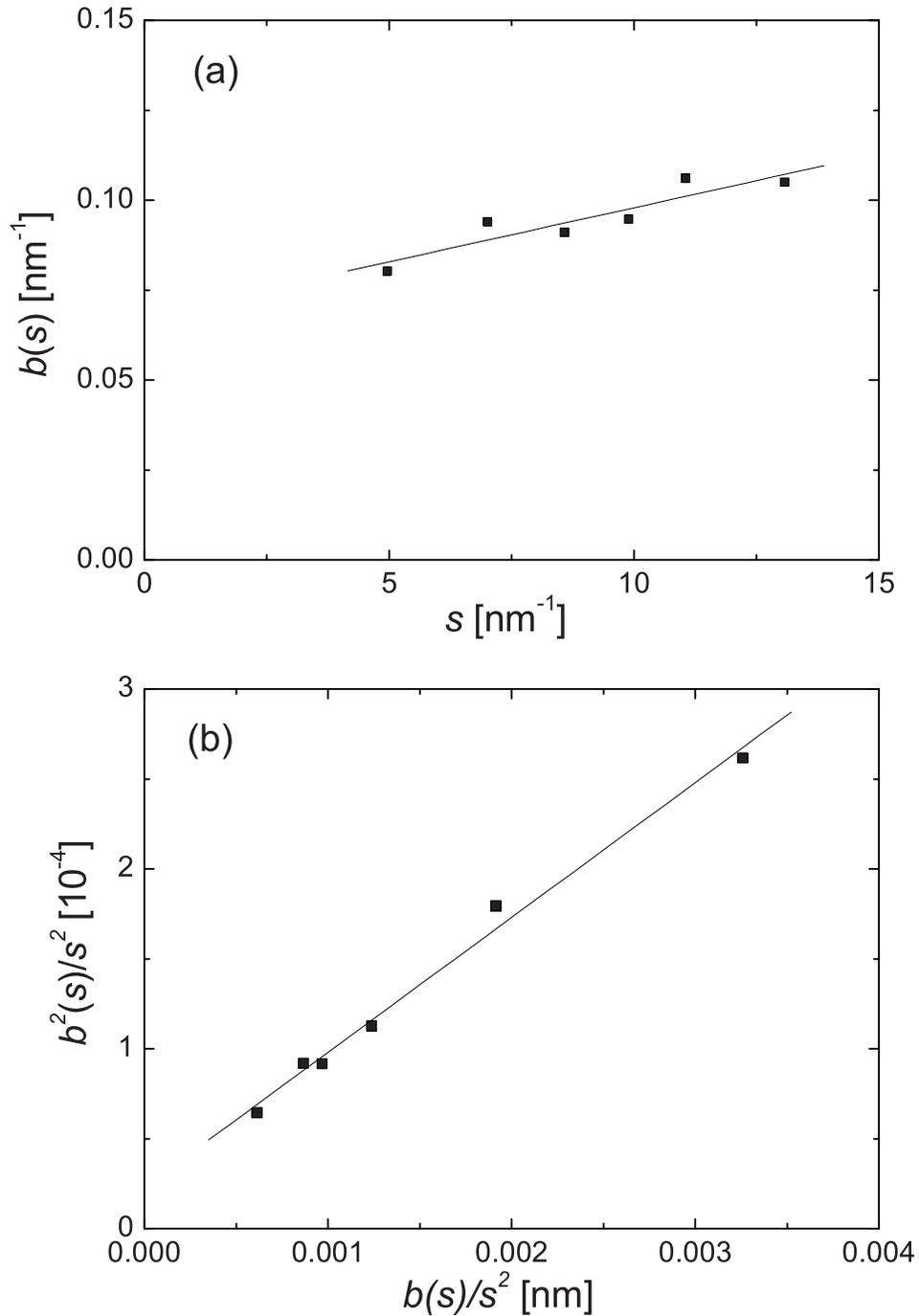
Die wesentlichen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen (Abb. 4.4, Tab. 4.1):

- (i) **Amorphe Restphase:** Der Vergleich der Diffraktogramme von nanokristallinem und amorphem  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  sowie von  $\alpha$ -Fe zeigt, dass sich  $n\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  aus einer kristallinen Phase mit  $\alpha$ -Fe-Struktur und einer amorphen Restphase zusammensetzt (Abb. 4.1). Wie sich herausstellt, ist die intergranulare amorphe Restphase von besonderer Bedeutung für das Diffusionsverhalten. Der Phasenanteil  $x_a$  kann aus der Analyse des ersten Beugungsmaximums (s.o.) zu ca. 34 % abgeschätzt werden. Mit steigender Anlasstemperatur nimmt  $x_a$  geringfügig ab (Tab. 4.1, Abb. 4.4 a). Nanokristallines  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  weist einen höheren Anteil von 43 % an amorpher Restphase auf (Tab. 4.1, Abb. 4.2).
- (ii) **Kristallitgröße und Mikroverzerrungen:** Die Analysen der korrigierten integralen Breiten bezüglich Kristallitgröße und Mikroverzerrungen gemäß Glg. 2.15 (Williamson-Hall, S. 20) und Glg. 2.16 (quadratische  $s$ -Abhängigkeit, S. 21) sind in Abbildung 4.3 und in Tabelle 4.1 dargestellt.



**Abbildung 4.2:** Röntgendiffraktogramm von  $n\text{-Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  ( $T_A = 817 \text{ K}$ , Cu  $K_\alpha$ -Strahlung) und  $n\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  ( $T_A = 873 \text{ K}$ , Mo  $K_\alpha$ -Strahlung).

Beide Auswertungen liefern ähnliche Werte von ca. 18 nm für die Kristallitgröße im Gegensatz zu einer Auswertung nach Scherrer [62], die deutlich geringere Korngrößen ergibt. Dies belegt, dass zur zuverlässigen Bestimmung der Kristallitgröße die Berücksichtigung der verbreiterungswirksamen inneren Spannungen notwendig ist.



**Abbildung 4.3:** Separation von Kristallitgröße und inneren Verzerrungen in  $n\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  (a) mit der Williamson-Hall-Methode (Glg. 2.15, S. 20), (b) oder gemäß der quadratischen  $s$ -Abhängigkeit [64] (Glg. 2.16, S. 21).  $b(s)$ : integrale Breite in  $\text{nm}^{-1}$ ,  $s$ : Betrag des Streuvektors.

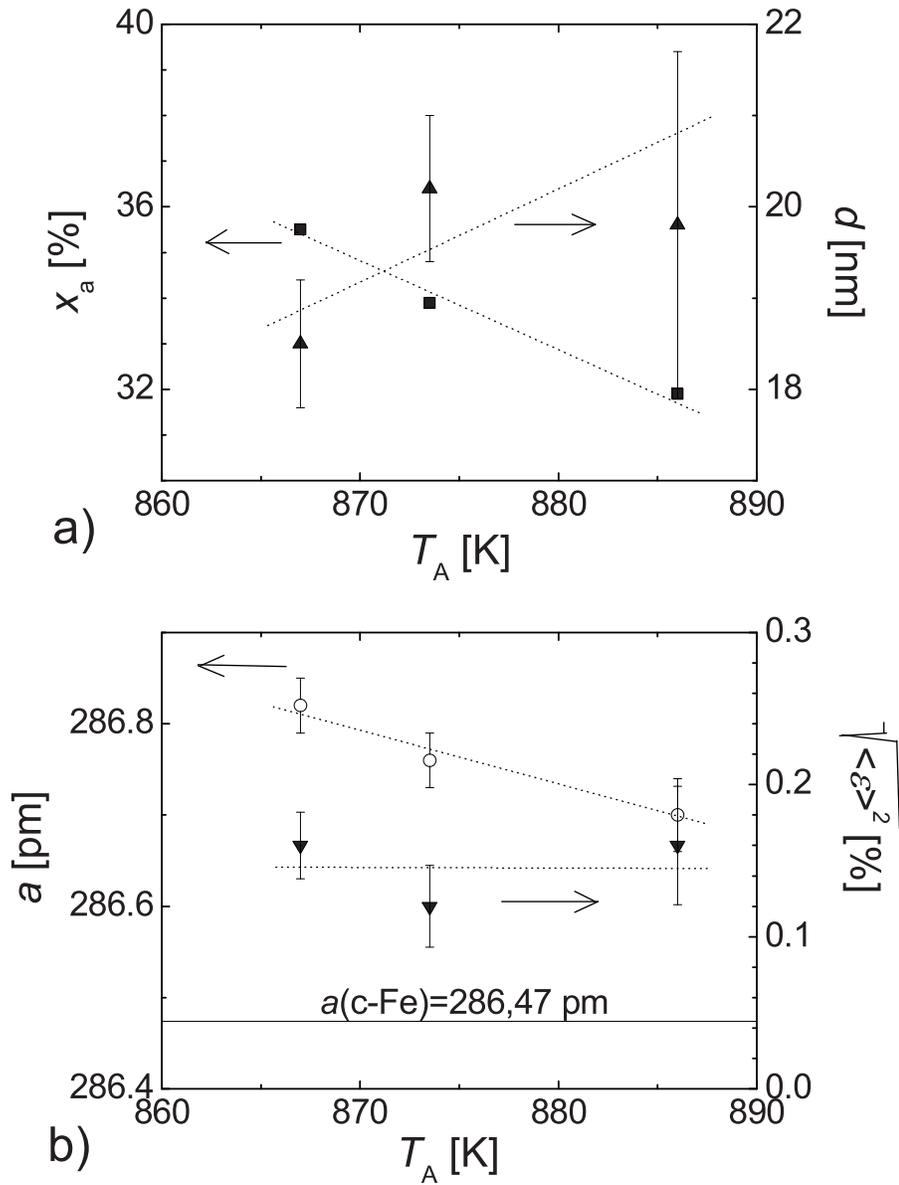
Die Mikroverzerrungen, die mit der Williamson-Hall-Methode bestimmt wurden, sind geringfügig kleiner als die Werte, die nach der quadratischen  $s$ -Abhängigkeit bestimmt wurden. Bemerkenswert ist, dass alle hier bestimmten Mikroverzerrungen ähnlich hoch sind, wie in nanokristallinen Metallen, die über Gasphasenkondensation hergestellt wurden [77]. Dahingegen werden keine bzw. deutlich geringere Mikroverzerrungen in  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  gefunden (Tab. 4.1).

**(iii) Gitterkonstante:** Die aus der Lage der Braggreflexe unter Berücksichtigung der Fehljustage erhaltenen Gitterkonstanten sind in Abbildung 4.4 und Tabelle 4.1 dargestellt. Die gute Übereinstimmung zwischen dem von uns bestimmten Wert und dem Literaturwert für die Gitterkonstante von  $\alpha$ -Fe [78] zeigt die Zuverlässigkeit der hier durchgeführten Messung und Auswertung. Für  $n\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  erhält man gegenüber grobkristallinem  $\alpha$ -Fe einen nur geringfügig erhöhten Wert ( $\Delta a \approx 0,3 \text{ pm}$ ), der auf einen kleinen Anteil von gelösten Zr-Atomen hindeuten könnte. Mit zunehmender Anlasstemperatur nimmt  $a$  geringfügig ab (Abb. 4.4). Zur genaueren Bestimmung der Gitterparameter in  $n\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  wurde eine Mittelung über neun ( $T_A = 873 \text{ K}$ ) bzw. fünf ( $T_A = 867 \text{ K}$ ) Diffraktogramme durchgeführt. Die Ergebnisse der einzelnen Messungen befinden sich im Anhang A.

Im Falle von  $n\text{-Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  können aus der gemessenen Gitterkonstanten Rückschlüsse auf den Si-Gehalt der Nanokristallite gezogen werden. Die Gitterkonstante in Einkristallen hängt für Konzentrationen zwischen 12 und 28 at% in erster Näherung linear von der Si-Konzentration in den Kristalliten ab [79]:

$$a(c_{\text{Si}}) = a_0 - 7,5 \cdot 10^{-4} \frac{c_{\text{Si}}}{\text{at\%}} \times 286,64 \text{ pm} \quad (4.3)$$

Eine Auswertung anhand Gleichung 4.3 ergibt einen Si-Gehalt von ca. 22 at% für einen ungeordneten ( $a_0 = 288,5 \text{ pm}$ ) bzw. ca. 20 at% für einen geordneten Kristall ( $a_0 = 287,8 \text{ pm}$ ). Der Si-Gehalt stimmt gut mit Daten aus Mößbauermessungen [80, 81] überein, bei denen ein Wert von ca. 21 at% beobachtet wurde. Mit diesem Wert und unter Berücksichtigung der mittleren Zusammensetzung sowie der Anteile von amorpher und kristalliner Phase lässt sich ein Si-Gehalt von ca. 5 at% für die intergranulare amorphe Restphase abschätzen.



**Abbildung 4.4:** Ergebnisse der Auswertung der XRD-Spektren von  $n\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ : a) Anteil der amorphen Restphase ( $x_a$ , ■) und Kristallitgröße ( $d$ , ▲). b) Mikroverzerrungen ( $\sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle}$ , ▼) und Gitterkonstante ( $a$ , ○).  $d$  und  $\sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle}$  wurden aus Gleichung (2.16) (quadratische  $s$ -Abhängigkeit) unter Berücksichtigung der instrumentellen Verbreiterung bestimmt.

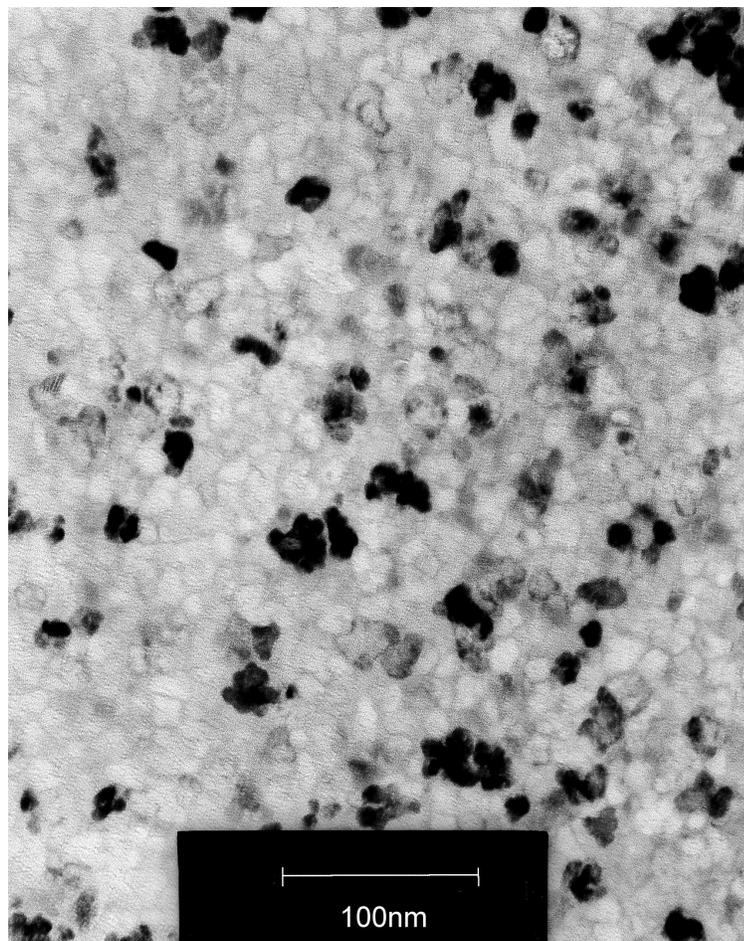
$T_A$ [K]	$x_a$ [%]	$d_Q$ [nm]	$d_H$ [nm]	$d_S$ [nm]	$\sqrt{\langle \epsilon_Q^2 \rangle}$ [%]	$\sqrt{\langle \epsilon_H^2 \rangle}$ [%]	$a$ [pm]
<b>Fe<sub>90</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>3</sub>:</b>							
867	36	18,5±0,7	21,3±1,7	14,9	0,275±0,025	0,160±0,022	286,82±0,03
873	34	20,2±0,8	19,6±1,9	15,6	0,283±0,034	0,120±0,027	286,76±0,04
886	32	19,8±1,9	21,6±3,1	15,4	0,288±0,054	0,160±0,039	286,70±0,04
Finemet $\alpha$ -Fe	43 0	13,2±0,7	12,9±0,9	16,6	0,105±0,154 0,019±0,087	0 0	283,83±0,09 286,47±0,03
Literatur: $\alpha$ -Fe <sup>1)</sup>					0	0	286,6

1) Swanson et al., 1955 [78]

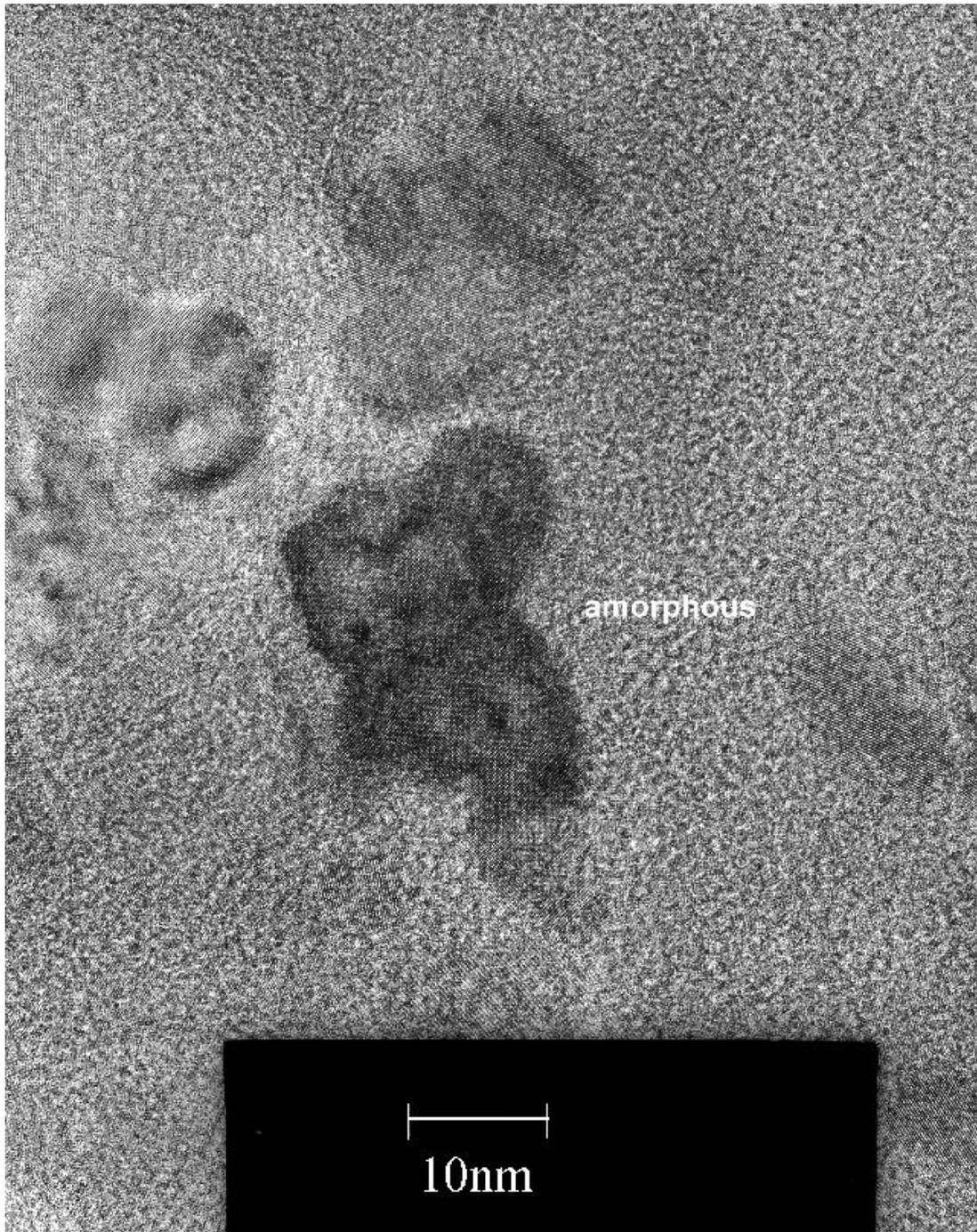
**Tabelle 4.1:** Ergebnisse der Auswertung der XRD-Spektren von n-Fe<sub>90</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>3</sub>, n-Fe<sub>73,5</sub>Si<sub>13,5</sub>B<sub>9</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub> (Finemet,  $T_A = 817$  K) und grobkristallinem (c-)  $\alpha$ -Fe im Vergleich zu Literaturdaten von  $\alpha$ -Fe. Die Daten zu den einzelnen Messpunkten befinden sich im Anhang A,  $T_A$ : Anlasstemperatur,  $x_a$ : amorpher Anteil,  $d_{H,Q}$ ,  $\langle \epsilon^2 \rangle_{H,Q}$ : Kristallitgröße, Mikroverzerrungen gemäß Williamson-Hall (H, Glg. 2.15) und quadratischer  $s$ -Abhängigkeit (Q, Glg. 2.16) unter Berücksichtigung der instrumentellen Verbreiterung,  $d_s$ : Kristallitgröße gemäß Scherrer-Gleichung (Glg. 2.14 [62]) ohne Berücksichtigung der instrumentellen Verbreiterung,  $a$ : Gitterkonstante.

#### 4.1.1.b Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Ergänzend zu den XRD-Untersuchungen erfolgte eine transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Charakterisierung der nanokristallinen  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ -Proben. Neben einer Bestimmung der Kristallitgröße zielten diese Untersuchungen insbesondere darauf ab, Informationen über die Elementverteilung zu gewinnen. Die TEM-Untersuchungen wurden an einem 200 keV-Mikroskop FEI Tecnai F20 ST von Dr. Harald Rösner durchgeführt. Das Mikroskop ermöglicht orts aufgelöste chemische Analysen durch Fokussierung des Elektronenstrahls und energiedispersivem Nachweis der charakteristischen Röntgenstrahlung (EDX). In der Hellfeldaufnahme von  $n\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  (Abb. 4.5)

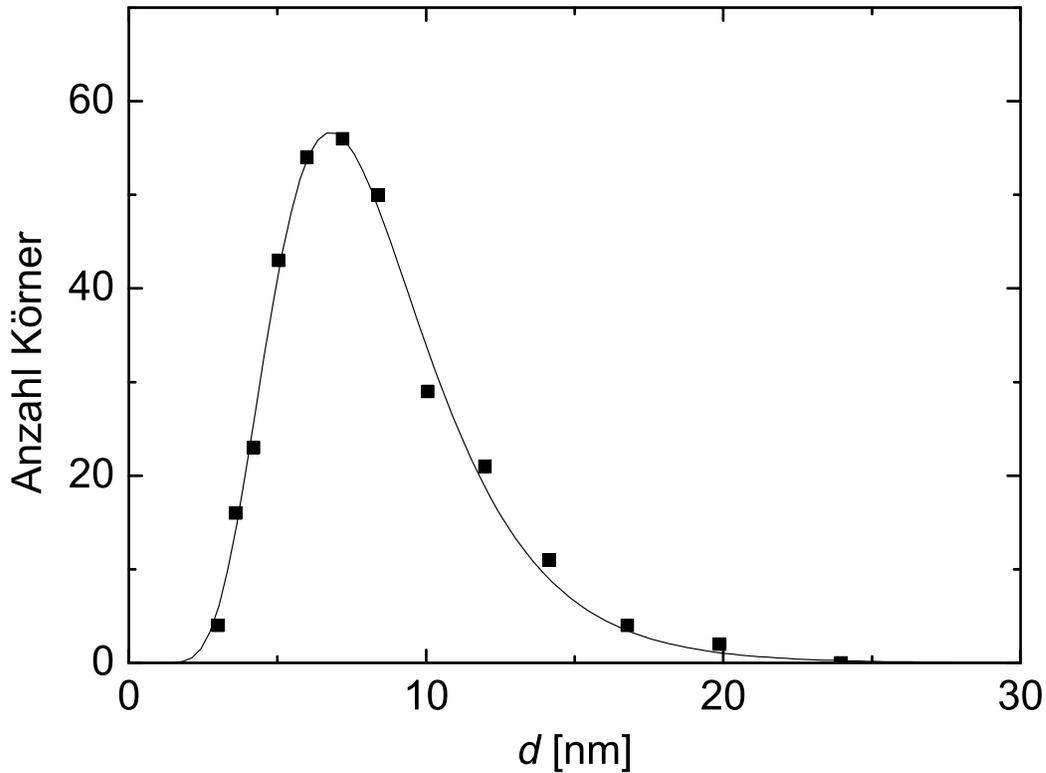


**Abbildung 4.5:** Transmissionselektronenmikroskopische Hellfeldaufnahme von  $n\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ .



**Abbildung 4.6:** Hochauflösende transmissionselektronenmikroskopische (HRTEM)-Aufnahme von  $n\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ . Die Netzebenen der  $\alpha\text{-Fe}$  Kristallite sowie amorphe Bereiche um die Kristallite sind zu erkennen.

kann man deutlich die homogene Verteilung nanokristalliner Körner erkennen. Abbildung 4.6 zeigt eine hochaufgelöste Aufnahme, in der amorphe Bereiche neben den  $\alpha$ -Fe Nanokristalliten zu erkennen sind.



**Abbildung 4.7:** Kristallitgrößenverteilung von  $n\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ . Die Linie (—) zeigt die Anpassung einer logarithmischen Normalfunktion (Gleichung 4.5).

Aus den TEM-Aufnahmen wurde durch Ausmessen der Kristallite ein Größenhistogramm ermittelt (Abb. 4.7). Aus dem Histogramm kann gemäß [82]

$$\langle d \rangle_V = \frac{\sum_i N_i d_i^4}{\sum_i N_i d_i^3}, \quad (4.4)$$

ein volumengewichteter Wert  $\langle d \rangle_V = 11,4 \text{ nm}$  ermittelt werden ( $i$ : Nummer des Messintervalls). Dieser Wert ist etwas kleiner als der röntgenographisch bestimmte, was damit zuhängen könnte, dass die größeren Kristallite in der TEM-Auswertung nicht vollständig erfasst werden.

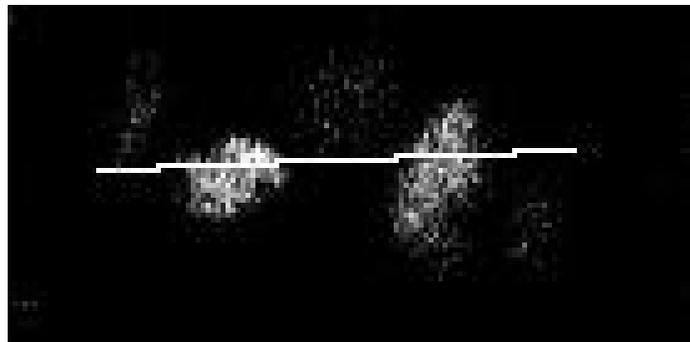
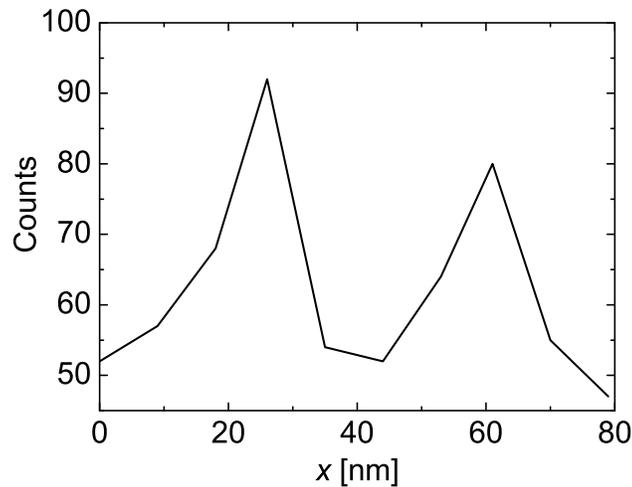
Aus der Anpassung einer logarithmischen Normalverteilung

$$g(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \ln \sigma}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left( \frac{\ln d/d_0}{\ln \sigma} \right)^2 \right\}, \quad (4.5)$$

an das Histogramm wird eine Breite  $\sigma$  von 1,47 ermittelt. Diese Breite ist charakteristisch für Größenverteilungen nanokristalliner Materialien [75].

#### 4.1.1.c Elementverteilungsanalysen

Zur transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchung der Elementverteilung in den Nanokristalliten und den Grenzflächen wurden Abbildungen



**Abbildung 4.8:** Fe-Verteilung in  $n\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  ermittelt aus analytischer Transmissionselektronenmikroskopie. Die Verteilung wurde aus einem linienförmigen Scan über zwei Nanokristallite bestimmt (siehe helle Linie im unteren Bild).

und EDX-Messungen mit fokussiertem Elektronenstrahl aufgenommen. Linienförmige Scans über zwei benachbarte Nanokristallite hinweg zeigen, dass das Fe-Signal innerhalb der Kristallite wesentlich größer ist, als in den Bereichen zwischen den Körnern (Abb. 4.8). Dieser Befund zusammen mit den Ergebnissen der Röntgenbeugung unterstützen das Strukturmodell, wonach sich  $n\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  aus  $\alpha\text{-Fe}$ -Nanokristalliten und einer amorphen Zr- und B-angereicherten Restphase mit vermindertem Fe-Gehalt zusammensetzt. Eine Zr- und B-Anreicherung in den Grenzflächen konnte auch von Inoue et al. [83] mit der Methode der Atomsonde (AP-FIM, atom probe field-ion microscopy, Abb. 5.3) nachgewiesen werden.

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Schaefer am Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Universität Stuttgart wurden hierzu auch Untersuchungen mit der koinzidenten Dopplerverbreiterung der Positron-Elektron-Annihilationsstrahlung durchgeführt [84]. Aus der Zerstrahlung von Positronen mit Rumpfelektronen erlaubt diese Methode Rückschlüsse auf die lokale chemische Umgebung des Zerstrahlungsorts des Positrons. Wie in [84] näher ausgeführt ist, zeigen diese Messungen, dass der Anteil von Positronen, die mit Rumpfelektronen von Zr zerstrahlen, in den Grenzflächen von  $n\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  gegenüber dem amorphen Ausgangszustand erhöht ist. Dies deutet wiederum auf eine Zr-Anreicherung in der amorphen intergranularen Restphase hin.

## 4.1.2 Nanokristallines $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Die hartmagnetischen Materialien mit geringem bzw. hohem Nd-Überschuss wurden hinsichtlich ihrer Phasenanteile (Abschnitt 4.1.2.a) und Mikrostruktur (Abschnitt 4.1.2.b) charakterisiert. Zusätzlich wurden kalorimetrische Messungen (Abschnitt 4.1.2.c) durchgeführt, um Informationen über den Schmelzübergang der intergranularen Phase zu erhalten.

### 4.1.2.a Phasenanteile und chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung der Proben wurde am Institut für Materialforschung I des Forschungszentrums Karlsruhe, Abteilung Chemische Analytik (Dr. C. Adelhelm, Tab. 4.2) mit der ICP-OES-Methode (Induktiv Cou-

Probenbezeichnung	Analyse	Zusammensetzung [Gew. %]			Zusammensetzung [at %]		
		Nd(+wSE)	Co	B	Fe(+Co)	Nd(+wSE)	B
geringer Nd- Überschuss	1	27,24	4,96	0,89	<b>82,5</b>	<b>12,2</b>	<b>5,3</b>
	2	26,34 <sup>3)</sup>		0,85		11,7 <sup>3)</sup>	5,0
hoher Nd- Überschuss	1	30,65	0,01	0,80	<b>80,8</b>	<b>14,2</b>	<b>5,0</b>
	2	28,57 <sup>3)</sup>		0,878		12,8 <sup>3)</sup>	5,3
Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B (stöchiometrisch)		26,78	0,00	1,00	82,35	11,76	5,88

**Tabelle 4.2:** Zusammensetzung der Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B-Proben. wSE: weitere Seltene Erden (Pr, Dy) neben Nd. Beim angegebenen Fe-Anteil, der nicht analytisch bestimmt wurde, wird vorausgesetzt, dass neben den genannten Komponenten keine weiteren enthalten sind. In der Arbeit werden die fett markierten Zusammensetzungen für die Probenbezeichnung verwendet. 1) Analyse von IFW Dresden (Dr. Gutfleisch), 2) Analyse, IMF, Karlsruhe, 3) nur Nd.

pled Plasma - Optical Emission Spectrometry) [85] bestimmt. Darüberhinaus wurden uns Analyseergebnisse von Dr. Gutfleisch (IFW Dresden) zur Verfügung gestellt. Die Daten sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt. Eine Probe weist einen Überschuss an Seltenen Erden von ca. 0,4 at% die andere von ca. 2,4 at% gegenüber der stöchiometrischen Zusammensetzung auf. Die beiden Probenzusammensetzungen werden im weiteren als  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mit geringem ( $\text{Fe}_{82,5}\text{Nd}_{12,2}\text{B}_{5,3}$ ) bzw. hohem Nd-Überschuss ( $\text{Fe}_{80,8}\text{Nd}_{14,2}\text{B}_{5,0}$ ) bezeichnet.

Zur Bestimmung der Phasen wurden Messungen der Röntgenbeugung durchgeführt. Abbildung 4.9 zeigt beispielhaft das Diffraktogramm von n- $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mit geringem Nd-Überschuss. Ein qualitativer Vergleich mit der Datenbank der Pulverröntgendiffraktometrie JC-PDF (Programm Pcpdfwin, Version 2.01, Nov. 1998) weist  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  als einzige kristalline Phase aus. Aufgrund der Überlagerung und Breite der großen Anzahl von Beugungsmaxima konnten andere Phasenanteile nicht identifiziert werden. Dasselbe trifft für die Probe mit Nd-reicher Zusammensetzung zu.

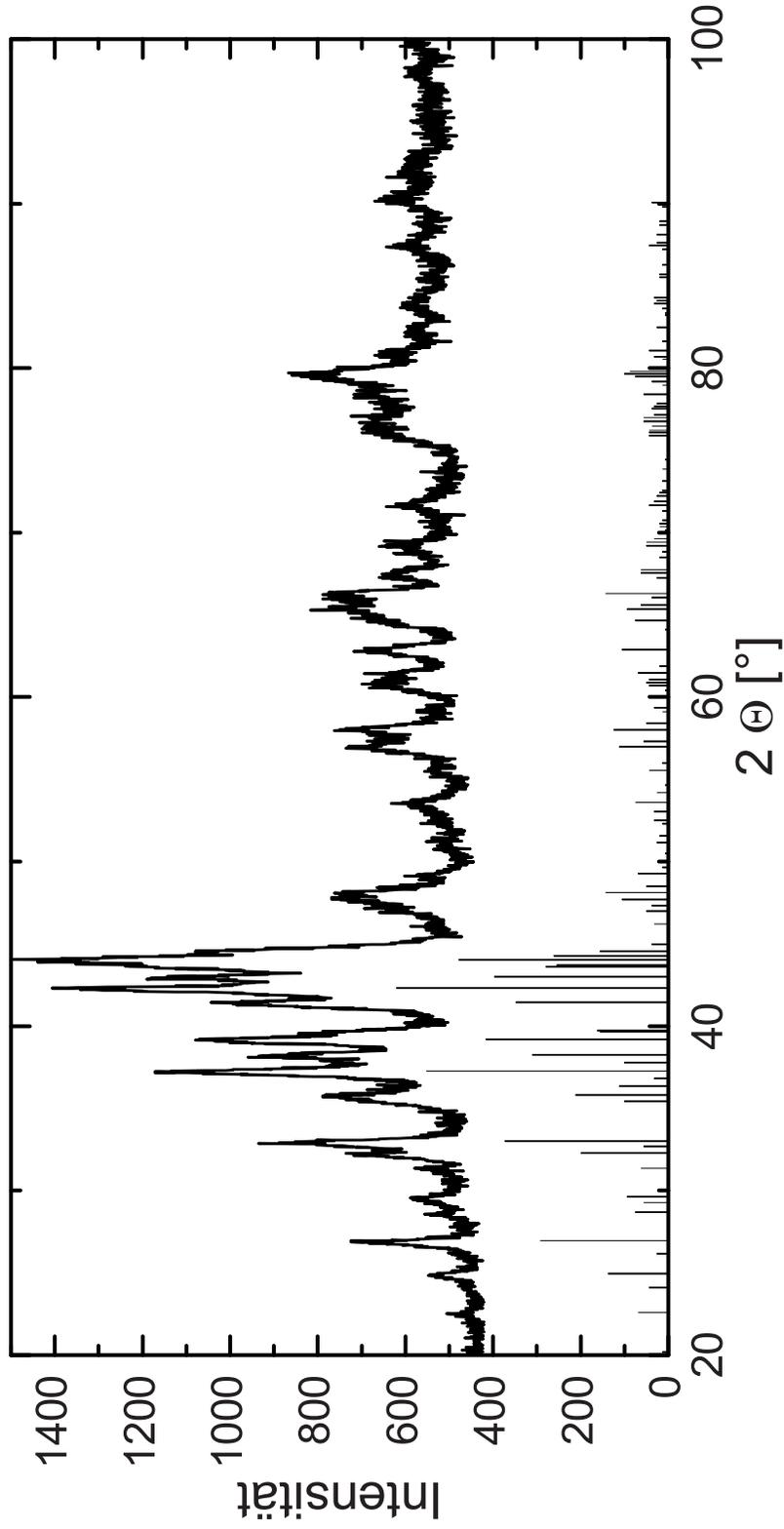
Aus der Zusammensetzung der Materialien lässt sich der Anteil an Fremdphasen berechnen. Für einen maximalen Phasengehalt an  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  erhält man für das Material mit hohem Nd-Überschuss einen Fremdphasenanteil von 15,0 % und für das Material mit geringem Nd-Überschuss einen Anteil von 9,9 %.

#### 4.1.2.b Mikroskopische Untersuchungen

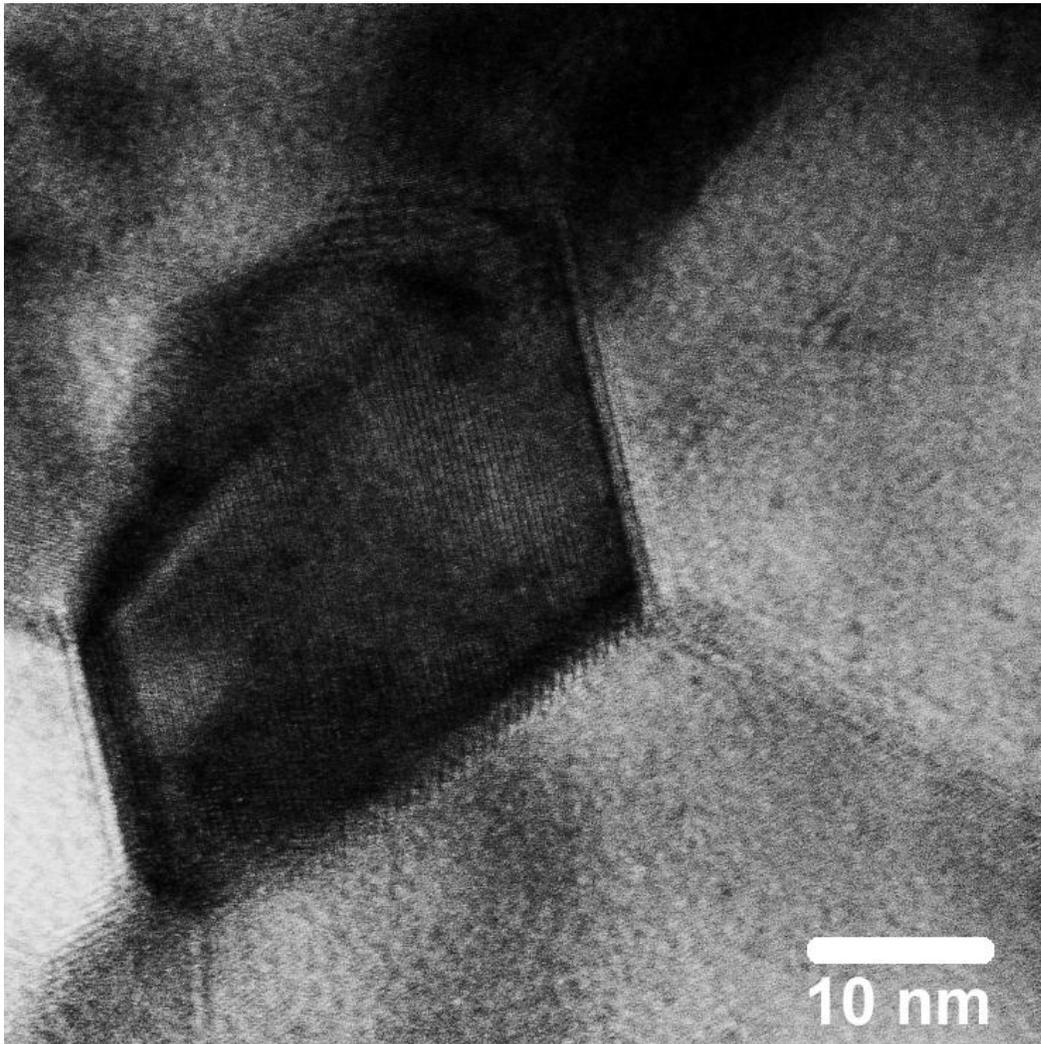
Die Mikrostruktur der beiden  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Materialien wurde transmissionselektronenmikroskopisch untersucht (s. Kap. 4.1.1). Markante Unterschiede konnten beobachtet werden, die - wie sich zeigen wird - für das Grenzflächendiffusionsverhalten wichtig sind.

Die nanokristallinen  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Proben mit geringem Nd-Überschuss bestehen aus polyedrischen Körnern der tetragonalen  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase mit einer Größe von ca. 80 nm (Abb. 4.10). Messungen der Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) im TEM weisen außerdem zu einem geringen Anteil andere Fe-reichen Phasen aus. Ausgedehnte Tripelbereiche konnten nicht beobachtet werden.

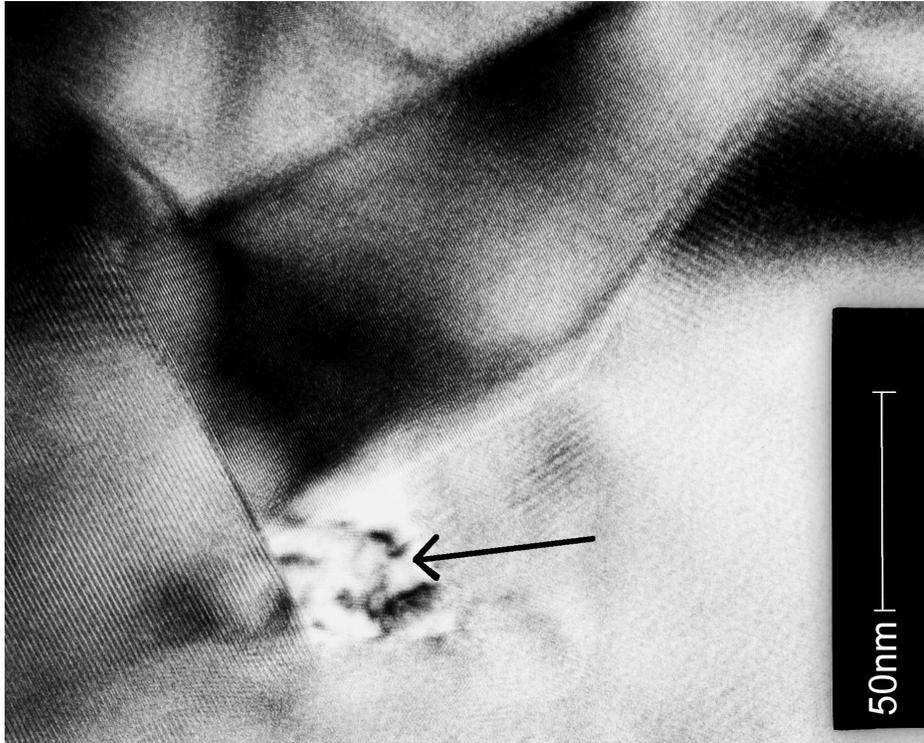
Im Gegensatz dazu besteht das Material mit hohem Nd-Überschuss aus plättchenförmigen Körnern (Abb. 4.11), zwischen denen breite Tripelbereiche ein-



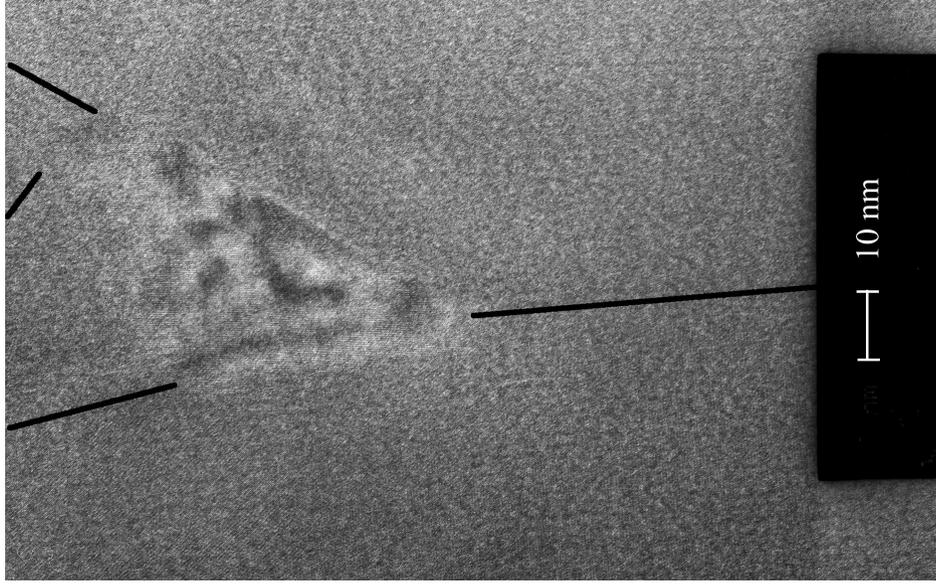
**Abbildung 4.9:** Röntgendiffraktogramm von  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mit geringem Nd-Überschuss ( $\text{Fe}_{82,5}\text{Nd}_{12,2}\text{B}_{5,3}$ , Cu  $\text{K}\alpha$ -Strahlung). Lage und Intensitäten der Bragg-Reflexe für die Phase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  sind zum Vergleich angegeben.



**Abbildung 4.10:** Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mit geringem Nd-Überschuss ( $\text{Fe}_{82,5}\text{Nd}_{12,2}\text{B}_{5,3}$ ). Man erkennt die polyedrischen Körner der  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Kristallite mit einem mittleren Durchmesser von ca. 80 nm.



**Abbildung 4.11:** Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mit hohem Nd-Überschuss ( $\text{Fe}_{80,8}\text{Nd}_{14,2}\text{B}_{5,0}$ ). Man erkennt die plättchenförmigen  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Kristallite, die anhand des Gitterparameters identifiziert werden konnten. Der Tripelbereich (Pfeil, linkes Bild) weist einen Nd-Gehalt von ca. 30 at% auf. Der helle Kontrast im rechten Bild, der an die Tripellinie grenzt, deutet auf eine Verzerrung, aber nicht auf eine Fremdphase hin.

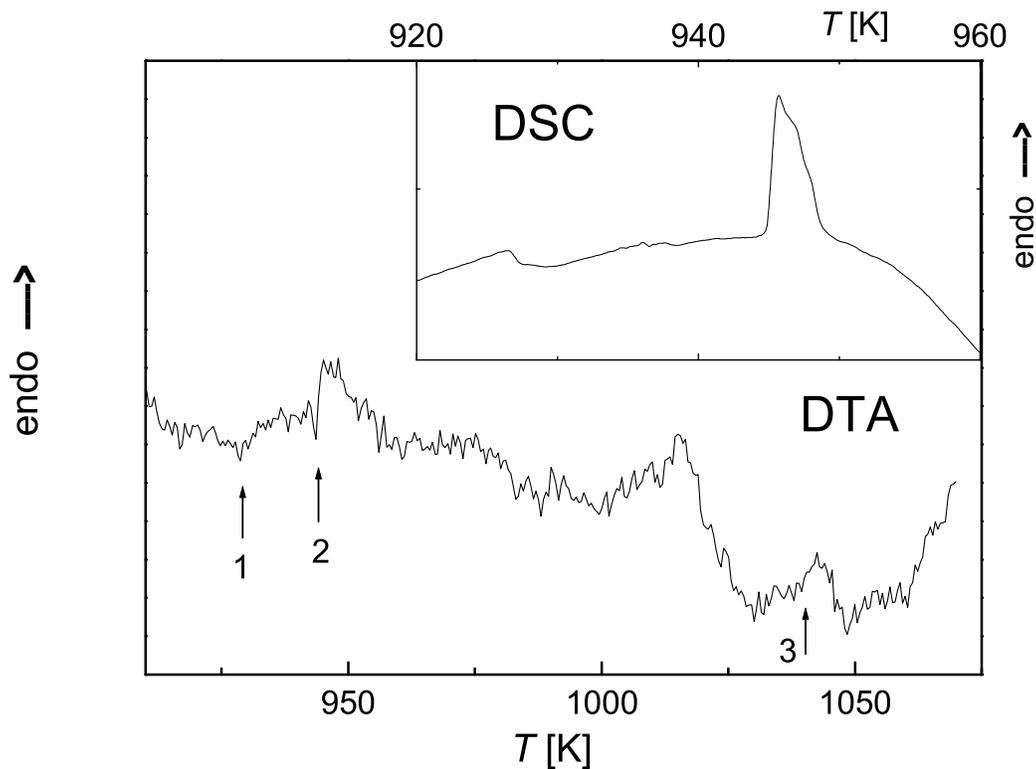


**Abbildung 4.12:** Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von den Nd-reichen Tripelbereichen in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mit hohem Nd-Überschuss ( $\text{Fe}_{80,8}\text{Nd}_{14,2}\text{B}_{5,0}$ ). In dem rechten Bild ist die kristalline Struktur der Tripelbereiche zu erkennen. Die Korngrenzen wurden mit schwarzen Linien hervorgehoben. Die Tripelbereiche weisen einen Durchmesser von 10 nm bis zu über 100 nm auf.

gelagert sind (Abb. 4.12). Die plättchenförmigen Körner weisen typische Dicken von ca. 50 nm und Längen von 100–500 nm auf und sind anhand des Gitterparameters eindeutig als  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  zu identifizieren. Die Tripelbereiche besitzen einen Nd-Gehalt von ca. 30 % und sind zum Teil ebenfalls kristallin (Abb. 4.12b). Da in dem Röntgendiffraktogramm neben  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  keine weiteren kristallinen Phasen beobachtet werden, dürfte der Anteil der Tripelbereiche insgesamt gering sein.

#### 4.1.2.c Differential-Scanning-Calorimetry (DSC)

Zur Untersuchung des Schmelzübergangs der intergranularen Phase wurden Messungen mit einem Dynamischen Differenz Kalorimeter (Pyris 1, Fa. Per-



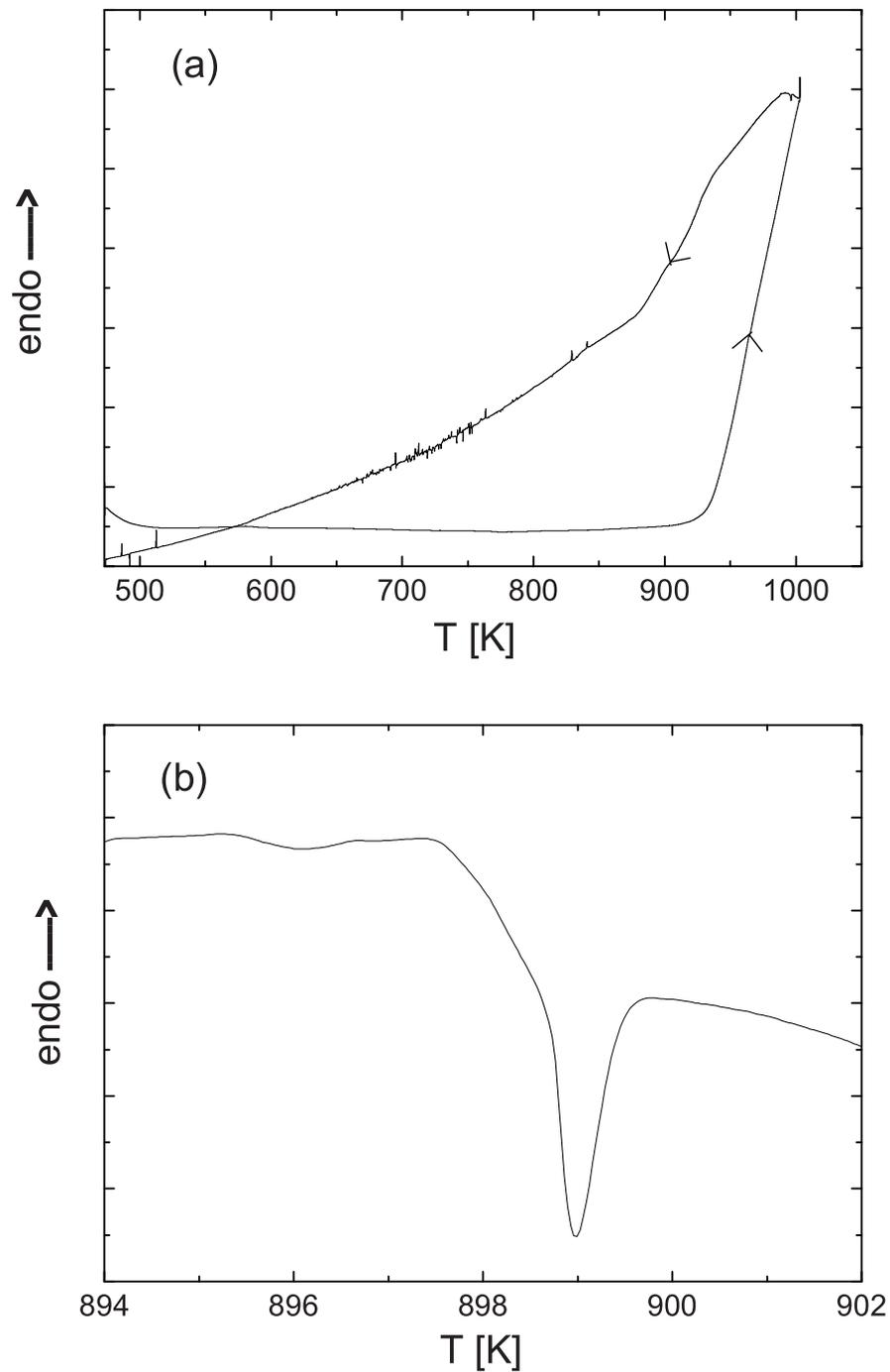
**Abbildung 4.13:** Kalorimetrische Messungen an  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mit geringem Nd-Überschuss ( $\text{Fe}_{82,5}\text{Nd}_{12,2}\text{B}_{5,3}$ ). DSC: Dynamische Differenz Kalorimetrie, DTA: Differentielle Thermische Analyse. Heizrate: 10 K/min (Pfeilnummern: s. Text).

kin Elmar) und einem Differentiellen Thermischen Analysator (STA 409C, Fa. Netzsch) durchgeführt.

Die Messungen an  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mit geringem Nd-Überschuss (Abb. 4.13) und mit hohem Nd-Überschuss (Abb. 4.14) zeigen deutliche Unterschiede. Während in dem Nd-reichen Material ein starker Anstieg des Wärmeflusses bei ca. 940 K zu beobachten ist, treten in dem Material mit geringem Nd-Überschuss zwei endotherme Umwandlungen bei 927 K und 945 K auf (s. DTA-Kurve, Abb. 4.13, Pfeil 1 und 2), wobei die Reaktion bei 945 K zusätzlich zwei Schultern aufweist (s. DSC-Kurve, Abb. 4.13).

Die beobachteten Maxima im Wärmefluss lassen sich Umwandlungen zuordnen, die aus der Literatur bekannt sind (Tab. 2.1). So kann die Umwandlung bei 927 K im Material mit geringem Nd-Überschuss der ternären eutektischen Reaktion  $E_4$  [42]  $\varepsilon\text{-Nd} + T_1 (\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}) + T_2 (\text{Fe}_4\text{Nd}_{1,1}\text{B}_4) \rightleftharpoons L$  zugeschrieben werden, die Reaktion bei ca. 945 K in beiden Materialien dem ternären Eutektikum  $\varepsilon\text{-Nd} + T_1 + \text{Fe}_{17}\text{Nd}_5 \rightleftharpoons L$  [41] (Tab. 2.1). Eine der beiden Schultern bei ca. 947 K (Abb. 4.13) entspricht außerdem der binären eutektischen Umwandlung  $e_7$  [41]  $\varepsilon\text{-Nd} + \text{Fe}_{17}\text{Nd}_5 \rightleftharpoons L$  (Tab. 2.1). Lokale Unterschiede in der Zusammensetzung der Korngrenze führen demnach dazu, dass in dem Material mit geringem Nd-Überschuss zwei verschiedene Schmelzumwandlungen auftreten. Eutektische Reaktionen bei ähnlicher Temperatur wurden auch bei anderen Untersuchungen beobachtet [86, 87].

Die Differentielle Thermische Analyse (Abb. 4.13) bis zu einer Temperatur von 1073 K zeigt, dass in der intergranularen Phase auch noch weitere Reaktionen auftreten, die aus Volumenmaterialien bekannt sind [41]. Unter anderem sind dies zwei endotherme Umwandlungen bei 1041 K ( $U_{12}$ ) bzw. bei 1044 K ( $p_8$ , s. Pfeil 3, Abb. 4.13, Tab. 2.1). Nach dem Phasendiagramm [41] und einer Messung an  $\text{Fe}_{66}\text{Nd}_{30}\text{B}_4$  [86] ist davon auszugehen, dass die Rückreaktion dieser Umwandlungen bei hohen Abkühlraten unterdrückt wird, und zwei verschiedene metastabile Phasen ( $A_1, A_1'$  [88]) gebildet werden. Beide metastabile Phasen enthalten ca. 30 at% Nd [86, 89] und wandeln sich erst bei einer längeren thermischen Nachbehandlung oberhalb von 873 K in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  und Nd um [88]. Diese exotherme Umwandlung bei ca. 900 K konnte in einer DSC-Messung von  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mit hohem Nd-Überschuss nach einer vorhergegangenen Temperaturbehandlung oberhalb 1050 K beobachtet werden (Abb. 4.14 b). Anhand der Mikrostruktur dieses Materials wird vermutet, dass sich



**Abbildung 4.14:** DSC-Messung von  $Nd_2Fe_{14}B$  mit hohem Nd-Überschuss ( $Fe_{80,8}Nd_{14,2}B_{5,0}$ ). (a) Aufheiz- und Abkühlkurve einer Messung bis 1003 K, (b) Vergrößerter Ausschnitt aus einer Messung, die nach einer Temperaturbehandlung oberhalb 1050 K durchgeführt wurde. Temperaturänderungsrate: 10 K/min.

diese metastabilen Phasen hauptsächlich in den ausgedehnten Tripelbereichen befinden (Abschnitt 4.1.2.b).

Aufgrund des guten Verformungsverhaltens des Materials mit hohem Nd-Überschuss wird davon ausgegangen, dass sich aufschmelzbare Nd-reiche Phasen nicht nur in den Tripelbereichen sondern auch als Film in den Korngrenzen befinden [87]. Infolge der Herstellung über eine Kompaktierung eines grobkristallinen Pulvers befindet sich außerdem ein Teil der Nd-reichen intergranularen Phase in sogenannten 'flake boundaries' [90], die den ursprünglichen Pulverpartikelgrenzen entsprechen. In diesen Grenzen sind kristalline  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner in eine intergranulare Phase eingebettet. In dem Material mit geringerem Nd-Gehalt tritt insgesamt weniger aufschmelzbare Korngrenzphase auf, deren Verteilung aber mit Ausnahme der fehlenden ausgedehnten Tripelbereiche ähnlich ist wie in dem Nd-reichen Material.

Mit der Zusammensetzung der flüssigen Phase von 67 at% Nd, 26 at% Fe und 7 at% B, die aus dem Phasendiagramm bekannt ist [91], lässt sich außerdem der maximale Gesamtanteil an flüssiger Phase abschätzen. Dieser beträgt für das Material mit hohem Nd-Überschuss über 6 at%, für das Material mit geringem Nd-Überschuss ca. 2,5 at%. Nimmt man an, dass die Nanokristallite (Durchmesser 80 nm) mit einem homogenen Film von aufschmelzbarer Phase umgeben sind, schätzt man Dicken für diesen Schmelzfilm von 7,5 nm bzw. 2 nm ab. Bei einer inhomogenen Verteilung der aufschmelzbaren Phase zwischen Korn- und 'Flake'-Grenzen kann deren Ausdehnung entsprechend größer sein. Der zwanzigmal größere Anstieg der Wärmeleistung in dem Material mit höherem Nd-Gehalt bestätigt den größeren Anteil an intergranularer Phase, der zu dem besseren Verformungsverhalten beiträgt.

## 4.2 Messung der Tracerdiffusion

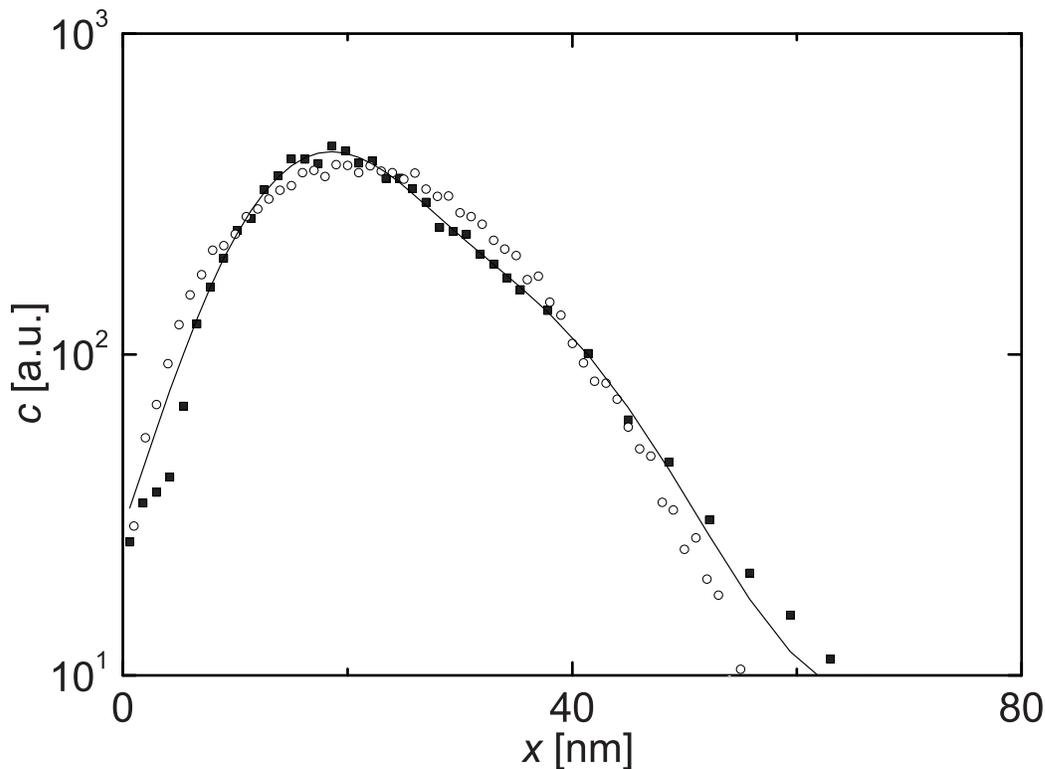
Im Folgenden werden die Ergebnisse der Diffusionsmessungen an weich- und hartmagnetischen nanokristallinen Materialien beschrieben. Im ersten Teil (Kap. 4.2.1) wird die Diffusion in den weichmagnetischen Legierungen  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  ( $^{59}\text{Fe}$ -Diffusion) und  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  (FINEMET<sup>TM</sup>,  $^{71}\text{Ge}$ -Diffusion) behandelt. Im Fall von  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ , für das Fe-Diffusionsdaten bereits vorliegen, sollen die Ge-Diffusionsmessungen Informationen über die Si-Selbstdiffusionseigenschaften liefern. Bei beiden weichmagnetischen Materialien lagen schmelzgesponnene dünne Bänder als Ausgangsmaterial vor, in die Tracer nach der Kristallisation implantiert wurde. Im zweiten Teil (Kap. 4.2.2) werden die Ergebnisse der  $^{59}\text{Fe}$ -Diffusion in den hartmagnetischen Materialien n- $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mit geringem bzw. hohem Nd-Überschuss beschrieben. Der Tracer wurde in diesem Fall als  $\text{FeCl}_2$ -Lösung direkt auf die Oberfläche der 1 bis 3 mm dicken Proben aufgebracht (s. Kap. 3).

### 4.2.1 Diffusion in $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ und $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$

**Implantationsprofil** Für die Diffusionsmessungen an den weichmagnetischen Materialien war es zunächst notwendig, das Implantationsprofil, d.h. die Traceranfangsverteilung zu bestimmen. Dieses Implantationsprofil wurde an einer nanokristallinen  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ -Probe gemessen und zur Auswertung sämtlicher Diffusionsprofile verwendet.

Abbildung 4.15 zeigt das gemessene Implantationsprofil von  $^{59}\text{Fe}$  in  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ . Zur Messung des Implantationsprofils bei ansonsten gleichen Bedingungen wie bei den Diffusionsprofilen wurde die Sputterrate aufgrund der geringeren Eindringtiefe reduziert. Das Implantationsprofil wurde darüberhinaus durch Monte-Carlo-Simulation numerisch bestimmt (Abb. 4.15). Die Simulation mit dem Programm TRIM [92] wurde unter Zugrundelegung einer amorphen Struktur mit der Zusammensetzung  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  und für eine Ionen-einschussenergie von 60 keV durchgeführt.

Simuliertes und gemessenes Implantationsprofil stimmen recht gut miteinander überein, was ein Beleg dafür ist, dass die Tracerprofile mit der Methode der Ionenstrahlzerstäubung mit hoher Tiefenauflösung experimentell zuverlässig



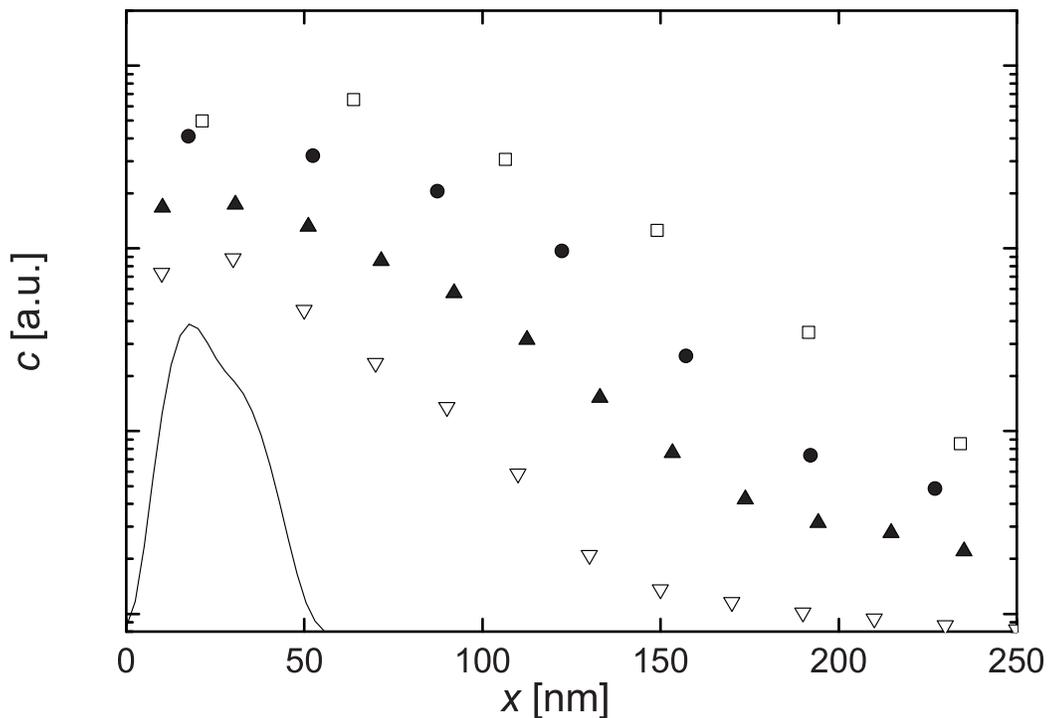
**Abbildung 4.15:** Implantationsprofil von  $^{59}\text{Fe}$  in  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ . ■: Experimentelle Werte für  $n\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ , ○: Computersimulation für  $a\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  [92], Die Linie (—) zeigt eine Anpassung mit zwei Gaußfunktionen an die experimentellen Daten.

bestimmt werden können. Beide Profile weisen keine einfache Gaußform auf, sondern besitzen eine Schulter.

Für die nachfolgende Auswertung der Diffusionsprofile wird das gemessene Implantationsprofil durch die Überlagerung zweier Gaußfunktionen beschrieben. Durch numerische Anpassung an das Implantationsprofil erhält man für die beiden Gaußfunktionen die Werte  $R_{p,1} = 17\text{ nm}$ ,  $\Delta R_{p,1} = 5\text{ nm}$ ,  $R_{p,2} = 28\text{ nm}$  und  $\Delta R_{p,2} = 8\text{ nm}$ . Dieser Datensatz wird im Folgenden für die Auswertung der Diffusionsprofile nach Gleichung 3.4 (S. 34) verwendet.

#### 4.2.1.a Fe-Diffusion in amorphem und nanokristallinem $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$

**a- $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$**  Für  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  wurde die Diffusionskonstante von  $^{59}\text{Fe}$  sowohl im relaxierten amorphen als auch im nanokristallinen Zustand bestimmt.

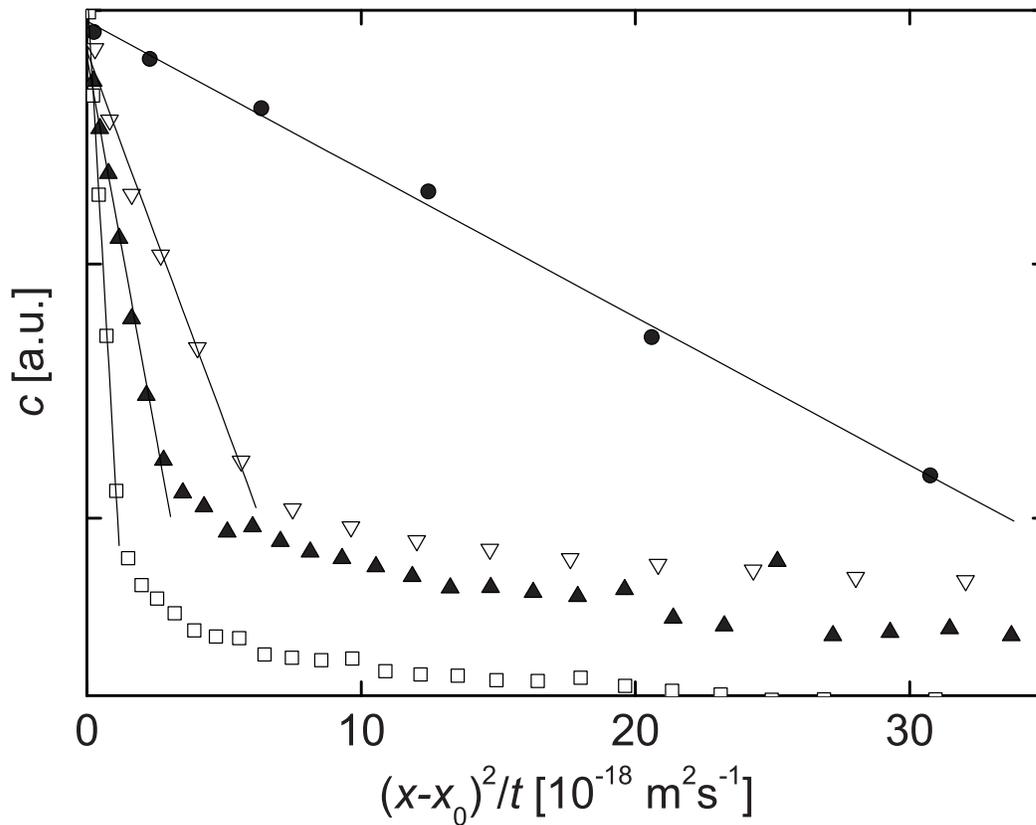


**Abbildung 4.16:** Diffusionsprofile von  $^{59}\text{Fe}$  in  $a\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ . □:  $T_D = 563\text{ K}$ ,  $t = 51000\text{ s}$ , ▲:  $T_D = 596\text{ K}$ ,  $t = 10800\text{ s}$ , ▽:  $T_D = 621\text{ K}$ ,  $t = 3000\text{ s}$ , ●:  $T_D = 651\text{ K}$ ,  $t = 1200\text{ s}$ . Die Linie (—) zeigt die Traceranfangsverteilung.

Abbildung 4.16 zeigt Diffusionsprofile von  $^{59}\text{Fe}$  in relaxiertem amorphem  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ . Alle Profile weisen eine hohe Eindringtiefe deutlich größer als die Halbwertsbreite des Implantationsprofils auf.

Wie die einer Gaußfunktion angepassten Auftragung in Abbildung 4.17 zeigt, weisen die Profile einen gaußförmigen Abfall über zwei Größenordnungen und eine signifikante Temperaturabhängigkeit auf. Die flachen Ausläufer bei niedriger Temperatur werden Verschleppungseffekten (S. 31) zugeordnet.

Aus Anpassungen einer Gaußfunktion an die Profile (Abb. 4.16) unter Berücksichtigung der Traceranfangsverteilung (Glg. 3.4, S. 34 mit  $f = 0$ ) werden die in Tabelle 4.3 angegebenen Diffusionskoeffizienten ermittelt. Diese Ergebnisse unterscheiden sich nur geringfügig von jenen, die unter Annahme eines idealen Reflexionsverhaltens an der Oberfläche bestimmt wurden (siehe Anpassung mit  $f = 1$ , Glg. 3.4, Tab. 4.3).

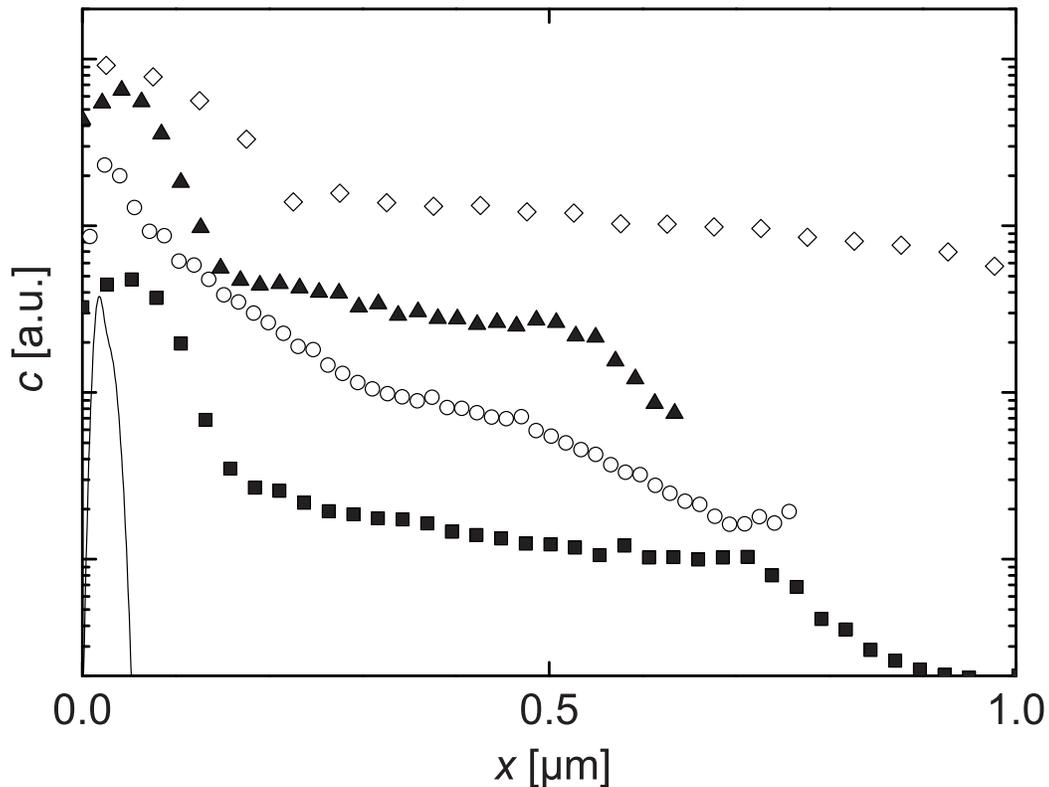


**Abbildung 4.17:** Diffusionsprofile aus Abb. 4.16 von  $^{59}\text{Fe}$  in  $a\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  in der einer Gaußfunktion angepassten Auftragung.  $\square$ :  $T_D = 563\text{ K}$ ,  $\blacktriangle$ :  $T_D = 596\text{ K}$ ,  $\nabla$ :  $T_D = 621\text{ K}$ ,  $\bullet$ :  $T_D = 651\text{ K}$ ,  $x_0$  bezeichnet die Position der maximalen Konzentration.

$T_D$ [K]	$t$ [s]	$D_{f=0}$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]	$D_{f=1}$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
563	51000	$3,82 \cdot 10^{-20}$	$4,42 \cdot 10^{-20}$
596	10800	$1,11 \cdot 10^{-19}$	$1,19 \cdot 10^{-19}$
621	3000	$2,21 \cdot 10^{-19}$	$2,46 \cdot 10^{-19}$
651	1200	$1,35 \cdot 10^{-18}$	$1,77 \cdot 10^{-18}$

**Tabelle 4.3:** Diffusionskonstanten von  $^{59}\text{Fe}$  in  $a\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ .  $T_D$ : Diffusionstemperatur,  $t$ : Diffusionszeit, Datenanalyse: Gaußfunktion ( $f = 0$ ), Gaußfunktion mit Reflexion an der Oberfläche ( $f = 1$ ) (Gleichung 3.4).

**Nanokristallines  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$**  Abbildung 4.18 zeigt charakteristische Profile der  $^{59}\text{Fe}$ -Diffusion in  $n\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ . Es sind deutliche Unterschiede zu den

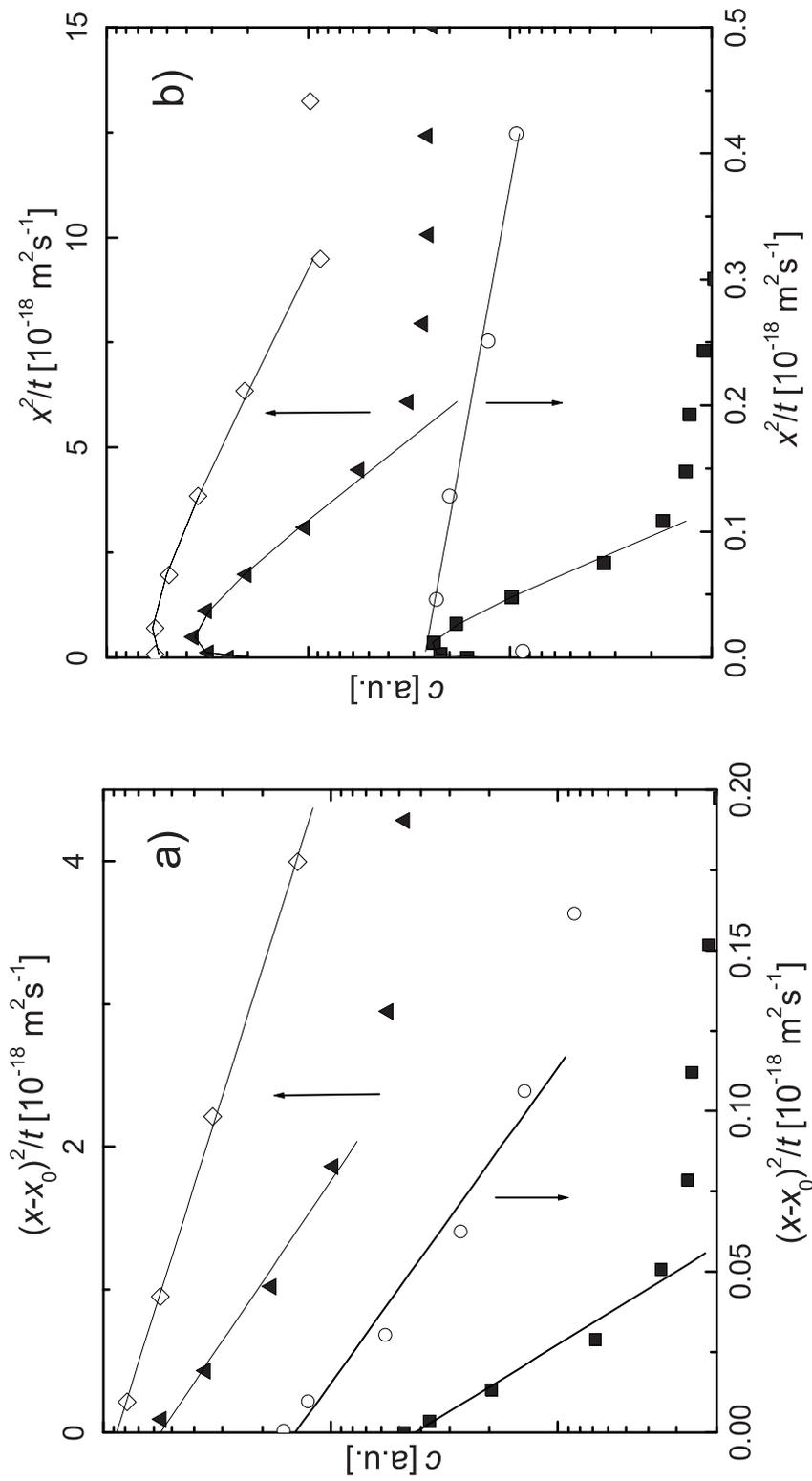


**Abbildung 4.18:** Diffusionsprofile von  $^{59}\text{Fe}$  in  $n\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ . ■:  $T_D = 623\text{ K}$ ,  $t = 231600\text{ s}$ , ○:  $T_D = 683\text{ K}$ ,  $t = 13200\text{ s}$ , ▲:  $T_D = 723\text{ K}$ ,  $t = 3600\text{ s}$ , ◇:  $T_D = 741\text{ K}$ ,  $t = 9600\text{ s}$ . Die Linie (—) zeigt die Traceranfangsverteilung.

Profilen in amorphem  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  zu erkennen. So bestehen die Profile im nanokristallinen Material aus zwei Komponenten, wobei die zweite weit in das Material reicht, was auf eine schnelle Diffusion hindeutet.

Zunächst wird die oberflächennahe Komponente der Profile analysiert. Für die Auswertung dieses Teils ist es notwendig, die Reaktion der Traceratome an der Oberfläche zu berücksichtigen, da eine deutliche Verschiebung der maximalen Konzentration in größere Tiefen zu beobachten ist. Wie in Kapitel 3.3 dargestellt, wurde hierzu eine Anpassung an Gleichung 3.4 mit  $f = -0,65$  durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.4 und Abbildung 4.19b dargestellt. Im Anhang werden die Werte außerdem mit Anpassungen mit  $f = -1$  verglichen (Abb. B.1 und B.2).

Man kann zeigen, dass eine einfache Analyse des vorderen Profilbereichs ohne Berücksichtigung der Oberflächeneffekte ganz ähnliche Diffusionskonstanten



**Abbildung 4.19:** Diffusionsprofile von  $^{59}\text{Fe}$  in  $n\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  in a) der einer Gaußfunktion angepassten Auftragung, b) einer Auftragung mit Anpassung von Gleichung 3.4 (vgl. Abb. 4.18). Wenn nicht anders angegeben, wurde  $f = -0,65$  verwendet.  $\blacksquare$ :  $T_D = 623\text{ K}$ ,  $\blacktriangle$ :  $T_D = 683\text{ K}$  ( $f = 1$ ),  $\circ$ :  $T_D = 723\text{ K}$ ,  $\diamond$ :  $T_D = 741\text{ K}$ .  $x_0$  (s. Teil a) gibt die Lage der maximalen Konzentration an.

liefert. Dies ist in Abbildung 4.19a demonstriert, die eine der Gaußfunktion angepasste Auftragung der rechten Flanke des Profils zeigt. Auswertungen der Steigung unter Berücksichtigung der Traceranfangsverteilung ergeben die in Tabelle 4.4 angegebenen Werte ( $f = 0$ ), die im Rahmen eines Faktors 5 mit den oben ermittelten Werten ( $f = -0,65$ , Abb. 4.19b) und Werten aus einer Anpassung mit  $f = -1$  (s. Abb. B.1) übereinstimmen. Das bedeutet, dass die Wahl von  $f$  nur einen geringen Einfluss auf die Diffusionskonstanten hat.

$T_D$ [K]	$D_{f=0}^m$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]	$D_{f=-0,65}^m$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]	$D_{f=-0,65}^t$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
593	$9,9 \cdot 10^{-22}$	$5,0 \cdot 10^{-21}$	
623	$3,9 \cdot 10^{-21}$	$4,7 \cdot 10^{-21}$	
653	$8,4 \cdot 10^{-21}$	$2,0 \cdot 10^{-20}$	
683	$4,7 \cdot 10^{-20}$	$7,2 \cdot 10^{-20*}$	
723	$1,8 \cdot 10^{-19}$	$2,8 \cdot 10^{-19}$	$3,1 \cdot 10^{-19}$
738	$4,6 \cdot 10^{-19}$	$5,8 \cdot 10^{-19}$	$6,2 \cdot 10^{-19}$
741	$7,7 \cdot 10^{-19}$	$6,3 \cdot 10^{-19}$	$8,0 \cdot 10^{-19}$
773	$9,1 \cdot 10^{-19}$	$2,2 \cdot 10^{-18}$	$2,7 \cdot 10^{-18}$
773	$3,2 \cdot 10^{-19}$	$1,2 \cdot 10^{-18}$	$2,4 \cdot 10^{-18}$

**Tabelle 4.4:** Grenzflächendiffusionskoeffizienten  $D_{B,I}$  von  $^{59}\text{Fe}$  in  $n\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ .  $T_D$ : Diffusionstemperatur, Datenanalyse gemäß Gleichung 3.4 ( $f = -0,65$ ) und gemäß Gleichung 2.5 ( $f = 0$  mit  $R_p = x_0$ , vgl. Abb. 4.19 a), \*: Anpassung mit  $f = 1$  (Gleichung 3.4),  $D^m$ : gemessene Werte,  $D^t$ : nach [51] bezüglich des Übergangsstadiums BC korrigierte Werte.

Die Werte, die sich aus der oberflächennahen Komponente ergeben, sind um mehrere Größenordnungen höher als die Diffusionskoeffizienten in  $\alpha\text{-Fe}$ . Dies zeigt der Vergleich mit den in Tabelle 4.5 angegebenen  $D_V$ -Werten, die aus den Literaturdaten für  $\alpha\text{-Fe}$  ermittelt worden sind<sup>1</sup>. Legt man für die  $\alpha\text{-Fe}$ -Nanokristallite  $D$ -Werte wie in grobkristallinem Fe zugrunde, führt dies zur Schlussfolgerung, dass die gemessenen  $D$ -Werte daher nicht der Diffusion in den Nanokristalliten, sondern der Diffusion in den Grenzflächen von  $n\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  zuzuordnen sind<sup>2</sup>. Bei niedrigen Temperaturen ist die Ausdiffusion von den Grenzflächen in die Nanokristallite gänzlich zu vernachlässigen,

<sup>1</sup>Daten aus Ref. [93], Tab. 3, Modell 2. Die Unterschiede zwischen den Modellen sind in diesem Temperaturbereich unerheblich.

<sup>2</sup>Wir bezeichnen diesen Diffusionskoeffizienten im Folgenden daher mit  $D_{B,I}$ .

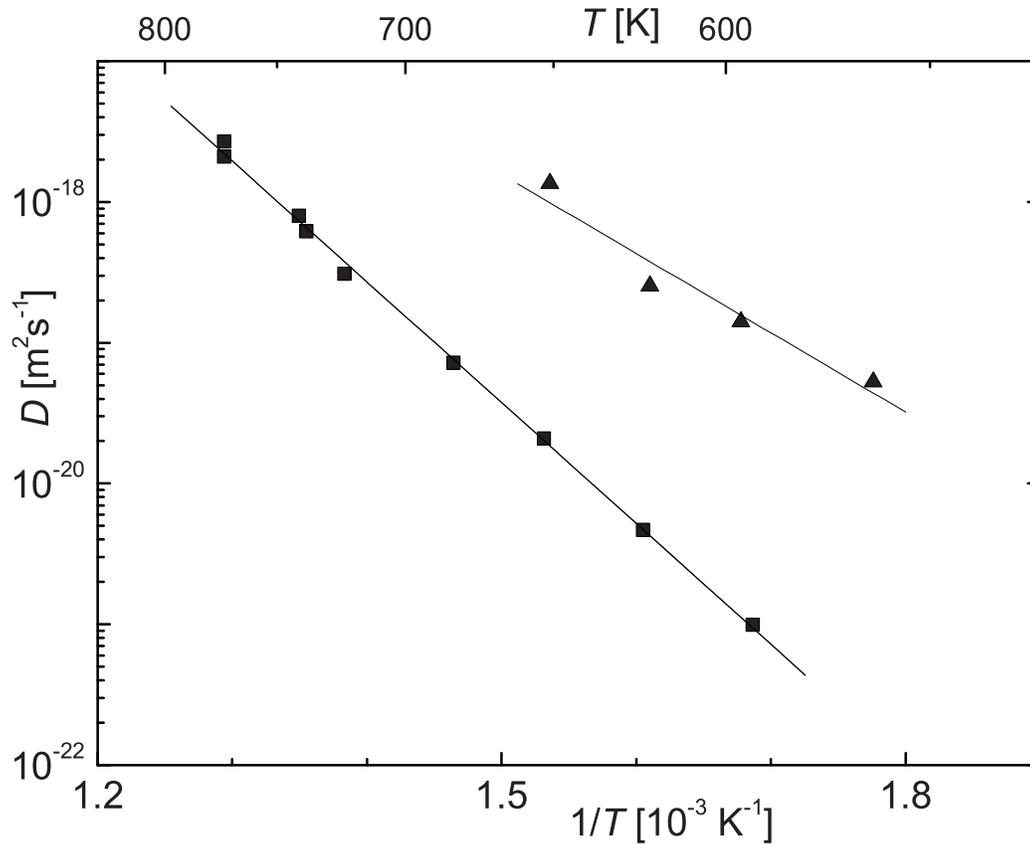
$T_D$ [K]	$t$ [s]	$D_V$ [m <sup>2</sup> /s]	$L$ [nm]	$\alpha$	$\beta$
593	480600	$1,3 \cdot 10^{-29}$	0,0025	100	$3,8 \cdot 10^{10}$
623	231600	$2,3 \cdot 10^{-28}$	0,0073	34	$6,9 \cdot 10^8$
653	82800	$3,1 \cdot 10^{-27}$	0,016	15,4	$9,6 \cdot 10^7$
683	13200	$3,7 \cdot 10^{-26}$	0,022	11,4	$1,0 \cdot 10^7$
723	3600	$6,9 \cdot 10^{-25}$	0,050	5,0	$2,0 \cdot 10^6$
738	1800	$1,9 \cdot 10^{-24}$	0,058	4,3	$1,3 \cdot 10^6$
741	9600	$2,3 \cdot 10^{-24}$	0,15	1,67	$4,6 \cdot 10^5$
773	1200	$1,7 \cdot 10^{-23}$	0,14	1,79	$2,5 \cdot 10^5$
773	18000	$1,7 \cdot 10^{-23}$	0,56	0,44	$3,3 \cdot 10^4$

**Tabelle 4.5:** Diffusionsparameter von  $^{59}\text{Fe}$  in  $n\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ .  $T_D$ : Diffusionstemperatur,  $t$ : Diffusionszeit, Eindringtiefe  $L = \sqrt{D_V t}$  in die Kristallite und Parameter  $\alpha = \delta/2\sqrt{D_V t}$  und  $\beta = D_B/D_V \cdot \alpha$  unter Zugrundelegung eines Volumendiffusionskoeffizienten  $D_V$  von  $^{59}\text{Fe}$  in den Nanokristalliten wie in grobkristallinem  $\alpha\text{-Fe}$  [93]. Zur Bestimmung von  $\beta$  wurde  $D_{B,I}$  aus Tabelle 4.4 (Spalte  $D_{f=-0,65}^t$  bzw.  $D_{f=-0,65}^m$ ) verwendet.

wie die mit  $D_V(\text{Fe})$  bestimmten Diffusionsparameter zeigen (s.  $\alpha$  in Tab. 4.5). Das heißt, es liegt Typ-C-Kinetik vor. Bei den höchsten Temperaturen kann die Diffusion aus den Grenzflächen in die Nanokristallite allerdings nicht mehr vernachlässigt werden. Für diesen Übergangsbereich BC sind die Diffusionskonstanten zu korrigieren. Die nach Szabó [51] korrigierten Werte sind in Tabelle 4.4 aufgeführt. Es zeigt sich, dass der Einfluss durch die Eindiffusion in die Nanokristallite auf die  $D_B$ -Werte gering ist.

Die Temperaturabhängigkeit der aus dem oberflächennahen Profildbereich ermittelten  $D$ -Werte wird in Abbildung 4.20 und Tabelle 4.7 mit den Daten von amorphem  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  verglichen. Die Diffusion im amorphen Material ist um 1–2 Größenordnungen schneller als die Grenzflächendiffusion ( $D_{B,I}$ ) im nanokristallinen Zustand (Abb. 4.20). Auch die Aktivierungsenergien unterscheiden sich deutlich (s. Tab. 4.7).

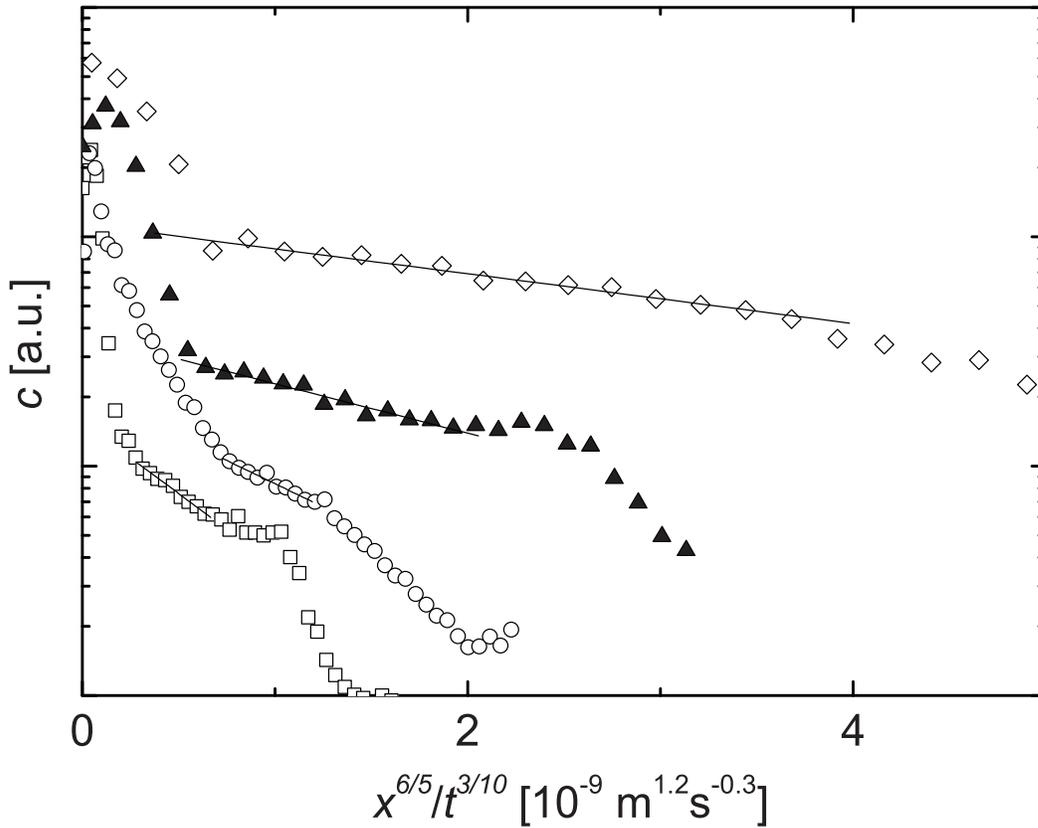
Wir wenden uns nun der Analyse des zweiten tieferreichenden Bereichs der Diffusionsprofile zu (Abb. 4.21). Da der erste Teil - wie oben diskutiert - der Grenzflächendiffusion zuzuordnen ist, weist dieser Teil auf einen zweiten Grenzflächendiffusionspfad mit höherer Diffusionskonstanten hin. Zwei Diffusionspfade wurden erstmals von Bokstein et al. [55], später von Michel



**Abbildung 4.20:** Arrheniusauftragung der Diffusionskoeffizienten von  $^{59}\text{Fe}$  in  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ . ■: Korngrenzendiffusion ( $D_{B,I}$ ) in  $n\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  (vgl. Tab. 4.4), ▲: Diffusion in  $\alpha\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  (vgl. Tab. 4.3). Die Linien (—) zeigen die linearen Anpassungen an die Messpunkte.

und Würschum [75, 94–96] und Divinski [56] beobachtet. Eine Auswertung der Profile kann analog zu dem Stadium B erfolgen, was zu der Messgröße  $P_A = \frac{\delta_A D_A}{\pi \delta / 2d}$  (Glg. 2.10) [56] führt, die sich von dem Produkt  $\delta D_B$  nur durch den geometrischen Faktor  $\frac{\delta_A}{\pi \delta^2 / 2d}$  unterscheidet. In ähnlicher Weise ändern sich auch die Gleichungen zur Bestimmung von  $\alpha_A$  und  $\beta_A$  (Glg. 2.11, Tab. 4.6).

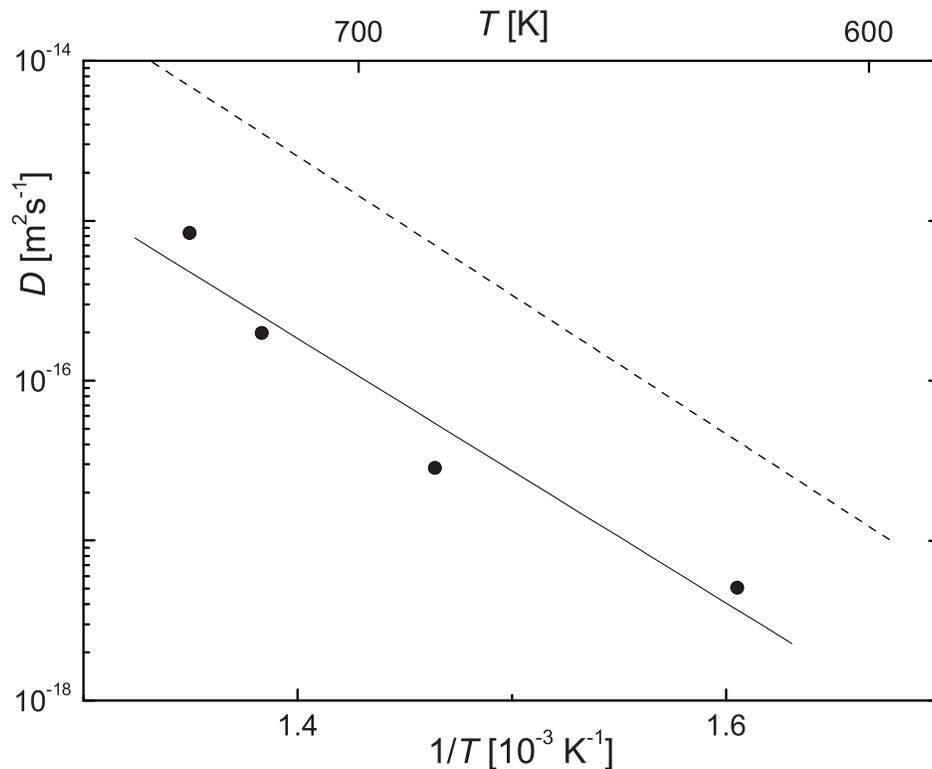
Die aus dem tiefreichenden Profilbereich ermittelten Diffusionskoeffizienten  $D_{B,II}$  sind um 2–3 Größenordnungen höher als die Werte, die für die oberflächennahe Profilkomponente ( $D_{B,I}$ , Abb. 4.20) abgeleitet werden. Die  $D_{B,II}$ -Werte sind andererseits nur geringfügig niedriger als Korngrenzendiffusionskoeffizienten in  $\alpha\text{-Fe}$ , d.h. die  $D_{B,II}$ -Werte können als charakteristisch für



**Abbildung 4.21:** Diffusionsprofile aus Abb. 4.18 in einer Auftragung gemäß Korn-grenzendiffusionskinetik Typ B mit Anpassung an die tiefreichenden Profilbereiche ( $D_{B,II}$ , vgl. Tab. 4.6).  $\square$ :  $T_D = 623$  K,  $\circ$ :  $T_D = 683$  K,  $\blacktriangle$ :  $T_D = 723$  K,  $\diamond$ :  $T_D = 741$  K.

$T_D$ [K]	$L$ [nm]	$\alpha_A$	$\beta_A$	$D_{B,II}$ [ $m^2/s$ ]
623	33	0,17	94	$5,08 \cdot 10^{-18}$
683	31	0,18	37	$2,84 \cdot 10^{-17}$
723	33	0,18	64	$1,99 \cdot 10^{-16}$
741	88	0,073	49	$8,4 \cdot 10^{-16}$

**Tabelle 4.6:** Diffusionsparameter und -konstanten von  $^{59}\text{Fe}$  in  $n\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  für den Profilabschnitt bei hohen Eindringtiefen (Abbildung 4.21).  $T_D$ : Diffusionstemperatur,  $L = \sqrt{D_{B,I}t}$ : Eindringtiefe in die Korngrenzen vom Typ I,  $\alpha_A$  und  $\beta_A$  nach Modell gemäß [56],  $D_{B,II}$ : Diffusionskonstante in den Korngrenzen vom Typ II, Korngrenzenbreite beider Typen von Korngrenzen  $\delta = \delta_A = 1$  nm.



**Abbildung 4.22:** Arrheniusauftragung der Grenzflächendiffusionskoeffizienten  $D_{B,II}$  (Tab. 4.6) von  $^{59}\text{Fe}$  in  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ . Die Werte sind aus dem tiefreichenden Profilteil ermittelt (vgl. Abb. 4.21), - - -: Korngrenzendiffusion in  $\alpha\text{-Fe}$ . Die Linie (—) zeigt die lineare Anpassung an die Messpunkte.

Korngrenzendiffusion in polykristallinen Metallen angesehen werden (Abb. 4.22, Tab. 4.7). Die Übereinstimmung der  $D_{B,II}$ -Werte mit denen von  $\alpha\text{-Fe}$  ist noch besser, wenn man berücksichtigt, dass die tatsächlichen  $D_{B,II}$ -Werte aufgrund der geringen Tracereindringtiefe in die Korngrenzen vom Typ I ( $\alpha_A$ -Werte in Tab. 4.6) geringfügig höher liegen<sup>3</sup>.

Aus der Beobachtung, dass in  $n\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  offensichtlich zwei Grenzflächendiffusionspfade auftreten, können Schlussfolgerungen hinsichtlich der Grenzflächenstruktur gezogen werden. Die vorliegende Zweikomponentenstruktur der Diffusionsprofile, die im Rahmen der modifizierten Typ-B-Kinetik analysiert werden können, impliziert, dass Diffusionsströme aus den Grenzflächen

<sup>3</sup>Eine Korrektur der Diffusionskoeffizienten anhand des Übergangsbereichs BC [51] ist aufgrund der veränderten Geometrie im 2-Korngrenzen-Modell nicht möglich.

Material	$D_0$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]	$Q$ [eV]
a- $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$	$4,37 \cdot 10^{-10 \pm 1,57}$	$1,12 \pm 0,19$
n- $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ GF, Typ I	$2,78 \cdot 10^{-7 \pm 0,2}$	$1,70 \pm 0,03$
n- $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ GF, Typ II	$6,84 \cdot 10^{-5 \pm 2,1}$	$1,64 \pm 0,29$
$\alpha$ -Fe-Korngrenze <sup>a)</sup>	$3,46 \cdot 10^{-3}$	1,72

<sup>a)</sup> Bernardini et al., 1982 [97]

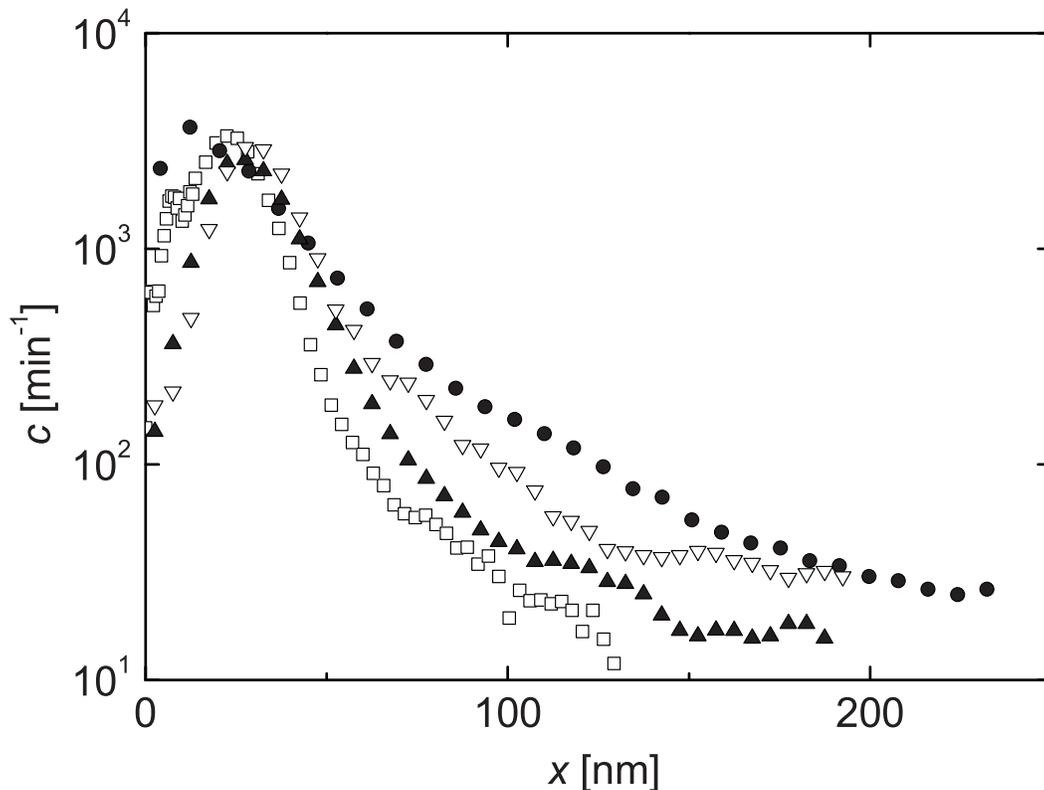
**Tabelle 4.7:** Präexponentieller Faktor  $D_0$  und Aktivierungsenergien  $Q$  für die  $^{59}\text{Fe}$ -Diffusion in  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  und in Korngrenzen von  $\alpha$ -Fe.

vom Typ II ( $D_{B,II}$ ) in die Grenzflächen vom Typ I ( $D_{B,I}$ ) auftreten und sich dabei aber die Diffusionsströme aus den benachbarten Typ-II-Grenzflächen nicht überlappen. Dies setzt voraus, dass die Grenzflächen vom Typ II ein grobmaschiges Netzwerk bilden, d.h. der mittlere Abstand muss groß sein gegenüber der Diffusionslänge in den Grenzflächen vom Typ I und damit groß gegenüber der Kristallitgröße. Dies führt zu einem Bild für die Mikrostruktur, wie es in Abbildung 5.6 schematisch dargestellt ist (s. Diskussion).

#### 4.2.1.b Ge-Diffusion in nanokristallinem $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$

In Abbildung 4.23 sind die Diffusionsprofile von  $^{71}\text{Ge}$  in n- $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  dargestellt. Analog zu den Diffusionsprofilen von nanokristallinem  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  treten auch hier zwei Diffusionsbereiche auf. Im Gegensatz zu  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  sind die beiden Profilkomponenten hier aber nicht auf zwei unterschiedliche Typen von Grenzflächen zurückzuführen, da die für diese nanokristalline Legierung bereits vorliegenden Fe-Diffusionsdaten keine Hinweise auf zwei Typen von Grenzflächen liefern. Wie im Folgenden ausgeführt, erhält man ein konsistentes Bild, wenn die Profilkomponenten der Diffusion in den Nanokristalliten (oberflächennahe Komponente) und in den Grenzflächen (tiefeichende Komponente) zugeordnet werden.

Eine Anpassung einer Gaußfunktion (Glg. 2.5, S. 11 mit  $f = 0$  und  $R_p = 9,3 \text{ nm}$ ) an die oberflächennahe Komponente der Diffusionsprofile (Abb. 4.24)



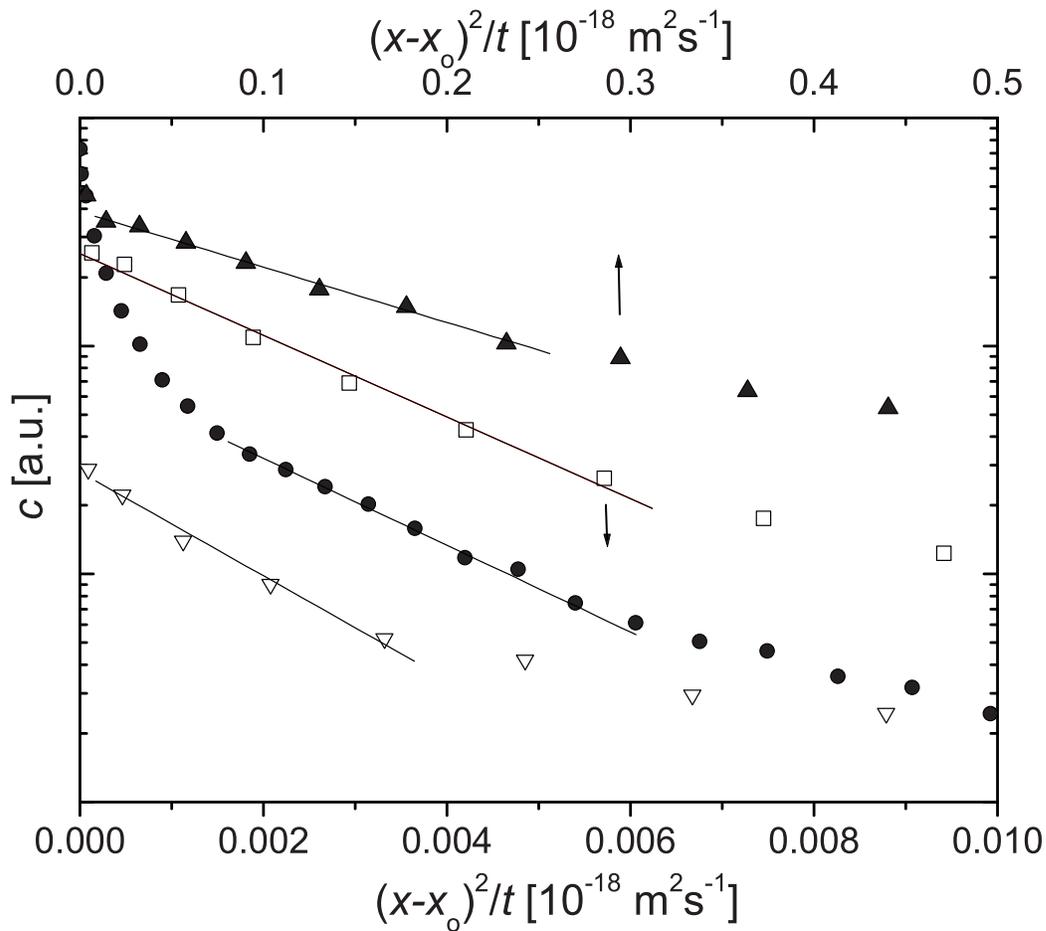
**Abbildung 4.23:** Diffusionsprofile von  $^{71}\text{Ge}$  in  $n\text{-Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ .  $\nabla$ :  $T_D = 735\text{ K}$ ,  $t = 1711140\text{ s}$ ,  $\bullet$ :  $T_D = 750\text{ K}$ ,  $t = 487800\text{ s}$ ,  $\square$ :  $T_D = 768\text{ K}$ ,  $t = 232200\text{ s}$ ,  $\blacktriangle$ :  $T_D = 783\text{ K}$ ,  $t = 176400\text{ s}$

liefert für die Diffusion in den Nanokristalliten die Diffusionskonstanten  $D_V^m$  (Tab. 4.8, Abb. 4.25)<sup>4</sup>.

Eine Betrachtung der Diffusionslänge  $L$  (Tab. 4.8) zeigt, dass die Diffusionsprofile im Übergangsbereich AB gemessen wurden. Daher wurden die Diffusionskonstanten gemäß der in Kapitel 3.3 (S. 35) beschriebenen Weise korrigiert<sup>5</sup>. Diese Korrektur bewirkt lediglich eine Änderung des  $D_0$ -Wertes um ca.

<sup>4</sup>Die ersten Schichten der Diffusionsprofile, die innerhalb der Oxidschicht an der Oberfläche gemessen wurden, wurden analog zu den Profilen in  $n\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  nicht für die Auswertung verwendet.

<sup>5</sup>Es sollte an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass Divinski et al. [98] kürzlich eine Korrektur für das Übergangsstadium AB vorgeschlagen haben, die sich von der hier verwendeten Korrektur gemäß Autoren Belova und Murch [50] unterscheidet. Die von Divinski vorgeschlagene Korrektur setzt allerdings voraus, dass das Profil nur eine Komponente aufweist, was dann auftritt, wenn das Typ A Diffusionsstadium stärker ausgeprägt ist als im vorliegenden Fall.



**Abbildung 4.24:** Diffusionsprofile aus Abbildung 4.23 von  $^{71}\text{Ge}$  in  $n\text{-Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  in der einer Gaußfunktion angepassten Auftragung zur Auswertung des ersten Diffusionsbereichs.  $\nabla$ :  $T_D = 735\text{ K}$ ,  $\bullet$ :  $T_D = 750\text{ K}$ ,  $\square$ :  $T_D = 783\text{ K}$ ,  $\blacktriangle$ :  $T_D = 813\text{ K}$ ,  $x_0$  bezeichnet die Position der maximalen Konzentration.

einen Faktor 5, die Aktivierungsenergie  $Q$  der Diffusion bleibt dagegen unverändert (Abb. 4.25). Das Endergebnis wird deshalb nur wenig von den Details des Diffusionsmodells beeinflusst. Bei einem Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten aus dem ersten Bereich und der Diffusion in einkristallinen  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Kristalliten (Abb. 4.25) wird deutlich, dass die Aktivierungsenergie in den Nanokristalliten sehr gut mit der in den Einkristallen übereinstimmt, was die Zuordnung der Diffusionsbereiche bestätigt.

Jetzt wird der zweite tiefreichende Bereich betrachtet (Abb. 4.26). Dieser Bereich rührt von der Diffusion in den Grenzflächen her. Bei der Auswertung

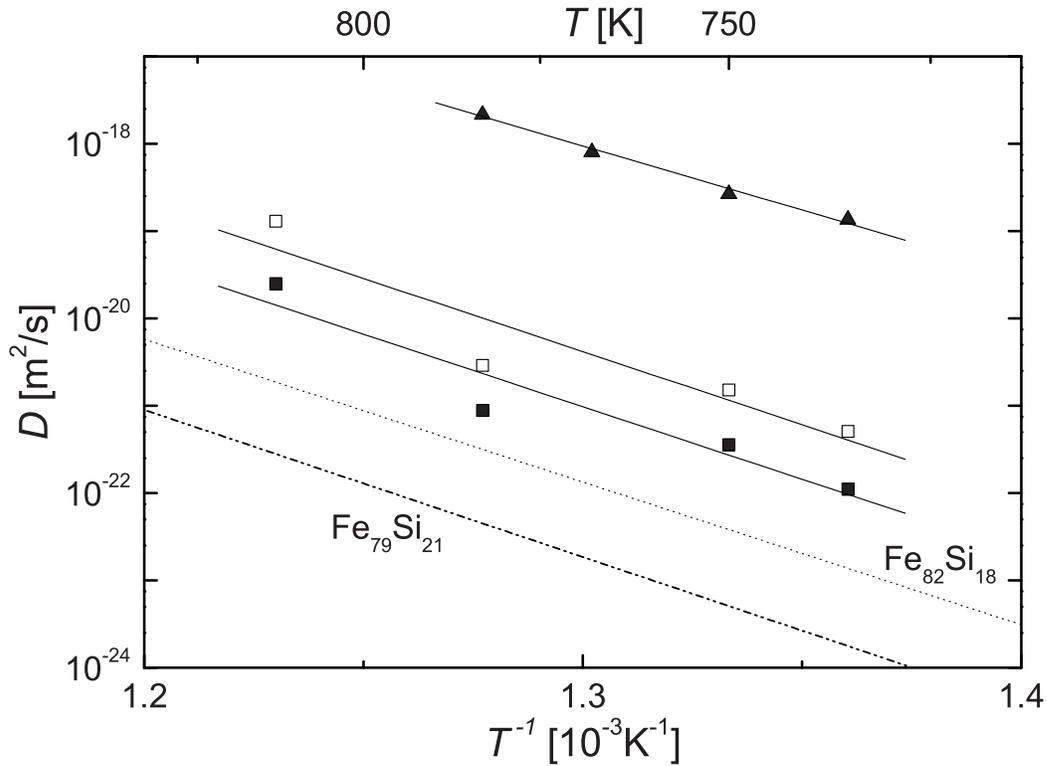
$T_D$ [K]	$t$ [s]	$D_V^m$ [m <sup>2</sup> /s]	$D_V^t$ [m <sup>2</sup> /s]	$L$ [nm]	$\Lambda$	$\alpha$
735	1711140	$5,1 \cdot 10^{-22}$	$1,1 \cdot 10^{-22}$	13,7	0,95	0,018
750	487800	$1,5 \cdot 10^{-21}$	$3,6 \cdot 10^{-22}$	13,3	0,97	0,019
768	232200		$\approx 8,5 \cdot 10^{-22}$	14,0	0,93	0,018
783	176400	$2,9 \cdot 10^{-21}$	$8,8 \cdot 10^{-22}$	12,5	1,04	0,020
813	7800	$1,3 \cdot 10^{-19}$	$2,5 \cdot 10^{-20}$	14,0	0,93	0,018

**Tabelle 4.8:** Diffusionskoeffizienten von <sup>71</sup>Ge in Nanokristalliten von Fe<sub>73,5</sub>Si<sub>13,5</sub>B<sub>9</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub> (Abb. 4.24).  $T_D$ : Diffusionstemperatur,  $t$ : Glühzeit,  $D_V^m$ : im ersten Bereich des Diffusionsprofils gemessener Diffusionskoeffizient,  $D_V^t$ : Werte unter Berücksichtigung des Übergangsbereichs AB (s. Kap. 3.3),  $L$ : Eindringtiefe  $\sqrt{D_V^t t}$  in die Kristallite,  $\Lambda$ :  $d/\sqrt{D_V^t t}$ ,  $\alpha$ :  $\delta/2\sqrt{D_V^t t}$ ,  $d = 13$  nm,  $\delta = 0,5$  nm.

muss wie beim ersten Teil berücksichtigt werden, dass die Diffusionslängen im Kristall im Bereich der Kristallitgröße sind und daher der Übergangsbereich zum Stadium A vorliegt. Eine Analyse wie auf Seite 36 beschrieben, liefert die in Abbildung 4.25 und Tabelle 4.9 gezeigten Werte. Eine Auswertung nach Typ B, d.h. eine Vernachlässigung der Korrekturen anhand des Übergangsbereichs AB, liefert nur geringfügig andere Werte (Tab. 4.9).

$T_D$ [K]	$\delta D_B^m$ [m <sup>3</sup> /s]	$\delta D_B^m / \delta D_B^t$	$D_B^t$ [m <sup>2</sup> /s]
735	$1,8 \cdot 10^{-28}$	1,32	$1,3 \cdot 10^{-19}$
750	$3,4 \cdot 10^{-28}$	1,29	$2,6 \cdot 10^{-19}$
768	$1,1 \cdot 10^{-27}$	1,35	$8,0 \cdot 10^{-19}$
783	$2,4 \cdot 10^{-27}$	1,12	$2,1 \cdot 10^{-18}$

**Tabelle 4.9:** Grenzflächendiffusionskoeffizienten von <sup>71</sup>Ge in n-Fe<sub>73,5</sub>Si<sub>13,5</sub>B<sub>9</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub>. Die Werte wurden aus der tiefreichenden Profilkomponente ermittelt (s. Abb. 4.26).  $T_D$ : Diffusionstemperatur,  $t$ : Diffusionszeit,  $D_B^m$ ,  $D_B^t$ -Werte ohne (m) und mit Berücksichtigung (t) des Übergangsstadiums AB der Diffusionskinetik. Annahme: Korngrenzenbreite  $\delta = 1$  nm.



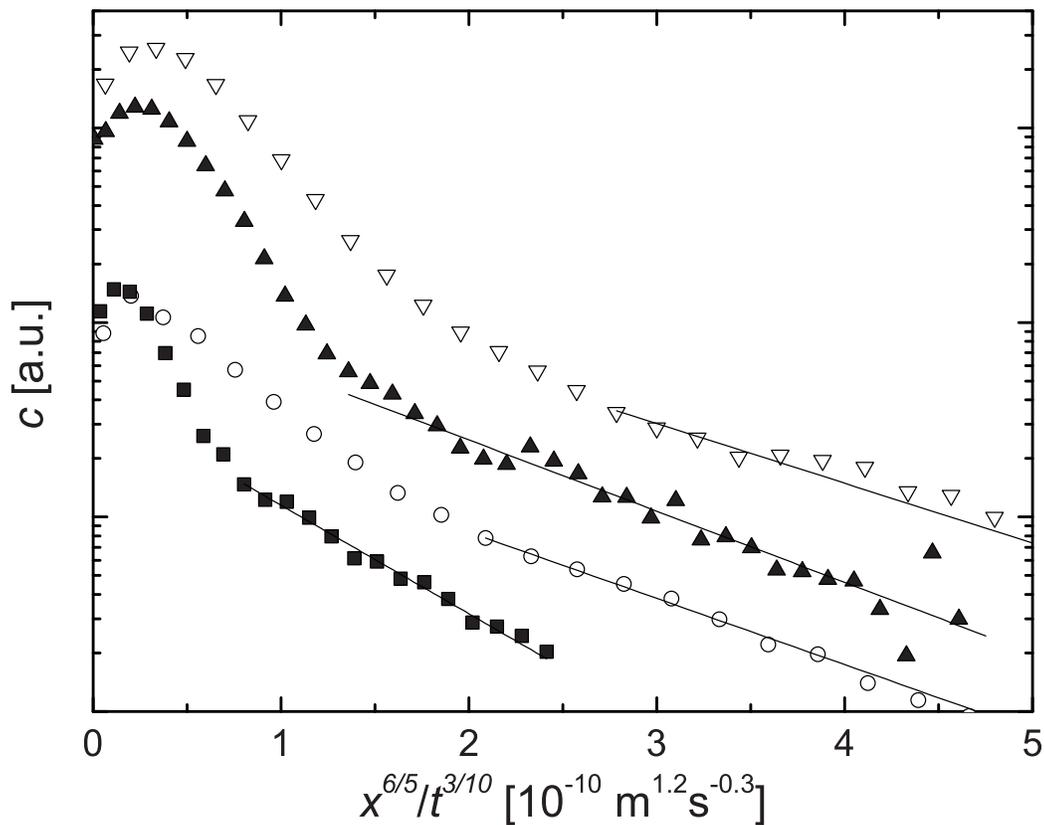
**Abbildung 4.25:** Arrheniusdiagramm für die  $^{71}\text{Ge}$ -Diffusion in  $n\text{-Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ .  $\blacktriangle$ : Grenzflächendiffusionskoeffizient  $D_B^t$  (Tab. 4.9), Diffusionskoeffizient in Nanokristalliten ohne ( $\square$ ) und mit Berücksichtigung ( $\blacksquare$ ) des Übergangsstadiums AB der Diffusionskinetik (s. Tab. 4.8,  $D_V^m$  bzw.  $D_V^t$ ). Die von hohen Temperaturen extrapolierten Daten der Ge-Diffusion in einkristallinem  $\text{Fe}_{79}\text{Si}_{21}$  und  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_{18}$  [68] sind zum Vergleich eingezeichnet. Die Linien (—) sind Anpassungen an die experimentellen Werte.

Aus den Ergebnissen in Abbildung 4.25 erhält man die Arrheniusbeziehungen für die Ge-Diffusion in den Nanokristalliten

$$D_V = 3,85 \cdot 10^{0 \pm 4,6} \times \exp\left(-\frac{3,30 \pm 0,7 \text{ eV}}{k_B T}\right) \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \quad (4.6)$$

und für die Ge-Diffusion in den Grenzflächen

$$D_{B,t} = 1,14 \cdot 10^{1 \pm 1,7} \times \exp\left(-\frac{2,91 \pm 0,26 \text{ eV}}{k_B T}\right) \frac{\text{m}^2}{\text{s}}. \quad (4.7)$$



**Abbildung 4.26:** Diffusionsprofile von  $^{71}\text{Ge}$  in  $n\text{-Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  (vgl. Abb. 4.23) in einer Auftragung zur Auswertung des zweiten Diffusionsbereichs gemäß Korngrenzendiffusionskinetik Typ B. ■:  $T_D = 735\text{ K}$ , ○:  $T_D = 750\text{ K}$ , ▲:  $T_D = 768\text{ K}$ ,  $t = 232200\text{ s}$ , ▽:  $T_D = 783\text{ K}$

## 4.2.2 Fe-Diffusion in nanokristallinem $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

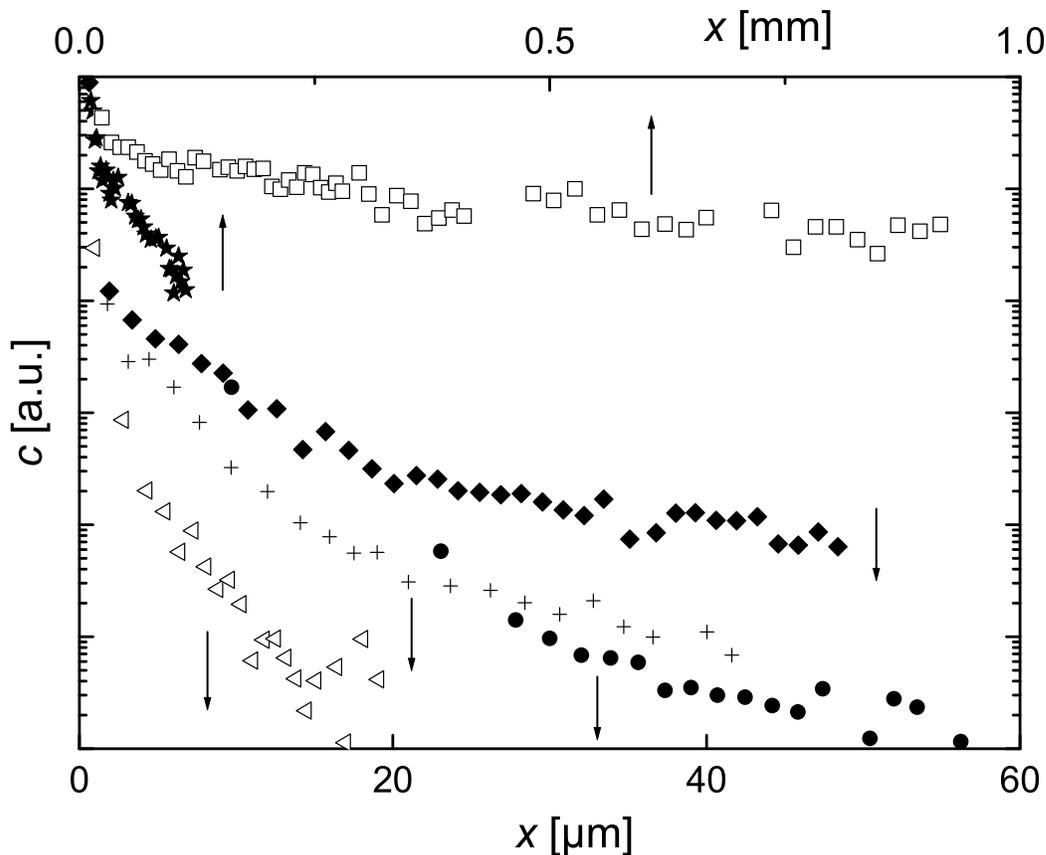
An  $n\text{-Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  wurden Korngrenzendiffusionsmessungen unter- und oberhalb des intergranularen Schmelzübergangs  $T_m$  durchgeführt. Untersucht wurden zwei unterschiedliche Zusammensetzungen mit geringem (Abschnitt 4.2.2.a) bzw. hohem Nd-Überschuss (4.2.2.b, vgl. Tab. 4.2).

### 4.2.2.a $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ mit geringem Nd-Überschuss

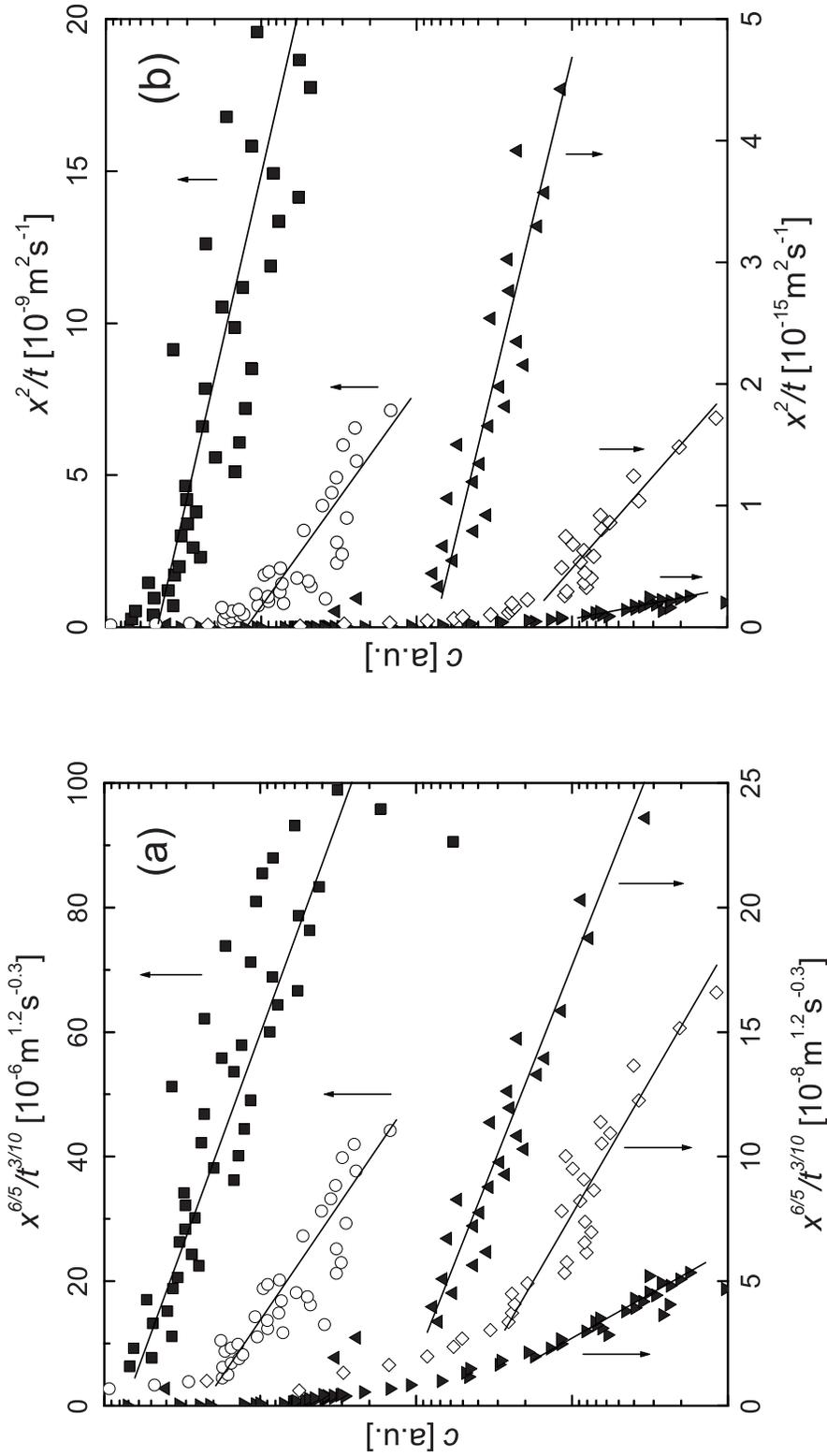
In Abbildung 4.27 sind Beispiele für Diffusionsprofile von  $^{59}\text{Fe}$  in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mit geringem Nd-Überschuss ( $\text{Fe}_{82,5}\text{Nd}_{12,2}\text{B}_{5,3}$ ) dargestellt. Es ist zu erken-

nen, dass die Eindringtiefe des Tracers in das Material von einigen  $10\ \mu\text{m}$  bei niedrigen Temperaturen bis zu einem Millimeter bei der Diffusion in der flüssigen Korngrenze ( $T_m = 928\text{K}$ ) reicht.

Abbildung 4.28 zeigt weitere Beispiele für Diffusionsprofile in der zeitreduzierten Auftragung für eine Auswertung nach Typ B bzw. nach Typ C der Korngrenzendiffusionskinetik. Alle weiteren Profile sind im Anhang zusammengefasst (Abb. B.3). Wie die linearen Anpassungen an die jeweiligen Datenauftragungen zeigen, kann im Rahmen der statistischen Unsicherheiten kaum zwischen der Diffusionskinetik B und C unterschieden werden. Die Unterscheidung zwischen Stadium B und C hat anhand der Diffusionslänge in den



**Abbildung 4.27:** Diffusionsprofile von  $^{59}\text{Fe}$  in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mit geringem Nd-Überschuss ( $\text{Fe}_{82,5}\text{Nd}_{12,2}\text{B}_{5,3}$ ).  $\blacklozenge$ :  $T_D = 803\text{K}, t = 414000\text{s}$ ,  $\triangleleft$ :  $T_D = 891\text{K}, t = 985\text{s}$ ,  $\bullet$ :  $T_D = 915\text{K}, t = 1012\text{s}$ ,  $+$ :  $T_D = 937\text{K}, t = 950\text{s}$ ,  $\star$ :  $T_D = 949\text{K}, t = 60\text{s}$ ,  $\square$ :  $T_D = 967\text{K}, t = 150\text{s}$ .



**Abbildung 4.28:** Diffusionsprofile von  $^{59}\text{Fe}$  in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mit geringem Nd-Überschuss ( $\text{Fe}_{82,5}\text{Nd}_{12,2}\text{B}_{5,3}$ ) in einer Auftragung gemäß Korngrenzendiffusionskinetik Typ B (a) bzw. Typ C (b).  $\blacktriangledown$ :  $T_D = 664 \text{K}, t = 8812800 \text{s}$ ,  $\diamond$ :  $T_D = 688 \text{K}, t = 8479200 \text{s}$ ,  $\blacktriangle$ :  $T_D = 756 \text{K}, t = 1101600 \text{s}$ ,  $\circ$ :  $T_D = 964 \text{K}, t = 60 \text{s}$ ,  $\blacksquare$ :  $T_D = 973 \text{K}, t = 60 \text{s}$ .

$T_D$ [K]	$t$ [s]	$D_V$ [m <sup>2</sup> /s]	$\alpha$	$\beta$ [10 <sup>8</sup> ]	$D_{B,TypC}$ [m <sup>2</sup> /s]	$\delta D_B / \sqrt{D_V}$ [m <sup>2</sup> s <sup>-0,5</sup> ]	$\delta D_{B,TypB}$ [m <sup>3</sup> /s]
664	8812800	$1,3 \cdot 10^{-26}$	0,734	11,42	$2,2 \cdot 10^{-17}$	$8,8 \cdot 10^{-14}$	$1,0^{+0,8}_{-0,4} \cdot 10^{-26}$
688	8479200	$8,3 \cdot 10^{-26}$	0,298	4,07	$3,7 \cdot 10^{-17}$	$1,9 \cdot 10^{-13}$	$5,7^{+2,5}_{-1,6} \cdot 10^{-26}$
710	3020400	$4,0 \cdot 10^{-25}$	0,227	1,33	$8,2 \cdot 10^{-17}$	$1,8 \cdot 10^{-13}$	$1,2^{+4,6}_{-0,4} \cdot 10^{-25}$
756	1101600	$8,1 \cdot 10^{-24}$	0,084	0,73	$7,1 \cdot 10^{-16}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$	$3,6^{+1,3}_{-0,9} \cdot 10^{-24}$
803	414000	$1,2 \cdot 10^{-22}$	0,035	0,09	$8,9 \cdot 10^{-16}$	$1,4 \cdot 10^{-12}$	$1,5^{+0,5}_{-1,1} \cdot 10^{-23}$
838	18000	$7,6 \cdot 10^{-22}$	0,214	0,43	$2,9 \cdot 10^{-14}$	$2,7 \cdot 10^{-12}$	$7,5^{+28,2}_{-5,4} \cdot 10^{-23}$
873	6000	$4,0 \cdot 10^{-21}$	0,051	0,15	$2,3 \cdot 10^{-13}$	$9,7 \cdot 10^{-12}$	$6,0^{+31,1}_{-5,6} \cdot 10^{-22}$
891	985	$9,1 \cdot 10^{-21}$	0,084	0,05	$7,4 \cdot 10^{-14}$	$3,1 \cdot 10^{-12}$	$2,9^{+11,5}_{-1,1} \cdot 10^{-22}$
915	1012	$2,6 \cdot 10^{-20}$	0,049	0,06	$1,9 \cdot 10^{-13}$	$9,7 \cdot 10^{-12}$	$1,6^{+1,4}_{-0,4} \cdot 10^{-21}$
937	950	$6,3 \cdot 10^{-20}$	0,032	0,04	$2,4 \cdot 10^{-13}$	$1,4 \cdot 10^{-11}$	$3,6^{+4,1}_{-0,8} \cdot 10^{-21}$
949	300	$1,0 \cdot 10^{-19}$	0,046	0,54	$4,4 \cdot 10^{-12}$	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$6,0^{+3,7}_{-1,2} \cdot 10^{-20}$
955	300	$1,3 \cdot 10^{-19}$	0,041	0,53	$1,8 \cdot 10^{-12}$	$2,4 \cdot 10^{-10}$	$8,4^{+4,9}_{-3,5} \cdot 10^{-20}$
958	60	$1,4 \cdot 10^{-19}$	0,086	1,88	$2,4 \cdot 10^{-11}$	$4,2 \cdot 10^{-10}$	$1,6^{+0,8}_{-0,8} \cdot 10^{-19}$
961	300	$1,6 \cdot 10^{-19}$	0,036	4,00	$3,5 \cdot 10^{-11}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	$8,8^{+15,2}_{-3,9} \cdot 10^{-19}$
964	60	$1,8 \cdot 10^{-19}$	0,076	56,68	$3,8 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$6,6^{+1,6}_{-3,0} \cdot 10^{-18}$
967	150	$2,0 \cdot 10^{-19}$	0,046	93,27	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$	$2,0^{+0,5}_{-0,4} \cdot 10^{-17}$
970	60	$2,2 \cdot 10^{-19}$	0,068	139,75	$2,1 \cdot 10^{-9}$	$4,9 \cdot 10^{-8}$	$2,3^{+0,7}_{-0,4} \cdot 10^{-17}$
973	60	$2,5 \cdot 10^{-19}$	0,065	128,57	$3,1 \cdot 10^{-9}$	$4,9 \cdot 10^{-8}$	$2,5^{+0,7}_{-0,4} \cdot 10^{-17}$

**Tabelle 4.10:** Diffusionskoeffizienten von  $^{59}\text{Fe}$  in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mit geringem Nd-Überschuss ( $\text{Fe}_{82,5}\text{Nd}_{12,2}\text{B}_{5,3}$ ).  $T_D$ : Diffusions-  
onstemperatur,  $t$ : Diffusionszeit,  $D_V$ : Volumendiffusionskoeffizient von  $^{59}\text{Fe}$  in ferromagnetischem  $\alpha$ -Fe [93], Diffusionsparameter  
 $\alpha = \delta/2\sqrt{D_V t}$ ,  $\beta = \frac{\delta D_B}{2D_V \sqrt{D_V t}}$ .  $D_{B,TypC}$ ,  $\delta D_{B,TypB}$ : Korngrenzendiffusionskoeffizient bestimmt für Kinetik Typ C bzw. Produkt aus  $D_B$   
und Korngrenzenbreite  $\delta$  bestimmt für Kinetik Typ B aus  $\delta D_B / \sqrt{D_V}$ . Werte von  $\alpha$  und  $\beta$  sind für  $\delta = 1$  nm angegeben.

Nanokristalliten zu erfolgen. Da uns Daten zur Fe-Diffusion in kristallinem  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  nicht vorliegen, gehen wir für die weitere Auswertung zunächst von der plausiblen Annahme aus, dass die Fe-Diffusionskoeffizienten in kristallinem  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  dieselben sind wie in  $\alpha\text{-Fe}$ <sup>6</sup>. Unter dieser Annahme sehen wir anhand der Diffusionsparameter  $\alpha$  und  $\beta$  (Tab. 4.10), dass die gemessenen Profile eher dem Stadium B der Korngrenzendiffusionskinetik ( $\alpha < 0,8$ ) als dem Stadium C ( $\alpha > 0,8$ ) zuzuordnen sind (Kap. 2.2.2). Trotzdem wurden die Profile nach beiden Stadien ausgewertet, da die Ergebnisse aus der Typ-C-Auswertung eine Untergrenze für die Diffusionskonstante darstellen (Kap. 2.2.2), und zwar unabhängig von der Annahme bezüglich  $D_V$ .

Tabelle 4.10 und Abbildung 4.29 enthalten die Diffusionskonstanten, die nach Typ C und nach Typ B bestimmt wurden. Für die Auswertung wurde - wie oben dargelegt - angenommen, dass die Diffusion in der Phase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  genauso schnell ist wie die Fe-Diffusion<sup>7</sup> in ferromagnetischem  $\alpha\text{-Fe}$  mit  $Q = 3,02 \text{ eV}$  und  $D_0 = 0,0011 \text{ m}^2/\text{s}$ .

In der Arrheniusauftragung sind deutlich zwei Bereiche zu erkennen (Abb. 4.29, Tab. 4.10):

1. Bereich: In dem Temperaturintervall von 664–937 K unterhalb des intergranularen Schmelzübergangs weist die Temperaturabhängigkeit sowohl bei der Datenauswertung nach Typ B als auch bei derjenigen nach Typ C ein Arrheniusverhalten auf:

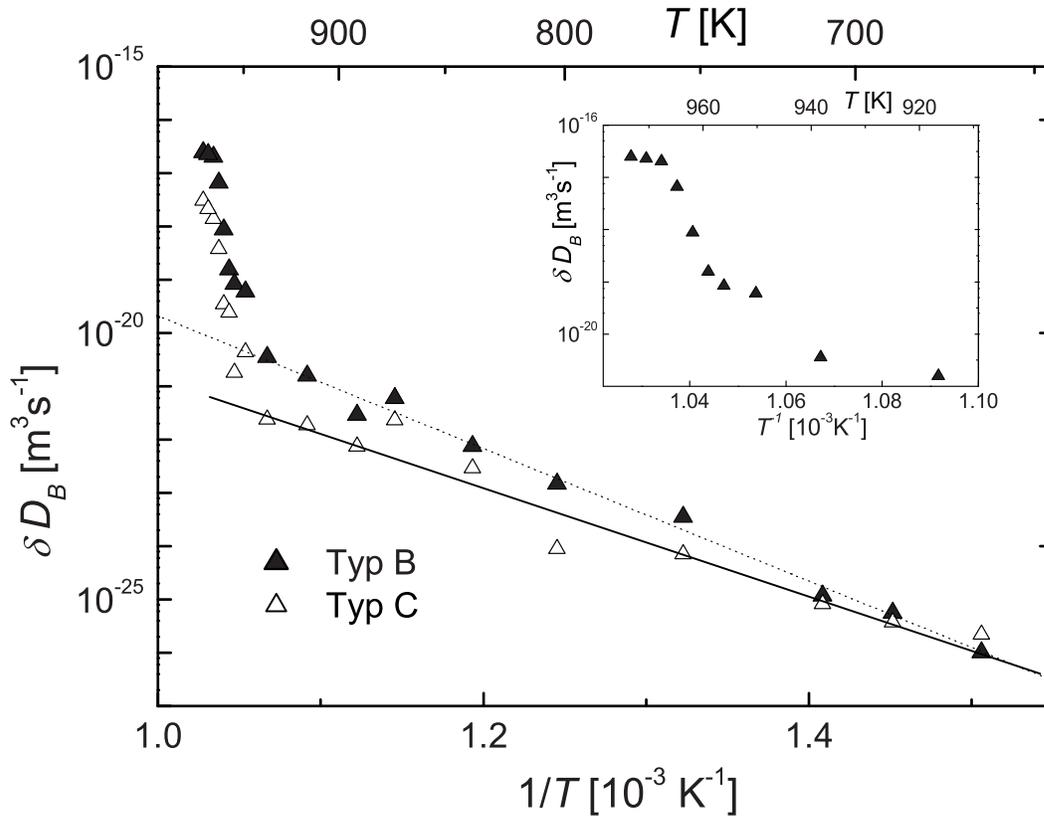
$$D_{B,TypC} = 2,4 \cdot 10^{-2 \pm 1} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot \exp\left(-\frac{2,02 \pm 0,16 \text{ eV}}{k_B T}\right) \quad (4.8)$$

$$\delta D_{B,TypB} = 5,9 \cdot 10^{-8 \pm 0,8} \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \cdot \exp\left(-\frac{2,47 \pm 0,09 \text{ eV}}{k_B T}\right) \quad (4.9)$$

2. Bereich: In dem Temperaturintervall von 949–973 K oberhalb des intergranularen Schmelzübergangs ist ein deutlicher Anstieg von  $\delta D_B$  um mehrere Größenordnungen zu erkennen. Dabei steigt  $\delta D_B$  nicht abrupt, sondern

<sup>6</sup>In Kapitel 5.3 werden Ober- und Untergrenzen für  $D_B$  für den Fall diskutiert, dass diese Annahme nicht zutrifft.

<sup>7</sup>Daten aus Ref. [93], Tab. 3, Modell 4. Es wurden die Tieftemperaturdaten verwendet, da am ferromagnetischem Phasenübergang von  $\alpha\text{-Fe}$  Abweichungen vom Arrheniusverhalten auftreten.



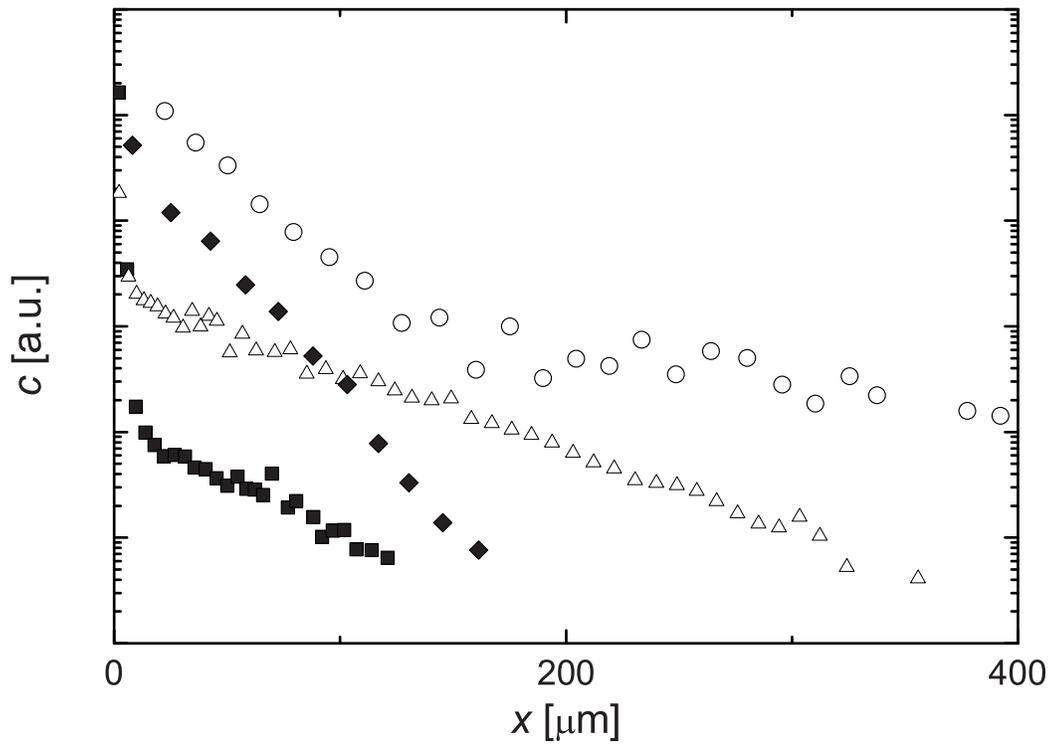
**Abbildung 4.29:** Arrheniusauftragung der  $^{59}\text{Fe}$ -Diffusionskoeffizienten für  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mit geringem Nd-Überschuss ( $\text{Fe}_{82,5}\text{Nd}_{12,2}\text{B}_{5,3}$ ). Die Typ-B-Auswertung erfolgte unter der Annahme einer Volumendiffusion  $D_V$  wie in  $\alpha\text{-Fe}$ . Das kleine Diagramm zeigt vergrößert den Bereich des Schmelzübergangs. Die Linien ( $\cdots$ ) und ( $—$ ) sind lineare Anpassungen an die Messpunkte. Zur Darstellung der Typ-C-Daten wurde  $\delta = 1 \text{ nm}$  verwendet.

kontinuierlich und in zwei Stufen bis zu einem Wert von ca.  $2 \cdot 10^{-17} \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$  (Typ B) an (vergrößerter Ausschnitt in Abb. 4.29).

Unabhängig von der Kenntnis der Volumendiffusion kann im Rahmen der Typ-B-Kinetik das Verhältnis  $\delta D_B / \sqrt{D_V}$  (Glg. 2.7) bestimmt werden, das in Abbildung 4.33 dargestellt ist (s. Abschnitt 4.2.2.c).

#### 4.2.2.b $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ mit hohem Nd-Überschuss

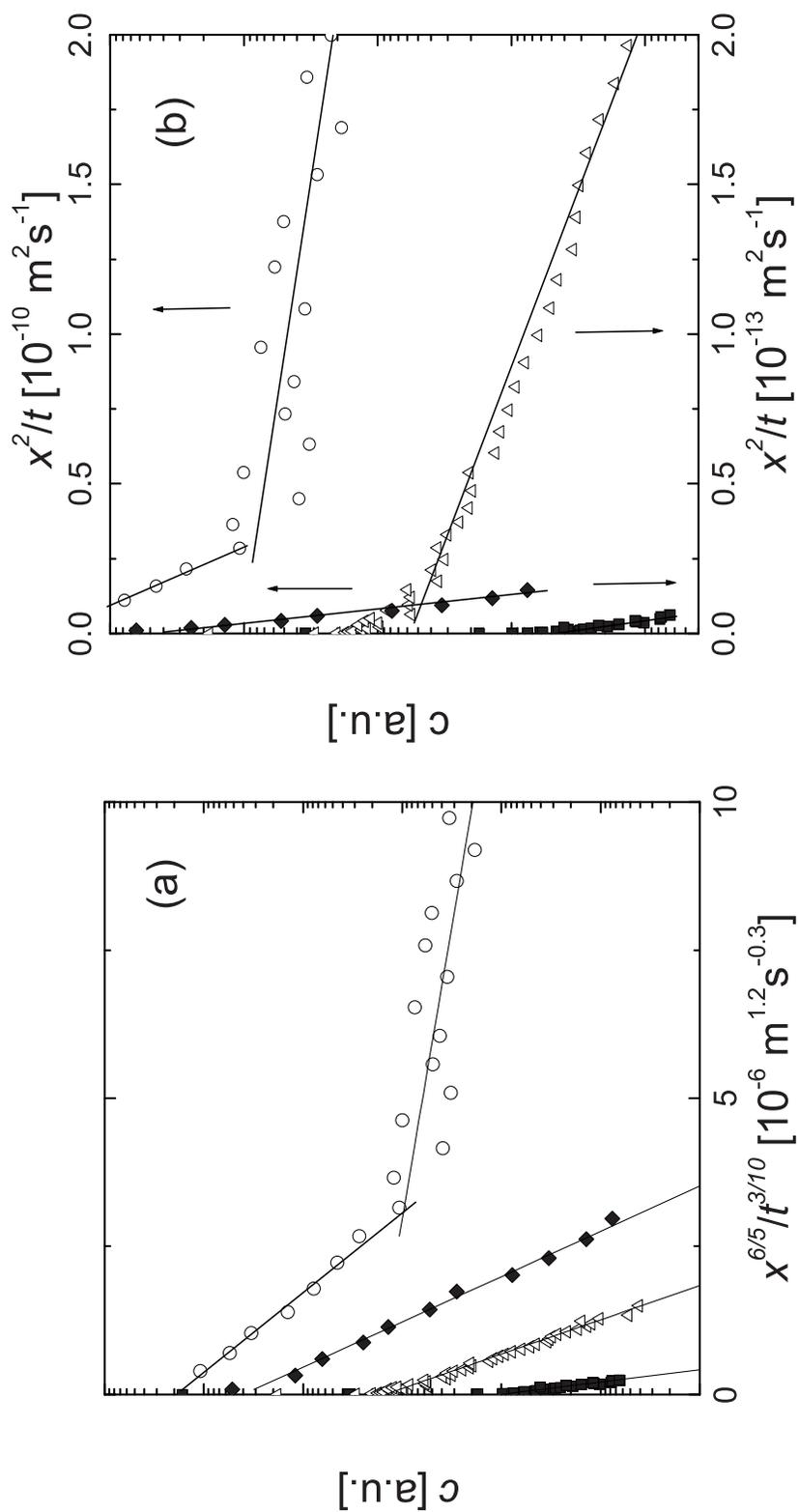
In den Abbildungen 4.30 und 4.31 sind die Eindringprofile von  $^{59}\text{Fe}$  in



**Abbildung 4.30:** Diffusionsprofile von  $^{59}\text{Fe}$  in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mit hohem Nd-Überschuss ( $\text{Fe}_{80,8}\text{Nd}_{14,2}\text{B}_{5,0}$ ). ■:  $T_D = 725\text{ K}$ ,  $t = 2436480\text{ s}$ , △:  $T_D = 803\text{ K}$ ,  $t = 414720\text{ s}$ , ◆:  $T_D = 873\text{ K}$ ,  $t = 1800\text{ s}$ , ○:  $T_D = 959\text{ K}$ ,  $t = 570\text{ s}$ .

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mit hohem Nd-Überschuss ( $\text{Fe}_{80,8}\text{Nd}_{14,2}\text{B}_{5,0}$ ) aufgetragen (weitere Profile in Abb. B.4 und B.5). Im Unterschied zu den Proben mit geringen Nd-Überschuss (Kap. 4.2.2.a) weisen die Profile der Proben mit hohem Nd-Überschuss oberhalb des intergranularen Schmelzübergangs deutlich zwei Bereiche auf (s. Abb. 4.31,  $T = 959\text{ K}$ , Abb. B.5,  $T = 980\text{ K}$ ). Dies deutet auf zwei unterschiedliche Diffusionspfade hin.

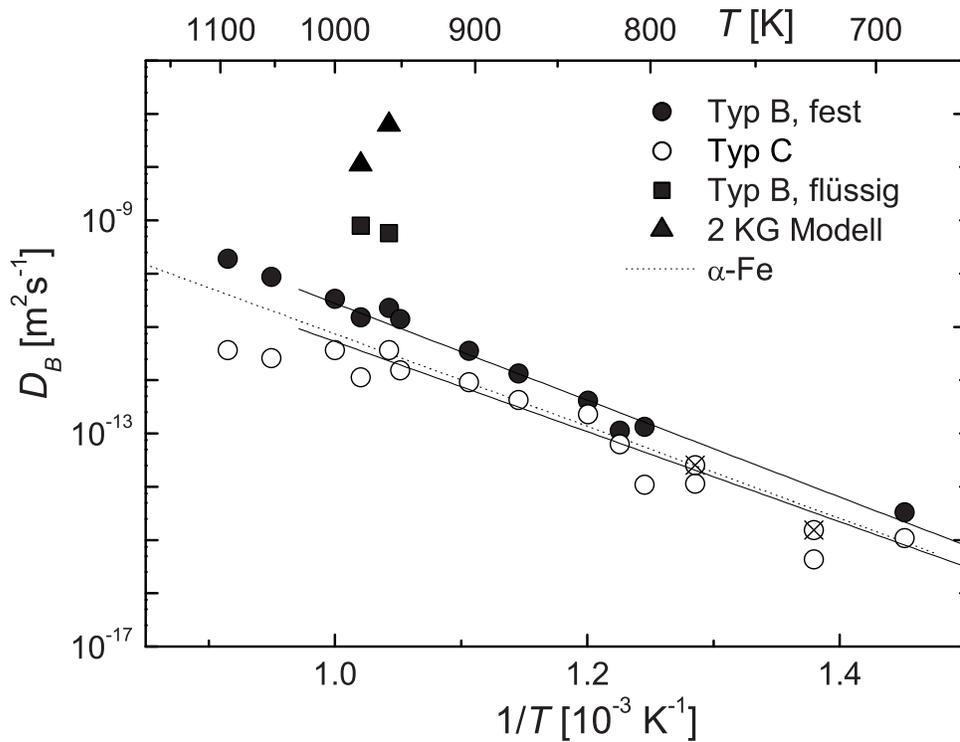
Die für Typ B und Typ C-Kinetik aus den Profilen ermittelten  $D$ -Werte sind in Abbildung 4.32 in einer Arrheniusdarstellung aufgetragen (Tab. 4.11). Die Werte, die für  $T > T_m$  aus dem vorderen Profilbereich bestimmt wurden, stellen eine lineare Fortsetzung der Werte unterhalb von  $T_m$  dar. Aus diesem Grund ordnen wir diesen Diffusionspfad oberhalb  $T_m$  der Diffusion in festen Korngrenzen zu. Der zweite Profiltail ist der Diffusion in der flüssigen Phase zuzuordnen. In Abbildung 4.32 sind hierfür Werte von zwei unterschiedlichen Auswertungen gezeigt: Zum einen die Auswertung nach Typ B unter Berücksichtigung



**Abbildung 4.31:**  $^{59}\text{Fe}$ -Diffusionsprofile (s. Abb. 4.30) in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mit hohem Nd-Überschuss ( $\text{Fe}_{80,8}\text{Nd}_{14,2}\text{B}_{5,0}$ ) in einer Auftragung gemäß Korngrenzdiffrusionskinetik Typ B (a) bzw. Typ C (b). ■:  $T_D = 725\text{K}$ , △:  $T_D = 803\text{K}$ , ◆:  $T_D = 873\text{K}$ , ○:  $T_D = 959\text{K}$ .

$T_D$ [K]	$t$ [s]	$D_V$ [m <sup>2</sup> /s]	$\alpha$	$\beta$ [10 <sup>6</sup> ]	$D_{B,TypC}$ [m <sup>2</sup> /s]	$\delta D_B/\sqrt{D_V}$ [m <sup>2</sup> s <sup>-0,5</sup> ]	$\delta D_{B,TypB}$ [m <sup>3</sup> /s]
689	8479200	$8,9 \cdot 10^{-26}$	0,287	10642	$1,09 \cdot 10^{-15}$	$1,11 \cdot 10^{-11}$	$3,3^{+0,6}_{-2,4} \cdot 10^{-24}$
725	2437380	$1,1 \cdot 10^{-24}$	0,152	423,68	$4,32 \cdot 10^{-16}$	$1,47 \cdot 10^{-12}$	$1,6^{+2,6}_{-0,3} \cdot 10^{-24}$
778	66600	$3,0 \cdot 10^{-23}$	0,177	26,6	$1,15 \cdot 10^{-14}$	$4,66 \cdot 10^{-12}$	$2,6^{+1,4}_{-0,1} \cdot 10^{-23}$
803	414000	$1,2 \cdot 10^{-22}$	0,035	8,69	$1,09 \cdot 10^{-14}$	$1,21 \cdot 10^{-11}$	$1,3^{+0,2}_{-0,1} \cdot 10^{-22}$
816	6780	$2,4 \cdot 10^{-22}$	0,194	40,5	$6,27 \cdot 10^{-14}$	$7,24 \cdot 10^{-12}$	$1,1^{+5,1}_{-0,2} \cdot 10^{-23}$
833	2160	$5,9 \cdot 10^{-22}$	0,222	34,1	$2,30 \cdot 10^{-13}$	$1,71 \cdot 10^{-11}$	$4,1^{+13}_{-0,6} \cdot 10^{-22}$
873	1800	$4,0 \cdot 10^{-21}$	0,093	31,8	$4,25 \cdot 10^{-13}$	$2,10 \cdot 10^{-11}$	$1,3^{+1,4}_{-0,7} \cdot 10^{-21}$
904	1100	$1,6 \cdot 10^{-20}$	0,060	31,0	$9,13 \cdot 10^{-13}$	$2,81 \cdot 10^{-11}$	$3,6^{+0,5}_{-0,4} \cdot 10^{-21}$
951	600	$1,1 \cdot 10^{-19}$	0,031	29,0	$1,54 \cdot 10^{-12}$	$4,25 \cdot 10^{-11}$	$1,4^{+0,3}_{-0,1} \cdot 10^{-20}$
959	570	$1,5 \cdot 10^{-19}$	0,027	3,48	$1,60 \cdot 10^{-12}$	$4,43 \cdot 10^{-11}$	$2,3^{+0,7}_{-0,4} \cdot 10^{-20}$
959 <sup>1)</sup>				211,3	$3,60 \cdot 10^{-11}$	$1,49 \cdot 10^{-9}$	$5,7^{+2,9}_{-0,2} \cdot 10^{-19}$
980	300	$3,2 \cdot 10^{-19}$	0,025	4,35	$1,13 \cdot 10^{-12}$	$2,03 \cdot 10^{-11}$	$1,5^{+0,3}_{-0,1} \cdot 10^{-20}$
980 <sup>1)</sup>				126,5	$1,85 \cdot 10^{-11}$	$1,42 \cdot 10^{-9}$	$8,1^{+0,9}_{-0,4} \cdot 10^{-19}$
1000	60	$6,6 \cdot 10^{-19}$	0,040	4,10	$3,68 \cdot 10^{-12}$	$3,18 \cdot 10^{-11}$	$3,4^{+1,3}_{-0,6} \cdot 10^{-20}$
1053	150	$3,9 \cdot 10^{-18}$	0,010	0,47	$2,58 \cdot 10^{-12}$	$3,35 \cdot 10^{-11}$	$8,7^{+0,6}_{-1,0} \cdot 10^{-20}$
1093	150	$1,3 \cdot 10^{-17}$	0,006	0,17	$3,70 \cdot 10^{-12}$	$4,00 \cdot 10^{-11}$	$1,9^{+0,3}_{-0,2} \cdot 10^{-19}$

**Tabelle 4.11:** Diffusionskonstanten von <sup>59</sup>Fe in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B mit hohem Nd-Überschuss (Fe<sub>80,8</sub>Nd<sub>14,2</sub>B<sub>5,0</sub>).  $T_D$ : Diffusionstemperatur,  $t$ : Diffusionszeit,  $D_V$ : Volumendiffusionskoeffizient von <sup>59</sup>Fe in ferromagnetischem  $\alpha$ -Fe [93],  $\alpha = \delta/2\sqrt{D_V t}$ ,  $\beta = \frac{\delta D_B}{2D_V \sqrt{D_V t}}$ ,  $D_{B,TypC}$ ;  $\delta D_{B,TypB}$ : Korngrenzendiffusionskoeffizient bestimmt für Kinetik Typ C bzw. Produkt aus  $D_B$  und Korngrenzenbreite  $\delta$  bestimmt für Kinetik Typ B aus  $\delta D_B/\sqrt{D_V}$ . Werte von  $\alpha$  und  $\beta$  sind für  $\delta = 1$  nm angegeben. 1)  $D$ -Werte aus tiefreichendem zweiten Profilbereich bestimmt.



**Abbildung 4.32:** Arrheniusdiagramm der  $^{59}\text{Fe}$ -Diffusionskoeffizienten in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mit hohem Nd-Überschuss ( $\text{Fe}_{80,8}\text{Nd}_{14,2}\text{B}_{5,0}$ ). Für die Daten der Auswertung nach Typ B wurde  $\delta = 1\text{ nm}$  angenommen.  $\otimes$  bezeichnet Messwerte, die nicht in die Auswertung einbezogen wurden (Kap. 5.3). 2 KG Modell: Auswertung mit zwei Typen von Korngrenzen mit  $\delta_T^2 = 100\text{ nm}^2$  (Glg. 2.12, S. 19),  $\cdots$ :  $^{59}\text{Fe}$ -Diffusion in Korngrenzen von  $\alpha\text{-Fe}$  [97]. Die Linien (—) zeigen die Anpassungen an die experimentellen Werte.

sichtigung der Ausdiffusion in die Kristallite (Standard Typ B); zum anderen eine Auswertung, die die Ausdiffusion sowohl in die Kristallite als auch die in die feste Korngrenze gemäß dem erweiterten Typ-B Modell (Gleichung 2.12, S. 19) berücksichtigt (sog. 2 KG-Modell in Abb. 4.32). Die Diffusionskonstante in dem zweiten Diffusionsbereich konnte für die Profile bei 1000, 1053 und 1093 K nicht ausgewertet werden, da die Aktivität bereits nach einer kurzen Eindringtiefe auf Werte in der Nähe des statistischen Untergrunds abgefallen war.

Aus Anpassungen an Daten unterhalb des intergranularen Schmelzübergangs werden die in Tabelle 4.12 gezeigten Werte für  $D_0$  und  $Q$  ermittelt. Die Messpunkte für 725 und 778 K wurden hierfür nicht berücksichtigt, da die starke

Abweichung der Diffusionskonstanten von der Arrheniusgeraden vermutlich von dem Auftreten von metastabilen Phasen in den Tripelbereichen verursacht wird, wie später diskutiert wird (s. Diskussion, Kap. 5.3).

#### 4.2.2.c Zusammenfassung der Diffusionsdaten in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

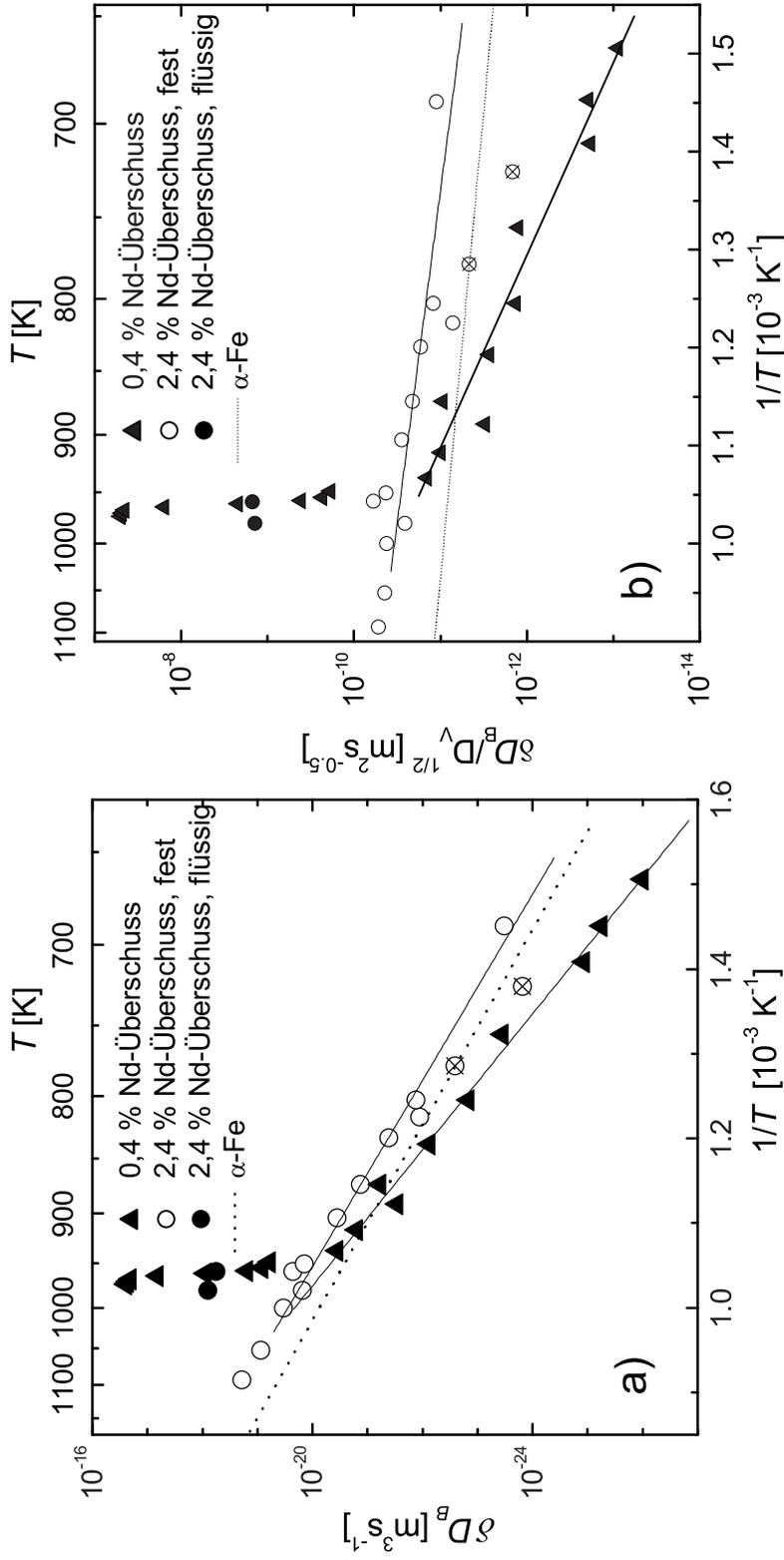
Material	$\text{Fe}_{82,5}\text{Nd}_{12,2}\text{B}_{5,3}$ geringer Nd-Überschuss	$\text{Fe}_{80,8}\text{Nd}_{14,2}\text{B}_{5,0}$ hoher Nd-Überschuss
$\delta D_0$ [ $\text{m}^3/\text{s}$ ], Typ B	$5,7 \cdot 10^{-8 \pm 0,8}$	$3,45 \cdot 10^{-11 \pm 0,4}$
$Q$ [eV], Typ B	<b><math>2,47 \pm 0,09</math></b>	<b><math>1,80 \pm 0,12</math></b>
$D_0$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ], Typ C	$2,4 \cdot 10^{-2 \pm 1}$	$1,53 \cdot 10^{-3 \pm 1,3}$
$Q$ [eV], Typ C	$2,02 \pm 0,16$	$1,68 \pm 0,21$
$T_{m,KG}$ [K]	$928^a)$	$951^b)$

<sup>a)</sup> Schneider et al., 1986 [42]    <sup>b)</sup> Hallemans et al., 1995 [41].

**Tabelle 4.12:** Temperaturabhängigkeit der Korngrenzendiffusion von  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mit geringem ( $\text{Fe}_{82,5}\text{Nd}_{12,2}\text{B}_{5,3}$ ) und hohem ( $\text{Fe}_{80,8}\text{Nd}_{14,2}\text{B}_{5,0}$ ) Nd-Überschuss unterhalb des intergranularen Schmelzübergangs für die Auswertung nach Typ C und nach Typ B.  $D_0$ : Präexponentieller Faktor,  $Q$ : Aktivierungsenergie,  $T_{m,KG}$ : Beginn des Schmelzübergangs der Korngrenze.

In den Abbildung 4.33 sind die Ergebnisse für die beiden Materialien mit unterschiedlichem Nd-Überschuss im Vergleich zu den Literaturdaten für  $D_{\text{B,Fe}}$  aufgetragen (Tab. 4.12). Die Auftragung  $\delta D_B / \sqrt{D_V}$  in Abbildung 4.33b wurde gewählt, da diese Werte im Rahmen einer Typ-B-Kinetik direkt aus den Messdaten folgen und damit unabhängig von Annahmen bezüglich  $D_V$  sind.

Der Vergleich zeigt, dass die Diffusionskonstanten in beiden Materialien ähnlich sind wie die in grobkristallinem  $\alpha$ -Fe. Allerdings weist das Material mit geringem Nd-Überschuss eine größere Aktivierungsenergie als das Nd-reichere Material oder als  $\alpha$ -Fe auf. Beide Zusammensetzungen zeigen einen starken Anstieg von  $\delta D_B$  am Schmelzübergang der intergranularen Phase, der jedoch bei unterschiedlichen Temperaturen stattfindet. So wird in dem Nd-reicheren Material ein abrupter Anstieg zwischen 951 K und 959 K beobachtet. Der Schmelzübergang in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mit geringem Nd-Überschuss erfolgt



**Abbildung 4.33:** a) Produkt  $\delta D_B$  aus Grenzflächendicke und -diffusion in  $Nd_2Fe_{14}B$ -Proben mit unterschiedlichem Nd-Überschuss, Diffusionskinetik Typ B. b) Von  $D_V$  unabhängige Auftragung gemäß Gleichung 2.7, Punktierter Linie: Fe-Diffusion in Korngrenzen von  $\alpha$ -Fe.  $\otimes$  bezeichnet Messwerte, die nicht in die Arrheniusanpassung einbezogen wurden.

dagegen kontinuierlich und weist zwei Stufen zwischen 937 K und 949 K sowie zwischen 955 K und 967 K auf (s. auch Detailbild in Abb. 4.29).

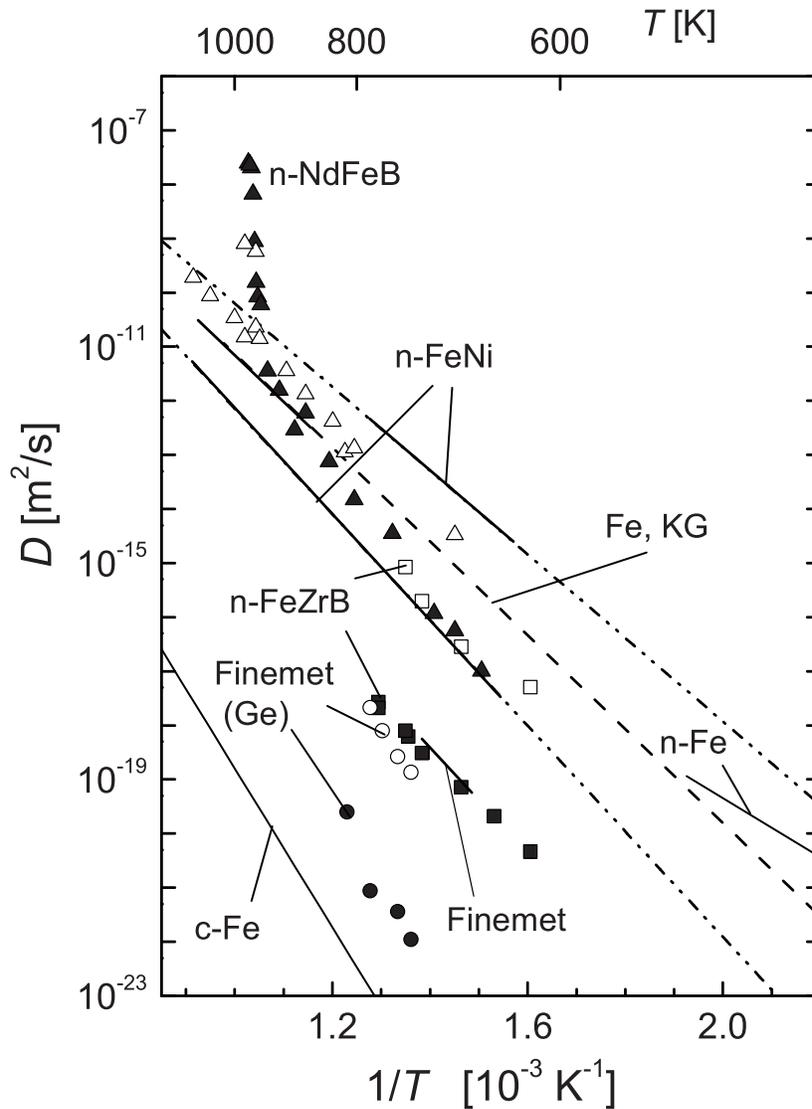
# Diskussion

## 5.1 Einleitung

Für die Diskussion der vorliegenden Ergebnisse zur Diffusion in nanokristallinen Fe-reichen Legierungen stellen wir eine vergleichende Zusammenfassung der gemessenen Diffusionsdaten voran (Abb. 5.1, Tab. 5.1). Die wesentlichen Ergebnisse sind wie folgt:

- Die Grenzflächendiffusion in den Legierungen  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  und  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ , die eine amorphe intergranulare Restphase aufweisen, ist deutlich langsamer als in Korngrenzen reiner Metalle.
- In nanokristallinem  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  treten zwei Diffusionspfade mit unterschiedlicher Diffusion auf, die auf zwei unterschiedliche Typen von Korngrenzen hinweisen.
- In nanokristallinem  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  ist die Ge-Diffusion langsamer als die Fe-Diffusion.
- In  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ist die Diffusion unterhalb des intergranularen Schmelzübergangs ähnlich wie in Korngrenzen von grobkristallinem  $\alpha$ -Fe.
- Am intergranularen Schmelzübergang von  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  steigt  $\delta D_B$  stark aber nicht abrupt an.

Im Folgenden wird die Diffusion in den Systemen  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ ,  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  (Abschnitt 5.2) und  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (Abschnitt 5.3) näher diskutiert und dabei insbesondere der Zusammenhang zwischen den Diffusionseigenschaften und der Mikrostruktur der Materialien erörtert. Auf der Grundlage der gewonnenen Ergebnisse werden dann im letzten Abschnitt (Kap. 5.4) die mikroskopischen Mechanismen diskutiert, die zur Erzeugung magnetischer Anisotropie führen.



**Abbildung 5.1:** Arrheniusauftragung der in dieser Arbeit gemessenen Diffusionskoeffizienten.  $^{59}\text{Fe}$ -Diffusion in  $n\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  in den Grenzflächen vom Typ I (■) und vom Typ II (□),  $^{71}\text{Ge}$ -Diffusion in den Nanokristalliten (●) und in den Grenzflächen (○) von  $n\text{-Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  (Finemet),  $^{59}\text{Fe}$ -Diffusion in  $n\text{-Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mit geringem Nd-Überschuss (▲) und mit hohem Nd-Überschuss (△), Literaturdaten:  $^{59}\text{Fe}$ -Diffusion in  $n\text{-Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  (Finemet) [99], in nanokristallinem  $\alpha\text{-Fe}$  ( $n\text{-Fe}$  [100]), in kristallinem Fe ( $c\text{-Fe}$  [93]), in Intra- und Interagglomeratgrenzen von nanokristallinem  $\gamma\text{-Fe}_{61,2}\text{Ni}_{38,8}$  ( $n\text{-FeNi}$  [56, 98]) und in Korngrenzen von grobkristallinem  $\alpha\text{-Fe}$  (Fe, KG [97]). Extrapolierte Werte: punktiert oder gestrichelt.

Material	Tracer	Messbereich [K]	$D_0$ [m <sup>2</sup> /s]	$Q$ [eV]
n-Fe <sub>82,5</sub> Nd <sub>12,2</sub> B <sub>5,3</sub>	<sup>59</sup> Fe	664–937	$5,7 \cdot 10^{-8}$	2,47
n-Fe <sub>80,8</sub> Nd <sub>14,2</sub> B <sub>5,0</sub>	<sup>59</sup> Fe	689–951	$3,45 \cdot 10^{-11}$	1,80
n-Fe <sub>73,5</sub> Si <sub>13,5</sub> B <sub>9</sub> Nb <sub>3</sub> Cu <sub>1</sub> , $D_V$	<sup>71</sup> Ge	735–813	$3,9 \cdot 10^0$	3,30
n-Fe <sub>90</sub> Zr <sub>7</sub> B <sub>3</sub> GF, Typ I	<sup>59</sup> Fe	593–773	$2,78 \cdot 10^{-7}$	1,70
Literatur:				
n- $\gamma$ -FeNi <sup>a)</sup> , 1. Bereich	<sup>59</sup> Fe	636–1013	$6,3 \cdot 10^{-3}$	1,96
n- $\gamma$ -FeNi <sup>a)</sup> , 2. Bereich	<sup>59</sup> Fe	636–765	$3,4 \cdot 10^{-3}$	1,53
KG $\alpha$ -Fe <sup>b)</sup>	<sup>59</sup> Fe	836–1023	$3,46 \cdot 10^{-6}$	1,72
KG ( <i>krz</i> -Metalle) <sup>c)</sup>			$9,2 \cdot 10^{-6}$	$8,98 \cdot 10^{-4} T_m / K$
Schmelze <sup>c)</sup>			$2,3 \cdot 10^{-7}$	$3,91 \cdot 10^{-4} T_m / K$

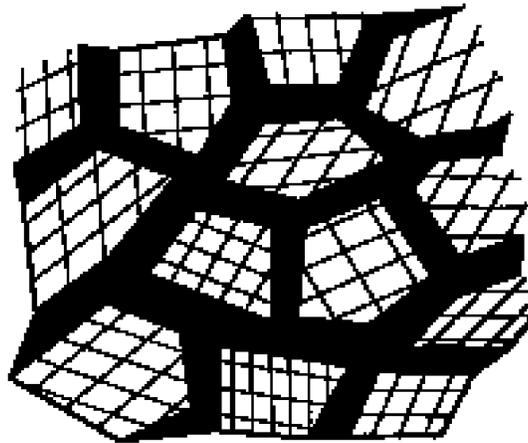
<sup>a)</sup> Divinski et al., 2002 [56,98]    <sup>b)</sup> Bernardini et al., 1980 [97]    <sup>c)</sup> Gust et al., 1985 [101]

**Tabelle 5.1:** Zusammenfassung der Diffusionsdaten in nanokristallinen Legierungen. Präexponentieller Faktor  $D_0$  und Aktivierungsenergien  $Q$  der Diffusion.  $T_m$ : Schmelztemperatur, KG: Korngrenze.

## 5.2 Nanokristalline weichmagnetische Legierungen

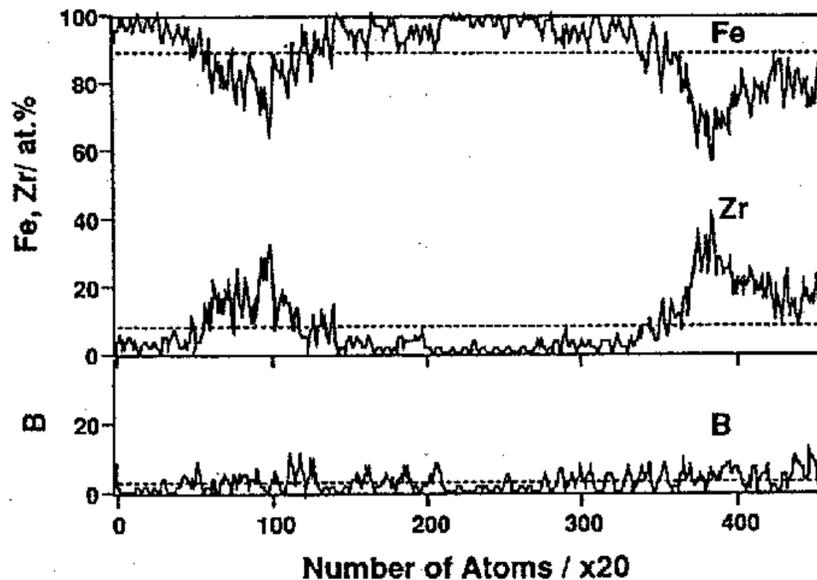
### Mikrostruktur

Die Untersuchungen der Röntgenbeugung zeigen, dass in  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  und  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  jeweils eine einzige nanokristalline Phase, nämlich  $\alpha$ -Fe mit einer Kristallitgröße von 20 nm bzw.  $\text{Fe}_3\text{Si}$  mit 13 nm auftritt. Die Kristallitgrößenverteilung ist in beiden Fällen schmal (Abb. 4.7 [75]). Zusätzlich tritt eine amorphe intergranulare Restphase auf (Abb. 5.2), deren Anteil in  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  mit ca. 43 % höher ist als in  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  mit ca. 34 %. Der geringere Anteil an intergranularer Restphase in  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  könnte die Ursache dafür sein, dass dort ein zusätzlicher Diffusionspfad mit einer Diffusion ähnlich wie in Korngrenzen auftritt.



**Abbildung 5.2:** Schematische Mikrostruktur von  $n\text{-Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$

Die Nanokompositstruktur aus Nanokristalliten und amorpher Restphase stellt ein chemisch inhomogenes Gefüge dar, da sich bei der Kristallisation die in den Nanokristalliten unlöslichen Komponenten in der amorphen Restphase anreichern. Dies wird durch die von uns an  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  durchgeführten analytischen Untersuchungen bestätigt (Kap. 4.1.1). Zur selben Schlussfolgerung gelangen feldionenmikroskopische Untersuchungen der Gruppe von Hono [83, 102], die zeigen, dass Zr in der nanokristallinen Struktur auf enge Bereiche konzentriert ist (Abb. 5.3).



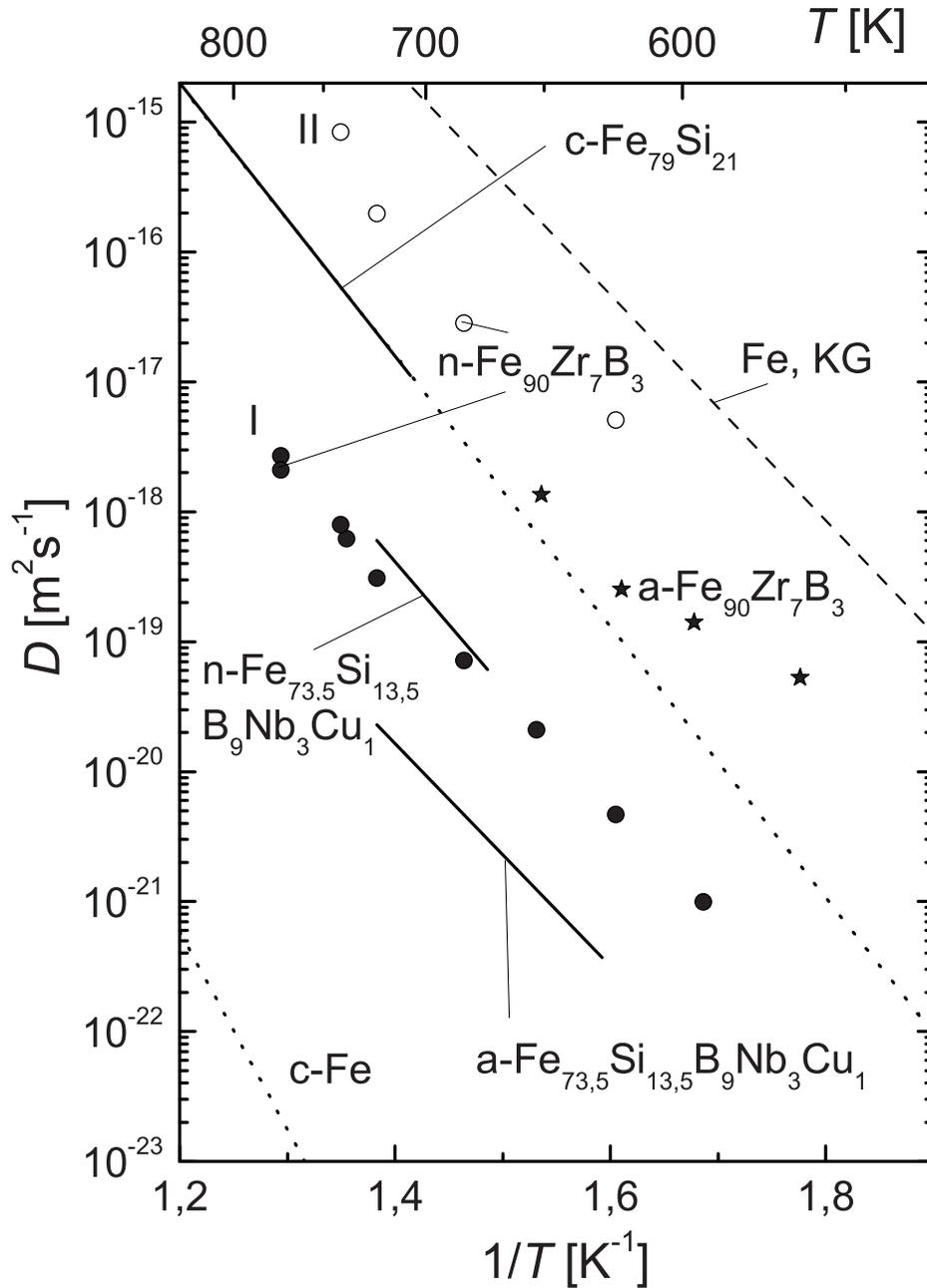
**Abbildung 5.3:** Konzentrations-Tiefen-Profile von Fe, Zr und B in  $n\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  gemessen mit Atomsonde (AP-FIM) [83, 102].

### Fe-Diffusion in nanokristallinem $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$

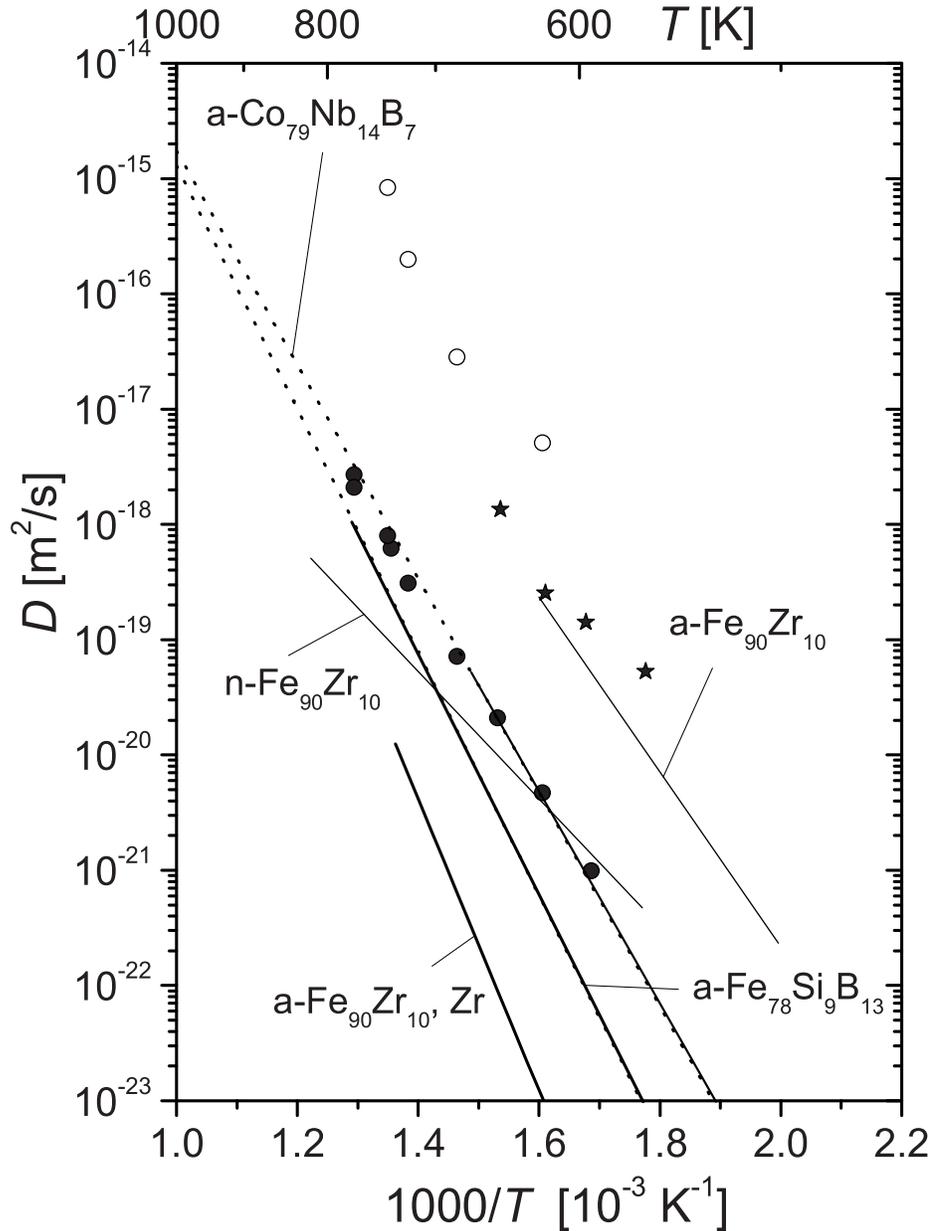
In  $n\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  kann aus der Zweikomponentenstruktur der Profile auf zwei Diffusionspfade mit niedrigem ( $D_{B,I}$ ) und hohem ( $D_{B,II}$ ) Diffusionskoeffizienten geschlossen werden. Den niedrigen  $D$ -Wert ordnen wir der Diffusion in der intergranularen Restphase zu.

Wie in Kapitel 4.2.1.a ausgeführt, ist die um mehrere Größenordnungen langsamere Diffusion in den  $\alpha\text{-Fe}$ -Nanokristalliten bei niedrigen Temperaturen vernachlässigbar. Bei höheren Temperaturen führt  $D_V$  zu einer Diffusion von den Grenzflächen in die Kristallite (Übergangsbereich BC, Kap. 2.2.2). Dieses Verhalten unterscheidet sich grundlegend von  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  (Abb. 5.4, Tab. 5.2), wo aufgrund der starken thermischen Leerstellenbildung in den Nanokristalliten die ganz besondere Situation auftritt, dass die Diffusion in den Nanokristalliten schneller erfolgt als in den intergranularen amorphen Grenzflächen [74].

Das Diffusionsverhalten in  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  ist wie in  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  maßgeblich durch die intergranulare amorphe Restphase bestimmt. Die Diffusion in dieser Restphase ist deutlich gegenüber derjenigen in Korngrenzen verlang-



**Abbildung 5.4:** Fe-Diffusion in den weichmagnetischen Legierungen  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  ( $\bullet$ : GF, Typ I;  $\circ$ : GF, Typ II;  $\star$ : amorpher Ausgangszustand) und  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  (Finemet) [74,99] im Vergleich zur Diffusion in den kristallinen Komponenten ( $\text{Fe}$  [93],  $\text{Fe}_3\text{Si}$  [68]) und in Korngrenzen von  $\alpha$ -Fe ( $\text{Fe,KG}$  [97]). Extrapolierte Messdaten aus der Literatur sind punktiert bzw. gestrichelt.



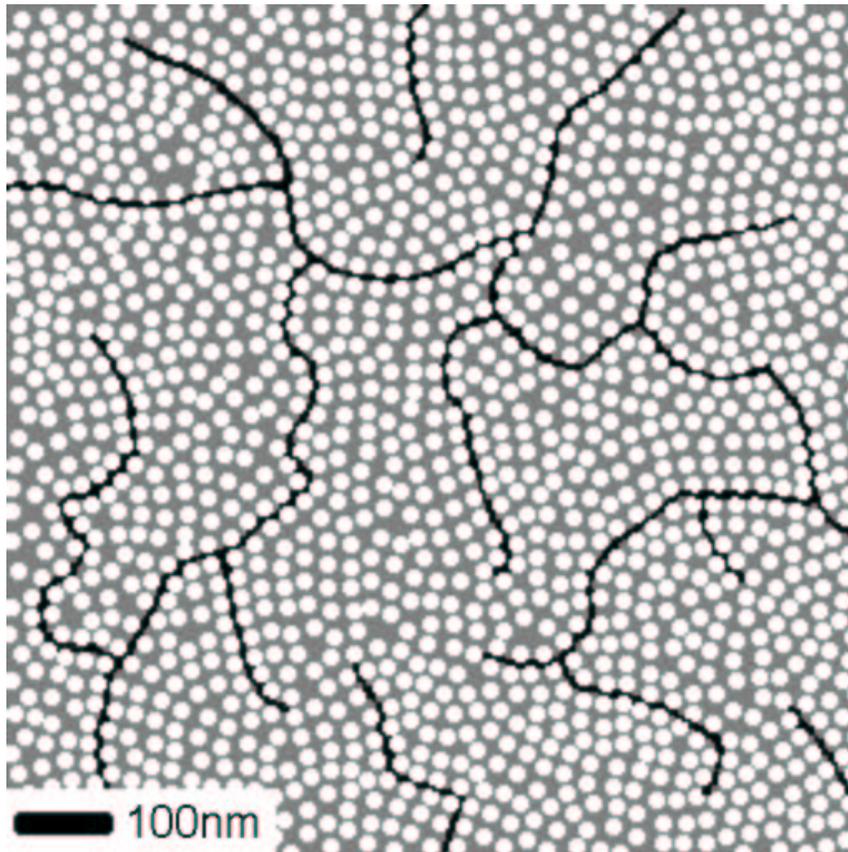
**Abbildung 5.5:** Diffusion in  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  im Vergleich zu amorphen Legierungen ([103, 104]) und nanokristallinem  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$  ([94, 95]).  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ : GF Typ I (●), Typ II (○), amorpher Ausgangszustand (★). Diffusor: Fe, soweit nicht anders angegeben (s. Tab. 5.2).

samt und weist andererseits sehr ähnliche Werte wie die Diffusionskoeffizienten in amorphem  $\text{Co}_{79}\text{Nb}_{14}\text{B}_7$  auf (Abb. 5.5, Tab. 5.2). Da die Atomradien von Fe und Co bzw. Zr und Nb ähnlich sind, könnte dies darauf hindeu-

ten, dass die Grenzflächen in  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  ähnliche relative Anteile der Komponenten aufweisen wie  $\text{Co}_{79}\text{Nb}_{14}\text{B}_7$ . Die Diffusionskoeffizienten im amorphen Ausgangszustand von  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ , die mit den extrapolierten Werten von amorphem  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$  übereinstimmen, sind dagegen höher als in den Grenzflächen von  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  (Abb. 5.5). Dieser Unterschied dürfte mit dem größeren relativen B-Gehalt in der amorphen intergranularen Phase zusammenhängen, da generell die Diffusion in amorphen Metall-Metalloid-Systemen langsamer erfolgt als in Metall-Metallsystemen [103, 105, 107–113] (Tab. 5.2). Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, dass nach Würschum et al. [74] die Diffusion in den Grenzflächen von  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  gleich schnell ist wie im amorphen Ausgangszustand.

Im Gegensatz zu  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  tritt in  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  ein zweiter Diffusionspfad mit schneller Diffusion auf. Dessen Diffusionskoeffizient ist von ähnlicher Größenordnung wie die Korngrenzendiffusion in polykristallinem Fe und wird der Diffusion in Grenzflächen ohne intergranulare amorphe Phase zugeordnet. Die Ursache für den Unterschied zu  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  könnte in dem geringeren amorphen Anteil liegen, der dazu führt, dass nicht alle Nanokristallite vollständig von amorpher Restphase umgeben sind. Unter Berücksichtigung der charakteristischen Diffusionslängen bei Vorliegen der modifizierten Typ-B-Diffusionskinetik (s. Ende von 4.2.1.a) ergibt sich hieraus das in Abbildung 5.6 gezeigte Zwei-Grenzflächen-Modell von  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ .

Für die Analyse der zwei Diffusionsbereiche wurden Beziehungen in Analogie zum Agglomeratmodell (Abb. 2.11 nach Bokstein et al. [55]) verwendet. Es muss aber betont werden, dass die physikalische Interpretation in beiden Fällen eine vollkommen andere ist. Das Agglomeratmodell bezieht sich auf pulverkompaktierte Proben mit Restporosität in den Agglomerat-Grenzflächen (Abb. 2.11). Wohingegen in diesem Agglomeratmodell der langsame Diffusionspfad die Intraagglomerat-Grenzflächen und der schnelle Diffusionspfad die Interagglomerat-Grenzflächen charakterisiert, wird in der vorliegenden hochdichten, porenfreien Legierung  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  der langsame Grenzflächenpfad von intergranularen Restphasen und der schnelle Diffusionspfad von Grenzflächen ohne Restphase verursacht (Abb. 5.6).



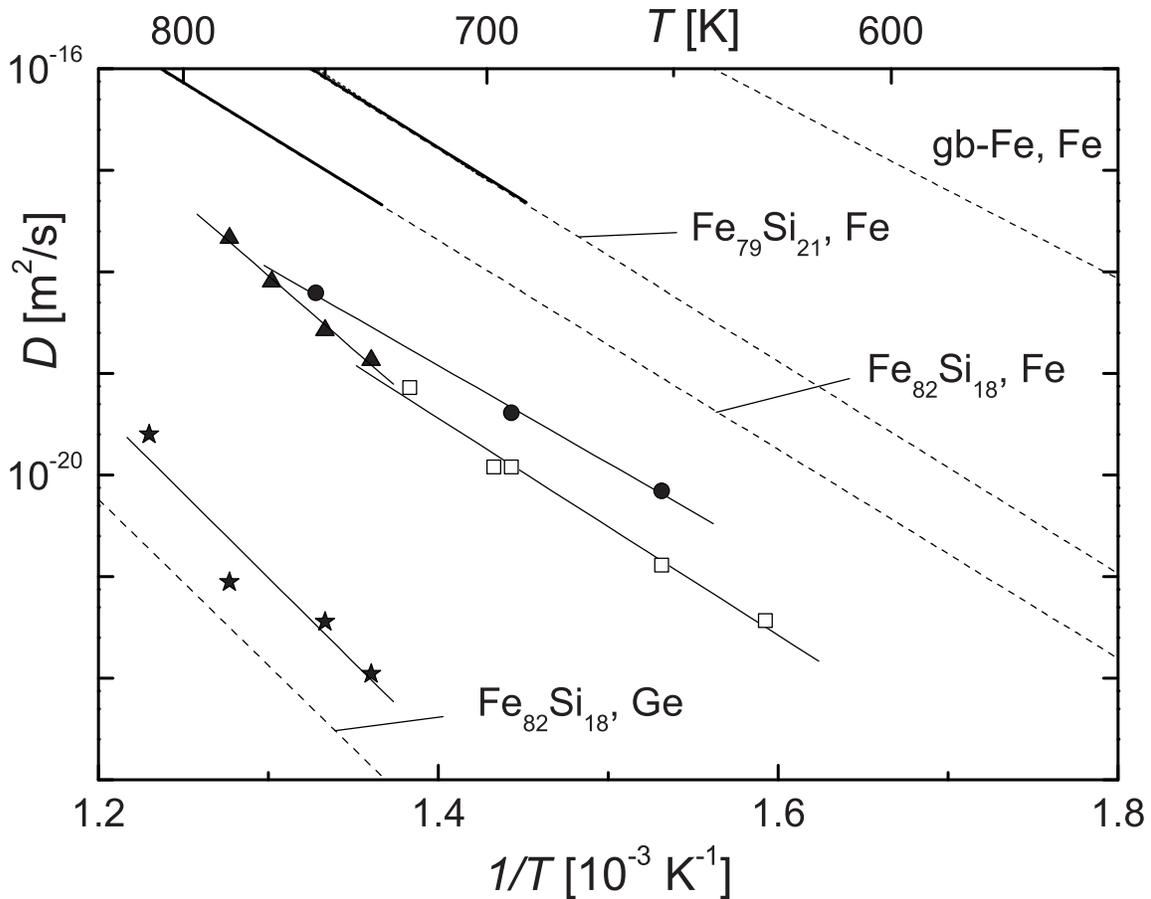
**Abbildung 5.6:** Zwei-Grenzflächenmodell von nanokristallinem  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ . Helle Punkte: Nanokristallite; graue Matrix: intergranulare amorphe Restphase (Grenzflächentyp I); schwarze Linien: Grenzflächen ohne amorphe Restphase (Grenzflächentyp II) mit Korngrenzen-ähnlichen Diffusionseigenschaften.

### **Ge-Diffusion in nanokristallinem $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$**

Die wesentlichen Ergebnisse der Ge-Diffusion in nanokristallinem  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  im Vergleich zu dem Fe-Diffusionsverhalten sind wie folgt (Abb. 5.7):

1. Die Ge-Diffusion in nanokristallinem  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  ist langsamer als die Fe-Diffusion.
2. In den Ge-Diffusionsprofilen sind zwei Diffusionspfade zu erkennen.

Wie im Folgenden diskutiert wird, sind beide Ergebnisse eine Folge der im Vergleich zu Fe langsameren Ge-Diffusion in den  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Kristalliten. Die vorliegenden Messungen stützen das frühere Modell [74], wonach die schnelle



**Abbildung 5.7:** Ge- und Fe-Diffusion in  $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$  im Vergleich zur Diffusion in den kristallinen Komponenten [68] bzw. in Korngrenzen von  $\alpha$ -Fe [97].  $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$ :  $^{71}Ge$ -Diffusion in Nanokristalliten (★) und in Grenzflächen (▲).  $^{59}Fe$ -Diffusion in nanokristallinem Zustand (●) und im amorphem Ausgangszustand (□). Extrapolation von Messdaten ist punktiert.

Fe-Diffusion in  $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$  durch Diffusion in Nanokristalliten zustande kommt. Aufgrund der intermetallischen geordneten  $D0_3$ -Struktur ist die Si-Diffusion viel langsamer als die Fe-Diffusion, da Si im eigenen Untergitter nicht über Nächste-Nachbarsprünge diffundieren kann [68] (Abb. 5.8, Tab. 5.2).

Aus dem Vergleich mit kristallinem  $Fe_3Si$  mit unterschiedlicher Zusammensetzung (Abb. 5.7, Tab. 5.2) wird deutlich, dass die Ge-Diffusion in den Nanokristalliten schneller ist als in Einkristallen. Da die Diffusion stark von

Material	Diff.	Messbereich [K]	$D_0$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]	Q [eV]
n-Fe <sub>90</sub> Zr <sub>7</sub> B <sub>3</sub> GF, Typ I	<sup>59</sup> Fe	593–773	$2,78 \cdot 10^{-7}$	1,70
n-Fe <sub>73,5</sub> Si <sub>13,5</sub> B <sub>9</sub> Nb <sub>3</sub> Cu <sub>1</sub> , D <sub>V</sub>	<sup>71</sup> Ge	735–813	$3,85 \cdot 10^0$	3,30
Literatur:				
a-Fe <sub>73,5</sub> Si <sub>13,5</sub> B <sub>9</sub> Nb <sub>3</sub> Cu <sub>1</sub> <sup>a)</sup>	<sup>59</sup> Fe	628–723	$1,64 \cdot 10^{-8}$	1,70
n-Fe <sub>73,5</sub> Si <sub>13,5</sub> B <sub>9</sub> Nb <sub>3</sub> Cu <sub>1</sub> <sup>a)</sup>	<sup>59</sup> Fe	673–723	$1,37 \cdot 10^{-5}$	1,92
$\alpha$ -Fe, KG <sup>b)</sup>	<sup>59</sup> Fe	836–1023	$3,46 \cdot 10^{-3}$	1,72
a-Fe <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub>	<sup>59</sup> Fe <sup>c)</sup>	473–773	$3,1 \cdot 10^{-7}$	1,50
	<sup>95</sup> Zr <sup>d)</sup>	593–743	$2,1 \cdot 10^{-3}$	2,50
a-Fe <sub>78</sub> Si <sub>9</sub> B <sub>13</sub> <sup>e)</sup>	<sup>59</sup> Fe	551–783	$4,6 \cdot 10^{-5}$	2,09
a-Co <sub>79</sub> Nb <sub>14</sub> B <sub>7</sub> <sup>f)</sup>	<sup>59</sup> Fe	573–694	$1,1 \cdot 10^{-6}$	1,80
a-Co <sub>58</sub> Fe <sub>5</sub> Ni <sub>10</sub> Si <sub>11</sub> B <sub>16</sub> <sup>g)</sup>	<sup>59</sup> Fe	633–793	$2,76 \cdot 10^6$	2,24
c-Fe <sub>79</sub> Si <sub>21</sub> <sup>h)</sup>	<sup>59</sup> Fe	698–1198	$6,56 \cdot 10^{-3}$	2,07
	<sup>71</sup> Ge	1075–1325	$3,4 \cdot 10^0$	3,61
c-Fe <sub>82</sub> Si <sub>18</sub> <sup>h)</sup>	<sup>59</sup> Fe	733–1398	$5,13 \cdot 10^{-4}$	2,04
	<sup>71</sup> Ge	1003–1463	$2,4 \cdot 10^{-1}$	3,24

<sup>a)</sup> Würschum, 1997 [99]

<sup>b)</sup> Bernardini et al., 1982 [97]

<sup>c)</sup> Michel, 1998 [94]

<sup>d)</sup> Horváth et al., 1988 [105]

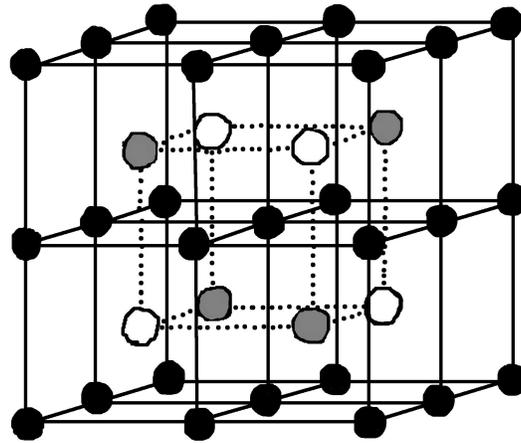
<sup>e)</sup> Ulfert et al., 1989 [103]

<sup>f)</sup> Pavlovský und Čermák, 1994 [104]

<sup>g)</sup> Scharwächter et al., 1996 [106]

<sup>h)</sup> Gude und Mehrer, 1997 [68]

**Tabelle 5.2:** Diffusionsdaten in den nanokristallinen weichmagnetischen Legierungen Fe<sub>90</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>3</sub> und Fe<sub>73,5</sub>Si<sub>13,5</sub>B<sub>9</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub> (diese Arbeit) im Vergleich zu Literaturdaten für nanokristalline und amorphe Legierungen sowie für die kristallinen Komponenten. KG: Korngrenzen.



**Abbildung 5.8:**  $D0_3$ -Struktur von  $Fe_3Si$ . Fe-Gitterplätze (gefüllte Symbole), Si-Gitterplätze (offene Symbole).

der Zusammensetzung und dem Ordnungsgrad der intermetallischen  $Fe_3Si$ -Verbindung abhängt, deutet dies auf eine geringfügig andere chemische Zusammensetzung oder höhere Unordnung der Nanokristallite hin (Tab. 4.1). Versetzungen können als Quelle schneller Diffusion ausgeschlossen werden, da keine inneren Verzerrungen festgestellt werden konnten (Tab. 4.1).

Die Ge-Diffusionskoeffizienten in den Grenzflächen von  $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$ , die man unter Berücksichtigung der Ausdiffusion von den Grenzflächen in die Nanokristallite aus der tiefreichenden Profilkomponente ermittelt, weisen ähnliche Werte wie die Fe-Diffusion in diesen Grenzflächen<sup>1</sup> auf (Abb. 5.7). Die gute Übereinstimmung der Diffusionskoeffizienten von Fe und Ge in der amorphen intergranularen Restphase dürfte auf die ähnlichen Atomradien zurückzuführen sein.

Diese Beobachtungen liefern ein konsistentes Bild des Fe- und Si-Diffusionsverhaltens in  $n-Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$ . Weder für Fe noch für Si wurden schnelle Grenzflächendiffusionspfade wie in  $n-Fe_{90}Zr_7B_3$  gefunden.

<sup>1</sup>Der Fe-Grenzflächendiffusionskoeffizient in  $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$  kann aus dem gemessenen effektiven Fe-Diffusionskoeffizienten unter Berücksichtigung des Volumenanteils der Grenzfläche berechnet werden (siehe [99]).

### 5.3 Nanokristalline Hartmagnete auf $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Basis

Zur Diskussion der Ergebnisse der Diffusionsmessungen an den  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Legierungen betrachten wir zunächst das Diffusionsverhalten unterhalb des intergranularen Schmelzübergangs. Anschließend wird das Diffusionsverhalten oberhalb des Schmelzübergangs unter Einbeziehung der kalorimetrischen und strukturellen Untersuchungsergebnisse diskutiert.

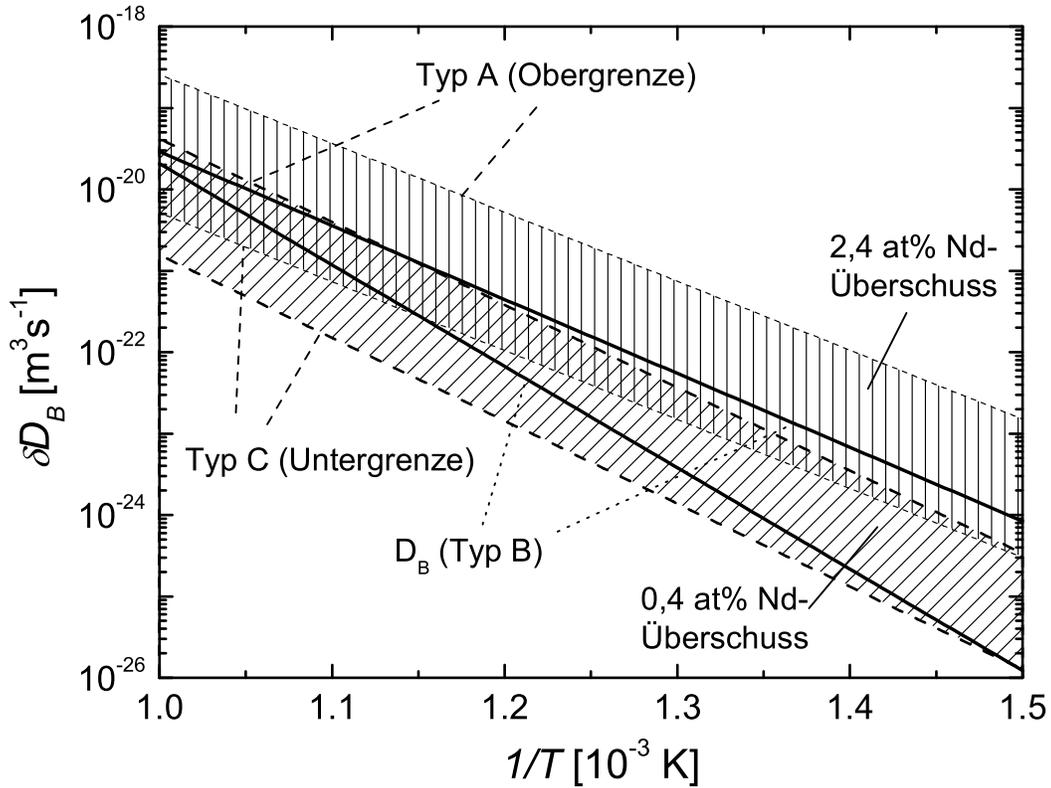
#### Diffusion unterhalb des intergranularen Schmelzübergangs

Unter Zugrundelegung einer Volumendiffusion wie in  $\alpha$ -Fe, findet man in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  unterhalb des intergranularen Schmelzübergangs Grenzflächendiffusivitäten, wie sie typisch sind für herkömmliche Korngrenzen von polykristallinen Metallen (Abb. 5.1). Die Aktivierungsenergie von 1,8 eV in Proben mit hohem Nd-Überschuss ist sehr ähnlich zum Wert von 1,72 eV für die Korngrenze in polykristallinem Fe (Tab. 5.1). Auch die Proben mit geringem Nd-Überschuss weisen bei hohen Temperaturen in der festen Phase Werte wie in der Korngrenze von  $\alpha$ -Fe auf, allerdings ist die Temperaturabhängigkeit mit einem  $Q$ -Wert von 2,47 eV höher als in  $\alpha$ -Fe oder in den Proben mit hohem Nd-Überschuss.

Unter der Annahme, dass die Volumendiffusion in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  die gleiche ist wie in  $\alpha$ -Fe, liegt in den vorliegenden Untersuchungen das Stadium B der Korngrenzendiffusionskinetik vor (s.  $\alpha$  in Tab. 4.10, 4.11). Aber auch unabhängig von der genannten Annahme bezüglich  $D_V$ , gilt - sofern Diffusionskinetik Typ B vorliegt - der Befund, dass die Diffusionseigenschaften von  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  und Fe ähnlich sind. Dies zeigt die Auftragung von  $\delta D_B / \sqrt{D_V}$ , die man direkt aus dem Profil ohne Kenntnis von  $D_V$  bestimmt (Abb. 4.33b). Denn die Differenz  $Q_B - 1/2 Q_V = 0,29 \text{ eV}$  für  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mit hohem Nd-Überschuss, die man aus der Steigung bestimmen kann, stimmt mit dem entsprechenden Wert für  $\alpha$ -Fe von 0,21 eV ebenfalls gut überein.

Wir wenden uns abschließend der Diskussion zu, welche Werte  $D_B$  annehmen kann, wenn sich  $D_V$  in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  so stark von  $D_V$  in Fe unterscheidet, dass keine Typ B Kinetik vorliegt. Falls  $D_V$  wesentlich kleiner ist als oben ange-

nommen, liegt das Diffusionsstadium C vor; im umgekehrten Fall das Stadium A. Hieraus lassen sich direkt Unter- bzw. Obergrenzen für  $D_B$  angeben (s. Abb. 5.9). Die nach Typ C ermittelten Werte stellen eine Untergrenze dar, wie in Kapitel 2.2.2 dargelegt wurde. Obergrenzen von  $D_B$  ergeben sich für



		$Q$ [eV]	$\delta D_0$
2,4 at% Nd-Überschuss	Typ B	1,80	$3,45 \cdot 10^{-11}$
	Untergrenze	1,68	$1,53 \cdot 10^{-12}$
	Obergrenze	1,68	$7,65 \cdot 10^{-11}$
0,4 at% Nd-Überschuss	Typ B	2,47	$5,7 \cdot 10^{-8}$
	Untergrenze	2,02	$2,4 \cdot 10^{-11}$
	Obergrenze	2,02	$6,4 \cdot 10^{-10}$

**Abbildung 5.9:** Arrheniusauftragung der Grenzflächendiffusionskoeffizienten in  $Nd_2Fe_{14}B$  mit Ober- und Untergrenzen.  $D_B$  (Typ B): Werte unter Zugrundelegung einer Volumendiffusion wie in  $\alpha$ -Fe (vgl. Abb. 4.33 a). Für die Auftragung der Werte gemäß Typ C-Auswertung wurde  $\delta = 1$  nm verwendet. Die Aktivierungsenergien  $Q$  und Vorfaktoren  $D_0$  der Arrheniusgeraden sind in der Tabelle angegeben.

das Typ A Stadium, wenn man den Beitrag der Volumendiffusion zum effektiven Diffusionskoeffizienten vernachlässigt (Glg. 2.9, S. 14). Daraus folgt, dass sich die beiden Grenzwerte nur durch den Volumenanteil  $f$  der Korngrenze unterscheiden, d.h. es gilt  $D_{B,\max} = D_{B,\min}/f$ . Für  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mit geringem Nd-Überschuss erhält man für sphärische Körner mit Durchmesser  $d = 80$  nm (Abb. 4.10) einen Wert von  $f \approx 3\delta/d = 0,0375$ , für das Material mit großem Nd-Überschuss mit Körnern von ungefähr  $50 \text{ nm} \times 150 \text{ nm} \times 80 \text{ nm}$  (Abb. 4.11) einen Wert von ca. 0,02. Das bedeutet, dass die Grenzflächendiffusionskoeffizienten - unabhängig von einer Annahme bezüglich  $D_V$  - innerhalb eines Bereichs von 1,4 bzw. 1,7 Größenordnungen festliegen.

**Intergranularer Schmelzübergang** Die transmissionselektronenmikroskopischen und kalorimetrischen Untersuchungen zeigen, dass die Mikrostruktur der nanokristallinen  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Magnetmaterialien stark von der Zusammensetzung bestimmt werden. In dem mit Nd-angereicherten Material ( $\text{Fe}_{80,8}\text{Nd}_{14,2}\text{B}_{5,0}$ ) wurden in TEM-Aufnahmen neben plättchenförmigen Körnern (Abb. 4.11) ausgedehnte Tripelbereiche gefunden (Abb. 4.12)<sup>2</sup>. Wie in Kapitel 4.1.2.c dargelegt wurde, schmelzen neben den Grenzflächen auch die Tripelbereiche sowie die sogenannten 'flake boundaries' auf. In dem Material mit geringem Nd-Überschuss ( $\text{Fe}_{82,5}\text{Nd}_{12,2}\text{B}_{5,3}$ ) wurden polyedrische Körner mit einem Durchmesser von ca. 80 nm beobachtet (Abb. 4.10). Ausgedehnte Tripelbereiche treten dort nicht auf.

Anhand der genannten Informationen über die Mikrostruktur diskutieren wir im Folgenden die Diffusionsdaten, die sich oberhalb des intergranularen Schmelzübergangs in charakteristischer Weise mit dem Nd-Gehalt ändern. So treten in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mit großem Nd-Überschuss bei Temperaturen oberhalb des intergranularen Schmelzübergangs zwei Diffusionspfade auf (Abb. 4.31 und B.5), die darauf schließen lassen, dass neben flüssigen Tripelbereichen und Korngrenzen auch feste Korngrenzen vorliegen. In dem Material mit geringem Nd-Überschuss konnte dagegen auch oberhalb  $T_m$  nur ein Profilbereich beobachtet werden, was auf ein Aufschmelzen aller Korngrenzen hindeutet (Abb. 4.27, 4.28 und B.3).

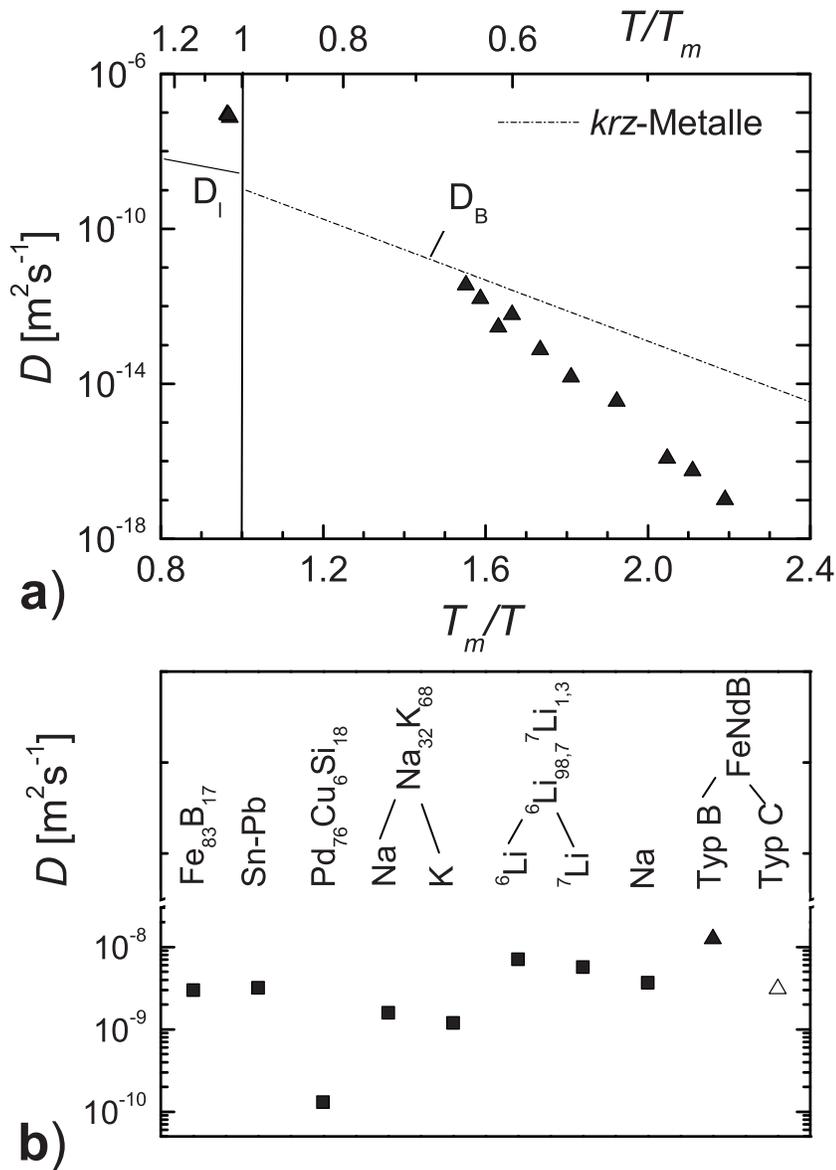
---

<sup>2</sup>In den Proben, die für die Diffusionsmessungen bei 725 K und 778 K verwendet wurden, lagen aufgrund einer vorherigen Temperung oberhalb von 1050 K metastabile Phasen in diesen Tripelbereichen vor, die das Diffusionsverhalten beeinflussen.

In  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mit hohem Nd-Überschuss wurde für die Diffusion in der flüssigen Phase ein deutlich kleinerer  $\delta D_B$ -Wert als in dem Material mit geringerem Nd-Überschuss gefunden (Abb. 4.33 a)). Dies könnte möglicherweise darauf hindeuten, dass in Nd-reichem  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  die flüssige Phase kein geschlossenes Netzwerk bildet. Wir gehen allerdings davon aus, dass die geringeren Werte von  $\delta D_B$  vielmehr eine Folge der Diffusion von den flüssigen in die festen Korngrenzen sind. Berücksichtigt man diese zusätzliche Ausdiffusion aus den flüssigen Korngrenzen im Rahmen des modifizierten Typ-B-Modells, ergeben sich  $\delta D_B$ -Werte, die von ähnlicher Größenordnung sind wie diejenigen in dem Material mit geringerem Nd-Anteil (Abb. 4.32). Diese Abschätzung ist jedoch wegen der Annahme von  $\delta_T$  (Glg. 2.12) mit beträchtlichen Unsicherheiten verbunden.

Zum Vergleich mit Diffusionskoeffizienten in Volumenschmelzen betrachten wir die Werte für das Nd-ärmere Material, da diese aufgrund des Vorliegens eines einzigen Profilbereichs ohne die oben genannten Unsicherheiten zuverlässig bestimmt werden konnten. Nimmt man an, dass der aufschmelzbare Fremdphasenanteil einen homogenen Korngrenzenfilm bildet, schätzt man für die Dicke  $\delta$  der aufgeschmolzenen intergranularen Schicht einen Wert von 2 nm ab (Kap. 4.1.2.c). Damit können wir aus dem maximalen  $\delta D_B$  einen Diffusionskoeffizienten von  $1,25 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$  ermitteln. Wie Abbildung 5.10b und Tabelle 5.3 zeigt, ist dieser Wert nur geringfügig höher als die Diffusionskonstanten in Volumenschmelzen reiner Metalle oder eutektischer metallischer Legierungen. Die  $D_B$ -Werte in den flüssigen Korngrenzen von  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  sind kleiner - und damit die Übereinstimmung mit den Schmelzdiffusionskoeffizienten noch besser - wenn man davon ausgeht, dass die schmelzbaren Phasen keinen homogenen Film bilden, sondern inhomogen verteilt sind, und  $\delta$  entsprechend größer als 2 nm ist. Dies führt zu der wichtigen Schlussfolgerung, dass sich zumindest bei der höchsten hier untersuchten Temperatur, die intergranularen Schmelzschichten bezüglich ihrer Diffusionseigenschaften wie Volumenschmelzen verhalten.

Bemerkenswert ist die Zunahme von  $\delta D_B$  am intergranularen Schmelzübergang im Vergleich zum Diffusionsverhalten  $D_B$  in Korngrenzen reiner Metalle. In letzterem sind die auf den Schmelzpunkt extrapolierten  $D_B$ -Werte nur geringfügig niedriger als in der Schmelze, d.h. am Schmelzübergang der Korngrenze von Metallen tritt nur ein kleiner Sprung auf (Abb. 5.10a). Die Zunahme von  $\delta D_B$  in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  um bis zu drei Größenordnungen kann



**Abbildung 5.10:** (a) Diffusionskoeffizienten in Arrheniusauftragung skaliert auf die Schmelztemperatur  $T_m$ . Korngrenzen in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (geringer Nd-Überschuss) im Vergleich zu der empirischen Beziehung für Schmelzen ( $D_I$ ) [101] sowie für Korngrenzen von krz-Metallen ( $D_B$ ) [101]. Für die feste Phase in  $\text{Fe}_{82,5}\text{Nd}_{12,2}\text{B}_{5,3}$  wurde  $T_m = 1454\text{ K}$  ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) und  $\delta = 1\text{ nm}$  und für die flüssige Phase (Wert für höchste Messtemperatur)  $T_m = 938\text{ K}$  mit  $\delta = 2\text{ nm}$  angenommen (vgl. Tab. 5.3). b) Messwerte in Metallen und eutektischen Legierungen knapp oberhalb der Schmelztemperatur ([114–119] s. Tab. 5.3).

nicht ausschließlich auf die Zunahme von  $\delta$  zurückgeführt werden, und zwar auch dann nicht, wenn die Korngrenzen inhomogen aufschmelzen sollten und die Schmelzschichtdicke daher mehr als der abgeschätzte Wert von 2 nm für homogenes Aufschmelzen betragen sollte. Der hohe Sprung ist auch auf den hohen Unterschied zwischen der Schmelztemperatur  $T_m$  der kristallinen  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase und der eutektischen Temperatur der Korngrenze zurückzuführen. Skaliert man die  $D$ -Werte der festen Korngrenze auf die Schmelztemperatur von  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  und die Werte in der Schmelze auf die eutektische Temperatur und berücksichtigt zudem den Anstieg von  $\delta$  am Schmelzübergang von 1 auf 2 nm, liegen auch dort die Diffusionskoeffizienten von fester und flüssiger Phase in einer homologen Auftragung auf einer Arrheniusgeraden ähnlich wie in reinen Metallen (Abb. 5.10a).

Abschließend diskutieren wir die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der  $\delta D_B$ -Werte am intergranularen Schmelzübergang in den beiden untersuchten Probenmaterialien. Nach den Diffusionsmessungen setzt das Korngrenzenaufschmelzen in dem Nd-reicheren Material zwischen 951 und 959 K ein. Zwischen 959 K und der nächsthöheren Messtemperatur ändert sich der hohe  $D$ -Wert dann kaum noch. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den DSC-Messungen, die auf eine einzige, starke eutektische Schmelzreaktion ( $\epsilon\text{-Nd} + \text{T}_1 + \text{Fe}_{17}\text{Nd}_5 \rightleftharpoons \text{L}$ , Tab. 2.1) in diesem Temperaturbereich hindeuten. Erstaunlicherweise deutet die Beobachtung von zwei Diffusionspfaden oberhalb der intergranularen Schmelztemperatur in dem Material mit hohem Nd-Überschuss auf große Bereiche mit nicht aufgeschmolzener Korngrenze hin. Analog zu dem 2-Korngrenzenmodell in  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  müssen die flüssigen Bereiche so weit voneinander entfernt sein, dass sich die Diffusionsströme in der flüssigen und der festen Phase nicht überlagern (Kap. 5.2). Dieser Befund, der noch weitergehender Klärung bedarf, ist deshalb besonders bemerkenswert, da wegen der guten Verformbarkeit in der Literatur von einem vollständigem Aufschmelzen der Korngrenzen ausgegangen wird.

Im Vergleich zum Nd-reicheren Material nimmt  $\delta D_B$  in dem Nd-ärmeren Material in zwei Stufen zwischen 937 K und 949 K sowie zwischen 961 K und 967 K stark zu. Diese Stufen ordnen wir den Reaktionen  $\epsilon\text{-Nd} + \text{T}_1 (\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}) + \text{T}_2 (\text{Fe}_4\text{Nd}_{1,1}\text{B}_4) \rightleftharpoons \text{L}$  (928 K) und  $\epsilon\text{-Nd} + \text{T}_1 + \text{Fe}_{17}\text{Nd}_5 \rightleftharpoons \text{L}$  (951 K, Tab. 2.1) zu, die in den DSC-Messungen beobachtet werden. Das zeigt, dass der Aufschmelzprozess in diesem Material

Material	$T_D$ [K]	Tracer	$D$ [m <sup>2</sup> /s]
Geringer Nd-Überschuss, Typ B	973	<sup>59</sup> Fe	$1,25 \cdot 10^{-8}$
Hoher Nd-Überschuss, Typ B	980	<sup>59</sup> Fe	$1,08 \cdot 10^{-10}$
Hoher Nd-Überschuss, 2 KG	980	<sup>59</sup> Fe	$1,0 \cdot 10^{-7}$
Fe <sub>83</sub> B <sub>17</sub> <sup>a)</sup>	1523		$3 \cdot 10^{-9} *$
Sn-Pb <sup>b)</sup>	739		$3,2 \cdot 10^{-9} *$
Pd <sub>76</sub> Cu <sub>6</sub> Si <sub>18</sub> <sup>c)</sup>	1040		$1,3 \cdot 10^{-10} *$
Na <sub>32</sub> K <sub>68</sub> <sup>d)</sup>	260	<sup>23</sup> Na	$1,6 \cdot 10^{-9}$
Na <sub>32</sub> K <sub>68</sub> <sup>d)</sup>	260	<sup>39</sup> K	$1,2 \cdot 10^{-9}$
<sup>6</sup> Li <sub>98,7</sub> <sup>7</sup> Li <sub>1,3</sub> <sup>e)</sup>	454	<sup>6</sup> Li	$7,1 \cdot 10^{-9}$
<sup>6</sup> Li <sub>7,4</sub> <sup>7</sup> Li <sub>92,6</sub> <sup>f)</sup>	454	<sup>7</sup> Li	$5,7 \cdot 10^{-9}$
Na <sup>g)</sup>	371	<sup>23</sup> Na	$3,7 \cdot 10^{-9}$

a) Tomut und Chiriac, 2001 [114]

b) Khairulin et al. 2000, [115]

c) Egry et al., 1998 [116]

d) Feinauer und Majer, 2001 [117]

e) Feinauer et al., 1994 [118]

f) Feinauer et al., 1997 [120]

g) Feinauer et al., 1993 [119]

\* diese Daten wurden mit der Stokes-Einstein-Gleichung [121] aus der Viskosität berechnet.

**Tabelle 5.3:** Diffusionskoeffizienten in intergranularen flüssigen Schmelzen von Fe-Nd-B im Vergleich zu eutektischen Schmelzen und reinen Metallen in der Nähe des Schmelzpunkts. Für Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B sind die  $D$ -Werte bei der jeweils höchsten Messtemperatur  $T_D$  angegeben. für das Material mit hohem Nd-Überschuss auch der Wert für das 2-Korngrenzen-Modell (2 KG). Für die  $\delta$ -Werte in der flüssigen Korngrenze wurde 2 nm (geringer Nd-Überschuss) bzw. 7,5 nm (hoher Nd-Überschuss) angenommen (Kap. 4.1.2.c),  $T_D$ : Diffusionstemperatur,  $D$ : Diffusionskoeffizient.

im Gegensatz zu dem Nd-reicheren über einen weiten Temperaturbereich von ca. 30 K ausgedehnt ist.

Verschiedene Ursachen sind dafür in Betracht zu ziehen, dass in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B mit geringem Nd-Überschuss  $\delta D_B$  dabei nicht abrupt sondern kontinuierlich zunimmt: Falls sich zu Beginn des Schmelzprozesses ein nur dünner Schmelzfilm ausbildet, kann der Diffusionskoeffizient in diesem Film gegenüber einer Volumenschmelze reduziert sein (sog. 'confinement'). Zusätzlich bzw. alternativ kann das Aufschmelzen lokal einsetzen, womit der beobachtete  $D$ -Wert

einen effektiven<sup>3</sup> Wert von flüssiger und noch nicht geschmolzener Korngrenze darstellen würde. Mit zunehmender Temperatur und Ausbildung eines zusammenhängenden flüssigen Korngrenzennetzwerks nähert sich der effektive Wert dann dem in der Volumenschmelze.

Die oben angesprochene Möglichkeit, dass die Diffusion in dünnen Schmelzfilmen langsamer sein könnte als in Volumenschmelzen, ist von prinzipieller Bedeutung für die Physik von Grenzflächen und Systemen reduzierter Dimensionalität. Es ist davon auszugehen, dass sich flüssige intergranulare Filme in ihren Eigenschaften und ihrer Struktur von Volumenschmelzen unterscheiden. Solche Unterschiede sind aufgrund der reduzierten Dimensionalität und der Existenz einer Grenzfläche zu den benachbarten Kristalliten (Kristall-Schmelz-Grenzfläche) zu erwarten. Bisher liegen aber nur wenige Untersuchungen zu diesem sogenannten 'confinement'-Effekt vor. Beispielsweise zeigen Computersimulationen zum Oberflächenschmelzen, dass in dünnen flüssigen Oberflächenfilmen durch die Grenzfläche zum Festkörper laterale Dichtoszillationen induziert werden [122].

## 5.4 Diffusion und Anisotropie

Diffusionsmessungen liefern einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der induzierten magnetischen Anisotropie in nanokristallinen Magnetwerkstoffen (Kap. 2.1). So kann man aus einem Vergleich der Aktivierungsenergien der Diffusion mit denen der Anisotropieerzeugung und aus der Betrachtung von charakteristischen Diffusionsweiten Rückschlüsse auf den atomaren Mechanismus ziehen, der zur Ausbildung magnetischer Anisotropie führt. In der Literatur werden verschiedene Prozesse zur Induzierung magnetischer Anisotropie diskutiert [123]:

1. Ausbildung einer atomaren Paarordnung innerhalb der Kristallite oder im amorphen Zustand [26, 124],
2. Ausbildung einer kristallographischen und damit magnetischen Textur durch Ausrichtung der leichten Magnetisierungsrichtungen kontrolliert

---

<sup>3</sup>Die Diffusion in flüssigen und festen Korngrenze ist hier - analog zu einer Diffusionskinetik Typ A - als ein effektiver Wert anzusehen, da es im Gegensatz zu dem Nd-reichen Material keine Hinweise auf zwei separate Bereiche im Diffusionsprofil gibt.

durch a) Grenzflächendiffusion oder b) Grenzflächenreaktion (sog. 'solution precipitation creep') [125, 126],

3. Ausrichtung formanisotroper Kristallite, wie z.B. in konventionellen Pulverhartmagneten (AlNiCo).

Für die hier untersuchten Materialien treffen die Prozesse 1 (Weichmagnete) bzw. 2 (Hartmagnete) zu. Im Folgenden werden diese Prozesse im Bezug auf die vorliegenden Diffusionsdaten diskutiert.

### 5.4.1 Weichmagnetische Materialien

**Fe<sub>73,5</sub>Si<sub>13,5</sub>B<sub>9</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub>** Magnetische Untersuchungen zeigen folgende Charakteristika für die Ausbildung der magnetischen Anisotropie in Fe<sub>73,5</sub>Si<sub>13,5</sub>B<sub>9</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub>: Die Aktivierungsenergie zur Induzierung magnetischer Anisotropie ist im nanokristallinen Zustand mit  $Q = 2,9 \text{ eV}$  deutlich größer als im amorphen Ausgangszustand mit  $Q = 1,9 \text{ eV}$  [127]. Weiterhin konnte festgestellt werden [128], dass die magnetische Anisotropie  $K_u$  um einen Faktor 10 größer ist, wenn die Anisotropie bereits während der Kristallisation ('one-step annealing') und nicht erst im nanokristallinen Zustand durch nachfolgendes Tempern im Magnetfeld ('two-step annealing') erzeugt wird.

Ein Vergleich der genannten magnetischen Untersuchungen mit den vorliegenden Diffusionsdaten zeigt, dass aus den folgenden Gründen die Fe-Diffusion nicht für die Induzierung der magnetischen Anisotropie verantwortlich sein kann:

1. Die Fe-Diffusion wird infolge der Kristallisation schneller (Abb. 5.7), während die Induzierung der magnetischen Anisotropie weniger effizient wird.
2. Die Aktivierungsenergie der Fe-Diffusion im nanokristallinen Zustand von  $Q_{\text{Diff}} = 1,9 \text{ eV}$  (Tab. 5.2) ist signifikant kleiner, als die der Anisotropieerzeugung  $Q_{\text{Anis}} = 2,9 \text{ eV}$ .
3. Aus den vorliegenden Diffusionsdaten schätzt man eine mittlere Fe-Diffusionslänge von 200 nm für die Temperaturen und Zeiten ab, bei denen die Anisotropie erzeugt wird. Dieser Wert ist deutlich höher als etwa der halbe Korndurchmesser ( $d = 13 \text{ nm}$ ), was als eine charakteristische Länge

für die Anisotropieerzeugung über eine atomare Paarordnung anzunehmen ist.

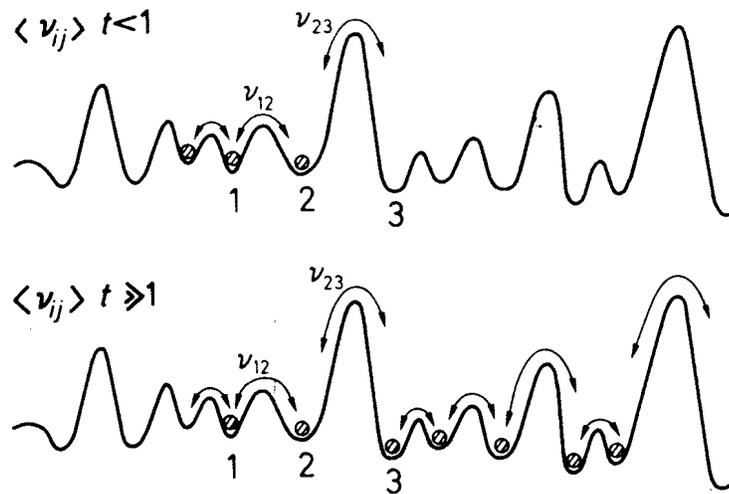
Diese Erkenntnisse deuten darauf hin, dass die Anisotropieerzeugung nicht durch Fe-Diffusion, sondern durch die langsamere Si-Diffusion kontrolliert wird (Abb. 5.7). Wie bereits in Kapitel 3.1 beschrieben wurde, gibt die Ge-Diffusion Aufschluss über die Si-Selbstdiffusion.

Mit den Daten der Ge-Nanokristalldiffusion schätzt man für die Temperaturen und Zeiten, die für die Erzeugung oder Ausheilung von magnetischer Anisotropie charakteristisch sind, Diffusionslängen in der Größe von ca. 4 nm (30 % des Kristallitdurchmessers) ab, wie es für einen ratenbestimmenden Prozess zu erwarten ist. Darüberhinaus stimmt die Aktivierungsenergie von 3,3 eV für die Ge-Diffusion in den Nanokristalliten recht gut mit den Daten der Anisotropieerzeugung überein. Daraus kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Si-Diffusion in den Nanokristalliten die Induzierung der magnetischen Anisotropie kontrolliert.

Diese Sichtweise wird auch von der Beobachtung unterstützt, dass die Anisotropiekonstante  $K_u$  von dem Si-Gehalt in den Kristalliten abhängig ist [129], und zwar ist  $K_u$  umso kleiner, je geringer die Abweichungen von der stöchiometrischen  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Zusammensetzung sind. Dies ist darauf zurückzuführen, dass es mit Annäherung an die stöchiometrische Zusammensetzung zunehmend schwieriger wird, eine für die Anisotropie erforderliche Störung der kubischen Symmetrie zu erzeugen.

An dieser Stelle ist der Vergleich der Anisotropieerzeugung mit der plastischen Verformung bemerkenswert. In nanokristallinem Fe-Si-B mit einer ähnlichen Zusammensetzung wie  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  wird eine Aktivierungsenergie für die Kriechverformung von 1,5 eV [130, 131] gefunden, ein Wert, wie er charakteristisch für die Fe-Diffusion in Fe-reichen amorphen Legierungen ist. Dies deutet daraufhin, dass die Kriechverformung durch die Diffusion in den Grenzflächen mit amorpher Restphase und nicht durch eine Diffusion in den Nanokristalliten kontrolliert wird.

**n-Fe<sub>90</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>3</sub>** Für n-Fe<sub>90</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>3</sub> liegen kaum Daten zur Kinetik der Einstellung der magnetischen Anisotropie vor. Es ist davon auszugehen, dass Anisotropie in Fe<sub>90</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>3</sub> nur in der intergranularen amorphen Restphase nicht aber



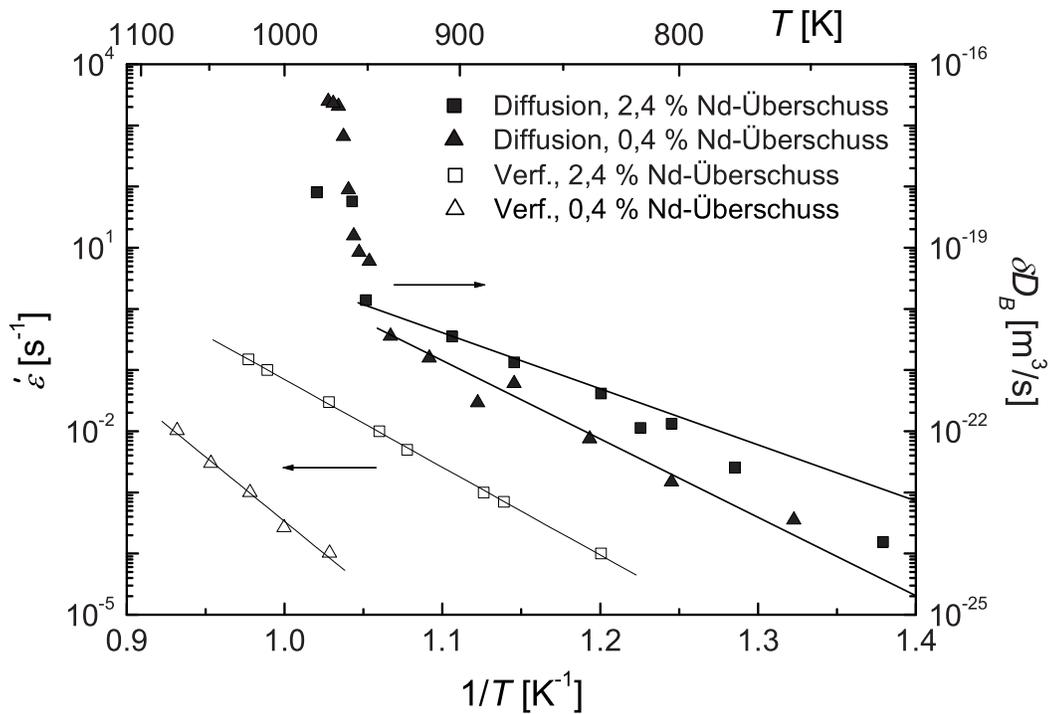
**Abbildung 5.11:** Diffusionsaktivierungsenergie in amorphen Materialien [132]. Oben: kurzreichende Diffusion, unten: langreichende Diffusion.

in den kubischen  $\alpha$ -Fe Nanokristalliten erzeugt werden kann. Die Zr-Diffusion in  $a$ - $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$  ist wesentlich langsamer als die Fe-Diffusion in  $a$ - $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$  bzw.  $a$ - oder  $n$ - $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  (Abb. 5.5). Dies lässt den Schluss zu, dass in  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  die Zr-Diffusion und nicht die Fe-Diffusion die Anisotropieerzeugung kontrolliert.

Da in amorphen Legierungen Verteilungen von Aktivierungsenergien vorliegen, ist nach Kronmüller dort die mittlere Aktivierungsenergie für kurzreichende Diffusion geringer als die für weitreichende Diffusion (Abb. 5.11). Da für die Anisotropieerzeugung kurze Diffusionswege ausreichen, stellt daher die Aktivierungsenergie der Tracerdiffusion eine obere Grenze für die Aktivierungsenergie der Anisotropieerzeugung in amorphen Legierungen dar.

## 5.4.2 Hartmagnetische Materialien

Wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben wurde, wird die magnetische Anisotropie bei einer starken Verformung in dem 'backward-extruding'-Verfahren induziert [30, 40]. Dabei stellt sich eine Textur der Körner der tetragonalen Phase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  und eine magnetische Anisotropie in radialer Richtung ein [126]. Anhand der Diffusionsmessungen kann festgestellt werden, ob die Texturbildung durch Diffusion kontrolliert wird.



**Abbildung 5.12:** Vergleich der Verformungsrate  $\dot{\epsilon}$  [126] mit den vorliegenden Grenzflächendifusionsdaten ( $\delta D_B$ , vgl. Abb. 4.33a).

Abbildung 5.12 zeigt einen Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Verformungsrate und der in dieser Arbeit erhaltenen Grenzflächendifusionsdaten. Die Aktivierungsenergie der Verformungsrate in dem Material mit geringem Nd-Überschuss beträgt 4,1 eV, die für das Material mit höherem Nd-Überschuss nur 2,9 eV (Abbildung 5.12). Die Aktivierungsenergien für die <sup>59</sup>Fe-Diffusion in beiden Materialien sind deutlich kleiner und liegen bei ca. 2,47 eV und 1,80 eV (Abbildung 4.33, Tabelle 4.12). Zudem ändert sich die Aktivierungsenergie für die Verformung am Schmelzpunkt der Korngrenze nicht, wohl aber die Diffusionskonstante. Diese Vergleiche führen zu dem Schluss, dass die Verformung nicht durch die Fe-Diffusion kontrolliert sein kann. Dieser Befund deckt sich mit Ergebnissen von Grünberger et al. [126], die aus der Verformungscharakteristik auf einen solution-precipitation Kriechprozess geschlossen haben. Bei diesem Verformungsprozess werden Kristallitome von einem Kristallit abgelöst, über die flüssige Korngrenze hinweg transportiert und dort an den benachbarten Kristallit angelagert. Die ratenkontrollierende Schritte sind dabei die Ablöse- und Anlagerungsreaktionen an der

Kristall-Schmelz-Grenzfläche und nicht die Diffusion in der flüssigen Korngrenze. Dennoch ist es bemerkenswert, dass das leichter verformbare Material auch die geringere Aktivierungsenergie der Korngrenzendiffusion aufweist.

Obwohl die flüssige Korngrenzenphase keinen direkten Einfluss auf das Verformungsverhalten ausübt, ist sie notwendig, um Mikrorisse während der Verformung zu vermeiden. Erste Messungen der Nd-Diffusion [133, 134] zeigen, dass auch diese Diffusion die Verformung nicht kontrolliert.

### 5.4.3 Verformung in nanokristallinen Materialien

Abschließend werden die Diffusionsdaten mit Daten aus Kriechexperimenten an nanokristallinen Materialien verglichen. Bei der Kriechverformung spielt die Diffusion eine zentrale Rolle. In nanokristallinen Materialien können konventionelle Verformungsmechanismen aufgrund der kleinen Kristallitgrößen sogar vollständig unterdrückt sein und Verformungsmechanismen über Grenzflächenprozesse dominant werden [7]. Von einem Vergleich der Diffusions- und Verformungscharakteristik von nanokristallinen Materialien können Schlussfolgerungen auf den Verformungsmechanismus in diesen Materialien gezogen werden.

Es sind verschiedene Mechanismen bekannt, die die Kriechrate  $\dot{\epsilon}$  kontrollieren (Tabelle 5.4). Alle Modelle können mit der allgemeinen Gleichung

$$\dot{\epsilon} = \frac{d\epsilon}{dt} = A \frac{\sigma^n}{d^m} \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right) \quad (5.1)$$

beschrieben werden, wobei  $A$  einen Vorfaktor,  $\sigma$  die angelegte Spannung,  $d$  die Korngröße,  $Q$  die Aktivierungsenergie der Verformung,  $k_B$  die Boltzmannkonstante,  $T$  die Temperatur sowie  $n$  und  $m$  den Exponenten der Spannung bzw. der Korngröße darstellt. Die Exponenten  $n$  und  $m$  sind charakteristisch für einen bestimmten Verformungsmechanismus (Tabelle 5.4). Mit einer doppeltlogarithmischen Auftragung von  $\ln \dot{\epsilon}$  gegen  $\ln \sigma$  und  $\ln d$  erhält man den Spannungsexponenten  $n$  bzw. den Korngrößenexponenten  $m$  und kann damit auf den Verformungsmechanismus schließen (Tabelle 5.5).

Aus Molekulardynamiksimulationen der Hochtemperaturverformung von nanokristallinem Pd leiten Yamakov et al. [7] einen Spannungsexponenten  $n$  von

Verformungsmechanismus	$n$	$m$	kontrollierender Prozess
Diffusionskriechen (Nabarro-Herring) <sup>a)b)</sup>	1	2	$D_V$
Diffusionskriechen (Coble) <sup>c)</sup>	1	1	$D_B$
Versetzungskriechen <sup>d)</sup>	3-8	0	$D_V$
Korngrenzgleiten <sup>e)</sup>	2	3	$D_B$
Korngrenzgleiten <sup>e)</sup>	2	2	$D_V$
solution-precipitation creep <sup>f)</sup>	1	3	$D_B$
solution-precipitation creep <sup>g)</sup>	3	1	GR

a) Nabarro, 1948 [135]      b) Herring, 1950 [136]  
 c) Coble, 1963 [137]      d) Ashby, 1972 [138]  
 e) Wang et al., 1997 [8]      f) Raj und Chyung, 1980 [125]  
 g) Grünberger et al., 1997 [126]

**Tabelle 5.4:** Mechanismen der Kriechverformung.  $n$ : Spannungsexponent,  $m$ : Korngrößenexponent (Gleichung 5.1),  $D_V$ : Volumendiffusion,  $D_B$ : Korngrenzendiffusion, GR: Grenzflächenreaktion.

1 ab, wie er charakteristisch ist für eine Verformung durch Korngrenzendiffusion (Coble-Kriechen, Tab. 5.4). Es konnte festgestellt werden, dass das Coble-Kriechen von Korngrenzgleiten begleitet wird, wobei der gesamte Prozess von Korngrenzendiffusion kontrolliert wird [7].

Auch Kriechexperimente von Wang et al. [8] an elektrochemisch abgeschiedenem n-Ni deuten auf korngrenzengesteuerte Verformungsmechanismen hin. Bei kleinen Korngrößen von 6 nm wurde eine Spannungsexponent  $n$  von 1,2 gefunden, der zwischen dem Wert für Coble-Kriechen ( $n = 1$ ) und diffusionskontrolliertem Korngrenzgleiten ( $n = 2$ ) liegt. Für höhere Korngrößen beobachtet man höhere Werte für  $n$  bis zu 5,3 [8], die auf einen Übergang zu Versetzungskriechen hindeuten (Tabelle 5.4). In Kriechuntersuchungen an elektrochemisch abgeschiedenem n-Cu von Cai et al. [141] wurde ebenfalls eine lineare Beziehung zwischen der Verformungsrate und der Spannung (d.h.  $n = 1$ ) gefunden, wie es charakteristisch für Coble-Kriechen ist. Die gute Übereinstimmung der beobachteten Aktivierungsenergie für das Diffusionskriechen von 0,72 eV [141] mit der der Korngrenzselbstdiffusion in grobkristallinem Cu [144] unterstützt dieses Modell. Für nanostrukturiertes Ni, das durch starke plastische Verformung hergestellt wurde, hat Kolobov et al. [146] eine Ak-

Material	Herst.	$T$ [K]	$d$ [nm]	$n$	$m$	$Q$ [eV]	$Q_B$ [eV]	$Q_V$ [eV]
n-Fe <sub>82,5</sub> Nd <sub>12,2</sub> B <sub>5,3</sub> <sup>a)</sup>	DU	300	80	3	1	4,1	2,47(Fe)*	
n-Fe <sub>80,8</sub> Nd <sub>14,2</sub> B <sub>5,0</sub> <sup>a)</sup>	DU	300	80	3	1	2,9	1,80(Fe)*	
n-Fe <sub>78</sub> B <sub>13</sub> Si <sub>9</sub> <sup>b)</sup>	K	733, 753	27	1,2		1,5		3,3 <sup>1)</sup> (Ge)*
n-Ni <sub>80</sub> P <sub>20</sub> <sup>b)</sup>	K	543, 573	28	1,2		0,71		
n-Ni <sup>c)</sup>	EC	300	6	1,2				
n-Ni <sup>c)</sup>	EC	300	40	5,3				
n-Ni <sup>d)</sup>	SPD	373-573	300			1,2	1,21 <sup>e)</sup> ,2)	2,90 <sup>f)</sup> ,2)
n-Cu <sup>g)</sup>	EC	293-323	30	1		0,72	0,69 <sup>h)</sup> , 0,64 <sup>i)</sup>	2,0 <sup>j)</sup>
n-Cu <sup>k)</sup>	ECAP	423	100-300		0,08			
n-Cu <sup>k)</sup>	ECAP	473	100-300		0,19			

a) Grünberger et al., 1997 [126] b) Kong et al., 1997 [131] c) Wang et al., 1997 [8]

d) Kolobov et al., 1999 [5] e) Kaur et al., 1989 [139] f) Wazzan, 1965 [140]

g) Cai et al., 1999 [141] h) Dickenscheid et al., 1991 [142] i) Horváth et al., 1987 [143]

j) Surholt und Herzig, 1997 [144] k) Ivanov et al., 1999 [145] \* diese Arbeit

**Tabelle 5.5:** Verformungsparameter für nanokristalline Materialien (Glg. 5.1). Herstellungsverfahren (Herst.): die-upset (DU), elektrochemische Abscheidung (EC), Kristallisation (K), starke plastische Verformung (SPD: severe plastic deformation, ECAP: equal-channel angular pressing),  $T$ : Verformungstemperatur,  $d$ : Korngröße,  $n$ : Spannungsexponent,  $m$ : Korngrößenexponent,  $Q$ ,  $Q_V$ ,  $Q_B$ : Aktivierungsenergie für Verformung, Volumendiffusion, Korngrenzendiffusion. 1) Wert für Fe<sub>73,5</sub>Si<sub>13,5</sub>B<sub>9</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub>, 2) Werte für grobkristallines Ni.

tivierungsenergie des Kriechverhaltens von 1,2 eV bestimmt. Obwohl dieser Wert wiederum ähnlich ist wie die Aktivierungsenergie der Korngrenzendiffusion in grobkristallinem Ni [139] (Tabelle 5.5), sollten hier jedoch aufgrund der größeren Korngröße von 300 nm auch zusätzliche Kriechmechanismen aktiv sein.

## Kapitel 6

# Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Diffusionsmessungen an hochdichten und strukturell stabilen nanokristallinen Proben ohne störenden Einfluss von Restporosität, Relaxation und Korngrenzenwanderung durchgeführt. Als Modellsysteme wurden weich- und hartmagnetische Legierungen verwendet, weil die Selbstdiffusion in diesen Materialien für die Erzeugung magnetischer Anisotropie von Bedeutung ist.

In den weichmagnetischen Legierungen  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  und  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ , die durch Kristallisation aus dem amorphen Zustand erzeugt werden, wird die Fe-Diffusion maßgeblich durch intergranulare amorphe Restphasen bestimmt. Die Diffusion in diesen intergranularen Restphasen ist deutlich langsamer als in Korngrenzen reiner Metalle und ähnlich ( $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ ) bzw. langsamer ( $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ ) als im amorphen Ausgangszustand. Für die Diffusion von  $^{59}\text{Fe}$  in  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  konnte die Aktivierungsenergie dieser Grenzflächendiffusion zu 1,7 eV bestimmt werden. Im Gegensatz zu  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  wurden für  $n\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  Hinweise auf einen zweiten schnellen Grenzflächendifusionspfad gefunden, was mit dem geringeren Anteil an intergranularer Restphase zusammenhängen könnte.

In  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  konnten aus der Untersuchung der  $^{71}\text{Ge}$ -Tracerdiffusion Informationen zum Si-Selbstdiffusionsverhalten gewonnen werden. Im Gegensatz zum bereits bekannten Fe-Diffusionsverhalten beobachtet man bei der Ge-Diffusion zwei Komponenten in den Diffusionsprofilen. Die oberflächennahe Komponente weist eine Aktivierungsenergie der Diffusion von 3,3 eV ähnlich wie in  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Einkristallen auf und wird der Ge-Diffusion in den  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Nanokristalliten zugeordnet. Die um Größenordnungen langsamere Ge-Diffusion in den Nanokristalliten im Vergleich zur Fe-Diffusion erweist sich als eine Folge der geordneten  $\text{D0}_3$ -Struktur der Nanokristallite und dürfte der kontrollierende Prozess für die Induzierung magnetischer Anisotropie sein. Der zweite tiefreichende Bereich der Ge-Diffusionsprofile wird der Diffusion in der intergranularen amorphen Restphase zugeordnet. In diesen amorphen Grenzflächenschichten verläuft die Ge- und Fe-Diffusion nahezu gleich schnell.

In der hartmagnetischen nanokristallinen Legierung  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  findet man Grenzflächendifusionskoeffizienten in der festen Phase wie sie typisch für

herkömmliche Korngrenzen von polykristallinen Metallen sind. Die Aktivierungsenergie  $Q$  der Grenzflächendiffusion von 1,8 eV in Proben mit hohem Nd-Überschuss ist sehr ähnlich zum Wert von 1,72 eV für die Korngrenze in polykristallinem Fe. Auch die Proben mit geringem Nd-Überschuss weisen bei hohen Temperaturen in der festen Phase Werte wie in der Korngrenze von  $\alpha$ -Fe auf, allerdings ist die Temperaturabhängigkeit mit einem  $Q$ -Wert von 2,47 eV höher als in  $\alpha$ -Fe oder in den Proben mit hohem Nd-Überschuss. Die genannten Daten wurden unter der Annahme abgeleitet, dass die Diffusion in den  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Nanokristalliten gleich ist wie in  $\alpha$ -Fe. Von dieser Annahme unabhängig konnten obere und untere Grenzen für  $D_B$  in den beiden Legierungen angegeben werden.

In den Hartmagneten auf  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Basis konnte man einen steilen Anstieg von  $\delta D_B$  am Schmelzpunkt der intergranularen Phase beobachten. In dem Material mit hohem Nd-Überschuss tritt in Übereinstimmung mit der kalorimetrischen Messung ein sehr steiler Anstieg bei einer Temperatur von ca. 951 K auf, der auf einen großen Anteil an aufschmelzbarer Korngrenzenphase schließen lässt. Im Gegensatz dazu schmilzt das Material mit geringem Nd-Überschuss in zwei kontinuierlichen Stufen bei 928 K und 951 K auf, die zwei ternären eutektischen Reaktionen zugeordnet werden konnten. Der kontinuierliche Anstieg kann entweder durch ein inhomogenes Aufschmelzen der Korngrenzen oder durch einen langsamen Anstieg von  $\delta D_B$  aufgrund von Grenzflächeneffekten ('confinement') verursacht werden. In beiden Zusammensetzungen steigt der Diffusionskoeffizient auf Werte an, die vergleichbar sind mit Volumenschmelzen.

Aufgrund von starken Unterschieden im Diffusions- und Verformungsverhalten von  $n\text{-Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  können wir ausschließen, dass die Verformung und damit die Entstehung von magnetischer Textur in diesen Materialien durch die Fe-Diffusion kontrolliert wird. Dies unterstützt die Vorstellungen, wonach Ablöse- und Anlagerungsreaktionen an der Grenzfläche Kristall-Schmelze für die Kinetik der induzierten magnetischen Anisotropie entscheidend sind (sog. 'solution-precipitation' Modell).

Ausblickend ist festzuhalten, dass die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit insgesamt ein konsistentes Bild liefern, was die Grenzflächendiffusion in Systemen ( $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ ,  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ ) betrifft, die durch die Kristallisation aus dem amorphen Zustand erzeugt werden. Zu einer weitergehen-

den Beurteilung der induzierten Anisotropie in  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  wären zusätzliche Untersuchungen zur Zr-Diffusion aber auch detailliertere weitere magnetische Untersuchungen von Interesse. Anhand des Modellsystems  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  konnte im Rahmen dieser Arbeit erstmals die Tracerdiffusion in intergranularen dünnen flüssigen Filmen gemessen werden. Für künftige weitere Untersuchungen erscheint hier die Bereitstellung von Vergleichsdaten zur Diffusion in kristallinem  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  als besonders dringlich.

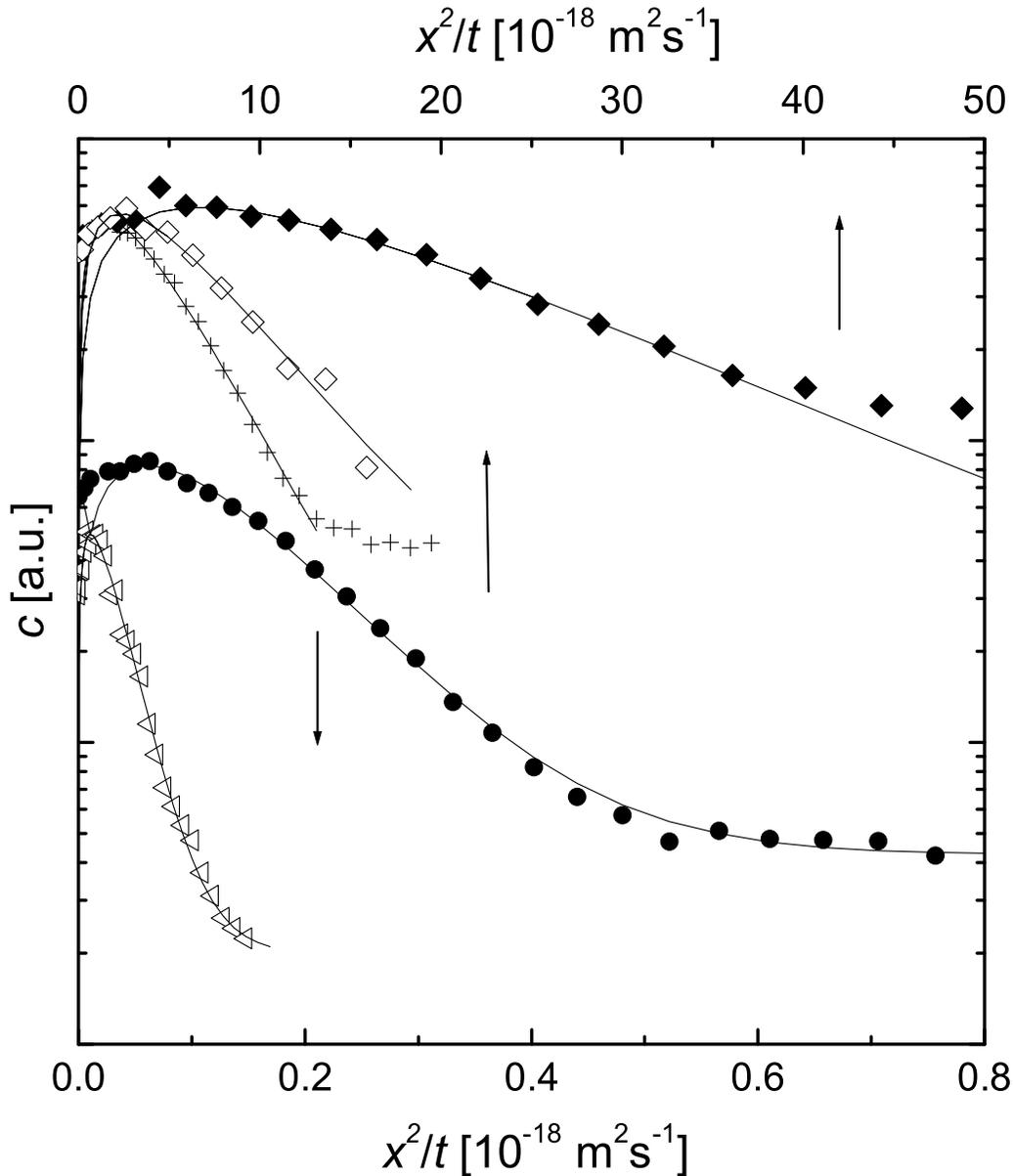
# Anhang

## A Röntgendiffraktometrie

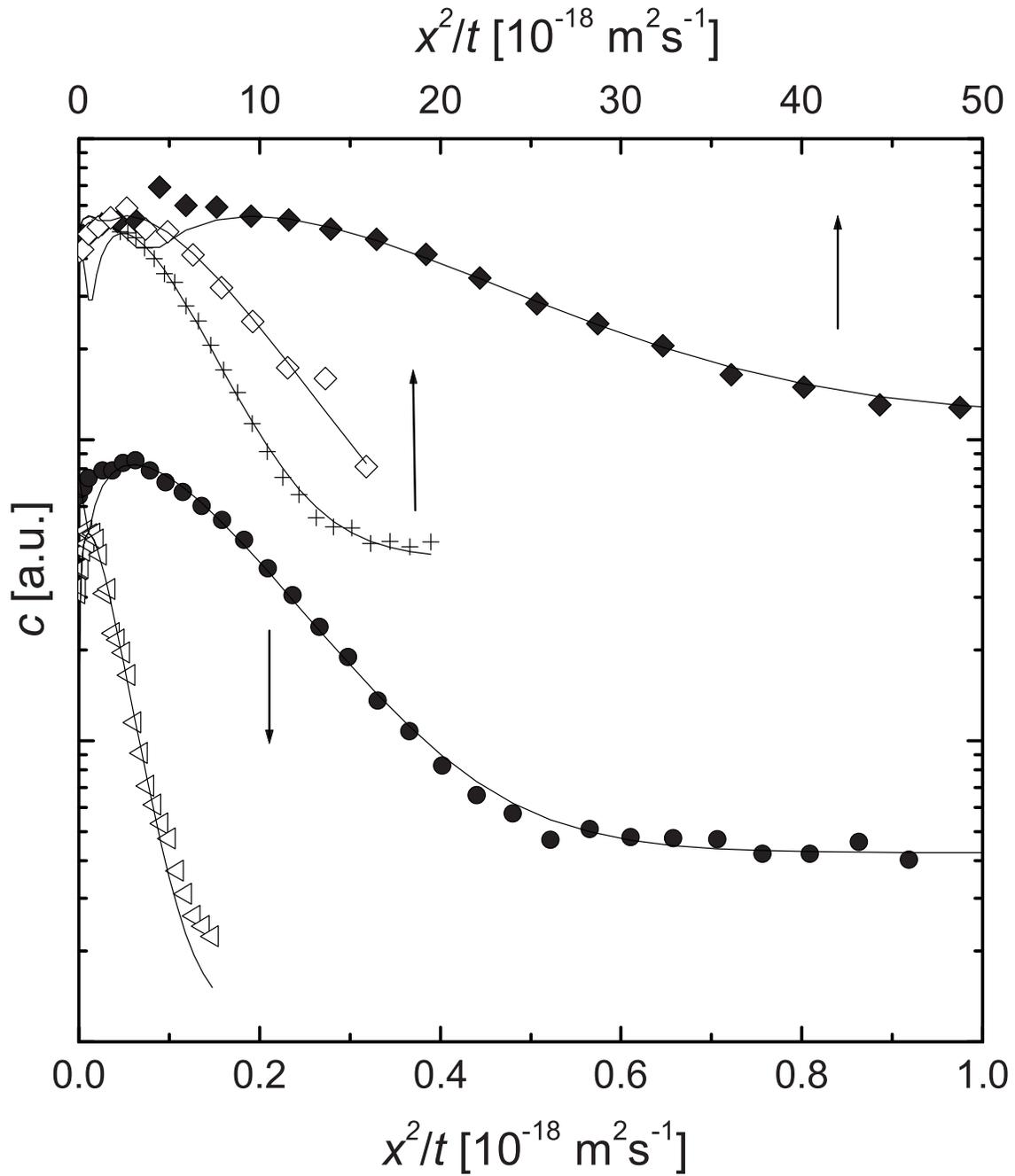
$T_A$ [K]	$x_a$ [%]	$d$ [nm]	$d_{Sch}$ [nm]	$\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}$ [%]	$a$ [pm]
867	34,9	15,2±0,7	13,2	0,251±0,041	286,81±0,05
	34,8	20,1±1,7	15,5	0,303±0,038	286,79±0,04
	35,5	19,6±1,0	15,4	0,279±0,025	286,84±0,04
	36,8	20,4±3,5	16,8	0,277±0,082	286,81±0,04
	37,5	21,8±4,6	16,9	0,294±0,095	286,79±0,05
∅	35,5	18,5±0,7	14,9	0,275±0,025	286,82±0,03
873	38,4	23,1±3,1	16,6	0,322±0,048	286,72±0,06
	32,6	17,8±1,5	14,8	0,261±0,051	286,80±0,06
	33,9	17,8±0,8	14,8	0,240±0,034	286,78±0,03
	35,4	20,9±1,8	16,0	0,295±0,038	286,79±0,07
	28,7	26,9±3,6	16,9	0,371±0,036	286,85±0,04
	35,4	19,7±2,7	16,0	0,280±0,068	286,77±0,05
	33,1	20,1±1,5	15,9	0,266±0,038	286,83±0,04
	33,4	17,7±1,0	14,6	0,260±0,036	286,66±0,04
	33,6	17,8±1,0	14,8	0,250±0,038	286,64±0,06
∅	33,9	20,2±0,8	15,6	0,283±0,034	286,76±0,04
886	31,9	19,8±1,9	15,4	0,288±0,054	286,70±0,04
Finemet	43,4	13,2±0,7	16,6	0,105±0,154	283,83±0,09
$\alpha$ -Fe	0	62,4±7,7	69	0,019±0,087	286,474±0,027

**Tabelle A.1:** Ergebnisse der Auswertung der XRD-Spektren von  $n$ -Fe<sub>90</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>3</sub>,  $n$ -Fe<sub>73,5</sub>Si<sub>13,5</sub>B<sub>9</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub> (Finemet) und  $\alpha$ -Fe:  $T_A$ : Anlasstemperatur,  $x_a$ : amorpher Anteil, Kristallitgröße ( $d$ ) und Mikroverzerrungen ( $\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}$ ) nach Gleichung 2.16 unter Berücksichtigung der instrumentellen Verbreiterung,  $d_{Sch}$ : Korngröße gemäß der Scherrerformel (2.14), ∅: Mittelwerte (s. Tab. 4.1).

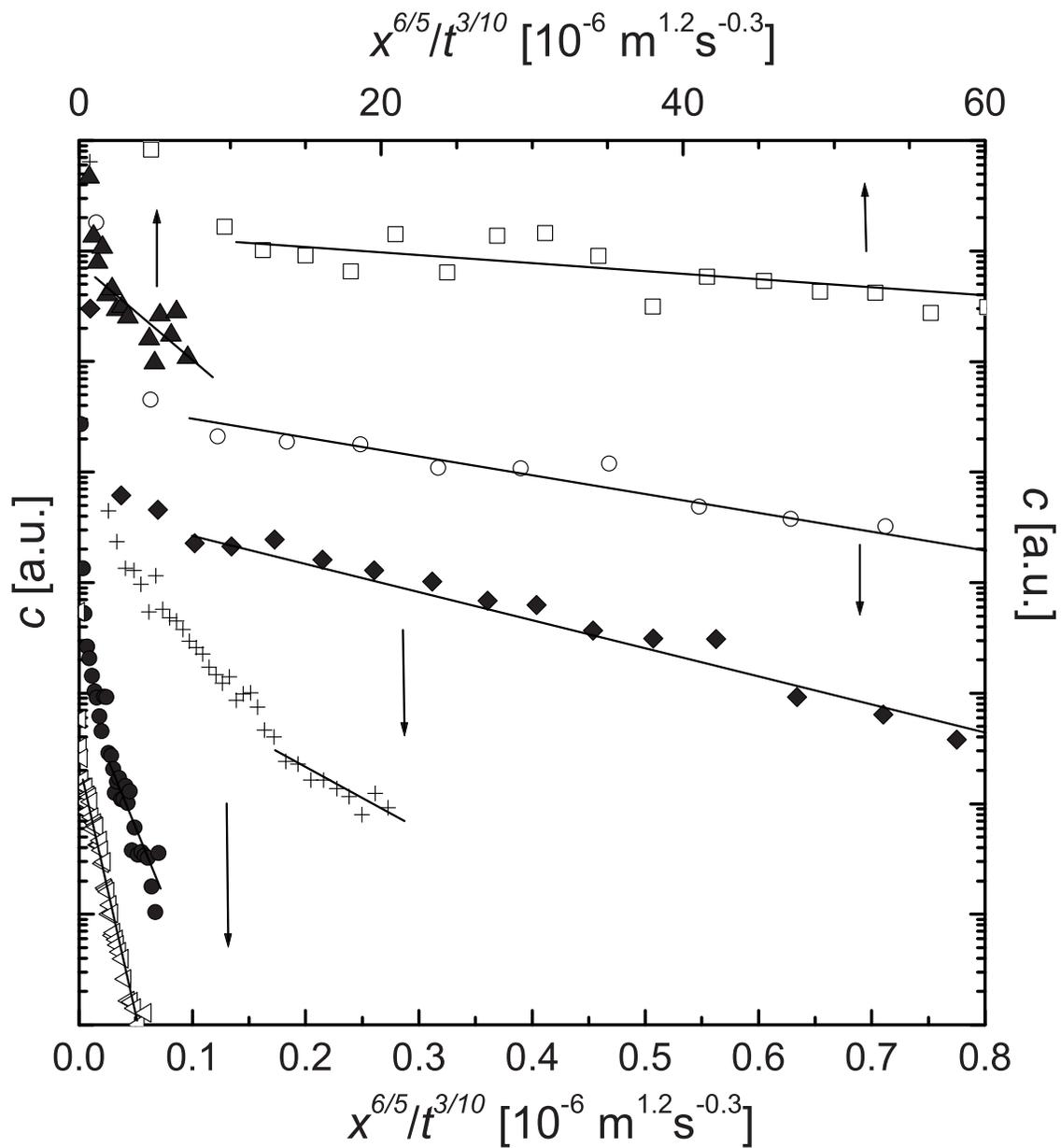
## B Diffusion



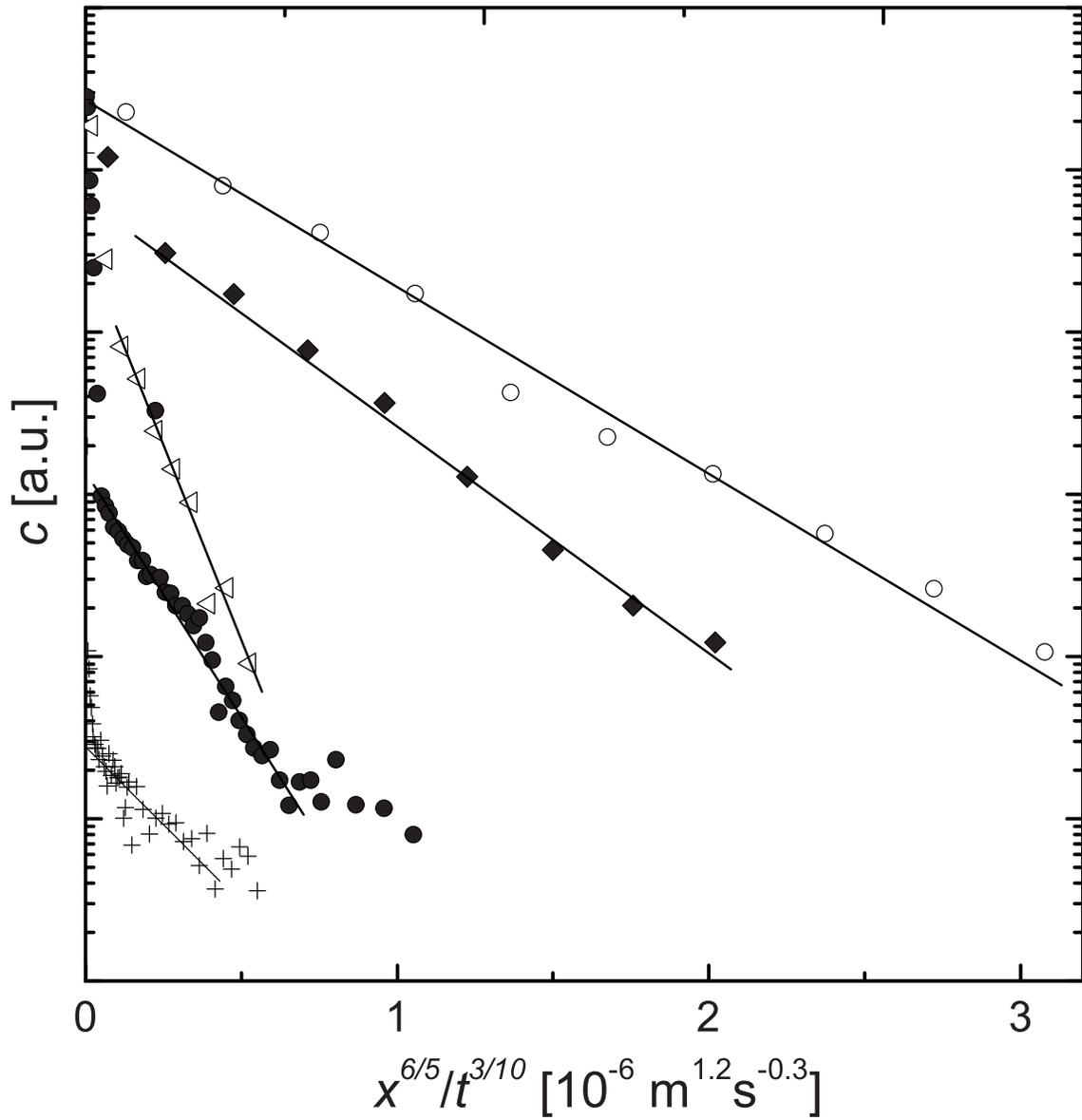
**Abbildung B.1:** Diffusionsprofile von  $^{59}\text{Fe}$  in  $n\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  mit Anpassung von Gleichung 3.4 mit  $f = -1$ . Teilweise erfolgte eine Anpassung an beide Profilbereiche. ( $\triangleleft$ ):  $T_D = 593\text{ K}$ ,  $D_B^m = 5,0 \cdot 10^{-21}\text{ m}^2/\text{s}$ ; (+):  $T_D = 653\text{ K}$ ,  $D_B^m = 2,5 \cdot 10^{-20}\text{ m}^2/\text{s}$ ; ( $\bullet$ ):  $T_D = 738\text{ K}$ ,  $D_B^m = 7,4 \cdot 10^{-19}\text{ m}^2/\text{s}$ ; ( $\blacklozenge$ ):  $T_D = 773\text{ K}$ ,  $t = 1200\text{ s}$ ,  $D_B^m = 3,3 \cdot 10^{-18}\text{ m}^2/\text{s}$ ; ( $\diamond$ ):  $T_D = 773\text{ K}$ ,  $t = 18000\text{ s}$ ,  $D_B^m = 1,16 \cdot 10^{-18}\text{ m}^2/\text{s}$ .



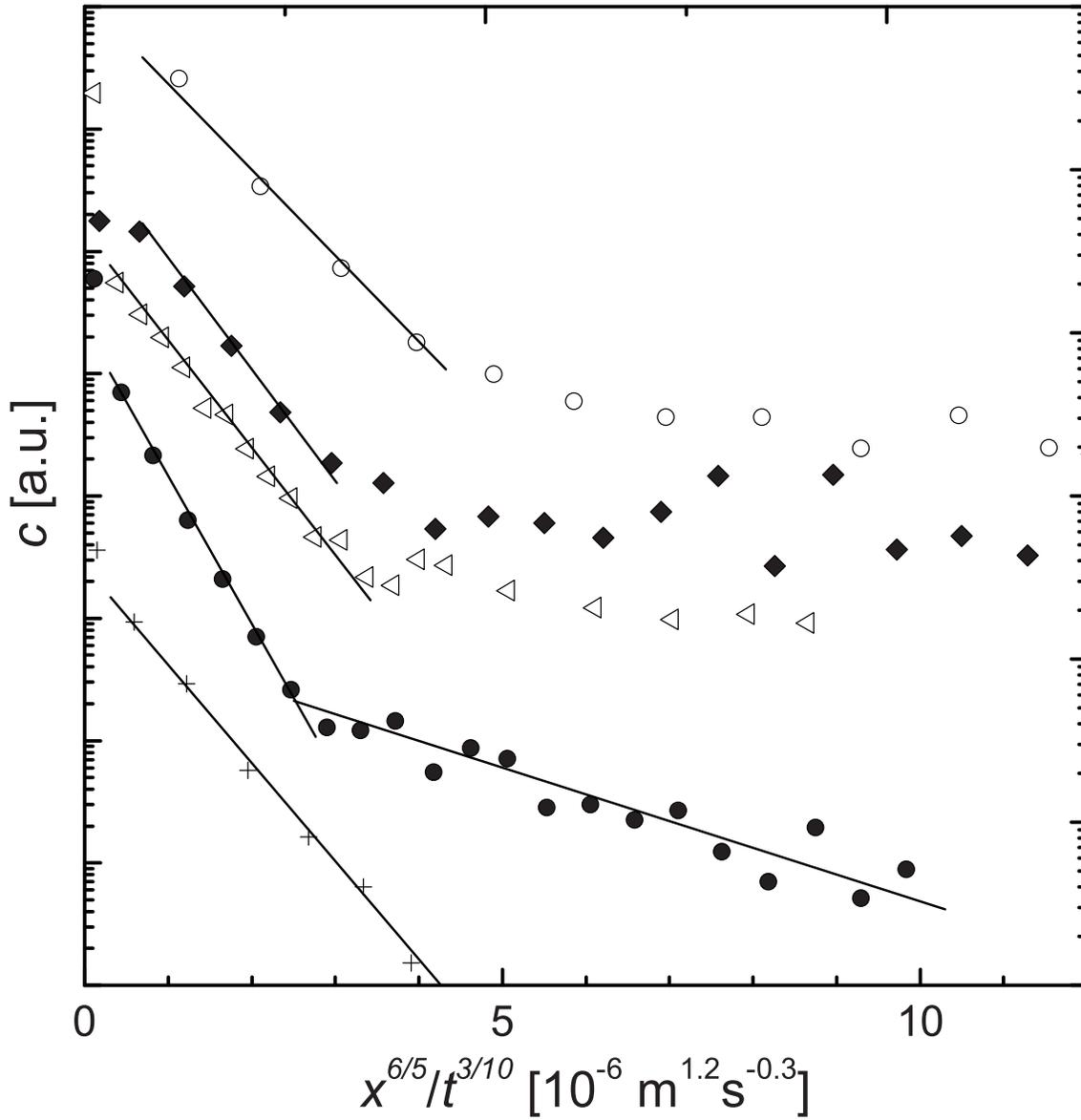
**Abbildung B.2:** Diffusionsprofile aus Abbildung B.1 mit Anpassung von Gleichung 3.4 mit  $f = -0,65$ . Teilweise erfolgte eine Anpassung an beide Profilbereiche. ( $\triangleleft$ ):  $T_D = 593\text{ K}$ ; (+):  $T_D = 653\text{ K}$ ; ( $\bullet$ ):  $T_D = 738\text{ K}$ ; ( $\blacklozenge$ ):  $T_D = 773\text{ K}$ ; ( $\diamond$ ):  $T_D = 773\text{ K}$ .



**Abbildung B.3:** Diffusionsprofile von  $^{59}\text{Fe}$  in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mit geringem Nd-Überschuss ( $\text{Fe}_{82,5}\text{Nd}_{12,2}\text{B}_{5,3}$ ).  $\triangleleft$ :  $T_D = 710\text{ K}, t = 3020400\text{ s}$ ,  $\bullet$ :  $T_D = 838\text{ K}, t = 1800\text{ s}$ ,  $+$ :  $T_D = 873\text{ K}, t = 600\text{ s}$ ,  $\blacklozenge$ :  $T_D = 955\text{ K}, t = 300\text{ s}$ ,  $\circ$ :  $T_D = 958\text{ K}, t = 60\text{ s}$ ,  $\blacktriangle$ :  $T_D = 961\text{ K}, t = 300\text{ s}$ ,  $\square$ :  $T_D = 970\text{ K}, t = 60\text{ s}$ .



**Abbildung B.4:** Diffusionsprofile von  $^{59}\text{Fe}$  in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mit hohem Nd-Überschuss ( $\text{Fe}_{80,8}\text{Nd}_{14,2}\text{B}_{5,0}$ ). +:  $T_D = 689 \text{ K}, t = 8479200 \text{ s}$ , ●:  $T_D = 778 \text{ K}, t = 66600 \text{ s}$ , ◁:  $T_D = 816 \text{ K}, t = 6780 \text{ s}$ , ◆:  $T_D = 833 \text{ K}, t = 2160 \text{ s}$ , ○:  $T_D = 904 \text{ K}, t = 1100 \text{ s}$ .



**Abbildung B.5:** Diffusionsprofile von  $^{59}\text{Fe}$  in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mit hohem Nd-Überschuss ( $\text{Fe}_{80,8}\text{Nd}_{14,2}\text{B}_{5,0}$ ). +:  $T_D = 951\text{ K}, t = 600\text{ s}$ , •:  $T_D = 980\text{ K}, t = 300\text{ s}$ , <:  $T_D = 1000\text{ K}, t = 60\text{ s}$ , ◆:  $T_D = 1053\text{ K}, t = 150\text{ s}$ , ○:  $T_D = 1093\text{ K}, t = 150\text{ s}$ .

# Literaturverzeichnis

- [1] H. Gleiter, in N. Hansen, A. Horsewell, T. Leffers und H. Lilholt (Hg.), *Deformation of Polycrystals: Mechanism and Microstructures* (RisøNat. Lab., Roskilde, 1981), S. 15
- [2] R. Birringer, H. Gleiter, H.-P. Klein und P. Marquardt, *Phys. Lett. A* **102** (1984) 365
- [3] H. V. Swygenhoven, A. Caro und D. Farkas, *Mat. Sci. Eng. A* **309-310** (2001) 440
- [4] H. S. Kim, Y. Estrin und M. B. Bush, *Acta Mater.* **48** (2000) 493
- [5] Y. R. Kolobov, G. P. Grabovetskaya, I. V. Ratochka und K. V. Ivanov, *Nanostr. Mat.* **12** (1999) 1127
- [6] P. Kebabliński, D. Wolf und H. Gleiter, *Interf. Sci.* **6** (1998) 205
- [7] V. Yamakov, D. Wolf, S. R. Phillpot und H. Gleiter, *Acta Mater.* **50** (2002) 61
- [8] N. Wang, Z. Wang, K. T. Aust und U. Erb, *Mat. Sci. Eng. A* **237** (1997) 150
- [9] F. A. Mohamed und Y. Li, *Mat. Sci. Eng. A* **298** (2001) 1
- [10] E. Arzt, *Acta Mater.* **46** (1998) 5611
- [11] A. S. Edelstein und R. C. C. (Eds.), *Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications* (Institute of Physics, Bristol, 1996)
- [12] M. E. McHenry, M. A. Willard und D. E. Laughlin, *Progr. Mat. Sci.* **44** (1999) 291
- [13] G. C. Hadjipanayis, *J. Magn. Magn. Mat.* **200** (1999) 373
- [14] H. Gleiter, *Progr. Mat. Sci.* **33** (1989) 223
- [15] R. Birringer, *Mat. Sci. Eng. A* **117** (1989) 33
- [16] C. C. Koch (Hg.), *Nanostructured Materials: Processing, Properties and Applications* (Noyes Publications, William Andrew Publishing, Norwich, NY, 2002)
- [17] R. Würschum, K. Reimann, S. Groß, A. Kübler, P. Scharwaechter, W. Frank, O. Kruse, H. D. Carstanjen und H.-E-Schaefer, *Phil. Mag. B* **76** (1997) 407

- [18] R. Würschum, K. Reimann und P. Farber, Def. Diff. Forum **143-147** (1997) 1463
- [19] I. Kaur, Y. Mishin und W. Gust, *Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion*, Kap. 5. Diffusion Along Migrating Grain Boundaries (John Wiley & Sons LTD, Baffins Lane, Chichester, England, 1995), S. 303–377
- [20] A. Makino, A. Inoue und T. Masumoto, Mater. Trans. JIM **36** (1995) 924
- [21] G. Herzer, Scr. Metall. Mat. **33** (1995) 1741
- [22] F. Branda, A. Constantini, L. Lanotte und P. Matteazzi, J. Mat. Sci. **32** (1997) 6015
- [23] K. Hono, K. Hiraga, Q. Wang, A. Inoue und T. Sakurai, Acta Metall. Mater. **40** (1992) 2137
- [24] G. Herzer, IEEE Trans. Magn. **30** (1994) 4800
- [25] G. Herzer, IEEE Trans. Magn. **25** (1989) 3327
- [26] L. Néel, J. Phys. Radium **15** (1954) 225
- [27] Vacuumschmelze Hanau, *Selten-Erd-Dauermagnete VACODYM and VACOMAX* (2000)
- [28] O. Gutfleisch, J. Phys. D: Appl. Phys. **33** (2000) R157
- [29] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto und Y. Matsuura, J. Appl. Phys. **55** (1984) 2083
- [30] J. J. Croat, IEEE Trans. Magn. **25** (1989) 3550
- [31] Y. B. Kim, M. J. Kim, J. H. Yang, K. S. Ryu, Y. Li und T. K. Kim, J. Magn. Magn. Mat. **234** (2001) 489
- [32] O. Gutfleisch, A. Kirchner, W. Grünberger, D. Hinz, H. Nagel, P. Thompson, J. N. Chapman, K. H. Mülle, L. Schultz und I. R. Harris, J. Phys. D: Appl. Phys. **31** (1998) 807
- [33] M. Leonowicz und H. A. Davies, Mater. Lett. **19** (1994) 275
- [34] X. Y. Chen, Z. L. Jiang, L. Zhang, C. P. Yang, F. M. Bai, L. Han, H.-M. Chen und J. Zhu, J. Magn. Magn. Mat. **247** (2002) 26

- [35] M. Yamasaki, M. Hamano, H. Mizuguchi, T. Kobayashi, K. Hono, H. Yamamoto und A. Inoue, *Scripta Mater.* **44** (2001) 1375
- [36] C. D. Fuerst und E. G. Brewer, *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 5826
- [37] P. Thompson, O. Gutfleisch, J. N. Chapman und I. R. Harris, *J. Magn. Magn. Mat.* **202** (1999) 53
- [38] H. Kronmüller, *Phys. Bl.* **53** (1997) 437
- [39] D. Goll und H. Kronmüller, *Naturwiss.* **87** (2000) 423
- [40] C. D. Fuerst und E. G. Brewer, *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 5751
- [41] B. Hallems, P. Wollants und J. R. Roos, *J. Phase Equilibria* **16** (1995) 137
- [42] G. Schneider, E.-T. Henig, G. Petzow und H. H. Stadelmaier, *Z. Metallkd.* **773** (1986) 755
- [43] J. Crank, in *The Mathematics of Diffusion* (Oxford University Press, Redwood Books, Trowbridge, Wiltshire, 1975)
- [44] H. Mehrer, *Phys. Stat. Sol. A* **104** (1987) 247
- [45] I. Kaur, Y. Mishin und W. Gust, *Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion* (John Wiley & Sons Ltd., Baffins Lane, Chichester, England, 1995)
- [46] L. G. Harrison, *Trans. Faraday Soc.* **57** (1961) 1191
- [47] M. Salamon, *Diffusion in der B20-Phase FeSi*, Diplomarbeit, Institut für Metallforschung, Universität Münster (1998)
- [48] E. W. Hart, *Acta metall.* **5** (1957) 597
- [49] Y. M. Mishin, *Phys. Stat. Solidi A* **133** (1992) 259
- [50] I. V. Belova und G. E. Murch, *Phil. Mag. A* **81** (2001) 2447
- [51] I. A. Szabó, D. L. Beke und F. J. Kedves, *Phil. Mag. A* **62** (1990) 227
- [52] Y. Mishin und C. Herzig, *Nanostr. Mat.* **6** (1995) 859
- [53] H. S. Levine und C. J. MacCallum, *J. Appl. Phys.* **31** (1960) 595
- [54] I. Kaur, Y. Mishin und W. Gust, Kap. 2. 4. 13. in [45]: Analysis of diffusion kinetics in polycrystalline materials (1995), S. 199–215

- [55] B. S. Bokstein, H. D. Bröse, L. I. Trusov und T. P. Khvostantseva, *Nanostr. Mat.* **6** (1995) 873
- [56] S. V. Divinski, F. Hisiker, Y.-S. Kang, J.-S. Lee und C. Herzig, *Z. Metallkd.* **93** (2002) 265
- [57] L. M. Klinger, L. A. Levin und A. L. Petelin, *Defect Diff. Forum* **143-147** (1997) 1523
- [58] Q. Ma, C. L. Liu, J. B. Adams und R. W. Baluffi, *Acta metall. Mater.* **41** (1993) 143
- [59] M. R. Sørensen, Y. Mishin und A. F. Voter, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 3658
- [60] P. Keblinski, D. Wolf, S. R. Phillpot und H. Gleiter, *Phil. Mag. A* **79** (1999) 2735
- [61] A. Brown und J. W. Edmonds, *Adv. X-ray Anal.* **23** (1980) 361
- [62] P. Scherrer, *Nachr. Göttingen* **2** (1918) 98
- [63] H. H. Tian und M. Atzmon, *Phil. Mag. A* **79** (1999) 1769
- [64] H. P. Klug und L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures*, Kap. 9-2.4 Method of Integral Breadths (New York: Wiley, 1974), S. 661–665
- [65] B. E. Warren, *X-ray diffraction*, Dover, NY (1990)
- [66] E. B. Lederer (Ed.), E. Browne, J. M. Dairiki und R. E. Doebler, *Table of Isotops* (John Wiley & Sons, Chichester, 1978)
- [67] N. R. N. 58, *A Handbook of Radioactivity Measurements Procedures* (National Council on Radiation Protection and Measurements, Washington, D.C., 1978)
- [68] A. Gude und H. Mehrer, *Phil. Mag. A* **76** (1997) 1
- [69] A. Strohm, private Mitteilung
- [70] T. Voss, private Mitteilung
- [71] A. Gude, *Untersuchungen Zur Diffusion in der D0<sub>3</sub>-Phase Fe<sub>3</sub>Si*, Dissertation, Institut für Metallforschung, Universität Münster (1995)
- [72] K. Freitag, *Rad. Eff.* **44** (1979) 185
- [73] Packard Instrument Company, *Liquid Scintillation Analysis, Science and Technology* (1989)

- [74] R. Würschum, P. Farber, R. Dittmar, P. Scharwaechter, W. Frank und H.-E. Schaefer, Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 4918
- [75] R. Würschum, *Struktur und Diffusionseigenschaften nanokristalliner Metalle und Legierungen* (Habilitationsschrift, Fakultät Physik, Universität Stuttgart, 1997)
- [76] C. E. Krill und R. Birringer, *Mathematika-Programm* (1998)
- [77] K. Reimann und R. Würschum, J. Appl. Phys. **81** (1997) 7186
- [78] N. Swanson, Techn. Ber. Circ. 539, IV, 3, Natl. Bur. Stand. (U.S.) (1955)
- [79] Y. P. Yelsukov, P. Barinov und G. N. Konygin, Phys. Met. Metall. **62** (1986) 85
- [80] A. Pundt, G. Hampel und J. Hesse, Condens. Matter **82** (1992) 65
- [81] G. Hampel, A. Pundt und J. Hesse, Condens. Matter **4** (1992) 3195
- [82] B. Gissibl, D. Wilhelm, R. Würschum, H. Herrig, F. Müller, M. Kelsch, K. Reimann, F. Phillipp, H. P. Beck, R. Hempelmann und H.-E. Schaefer, Nanostr. Mat. **9** (1997) 619
- [83] A. Inoue, A. Takeuchi, A. Makino und T. Masumoto, Sci. Rep. RITU A **42** (1996) 143
- [84] R. Rempel, S. Herth, R. Würschum und H.-E.-Schaefer (2003), unveröffentlicht
- [85] M. Renko, A. Osojnik und V. Hudnik, Fresenius J. Anal. Chem. **351** (1995) 610
- [86] K. G. Knoch, B. Reinsch und G. Petzow, Z. Metallkd. **85** (1994) 350
- [87] B. Grieb, E.-T. Henig, G. Schneider, G. Knoch, G. Petzow und D. de Mooij, Powder Metall. **35** (1992) 221
- [88] F. J. G. Landgraf, F. P. Missell, G. Knoch, B. Grieb und E.-T. Henig, J. Appl. Phys. **70** (1991) 6107
- [89] O. Gutfleisch, L. R. de Angelo, P. McGuinness und I. R. Harris, Z. Metallkd. **87** (1996) 963
- [90] A. Kirchner, W. Grünberger, O. Gutfleisch, V. Neu, K.-H. Müller und L. Schultz, J. Phys. D: Appl. Phys. **31** (1998) 1660

- [91] Y. Matsuura, S. Hirose, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa und K. Osamura, Jap. J. Appl. Phys. **24** (1985) L635
- [92] F. Ziegler, J. P. Biersack und U. Littmark, *Stopping Power and Ranges of Ions in Matter* (Pergamon Press, New York, 1985)
- [93] M. Lübbehusen und H. Mehrer, Acta Metall. Mater. **38** (1990) 283
- [94] T. Michel, *Atomare Diffusion in stabilisierten nanokristallinen Materialien*, Universität Stuttgart, Diplomarbeit (1998)
- [95] R. Würschum, T. Michel, P. Scharwaechter, W. Frank und H.-E. Schaefer, Nanostr. Mat. **12** (1999) 555
- [96] S. Herth, T. Michel, H. Tanimoto, M. Eggersmann, R. Dittmar, H.-E. Schaefer, W. Frank und R. Würschum, Defect Diff. Forum **194-199** (2001) 1199
- [97] J. Bernardini, P. Gas, E. D. Hondros und M. P. Seah, Proc. R. Soc. London A **379** (1982) 159
- [98] S. V. Divinski, F. Hisker, Y.-S. Kang, J.-S. Lee und C. Herzig, Z. Metallkd. **93** (2002) 256
- [99] R. Würschum, *Struktur und Diffusionseigenschaften nanokristalliner Metalle und Legierungen*, Kap. 5.1.3. Diffusion in nanokristallinem  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Cu}_3\text{Nb}_1$  (Finemet) (Universität Stuttgart, Habilitationsschrift, 1997), S. 127–138
- [100] H. Tanimoto, L. Pasquini, R. Prümmer, H. Kronmüller und H.-E. Schaefer, Scripta Mater. **42** (2000) 961
- [101] W. Gust, S. Mayer, A. Bögel und B. Predel, J. Physique C4 **46** (1985) 537
- [102] Y. Zhang, K. Hono, A. Inoue und T. Sakurai, Mat. Sci. Eng. A **217/218** (1996) 407
- [103] W. Ulfert, J. Horváth und W. Frank, Cryst. Lattice Defects Amorphous Mater. **18** (1989) 519
- [104] J. Pavlovský und J. Čermák, Scr. Mat. Mater. **30** (1994) 1317
- [105] J. Horváth, J. Ott, K. Pfahler und W. Ulfert, Mater. Sci. Eng. **97** (1988) 409

- [106] P. Scharwaechter, W. Frank und H. Kronmüller, Z. Metallkd. **87** (1996) 885
- [107] R. S. Averback, MRS Bull. **16** (1991) 47
- [108] W. Dörner und H. Mehrer, Phys. Rev. B **44** (1991) 101
- [109] K. Hoshino, R. S. Averback, H. Hahn und S. J. Rothman, J. Mater. Res. **3** (1988) 55
- [110] K. Pfahler, J. Horváth und W. Frank, Cryst. Lattice Defects Amorphous Mater. **18** (1987) 519
- [111] J. Horváth und H. Mehrer, Cryst. Lattice Defects Amorphous Mater. **13** (1986) 1
- [112] K. Yamada, Y. Iijima und K. Fukamichi, J. Mater. Res. **8** (1993) 2231
- [113] A. K. Tyagi, M.-P. Macht und V. Naundorf, Acta Metall. Mater. **39** (1991) 609
- [114] M. Tomut und H. Chiriac, Mat. Sci. Eng. A **304-306** (2001) 272
- [115] R. A. Khairulin, S. V. Stankus und P. P. Bezverkhy, J. All. Comp. **312** (2000) 211
- [116] I. Egry, G. Lohöfer, I. Seyhan, S. Schneider und B. Feuerbacher, Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 462
- [117] A. Feinauer und G. Majer, Phys. Rev. B **64** (2001) 134302
- [118] A. Feinauer, G. Majer und A. Seeger, J. Phys.: Condens. Matter **6** (1994) L355
- [119] A. Feinauer, T. Pfiz, M. Hampele, T. Dippel und A. Seeger, *Immiscible Liquid Metals and Organics* (DGM-Informationsgesellschaft, Oberursel, 1993), S. 145
- [120] A. Feinauer, G. Majer und A. Seeger, Defect Diffus. Forum **143-147** (1997) 881
- [121] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie* (VCH-Verlagsgemeinschaft mbH, Weinheim, Deutschland, 1990)
- [122] O. Tomagnini, F. Ercolessi, S. Iarlori, F. D. D. Tolla und E. Tosatti, Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 1118

- [123] B. Hofmann und H. Kronmüller, *J. Magn. Magn. Mat.* **152** (1996) 91
- [124] H. Fujimori, H. Morita, Y. Obi und S. Ohta, in *Amorphous Magnetism II* (Plenum Press, New York and London, 1977)
- [125] R. Raj und C. K. Chyung, *Scripta Metall.* **29** (1980) 159
- [126] W. Grünberger, D. Hinz, A. Kirchner, K.-H. Müller und L. Schultz, *J. All. Comp.* **257** (1997) 293
- [127] M. Emura, A. M. Severino, A. D. Santos und F. P. Missell, *IEEE Trans. Magn.* **30** (1994) 4785
- [128] A. Lovas, L. F. Kiss, B. Varga, P. Kamasa, I. Balogh und I. Bakonyi, *J. Phys. IV France* **8** (1998) Pr2: 291
- [129] G. Herzer, *Mat. Sci. Eng. A* **181-182** (1994) 876
- [130] M. Xiao und Q. P. Kong, *Scripta Mater.* **36** (1997) 299
- [131] Q. P. Kong, B. Cai und M. L. Xiao, *Mat. Sci. Eng. A* **234-236** (1997) 91
- [132] H. Kronmüller und D. Goll, *Scripta Mater.* **47** (2002) 551
- [133] V. Barbe, *Struktur der Grenzflächen in Nanokristallinen Hartmagneten und Diffusion*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, Institut für Theoretische und Angewandte Physik (2002)
- [134] V. Barbe, W. Sprengel, S. Herth, H.-E. Schaefer und R. Würschum (2003), unveröffentlicht
- [135] F. R. N. Nabarro, in *Report of a Conference on the Strength of Solids* (The Physical Society, London, 1948), S. 75–90
- [136] C. Herring, *J. Appl. Phys.* **21** (1950) 437
- [137] R. L. Coble, *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 1679
- [138] M. F. Ashby, *Acta Metall.* **20** (1972) 887
- [139] I. Kaur und W. Gust, *Handbook of Grain and Interphase Boundary Diffusion Data* (Ziegler, Stuttgart, 1989)
- [140] A. R. Wazzan, *J. Appl. Phys.* **36** (1965) 3596
- [141] B. Cai, Q.-P. Kong, L. Lu und K. Lu, *Scripta Mater.* **41** (1999) 755

- [142] W. Dickenscheid, R. Birringer, H. Gleiter, O. Kanert, B. Michel und B. Günther, *Sol. Stat. Commun.* **79** (1991) 683
- [143] J. Horváth, R. Birringer und H. Gleiter, *Sol. Stat. Comm.* **62** (1987) 319
- [144] T. Surholt und C. Herzig, *Defect Diff. Forum* **143-147** (1997) 1391
- [145] K. V. Ivanov, I. V. Ratochka und Y. R. Kolobov, *Nanostr. Mat.* **12** (1999) 947
- [146] Y. R. Kolobov, G. P. Grabovetskaya, K. V. Ivanov und M. B. Ivanov, *Interf. Sci.* **10** (2002) 31