

„Spotte nicht über denjenigen, der einen Schritt zurück macht
- er könnte Anlauf nehmen.“
(Autor unbekannt)

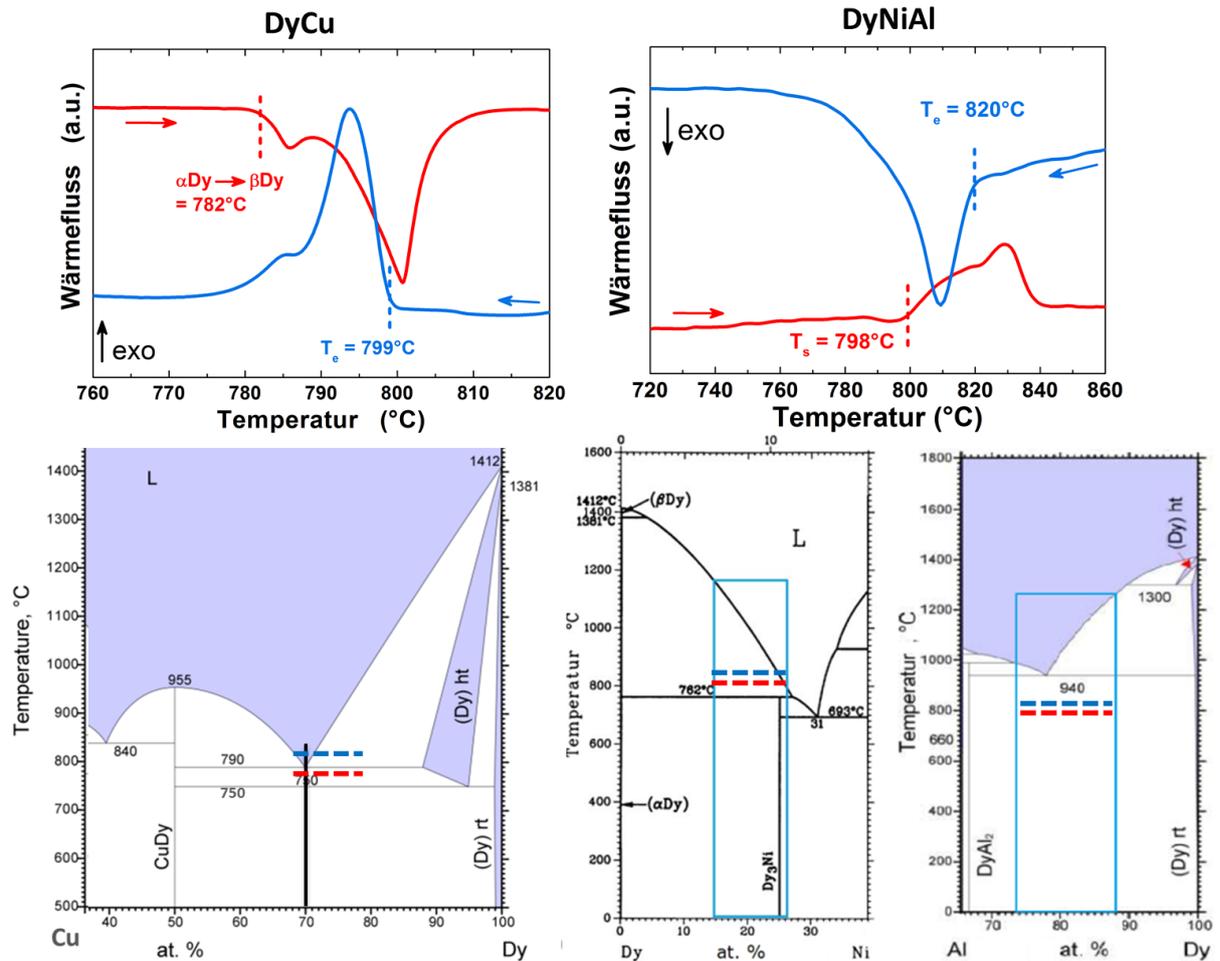


Abbildung 6.5.: DSC-Analysen (oben) von rascherstarrten Bändern aus DyCu und DyNiAl für eine Heizrate von 5 K/min bzw. 10 K/min, sowie Phasendiagramme (unten) für DyCu [Subramanian90], DyNi [Massalski90] und DyAl [Okamoto00]. Die durchgehenden und gestrichelten Linien in den Phasendiagrammen geben den gemessenen Temperaturbereich, sowie die gemessenen Schmelz- (T_s) und Erstarrungstemperaturen (T_e) an. Die blauen Rechtecke kennzeichnen den Kompositionsbereich für DyNiAl.

führt und mit den entsprechenden Phasendiagrammen verglichen. In Abbildung 6.5 sind die Ergebnisse für die rascherstarrten DyCu- und DyNiAl-Bänder exemplarisch gegenübergestellt. Für DyCu zeigt sich beim Aufheizen und Abkühlen ein stark endothermes bzw. exothermes Signal, das dem Aufschmelzen bzw. Erstarren des $\text{Dy}_{70}\text{Cu}_{30}$ -Eutektikums zugeordnet werden kann. Eine kleine Schulter vor dem eigentlichen Aufschmelzsignal deutet auf den strukturellen Übergang von der αDy - zur βDy -Phase bei 782°C hin. Durch diese Überlagerung ist eine exakte Bestimmung der Schmelztemperatur beim Aufheizen nicht möglich. Beim Abkühlen ergibt sich eine Erstarrungstemperatur von 799°C , die bei guter Kalibrierung idealerweise der Schmelztemperatur entspricht. Eine Abweichung von 9°C gegenüber dem Phasendiagramm liegt im Rahmen der Toleranzgrenze dieser

Tabelle 6.1.: Gegenüberstellung der chemischen Zusammensetzung aus der EDX Analyse, der Dichte ρ_A , der Suszeptibilität χ , der Schmelz- bzw. Erstarrungstemperatur T_s^{DSC} bzw. T_e^{DSC} aus der DSC-Analyse, der Schmelztemperatur aus den Phasendiagrammen T_s sowie der Gesamtanteil an Seltenerden $SE\%$ als auch der Anteil an schweren Seltenerden $SSE\%$ für die verwendeten rascherstarteten Bänder.

Legierung (at.%)	EDX (at.%)	ρ (g/cm ³)	χ (10 ⁻³)
Nd ₆₀ Cu ₄₀	Nd _{60,7} Cu _{39,3}	7,28	2,6
Nd ₇₀ Cu ₃₀	Nd _{70,7} Cu _{29,3}	7,18	2,3
Nd ₈₀ Cu ₂₀	Nd _{81,3} Cu _{18,8}	7,11	2,4
Nd ₈₅ Al ₁₅	Nd _{84,4} Al _{15,6}	6,76	3,1
Dy ₇₀ Cu ₃₀	Dy _{70,2} Cu _{29,8}	8,76	58,6
Dy ₇₃ Ni _{9,5} Al _{17,5}	Dy _{73,7} Ni _{13,2} Al _{13,1}	8,05	32,8
Tb ₇₀ Cu ₃₀	-	8,48	-
Dy ₂₀ Nd ₅₀ Cu ₃₀	-	-	-
Tb ₂₀ Nd ₅₀ Cu ₃₀	-	7,52	-

Legierung (at.%)	T _s ^{DSC} bzw. T _e ^{DSC} (°C)	T _s (°C)	SE% (m.%)	SSE% (m.%)
Nd ₆₀ Cu ₄₀	517	520	77,3	0
Nd ₇₀ Cu ₃₀	512	520	84,1	0
Nd ₈₀ Cu ₂₀	517	520	90,1	0
Nd ₈₅ Al ₁₅	640	635	96,8	0
Dy ₇₀ Cu ₃₀	799	790	85,7	85,7
Dy ₇₃ Ni _{9,5} Al _{17,5}	798-820	-	92,0	92,0
Tb ₇₀ Cu ₃₀	-	730	85,4	85,4
Dy ₂₀ Nd ₅₀ Cu ₃₀	555	-	84,6	26,3
Tb ₂₀ Nd ₅₀ Cu ₃₀	527	-	84,5	25,8

Messmethodik, wonach die gemessenen Werte als glaubwürdig eingestuft werden können.

Für DyNiAl zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Allerdings ist hier der Schmelzbereich aufgrund verschiedener Phasen mit leicht unterschiedlicher Komposition und somit unterschiedlichen Schmelzpunkten (Abbildung 6.4) deutlich breiter und die Erstarrungstemperatur mit 820 °C etwas höher als für DyCu. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Angaben aus den binären Phasendiagrammen für Dy-Ni und Dy-Al, wonach die Schmelztemperatur der DyNiAl-Legierung zwischen den eutektischen Temperaturen der Dy₆₉Ni₃₁ (693 °C)- und Dy₇₈Al₂₂ (940 °C)-Legierung zu erwarten ist. Die DSC Analysen der Nd-haltigen Legierungen und die dazugehörigen Phasendiagramme [Subramanian88, Okamoto91] sind dem Anhang zu entnehmen. Die Zusammenfassung aller relevanten Größen der niedrigschmelzenden Legierungen befindet sich in Tabelle 6.1.

6.2. Korngrenzendiffusion am Beispiel von $\text{Dy}_{70}\text{Cu}_{30}$

Das folgende Kapitel enthält eine detaillierte Beschreibung des GBDP in heißkompaktierten und gestauchten Magneten unter Verwendung von DyCu-Pulver. Des Weiteren wird ein kurzer Vergleich mit den Legierungen DyNiAl, NdCu sowie NdAl an Hand der magnetischen Eigenschaften der heißkompaktierten Magnete gezogen.

6.2.1. Heißkompaktierte Magnete aus beschichteten Nd-Fe-B-Pulvern

Um die nötige Diffusionslänge so gering wie möglich zu halten und um die Restriktion der Probengröße zu vermeiden, wurde die Methode I, d.h. die Beschichtung der Ausgangspulver, verwendet (vergleiche Abbildung 2.9 in Kapitel 2.4.2). Dazu sind die rascherstarten Bänder in der Argonbox gemörsert, auf eine maximale Partikelgröße von $250\ \mu\text{m}$ gesiebt und mit dem MQU-F-Ausgangspulver gemischt worden. Danach erfolgte das Heißkompaktieren unter den Standardprozessbedingungen (siehe Kapitel 3.1.2).

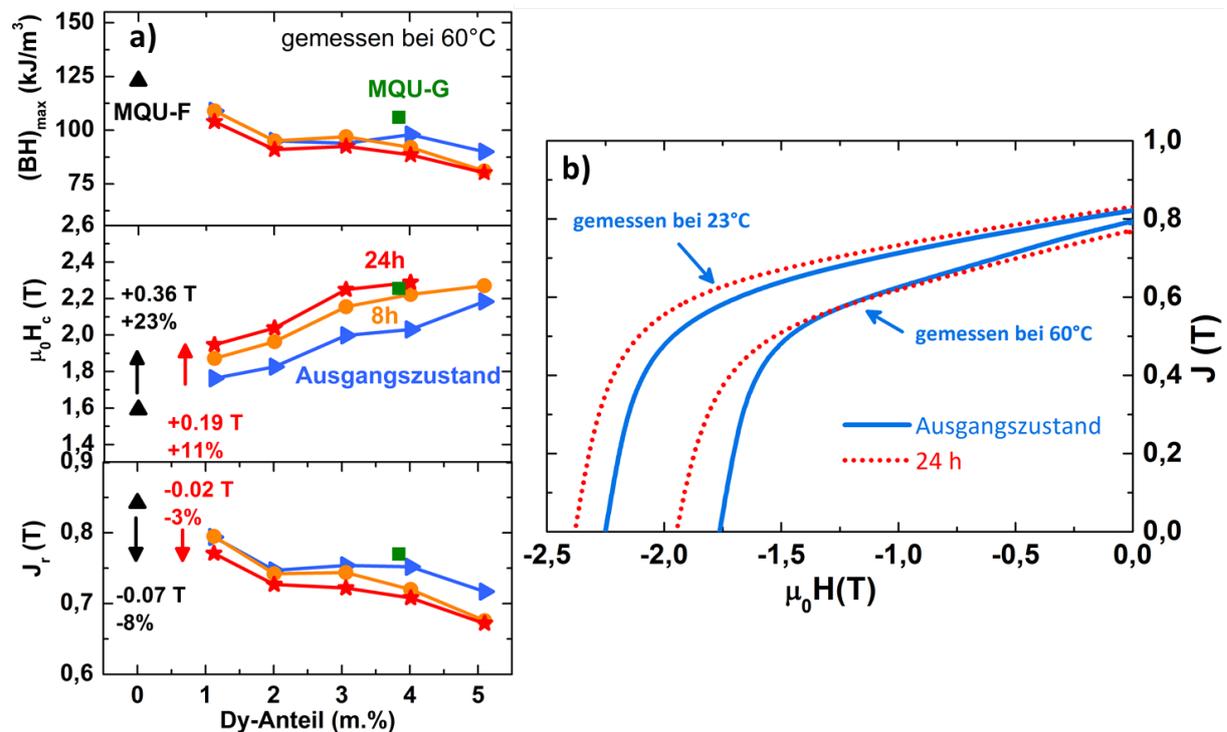


Abbildung 6.6.: a) Maximales Energieprodukt $(BH)_{max}$, Koerzitivfeldstärke $\mu_0 H_c$ und Remanenz J_r bei 60 °C als Funktion des Dy-Anteils sowie b) Entmagnetisierungskurven für eine heißkompaktierte Probe mit DyCu (1,1 m.%Dy) bei 23 °C und 60 °C vor und nach einer Wärmebehandlung bei 600 °C.

Magnetische Eigenschaften

In Abbildung 6.6a zeigt sich, dass mit höherem DyCu- bzw. Dy-Anteil H_c ansteigt und die Remanenz sowie das Energieprodukt abfällt. Die Reduzierung in der Remanenz lässt sich durch den zusätzlichen Eintrag paramagnetischen Materials (DyCu) erklären. Da die Dichte von $\text{Dy}_{70}\text{Cu}_{30}$ ($8,76 \text{ g/cm}^3$) in der gleichen Größenordnung mit der Dichte der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase ($7,55 \text{ g/cm}^3$) ist, skaliert der Rückgang in J_r linear mit dem hinzugegebenen Gewichtsanteil der niedrigschmelzenden Legierung. Eine anschließende Wärmebehandlung bei 600°C bewirkt über den gesamten Dy-Konzentrationsbereich eine parallele Verschiebung der Koerzitivfeldstärken zu höheren Werten. In den Entmagnetisierungskurven zeigt sich exemplarisch für eine Probe mit 1,1 m.%Dy, dass sich die Gestalt der Hysterese während der Wärmebehandlung nicht ändert und die Remanenz vergleichbare Werte beibehält (Abbildung 6.6b). Die Menge an DyCu hat keinen Einfluss auf den absoluten Betrag, den die Koerzitivfeldstärke, auf Grund der Wärmebehandlung, ansteigt. Ein maximaler Anstieg in der Koerzitivfeldstärke von 23 % gegenüber der Dy-freien Referenzprobe kann nach einer 24-stündigen Wärmebehandlung unter Verwendung von 1,1 m.%Dy

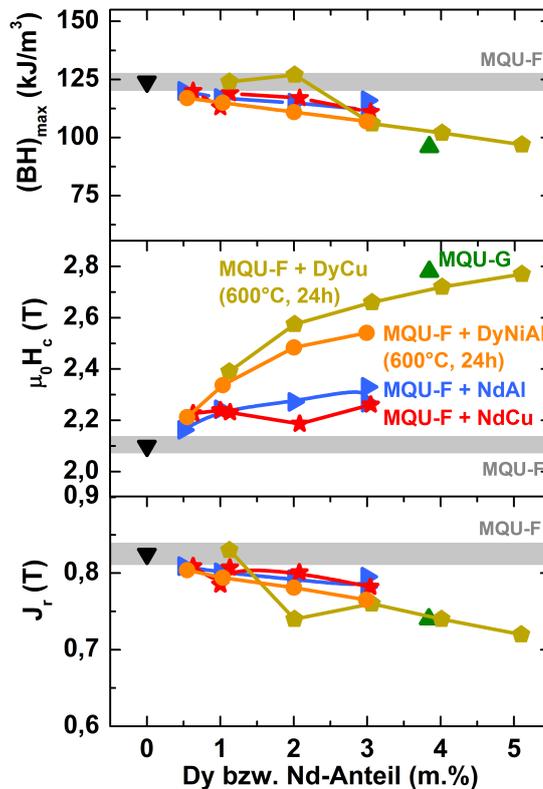


Abbildung 6.7.: a) Maximales Energieprodukt $(BH)_{max}$, Koerzitivfeldstärke $\mu_0 H_c$ und Remanenz J_r als Funktion des Dy-Anteils für verschiedene Legierungszusätze im Ausgangszustand bzw. nach einer Wärmebehandlung. Die grauen Balken entsprechen der Standardabweichung von 10 Dy-freien Referenzmagneten.

erzielt werden. Bei den Absolutwerten und den prozentualen Anstiegen ist zu beachten, dass die Messungen bei 60 °C durchgeführt wurden, da der verwendete Permagraph auf Koerzitivfeldstärken von 2,5 T begrenzt war und diese Grenze bereits durch Zugabe von 2 m.%Dy bei Raumtemperatur überschritten wurde. Bei Raumtemperatur beträgt der effektive Anstieg für 1,1 m.%Dy gemessen in einem Pulsmagnetometer 0,29 T/m.%Dy und liegt damit deutlich über dem Referenzwert für die MQU-G-Probe mit 0,2 T/m.%Dy.

In Analogie zur DyCu-Legierung zeigt sich in Abbildung 6.7, dass für DyNiAl, NdAl und NdCu die Koerzitivfeldstärken nach dem Kompaktieren gegenüber der MQU-F-Referenzprobe (grauer Balken) ebenfalls erhöht und die Remanenz reduziert ist. Für die Nd-haltigen Legierungen führt eine anschließende Wärmebehandlung zu keiner Verbesserung in H_c . Es scheint, dass eine zusätzliche Entkopplung durch Zugabe von weiterem Nd bei der bereits sehr Nd-reichen MQU-F-Ausgangslegierung nur einen begrenzten positiven Effekt erzielt. Die DyNiAl-Legierung zeigt in Abbildung 6.7 einen ähnlichen Verlauf wie die DyCu-Legierung, allerdings fallen die Koerzitivfeldstärken etwas geringer aus. Dies lässt sich zum einen durch den höheren Schmelzpunkt der DyNiAl- im Vergleich zur DyCu-Legierung erklären (vergleiche Tabelle 6.1). Zum anderen ist bekannt, dass die Zugabe von Cu und Al für geringe Konzentrationen einen Anstieg in H_c durch eine bessere Benetzung der Korngrenzen bewirkt (vergleiche Kapitel 2.2.1). Für Ni ist dieser Effekt nicht bekannt, führt aber bei Einbau in die 2-14-1-Körner zu einer Reduzierung der Sättigungsmagnetisierung. Im Vergleich zu DyNiAl- ist die DyCu-Legierung auf Grund der höheren Koerzitivfeldstärken in Kombination mit einem geringeren Dy-Anteil effektiver und wurde daher für die weiteren Untersuchungen des GBDP herangezogen.

Gefügeübersicht

Gefügeanalysen haben ergeben, dass sich trotz annähernd gleichverteilter Partikelgrößen zwischen dem MQU-F-Ausgangspulver große Dy-Cu-reiche Einschlüsse bilden, die Verteilung innerhalb der Probe jedoch homogener ist, als für DyF₃. Ähnlich den Untersuchungen an Dy-freien Referenzmagneten, sind auch in Abbildung 6.8a die Bandgrenzen (helle Bereiche) gut von den Bändern (dunkle Bereiche) unterscheidbar. EDX-Karten zeigen Dy-Nd-Cu reiche Einschlüsse mit geringen Fe- und O-Anteilen. Eine signifikante Diffusion in die Bänder ist nicht zu erkennen. Nach einer 24-stündigen Wärmebehandlung bei 600 °C haben sich an den Bandgrenzen zahlreiche Nd-O-reiche Ausscheidungen gebildet (Abbildung 6.8b). Des Weiteren deuten die Intensitätsgradienten in der Dy-Karte darauf hin, dass Dy teilweise aus den Einschlüssen in die Bänder hineindiffundiert ist. Allerdings kann durch das große Aktivierungsvolumen des Elektronenstrahls der starke Kontrast auch von Dy-Einschlüssen unterhalb der Probenoberfläche kommen.

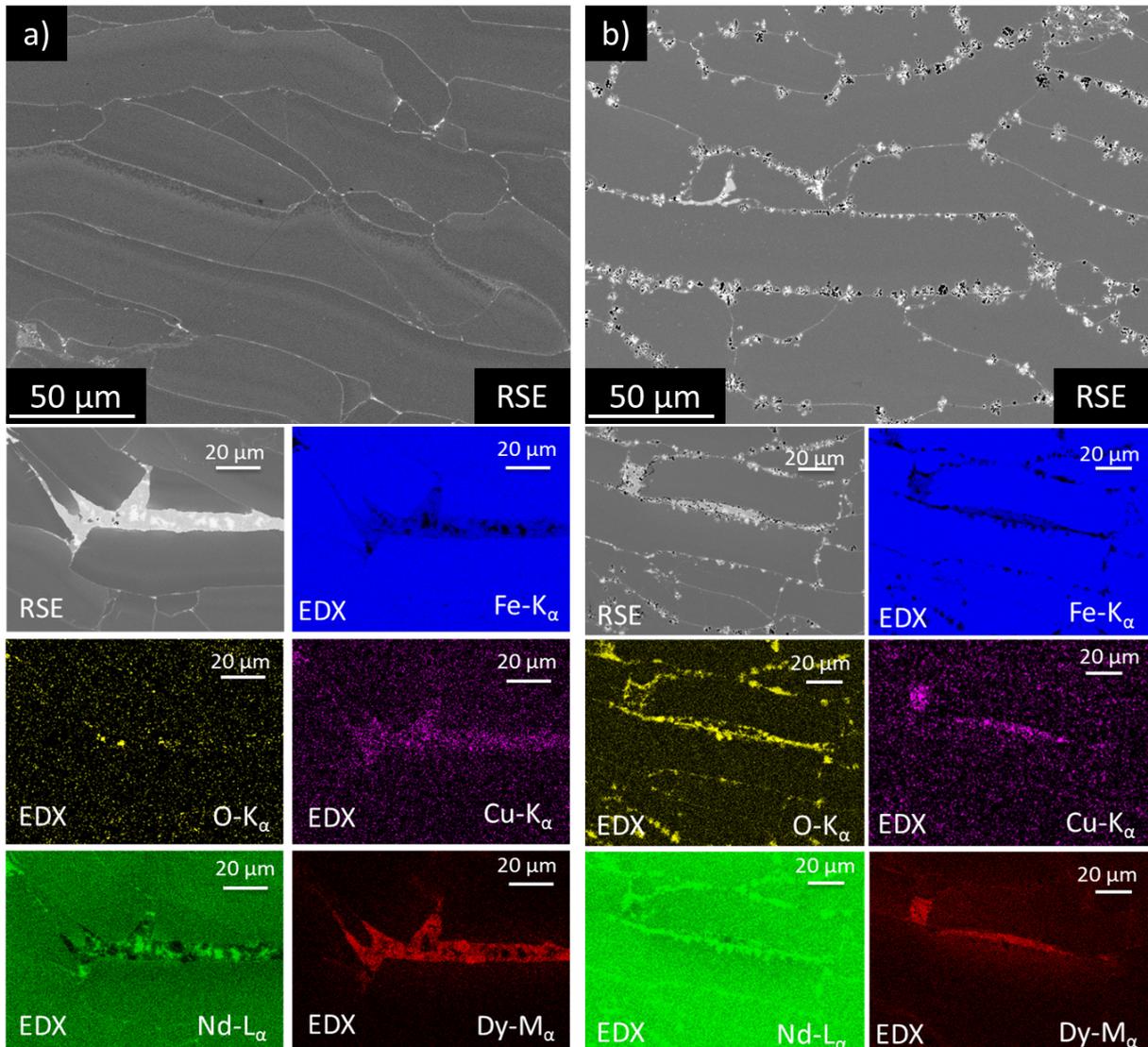


Abbildung 6.8.: RSE-Aufnahmen sowie EDX-Karten für verschiedene charakteristische Element-Linien an polierten Oberflächen einer heißkompaktierten Probe mit DyCu (2,0 m.%Dy) a) vor und b) nach einer 24 h-Wärmebehandlung bei 600 °C.

TEM-Untersuchung vor einer Wärmebehandlung sowie TEM in-situ Experiment

STEM-EDX Untersuchungen in Abbildung 6.9 zeigen, dass bereits vor einer Wärmebehandlung nahe der Bandgrenzen sich Dy-reiche Hüllen um die einzelnen Körner gebildet haben, die den Anstieg in der Koerzitivfeldstärke erklären. Dies beweist, dass bereits nach 2-minütigem Heißkompaktieren bei 725 °C Dy entlang der Korngrenzen auf der Mikrometerskala diffundiert ist, obwohl die DyCu-Legierung bei dieser Temperatur noch im festen Zustand ist. EDX-Analysen haben ergeben, dass auch geringe Mengen Fe und Co in dem DyCu-reichen Einschluss nahe der säulenartigen Bandgrenze enthalten sind. Die Fe-Anreicherungen in den Korngrenzen sind auf die Überlagerung des Fe-K_α- mit der Dy-

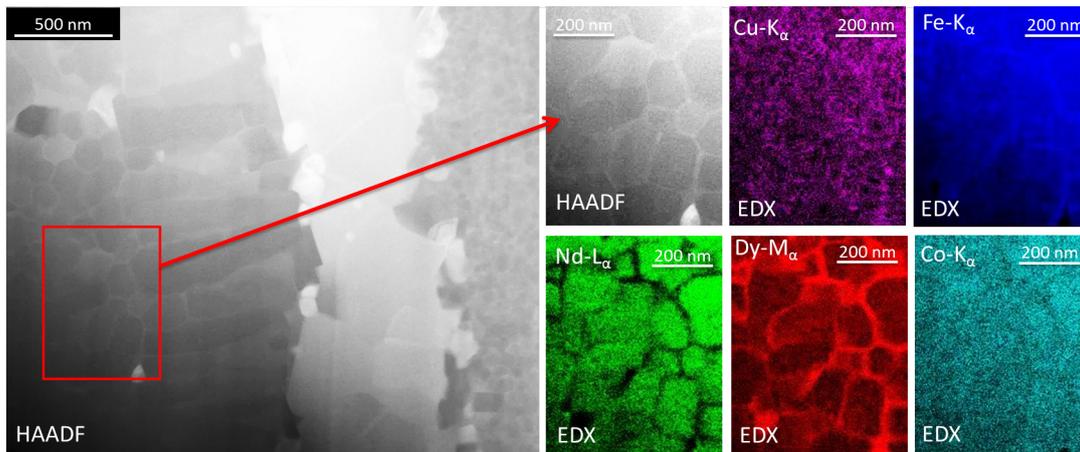


Abbildung 6.9.: STEM-Aufnahmen einer heißkompaktierten Probe mit DyCu (2,0 m.%Dy) vor einer Wärmebehandlung sowie EDX-Karten für verschiedene charakteristische Element-Linien.

L α -Linie zurückzuführen. Um die Dy-Diffusion während der Wärmebehandlung in-situ zu beobachten, wurde die Lamelle im TEM bei 600 °C angelassen und simultan HAADF-Bilder aufgenommen. Allerdings zeigt sich bereits nach wenigen Minuten eine starke C-Kontamination die dem verwendeten Heizchip zugeschrieben wurde. Diese Kontaminationen verstärkten sich im Laufe des Experiments zunehmend, weswegen die Untersuchungen nach 330 min abgebrochen wurden. Im Anschluss daran wurden EDX-Karten an der selben Probenstelle aufgenommen. Allerdings hat sich gezeigt, dass bei einer dünnen Lamelle die Oberflächeneffekte dominieren und eine Visualisierung der Korngrendendiffusion nicht möglich war. Die entsprechenden Abbildungen können dem Anhang entnommen werden.

HR-TEM-Untersuchungen der Korngrenzen nach einer Wärmebehandlung

Da mit Hilfe des in-situ Experiments keine Dy-Diffusion angeregt werden konnte, wurden Lamellen aus der in Abbildung 6.8b dargestellten Probe, die für 24 h bei 600 °C ausgelagert wurde, herauspräpariert. Diesbezüglich wurde eine Bandgrenze gewählt, die laut REM-EDX-Analyse kein Dy aufweist. Die Bandgrenze zeigt zwei parallel verlaufende Bereiche aus den bereits erwähnten säulenartigen Körnern, die von einer schmalen kontrastreichen Schicht getrennt sind (Abbildung 6.10). Die zwei parallelen Schichten aus säulenartiger Körnern geben Aufschluss darüber, dass hier anders als an den Dy-freien Referenzmagneten (vergleiche Abbildung 4.3 in Kapitel 4.1.1) zwei gleichartige Bandgrenzen aneinander liegen. Trotz des fehlenden Dy-Signals in der REM-EDX-Analyse zeigt Abbildung 6.11, dass mittels TEM eine Dy-, Cu- und Ga-Anreicherung in den Korngrenzen eindeutig nachzuweisen ist. Weiterhin ist zu erwähnen, dass die komplette Bandbreite von sehr schmalen bis sehr breiten Dy-reichen Hüllen beobachtet wurde. Das kleinste Korn an der

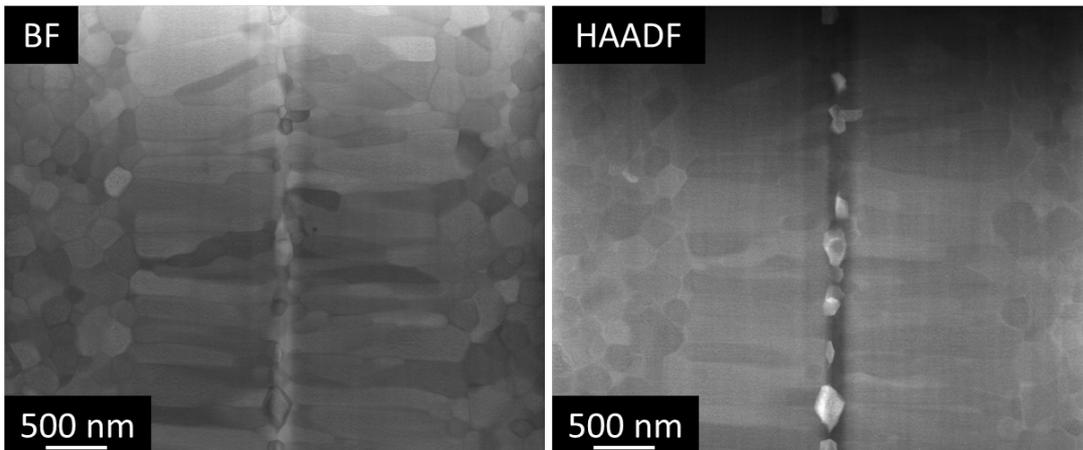


Abbildung 6.10.: STEM-Aufnahmen einer Bandgrenze in einer heißkompaktierten Probe mit DyCu (2,0 m.%Dy) nach einer 24 h-Wärmebehandlung bei 600 °C.

eine Dy-Hüllenstruktur zu erkennen war, betrug ca. 100 nm. Auf Grund des lokalen Informationscharakters des TEM und der starken Inhomogenitäten der Probe, kann in diesem ex-situ-Experiment keine Schlussfolgerung bezüglich der Diffusionweite gezogen werden.

Um die Elementanreicherungen in den Korngrenzen lokal zu trennen, wurden hochaufgelöste TEM-Bilder, an der in Abbildung 6.11 mit einem Pfeil markierten Stelle, aufgenommen (Abbildung 6.12a) und ein Linienprofil mit einer Schrittweite von 1 nm über

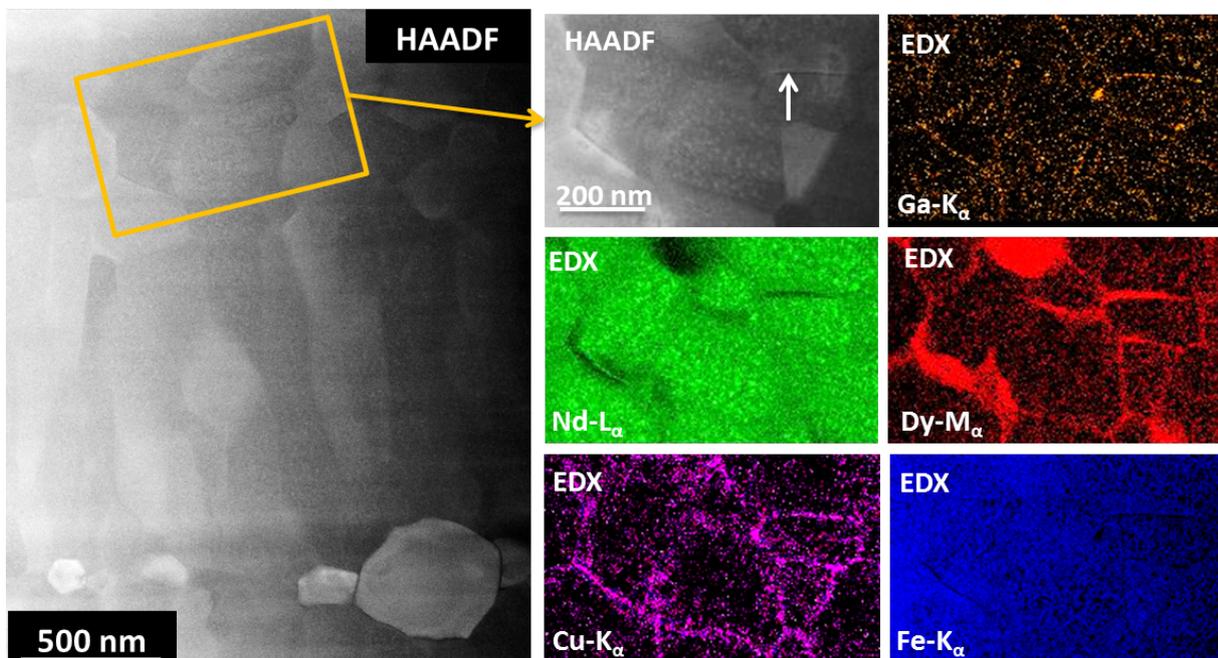


Abbildung 6.11.: STEM-Aufnahmen einer heißkompaktierten Probe mit DyCu (2,0 m.%Dy) nach einer 24 h-Wärmebehandlung bei 600 °C, sowie EDX Karten für verschiedene charakteristische Element-Linien.

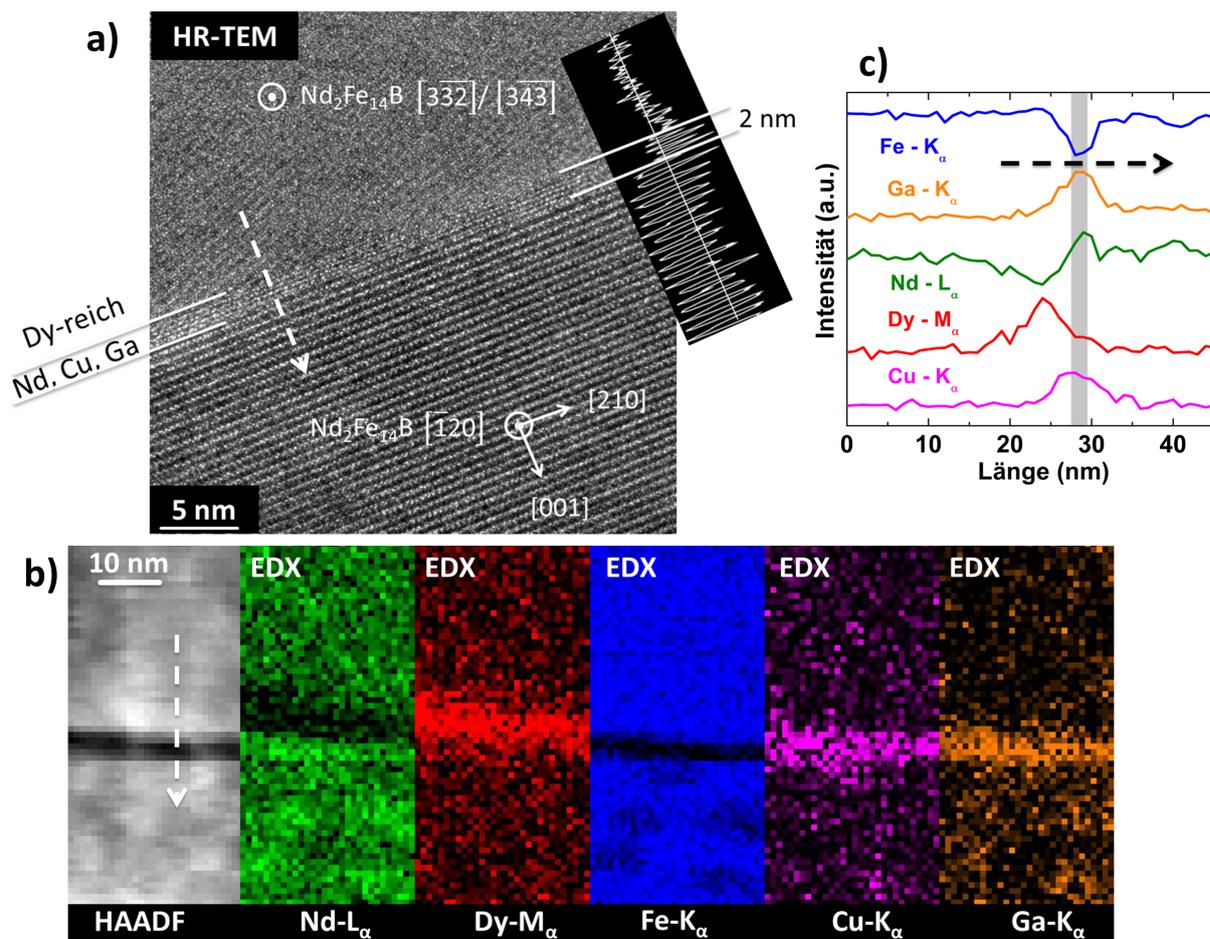


Abbildung 6.12.: a) HR-TEM-Aufnahmen einer heißkompaktierten Probe mit DyCu (2,0 m.%Dy) nach einer 24 h-Wärmebehandlung bei 600 °C, sowie b) STEM-HAADF-Aufnahmen und EDX-Karten für verschiedene charakteristische Element-Linien. In c) sind die aufsummierten Intensitätsprofile eines 10 nm breiten Linienprofils dargestellt.

die Korngrenze hinweg aufgezeichnet (Abbildung 6.12b und c). In Abbildung 6.12a zeigt sich eine 2 nm breite Korngrenze zwischen zwei $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körnern. Das periodische Gitter deutet auf eine Kristallinität der Korngrenze hin, auch wenn für eine Breite von 2 nm diese Einordnung kritisch zu betrachten ist. Die Breite der Korngrenzen ist vergleichbar mit der Austauschlänge l_{ex} für die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase (1,28 nm) sowie der $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase (1,37 nm) und sollte demnach ausreichen, um die beiden Körner voneinander magnetisch zu entkoppeln. EDX-Karten des Linienprofils zeigen eine lokale Nd-, Cu- und Ga-Anreicherung und eine Fe-Verarmung in der Korngrenze. Anhand der aufsummierten Intensitätsprofile in Abbildung 6.12c lässt sich erkennen, dass Dy nur links von der Korngrenze (grauer Balken) bzw. in Abbildung 6.12a nur im oberen Korn angereichert ist. Eine Diffusion in das $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Korn entlang der stufenlosen $[001]$ -Richtung ist unterdrückt und es bildet sich keine Dy-reiche Hülle aus. Dies zeigt, dass die Diffusion in die Körner auf der Nanoskala

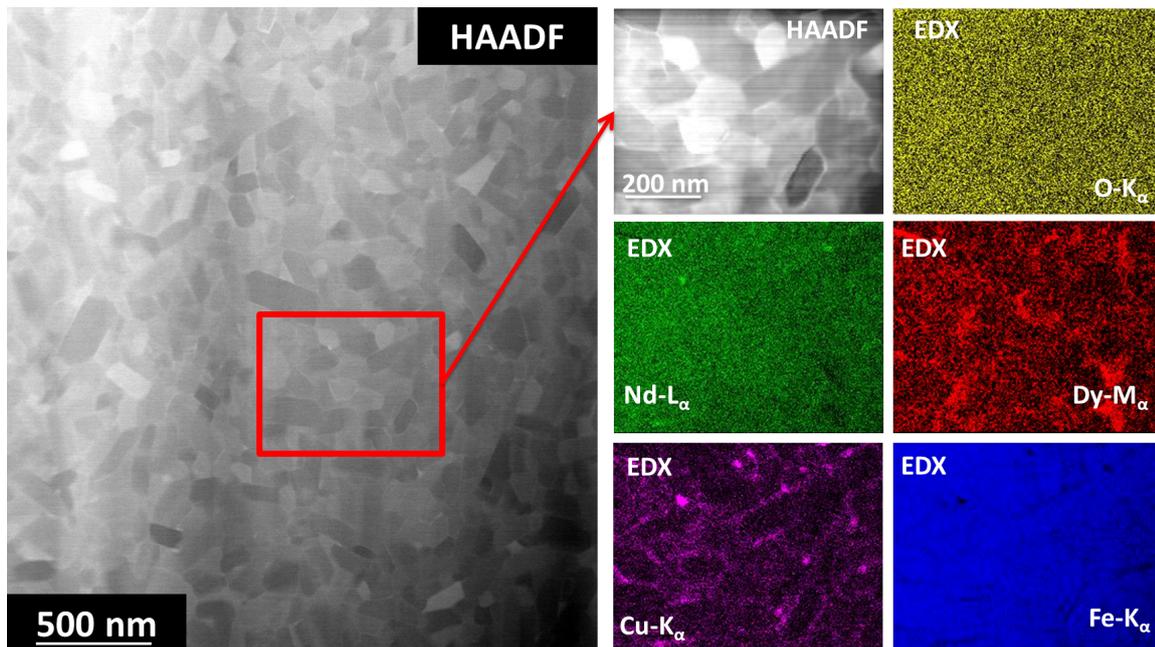


Abbildung 6.13.: STEM-Aufnahmen einer heißkompaktierten Probe mit DyCu (2,0 m.%Dy) nach einer 24h-Wärmebehandlung bei 600 °C und EDX Karten für verschiedene charakteristische Element-Linien ca. 6 µm von einer Bandgrenze entfernt.

stark von der kristallographischen Orientierung bzw. von der Stufigkeit der Grenzflächen abhängt. Die Dy-Hülle um dieses Korn ist demnach unvollständig und mit einer Dy-freien Grenzfläche mit reduzierter Anisotropiefeldstärke unterbrochen. Diesen Aspekt gilt es weiter zu optimieren, um das maximale Potential des GBDP auszuschöpfen.

Die Dicke der Dy-Hülle im oberen Korn beträgt ca. 5-10 nm. Diese Hüllendicke ist breiter als die eingangs erwähnte Defektschichtdicke r_0 (1,0-1,4 nm) aber vergleichbar mit dem Radius des Aktivierungsvolumens (3,64-5,76 nm) aus Kapitel 2.2.2 und sollte für die magnetische Härtung gemäß Bance et al. ausreichend sein [Bance15]. Bei der Angabe solcher Absolutwerte ist zu beachten, dass eine Verkippung einer Dy-reichen 2 nm breiten Dy-Hülle um 5° gegenüber der Probennormalen bereits ausreichen würde, um bei einer Lamellendicke von 50 nm die projizierte Dy-Hülle um 5 nm zu verbreitern. Der Wert 5-10 nm ist somit als obere Grenze zu verstehen. Obwohl das angrenzende Korn in Zonenachse ist, kann solch eine Verkippung nicht ausgeschlossen werden. Interessanterweise ist die Dy Konzentration in der Korngrenze wesentlich geringer als in der Dy Hülle, was sich mit einer unterschiedlichen Löslichkeit des Dy in der Nd-reichen Korngrenze im Vergleich zu einem $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Korn erklären lässt. Eine flüssige Nd-reiche Korngrenze während der Wärmebehandlung und das partielle Aufschmelzen der Randbereiche der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner kann ebenso dazu beitragen.

In Bezug auf die gegenwärtige neu eingesetzte Diskussion, ob Fe in bestimmten Korn-

grenzenphasen vorhanden ist oder nicht und ob diese Korngrenzenphasen somit ferro- oder paramagnetisch sind, kann, wie auch in Arbeiten von Sepehri-Amin et al. [Sepehri-Amin12], in der hier vorliegenden Abbildung ein starker Fe-Kontrast in der Korngrenze beobachtet werden. Dies würde für eine ferromagnetische Korngrenze sprechen. Die A1-Phase, die wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, sich auf der Nanoskala ausbildet, könnte eine alternative Erklärung zu der bisher angenommenen Nd-reichen paramagnetischen Phase sein. Durch die deutliche Anreicherung von Cu ist die $Nd_{30}Fe_{65}Cu_5$ -Phase ebenfalls möglich. Deren magnetische Eigenschaft ist jedoch nicht bekannt. Eine exakte Quantifizierung war auf Grund der Überlagerungen der Dy- L_{α} - mit der Fe- K_{α} -Linie und der fehlenden Standardisierung der Dy- M_{α} -Linie nicht möglich. Es ist außerdem anzumerken, dass eine Verkipfung, um nur 2° gegenüber der Probennormale ausreichen würde, um eine homogene Verteilung von Fe in der Korngrenze zu messen. Eine gesicherte Aussage über die Fe-Anreicherung in der Korngrenze kann nur durch Messung der Linienprofile als Funktion des Verkipfungswinkel getroffen werden.

In einer Entfernung von ca. $6 \mu\text{m}$ von der Bandgrenze ist eine Dy- und Cu-Anreicherung noch zu erkennen, aber deutlich kontrastärmer (Abbildung 6.13). Klare durchgehende Dy-Hüllen können hier nicht mehr detektiert werden. Dies belegt, dass eine Diffusion in die Mitte der ca. $20 \mu\text{m}$ dicken Bandgrenzen durch eine 24 h-Wärmebehandlung bei 600°C realisierbar, aber mit den zur Verfügung stehenden Methoden schwer nachzuweisen ist.

HR-TEM-Untersuchungen der Ausscheidungen nach einer Wärmebehandlung

Wie in Abbildung 6.8 gezeigt wurde, bilden sich während einer Wärmebehandlung bei 600°C an den Bandgrenzen zahlreiche Nd-O-reiche Ausscheidungen. Eine solche Ausscheidung ist exemplarisch in Abbildung 6.14a dargestellt. Der RSE-Kontrast zeigt einen großen hellen Bereich an der Oberseite sowie eine schräg durch das Bild laufenden helle Nd-O-reiche Bandgrenze. HAADF-Aufnahmen und EDX-Karten in Abbildung 6.14b belegen eine melierte großflächige Ausscheidung angrenzend an ein helles Nd-Dy-O-reiches Partikel. EDX-Analysen über der Ausscheidung weisen eine hohe Nd-Konzentration von $88,6 \text{ at.}\%$ mit geringen Anteilen an Fe ($5,1 \text{ at.}\%$), Co ($2,0 \text{ at.}\%$) und O ($2,3 \text{ at.}\%$) auf. Dy konnte auf Grund von Intensitätsüberlagerungen nicht korrekt quantifiziert werden, eine starke Anreicherung in der EDX-Karte ist jedoch eindeutig. Dies zeigt, dass ein Teil des Dy in den Ausscheidungen verbraucht wird und nicht mehr für eine Diffusion zur Verfügung steht. Dies trägt dazu bei, dass der Anstieg in H_c mit längerer Wärmebehandlung geringer wird (vergleiche Abbildung 6.6a). Obwohl eine O-Quantifizierung mittels EDX immer kritisch zu betrachten ist, wurde in der EDX-Karte eine deutliche O-Anreicherung sowohl in den Ausscheidungen als auch in dem Oxid der Bandgrenze beobachtet. Eine

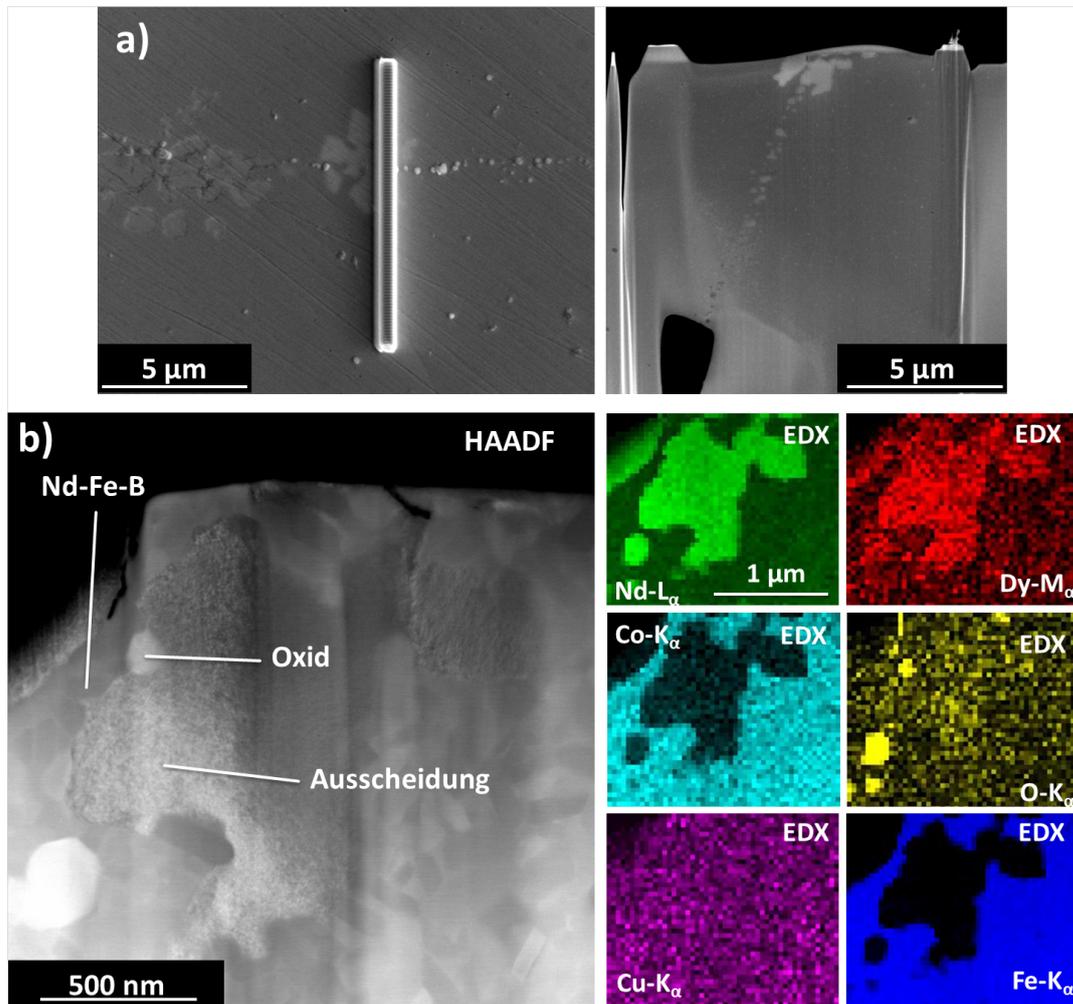


Abbildung 6.14.: a) RSE-Übersichtsaufnahmen eines abgeschiedenen Platinbalkens zur FIB-Präparation über einer Ausscheidung und der Querschnitt der fertigen FIB-Lamelle in einer heißkompaktierten Probe mit DyCu (2,0 m.%Dy) nach einer 24 h-Wärmebehandlung bei 600 °C, sowie b) STEM-Aufnahmen und EDX-Karten der Ausscheidung für verschiedene charakteristische Element-Linien.

Cu-Anreicherung ist ebenfalls zu erkennen.

Die HR-TEM-Aufnahme in Abbildung 6.15b zeigt für die Ausscheidung ein periodisches Gitter mit hoher Defektdichte (weiße Pfeile) und stark meliertem bzw. welligem Kontrast. Im Unterschied zu den $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Grenzflächen, stimmen die Netzebenenabstände des Oxids der Bandgrenze mit der der Ausscheidung überein, was für eine kohärente Grenzfläche spricht. Die exakte Position der Grenzfläche ist schwer zu definieren (Abbildung 6.15b). Auf Grund dieser Kohärenz liegen die rot markierten FFT-Reflexe sowohl im Oxid als auch in der Ausscheidung vor, während die orange bzw. grün markierten Reflexe jeweils nur in einer Phase zu finden sind (Abbildung 6.15c und d). Die gute Übereinstimmung der Netzebenenabstände ist eine mögliche Erklärung, warum die Ausscheidungen

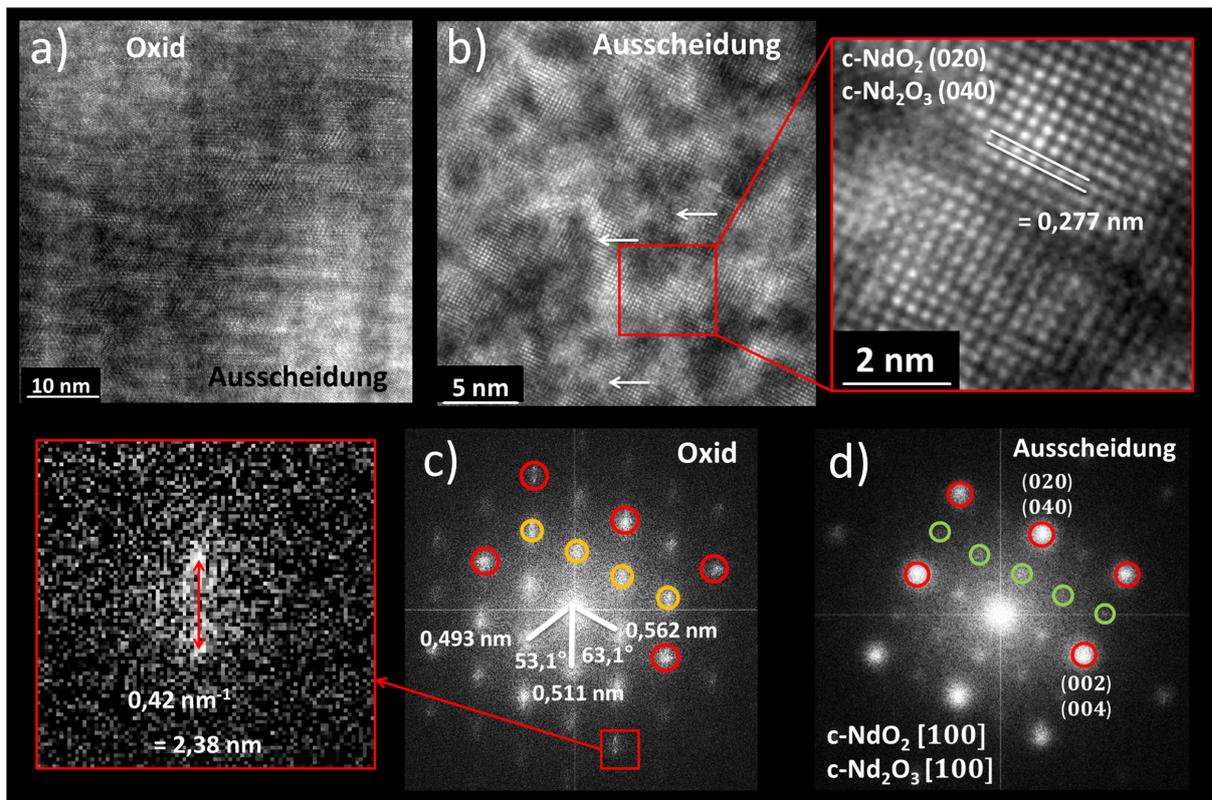


Abbildung 6.15.: HR-TEM-Aufnahmen a) des Übergangs von einer Oxidphase zu einer Ausscheidung, b) der Ausscheidung im Vergrößerungsmodus, sowie die aus den HR-TEM-Aufnahmen extrahierten FFT-Bilder für die Oxidphase c) und der Ausscheidung d) in einer heißkompaktierten Probe mit DyCu (2,0 m.%Dy) nach einer 24 h-Wärmebehandlung bei 600 °C. Reflexe die nur in der Oxidphase auftreten sind orange, die nur in der Ausscheidung auftreten, grün dargestellt. Die roten Reflexe sind in beiden Phasen vorhanden.

sich vornehmlich an den Bandgrenzen ausbilden und nicht innerhalb der Bänder.

Es wurden weiterhin die Abstände der FFT-Reflexe sowie deren zugehörige Winkel mit den Literaturwerten der bekannten Oxid-Phasen verglichen [Kim14b, Kim12, Watanabe09b, Watanabe11, Sasaki15, Shinba05] und in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Das gemessene FFT-Muster des **Oxids** der Bandgrenze in Abbildung 6.15c konnte jedoch keiner dieser Phasen eindeutig zugeordnet werden. Da sowohl die c-NdO- als auch die c-NdO₂-Phase von Watanabe et al. in gestauchten Nd-Fe-B-Magneten an der Bandgrenze beobachtet wurde, ist es wahrscheinlich, dass auch in heißkompaktierten Magneten die Nd-O reichen Bandgrenzen aus c-NdO oder c-NdO₂ bestehen [Watanabe11]. Jedoch können an Hand der FFT-Aufnahmen diese Phasen, als auch die c-Nd₂O₃- und c-Dy₂O₃-Phasen, ausgeschlossen werden. Auch der Einbau anderer Elemente wie Fe, Co oder Cu oder die Verarmung von O und die damit verbundenen Gitterverzerrungen bzw. die daraus resultierenden Aufspaltungen der FFT-Reflexpositionen können, solange die Hauptphase er-

Tabelle 6.2.: Verschiedene Phasen sowie deren Struktur, Raumgruppe, Einheitszelle und Dichte aus der ICDD (International Diffraction Database) sowie die berechneten REM-RSE-Koeffizienten (nach [Herrmann84])

Phase	Struktur	Raumgruppe	Einheitszelle (nm)
c-Nd ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	1a-3 (206)	a = 1,1072
c-Dy ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	1a-3 (206)	a = 1,0671
h-Nd ₂ O ₃	La ₂ O ₃	P321 (150) bzw. P-3m1	a = 0,384 c = 0,601
h-Dy ₂ O ₃	La ₂ O ₃	P321 (164)	a = 0,383 c = 0,612
c-NdO	NaCl	Fm-3m (225)	a = 0,4996
c-NdO ₂	CaF ₂	Fm-3m	a = 0,554
m-Nd(BO ₂) ₃			a = 0,9832 b = 0,8093 c = 0,6377 $\alpha = 90^\circ \beta = 126,6^\circ \gamma = 90^\circ$
t-Nd ₂ Fe ₁₄ B	Nd ₂ Fe ₁₄ B	P42/mnm (136)	a = 0,8792 c = 1,2174

Phase	Dichte (g/cm ³)	RSE Koeffizient
c-Nd ₂ O ₃	6,59	0,41
c-Dy ₂ O ₃	8,15	0,43
h-Nd ₂ O ₃	7,28	0,41
h-Dy ₂ O ₃	7,97	0,43
c-NdO	8,53	0,43
c-NdO ₂	6,97	0,40
m-Nd(BO ₂) ₃	4,45	0,28
t-Nd ₂ Fe ₁₄ B	7,63	0,32

halten bleibt, die Abweichungen nicht erklären. Im Gegensatz dazu lässt sich eine perfekte Deckungsgleichheit der beobachteten FFT-Reflexe mit der bisher für Nd-Fe-B-Magneten unbekanntem monoklinischen m-Nd(BO₂)₃-Phase in $[\bar{1}21]$ Zonenachse erzielen [Müller-Bunz03]. Da B im EDX-Signal nicht quantifiziert werden kann, ist eine Borat-Phase nicht auszuschließen. Jedoch besitzt diese Nd(BO₂)₃-Phase unter Verwendung der Bildungsvorschrift von Herrmann und Reimer im REM einen geringeren RSE-Kontrast im Vergleich zur Nd₂Fe₁₄B-Phase (Tabelle 6.2) [Herrmann84]. Dies steht im Widerspruch mit den sehr kontrastreichen oxidischen Bandgrenzen in den REM-Aufnahmen der heißkompaktierten Probe (vergleiche Abbildung 6.8a). Allerdings ist es möglich, dass die Borat-Phase erst während der Wärmebehandlung entsteht und der dunkle RSE-Kontrast dieser Phase vom hellen RSE-Kontrast der angrenzenden Ausscheidung in den Übersichtsaufnahmen überlagert wird. Ein Teil des Sauerstoffs könnte aus den c-NdO- oder c-NdO₂-Bandgrenzen in die Ausscheidung diffundiert sein und B vice versa, um aus der ursprünglichen Oxid-Phase eine Borat-Phase mit verzerrter Gitterstruktur zu stabilisieren. Eine vergleichbare

Stabilisierung wurde bereits an anderen Oxid-Phasen beobachtet. Beispielsweise konnte durch den Einbau von Cu oder durch die Minimierung der Grenzflächenenergie der Kristallgitter zwischen Oxid- und $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körnern die $c\text{-Nd}_2\text{O}_3$ -Phase stabilisiert werden [Kim14b, Kim12].

Im Gegensatz dazu kann das FFT-Bild der **Ausscheidung** in Abbildung 6.15d sowohl der $c\text{-NdO}_2$ -Phase als auch der $c\text{-Nd}_2\text{O}_3$ -Phase in [001]-Zonenachse zugeordnet werden. Die zu erkennende Überstruktur mit doppelter Einheitszellengröße wurde für die $c\text{-NdO}_2$ -Phase bereits von Watanabe et al. an gesinterten Nd-Fe-B-Magneten nach einer Korngrenzendiffusion von Tb beobachtet [Watanabe09b]. Zunächst scheint der geringe O-Anteil in den TEM-EDX-Karten in Abbildung 6.14 gegen eine $c\text{-NdO}_2$ - oder Nd_2O_3 -Phase zu sprechen. Allerdings ist in der Literatur schon häufig von verarmten NdO_2 -Strukturen berichtet worden, zumal der Übergang von der NdO - zur NdO_2 -Phase graduell durch Variation des O-Anteil erzielt werden kann [Watanabe09b]. Des Weiteren ist die Analyse der O-Konzentration in dicken Proben mit stark unterschiedlichen Dichten, auf Grund der Absorptionsunterschiede des O-Röntgensignals in der Probe, generell schwierig. Zusätzliche Elemente wie Fe, Co und Cu haben ebenfalls einen Einfluss auf die Dichte sowie der O-Intensität im EDX-Signal und wurden schon häufig in Oxid-Phasen beobachtet.

6.2.2. Gestauchte Magnete aus beschichteten Nd-Fe-B-Pulvern

In Kapitel 4.11 hat sich gezeigt, dass heißkompaktierte Magnete, die bei 600 °C gegläht wurden, durch das Stauchen nicht im gleichen Maße texturiert werden können wie die unbehandelten Proben. Daher wurden für die folgenden Untersuchungen heißkompaktierte Magnete mit DyCu gepresst und ohne eine Wärmebehandlung direkt im Anschluss umgeformt. In Abbildung 6.16a ist zu erkennen, dass durch die Zugabe von DyCu (1,1 m.%Dy) die Koerzitivfeldstärke (kleine Striche) gegenüber der Referenzprobe (durchgehende Linie) erhöht werden kann, ohne die Remanenz oder die Gestalt der Hysterese zu verändern. Eine 3,5-stündige Wärmebehandlung der gestauchten Probe bei 600 °C führt zu einer weiteren maximalen Erhöhung in H_c (große Striche). Im Gegensatz dazu führt die Zugabe von 2,0 m.%Dy (kleine Striche in Abbildung 6.16b) zu einem noch höheren H_c , jedoch ist die Remanenz deutlich geringer als für die Referenzprobe (durchgehende Linie) und die Hysterese wesentlich flacher. Dies lässt sich durch den erhöhten Anteil an paramagnetischer Phase erklären. Eine Wärmebehandlung der Probe wurde daher nicht durchgeführt. Der effektive Anstieg in H_c liegt mit 0,11 T/m.%Dy (vor der Wärmebehandlung) bzw. 0,16 T/m.%Dy (nach der Wärmebehandlung) für die Probe mit 1,1 m.%Dy deutlich unter den Erwartungen für den GBDP sowie dem Wert für eine homogene Dy-Verteilung (vergleiche MQU-G-Werte in Tabelle 4.1 in Kapitel 4.2.2).

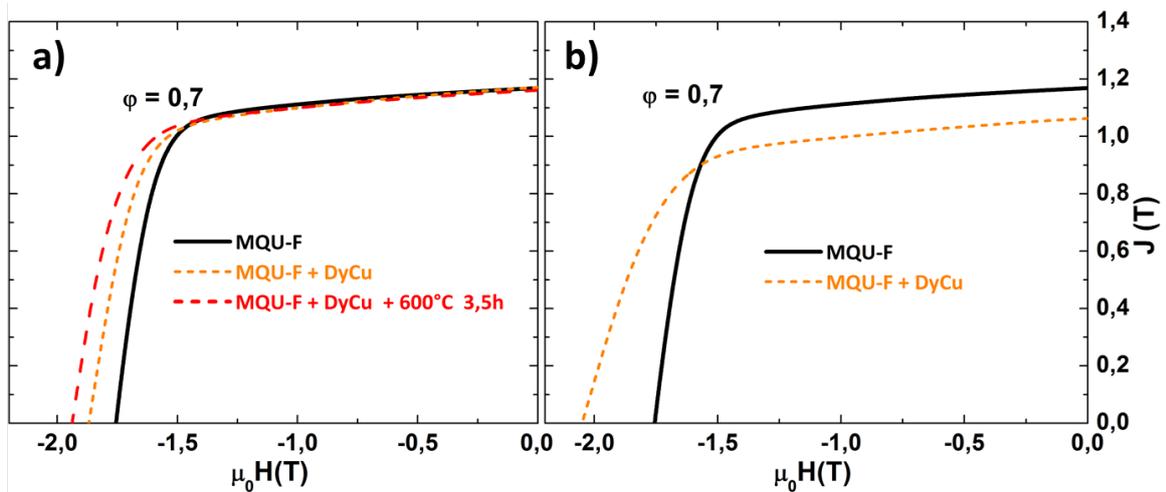


Abbildung 6.16.: Entmagnetisierungskurven bei Raumtemperatur für Dy-freie und DyCu-haltige gestauchte Magnete mit $\varphi=0,7$ und unterschiedlichem Dy-Anteilen von a) 1,1 m.%Dy und b) 2,0 m.%Dy.

Gefügeanalysen in Abbildung 6.17 zeigen zwei Charakteristika auf, die dem positiven Effekt der Korngrenzendiffusion überlagert sind und den Gesamteffekt reduzieren bzw. limitieren. Zum Ersten zeigen RSE-Aufnahmen dunkle scharfkantige Bereiche (schwarze Pfeile in Abbildung 6.17 links) nahe der Bandgrenzen. Anhand von HR-TEM-Aufnahmen in Kombination mit FFT-Bildern wurden diese Bereiche als große einkristalline $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner identifiziert. Zweitens wurde mittels EDX-Karten in Bereichen nahe der Bandgrenzen (Abbildung 6.17 rechts) ein invertierter Kontrast, d.h. eine homogene Dy-Verteilung innerhalb der Körner und eine Dy-Verarmung an den Korngrenzen beobachtet. Da wäh-

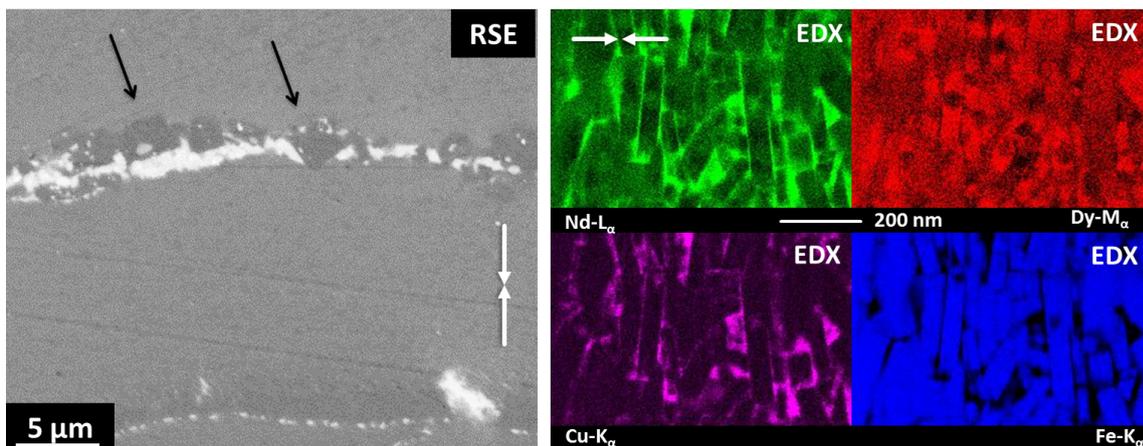


Abbildung 6.17.: RSE-Aufnahmen einer gestauchten Probe mit DyCu (1,1 m.%Dy) sowie EDX-Karten für verschiedene charakteristische Element-Linien. Die Pfeile kennzeichnen die Bildung großer $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner. Die Doppelpfeile kennzeichnen die Stauchrichtung der Probe.

rend des Stauchens die Probe bei 750 °C prozessiert wird, ist die Triebkraft im Vergleich zu einer Wärmebehandlung bei 600 °C wesentlich höher, so dass eine Dy-Diffusion in die Körner deutlich verstärkt wird, obwohl die Umformung nur 7-8 min andauert. Dies ist im Widerspruch mit den Beobachtungen von Watanabe et al., bei denen auch nach einer Umformung bei 800 °C und einer Wärmebehandlung von 750 °C eine Dy-Hüllenstruktur zu erkennen war [Watanabe13]. Eine detaillierte Beschreibung der Glühdauer und Umformzeit sowie der TEM-Position innerhalb der Probe wurde in diesem Artikel nicht bereitgestellt. Es ist wahrscheinlich, dass durch die Probeninhomogenität und der DyCu-Verteilung beide Zustände (Dy-Hülle und homogene Dy-Verteilung) sowie alle anderen Zwischenzustände in einer Probe existieren. Einen qualitativen Nachweis liefert Abbildung 6.18 einer gestauchten Probe, die sowohl vor als auch nach der Umformung für 24 h bei 600 °C geglüht wurde und bei der die verschiedenen Zustände nebeneinander existieren.

Um die Effektivität des GBDP unter Verwendung von DyCu einzuordnen, wurden J_r

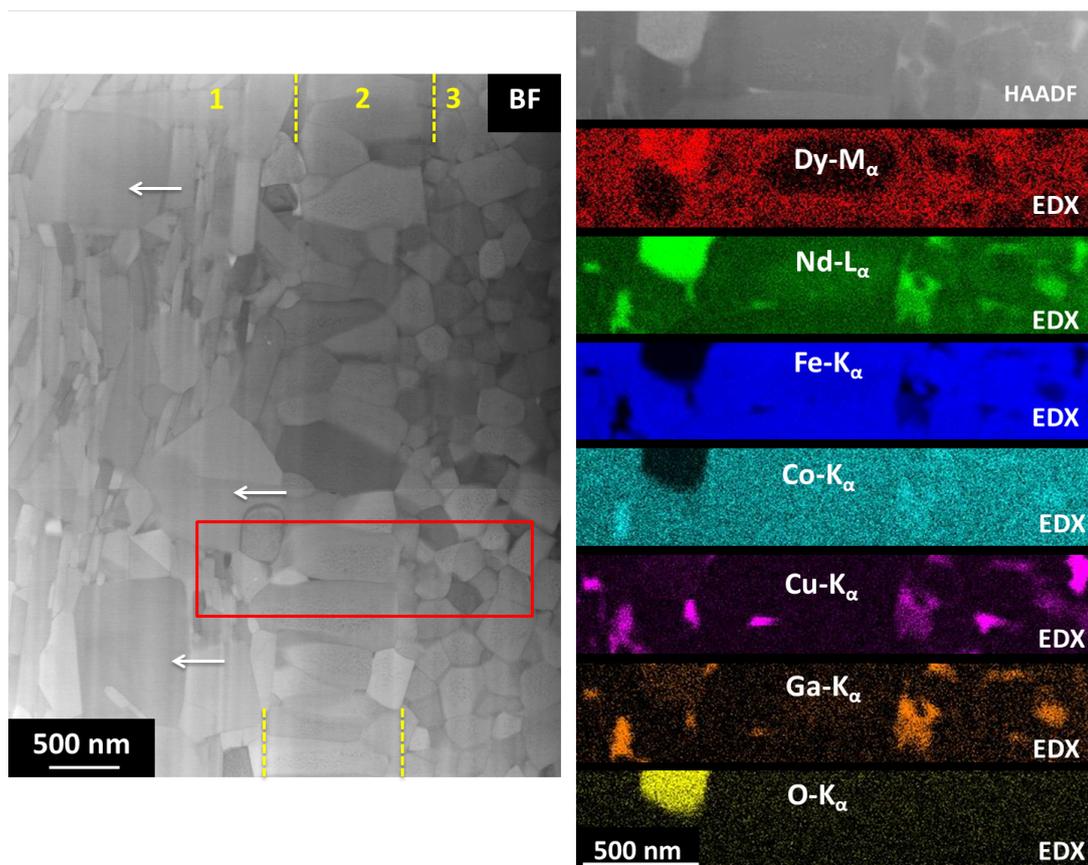


Abbildung 6.18.: STEM-Aufnahmen einer Bandgrenze (2) mit texturierten (1) und nicht texturierten Bereichen (3) sowie EDX-Karten für verschiedene charakteristische Element-Linien in einer gestauchten Probe mit DyCu (3,1m.%Dy) die vor und nach dem Stauchen bei 600 °C für 24 h wärmebehandelt wurde. Die Pfeile kennzeichnen sowohl die Stauchrichtung der Probe als auch die Bildung großer Nd₂Fe₁₄B-Körner.

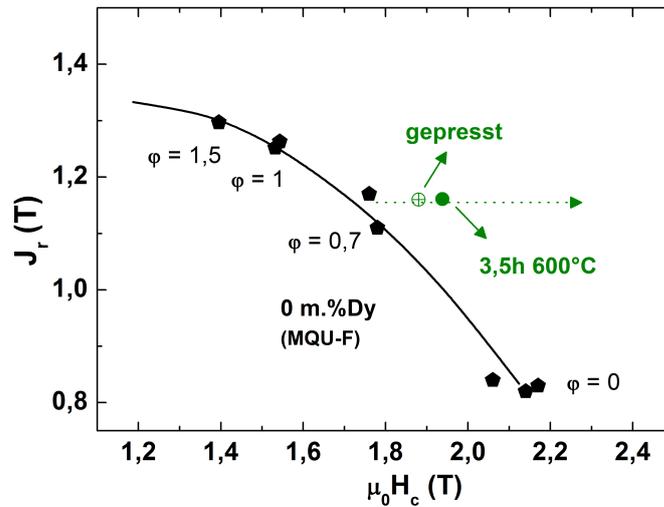


Abbildung 6.19.: Darstellung von J_r über $\mu_0 H_c$ für eine gestauchte Probe mit 1,1 m.%Dy (1,3 m.%DyCu) und einem Umformgrad von $\varphi = 0,7$ vor (offener Kreis mit Kreuz) und nach (ausgefüllter Kreis) einer Wärmebehandlung bei 600 °C. Die durchgehende Linie entspricht der J_r - $\mu_0 H_c$ -Projektion aus Abbildung 4.7 für Dy-freie Referenzmagnete. Diese gibt die maximale Performanz an, die durch Variation des Umformgrades mit einer Standard-Umformgeschwindigkeit von $\dot{\varphi} = 0,002 \text{ s}^{-1}$ erreicht werden kann. Der gepunktete Pfeil visualisiert die relative Veränderungen in Bezug zur Dy-freien Referenzprobe mit identischem Umformgrad. Die durchgehenden Pfeile dienen der Beschriftung.

und H_c der direkt gestauchten Proben mit 1,1 m.%Dy (1,3 m.%DyCu) gegeneinander aufgetragen und mit der Umformgrad-Projektion der Dy-freien Referenzmagnete aus Abbildung 4.7 in Kapitel 4.1.1 verglichen. Es folgt, dass die Probe sowohl im gestauchten als auch im wärmebehandelten Zustand eine bessere Performanz aufweist, als durch einen unterschiedlichen Umformgrades an Dy-freien Proben realisiert werden kann. Der horizontale Verlauf des gepunkteten Pfeils lässt sich damit begründen, dass die Remanenz sich gegenüber der Referenzprobe nicht verändert hat. Ein effektiver Anstieg der Koerzitivfeldstärke von 0,16 T/m.%Dy ist im Vergleich zu einer MQU-G-Probe mit homogener Dy-Verteilung gering, allerdings erzeugt die höhere Remanenz eine höhere Energiedichte, was die Effektivität des GBDP bestätigt. Die Temperaturkoeffizienten der Remanenz und der Koerzitivfeldstärke betragen $\alpha = -0,09 \text{ \%}/\text{K}$ bzw. $\beta = -0,54 \text{ \%}/\text{K}$. Diese Werte wurden mit Hilfe eines Pulsmagnetometers bestimmt und liegen unter Beachtung der gerätespezifischen Abweichungen geringfügig über den Werten für eine Dy-freie Referenzprobe mit einem Umformgrad von $\varphi=0,43$ (vergleiche Tabelle 4.1 in Kapitel 4.2.2). Dies zeugt von einer verbesserten Temperaturstabilität und bestätigt die Bildung der $(\text{Dy,Nd})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Mischphase.

6.3. Optimierung des Korngrenzendiffusionsprozesses

Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass während des Heißkompaktierens und während einer Wärmebehandlung Dy und Cu entlang der Korngrenzen diffundieren und sich Dy-reiche Hüllen auf der Nanoskala ausbilden, die das H_c erhöhen. Es wurde allerdings auch demonstriert, dass das DyCu nicht homogen verteilt ist und ein erheblicher Anteil an DyCu ungenutzt in großen Dy-Nd-Cu-reichen Einschlüssen und Ausscheidungen verbleibt. Um dies zu optimieren, wurden die gemischten Pulver für 10 min mit Heptan in einer Planetkugelmühle **gemahlen**. Weiterhin wurden **ternäre Eutektika** mit einem signifikanten Nd-Anteil und deutlich geringen Schmelzpunkten als die binäre DyCu-Legierung verwendet, um die Diffusion zu beschleunigen. Abbildung 6.20a zeigt, dass nach dem Heißkompaktieren trotz des Mahlens immer noch große DyCu-reiche Einschlüsse in der Probe zu finden sind. Dies lässt sich damit erklären, dass der Schmelzpunkt von DyCu bei 799 °C und damit noch oberhalb der Temperatur der Heißkompaktierung von 725 °C liegt. Für die DyNdCu Legierung mit einer Schmelztemperatur von 555 °C wurde eine absolut homogene Verteilung beobachtet (Abbildung 6.20b). In Abbildung 6.20c ist die reduzierte Partikelgröße im Vergleich zum ungemahlene Zustand exemplarisch für die Probe mit DyCu unter Verwendung des gleichen Maßstabes wie in Abbildung 4.3 in Kapitel 4.1.1 dargestellt. Der helle Kontrast, der durch das Mahlen frisch aufebrochenen Bänder deutet darauf hin, dass diese Bandgrenzen neu oxidiert sind. Dies würde den Anstieg in der O-Konzentration mit längerer Mahldauer bestätigen (vergleiche Kapitel 4.3). Einen weiteren Beitrag zu dem Kontrast liefert die homogene DyCu Schicht, mit der die Partikel bedeckt sind.

In Abbildung 6.21 ist die Koerzitivfeldstärke sowie der effektive Anstieg in H_c in Bezug

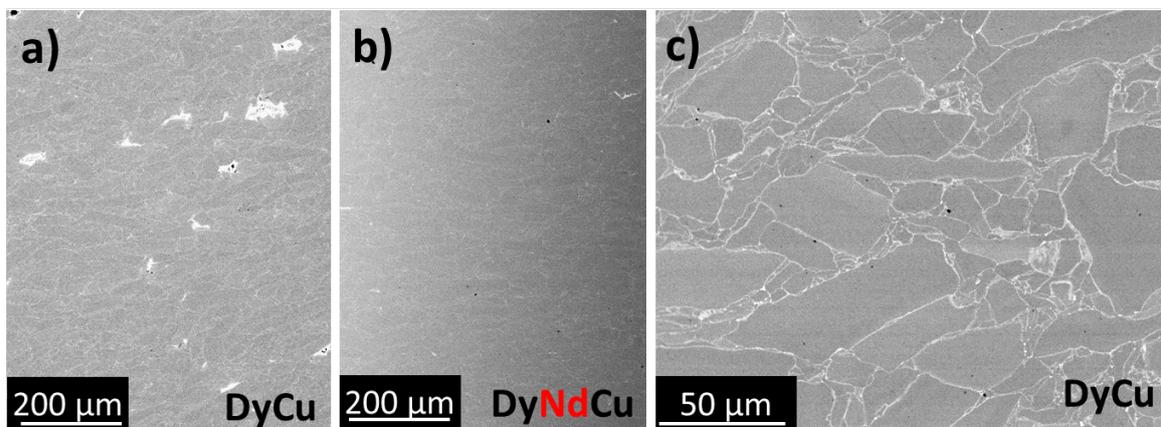


Abbildung 6.20.: RSE-Aufnahmen einer heißkompaktierten Probe aus ungemahlene Ausgangspulvern mit a) DyCu- bzw. b) DyNdCu-Zusätzen sowie c) ein vergrößerter Ausschnitt des Gefüges für DyCu zur Demonstration der Partikelgrößenverteilung.

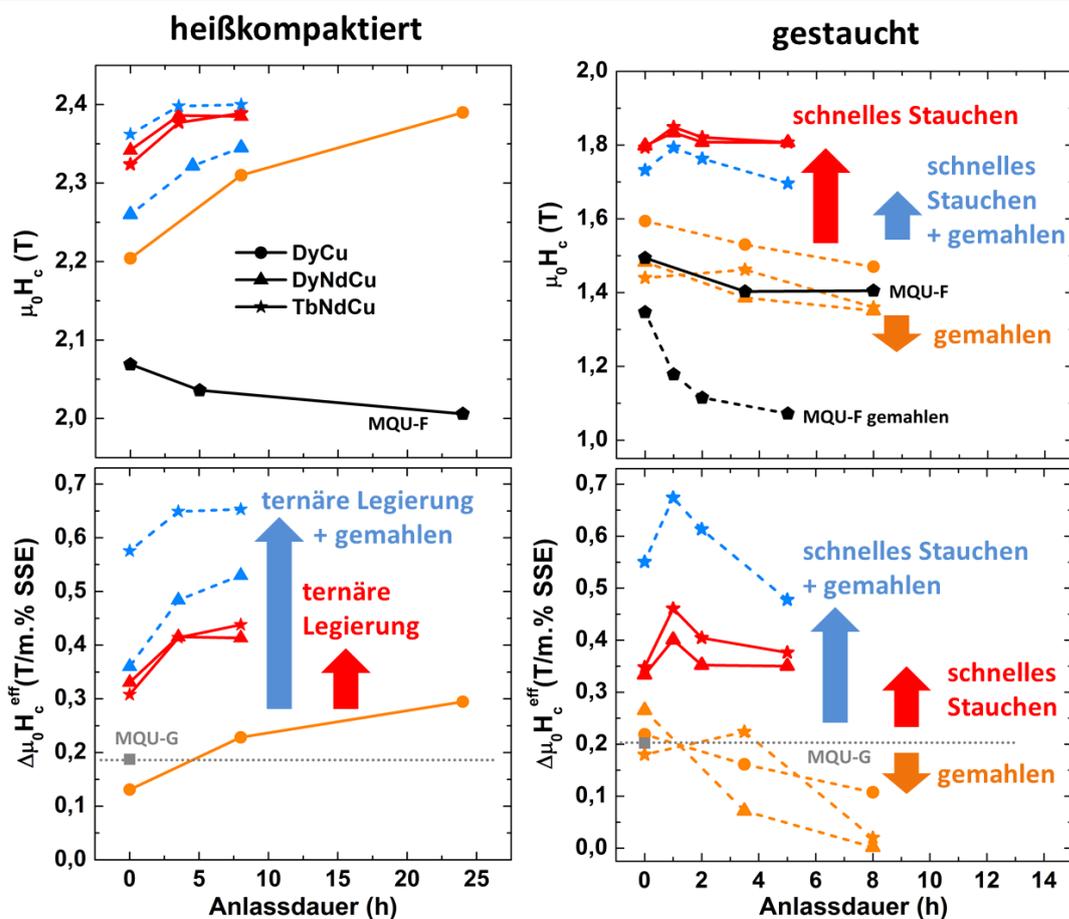


Abbildung 6.21.: Koerzitivfeldstärke $\mu_0 H_c$ und effektiver Anstieg der Koerzitivfeldstärke im Vergleich zur gepressten Dy-freien Referenzprobe $\Delta\mu_0 H_c^{eff}$ für heißkompaktierte (links) und gestauchte (rechts) Magnete mit unterschiedlichen niedrigschmelzenden Legierungen als Funktion der Anlassdauer für eine Wärmebehandlung bei 600 °C. Es wurden ungemahlene (durchgehende Linien) und gemahlene (gestrichelte Linien) Pulver verwendet. Die Pfeile geben die relative Veränderung gegenüber der MQU-F (oben) oder MQU-G (unten) -Referenzprobe an. Schnelles Stauchen entspricht einer 10-fachen Umformgeschwindigkeit von $\dot{\varphi} = 0,02 \text{ s}^{-1}$ im Vergleich zur Standardumformgeschwindigkeit von $\dot{\varphi} = 0,002 \text{ s}^{-1}$.

zur Dy-freien gepressten Referenzprobe $\Delta\mu_0 H_c^{eff}$ für heißkompaktierte und gestauchte Magnete dargestellt. Für die **heißkompaktierten Magnete** zeigt sich, dass mit längerer Wärmebehandlung bei 600 °C die Koerzitivfeldstärken für alle Legierungen ansteigen und sich einem maximalen Wert von 2,4 T annähern. Dieses Maximum entsteht dadurch, dass die Koerzitivfeldstärke für die Dy-freie MQU-F-Referenzprobe mit längerer Glühdauer sinkt und durch die Zugabe der niedrigschmelzenden Legierung kompensiert werden muss. Ein weiterer Grund für die Sättigung ist die Abnahme der Diffusionstriebkraft mit zunehmender Diffusionsweite und die Ausbildung der bereits erwähnten Dy-Nd-O-reichen Ausscheidungen (vergleiche Kapitel 2.4). Es ist zu erwähnen, dass der Maximalwert für

die ternären Legierungen bereits nach 5-10 h erreicht ist, was durch die geringere Schmelztemperatur und die damit verbundene schnellere Diffusion im Vergleich zu DyCu erklärt werden kann. Infolgedessen ist der effektive Anstieg $\Delta\mu_0 H_c^{eff}$ für die ternären Legierungen (roter Pfeil, links) höher als für DyCu und liegt weit über dem Wert für eine homogene Dy-Verteilung (MQU-G-Pulver, gestrichelte Linie). Mahlen führt zu einem noch höherem effektiven Anstieg (blauer Pfeil, links) auf Grund der homogeneren Verteilung und zu Maximalwerten von 0,65 T/m.%Tb bzw. 0,53 T/m.%Dy. Es ist zu beachten, dass der zusätzliche Nd-Anteil in den ternären Legierungen ebenfalls zur Erhöhung der Koerzitivfeldstärke durch eine bessere magnetische Entkopplung der Körner beitragen kann. Der $\Delta\mu_0 H_c^{eff}$ -Wert ist daher als ein Kriterium zur Abschätzung der absoluten Effektivität des Prozesses im Sinne einer maximalen Ressourceneffizienz zu verstehen, anstatt als ein Kriterium für die Effektivität von Dy oder Tb. Die mit Hilfe eines Pulsmagnetometers gemessenen Temperaturkoeffizienten für die Remanenz liegen für alle niedrigschmelzenden Eutektika im Bereich der Dy-freien Referenzmagnete. Ein leicht erhöhtes β von -0,44 anstatt -0,46 %/K weist auf eine Diffusion von Tb bzw. Dy hin.

Für die **gestauchten Proben** in Abbildung 6.21 zeigt sich, dass das Mahlen sowohl die Absolutwerte als auch den effektiven Anstieg in H_c reduziert (oranger Pfeil, rechts). Die Gefügeanalyse einer gestauchten Probe vor und nach der Wärmebehandlung ist dazu exemplarisch für DyCu in Abbildung 6.22 dargestellt. Ähnlich der Darstellung in Abbildung 6.17, sind auch für die gemahlenen Pulver große einkristalline $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner nach dem Stauchen zu erkennen (schwarze Pfeile). Zusätzlich dazu bilden sich während einer 8-stündigen Wärmebehandlung bei 600 °C mikrometergroße Ausscheidungen an den Bandgrenzen aus (helle Bereiche in Abbildung 6.22b), die an ungemahlenen Proben nicht beobachtet wurden und demnach durch das Mahlen verursacht werden. EDX-Analysen haben ergeben, dass die hellen Bereiche (1) stark Nd-Ga-O-reich sind ($\text{Nd}_{24,1}\text{Fe}_{55,3}\text{Co}_7\text{Ga}_6\text{O}_8$) und ein (Fe+Co)/Nd-Verhältnis von 2,6 aufweisen. Neben den hellen Bereichen konnten weitere Nd-Ga-O-reiche Bereiche (2) mit einer $\text{Nd}_{21,1}\text{Fe}_{60,1}\text{Co}_{6,9}\text{Ga}_{5,0}\text{O}_6$ -Komposition und einem (Fe+Co)/Nd-Verhältnis von 3,2 nachgewiesen werden, die aber im RSE-Kontrast von der Matrix-Phase (3) mit einer $\text{Nd}_{12,5}\text{Fe}_{75,2}\text{Co}_{6,7}\text{O}_{3,5}$ -Zusammensetzung und einem Verhältnis (Fe+Co)/Nd = 6,6 kaum unterscheidbar waren. Auch in diesem Experiment sind die EDX-Analysen wegen der Überlagerung der Dy- L_{α} - mit der Fe- K_{α} -Linie kritisch zu betrachten. Als Konsequenz dieser O-reichen Ausscheidungen sinkt H_c für die Dy-freie MQU-F-Referenzprobe drastisch mit längerer Glühdauer und kann durch die Zugabe niedrigschmelzender Legierungen nicht kompensiert werden. Die Temperaturkoeffizienten α und β sind gegenüber der Dy-freien Referenzprobe mit gleichem Umformgrad von $\varphi = 1$ unverändert.

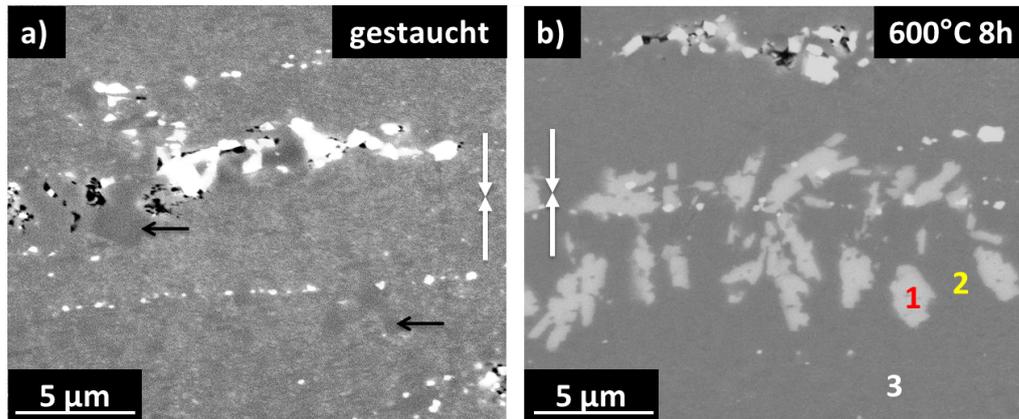


Abbildung 6.22.: RSE-Detaillaufnahmen einer gestauchteten Probe mit DyCu aus gemahlenen Ausgangspulvern a) vor und b) nach einer 8 h-Wärmebehandlung bei 600 °C. Die schwarzen Pfeile kennzeichnen die Bildung großer Nd-Fe-B-Körner, die weißen Doppelpfeile die Stauchrichtung. Die Zahlen 1-3 in b) kennzeichnen Bereiche mit unterschiedlicher Komposition.

Durch eine **10-fache Umformgeschwindigkeit** von $\dot{\varphi} = 0,02 \text{ s}^{-1}$ (schnelles Stauchen) kann die Bildung der Ausscheidungen während des Stauchens unterdrückt und deutlich höherer Koerzitivfeldstärken sowie ein höherer effektiver Anstieg in H_c realisiert werden (blauer Pfeil in Abbildung 6.21, rechts). Im Vergleich zur ungemahlten Probe mit gleich schneller Umformgeschwindigkeit (roter Pfeil rechts), sind die Absolutwerte für die gemahlenen Proben etwas geringer aber der effektive Anstieg erhöht. Dies lässt sich durch den negativen Effekt der Oxidation (beeinflusst die Absolutwerte) und dem positiven Effekt der homogenen Verteilung (beeinflusst die Effektivität) durch das Mahlen erklären. Es ist zu beachten, dass 0,08 T des Anstiegs in H_c aus der höheren Umformgeschwindigkeit und dem reduzierten Kornwachstum resultiert (vergleiche Abbildung 4.9 in Kapitel 4.1.2). Der übrige Differenzbetrag ist dem Effekt der niedrigschmelzenden Legierung zuzuschreiben. Ein leichter Anstieg in der Koerzitivfeldstärke nach einer 1-stündigen Wärmebehandlung bei 600 °C lässt vermuten, dass nach dem schnellen Stauchen die ternären Legierungen noch nicht homogen verteilt sind, sondern dass eine geringe Diffusion auch bei 600 °C noch angeregt werden kann. Ein maximaler effektiver Anstieg pro m.%SSE von ca. 0,4 für ungemahlenes DyNdCu bzw. 0,67 für gemahlenes TbNdCu stellt eine deutliche Verbesserung gegenüber einer homogenen Verteilung dar und unterstreicht das Potential des GBPD für gestauchte Magnete bei einer richtigen Optimierung des Prozesses. Die Temperaturkoeffizienten α und β der ungemahlten DyNdCu- und TbNdCu-Proben liegen mit Werten von -0,07 bzw. -0,56 %/K oberhalb der Dy-freien Referenzprobe (vergleiche Tabelle 4.1 in Kapitel 4.2.2). Diese verbesserte Temperaturstabilität ist zum einen der schnelleren Umformgeschwindigkeit und zum anderen der Bildung der $(\text{Dy,Nd})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -

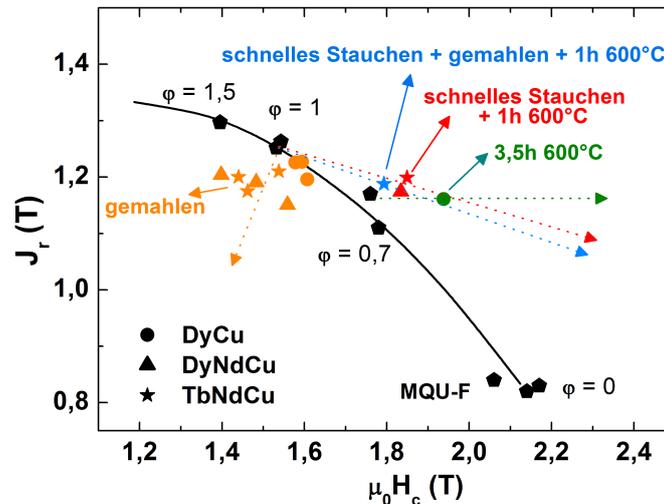


Abbildung 6.23.: Darstellung von J_r über $\mu_0 H_c$ für verschiedene gestauchte Proben. Die durchgehende Linie entspricht der J_r - $\mu_0 H_c$ -Projektion aus Abbildung 4.7 für Dy-freie Referenzmagnete. Diese gibt die maximale Performanz an, die durch Variation des Umformgrades mit einer Standard-Umformgeschwindigkeit von $\dot{\varphi} = 0,002 \text{ s}^{-1}$ erreicht werden kann. Die gepunkteten Pfeile visualisieren die relative Veränderungen in Bezug zur Dy-freien Referenzprobe mit identischem Umformgrad. Die durchgehenden Pfeile dienen der Beschriftung.

bzw. $(\text{Tb},\text{Nd})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Mischphasen zuzuschreiben.

Um nicht nur die Koerzitivfeldstärke sondern auch die Remanenz zu berücksichtigen, wurde in Abbildung 6.23 J_r über H_c aufgetragen. Hier zeigt sich, dass die gemahlene Proben allesamt unterhalb der J_r - H_c -Projektion der Dy-freien Referenzmagnete liegen und somit keine Gesamtverbesserung darstellen. Im Gegensatz dazu führt das schnellere Stauchen zu einer Gesamtverbesserung der magnetischen Eigenschaften. Die gepunkteten Pfeile visualisieren hierbei die relative Veränderung bezüglich der Dy-freien Referenzprobe mit gleichem Umformgrad. Im Gegensatz zu der ungemahlene DyCu-Probe aus dem vorangegangenen Kapitel (grün) zeigen die gepunkteten Pfeile für die optimierten Pulver (blau und rot) nach unten. Dies lässt sich damit erklären, dass bei der ungemahlene DyCu-Probe nur 1,3 m.%, bei den ternären Legierungen jedoch 2,0 m.% paramagnetischen Materials der Probe hinzugefügt wurde und dass für die ternären Legierung die Bildung von Dy-reichen Hüllen durch die bessere Diffusion verstärkt wurde. Der horizontale Pfeil der ungemahlene DyCu-Probe spiegelt zwar eine perfekte Verbesserung der Performanz wieder, allerdings wurde diese Performanz mit der doppelten Menge an Dy realisiert. Im Sinne der Ressourceneffizienz sind die ternären Legierungen demnach der DyCu-Legierung vorzuziehen. Wenn die zusätzliche Oxidation der Partikel während des Mahlens vermieden würde, z.B. durch den Einsatz einer Strahlmühle in Inertgasatmosphäre, sollte es möglich sein, die bessere Homogenität des Mahlens mit den besseren Absolutwerten in

H_c , die durch die niedrigschmelzende Legierung induziert wird, zu kombinieren und die magnetischen Eigenschaften noch weiter zu verbessern. Des Weiteren sollte es durch weiteres Optimieren möglich sein, die Schmelztemperaturen und die Prozesstemperaturen so miteinander abzustimmen, dass auf eine zusätzliche Wärmebehandlung verzichtet werden kann. Dies würde die Herstellungskosten deutlich reduzieren und den Prozess der Heißumformung deutlich attraktiver machen.

6.4. Vergleich mit beschichteten Nd-Fe-B-Magneten

In Kapitel 5.1 wurde festgestellt, dass das Beschichten eines heißkompaktierten Magneten mit DyF_3 und anschließender Wärmebehandlung keine bedeutende Verbesserung der magnetischen Eigenschaften erzielt. Als Gründe wurde der schlechte Kontaktschluss und die limitierte Diffusion durch die hohe Schmelztemperatur von DyF_3 in Kombination mit der niedrigen Anlasstemperatur identifiziert. Da das Beimengen von DyF_3 vor dem Heißkompaktieren deutlich bessere Ergebnisse erzielte, wurde diese Methode auch für die niedrigschmelzende DyCu-Legierung verwendet. Im Laufe der Arbeit stellte sich heraus, dass sich trotz der erzielten Verbesserungen während des Stauchens unerwünschte Effekte einstellen, z.B. die Bildung von Ausscheidungen und eine homogene Dy-Verteilung. Des Weiteren wurde der Schmelzpunkt der Dy-haltigen Legierung durch Verwendung niedrigschmelzender Legierungen im Vergleich zu DyF_3 deutlich gesenkt und durch die Beigabe von Nd sogar unter die Anlasstemperatur von 600 °C gebracht. Diese beiden Punkte gaben Anlass den konventionellen GBDP unter Verwendung der optimierten niedrigschmelzenden Legierungen zu untersuchen (Methode II in Abbildung 2.9 in Kapitel 2.4.2).

Diesbezüglich wurde eine Dy-freie MQU-F-Probe unter Verwendung der Standard-Prozessparameter hergestellt und in vier Einzelproben zersägt. Es zeigt sich in Abbildung 6.24, dass die zersägten Proben eine höhere Remanenz aufweisen als die Ausgangsprobe (vergleiche Abbildung 4.7 in Kapitel 4.1.1). Drei der vier zersägten Proben wurden anschließend auf der Oberseite mit einer unterschiedlichen Menge an gemörsertem TbNdCu-Pulver beschichtet. Die drei beschichteten Proben sowie die unbeschichtete Referenzprobe wurden anschließend bei 600 °C für 2 h angelassen. Es zeigt sich, dass die Referenzprobe aufgrund der Wärmebehandlung geringfügig an Koerzitivfeldstärke verliert. Mit zunehmendem TbNdCu-Gehalt ist jedoch ein deutlicher Anstieg in der Koerzitivfeldstärke zu beobachten. Dieser Anstieg ist stärker ausgeprägter als in den vorangegangenen Untersuchungen. Es ist jedoch zu beachten, dass auf der anderen Seite die Remanenz ebenso stark reduziert wurde. Die körnige Struktur des Pulvers nach der Wärmebehandlung zeigt weiterhin, dass die TbNdCu-Legierung noch nicht vollständig aufgeschmolzen ist (Einschub

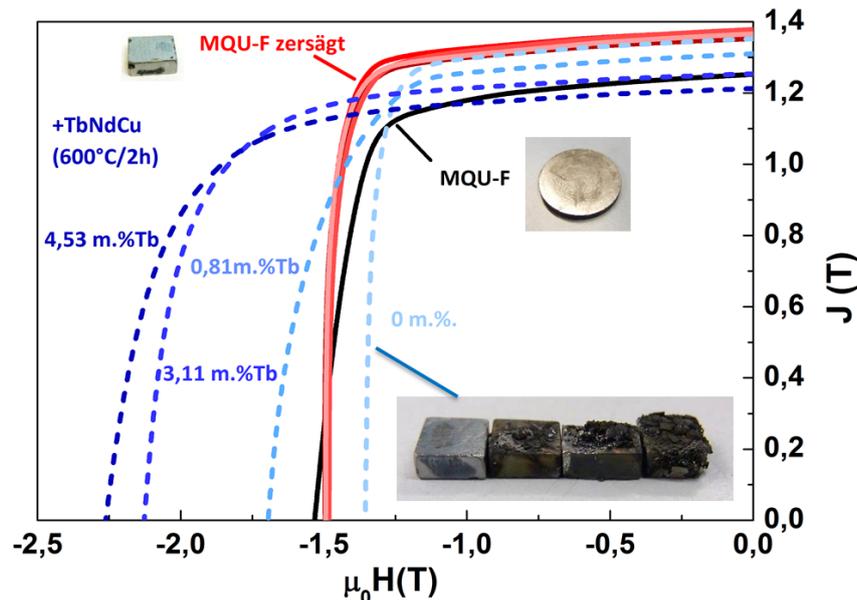


Abbildung 6.24.: Entmagnetisierungskurven für eine Dy-freie Referenzprobe (schwarze Linie) sowie deren zersägte Teilproben vor (rote Kurven) und nach einer 2 h-Wärmebehandlung bei 600 °C mit unterschiedlicher TbNdCu-Beschichtung (blaue gestrichelte Kurven). Die Einschübe zeigen die zersägte Probe (links oben), die komplette Ausgangsprobe (rechts oben) sowie die zersägte Proben nach der Wärmebehandlung (rechts unten).

in Abbildung 6.24 unten). Eine weitere Reduzierung des Schmelzpunktes der niedrigschmelzenden Legierungen oder längere Anlasszeiten sind erforderlich. Der deutliche Anstieg des Temperaturkoeffizienten β von $-0,65 \%/K$ für die Referenzprobe auf $-0,46 \%/K$ für $4,53 \text{ m.\%Tb}$ und der Rückgang in α von $-0,05$ auf $-0,08 \%/K$ stützt die Vermutung einer Tb-Diffusion und die Ausbildung einer $(\text{Tb},\text{Nd})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Mischphase. Trotz der inhomogenen Beschichtung der Magnete konnte bei der Probe mit $0,81 \text{ m.\%Tb}$ ein effektiver Anstieg in H_c von $0,42 \text{ T/m.\%Tb}$ gegenüber der wärmebehandelten Referenzprobe beobachtet werden. Je dicker die TbNdCu-Beschichtung, umso geringer ist der effektive Anstieg, d.h. die Ausnutzung der niedrigschmelzenden Legierung, wie die Rückstände auf der Probe belegen. Dies kann durch einen dünneren TbNdCu-Auftrag noch optimiert werden. Jedoch wird hier der Effekt der Korngrenzendiffusion mit der Probengröße begrenzt bleiben [Löwe15]. Diese Untersuchungen zeigen, dass auf konventionellem Wege ebenfalls eine Verbesserung der magnetischen Eigenschaften möglich ist, dass aber unter Beachtung einer konstanten Remanenz, nur für kleine Proben ein optimaler effektiver Anstieg realisiert werden kann.

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit war es möglich den Korngrenzendiffusionsprozess (GBPD) konzeptionell erfolgreich von gesinterten auf nanokristalline Nd-Fe-B-Magnete zu übertragen. Dabei kamen modernste Analysemethoden zum Einsatz, die die Ausbildung der Dy-reichen Hüllen auf der Nanoskala abbilden konnten. Die Herstellung der nanokristallinen Magnete erfolgte mittels Heißkompaktierung und anschließender Heißumformung von rascherstarrten Nd-Fe-B-Bändern. Dieser Prozess ist ein Batch-Prozess und wird bisher nur für die Herstellung rückwärtsfließgepresster Ringe kommerziell angewendet. Für gestauchte Magnete ist eine kommerzielle Verfügbarkeit nicht bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit zeigte sich jedoch, dass eine Verbesserung der magnetischen Eigenschaften unter Verwendung des GBPD möglich ist und das der GBPD die heißumgeformten Magnete, durch einen effizienteren Einsatz der schweren Seltenerden (SSE) wirtschaftlich attraktiver macht.

Die Herausarbeitung des Einflusses des GBPD war möglich, da **im ersten Teil dieser Arbeit** Dy-freie Nd-Fe-B-Magnete als Referenzsystem hergestellt und umfassend charakterisiert worden sind. Hierzu wurde der etablierte Herstellungsprozess der Heißumformung aufgegriffen und erweitert. Zum einen ist es gelungen gestauchte Magnete mit hoher homogener Textur rissfrei mit großer Reproduzierbarkeit herzustellen. Zum anderen wurde der Prozess durch Erhöhung der Umformgeschwindigkeit effizienter gemacht und gleichzeitig höhere Koerzitivfeldstärken H_c bei gleichbleibender Remanenz J_r erzielt. Des Weiteren wurden im Sinne eines maximalen Energieproduktes $(BH)_{max}$ bei anwendungsrelevanten Temperaturen von 70-170 °C ein Umformgrad von $\varphi = 1$ als optimal herausgearbeitet und das Gefüge bestehend aus Band und Bandgrenzen sowie Korn und Korngrenzen auf den verschiedenen Längenskalen dargestellt. Für die heißkompaktierten Magnete zeigte sich, dass bei maximal 600 °C eine Wärmebehandlung durchgeführt werden kann ohne ein Kornwachstum zu induzieren und ohne H_c signifikant zu reduzieren. Für gestauchte Magnete wurde ein optimaler Bereich von 600-650 °C eingegrenzt, in der die Reduzierung in H_c minimal ist. Die bessere Temperaturstabilität für heißkompaktierte und gestauchte Magnete im Vergleich zu gesinterten Magneten wurde bestätigt. Im Sinne einer homogenen Verteilung sind verschiedene Zerkleinerungsmethoden für die Partikelfeinung der

Dy-freien Ausgangspulver untersucht worden. Die bestmögliche Partikelfeinung mit nur geringer Reduzierung in H_c gelang mittels 10-minütigen Mahlens in einer Planetkugelmühle unter Verwendung von Heptan und wurde daher für den anschließenden GBPD verwendet.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde DyF_3 -Salz für den GBPD verwendet. Die konventionelle Methode, d.h. die Beschichtung der Magnete und anschließender Dy-Diffusion war für heißkompaktierte Magnete bei Temperaturen von 600-800 °C nicht erfolgreich. Als Grund wurde der schlechte Kontaktschluss des DyF_3 -Pulvers mit der Probe durch das lose Auftragen des Pulver herausgearbeitet. Eine maximale Diffusionsweite von 5 μm wurde mit Hilfe der Glimmentladungsspektroskopie bestimmt. Experimente an gestauchten Proben wurden aufgrund dieser Limitierung nicht durchgeführt. Um einen besseren Kontaktschluss herzustellen und um die Diffusionswege drastisch zu verkürzen, wurde in einem weiteren Ansatz das Nd-Fe-B-Ausgangspulver vor der Verdichtung mit DyF_3 -Pulver beschichtet. Es zeigte sich, dass bereits nach der Heißkompaktierung, sowie nach anschließendem Stauchen H_c deutlich erhöht ist. Durch eine Wärmebehandlung bei 600 °C war es möglich H_c für die heißkompaktierten Magnete weiter zu verbessern. Gefügeanalysen mittels wellenlängendispersiver Röntgenanalyse (WDX) zeigten eine Zersetzung des DyF_3 -Pulvers während der Verdichtung und bestätigten die Bildung einer $(\text{Dy,Nd})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Mischphase. Es wurde weiterhin festgestellt, dass die Nd-O-reichen Bandgrenzen eine tragende Rolle im Diffusionsmechanismus spielen. Es zeigte sich, dass die Bandgrenzen als Diffusionskanäle und Speicher für das F dienen. Sind die Bandgrenzen durchgängig, wie es für heißkompaktierte Magnete der Fall ist, führt eine 600 °C-Wärmebehandlung zur Freisetzung von Dy und zur Erhöhung von H_c . Sind die Bandgrenzen nicht durchgängig, wie z.B. für gestauchte Magnete, oder sind die Bandgrenzen bereits mit F gesättigt, dann diffundiert F in die Korngrenzen der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase und führt zu einer Reduzierung in H_c . Bestärkt wurden diese Ergebnisse durch die Untersuchungen anderer Arbeitsgruppen an gesinterten Nd-Fe-B-Magneten, die die Ausbildung verschiedener NdOF-Phasen [Park12] und die Anlagerung von F an den Korngrenzen [Komuro10a] mit den magnetischen Eigenschaften in Verbindung gebracht haben. Eine Diffusion von Dy in die Bandmitten wurde nicht beobachtet. Die Bildung einer $(\text{Dy,Nd})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Mischphase findet demnach an der Grenzfläche zwischen den Bändern und der DyF_3 -Beschichtung statt. Für gestauchte Magnete ergab sich ein maximaler effektiver Anstieg in H_c von 0,25 T/m.%Dy durch die Zugabe von lediglich 1,2 m.%Dy (1,5 m.% DyF_3), ohne J_r signifikant zu reduzieren. Dieser $\Delta\mu_0 H_c^{\text{eff}}$ -Wert liegt über dem Wert von 0,20 T/m.%Dy für eine homogene Dy-Verteilung und belegt, dass durch Zugabe von DyF_3 die schwere Seltenerde Dy effizienter und ressourcenschonender eingesetzt werden kann. Auch die Temperaturstabilität wurde durch

diese Methode verbessert.

Ein weiterer Aspekt war die Minimierung der Wirbelstromverluste, um das Aufheizen der Magnete in der Anwendung zu verhindern. Entgegen den Erwartungen zeigte sich, dass nanokristalline Nd-Fe-B-Magnete trotz ihrer geringen Korngröße keine höheren spezifischen elektrischen Widerstände und somit keine geringeren Wirbelstromverluste als gesinterte Nd-Fe-B-Magnete aufweisen. Vielmehr zeigt sich in den Untersuchungen, dass der spezifische elektrische Widerstand mit zunehmenden Umformgrad senkrecht zur Stauchrichtung weiter abnimmt. Durch Zugabe von DyF_3 ist es allerdings möglich, diesen Nachteil zu kompensieren. Es zeigte sich, dass bei 3,1 m.%Dy der spezifische elektrische Widerstand von 115 auf 143 $\mu\Omega\text{cm}$ ansteigt. Dies führt zu einer Reduzierung der Wirbelstromverluste und bei konstanten Hystereseverlusten zu einer Reduzierung der Aufheizrate des Magneten um 20% [McCurrie94].

Im dritten Teil dieser Arbeit wurden zur Verbesserung des GBDP verschiedene niedrigschmelzende Legierungen bestehend aus Nd, Dy, Tb, Al, Cu und Ni hergestellt, zu Pulver verarbeitet und mit den Dy-freien Referenzpulvern vermischt. Es zeigte sich, dass bereits nach der Heißkompaktierung H_c erhöht ist und durch eine 600 °C-Wärmebehandlung mit längerer Behandlungsdauer ansteigt. Ein Maximum von 2,4 T konnte nicht überschritten werden, da die Effizienz der Diffusion mit längerer Behandlungsdauer abnimmt und die Proben an thermischer Stabilität verlieren. Bei sehr langen Haltezeiten oder höheren Temperaturen führt ein drastisches Kornwachstum zu starken Verlusten in H_c trotz Zugabe niedrigschmelzender Legierungen. Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM)-Analysen gepaart mit Fast Fourier Transformationen (FFT) haben die Bildung großer einkristalliner Nd-Fe-B-Körner bestätigt. Weiterhin führt die Wärmebehandlung zu breitflächigen Nd-Dy-O-reichen Ausscheidungen an den Bandgrenzen die mittels FFT-Analyse als c-NdO_2 bzw. $\text{c-Nd}_2\text{O}_3$ -Phasen mit Überstruktureflexen identifiziert wurden. Diese Ausscheidungen „verbrauchen“ einen Teil des Dy, der nicht mehr für die Bildung einer $(\text{Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Mischphase zur Verfügung steht und den GBDP limitiert. Es wurde weiterhin festgestellt, dass der GBDP mit niedrigerem Schmelzpunkt der SSE-haltigen Legierungen effektiver ist und höhere Koerzitivfelder bei gleicher Behandlungsdauer erzielt werden. Im Vergleich zu DyF_3 ist die Verwendung von DyCu oder DyNiAl wesentlich effizienter und ressourcenschonender. Eine signifikante Cu-, Ga- und Al-Anreicherung an den Korngrenzen trägt zu der Erhöhung der Koerzitivfeldstärke bei. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ebenfalls ein in-situ-Diffusionsexperiment im TEM durchgeführt. Es zeigte sich, dass die Diffusion in einer makroskopischen Probe auf Grund der Oberflächeneffekte nicht mit einer TEM-Lamelle abgebildet werden kann.

Durch hochauflösende TEM-Untersuchungen konnte in **heißkompaktierten Magnete**

ten die Ausbildung Dy-reicher Hüllen sowohl vor, als auch nach der Wärmebehandlung für Korngrößen von 50-100 nm nachgewiesen werden. Es zeigte sich, dass die kritische Grenze zwischen einer Dy-Hüllen-Konfiguration und einer homogenen Dy-Verteilung stark von den Prozessparametern abhängt. Die kristallographische Abhängigkeit der Diffusion wurde als entscheidender Einflussfaktor für die Ausbildung kontinuierlicher Dy-Hüllen auf der Nanoskala identifiziert. Die Diffusion in die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner entlang der $[001]$ -Richtung erwies sich als unterdrückt. Dies führte dazu, dass die Dy-Hüllen nicht vollständig geschlossen sind und selbst nach einer Diffusion noch Dy-freie Grenzflächen mit reduzierter Anisotropiefeldstärke existierten. An einer Korngrenze nahe eines Kornes, das sich in Zonenachse befand, ist eine Dy-reiche Hülle mit einer Dicke von 5-10 nm nachgewiesen worden. Unter Vernachlässigung einer Verdrehung dieser Korngrenze gegenüber der Probenormalen, ist diese Hülle breiter als die Defektschichtdicke r_0 der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner (1,0-1,4 nm) [Kronmüller88] und vergleichbar mit dem Radius des Aktivierungsvolumens (3,64-5,78 nm) [Woodcock12] und ist demnach für eine magnetische Härtung gemäß mikromagnetischer Simulationen [Bance15] ausreichend. Aus dieser Betrachtung heraus lässt sich der höhere effektive Anstieg in H_c pro m.%Dy ($\Delta\mu_0 H_c^{eff}$) im Vergleich zu einer homogenen Dy-Verteilung durch die Bildung Dy-reicher Hüllen erklären. Es gilt anzumerken, dass die Kornoberfläche, die mit Dy bedeckt werden muss, mit kleinerer Korngröße ansteigt. Daher können die $\Delta\mu_0 H_c^{eff}$ -Werte von 0,8 T/m.%Dy, die für gesinterte Magnete typisch sind [Löwe15], für nanokristalline Materialien trotz perfekter Hüllenstruktur nie erreicht werden. Dies gilt es bei der Bewertung des Prozesses zu beachten. Wichtig ist auch die Erkenntnis, dass der Dy-Gehalt in der Korngrenze deutlich geringer ist, als in den angrenzenden Dy-reichen Hüllen. Dies wurde mit einer unterschiedlichen Löslichkeit in Verbindung gebracht, die durch die flüssige Korngrenzenphase und dem partiellen Aufschmelzen der Randbereiche der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner während der Wärmebehandlung verstärkt wird. Dieser Effekt macht es möglich, Dy-reiche Hüllen auszubilden und gleichzeitig die Korngrenzen im Sinne einer besseren magnetischen Entkopplung mit Nd zu verbreitern, ohne dass Dy in der Korngrenze „verbraucht“ wird.

Im Gegensatz zu anderen Beobachtungen [Watanabe13] wurde in **gestauchten Magneten** mit DyCu eine homogene Dy-Verteilung innerhalb der Körner beobachtet, obwohl die Wärmebehandlung und die Umformung wesentlich moderater in Bezug auf Temperatur und Anlassdauer waren. Auf Basis der hier vorliegenden Arbeit lässt sich jedoch ableiten, dass das Gefüge der heißumgeformten Magnete sehr inhomogen ist und innerhalb einer Probe beide Zustände (Dy-Hülle und homogene Dy-Verteilung), sowie alle erdenklichen Übergänge oder sogar Dy-freie Körner zu finden sind. Weiterhin ist die Bildung anderer O-reicher Phasen und Kornwachstum ein wichtiger Faktor für die Effektivität

des GBDP in getauchten Magneten. Die Untersuchungen zeigen, dass für kurze Wärmebehandlungen die magnetischen Eigenschaften teilweise nicht mit einer Veränderung des Gefüges in Verbindung gebracht werden können, da das Gefüge stark inhomogen ist und die hochauflösenden Charakterisierungsmethoden nur einen winzigen Teil der Probe abbilden. Nur Langzeitwärmebehandlungen oder die Hinzugabe großer Mengen niedrigschmelzender Legierungen offenbart die bestimmenden Einflussfaktoren wie z.B. die Bildung Nd-O-reicher Ausscheidung an den Bandgrenzen und eine Dy-Diffusion. Aus dieser Analyse lässt sich ableiten, dass für die Diskussion des GBDP in nanokristallinen Materialien zu allen Prozessschritten detaillierte Informationen zu Umformgrad, Umformgeschwindigkeit, Anlassstemperatur, Anlassdauer und Position innerhalb des Magneten benötigt werden, um eine fundierte Schlussfolgerung des Wirkmechanismus und einen Vergleich zwischen verschiedenen Methoden zu ziehen.

Im Sinne der **Ressourceneffizienz** zeigt sich, dass für nanokristalline Magnete ein höherer effektiver Anstieg in H_c pro m.%SSE mit Hilfe des GBDP möglich ist, die zusätzlich Berücksichtigung der Remanenz jedoch eine große Herausforderung darstellt. Generell sollten die niedrigschmelzenden Legierungen sparsam eingesetzt werden, um die Remanenz konstant zu halten, was jedoch eine Charakterisierung sichtlich erschwert. Um eine optimale Ausnutzung der SSE zu erzielen, ist eine Partikelfeinerung nötig. Dazu wurden die Pulver vor dem Heißkompaktieren gemahlen und damit die niedrigschmelzenden Legierungen homogener verteilt und die nötigen Diffusionswege verkürzt. Die Verwendung von ternären Legierungen mit reduziertem Schmelzpunkt führten zu einem maximalen effektiven Anstieg in H_c von 0,52 T/m.%Dy bzw. 0,65 T/m.%Tb. Diese Werte liegen deutlich über dem Wert von 0,20 T/m.%Dy für eine homogene Dy-Verteilung und bestätigen, trotz des leichten Rückgangs in J_r , die Effektivität des GBDP. Der Einbau von Verunreinigungen, die zusätzliche Oxidation der Bänder und die Ausbildung O-reicher Ausscheidungen während des Mahlens in Heptan verhinderten den Anstieg in den Absolutwerten in H_c . Für zukünftige Untersuchungen empfiehlt sich daher eine lösungsmittelfreie Zerkleinerungsmethode unter Inertgasatmosphäre mittels einer Strahlmühle. Des Weiteren ist eine maximale kontrollierbare Umformgeschwindigkeit nötig, um die Bildung von Ausscheidungen und Kornwachstum auf ein Minimum zu begrenzen. Unter optimalen Bedingungen, d.h. durch perfekte Abstimmung der Heißkompaktierungs- und Umformungstemperaturen mit der Schmelztemperatur der niedrigschmelzenden Legierung, ist es möglich auf einen separaten Wärmebehandlungsschritt zu verzichten und den GBDP vollständig während der Verdichtung und Umformung ablaufen zu lassen. Dies würde den Prozess der Heißumformung deutlich attraktiver machen und den Nd-Fe-B-Magneten eine neue vielversprechende Perspektive bieten.

Literaturverzeichnis

- [Aharoni98] AHARONI, A.: *Demagnetizing factors for rectangular ferromagnetic prisms*. J. Appl. Phys. 83 (1998) 3432–3434.
- [Akiya14a] AKIYA, T., LIU, J., SEPEHRI-AMIN, H., OHKUBO, T., HIOKI, K., HATTORI, A. und HONO, K.: *High-coercivity hot-deformed Nd-Fe-B permanent magnets processed by Nd-Cu eutectic diffusion under expansion constraint*. Scr. Mater. 81 (2014) 48–51.
- [Akiya14b] AKIYA, T., LIU, J., SEPEHRI-AMIN, H., OHKUBO, T., HIOKI, K., HATTORI, A. und HONO, K.: *Low temperature diffusion process using rare earth-Cu eutectic alloys for hot-deformed Nd-Fe-B bulk magnets*. J. Appl. Phys. 115 (2014) 17A766.
- [Bae12] BAE, K.-H., KIM, T.-H., LEE, S.-R., NAMKUNG, S. und JANG, T.-S.: *Effects of DyH_x and Dy_2O_3 powder addition on magnetic and microstructural properties of Nd-Fe-B sintered magnets*. J. Appl. Phys. 112 (2012) 093912.
- [Bae14] BAE, K.-H., KIM, T.-H., LEE, S.-R., KIM, H.-J. und LEE, M.-Wand Jang, T.-S.: *Magnetic and microstructural characteristics of DyF_3/DyH_x dip-coated Nd-Fe-B sintered magnets*. J. Alloys Compd. 612 (2014) 183–188.
- [Bance15] BANCE, S., FISCHBACHER, J. und SCHREFL, T.: *Thermal activated coercivity in core-shell permanent magnets*. J. Appl. Phys. 117 (2015) 17A733.
- [Barthem07] BARTHEM, V.M.T.S., GIVORD, D., ROSSIGNOL, M.F. und TENAUD, P.: *An approach to coercivity relating coercive field and activation volume*. Physica B 319 (2007) 127–132.
- [Bauer11] BAUER, D., DIAMOND, D., LI, J., MCKITTRICK, M., SANDALOW, D. und TELLEEN, P.: *Critical materials strategy*. U.S. Department of Energy (DOE) of Policy and International Affairs (2011).
- [BMU10] BMU: (2010). Ergebnisnotizen zum Experten-Workshop “Ressourcen für Elektromobilität“ am 29.9.2010 in Berlin, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit und Öko-Institut e.V.
- [Boltich85] BOLTICH, E.B., OSWALD, E., HUANG, M.Q., HIROSAWA, S., WALLACW, W.E. und BURZO, E.: *Magnetic characteristics $R_2Fe_{14}B$ systems prepared with high-purity rare-earths ($R=Ce, Pr, Dy, and Er$)*. J. Appl. Phys. 57 (1985) 4106–4108.

- [Brown14] BROWN, D.N., WHU, Z., HE, F., MILLER, D.J. und HERCHENROEDER, J.W.: *Dysprosium-free melt-spun permanent magnets*. J. Phys.: Condens. Matter 26 (2014) 064202.
- [Callister10] CALLISTER, W.D.J. und RETHWISCH, D.G.: *Materials science and engineering - an introduction*. John Wiley & Sons (2010).
- [Chen94] CHEN, J.W.: *Electrical and magnetic properties of RCu ($R=La, Ce, Pr, and Nd$) systems*. J. Magn. Magn. Mater. 137 (1994) 134–138.
- [Coey96] COEY, J.M.D.: *Rare earth iron permanent magnets*. Clarendon Press (1996).
- [Coey09] COEY, J.M.D.: *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge University Press, New York (2009).
- [Cook01] COOK, B.A., HARRINGA, J.L., LAABS, F.C., DENNIS, K.W., RUSSELL, A.M. und MCCALLUM, R.W.: *Diffusion of Fe, Co, Nd, and Dy in $R_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ where $R = Nd$ or Dy* . J. Magn. Magn. Mater. 233 (2001) L136–L141.
- [Craik60] CRAIK, D.J. und ISAAC, E.D.: *Magnetic interaction domains*. Proc. Phys. Soc. 76 (1960) 160–162.
- [Croat84] CROAT, J.J., HERBST, J.F., LEE, R.W. und PINKERTON, F.E.: *Pr-Fe and Nd-Fe-based materials - A new class of high-performance permanent-magnets*. J. Appl. Phys. 55 (1984) 2078–2082.
- [Cui12] CUI, B.Z., ZHENG, L.Y., MARINESCU, M., LIU, J.F. und HADJIPANAYIS, G.C.: *Textured $Nd_2Fe_{14}B$ flakes with enhanced coercivity*. J. Appl. Phys. 111 (2012) 07A735.
- [Cullity56] CULLITY, B.D.: *Elements of X-ray diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1956).
- [Cullity09] CULLITY, B.D. und GRAHAM, C.D.: *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons (2009).
- [deGroot98] DE GROOT, C.H., BUSCHOW, K.H.J., DE BOER, F.R. und DE KORT, K.: *Two-powder $Nd_2Fe_{14}B$ magnets with DyGa-additions*. J. Appl. Phys. 83 (1998) 388–393.
- [Delamare94] DELAMARE, J., LEMARCHAND, D. und VIGIER, P.: *Structural investigation of the metastable compound $A1$ in an as-cast Fe-Nd eutectic alloy*. J. Alloys Compd. 216 (1994) 273–280.

- [Dirba14] DIRBA, I., SAWATZKI, S. und GUTFLEISCH, O.: *Net-shape and crack-free production of Nd-Fe-B magnets by hot-deformation*. J. Alloys and Compd. 589 (2014) 301–306.
- [Doser88] DOSER, M. und KEELER, G.: *Long-term stability of Fe-B-Nd alloys made by Dy_2O_3 additions*. J. Appl. Phys. 64 (1988) 5311–5313.
- [Durst86] DURST, K.-D. und KRONMÜLLER, H.: *Determination of intrinsic magnetic material parameters of $Nd_2Fe_{14}B$ from magnetic measurements of sintered $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ magnets*. J. Magn. Magn. Mater. 59 (1986) 86–94.
- [El-Moneim02] EL-MONEIM, A.A., GEBERT, A., UHLEMANN, M., GUTFLEISCH, O. und SCHULTZ, L.: *The influence of Co and Ga additions on the corrosion behaviour of nanocrystalline NdFeB magnets*. Corrosion Science 44 (2002) 1857–1874.
- [EU14] EU: *Report on critical raw materials for the EU critical raw materials profiles* (2014).
- [Fernengel96] FERNENGEL, W., LEHNERT, A., KATTER, M., RODEWALD, W. und WALL, B.: *Examination of the degree of alignment in sintered Nd-Fe-B magnets by measurements of the remanent polarizations*. J. Magn. Magn. Mater. 157/158 (1996) 19–20.
- [Fiorillo04] FIORILLO, F.: *Measurement and characterisation of magnetic materials*. Elsevier Inc. (2004).
- [Foner56] FONER, S.: *Vibrating sample Magnetometer*. Rev. Sci. Instrum. 27 (1956) 548.
- [Fuerst90] FUERST, C.D. und BREWER, E.G.: *Enhanced coercivities in die-upset Nd-Fe-B magnets with diffusion-alloyed additives (Zn, Cu, and Ni)*. Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 2252–2254.
- [Gabay11] GABAY, A.M., MARINESCU, M., LI, W.F., LIU, J.F. und HADJIPANAYIS, G.C.: *Dysprosium-saving improvement of coercivity in Nd-Fe-B sintered magnets by Dy_2S_3 additions*. J. Appl. Phys. 109 (2011) 083916.
- [Gaunt83] GAUNT, P.: *Ferromagnetic domain wall pinning by a random array of inhomogenities*. Phil. Mag. B 48 (1983) 261–276.
- [Gaunt86] GAUNT, P.: *Magnetic viscosity and thermal activation energy*. J. Appl. Phys. 59 (1986) 4129.

- [Ghandehari86] GHANDEHARI, M.: *Reactivity of Dy_2O_3 and Tb_4O_7 with $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ powder and the coercivity of the sintered magnets*. Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 548–550.
- [Givord87a] GIVORD, D., LIENARD, A., TENAUD, P. und VIADIEU, T.: *Magnetic viscosity in Nd-Fe-B sintered magnets*. J. Magn. Magn. Mater. 67 (1987) L281–L285.
- [Givord87b] GIVORD, D., TENAUD, P., VIADIEU, T. und HADJIPANAYIS, G.: *Magnetic viscosity in different Nd-Fe-B magnets*. J. Appl. Phys. 61 (1987) 3454.
- [Givord88] GIVORD, D., TENAUD, P. und VIADIEU, T.: *Coercivity mechanism in ferrite and rare earth transition metal sintered magnets ($SmCo_5$, Nd-Fe-B)*. IEEE Trans. Magn. 24 (1988) 1921–1923.
- [Givord92] GIVORD, D., NOZIERES, J.P., SANCHEZ LLAZAMARES, J.L. und LECABUE, F.: *Magnetization and anisotropy in the hard ferromagnetic phase observed in $Nd_{100-x}Fe_x$ ($x < 25$) as-cast alloy*. J. Magn. Magn. Mater. 111 (1992) 164–170.
- [Givord03] GIVORD, D., ROSSIGNOL, M. und BARTHEM, V.M.T.S.: *The physics of coercivity*. J. Magn. Magn. Mater. 258-259 (2003) 1–5.
- [Goll07] GOLL, D.: *Handbook of Magnetism and advanced magnetic materials*, Band 2, Kapitel: Micromagnetism - Microstructure relations and the hysteresis loop. Wiley Verlag GmbH (2007).
- [Gottstein07] GOTTSTEIN, G.: *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer-Lehrbuch (2007).
- [Graham89] GRAHAM, C.D. und LI, L.: *Texture formation in rapidly-quenched Nd-FeB magnets by high-speed hot-deformation*. In H. Kaneko, M. Homma und M. Okada (Hrsg.), *REPM Proc. 10th Int. Workshop on RE Magnets and their Applications*. Kyoto, Japan (1989) S. 427–428.
- [Grieb97] GRIEB, B.: *New corrosion resistant materials based on Neodymium-iron-boron*. IEEE Trans. Magn. 33 (1997) 3904–3906.
- [Grünberger97] GRÜNBERGER, W., HINZ, D., KIRCHNER, A., MÜLLER, K.-H. und SCHULTZ, L.: *Hot deformation of nanocrystalline Nd-Fe-B alloys*. J. Alloys Compd. 257 (1997) 293–301.
- [Guo14] GUO, S., ZHANG, X., DING, G., CHEN, R., LEE, D. und YAN, A.: *Coercivity enhancement of sintered Nd-Fe-B magnets by chemical bath deposition of $TbCl_3$* . J. Appl. Phys. 115 (2014) 17A754.

- [Gutfleisch93] GUTFLEISCH, O., VERDIER, M., HARRIS, I.R. und RAY, A.E.: *Characterization of rare earth-transition metal-alloys with resistivity measurements*. IEEE Trans. Magn. 29 (1993) 2872–2874.
- [Gutfleisch95] GUTFLEISCH, O. und HARRIS, I.R.: *In-situ electrical-resistivity measurements - study of magnetic and phase-transitions and solid-HDDR processes In Nd-Fe-B-type alloys*. J. Mater. Sci. 30 (1995) 1397–1404.
- [Gutfleisch98a] GUTFLEISCH, O., KIRCHNER, A., GRÜNBERGER, W., HINZ, D., NAGEL, H., THOMPSON, P., CHAPMAN, J.N., MÜLLER, K.-H., SCHULTZ, L. und HARRIS, I.R.: *Textured NdFeB HDDR magnets produced by die-upsetting and backward extrusion*. J.Phys. D: Appl. Phys. 31 (1998) 807–811.
- [Gutfleisch98b] GUTFLEISCH, O., KIRCHNER, A., GRÜNBERGER, W., HINZ, D., SCHÄFER, R., SCHULTZ, L., HARRIS, I.R. und MÜLLER, K.-H.: *Backward extruded NdFeB HDDR ring magnets*. J. Magn. Magn. Mater. 183 (1998) 359–364.
- [Gutfleisch00] GUTFLEISCH, O.: *Controlling the properties of high energy density permanent magnetic materials by different processing routes*. J. Phys. D: Appl. Phys. 33 (2000) R157–R172.
- [Gutfleisch11] GUTFLEISCH, O., WILLARD, M.A., BRUCK, E., CHEN, C.H., SANKAR, S.G. und LIU, J.P.: *Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient*. Adv. Mater. 23 (2011) 821–842.
- [Gutfleisch13] GUTFLEISCH, O., GÜTH, K., WOODCOCK, T.G. und SCHULTZ, L.: *Recycling used Nd-Fe-B sintered magnets via a hydrogen-based route to produce anisotropic, resin bonded magnets*. Adv. Mater. 3 (2013) 151–155.
- [Hadjipanayis80] HADJIPANAYIS, G., CORNELISON, S.C., GERBER, J.A. und SELLMYER, D.J.: *Electronic and magnetic-properties of rare-earth-transition-metal glasses*. J. Magn. Magn. Mater. 21 (1980) 101–107.
- [Hadjipanayis83] HADJIPANAYIS, G.C., HAZELTON, R.C. und LAWLESS, K.R.: *New iron-rare-earth based permanent-magnet materials*. Appl. Phys. Lett. 43 (1983) 797–799.
- [Harris85] HARRIS, I.R., NOBLE, C. und BAILEY, T.: *The hydrogen decrepitation of an Nd₁₅Fe₇₇B₈ magnetic alloy*. J. Less Common Met. 106 (1985) L1–L4.

- [Hatch12] HATCH, G.: *Industrial minerals company of australia Pty Ltd (IMCOA) - recent dynamics in the global rare-earth Market*. Präsentation auf der REPM 2-5. September 2012, Nagasaki, Japan (2012).
- [Herbst91] HERBST, J.F.: $R_2Fe_{14}B$ materials - *intrinsic-properties and technological aspects*. *Rev. Mod. Phys.* 63 (1991) 819–898.
- [Herrmann84] HERRMANN, R. und REIMER, L.: *Backscattering coefficient of multi-component specimens*. *Scanning* 6 (1984) 20–29.
- [Höhne03] HÖHNE, G.W.H., HEMMINGER, W. und FLAMMERSHEIM, H.-J.: *Differential scanning calorimetry: An introduction for practitioners*. Springer-Verlag Berlin-Heidelberg GmbH (2003).
- [Hiemstra84] HIEMSTRA, C., KEEGSTRA, P., MASSELINK, W.T. und VANZYTVELD, J.B.: *Electrical resistivities of solid and liquid Pr, Nd and Sm*. *J. Phys. F: Met. Phys.* 14 (1984) 1867–1875.
- [Hilzinger13] HILZINGER, R. und RODEWALD, W.: *Magnetic materials*. Publicis Publishing, Erlangen (2013).
- [Hinz13] HINZ, D., GUTFLEISCH, O., MATTERN, N., MÜLLER, K.-H., BROWN, D.N. und MA, B.M.: *Local texture of high-energy product hot-deformed nanocrystalline NdFeB magnets* (2013). IFW Dresden, Poster.
- [Hioki14] HIOKI, K., HATTORI, A. und IRIYAMA, T.: *Coercivity enhancement of hot-deformed Nd-Fe-B magnet by grain boundary diffusion process with the sputtering technique*. In *REPM Proc. 23rd Int. Workshop on RE and Future Permanent Magnets and their Applications*. Annapolis, USA (2014) S. 151–153.
- [Hirosawa86] HIROSAWA, S., MATSUURA, Y., YAMAMOTO, H., S., F., SAGAWA, M. und YAMAUCHI, H.: *Magnetization and magnetic-anisotropy of $R_2Fe_{14}B$ measured on single-crystals*. *J. Appl. Phys.* 59 (1986) 873–879.
- [Hirota06] HIROTA, K., NAKAMURA, H., MINOWA, T. und HONSHIMA, M.: *Coercivity enhancement by the grain boundary diffusion process to Nd-Fe-B sintered magnets*. *IEEE Trans. Magn.* 42 (2006) 2909–2911.
- [Hrkac10] HRKAC, G., WOODCOCK, T.G., FREEMAN, C., GONCHAROV, A., DEAN, J., SCHREFL, T. und GUTFLEISCH, O.: *The role of local anisotropy profiles at grain boundaries on the coercivity of $Nd_2Fe_{14}B$* . *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 232511.

- [Hubert98] HUBERT, A. und SCHÄFER, R.: *Magnetic domains - the analysis of magnetic microstructures*. Springer-Verlag Berlin-Heidelberg, 3. Auflage (1998).
- [Huneke92] HUNEKE, J.C. und VIETH, W.: *Encyclopedia of materials characterization - surfaces, interface, thin films*, Kapitel: 10.7 Glow-Discharge Mass Spectromery, S. 609–623. Butterworth-Heinemann, Reed Publishing Inc. (1992).
- [Itou95] ITOU, Y., FUKUI, Y., KITAYAMA, T., IWAMA, Y., KOBAYASHI, T. und KATO, Y.: *Effects of Dy compound powder addition on the microstructures and the magnetic properties of Nd-Fe-B sintered magnets*. J. Japan Inst. Metals 59 (1995) 103–107.
- [Khlopkov04] KHLOPKOV, K., GUTFLEISCH, O., ECKERT, D., HINZ, D., WALL, B., RODEWALD, W., MÜLLER, K.-H. und SCHULTZ, L.: *Local texture in Nd-Fe-B sintered magnets with maximised energy density*. J. Alloys Compd. 365 (2004) 259–265.
- [Khlopkov07] KHLOPKOV, K., GUTFLEISCH, O., HINZ, D., MÜLLER, K.-H. und SCHULTZ, L.: *Evolution of interaction domains in textured fine-grained Nd₂Fe₁₄B magnets*. J. Appl. Phys. 102 (2007) 023912.
- [Kim79] KIM, Y.C. und OISHI, J.: *Valence changes of lanthanide elements in compounds and the enthalpies of formation and stabilities of their dihalides*. J. Less Common Met. 65 (1979) 199–210.
- [Kim12] KIM, T.-H., LEE, S.-R., NAMKUMG, S. und JANG, T.-S.: *A study on the Nd-rich phase evolution in the Nd-Fe-B sintered magnet and its mechanism during post-sintering annealing*. J. Alloys Compd. 537 (2012) 261–268.
- [Kim14a] KIM, T.-H., LEE, S.-R., KIM, H.-J., LEE, M.-W. und JANG, T.-S.: *Magnetic and microstructural modification of the Nd-Fe-B sintered magnet by mixed DyF₃/DyH_x powder doping*. J. Appl. Phys. 115 (2014) 17A763.
- [Kim14b] KIM, T.-H., LEE, S.-R., LEE, M.-W., JANG, T.-S., KIM, J.W., KIM, Y.D. und KIM, H.-J.: *Dependence of magnetic, phase-transformation and microstructural characteristics on the Cu content of Nd-Fe-B sintered magnet*. Acta Mater. 66 (2014) 12–21.
- [Kim15a] KIM, J.Y., KWON, H.W., LEE, J.G. und YU, J.H.: *Decomposition of DyF₃ and its effect on magnetic performance of DyF₃-doped Nd-Fe-B type hot-deformed magnets*. J. Appl. Phys. 117 (2015) 17B505.

- [Kim15b] KIM, T.H., LEE, S.R., KIM, H.-J., LEE, M.-W. und JANG, T.S.: *Simultaneous application of Dy-X (X=F or H) powder doping and dip-coating process to Nd-Fe-B sintered magnets*. Acta Mater. 93 (2015) 95–104.
- [Kirchner98] KIRCHNER, A., GRÜNBERGER, W., GUTFLEISCH, O., NEU, V., MÜLLER, K.-H. und SCHULTZ, L.: *A comparison of the magnetic properties and deformation behaviour of Nd-Fe-B magnets made from melt-spun, mechanically alloyed and HDDR powders*. J. Phys. D: Appl. Phys. 31 (1998) 1660–1666.
- [Kirchner00] KIRCHNER, A., HINZ, D., PANCHANATHAN, V., GUTFLEISCH, O., MÜLLER, K.-H. und SCHULTZ, L.: *Improved hot workability and magnetic properties in NdFeCoGaB hot deformed magnets*. IEEE Trans. Magn. 36 (2000) 3288–3290.
- [Kirchner04] KIRCHNER, A., THOMAS, J., GUTFLEISCH, O., HINZ, D., MÜLLER, K.-H. und SCHULTZ, L.: *HRTEM studies of grain boundaries in die-cast Nd-Fe-Co-Ga-B magnets*. J. Alloys Compd. 365 (2004) 286–290.
- [Kittel49] KITTEL, C.: *Physical theory of ferromagnetic domains*. Rev. Mod. Phys. 21 (1949) 541–583.
- [Knoch94] KNOCH, G.K., REINSCH, B. und PETZOW, G.: *The Nd-Fe-B phase diagram and the primary solidification of Nd₂Fe₁₄B*. In REPM Proc. 13th Int. Workshop on RE Magnets and their Applications (1994) .
- [Knoch96] KNOCH, G.K.: *Phase relations*, Kapitel: 3, S. 159–177. Clarendon Press (1996).
- [Komuro07] KOMURO, M., SATSU, Y., ENOMOTO, Y. und KOHARAGI, H.: *High electrical resistance hot-pressed NdFeB magnet for low loss motors*. Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 102503.
- [Komuro10a] KOMURO, M., SATSU, Y. und SUZUKI, H.: *Coercivity Enhancement of magnet powders coated with a fluoride layer using a solution process*. In REPM Proc. 21st Int. Workshop on RE Magnets and their Applications. Bled, Slowenia (2010) S. 243–245.
- [Komuro10b] KOMURO, M., SATSU, Y. und SUZUKI, H.: *Increase of coercivity and composition distribution in fluoride-diffused NdFeB sintered magnets treated by fluoride solutions*. IEEE Trans. Magn. 46 (2010) 3831–3833.
- [Kramer02a] KRAMER, M., LEWIS, L., TANG, Y., DENNIS, K.W. und MCCALLUM, R.W.: *Microstructural refinements in melt-spun Nd₂Fe₁₄B*. Scr. Mater. 47 (2002) 557–562.

- [Kramer02b] KRAMER, M.J., LEWIS, L.H., FABIETTI, L.M., TANG, Y., MILLER, W., DENNIS, K.W. und MCCALLUM, R.W.: *Solidification, microstructural refinement and magnetism in $Nd_2Fe_{14}B$* . J. Magn. Magn. Mater. 241 (2002) 144–155.
- [Kronmüller85] KRONMÜLLER, H.: *The nucleation field of uniaxial ferromagnetic crystals*. Phys. Stat. Sol. (b) 123 (1985) 197.
- [Kronmüller87a] KRONMÜLLER, H.: *Theory of nucleation fields in inhomogeneous ferromagnets*. Phys. Stat. Sol. (b) 144 (1987) 385.
- [Kronmüller87b] KRONMÜLLER, H., DURST, K.-D. und MARTINEK, G.: *Angular dependence of the coercive field in sintered $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ magnets*. J. Magn. Magn. Mater. 69 (1987) 149–157.
- [Kronmüller88] KRONMÜLLER, H., DURST, K.-D. und SAGAWA, M.: *Analysis of the magnetic hardening mechanism in RE-Fe-B permanent magnets*. J. Magn. Magn. Mater. 74 (1988) 291–302.
- [Kronmüller07] KRONMÜLLER, H.: *Handbook of magnetism and advanced magnetic materials*, Band 2, Kapitel: Micromagnetism - general micromagnetic theory, S. 1–39. Wiley Verlag GmbH (2007).
- [Landgraf91] LANDGRAF, F.J.G., MISSELL, F.P., KNOCH, G., GRIEB, B. und HENIG, E.-T.: *Binary Fe-Nd metastable phases in the solidification of Fe-Nd-B alloys*. J. Appl. Phys. 70 (1991) 6107–6109.
- [Lee85] LEE, R.W.: *Hot-pressed neodymium-iron-boron magnets*. Appl. Phys. Lett. 46 (1985) 790–791.
- [Lee99] LEE, S.K., DAS, B.N. und HARRIS, V.G.: *Magnetic structure of single crystal $Tb_2Fe_{14}B$* . J. Magn. Magn. Mater. 207 (1999) 137–145.
- [Li90] LI, L. und GRAHAM, C.D.: *Mechanism of texture formation by hot-deformation in rapidly quenched FeNdB*. J. Appl. Phys. 67 (1990) 4756.
- [Li08] LI, D.S., SUZUKI, S., KAWASAKI, T. und MACHIDA, K.: *Grain interface modification and magnetic properties of Nd-Fe-B sintered magnets*. Jpn. J. Appl. Phys. 47 (2008) 7876–7878.
- [Liang14] LIANG, L., MA, T., ZHANG, P., JIN, J. und YAN, A.: *Coercivity enhancement of NdFeB sintered magnets by low melting point $Dy_{32.5}Fe_{62}Cu_{5.5}$ alloy modification*. J. Magn. Magn. Mater. 355 (2014) 131–135.

- [Liu09] LIU, Q.Z., ZHANG, L.T., DONG, X.P., XU, F. und KOMURO, M.: *Increased coercivity in sintered Nd-Fe-B magnets with NdF₃ additions and the related grain boundary phase.* *Scr. Mater.* 61 (2009) 1048–1051.
- [Liu10a] LIU, Q.Z., ZHANG, L.T., XU, F., DONG, X.P., WU, J.S. und KOMURO, M.: *Dysprosium nitride-modified sintered Nd-Fe-B magnets with increased coercivity and resistivity.* *Jpn. J. Appl. Phys.* 49 (2010) 093001.
- [Liu10b] LIU, W.Q., SUN, H., YI, X.F., LIU, X.C., ZHANG, D.T., YUE, M. und ZHANG, J.X.: *Coercivity enhancement in Nd-Fe-B sintered permanent magnet by Dy nanoparticles doping.* *J. Alloys Compd.* 501 (2010) 67–69.
- [Livingston87] LIVINGSTON, J.D.: *Nucleation fields of permanent magnets.* *IEEE Trans. Magn.* 23 (1987) 2109–2113.
- [Löwe15] LÖWE, K., BROMBACHER, C., KATTER, M. und GUTFLEISCH, O.: *Temperature-dependent Dy diffusion processes in Nd–Fe–B permanent magnets.* *Acta Mater.* 83 (2015) 248–255.
- [Marinescu09] MARINESCU, M., GABAY, A.M., LIU, J.F. und HADJIPANAYIS, G.C.: *Fluoride-added Pr-Fe-B die-upset magnets with increased electrical resistivity.* *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 07A711.
- [Maruyama88] MARUYAMA, H., YAMAZAKI, H., GIVORD, D., GAVIGAN, J., LI, H.-S., SAGAWA, M. und HIROSAWA, S.: *High-field magnetization and anisotropy constants of Re₂Fe₁₄B (R=Tb, Dy, Ho, Er, Tm) intermetallic compound.* *J. de Physique C8* (1988) 563–564.
- [Massalski90] MASSALSKI, T.B.: *Dy-Ni (Dysprosium-Nickel).* In T. Massalski (Hrsg.), *Binary Alloys Phase Diagrams*, Band 2, S. 1402–1403. Springer Materials - The Landolt Börnstein Database (1990).
- [Matsuura85] MATSUURA, Y., HIROSAWA, S., YAMAMOTO, H., S., F., SAGAWA, M. und OSAMURA, K.: *Phase diagram of the Nd-Fe-B ternary system.* *Jpn. J. Appl. Phys.* 24 (1985) L635–L637.
- [McCurrie94] MCCURRIE: *Ferromagnetic Materials: Structure and Properties.* Academic Press Limited, NY (1994).
- [McGuire79] MCGUIRE, T.R. und GAMBINO, R.J.: *Magnetic and transport-properties of rare-earth Au and Cu amorphous-alloys.* *J. Appl. Phys.* 50 (1979) 7653–7655.

- [Mehrer07] MEHRER, H.: *Diffusion in Solids*. Springer Verlag Berlin Heidelberg (2007).
- [Mishra86] MISHRA, R.K. und LEE, R.W.: *Microstructure, domain walls, and magnetization reversal in hot-pressed Nd-Fe-B magnets*. Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 733.
- [Müller-Bunz03] MÜLLER-BUNZ, H., NIKELSKI, T. und SCHLEID, T.: *Einkristalle des Neodym(III)-meta-Borats $Nd(BO_2)_3$ und -ortho-Borats $Nd[BO_3]$* . Z. Naturforsch. 58b (2003) 375–380.
- [Müller92] MÜLLER, C., REINSCH, B. und PETZOW, G.: *Phase relations in the system Nd-Fe-cu*. Z. Metallkde. 83 (1992) 845–852.
- [Mottram99] MOTTRAM, R.S., KIANVASH, A. und HARRIS, I.R.: *The use of metal hydrides in powder blending for the production of NdFeB-type magnets*. J. Alloys Compd. 283 (1999) 282–288.
- [Nakamura05] NAKAMURA, H., HIROTA, K., SHIMAO, M., MINOWA, T. und HONSHIMA, M.: *Magnetic properties of extremely small Nd-Fe-B sintered magnets*. IEEE Trans. Magn. 41 (2005) 3844–3846.
- [Nakamura11] NAKAMURA, H., HIROTA, K., OHASHI, T. und MINOWA, T.: *Coercivity distributions in Nd-Fe-B sintered magnets produced by the grain boundary diffusion process*. J. Phys. D: Appl. Phys. 44 (2011) 064003.
- [Nesbitt50] NESBITT, E.A. und WILLIAMS, H.J.: *Mechanism of magnetization in Alnico V*. Phys. Rev. 80 (1950) 112–113.
- [Nestler15] NESTLER, F.: *Warum China die seltenen Erden freigibt*. Frankfurter Allgemeine Wirtschaft, 5. Januar (2015).
- [Okamoto91] OKAMOTO, H.: *Al-Nd (Aluminium-Neodymium)*. J. Phase Equilib. 12 (1991) 500–501.
- [Okamoto00] OKAMOTO, H.: *Al-Dy (Aluminium-Dysprosium)*. J. Phase Equilib. 21 (2000) 569.
- [Olesik92] OLESIK, J.W.: *Encyclopedia of materials characterisation - surfaces, interface, thin films*, Kapitel: 10.9 Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES, S. 633–644. Butterworth-Heinemann, Reed Publishing Inc. (1992).
- [Oono11] OONO, N., SAGAWA, M., KASADA, R., MATSUI, H. und KIMURA, A.: *Production of thick high-performance sintered neodymium magnets by*

- grain boundary diffusion treatment with dysprosium-nickel-aluminum alloy. J. Magn. Magn. Mater.* 323 (2011) 297–300.
- [Pal14] PAL, S.K., SCHULTZ, L. und GUTFLEISCH, O.: *Structural and magnetic properties of heat-treated ultrafine single crystalline $Nd_2Fe_{14}B$ particles obtained by ball-milling of dynamic hydrogenation disproportionation desorption and recombination powder. Scr. Mater.* 78-79 (2014) 33–36.
- [Park00] PARK, K.T., HIRAGA, K. und SAGAWA, M.: *Effect of metal-coating and consecutive heat treatment on coercivity of thin Nd-Fe-B sintered magnets. In H. Kaneko, M. Homma und M. Okada (Hrsg.), REPM Proc. 16th Int. Workshop on RE Magnets and their Applications. The Japan Institute of Metals, Sendai, Japan (2000) S. 257–264.*
- [Park11] PARK, S.E., KIM, T.H., LEE, S.R., KIM, D.H., NAM-KUNG, S. und JANG, T.S.: *Magnetic and microstructural characteristics of Nd-Fe-B sintered magnets doped with Dy_2O_3 and DyF_3 powders. IEEE Trans. Magn.* 47 (2011) 3259–3262.
- [Park12] PARK, S.-E., KIM, T.-H., LEE, S.-R., NAMKUNG, S. und JANG, T.-S.: *Effect of sintering conditions on the magnetic and microstructural properties of Nd-Fe-B sintered magnets doped with DyF_3 powders. J. Appl. Phys.* 111 (2012) 07A707.
- [Philibert91] PHILIBERT, J.: *Atom movements - diffusion and mass transport in solids. Les Editions de Physique (1991).*
- [Pinkerton90] PINKERTON, F.E. und FUERST, C.: *Coercivity of die-upset Nd-Fe-B magnets: a strong pinning model. J. Magn. Magn. Mater.* 89 (1990) 139–142.
- [Reller12] RELLER, A.: *Kritikalität von Ressourcen für Zukunftstechnologien. Z. Anorg. Allg. Chem.* (2012) 1547–1552.
- [Sagawa84] SAGAWA, M., FUJIMURA, S., TOGAWA, N., YAMAMOTO, H. und MATSUURA, Y.: *New material for permanent-magnets on a base of Nd and Fe. J. Appl. Phys.* 55 (1984) 2083–2087.
- [Sagawa87] SAGAWA, M., HIROSAWA, S., YAMAMOTO, H., S., F. und MATSUURA, Y.: *Nd-Fe-B permanent magnet materials. Jpn. J. Appl. Phys.* 26 (1987) 785–800.
- [Sagawa10] SAGAWA, M.: *Development and prospect of the Nd-Fe-B sintered magnets. In H. Kaneko, M. Homma und M. Okada (Hrsg.), REPM*

- Proc. 21st Int. Workshop on RE Magnets and their Applications*. Bled, Slovenia (2010) S. 183–186.
- [Saito10] SAITO, T.: *Electrical resistivity and magnetic properties of Nd-Fe-B alloys produced by melt-spinning technique*. J. Alloys Compd. 505 (2010) 23–28.
- [Sasaki15] SASAKI, T.T., OHKUBO, T., UNE, Y., KUBO, H., SAGAWA, M. und HONO, K.: *Effect of carbon on the coercivity and microstructure in fine-grained Nd-Fe-B sintered magnets*. Acta Mater. 84 (2015) 506–514.
- [Sawatzki15] SAWATZKI, S., WOODCOCK, T.G., GÜTH, K., MÜLLER, K.-H. und GUTFLEISCH, O.: *Calculation of remanence and degree of texture from EBSD orientation histograms and XRD rocking curves in Nd-Fe-B sintered magnets*. J. Magn. Magn. Mater. 382 (2015) 219–224.
- [Schatt07] SCHATT, W., WIETERS, K.P. und KIEBACK, B. (Hrsg.): *Pulvermetallurgie*. Springer Verlag Heidelberg (2007).
- [Schneider86] SCHNEIDER, G., HENIG, E.-T., PETZOW, G. und STADELMAIER, H.: *Phase relations in the system Fe-Nd-B*. Z. Metallkde. 77 (1986) 755–761.
- [Schneider89] SCHNEIDER, G., LANDGRAF, F.J.G. und MISSELL, F.P.: *Additional ferromagnetic phases in the Fe-Nd-B system and the effect of a 600°C annealing*. J. Less Common Met. 153 (1989) 169–180.
- [Schultz87] SCHULTZ, L., WECKER, J. und HELLSTERN, E.: *Formation and properties of NdFeB prepared by mechanical alloying and solid-state reaction*. J. Appl. Phys. 61 (1987) 3583–3585.
- [Sepehri-Amin10a] SEPEHRI-AMIN, H., OHKUBO, T. und HONO, K.: *Grain boundary structure and chemistry of Dy-diffusion processed Nd-Fe-B sintered magnets*. J. Appl. Phys. 107 (2010) 09A745.
- [Sepehri-Amin10b] SEPEHRI-AMIN, H., OHKUBO, T., NISHIUCHI, T., HIROSAWA, S. und HONO, K.: *Coercivity enhancement of hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination Processed Nd-Fe-B powders by the diffusion of Nd-Cu eutectic alloys*. Scr. Mater. 63 (2010) 1124–1127.
- [Sepehri-Amin12] SEPEHRI-AMIN, H., OHKUBO, T., SHIMA, T. und HONO, K.: *Grain boundary and interface chemistry of an Nd-Fe-B-based sintered magnet*. Acta Mater. 60 (2012) 819–830.

- [Sepehri-Amin13a] SEPEHRI-AMIN, H., LIU, J., OHKUBO, T., HIOKI, K., HATTORI, A. und HONO, K.: *Enhancement of coercivity of hot-deformed Nd-Fe-B anisotropic magnets by low-temperature grain boundary diffusion of Nd₆₀Dy₂₀Cu₂₀ eutectic alloy*. *Scr. Mater.* 69 (2013) 647–650.
- [Sepehri-Amin13b] SEPEHRI-AMIN, H., OHKUBO, T., NAGASHIMA, S., YANO, M., SHOJI, T., KATO, A., SCHREFL, T. und HONO, K.: *High-coercivity ultrafine-grained anisotropic Nd-Fe-B magnets processed by hot deformation and the Nd-Cu grain boundary diffusion process*. *Acta Mater.* 61 (2013) 6622–6634.
- [Sepehri-Amin13c] SEPEHRI-AMIN, H., PRABHU, D., HAYASHI, M., OHKUBO, T., HIOKI, K., HATTORI, A. und HONO, K.: *Coercivity enhancement of rapidly solidified Nd-Fe-B magnet powders*. *Scripta Mater.* 68 (2013) 167–170.
- [SGTE11] SGTE: *Thermodynamic Properties of Compounds, NbO to S₂O and CuS to ErF₃*. Collaboration: Scientific Group Thermadata Europe (SGTE) (2011).
- [Shinba05] SHINBA, Y., KONNO, T.J., ISHIKAWA, K., HIRAGA, K. und SAGAWA, M.: *Transmission electron microscopy study on Nd-rich phase and grain boundary structure of Nd-Fe-B sintered magnets*. *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 053504.
- [Simon15] SIMON, D.: *Influence of microstructural parameters on the diffusion of heavy rare earth elements in sintered Nd-Fe-B permanent magnets*. Masterarbeit, TU Darmstadt (2015).
- [Stankiewicz97] STANKIEWICZ, J. und BARTOLOME, J.: *Electron-transport properties of R(2)Fe(14)B compounds*. *Phys. Rev. B* 55 (1997) 3058–3062.
- [Stankiewicz99] STANKIEWICZ, J. und BARTOLOME, J.: *Magnetotransport properties of Nd₂Fe₁₄B*. *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1152–1156.
- [Street49] STREET, R. und WOOLLEY, J.C.: *A study of magnetic viscosity*. *Proc. Phys. Soc.* A62 (1949) 562–572.
- [Subramanian88] SUBRAMANIAN, P.R. und LAUGHLIN, D.E.: *The Cu-Nd (Copper-Neodymium) System*. In *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. American Society for Metals - Springer Verlag (1988).
- [Subramanian90] SUBRAMANIAN, P.R. und LAUGHLIN, D.E.: *Cu-Dy (Copper-Dysprosium)*. In T. Massalski (Hrsg.), *Binary Alloys Phase Diagrams*, Band 2, S. 1402–1403. Springer Materials - The Landolt Börnstein Database (1990).

- [Sueptitz15] SUEPTITZ, R., SAWATZKI, S., MOORE, M., UHLEMANN, M., GUTFLEISCH, O. und GEBERT, A.: *Effect of DyF₃ on the corrosion behaviour of hot-pressed Nd-Fe-B permanent magnets*. Materials and Corrosion 66 (2015) 152–157.
- [Sugimoto97] SUGIMOTO, S., GUTFLEISCH, O. und HARRIS, I.R.: *Resistivity measurements on hydrogenation disproportionation desorption recombination phenomena in Nd-Fe-B alloys with Co, Ga and Zr additions*. J. Alloys Compd. 260 (1997) 284–291.
- [Sugimoto11] SUGIMOTO, S.: *Current status and recent topics of rare-earth permanent magnets*. J. Phys. D: Appl. Phys. 44 (2011) 064001.
- [Tenaud87] TENAUD, P., CHAMBEROD, A. und VANONI, F.: *Texture in Nd-Fe-B magnets analysed on the basis of the determination of Nd₂Fe₁₄B single crystals easy growth axis*. Solid State Communications 63 (1987) 303–305.
- [Thielsch10] THIELSCH, J., HINZ, D., SCHULTZ, L. und GUTFLEISCH, O.: *Magnetization reversal in textured NdFeB-Fe composites observed by domain imaging*. J. Magn. Magn. Mater. 322 (2010) 3208–3213.
- [Thielsch12] THIELSCH, J., STOPFEL, H., WOLFF, U., NEU, V., WOODCOCK, T.G., GÜTH, K., SCHULTZ, L. und GUTFLEISCH, O.: *In situ magnetic force microscope studies of magnetization reversal of interaction domains in hot deformed Nd-Fe-B magnets*. J. Appl. Phys. 111 (2012) 103901.
- [Velicescu95] VELICESCU, M., SCHREY, P. und RODEWALD, W.: *Dy-distribution in the grain of high-energy (Nd, Dy)-Fe-B Magnets*. IEEE Trans. Magn. 31 (1995)(6, 2) 3623–3625. 1995 IEEE International Magnetism Conference (Intermag 95), San Antonio, 18-21. April, 1995.
- [Velicescu98] VELICESCU, M. und SCHREY, P.: *High-energy NdFeB magnets produced by blending low melting alloys to an alloy with a composition close to Nd₂Fe₁₄B*. In L. Schultz und K. Müller (Hrsg.), *REPM Proc. 15th Int. Workshop on RE Magnets and their Applications*, Band 2 (1998) S. 411–420.
- [Wan13] WAN, F., HAN, J., ZHANG, Y., ZHANG, X., YANG, J., YANG, Y., HU, B., RAO, X., CAI, D., CHEN, Z., CHEN, R. und YAN, A.: *Coercivity enhancement of anisotropic die-upset Nd-Fe-B powders by Pr-Cu alloy diffusion*. J. Appl. Phys. 113 (2013) 193902.

- [Watanabe09a] WATANABE, N., UMEMOTO, H., ISHIMARU, M., ITAKURA, M., NISHIDA, M. und MACHIDA, K.: *Microstructure analysis of Nd-Fe-B sintered magnets improved by Tb-metal vapour sorption*. J. Microscopy 236 (2009) 104–108.
- [Watanabe09b] WATANABE, N., UMEMOTO, H., ITAKURA, M., NISHIDA, M. und MACHIDA, K.: *Grain boundary structure of high coercivity Nd-Fe-B sintered magnets with Tb-metal vapor deposition*. In *Materials Science and Engineering*. IOP Publishing (2009) S. 012033.
- [Watanabe11] WATANABE, N., ITAKURA, M. und NISHIDA, M.: *Microstructure of Nd-rich grain boundary phase in die-upset Nd-Fe-Co-Ga-B magnet*. Materials Transactions 52 (2011) 2239–2244.
- [Watanabe13] WATANABE, N., ITAKURA, M. und NISHIDA, M.: *Microstructure of high coercivity Nd-Fe-Co-Ga-B hot-deformed magnet improved by the Dy diffusion treatment*. J. Alloys Compd. 557 (2013) 1–4.
- [Widmer15] WIDMER, J.D., MARTIN, R. und KIMIABEIGI, M.: *Electric vehicle traction motors with rare earth magnets*. Sustainable Materials and Technologie 3 (2015) 7–13.
- [Williams09] WILLIAMS, D.B. und CARTER, C.B.: *Transmission electron microscopy - a textbook for materials science*. Springer Science and Business Media (2009).
- [Woodcock12] WOODCOCK, T., ZHANG, Y., HRKAC, G., CIUTA, G., DEMPSEY, N., SCHREFL, T., GUTFLEISCH, O. und GIVORD, D.: *Understanding the microstructure and coercivity of high performance NdFeB-based magnets*. Scr. Mater. 67 (2012) 536–541.
- [Woodcock14a] WOODCOCK, T.G., BITTNER, F., MIX, T., MÜLLER, K.-H., SAWATZKI, S. und GUTFLEISCH, O.: *On the reversible and fully repeatable increase in coercive field of sintered Nd-Fe-B magnets following post sinter annealing*. J. Magn. Mater. 360 (2014) 157–164.
- [Woodcock14b] WOODCOCK, T.G., RAMASSE, Q.M., HRKAC, G., SHOJI, T., YANO, M., KATO, A. und GUTFLEISCH, O.: *Atomic-scale features of phase boundaries in hot-deformed Nd-Fe-Co-B-Ga magnets infiltrated with a Nd-Cu eutectic liquid*. Acta Mater. 77 (2014) 111–124.
- [Xu11] XU, F., ZHANG, L.T., DONG, X.P., LIU, Q.Z. und KOMURO, M.: *Effect of DyF₃ additions on the coercivity and grain boundary structure in sintered Nd-Fe-B magnets*. Scr. Mater. 64 (2011) 1137–1140.

- [Yamada87] YAMADA, O., OHTSU, Y., ONO, F., SAGAWA, M. und HIROSAWA, S.: *Magnetocrystalline anisotropy in $Nd_2Fe_{14}B$ intermetallic compound*. J. Magn. Magn. Mater. 70 (1987) 322–324.
- [Yamauchi86] YAMAUCHI, H., YAMADA, M., YAMAGUCHI, Y., YAMAMOTO, H., HIROSAWA, S. und SAGAWA, M.: *Magnetic properties of $Re_2Fe_{14}B$ compounds*. J. Magn. Magn. Mater. 54-57 (1986) 575.
- [Zaluska91] ZALUSKA, A., XU, Y., ALTOUNIAN, Z., STRÖM-OLSEN, J.O., ALLEM, R. und L'ESPERANCE, G.: *Effects of quench rate on the microstructure in melt-spun Nd-Fe-B alloys*. J. Mater. Res. 6 (1991) 725–730.
- [Zepf12] ZEPF, V. und RELLER, A.: *Chances and risks of using rare earth metals*. In *Waste and Resource Management*, Band 165. institution of civil engineers (2012) S. 3 – 11.

A

Anhang

A.1. DSC-Analysen und Phasendiagramme

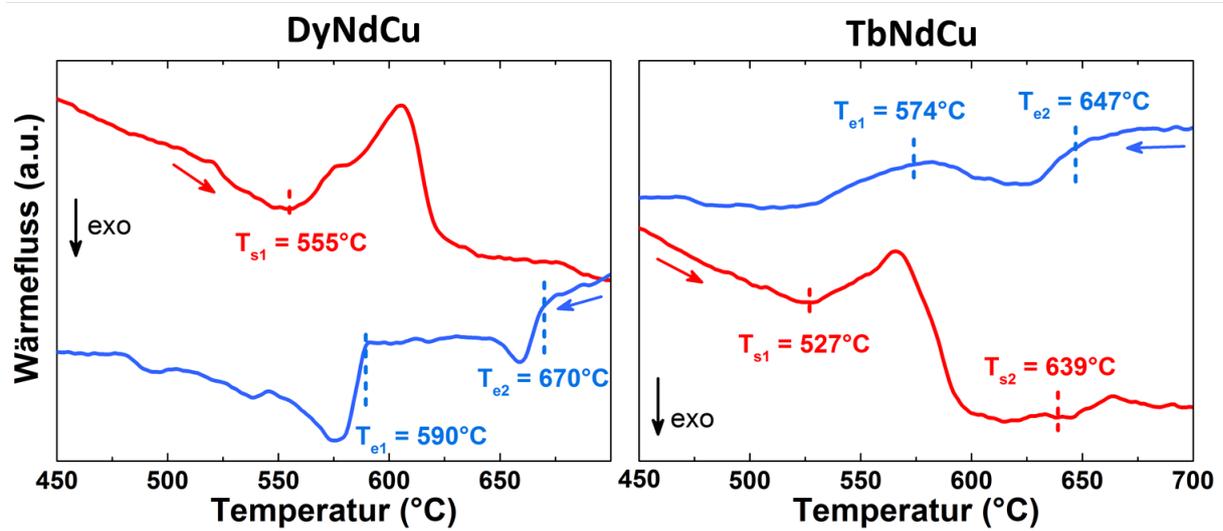


Abbildung A.1.: DSC-Analysen von rascherstarteten Bändern aus DyNdCu und TbNdCu für eine Heizrate von 10 K/min.

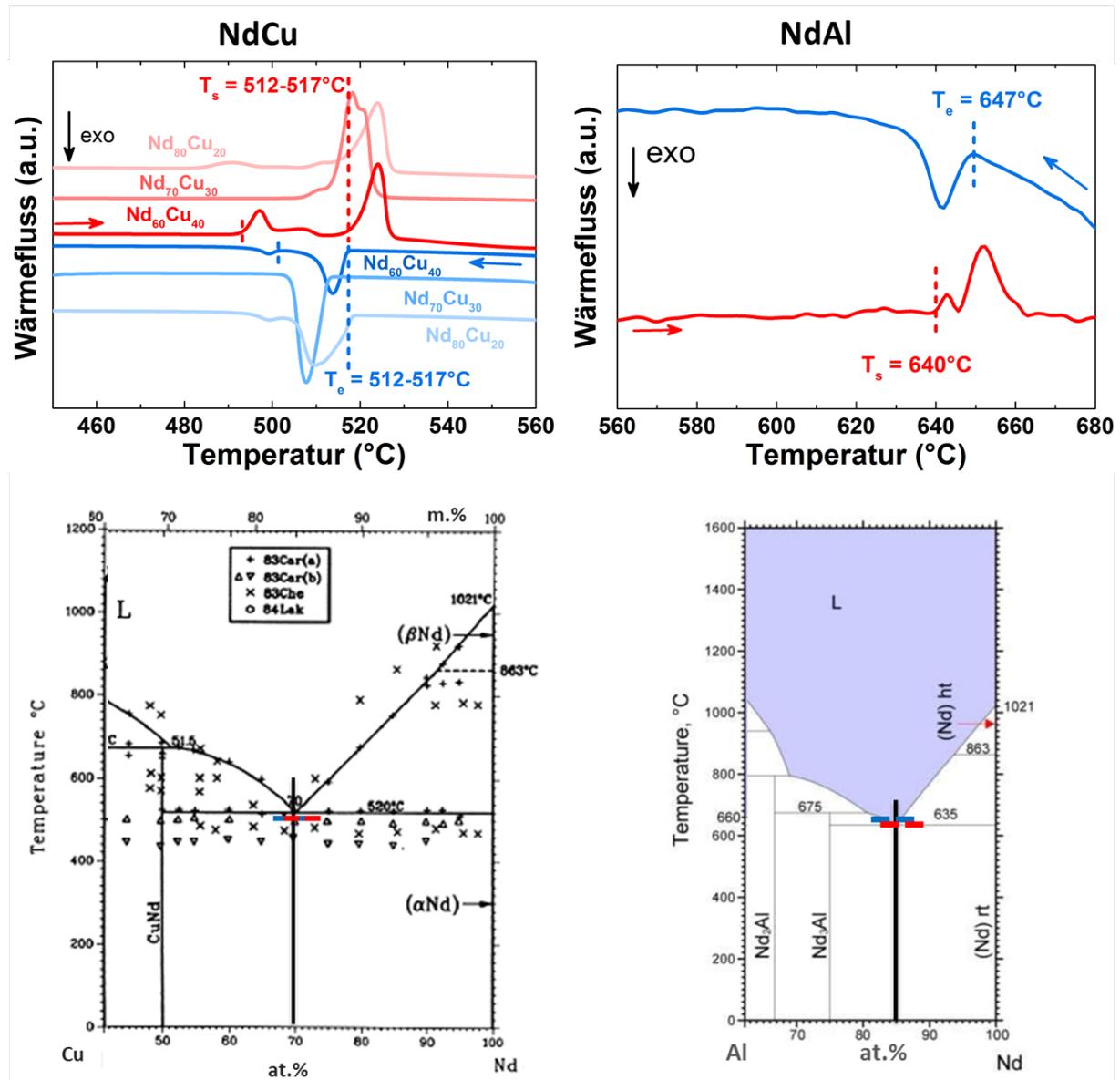


Abbildung A.2.: DSC-Analysen (oben) von rascherstarten Bändern aus NdCu und NdAl für eine Heizrate von 10 K/min, sowie Phasendiagramme (unten) für NdCu [Subramanian88] und NdAl [Okamoto91]. Die durchgehenden und gestrichelten Linien in den Phasendiagrammen geben den gemessenen Temperaturbereich sowie die gemessenen Schmelz- (T_s) und Erstarrungstemperaturen (T_e) an.

A.2. TEM in-situ-Experiment

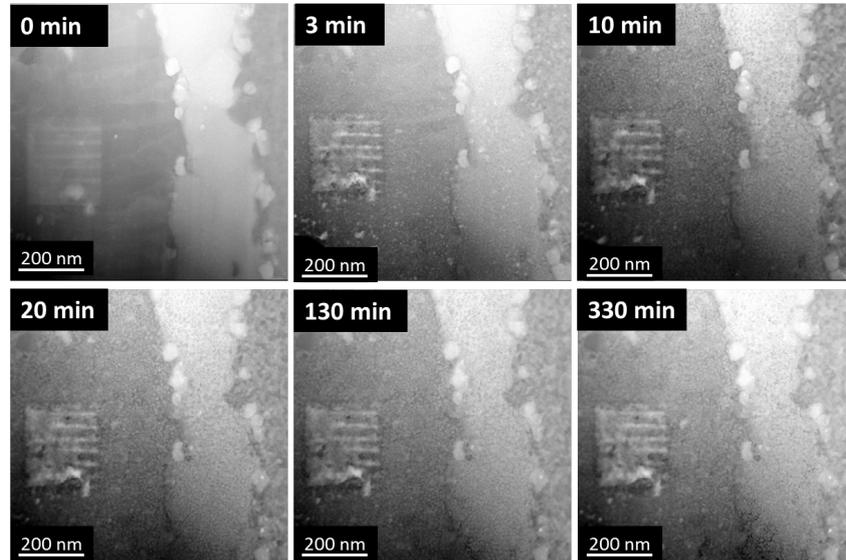


Abbildung A.3.: In-situ-STEM-HAADF-Aufnahmen einer heißkompaktierten Probe mit DyCu (2,0 m.%Dy) während der Wärmebehandlung für verschiedene Anlanszeiten bei 600 °C.

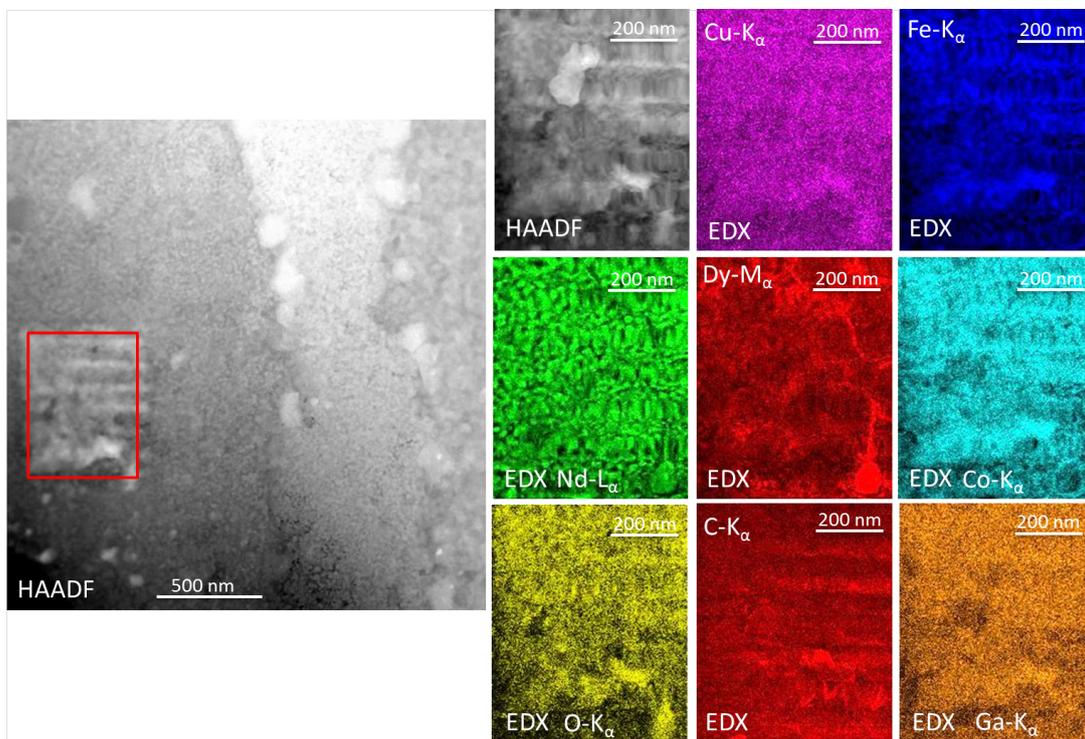


Abbildung A.4.: STEM-Aufnahmen einer heißkompaktierten Probe mit DyCu (2,0 m.%Dy) nach einer in-situ Wärmebehandlung bei 600 °C für 330 min, sowie EDX-Karten für verschiedene charakteristische Element-Linien.

Eigene Veröffentlichungen

im Rahmen dieser Arbeit

Fachzeitschriften

1. SAWATZKI, S., DIRBA, I., SCHULTZ, L. und GUTFLEISCH, O.: *Electrical and magnetic properties of hot-deformed Nd-Fe-B magnets with different DyF₃ additions*, J. Appl. Phys. 114 (2013) 133902.
2. DIRBA, I., SAWATZKI, S. und GUTFLEISCH, O.: *Net-shape and crack-free production of Nd-Fe-B magnets by hot deformation*, J. Alloy. Compd. 589 (2014) 301-306.
3. SAWATZKI, S., DIRKS, A., FRINCUI, B., LÖWE, K. und GUTFLEISCH, O.: *Coercivity enhancement in hot-pressed Nd-Fe-B permanent magnets with low melting eutectics*, J. Appl. Phys. 115 (2014) 17A705.
4. SAWATZKI, S., DIRBA, I., WENDROCK, H., SCHULTZ, L. und GUTFLEISCH, O.: *Diffusion processes in hot-deformed Nd-Fe-B magnets with DyF₃ additions*, J. Magn. Mater. 358-359 (2014) 163-169.
5. SUEPTITZ, R., SAWATZKI, S., MOORE, M., UHLEMANN, M., GUTFLEISCH, O. und GEBERT, A.: *Effect of DyF₃ on the corrosion behavior of hot-pressed Nd-Fe-B permanent magnets*, Mater. Corros. 66(2) (2015) 152-157.
6. SAWATZKI, S., ENER, S., KÜBEL, CHR. und GUTFLEISCH, O.: *Grain boundary diffusion in nanocrystalline hot-deformed Nd-Fe-B permanent magnets with low-melting eutectics*, (submitted).

Artikel in Tagungsbänden

1. SAWATZKI, S., MOORE, M., WENDROCK, H., SCHULTZ, L. und GUTFLEISCH, O.: *Thermal stability of hot-pressed NdFeB magnets with Dy-fluoride additions*. In REPM Proc. 22nd Int. Workshop on RE Permanent Magnets and their Applications. Nagasaki, Japan (2012) S. 409-412.
2. SAWATZKI, S., ENER, S., KÜBEL, CHR. und GUTFLEISCH, O.: *Effect of DyCu doping of hot-compacted and die-upset Nd-Fe-B magnets*. In REPM Proc. 23rd Int. Workshop on RE and Future Permanent Magnets and their Applications. Annapolis, USA (2014) S. 335-338.

weitere Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Permanentmagnete

1. WOODCOCK, T.G., BITTNER, F., MIX, T., MÜLLER, K.-H., SAWATZKI, S. und GUTFLEISCH, G.: *On the reversible and fully repeatable increase in coercive field of sintered Nd-Fe-B magnets following post sinter annealing*, J. Magn. Magn. Mater. 360 (2014) 157-164
2. SAWATZKI, S., WOODCOCK, T.G., GÜTH, K., MÜLLER, K.-H. und GUTFLEISCH, O.: *Calculation of remanence and degree of texture from EBSD orientation histograms and XRD rocking curves in Nd-Fe-B sintered magnets*, J. Magn. Magn. Mater. 382 (2015) 219-224

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Simon Sawatzki
Geburtsdatum 5. November 1983
Geburtsort Dresden

Wissenschaftlicher Werdegang

- 11/2010 - 12/2015 **Promotion**, TU Darmstadt und Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden (IFW Dresden)
„Der Korngrenzendiffusionsprozess in nanokristallinen Nd-Fe-B-Permanentmagneten“
Abschluss: summa cum laude
- 02/2010 - 09/2010 **Diplomarbeit**, IFW Dresden
„Maximierung der Energiedichte magnetisch austauschgekoppelter SmCo₅/Fe-Vielfachschichten mittels statistischer Prozessführung“
Abschluss Diplomarbeit: Note 1,2
- 10/2004 - 09/2010 **Studium Wirtschaftsingenieurwesen**, TU Dresden
Schwerpunkt: Halbleitertechnik / Solartechnik / Energiewirtschaft
Abschluss Diplom: Note 1,7

Eingeladene Vorträge und Auszeichnungen

- 04/2015 **Eingeladener Vortrag**, 3. Workshop Materialien für die Energiewende: Magnetwerkstoffe, Dresden
„Stand der Forschung auf dem Gebiet der hartmagnetischen Materialien“
- 09/2012 **Posterauszeichnung**, REPM, Nagasaki, Japan
„Thermal Stability of Hot-Pressed NdFeB Magnets with Dy-Fluoride Additions“
- 11/2011 **Eingeladener Vortrag**, FVA Infotagung, Würzburg
„Hochleistungspermanentmagnete für die Anwendung in leistungsstarken Elektromotoren“

Weitere Vorträge und Konferenzen

- 07/2015 **Vortrag**, ICM, Barcelona, Spanien
- 08/2014 **Vortrag + Poster**, REPM, Annapolis, USA
- 05/2014 **Vortrag**, Intermag, Dresden
- 05/2013 **Poster**, EnMat II, Karlsruhe
- 03/2013 **Vortrag**, TMS Annual Meeting, San Antonio, USA
- 07/2012 **Poster**, IEEE Summerschool, Chennai, Indien
- 11/2011 **Vortrag**, MMM, Scottsdale, USA

Danksagung

Nun zu guter Letzt folgt das schwierigste aller Kapitel. So umfangreich es auch sein mag, es wird doch immer unvollständig bleiben. Und dennoch hat mir das folgende Kapitel beim Schreiben am meisten Freude bereitet. Sich zu erinnern an die vielen Menschen die gekommen, wieder gegangen und die vielen, die sogar geblieben sind. Es heißt nicht umsonst: „Möchtest du schnell gehen, dann gehe allein. Möchtest du weit gehen, dann gehe gemeinsam.“ In diesem Sinne möchte ich mich bei allen Leuten bedanken, die mich in den Jahren meiner Promotion begleitet, unterstützt und kritisiert haben und ohne die diese Arbeit nie zustande gekommen wäre.

Allen voran möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Oliver Gutfleisch meinen ganz persönlichen Dank aussprechen, für die Möglichkeit diese Arbeit, mit all den Freiräumen die ich hatte, anzufertigen zu dürfen, für die ständige fachliche Begleitung, die Einführung in die Magnet-Community und die einmalige Erfahrung am Aufbau einer Arbeitsgruppe mitgestaltet zu haben. Als zweites möchte ich mich bei Prof. Dr. Ludwig Schultz bedanken, für die Gelegenheit meine Doktorarbeit beginnen zu dürfen, für die aufregenden Anfangsjahre in der „IFW-Familie“ und die denkwürdigen Doktorandenseminare.

Des Weiteren danke ich allen Kollegen der Arbeitsgruppe Funktionale Materialien am IFW Dresden als auch der Gleichnamigen an der TU Darmstadt für die erhellenden Gespräche, die zahlreichen kleinen Freundschaftsdienste und die unkomplizierte Zusammenarbeit. Hierfür möchte ich mich im Besonderen bei Imants Dirba, Almut Dirks und Florian Esdar für die intensive Unterstützung an der Heißpresse bedanken. Ein nicht minderer Dank geht an Juliane Thielsch, Tom Woodcock, Konrad Löwe, Semih Ener, Konrad Güth, Inge Lindemann, Monika Herrich, Maria Krautz, Claudia Fasel, Kerstin Pittruff, Bernhard Gebel, Katja Berger, Daniel Simon, Sandro Szabo, Jian Liu, Horst Wendrock, Kristina Tschulik, Bianca Frincu, Dietrich Hinz, Oliver Diehl, Jürgen Gassmann, Arne Grünewald, Frau Stark, Christoph Schwöbel, Max Fries, Konstantin Skokov, Andrea Voß, Volker Hoffmann, Wolfgang Gruner, Alexander Horst und Martina Moore für die Einführung in die verschiedensten Gerätschaften und die Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten. Ebenso bedanke ich mich bei allen Werkstattmitarbeitern des IFW Dresdens und der TU Darmstadt für die zahlreichen Reparatur- und Fertigungsarbeiten, ohne die ein kontinuierlicher wissenschaftlicher Betrieb nicht möglich gewesen wäre.

Weiterhin bedanke ich mich bei Karl-Hartmut Müller für die besonders kritischen und

doch zugleich höchst wohlwollenden Anmerkungen in allen grundlegenden Belangen des Magnetismus. Ebenso wertvoll waren für mich die vielen hilfreichen „Fachsimpeleien“ mit Juliane Thielsch, Tom Woodcock, Konrad Löwe und Semih Ener und der intensive fachliche Austausch, der mir an vielen Stellen meiner Arbeit neuen Mut gegeben hat.

Ein großes Dankeschön geht auch an die Arbeitsgruppe von Christian Kübel, im Besonderen an ihn selbst für sein wertvolles Geschick im Umgang mit dem TEM, sowie an Robby Prang und Sabine Schlabach für die perfekt geschnittenen Lamellen. Ebenso möchte ich mich bei allen IWKS-, E-Antrieb- und RESPONSE-Leuten für die vielen interessanten Gespräche und die ständige Hilfsbereitschaft bedanken.

Für die Durchsicht des vorliegenden Manuskriptes und die wertvollen Anregungen danke ich Tino Gottschall, Volker Baum, Juliane Thielsch und Karin Heckle von ganzem Herzen.

Am Ende dieser Danksagung, aber doch eigentlich als allererstes, möchte ich mich an dieser Stelle bei all denen bedanken, die mir abseits des Fachlichen beständig zur Seite gestanden haben. All diejenigen die mir eine Pause gegeben haben, wenn ich sie brauchte. All die Freunde die mich begleitet haben und die Arbeit vergessen ließen. Meine ganze Familie, die mir ein beständiger Rückhalt war. Alle Kollegen die durch gemeinsame Reisen und gemeinsames Zeitverbringen zu mehr als „nur“ Kollegen wurden. Der ganze Dresdner Dunstkreis und die tüchtigen Montenegro-Jungs. Die altehrwürdige Gisela von Rauschenbach und ihre ganze Augustiner-Kommune. Und am allermeisten meine Freundin und ständige Begleiterin! Vielen Dank für die schöne und intensive Zeit!