

TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DRESDEN

---

# Untersuchung der Wechselwirkung von Verarbeitung, Gefüge und Eigenschaften hartmagnetischer Mn-Al-Legierungen mit $L1_0$ -Struktur

Dissertation  
zur Erlangung des wissenschaftlichen Grades  
Doktor-Ingenieur

vorgelegt von

Florian Bittner  
geboren am 05.03.1988 in Plauen

Institut für Werkstoffwissenschaft  
Fakultät Maschinenwesen  
der Technischen Universität Dresden

Tag der Einreichung: 06. Juni 2017  
Tag der Verteidigung: 13. November 2017

1. Gutachter: Prof. Dr. Ludwig Schultz (TU Dresden)  
2. Gutachter: Prof. Dr. Gerhard Schneider (FH Aahlen)  
Vorsitzender der  
Promotionskommission: Prof. Dr. Stefan Odenbach (TU Dresden)

# Erklärung

Hiermit versichere ich gemäß § 6 Abs. 1 der Promotionsordnung der Fakultät Maschinenwesen an der Technischen Universität Dresden, dass ich die vorliegende Dissertation zum Thema

## **Untersuchung der Wechselwirkung von Verarbeitung, Gefüge und Eigenschaften hartmagnetischer Mn-Al-Legierungen mit L<sub>10</sub>-Struktur**

ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten: Prof. Dr. Ludwig Schultz, Dr. T.G. Woodcock, Dr. J. Thielsch.

Weitere Personen waren an der geistigen Herstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich nicht die Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters in Anspruch genommen. Dritte haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die in Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und ist auch noch nicht veröffentlicht worden.

Die Promotionsordnung der Fakultät Maschinenwesen an der Technischen Universität Dresden vom 01. Juli 2001 wird anerkannt.

# Danksagung

Die vorliegende Arbeit wäre ohne das Mitwirken vieler Personen so nicht möglich gewesen, denen ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

An erster Stelle danke ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Ludwig Schultz, der mir die Dissertation am IFW Dresden ermöglicht hat. Ferner gilt mein Dank dessen Nachfolger Prof. Dr. Kornelius Nielsch, der mir die Fortsetzung meiner Arbeit ermöglichte.

Prof. Dr. Gerhard Schneider danke ich für sein Interesse an meiner Arbeit und die Übernahme des Zweitgutachtens.

Dr. Thomas G. Woodcock danke ich für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe „Magnetische Materialien“, die Möglichkeit im europäischen Forschungsprojekt ROMEO zu arbeiten sowie die exzellente fachliche und persönliche Betreuung meiner Arbeit.

Bernhard Gebel danke ich für die Herstellung der Legierungen und die vielen Wärmebehandlungen. Insbesondere danke ich ihm für die Wiederinbetriebnahme des Induktionsofens. Monika Herrich, Kerstin Pittruff und Katja Berger danke ich für die Durchführung der DSC- und VSM-Messungen, sowie die Unterstützung bei metallographischen Problemen. Für die chemische Analyse, insbesondere die Kohlenstoffbestimmung, bedanke ich mich bei Andrea Voss und Heike Bußkamp. Harald Merker und Dirk Seifert danke ich für die Durchführung der Fließpress- und Hämmerversuche. Dr. Konstantin Nenkov danke ich für die Betreuung von SQUID und PPMS. Besonders an letzterem war dank ihm immer ein zügiges Messen meiner Proben möglich. Dr. Juliane Thielsch danke ich sehr für die Anfertigung der kernmikroskopischen Aufnahmen. Diese haben mein Verständnis zur Gefüge-Eigenschafts-Beziehung erheblich erweitert.

Für den wissenschaftlichen Austausch während meiner Promotionszeit bedanke ich mich bei Dr. K.-H. Müller für die erhellenden Erkenntnisse zu den physikalischen Grundlagen dauermagnetischer Werkstoffe - auch wenn wir ab und zu scheinbar nicht immer die gleiche Sprache gesprochen haben. Außerdem danke ich Torsten Mix für die vielen Diskussionen rund um unsere beiden Themen und Alisa Chirkova für die Hilfe bei der Übersetzung der russischsprachigen Artikel. Torsten, Jule, Karolin und Kerstin danke ich außerdem für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Den vielen weiteren Mitarbeitern am IFW Dresden danke ich für die angenehme Arbeits-

atmosphäre, den unkomplizierten Austausch bei verschiedenen Fragestellungen und die vielen erheiternden Momente rund um die Promotion. Stellvertretend möchte ich hier Benjamin, Anett, Claudia, Svea, Maria und Inge danken.

Der Graduiertenakademie der TU Dresden danke ich für die Gewährung eines Stipendiums für die Abschlussphase meiner Promotion.

Zuletzt danke ich meiner Familie für die bedingungslose Unterstützung und den liebevollen Ausgleich zur Wissenschaft.



# Inhaltsverzeichnis

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. Einleitung und Motivation</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2. Grundlagen</b>  | <b>3</b>  |
| 2.1. Dauermagnete . . . . .   | 3         |
| 2.1.1. Physikalische Grundlagen magnetischer Werkstoffe . . . . .   | 3         |
| 2.1.2. Anforderungen an Dauermagnetwerkstoffe . . . . .   | 8         |
| 2.1.3. Neue Selten-Erd-freie Dauermagnete . . . . .   | 10        |
| 2.2. Magnetismus des Mangan und seiner Legierungen . . . . .  | 11        |
| 2.2.1. Allotropie und Magnetismus von Mn . . . . .  | 11        |
| 2.2.2. Mn-haltige Legierungen . . . . .   | 12        |
| 2.3. Das System Mn-Al . . . . .   | 14        |
| 2.3.1. Konstitution, Bildung der $\tau$ -Phase, deren Stabilität und magnetische<br>Eigenschaften . . . . .                                       | 14        |
| 2.3.2. Prozessierungsmöglichkeiten und Eigenschaftsentwicklung . . . . .  | 21        |
| 2.3.3. Gefüge von MnAl-basierten Magneten . . . . .   | 23        |
| <b>3. Experimentelle Methoden</b>   | <b>25</b> |
| 3.1. Probenherstellung . . . . .  | 25        |
| 3.1.1. Legierungsherstellung und Wärmebehandlungen . . . . .  | 25        |
| 3.1.2. Warmumformung . . . . .  | 26        |
| 3.1.3. Kaltumformung . . . . .  | 27        |
| 3.2. Probencharakterisierung . . . . .  | 27        |
| 3.2.1. Kristallstrukturbestimmung . . . . .   | 27        |
| 3.2.2. Gefügeuntersuchungen . . . . .   | 28        |
| 3.2.3. Magnetische Messungen . . . . .  | 30        |
| <b>4. Gefüge von Mn-Al-basierten Materialien im Bereich der ferromagnetischen<br/><math>\tau</math>-Phase und deren magnetische Eigenschaften</b> | <b>33</b> |
| 4.1. Mögliche Phasen und deren Erscheinungsbild im Gefüge . . . . .   | 33        |

|           |   |            |
|-----------|---|------------|
| 4.2.      | Grenzflächenverteilung nach der Phasenumwandlung . . . . .  | 37         |
| 4.2.1.    | Analyse der bevorzugten Fehlorientierungen . . . . .  | 37         |
| 4.2.2.    | Einfluss der kristallographischen Eigenschaften . . . . .   | 43         |
| 4.2.3.    | Einfluss der Phasenbildung . . . . .  | 47         |
| 4.2.4.    | Einfluss der Homogenisierung . . . . .  | 49         |
| 4.3.      | Versetzungsstruktur . . . . .   | 53         |
| 4.4.      | Einfluss des Gefüges auf die magnetischen Eigenschaften . . . . .   | 59         |
| <b>5.</b> | <b>Umformung von <math>\tau</math>-MnAl</b>   | <b>63</b>  |
| 5.1.      | Kaltumformung und Erholung . . . . .  | 63         |
| 5.2.      | Warmumformung . . . . .   | 78         |
| 5.2.1.    | Fließpressen . . . . .  | 78         |
| 5.2.2.    | Zylinderstauchen . . . . .  | 81         |
| 5.2.3.    | Magnetische Eigenschaften gestauchter Proben . . . . .  | 89         |
| 5.3.      | Makro- und Mikrotextrur . . . . .   | 90         |
| 5.3.1.    | Makrotextrur nach Umformung und Rekristallisation . . . . .   | 90         |
| 5.3.2.    | Mikrotextrur und Grenzflächenverteilung nach der Rekristallisation .  | 94         |
| 5.3.3.    | Grenzflächenverteilung und Phasenstabilität . . . . .   | 99         |
| <b>6.</b> | <b>Zusammenfassung und Ausblick</b>   | <b>107</b> |
| <b>A.</b> | <b>Anhang</b>   | <b>113</b> |
| A.1.      | Kristallstrukturdaten der Phasen nahe der equiatomaren Zusammensetzung<br>im System Mn-Al und Mn-Al-C . . . . . | 113        |
| A.2.      | Rietveld-Analyse und Williamson-Hall-Methode . . . . .  | 115        |
| A.3.      | EBSD-Beugungsbilder der verschiedenen Phasen . . . . .  | 117        |
| A.4.      | Weitere Details zur Analyse der EBSD-Beugungsbildqualität . . . . .   | 118        |
|           | <b>Literaturverzeichnis</b>   | <b>121</b> |

# 1. Einleitung und Motivation

Viele technische Ideen sind ohne den Einsatz magnetischer Funktionswerkstoffe undenkbar. Ein Bestandteil dieser Werkstoffgruppe stellen Dauermagnete dar. Ihre Aufgabe besteht darin, stationäre Magnetfelder zu erzeugen für die kein elektrischer Stromfluss notwendig ist. Die große technische Bedeutung von Dauermagneten zeigt sich in ihrem breiten Anwendungsfeld. So werden sie beispielsweise in Festplatten, Lautsprechern sowie Elektromotoren und Generatoren eingesetzt. Wegen der wachsenden Nachfrage nach Unterhaltungselektronik, der Entwicklung der Elektromobilität und dem Einsatz in Generatoren von Windkraftanlagen steigt der Bedarf an Dauermagneten stetig an. Für den Zeitraum 2013 bis 2018 wird mit einem Wachstum des Dauermagnetmarktes um 8,8% auf dann \$22,67 Mrd (ca. 21 Mrd €) gerechnet [1].

Die wesentlichen Eigenschaften eines Dauermagneten sind dessen Koerzitivfeldstärke  $H_c$  und Remanenz  $B_r$ , sowie das sich daraus ergebende maximale Energieprodukt  $(BH)_{max}$ . Die Dauermagnetproduktion wird momentan von zwei Materialsystemen dominiert: Ferrite mit einem Anteil von ca. 60% und Nd-Fe-B mit ca. 30% [2]. Die kostengünstigen Ferrite haben mäßig gute Eigenschaften ( $(BH)_{max}=34 \text{ kJ/m}^3$ ) und werden für Standardanwendungen genutzt, wenn es keine Einschränkungen bezüglich der Magnetgröße gibt. Dagegen stellt Nd-Fe-B den besten derzeit verfügbaren Dauermagnetwerkstoff dar ( $(BH)_{max}=400 \text{ kJ/m}^3$ ). Es wird dann genutzt, wenn Größe und Masse des Magneten gering sein sollen. Einer weiter steigenden Nachfrage nach Hochleistungsmagneten stehen der hohe Preis und die unsichere Versorgungssituation mit den benötigten Seltenen Erdelementen Nd, Pr und Dy entgegen. Für einige Anwendungen liegen die Anforderungen zwischen den Eigenschaften der Ferrite und Nd-Fe-B. Hier werden momentan u.a. kunststoffgebundene isotrope oder anisotrope Nd-Fe-B-Magnete eingesetzt. Ihr möglicher Ersatz stellt die Motivation für die Suche und Entwicklung neuer Selten-Erd-armer oder Selten-Erd-freier Dauermagnete dar [3]. Hierfür wird mit Hilfe von Kombinatorik nach bisher unbekanntem Phasen mit vielversprechenden hartmagnetischen Eigenschaften gesucht [4, 5]. Alternativ werden bereits bekannte Materialien einer erneuten Untersuchung unterzogen.

Ein Kandidatenmaterial ist  $L1_0$ -geordnetes  $\tau$ -MnAl. Nach der Entdeckung der ferrimagnetischen Phase durch H. Kono im Jahr 1958 [6] wurde es bezüglich seiner Eignung als

Dauermagnet untersucht. In den 1970iger und 1980iger Jahren gelangte es in Japan in die industrielle Produktion [7, 8]. Diese erste Phase der technischen Nutzung endete abrupt durch die Entwicklung der Nd-Fe-B-Hochleistungsmagnete [9, 10]. Die wachsende Nachfrage nach Seltenen Erden, gepaart mit einer unsicheren Preisentwicklung [11], könnte eine Renaissance von Mn-Al-basierten Magneten ermöglichen, falls eine Verbesserung der magnetischen Eigenschaften erreicht werden kann.

Koerzitivfeldstärke und Remanenz sind entscheidend vom Gefüge abhängig. Dieses wiederum lässt sich durch eine geeignete Prozessführung gezielt einstellen, wodurch die magnetischen Eigenschaften verbessert werden können. Die Gefüge-Eigenschafts-Beziehung ist für  $\tau$ -MnAl jedoch nur unzureichend verstanden und die experimentellen Befunde beruhen ausschließlich auf TEM-Studien. Dabei lassen sich zwar hochaufgelöste Aussagen zu bestimmten Details machen, das Gefüge in seiner Gesamtheit aber nicht repräsentativ untersuchen. Gleichzeitig können einige Gefügebestandteile durch die aufwändige Probenpräparation beeinflusst werden.

In der vorliegenden Arbeit wird unter Zuhilfenahme der Rasterelektronenmikroskopie einschließlich Elektronenrückstreubeugung das Gefüge in verschiedenen metallurgischen Zuständen analysiert. Im ersten Teil wird das Gefüge von Mn-Al-basierten Legierungen unmittelbar nach der Bildung der metastabilen  $\tau$ -Phase behandelt. Der Schwerpunkt liegt auf der Analyse der Grenzflächenverteilung nach der Phasenbildung und in einer Ableitung der Mechanismen, die zur Bildung der verschiedenen Grenzflächen führen. Des Weiteren wird der Einfluss der Phasenbildung auf die Versetzungsdichte untersucht. Der Einfluss des Gefüges auf die magnetischen Eigenschaften nach der Phasenbildung ist ebenfalls Gegenstand der Untersuchung.

Anschließend wird der Einfluss einer weiteren Verarbeitung auf das Gefüge behandelt. Durch Umformung lassen sich die magnetischen Eigenschaften maßgeblich beeinflussen. Sie kann bei Raumtemperatur erfolgen und eine anschließende Wärmebehandlung führt zu statischer Rekristallisation. Alternativ ist eine Warmumformung möglich, die mit einer dynamischen Rekristallisation einhergeht. Zusätzlich wird der Einfluss der im Zuge der Verarbeitung eintretenden Gefügeveränderungen auf die magnetischen und strukturellen Eigenschaften von  $\tau$ -MnAl diskutiert.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit geben Aufschluss über die komplexe Wechselwirkung zwischen dem Gefüge Mn-Al-basierter Magnetwerkstoffe und deren Eigenschaften. Außerdem lassen sich auf Grundlage der experimentellen Befunde neue Verarbeitungsverfahren entwickeln, die ein optimiertes Gefüge mit verbesserten magnetischen Eigenschaften erzeugen.

## 2. Grundlagen

### 2.1. Dauermagnete

#### 2.1.1. Physikalische Grundlagen magnetischer Werkstoffe

Wird ein Werkstoff einem äußeren Magnetfeld  $\vec{H}$  ausgesetzt, wird er magnetisiert. Als Konsequenz ist die magnetische Flussdichte  $\vec{B}$  um den Magneten gegeben als:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0\vec{H} + \vec{J} \quad (2.1)$$

Dabei stellt  $\vec{M}$  die Magnetisierung des Festkörpers, also dessen Reaktion auf das äußere  $\vec{H}$ -Feld, bzw.  $\vec{J}$  dessen magnetische Polarisation dar<sup>1</sup>. Magnetisierung bzw. Polarisation sind selbst Funktionen der magnetischen Vorgeschichte, Ausdruck dessen ist die magnetische Hysterese.

#### Austauschwechselwirkung

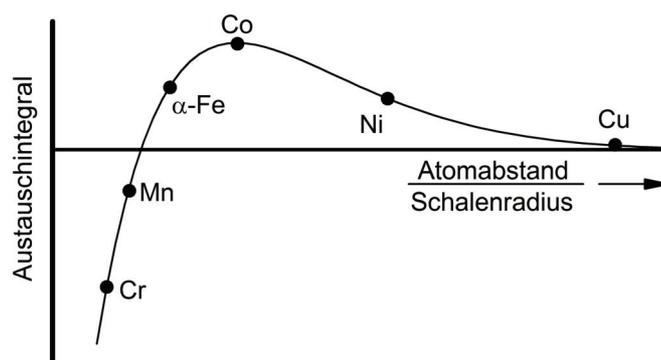
Die magnetischen Eigenschaften eines Festkörpers sind durch die magnetischen Momente der Atome bestimmt, die wiederum vom Gesamtdrehimpuls seiner Elektronen abhängen. Von besonderer Bedeutung ist dabei der Eigendrehimpuls (Spin) der Elektronen. Die Ursache für stark magnetische Festkörper liegt in einer magnetischen Ordnung auf atomarer Ebene, die ihre Ursache in der Austauschwechselwirkung hat. Die entsprechende Austauschenergie  $E_A$  lässt sich für zwei benachbarte Spins  $\vec{S}_i$  und  $\vec{S}_j$  beschreiben als:

$$E_A = -2J_A\vec{S}_i\vec{S}_j \quad (2.2)$$

Ein positives Austauschintegral  $J_A$  führt zu einer Energieabsenkung, wenn die Spins parallel ausgerichtet sind. Man spricht dann von ferromagnetischer Kopplung. Ist  $J_A$  dagegen negativ, ordnen sich die Spin in zwei magnetischen Teilgittern jeweils parallel an, während die Untergitter zueinander antiparallel ausgerichtet sind. Dieser Fall wird als antiferro-

---

<sup>1</sup>Es gilt  $J = \mu_0 M$  mit der magnetischen Feldkonstanten  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{N}{A^2}$ .



**Abbildung 2.1.:** Schematischer Verlauf der Austauschenergie in Abhängigkeit vom Verhältnis aus Atomabstand und Schalenradius bei den 3d-Übergangsmetallen [12].

magnetische Kopplung bezeichnet. Ist die Vektorsumme der magnetischen Momente der beiden Untergitter nicht null, spricht man von Ferrimagnetismus.

Größe und Vorzeichen von  $J_A$  sind bei den 3d-Übergangsmetallen abhängig vom Verhältnis zwischen Atomabstand und Radius der äußersten Atomschale. Der Zusammenhang lässt sich mit der Bethe-Slater-Kurve (Abbildung 2.1) veranschaulichen. Die Elemente Co, Ni und Fe in der  $\alpha$ -Modifikation haben ein positives Austauschintegral und koppeln ferromagnetisch. Mn und Cr befinden sich dagegen im Bereich eines negativen Austauschintegrals und zeigen Antiferromagnetismus. Eine Möglichkeit, die magnetische Kopplung zu beeinflussen, besteht in der Vergrößerung des Atomabstandes durch die Zugabe von Legierungselementen. Dadurch kommt es auch zwischen Mn-Atomen zu ferromagnetischer Kopplung. Die thermische Energie wirkt der parallelen Ausrichtung der Spins entgegen. Es gibt daher eine kritische Temperatur, die Curie-Temperatur  $T_c$ , ab der die magnetische Ordnung verloren geht. Das geschieht durch einen Phasenübergang 2. Ordnung, bei dem das Material paramagnetisch wird.

### Magnetische Anisotropie

Die Austauschwechselwirkung zwischen den Spins eines ferromagnetischen Materials ist verantwortlich für die Ordnung der atomaren magnetischen Momente und somit für die Ausbildung einer spontanen Magnetisierung. Da sie isotrop ist, kann die spontane Magnetisierung ohne weitere Wechselwirkung in jede beliebige Raumrichtung weisen, ohne zu einer Veränderung der inneren Energie des Systems zu führen. Tatsächlich existieren in ferromagnetischen Kristallen aber Richtungen, in die die Magnetisierung bevorzugt orientiert ist. Solche Richtungen werden als magnetisch leichte Achsen bezeichnet und eine Auslenkung der Magnetisierung aus diesen Achsen heraus führt zu einer Erhöhung der

inneren Energie. Dieses Phänomen wird als magnetische Anisotropie bezeichnet. Es gibt verschiedene Mechanismen, die zur Ausbildung einer magnetischen Vorzugsrichtung führen können. Für Dauermagnete, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, ist jedoch die Anisotropie des Kristallgitters, die sogenannte magnetokristalline Anisotropie, primär von Bedeutung.

Die physikalische Ursache der magnetokristallinen Anisotropie ist die Beeinflussung der Elektronen als Träger des Magnetismus durch das kristalline elektrostatische Feld, das von den Nachbarn des Atoms ausgeht und auf die Elektronenbahnen wirkt. Es ist in der Regel anisotrop und gibt die lokale Kristallsymmetrie wieder [13]. Wegen der Spin-Bahn-Wechselwirkung wird diese Anisotropie schließlich auch auf den Eigendrehimpuls der Elektronen übertragen. Die volumenbezogene Energiedichte  $e_{Ku}$  für uniaxiale Kristallstrukturen (d.h. tetragonale, hexagonale und rhomboedrische Kristallstrukturen) beträgt in einfacher Näherung:

$$e_{Ku} = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots \quad (2.3)$$

Die materialspezifischen Anisotropiekonstanten  $K_i$  sind temperaturabhängig und ihr Verhältnis zueinander legt die Lage der spontanen Magnetisierung im Kristallgitter fest. Der Winkel  $\theta$  beschreibt die Auslenkung der Magnetisierungsrichtung von der Anisotropieachse. Im einfachsten Fall ist  $K_1$  positiv und betragsmäßig viel größer als die Anisotropiekonstanten höherer Ordnung. Damit liegt die Magnetisierung in hexagonalen und tetragonalen Kristallen parallel zur kristallographischen  $c$ -Achse. Die uniaxiale Anisotropie stellt eine wichtige Voraussetzung für eine Anwendung als Dauermagnet dar.

Eine aus den Anisotropiekonstanten  $K_i$  abgeleitete Größe zur Bewertung der Eignung als Dauermagnet ist das Anisotropiefeld  $H_A$ . Je nach Ordnung der berücksichtigten Anisotropiekonstante lassen sich verschiedene Anisotropiefelder definieren. Für den einfachsten Fall ( $K_1 > 0$  und  $K_1 \gg K_{1+n}$ ) ergibt sich für  $H_A$  unter Berücksichtigung der spontanen Magnetisierung  $M_{sp}$ :

$$H_A = \frac{2K_1}{\mu_0 M_{sp}} \quad (2.4)$$

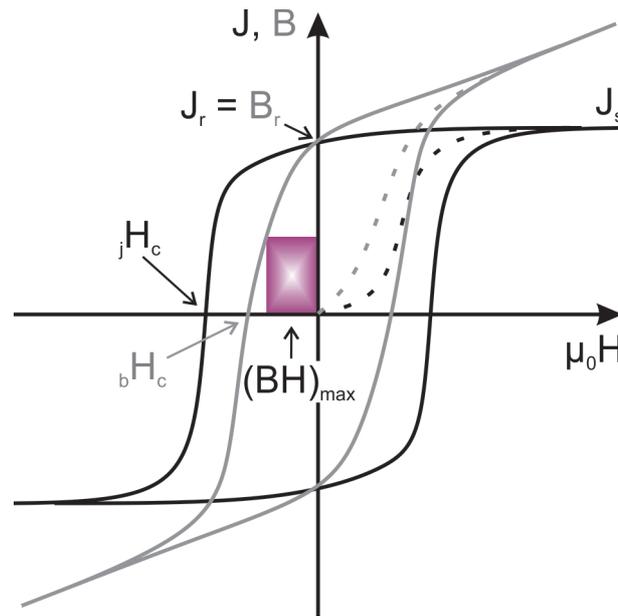
Es stellt für die Magnetisierung eines ferromagnetischen Einkristalls in magnetisch schwerer Richtung das Magnetfeld dar, bei dem die Tangente der Magnetisierungskurve am Ursprung die spontane Magnetisierung erreicht. In der Regel wird  $H_A$  als obere Schranke für den Widerstand eines in magnetisch leichter Richtung magnetisierten Kristalls gegen die Ummagnetisierung angesehen [13, 14].

### Magnetische Hysterese

Ein homogen magnetisierter Körper erzeugt im ihn umgebenden Raum ein magnetisches Streufeld, dessen Energie proportional zur Magnetisierung des Körpers ist. Zur Reduzierung der magnetischen Streufeldenergie liegt ein ferromagnetischer Festkörper, dessen Körner hinreichend groß sind, im thermisch entmagnetisierten Zustand in einem Multidomänenzustand vor. Solche klassischen Domänen weisen jede für sich die spontane Magnetisierung  $M_{sp}$  auf, die entlang der magnetisch leichten Achse orientiert ist. Da die Magnetisierung der Domänen in unterschiedliche Richtungen weisen, ergibt sich im Mittel für eine hinreichend große Probe eine Gesamtpolarisation von null. Ist die Korngröße dagegen klein, bilden sich in den Körnern keine magnetischen Domänen. Zur Reduzierung des Streufeldes entstehen wegen der magnetostatischen Wechselwirkung zwischen den Körnern sogenannte Wechselwirkungsdomänen [15]. In vielfach verzwilligten Gefügeständen kommt es zur Ausbildung magnetischer Makro- und Multidomänen, wodurch sich auch eine komplizierte Wechselwirkung von Gefüge und magnetischem Verhalten ergibt, die noch nicht vollständig verstanden ist [16].

Der komplexe Zusammenhang zwischen äußerem Feld und Polarisation ist dadurch gekennzeichnet, dass der aktuelle Magnetisierungszustand nicht nur vom angelegten Feld, sondern auch von der Vorgeschichte des Materials abhängt. Die äußere Hystereseschleife ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Darüber hinaus gibt es abhängig von der Vorgeschichte und dem maximal angelegten Feld eine Vielzahl weiterer Hysteresekurven. Zur magnetischen Charakterisierung eines Werkstoffes ist aber in der Regel die Neukurve und die äußere Hysteresekurve ausreichend, da mit Remanenz und Koerzitivfeldstärke die für Dauermagnete relevanten Eigenschaften aus ihr entnommen werden können. Dagegen lassen sich aus den verschiedenen anderen Hysteresekurven spezielle Aussagen über die zugrunde liegenden Mechanismen während des Auf- bzw. Entmagnetisierens machen. Durch die Entwicklung geeigneter Prozesstechnologien lässt sich die Gestalt der Hysteresekurve für die jeweilige Anwendung optimieren. Gemäß Gleichung (2.1) wird zwischen der  $J(H)$ - und der  $B(H)$ -Kurve unterschieden.

Wird eine thermisch entmagnetisierte Probe in ein äußeres Magnetfeld gebracht, steigt die Polarisation vom Koordinatenursprung ( $J = 0$ ,  $H = 0$ ) ausgehend entlang der Neukurve (Strichlinie in Abb. 2.2) an. In niedrigeren Feldern kommt es zuerst zu reversiblen Verschiebungen von Domänenwänden. Dem schließt sich bei höheren Feldern ein steiler Anstieg der Polarisation an, der auf irreversible Wandverschiebungen zurückzuführen ist. Dabei kommt es zum Wachstum von magnetischen Domänen, deren spontane Magnetisierung annähernd parallel zum angelegten Feld liegt, zulasten von antiparallel orientierten Domänen. Bei weiterer Felderhöhung flacht die Neukurve zunehmend ab. Hier setzen reversible



**Abbildung 2.2.:**  $J(H)$ - und  $B(H)$ -Hystereseschleifen eines magnetischen Werkstoffes mit den Kenngrößen  $J_s$  (Sättigungspolarisation),  $J_r$  bzw.  $B_r$  (Remanenz),  $jH_c$  bzw.  $bH_c$  (Koerzitivfeldstärke) und  $(BH)_{max}$  (maximales Energieprodukt). Die Strichlinien stellen die jeweiligen Neukurven aus dem thermisch entmagnetisierten Zustand dar.

Rotationsprozesse ein, bei denen die Magnetisierung zunehmend aus der magnetisch leichten Achse in Richtung des angelegten Feldes dreht. Die dafür notwendigen Felder müssen groß genug sein, um die Kristallanisotropie gemäß Gl. (2.3) zu überwinden. Bei ausreichend großen Feldern sind alle magnetischen Momente parallel zum äußeren Magnetfeld ausgerichtet und die Polarisation geht in die Sättigung (Sättigungspolarisation  $J_s$ ) über. Eine weitere Erhöhung des Feldes erzeugt keine Steigerung der Polarisation.

Wird von der Sättigung ausgehend das äußere Feld reduziert, folgt die Polarisation nicht der Neukurve, sondern wegen der irreversiblen Prozesse während des Aufmagnetisierens bleibt bei  $H = 0$  eine remanente Polarisation  $J_r$  bestehen. Wird das äußere Feld in negativer Richtung weiter erhöht, reduziert sich zunehmend die Polarisation der Probe, bis die Koerzitivfeldstärke der Polarisation  $jH_c$ , oder kurz  $H_c$ , erreicht ist. An diesem Punkt ist die Probe makroskopisch entmagnetisiert, also erneut in einem Mulitdomänenzustand, der jedoch nicht identisch mit dem Ausgangszustand ist. Erhöht man das Gegenfeld weiter, wird die negative Sättigung  $-J_s$  erreicht. Bei erneutem Anlegen eines positiven Feldes kehrt die Polarisation auf dem unteren Kurvenast über die negative Remanenz  $-J_r$  und Koerzitivfeldstärke zurück zur positiven Sättigung.

Die bisher beschriebene  $J(H)$ -Abhängigkeit gibt das Verhalten des Werkstoffes wieder. Für technische Fragestellungen ist jedoch die  $B(H)$ -Kurve relevant, da sie die technisch

nutzbare magnetische Flussdichte beschreibt. Sie ist ebenfalls in Abbildung 2.2 dargestellt und ergibt sich aus dem in Gl. (2.1) beschriebenen Zusammenhang zwischen  $B$ ,  $H$  und  $J$ . Im Gegensatz zur  $J(H)$ -Kurve kommt es bei der  $B(H)$ -Kurve wegen des Beitrages von  $\mu_0 H$  nicht zur Sättigung. Bei  $H = 0$  gilt  $B = J$  und somit ist die Remanenz in beiden Fällen gleich. Dagegen ist die Koerzitivfeldstärke  ${}_b H_c$  der  $B(H)$ -Kurve stets kleiner als  ${}_j H_c$  und kann die Remanenz nicht übersteigen. Aus der  $B(H)$ -Kurve lässt sich eine weitere für Dauermagnete wichtige Kenngröße, das maximale Energieprodukt  $(BH)_{max}$ , ableiten. Es ist proportional zur maximal gespeicherten Energie des magnetischen Feldes, das einen Dauermagneten mit optimaler Geometrie umgibt und ist auf das Magnetvolumen normiert [2]. Es lässt sich als Rechteck mit maximalem Flächeninhalt im zweiten Quadranten zwischen  $B(H)$ -Kurve und Koordinatenachsen visualisieren und stellt die primäre Gütezahl eines Dauermagneten dar.

### 2.1.2. Anforderungen an Dauermagnetwerkstoffe

Basierend auf den oben diskutierten physikalischen Grundlagen magnetischer Werkstoffe gibt es eine Reihe von Kriterien, die bestimmen, ob ein Material als Dauermagnet in Frage kommt. Die Hauptaufgabe eines Dauermagneten ist es, ein statisches Magnetfeld bestimmter Größe zu erzeugen und gleichzeitig ausreichend großen Widerstand gegen eine mögliche Ummagnetisierung aufzuweisen. Die entsprechenden Kenngrößen sind die Remanenz  $J_r$  und die Koerzitivfeldstärke  $H_c$ . Beides sind extrinsische Eigenschaften, d.h. sie hängen außer vom Material auch von der Verarbeitung und vom Gefüge ab. Die ihnen zu Grunde liegenden intrinsischen Eigenschaften sind die Sättigungspolarisation  $J_s$  und das Anisotropiefeld  $H_A$  bzw. die Anisotropiekonstante  $K_1$ . Als ein erstes Kriterium für die physikalische Eignung als Dauermagnetwerkstoff kann der Härtewert  $\kappa$  genutzt werden [13]:

$$\kappa = \sqrt{\frac{\mu_0 K_1}{J_s^2}} \quad (2.5)$$

Er sollte größer als 1 sein. Eine hohe Sättigungsmagnetisierung, die die Voraussetzung für die Remanenz ist, muss also durch eine entsprechend große Anisotropie ausgeglichen werden. Die Kristallanisotropie ist bei Kristallstrukturen mit hexagonaler oder tetragonaler Einheitszelle oft besonders groß.

Das Energieprodukt stellt die eigentliche Gütezahl für einen Dauermagneten dar. Bei ausreichend hoher Koerzitivfeldstärke gilt für die physikalische Obergrenze  $(BH)_{MAX}$ :

$$(BH)_{MAX} \leq \frac{1}{4\mu_0} J_r^2 \leq \frac{1}{4\mu_0} J_s^2 \quad (2.6)$$

Für ein hohes Energieprodukt sollte die Remanenz möglichst der Sättigungspolarisation entsprechen. Dafür ist ein sehr gut texturierter Werkstoff notwendig, in dem alle magnetisch leichten Achsen nahezu in einer Richtung orientiert sind. Der Werkstoff muss daher auch entsprechend verarbeitet werden können. Der Grad der Textur,  $\omega$ , lässt sich aus dem Verhältnis der gemessenen Remanenz parallel ( $J_r^{\parallel}$ ) und senkrecht ( $J_r^{\perp}$ ) zur Texturachse beschreiben:

$$\omega = \frac{J_r^{\parallel} - J_r^{\perp}}{J_r^{\parallel}} \quad (2.7)$$

$\omega$  kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen, wobei 0 einer isotropen Probe und 1 einer perfekten uniaxialen Textur entspricht. Ist die Texturfunktion  $f(\theta)$  bekannt, lässt sich die Remanenz des Dauermagneten präzise berechnen [17, 18, 19]. Um für die jeweilige Remanenz tatsächlich das maximale Energieprodukt zu erhalten, ergibt sich als untere Schranke für die Koerzitivfeldstärke:

$$\mu_0 H_c \geq \frac{1}{2} J_r \quad (2.8)$$

Um jedoch ausreichend Reserve vor einer möglichen Entmagnetisierung des Dauermagneten während des Betriebs zu garantieren, sollte der tatsächliche Wert von  $H_c$  deutlich über dem Grenzwert liegen. Die obere Schranke für  $H_c$  stellt das Anisotropiefeld  $H_A$  dar. Tatsächlich wird dieser Wert jedoch nicht annähernd erreicht. Im Gegensatz zur Remanenz lässt sich die Koerzitivfeldstärke deutlich schwieriger beschreiben. Die Ursache dafür liegt darin begründet, dass magnetisierte Zustände metastabil sind und sensibel auf kleine Störungen reagieren. So kann es beispielsweise zur Nukleation von magnetischen Domänen an Gitterdefekten kommen. Die mathematische Beschreibung der Bedeutung des Gefüges auf die magnetischen Eigenschaften wird als Mikromagnetismus bezeichnet und basiert auf der Grundgleichung [20, 21]:

$$H_c = \alpha \frac{2K_1}{\mu_0 M_s} - N_{eff} \mu_0 M_s \quad (2.9)$$

Dabei stellt  $\alpha$  einen Parameter zur Beschreibung des Gefügeeinflusses dar. Im Idealfall gilt  $\alpha = 1$ . Defekte führen zu einer lokalen Verringerung des Anisotropiefeldes, was zu einem erheblichen Absenken von  $\alpha$  führt.  $N_{eff}$  beschreibt den effektiven Entmagnetisierungsfaktor. Selbst für langjährig optimierte Materialsysteme übersteigt  $H_c$  nicht 20 bis 30 % von  $H_A$  [22].

**Tabelle 2.1.:** Zusammenstellung einiger Kandidaten für Selten-Erd-freie Dauermagnete [3, 24].

|  | MnAl | MnBi | Mn <sub>2</sub> Ga | FeNi | Fe <sub>16</sub> N <sub>2</sub> | Fe <sub>3</sub> C | YCo <sub>5</sub> | Y <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B |
|--|------|------|--------------------|------|---------------------------------|-------------------|------------------|-----------------------------------|
| $J_s / \text{T}$                           | 0,75 | 0,73 | 0,59               | 1,59 | 2,1                             | 1,36              | 1,06             | 1,38                              |
| $K_1 / \text{MJm}^{-3}$                    | 1,7  | 0,9  | 2,35               | 1,3  | 1                               | 0,45              | 6,5              | 1,1                               |
| $T_c / \text{°C}$                          | 370  | 360  | >497               | >547 | 537                             | 287               | 714              | 317                               |
| $\frac{1}{4\mu_0} J_s^2 / \text{kJm}^{-3}$ | 112  | 106  | 69                 | 503  | 877                             | 368               | 224              | 379                               |
| $\kappa$                                   | 1,95 | 1,45 | 2,35               | 0,8  | 0,53                            | 0,56              | 2,7              | 0,85                              |

### 2.1.3. Neue Selten-Erd-freie Dauermagnete

Der momentane Markt für Dauermagnete wird von zu mehr als 95% von Ferriten und Nd-Fe-B abgedeckt [23]. Erstere dominieren vor allem bei Standardanwendungen, während Nd-Fe-B-Magnete Hochleistungsmagnete mit den besten magnetischen Eigenschaften darstellen. Für sie wird ein stark steigender Bedarf in den Bereichen Energieerzeugung und Elektromobilität erwartet. Zwischen beiden Materialsystemen besteht eine Lücke, die bisher durch kunststoffgebundene isotrope oder anisotrope Nd-Fe-B-Magnete besetzt wird. Gleichzeitig bietet sich hier ein potentiell Anwendungsfenster für neue dauermagnetische Materialien, deren Eigenschaften zwischen den Ferriten und den Selten-Erd-Magneten liegen. Solche Materialien müssen eine Sättigungspolarisation von über 0,7 T, eine Curie-Temperatur von mehr als 280 °C und eine Anisotropiekonstante von mindestens 0,5 MJ/m<sup>3</sup> aufweisen [3]. Weitere Anforderungen sind gute Verarbeitbarkeit, Umweltverträglichkeit und Verfügbarkeit, sowie ein akzeptabler Preis. Einige Verbindungen, die diese Anforderungen weitgehend erfüllen, sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt. Ihre Magnetisierung beziehen sie von 3d-Elementen mit großem atomarem Moment (Mn, Fe, Co). Diese Elemente bilden in Legierungen intermetallische Phasen mit tetragonaler oder hexagonaler Kristallstruktur. Aus Tabelle 2.1 wird jedoch deutlich, dass Phasen mit großer Sättigungsmagnetisierung über eine vergleichsweise geringe Kristallanisotropie verfügen. Dagegen gibt es eine Reihe von Materialien mit moderater Sättigungspolarisation und ausreichend hoher Kristallanisotropie. Das sind vornehmlich MnAl, MnBi und YCo<sub>5</sub>. Mit Blick auf die Verfügbarkeit der Bestandteile erscheint besonders MnAl aussichtsreich.

## 2.2. Magnetismus des Mangan und seiner Legierungen

### 2.2.1. Allotropie und Magnetismus von Mn

Mangan weist unter Berücksichtigung der Auslöschung des Bahndrehimpulses im Festkörper ein atomares magnetisches Moment von  $5\mu_B$  auf<sup>2</sup>. Die Verwendung von Mangan erscheint daher für magnetische Werkstoffe naheliegend. Elementares Mn weist von allen chemischen Elementen die komplizierteste Kristall- und magnetische Struktur auf. Zwischen Raumtemperatur und dem Schmelzpunkt unterläuft es 3 allotrope Phasenumwandlungen (Tabelle 2.2). Die Raumtemperatur-Modifikation  $\alpha$ -Mn weist eine kubische Elementarzelle mit 58 Atomen auf 4 kristallographisch unterschiedlichen Positionen auf.  $\alpha$ -Mn ist ein Antiferromagnet mit einer Néel-Temperatur von  $-178^\circ\text{C}$ , wobei sich jede Position bezüglich ihres magnetischen Momentes und dessen Richtung unterscheidet [25]. Die Ursache für die antiferromagnetische Kopplung beruht im Verhältnis von Atomabstand und der Ausdehnung der 3d-Orbitale. Die interatomaren Abstände sind bei Mn mit 2,5 bis 2,7 Å zu gering, um ein positives Austauschintegral zu erzeugen [26] (siehe Abb. 2.1).

Durch Zulegieren verschiedener Elemente, zum Beispiel Al oder Cu [27, 28], lassen sich die Existenzbereiche der Hochtemperaturmodifikationen erheblich vergrößern, sodass  $\beta$ -Mn und  $\gamma$ -Mn in Legierungen auch bei Raumtemperatur stabil sind.  $\beta$ -Mn weist im reinen Zustand keine magnetische Ordnung auf. Durch Zulegieren des ebenfalls unmagnetischen Aluminiums kommt es allerdings zu einer selektiven Besetzung einer der beiden kristallographischen Positionen, wodurch ein Spinglas-ähnlicher Zustand entsteht [29].

Im Gegensatz zu den beiden ersten Modifikationen weisen  $\gamma$ - und  $\delta$ -Mn vergleichsweise einfache Kristallstrukturen auf. Das kubisch flächenzentrierte  $\gamma$ -Mn ist in seinem Existenzbereich paramagnetisch. Durch Abschrecken auf Raumtemperatur entsteht eine tetragonale Verzerrung mit einem  $c/a$ -Verhältnis von 0,94, deren Ursache in der antiferromagnetischen Ordnung von  $\gamma$ -Mn liegt [30, 31].  $\gamma$ -Mn ist ein Typ I-Antiferromagnet [32] (parallele Kopplung der Mn-Momente in den jeweiligen (001)-Ebenen parallel zur [001]-Achse aber antiparallele Kopplung der benachbarten Ebenen) mit einem Mn-Moment von ca.  $2\mu_B$  [33]. Die Néel-Temperatur von tetragonal verzerrtem  $\gamma$ -Mn würde bei ungefähr  $230^\circ\text{C}$  liegen. Allerdings erfolgt bereits vor dem magnetischen Phasenübergang die Umwandlung des metastabilen  $\gamma$ -Mn in die  $\alpha$ -Modifikation. Der Wert lässt sich aus der Abhängigkeit der Néel-Temperatur von der Zusammensetzung bei binären Mn-Legierungen extrapolieren, in denen die  $\gamma$ -Modifikation bei Raumtemperatur stabil vorliegt [34, 35, 36].

---

<sup>2</sup>Das Bohrsche Magneton  $\mu_B$  entspricht  $9,27 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$ .

**Tabelle 2.2.:** Allotrope Modifikationen von Mangan mit einigen relevanten Eigenschaften.

|              | Strukturtyp | Gitterparameter<br>Å | Bereich<br>°C | Kopplung | Mn-Moment<br>$\mu_B$ |
|--------------|-------------|----------------------|---------------|----------|----------------------|
| $\alpha$ -Mn | cI58        | 8,914                | < 710         | AFM      | 0,25 – 1,9           |
| $\beta$ -Mn  | cP20        | 6,470                | 710 – 1079    | -        |                      |
| $\gamma$ -Mn | cF4         | 3,862                | 1079 – 1143   | AFM      | $\approx 2$          |
| $\delta$ -Mn | cI2         | 3,081                | 1143 – 1246   | ?        |                      |

### 2.2.2. Mn-haltige Legierungen

Reines Mangan weist in keiner Modifikation Ferromagnetismus oder eine uniaxiale Kristallstruktur auf. Beides sind jedoch Voraussetzungen für dauermagnetische Werkstoffe. Bereits 1903 erkannte F. Heusler, dass ferromagnetische Phasen entstehen, wenn Mn intermetallische Phasen mit anderen Metallen oder Metalloiden bildet [37]. Die Ursache dafür liegt in einer Vergrößerung der Mn-Abstände über einen kritischen Wert hinaus, der bei etwa  $2,9 \text{ \AA}$  [38] liegt. Dadurch rücken die Mn-Legierungen in den Bereich ferromagnetischer Kopplung in der Bethe-Slater-Kurve. Die Familie der Heusler-Legierungen weist in der Regel eine kubische Kristallstruktur auf und ist wegen der zu geringen Kristallanisotropie als Ausgangsmaterial für neue Dauermagnete schlecht geeignet. Allerdings wird zunehmend experimentell und theoretisch nach tetragonalen Heusler-Phasen gesucht [39]. Ein Vertreter der Gruppe ist  $\text{Mn}_3\text{Ga}$ .

Als Alternative kommen Ordnungsphasen vom Typ  $L1_0$  (Raumgruppe  $P4/mmm$ , AuCu I-Strukturtyp) in Frage. Diese können sich in binären Legierungen nahe der äquiatomaren Zusammensetzung bilden und weisen eine tetragonal primitive Einheitszelle mit 2 Atomen als Basis auf. Eine Atomart besetzt die Ecken der Zelle und die andere Art besetzt die raumzentrierte Position. Eine zweite und weit verbreitete Beschreibung dieser Kristallstruktur erfolgt als „geordnete“ kubisch-raumzentrierte Zelle. Ihre Verwendung ist vor allem zur Darstellung von Symmetriebeziehungen sinnvoll und wird im Folgenden verwendet. Beide Elementarzellen sind in Abbildung 2.3 dargestellt. Es existieren verschiedene ferromagnetische Phasen mit  $L1_0$ -Struktur von denen  $\text{CoPt}$  zumindest für eine gewisse Zeit als Dauermagnete für Spezialanwendungen genutzt wurde [8], während  $\text{FePt}$  vor allem für die Datenspeicherung von Interesse ist [40].

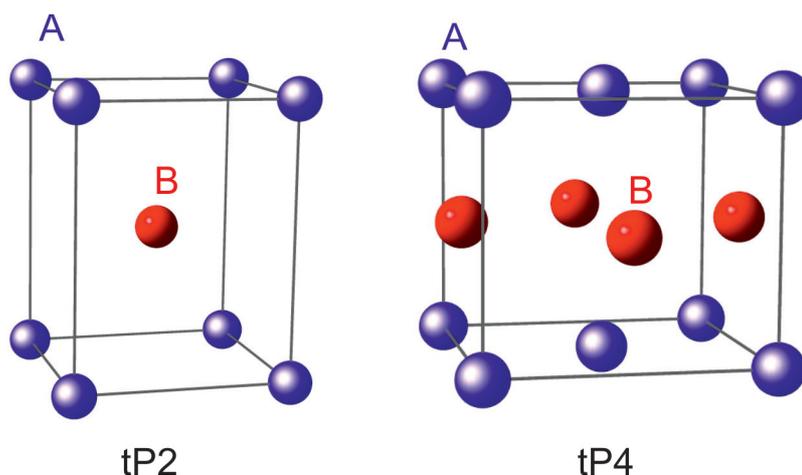
Ein wesentliches kristallographisches Merkmal der  $L1_0$ -Struktur ist die atomare Ordnung, d.h. die bevorzugte Besetzung einzelner Gitterpositionen durch eine Atomart. Der Grad der Ordnung lässt sich mit Hilfe des chemischen Ordnungsparameters  $S$  berechnen [41]:

$$S = x_A + x_B - 1 \quad (2.10)$$

Dabei entspricht  $x_A$  dem Anteil der Positionen des ersten Untergitters, die von Atomen der Sorte A besetzt sind, während  $x_B$  der Besetzung des zweiten Untergitters mit B-Atomen entspricht. Für eine äquiatomare Zusammensetzung ( $A_{50}B_{50}$ ) können im Falle perfekter Ordnung alle Plätze des A-Untergitters mit A-Atomen und alle Plätze des B-Untergitters mit B-Atomen besetzt werden. Damit ergibt sich  $x_A = x_B = 1$  und folglich ein chemischer Ordnungsparameter  $S$  von 1. Bei vollständiger Unordnung sind beide Untergitter je zur Hälfte mit A- und B-Atomen besetzt und der Ordnungsparameter beträgt 0. Weicht die Zusammensetzung dagegen vom äquiatomaren Fall ab, reduziert sich  $S$ , da die Überschusskomponente Plätze des zweiten Untergitters besetzt. Der Ordnungsgrad lässt sich über Röntgenbeugung bestimmen. Durch die bevorzugte Besetzung einiger Gitterpositionen durch eine Atomart werden im Röntgenbeugungsbild neue Reflexe sichtbar, die nach den Auswahlregeln der ungeordneten Struktur verboten sind. Sie werden als Überstruktureflexe bezeichnet. Aus ihrem Verhältnis zu den Fundamentalreflexen lässt sich der Ordnungsgrad bestimmen [41].

Mn bildet mit einer Reihe von Elementen intermetallische Phasen mit  $L1_0$ -Struktur. Ist das Legierungselement ein Übergangsmetall (Ir, Ni, Pd, Pt) kommt es zu einer antiferromagnetischen Kopplung zwischen den Mn-Atomen, die ein Mn-Moment zwischen 3 und  $4\mu_B$  aufweisen [42]. Ist das Legierungselement dagegen Al oder Ga, tritt eine ferromagnetische Kopplung auf, wobei das Mn-Moment etwa  $2\mu_B$  beträgt [43]. Der Abstand der Mn-Atome ist nicht die alleinige Ursache der magnetischen Wechselwirkung der Mn-basierten  $L1_0$ -Phasen. Er beträgt für die antiferromagnetische Phase MnNi etwa  $2,644\text{ \AA}$  und bei MnPt  $2,828\text{ \AA}$ . Dagegen betragen die Mn-Abstände in ferromagnetischem MnAl und MnGa  $2,782\text{ \AA}$  bzw.  $2,758\text{ \AA}$ .

Für MnAl wurde die ferromagnetische Kopplung durch den überstöchiometrischen Mn-Gehalt erklärt. Einige Mn-Atome besetzen Al-Positionen im Kristall. Da ihr Abstand zu den ursprünglichen Mn-Positionen kürzer als der atomare Abstand im Mn-Untergitter ist, kommt es zu einer antiferromagnetischen Kopplung der beiden Untergitter, während die Mn-Atome eines Untergitters parallel koppeln [43, 44].



**Abbildung 2.3.:** Kristallstruktur der L<sub>10</sub>-Ordnungsphase (CuAu I-Typ) in der primitiven Zelle (tP2) und als geordnete kfz-Zelle (tP4).

## 2.3. Das System Mn-Al

Auf Grund der vielversprechenden intrinsischen Eigenschaften und der Tatsache, dass weder Mn noch Al in ihrer Verfügbarkeit kritisch sind [45], wurde die L<sub>10</sub>-Phase im System Mn-Al ausgewählt und bezüglich ihrer Eignung zur Herstellung Selten-Erd-freier Dauermagnete untersucht. In diesem Abschnitt sollen die L<sub>10</sub>-Phase, auch als  $\tau$ -Phase bezeichnet, bezüglich ihrer Bildung und magnetischen Eigenschaften vorgestellt und Verfahren zur Herstellung von Dauermagneten erörtert werden. Abschließend wird das Gefüge von  $\tau$ -MnAl beschrieben und auf den Einfluss verschiedener Gefügebestandteile auf die magnetischen Eigenschaften eingegangen.

### 2.3.1. Konstitution, Bildung der $\tau$ -Phase, deren Stabilität und magnetische Eigenschaften

Abbildung 2.4 zeigt das Phasendiagramm des binären Legierungssystems Mn-Al. Al wirkt als Stabilisator von  $\beta$ - und  $\delta$ -Mn. Die maximale Löslichkeit von Al in  $\beta$ -Mn beträgt etwa 40 at. %, während Mn in Al praktisch unlöslich ist. Bei steigendem Al-Gehalt kommt es zur Bildung einer Reihe intermetallischer Phasen, deren Existenzbereich sich zum Teil über weniger als 100 °C erstreckt. Neben den thermodynamisch stabilen Phasen kann eine Reihe metastabiler Zustände eingestellt werden und im Bereich von 10 bis 20 at. % Mn existieren quasikristalline Phasen [46, 47].

1958 entdeckte H. Kono die Bildung der metastabilen  $\tau$ -Phase in der Mischungslücke zwischen  $\beta$ -Mn und der intermetallischen  $\gamma_2$ -Phase [6], die aus der Hochtemperaturphase  $\varepsilon$  (Mg-Strukturtyp) gebildet wird. Die Phasenumwandlung erfolgt entweder während der

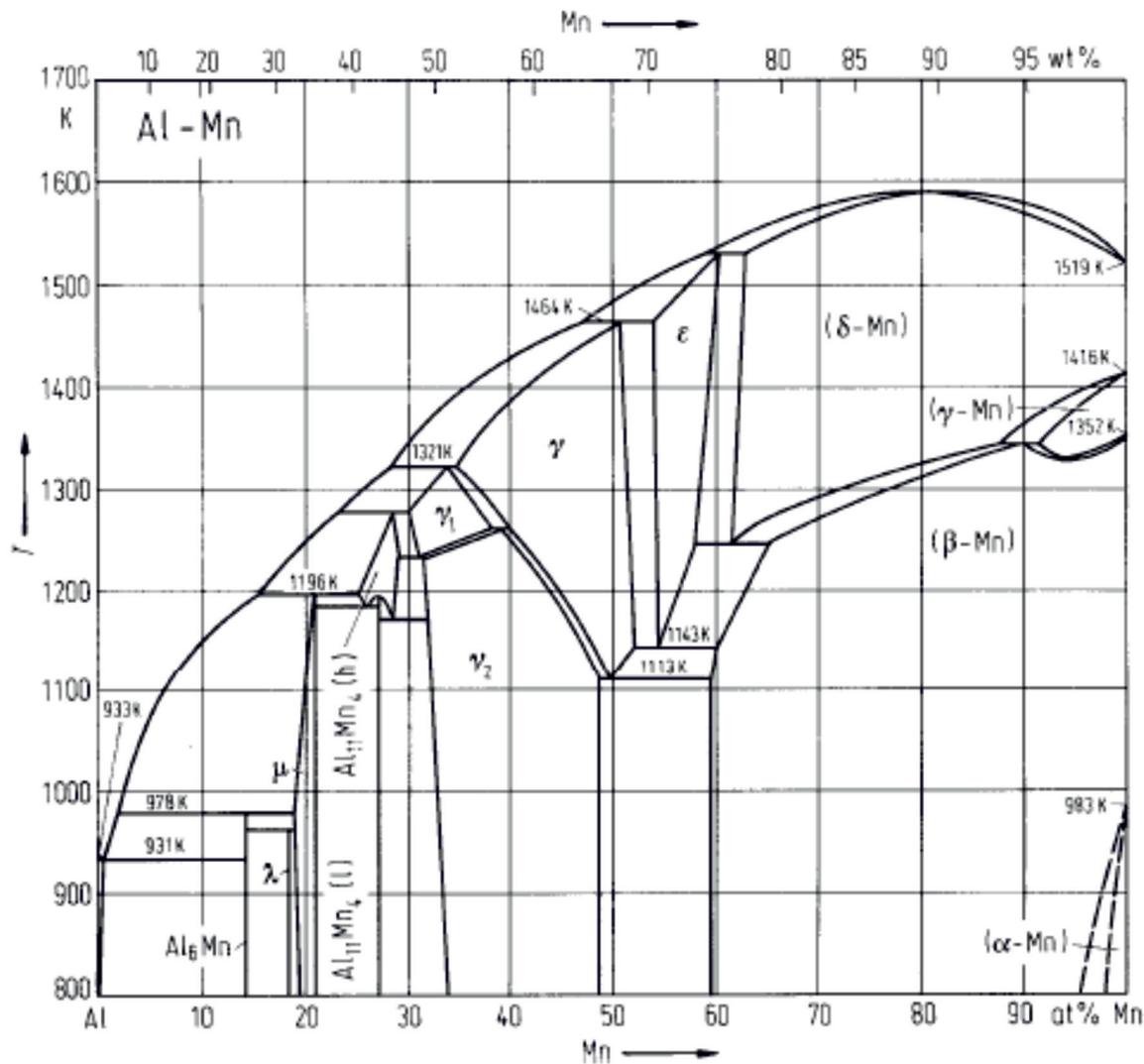
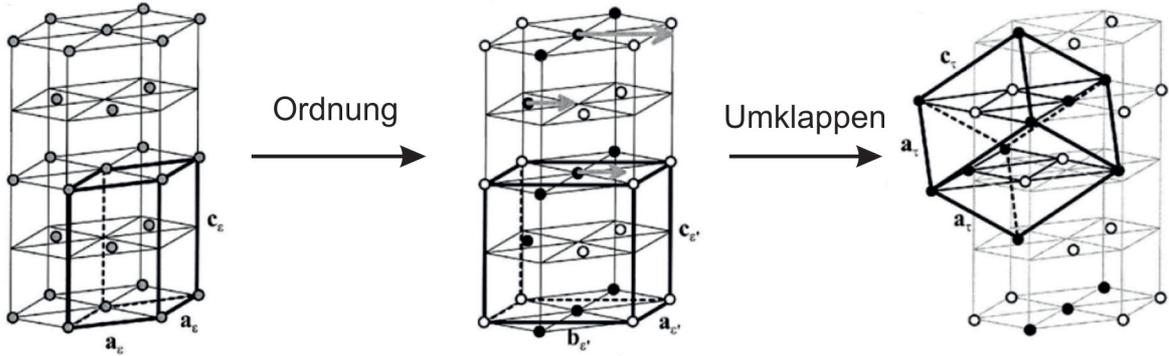


Abbildung 2.4.: Binäres Phasendiagramm des Systems Mn-Al nach McAllister und Murray [28].

Abkühlung oder während einer isothermen Wärmebehandlung im Temperaturbereich zwischen 300 und 500 °C [6, 48]. Auf Grund des metastabilen Charakters der  $\tau$ -Phase setzt bei Temperaturen von über 500 °C die Zersetzung in die Gleichgewichtsphasen  $\beta$ -Mn und  $\gamma_2$  ein.

Da das Gefüge erheblichen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften hat und die jeweiligen Gefügebestandteile stark von der  $\tau$ -Bildung abhängen, war der zugrunde liegende Mechanismus der Phasenbildung in der Vergangenheit Gegenstand intensiver Untersuchungen. Als Folge dessen wurden verschiedene Mechanismen vorgeschlagen, die sich zum Teil erheblich widersprechen. Aus Untersuchungen an  $\varepsilon$ -Einkristallen wurde ein zweistufiger Prozess abgeleitet. Er besteht aus der Bildung der orthorhombischen Ordnungsphase  $\varepsilon'$ ,



**Abbildung 2.5.:** Verdeutlichung der Orientierungsbeziehung zwischen den Phasen  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon'$  und  $\tau$  im Falle einer zweistufigen Umwandlung bestehend aus Ordnung von  $\varepsilon$  und diffusionslosem Umklappen von  $\varepsilon'$  in  $\tau$  [50].

die anschließend martensitisch in  $\tau$  umwandelt [49] (Abbildung 2.5). Dabei ergeben sich zwischen den beteiligten Phasen  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon'$  und  $\tau$  die folgenden Orientierungsbeziehungen [49]:

$$\begin{aligned}
 (0001)_\varepsilon || (001)_{\varepsilon'} || (111)_\tau \\
 [\bar{1}100]_\varepsilon || [001]_{\varepsilon'} || [\bar{1}\bar{1}2]_\tau \\
 [11\bar{2}0]_\varepsilon || [010]_{\varepsilon'} || [\bar{1}10]_\tau
 \end{aligned} \tag{2.11}$$

Gemäß dieser Orientierungsbeziehungen liegt die  $[001]$ -Richtung von  $\tau$  stets in einer der drei  $(11\bar{2}0)$ -Ebenen von  $\varepsilon$ . Gleichzeitig stellt  $(111)$  die Zwillingsene der  $L1_0$ -Struktur dar. Somit ergeben sich 6 verschiedene Möglichkeiten, wie  $[001]_\tau$  zu  $[0001]_\varepsilon$  orientiert sein kann. Durch Umwandlung eines  $\varepsilon$ -Einkristalls unter uniaxialer Druckspannung parallel zur  $[\bar{1}\bar{1}01]$ -Richtung konnte ausschließlich eine einzelne  $\tau$ -Variante gebildet werden, deren  $c$ -Achse mit einem Winkel von  $84^\circ$  zur Druckachse orientiert war [49]. Für abweichende Bedingungen geht diese Möglichkeit der  $\tau$ -Orientierung jedoch verloren. Auch wenn der zweistufige Mechanismus der  $\tau$ -Bildung über lange Zeit allgemein akzeptiert war, ermöglichte er keine vollständige Beschreibung der Phasenbildung. So erfordert er zwingend die Bildung der geordneten Phase  $\varepsilon'$ , deren Bildung nur bei Temperaturen von weniger als  $520^\circ\text{C}$  möglich ist, während ab  $560^\circ\text{C}$  die Rückumwandlung  $\varepsilon' \rightarrow \varepsilon$  erfolgt [51]. Gleichzeitig ist es aber möglich,  $\tau$  ohne die geordnete Zwischenphase auch bei deutlich höheren Temperaturen zu bilden [51, 52].

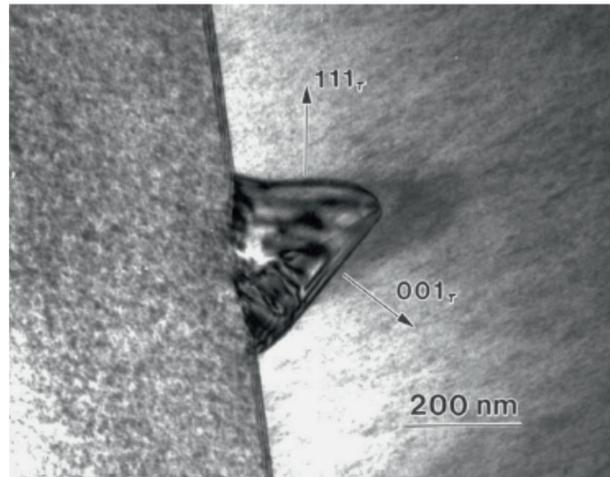
Eine zentrale Rolle zur Bestimmung des zugrunde liegenden Mechanismus der  $\tau$ -Bildung kommt dem Ort der Keimbildung zu. Basierend auf der vorgeschlagenen zweistufigen Umwandlung sollte die Keimbildung im geordneten  $\varepsilon'$  erfolgen, das mehr oder weniger homogen

in der  $\varepsilon$ -Matrix verteilt ist [53]. Mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurden Anhaltspunkte für eine hohe Stapelfehlerdichte in  $\varepsilon'$  gefunden, die mit fortschreitender Akkumulation eine Überstruktur bildeten [54, 55]. Der Übergang von  $\varepsilon'$  zu  $\tau$  mit der entsprechenden Änderung der Stapelfolge -ABABAB- zu -ABCABC- ist abgeschlossen, wenn auf 2 regulär gestapelte dichtgepackte Ebenen ein Stapelfehler folgt [55]. Dagegen wurde auch berichtet, dass es wegen der Bildung von  $\varepsilon'$  zu Spannungen auf die  $\varepsilon$ -Matrix kommt und sich deshalb dort Stapelfehler bilden, während  $\varepsilon'$  selbst defektfrei bleibt [56]. Daraus folgt, dass die  $\tau$ -Bildung an den Stapelfehlern in  $\varepsilon$  einsetzt und eine kritische Menge an  $\varepsilon'$  nur notwendig war, um ausreichend Defekte als Nukleationszentren zu bilden.

In anderen Untersuchungen wurde beobachtet, dass in polykristallinen  $\varepsilon$ -Proben die  $\tau$ -Keimbildung ausschließlich an den Korngrenzen einsetzt [53, 57, 58]. Die simultane  $\varepsilon'$ -Ordnungsreaktion läuft unabhängig davon im Korninneren ab und beeinflusst den Verlauf der  $\tau$ -Bildung nicht. Von der Korngrenze ausgehend bilden sich  $\tau$ -Kolonien, die in das Korninnere wachsen und dabei sowohl  $\varepsilon$  als auch  $\varepsilon'$  umsetzen [53]. Der sich daraus ergebende zusammensetzungsinvariante, diffusionskontrollierte Keimbildungs- und Wachstumsprozess wird als massive Umwandlung bezeichnet [57]. Auch im Falle der massiven Umwandlung wird eine an Gleichung (2.11) angelegte Orientierungsbeziehung zwischen  $\tau$  und  $\varepsilon$  beobachtet [57]:

$$\begin{aligned} (0001)_\varepsilon || (111)_\tau \\ [11\bar{2}0]_\varepsilon || [1\bar{1}0]_\tau \end{aligned} \quad (2.12)$$

Hier gilt jedoch die Einschränkung, dass 2 verschiedene  $\tau/\varepsilon$ -Phasengrenzen gebildet werden und  $\tau$  die Orientierungsbeziehung nur zu einem  $\varepsilon$ -Korn aufweist. Der Sachverhalt ist in Abbildung 2.6 sichtbar. Zum linken  $\varepsilon$ -Korn weist der Keim eine kohärente oder teilkohärente Grenzfläche auf. Hier existiert die Orientierungsbeziehung gemäß Gl. (2.12). Die Grenzfläche ist praktisch unbeweglich und der Keim wächst in das rechte  $\varepsilon$ -Korn hinein. Dort bildet sich eine inkohärente Grenzfläche ohne definierte Orientierungsbeziehung. Der Keim weist in der Regel Facetten parallel zu seinen  $\{111\}$ - und  $\{200\}$ -Ebenen auf [57]. Somit ergeben sich mit martensitischer und massiver Umwandlung zwei grundsätzlich verschiedene Umwandlungsmechanismen, wobei die martensitische Umwandlung primär in Einkristallen beobachtet wird, während die massive Umwandlung in Polykristallen dominiert. Eine Änderung der Zusammensetzung oder ein Aufbringen von uniaxialem Druck können den Schermechanismus begünstigen [59]. Schließlich ist es auch möglich, dass durch die massiv gebildeten Keime in polykristallinen Proben eine hybride displazive Umwandlung mit kurzreichweitiger Diffusion ausgelöst wird [60].

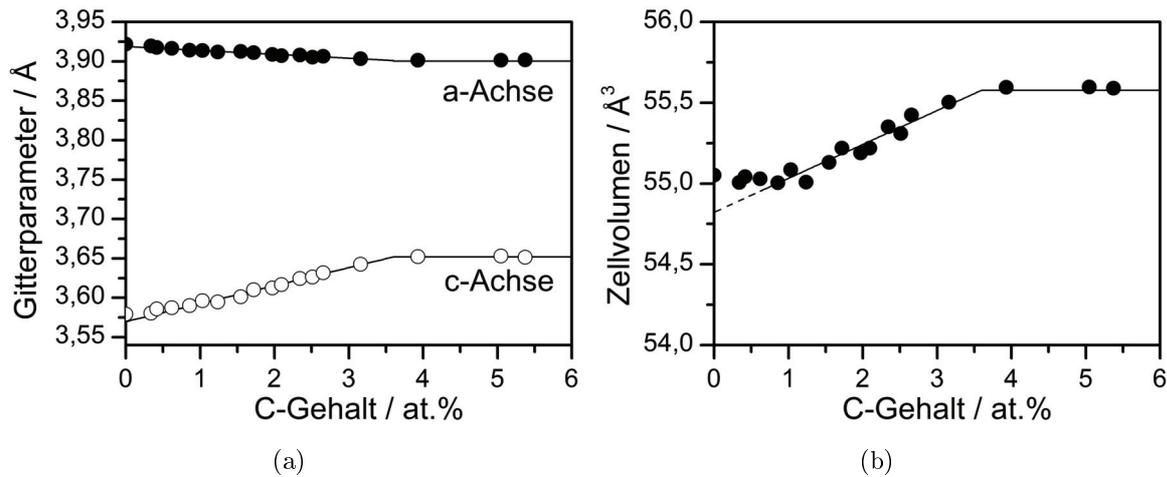


**Abbildung 2.6.:** TEM-Aufnahme der  $\tau$ -Keimbildung an einer  $\varepsilon$ -Korngrenze [57].

Wegen der Metastabilität neigt  $\tau$  zur Zersetzung in die Gleichgewichtsphasen  $\beta$ -Mn und  $\gamma_2$ . Hierfür ist im Gegensatz zur Phasenbildung langreichweitige Diffusion notwendig. Die Bildung der Gleichgewichtsphasen erfolgt in binären Legierungen ab etwa 500 °C. Eine Wärmebehandlung von 10 min bei 710 °C führt zur fast vollständigen Zersetzung von  $\tau$  [48].

Der Widerstand der  $\tau$ -Phase gegen die Zersetzung lässt sich durch die Zugabe geringer Mengen von Kohlenstoff deutlich erhöhen, wodurch sie im Temperaturbereich um 700 °C über mehrere Minuten gehalten werden kann [61]. Gleichzeitig wird auch  $\varepsilon$  stabilisiert, indem durch Kohlenstoff das  $\varepsilon$ -Phasenfeld deutlich gegenüber den übrigen Phasen verbreitert wird [62]. Die Stabilisierung von  $\varepsilon$  führt zu einer Reduzierung der Reaktionsgeschwindigkeit für die  $\varepsilon \rightarrow \tau$  Umwandlung [63]. Gleichzeitig wird die Starttemperatur für die Umwandlung erhöht [64]. Die Stabilisierung von  $\tau$  und  $\varepsilon$  bewirkt eine Reduzierung der kritischen Abkühlgeschwindigkeit aus dem  $\varepsilon$ -Gebiet. Des Weiteren ist es möglich, während des Heizens  $\tau$  direkt in  $\varepsilon$  zu überführen [65]. Dank des erhöhten Widerstandes gegen die Zersetzung ist eine Warmumformung von C-stabilisiertem MnAl möglich [7].

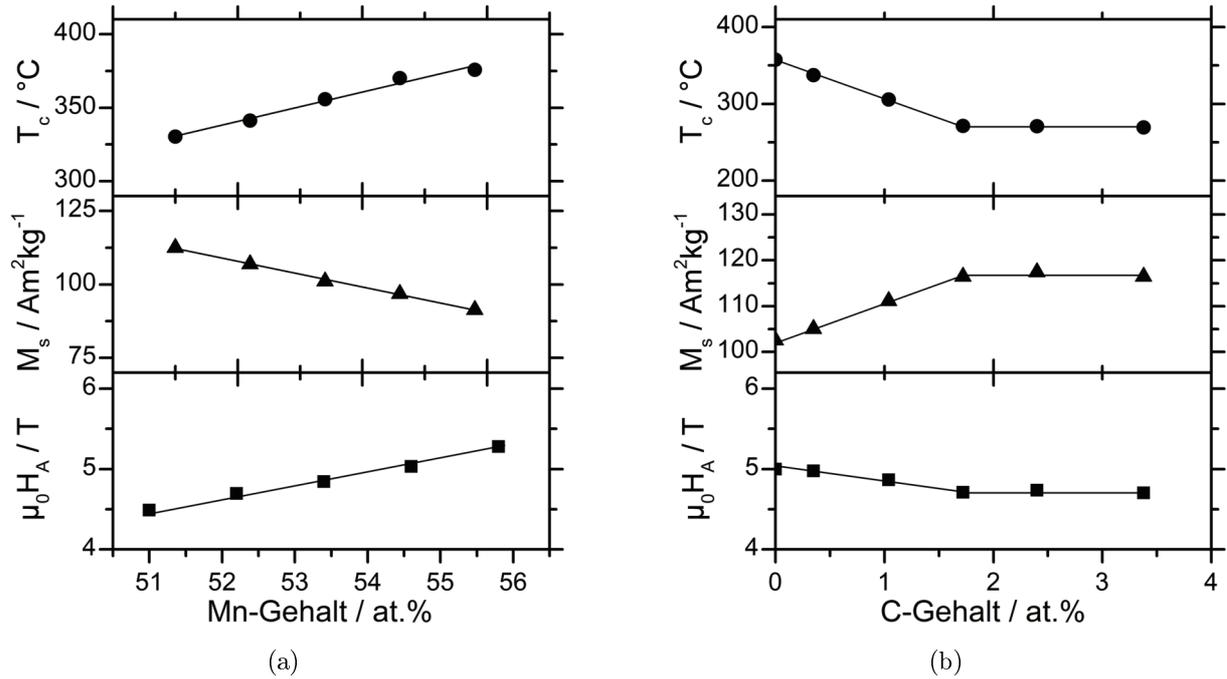
Wird Kohlenstoff der binären Legierung in geringen Mengen zugegeben, wird er zunächst in der  $\tau$ -Phase gelöst. Damit einhergehend kommt es zu einer Aufweitung des Kristallgitters, was in Abbildung 2.7 zu erkennen ist. Kohlenstoff bewirkt eine deutliche Dehnung der  $c$ -Achse, während die  $a$ -Achse geringfügig verkürzt wird. Da die  $c$ -Achse betragsmäßig viel stärker als die  $a$ -Achse betroffen ist, kommt es zu einer Veränderung des  $c/a$ -Verhältnisses. Es steigt von ungefähr 0,91 auf bis zu 0,935. Ist ein Schwellwert von etwa 0,6 at. %C überschritten, wird auch eine Zunahme des Volumens der  $L1_0$ -Elementarzelle beobachtet. Das Zellvolumen steigt von  $55 \text{ \AA}^3$  auf  $55,6 \text{ \AA}^3$ , was einer Volumenzunahme von ungefähr



**Abbildung 2.7.:** Einfluss der Kohlenstoffzugabe auf (a) Gitterparameter und (b) Volumen der Elementarzelle von  $\tau$ -(Mn<sub>53</sub>Al<sub>47</sub>)<sub>100-x</sub>C<sub>x</sub>-Legierungen [66].

einem Prozent entspricht [66]. Kohlenstoff besetzt bevorzugt die Oktaederlücken in den Mn-Ebenen, wohingegen die Lücken in den Al-Ebenen nicht besetzt werden [67]. Die maximale Löslichkeit in  $\tau$  ist auf etwa 3,6 at. % begrenzt. Ab diesem C-Gehalt kommt es zu keiner weiteren Änderung der kristallographischen Eigenschaften der  $\tau$ -Phase. Statt dessen setzt die Bildung der Phase Mn<sub>3</sub>AlC ein [7, 49]. Sie weist eine kubische Kristallstruktur ( $a=3,856 \text{ \AA}$ , Raumgruppe 221, Strukturtyp CaTiO<sub>3</sub>) auf und ist bei Temperaturen unter 15 °C ferromagnetisch mit einem Mn-Moment von  $1,2 \mu_B$  [68].

Die magnetischen Eigenschaften von  $\tau$  hängen stark von der Zusammensetzung ab und werden sowohl vom Mn:Al-Verhältnis als auch vom C-Gehalt beeinflusst. Ein Überblick ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Im Mn-Al-System existiert die L<sub>10</sub>-Phase nur für Zusammensetzungen mit Mn-Überschuss. Somit gibt es mehr Mn-Atome, als Plätze im Mn-Untergitter zur Verfügung stehen. Der Mn-Überschuss besetzt ursprüngliche Al-Positionen und reduziert so gemäß Gl. (2.10) den Ordnungsparameter. Da beide Untergitter der L<sub>10</sub>-Struktur Mn enthalten, tragen auch beide Untergitter zu den magnetischen Eigenschaften der  $\tau$ -Phase bei. Die magnetische Struktur von  $\tau$ -MnAl wurde mittels Neutronenbeugung bestimmt. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass jedes Mn-Atom ein Moment zwischen 2 und  $2,4 \mu_B$  trägt [43, 69, 70]. Die beiden Untergitter koppeln antiparallel zueinander und sind entlang der c-Achse ausgerichtet [43].  $\tau$ -MnAl stellt somit wegen des Mn-Überschusses einen kollinearen Ferrimagneten dar. Durch den steigenden Mn-Gehalt und die damit verbundene steigende Besetzung des Al-Untergitters mit Mn reduziert sich wegen der antiparallelen Kopplung der Untergitter die Sättigungsmagnetisierung. Dieser Trend ist in Abbildung 2.8 (a) sichtbar. Gleichzeitig kommt es zu einer merklichen Stabilisierung des magne-



**Abbildung 2.8.:** Einfluss der Zusammensetzung auf die magnetischen Eigenschaften von  $\tau$ -MnAl: (a) Einfluss des Mn-Gehaltes und (b) Einfluss der C-Zugabe bei  $(\text{Mn}_{54}\text{Al}_{46})_{100-x}\text{C}_x$  auf Anisotropiefeld, Sättigungsmagnetisierung und Curie-Temperatur [72].

tisch geordneten Zustandes, was sich in einer steigenden Curie-Temperatur zeigt. Damit verhalten sich Mn-Al-Legierungen grundsätzlich anders als die ebenfalls  $L1_0$ -geordneten Fe-Pt-Legierungen. Hier führt eine Abweichung von der äquiatomaren Zusammensetzung zu einer Reduzierung der Curie-Temperatur [71]. Unter der Annahme, dass der Mn-Gehalt die Anisotropiekonstante  $K_1$  kaum beeinflusst [72], steigt gemäß Gl. (2.4) das Anisotropiefeld  $H_A$  mit steigendem Mn-Gehalt an.

Auch die Zugabe von Kohlenstoff hat maßgeblichen Einfluss auf die intrinsischen magnetischen Eigenschaften. Am deutlichsten zeigt sich dies bei der Curie-Temperatur, die mit zunehmendem C-Gehalt anfangs linear abfällt und nach Erreichen der maximalen Löslichkeit konstant bleibt. Dabei reduziert sich  $T_c$  für eine Ausgangszusammensetzung von  $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{46}$  von  $360^\circ\text{C}$  auf  $270^\circ\text{C}$ . Neben der Absenkung von  $T_c$  führt eine C-Zugabe zu einer Erhöhung der Sättigungsmagnetisierung. Ursache dafür ist eine verbesserte Ordnung der ternären Legierung [69] und eine Erhöhung des Mn-Momentes [70], da durch C die Abstände zwischen den Mn-Atomen steigen. Wie im binären Fall kommt es auch hier zu einer Änderung des Anisotropiefeldes, falls sich die Sättigungsmagnetisierung ändert, da auch im Falle der C-Zugabe die Anisotropiekonstante nahezu gleich bleibt [72].

### 2.3.2. Prozessierungsmöglichkeiten und Eigenschaftsentwicklung

Aus den oben diskutierten Besonderheiten bezüglich Bildung und Stabilität der  $\tau$ -Phase ergeben sich für eine mögliche Prozesskette zur Herstellung von Dauermagneten einige Einschränkungen. Ferrite, Nd-Fe-B- und Sm-Co-Magnete lassen sich auf pulvermetallurgischem Weg verarbeiten. Der Dauermagnet wird aus Pulver gepresst und anschließend gesintert. Das Pulver kann vor dem Pressen durch ein Magnetfeld ausgerichtet werden, wodurch die Herstellung anisotroper Magnete möglich ist.

Die Anwendung der bereits optimierten Prozesskette ist im Falle von  $\tau$ -MnAl nicht möglich, da die Phase bei herkömmlichen Sintertemperaturen nicht vorliegt. Auch die Zugabe von C ändert hieran nichts. Üblicherweise wird  $\tau$  durch nachträgliche Wärmebehandlung von abgeschrecktem  $\varepsilon$  im Temperaturbereich von 300 bis 600 °C gebildet. Vorher ist eine Wärmebehandlung im Gebiet der  $\varepsilon$ -Phase zur Beseitigung von anderen eventuell vorhandenen Phasen notwendig. Die Koerzitivfeldstärke liegt dabei zwischen 0,12 und 0,18 T und ist abhängig von Legierungszusammensetzung, Temperatur, Haltezeit und dem Gefüge der  $\varepsilon$ -Phase [48, 53, 73, 74, 75]. Wird die optimale Behandlungstemperatur oder -zeit überschritten, fällt die Koerzitivfeldstärke rasch ab. Verantwortlich hierfür ist vermutlich ein bisher nicht näher untersuchter Erholungsvorgang, der die Defektdichte in  $\tau$  reduziert [53]. Lag  $\varepsilon$  ursprünglich als isotroper Polykristall vor, weist  $\tau$  auch keine Vorzugsorientierung der magnetisch leichten Achsen auf und die resultierende Remanenz ist entsprechend niedrig [48, 76].

Ein guter Dauermagnet ist durch ein hohes Energieprodukt gekennzeichnet. Die Voraussetzungen dafür sind hohe Koerzitivfeldstärke und hohe Remanenz. Aus diesem Grund wurden verschiedene Verfahren untersucht um beide Eigenschaften gegenüber dem umgewandelten Ausgangszustand zu verbessern. In bisherigen Arbeiten lag der Schwerpunkt in der Untersuchung der Wechselwirkung von Prozessierung und magnetischen Eigenschaften. Die Bedeutung des Gefüges als deren Bindeglied wurde dagegen wenig strukturiert untersucht.

Die verschiedenen Verarbeitungsverfahren lassen sich grundsätzlich in pulvermetallurgische Verfahren, Rascherstarrung und Massivumformung unterteilen. Bereits frühzeitig wurde die Möglichkeit erkannt,  $H_c$  durch Mahlen deutlich zu erhöhen, wobei allerdings die Sättigungsmagnetisierung erheblich absinkt [73, 77, 78, 79]. Durch eine anschließende Wärmebehandlung bei Temperaturen unter 500 °C lässt sich die Magnetisierung zwar teilweise wiederherstellen, aber nur auf Kosten einer erneuten Reduzierung der Koerzitivfeldstärke [77, 80]. Auch wenn sich durch Mahlen mit anschließender Wärmebehandlung ein optimiertes Verhältnis aus Magnetisierung und Koerzitivfeldstärke einstellen lässt, liegen die Pulver nicht als einkristalline Partikel vor und lassen sich folglich nur begrenzt im Magnetfeld aus-

richten [79, 80]. Für die Kompaktierung von MnAl-Pulvern wurden bisher Heißpressen [81], Mikrowellensintern [81], Sintern im  $\varepsilon$ -Gebiet [82] und Extrusion [83] diskutiert. Dabei zeigten die kompaktierten Proben schlechtere magnetische Eigenschaften als die Pulver und  $\tau$  war bereits teilweise zersetzt. Legiert man Mn und Al mechanisch miteinander, liegen im Anschluss  $\beta$ -Mn [84] oder  $\alpha$ -Mn [85] vor. Durch eine Wärmebehandlung lässt sich  $\tau$  bilden. Die resultierenden magnetischen Eigenschaften sind mit denen von mechanisch gemahlenden Pulvern vergleichbar.

Durch Rascherstarrung liegt im erstarrten Zustand bereits reine  $\varepsilon$ -Phase vor. Eine Homogenisierungswärmebehandlung ist nicht mehr erforderlich. Eine anschließende Wärmebehandlung führt zur  $\tau$ -Bildung. Verfahren, wie das Schmelzspinnen (melt spinning), erzeugen ein dünnes isotropes Band mit hoher Sättigungsmagnetisierung und einer Koerzitivfeldstärke von etwa 0,18 T [86, 87, 88]. Die Bänder können anschließend zu Pulver verarbeitet und mittels Feld-aktiviertem Sintern (Spark Plasma Sintering) kompaktiert werden [89]. Die resultierenden Proben sind kristallographisch isotrop und die magnetischen Eigenschaften darüber hinaus schlechter als die der rascherstarrten Bänder.

Als Alternative können Verfahren der Massivumformung genutzt werden, um eine Texturierung und damit Verbesserung der magnetischen Eigenschaften zu erreichen. Hierfür sind Verfahren der Warm- und Kaltumformung denkbar. Durch Hämmern wurde ein anisotroper Magnet mit einer Koerzitivfeldstärke von 0,46 T und einem maximalen Energieprodukt von 28 kJ/m<sup>3</sup> hergestellt [77]. Das magnetische Verhalten ähnelte dabei dem von MnAl-Pulvern und die Magnetisierung kann durch eine nachträgliche Wärmebehandlung gesteigert werden [90].  $\tau$ -MnAl weist bei Raumtemperatur eine begrenzte Umformbarkeit auf, wodurch es zur Bildung von Rissen kommen kann.

Warmumformung kann als Fließpressen [7] oder Stauchen [91, 92] erfolgen. Die Umformtemperatur liegt in beiden Fällen bei etwa 700 °C, weswegen die Stabilisierung von  $\tau$  mit Kohlenstoff notwendig ist. Fließpressen ermöglicht die Herstellung von uniaxial texturierten Magneten mit  $\mu_0 H_c = 0,32$  T und  $(BH)_{max} = 50$  kJ/m<sup>3</sup> [7]. Durch weiteres Stauchen eines uniaxial texturierten Magneten, wobei die Stauchrichtung parallel zur Extrusionsrichtung liegt, entsteht eine radiale Textur [91]. Das maximale Energieprodukt in radialer bzw. tangentialer Richtung beträgt 32,8 kJ/m<sup>3</sup>, normal dagegen 12 kJ/m<sup>3</sup> [8].

Ein Vergleich der verschiedenen Verarbeitungsverfahren bezüglich der resultierenden magnetischen Eigenschaften ist in Tabelle 2.3 zusammengefasst. Daraus wird ersichtlich, dass die Maximalwerte für die Koerzitivfeldstärke durch Mahlen oder Kaltumformung erreicht wurden. Zur Texturierung sind Verfahren der Massivumformung geeignet, doch nur durch Warmumformung war bisher die Herstellung von Magneten mit einem Energieprodukt möglich, das das von Ferriten deutlich übertrifft.

**Tabelle 2.3.:** Übersicht zu verschiedenen Verarbeitungsverfahren und den daraus resultierenden magnetischen Eigenschaften von MnAl-basierten Materialien.

| Verfahren             | $\mu_0 H_c / \text{T}$ | $B_r / \text{T}$ | $(BH)_{max} / \text{kJ/m}^3$ | Quelle |
|-----------------------|------------------------|------------------|------------------------------|--------|
| Mahlen                | 0,48                   | 0,29             |                              | [93]   |
| Mahlen                | 0,28                   | 0,35             | 16                           | [80]   |
| Mechanisches Legieren | 0,34                   | 0,25             | 10                           | [84]   |
| Rascherstarrung       | 0,17                   | 0,34             | 12                           | [88]   |
| Rascherstarrung       | 0,21                   | 0,32             | 13                           | [94]   |
| Fließpressen          | 0,32                   | 0,58             | 50                           | [7]    |
| Stauchen              | 0,41                   | 0,46             | 33                           | [91]   |
| Stauchen              | 0,22                   | 0,5              | 14                           | [81]   |
| Hämmern               | 0,46                   | 0,43             | 28                           | [77]   |
| dünne Schichten       | 1,07                   |                  |                              | [95]   |

### 2.3.3. Gefüge von MnAl-basierten Magneten

Das Gefüge von Materialien mit  $L1_0$ -Struktur ist im Allgemeinen durch die Anwesenheit verschiedener Defekte, wie zum Beispiel Antiphasengrenzen und Zwillinge [96], gekennzeichnet. Das Gefüge von  $\tau$ -MnAl in verschiedenen metallurgischen Zuständen war bereits Gegenstand intensiver Untersuchungen mittels TEM. Dabei wurden verschiedene Defektarten nachgewiesen und aus ihrer Wechselwirkung mit magnetischen Domänenwänden Rückschlüsse auf die Bedeutung für die magnetischen Eigenschaften gezogen. Eine Zusammenfassung der verschiedenen Gefügebestandteile ist in Tabelle 2.4 dargestellt.

Bereits die ersten  $\tau$ -Keime neigen zur Bildung von Zwillingen mit einer  $\{111\}$ -Zwillingsenebene und ihr Auftreten wird mit dem Abbau von mechanischen Spannungen an der  $\varepsilon/\tau$ -Phasengrenze erklärt [53, 54, 57]. Antiphasengrenzen sind dagegen zu Beginn der Phasenbildung nicht vorhanden und bilden sich erst beim Keimwachstum [53]. Nach Abschluss der Phasenbildung enthält das Gefüge von  $\tau$  eine große Anzahl von Zwillingen, Antiphasengrenzen und Stapelfehlern [55, 58, 97]. Im Zuge der Warmumformung kommt es zu einer Gefüge Neubildung, die mit einer erheblichen Kornfeinung verbunden ist. Im warmumgeformten

**Tabelle 2.4.:** Einfluss des metallurgischen Zustandes auf die Gefügebestandteile von  $\tau$ -MnAl mittels TEM [97].

|                   | Ausgangszustand    | nach Warmumformung          |
|-------------------|--------------------|-----------------------------|
| Korngröße         | $> 10 \mu\text{m}$ | 0,5 bis $5 \mu\text{m}$     |
| Textur            | nicht vorhanden    | vorhanden                   |
| Antiphasengrenzen | viele              | nicht beobachtet            |
| Zwillinge         | viele              | viele                       |
| Versetzungsdichte | niedrig            | in manchen Körnern hoch     |
| Domänenwände      | vorhanden          | in Körnern nicht beobachtet |

Zustand gibt es weiterhin eine große Anzahl an Zwillingen, während Antiphasengrenzen nicht beobachtet wurden [97]. Mit Hilfe der Lorentz-Mikroskopie konnte gezeigt werden, dass Antiphasengrenzen in MnAl magnetisch aktiv sind, wodurch sich eine attraktive Wechselwirkung mit magnetischen Domänenwänden ergibt [98]. An den Antiphasengrenzen befinden sich stets auch Domänenwände [97, 99, 100]. Daraus wurde geschlussfolgert, dass sie als Orte der Domänenbildung dienen [100, 101]. Die im Zuge der Warmumformung verbesserten magnetischen Eigenschaften wurden unter anderem mit dem Fehlen von Antiphasengrenzen erklärt [97]. Auf der anderen Seite besteht auch eine Wechselwirkung zwischen Domänenwänden und Stapelfehlern bzw. Zwillingen, die jedoch weniger stark ausgeprägt ist. Durch Anlegen eines Feldes wandern die Domänenwände von Defekt zu Defekt [99, 100], wodurch sie als Haftzentren angesehen werden können und die Koerzitivfeldstärke erhöhen [97]. Durch die Zugabe von Kohlenstoff in  $\tau$  über die maximale Löslichkeit hinaus kommt es zur Bildung von Carbid-Ausscheidungen, die dispers oder in lamellarer Form vorliegen können [102]. Auch ihre Existenz wurde mit einer erhöhten Koerzitivfeldstärke in Zusammenhang gebracht [7, 97]. Durch Rekristallisation während der Warmumformung kommt es zur Kornfeinung, die ebenfalls die Koerzitivfeldstärke beeinflusst. Es wurde ein inverser Zusammenhang zwischen Korngröße und Koerzitivfeldstärke gefunden [103], der mit der Behinderung der Domänenbewegung durch Korngrenzen erklärt wurde [104].

Versetzungen sind ebenfalls Bestandteil des Gefüges. Auch wenn ihre Existenz in  $\tau$ -MnAl nach der Phasenbildung nachgewiesen wurde, sind über ihren Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften keine Informationen verfügbar. Gleiches gilt für Punktdefekte.

# 3. Experimentelle Methoden

## 3.1. Probenherstellung

### 3.1.1. Legierungsherstellung und Wärmebehandlungen

Zur Herstellung der Ausgangslegierungen kamen schmelzmetallurgische Verfahren zur Anwendung<sup>1</sup>. Dafür wurden elementares Aluminium und Mangan mit einer Reinheit von 99,99% und Graphitgranulat mit einer Reinheit von 99,9% in der stöchiometrischen Sollzusammensetzung eingewogen. Für kleinere Probenmengen mit einer Einwaage von maximal 20 g erfolgte das Schmelzen im Lichtbogenofen in einer Cu-Schmelzplatine unter Ar-Atmosphäre. Durch mehrmaliges Umschmelzen der Schmelzköpfe wurde eine möglichst gleichmäßige Vermischung der Elemente erreicht.

Für größere Probenmengen von etwa 50 g stand ein Induktionsofen zur Verfügung. Die Elemente wurden in einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel unter Ar-Atmosphäre geschmolzen und nach kurzer Haltezeit in eine zylindrische Cu-Kokille mit einem Durchmesser von 10 mm gegossen. Neben der generell größeren Probenmenge hatte das Induktionsschmelzen den Vorteil eines endabmessungsnahen Gießens. Von dem abgekühlten Stab konnten Scheiben abgetrennt werden, die ohne umfangreiche mechanische Nachbearbeitung für die Umformversuche genutzt werden konnten.

Die Ausgangslegierungen wurden stichprobenartig hinsichtlich ihrer Zusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDS) und chemischer Methoden analysiert<sup>2</sup>. Dabei stellte sich heraus, dass die Abweichung von der Sollzusammensetzung für Mn und Al weniger als 0,5 m. % betrug und für C unter 0,1 m. % lag. Auch der Zusammensetzungsunterschied zwischen Kopf und Fuß der induktionsgeschmolzenen Stäbe bewegte sich in diesen Grenzen.

Wegen ausgeprägter Seigerung bildete sich bei Mn-armen Legierungen stets ein großer Anteil der Gleichgewichtsphase  $\gamma_2$ . Zu deren Beseitigung war eine Homogenisierungswärmebehandlung bei 1100 °C für 2 Tage notwendig. Dafür wurden die Proben in Ta-Folie

---

<sup>1</sup>Alle in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden von B. Gebel erschmolzen und wärmebehandelt.

<sup>2</sup>Die chemischen Analysen wurden von A. Voss und H. Bußkamp am Institut für komplexe Materialien (IKM) des IFW Dresden durchgeführt.

eingewickelt, in eine Quarzglasampulle unter 150 mbar Ar eingeschlossen und in den vorgewärmten Ofen gelegt. Im Anschluss erfolgte das Abschrecken der Proben in der Quarzglasampulle in Wasser. Die Ta-Folie diente zur Adsorption von Restsauerstoff. Zur Einstellung der Hochtemperaturphase wurden Teile der homogenisierten Proben erneut bei 1100 °C für 30 Minuten gegläht. Dabei wurde auf die Quarzglasampulle verzichtet, sodass die Probe direkt in Wasser abgeschreckt werden konnte. Weitere Wärmebehandlungen der unterschiedlich verarbeiteten Proben erfolgten bei verschiedenen Temperaturen unterhalb von 800 °C, wobei wegen der geringen Oxidationsneigung zum Teil auf die Verwendung von Glasampullen verzichtet wurde.

#### 3.1.2. Warmumformung

Scheiben der induktionsgeschmolzenen Legierung  $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{45}\text{C}_2$  wurden nach vorangegangener Homogenisierung durch Zylinderstauchen und Fließpressen warmumgeformt. Die Scheibenhöhe variierte dabei je nach angestrebter Höhenreduktion zwischen 4 und 10 mm.

Das Zylinderstauchen erfolgte an einer Heißpresse mit 200 kN Maximalkraft und integrierter Kraft- und Wegmessung unter Ar-Atmosphäre. Die Umformtemperatur wurde von 600 bis 760 °C variiert, während die Umformgeschwindigkeit  $\dot{\varphi} = \frac{\delta\varphi}{\delta t}$  konstant bei  $0,001 \text{ s}^{-1}$  gehalten wurde. Die Probenerwärmung erfolgte optisch und die Probe wurde vor jedem Versuch 5 Minuten bei der jeweiligen Umformtemperatur gehalten, um eine homogene Durchwärmung des Werkstückes zu ermöglichen. Der Umformgrad ist über das logarithmische Verhältnis von Ausgangs- zu Endhöhe definiert als  $\varphi = \ln(h_0/h_{end})$ . Die in dieser Arbeit durch Stauchen eingestellten Umformgrade erstrecken sich von  $\varphi = 0,17$  bis  $\varphi = 2,2$ . Die Fließspannung  $k_f$  während des Stauchens lässt sich aus der Umformkraft und dem momentanen Durchmesser der Probe berechnen. Dafür waren einige Annahmen notwendig. So wurde von einer Volumenkonstanz während der Umformung ausgegangen, das Ausbauchen der Probe während des Stauchens vernachlässigt und stets eine kreisförmige Grundfläche der Probe angenommen.

Für das Fließpressen wurden Probenscheiben in einer konisch zulaufenden Cu-Hülse platziert und anschließend durch eine Matrize mit einem Durchmesser von 5 mm extrudiert<sup>3</sup>. Dies entspricht einer Flächenreduktion von 4 bzw. einem logarithmischen Umformgrad  $\varphi$  von 1,38 ( $\varphi = \ln(A_0/A_{end})$ ,  $A_0$  - Ausgangsfläche,  $A_{end}$  - Endfläche der Probe). Das Fließpressen erfolgte im Gegensatz zum Stauchen kraftgesteuert bei einer Temperatur von 680 °C unter Ar-Atmosphäre.

---

<sup>3</sup>Der Versuch wurde von H. Merker am IKM durchgeführt.

### 3.1.3. Kaltumformung

Für die Kaltumformung wurde ein induktionsgeschmolzener Stab der Zusammensetzung  $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{46}$  im homogenisierten Zustand verwendet. Wegen der hohen Sprödigkeit kam des Weiteren ein Stahlrohr (Stahlmarke 1,4811, Durchmesser 14 mm, Wandstärke 1,5 mm) als Mantel zur Anwendung, der die eigentliche Probe während der Umformung umgab. Der Verbund wurde anschließend in 6 Stichen auf einen Außendurchmesser von 7,5 mm bei Raumtemperatur durch Hämmern verjüngt<sup>4</sup>. Das entspricht einer Flächenreduktion der hartmagnetischen Phase von ca. 3 bzw. einem logarithmischen Umformgrad von 1,1. Während der Umformung kam es zur Bildung mehrerer Risse und Ausbrüche im magnetischen Probenmaterial, sodass eine Entfernung des Stahlmantels nach der Umformung nicht möglich war. Alle folgenden Untersuchungen wurden daher am Verbund Stahlmantel/magnetisches Kernmaterial durchgeführt. Die magnetischen Kenndaten wurden auf die tatsächliche Fläche des umgeformten Kernmaterials bezogen. Bei der Bestimmung der magnetischen Eigenschaften nach der Kaltumformung erwies sich der paramagnetische Charakter des hochlegierten Stahlmantels als vorteilhaft, da er die magnetischen Messungen nicht beeinflusste.

## 3.2. Probencharakterisierung

### 3.2.1. Kristallstrukturbestimmung

Röntgenbeugung wurde zur Bestimmung der kristallographischen Eigenschaften der Proben an einem Röntgendiffraktometer vom Typ AXS D8 ADVANCE der Firma Bruker unter Verwendung von  $\text{Co-K}\alpha$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von  $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1,7890 \text{ \AA}$  und  $\lambda(K_{\alpha 2}) = 1,7929 \text{ \AA}$  durchgeführt. Das Intensitätsverhältnis beider Wellenlängen betrug ca. 2 zu 1. Die Messungen erfolgten in Bragg-Brentano-Geometrie im  $2\theta$ -Bereich von  $20^\circ$  bis  $120^\circ$  mit einer  $2\theta$ -Schrittweite von  $0,03^\circ$  und einer Messdauer von 10 s pro Schritt. Zusätzlich wurden eine 0,4 mm-Blende an der Strahlenquelle und ein 0,2 mm dicker Eisenfilter vor dem Detektor verwendet. Um die Messstatistik zu verbessern rotierte die Probe während der Messung mit 30 Umdrehungen pro Minute.

Die Auswertung der gemessenen Beugungsbilder erfolgte mittels Rietveldanalyse unter Verwendung des Programms FullProf [105, 106]. Die Rietveldanalyse beruht auf der Anpassung des gemessenen Datensatzes an ein simuliertes Beugungsbild nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Ziel ist es dabei, den Unterschied zwischen gemessenen und berechneten Beugungsbild, beschrieben durch den Gütewert  $\chi^2$ , zu minimieren. Dadurch

<sup>4</sup>Der Versuch wurde von D. Seifert durchgeführt.

sind die Bestimmung der Gitterparameter einer Phase, die Phasenanteile bei Mehrphasigkeit, die atomare Besetzung (Ordnungsparameter), sowie Aussagen zur Reflexverbreiterung möglich. Letztere lässt sich über die Methode von Williamson und Hall [107] auswerten. Eine entsprechende Routine ist im Programm FullProf bereits implementiert. Weitere Details zu Rietveldanalyse und Reflexbreitenauswertung werden im Anhang aufgeführt.

#### 3.2.2. Gefügeuntersuchungen

##### Probenpräparation

Vor der mikroskopischen Gefügeuntersuchung war eine metallografische Probenpräparation notwendig. Dafür wurden Proben manuell unter Zuhilfenahme eines Accustops der Firma Struers an einer Schleifmaschine vom Typ Phoenix Beta (Firma Jean-Wirtz) mit SiC-Schleifpapier mit aufsteigender Körnung von 360 bis 4000 erst plan- und dann feingeschliffen. Das Polieren erfolgte chemisch-mechanisch mit der nicht-kristallinen kolloidalen SiO<sub>2</sub>-Suspension Mastermet 2 von Buehler für 3 bis 5 Minuten. Nach der anschließenden Reinigung der Probenoberfläche in Ethanol mittels Ultraschall erfolgte eine Endreinigung der Schlifffläche auf einem sauberen MD-Chem Poliertuch mit Ethanol. Zur Vermeidung von Aufladungseffekten im Rasterelektronenmikroskop, zum Beispiel während der Langzeitmessungen zur Bestimmung der lokalen Orientierung, wurden die polierten Proben mit Leitsilber auf einem Al-Probenhalter aufgeklebt und anschließend in einer Vakuumkammer getrocknet.

##### Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die präparierten Proben wurden an einem hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop (REM) vom Typ Leo Gemini 1530 (Firma Zeiss) mit Feldemissionskathode bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV untersucht. Das Mikroskop ist mit Sekundärelektronen- und Rückstreuelektronendetektoren, einem energiedispersiven Röntgenspektrometer (EDS), sowie einem Elektronenrückstreubeugungsdetektor ausgestattet. Zur Unterscheidung der verschiedenen Phasen und Gefügebestandteile kam vorrangig der Rückstreuelektronendetektor zu Anwendung. Mit zunehmender Dichte einer Phase werden die Primärelektronen stärker gestreut, wodurch sich verschiedene Phasen bezüglich ihres Kontrastes unterscheiden lassen („Materialkontrast“). Da der Kontrast aber u.a. von der Probenorientierung abhängt, konnte der Rückstreuelektronendetektor auch zur Untersuchung einphasiger Proben genutzt werden.

Die Bestimmung der mittleren Korngröße und der Korngrößenverteilung nach der dynamischen Rekristallisation erfolgte an mehreren repräsentativen Stellen eines Zustandes.

Dafür wurden etwa 1000 Körner pro Zustand durch Linienanalyse mit Hilfe des Python-Programms `grain_size` erfasst<sup>5</sup>. Da die mittlere Korngröße stark von der Umformtemperatur abhängt, wurde die Klassenweite zur Abbildung der Korngrößenverteilung temperaturabhängig zwischen 50 nm für eine Umformtemperatur von 600 °C und 300 nm für eine Umformtemperatur von 760 °C variiert.

Die quantitative Bestimmung der chemischen Zusammensetzung ist mit EDS möglich. Hierfür stand ein fensterloser Silicon Drift Detector (Quantax-System der Firma Bruker) und die Messsoftware Esprit zur Verfügung.

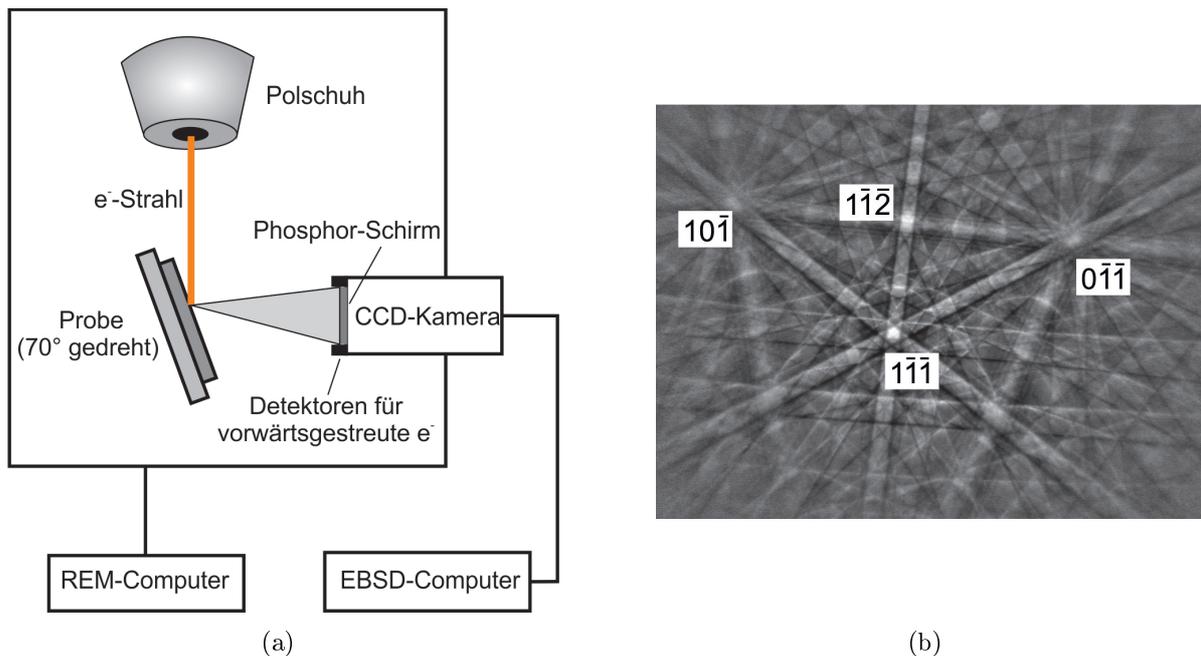
### Elektronenrückstreuung

Zur Bestimmung der lokalen kristallographischen Orientierung kann die Elektronenrückstreuung (electron backscatter diffraction, EBSD) genutzt werden. Der entsprechende Messaufbau ist schematisch in Abbildung 3.1 (a) dargestellt. Trifft ein fokussierter Primärelektronenstrahl auf die Probe, kommt es durch Coulomb-Streuung an den Atomkernen zu einer Auffächerung des Strahls. So entsteht im Kristall eine punktförmig strahlende Elektronenquelle mit praktisch einheitlicher Wellenlänge. Die in unterschiedliche Richtungen gestreuten Elektronen werden an Netzebenen gebeugt, sobald die Braggsche Gleichung erfüllt ist. Die dabei entstehenden Beugungskegel bilden beim Auftreffen auf einen Phosphorschirm charakteristische Muster, die als Kikuchi-Bänder bezeichnet werden (Abbildung 3.1 (b)). Die Bandmitte entspricht der gedachten Schnittlinie der Netzebenenschar mit dem Schirm. Da die Braggsche Gleichung für alle Netzebenen gleichzeitig erfüllt ist, erscheinen dementsprechend viele Bänder im Kikuchi-Beugungsdiagramm, das eine gnomonische Projektion des Kristallgitters auf den Phosphorschirm darstellt. Dadurch enthalten die Kikuchi-Diagramme Informationen über Symmetrie und Orientierung des Kristalls. Abbildung 3.1 (b) zeigt ein Kikuchi-Diagramm von Silizium. Es lässt sich wie folgt interpretieren [108]:

- Die Breite der Bänder ist proportional zum doppelten Bragg-Winkel bzw. indirekt proportional zum Netzebenenabstand.
- Die Winkel zwischen den Bandmitten entsprechen den Winkeln zwischen den zugehörigen Netzebenen.
- Die Kreuzungspunkte von Bändern stellen kristallographische Zonenachsen dar, die auch als Pole bezeichnet werden.
- Die Schärfe der Bänder kann als Maß für die Kristallqualität herangezogen werden.

---

<sup>5</sup>Das Programm wurde von Dr. T.G. Woodcock entwickelt.



**Abbildung 3.1.:** (a) Anordnung zur Aufnahme von Kikuchi-Diagrammen mittels Elektronenrückstreubeugung im Rasterelektronenmikroskop, (b) Kikuchi-Diagramm von Silizium mit einigen indizierten kristallographischen Zonenachsen. Das Kikuchi-Diagramm wurde von Dr. T.G. Woodcock bereitgestellt.

Eine hohe Versetzungsdichte führt zur Verbreiterung der Bänder und die Beugungsbilder werden diffus.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein EBSD-System von HKL (inzwischen Oxford Instruments) genutzt, das aus einem Nordlys II-Detektor und dem Software-Paket *channel5* besteht. Die Indizierung der Beugungsdiagramme und somit die Bestimmung der lokalen Orientierung erfolgte automatisch mittels Hough-Transformation [109, 110]. Während der Messung wurde der Strahl über die Probe gerastert. Die Elektronenrückstreubeugung kam im Rahmen dieser Arbeit bei verschiedenen Fragestellungen zur Anwendung. Diese umfassten die Bestimmung der lokalen Orientierung zur Analyse der Grenzflächenverteilung, die Messung der globalen Probestextur nach der Umformung und die Untersuchung der Versetzungsdichte in verschiedenen Probenzuständen. Für letzteres wurde ein Algorithmus zur Analyse der Qualität der Kikuchi-Diagramme entwickelt.

#### 3.2.3. Magnetische Messungen

Zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften wurden  $M(H)$ -Hysteresekurven standardmäßig an einem Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) vom Typ

MPMS-5S (Firma Quantum Design) bei Raumtemperatur ( $T=295\text{ K}$ ) mit einem Maximalfeld von  $\mu_0 H=5\text{ T}$  gemessen. Die Probengeometrie wurde durch Entscheren der gemessenen Hysteresekurven berücksichtigt. Die Proben unterliegen für die SQUID-Messungen der Einschränkung, dass ihr Durchmesser 5 mm und ihr maximales Moment 10 emu nicht überschreiten darf<sup>6</sup>. Die kaltumgeformten Komposite aus Stahlmantel und magnetischem Kernmaterial mit einem Durchmesser von 7,5 mm wurden daher an einem Permeagraphen (Firma Magnetphysik) mit einem Maximalfeld von 2,2 T gemessen. Hochfeldmessungen bis zu einem Maximalfeld von 14 T erfolgten für ausgewählte Proben an einem Physical Properties Measurement System (PPMS, Firma Quantum Design). Das gleiche Gerät kam auch für thermomagnetische Messungen bis 500 °C zur Bestimmung der Curie-Temperatur  $T_c$  zur Anwendung. Sie erfolgten bei einem angelegten Feld von 0,1 T und einer Heizrate von 10 K/min. Als Curie-Temperatur wurde das Minimum der  $\frac{dM}{dT}$ -Kurve definiert.

---

<sup>6</sup>1 emu (electro magnetic unit) entspricht einem magnetischen Moment von  $1 \cdot 10^{-3}\text{ Am}^2$ .



# 4. Gefüge von Mn-Al-basierten Materialien im Bereich der ferromagnetischen $\tau$ -Phase und deren magnetische Eigenschaften

## 4.1. Mögliche Phasen und deren Erscheinungsbild im Gefüge

Gemäß Phasendiagramm (Abb. 2.4) können nahe der äquiatomaren Zusammensetzung im Bereich von 50 at. % bis 60 at. % Mn verschiedene Phasen auftreten:  $\gamma_2$  und  $\gamma$ -Mn<sub>45</sub>Al<sub>55</sub>,  $\epsilon$ -Mn<sub>55</sub>Al<sub>45</sub>,  $\delta$ -Mn und  $\beta$ -Mn. Des Weiteren kann in diesem Bereich die metastabile Phase  $\tau$  gebildet werden. Mit Ausnahme von  $\gamma$ -Mn<sub>45</sub>Al<sub>55</sub> und  $\delta$ -Mn wurden die verschiedenen Phasen in unterschiedlichen Kombinationen im Rahmen dieser Arbeit beobachtet. Einen Überblick über verschiedene Gefügestände zeigt Abbildung 4.1. Die Abbildungen 4.1 (a)-(c) stellen die Ausgangszustände nach dem Schmelzen für verschiedene Legierungszusammensetzungen dar. Dabei wird ersichtlich, dass in der Regel weder die ferromagnetische  $\tau$ -Phase noch ihre Ausgangsphase  $\epsilon$  rein auftreten, sondern stets in Kombination mit den Gleichgewichtsphasen  $\beta$ -Mn oder  $\gamma_2$  vorliegen. Für Mn-arme Zusammensetzungen mit weniger als 54 at. % erfolgt die Erstarrung gemäß Phasendiagramm unter Bildung und Wachstum von  $\epsilon$ -Kristalliten, die selbst einen höheren Mn-Gehalt aufweisen. Dies geht mit einer ausgeprägten Dendritenbildung einher. Durch die damit verbundene Seigerung reichert sich die Schmelze zunehmend mit Al an. So verlässt die Zusammensetzung der Schmelze den Konzentrationsbereich der  $\epsilon$ -Phase und erstarrt anschließend als  $\gamma$ -Mn<sub>45</sub>Al<sub>55</sub>. Bei weiterer Abkühlung der Legierung kommt es zu 2 Umwandlungen im festen Zustand. Als Erstes erfolgt die Bildung von  $\gamma_2$  bei ca. 840 °C aus  $\gamma$ -Mn<sub>45</sub>Al<sub>55</sub>. Die damit verbundene eutektoide Bildung von  $\beta$ -Mn wird nicht beobachtet und Mn bleibt in Zwangslösung. Das regelmäßig verzwilligte Gefüge von  $\gamma_2$  (siehe Abbildung 4.13) deutet auf eine martensitische Umwand-

#### 4. Gefüge von Mn-Al-basierten Materialien im Bereich der ferromagnetischen $\tau$ -Phase und deren magnetische Eigenschaften

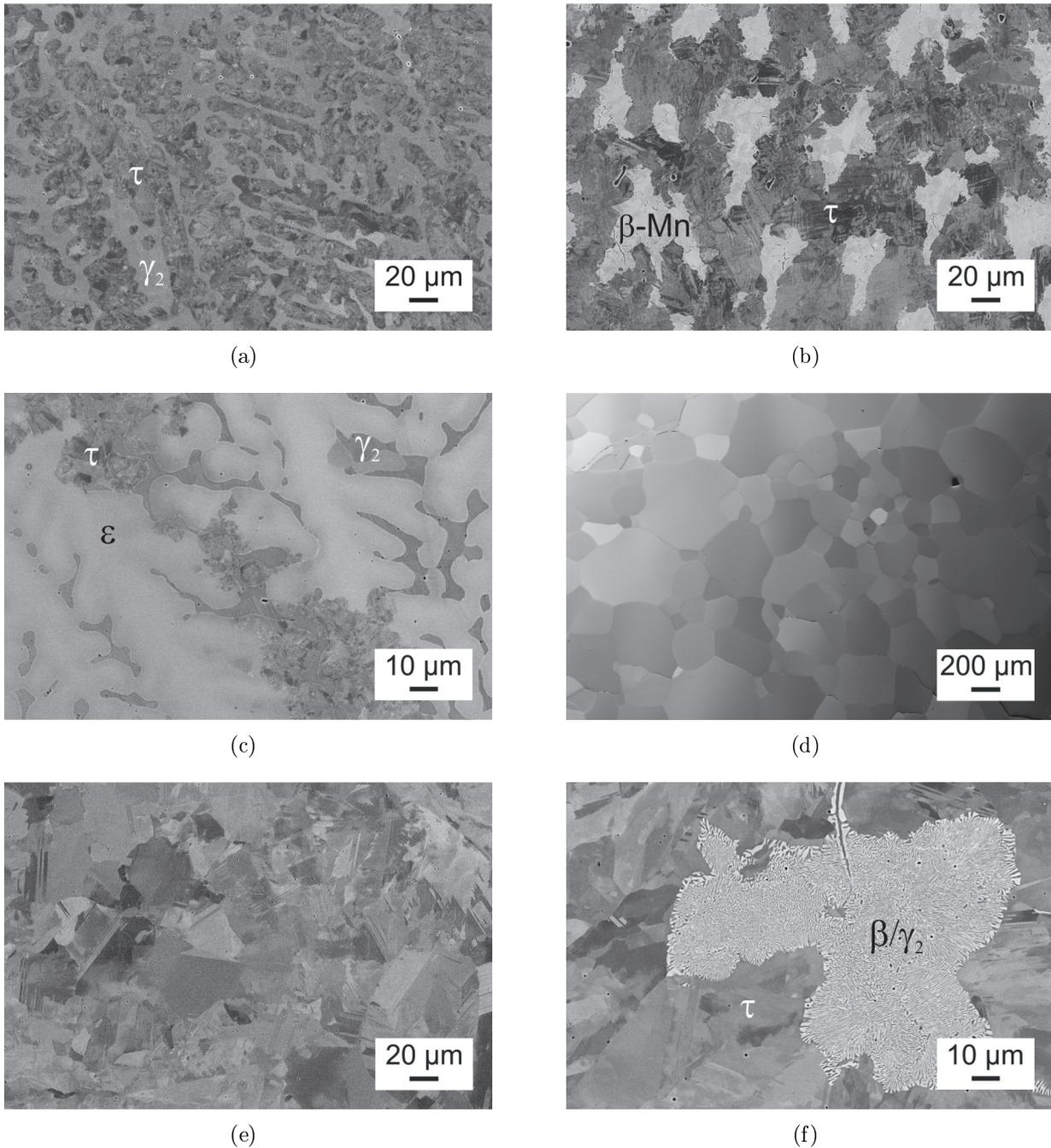
---

lung hin [111]. Kühlen die primär erstarrten  $\varepsilon$ -Dendriten ab, zerfallen sie nicht eutektoid in  $\gamma$ -Mn<sub>45</sub>Al<sub>55</sub> und  $\beta$ -Mn, sondern es kommt bei fortschreitender Unterkühlung zur Bildung der metastabilen  $\tau$ -Phase. Kohlenstoff verzögert die Phasenumwandlung, wodurch nach der Erstarrung Mn<sub>53</sub>Al<sub>45</sub>C<sub>2</sub> (Abb. 4.1 (c)) größtenteils aus der Hochtemperaturphase  $\varepsilon$  besteht. An der  $\varepsilon/\gamma_2$ -Phasengrenze ist allerdings schon die beginnende  $\tau$ -Bildung erkennbar. In binären Legierungen ist diese Phasenumwandlung schon vollständig abgelaufen und es liegen ausschließlich  $\tau$  und  $\gamma_2$  vor.

Der Anteil der L1<sub>0</sub>-Phase im Erstarrungsgefüge ist von der Legierungszusammensetzung abhängig. Die Legierung Mn<sub>56</sub>Al<sub>44</sub> besteht fast ausschließlich aus  $\tau$ -Phase (Abbildung 4.2 (a)), während bei Mn-armen Legierungen mit einem Mn-Gehalt von maximal 54 at. % ein steigender Anteil an  $\gamma_2$  auftritt. Bei höheren Mn-Gehalten tritt neben  $\tau$  zusätzlich  $\beta$ -Mn auf (siehe auch Abbildung 4.1 (b)). Die Ursache hierfür liegt möglicherweise in einer peritektischen Phasenreaktion bei 1260 °C, die jedoch eigentlich erst bei noch höheren Mn-Gehalten auftreten sollte.

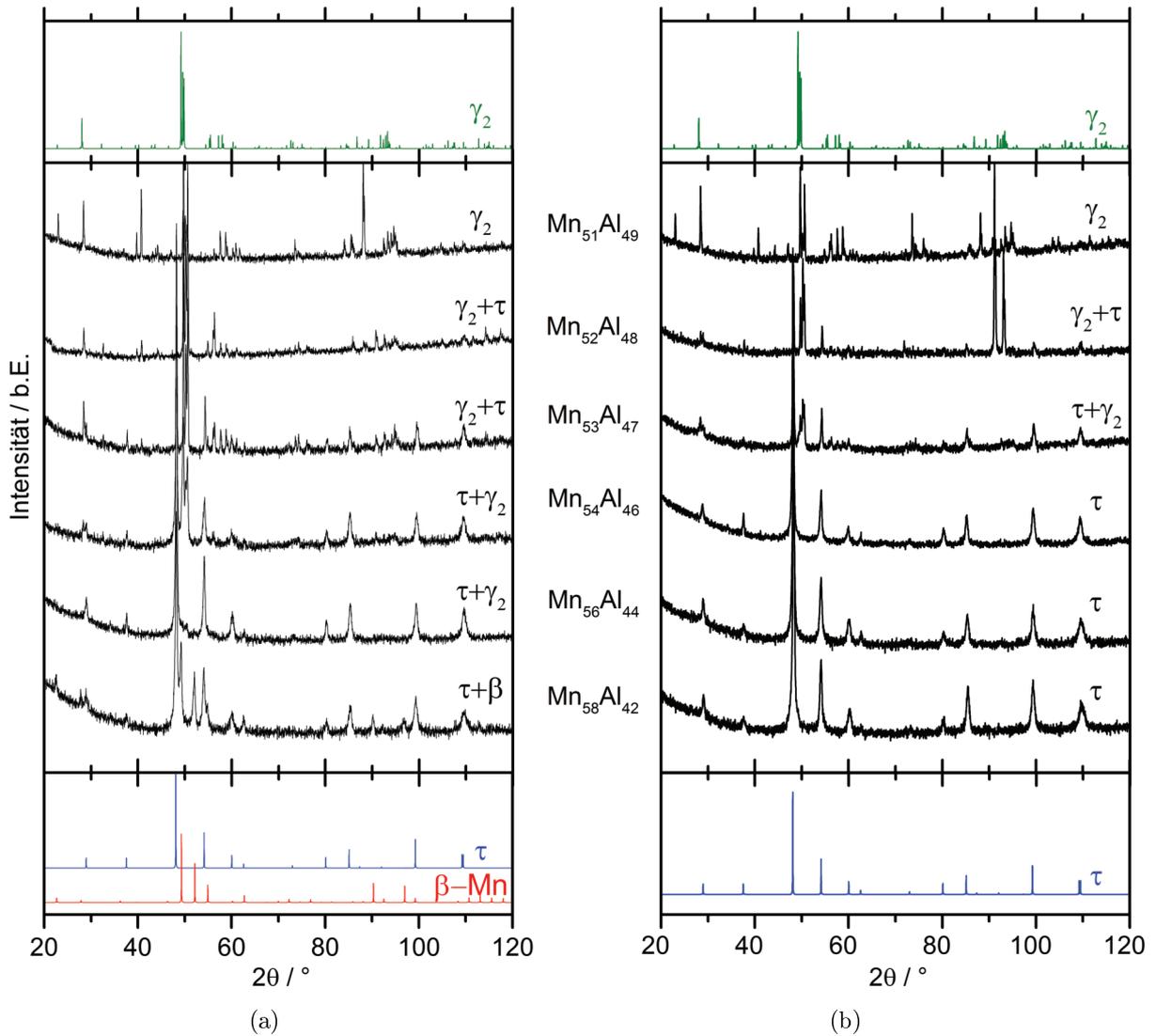
Durch eine Homogenisierungswärmebehandlung im Bereich der  $\varepsilon$ -Phase kann die erstarrungsbedingte Seigerung zumindest teilweise beseitigt werden. Durch direktes Abschrecken der Probe in Wasser bleibt die Hochtemperaturphase  $\varepsilon$  erhalten (Abb. 4.1 (d)). Die Korngröße liegt für die hier gewählte Glüh Temperatur von 1100 °C bei 200 bis 500  $\mu\text{m}$ . Durch eine weitere Wärmebehandlung bei 300 bis 600 °C kann die  $\varepsilon$ -Phase in die ferromagnetische  $\tau$ -Phase umgewandelt werden. Reduziert man dagegen die Kühlrate, indem man zum Beispiel das Werkstück in ein Glasrohr platziert und so in Wasser abschreckt, wandelt sich die Hochtemperaturphase bereits während des Abkühlens in  $\tau$  um und es kann auf eine Anschlussglühung verzichtet werden. Die beiden unterschiedlichen Umwandlungsrou-ten führen zu deutlichen Unterschieden im Gefüge der  $\tau$ -Phase und damit verbunden auch zu verschiedenen magnetischen Eigenschaften, die in den folgenden Abschnitten diskutiert werden. Homogenisierung mit anschließender verringerter Kühlrate führt für Zusammen-setzungen zwischen 54 und 58 at. % Mn zu einphasigen Proben, während bei niedrigeren Mn-Gehalten zunehmend  $\gamma_2$  erhalten bleibt und bei einer Zusammensetzung von Mn<sub>51</sub>Al<sub>49</sub> überhaupt kein  $\tau$  gebildet werden kann (Abbildung 4.2 (b)). Ein Beispiel für ein einphasiges Umwandlungsgefüge ist in Abbildung 4.1 (e) dargestellt. Es ist auffällig, dass hier die  $\tau$ -Korngröße 50  $\mu\text{m}$  nicht übersteigt und somit deutlich geringer als die Ausgangskorngröße von  $\varepsilon$  ist.

Der metastabile Charakter der  $\tau$ -Phase äußert sich in der Bildung der Gleichgewichtspha-sen  $\beta$ -Mn und  $\gamma_2$ , die bei erhöhten Temperaturen einsetzt. Dabei bilden sich im  $\tau$ -Gefüge lamellare Zellen, die von einem Nukleationspunkt ausgehend auf Kosten der metastabilen Phase wachsen, bis sie vollständig zersetzt ist. Ein Zwischenzustand ist in Abbildung 4.1



**Abbildung 4.1.:** Mögliche Gefügestände in MnAl- und MnAlC-basierten Materialien im Zusammensetzungsbereich der metastabilen  $L1_0$ -Phase: (a)  $Mn_{54}Al_{46}$ , (b)  $Mn_{58}Al_{42}$ , (c)  $Mn_{53}Al_{45}C_2$  (a-c jeweils im erstarrten Ausgangszustand), (d)  $Mn_{53}Al_{45}C_2$  homogenisiert und anschließend abgeschreckt, (e)  $Mn_{54}Al_{46}$  abgeschreckt mit reduzierter Kühlrate, (f)  $Mn_{54}Al_{46}$  nach Wärmebehandlung bei  $650\text{ }^\circ\text{C}$  für eine Stunde.

4. Gefüge von Mn-Al-basierten Materialien im Bereich der ferromagnetischen  $\tau$ -Phase und deren magnetische Eigenschaften



**Abbildung 4.2.:** Röntgenbeugungsbilder binärer  $Mn_{50+x}Al_{50-x}$ -Legierungen (a) im erstarrten Ausgangszustand und (b) nach Homogenisierung bei 1100°C für 2 Tage. Zusätzlich sind berechnete Referenzdiffraktogramme für  $\gamma_2$  (grün),  $\tau$  (blau) und  $\beta$ -Mn (rot) dargestellt.

(f) für  $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{46}$  dargestellt, das eine Stunde bei  $650\text{ }^\circ\text{C}$  gegläht wurde. Durch Zugabe von Kohlenstoff zur Legierung verzögert sich die Zersetzung deutlich, kann aber nicht vollständig unterdrückt werden.

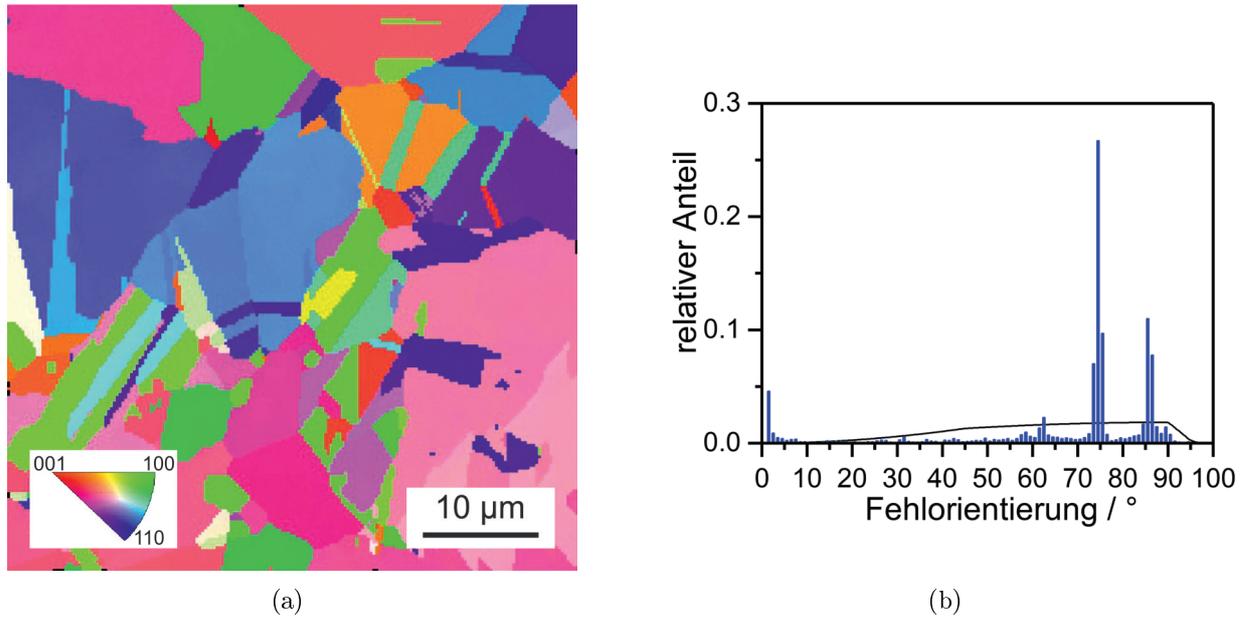
Dieses Kapitel umfasst eine detaillierte Gefügeanalyse der  $\tau$ -Phase nach der Phasenbildung, während der Einfluss einer weiteren Prozessierung durch Verformung und Wärmebehandlung in Kapitel 5 behandelt wird. Dabei wird auf die Rekristallisation und den Einfluss der Korngrenzenverteilung auf die Stabilität von  $\tau$  eingegangen.

## 4.2. Grenzflächenverteilung nach der Phasenumwandlung

Korngrenzen stellen innere Oberflächen des Festkörpers dar, bei denen die aneinandergrenzenden Kristallite der gleichen Phase angehören, sich aber in ihrer Orientierung voneinander unterscheiden. Unterscheiden sich die Kristallite in Zusammensetzung und/oder Kristallstruktur spricht man dagegen von Phasengrenzen. Korngrenzen werden bezüglich der Fehlorientierung der aneinander grenzenden Bereiche in Kleinwinkel- und Großwinkelkorngrenzen unterteilt und für die Grenze zwischen beiden wird üblicher Weise ein Fehlorientierungswinkel von  $10^\circ$  angegeben [112]. Polykristalline Werkstoffe enthalten in der Regel Korngrenzen, die sich in ihrer Struktur und Orientierung stark unterscheiden können. Darüber hinaus werden viele Eigenschaften von Korngrenzen beeinflusst, so zum Beispiel Festigkeit und Duktilität, Korrosionsverhalten, elektrische Leitfähigkeit, Ausscheidungsverhalten, Kriechverhalten sowie magnetische Eigenschaften, wie die Koerzitivfeldstärke. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit die Grenzflächenverteilung in MnAl-basierten magnetischen Materialien in verschiedenen metallurgischen Zuständen untersucht. Im Folgenden wird näher auf die Faktoren eingegangen, die die Grenzflächenverteilung nach der Phasenbildung beeinflussen.

### 4.2.1. Analyse der bevorzugten Fehlorientierungen

Abbildung 4.3 (a) zeigt eine Orientierungskarte von  $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{45}\text{C}_2$  nach der Phasenumwandlung, die mit Hilfe von EBSD gemessen wurde. Dargestellt ist die lokale Orientierung der Bildnormalen in Bezug zu den kristallographischen Achsen. Der Farbschlüssel ist in der inversen Polfigur zu sehen. Für rot gefärbte Bereiche ist die  $\langle 001 \rangle$ -Richtung parallel zur Bildnormalen orientiert, während für grüne Bereiche die  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen parallel zur Bildnormalen liegen. Es ist deutlich erkennbar, dass die Kristallite eine unregelmäßige Form und eine Größe von mehr als  $10\text{ }\mu\text{m}$  aufweisen. Darüber hinaus sind in der Orientierungs-



**Abbildung 4.3.:** (a) EBSD-Orientierungskarte, (b) Verteilung der Fehlorientierungswinkel für benachbarte Datenpunkte (Fehlorientierungswinkelverteilung). Die durchgezogene Linie stellt die Mackenzie-Verteilung dar.

karte eine große Anzahl von gerade verlaufenden Grenzflächen erkennbar, die Zwillinge darstellen.

Die lokale Orientierung gibt den Zusammenhang zwischen dem Koordinatensystem der Probe  $X,Y,Z$  und dem Kristallkoordinatensystem  $[100],[010],[001]$  an, wie in Abbildung 4.4 verdeutlicht ist. Mathematisch lassen sich beide Koordinatensysteme durch die Orientierungsmatrix  $g$  verknüpfen. Daraus folgt für den in Abbildung 4.4 dargestellten Kristallit A:

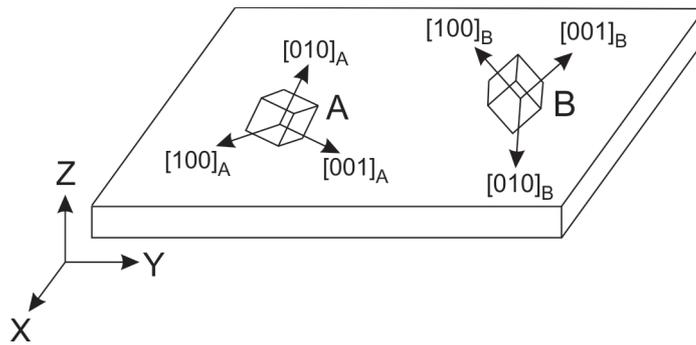
$$A = g_A \cdot P \quad (4.1)$$

wobei  $A$  und  $P$  das Koordinatensystem des Kristallits A und das Probenkoordinatensystem in Matrixschreibweise darstellen. Der Orientierungsunterschied (Fehlorientierung) zwischen zwei Kristalliten A und B lässt sich als Fehlorientierungsmatrix  $M_{AB}$  darstellen:

$$M_{AB} = g_A^{-1} \cdot g_B \quad (4.2)$$

wobei die Orientierung von A als Bezugssystem dient. Eine alternative Möglichkeit, die Fehlorientierung zwischen zwei benachbarten Bereichen zu beschreiben, besteht in Winkel-Achsen-Paaren [113]. Eine derartige Beschreibung ist weit verbreitet, da sie direkt zur Klassifizierung von Korngrenzen herangezogen werden kann [114].

Zur Untersuchung der Grenzflächenverteilung in einphasigem  $\tau$ - $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{45}\text{C}_2$  nach der Pha-

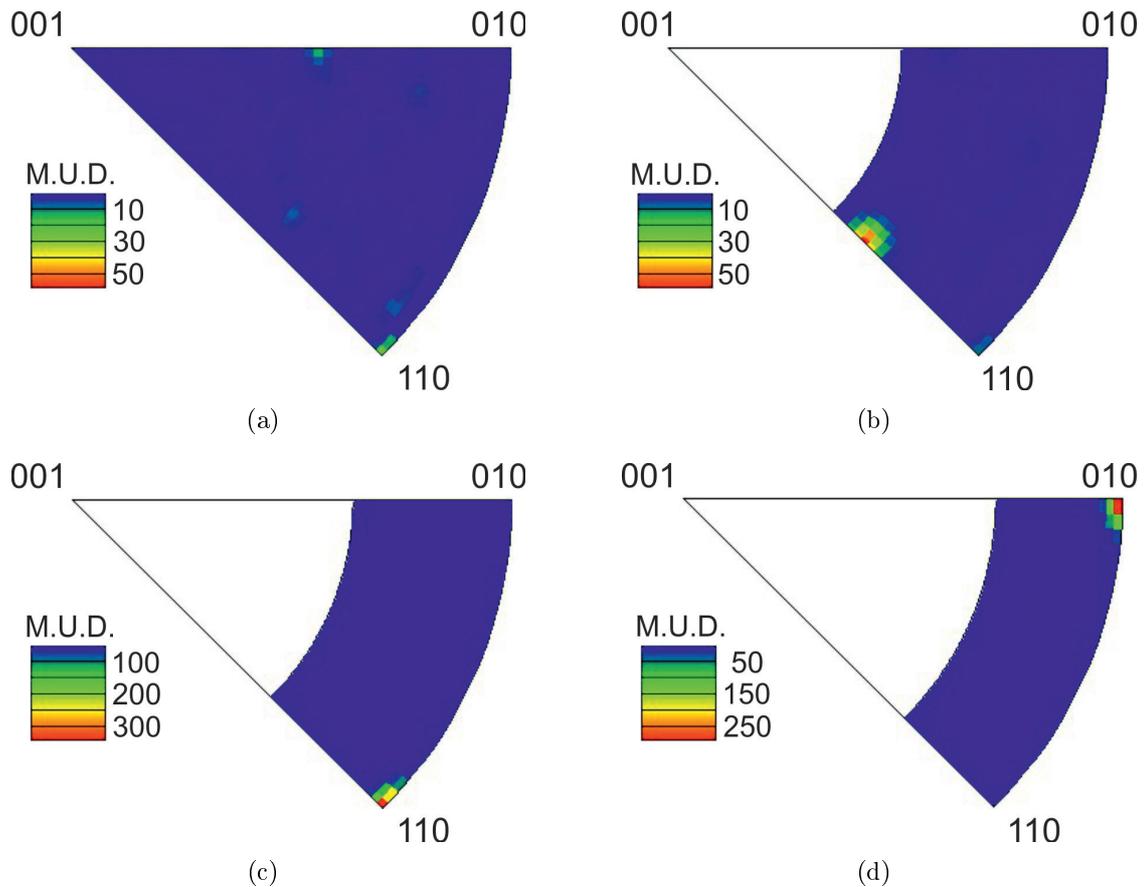


**Abbildung 4.4.:** Beziehung zwischen dem Probenkoordinatensystem X,Y,Z und dem Kristallkoordinatensystem  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$  für zwei unterschiedlich orientierte Kristallite A und B.

senbildung wurden für den in Abb. 4.3 (a) dargestellten Datensatz für alle jeweils benachbarten Messpunkte die Winkel-Achsen-Paare bestimmt. Aufgrund der Symmetrie der  $\tau$ -Einheitszelle existieren 8 verschiedene, jedoch kristallographisch äquivalente Ausdrücke der Fehlorientierung zweier benachbarter Bereiche. Anschließend wurde für jedes Datenpunktpaar das Winkel-Achsen-Paar mit dem kleinsten Fehlorientierungswinkel ausgewählt. Das sich daraus ergebende Histogramm, die Fehlorientierungswinkelverteilung, ist in Abb. 4.3 (b) dargestellt. Des Weiteren gibt die schwarze Linie den Fall für eine vollständig regellose Verteilung der Kristallite, die sogenannte Mackenzie-Verteilung  $[115]$ , wieder. Es ist deutlich erkennbar, dass die gemessene Fehlorientierungswinkelverteilung deutlich von der isotropen Verteilung abweicht. Dies ist ein Hinweis auf die Existenz einiger bevorzugt auftretender Grenzflächen. Die Fehlorientierungswinkel werden in Kleinwinkel- und Großwinkel Fehlorientierungen unterteilt, wobei  $10^\circ$  als Grenze festgelegt wurde. Kleine Fehlorientierungen treten innerhalb der Körner auf und haben ihre Ursache in der Existenz von Versetzungen im Gefüge. Ihre Rolle wird in Abschnitt 4.3 diskutiert.

In der Fehlorientierungswinkelverteilung sind 3 Maxima bei  $62^\circ$ ,  $75^\circ$  und  $86^\circ$  mit unterschiedlichem relativen Anteil sichtbar. Andere Fehlorientierungswinkel treten dagegen praktisch nicht auf. Für eine vollständige Klassifizierung einer Grenzfläche bezüglich der Fehlorientierung der benachbarten Kristallite ist zusätzlich die Kenntnis der Fehlorientierungsachse notwendig. Die Rotationsachsenverteilung im Standarddreieck ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Im Winkelbereich zwischen  $10^\circ$  und  $60^\circ$  sind nur vereinzelte Intensitätsanhäufungen sichtbar. Im Bereich der drei Maxima der Fehlorientierungswinkelverteilung ist dagegen jeweils ein Maximum in der jeweiligen Rotationsachsenverteilung sichtbar. Für den Winkelbereich von  $60^\circ$  bis  $70^\circ$  (Abbildung 4.5 (b)) ist das die  $[111]$ -Achse, zwischen  $70^\circ$  und  $80^\circ$  (Abbildung 4.5 (c)) die  $[110]$ -Achse und zwischen  $80^\circ$  und  $90^\circ$  (Abbildung 4.5 (d)) die  $[010]$ -Achse. Die Farbskala der Verteilungen ist in Vielfachen der einheitlichen Dichte

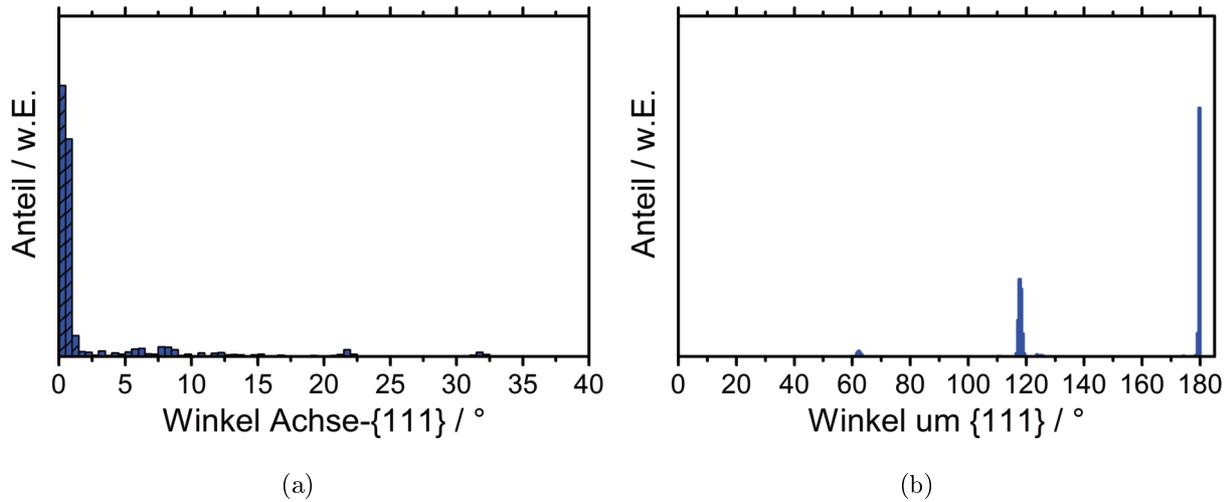
#### 4. Gefüge von Mn-Al-basierten Materialien im Bereich der ferromagnetischen $\tau$ -Phase und deren magnetische Eigenschaften



**Abbildung 4.5.:** Lage der Rotationsachsen im Standarddreieck für verschiedene Bereiche von Fehlorientierungswinkeln: (a) 10 bis 60°, (b) 60 bis 70°, (c) 70 bis 80°, (d) 80 bis 90° (Die Farbskala repräsentiert die Dichte als Vielfaches der einheitlichen Dichte (multiples of uniform density, M.U.D.), wobei M.U.D. = 1 einer vollständig isotropen Probe entspricht).

(multiples of uniform density, M.U.D.) angegeben, wobei ein Wert von M.U.D. = 1 einer vollständig isotropen Probe entspricht. Die Maximalwerte der Dichtehäufungen geben somit auch die Anteile in der Fehlorientierungswinkelverteilung wieder. Die drei dominanten Fehlorientierungen in  $\tau$ - $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{45}\text{C}_2$  nach der Phasenumwandlung lassen sich beschreiben als:  $62^\circ|[111]$ ,  $75^\circ|[110]$  und  $86^\circ|[010]$ .

In der ebenfalls  $L1_0$ -geordneten Phase  $\gamma$ -TiAl lassen sich grundsätzlich drei verschiedene  $\{111\}$ -zugehörige zwillingsähnliche Defekte unterscheiden, die durch eine Rotation von Vielfachen von  $60^\circ$  um die Normalen der  $\{111\}$ -Ebenen beschrieben werden können [116]. Es soll daher überprüft werden, ob dies auch für die eben identifizierten Fehlorientierungen der Fall ist. Der Vergleich mit dem Ti-Al-System bietet sich an, da beide  $L1_0$ -Phasen eine hexagonale Ausgangsphase aufweisen. Die drei Defekte beruhen auf den Zwillingsystemen



**Abbildung 4.6.:** (a) Winkel zwischen der Rotationsachse und dem nächsten  $\{111\}$ -Pol für alle Fehlorientierungen, deren kleinster Fehlorientierungswinkel  $> 5^\circ$  ist und (b) Rotationswinkelverteilung für alle Fehlorientierungen mit kleinstem Fehlorientierungswinkel  $> 5^\circ$  und einem Winkel zwischen Rotationsachse und nächstem  $\{111\}$ -Pol  $< 2^\circ$ .

der kubisch flächenzentrierten (kfz) und der kubisch raumzentrierten (krz) Kristallstruktur. Grenzflächen, die sich durch Rotationen von  $60^\circ$  bzw.  $180^\circ$  beschreiben lassen, gehen auf die kfz-Zwillingsmode  $\langle 11\bar{2} \rangle \{111\}$  zurück. Dabei entspricht  $\langle 11\bar{2} \rangle$  der Scherrichtung und  $\{111\}$  der Zwillingsene. Die Symmetriereduktion der tetragonalen  $L1_0$ -Struktur gegenüber der kfz-Zelle und die damit verbundene kristallographische Unterscheidbarkeit zwischen  $[100]$  bzw.  $[010]$ -Richtungen und der  $[001]$ -Richtung führen dabei zum Aufspalten in zwei unterschiedliche Defekte. Im Falle einer Rotation um  $180^\circ$  spricht man von einem wahren Zwilling, während bei einer Rotation um  $60^\circ$  ein Pseudozwilling gebildet wird. Das kubisch raumzentrierte Zwillingsystem lässt sich gemäß des Bain-Weges in der Notation der kubisch flächenzentrierten Zelle als  $\langle 101 \rangle \{10\bar{1}\}$  beschreiben oder alternativ als eine Rotation von  $120^\circ$  um  $\{111\}$ . Dieser Defekt stellt einen Ordnungszwilling dar, der in der Regel bei der  $L1_0$ -Ordnungsumwandlung aus der kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur gebildet wird [116, 117]. Der Nachweis von wahren Zwillingen in  $\tau$ -MnAl konnte mittels TEM bereits erbracht werden [118, 119], während Pseudo- und Ordnungszwillinge bisher in diesem System unbelegt sind.

Für ihren Nachweis wurden die Daten der Fehlorientierungswinkelverteilung mit einem Fehlorientierungswinkel von mehr als  $10^\circ$  genutzt. Für die verbleibenden Fehlorientierungen wurde aus den 8 kristallographisch äquivalenten Winkel-Achsen-Paaren dasjenige ausgewählt, dessen Fehlorientierungsachse am nächsten an einem kristallographischen  $\{111\}$ -Pol liegt. Dies ist in Abbildung 4.6 (a) dargestellt. Hieraus wird ersichtlich, dass sich die

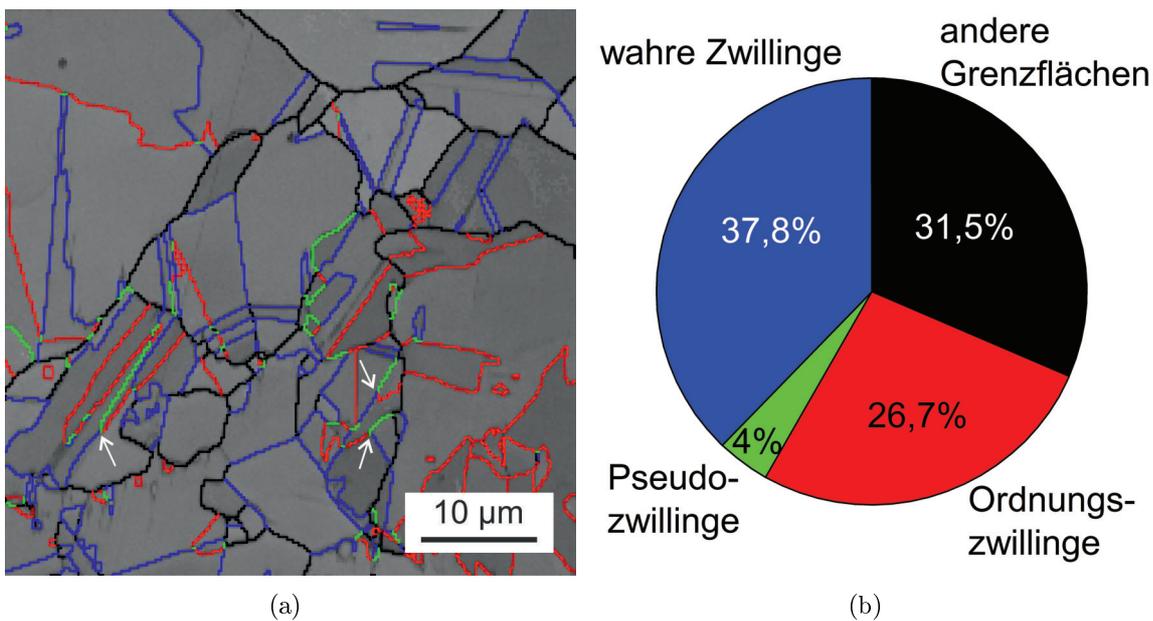
#### 4. Gefüge von Mn-Al-basierten Materialien im Bereich der ferromagnetischen $\tau$ -Phase und deren magnetische Eigenschaften

---

große Mehrheit aller Fehlorientierungen tatsächlich als Rotationen um  $\{111\}$  ausdrücken lassen, was sich in einem kleinen Winkel zwischen Fehlorientierungsachse und  $\{111\}$  widerspiegelt. Als Kriterium wurde ein Grenzwinkel von  $2^\circ$  gewählt. Für den hier untersuchten Fall liegen 81 % aller Fehlorientierungen in diesem Intervall. Die Winkelverteilung für alle Fehlorientierungen, die sich als Rotationen um  $\{111\}$  beschreiben lassen, ist in Abbildung 4.6 (b) dargestellt. Es sind drei scharfe Maxima bei  $62^\circ$ ,  $118^\circ$  und  $180^\circ$  sichtbar. Sie entsprechen den angesprochenen  $\{111\}$ -zugehörigen zwillingsähnlichen Defekten. Zwei Auffälligkeiten sind in der Winkelverteilung sichtbar. Zum Einen liegen die Rotationswinkel nicht exakt bei Vielfachen von  $60^\circ$ , was auf das  $c/a$ -Verhältnis von  $\tau$  zurückzuführen ist. Zum Anderen unterscheiden sich die drei Defekte deutlich bezüglich ihres Anteils im Material.

Neben dem Nachweis der drei unterschiedlichen zwillingsähnlichen Grenzflächen sind auch ihre Bildungsmechanismen von Interesse. Wahre Zwillinge wurden in  $\tau$ -MnAl schon während der Phasenbildung [58] sowie im Anschluss an eine Warmumformung [118] beobachtet. Umformung [117, 116] und Rekristallisation [120] führten des Weiteren zur Bildung von wahren Zwillingen bei ähnlichen  $L1_0$ -geordneten Phasen. Daraus kann gefolgert werden, dass diese Grenzfläche verschiedene Ursachen hat und in unterschiedlichen metallurgischen Zuständen vorkommen wird. Die Bildung von Ordnungszwillingen ist bei der Phasenbildung von  $\gamma$ -TiAl bekannt. Sie wurde mit Dehnungen erklärt, die während der Phasenumwandlung auftreten [116]. Pseudozwillinge bildeten sich jedoch nur, wenn beide Varianten durch eine dünne Schicht der Phase  $Ti_3Al$  getrennt waren [121].

Die räumliche Verteilung der  $\{111\}$ -zugehörigen Defekte ist in Abbildung 4.7 (a) dargestellt. Die unterschiedlich gefärbten Grenzflächen entsprechen wahren Zwillingen (blau), Ordnungszwillingen (rot) und Pseudozwillingen (grün), sowie anderen Grenzflächen (schwarz). Es ist offensichtlich, dass der Großteil der vorhandenen Grenzflächen durch die drei zwillingsähnlichen Defekte beschrieben werden kann und der Anteil anderer Grenzflächen vergleichsweise gering ist. Dieser Befund bestätigt somit die Ergebnisse der Fehlorientierungswinkelverteilung. Der Anteil der unterschiedlichen Grenzflächen wurde bestimmt (Abb. 4.7 (b)) und wahre Zwillinge treten mit einem Anteil von 37,8 % am häufigsten nach der Phasenumwandlung auf. Demgegenüber ist der Anteil von Ordnungszwillingen mit 26,7 % deutlich reduziert und auf Pseudozwillinge entfallen nur 4 %. Andere Grenzflächen stellen mit 31,5 % ebenfalls einen großen Anteil in diesem Zustand. Für sie wurde keine weitere Unterscheidung bezüglich ihrer Fehlorientierung gemacht, sodass alle Grenzflächen, die nicht als  $\{111\}$ -zugehörige Grenzflächen beschrieben werden können, zu dieser Gruppe gezählt werden. Eine Besonderheit in der räumlichen Verteilung der Grenzflächen lässt sich an vielen Tripelpunkten beobachten, an denen die drei zwillingsähnlichen Defekte



**Abbildung 4.7.:** (a) Räumliche Verteilung von wahren Zwillingen (blau), Ordnungszwillingen (rot), Pseudozwillingen (grün) und anderen Korngrenzen (schwarz)(die Pfeile markieren Tripelpunkte, an denen die drei zwillingsähnlichen Grenzflächen miteinander im Gleichgewicht stehen) und (b) Anteil der verschiedenen Grenzflächen.

miteinander im Gleichgewicht stehen. Einige Beispiele sind mit Pfeilen in Abb. 4.7 (a) markiert. Für kubische Systeme lassen sich die Tripelpunkte mit der Regel von Ranganathan [122] beschreiben: wenn zwei Grenzflächen an einem Tripelpunkt interagieren und sie eine gemeinsame Rotationsachse aufweisen, ergibt die Summe aus beiden Fehlorientierungswinkeln die Fehlorientierung der dritten Grenzfläche, die die gleiche Rotationsachse aufweisen muss. Diese Regel lässt sich auf die vorliegende Konfiguration anwenden und das lokale Gleichgewicht lautet nun  $62^\circ\{111\} + 118^\circ\{111\} = 180^\circ\{111\}$ . Falls zwei zwillingsähnliche Defekte miteinander an einem Tripelpunkt interagieren, muss zwangsläufig die dritte Art gebildet werden. Auf diese Weise kann die Bildung von Pseudozwillingen durch eine Wechselwirkung von wahren Zwillingen und Ordnungszwillingen erklärt werden.

#### 4.2.2. Einfluss der kristallographischen Eigenschaften

Geringe Änderungen der Zusammensetzung, zum Beispiel ein verändertes Mn:Al-Verhältnis oder die Zugabe von C zur binären Legierung, bewirken eine Veränderung der kristallographischen Eigenschaften. Dies schlägt sich in einer Änderung des  $c/a$ -Verhältnisses nieder, was wiederum eine Modifikation der Rotationswinkel zur Folge hat. Der Zusammenhang zwischen Gitterparametern und Rotationswinkel  $\theta$  um eine Achse  $[uvw]$  lässt sich beschrei-

#### 4. Gefüge von Mn-Al-basierten Materialien im Bereich der ferromagnetischen $\tau$ -Phase und deren magnetische Eigenschaften

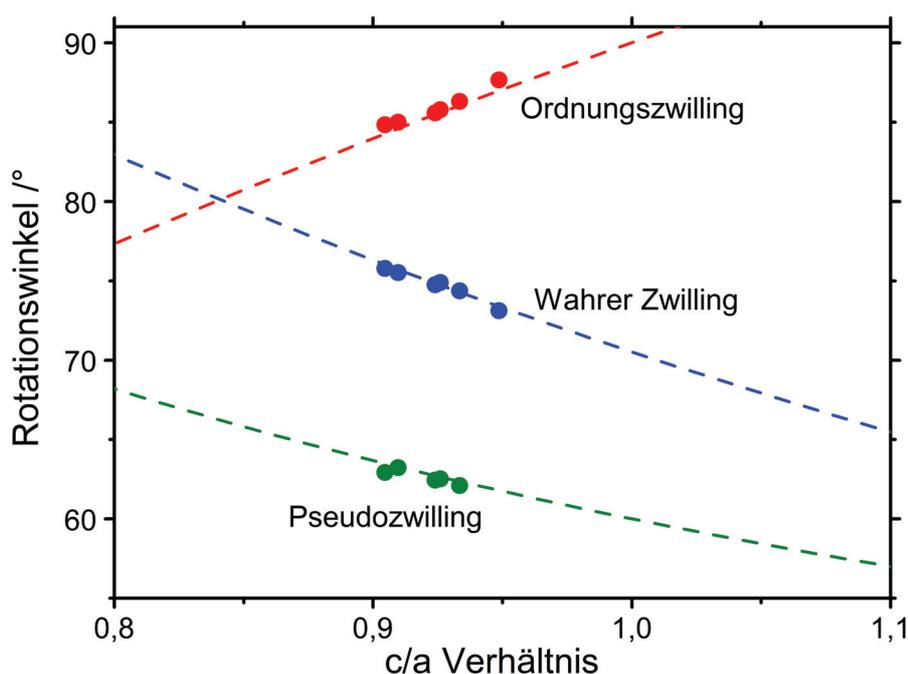
**Tabelle 4.1.:** Einfluss der Legierungszusammensetzung auf  $c/a$ -Verhältnis und Fehlorientierungswinkel von Mn-basierten Materialien mit  $L1_0$ -Struktur.

| Zusammensetzung         | $c/a$ -Verhältnis | Pseudozwilling | wahrer Zwilling | Ordnungszwilling |
|-------------------------|-------------------|----------------|-----------------|------------------|
| $Mn_{58}Al_{42}$        | 0,905             | 62,92°         | 75,79°          | 84,26°           |
| $Mn_{54}Al_{46}$        | 0,910             | 63,22°         | 75,52°          | 84,58°           |
| $Mn_{53}Al_{45}C_2$     | 0,926             | 62,51°         | 74,73°          | 84,58°           |
| $Mn_{53}Al_{45}C_{4,7}$ | 0,933             | 62,10°         | 74,38°          | 86,3°            |
| $Mn_{65}Ga_{35}$        | 0,924             | 62,44°         | 75,76°          | 85,57°           |
| $Mn_{55}Al_{45}$        | 0,949             | -              | 73,12°          | 87,66°           |

ben [123] mit:

$$\tan\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{\sqrt{w^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 (u^2 + v^2)}}{m} \quad (4.3)$$

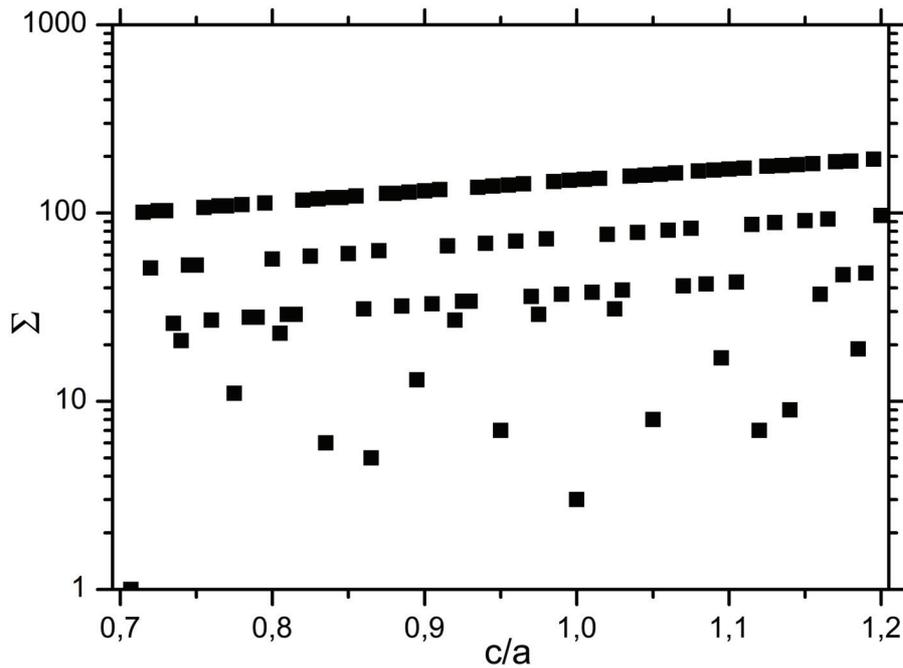
Dabei stellt  $m$  eine ganze Zahl dar. Ändert sich das Verhältnis der Gitterparameter, kommt es gleichzeitig zu einer Anpassung der Rotationswinkel. Hierin liegt auch die Ursache für die beobachtete Verschiebung in der Rotationswinkelverteilung um  $\{111\}$  begründet, in der die Maxima nicht bei exakten Vielfachen von  $60^\circ$  erscheinen (Abb. 4.6 (b)). Das  $c/a$ -Verhältnis von binären Mn-Al-Legierungen liegt zwischen 0,905 für  $Mn_{58}Al_{42}$  und 0,91 für  $Mn_{54}Al_{46}$ . Die Zugabe von Kohlenstoff führt zu einer deutlichen Verlängerung der  $c$ -Achse [66]. Dadurch kann das  $c/a$ -Verhältnis im vorliegenden Fall auf bis zu 0,933 ansteigen. Darüber hinaus existiert im binären Mn-Ga-System ebenfalls eine  $L1_0$ -Phase im Legierungsbereich zwischen 55 at. % und 65 at. %, bei der das  $c/a$ -Verhältnis zwischen 0,924 und 0,949 variieren kann [124]. Für eine Reihe von Mn-basierten Proben mit  $L1_0$ -Struktur und unterschiedlichen  $c/a$ -Verhältnissen wurden die Fehlorientierungswinkel der unterschiedlichen Grenzflächen gemessen. Sie sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Der Verlauf der Fehlorientierungswinkel in Abhängigkeit vom  $c/a$ -Verhältnis ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Die Strichlinien entsprechen den nach Gleichung 4.3 berechneten Verläufen. Die gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Winkeln ist deutlich erkennbar. Eine verbreitete Methode zur geometrischen Klassifizierung von Korngrenzen besteht in der Verwendung des Koinzidenzgitters (coincidence site lattice, CSL). Hierbei existieren Gitterpunkte in der Korngrenze, die beiden Kristalliten zugeordnet werden können. We-



**Abbildung 4.8.:** Einfluss des  $c/a$ -Verhältnisses auf die Rotationswinkel Mn-basierter intermetallischer Phasen mit  $L1_0$ -Struktur von Ordnungszwillingen (rot), wahren Zwillingen (blau) und Pseudozwillingen (grün). Die Strichlinien entsprechen den nach Gl. (4.3) berechneten Verläufen.

gen der Periodizität der beiden Kristallgitter ist das Koinzidenzgitter ebenfalls periodisch, weist jedoch eine größere Elementarzelle als das Kristallgitter auf. Als Maß für die Dichte der Koinzidenzpunkte ( $\Sigma$ ) wird das Verhältnis der Volumina der Elementarzellen von Koinzidenz- und Kristallgitter herangezogen. Für eine hochsymmetrische Korngrenze existiert ein kleiner  $\Sigma$ -Wert und folglich eine große Anzahl von Koinzidenzpunkten in der Korngrenze. Ziel dieser Vorgehensweise ist es, vorteilhafte Werkstoffeigenschaften durch gezielte Beeinflussung der Korngrenzenverteilung einzustellen [125]. Dabei ist jedoch wichtig, dass die direkte Korrelation zwischen den Korngrenzen und den resultierenden Werkstoffeigenschaften nur bei Kenntnis der Korngrenzenenergie möglich ist. Diese ist jedoch von der atomaren Ordnung der Korngrenze (Orientierung der Korngrenzenebene) und nicht von deren Fehlorientierung abhängig [126].

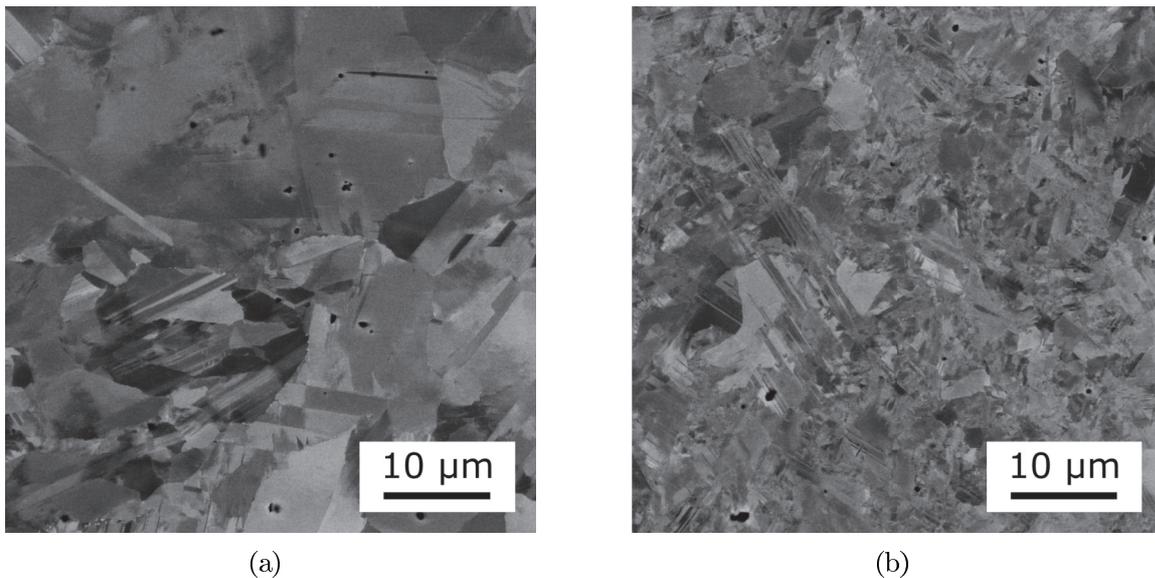
Der traditionelle Ansatz des Koinzidenzgitters ist auf kubische Kristallstrukturen begrenzt. Allerdings wurden Erweiterungen für tetragonale Phasen entwickelt [120, 123, 127, 128]. Hierbei ist zu beachten, dass bei tetragonalen Strukturen mit dem  $c/a$ -Verhältnis ein weiterer freier Parameter hinzukommt und niedrige  $\Sigma$ -Werte nur bei wenigen rationalen  $c/a$ -Verhältnissen möglich sind. Dies ist am Beispiel des wahren Zwillings in Abb. 4.9 verdeutlicht. Für ein  $c/a$ -Verhältnis von eins ergibt sich  $\Sigma = 3$ . Diese Grenzfläche ist äquivalent mit



**Abbildung 4.9.:** Koinzidenzpunktdichte  $\Sigma$  für tetragonale Kristallstrukturen mit  $c/a$ -Verhältnissen zwischen  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  und 1, 2 für die Fehlorientierung eines wahren Zwillings.

der  $\Sigma 3$ -Korngrenze des kubisch flächenzentrierten Gitters, die entsprechende Koinzidenzrotation beträgt nach Gl. (4.3)  $70,53^\circ$  um  $[110]$ . Bei  $c/a = \frac{1}{\sqrt{2}}$  erfolgt der Übergang von  $L1_0$  zum CsCl-Strukturtyp, was eine „geordnete“ kubisch raumzentrierte Struktur darstellt. Die Koinzidenzrotation ist nun  $60^\circ$  um  $[110]$  und ergibt  $\Sigma = 1$ ; beide Gitter sind in voller Koinzidenz und es wird keine Korngrenze gebildet. Im Bereich der Mn-basierten  $L1_0$ -Phasen existieren nur 2 Lösungen mit niedrigen  $\Sigma$ -Werten bei  $c/a = 0,895$  ( $\Sigma 13$ ) und  $c/a = 0,95$  ( $\Sigma 7$ ). Ähnliche Ergebnisse liefert die Berechnung für Pseudozwilling ( $\Sigma 6$  für  $c/a = 1$ ) und Ordnungszwilling ( $\Sigma 2$  für  $c/a = 1$ ).

Auch wenn die  $\{111\}$ -zugehörigen zwillingsähnlichen Defekte keine exakten Koinzidenzgrenzflächen darstellen, so beruhen sie zumindest auf ihnen. Der Einfluss der Grenzflächenverteilung auf die Stabilität der metastabilen  $\tau$ -Phase wird in Abschnitt 5.3 diskutiert. Dabei wird gezeigt werden, dass die Nukleation der Gleichgewichtsphasen bevorzugt an allgemeinen Korngrenzen erfolgt, während die zwillingsähnlichen Defekte einen erhöhten Widerstand aufweisen.

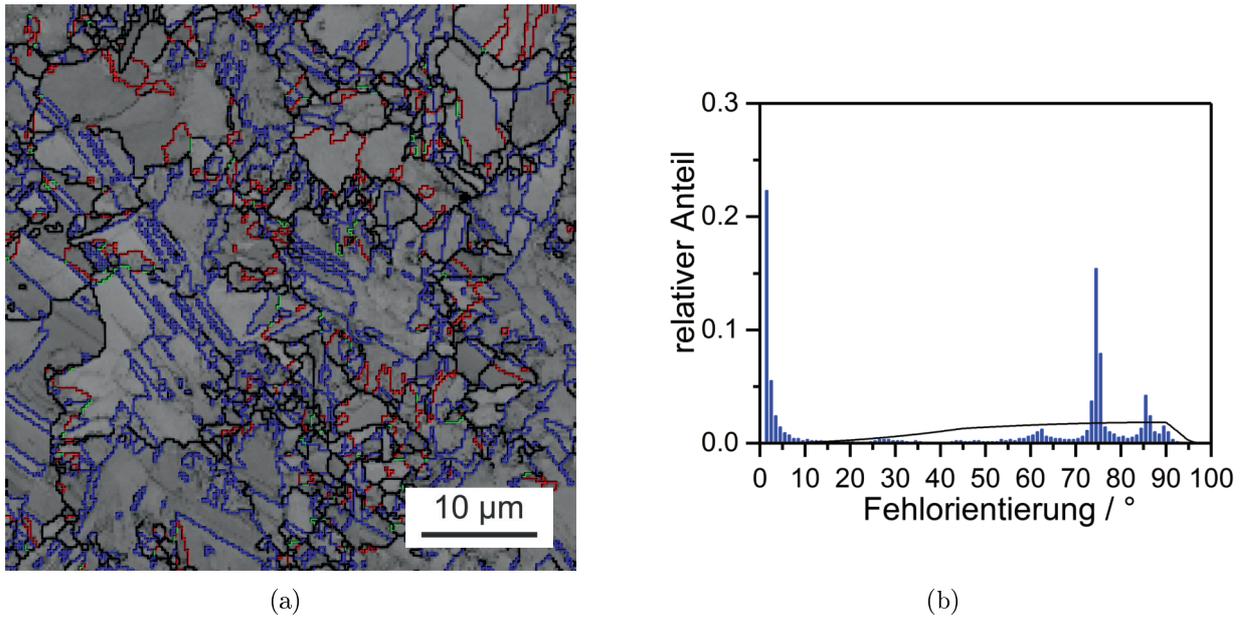


**Abbildung 4.10.:** Einfluss der Umwandlungsroute auf das Gefüge von  $\tau$ -Mn<sub>53</sub>Al<sub>45</sub>C<sub>2</sub>:  
(a) Umwandlung während der Abkühlung aus dem  $\varepsilon$ -Gebiet, (b) Abschrecken von  $\varepsilon$  und anschließende isotherme Wärmebehandlung bei 500 °C für eine Stunde.

### 4.2.3. Einfluss der Phasenbildung

Die bisher vorgestellte Analyse bezog sich auf  $\tau$ -MnAl, das bereits während der Abkühlung aus dem  $\varepsilon$ -Gebiet gebildet wurde. Eine alternative Möglichkeit besteht in der Unterdrückung der Phasenumwandlung durch Erhöhung der Abkühlgeschwindigkeit über einen kritischen Wert, wodurch die Hochtemperaturphase  $\varepsilon$  erhalten bleibt (siehe Abb. 4.1 (d)). Durch eine anschließende isotherme Wärmebehandlung kann  $\varepsilon$  dann in  $\tau$  umgewandelt werden.

Abbildung 4.10 zeigt das Gefüge von  $\tau$ -Mn<sub>53</sub>Al<sub>45</sub>C<sub>2</sub> nach den beiden unterschiedlichen Umwandlungsroutes. Das Gefüge besteht jeweils ausschließlich aus  $\tau$ . Allerdings ist die deutliche Kornfeinung offensichtlich, wenn die Phasenbildung während einer isothermen Wärmebehandlung erfolgt. Das wird mit einer Erhöhung der absoluten Grenzflächendichte sichtbar. Sie beträgt für die Umwandlung während der Abkühlung ca.  $0,44 \text{ m}^{-1}$  und steigt auf  $1,25 \text{ m}^{-1}$ , falls  $\tau$  durch eine isotherme Wärmebehandlung gebildet wird. Da die Grenzflächendichte deutlich vom Weg der Phasenbildung abhängt, stellt sich die Frage, ob dies auch für die Grenzflächenverteilung gilt. Daher wurde die in Abschnitt 4.2.1 beschriebene Grenzflächenanalyse angewendet um die Anteile der unterschiedlichen  $\{111\}$ -zugehörigen zwillingsähnlichen Defekte zu bestimmen. Die entsprechende lokale Verteilung der Grenzflächen und die zugehörige Fehlorientierungswinkelverteilung ist in Abbildung



**Abbildung 4.11.:** EBSD-Fehlorientierungsanalyse von  $\tau$ -Mn<sub>53</sub>Al<sub>45</sub>C<sub>2</sub> nach Abschrecken von  $\varepsilon$  und isothermer Wärmebehandlung bei 500 °C: (a) Grenzflächenverteilung im Gefüge, (b) zugehörige Fehlorientierungswinkelverteilung mit Mackenzie-Verteilung einer isotropen Probe (schwarze Linie).

4.11 dargestellt. Im Bereich der Fehlorientierungen mit mehr als 10° treten erneut drei Maxima auf, die den bereits bekannten Grenzflächen Pseudozwilling, wahrer Zwilling und Ordnungszwilling zugeordnet werden können. Des Weiteren fällt auf, dass der Anteil an Kleinwinkelfehlorientierungen erheblich gestiegen ist, was auf einen größeren Anteil an Kleinwinkelkorngrenzen und somit Versetzungen zurückgeführt werden kann. Zusätzlich erscheinen die Maxima breiter. Die Anteile der unterschiedlichen Grenzflächen wurden aus den EBSD-Datensätzen bestimmt und sind in Tabelle 4.2 den Ergebnissen der Umwandlung während des Abkühlens gegenübergestellt.

Als Erstes ist der unterschiedliche Anteil allgemeiner Korngrenzen auffällig. Dieser steigt von 31,5 % auf 67 %, falls die  $\tau$ -Bildung während einer isothermen Wärmebehandlung erfolgt. Somit wird der Anteil an  $\{111\}$ -zugehörigen Grenzflächen deutlich reduziert, wodurch sie nun nicht mehr die Mehrheit der im Gefüge vertretenen Grenzflächen darstellen. In dieser Gruppe stellen erneut die wahren Zwillinge den größten Anteil. Ihr Anteil sinkt von 37,8 % auf 24,2 %. Noch deutlicher ist der Trend jedoch bei Ordnungs- und Pseudozwillingen. Ordnungszwillinge stellen nur noch etwa 7 % aller Grenzflächen dar. Wegen ihres geringen Anteils gibt es nun auch weniger Tripelpunkte an denen sie mit wahren Zwillingen interagieren können. Dadurch sinkt auch der Anteil von Pseudozwillingen.

**Tabelle 4.2.:** Einfluss von Umwandlungsroute und Homogenisierung auf die Grenzflächenverteilung von  $\tau$ -Mn<sub>53</sub>Al<sub>45</sub>C<sub>2</sub>.

| Umwandlung                      | Pseudo-zwilling | wahrer Zwillling | Ordnungszwilling | andere Korngrenzen |
|---------------------------------|-----------------|------------------|------------------|--------------------|
| während Abkühlung               | 4 %             | 37,8 %           | 26,7 %           | 31,5 %             |
| isotherme Wärmebehandlung       | 1,6 %           | 24,2 %           | 7,2 %            | 67 %               |
| Umwandlung ohne Homogenisierung | 5,6 %           | 18,5 %           | 16,6 %           | 59,3 %             |

#### 4.2.4. Einfluss der Homogenisierung

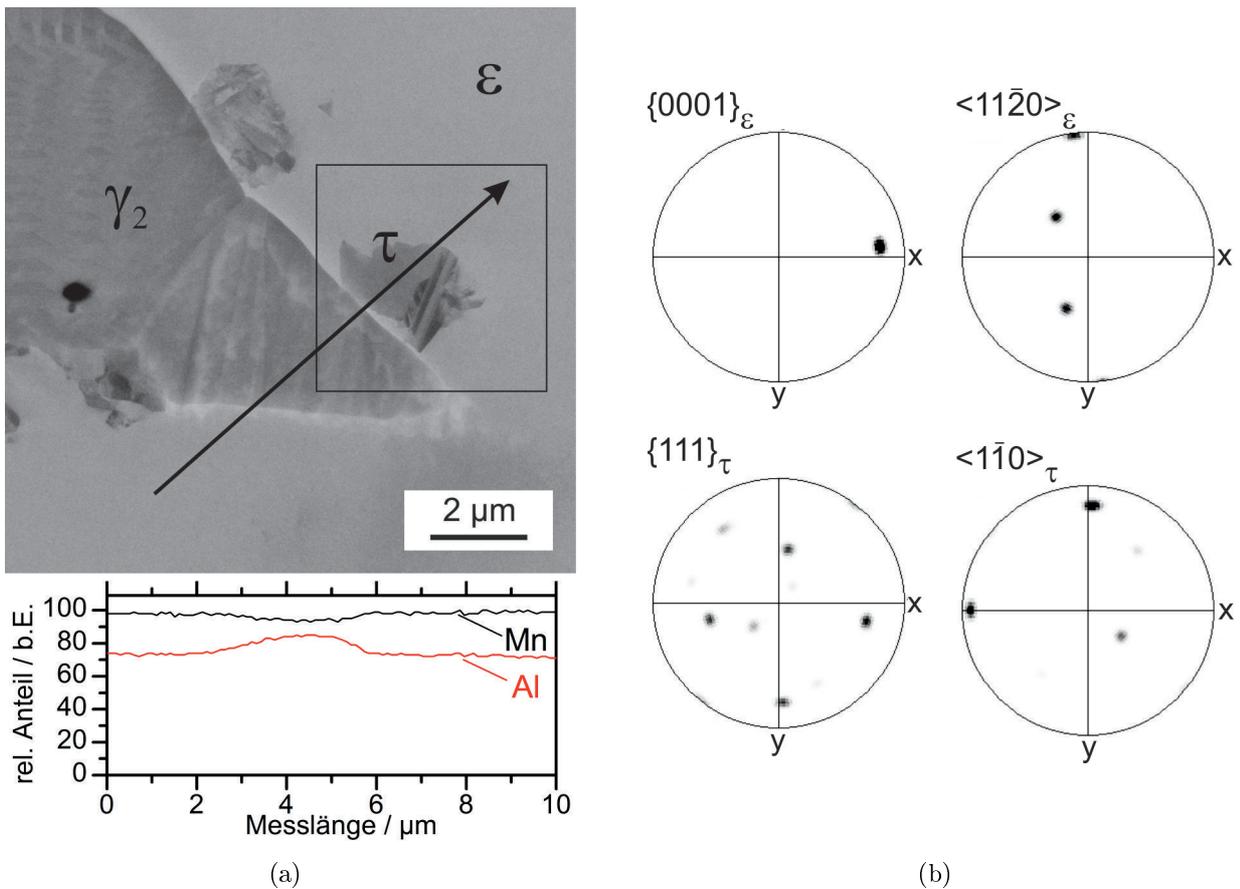
Auch die Homogenisierungsglühung hat Einfluss auf die Grenzflächenverteilung nach der Phasenumwandlung. In den Abbildungen 4.1 (a)-(c) wurde gezeigt, dass  $\tau$  auch in nicht-homogenisierten Proben auftritt. Bei niedrigen Mn-Gehalten mit einem Mn:Al-Verhältnis von 54 zu 46 oder weniger weist das Erstarrungsgefüge Dendriten der  $\varepsilon$ -Phase auf (Abb. 4.1 (c)), die gegebenenfalls bereits in  $\tau$  umgewandelt sind (Abb. 4.1 (a)). Diese Dendriten sind von einem  $\gamma_2$ -Netzwerk umgeben. Ist die Umwandlung noch nicht vollständig abgelaufen, kann durch eine anschließende isotherme Wärmebehandlung  $\varepsilon$  vollständig in  $\tau$  überführt werden. Das umgebende  $\gamma_2$  bleibt davon unbeeinflusst. Es ist auffällig, dass die Umwandlung stets an der  $\varepsilon/\gamma_2$ -Phasengrenze einsetzt und die gebildeten  $\tau$ -Kolonien in die  $\varepsilon$ -Dendriten hineinwachsen. Ein solcher Zwischenzustand ist in Abbildung 4.12 (a) dargestellt. Die Körner haben eine regellose Form und ähneln somit in ihrem Erscheinungsbild der massiven Umwandlung. Sie weisen bereits im Frühstadium der Umwandlung verschiedene Arten von Zwillingen auf. Eine EDS-Linienmessung wurde entlang des eingezeichneten Pfeils durchgeführt und zeigt deutlich die unterschiedliche Zusammensetzung von  $\varepsilon$  bzw.  $\tau$  und  $\gamma_2$ . Wird die  $\varepsilon/\gamma_2$ -Phasengrenze überquert, sinkt der Mn-Gehalt ab, während der Al-Anteil steigt. Die Änderung erfolgt nicht abrupt, sondern innerhalb einer Distanz von etwa  $1,5 \mu\text{m}$ . Die Ursache dafür ist die Orientierung der Messlinie zur Phasengrenze. Beide stehen nicht senkrecht aufeinander, wodurch sich der Bereich der Konzentrationsänderung verbreitert. Der vergleichsweise niedrige Mn-Gehalt von  $\gamma_2$  ist auf die bereits angesprochene Al-Seigerung in der Schmelze zurückzuführen. Beim Überqueren der  $\gamma_2/\tau$ -Phasengrenze steigt der Mn-Gehalt erneut auf sein Ausgangsniveau an, während der Al-Gehalt entsprechend abnimmt. Hier erfolgt die Änderung der Zusammensetzung in einem deutlich engeren Bereich von  $0,6 \mu\text{m}$ , da Messlinie und Phasengrenze etwa senkrecht aufeinander stehen.

#### 4. Gefüge von Mn-Al-basierten Materialien im Bereich der ferromagnetischen $\tau$ -Phase und deren magnetische Eigenschaften

---

Beim Überqueren der  $\tau/\varepsilon$ -Phasengrenze wird keine Änderung der Zusammensetzung beobachtet, wodurch der invariante Charakter der  $\varepsilon \rightarrow \tau$ -Reaktion bestätigt werden kann. Mittels EBSD wurde die Orientierung der einzelnen Phasen bestimmt. In Abbildung 4.12 (b) ist die Orientierung von  $\varepsilon$  und  $\tau$  durch Polfiguren für den gekennzeichneten Bereich dargestellt. Gemäß der Orientierungsbeziehung aus Gl. (2.12) sollte sich für  $\varepsilon$  und  $\tau$  eine Übereinstimmung in der Lage bestimmter kristallographischer Achsen und Ebenen ergeben. Aus den Polfiguren für den  $\varepsilon$ -Dendriten und der  $\tau$ -Kolonie wird deutlich, dass die Orientierungsbeziehung nicht erfüllt ist. Für die massive Umwandlungsmode ist das Ergebnis nicht überraschend, da für die  $\varepsilon$ - $\tau$ -Orientierungsbeziehung die Keimbildung an einer  $\varepsilon$ -Korngrenze Voraussetzung ist. Das Fehlen solcher Korngrenzen aktiviert bei Einkristallen dagegen die martensitische Umwandlungsmode, die zur gleichen Orientierungsbeziehung mit dem  $\varepsilon$ -Korn führt, in das  $\tau$  hinein wächst (vgl. Gl. (2.11)). In den Polfiguren von  $\tau$  erkennt man neben den Hauptreflexen auch einige weitere Pole mit deutlich reduzierter Intensität. Sie sind auf die Zwillingsbildung in  $\tau$  zurückzuführen und entsprechen hier der Orientierung von wahren Zwillingen. Aus den vorliegenden Ergebnissen kann abgeleitet werden, dass im Fall der  $\tau$ -Bildung ohne vorangegangene Homogenisierung  $\tau$  durch einen zusammensetzungsinvarianten, thermisch aktivierten Keimbildungs- und Wachstumsprozess (massive Umwandlung) gebildet wird. Dabei dienen die  $\varepsilon/\gamma_2$ -Phasengrenzen als Orte der heterogenen Keimbildung. Es besteht in diesem Fall keine Orientierungsbeziehung zwischen  $\tau$  und  $\varepsilon$ . Allerdings gibt es auch vereinzelt Orte, an denen zwei  $\varepsilon$ -Dendriten direkt miteinander in Kontakt stehen und somit eine Korngrenze existiert. In diesem Fall wird tatsächlich die Orientierungsbeziehung der massiven Umwandlungsmode beobachtet.

Abbildung 4.13 zeigt das Gefüge von  $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{45}\text{C}_2$ , falls  $\tau$  ohne vorangegangene Homogenisierung während einer isothermen Wärmebehandlung bei  $500^\circ\text{C}$  gebildet wurde. Gut erkennbar ist dabei die dendritische Struktur der ehemaligen  $\varepsilon$ -Kristallite, die von  $\gamma_2$  umgeben sind, sowie das charakteristische Zwillingsmuster in  $\gamma_2$ , das auf die Umwandlung von  $\gamma$  zu  $\gamma_2$  zurückzuführen ist. Auch für diesen Fall wurden die lokalen Fehlorientierungen analysiert, um den Einfluss der Homogenisierung und der damit verbundenen Änderungen auf die Grenzflächenverteilung zu untersuchen. Die Fehlorientierungswinkelverteilung weist eine ähnliche Gestalt wie in den bereits besprochenen Fällen auf. Aus der Grenzflächenverteilung (Tab. 4.2) wird deutlich, dass nun der Anteil von Ordnungszwillingen und wahren Zwillingen annähernd gleich ist. Auch der Anteil an Pseudozwillingen ist angestiegen. Korngrenzen mit anderen Fehlorientierungen stellen mit Abstand den größten Anteil, was vergleichbar mit der Umwandlung während der isothermen Wärmebehandlung mit vorangegangener Homogenisierung ist. Aus der Fehlorientierungswinkelverteilung wird außerdem deutlich, dass hier ebenfalls eine große Zahl an Kleinwinkelfehlorientierungen mit



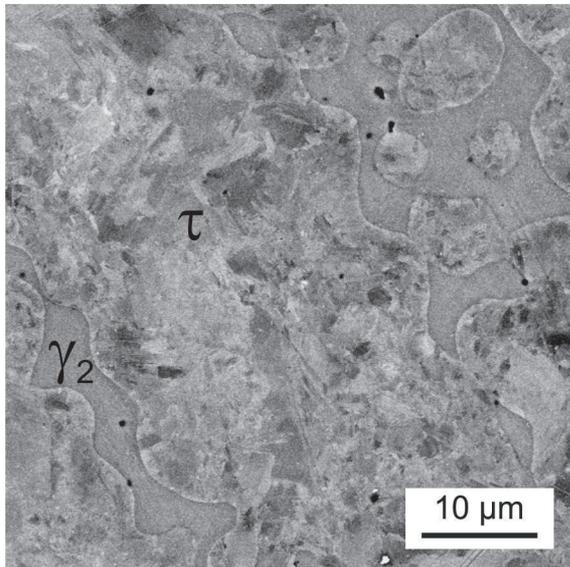
**Abbildung 4.12.:**  $\tau$ -Bildung an der Phasengrenze zwischen  $\epsilon$  und  $\gamma_2$ : REM-Bild inklusive EDS-Linienscan entlang des dargestellten Pfeils, (b) Polefiguren der gekennzeichneten  $\epsilon$ - und  $\tau$ -Körner.

$\theta < 10^\circ$  im  $\tau$ -Gefüge vorhanden sind.

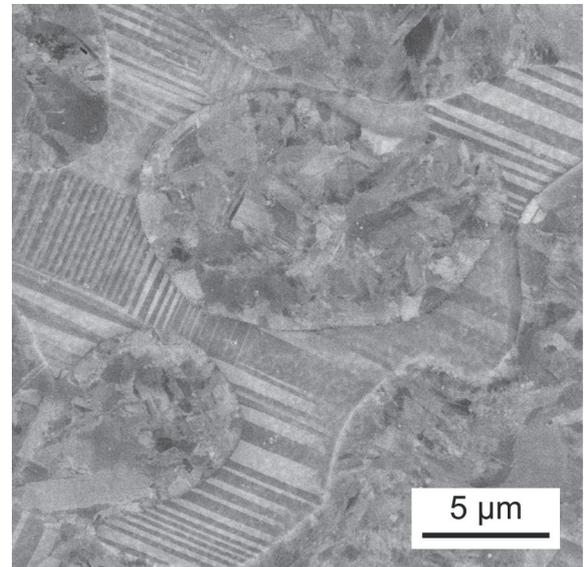
Die Ursache für das deutlich beeinflusste Verhältnis von Ordnungszwillingen und wahren Zwillingen scheint in der Phasenbildung an sich zu liegen. Nach vorangegangener Homogenisierung erfolgt sie an den ehemaligen  $\epsilon/\epsilon$ -Korngrenzen [58]. Ein  $\tau$ -Keim wächst nach dessen Bildung nur in ein  $\epsilon$ -Korn hinein und weist eine Orientierungsbeziehung der Form  $(0001)_\epsilon // (111)_\tau$  und  $[11\bar{2}0]_\epsilon // [\bar{1}\bar{1}0]_\tau$  zu dem Korn auf, in das er nicht hineinwächst [58]. Ohne Homogenisierung erfolgt die Keimbildung dagegen an der  $\epsilon/\gamma_2$ -Phasengrenze. Dadurch geht die  $\epsilon/\tau$ -Orientierungsbeziehung verloren. Yamaguchi und Umakoshi [116] haben die Bildung von Ordnungszwillingen in  $\gamma$ -TiAl auf mikroskopische Dehnungen während der Phasenbildung zurückgeführt. Ein ähnlicher Einfluss kommt  $\gamma_2$  während der Phasenbildung zu. In Abbildung 4.14 ist eine kernmikroskopische Aufnahme für ein zweiphasiges Gefüge bestehend aus  $\tau$  und  $\gamma_2$  dargestellt. Unter bestimmten Bedingungen kann dabei eine Beeinflussung der magnetischen Domänen durch das benachbarte  $\gamma_2$  beobachtet werden.

#### 4. Gefüge von Mn-Al-basierten Materialien im Bereich der ferromagnetischen $\tau$ -Phase und deren magnetische Eigenschaften

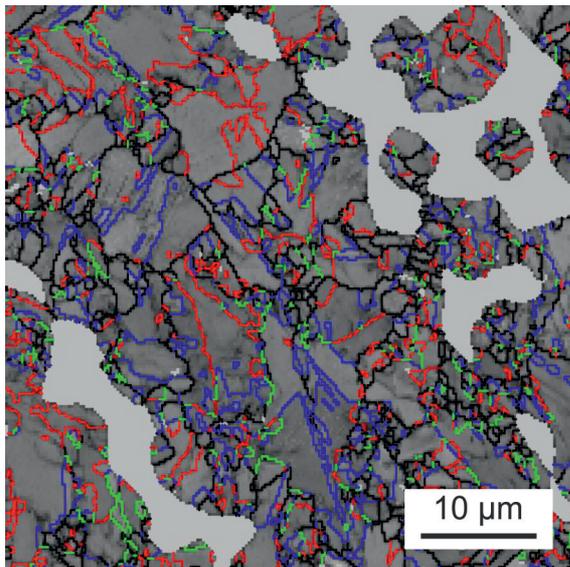
---



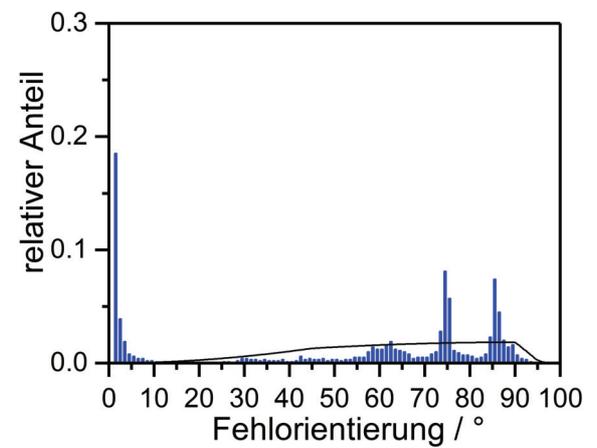
(a)



(b)

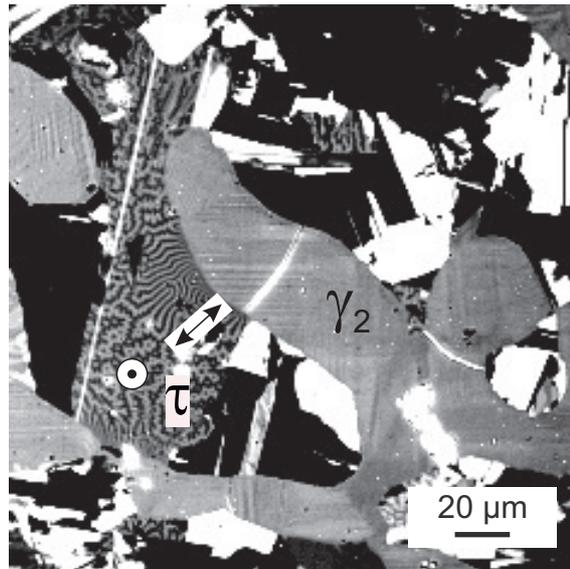


(c)



(d)

**Abbildung 4.13.:** Einfluss der Homogenisierung auf die Gefügeentwicklung von  $\tau$ - $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{45}\text{C}_2$ : (a),(b) REM-Bilder in unterschiedlicher Vergrößerung, (c) Grenzflächenverteilung, (d) Fehlorientierungswinkelverteilung mit Mackenzie-Verteilung einer isotropen Probe (schwarze Linie).



**Abbildung 4.14.:** Kerrmikroskopische Aufnahme der Ausrichtung der magnetischen Domänen eines  $\tau$ -Korns, dessen  $c$ -Achse senkrecht auf der Bildebene steht, nach den Zwillingen im benachbarten  $\gamma_2$ . Die Kerraufnahme wurde von Dr. J. Thielsch angefertigt.

Weist die kristallographische  $c$ -Achse von  $\tau$  aus der Bildebene heraus und die Zwillingsgrenzen sind im benachbarten  $\gamma_2$  annähernd normal zur Phasengrenze orientiert, dann wird in der Regel eine Ausrichtung des Domänenmusters zur Phasengrenze hin beobachtet. Die Ursache hierfür könnte in mechanischen Zug- bzw. Druckspannungen liegen, die durch die  $\gamma_2$ -Zwillinge über die Phasengrenze hinweg in die  $\tau$ -Körner wirken. Es wird daher vermutet, dass die gleichen mechanischen Spannungen, die die magnetischen Domänen von  $\tau$  ausrichten, auch für das verstärkte Auftreten der Ordnungszwillinge verantwortlich sind. Da ohne vorangegangene Homogenisierung der Anteil der Ordnungszwillinge deutlich erhöht ist, gibt es auch eine große Anzahl an Tripelpunkten, an denen sie mit wahren Zwillingen wechselwirken können. Damit erklärt sich auch der gestiegene Anteil von Pseudozwillingen gegenüber der Phasenbildung nach vorangegangener Homogenisierung.

### 4.3. Versetzungsstruktur

In Abbildung 4.15 sind die Röntgendiffraktogramme von  $\tau$ - $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{45}\text{C}_2$  für die beiden unterschiedlichen Umwandlungsrouten dargestellt. Alle Reflexe lassen sich  $\tau$  zuordnen und es finden sich, in Übereinstimmung mit den mikroskopischen Befunden, keine Anhaltspunkte für die Anwesenheit der Hochtemperaturphase oder der Gleichgewichtsphasen. Ein Vergleich der beiden Beugungsbilder zeigt, dass die Reflexe nach der isothermen Wär-

#### 4. Gefüge von Mn-Al-basierten Materialien im Bereich der ferromagnetischen $\tau$ -Phase und deren magnetische Eigenschaften

---

mebehandlung im Allgemeinen breiter sind als im Falle der Phasenbildung während des Abkühlens. Ein entsprechender Vergleich ist in Abbildung 4.16 (a) für den (200)-Reflex dargestellt. Da die ursprünglichen Reflexpositionen mit  $54,51^\circ$  und  $54,45^\circ$  geringfügig voneinander abweichen, wurden beide Reflexe auf das Reflexmaximum normiert und zentriert. Die Phasenbildung während der isothermen Wärmebehandlung führt außerdem bei größeren Beugungswinkel zu einem Verschmieren der Reflexe, wodurch zum Beispiel der (222)- und der (113)-Reflex bei  $107,7^\circ$  und  $108,9^\circ$  nicht mehr getrennt aufgelöst sind, dagegen sind sie bei der anderen Umwandlungsroute noch gut unterscheidbar.

Die Reflexverbreiterung wird in der Regel durch heterogene Dehnungen in den Spannungsfeldern von Gitterdefekten oder sehr geringe Korngrößen im Bereich von weniger als 200 nm erzeugt. Dagegen führen homogene Gitterdehnungen, wie sie bei epitaktischen Filmen auftreten können, zu einer Verschiebung der Reflexpositionen ohne deren Verbreiterung. Die Winkelabhängigkeit von dehnungs- und korngrößenabhängiger Reflexverbreiterung sind unterschiedlich. Eine verbreitete Methode zur Trennung der beiden Komponenten wurde von Williamson und Hall eingeführt [107]. Die entsprechende Williamson-Hall-Auftragung ist in Abbildung 4.16 (b) dargestellt. Legt man eine Ausgleichsgerade durch die Datenpunkte, ist deren Schnittpunkt mit der y-Achse invers-proportional zur Korngröße und ihr Anstieg proportional zur Gitterdehnung. Für beide Umwandlungsroueten liegt der Schnittpunkt mit der y-Achse bei etwa 0. Die mikroskopische Untersuchung der beiden Zustände (siehe Abbildung 4.10) hatte gezeigt, dass in beiden Fällen die Korngröße über  $1\ \mu\text{m}$  lag, was deutlich über dem auf diese Weise bestimmbaren Limit von etwa 200 nm liegt. Der Einfluss der Korngröße auf die Reflexverbreiterung ist somit vergleichsweise gering und kann mit dieser Methode nicht ausgewertet werden. Aus dem Anstieg der Ausgleichsgerade wurde eine heterogene Gitterdehnung von 0,028 % für die Umwandlung während der Abkühlung und 0,111 % für die Umwandlung während der isothermen Wärmebehandlung berechnet. Ihre Ursache liegt im Vorhandensein von Versetzungen im Kristall, deren langreichweitige Spannungsfelder zu einer Verzerrung des Kristallgitters in ihrer Nähe führen. Auch EBSD ermöglicht unter bestimmten Voraussetzungen Aussagen zur lokalen Versetzungsanordnung. Versetzungen sind in der Regel in jedem Festkörper enthalten, jedoch variiert ihre Anzahl, ausgedrückt durch die Versetzungsdichte  $\rho$ , in Abhängigkeit vom metallurgischen Zustand der Probe zwischen etwa  $10^6\ \text{cm}^{-2}$  und  $10^{10}\ \text{cm}^{-2}$  [129].

Grundsätzlich lassen sich zwei Gruppen von Versetzungen unterscheiden. Dies sind statistisch gespeicherte Versetzungen (statistically stored dislocations, SSD) und geometrisch notwendige Versetzungen (geometrically necessary dislocations, GND) [130]. Die Ersten sind regellos im Kristall verteilt, während Letztere durch Dehnungsgradienten in heterogenen Materialien erzeugt werden. Solche Heterogenitäten können Fremdphasen oder auch

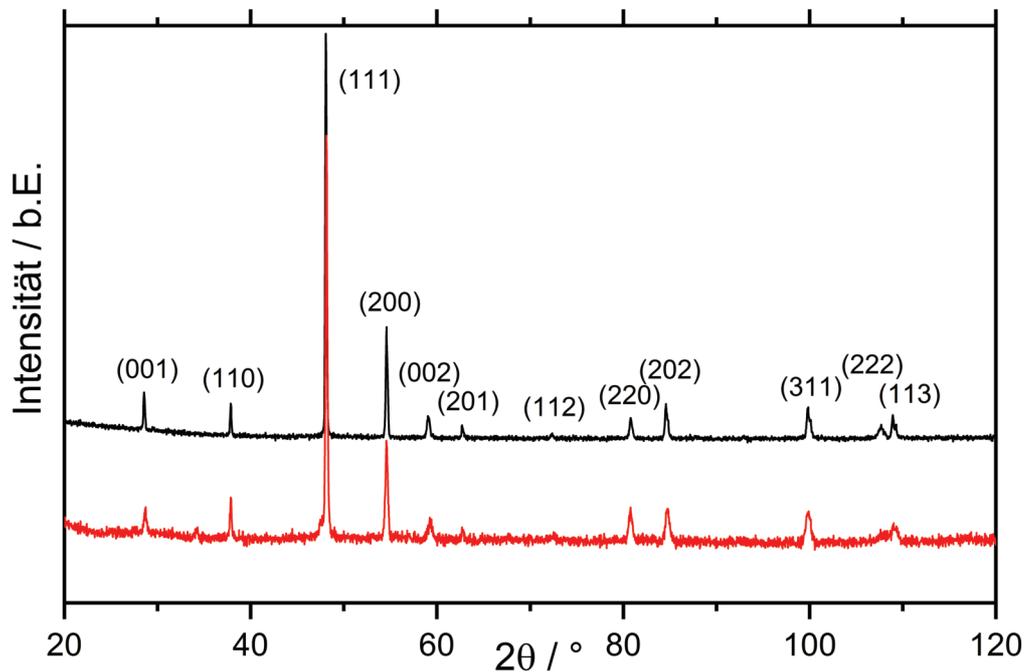


Abbildung 4.15.: Röntgenbeugungsbilder von  $\tau$ -Mn<sub>53</sub>Al<sub>45</sub>C<sub>2</sub> umgewandelt während des Abkühlens (schwarz) bzw. einer isothermen Wärmebehandlung bei 500 °C (rot).

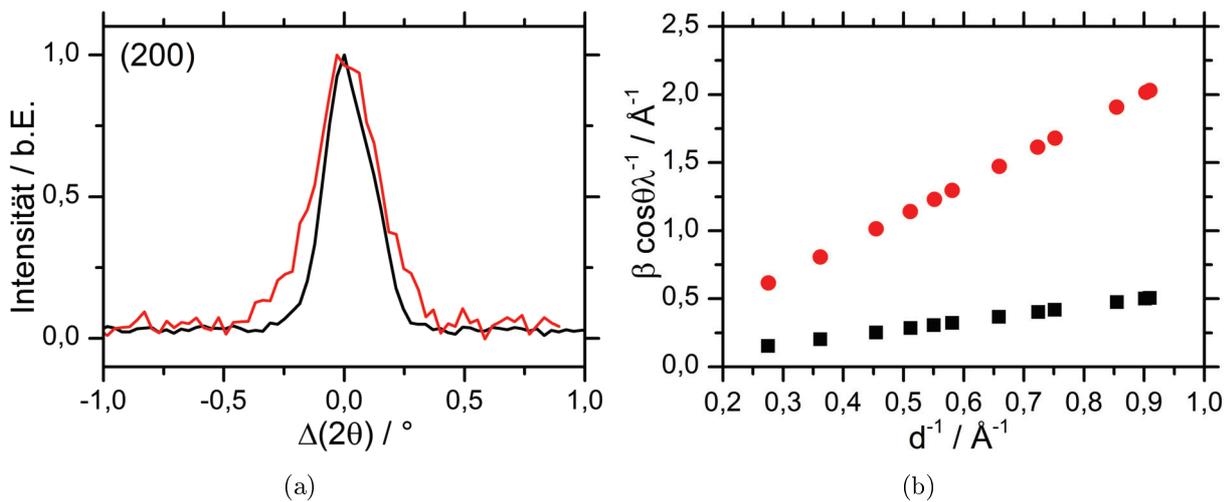


Abbildung 4.16.: Röntgenografische Dehnungsanalyse: (a) Beispiel der Verbreiterung des (200)-Reflexes, (b) Williamson-Hall-Auftragung zur Bestimmung der Gitterdehnung in unterschiedlich umgewandeltem  $\tau$ -Mn<sub>53</sub>Al<sub>45</sub>C<sub>2</sub> (Die Analyse erfolgte mit dem Programm Fullprof.).

#### 4. Gefüge von Mn-Al-basierten Materialien im Bereich der ferromagnetischen $\tau$ -Phase und deren magnetische Eigenschaften

---

Korngrenzen sein. Die absolute Versetzungsdichte  $\rho^{tot}$  ergibt sich aus der Summe der Teilversetzungsdichten  $\rho^{SSD}$  und  $\rho^{GND}$ .

Geometrisch notwendige Versetzungen sind in Netzwerken angeordnet, die einen Gesamtburgersvektor ungleich Null aufweisen. Die damit verbundene Gitterkrümmung führt zu einem lokalen Gradienten der Kristallorientierung  $g_{jl,k}$ . Diese lässt sich über den Versetzungstensor  $a_{ij}$  nach Nye [131] mit den geometrischen Eigenschaften des Versetzungsnetzwerkes verknüpfen:

$$\begin{aligned}\alpha_{ij} &= e_{ikl}g_{jl,k} \\ \alpha_{ij} &= \sum_{k=1}^K \rho^k b_j^k z_j^k\end{aligned}\tag{4.4}$$

dabei entsprechen  $e_{ikl}$  dem Permutationstensor,  $\rho^k$  der Versetzungsdichte der Versetzung vom Typ  $k$ , sowie  $b_j^k$  und  $z_j^k$  dem zugehörigen Burgersvektor und der Linienrichtung. Gleichung (4.4) lässt sich nur in Ausnahmefällen exakt lösen, da in diesem Fall genaue Kenntnisse über den lokalen Spannungszustand notwendig sind. Allerdings kann die von geometrisch notwendigen Versetzungen verursachte Abweichung der lokalen Orientierung vom Durchschnittswert eines Kornes mittels EBSD gemessen werden. Dies erlaubt eine qualitative Aussage über deren Anteil. Statistisch gespeicherte Versetzungen sind dagegen mehr oder weniger homogen im Kristall verteilt. Sie erzeugen keine Änderung der Kristallorientierung und lassen sich somit nicht auf diesem Wege nachweisen. Dagegen sind alle Versetzungen wegen ihrer Spannungsfelder mit Gitterverzerrungen verbunden. Ein der Reflexverbreiterung bei der Röntgenbeugung verwandter Effekt tritt auch bei EBSD auf. In Abschnitt 5.1 wird eine Methode vorgestellt, die qualitative Aussagen über die Versetzungsdichte aus der Verbreiterung der Kikuchibänder ermöglicht.

In den bereits besprochenen Fehlorientierungswinkelverteilungen in den Abbildungen 4.3 (b), 4.11 (b) und 4.13 (d) wurde zwischen Klein- und Großwinkelfehlorientierungen unterschieden und als Grenze zwischen beiden ein Fehlorientierungswinkel  $\theta$  von  $10^\circ$  definiert. Größere Winkel beschreiben Grenzflächen, die Kristallite mit unterschiedlicher Orientierung verbinden. Dagegen befinden sich kleine Fehlorientierungen innerhalb der Körner. Sie führen zu einer geringfügigen lokalen Abweichung von der mittleren Orientierung des Kornes und können gegebenenfalls Kleinwinkelkorngrenzen bilden. Die Abbildungen 4.17 (a) und (b) zeigen die Verteilung von Großwinkelgrenzflächen (schwarz dargestellt) mit einem Fehlorientierungswinkel von mehr als  $10^\circ$  und Kleinwinkelkorngrenzen (rot dargestellt) mit einem Fehlorientierungswinkel zwischen  $1^\circ$  und  $10^\circ$  für beide Umwandlungsrounten. Es wird dabei keine Unterscheidung der Großwinkelfehlorientierungen bezüglich deren

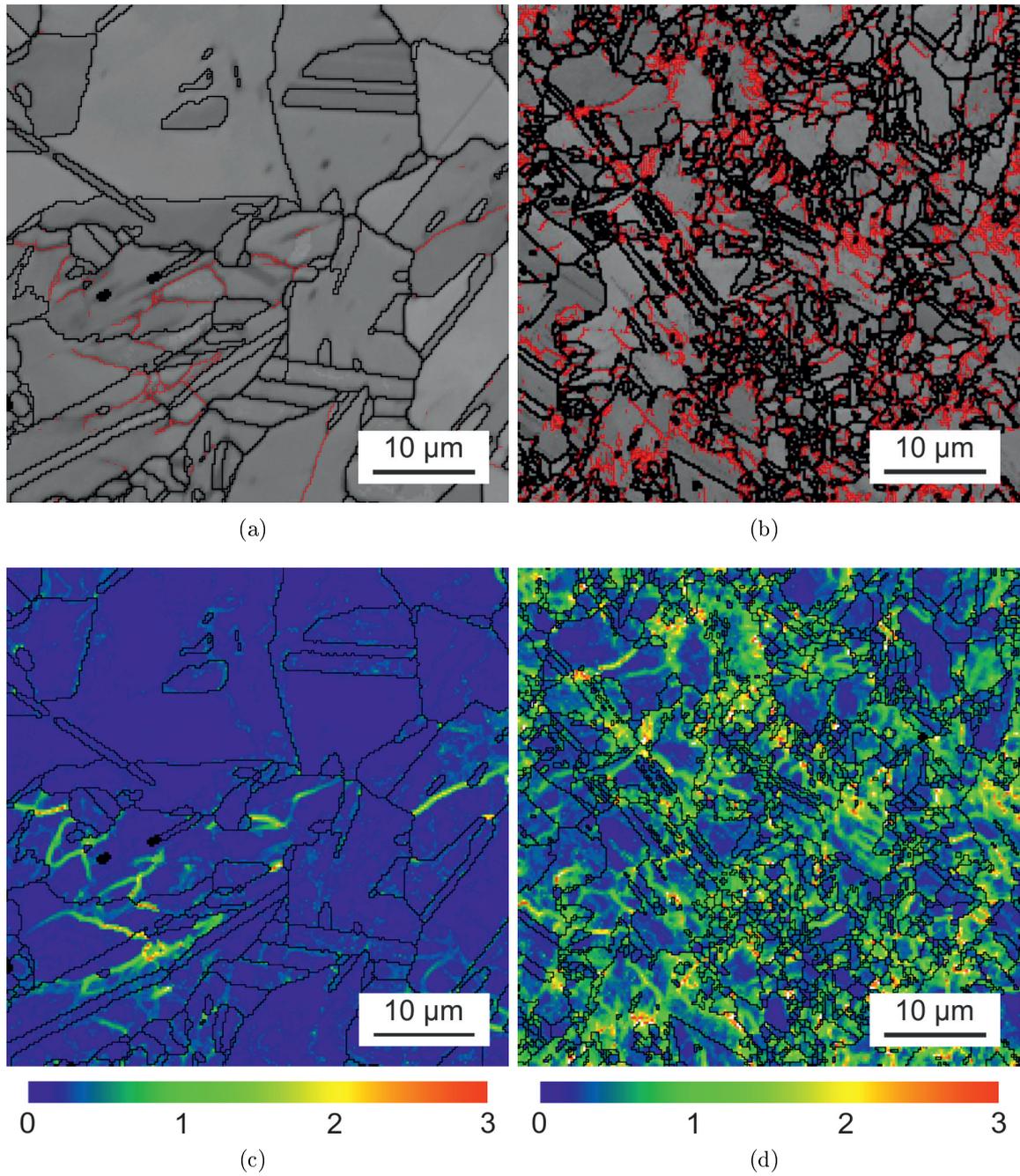
Fehlorientierung gemacht. Erfolgt die Umwandlung während der Abkühlung sind nur wenige Kleinwinkelkorngrenzen sichtbar und es existieren  $\tau$ -Körner mit einer Größe von über  $10\ \mu\text{m}$ , die keine Subkorngrenzen enthalten. Demgegenüber ist die Umwandlung während der isothermen Wärmebehandlung neben der Kornfeinung auch mit einer deutlich größeren Tendenz zur Subkornbildung verbunden. Dadurch gibt es nur wenige  $\tau$ -Körner, die keine Kleinwinkelkorngrenzen aufweisen.

Die Abbildungen 4.17 (c) und (d) zeigen die zugehörigen Kernel-Fehlorientierungskarten. Hierfür wurde die durchschnittliche Fehlorientierung eines Kernels, bestehend aus einem Datenpunkt und seinen Nachbarpunkten, berechnet. Die durchschnittliche Kernel-Fehlorientierung ist proportional zur Dichte von geometrisch notwendigen Versetzungen, da sie ein Ausdruck der von ihnen erzeugten lokalen Gitterkrümmung ist [132]. Die Gesamterscheinung von Abbildung 4.17 (c) ist blau und zeigt somit eine vergleichsweise niedrige lokale Dichte von geometrisch notwendigen Versetzungen an. Eine Ausnahme sind die gegebenenfalls vorhandenen Subkorngrenzen. Bei genauerer Betrachtung erkennt man, dass in den  $L1_0$ -Körnern ohne Kleinwinkelkorngrenzen die Kernel-Fehlorientierung nicht konstant ist, sondern eine weitere Strukturierung sichtbar wird, die den Netzwerken geometrisch notwendiger Versetzungen zugeordnet werden kann.

Ein anderes Bild ergibt sich nach Umwandlung während der isothermen Wärmebehandlung. Die lokalen Fehlorientierungen sind größer und nicht nur auf Kleinwinkelkorngrenzen beschränkt. Sie treten auch im Inneren der Subkörner auf. Dies ist mit einer deutlich erhöhten Versetzungsdichte von geometrisch notwendigen Versetzungen gleichzusetzen. Es gibt Körner ohne Kleinwinkelkorngrenzen, die eine hohe lokale Fehlorientierung aufweisen, während sie in anderen Körnern deutlich niedriger sind. Das ist möglicherweise einem Erholungseffekt zuzuschreiben, der bereits während der Phasenbildung einsetzt und die Defektdichte in manchen Körnern senkt [53]. Zusätzlich wurde die durchschnittliche intragranulare Fehlorientierung der beiden Umwandlungsrouten bestimmt. Sie gibt die mittlere Abweichung der Orientierung eines Punktes im Korn von der Gesamtorientierung des Kornes an. Dieser Wert kann ebenfalls zur Abschätzung der Versetzungsdichte herangezogen werden [133] und beträgt  $0,57^\circ$  für eine Umwandlung während des Abkühlens und  $2,25^\circ$  falls  $\tau$  während einer isothermen Wärmebehandlung gebildet wurde.

4. Gefüge von Mn-Al-basierten Materialien im Bereich der ferromagnetischen  $\tau$ -Phase und deren magnetische Eigenschaften

---



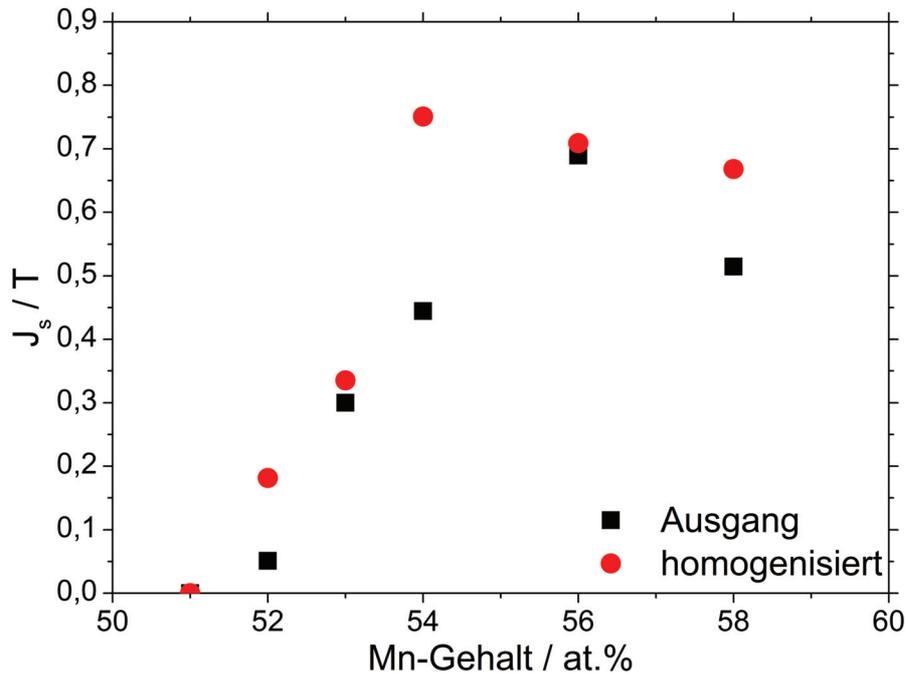
**Abbildung 4.17.:** EBSD-Korngrenzenkarte mit Großwinkelkorngrenzen ( $\theta > 10^\circ$ , schwarz) und Kleinwinkelkorngrenzen ( $1^\circ < \theta < 10^\circ$ , rot) (a,b) und Kernel-Fehlorientierungskarten (c,d) für unterschiedlich umgewandeltes  $\tau$ - $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{45}\text{C}_2$ : Umwandlung während des Abkühlens (a,c) und Umwandlung während einer isothermen Wärmebehandlung (b,d).

## 4.4. Einfluss des Gefüges auf die magnetischen Eigenschaften

Die  $\tau$ -Phase ist die einzige ferromagnetische Phase im binären Mn-Al-System. Durch die Zugabe von Kohlenstoff kann es zur Bildung des ebenfalls magnetischen Karbids  $\text{Mn}_3\text{AlC}$  kommen [68], falls der Kohlenstoffgehalt die maximale Löslichkeit von etwa 3,6 at. % überschreitet [66]. Da dies in der Regel nicht erwünscht ist, wurde Kohlenstoff nur bis maximal 2 at. % zugegeben. Hohe Polarisationswerte sind somit mit dem Auftreten von  $\tau$  gekoppelt. Eine möglichst hohe Sättigungspolarisation stellt die Voraussetzung für gute dauermagnetische Werkstoffe dar. Hierfür ist es notwendig, dass ausschließlich  $\tau$  vorliegt. Außerdem kommt dem Mn-Gehalt eine große Bedeutung zu, da die höchste Polarisation für Zusammensetzungen nahe der äquiatomaren Zusammensetzung zu erwarten ist (siehe Abbildung 2.8 (a)). Aus diesem Grund wurde eine Reihe von binären Mn-Al-Legierungen mit Mn-Gehalten von 51 bis 58 at. % bezüglich ihrer Polarisation im erstarrten Ausgangszustand und nach der Homogenisierungswärmebehandlung untersucht. In der Regel kann die Sättigungspolarisation für eine Zusammensetzung durch eine Homogenisierung deutlich erhöht werden (Abb. 4.18). Das Maximum der Sättigungspolarisation liegt bei einer Zusammensetzung von  $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{46}$  mit  $118 \text{ Am}^2/\text{kg}$  bzw.  $0,75 \text{ T}$ . Sowohl eine Verringerung als auch eine Erhöhung des Mn-Gehaltes bewirkt eine Abnahme der Polarisation im Ausgangszustand und nach der Homogenisierung. Bei Mn-Gehalten von weniger als 54 at. % verbleibt nach der Homogenisierung zunehmend  $\gamma_2$  im Gefüge, das nicht zur Polarisation beiträgt (siehe auch Abb. 4.2 (b)). Wird der Legierung dagegen mehr Mn zugegeben, liegt sie zwar nach der Homogenisierung einphasig als  $\tau$  vor, es kommt aber zu einer zunehmenden Besetzung der Al-Positionen der  $\text{L1}_0$ -Einheitszelle mit Mn. Dadurch wird die Sättigungspolarisation gesenkt, da die Al- und Mn-Untergitter antiparallel miteinander koppeln. Aus diesem Grund stellt die Legierung  $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{46}$  die in Bezug auf die Polarisation optimale Zusammensetzung dar. Die Zugabe von Kohlenstoff verändert das Verhalten im Vergleich zu den binären Legierungen nicht, solange der C-Gehalt nicht den zur Karbidbildung notwendigen Grenzwert übersteigt.

Die unterschiedlichen Herstellungsrouten von  $\tau$  bewirken auch unterschiedliche magnetische Eigenschaften, die in den Abbildungen 4.19 und 4.20 einander gegenübergestellt sind. Die Hysteresekurven der beiden Materialien (Abb. 4.19) zeigen, dass die Koerzitivfeldstärke  $H_c$  deutlich vom Weg der Phasenumwandlung abhängt. Wird  $\tau$  bereits während der Abkühlung gebildet, beträgt  $H_c$  lediglich  $0,02 \text{ T}$ , wohingegen  $H_c$  im Falle der isothermen Wärmebehandlung auf  $0,12 \text{ T}$  gesteigert werden kann. Die Polarisation ist in beiden Zuständen nahezu gleich groß und beträgt  $0,78 \text{ T}$  bzw.  $0,76 \text{ T}$  bei einem Maximalfeld von

#### 4. Gefüge von Mn-Al-basierten Materialien im Bereich der ferromagnetischen $\tau$ -Phase und deren magnetische Eigenschaften



**Abbildung 4.18.:** Sättigungspolarisation binärer  $Mn_{50+x}Al_{50-x}$ -Legierungen im unbehandelten Ausgangszustand (schwarze Quadrate) und nach der Homogenisierungswärmebehandlung (rote Kreise).

5 T für  $\tau$ , das während des Abkühlens bzw. einer isothermen Wärmebehandlung gebildet wurde. Zur Bestimmung der Sättigungspolarisation wurden zusätzlich Hochfeldmessungen bis zu einem Maximalfeld von 14 T durchgeführt und die entsprechenden Entmagnetisierungsäste sind in Abbildung 4.19 (b) dargestellt. Der geringe lineare Anstieg der Kurven ab einem Feld von ca. 6 T deutet an, dass die Proben ab diesem Feld weitgehend gesättigt sind. Für magnetische Materialien mit uniaxialer Anisotropie kann der Verlauf der Polarisation bei der Einmündung in die Sättigung angenähert werden mit [14]:

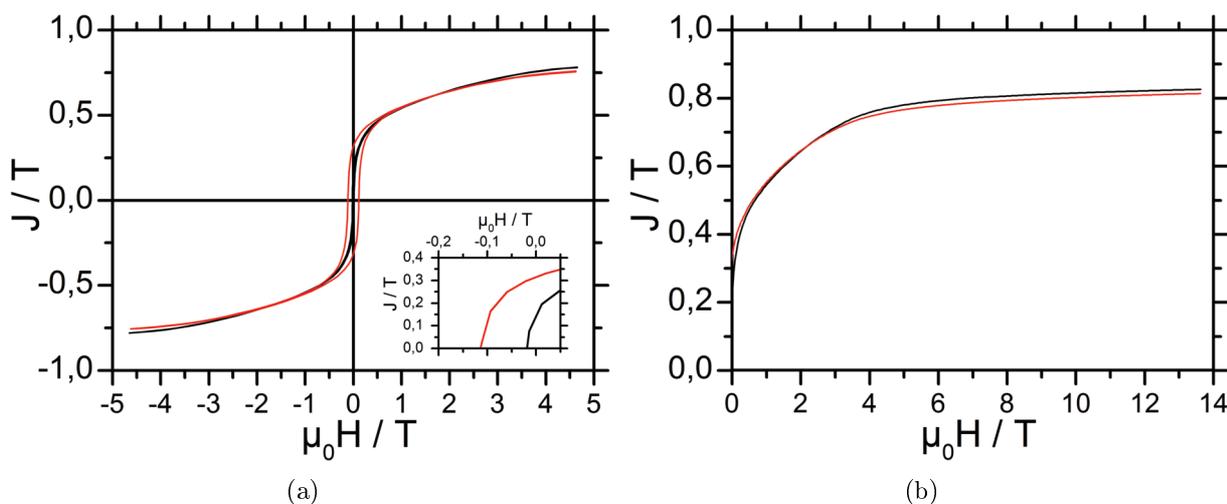
$$J = J_0 \cdot \left(1 - \frac{1}{15} \frac{H_A^2}{H^2}\right) + \chi_0 \cdot H \quad (4.5)$$

Dabei stellen  $J_0$  die spontane Polarisation bzw. die Sättigungspolarisation,  $H_A$  das Anisotropiefeld und  $\chi_0$  die Hochfeldsuszeptibilität dar. Durch Anpassung der gemessenen Kurve nach Gl. (4.5) ergeben sich die in Tabelle 4.3 zusammengefassten Werte. Beide Umwandlungsrouten weisen eine ähnlich hohe Sättigungspolarisation auf, wodurch auch der Ordnungsgrad der Elementarzelle unabhängig von der Phasenbildung entsprechend hoch sein muss.

Des Weiteren wurden thermomagnetische Messungen für beide Umwandlungsrouten durchgeführt, die in Abbildung 4.20 dargestellt sind. Zur Bestimmung der Curie-Temperatur

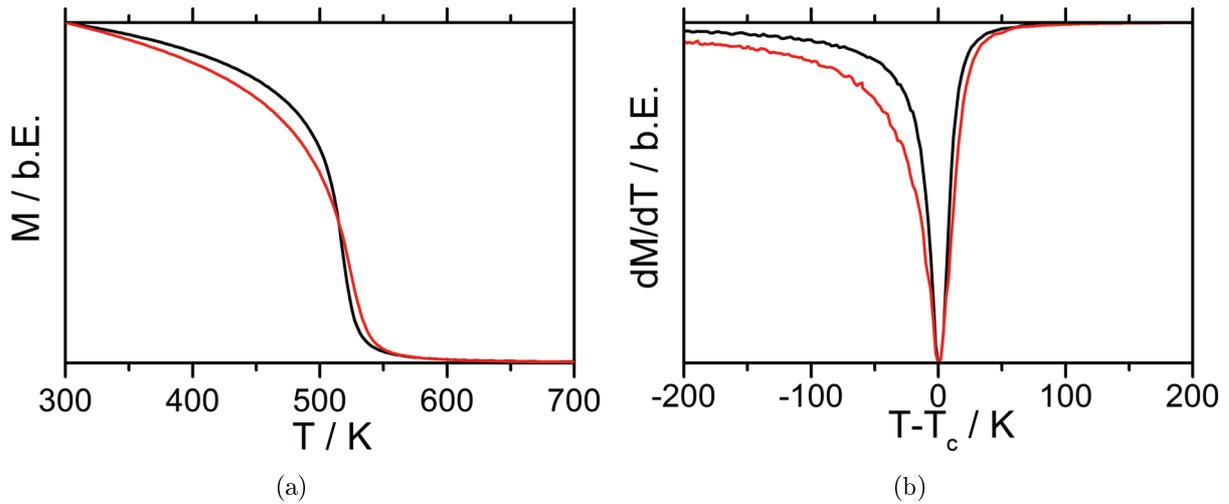
**Tabelle 4.3.:** Magnetische Eigenschaften von  $\tau$ -Mn<sub>53</sub>Al<sub>45</sub>C<sub>2</sub> nach den unterschiedlichen Umwandlungsrouten.

| Umwandlung                | $H_c$ in T | $J_0$ in T | $H_A$ in T | $\chi_0$ | $T_C$ in °C |
|---------------------------|------------|------------|------------|----------|-------------|
| während des Abkühlens     | 0,02       | 0,804      | 3,97       | 0,002    | 244         |
| isotherme Wärmebehandlung | 0,12       | 0,790      | 4,04       | 0,002    | 250         |

**Abbildung 4.19.:** (a) Hysteresekurven von  $\tau$ -Mn<sub>53</sub>Al<sub>45</sub>C<sub>2</sub> bei Raumtemperatur, das während der Abkühlung aus dem  $\varepsilon$ -Gebiet (schwarz) und einer isothermen Wärmebehandlung (rot) umgewandelt wurde, (b) Endmagnetisierungsast der Hochfeldmessung bis 14 T.

$T_C$  wurde die Magnetisierung nach der Temperatur abgeleitet und der Wendepunkt der  $M(T)$ -Kurve bestimmt, der als Wert der Curie-Temperatur genutzt wird. Der Verlauf der  $M(T)$ -Kurve ist für beide Proben nicht gleich. Der magnetische Phasenübergang ist bei einer Umwandlung während einer isothermen Wärmebehandlung verbreitert. Außerdem ergeben sich unterschiedliche Wendepunkte und damit verschiedene Curie-Temperaturen (Tabelle 4.3). Das wird auch aus der Auftragung der ersten Ableitung der Magnetisierung nach der Temperatur  $\frac{dM}{dT}$  über die reduzierte Temperatur  $T - T_C$  deutlich (Abb. 4.20 (b)). Erfolgt der Übergang in einem breiteren Temperaturbereich zeigt sich das in einer Verbreiterung des Minimums der Ableitungskurve. Verantwortlich für eine Entartung des magnetischen Phasenüberganges kann eine Überlagerung der Temperaturabhängigkeit mehrerer magnetischer Untergitter sein. Durch den überstöchiometrischen Mn-Gehalt und die damit verbundene Besetzung von Al-Positionen mit Mn existieren grundsätzlich 2 magnetische Untergitter, die antiparallel koppeln. Mit sinkendem Ordnungsgrad der Kristallstruktur,

#### 4. Gefüge von Mn-Al-basierten Materialien im Bereich der ferromagnetischen $\tau$ -Phase und deren magnetische Eigenschaften



**Abbildung 4.20.:** Thermomagnetische Messungen von  $\tau$ - $Mn_{53}Al_{45}C_2$  nach der Umwandlung während des Abkühlens (schwarz) bzw. während einer isothermen Wärmebehandlung (rot): (a) Abhängigkeit der Magnetisierung von der Temperatur, (b) Auftrag der Ableitungskurve  $\frac{dM}{dT}$  nach der reduzierten Temperatur  $T - T_C$ .

also einer weiteren Besetzung von Al-Positionen mit Mn durch Entordnung oder Erhöhung des Mn-Gehaltes der Legierung, sollte der ferrimagnetische Charakter weiter zunehmen. Dadurch kann es auch zu einer Änderung des  $M(T)$ -Verlaufs kommen, falls beide Untergitter eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit aufweisen. Allerdings ist ein sinkender Ordnungsgrad auch mit einer Reduzierung der Sättigungspolarisation verbunden. Das wird für die Mn-reichen binären Mn-Al-Legierungen beobachtet (Abb. 4.18).

Da jedoch die Sättigungspolarisation und damit auch der Ordnungsgrad der Proben nach den beiden verschiedenen Umwandlungsrouten annähernd gleich hoch ist, kann ein wachsender ferrimagnetischer Kopplungsanteil ausgeschlossen werden. Dagegen ist das Gefüge nach der Umwandlung während der isothermen Wärmebehandlung deutlich heterogener, was sich in einer Kornfeinung und der Anwesenheit von Versetzungen zeigt. Speziell letztere können auf Grund der mit ihnen verbundenen lokalen Gitterverzerrung zu Veränderungen der magnetischen Eigenschaften führen [134], was wiederum für den verbreiterten magnetischen Phasenübergang verantwortlich sein kann.

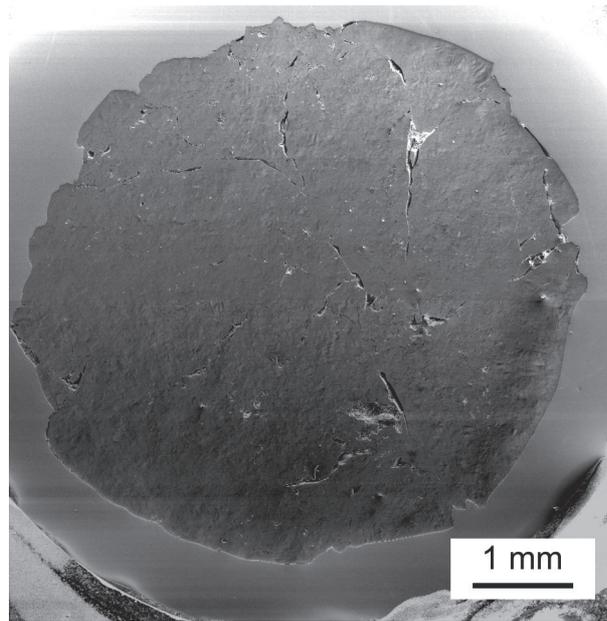
Die Auswirkung einer durch Kaltverformung weiter erhöhten Versetzungsdichte auf die magnetischen Eigenschaften wird im folgenden Kapitel besprochen.

## 5. Umformung von $\tau$ -MnAl

Im vorangegangenen Kapitel wurde das Gefüge von  $\tau$ -MnAl-basierten Materialien im Anschluss an die Phasenumwandlung ausführlich behandelt und ein Zusammenhang zwischen dem Gefüge und den magnetischen Eigenschaften hergestellt. Speziell die Koerzitivfeldstärke war für eine Anwendung als Dauermagnet zu niedrig. Um diese zu erhöhen und gleichzeitig eine magnetische Vorzugsrichtung zu erzeugen, ist eine weitere Prozessierung notwendig. Wegen der metastabilen Natur der ferromagnetischen Phasen kann die traditionelle pulvermetallurgische Fertigungskette etablierter hartmagnetischer Werkstoffe nicht genutzt werden. Als Alternative ist die Umformung denkbar und wegen der möglichen Vielfalt an Probengeometrien sowie der industriellen Skalierbarkeit durchaus attraktiv. In diesem Kapitel werden verschiedene Umformverfahren bezüglich der mit ihnen verbundenen Gefügeveränderungen und den damit einhergehenden magnetischen Eigenschaften behandelt.

### 5.1. Kaltumformung und Erholung

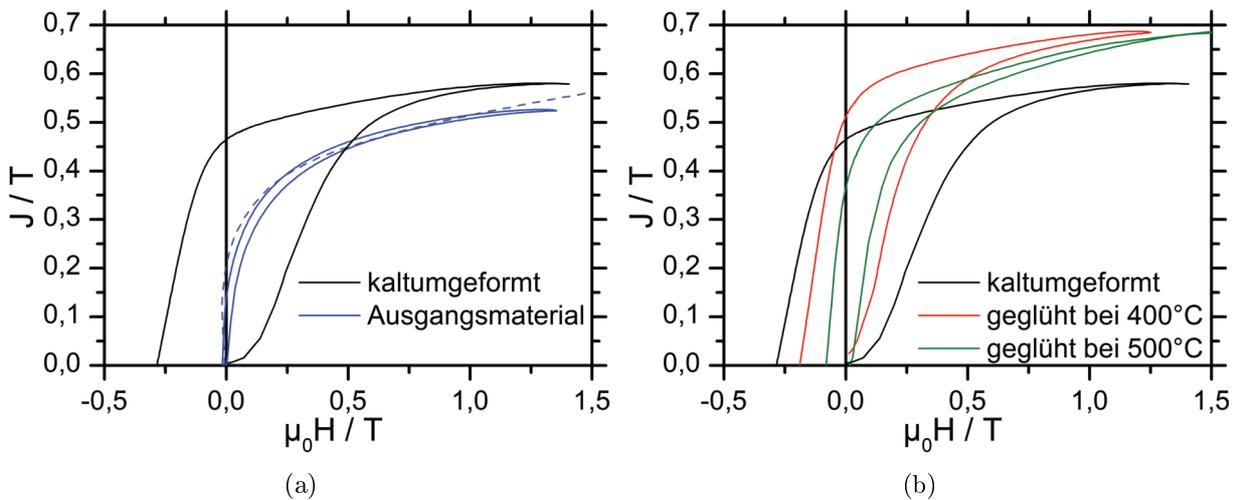
Ein induktionsgeschmolzener Stab mit der Zusammensetzung  $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{46}$  wurde nach der Homogenisierungsglühung während des Abkühlens in  $\tau$  umgewandelt und anschließend in ein Rohr aus austenitischem Stahl positioniert. Die Kaltumformung erfolgte durch Hämmern in 6 Stichen bis zu einem logarithmischen Umformgrad von  $\varphi = 1,1$  bei Raumtemperatur. Ein Übersichtsbild der Probe ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Grundsätzlich weist die intermetallische  $\tau$ -Phase eine begrenzte Kaltumformbarkeit auf. Das zeigt sich in der Bildung von Rissen und Ausbrüchen. Ein nachträgliches Entfernen des Stahlmantels war wegen der Risse nicht möglich. Aus diesem Grund wurden die magnetischen Eigenschaften ausschließlich parallel zur Umformrichtung an einem Permeagraphen gemessen. Neukurve und Entmagnetisierungsast sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Durch die Kaltumformung kann ein deutlich verändertes Magnetisierungsverhalten beobachtet werden (Abb. 5.2 (a)). Das unverformte Ausgangsmaterial (blaue Kurve) weist eine vergleichsweise hohe Anfangsuszeptibilität auf. Ab einem angelegten Feld von etwa 0,75 T steigt die Magnetisierung monoton an. Aufgrund der Messmethode ist die Bestimmung der Sättigungsmagnetisie-



**Abbildung 5.1.:** Mn<sub>54</sub>Al<sub>46</sub> nach dem Hämmern.

ung von isotropen magnetischen Materialien mit großer Kristallanisotropie nicht möglich, da das Maximalfeld des Permeagraphen auf 2,2 T begrenzt ist. Der Verlauf der Polarisation gemäß der PPMS-Messung bis 14 T ist als blaue Strichlinie angedeutet. Die Probe erreicht schließlich eine Sättigungspolarisation von 0,78 T. Bei steigendem angelegten Feld werden die Fe-Polschuhe des Permeagraphen zunehmend gesättigt. Dadurch bleibt die Polarisation der Probe scheinbar konstant und fällt anschließend sogar ab. Für Felder über 1 T gibt der Permeagraph somit nicht die wahre Magnetisierungskurve des kristallographisch isotropen Ausgangsmaterials wieder. Tatsächlich ist davon auszugehen, dass die Sättigungspolarisation nach der Kaltumformung deutlich unter der des Ausgangsmaterials liegt. Dieses Verhalten wurde bereits bei gemahlene Mn-Al- oder Mn-Ga-Pulvern beobachtet [77, 80, 124]. Die Ursache dafür kann eine partielle mechanische Entordnung der Kristallstruktur [77] oder die Bildung von Defekten wie Versetzungen, Antiphasengrenzen oder Zwillingen sein [44, 135, 136]. Beide Vorgänge können die Sättigungspolarisation reduzieren.

Dagegen zeigt der Entmagnetisierungsast der unverformten Probe eine sehr niedrige Remanenz und eine Koerzitivfeldstärke von etwa 20 mT. Durch die Kaltumformung (schwarze Kurve) konnten Koerzitivfeldstärke und Remanenz auf 0,29 T und 0,467 T gesteigert werden. Für die kaltumgeformte Probe ergibt sich ein maximales Energieprodukt von 24 kJ/m<sup>3</sup>. Zudem zeigt die Neukurve eine deutlich reduzierte Anfangsuszeptibilität, was in der Regel mit der Behinderung von Magnetisierungsvorgängen durch Gefügebestandteile, sogenannte Pinning-Zentren, in Verbindung gebracht wird [13]. Die maximale Polarisation



**Abbildung 5.2.:** Permeametermessungen von  $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{46}$  nach Kaltumformung und verschiedenen Wärmebehandlungen: (a) Vergleich zwischen Ausgangsmaterial und umgeformter Probe (die Stichlinie gibt den Verlauf der PPMS-Messung bis 14 T wieder), (b) Einfluss einer anschließenden Wärmebehandlung bei 400 °C bzw. 500 °C.

erreicht 0,58 T und übertrifft scheinbar den Wert des Ausgangsmaterials.

Während der Kaltumformung wird eine beträchtliche Energie im Material als Verformungsenergie gespeichert. Die damit verbundene Erhöhung der inneren Energie des Werkstoffes ist thermodynamisch nicht stabil und somit sind Gefüge- und Eigenschaftsveränderungen im Falle einer Wärmebehandlung im Anschluss an die Umformung wahrscheinlich. Der Einfluss einer nachträglichen Wärmebehandlung auf die magnetischen Eigenschaften wird aus Abbildung 5.2 (b) deutlich. Die Koerzitivfeldstärke wird drastisch reduziert, während die Anfangssuszeptibilität ansteigt. Gleichzeitig steigt die maximale Polarisation an. Die Erholung während der nachträglichen Wärmebehandlung lässt sich auch mittels Differenzkalorimetrie nachweisen. In Abbildung 5.3 sind die DSC-Kurven einer kaltumgeformten Probe gezeigt, die zweimal dem gleichen Heizzyklus unterworfen war. Im ersten Zyklus zeigt die Aufheizkurve zwischen 350 °C und 410 °C eine kleine exotherme Spitze, die den in diesem Temperaturbereich ablaufenden Erholungsvorgang kennzeichnet. Dagegen zeigt die Aufheizkurve im zweiten Zyklus keine Spitze, sondern eine Stufe bei etwa 340 °C, was der Curie-Temperatur entspricht. Sie war im ersten Zyklus nicht sichtbar, was an einer Überlagerung mit der Erholung liegt. Im Gegensatz zu den Heizkurven verlaufen die Abkühlkurven für beide Zyklen nahezu parallel und in beiden Fällen ist der magnetische Phasenübergang im gleichen Temperaturbereich sichtbar. Somit kommt es während der Wärmebehandlung zu einer irreversiblen Festkörperreaktion, die mit einer Reduzierung der inneren Energie des verformten Materials verbundenen ist. Solche Vorgänge können

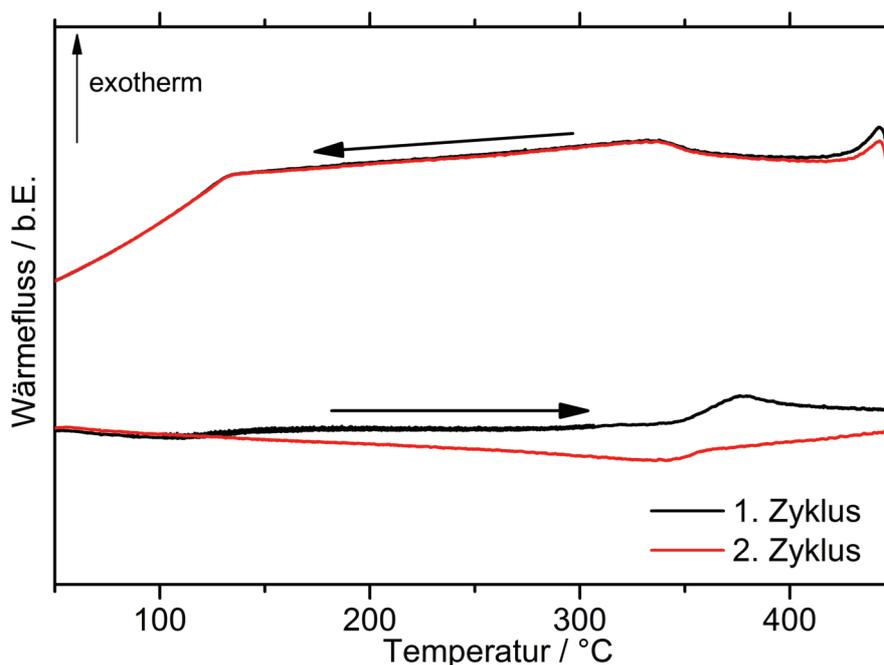
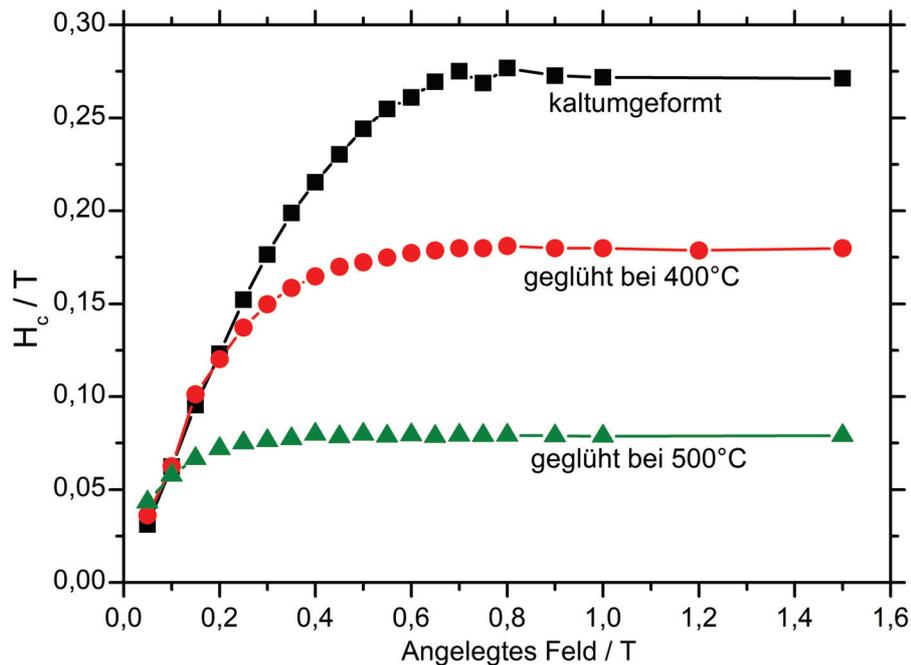


Abbildung 5.3.: DSC-Messung von kaltumgeformtem Material.

grundsätzlich Erholung und Rekristallisation sein [137]. Durch das Ausheilen von Defekten während der Erholung kommt es zum beobachteten Anstieg der Polarisation. Gleichzeitig werden Pinning-Zentren entfernt, wodurch die Anfangssuszeptibilität steigt und die Koerzitivfeldstärke absinkt.

Misst man die Koerzitivfeldstärke innerer Hystereseschleifen in Abhängigkeit vom angelegten Feld, lässt sich daraus ebenfalls eine Aussage zum Magnetisierungsverhalten ableiten. Abbildung 5.4 zeigt den Verlauf für Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen gegläht wurden. Zur Ausbildung der maximalen Koerzitivfeldstärke ist ein äußeres Magnetfeld notwendig, das betragsmäßig größer als der Sättigungswert von  $H_c$  ist und vom Probenzustand abhängt. Gleichzeitig ist es deutlich niedriger als das Anisotropiefeld der  $\tau$ -Phase. Der Verlauf der Koerzitivfeldstärke der inneren Schleifen lässt sich für die unterschiedlichen Zustände jeweils in drei Bereiche unterteilen. Bei niedrigen angelegten Feldern (Bereich I) steigt die Koerzitivfeldstärke linear mit dem angelegten Feld an. In Bereich II erfolgt eine zunehmende Abkehr vom linearen  $H_c$ -Anstieg und die Kurven flachen ab. Im Bereich III ist die wahre Koerzitivfeldstärke erreicht und kann durch eine weitere Erhöhung des äußeren Feldes nicht mehr gesteigert werden. Die Übergänge zwischen den einzelnen Bereichen sind stark vom Probenzustand abhängig. Das lässt sich besonders in Bereich I erkennen, wo der größte Anstieg von  $H_c$  zu verzeichnen ist. Hier weisen die verschiedenen Zustände behandlungsunabhängig den gleichen Verlauf der Form  $H_c = 0,6 \cdot H$  auf. Durch

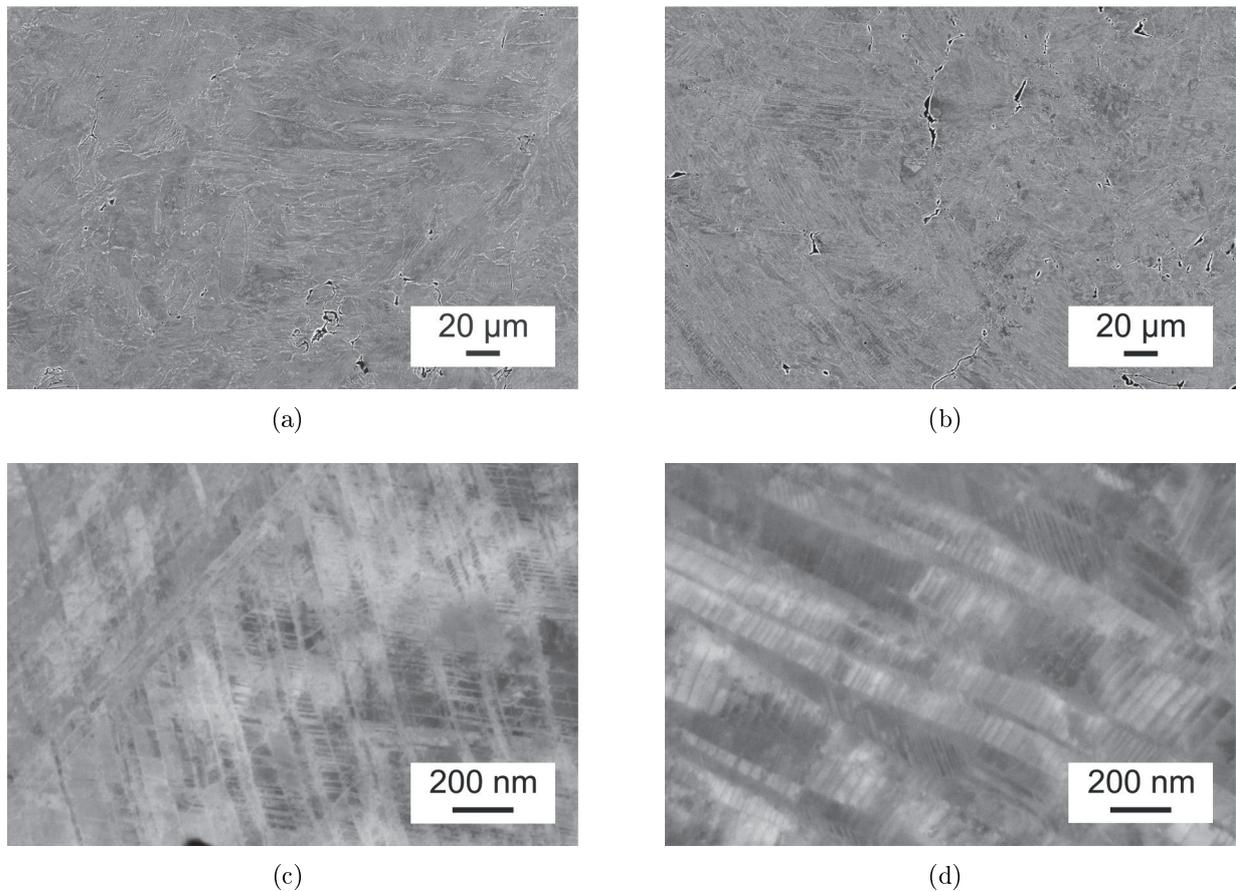


**Abbildung 5.4.:** Einfluss des angelegten Magnetfelds auf die Koerzitivfeldstärke von inneren Hystereseschleifen für unterschiedliche Wärmebehandlungen.

die Wärmebehandlung erfolgt die Abkehr vom linearen  $H_c$ -Anstieg jedoch eher. Gleiches gilt für den Übergang von Bereich II in Bereich III.

Das Magnetisierungsverhalten von Werkstoffen, deren Korngröße über der Eindomänenteilchengröße liegt, wird in der Regel in domänenbildungs- oder domänenwachstums-kontrollierte Vorgänge unterteilt [104]. Im ersten Fall, der zum Beispiel für Nd-Fe-B-Sintermagnete gilt, können sich die magnetischen Domänen im Korn nahezu frei bewegen. Ein Korn, dessen magnetisch leichte Achse in Richtung des angelegten Feldes orientiert ist, wird daher bereits bei kleinen Feldern in den Eindomänenzustand übergehen. Bei der Entmagnetisierung wird ein Korn in den Multidomänenzustand übergehen, sobald sich die ersten entgegengesetzt magnetisierten Domänen gebildet haben. Um eine hohe Koerzitivfeldstärke in diesen Materialien zu erzeugen, muss die Bildung von neuen Domänen solange wie möglich verhindert werden.

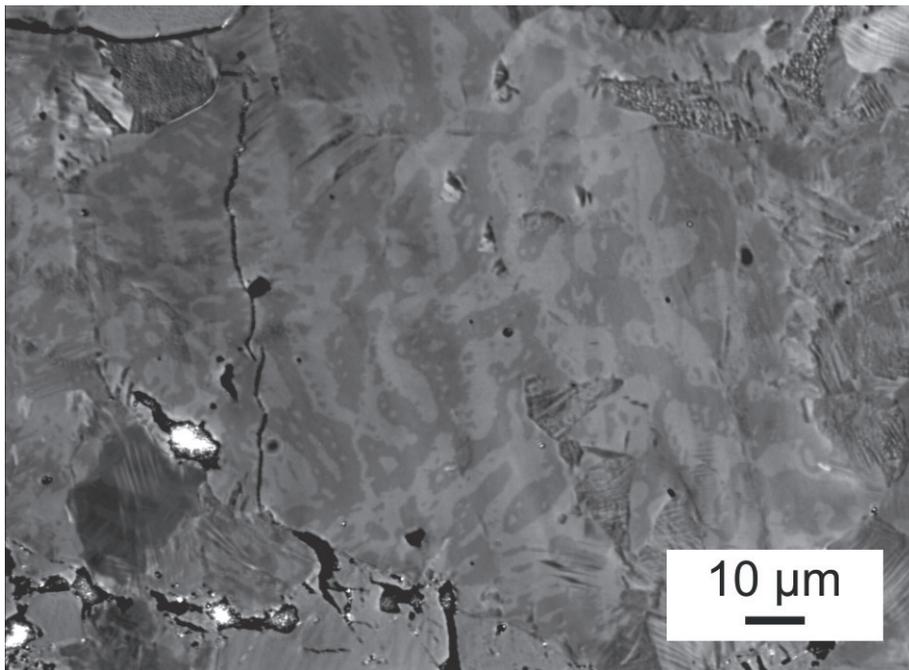
Ist das Magnetisierungsverhalten durch die Domänenbildung bestimmt, steigt die Koerzitivfeldstärke der inneren Hysteresekurven sprunghaft auf den Sättigungswert bereits bei Feldern, die deutlich kleiner als die endgültige Koerzitivfeldstärke sind [22]. Ist das Magnetisierungsverhalten dagegen durch das Domänenwachstum dominiert, steigt die Koerzitivfeldstärke kontinuierlich mit steigendem Feld an. Grund dafür ist die eingeschränkte Domänenbewegung innerhalb der Körner, da verschiedene Gefügebestandteile energetische Senken für magnetische Domänenwände darstellen. Kaltumgeformtes und anschließend



**Abbildung 5.5.:** Gefüge von  $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{46}$  nach der Kaltumformung (a,c) und einer anschließenden Wärmebehandlung bei  $500\text{ °C}$  (b,d).

wärmebehandeltes  $\tau$ - $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{46}$  zeigt keinen Sprung im Verlauf der Koerzitivfeldstärke bei Feldern, die deutlich niedriger sind als die endgültige Koerzitivfeldstärke (Abb. 5.4) Stattdessen steigt  $H_c$  kontinuierlich an. Auch wenn keine detaillierten Domänenuntersuchungen an den kaltumgeformten Proben durchgeführt wurden, kann wegen des hier beobachteten Verhaltens von einer Behinderung des Domänenwachstums bzw. der Blochwandbewegung ausgegangen werden. Das legt auch die Form der Neukurve mit ihrer niedrigen Anfangsuszeptibilität nahe. Das identische Verhalten der unterschiedlich behandelten Proben in Bereich I wird dabei so interpretiert, dass grundsätzlich die gleichen Pinning-Zentren in den verschiedenen Proben vorliegen, sie sich jedoch in Anzahl oder Haltekraft unterscheiden.

In Abbildung 5.5 sind die Gefüge nach der Kaltumformung bzw. nach einer anschließenden Wärmebehandlung gegenübergestellt. Die Übersichtsbilder (Abb. 5.5 (a) und (b)) lassen keine Körner erkennen, wie es für das Ausgangsmaterial der Fall war (siehe Abb. 4.1 (e)). Bei genauerer Untersuchung wird jedoch in beiden Zuständen ein vielfach verzwilligtes



**Abbildung 5.6.:** Lichtmikroskopisches Bild in Kerr-Kontrast von kaltumgeformtem  $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{46}$ . Die Kerr-Aufnahme wurde von Dr. Thielsch angefertigt.

Gefüge sichtbar. Dieses besteht aus Makrozwillingen mit einem Abstand von etwa 100 bis 200 nm, die wiederum Mikrozwillinge mit einem Abstand von 20 bis 30 nm enthalten. Im Falle der Wärmebehandlung bei 500 °C ist keine mit Rekristallisation verbundene Bildung neuer Körner sichtbar. Auch wenn keine klassischen Körner zu erkennen sind, so gibt es trotzdem mikrostrukturelle Einheiten, die eine makroskopisch einheitliche Orientierung aufweisen. Das wird in Abbildung 5.6 in einem lichtmikroskopischen Bild im Kerr-Kontrast deutlich. Die Domänen haben eine Ausdehnung, die deutlich die Abstände der Mikro- und Makrozwillingsbänder übersteigt. Es scheint über die Zwillingsgrenzen hinweg zu einer magnetischen Wechselwirkung zu kommen, die für die Ausbildung des Domänenmusters verantwortlich ist.

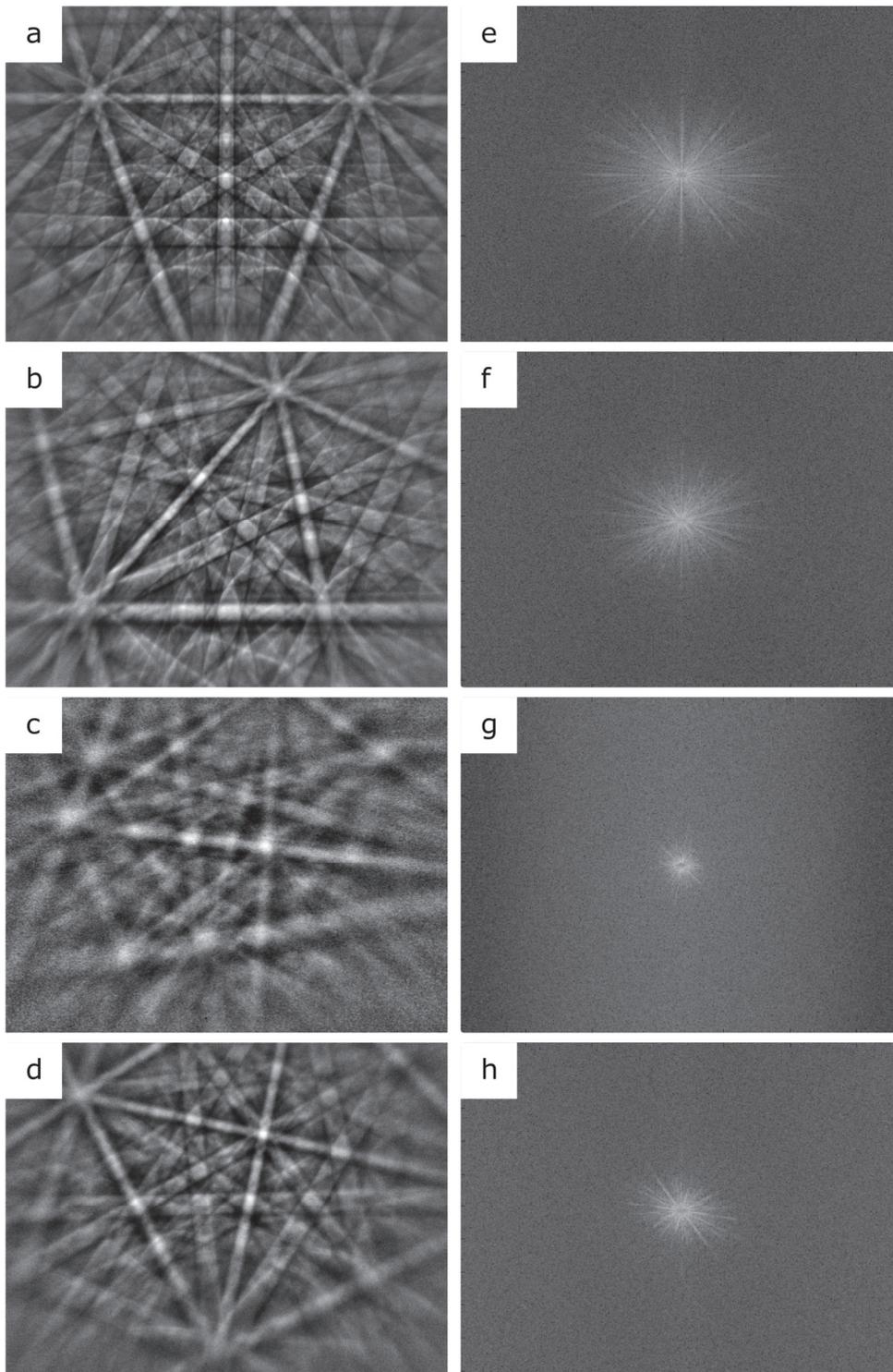
Obwohl das Gefüge in beiden Zuständen ähnlich erscheint, weist das Magnetisierungsverhalten deutliche Unterschiede auf. Die hohe Zwillingdichte an sich scheint nicht für die Erhöhung der Koerzitivfeldstärke verantwortlich zu sein. Es müssen andere Gefügebestandteile vorhanden sein, die nicht direkt mit Rasterelektronenmikroskopie abbildbar, aber für die beobachteten Eigenschaftsveränderungen verantwortlich sind.

Aus der DSC-Messung (Abb. 5.3) wurde deutlich, dass ein Erholungsvorgang während des Heizens im ersten Zyklus auftritt. Erholungsvorgänge sind bei Metallen und Legierungen meist mit der Annihilation und der Umlagerung von Versetzungen verbunden, wodurch sich die innere Energie des verformten Materials reduziert [137]. Somit ist davon

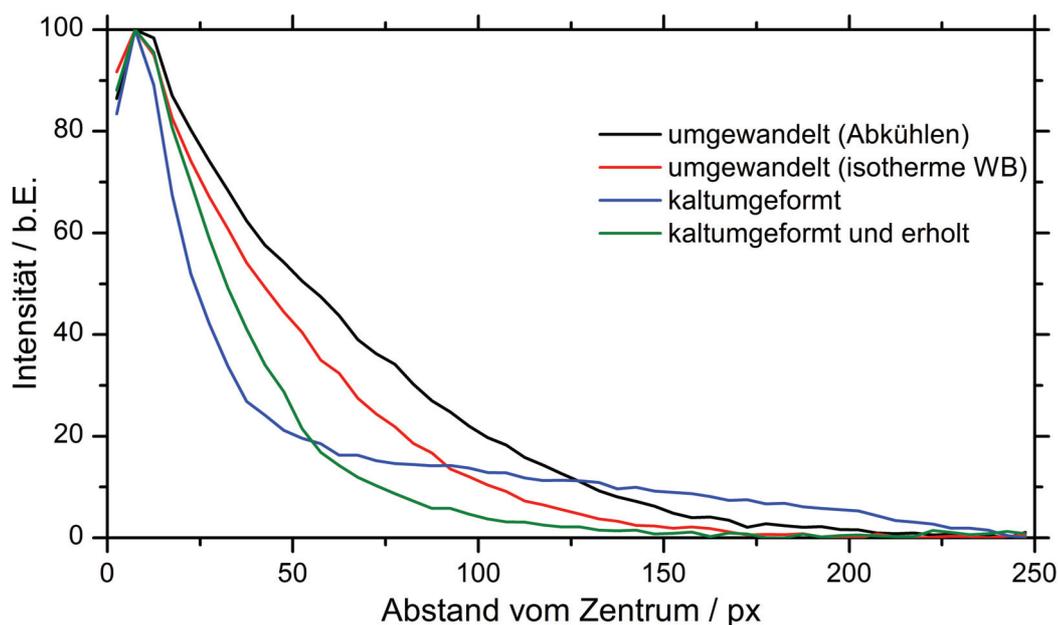
auszugehen, dass die Versetzungsstruktur nach Kaltumformung und nach anschließender Wärmebehandlung unterschiedlich ist, auch wenn noch keine Rekristallisation eingetreten ist. Der Nachweis von Versetzungen erfolgt entweder mit der Ätzgrübchenmethode oder durch TEM [129], während eine Beobachtung von Versetzungen mit dem Rasterelektronenmikroskop ohne spezielle Messanordnung nicht möglich ist. Wie bereits in Abschnitt 4.3 diskutiert wurde, erzeugen Versetzungen geringe Änderungen der Kornorientierung. Diese lassen sich mit EBSD detektieren, wodurch die lokale Dichte an geometrisch notwendigen Versetzungen abgebildet werden kann. Als alternativer Ansatz zur Bestimmung der Versetzungsdichte kann das Aussehen der Kikuchi-Beugungsbilder direkt analysiert werden. Die Bandbreite im Beugungsbild ist proportional zum Netzebenenabstand. Versetzungen führen wegen der mit ihnen verbundenen Gitterdehnungen zu lokalen Abweichungen vom Gleichgewichtsabstand. Ähnlich der Reflexverbreiterung im Röntgenbeugungsbild wird in den Kikuchi-Bildern eine Verbreiterung der Bänder beobachtet [138].

Die Abbildungen 5.7 (a)-(d) zeigen eine Auswahl von repräsentativen Kikuchi-Beugungsbildern für verschiedene Probenzustände. Es sind deutliche Unterschiede in der Bildqualität, der Anzahl der aufgelösten Bänder und deren Schärfe sichtbar. Im Beugungsbild nach der Phasenbildung während des Abkühlens aus dem  $\varepsilon$ -Gebiet (Abb. 5.7 (a)) sind viele Bänder gut aufgelöst sichtbar. Erfolgt die Phasenbildung während der isothermen Wärmebehandlung (Abb. 5.7 (b)) ist das Beugungsbild ebenfalls gut aufgelöst. Die Bänder sind jedoch etwas diffuser. Die Kaltumformung hat dagegen eine erhebliche Reduzierung der Bildqualität zur Folge (Abb. 5.7 (c)). Die Bänder sind hier sehr unscharf und es sind deutlich weniger Bänder erkennbar. Wegen der Bildung des vielfach verzwilligten Gefüges während der Kaltumformung können darüber hinaus Bänder verschieden orientierter Zwillingsvarianten in einem Beugungsbild auftreten. Dies ist auch sehr wahrscheinlich, da die kleinstmögliche Schrittweite der EBSD-Messung bei etwa 50 nm und somit über dem Abstand der Mikrozwillinge von 20 bis 30 nm liegt. Die Erholungswärmebehandlung im Anschluss an die Kaltumformung geht mit einer deutlichen Verbesserung der Beugungsbildqualität (Abb. 5.7 (d)) einher. Trotz der Erhöhung der Bandschärfe wird die ursprüngliche Qualität des Beugungsbildes nicht erreicht.

Verschiedene Kriterien zur Bewertung der Beugungsbildqualität wurden bereits diskutiert [139, 140, 141]. Sie beruhen in der Regel auf der zweidimensionalen Schnellen Fourier Transformation des Kikuchi-Beugungsbildes. Diese sind in den Abbildungen 5.7 (e)-(h) für die verschiedenen Zustände dargestellt. Die Ausdehnung des zentralen Sterns kann zur Bewertung der Bildqualität herangezogen werden, da seine Ausdehnung von der Schärfe der Bild-details abhängt. Zur Ermittlung eines Wertes für die Qualität des Kikuchi-Beugungsbildes wurde die radiale Intensitätsverteilung der zweidimensionalen Schnellen Fourier Transfor-



**Abbildung 5.7.:** Vergleich von repräsentativen Kikuchi-Beugungsbildern (a-d) und deren Schneller Fourier Transformation (e-h) von unterschiedlichen Probenzuständen: (a),(e) umgewandelt während des Abkühlens, (b),(f) umgewandelt während einer isothermen Wärmebehandlung, (c),(g) umgewandelt während des Abkühlens und anschließend kaltverformt, (d),(h) umgewandelt während des Abkühlens, kaltverformt und erholt.



**Abbildung 5.8.:** Radiales Intensitätsprofil der zweidimensionalen Schnellen Fourier Transformation.

mation berechnet. Sie ist in Abbildung 5.8 dargestellt und zeigt vom Zentrum ausgehend einen exponentiellen Abfall. Eine einfache Möglichkeit, die Qualität des gesamten Bildes zu bewerten, besteht in der Bestimmung der Halbwertsbreite des Intensitätsprofils. Gegenüber der Betrachtung einzelner Bänder [139] bzw. dem Vergleich eines Bereiches nahe des Sternzentrums mit dem Untergrundlevel [141] hat die Halbwertsbreitenbestimmung den Vorteil, sämtliche Bänder des Beugungsbildes zu berücksichtigen und dabei unabhängig von der Intensität des Untergrundes zu sein. Letzteres ist besonders wichtig, da die Untergrundintensität zwischen verschiedenen Proben variieren kann und somit nur einen Vergleich der Bildqualität in einer Probe ermöglicht. Ein solches Verfahren kann beispielsweise zur Unterscheidung von verformten und rekristallisierten Bereichen genutzt werden.

Eine große Halbwertsbreite ist gleichbedeutend mit einer guten Qualität des Beugungsbildes. In Abbildung 5.9 sind die bestimmten Halbwertsbreiten über den verschiedenen Probenzuständen aufgetragen. Zur Bestimmung dieser Werte wurden jeweils 2500 Einzelbilder gespeichert und durch ein speziell hierfür geschriebenes Programm mit der Mathematiksoftware Matlab automatisch ausgewertet. Die Fehlerbalken im Diagramm entsprechen der Standardabweichung der Halbwertsbreite des jeweiligen Probenzustandes. Darüber hinaus ist auch die Koerzitivfeldstärke der Darstellung hinzugefügt. Die Halbwertsbreite ist maximal, falls  $\tau$  während der Abkühlung aus dem  $\varepsilon$ -Gebiet gebildet wurde. Das entspricht

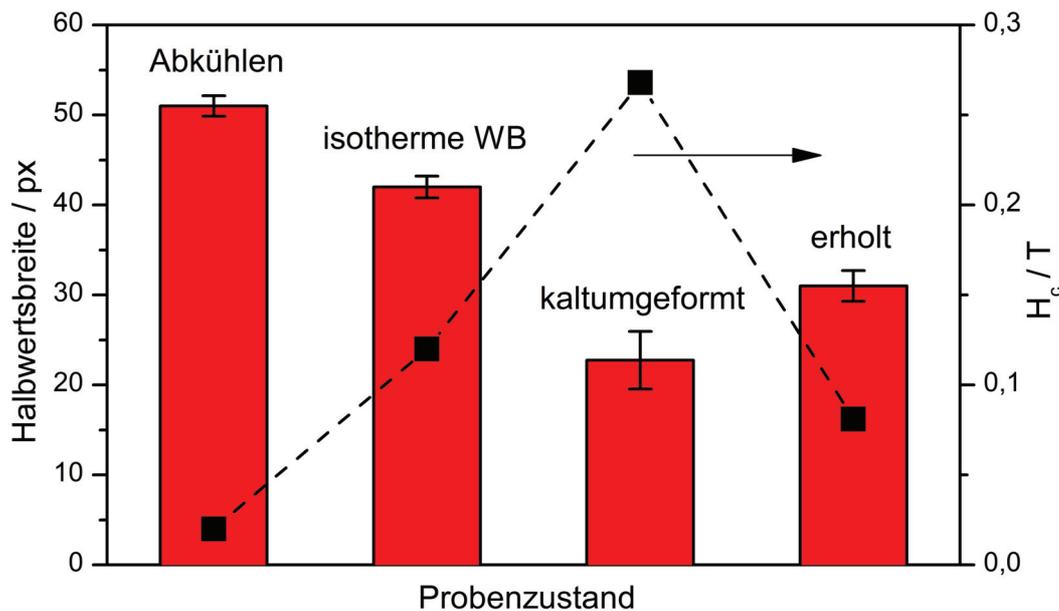


Abbildung 5.9.: Halbwertsbreite des Intensitätsprofils für die verschiedenen Probenzustände

folglich der höchsten Kikuchi-Beugungsbildqualität. Gitterverzerrungen, die mit der Präsenz von Versetzungen einhergehen, sind gering. Die Koerzitivfeldstärke dieses Zustandes ist mit  $0,02 T$  am niedrigsten. Erfolgt die Phasenbildung dagegen während einer isothermen Wärmebehandlung, ist die Bandschärfe etwas reduziert, was sich in einer geringeren Halbwertsbreite widerspiegelt. Die Koerzitivfeldstärke ist dagegen mit  $0,12 T$  deutlich erhöht. In Abbildung 4.17 konnte bereits mit Hilfe der lokalen Fehlorientierung gezeigt werden, dass die Versetzungsdichte vom Weg der Phasenbildung abhängt.

Kaltumformung führt zu einer drastischen Reduzierung der Bandschärfe durch den Einbau von Versetzungen ins Gefüge. Die Bildqualität wird erheblich abgesenkt und die Halbwertsbreite hat den niedrigsten Wert aller untersuchten Materialzustände. Auf der anderen Seite ist die Koerzitivfeldstärke hier mit  $0,29 T$  am höchsten. Eine Wärmebehandlung im Anschluss an die Kaltumformung geht mit einer Reduzierung der Koerzitivfeldstärke auf  $0,08 T$  einher. Das Kikuchi-Beugungsbild zeigt eine deutlich verbesserte Qualität, was durch die gestiegene Halbwertsbreite im radialen Intensitätsprofil deutlich wird. Die Bestimmung der Halbwertsbreite aus der zweidimensionalen Schnellen Fourier-Transformation des Beugungsbildes liefert somit einen verlässlichen Messwert für die subjektiv wahrgenommene Verschlechterung der Beugungsbildqualität.

Die Gitterdehnungen, die zur Verschlechterung der Bandschärfe führen, werden vorrangig durch Versetzungen erzeugt. Das Auftreten von Kikuchi-Bändern mehrerer unterschiedlich

orientierter Kristallite oder Zwillingsvarianten des vielfach verzwilligten Gefüges innerhalb eines Beugungsbildes beeinflussen die Qualität dagegen kaum. Im Anhang ist der Einfluss der schrittweisen Überlagerung von zwei unterschiedlich orientierten Kristallen dargestellt (Abbildungen A.3 und A.4). Außerdem hat die Orientierung der Kristallite keinen signifikanten Einfluss auf die Qualität der EBSD-Beugungsbilder (siehe Abbildung A.5).

Der Unterschied in der Koerzitivfeldstärke zwischen den beiden unterschiedlichen Umwandlungsrouten, während des Abkühlens aus dem  $\varepsilon$ -Gebiet bzw. während einer isothermen Wärmebehandlung, lässt sich mit Kornfeinung und der erhöhten Versetzungsdichte im Falle der Phasenbildung während der isothermen Wärmebehandlung erklären (siehe Kapitel 4). Dagegen weisen die kaltumgeformten und nachträglich erhaltenen Proben scheinbar ein vergleichbares vielfachverzwilligtes Gefüge auf. Allerdings konnte durch Bestimmung der Qualität der EBSD-Beugungsbilder gezeigt werden, dass beide Zustände eine unterschiedliche Versetzungsdichte aufweisen. Der Erholungsvorgang ist durch eine Annihilation von Versetzungen und die Anordnung von Versetzungen in energetisch günstigeren Netzwerken (Polygonisation) gekennzeichnet. Dadurch reduzieren sich die Gitterdehnungen und die EBSD-Beugungsbildqualität steigt.

Versetzungen haben einen bedeutenden Einfluss auf die Koerzitivfeldstärke von weichmagnetischen Werkstoffen [142, 143, 144]. Ihre Spannungsfelder erzeugen einen Beitrag zur Anisotropie (Spannungsanisotropie) des Werkstoffes über eine magneto-elastische Wechselwirkung. Im Mikromagnetismus wird der Einfluss von Versetzungen auf die Koerzitivfeldstärke durch folgende Gleichung berücksichtigt [145]:

$$H_c = konst.Gb\lambda\delta_0^{1/2}N^{1/2} \quad (5.1)$$

Dabei stellen  $G$  den Schubmodul und  $b$  den Burgersvektor dar. Der Parameter  $\delta_0$  steht mit der Domänenwanddicke einer Blochwand  $\delta_{BW}$  über  $\delta_{BW} = \pi\delta_0$  in Zusammenhang, womit sich  $\delta_0 = (\frac{A}{K_1})^{1/2}$  ergibt. Aus Gleichung (5.1) wird deutlich, dass Versetzungen nur dann einen Einfluss auf die Koerzitivfeldstärke haben, wenn die Blochwand breit ist, also das Verhältnis von Austauschkonstante zu Kristallanisotropie entsprechend groß ist. Die Forderung ist für Fe, Ni und Co gut erfüllt. Für Materialien mit großer Kristallanisotropie sollte der Einfluss von Versetzungen für realistische Versetzungsdichten dagegen sehr klein sein. Die Modellvorstellung berücksichtigt ausschließlich den magnetostriktiven Beitrag [146, 147], während lokale Veränderungen der magnetischen Eigenschaften durch Gitterverzerrungen in Nachbarschaft der Versetzungen nicht erfasst werden. Diese können aber ebenfalls Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften haben [148].

Das c/a-Verhältnis beträgt für  $\tau$ -MnAl je nach Legierungszusammensetzung zwischen 0,91 und 0,925. Damit sind die  $\{111\}$ -Ebenen analog zur kfz-Zelle die dichtestgepackten Ebenen und somit Gleitebenen mit den  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen als Gleitrichtungen. Die Burgersvektoren sind  $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ . Im Gegensatz zur kfz-Zelle sind die  $\langle 110 \rangle$ - und  $\langle 101 \rangle$ -Richtungen nicht kristallographisch äquivalent.  $\langle 110 \rangle$  stellt einen Translationsvektor des Kristallgitters dar und die damit verbundene Versetzung  $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$  ist eine perfekte Versetzung. Versetzungen mit einem Burgersvektor von  $\frac{1}{2}\langle 101 \rangle$  wären kürzer und damit energetisch günstiger, da die Energie einer Versetzung proportional zum Quadrat ihres Burgersvektors ist ( $E \sim \frac{Gb^2}{4\pi}$ ). Allerdings ist  $\langle 101 \rangle$  kein Translationsvektor des Gitters und die Bewegung einer solchen Versetzung durch den Kristall führt zur Zerstörung der atomaren Ordnung. Dadurch wird eine Antiphasengrenze erzeugt. Eine zweite Versetzung vom Typ  $\frac{1}{2}\langle 101 \rangle$  ist zusätzlich notwendig, um die atomare Ordnung wieder herzustellen. Diese Anordnung, bestehend aus zwei Versetzungen vom Typ  $\frac{1}{2}\langle 101 \rangle$ , zwischen denen sich eine Antiphasengrenze befindet, wird als Superversetzung bezeichnet. Sie sind energetisch weniger günstig und ihre Dichte sollte daher deutlich kleiner als die der perfekten Versetzungen sein. Die Dehnungsfelder um eine Stufenversetzung mit einem Burgersvektor von  $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$  führen lokal zu einer Volumenänderung:

$$\frac{\Delta V}{V} = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz} \quad (5.2)$$

Die Komponente  $\varepsilon_{zz}$  des Dehnungstensors ist dabei null. Die beiden verbliebenen Normaldehnungen  $\varepsilon_{xx}$  und  $\varepsilon_{yy}$  wurden für eine Stufenversetzung mit  $b = \frac{1}{2}\langle 110 \rangle$  für  $\tau$ -Mn<sub>54</sub>Al<sub>46</sub> ( $a = 3,922 \text{ \AA}$  und  $c = 3,575 \text{ \AA}$ ) berechnet und sind in den Abbildungen 5.10 (a) und (b) dargestellt. Daraus ergibt sich nach Gleichung (5.2) die in Abbildung 5.10 (c) gezeigte Volumenänderung des Gitters um die Versetzung. Für die Berechnung wurde der Versetzungskern mit einem Radius des doppelten Burgersvektors ( $5,5 \text{ \AA}$ ) angenommen. Es ergeben sich Kompressions- und Expansionszonen oberhalb und unterhalb der eingeschobenen Halbebene. Der maximale Betrag der Volumenänderung ist etwa 4,5%, dieser relaxiert aber rasch mit zunehmendem Abstand vom Versetzungskern, sodass nach 5 nm bereits 95% der Gitterdehnungen abgeklungen sind. Für eine realistische Versetzungsdichte von  $\rho = 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  ergibt sich dagegen ein Abstand von über 100 nm zwischen 2 Versetzungen.

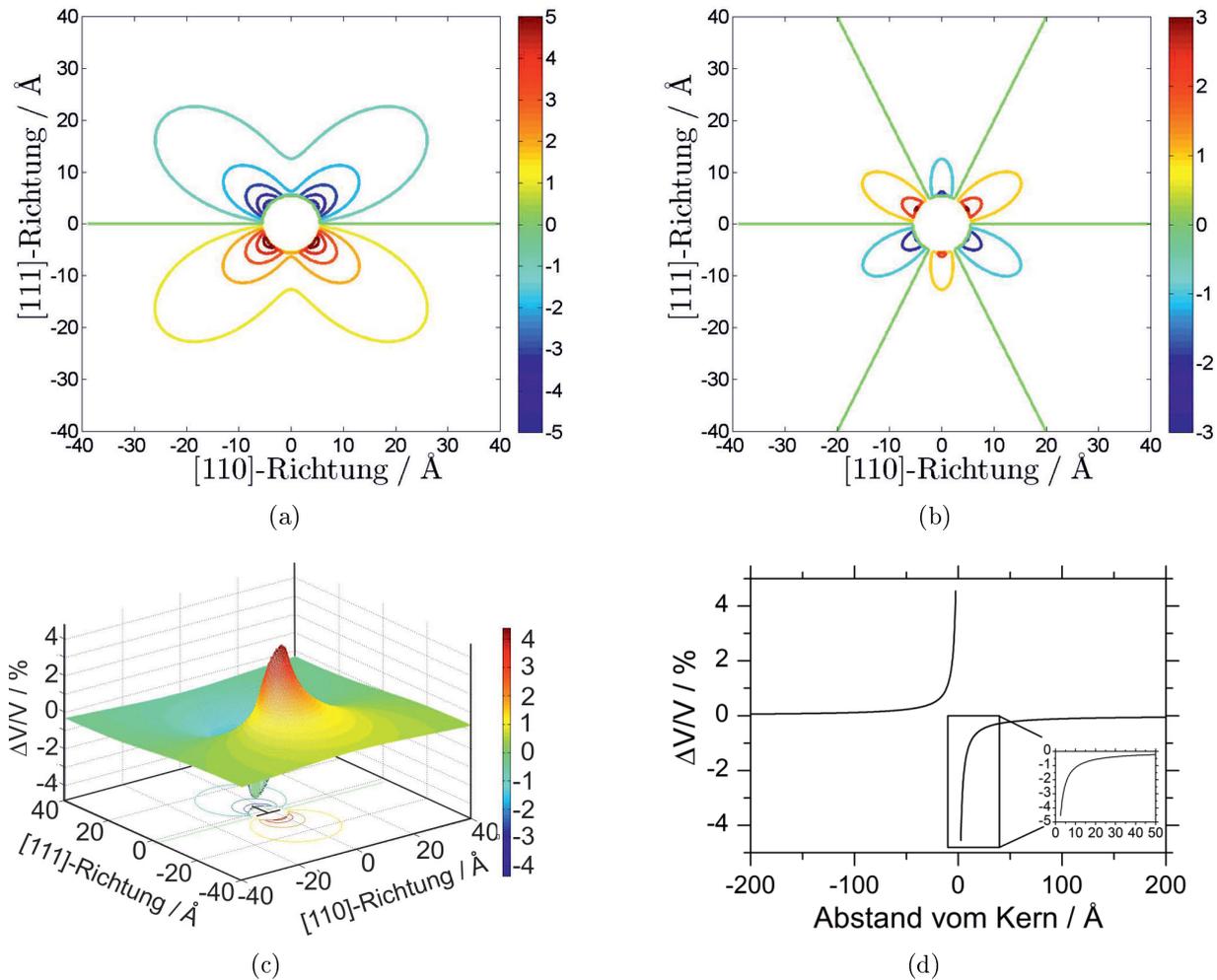
Die Komponenten  $\varepsilon_{xx}$  und  $\varepsilon_{yy}$  des Dehnungstensors sind zwar in sich symmetrisch, weisen aber einen unterschiedlichen Verlauf auf. Für die hier diskutierte Stufenversetzung entspricht die  $[110]$ -Richtung der x-Richtung und die  $[111]$ -Richtung der y-Richtung. Hieraus lässt sich die lokale Änderung der Gitterparameter a und c sowie des c/a-Verhältnisses abschätzen. Auf Grund des unterschiedlichen Verlaufs der beiden Normalkomponenten des

Dehnungstensors ist die Änderung der Gitterparameter nicht gleich. In der Kompressionszone wird die a-Achse immer gestaucht, während es möglich ist, dass sich dort die c-Achse geringfügig verlängert. Da der a-Gitterparameter weitaus stärker von der Gitterverzerrung betroffen ist, kommt es lokal zu einer deutlichen Änderung des c/a-Verhältnisses. Durch die unterschiedliche Änderung der Gitterparameter erfolgt auch eine Veränderung der atomaren Abstände und der Koordination. Übersteigt das c/a-Verhältnis 1, sind die Mn-Mn-Abstände kürzer als die Mn-Al-Abstände. In diesem Fall sind Mn-Atome in nächster Koordination von 4 Mn-Atomen statt von 8 Al-Atomen umgeben. Dadurch sollte auch die magnetische Kopplung zwischen den Mn-Atomen beeinflusst werden.

Der Abstand der Atome innerhalb eines Untergitters wird vorrangig vom a-Gitterparameter bestimmt, während der c-Gitterparameter den Abstand der beiden Untergitter definiert. Da die a-Achse deutlich stärker gedehnt bzw. gestaucht wird, werden die Abstände zwischen den Atomen des gleichen Untergitters stärker beeinflusst. Im unverzerrten Fall beträgt der Atomabstand im Untergitter  $2,773 \text{ \AA}$ , der Abstand von Atomen auf unterschiedlichen Untergittern dagegen  $2,653 \text{ \AA}$ . Für den hier diskutierten Fall variieren die Abstände der Atome in einem Untergitter (z. B. die Abstände zwischen den Mn-Atomen) aber zwischen  $2,614$  und  $2,932 \text{ \AA}$ , die Abstände zwischen den beiden Untergittern dagegen nur zwischen  $2,620$  und  $2,693 \text{ \AA}$ .

Der Einfluss der kristallographischen Parameter auf die magnetischen Eigenschaften war bereits Gegenstand verschiedener theoretischer Arbeiten. Diese Studien befassten sich mit der Bedeutung der Nachbarschaftsverhältnisse auf die magnetische Kopplung [44], mit dem Einfluss des c/a-Verhältnisses auf das magnetische Moment und die Anisotropiekonstante [135] sowie mit dem Einfluss von Zellvolumen und Mn-Mn-Abstand auf Austauschintegrale und magnetische Mn-Momente [136]. In allen Fällen wird den kristallographischen Eigenschaften eine fundamentale Bedeutung auf die magnetischen Eigenschaften zugeschrieben. Da die kristallographischen Eigenschaften lokal durch Versetzungen erheblich beeinflusst werden, ist eine Abweichung der intrinsischen magnetischen Eigenschaften vom ungestörten Probevolumen wahrscheinlich. Diese Vermutung wird durch die Tatsache gestützt, dass die Zugabe von Kohlenstoff das c/a-Verhältnis erhöht und zu einer Volumenzunahme von 1 % führt [66]. Damit ist eine deutliche Reduzierung der Curietemperatur um  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  [7] und eine Erhöhung des magnetischen Moments der Mn-Atome verbunden [70]. Durch Kernspinresonanzspektroskopie wurde gezeigt, dass Kohlenstoff die elektronischen Eigenschaften von  $\tau$  nicht beeinflusst und die C-Atome ausschließlich die kristallographischen Eigenschaften ändern [149].

Weichen die intrinsischen magnetischen Eigenschaften von  $\tau$  in Folge der Dehnungsfelder um Versetzungen von denen einer unverformten Probe ab, entstehen magnetische Inhomogenitäten.



**Abbildung 5.10.:** Normaldehnungen des Dehnungstensors (a)  $\varepsilon_{xx}$  und (b)  $\varepsilon_{yy}$  einer Stufenversetzung mit  $b=1/2\langle 110 \rangle$  für  $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{46}$ , (c) resultierende Volumenänderung um die Stufenversetzung, (d) Profil der Volumenänderung.

genitäten mit einer Größe von einigen Nanometern. Wenn sie als mögliche Pinningzentren die Magnetisierungsvorgänge behindern, erklärt sich so die niedrige Anfangsuszeptibilität und die hohe Koerzitivfeldstärke. In Folge der Kristallerholung wird die Versetzungsdichte reduziert, wodurch die Gitterverzerrungen abnehmen. Gleichzeitig bleibt das vielfach verzwilligte Verformungsgefüge erhalten. Damit ist eine Reduzierung der Koerzitivfeldstärke verbunden. Die Ergebnisse unterstützen somit die Schlussfolgerung, dass Versetzungen eine wesentliche Bedeutung für die magnetische Härte von kaltverarbeiteten  $L_{10}$ -geordneten  $\text{MnAl}$  haben. Dagegen tragen Zwillinge, die im kaltverformten und erholten Gefüge in großer Zahl vorhanden sind, nur geringfügig zu einer Erhöhung von  $H_c$  bei, obwohl auch sie eine Behinderung der Magnetisierungsvorgänge darstellen [150].

## 5.2. Warmumformung

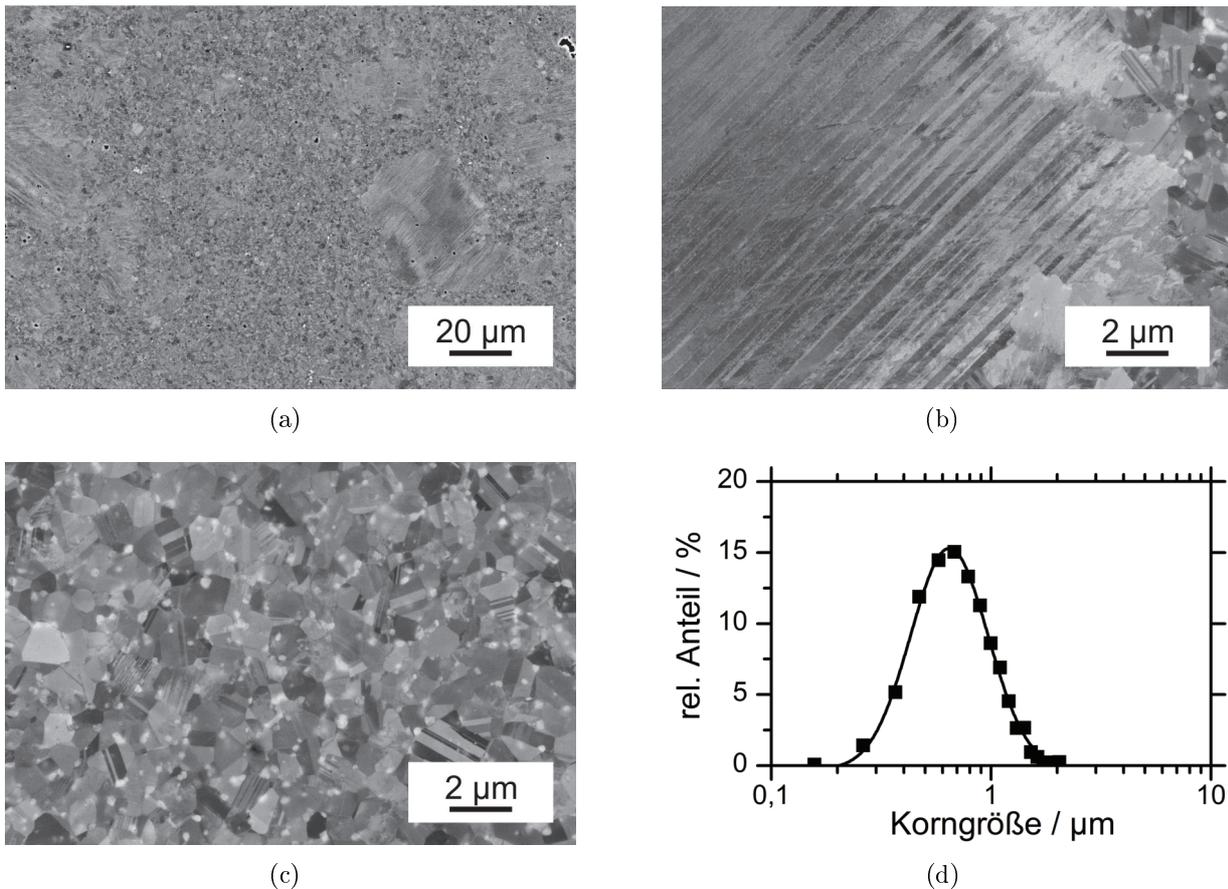
Als Alternative zur Kaltumformung sind verschiedene Warmumformverfahren denkbar. Metallische Werkstoffe weisen oft eine verbesserte Umformbarkeit bei erhöhten Temperaturen auf, wodurch auch sonst spröde Materialien umformbar werden können. Durch die simultane Wirkung von Wärmebehandlung und plastischer Verformung können Gefügestände eingestellt werden, die besondere Eigenschaften zeigen. Dann spricht man von thermomechanischer Behandlung. In diesem Abschnitt werden die Herstellung texturierter Magnete im Zuge einer Warmumformung und das damit einhergehende Gefüge diskutiert. Dabei kamen die beiden Umformverfahren Fließpressen und Zylinderstauchen zur Anwendung.

### 5.2.1. Fließpressen

Das Gefüge von  $\tau$ -Mn<sub>53</sub>Al<sub>45</sub>C<sub>2</sub> nach dem Fließpressen ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Im Übersichtsbild sind zwei markante Gefügebestandteile unterscheidbar. Zum einen gibt es stark verzwilligte Bereiche des Verformungsgefüges, die sehr dem Zustand nach der Kaltumformung ähneln (siehe Abbildung 5.5). Daneben existieren Gebiete mit kleinen Körnern, die sich während der Umformung durch dynamische Rekristallisation gebildet haben. Das Vorhandensein des Verformungsgefüges zeigt an, dass die dynamische Rekristallisation nicht abgeschlossen ist. Zwischen den rekristallisierten Körnern gibt es helle  $\beta$ -Mn-Ausscheidungen. Ihr Erscheinen markiert die erste Stufe der  $\tau$ -Zersetzung. Innerhalb der rekristallisierten Körner, die zum Teil Zwillinge aufweisen, sowie im Verformungsgefüge werden dagegen keine  $\beta$ -Ausscheidungen beobachtet.

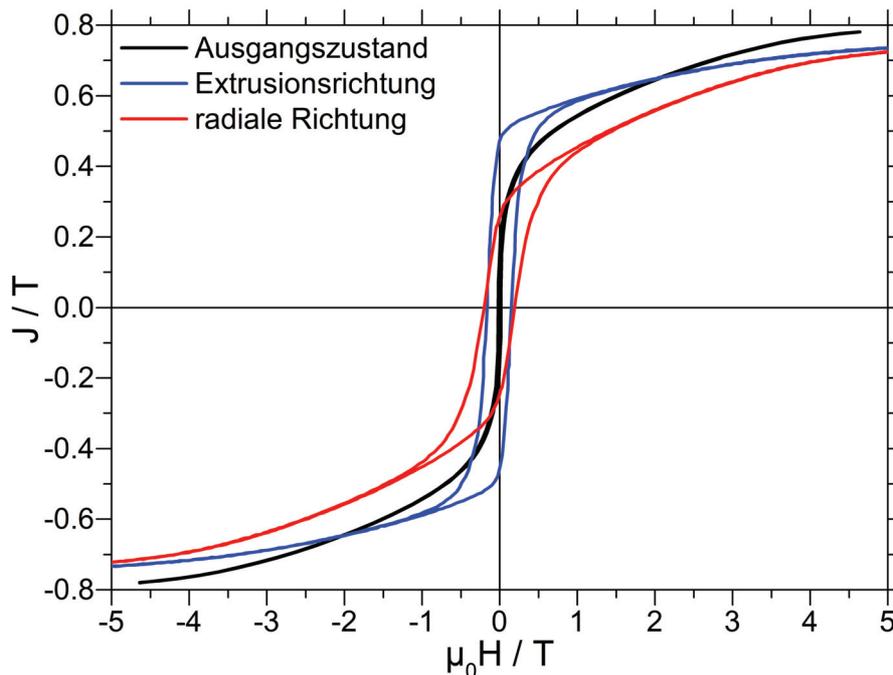
Die Größe der dynamisch rekristallisierten Körner wurde mittels Linienschnittverfahren bestimmt und es ergibt sich eine mittlere lineare Korngröße von  $(0,69 \pm 0,05) \mu\text{m}$ . Somit kommt es zu einer erheblichen Kornfeinung gegenüber dem unverformten Ausgangszustand. In Abbildung 5.11 (d) ist die Korngrößenverteilung dargestellt. Sie gibt den linearen Anteil einer Korngrößenfraktion an der Gesamtsehnenlänge aller gemessenen Fraktionen wieder. Die Verteilung kann in guter Näherung mit einer logarithmischen Normalverteilung angepasst werden (als schwarze Linie dargestellt), was für ein Gefüge mit polyedrischen Körnern üblich ist.

Abbildung 5.12 zeigt magnetische Hysteresekurven von  $\tau$  nach dem Fließpressen in Pressrichtung und in radialer Richtung. Zusätzlich ist die Kurve des unverformten Ausgangsmaterials dargestellt. Durch die Umformung kommt es zu einer deutlichen Veränderung der magnetischen Eigenschaften. Infolge der Umformung verhält sich die Probe magnetisch anisotrop, wobei die Extrusionsrichtung mit einer Remanenz von 0,47 T der leichten Rich-



**Abbildung 5.11.:** Gefüge von  $\gamma$ -Mn<sub>53</sub>Al<sub>45</sub>C<sub>2</sub> nach Fließpressen bei 680 °C mit einem Umformgrad von 1,38: (a) Übersichtsbild, (b) verzwilligtes Verformungsgefüge, (c) rekristallisierte Körner, (d) Korngrößenverteilung der rekristallisierten Körner (Die schwarze Linie entspricht einer logarithmischen Normalverteilung).

tung und die radiale Richtung mit 0,26 T der schweren Richtung entsprechen. Der Grad der Textur lässt sich nach Gleichung (2.7) berechnen und ergibt im vorliegenden Fall 0,45. Das entspricht einer mittelmäßig ausgeprägten Textur. Die Koerzitivfeldstärke beträgt 0,16 T parallel zur Extrusionsrichtung und 0,2 T in radialer Richtung. Sie ist deutlich höher als im Ausgangszustand mit lediglich 0,02 T. Grundsätzlich sind höhere Koerzitivfeldstärken in fließgepressten Magneten möglich und 0,3 T konnten bereits erreicht werden [7]. Die Ursache für die niedrigeren Werte liegt im teilrekristallisierten Gefügestand der Probe. Mit Kerr-Mikroskopie bei verschiedenen angelegten Feldern konnte gezeigt werden, dass sich die notwendigen Felder zur Ummagnetisierung von Verformungsgefüge und rekristallisierten Körnern erheblich unterscheiden [150]. Zwar konnte eine schwache Wechselwirkung zwischen den Zwillingen des Verformungsgefüges und den magnetischen Domänen nachge-



**Abbildung 5.12.:** Hysteresekurven von  $\tau$ -Mn<sub>53</sub>Al<sub>45</sub>C<sub>2</sub> nach dem Fließpressen in Extrusionsrichtung (blau), radialer Richtung (rot) und im unverformten Ausgangszustand (schwarz).

wiesen werden, der damit einhergehende Beitrag zur Koerzitivfeldstärke ist allerdings gering. Das Verformungsgefüge nach der Warmumformung verhält sich damit ähnlich wie das angelassene Verformungsgefüge nach der Kaltumformung. In beiden Fällen ist die resultierende Koerzitivfeldstärke gering. Anders verhält es sich für die dynamisch rekristallisierten Körner. Ihre Korngröße liegt mit etwa 690 nm im Bereich der Eindomänenteilchengröße, die ungefähr 770 nm beträgt [150]. Sofern sie keine Zwillinge aufweisen, konnten mit Kerr- oder Magnetischer Kraftmikroskopie keine Blochwände in den Körnern ausgemacht werden. Sie schalten einzeln und bei deutlich höheren angelegten Feldern. Daraus folgt, dass für hohe Koerzitivfeldstärken nach der Warmumformung ein homogenes, vollständig rekristallisiertes Gefüge die Voraussetzung ist.

Vergleicht man die maximale Polarisation der verschiedenen Messungen in Abbildung 5.12, so wird deutlich, dass das Ausgangsmaterial eine höhere Sättigungspolarisation als die umgeformte Probe aufweist. Nach der Umformung ergibt sich als Sättigungspolarisation 0,74 T, während sie im Ausgangszustand 0,78 T betrug. Die Differenz entspricht dem bereits zersetzten  $\tau$ , da im Gefüge erste  $\beta$ -Mn-Ausscheidungen sichtbar sind (siehe Abbildung 5.11 (c)). Nimmt man die hier gezeigten Hysteresekurven als Grundlage, ergibt sich ein  $\beta$ -Anteil von 5%.

Das maximale Energieprodukt in magnetisch leichter Richtung (parallel zur Extrusions-

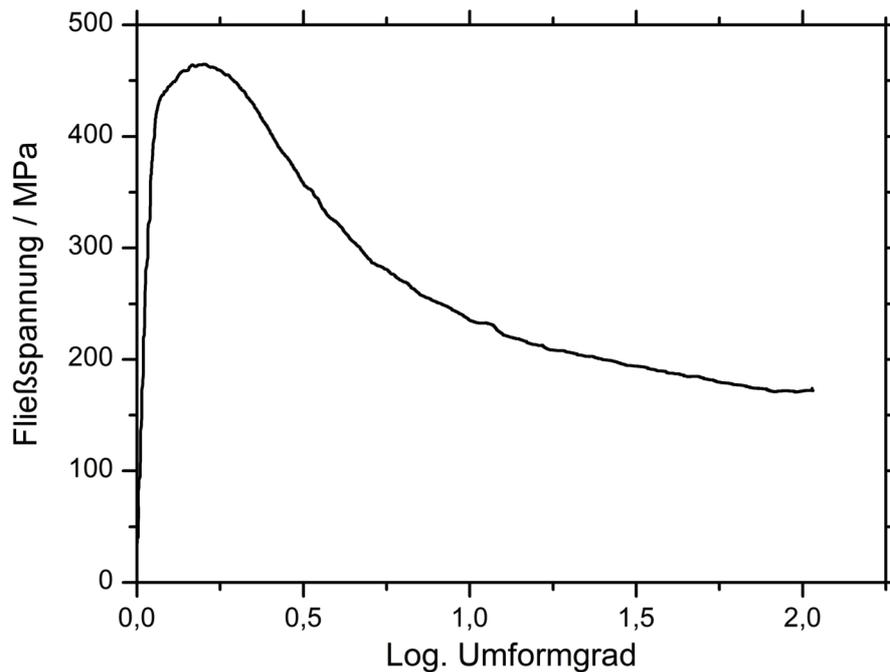
richtung) beträgt  $16,5 \text{ kJ/m}^3$ . Aus der Remanenz ergibt sich nach Gleichung (2.6) als oberes Limit für  $(BH)_{max}$   $44 \text{ kJ/m}^3$ . Die Ursache für die Diskrepanz liegt in der zu niedrigen Koerzitivfeldstärke, die nicht die Bedingung von Gleichung (2.8) erfüllt. Der Bildung eines homogenen, feinkörnig-rekristallisierten Gefüges kommt die entscheidende Rolle für die Verbesserung der magnetischen Eigenschaften zu. Zur Untersuchung der Gefügebildung während der dynamischen Rekristallisation wurde mit dem Stauchen ein alternatives Umformverfahren genutzt. Hierbei lässt sich der Einfluss der Umformparameter Temperatur, Umformgrad und -geschwindigkeit besser untersuchen.

### 5.2.2. Zylinderstauchen

Beim Zylinderstauchen handelt es sich um eine reine Druckumformung, bei der eine zylinderförmige Probe zwischen zwei parallelen Stempeln platziert und in ihrer Höhe reduziert wird. Es ist somit im Gegensatz zum Fließpressen ein Verfahren der unmittelbaren Krafteinwirkung. Zu Beginn der Umformung liegt ein quasi einachsiger Spannungszustand vor, der jedoch bei fortschreitender Stauchung wegen des Ausbauchens der Probe verloren geht [151]. Wegen der einfachen Versuchsanordnung sind bei Kenntnis der zur Stauchung benötigten Kraft, Aussagen zur Druckfestigkeit des Werkstoffes möglich. Zylinderstauchen stellt ein verbreitetes Verfahren zur Bewertung der Warmumformbarkeit dar, wird dagegen aber als technisches Umformverfahren weniger genutzt. Eine Ausnahme stellen die warmumgeformten texturierten Nd-Fe-B-Magnete dar, die mit diesem Verfahren inzwischen industriell produziert werden [152].

Abbildung 5.13 zeigt die Fließspannung in Abhängigkeit des logarithmischen Umformgrades  $\varphi$  für das Stauchen von  $\tau\text{-Mn}_{53}\text{Al}_{45}\text{C}_2$  bei  $720^\circ\text{C}$ . Die Fließspannung steigt zu Beginn der Umformung rasch an und erreicht bei  $\varphi \approx 0,2$  einen Maximalwert von  $460 \text{ MPa}$ . Bei weiterer Umformung fällt die Fließspannung rasch ab und nähert sich schließlich einem Grenzwert von etwa  $170 \text{ MPa}$ . Das Verhalten der anfänglichen Verfestigung und anschließenden Entfestigung ist charakteristisch für das Auftreten der dynamischen Rekristallisation.

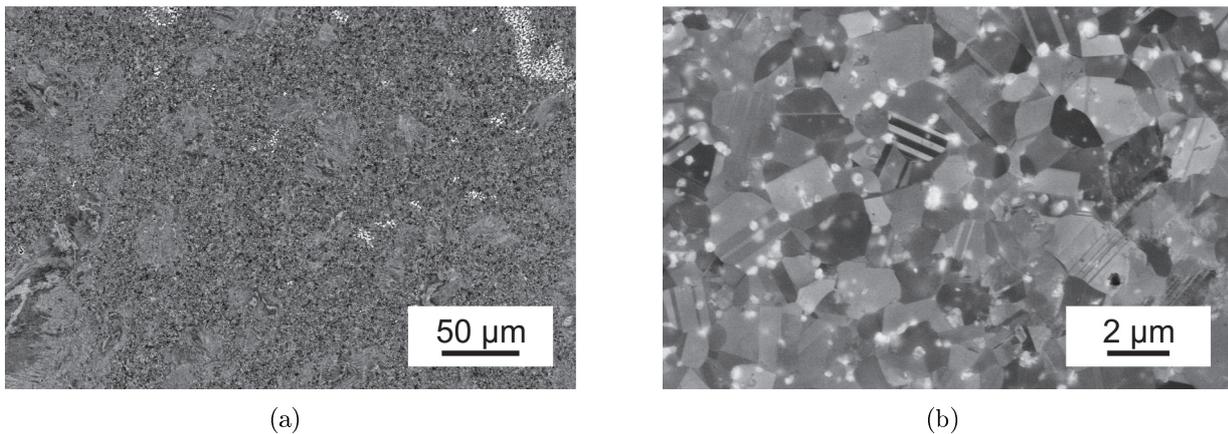
Abbildung 5.14 zeigt das Gefüge von  $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{45}\text{C}_2$  nach Stauchen bei  $720^\circ$  bis  $\varphi = 2$ . Die Probe ist teilweise dynamisch rekristallisiert und es treten 3 unterschiedliche Gefügebestandteile auf. Zum einen zeigt verformtes, nicht rekristallisiertes  $\tau$  einen vielfach verzwilligten Zustand. Diese Bereiche haben eine Größe von einigen  $10 \mu\text{m}$  bis zu einigen  $100 \mu\text{m}$  und sind durch Bereiche mit kleinen, dynamisch rekristallisierten Körnern getrennt. Abbildung 5.14 (b) zeigt eine Detailansicht der rekristallisierten Körner. Ihre Körngröße beträgt etwa  $1 \mu\text{m}$ . Die rekristallisierten Körner können erneut Zwillinge enthalten. Während der



**Abbildung 5.13.:** Verlauf der Fließspannung  $k_f$  als Funktion des logarithmischen Umformgrades  $\varphi$  für Zylinderstauchen bei 720 °C.

Warmumformung kommt es außerdem zur Bildung der Gleichgewichtsphase  $\beta$ -Mn, was die erste Stufe der  $\tau$ -Zersetzung darstellt. Diese befinden sich als runde helle Ausscheidungen in den dynamisch rekristallisierten Bereichen, während sie im Verformungsgefüge nicht vorkommen. Daneben gibt es auch ausgeprägte  $\beta$ -Mn-Kolonien, so zum Beispiel in der oberen rechten Ecke von Abbildung 5.14 (a).

Während der Warmumformung ist das Verhalten des Werkstoffes neben dem Umformgrad als Maß für die Verformung auch von Umformtemperatur  $T$  und -geschwindigkeit  $\dot{\varphi}$  abhängig. Diese Beziehung wird mit dem sogenannten Zener-Hollomon-Parameter  $Z$  berücksichtigt [153]. Der Einfluss der Umformtemperatur auf die Warmfließkurven von  $\tau$ -Mn<sub>53</sub>Al<sub>45</sub>C<sub>2</sub> im Temperaturbereich zwischen 600 und 760 °C ist in Abbildung 5.15 dargestellt. Alle Warmfließkurven in Abbildung 5.15 (a) zeigen den gleichen charakteristischen Verlauf einer raschen anfänglichen Verfestigung, dem sich nach Erreichen eines Maximums die Entfestigung anschließt. Eine Reduzierung der Umformtemperatur bei konstanter Umformgeschwindigkeit bewirkt eine erhebliche Zunahme der Fließspannung des Werkstoffes. Dadurch steigen sowohl die Maximalspannung  $k_f^{max}$  als auch die Fließspannung  $k_f^{\varphi=1}$  bei  $\varphi = 1$ . Nach Erreichen der maximalen Fließspannung setzt die mit einer Gefügebildung verbundene Entfestigung ein, die zur Abnahme der Fließspannung führt. Die Lage des Spannungsmaximums kann als Kriterium für das Einsetzen der Gefügebildung herangezogen werden. Aus Abbildung 5.15 wird deutlich, dass die Maxima der Fließkurven

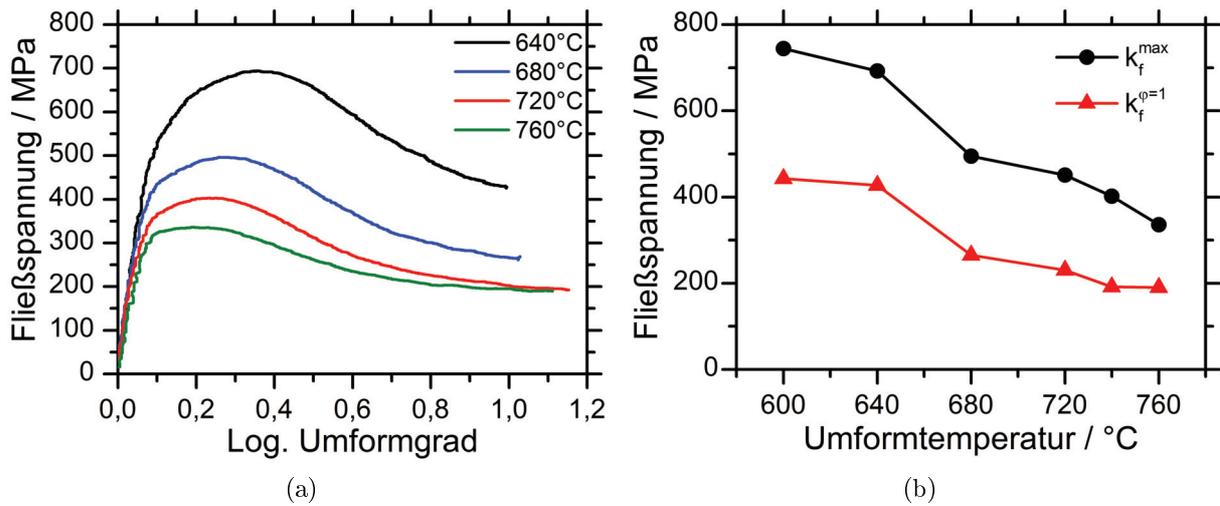


**Abbildung 5.14.:** Gefüge von teilrekristallisierten  $\tau$ -Mn<sub>53</sub>Al<sub>45</sub>C<sub>2</sub> nach Zylinderstauchen bei 720 °C bis  $\varphi = 2$ : (a) Übersichtsaufnahme von vielfach verzwilligtem Verformungsgefüge und dynamisch rekristallisierten Bereichen, (b) Detailaufnahme von dynamisch rekristallisierten Körnern.

zu höheren Werten verschoben werden, wenn die Umformtemperatur reduziert und so der Beginn der dynamischen Rekristallisation verzögert wird.

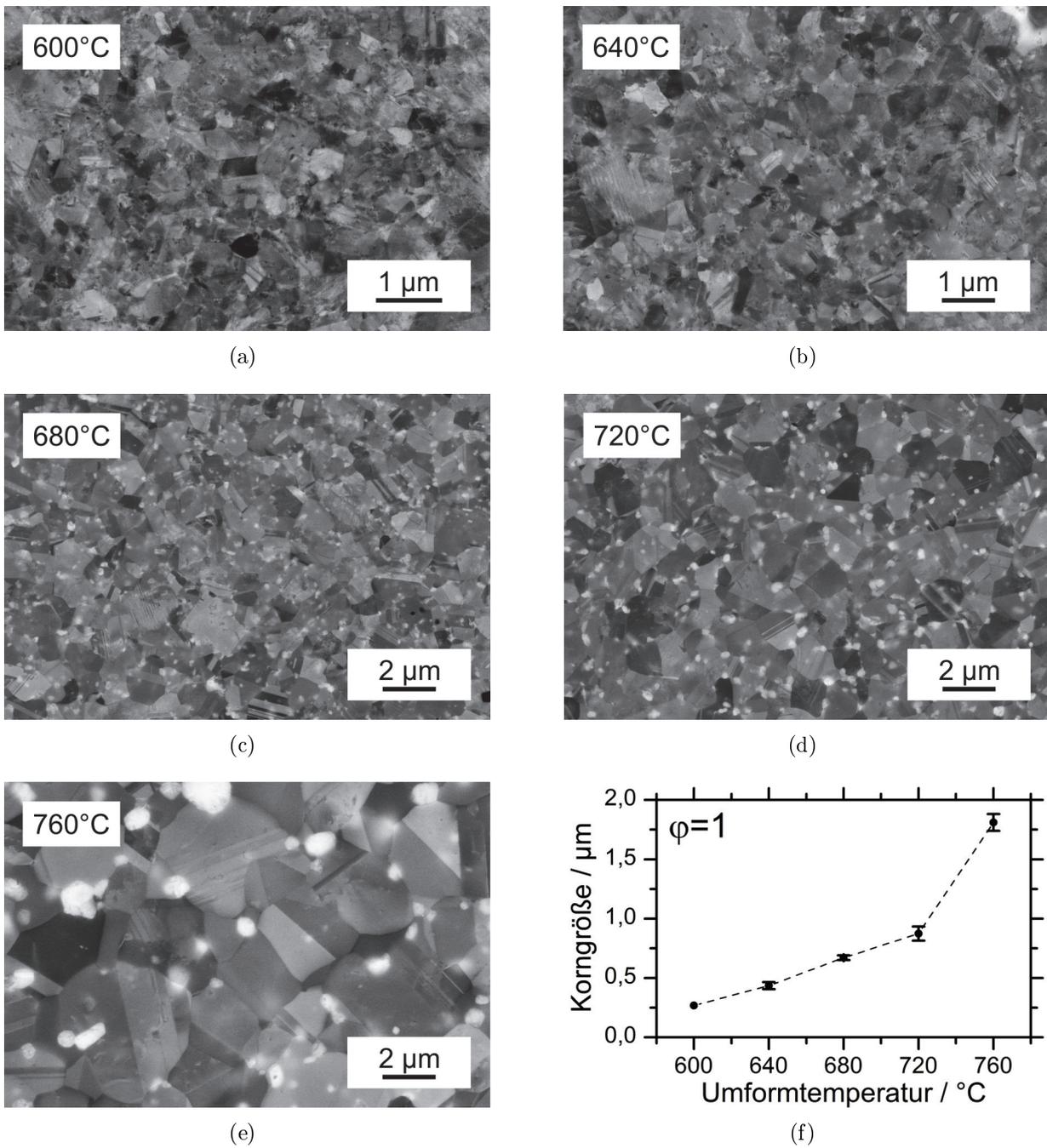
Abbildung 5.16 zeigt mikroskopische Aufnahmen des dynamisch rekristallisierten Gefüges nach einer Umformung bis  $\varphi \approx 1$  bei unterschiedlichen Temperaturen. Beträgt die Umformtemperatur 600 °C ist die Rekristallisation so stark gebremst, dass der Anteil des rekristallisierten Gefüges gering ist und die Körner eine Größe von deutlich weniger als 1  $\mu\text{m}$  aufweisen. Eine Erhöhung der Umformtemperatur bewirkt eine beschleunigte Rekristallisation. So steigen der Anteil und die Korngröße des rekristallisierten Gefüges deutlich an und die Korngröße beträgt etwa 2  $\mu\text{m}$  nach einer Umformung bei 760 °C. Mit einer Erhöhung der Temperatur geht ein steigender Phasenanteil an  $\beta$ -Mn im Gefüge einher. Auch die Größe der  $\beta$ -Mn-Ausscheidungen steigt. Allerdings wurde in keiner Probe die Bildung von  $\beta$ -Mn im Verformungsgefüge beobachtet.

Die mittlere lineare Korngröße für die verschiedenen Umformtemperaturen ist in Abbildung 5.16 (f) dargestellt. Sie beträgt bei einer Umformtemperatur von 600 °C 270 nm. Eine Erhöhung der Umformtemperatur bewirkt einen linearen Anstieg der mittleren Korngröße von ca. 200 nm pro 40 °C, bis sie bei 720 °C 875 nm beträgt. Eine weitere Erhöhung der Umformtemperatur führt zu einem sprunghaften Anstieg der Korngröße auf 1,8  $\mu\text{m}$ , wenn die Warmumformung bei 760 °C durchgeführt wird. Die mittlere Korngröße nach dem Stauchen bei 680 °C beträgt 670 nm und ist vergleichbar mit der nach dem Fließpressen (690 nm). Somit ergibt sich unter diesen Bedingungen für die unterschiedlichen Umformverfahren ein vergleichbares Gefüge.

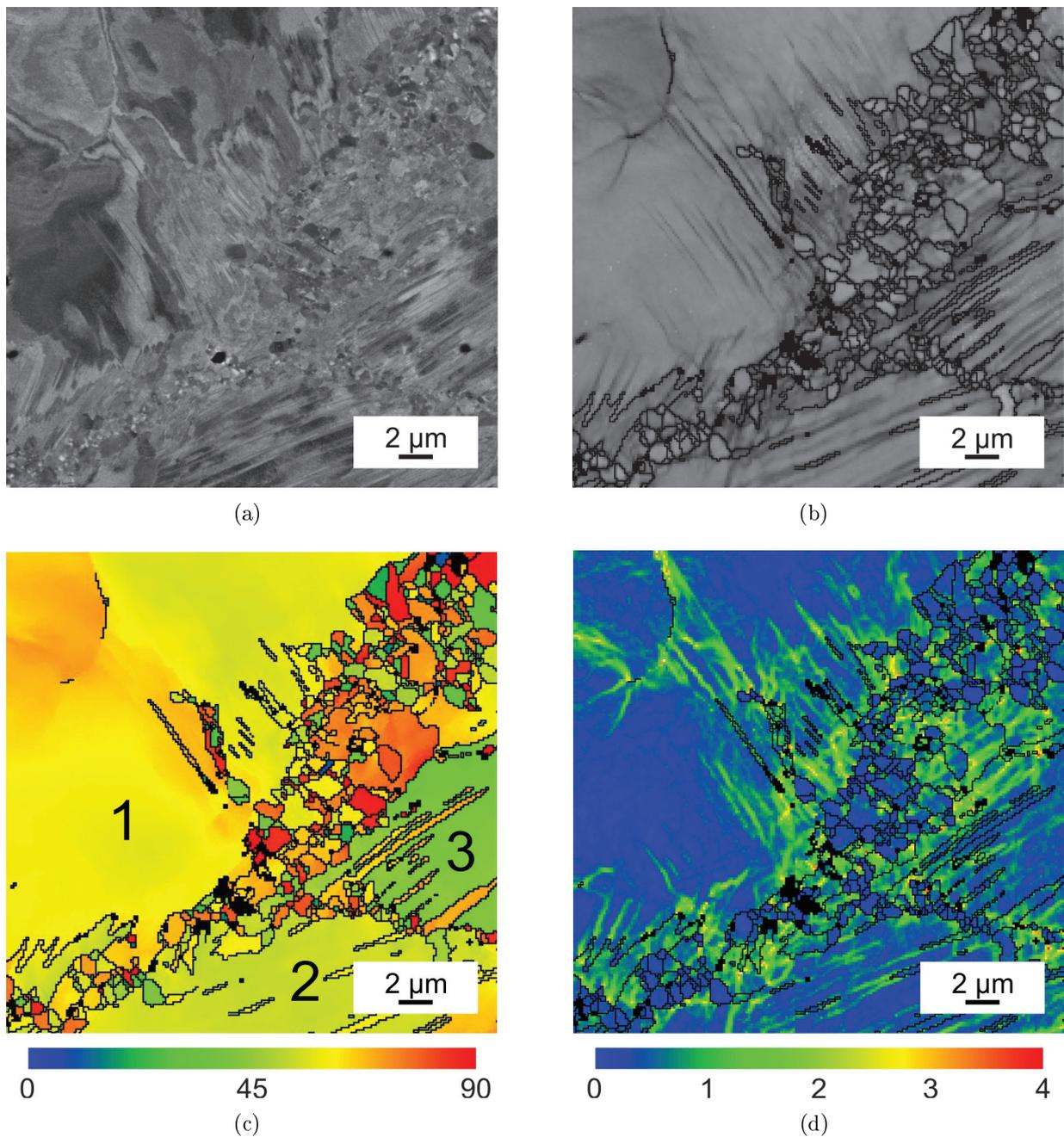


**Abbildung 5.15.:** Einfluss der Umformtemperatur auf die Fließspannung von  $\tau$ - $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{45}\text{C}_2$  bei konstanter Umformgeschwindigkeit  $\dot{\varphi} = 10^{-3}\text{s}^{-1}$ :  
 (a) Warmfließkurven für Temperaturen zwischen 640 und 760 °C,  
 (b) maximale Fließspannung und Fließspannung bei  $\varphi = 1$  in Abhängigkeit der Umformtemperatur.

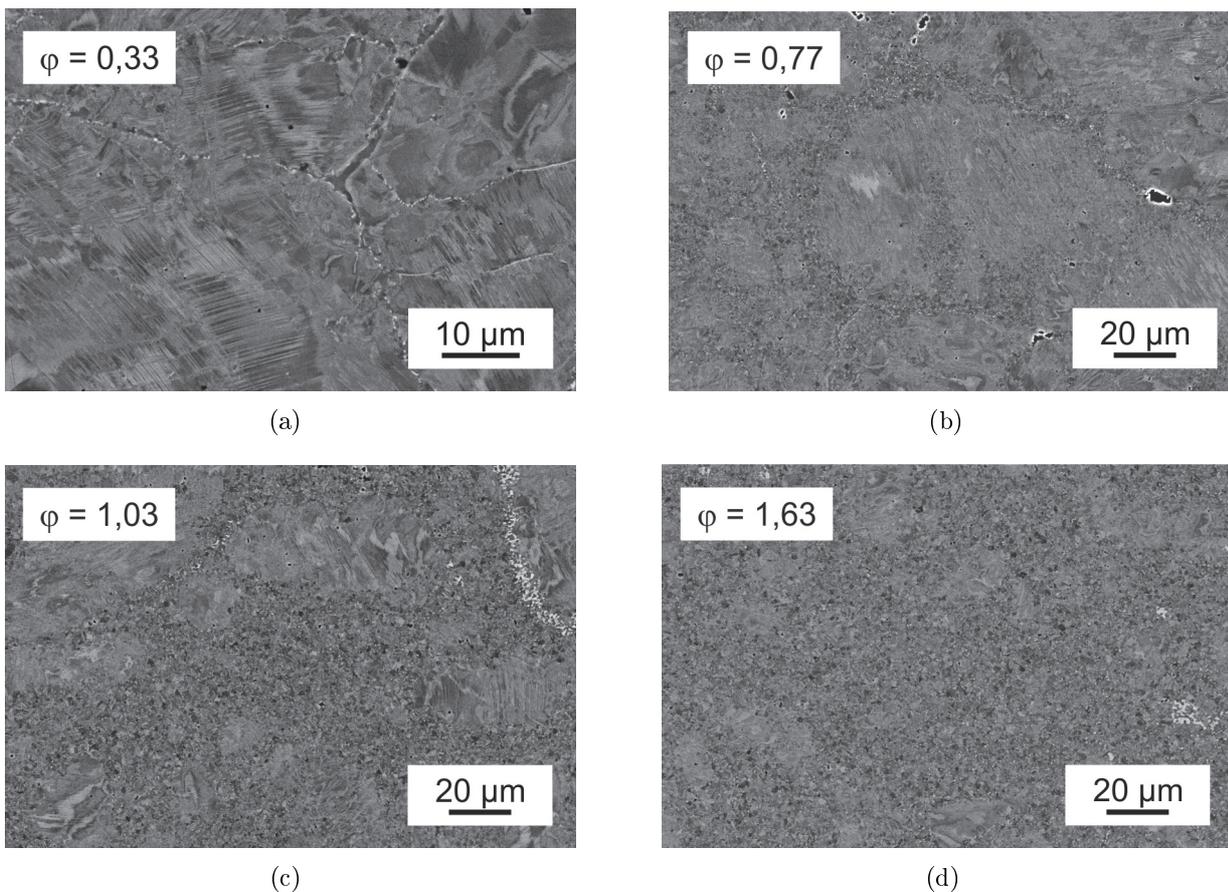
Die Keimbildung der dynamischen Rekristallisation erfolgt bevorzugt an den Grenzen verformter Körner und ähnelt damit dem Necklace-Mechanismus, der während der dynamischen Rekristallisation vieler Metalle auftritt [137]. Der Vorgang ist in Abbildung 5.17 verdeutlicht. Hierbei handelt es sich um ein Band rekristallisierter Körner, das sich im Grenzbereich zwischen 3 verformten Körnern gebildet hat. Durch EBSD wurde die lokale Orientierung bestimmt, womit eine bessere Darstellung der Korngrenzen ermöglicht wird (Abbildung 5.17). Trotz der hohen Zwillingsdichte zeigen die verformten Körner eine weitgehend homogene Orientierung, was mit dem Befund der kaltverformten Probe aus Abbildung 5.6 übereinstimmt. Die 3 verformten Körner sind mit den Zahlen 1, 2 und 3 gekennzeichnet. Es wird deutlich, dass die Keimbildung an der Grenzfläche zwischen 1 und 2 bzw. 1 und 3 stärker ausgeprägt ist, als an der Grenzfläche zwischen 2 und 3. Die Triebkraft der dynamischen Rekristallisation ist die Erhöhung der inneren Energie durch eine steigende Defektkonzentration, vornehmlich Versetzungen. In Abschnitt 4.3 wurde bereits diskutiert, dass mit steigender Versetzungsdichte eine zunehmende lokale Fehlorientierung einhergeht. Die lokale Fehlorientierungskarte (Abbildung 5.17 (d)) zeigt eine deutlich erhöhte Versetzungsdichte an den Grenzflächen der verformten Bereiche. In den rekristallisierten Körnern ist die lokale Fehlorientierung dagegen niedriger, was einer im Zuge der Gefügebildung gesunkenen Versetzungsdichte entspricht. An der Grenzfläche zwischen den verformten Körnern 2 und 3 ist die Tendenz zur Versetzungsakkumulation weniger stark ausgeprägt, was die vergleichsweise geringe Keimbildungsrate erklärt.



**Abbildung 5.16.:** (a)-(e) Gefügeaufnahmen von  $\tau$ -Mn<sub>53</sub>Al<sub>45</sub>C<sub>2</sub> nach Stauchen bis zu einem Umformgrad von  $\varphi = 1$  bei verschiedenen Temperaturen und (f) Verlauf der mittleren linearen Korngröße des Rekristallisationsgefüges in Abhängigkeit von der Umformtemperatur.



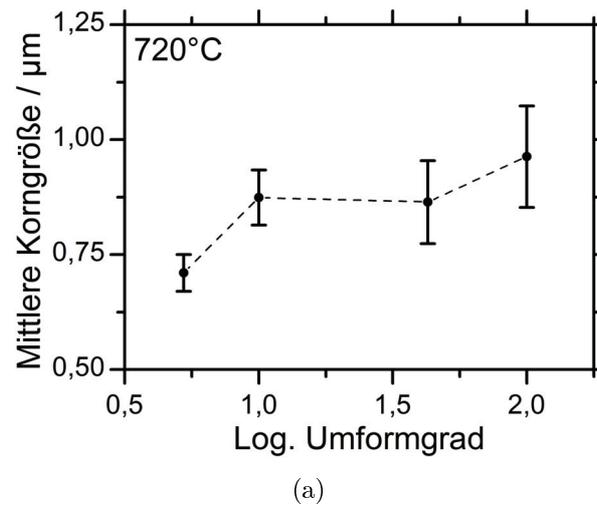
**Abbildung 5.17.:** Keimbildung der rekristallisierten Körner im Verformungsgefüge an den Grenzen verschiedener mehrfach verzwillingter und unterschiedlich orientierter verformter Körner: (a) REM-Aufnahme in BSE-Kontrast, (b) Korngrenzenkarte mit Fehlorientierungen  $> 10^\circ$ , (c) Orientierung der [001]-Richtung zur Bildnormalen (Stauchrichtung) und (d) lokale Fehlorientierungskarte.



**Abbildung 5.18.:** Verlauf der dynamischen Rekristallisation für verschiedene Umformgrade bei 720 °C

Der weitere Verlauf der Gefügebildung ist in Abbildung 5.18 dargestellt. Es ist gut sichtbar, dass der Anteil der rekristallisierten Fraktion bei fortgesetzter Umformung auf Kosten des Verformungsgefüges kontinuierlich zunimmt. Bereits in der Frühphase der Rekristallisation sind im Bereich der neugebildeten Körner erste  $\beta$ -Mn-Keime erkennbar. Mit fortschreitender Umformung verbreitern sich die Bänder der rekristallisierten Körner und bilden ausgedehnte Kolonien, die um die verformten Körner angeordnet sind. Dabei bleibt das Innere der verformten Körner in der Regel frei von rekristallisierten Körnern. Wird der Umformgrad erhöht, wachsen die Kolonien und können einen Durchmesser von über 100  $\mu\text{m}$  erreichen. Bei einer mittleren Korngröße von 0,8  $\mu\text{m}$  enthalten solche Bereiche bereits über 10.000 rekristallisierte Körner. Daneben liegen aber selbst bei hohen Umformgraden ( $\varphi = 1,63$  bzw. 2) noch große verformte Bereiche vor, die weiterhin frei von rekristallisierten Körnern sind.

Während der weiteren Umformung nehmen auch die rekristallisierten Körner an der Verformung teil, wodurch sich ihre Versetzungsdichte erhöht. Das senkt den Energieunter-



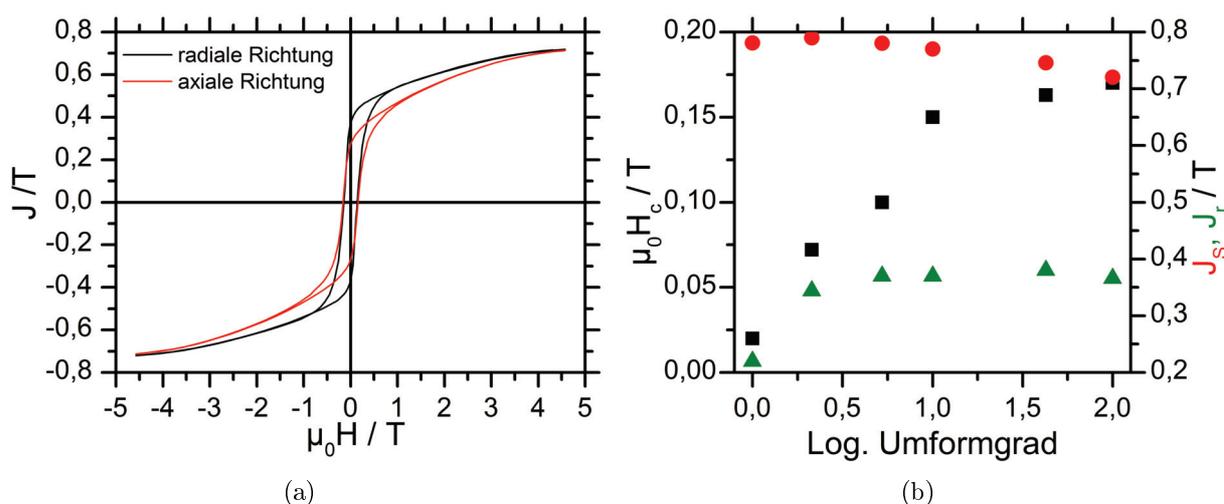
**Abbildung 5.19.:** Einfluss des Umformgrades auf die mittlere Korngröße der dynamisch rekristallisierten Körner für eine Umformung bei 720 °C.

schied zwischen primärem Verformungsgefüge und rekristallisierten Körnern. Zusätzlich sinkt durch neu gebildete Körner die Korngrenzenbeweglichkeit. Die Folge ist eine geringe Tendenz zum Kornwachstum und das Erreichen einer stationären Korngröße [137]. Statt des Wachstums der bereits gebildeten Körner kommt es zur Bildung neuer Keime, die erneut bis zum Erreichen der stationären Korngröße wachsen. Abbildung 5.19 zeigt den Verlauf der Korngröße der rekristallisierten Körner für eine Umformtemperatur von 720 °C für verschiedene Umformgrade. Ab  $\varphi = 1$  ist eine nahezu stationäre Korngröße von ungefähr 900 nm erreicht.

### 5.2.3. Magnetische Eigenschaften gestauchter Proben

Der Einfluss der Warmumformung durch Stauchen auf die magnetischen Eigenschaften von  $\tau$ -Mn<sub>53</sub>Al<sub>45</sub>C<sub>2</sub> ist für die Umformtemperatur von 720 °C in Abbildung 5.20 dargestellt. Abbildung 5.20 (a) zeigt die Hysteresekurven in radialer und axialer Probenrichtung für einen Umformgrad von  $\varphi = 2$ . Analog zur Warmumformung durch Fließpressen verhält sich die Probe magnetisch anisotrop. Allerdings ist nun die radiale Richtung die magnetische Texturachse. In dieser Richtung beträgt die Remanenz 0,36 T, in axialer Richtung 0,27 T. Die Koerzitivfeldstärke in radialer Richtung beträgt 0,17 T. Die maximale Remanenz für eine radiale Textur beträgt  $J_r^{max} = \frac{2\pi}{10} J_s$ . Wegen der partiellen Zersetzung von  $\tau$  in  $\beta$ -Mn beträgt die Sättigungspolarisation der Probe 0,72 T, womit sich eine maximale Remanenz von 0,45 T ergibt. Der gemessene Wert ist deutlich niedriger. Die mögliche Ursache dafür kann in einer unvollständigen radialen Ausrichtung der magnetisch leichten c-Achse der  $\tau$ -Phase und im teilrekristallisierten Charakter der Probe liegen. Im Gefüge sind noch große Bereiche des Verformungsgefüges enthalten, die bereits bei niedrigen Feldern ummagnetisieren [150]. Sie tragen nicht oder nur in begrenztem Maße zur Remanenz bei. Die Hysteresekurve in radialer Richtung zeigt bereits bei Magnetfeldern mit  $H > 0$  einen erheblichen Abfall der Polarisation an. Das ist auf die Ummagnetisierung der verformten Bereiche zurückzuführen.

Die Entwicklung der magnetischen Eigenschaften während der Warmumformung in Abhängigkeit des Umformgrades ist in Abbildung 5.20 (b) dargestellt. Während der Warmumformung nimmt der Anteil an rekristallisierten Körnern zu. Da sie wesentlich stärker zur Koerzitivfeldstärke beitragen als das Verformungsgefüge, steigt  $H_c$  bei Erhöhung des Umformgrades an. Der Trend ist bis  $\varphi = 1$  besonders deutlich ausgeprägt. Hier steigt  $H_c$  nahezu linear mit  $\varphi$  an. Für größere Umformgrade ist der Anstieg von  $H_c$  dagegen deutlich geringer. Mit der Warmumformung ist auch die Bildung von  $\beta$ -Mn im rekristallisierten Gefüge verbunden, wodurch der Phasenanteil von  $\tau$  sinkt. Da nur  $\tau$  zur Magnetisierung der Probe beiträgt, ist mit der allmählichen Zersetzung auch eine Reduzierung der Sättigungspolarisation verbunden. Nach der Phasenbildung betrug sie 0,78 T. Bis  $\varphi = 0,77$  ist der Abfall von  $J_s$  kaum messbar. Verantwortlich dafür ist der geringe Anteil von rekristallisierten Körnern am Gefüge, da nur dort die Bildung von  $\beta$ -Mn beobachtet wird. Ab  $\varphi = 1$  kann man jedoch einen Abfall der Sättigungspolarisation beobachten. Die Remanenz in radialer Richtung bleibt während der Warmumformung nahezu konstant. Demnach wäre die kristallographische Orientierung der Probe bereits bei geringen Umformgraden nahezu abgeschlossen. Eine fortgesetzte Umformung erhöht den Anteil des rekristallisierten Gefüges und damit auch die Koerzitivfeldstärke, aber nicht die Remanenz.



**Abbildung 5.20.:** Magnetische Eigenschaften nach der Warmumformung durch Stau- chen bei 720 °C: (a) Hysteresekurve in radialer und axialer Richtung für einen Umformgrad von  $\varphi = 2$  und (b) Einfluss des Umform- grades auf Koerzitivfeldstärke (schwarze Quadrate), Sättigungspo- larisation (rote Kreise) und Remanenz (grüne Dreiecke) in radialer Richtung.

## 5.3. Makro- und Mikrotextr

Im folgenden Abschnitt wird die Auswirkung der Umformung und Gefügebildung auf die kristallographische Orientierung von  $\tau$ -MnAl diskutiert. Dabei wird zwischen Makro- und Mikrotextr unterschieden. Die Makrotextr, auch nur als Textr bezeichnet, beinhaltet die Analyse der kristallographischen Orientierung der Probe und dient zur Erklärung der makroskopischen Werkstoffeigenschaften, wie zum Beispiel der Remanenz. Die Mikrotextr kombiniert Orientierungs- und Gefügebildungs- und lässt Aussagen zur lokalen Orientierung einzelner Gefügebildungsbestandteile zu. Die Makrotextr ergibt sich somit aus der Summe der Mikrotextr aller Gefügebildungsbestandteile.

### 5.3.1. Makrotextr nach Umformung und Rekristallisation

Die Voraussetzung für eine hohe Remanenz ist eine ausgezeichnete kristallographische Textr, bei der möglichst alle magnetisch leichten Achsen parallel zu einer makroskopi- schen Probenrichtung ausgerichtet sind. Ist der Untersuchungsbereich groß genug, kann mit EBSD die kristallographische Textr bestimmt werden [154]. Das Ergebnis ist dann vergleichbar zur röntgenografischen Textranalyse.

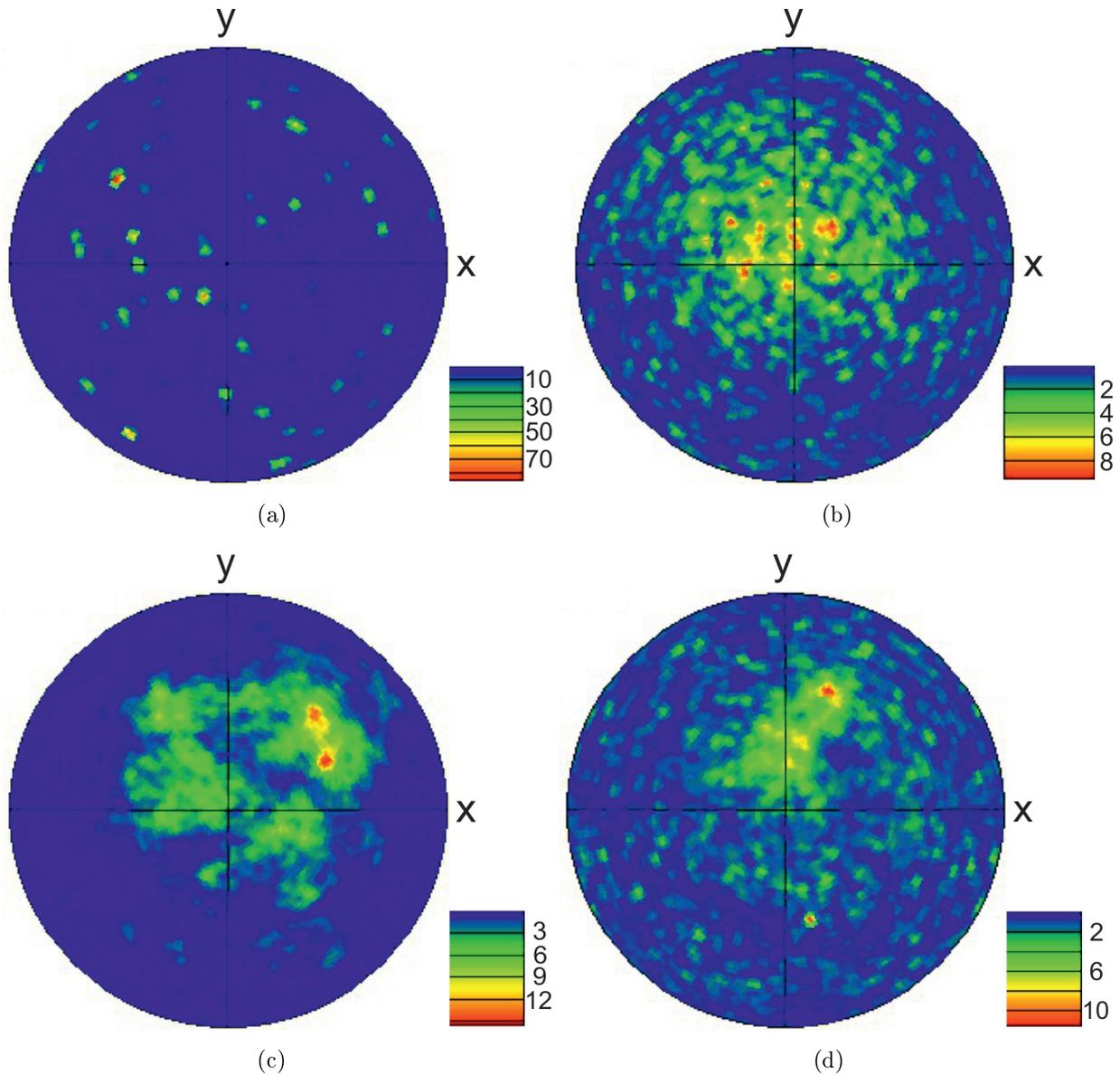
Abbildung 5.21 zeigt  $\{001\}$ -Polfiguren von verschiedenen Behandlungszuständen. Sie zei- gen die Lage der  $\{001\}$ -Pole von  $\tau$  in Bezug zum Probenkoordinatensystem. Die z-Richtung

im Zentrum der Polfigur entspricht der Normalen des untersuchten Bereichs. Sie liegt parallel zur Extrusionsrichtung bzw. Drahrichtung der fließgepressten bzw. gehämmerten Probe. Die magnetischen Messungen haben bereits gezeigt, dass diese Richtungen der magnetischen Texturachse der Probe entsprechen. Die Probe im Ausgangszustand verhält sich makroskopisch isotrop. Im Röntgendiffraktogramm (Abbildung 4.15) waren alle Reflexe sichtbar. Die jeweiligen Intensitäten entsprachen denen einer untexturierten Probe. Die Polfigur zeigt eine Zahl von Polen mit hoher Dichte (bis zum 70-fachen Wert der einheitlichen Dichte). Sie sind regellos in der  $\{001\}$ -Polfigur verteilt und unterstreichen damit den makroskopisch isotropen Charakter der Probe.

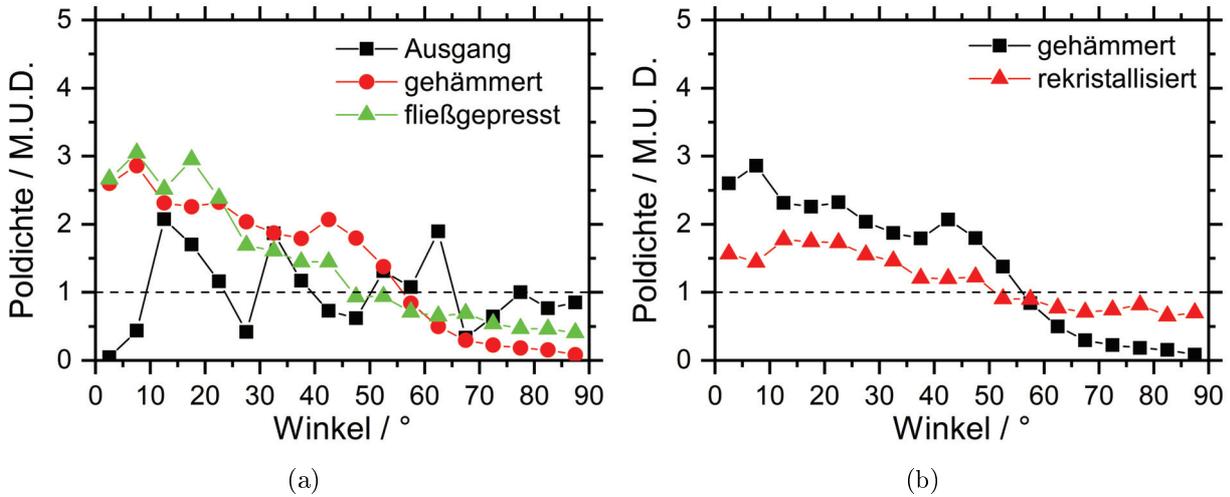
Fließpressen ändert die Probentextur deutlich. Die Poldichte im Zentrum der Polfigur ist maximal und nimmt zum Äquator hin ab. Das ist charakteristisch für eine  $\langle 001 \rangle$ -Fasertextur. Durch Fließpressen wird die magnetisch leichte  $[001]$ -Richtung der  $\tau$ -Phase parallel zur Extrusionsrichtung ausgerichtet. Durch die Ausrichtung der magnetisch leichten Achsen parallel zur Extrusionsrichtung kommt es auch zur gesteigerten Remanenz (siehe Abbildung 5.12).

Des Weiteren ist der Einfluss einer Kaltverformung durch Hämmern und anschließende statische Rekristallisation bei  $600^\circ\text{C}$  in den Abbildungen 5.21 (c) und (d) sichtbar. Hämmern führt ebenfalls zu einer bevorzugten Ausrichtung der magnetisch leichten  $[001]$ -Achse hin zum Zentrum der Polfigur, also in axialer Richtung. Allerdings ist dies weniger deutlich ausgeprägt als beim Fließpressen. Die maximale Poldichte ist um etwa  $45^\circ$  zur axialen Richtung fehlorientiert. Statische Rekristallisation im Anschluss an die Kaltumformung führt zu einer erneuten Veränderung der Textur. Die ursprüngliche Texturkomponente nach dem Hämmern in der  $\{001\}$ -Polfigur ist weiterhin als Pol mit einer Fehlorientierung von  $45^\circ$  im Bezug zum Zentrum der Polfigur (axiale Richtung) sichtbar. Allerdings erscheinen im Zuge der statischen Rekristallisation weitere Pole mit regelloser Orientierung.

Zur quantitativen Bewertung der Ausrichtung der magnetisch leichten Achsen bietet sich die Betrachtung der integrierten Poldichteverteilung an. Sie stellt als Histogramm die Fehlorientierung der  $\langle 001 \rangle$ -Richtungen von der axialen Richtung der Probe dar und ist in Abbildung 5.22 gezeigt. Die Strichlinie symbolisiert die Dichteverteilung einer vollständig isotropen Probe. Obwohl die Polfiguren Unterschiede aufweisen ist die Texturqualität der beiden Umformverfahren annähernd gleich. Beide Histogramme weisen die maximale integrierte Poldichte in axialer Richtung auf, die bei steigender Fehlorientierung abfällt. Statische Rekristallisation führt zu einer messbaren Verschlechterung der Textur, wie aus Abbildung 5.22 (b) hervorgeht. Die Umformtextur geht somit während der statischen Rekristallisation verloren, was sich in einer Abnahme der  $\{001\}$ -Poldichte nahe der axialen Richtung zeigt. Gleichzeitig steigt die Poldichte für große Fehlorientierungswinkel an und



**Abbildung 5.21.:** Polfiguren von  $\tau$ -MnAl in verschiedenen Behandlungszuständen: (a) nach der Phasenbildung (Ausgangszustand), (b) nach Fließpressen (warmumgeformt), (c) nach Hämmern (kaltumgeformt), (d) gehämmert und anschließend rekristallisiert (Die Poldichte ist in Vielfachen der einheitlichen Dichte M.U.D. angegeben, wobei eine Poldichte von 1 einer perfekt isotropen Probe entspricht).



**Abbildung 5.22.:** Poldichtehistogramme der  $\{001\}$ -Pole für verschiedene Probenzustände: (a) Vergleich zwischen unverformtem Ausgangszustand, Kaltumformung durch Hämmern und Warmumformung durch Fließpressen, (b) Auswirkung der statischen Rekristallisation im Anschluss an die Kaltumformung auf die Orientierung der  $\langle 001 \rangle$ -Richtungen zur Drahtachse (Die Strichlinie symbolisiert eine ideal isotrope Probe mit M.U.D.=1).

die Orientierungsverteilung kommt einer isotropen Probe näher.

Zwei unterschiedliche metallphysikalische Prozesse, Umformung und Rekristallisation, beeinflussen die Ausbildung der Textur in  $\tau$ -MnAl. Sie laufen während der Warmumformung kombiniert ab, lassen sich aber bei kaltumgeformten Proben getrennt untersuchen. Dabei erscheint die Frage, ob die Texturqualität während der Warmumformung durch dynamische Rekristallisation ähnlich negativ beeinflusst wird, wie im Falle der statischen Rekristallisation im Anschluss an die Kaltumformung.

Die Entwicklung der Textur bei der Warmumformung durch Stauchen ist in Abbildung 5.23 für unterschiedliche Umformgrade dargestellt. Im Gegensatz zum Fließpressen, das zur Bildung einer  $\langle 001 \rangle$ -Fasertextur führt, ist Stauchen mit einer Orientierung der magnetisch leichten Richtung in radialer Richtung verbunden [91]. Bereits zu Beginn der Umformung ( $\varphi = 0, 17$ ) ist die Ausbildung der radialen Textur erkennbar. Während die isotrope Probe (Abbildung 5.21 (a)) eine regellose Verteilung der  $\{001\}$ -Pole aufweist, ist nach geringer Höhenreduktion eine erhöhte Poldichte bei Fehlorientierungswinkeln zwischen  $40^\circ$  und  $60^\circ$  im Poldichtehistogramm sichtbar. Bei weiterer Umformung setzt sich der Vorgang der Texturausbildung fort und bei  $\varphi = 0, 33$  ist eine deutlich erhöhte Poldichte um den Äquator der  $\{001\}$ -Polfigur sichtbar. Die Poldichteverteilung zeigt einen kontinuierlichen Anstieg in Richtung hoher Fehlorientierungswinkel, also eine Orientierung der  $\{001\}$ -Pole in der Ebene

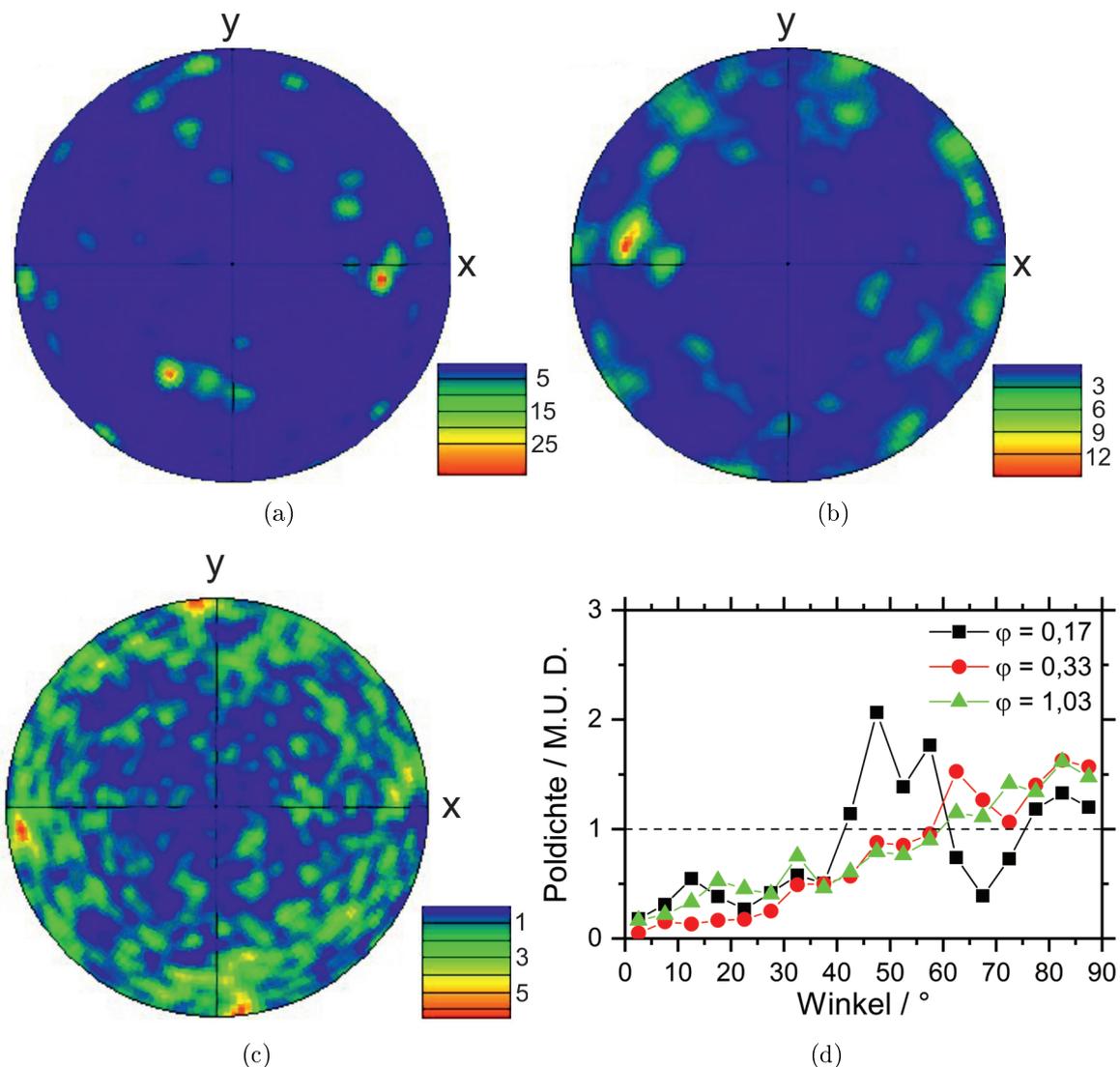
ne. Das Maximum bei  $62^\circ$  kann als Indiz für die noch nicht abgeschlossene Texturierung angesehen werden. Die radiale  $\langle 001 \rangle$ -Textur ist in der Polfigur für einen Umformgrad von  $\varphi = 1$  gut durch die hohe Poldichtevertelung um den Äquator herum sichtbar, die zur Mitte der Polfigur hin abnimmt. Auch die integrierte Poldichte zeigt einen kontinuierlichen Anstieg von axialer zu radialer Ausrichtung der  $\{001\}$ -Pole. Der Verlauf der Poldichteverteilungen für  $\varphi = 0,33$  und  $\varphi = 1$  ist ähnlich, was die Schlussfolgerung erlaubt, dass die Texturqualität durch die fortgesetzte Umformung kaum noch erhöht wird, obwohl die radiale Textur bei  $\varphi = 1$  homogener ausgebildet ist. Für die ersten beiden Umformgrade ( $\varphi = 0,17$  und  $\varphi = 0,33$ ) trägt vorrangig das Verformungsgefüge zur Textur bei, da der Anteil von rekristallisierten Körnern zunächst noch gering ist. Dagegen besteht der untersuchte Bereich bei  $\varphi = 1$  fast ausschließlich aus dynamisch rekristallisierten Körnern. Es tritt somit keine Verschlechterung der Textur durch die dynamische Gefügeneubildung ein und sowohl verformte als auch rekristallisierte Bereiche tragen zur Textur warmumgeformter Proben bei.

### 5.3.2. Mikrotextrur und Grenzflächenverteilung nach der Rekristallisation

Im letzten Abschnitt wurde die globale Orientierung der Probe nach unterschiedlicher Behandlung diskutiert. Im Folgenden wird auf die lokale Orientierung der verschiedenen Gefügebestandteile und auf den Einfluss von dynamischer und statischer Gefügeneubildung auf die Grenzflächenverteilung eingegangen.

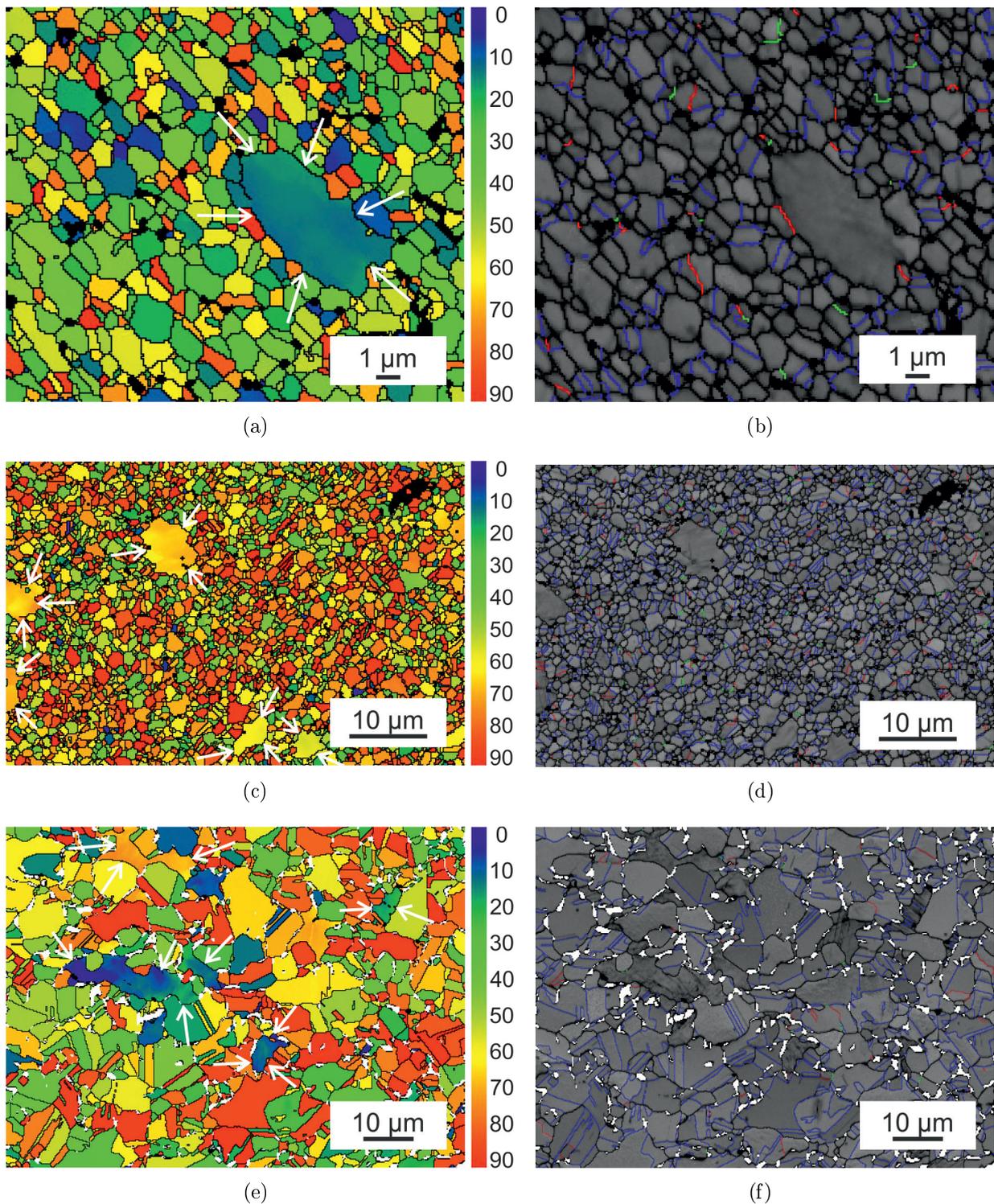
Gemäß der Ergebnisse der Makrotextruruntersuchungen zeigen die Körner der verschieden behandelten Proben in den Abbildungen 5.24 (a), (c) und (e) deutliche Unterschiede in ihrer Orientierung. Nach dem Fließpressen weist die Probe eine  $\langle 001 \rangle$ -Fasertextur auf. Die lokale Orientierungskarte (5.24 (a)) erscheint vornehmlich grün, was einer Fehlorientierung der c-Achse von etwa  $20^\circ$  entspricht. Darüber hinaus finden sich einige Körner mit blauer Färbung, die deutlich besser orientiert sind. Rot und gelb gefärbte Körner mit großer Fehlorientierung der c-Achse in Bezug zur axialen Probenrichtung sind weniger vorhanden. Auffällig ist außerdem, dass kleine Körner zu besonders großer Fehlorientierung zu neigen scheinen. Das große, nichtrekristallisierte Korn weist dagegen eine geringe Fehlorientierung auf. Die Mehrheit der Körner ist weniger als  $30^\circ$  von der Extrusionsrichtung fehlorientiert, was gut mit dem Poldichtehistogramm aus Abbildung 5.22 (a) übereinstimmt.

Die Mehrheit der Körner der gestauchten Probe (Abbildung 5.24 (c)) sind in der Orientierungskarte gelb, orange oder rot gefärbt. Darüber hinaus gibt es eine große Zahl grün gefärbter Körner, während blau fast nicht enthalten ist. Auch die großen, nichtrekristalli-



**Abbildung 5.23.:**  $\{001\}$ -Polfiguren von  $\tau$ -Mn<sub>53</sub>Al<sub>45</sub>C<sub>2</sub> nach Stauchen bis (a)  $\varphi = 0,17$ , (b)  $\varphi = 0,33$ , (c)  $\varphi = 1$  und (d) Poldichte des  $\{001\}$ -Poles für verschiedene Umformgrade in Vielfachen der einheitlichen Dichte (M.U.D.) als Funktion des Fehlorientierungswinkels für Winkelintervalle von  $5^\circ$  (Die Strichlinie symbolisiert eine ideal isotrope Probe mit M.U.D.=1).

sierten Körner zeigen die Tendenz zur radialen Ausrichtung ihrer c-Achse. Anders ist die Situation in der statisch rekristallisierten Probe (Abbildung 5.24 (c)). Nach dem Hämmern zeigte die Probe eine bevorzugte Orientierung der c-Achse in axialer Richtung und die Textur schien nach der Rekristallisation reduziert zu sein. Die Orientierungskarte zeigt alle möglichen Farben mit ähnlicher Häufigkeit. Dadurch verhalten sich die rekristallisierten Bereiche isotrop. Somit bestätigt sich der Verlust der Verformungstextur.



**Abbildung 5.24.:** Darstellung der lokalen Orientierung der [001]-Richtung zur axialen Probenrichtung (a,c,e) und Grenzflächenverteilung (blau - wahrer Zwilling, rot - Ordnungszwilling, grün - Pseudozwilling, schwarz - andere Korngrenzen) (b,d,f) von (a,b)  $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{45}\text{C}_2$  nach Fließpressen bis  $\varphi = 1,38$ , (c,d)  $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{45}\text{C}_2$  nach Stauchen bis  $\varphi = 1$  und (e,f)  $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{46}$  nach Hämmern bis  $\varphi = 1,1$  und anschließender statischer Rekristallisation. Die weißen Bereiche in (e) und (f) wurden als  $\beta$ -Mn identifiziert, Pfeile markieren verformtes Gefüge.

Die Verteilung der verschiedenen Grenzflächen der jeweiligen Zustände ist in den Abbildungen 5.24 (b), (d) und (f) dargestellt. Nach der Phasenbildung während des Abkühlens, dem Ausgangszustand für die hier untersuchten Proben, stellten die zwillingsähnlichen Defekte die Mehrheit der Grenzflächen im Gefüge (siehe Abbildung 4.7). Die Gefügebildung führt zu einer deutlichen Veränderung der Grenzflächenverteilung. Nach dem Fließpressen (Abbildung 5.24 (b)) sind die dynamisch rekristallisierten Körner von allgemeinen Korngrenzen (schwarz gezeichnet) umgeben. Die in den Körnern enthaltenen Rekristallisationszwillinge sind in der Regel wahre Zwillinge (blau dargestellt). Dagegen sind nur sehr wenige Ordnungs- und Pseudozwillinge vorhanden. Wahre Zwillinge wurden in verschiedenen metallurgischen Zuständen in  $\tau$ -MnAl beobachtet, so auch im Anschluss an eine Rekristallisation. Ordnungszwillinge resultierten dagegen ursprünglich aus der  $\varepsilon \rightarrow \tau$ -Umwandlung. Während der Gefügebildung durch Rekristallisation ist die Hochtemperaturphase nicht beteiligt, wodurch der Anteil an Ordnungszwillingen nach der Rekristallisation deutlich reduziert ist. Da Pseudozwillinge aus der Wechselwirkung von wahren Zwillingen mit Ordnungszwillingen gebildet werden, ist ihr Anteil folglich auch gering. Die Fehlorientierung der  $c$ -Achse eines Ordnungszwillings beträgt für ein  $c/a$ -Verhältnis von 0,925 etwa  $86^\circ$ . Ist eine Variante nach der Umformung parallel zur axialen Probenrichtung ausgerichtet, muss die andere nahezu senkrecht dazu liegen. Die Existenz des Ordnungszwillings ist wegen der großen Fehlorientierung der  $c$ -Achsen der beiden Varianten nicht mit der Ausbildung einer  $\langle 001 \rangle$ -Fasertextur vereinbar. Ihre Beseitigung im Zuge der dynamischen Rekristallisation kann somit als ein Faktor für die Ausbildung einer erhöhten Remanenz gewertet werden. Anders verhält es sich bei der radialen Textur nach dem Stauchen. Hier neigt die  $c$ -Achse dazu, in radialer Richtung orientiert zu sein. Diese Textur kann durch die Bildung von Ordnungszwillingen begünstigt werden, da die  $c$ -Achsen beider Varianten in einer Ebene liegen können. Allerdings zeigt die Grenzflächenkarte nach dem Stauchen (Abbildung 5.24 (d)) ebenfalls einen sehr geringen Anteil an rot dargestellten Ordnungszwillingen. Analog zur fließgepressten Probe dominieren wahre Zwillinge und allgemeine Korngrenzen, die erneut die rekristallisierten Körner umgeben.

Lag die Korngröße nach der Warmumformung bei unter  $1 \mu\text{m}$ , erzeugt die statische Rekristallisation im Anschluss an eine Kaltumformung Körner mit einer Größe zwischen  $5 \mu\text{m}$  und  $10 \mu\text{m}$ , die keine bevorzugte Orientierung aufweisen. Auch in diesem Falle sind Rekristallisationszwillinge mit der Symmetrie von wahren Zwillingen in den Körnern erkennbar, während allgemeine Korngrenzen die rekristallisierten Körner umgeben. Wie bei der dynamischen Rekristallisation sind Ordnungs- und Pseudozwillinge kaum erkennbar.

Bisher wurde bei der Diskussion der Grenzflächen lediglich zwischen den drei zwillingsähnlichen Defekten und anderen bzw. allgemeinen Korngrenzen unterschieden. In Abschnitt

4.2.2 wurde darauf hingewiesen, dass die Fehlorientierungen der zwillingsähnlichen Defekte auf Koinzidenzkorngrenzen mit der Koinzidenzpunktdichte  $\Sigma = 3$  (wahrer Zwilling),  $\Sigma = 2$  (Ordnungszwilling) und  $\Sigma = 6$  (Pseudozwilling) beruhen. Gertsman [127] bestimmte für L1<sub>0</sub>-Strukturen mit  $c/a = 1$  die Winkel-Achsen-Paare für 121 kristallographisch verschiedene Korngrenzen mit  $\Sigma < 50$  an. Die große Anzahl verschiedener Koinzidenzkorngrenzen ergibt sich durch die kristallographische Unterscheidbarkeit von [100] und [001]-Richtungen und die damit verbundene Existenz von Grenzflächen mit geraden  $\Sigma$ -Werten. Solche sind in kubischen Systemen nicht möglich. Die jeweiligen Winkel-Achsen-Paare wurden gemäß Gleichung (4.3) modifiziert, um das  $c/a$ -Verhältnis von  $\tau$ -Mn<sub>54</sub>Al<sub>46</sub> ( $c/a = 0,91$ ) und  $\tau$ -Mn<sub>53</sub>Al<sub>45</sub>C<sub>2</sub> ( $c/a = 0,925$ ) zu berücksichtigen. Abbildung 5.25 zeigt den Anteil von Koinzidenz-basierten Korngrenzen mit  $\Sigma < 50$  für die verschiedenen Zustände. Dabei wird sichtbar, dass nur die statisch rekristallisierte Probe neben den zwillingsähnlichen Defekten weitere Grenzflächen aufweist, die eine Koinzidenzbeziehung erfüllen.

Die Anteile aller Grenzflächen, die in einer Probe mindestens 1% übersteigen, sind zusätzlich in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Hier sind bestimmte Tendenzen erkennbar. Wahre Zwillinge stellen stets die Mehrheit der zwillingsähnlichen Defekte in der Probe. Dynamische Rekristallisation führt unabhängig von Umformverfahren und ausgebildeter Textur zu einer vergleichbaren Grenzflächenverteilung. Dabei stellen Korngrenzen die Mehrheit aller Grenzflächen (>75%). Sie erfüllen keine auf Koinzidenz zurückgehende Beziehung. Statische Rekristallisation führt, analog zur dynamischen Rekristallisation, zu einer erheblichen Abnahme von Ordnungs- und Pseudozwillingen. Das deutlich gröbere Gefüge nach der statischen Rekristallisation ist mit einer Abnahme der Fraktion allgemeiner Korngrenzen verbunden, wodurch der relative Anteil von wahren Zwillingen steigt. Nur die statische Rekristallisation führt zur Bildung eines geringen Anteils weiterer Korngrenzen, die auf  $\Sigma 9b$ ,  $\Sigma 19a$ ,  $\Sigma 22b$  und  $\Sigma 41e$ -Korngrenzen beruhen. Die Grenzfläche vom Typ  $\Sigma 41e$  stellt dabei einen Sonderfall dar. Für  $c/a = 1$  erfolgt ihre Beschreibung als eine Rotation von  $77,32^\circ$  um die [100]-Achse. Für Mn<sub>54</sub>Al<sub>46</sub> beträgt das  $c/a$ -Verhältnis 0,91. Somit ergibt sich ein Rotationswinkel von  $82,64^\circ$ . Für einen Ordnungszwilling ergibt sich bei gleicher Rotationsachse ein Winkel von  $84,26^\circ$ . Es ist bekannt, dass Abweichungen vom exakten Rotationswinkel möglich sind, wenn zusätzlich Versetzungen in die Korngrenze integriert werden. Die größtmögliche Abweichung vom exakten Winkel ist nach dem Brandon-Kriterium [155] gegeben als:

$$\Delta\theta = 15^\circ \cdot \Sigma^{-1} \quad (5.3)$$

Hochsymmetrische Grenzflächen mit niedrigen  $\Sigma$ -Werten erlauben daher eine große maximale Abweichung von der exakten Koinzidenzbedingung. Wegen der geringen Differenz der

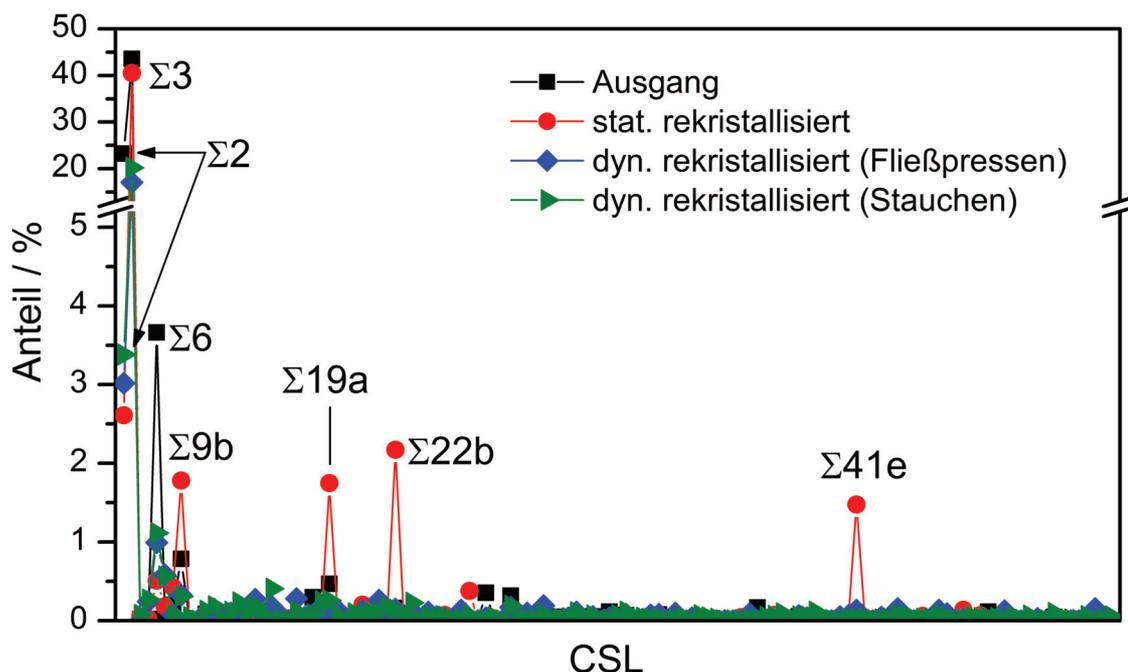
**Tabelle 5.1.:** Anteil verschiedener Grenzflächen in unterschiedlich verarbeiteten  $\tau$ -Mn<sub>54</sub>Al<sub>46</sub> und  $\tau$ -Mn<sub>53</sub>Al<sub>45</sub>C<sub>2</sub>.

|                               | Ausgang | Fließpressen | Stauchen | stat. Rekristallisation |
|-------------------------------|---------|--------------|----------|-------------------------|
| $\Sigma 2$ (Ordnungszwilling) | 23,2 %  | 3 %          | 3,4 %    | 2,6 %                   |
| $\Sigma 3$ (wahrer Zwilling)  | 43,6 %  | 17,1 %       | 20,2 %   | 40,5 %                  |
| $\Sigma 6$ (Pseudozwilling)   | 3,6 %   | 1 %          | 1,1 %    | 0,5 %                   |
| andere Korngrenzen            | 29,6 %  | 78,9 %       | 75,5 %   | 56,4 %                  |
| davon $\Sigma 9b$             | 0,78 %  | -            | -        | 1,8 %                   |
| davon $\Sigma 19a$            | 0,5 %   | -            | -        | 1,7 %                   |
| davon $\Sigma 22b$            | -       | -            | -        | 2,2 %                   |
| davon $\Sigma 41e$            | -       | -            | -        | 1,5 %                   |

Rotationswinkel zwischen Ordnungszwilling und  $\Sigma 41e$ -Korngrenze ist es denkbar, dass der kristallographische Unterschied zwischen beiden verschwindet und  $\Sigma 41e$  einen Ordnungszwilling mit erhöhter Versetzungsdichte darstellt. Eine ähnliche Erklärung ist für  $\Sigma 9b$ ,  $\Sigma 19a$  und  $\Sigma 22b$  nicht möglich, da ihre Winkel-Achsen-Paare  $94,85^\circ|[221]$ ,  $29,04^\circ|[110]$  und  $87,28^\circ|[331]$  deutlich verschieden von denen der zwillingsähnlichen Defekte sind.

### 5.3.3. Grenzflächenverteilung und Phasenstabilität

Während der vorangegangenen Diskussion zur Rekristallisation wurde die Bildung von  $\beta$ -Mn im rekristallisierten Gefüge beobachtet. Die erste Stufe der  $\tau$ -Zersetzung tritt sowohl bei statischer Rekristallisation von Mn<sub>54</sub>Al<sub>46</sub> als auch bei dynamischer Rekristallisation von Mn<sub>53</sub>Al<sub>45</sub>C<sub>2</sub> auf. Ein wesentliches Ziel der Entwicklung geeigneter Verarbeitungsverfahren Mn-Al-basierter Magnete muss darin bestehen, die metastabile Phase zu erhalten. Abbildung 5.26 vergleicht den Einfluss einer Wärmebehandlung auf die vorhandenen Phasen in  $\tau$ -Mn<sub>54</sub>Al<sub>46</sub> für den unverformten Zustand und nach vorangegangener Kaltumformung. Die beiden Ausgangszustände, unverformt und umgeformt, enthalten  $\tau$ , während keine Reflexe der Gleichgewichtsphasen sichtbar sind. Bei der kaltumgeformten Probe erscheinen auch Reflexe des Stahlmantels bei  $51^\circ$  und  $60^\circ$ . Der zweite Reflex ist dem (002)-Reflex von  $\tau$  überlagert. Bei  $600^\circ\text{C}$  ist im Beugungsbild zusätzlich  $\beta$ -Mn sichtbar. Die

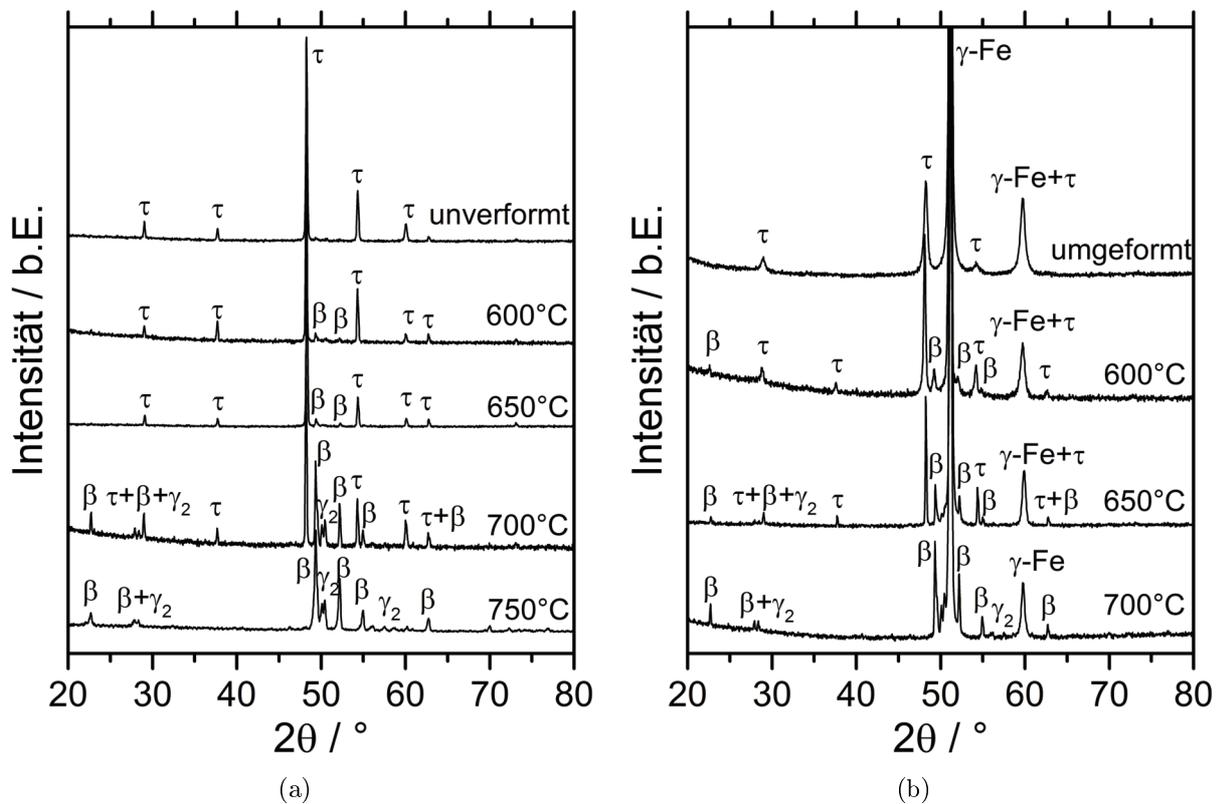


**Abbildung 5.25.:** Anteil von Grenzflächen, die auf Koinzidenzkorngrenzen (CSL) mit  $\Sigma < 50$  beruhen, unter Berücksichtigung des veränderten Rotationswinkels in  $\tau$ -Mn<sub>54</sub>Al<sub>46</sub> und  $\tau$ -Mn<sub>53</sub>Al<sub>45</sub>C<sub>2</sub>.

Intensität der  $\beta$ -Mn-Reflexe nimmt mit steigender Temperatur zu, was einem wachsenden Phasenanteil gleichkommt. Außerdem werden Reflexe von  $\gamma_2$  sichtbar. Die Wärmebehandlung des kaltumgeformten Materials führt zur Rekristallisation von  $\tau$ . Im Röntgenbeugungsbild ist damit das Auftreten weiterer  $\tau$ -Reflexe verbunden. So erscheinen die beiden (110)- und (201)-Überstrukturreflexe bei  $38^\circ$  und  $63^\circ$ . Sie waren nach der Kaltumformung nicht sichtbar und ihr Erscheinen untermauert den Verlust der Verformungstextur während der Rekristallisation. Gleiches gilt für die deutlichere Ausprägung des (200)-Reflexes bei  $54,7^\circ$ .

Wird die kaltumgeformte Probe bei  $700^\circ\text{C}$  gegläht, hat sich  $\tau$  komplett in die Gleichgewichtsphasen zersetzt, während im unverformten Fall noch  $\tau$ -Reflexe erkennbar sind. Hier ist die Zersetzung erst bei  $750^\circ\text{C}$  vollständig abgelaufen. Somit kann davon ausgegangen werden, dass bei umgeformtem Material der Widerstand der metastabilen  $\tau$ -Phase gegenüber der Bildung der Gleichgewichtsphasen reduziert ist.

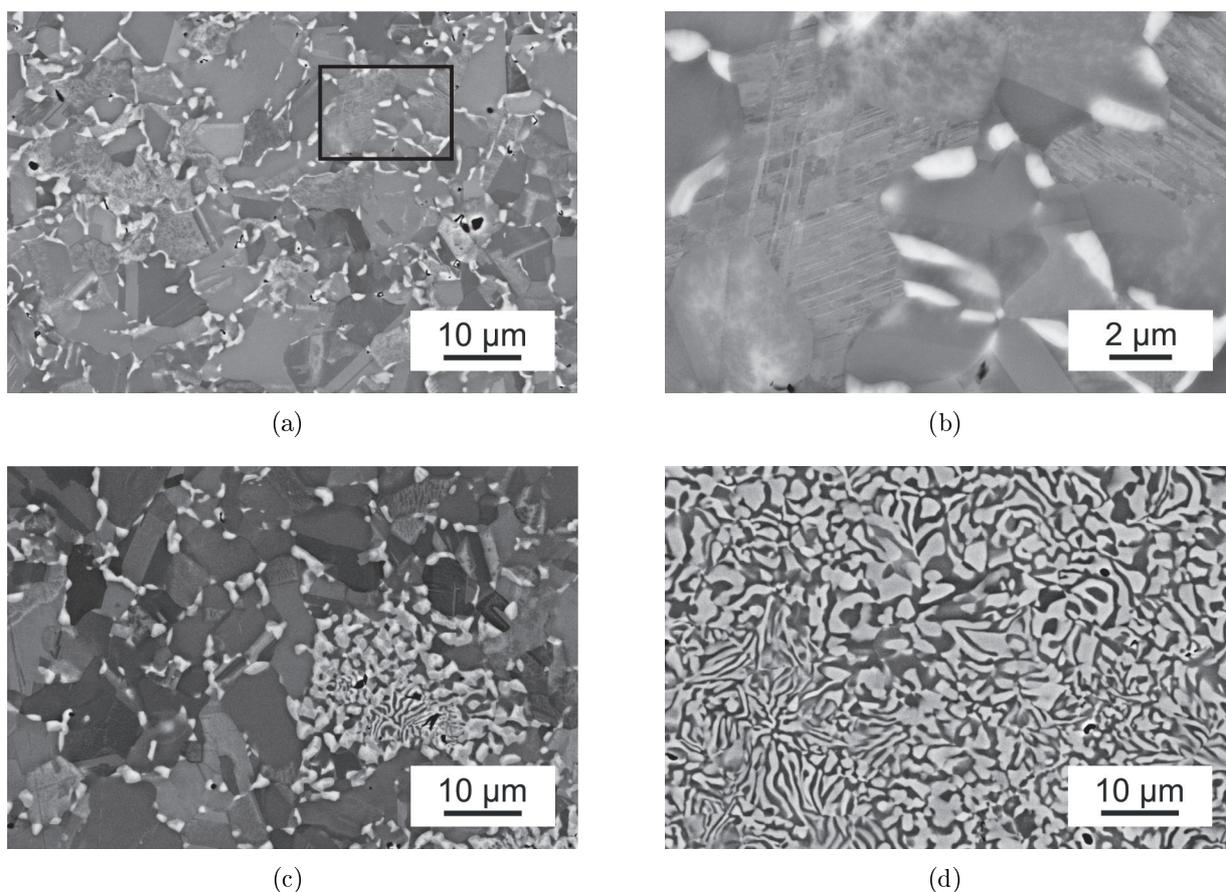
Die Entwicklung des Gefüges während der Zersetzungsreaktion ist in Abbildung 5.27 dargestellt. Nach der Wärmebehandlung bei  $600^\circ\text{C}$  besteht das Gefüge größtenteils aus rekristallisierten Körnern. Zusätzlich gibt es noch vereinzelte verformte Bereiche mit hoher Zwillingsdichte. An den Korngrenzen und Tripelpunkten der rekristallisierten Körner haben sich  $\beta$ -Mn-Ausscheidungen gebildet. Sie wachsen bevorzugt entlang der Korngrenze



**Abbildung 5.26.:** Röntgenbeugungsbilder von (a) nicht umgeformten und (b) kaltumgeformten  $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{46}$ -Proben, die bei verschiedenen Temperaturen für eine Stunde wärmebehandelt wurden.

und weniger in die  $\tau$ -Körner hinein. Dagegen zeigt das Verformungsgefüge keine  $\beta$ -Mn-Bildung (Abbildung 5.26 (b)). Die Zersetzung tritt somit als kooperativer Effekt während der Gefügebildung auf. Eine Erhöhung der Glühstemperatur auf  $650^\circ\text{C}$  bewirkt ein Wachstum der  $\beta$ -Mn-Ausscheidungen und die Bildung erster Kolonien von  $\beta/\gamma_2$ -Lamellen. Nach einer Glühung bei  $700^\circ\text{C}$  (Abbildung 5.27 (d)) ist das Rekristallisationsgefüge vollständig zersetzt und in ein lamellares  $\beta/\gamma_2$ -Gefüge überführt worden.

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, dass mit der Rekristallisation eine Änderung der Grenzflächenverteilung einhergeht. Gleichzeitig sind Korngrenzen im Rekristallisationsgefüge die Ausgangspunkte der  $\beta$ -Mn-Bildung. Es erscheint daher naheliegend, dass ein Zusammenhang zwischen veränderter Grenzflächenverteilung und reduziertem Widerstand gegen die Zersetzung besteht. Zur Analyse der bevorzugten Nukleationspunkte wurde der EBSD-Datensatz aus den Abbildungen 5.24 (e) und (f) genutzt. Hier konnten 448  $\beta$ -Mn-Partikel erfolgreich identifiziert werden. Aus dem Datensatz wurden die absoluten Längen der verschiedenen Grenzflächen (wahrer Zwillinge, Ordnungszwillinge, Pseudozwillinge und andere Korngrenzen) sowie von  $\tau/\beta$ -Phasengrenzen bestimmt. Sie sind in Tabelle



**Abbildung 5.27.:** Fortschreitende Zersetzung in  $Mn_{54}Al_{46}$  nach Kaltumformung und anschließender Wärmebehandlung: (a) 600 °C, (b) Detailansicht des in (a) markierten Bereichs, (c) 650 °C und (d) 700 °C. Die Glühdauer betrug jeweils eine Stunde.

5.2 in der Zeile „mit  $\beta$ -Mn“ sichtbar. Die absolute Länge von wahren Zwillingen entspricht mit  $1504 \mu m$  in etwa der von anderen Korngrenzen mit  $1630 \mu m$ . Die absolute Länge der  $\tau/\beta$ -Phasengrenzen beträgt  $1351 \mu m$  für den dargestellten Bereich. Pseudozwillinge und Ordnungszwillinge weisen dagegen einen vergleichsweise geringen Anteil auf, was auf die veränderte Grenzflächenverteilung nach der Rekristallisation zurückzuführen ist.

Im zweiten Analyseschritt wurden die  $\beta$ -Mn-Partikel aus dem Datensatz entfernt. Darüber hinaus ist es möglich, die  $\tau$ -Körner in die ursprünglich von  $\beta$ -Mn besetzten Bereiche zu extrapolieren, bis sie sich berühren. Auf diese Weise ist es über mathematische Operationen möglich, ein Gefüge zu erzeugen, das scheinbar nur aus  $\tau$  besteht. Körner, die ursprünglich durch eine  $\beta$ -Mn-Ausscheidung voneinander getrennt waren, weisen nun eine gemeinsame Korngrenze auf. Die Methode ist für einen Ausschnitt des Datensatzes in Abbildung 5.28 verdeutlicht. Führt man die Bestimmung der absoluten Grenzflächenlängen

**Tabelle 5.2.:** Gesamtlänge verschiedener Grenzflächenarten von statisch rekristallisierten  $\tau$ -Mn<sub>54</sub>Al<sub>46</sub> mit und ohne  $\beta$ -Mn.

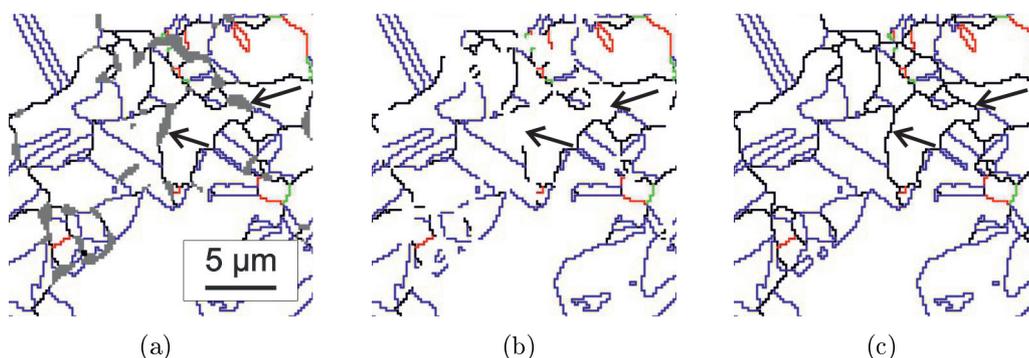
|                  | Pseudo-<br>zwilling | wahrer<br>Zwilling | Ordnungs-<br>zwilling | allgemeine<br>Korngrenzen | Phasen-<br>grenzen  |
|------------------|---------------------|--------------------|-----------------------|---------------------------|---------------------|
| mit $\beta$ -Mn  | 13 $\mu\text{m}$    | 1504 $\mu\text{m}$ | 73 $\mu\text{m}$      | 1630 $\mu\text{m}$        | 1351 $\mu\text{m}$  |
| ohne $\beta$ -Mn | 14 $\mu\text{m}$    | 1623 $\mu\text{m}$ | 76 $\mu\text{m}$      | 2200 $\mu\text{m}$        | 0 $\mu\text{m}$     |
| Differenz        | 1 $\mu\text{m}$     | 119 $\mu\text{m}$  | 3 $\mu\text{m}$       | 570 $\mu\text{m}$         | -1351 $\mu\text{m}$ |
|                  | 7,7 %               | 7,9 %              | 4,1 %                 | 35,0 %                    | -100 %              |

gen erneut durch, zeigt die Zunahme einer Fraktion an, ob sie als Nukleationspunkt für  $\beta$ -Mn gedient hat. Das Ergebnis ist in Tabelle 5.2 in der Zeile „ohne  $\beta$ -Mn“ dargestellt. Es ist auffällig, dass die Gesamtlänge der drei zwillingsähnlichen Defekte unterproportional gegenüber der von anderen Korngrenzen zugenommen hat. Für Pseudo- und Ordnungszwillinge beträgt die absolute Zunahme ihrer Länge 1  $\mu\text{m}$  bzw. 3  $\mu\text{m}$ . Wegen ihres geringen Gesamtanteils im Gefüge kann man vermuten, dass die Analyse keine ausreichende statistische Sicherheit bietet. Die Länge von wahren Zwillingen, die 43,6 % aller Grenzflächen nach der statischen Rekristallisation ausmachen, nimmt ebenfalls nur um 119  $\mu\text{m}$  bzw. 7,9 % zu. Dagegen steigt die Länge von allgemeinen Korngrenzen durch die Extrapolation der Körner in die ursprünglichen  $\beta$ -Bereiche um 570  $\mu\text{m}$  (35 %) auf 2200  $\mu\text{m}$ ; etwa fünfmal so stark wie für wahre Zwillinge. Aus diesem Ergebnis wird geschlossen, dass die drei zwillingsähnlichen Defekte einen erhöhten Widerstand gegen die  $\beta$ -Mn-Bildung aufweisen, während andere Korngrenzen bevorzugt für die Keimbildung in Frage kommen. Da durch die Rekristallisation der Anteil der allgemeinen Korngrenzen erheblich steigt, erklärt sich auf diese Weise die reduzierte Stabilität von  $\tau$  gegen die Zersetzungsreaktion.

Die heterogene Keimbildung einer neuen Phase an einer Korngrenze mit der Korngrenzenenergie  $\gamma_{\alpha\alpha}$  lässt sich beschreiben mit [156]:

$$\Delta G_{het} = -V\Delta G_V + A_{\alpha\beta}\gamma_{\alpha\beta} - A_{\alpha\alpha}\gamma_{\alpha\alpha} \quad (5.4)$$

Da während der Keimbildung die Fläche Korngrenze  $A_{\alpha\alpha}$  beseitigt wird, reduziert sich die Aktivierungsenergie der Keimbildung um den entsprechenden Anteil der freiwerdenden Korngrenzenenergie. Je größer die Energie einer Korngrenze ist, desto eher wird sie als Ort



**Abbildung 5.28.:** Verdeutlichung der Bestimmung der Grenzflächenverteilung mit und ohne  $\beta$ -Mn: (a) Ausschnitt aus der Grenzflächenverteilungskarte mit  $\beta$ -Partikeln (grau dargestellt), (b) gleicher Ausschnitt mit entfernten  $\beta$ -Partikeln und (c) gleicher Ausschnitt, wobei die  $\tau$ -Körner in die ehemaligen Bereiche von  $\beta$ -Mn extrapoliert wurden.

der Keimbildung dienen.

Die Korngrenzenenergie wiederum ist entscheidend von der atomaren Struktur der Korngrenze abhängig und eine Klassifizierung bezüglich der Fehlorientierung erlaubt per se keine Aussage über die tatsächliche Korngrenzenenergie. Die drei zwillingsähnlichen Defekte haben grundsätzlich die Möglichkeit, eine kohärente Grenzfläche zu bilden. Die Energie eines kohärenten Zwillings beträgt nur einen Bruchteil der Energie einer allgemeinen Korngrenze. Auch ein inkohärenter Zwilling hat eine niedrigere Grenzflächenenergie, die jedoch deutlich über der kohärenter Zwillinge liegt. So ergeben sich zum Beispiel für Silber Energien von  $8 \text{ mJ/m}^2$  und  $126 \text{ mJ/m}^2$  für kohärente und inkohärente Zwillinge bei einer Korngrenzenenergie von  $377 \text{ mJ/m}^2$  [157]. Mittels Rasterelektronenmikroskopie lässt sich keine Aussage über die Art der Grenzfläche machen und somit ist eine Unterteilung der wahren Zwillinge in kohärente und inkohärente Zwillinge nicht möglich. Die Bedingung für einen kohärenten Zwilling ist ein gerader Verlauf, da Facetten eine energetisch ungünstige Abweichung von der Zwillingssebene darstellen würden. Ein Blick auf die Grenzflächenverteilungskarte in Abbildung 5.24 (f) lässt eine große Anzahl an wahren Zwillingen erkennen, die tatsächlich gerade sind und damit die Möglichkeit einer kohärenten Grenzfläche haben. Auf ihnen haben sich keine  $\beta$ -Ausscheidungen gebildet. Gleichzeitig gibt es aber auch viele facettenreiche Grenzflächen mit der Fehlorientierung eines wahren Zwillings, die ebenfalls keinen Ort der Keimbildung darstellen. Geht man davon aus, dass sowohl kohärente als auch inkohärente Zwillinge in  $\tau$  eine niedrigere Energie als allgemeine Korngrenzen aufweisen, kann damit ihr erhöhter Widerstand gegen die Bildung von  $\beta$ -Mn-Ausscheidungen auch ohne detaillierte Kenntnis ihrer atomaren Struktur erklärt werden.

Unter der Annahme, dass die Phasengrenze zwischen  $\tau$  und  $\beta$ -Mn inkohärent ist, folgt eine

allotriomorphe Form als energetisch günstigste Form der Ausscheidung. Sie wachsen bevorzugt entlang der Korngrenze und weniger in die benachbarten Körner hinein. Anders als bei der Bildung der  $\tau$ -Phase aus  $\varepsilon$  ist für die Bildung von  $\beta$ -Mn eine langreichweitige Diffusion notwendig. Das geschieht bei Korngrenzenausscheidungen durch einen kooperativen Mechanismus bestehend aus Volumen- und Korngrenzendiffusion. Durch Volumendiffusion erfolgt der Atomtransport zur Korngrenze, auf der sich die Ausscheidung befindet. Dort angekommen setzt die schnellere Korngrenzendiffusion ein und erzeugt einen Diffusionsstrom hin zur Ausscheidung [158]. Der Diffusionskoeffizient der Korngrenzendiffusion ist abhängig von der Defektdichte in der Grenzfläche und damit auch von der Grenzflächenenergie, d.h. Zwillinge mit niedriger Energie weisen auch einen niedrigeren Diffusionskoeffizienten für die Korngrenzendiffusion auf [157]. Somit ist nicht nur die Bildung von  $\beta$ -Mn an den zwillingsähnlichen Defekten behindert, sondern auch deren Wachstum.

Durch die Kaltumformung erhöht sich im Verformungsgefüge die Energie wegen der Erhöhung der Defektdichte. Grundsätzlich können auch Versetzungen, Stapelfehler und Leerstellen als Orte für die heterogene Keimbildung dienen, die damit verbundene Reduzierung der Energiebarriere ist jedoch nicht so ausgeprägt wie bei der Keimbildung an Korngrenzen. Das Verformungsgefüge ist außerdem durch eine hohe Zwillingsdichte gekennzeichnet. Diese kommen ebenfalls nicht als Keimstellen in Frage. Vom thermodynamischen Standpunkt ausgehend sollte das Verformungsgefüge wegen der erhöhten inneren Energie eher zur Zersetzung neigen. Sie setzt dort aber aus Mangel an potentiellen Keimstellen nicht ein. Die gespeicherte Umformenergie wiederum ist die Triebkraft der Rekristallisation. Dadurch kommt es zur Bildung einer großen Zahl von Korngrenzen, die günstige Orte für die  $\beta$ -Mn-Bildung darstellen. Somit ist die Gefügebildung und nicht die Umformung die direkte Ursache für die Destabilisierung von  $\tau$ . Die Umformung beeinflusst die Stabilität nur indirekt, da erst durch sie die Rekristallisation möglich wird.



## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit behandelt die Wechselwirkung von Verarbeitung und Gefüge MnAl-basierter hartmagnetischer Werkstoffe sowie die Auswirkung des Gefüges auf deren Eigenschaften. Dabei wurde das Gefüge der metastabilen  $\tau$ -Phase im Anschluss an die Phasenbildung aus der Hochtemperaturphase  $\varepsilon$ -MnAl und die Auswirkung einer anschließenden Umformung untersucht. Der Schwerpunkt der Arbeit lag in der Analyse der Evolution verschiedener Gefügebestandteile, wie Grenzflächenverteilung, Versetzungen und Korngröße.

Die Bildung der metastabilen  $\tau$ -Phase mit  $L1_0$ -Kristallstruktur kann im binären Mn-Al- und im ternären Mn-Al-C-System auf zwei unterschiedlichen Routen erfolgen. Wird die Probe direkt aus dem  $\varepsilon$ -Gebiet in Wasser abgeschreckt, lässt sich die Hochtemperaturphase bis auf Raumtemperatur erhalten. Eine anschließende Wärmebehandlung bei 500 °C führt zur  $\tau$ -Bildung. Bei Reduzierung der Abkühlgeschwindigkeit erfolgt die Phasenumwandlung bereits während des Abschreckens. Das resultierende Gefüge ist im Vergleich zur Phasenbildung während einer isothermen Wärmebehandlung deutlich gröber.

Bei der Umwandlung von  $\varepsilon$  zu  $\tau$  wird die Bildung von drei kristallographisch unterschiedlichen zwillingsähnlichen Defekten beobachtet. Sie lassen sich über Rotationen von Vielfachen von ca. 60° um den  $\{111\}$ -Pol beschreiben und werden als wahre Zwillinge, Ordnungszwillinge und Pseudozwillinge bezeichnet. Sie beruhen auf den Zwillingsystemen von kubisch-flächenzentrierten und kubisch-raumzentrierten Kristallstrukturen. Wahre Zwillinge wurden in  $\tau$ -MnAl bei TEM-Untersuchungen bereits in unterschiedlich behandelten Proben beobachtet. Dagegen konnte die Existenz von Ordnungs- und Pseudozwillingen in dieser Arbeit unter Verwendung von EBSD zum ersten Mal nachgewiesen werden. Ordnungszwillinge bilden sich vermutlich in Folge von Spannungen während der  $\varepsilon \rightarrow \tau$  Phasenumwandlung. Sie sind dadurch gekennzeichnet, dass die  $c$ -Achsen der beiden Varianten um etwa 90° zueinander fehlorientiert sind. Pseudozwillinge entstehen an Tripelpunkten, wenn wahre Zwillinge mit Ordnungszwillingen wechselwirken.

Die Fehlorientierungswinkel der verschiedenen zwillingsähnlichen Defekte sind vom  $c/a$ -Verhältnis der  $\tau$ -Phase und damit von der Legierungszusammensetzung abhängig. Der Anteil der verschiedenen Grenzflächen nach der Phasenumwandlung wird von der Um-

wandlungsrouten und dem Auftreten möglicher Zweitphasen mitbestimmt. Erfolgt die Umwandlung während des Abkühlens aus dem  $\varepsilon$ -Gebiet, stellen die zwillingsähnlichen Defekte die Mehrheit aller Grenzflächen, wobei wahre Zwillinge den größten Anteil aufweisen. Wird  $\tau$  während der isothermen Wärmebehandlung gebildet, steigt der Anteil von allgemeinen Korngrenzen, sodass sie die Mehrheit aller Grenzflächen darstellen. Der Anteil der zwillingsähnlichen Defekte sinkt deutlich ab. Die Reduzierung ist für Ordnungs- und Pseudozwillinge besonders ausgeprägt. Ohne vorangegangene Homogenisierung beginnt die Phasenumwandlung an den  $\varepsilon/\gamma_2$ -Phasengrenzen. Gleichzeitig wird eine verstärkte Bildung von Ordnungszwillingen beobachtet.

Neben den verschiedenen Grenzflächen stellen Versetzungen einen weiteren elementaren Gefügebestandteil dar. Die Analyse der Reflexbreite in den Röntgenbeugungsdiagrammen ergab eine erhöhte Gitterdehnung, falls  $\tau$  während einer isothermen Wärmebehandlung gebildet wird. Solche Gitterdehnungen werden vorrangig durch Versetzungen erzeugt. Ein zweiter, alternativer Nachweis einer veränderlichen Versetzungsdichte für die verschiedenen Umwandlungsrouten war mit Hilfe von EBSD-Messungen möglich. Es konnte gezeigt werden, dass die lokale Fehlorientierung in  $\tau$ -Körnern erhöht ist, falls die Phasenumwandlung während der isothermen Wärmebehandlung erfolgte. Solche lokalen Orientierungsunterschiede werden durch Netzwerke von sogenannten geometrisch notwendigen Versetzungen gebildet, deren Gesamtburgersvektor im Mittel ungleich Null ist.

Der Weg der Phasenbildung hat einen erheblichen Einfluss auf die extrinsischen magnetischen Eigenschaften, während die intrinsischen Eigenschaften kaum beeinflusst werden. Nach den beiden unterschiedlichen Umwandlungsrouten beträgt die Sättigungsmagnetisierung jeweils 0,8 T. Der hohe Wert zeigt an, dass in beiden Fällen der Ordnungsgrad der Phase sehr hoch ist. Dagegen weichen die Curietemperaturen der unterschiedlich gebildeten Proben geringfügig voneinander ab. Die erste Ableitung der Magnetisierung nach der Temperatur zeigt an, dass der magnetische Phasenübergang verbreitert ist, wenn die Umwandlung während der isothermen Wärmebehandlung stattfindet. Die Ursache hierfür liegt vermutlich in der Anwesenheit von Versetzungen im Gefüge. Des Weiteren werden deutliche Unterschiede in der Koerzitivfeldstärke beobachtet. Erfolgt die Phasenbildung bereits während des Abkühlens aus dem  $\varepsilon$ -Gebiet weist  $\tau$  eine niedrige Koerzitivfeldstärke von 0,02 T auf. Sie steigt auf 0,12 T, falls die Phasenbildung während der isothermen Wärmebehandlung erfolgt.

Durch die Kaltumformung mittels Hämmern wurde ein vielfach verzwilligtes Gefüge eingestellt und die Koerzitivfeldstärke stieg auf 0,28 T an. Die Neukurve der kaltumgeformten Probe ist durch eine auffällig niedrige Anfangsuszeptibilität gekennzeichnet, was übli-

---

cherweise mit der Behinderung von Magnetisierungsvorgängen durch verschiedene Gefügebestandteile, den sogenannten Pinning-Zentren, erklärt wird. Eine nachträgliche Wärmebehandlung führt zu einem Abfall der Koerzitivfeldstärke, was auf das Auftreten von Erholungsvorgängen zurückgeführt werden kann.

Mit der Kaltumformung geht eine erhebliche Reduzierung der Qualität der Kikuchi-Beugungsbilder einher, was sich in einer Abnahme der Bandschärfe und der Anzahl der aufgelösten Bänder zeigt. Durch die anschließende Erholungsglühung steigt die Qualität der Beugungsbilder an. Zur Analyse der Bildqualität wurde ein Algorithmus entwickelt und zur automatisierten Auswertung einer statistisch relevanten Anzahl an Einzelbildern in einem Programm mit Hilfe der Mathematiksoftware Matlab implementiert. Es konnte gezeigt werden, dass durch die hohe Versetzungsdichte nach der Kaltumformung die Qualität der Kikuchi-Beugungsbilder sinkt. Gleichzeitig besteht die Tendenz, dass damit eine Erhöhung der Koerzitivfeldstärke verbunden ist.

Mit Hilfe der Kontinuumstheorie der Versetzungen wurde der lokale Einfluss einer Versetzung auf die Kristallstruktur berechnet. Verschiedene theoretische Arbeiten haben eine enge Wechselwirkung zwischen kristallographischen und magnetischen Eigenschaften vorhergesagt. Damit ist die Bildung von Bereichen um Versetzungen wahrscheinlich, in denen die intrinsischen magnetischen Eigenschaften von denen der ungestörten Probe abweichen. Diese Heterogenitäten können als Pinningzentren wirken und dadurch die Koerzitivfeldstärke nach der Kaltumformung erhöhen. In Folge der Erholung kommt es zur Annihilation von Versetzungen bzw. deren Anordnung in energetisch günstigere Positionen (Polygonisation). Der damit verbundene Abbau der Gitterverzerrung führt zu einer höheren Qualität der Kikuchi-Beugungsbilder und zusätzlich auch zu einem Absinken der Koerzitivfeldstärke. Dagegen trägt das vielfachverzwillingte Gefüge für sich nur geringfügig zu einer Erhöhung von  $H_c$  bei.

Während der Warmumformung kommt es zur dynamischen Rekristallisation, die mit einer Kornfeinung verbunden ist. Die Korngröße liegt zwischen 270 nm für die Umformung bei 600 °C und 1,8  $\mu\text{m}$  für die Umformung bei 760 °C. Mit der Erhöhung der Umformtemperatur ist eine Absenkung der Fließspannung und ein schnelleres Ablaufen der Gefügebildung verbunden. Bei steigendem Umformgrad nimmt der Anteil des rekristallisierten Gefüges stetig zu und es tritt nur begrenztes Kornwachstum auf. Die dynamische Rekristallisation beginnt nach dem Necklace-Mechanismus an den Grenzflächen unterschiedlich orientierter vielfach verzwillingter Körner. Mit Hilfe von EBSD-Messungen konnte gezeigt werden, dass es an diesen Stellen zu einer Versetzungsakkumulation kommt. Bei verschiedenen Umformverfahren unterscheidet sich die Gefügeentwicklung nicht grundsätzlich. Mit

fortschreitender dynamischer Rekristallisation steigt die Koerzitivfeldstärke des umgeformten Materials. Während der Umformung kommt es zur Bildung von  $\beta$ -Mn, was zum allmählichen Absinken der Sättigungspolarisation führt.

Eine Umformung hat die Ausbildung einer kristallographischen Textur zur Folge, wobei die Art der Textur vom Umformverfahren abhängt. Hämmern und Fließpressen erzeugen eine Fasertextur, bei der die magnetisch leichte [001]-Richtung parallel zur Draht- bzw. Extrusionsrichtung liegt. Mit der Texturierung ist eine Erhöhung der Remanenz und des maximalen Energieprodukts verbunden. Durch Stauchen orientieren sich die [001]-Achsen dagegen in radialer Richtung. Statische Rekristallisation im Anschluss an die Kaltumformung führt zur Beseitigung der Umformtextur. Dagegen behalten die bei der Warmumformung dynamisch rekristallisierten Körner ihre Textur und der Texturgrad wird durch eine fortgesetzte Umformung weiter erhöht.

Die Gefügebildung führt zu einer signifikanten Veränderung in der Grenzflächenverteilung. Die rekristallisierten Körner sind in der Regel von allgemeinen Korngrenzen umgeben, wodurch deren Anteil erheblich ansteigt. Dagegen fällt der Anteil der zwillingsähnlichen Defekte stark ab. Dabei gibt es Unterschiede für die verschiedenen Zwillinge. Wahre Zwillinge sind oft in den rekristallisierten Körnern vorhanden. Dagegen treten Ordnungs- und Pseudozwillinge kaum noch auf. Die Ursache liegt in den verschiedenen Bildungsmechanismen der drei zwillingsähnlichen Defekte. Aufgrund der großen Fehlorientierung der magnetisch leichten [001]-Richtungen sind Ordnungszwillinge besonders kritisch für die Bildung einer [001]-Fasertextur. Ihre Beseitigung während der Warmumformung kann daher als eine Ursache für die erhöhte Remanenz warmumgeformter Magnete angesehen werden.

Die Veränderungen in der Grenzflächenverteilung im Zuge der Gefügebildung haben direkte Auswirkung auf die Stabilität der metastabilen  $\tau$ -Phase. Die Bildung der Gleichgewichtsphase  $\beta$ -Mn tritt stets im rekristallisierten Gefüge auf. Die Keimbildung erfolgt heterogen an den Korngrenzen und Tripelpunkten der dynamisch oder statisch rekristallisierten Körner. Das eventuell noch vorhandene Verformungsgefüge bleibt immer frei von  $\beta$ -Mn. Die Analyse der Keimbildungsorte hat gezeigt, dass die Zersetzung bevorzugt an allgemeinen Korngrenzen beginnt, während die verschiedenen zwillingsähnlichen Defekte einen erhöhten Widerstand gegen die Keimbildung aufweisen. Die Ursache dafür liegt möglicherweise in Unterschieden der Grenzflächenenergie. Kohärente und inkohärente Zwillinge weisen in der Regel eine niedrigere Grenzflächenenergie als allgemeine Korngrenzen auf. Durch die heterogene Keimbildung an allgemeinen Korngrenzen wird die Aktivierungsenergie der Keimbildung dagegen stärker abgesenkt. Da das Gefüge nach der Rekristallisation

---

deutlich mehr allgemeine Korngrenzen enthält als nach der Phasenbildung, ist damit auch eine Destabilisierung von  $\tau$  verbunden.

Anhand der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich einige neue Strategien für die Entwicklung von Mn-Al-basierten Dauermagneten ableiten. Die Optimierung des Gefüges stellt dabei den Schlüssel für verbesserte magnetische Eigenschaften dar. Die Koerzitivfeldstärke lässt sich durch verschiedene Gefügebestandteile erhöhen. Versetzungen und Kornfeinung durch dynamische Rekristallisation haben einen größeren Einfluss auf  $H_c$ , während das Pinnen an Zwillingen nur einen geringen Beitrag liefert. Ob sich die verschiedenen Mechanismen vorteilhaft kombinieren lassen, ist momentan noch unklar. Vom technischen Standpunkt aus erscheinen Warmumformverfahren für die Herstellung von MnAl-basierten Dauermagneten am ehesten geeignet, da durch sie auch eine stabile Textur erzeugt werden kann. Über die Variation der Umformparameter lässt sich ein Gefüge einstellen, dessen Korngröße im unteren Submikrometerbereich ( $<500$  nm) liegt. Gelingt es, die dynamische Rekristallisation vollständig ablaufen zu lassen, zum Beispiel über eine Erhöhung der Keimbildungsrate, kann ein erheblicher Anstieg von  $H_c$  erwartet werden.

Die wesentliche Voraussetzung für die Entwicklung Mn-Al-basierter Dauermagnete ist das Verhindern der Zersetzung der metastabilen Phase. Der zugrunde liegende Mechanismus wurde bisher kaum untersucht. Die Kenntnis der Ursache für die reduzierte Stabilität rekristallisierter Proben kann als Motivation für die Legierungsentwicklung genutzt werden. So ist die Zugabe geringer Mengen von Elementen denkbar, die sich in der Nähe der allgemeinen Korngrenzen anreichern und so die  $\beta$ -Mn-Bildung verzögern. Als Alternative ist die Zugabe von global wirkenden Legierungselementen denkbar, die ähnlich der Kohlenstoffzugabe die Stabilität der  $\tau$ -Phase erhöhen. Hier erscheint die Zugabe von Gallium besonders geeignet [159].



# A. Anhang

## A.1. Kristallstrukturdaten der Phasen nahe der equiatomaren Zusammensetzung im System Mn-Al und Mn-Al-C

Phase:  $\tau$ -Mn<sub>55</sub>Al<sub>45</sub> Strukturtyp: CuAu I Raumgruppe: P4/mmm (123)  
a=3,893 Å c=3,563 Å

| Atomart | Position | x             | y             | z             | Besetzung |
|---------|----------|---------------|---------------|---------------|-----------|
| Mn      | 1a       | 0             | 0             | 0             | 1         |
| Mn      | 1c       | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 0             | 1         |
| Al      | 2e       | 0             | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 0,9       |
| Mn      | 2e       | 0             | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 0,1       |

Bemerkung: Die tatsächlichen Gitterparameter hängen von der Legierungszusammensetzung ab. Die Besetzung der Wykoffpositionen ist von Zusammensetzung und Ordnungsgrad abhängig.

Phase:  $\varepsilon$ -Mn<sub>55</sub>Al<sub>45</sub> Strukturtyp: Mg Raumgruppe: P6<sub>3</sub>/mmc (194)  
a=2,701 Å c=4,374 Å

| Atomart | Position | x             | y             | z             | Besetzung |
|---------|----------|---------------|---------------|---------------|-----------|
| Mn      | 2c       | $\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{4}$ | 0,55      |
| Al      | 2c       | $\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{4}$ | 0,45      |

Phase:  $\beta$ -Mn(Al) Strukturtyp: Mn (cP20) Raumgruppe: P4132 (213)  
a=6,433 Å

## A. Anhang

---

| Atomart | Position | x     | y     | z     | Besetzung |
|---------|----------|-------|-------|-------|-----------|
| Mn      | 8c       | 0,063 | 0,063 | 0,063 | 1         |
| Mn      | 12d      | 0,125 | 0,203 | 0,453 | 0,68      |
| Al      | 12d      | 0,125 | 0,203 | 0,453 | 0,32      |

Bemerkung: Die Rietveld-Analyse ergab, dass Al ausschließlich die 12d-Position besetzt. Das gleiche Ergebnis wurde von J.R. Stewart et al. (Physical Review B 78 (2008), 014428) für einen Al-Gehalt bis 16 at. % gefunden. Die maximale Löslichkeit von Al in  $\beta$ -Mn beträgt ca. 40 at. %.

Phase:  $\gamma_2$ -Mn<sub>42</sub>Al<sub>58</sub> Strukturtyp: Al<sub>8</sub>Cr<sub>5</sub> Raumgruppe: P3/m (160)  
a=12,667 Å c=7,942 Å

| Atomart | Position | x      | y      | z      | Besetzung |
|---------|----------|--------|--------|--------|-----------|
| Mn      | 3a       | 0      | 0      | 0      | 0,5       |
| Mn      | 3a       | 0      | 0      | 0,4866 | 1         |
| Al      | 9b       | 0,2146 | 0,7854 | 0,258  | 1         |
| Al      | 9b       | 0,4504 | 0,5496 | 0,0899 | 1         |
| Mn      | 9b       | 0,115  | 0,885  | 0,0645 | 1         |
| M       | 9b       | 0,5536 | 0,4464 | 0,2560 | 1         |
| M       | 9b       | 0,595  | 0,405  | 0,579  | 1         |
| M       | 9b       | 0,7371 | 0,2629 | 0,0816 | 1         |
| Al      | 18c      | 0,3291 | 0,0421 | 0,1683 | 1         |

Bemerkung: M=0,59Mn+0,41Al

Quelle: M. Ellner: Metallurgical and Materials Transactions A 21 (1990), 1669-1672

Phase: Mn<sub>3</sub>AlC Strukturtyp: CaTiO<sub>3</sub> Raumgruppe: Pm $\bar{3}$ m (221)  
a=3,856 Å

| Atomart | Position | x             | y             | z             | Besetzung |
|---------|----------|---------------|---------------|---------------|-----------|
| Al      | 1a       | 0             | 0             | 0             | 1         |
| C       | 1b       | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 1         |
| Mn      | 3d       | 0             | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 1         |

Quelle: J. Schuster und H. Nowotny: Zeitschrift für Metallkunde 72 (1981), 63-66

## A.2. Rietveld-Analyse und Williamson-Hall-Methode

Die Rietveld-Analyse kann zur Profilanpassung des gesamten Beugungsdiagramms genutzt werden. Sie findet Anwendung in der Strukturanalyse und bei der Bestimmung der Phasenteile von Kristallgemischen. Das Verfahren beruht auf der Anpassung von Strukturmodellen aller vorhandenen Phasen an das gemessene Beugungsbild. Dabei werden die gemessenen Intensitäten ( $y_{mi}$ ) aller Messpunkte mit analytischen Funktionen beschrieben (berechnete Intensitäten  $y_{ci}$ ), deren Funktionsparameter simultan mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst werden [108]:

$$S_y = \sum_i \omega_i |y_{mi} - y_{ci}|^2 \rightarrow \text{Min} \quad (\text{A.1})$$

$\omega_i$  stellt einen Wichtungsfaktor dar. Ziel der Analyse ist es, durch geeignete Verfeinerung verschiedener Parameter die vorgegebenen Strukturmodelle so anzupassen, dass die Form und Position der Beugungsreflexe möglichst gut nachgebildet wird. Folglich soll die Differenz zwischen gemessen und berechneten Beugungsbild minimiert werden. Außerdem können numerische Kennwerte, die sogenannten Residuen bzw. R-Werte zur Beurteilung der Anpassungsqualität herangezogen werden. Von besonderer Bedeutung ist der gewichtete R-Wert mit den gemessenen und berechneten Intensitäten ( $R_{wp}$ ) und der theoretische Erwartungswert  $R_E$  [108]:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i \omega_i (y_{mi} - y_{ci})^2}{\sum_i \omega_i y_{mi}^2}} \quad (\text{A.2})$$

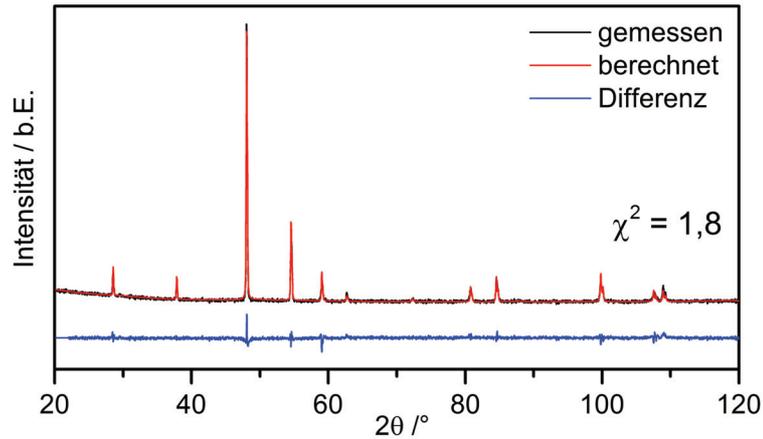
$$R_E = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i \omega_i y_{mi}^2}}$$

In den Erwartungswert  $R_E$  geht neben der Messpunktzahl  $N$  auch die Anzahl der angepassten Parameter  $P$  ein. Der Vergleich der beiden R-Werte liefert den Gütewert  $\chi^2$ :

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_E} \quad (\text{A.3})$$

Ein  $\chi^2$  von 1 entspricht einer perfekten Übereinstimmung von Messdaten und Strukturmodell. Die ausschließliche Verwendung des  $\chi^2$ -Wertes zur Beurteilung der Analysequalität ist unter Umständen unzureichend, da stets darauf geachtet werden muss, dass sich die Parameteranpassungen in einem physikalisch sinnvollen Bereich bewegen.

Ist der gerätespezifische Beitrag zur Reflexverbreiterung bekannt, kann die Breite bzw.



**Abbildung A.1.:** Beispiel für Rietveld-Analyse von  $\tau$ -Mn<sub>53</sub>Al<sub>45</sub>C<sub>2</sub> nach der Phasenumwandlung.

die integrierte Intensität  $\beta$  der nachgebildeten Reflexe zur Bestimmung der Korngröße und der Gitterdehnung herangezogen werden. Dafür wurden verschiedene Methoden entwickelt, von denen die Analyse nach Williamson und Hall [107] die Einfachste darstellt. Sie beruht darauf, dass korngrößen- und dehnungsbedingte Reflexverbreiterungen  $\beta_D$  und  $\beta_\varepsilon$  eine unterschiedliche Abhängigkeit vom Beugungswinkel aufweisen und sich wie folgt beschreiben lassen [160, 161, 162]:

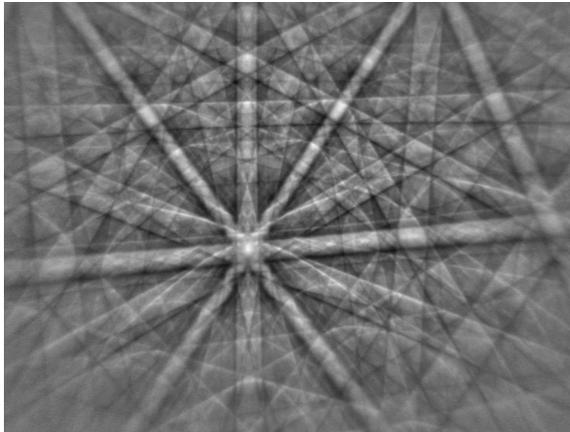
$$\begin{aligned}\beta_D &= \frac{K\lambda}{D \cos(\theta)} \\ \beta_\varepsilon &= 4\varepsilon \tan \theta\end{aligned}\tag{A.4}$$

$D$  stellt die Kristallitgröße,  $\varepsilon$  die Gitterdehnung und  $K$  einen Geometriefaktor zur Beschreibung der Kristallitform ( $K \approx 1$ ) dar. Die absolute Reflexverbreiterung  $\beta_{tot}$  ist die Summe der beiden Einzelbeiträge. Durch Umstellen ergibt sich eine Geradengleichung, die die Reflexverbreiterung in Abhängigkeit vom inversen Netzebenenabstand  $d^*$  beschreibt:

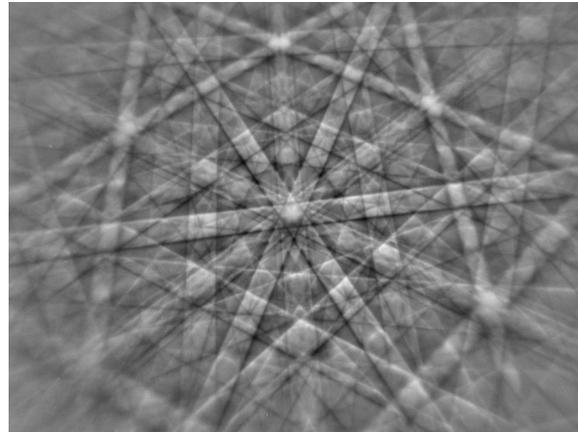
$$\beta_{tot} \cos(\theta) \cdot \lambda^{-1} = 4\varepsilon d^* + \frac{K}{D}\tag{A.5}$$

Aus dem Williamson-Hall-Auftrag lassen sich die Gitterdehnung aus dem Geradenanstieg und die Kristallitgröße aus dem Schnittpunkt mit der Ordinate ablesen. Es gilt die Einschränkung, dass kristallographisch isotrope Proben mit einer Kristallitgröße von weniger als 200 nm vorliegen müssen. Die Auswertung des Beitrags von Kristallitgröße und Gitterdehnung zur Reflexverbreiterung erfolgte während der Rietveld-Analyse mit dem Programm FullProf.

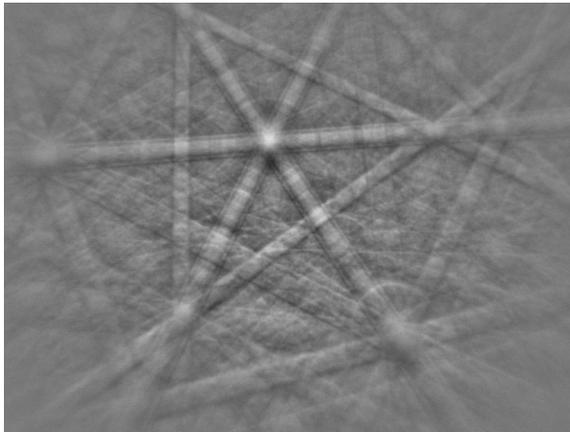
## A.3. EBSD-Beugungsbilder der verschiedenen Phasen



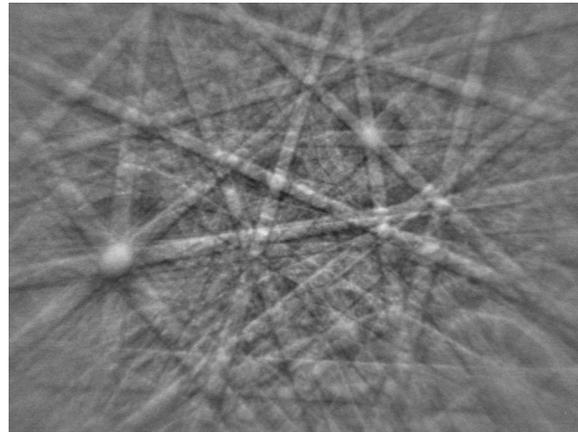
(a)



(b)



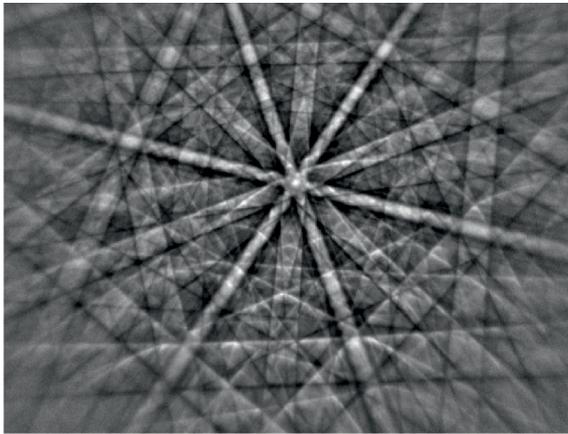
(c)



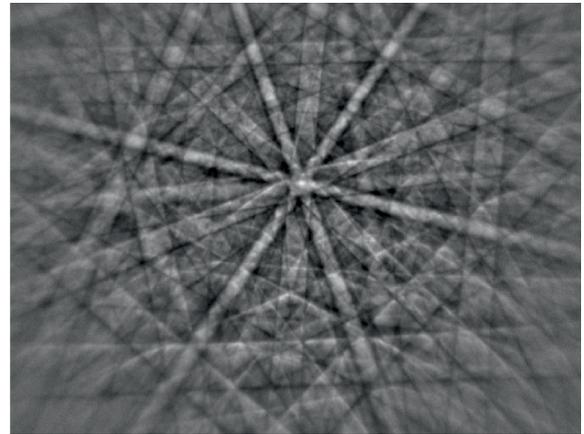
(d)

**Abbildung A.2.:** EBSD-Beugungsbilder verschiedener Mn-Al-Phasen, die im Rahmen dieser Arbeit beobachtet wurden: (a)  $\tau$ -MnAl, (b)  $\varepsilon$ -MnAl, (c)  $\gamma_2$  und (d)  $\beta$ -Mn.

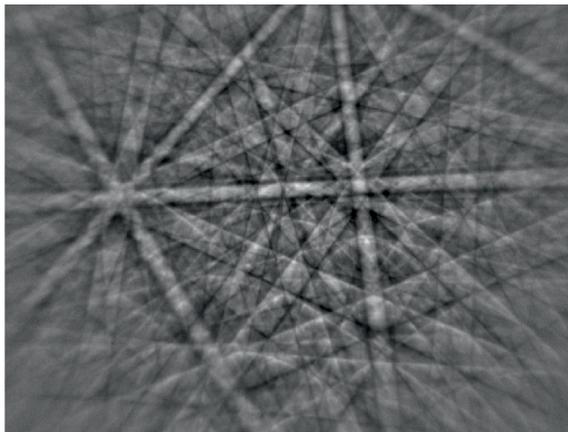
#### A.4. Weitere Details zur Analyse der EBSD-Beugungsbildqualität



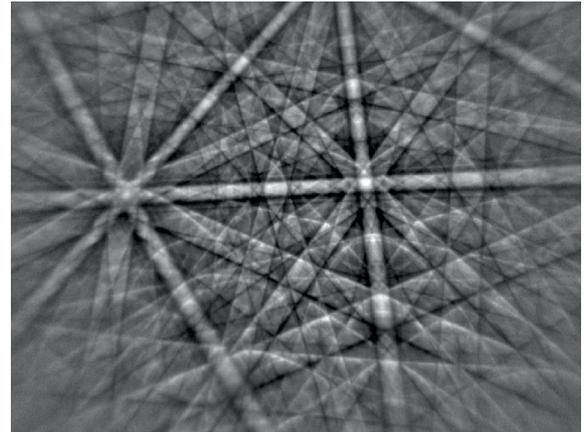
(a)



(b)



(c)



(d)

**Abbildung A.3.:** Schrittweise Überlagerung von zwei unterschiedlich orientierten  $\tau$ -Kristalliten: (a) ausschließlich Orientierung A, (b)  $0,667 \cdot A + 0,333 \cdot B$ , (c)  $0,333 \cdot A + 0,667 \cdot B$  und (d) ausschließlich Orientierung B.

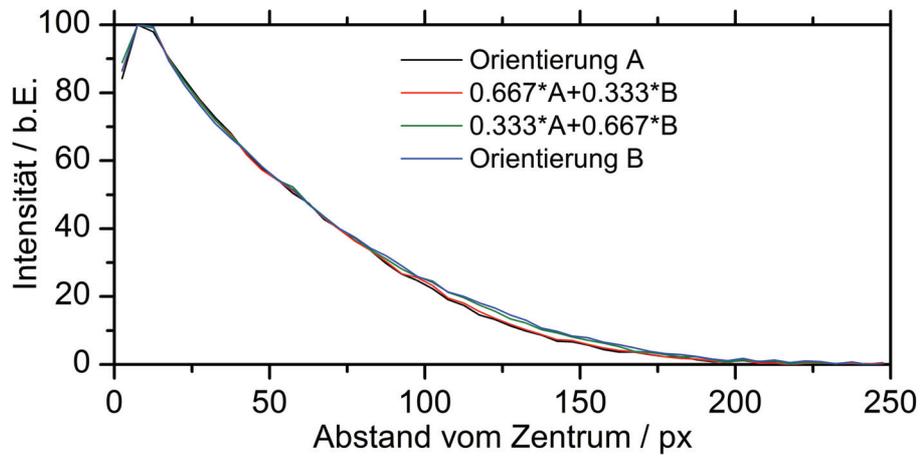


Abbildung A.4.: Verlauf der Intensitätsprofile der zweidimensionalen Schnellen Fourier-Transformation der in Abbildung A.3 dargestellten EBSD-Beugungsbilder.

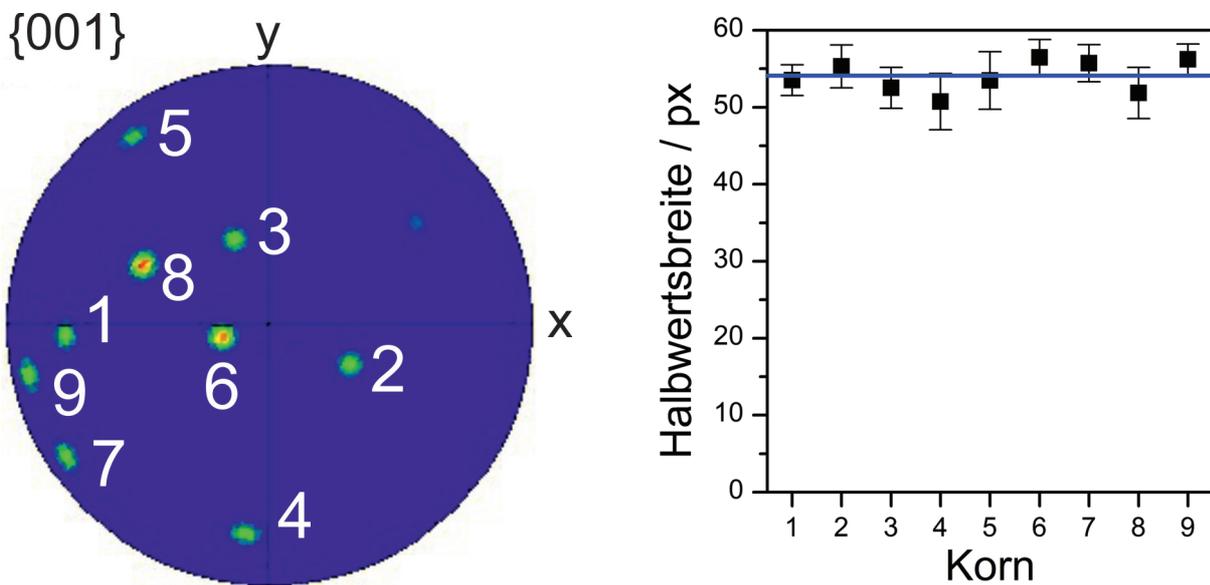


Abbildung A.5.: Einfluss der Kristallorientierung auf die Qualität der EBSD-Beugungsbilder für unterschiedlich orientierte  $\tau$ -Körner nach der Phasenbildung.



# Literaturverzeichnis

- [1] *Permanent Magnet Market by Type (Neodymium Iron Boron Magnet, Ferrite Magnet, Samarium Cobalt Magnet), End-Use Industry (Consumer Electronics, General Industrial, Automotive, Medical Technology, Environment & Energy) - Global Forecast to 2021.* <http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/permanent-magnet-market-806.html>. Version:2017, zuletzt abgerufen am 17.05.2017
- [2] COEY, J. M. D.: *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, 2010, ISBN 9780521816144
- [3] COEY, J. M. D.: Permanent magnets: Plugging the gap. In: *Scripta Materialia* 67 (2012), S. 524–529
- [4] CURTAROLO, S. ; HART, G. L. W. ; NARDELLI, M. B. ; MINGO, N. ; SANVITO, S. ; LEVY, O.: The high-throughput highway to computational materials design. In: *Nature Materials* 12 (2013), S. 191–201
- [5] GOLL, D. ; LOEFFLER, R. ; HERBST, J. ; KARIMI, R. ; PFLANZ, U. ; STEIN, R. ; SCHNEIDER, G.: High-Throughput Methods for Searching New Permanent Magnet materials. In: *IEEE Transactions on Magnetics* 50 (2014), S. 2103507
- [6] KONO, H.: On the Ferromagnetic Phase in Manganese-Aluminum System. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 13 (1958), S. 1444–1451
- [7] OHTANI, T. ; KATO, N. ; KOJIMA, S. ; KOJIMA, K. ; SAKAMOTO, Y. ; KONNO, I. ; TSUKAHARA, M. ; KUBO, T.: Magnetic properties of Mn-Al-C permanent magnet alloys. In: *IEEE Transactions on Magnetics* 13 (1977), S. 1328–1330
- [8] MCCURRIE, R. A.: *Ferromagnetic Materials: Structure and Properties*. Academic Press, 1994, ISBN 9780124824959
- [9] CROAT, J. J. ; HERBST, J. F. ; LEE, R. W. ; PINKERTON, F. E.: High-energy product Nd-Fe-B permanent magnets. In: *Applied Physics Letters* 44 (1984), S. 148–149

- [10] SAGAWA, M. ; FUJIMURA, S. ; TOGAWA, N. ; YAMAMOTO, H. ; MATSUURA, Y.: New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe. In: *Journal of Applied Physics* 55 (1984), S. 2083–2087
- [11] MASSARI, S. ; RUBERTI, M.: Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies. In: *Resources Policy* 38 (2013), S. 36–43
- [12] BECKER, R. ; DÖRING, W.: *Ferromagnetismus*. Springer, 1939, ISBN 9783642471124
- [13] SKOMSKI, R. ; COEY, J. M. D.: *Permanent Magnetism*. Institute of Physics Publishing, 1999, ISBN 9780750304782
- [14] CHIKAZUMI, S.: *Physics of Ferromagnetism*. 2. Auflage, Clarendon Press, 1997, ISBN 0198517769
- [15] HUBERT, A. ; SCHÄFER, R.: *Magnetic Domains*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998, ISBN 9783540641087
- [16] VLASOVA, N. I. ; KANDAUROVA, G. S. ; SHCHEGOLEVA, N. N.: Effect of the polytwinned microstructure parameters on magnetic domain structure and hysteresis properties of the CoPt-type alloys. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 222 (2000), S. 138–158
- [17] BOZORTH, R. M.: On magnetic remanence. In: *Zeitschrift für Physik* 124 (1948), S. 519–527
- [18] MÜLLER, K.-H. ; ECKERT, D. ; WENDHAUSEN, P. A. P. ; HANDSTEIN, A. ; WIRTH, S. ; WOLF, M.: Description of Texture for Permanent Magnets. In: *IEEE Transactions on Magnetics* 30 (1994), S. 586–588
- [19] SAWATZKI, S. ; WOODCOCK, T. G. ; GÜTH, K. ; MÜLLER, K.H. ; GUTFLEISCH, O.: Calculation of remanence and degree of texture from EBSD orientation histograms and XRD rocking curves in Nd–Fe–B sintered magnets. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 382 (2015), S. 219–224
- [20] GOODENOUGH, J. B.: A Theory of Domain Creation and Coercive Force in Polycrystalline Ferromagnetics. In: *Physical Review* 95 (1954), S. 917–932
- [21] KRONMÜLLER, H.: Theory of Nucleation Fields in Inhomogeneous Ferromagnets. In: *Physica Status Solidi (b)* 144 (1987), S. 385–396

- [22] KRONMÜLLER, H. ; FÄHNLE, M.: *Micromagnetics and the Microstructure of Ferromagnetic Solids*. Cambridge University Press, 2003, ISBN 9780521120470
- [23] *Permanent Magnets Market (Ferrite, NdFeB, SmCo and Alnico) for Automotive, Electronics, Energy Generation and Other Applications - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends and Forecast, 2013 - 2019*. <http://www.transparencymarketresearch.com/permanent-magnet-market.html>.  
Version: 2014, zuletzt aufgerufen am 17.05.2017
- [24] SKOMSKI, R. ; COEY, J. M. D.: Magnetic anisotropy — How much is enough for a permanent magnet? In: *Scripta Materialia* 112 (2016), S. 3–8
- [25] YAMADA, T. ; KUNITOMI, N. ; NAKAI, Y.: Magnetic Structure of  $\alpha$ -Mn. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 28 (1970), S. 615–627
- [26] SULLY, A.H.: *Manganese*. Metallurgy. Butterworth Scientific Publications, 1955
- [27] Cu-Mn (Copper-Manganese). In: MASSALSKI, T. B. (Hrsg.) ; OKAMOTO, H. (Hrsg.) ; SUBRAMANIAN, P. R. (Hrsg.) ; KACPRZAK, L. (Hrsg.): *Binary Alloy Phase Diagrams*. 2. Auflage, ASM International, 1992, ISBN 0871704046, S. 1435
- [28] MCALISTER, A. J. ; MURRAY, J. L.: Al-Mn (Aluminium-Manganese). In: MASSALSKI, T. B. (Hrsg.) ; OKAMOTO, H. (Hrsg.) ; SUBRAMANIAN, P. R. (Hrsg.) ; KACPRZAK, L. (Hrsg.): *Binary Alloy Phase Diagrams*. 2. Auflage, ASM International, 1992, ISBN 0871704048, S. 171–174
- [29] NAKAMURA, H. ; YOSHIMOTO, K. ; SHIGA, M. ; NISHI, M. ; KAKURAI, K.: Strong antiferromagnetic spin fluctuations and the quantum spin-liquid state in geometrically frustrated  $\beta$ -Mn, and the transition to a spin-glass state caused by non-magnetic impurity. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 9 (1997), S. 4701–4728
- [30] WEISS, R. J. ; TAUER, K. J.: Thermodynamics and magnetic structures of the allotropic modifications of manganese. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 4 (1958), S. 135–143
- [31] OGUCHI, T. ; FREEMAN, A. J.: Magnetically induced tetragonal lattice distortion in antiferromagnetic fcc Mn. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 46 (1984), S. L1–L4
- [32] *Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie: Mangan - B, Das Element*. Verlag Chemie, 1973

- [33] SMITH, J. H. ; VANCE, E. R.: A neutron diffraction study of electrolytic gamma manganese. In: *Journal of Physics C* 2 (1969), S. 761–763
- [34] MENEGHETTI, D. ; SIDHU, S. S.: Magnetic Structures in Copper-Manganese Alloys. In: *Physical Review* 105 (1957), S. 130–136
- [35] HICKS, T.J. ; PEPPER, A.R. ; SMITH, J.H.: Antiferromagnetism in  $\gamma$ -phase manganese-palladium and manganese-nickel alloys. In: *Journal of Physics C* 1 (1968), S. 1683–1689
- [36] ENDOH, Y. ; ISHIKAWA, Y.: Antiferromagnetism of  $\gamma$  Iron Manganese Alloys. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 30 (1971), S. 1614–1627
- [37] HEUSLER, F.: Über die Synthese ferromagnetischer Manganlegierungen. In: *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* 5 (1903), S. 220–223
- [38] COEY, J. M. D.: New permanent magnets; manganese compounds. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 26 (2014), S. 1–6
- [39] GRAF, T. ; WINTERLIK, J. ; MÜCHLER, L. ; FECHER, G. H. ; FELSER, C. ; PARKIN, S.: Magnetic Heusler Compounds. In: BUSCHOW, K.H.J. (Hrsg.): *Handbook of Magnetic Materials* Band 21. Elsevier, 2013, S. 1–76, ISBN 9780444595935
- [40] LYUBINA, J. ; RELLINGHAUS, B. ; GUTFLEISCH, O. ; ALBRECHT, M.: Structure and Magnetic Properties of L1<sub>0</sub>-Ordered Fe-Pt Alloys and Nanoparticles. In: BUSCHOW, K.H.J. (Hrsg.): *Handbook of Magnetic Materials* Band 19. Elsevier, 2011, S. 291–407, ISBN 0444537813
- [41] WARREN, B. E.: *X-Ray Diffraction*. Nachdruck. Dover Publications Inc., 1991, ISBN 9780486663173
- [42] OLES, A. ; KAJZAR, F. ; KUCAB, M. ; SIKORA, W.: *Magnetic Structures determined by Neutron Diffraction*. Panstwowe Wydawnictwo Naukowe, 1976
- [43] BRAUN, P. B. ; GOEDKOOP, J. A.: An X-ray and Neutron-Diffraction Investigation of the Magnetic Phase Al<sub>0.89</sub>Mn<sub>1.11</sub>. In: *Acta Crystallographica* 16 (1963), S. 737–740
- [44] EDSTRÖM, A. ; CHICO, J. ; JAKOBSSON, A. ; BERGMAN, A. ; RUSZ, J.: Electronic structure and magnetic properties of L1<sub>0</sub> binary alloys. In: *Physical Review B* 90 (2014), S. 014402

- [45] EUROPEAN COMMISSION: Report on critical raw materials for the EU: critical raw materials profiles. Version:2014. <http://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical/index{ }en.htm>. 2014. – Forschungsbericht
- [46] SHECHTMAN, D. ; SCHAEFER, R. J. ; BIANCANIELLO, F. S.: Precipitation in Rapidly Solidified Al-Mn Alloys. In: *Metallurgical Transactions A* 15 (1984), S. 1987–1997
- [47] SCHAEFER, R. J. ; BENDERSKY, L. A. ; SHECHTMAN, D. ; BOETTINGER, W. J. ; BIANCANIELLO, F. S.: Icosahedral and Decagonal Phase Formation in Al-Mn Alloys. In: *Metallurgical Transactions A* 17 (1986), S. 2117–2125
- [48] KOESTER, W ; WACHTEL, E: Aufbau und magnetische Eigenschaften der Aluminium-Mangan-Legierungen mit mehr als 25 At% Mn. In: *Zeitschrift für Metallkunde* 51 (1960), S. 271–280
- [49] KOJIMA, S. ; OHTANI, T. ; KATO, N. ; KOJIMA, K. ; SALCAMOTO, Y. ; KONNO, I ; TSUKAHARA, M ; KUBO, T.: Crystal transformation and orientation of Mn-Al-C hard magnetic alloy. In: *AIP Conference Proceedings*, 1974, S. 768–769
- [50] MUELLNER, P. ; BUERGLER, B. E. ; HEINRICH, H. ; SOLOGUBENKO, A. S. ; KOSTORZ, G.: Observation of the shear mode of the  $\varepsilon \rightarrow \tau$  phase transformation in a Mn-Al-C single crystal. In: *Philosophical Magazine Letters* 82 (2002), S. 71–79
- [51] GUNDYREV, V. M. ; UIMIN, M. A. ; ERMAKOV, A. E. ; ANDREEVA, O. B.:  $\varepsilon' \rightarrow \varepsilon$  Transformation in MnAl-C Alloys. In: *Physica Status Solidi (a)* 55 (1985), S. K55–K58
- [52] UIMIN, M. A. ; ERMAKOV, A. E. ; ANDREEVA, O. B. ; TEITEL, E. I. ; GUNDYREV, V. M.: Phase Transformations and Magnetic Properties of MnAl-C Single Crystals. In: *Physica Status Solidi (a)* 587 (1985), S. 587–594
- [53] DOBROMYSLOV, A. V. ; ERMAKOV, A. E. ; TALUTS, N. I. ; UIMIN, M. A.: Electron Microscopy Investigation of Phase Transformations in Mn-Al-C Alloy. In: *Physica Status Solidi (a)* 88 (1985), S. 443–454
- [54] BROEK, J. J. d. ; DONKERSLOOT, H. ; TENDELOO, G. van ; LANDUYT, J. van: Phase transformations in pure and carbon-doped Al<sub>45</sub>Mn<sub>55</sub> alloys. In: *Acta Metallurgica* 27 (1979), S. 1497–1504

- [55] LANDUYT, J. van ; TENDELOO, G. van ; BROEK, J. van d. ; DONKERSLOOT, H.: Permanent magnetism and microstructure in  $\tau$ -AlMn(C). In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 18 (1980), S. 1451–1452
- [56] VINTAYKIN, Y. Z. ; UDOVENKO, V. A. ; BELYATSKAYA, I. S. ; LUARSABISHVILI, N. N. ; MAKUSHEV, S. Y.: Formation of ferromagnetic  $\tau$  phase in alloys Manganese-Aluminium. In: *Physics of Metals and Metallography* 38 (1974), S. 398–409
- [57] HOYDICK, D. P. ; PALMIERE, E. J. ; SOFFA, W. A.: Microstructural development in MnAl-base permanent magnet materials: New perspectives. In: *Journal of Applied Physics* 81 (1997), S. 5624–5626
- [58] YANAR, C. ; WIEZOREK, J. M. K. ; RADMILOVIC, V. ; SOFFA, W. A.: Massive Transformation and the Formation of the Ferromagnetic L1<sub>0</sub> Phase in Manganese-Aluminum- Based Alloys. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 33 (2002), S. 2413–2423
- [59] SOLOGUBENKO, A. S. ; MÜLLNER, P. ; HEINRICH, H. ; WOLLGARTEN, M. ; KOSTORZ, G.: The effect of composition and stress on the selection of  $\varepsilon \rightarrow \tau$  transformation modes in MnAlC. In: *Journal de Physique IV* 112 (2003), S. 1071–1074
- [60] WIEZOREK, J. M. K. ; KULOVITS, A. K. ; YANAR, C. ; SOFFA, W. A.: Grain Boundary Mediated Displacive–Diffusional Formation of  $\tau$ -Phase MnAl. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 42 (2011), Nr. 3, S. 594–604
- [61] DREIZLER, W. H. ; MENTH, A.: Transformation Kinetics of the Ferromagnetic Alloy Mn-Al-C. In: *IEEE Transactions on Magnetics* 80 (1980), S. 534–536
- [62] GRÜNBERGER, W. ; JENTZSCH, M.: Beitrag zur Metallkunde ferromagnetischer MnAlC-Legierungen. In: *Neue Hütte* 30 (1985), S. 150–155
- [63] HUANG, J. H. ; KUO, P. C.: Influence of carbon on the phase transformation kinetics and magnetic properties of Mn-Al alloys. In: *Materials Science and Engineering B* 22 (1994), S. 256–260
- [64] RAO, V. ; PRAMANIK, S. ; TEWARI, C. R. ; SINGH, S. R. ; MOHANTY, O.N.: Phase transformations in Mn-Al permanent magnet alloys. In: *Journal of Material Science Letters* 24 (1989), S. 4088–4093

- [65] KIM, Y. J. ; PEREPEZKO, J. H.: Formation of a metastable ferromagnetic  $\tau$  phase during containerless melt processing and rapid quenching in Mn-Al-C alloys. In: *Journal of Applied Physics* 71 (1992), S. 676–680
- [66] LEE, C. T. ; HAN, K. H. ; KOOK, I. H. ; CHOO, W. K.: Phase and lattice parameter relationships in rapidly solidified and heat-treated  $(\text{Mn}_{0.53}\text{Al}_{0.47})_{100-x}\text{C}_x$  pseudo-binary alloys. In: *Journal of Materials Research* 7 (1992), S. 1690–1695
- [67] HAN, K. H. ; LEE, C. T. ; CHOO, W. K.: On the Position of Carbon Atom in the  $\tau$ -Phase of Carbon-Doped Mn-Al Permanent Magnets. In: *Physica Status Solidi (a)* 21 (1993), S. 21–28
- [68] BUTTERS, R.G. ; MYERS, H.P.: The Structure and Magnetic Properties of the Alloy  $\text{Mn}_3\text{AlC}$ . In: *Philosophical Magazin* 46 (1955), S. 895–902
- [69] YANG, Y. ; HO, W. ; LIN, C. ; YANG, J. ; ZHOU, H. ; ZHU, J. ; ZENG, X. ; ZHANG, B. ; JIN, L.: Neutron diffraction study of hard magnetic alloy MnAlC. In: *Journal of Applied Physics* 55 (1984), S. 2053–2054
- [70] MOZE, O. ; PARETI, L. ; ERMAKOV, A. E.: Neutron diffraction and magnetic investigations of Ga substituted MnAl permanent magnet materials. In: *Journal of Applied Physics* 63 (1988), S. 4616–4619
- [71] LYUBINA, J. ; OPAHLE, I. ; RICHTER, M. ; GUTFLEISCH, O. ; MÜLLER, K.-H. ; SCHULTZ, L. ; ISNARD, O.: Influence of composition and order on the magnetism of Fe-Pt alloys: Neutron powder diffraction and theory. In: *Applied Physics Letters* 89 (2006), S. 032506
- [72] PARETI, L. ; BOLZONI, F. ; LECCABUE, F. ; ERMAKOV, A. E.: Magnetic anisotropy of MnAl and MnAlC permanent magnet materials. In: *Journal of Applied Physics* 59 (1986), S. 3824–3828
- [73] MAKINO, N. ; KIMURA, Y. ; SUZUKI, M.: On Heat Treatment and Magnetic Properties of MnAl Alloy. In: *Journal of the Japanese Institute of Metals* 27 (1963), S. 216–221
- [74] VLASOVA, N. I. ; KANDAUROVA, G. S. ; SHUR, Y. S. ; BIRKANOVA, N. N.: Magnetic properties and crystallographic structure of the alloy MnAl (Review) (aus dem Russischen übersetzt). In: *Physics of Metals and Metallography* 51 (1981), S. 1127–1166

- [75] HUANG, J. H. ; KUO, P. C.: Effect of quenching temperature on the formation and magnetic properties of the ferromagnetic  $\tau$ -phase in Mn-Al-C alloys. In: *Materials Science and Engineering: B* 20 (1993), S. 292–297
- [76] MAGAT, L. M. ; SHUR, Y. S. ; KANDAUROVA, G. S. ; MAKAROVA, G. M. ; GUSELNIKOVA, N. I.: About Crystallographic Structure and magnetic properties of high coercive Mn-Al alloy (aus dem Russischen übersetzt). In: *Physics of Metals and Metallography* 23 (1967), S. 226–233
- [77] KOCH, A. J. J. ; HOKKELING, P. ; STEEG, M. G. d. ; VOS, K. J.: New Material for Permanent Magnets on a Base of Mn and Al. In: *Journal of Applied Physics* 31 (1960), S. 75S–77S
- [78] BOYDENKO, V.S. ; KANDAUROVA, G.S. ; MAGAT, L.M. ; MAKAROVA, G.M. ; MALYUK, V.P.: Magnetic properties of Manganese-Aluminium powders (aus dem Russischen übersetzt). In: *Physics of Metals and Metallography* 34 (1972), S. 1295–1296
- [79] MCCURRIE, R. A. ; RICKMAN, J. ; DUNK, P. ; HAWKRIDGE, D. G.: Dependence of the permanent magnet properties of Mn<sub>55</sub>Al<sub>45</sub> on particle size. In: *IEEE Transactions on Magnetics* 14 (1978), S. 682–684
- [80] JIAN, H. ; SKOKOV, K. P. ; GUTFLEISCH, O.: Microstructure and magnetic properties of Mn–Al–C alloy powders prepared by ball milling. In: *Journal of Alloys and Compounds* 622 (2015), S. 524–528
- [81] MADUGUNDO, R. ; KOYLU-ALKAN, O. ; HADJIPANAYIS, G. C.: Bulk Mn-Al-C permanent magnets prepared by various techniques. In: *AIP Advances* 6 (2016), S. 056009
- [82] KUO, P. C. ; YAO, Y. D. ; HUANG, J. H. ; CHEN, C. H.: Fabrication and magnetic properties of manganese-aluminium permanent magnets. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 115 (1992), S. 183–186
- [83] CHATURVEDI, A. ; YAQUB, R. ; BAKER, I: Microstructure and Magnetic Properties of Bulk Nanocrystalline MnAl. In: *Metals* 4 (2014), S. 20–27
- [84] CREW, D. C. ; MCCORMICK, P. G. ; STREET, R.: MnAl and MnAlC permanent magnets produced by mechanical alloying. In: *Scripta Metallurgica et Materiala* 32 (1995), S. 315–318

- [85] KOHMOTO, O. ; KAGEYAMA, N. ; KAGEYAMA, Y. ; HAJI, H. ; UCHIDA, M. ; MATSUSHIMA, Y.: Magnetic properties of mechanically alloyed Mn-Al-C powders. In: *Journal of Physics: Conference Series* 266 (2011), S. 012016
- [86] NAGATA, Y. ; SANO, H. ; OHTA, K.: Hard Magnetic MnAl and MnBi Ribbons Made from Molten State by Rapid Cooling. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 23 (1984), S. 580–584
- [87] SAKKA, Y. ; NAKAMURA, M. ; HOSHIMOTO, K.: Rapid quenching and properties of hard magnetic materials in MnAl-X (X = Ti, Cu, Ni, C, B) systems. In: *Journal of Materials Science* 24 (1989), S. 4331–4338
- [88] FAZAKAS, E. ; VARGA, L. K. ; MAZALEYRAT, F.: Preparation of nanocrystalline Mn–Al–C magnets by melt spinning and subsequent heat treatments. In: *Journal of Alloys and Compounds* 434-435 (2007), S. 611–613
- [89] PASKO, A. ; LOBUE, M. ; FAZAKAS, E. ; VARGA, L. K. ; MAZALEYRAT, F.: Spark plasma sintering of Mn-Al-C hard magnets. In: *Journal of Physics: Condensed matter* 26 (2014), S. 064203
- [90] BOHLMANN, M. A.: Saturation Magnetization of Swaged Mn-Al. In: *Journal of Applied Physics* 33 (1962), Nr. 3, S. 1315–1316
- [91] SAKAMOTO, Y. ; IBATA, A. ; KOJIMA, S. ; OHTANI, T.: New MnAlC permanent magnets exhibiting macroscopically-plane magnetic-anisotropy. In: *IEEE Transactions on Magnetism* 16 (1980), S. 1056–1058
- [92] MADUGUNDO, R. ; HADJIPANAYIS, G. C.: Anisotropic Mn-Al-(C) hot-deformed bulk magnets. In: *Journal of Applied Physics* 119 (2016), S. 013904
- [93] ZENG, Q. ; BAKER, I. ; CUI, J. B. ; YAN, Z. C.: Structural and magnetic properties of nanostructured Mn–Al–C magnetic materials. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 308 (2007), S. 214–226
- [94] WILLENS, R. H.: Melt extracted MnAl and MnAlC. In: *IEEE Transactions on Magnetism* 16 (1980), S. 1059–1061
- [95] NIE, S. H. ; ZHU, L. J. ; LU, J. ; PAN, D. ; WANG, H. L. ; YU, X. Z. ; XIAO, J. X. ; ZHAO, J. H.: Perpendicularly magnetized  $\tau$ -MnAl (001) thin films epitaxied on GaAs. In: *Applied Physics Letters* 152405 (2013), S. 11–14

- [96] LAUGHLIN, D. E. ; SRINIVASAN, K. ; TANASE, M. ; WANG, L.: Crystallographic aspects of L1<sub>0</sub> magnetic materials. In: *Scripta Materialia* 53 (2005), S. 383–388
- [97] LANDUYT, J. van ; TENDELOO, G. van ; BROEK, J. J. d. ; DONKERSLOOT, H. ; ZIJLSTRA, H.: Defect structure and magnetic properties of MnAl permanent magnet materials. In: *IEEE Transactions on Magnetism* 14 (1978), S. 679–681
- [98] ZIJLSTRA, H. ; HAANSTRA, H. B.: Evidence by Lorentz Microscopy for Magnetically Active Stacking Faults in MnAl Alloy. In: *Journal of Applied Physics* 37 (1966), S. 2853–2856
- [99] JAKUBOVICS, J.P. ; JOLLY, T. W.: The effect of crystal defects on the domain structure of Mn-Al alloys. In: *Physica B* 86-88B (1977), S. 1357–1359
- [100] JAKUBOVICS, J. P. ; LAPWORTH, A. J. ; JOLLY, T. W.: Electron microscope studies of ferromagnetic ordered structures. In: *Journal of Applied Physics* 49 (1978), S. 2002–2006
- [101] ZIJLSTRA, H.: Coping with Brown ‘s Paradox : The Pinning and Nucleation of Magnetic Domain Walls at Antiphase Boundaries. In: *IEEE Transactions on Magnetism* 15 (1979), S. 1246–1250
- [102] HOUSEMAN, E. I. ; JAKUBOVICS, J. P.: Domain structure and magnetization processes in MnAl and MnAlC alloys. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 31-34 (1983), S. 1005–1006
- [103] GUANG-QU, Z. ; SHAN-YI, L. ; SHAO-JIE, W.: Investigation of Microstructure and Coercivity Mechanisms in the Permanent Magnet Alloy Mn-Al-C by Positron Annihilation and Transmission Electron Microscopy. In: *Physica Status Solidi (a)* 102 (1987), S. 165–169
- [104] LIVINGSTON, J. D.: A review of coercivity mechanisms. In: *Journal of Applied Physics* 52 (1981), S. 2544–2548
- [105] RODRIGUEZ-CARAVAJAL, J.: FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis. In: *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr*, 1990
- [106] RODRIGUEZ-CARAVAJAL, J.: Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. In: *Physica B* 192 (1993), S. 55–69

- [107] WILLIAMSON, G. K. ; HALL, W. H.: X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. In: *Acta Metallurgica* 1 (1953), S. 22–31
- [108] SPIESS, L. ; TEICHERT, G. ; SCHWARZER, R. ; BEHNKEN, H. ; GENZEL, C.: *Moderne Röntgenbeugung*. Vieweg+Teubner, 2009, S. 276–278, ISBN 9783835101661
- [109] HOUGH, P.V.C.: *Methods and means for recognizing complex patterns*. 1962, US-Patent 3069654
- [110] DUDA, R. O. ; HART, P. E.: Use of the Hough transformation to detect lines and curves in pictures. In: *Communications of the ACM* 15 (1972), S. 11–15
- [111] ELLNER, M.: The Structure of the High-Temperature Phase MnAl (h) and the Displacive Transformation from MnAl (h) into Mn<sub>5</sub>Al<sub>8</sub>. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 21A (1990), S. 1669–1672
- [112] BREWER, L. N. ; FIELD, D. P. ; MERRIMAN, C. C.: Mapping and Assessing Plastic Deformation. In: SCHWARTZ, A. J. (Hrsg.) ; KUMAR, M. (Hrsg.) ; ADAMS, B. L. (Hrsg.) ; FIELD, D. P. (Hrsg.): *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*. 2. Auflage, Springer Berlin Heidelberg, 2009, S. 251–262, ISBN 9780387881355
- [113] EULER, L: Formulae generales pro translatione quancunque corporum rigidorum. In: *Novi commentarii Academiae Scientiarum Imperialis Petropolitanae* 20 (1775), S. 189–207
- [114] WARRINGTON, D. H. ; BUFALINI, P.: The coincidence site lattice and grain boundaries. In: *Scripta Metallurgica* 5 (1971), S. 771–776
- [115] MACKENZIE, J. K. ; THOMSON, M. J.: Some statistics associated with the random disorientation of cubes. In: *Biometrika* 44 (1957), S. 205–210
- [116] YAMAGUCHI, M. ; UMAKOSHI, Y.: The deformation behaviour of intermetallic superlattice compounds. In: *Progress in Materials Science* 34 (1991), S. 1–148
- [117] PASHLEY, D. W. ; ROBERTSON, J. L. ; STOWELL, M. J.: The Deformation of CuAu I. In: *Philosophical Magazine* 19 (1969), S. 83–98
- [118] HOUSEMAN, E. I. ; JAKUBOVICS, J. P.: Electron microscope study of the domain structure of MnAlC magnets. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 31-34 (1983), S. 1007–1008

- [119] YANAR, C. ; RADMILOVIC, V. ; SOFFA, W. A. ; WIEZOREK, J. M. K.: Evolution of microstructure and defect structure in  $L1_0$ -ordered manganese aluminide permanent magnet alloys. In: *Intermetallics* 9 (2001), S. 949–954
- [120] GERTSMAN, V. Y. ; GAYANOV, R.M. ; NOTKIN, A. B. ; VALIEV, R. Z.: Investigation of grain boundaries in the TiAl intermetallic compound. In: *Scripta Metallurgica et Materialia* 24 (1990), S. 1027–1032
- [121] FENG, C. R. ; MICHEL, D. J. ; CROWE, C. R.: Twin relationships in TiAl. In: *Scripta Metallurgica* 22 (1988), S. 1481–1486
- [122] RANGANATHAN, S.: On the Geometry of Coincidence-Site Lattices. In: *Acta Crystallographica* 21 (1966), S. 197–199
- [123] KING, A. H. ; SINGH, A.: Generalizing the coincidence site lattice model to non-cubic materials. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 55 (1994), S. 1023–1033
- [124] MIX, T. ; MÜLLER, K. H. ; SCHULTZ, L. ; WOODCOCK, T. G.: Formation and magnetic properties of the  $L1_0$  phase in bulk, powder and hot compacted Mn-Ga alloys. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 391 (2015), S. 89–95
- [125] WATANABE, T.: An Approach to Grain Boundary Design for Strong and Ductile Polycrystals. In: *Res Mechanica* 11 (1984), S. 47–84
- [126] RANDLE, V.: *The Role of the Coincidence Site Lattice in Grain Boundary Engineering*. The Institute of Materials, 1996, S. 23–31, ISBN 9781861250063
- [127] GERTSMAN, V. Y.: Vector-quaternion description of misorientations. In: *Journal de Physique Colloques* C1 (1990), S. 145–150
- [128] SINGH, A. ; KING, A. H.: Tables of Coincidence Orientations for Ordered Tetragonal  $L1_0$  Alloys for a Range of Axial Ratios. In: *Acta Crystallographica B* 49 (1993), S. 266–272
- [129] HULL, D. ; BACON, D. J.: *Introduction to dislocations*. 5. Auflage, Butterworth-Heinemann, 2011, ISBN 9780080966724
- [130] ASHBY, M. F.: The Deformation of Plastically Non-homogeneous Materials. In: *Philosophical Magazine* 21 (1970), S. 399–424
- [131] NYE, J. F.: Some geometrical relations in dislocated crystals. In: *Acta Metallurgica* 1 (1953), S. 153–162

- [132] FIELD, D. P.: Quantification of partially recrystallized poly- crystals using electron backscatter diffraction. In: *Materials Science and Engineering: A* 190 (1995), S. 241–246
- [133] WRIGHT, S. I. ; NOWELL, M. M. ; FIELD, D. P.: A Review of Strain Analysis Using Electron Backscatter Diffraction. In: *Microscopy and Microanalysis* 17 (2011), S. 316–329
- [134] BROWN, W. F.: The Effect of Dislocations on Magnetization Near Saturation. In: *Physical Review* 60 (1941), S. 139–147
- [135] SAKUMA, A.: Electronic Structure and Magnetocrystalline Anisotropy Energy of MnAl. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 4 (1994), S. 1422–1428
- [136] ANAND, K. ; PULIKKOTIL, J. J. ; AULUCK, S.: Study of ferromagnetic instability in  $\tau$ -MnAl, using first-principles. In: *Journal of Alloys and Compounds* 601 (2014), S. 234–237
- [137] HUMPHREYS, F. J. ; HATHERLY, M.: *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*. 2. Auflage, Elsevier, 2003, ISBN 9780080441641
- [138] WILKINSON, A. J. ; HIRSCH, P. B.: Electron Diffraction Based Techniques in Scanning Electron Microscopy of Bulk Materials. In: *Micron* 28 (1997), S. 279–308
- [139] WILKINSON, A. J. ; DINGLEY, D. J.: Quantitative deformation studies using electron back scatter patterns. In: *Acta Metallurgica et Materialia* 39 (1991), S. 3047–3055
- [140] MUKHERJEE, S. ; GARMESTANI, H. ; CHANDRA, N.: Experimental investigation of thermally induced plastic deformation in mmcs using back scattered Kikuchi method. In: *Scripta Metallurgica et Materiala* 33 (1995), S. 93–99
- [141] BATE, P. S. ; KNUTSEN, R. D. ; BROUGH, I. ; HUMPHREYS, F. J.: The characterization of low-angle boundaries by EBSD. In: *Journal of Microscopy* 220 (2005), S. 36–46
- [142] TRÄUBLE, H.: Magnetisierungskurve der Ferromagnetika. II. Magnetisierungskurve und magnetische Hysterese ferromagnetischer Einkristalle. In: SEEGER, A. (Hrsg.): *Moderne Probleme der Metallphysik*. Springer Berlin Heidelberg New York, 1966, S. 257–279, 386–419, ISBN 978364287532–8

- [143] JILES, D. C.: The effect of compressive plastic deformation on the magnetic properties of AISI 4130 steels with various microstructures. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 21 (1988), S. 1196–1204
- [144] THOMPSON, S. M. ; TANNER, B. K.: The magnetic properties of specially prepared pearlitic steels of varying carbon content as a function of plastic deformation. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 132 (1994), S. 71–88
- [145] KRONMÜLLER, H. ; HILZINGER, H. R.: The coercive field of hard magnetic materials. In: *International Journal of Magnetism* 5 (1973), S. 27–32
- [146] VICENA, F.: On the influence of dislocations on the coercivity force of ferromagnets. In: *Czechoslovakian Journal of Physics* 5 (1955), S. 499–501
- [147] SEEGER, A. ; KRONMÜLLER, H. ; RIEGER, H. ; TRÄUBLE, H.: Effect of Lattice Defects on the Magnetization Curve of Ferromagnets. In: *Journal of Applied Physics* 35 (1964), S. 740–748
- [148] GEISLER, D. ; MULLER, K. H. ; FREUDENBERGER, J. ; NENKOV, K. ; KRAUTZ, M. ; EICKEMEYER, J. ; SCHULTZ, L.: Deformation induced thermoremanent magnetisation in an FeMnNiCr antiferromagnetic alloy. In: *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011), S. 3726–3734
- [149] ODAHARA, H. ; TOMIYOSHI, S. ; SHINOHARA, T.: NMR study on the magnetic properties and phase transformation of MnAl alloys. In: *Physica B: Condensed Matter* 237-238 (1997), S. 568–569
- [150] THIELSCH, J. ; BITTNER, F. ; WOODCOCK, T. G.: Magnetization reversal processes in hot-extruded  $\tau$ -MnAl-C. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 426 (2017), S. 25–31
- [151] BLUMENAUER, H.: *Werkstoffprüfung*. 4. Auflage, VEB Verlag für Grundstoffindustrie, 1987, ISBN 3342000562
- [152] HONDA MOTOR CO., Ltd.: *Daido Steel and Honda Adopt World's First Hybrid Vehicle Motor Magnet Free of Heavy Rare Earth Elements*. <http://world.honda.com/news/2016/4160712eng.html>. Mitteilung vom 12.07.2016, zuletzt aufgerufen am 17.05.2017
- [153] ZENER, C. ; HOLLOMON, J. H.: Effect of Strain Rate Upon Plastic Flow of Steel. In: *Journal of Applied Physics* 15 (1944), S. 22–32

- [154] WRIGHT, S. I. ; NOWELL, M. M. ; BINGERT, J. F.: A Comparison of Textures Measured Using X-Ray and Electron Backscatter Diffraction. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 38 (2007), S. 1845–1855
- [155] BRANDON, D. G.: The structure of high-angle grain boundaries. In: *Acta Metallurgica* 14 (1966), S. 1479–1484
- [156] PORTER, D.A. ; EASTERLING, K.E.: *Phase Transformations in Metals and Alloys*. 2. Auflage, Taylor & Francis Inc., 2004, ISBN 0748757414
- [157] MURR, L. E.: *Interfacial Phenomena in Metals and Alloys*. Addison-Wesley Publishing, 1975, S. 138–142, ISBN 0201048841
- [158] AARON, H. B. ; AARONSON, H. I.: Growth of grain boundary precipitates in Al-4% Cu by interfacial diffusion. In: *Acta Metallurgica* 16 (1968), S. 789–798
- [159] MIX, T. ; BITTNER, F. ; MÜLLER, K.-H. ; SCHULTZ, L. ; WOODCOCK, T. G.: Alloying with a few atomic percent of Ga makes MnAl thermodynamically stable. In: *Acta Materialia* 128 (2017), S. 160–165
- [160] SCHERRER, P.: Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. In: *Göttinger Nachrichten* 2 (1918), S. 98–100
- [161] PATTERSON, A. L.: The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. In: *Physical Review* 56 (1939), S. 978–982
- [162] STOKES, A. R. ; WILSON, A. J. C.: The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates - I. In: *Proceedings of the Physical Society* 56 (1944), S. 174–181

# Veröffentlichungen

**F. Bittner**, L. Schultz, T.G. Woodcock

The role of the interface distribution in the decomposition of metastable  $L1_0$ - $Mn_{54}Al_{46}$   
Journal of Alloys and Compounds 727 (2017) 1095-1099

A.S. Volegov, K.-H. Müller, **F. Bittner**, T. Mix, D.S. Neznakhin, E.A. Volegova,  
K. Nenkov, L. Schultz, T.G. Woodcock

Magnetic viscosity of  $L1_0$  structured Mn-Ga and Mn-Al alloys  
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 441 (2017) 750-756

S. Bance, **F. Bittner**, T.G. Woodcock, L. Schultz, T. Schrefl

Role of twin and anti-phase defects in MnAl permanent magnets  
Acta Materialia 131 (2017) 48-56

A. Chirkova, **F. Bittner**, K. Nenkov, N.V. Baranov, L. Schultz, K. Nielsch,  
T.G. Woodcock

The effect of the microstructure on the antiferromagnetic to ferromagnetic transition in  
FeRh alloys  
Acta Materialia 131 (2017) 31-38

**F. Bittner**, J. Freudenberger, L. Schultz, T.G. Woodcock

The impact of dislocations on coercivity in  $L1_0$ -MnAl  
Journal of Alloys and Compounds 704 (2017), 528-536

T.Mix, **F. Bittner**, K.-H. Müller, L. Schultz, T.G. Woodcock

Alloying with a few atomic percent of Ga makes MnAl thermodynamically stable  
Acta Materialia 128 (2017) 160-165

**F. Bittner**, T.G. Woodcock, L. Schultz, C. Schwöbel, O. Gutfleisch, G.A. Zickler,  
J. Fidler, K. Üstüner, M. Katter

Normal and abnormal grain growth in fine-grained Nd-Fe-B sintered magnets prepared  
from He jet milled powders  
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 426 (2017) 698-707

J. Thielsch, **F. Bittner**, T.G. Woodcock

Magnetization reversal processes in hot-extruded  $\tau$ -MnAl-C  
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 426 (2017) 25-31

**F. Bittner**, L. Schultz, T.G. Woodcock  
Twin-like defects in L1<sub>0</sub> ordered  $\tau$ -MnAl-C studied by EBSD  
Acta Materialia 101 (2015) 48-54

P. McGuinness, O. Akdogan, A. Asali, S. Bance, **F. Bittner**, J.M.D. Coey, N.M. Dempsey, J. Fidler, D. Givord, O. Gutfleisch, M. Katter, D. LeRoy, S. Sanvito, T. Schrefl, L. Schultz, C. Schwöbl, M. Soderznik, S. Sturm, P. Tozman, K. Üstüner, M. Venkatesan, T.G. Woodcock, K. Zagar, S. Kobe  
Replacement and Original Magnet Engineering Options (ROMEOS): A European Seventh Framework Project to Develop Advanced Permanent Magnets Without, or with Reduced Use of, Critical Raw Materials  
Journal of the Minerals Metals and Materials Society 67 (2015) 1306-1317

T.G. Woodcock, **F. Bittner**, T. Mix, K.-H. Müller, S. Sawatzki, O. Gutfleisch  
On the reversible and fully repeatable increase in coercive field of sintered Nd-Fe-B magnets following post sinter annealing  
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 360 (2014) 157-164

**F. Bittner**, S. Yin, A. Kauffmann, J. Freudenberger, H. Klauß, G. Korpala, R. Kawalla, W. Schillinger, L. Schultz  
Dynamic recrystallisation and precipitation behaviour of high strength and highly conducting Cu-Ag-Zr-alloys  
Materials Science and Engineering A 597 (2014) 139-147

# Beiträge in Konferenzbänden

**F. Bittner**, L. Schultz, T.G. Woodcock

Microstructure-property relationships in bulk MnAl-C permanent magnetic materials processed in various ways

Proceedings of the 24<sup>th</sup> International Workshop on Rare Earth and Future Permanent Magnets and their Applications, Darmstadt/Germany, 28.8-1.9.2016

T. Mix, **F. Bittner**, K.-H. Müller, L. Schultz, T.G. Woodcock

Formation and Magnetic Properties of the L<sub>10</sub> Phase in the Ternary Mn-Al-Ga System

Proceedings of the 24<sup>th</sup> International Workshop on Rare Earth and Future Permanent Magnets and their Applications, Darmstadt/Germany, 28.8-1.9.2016

J. Thielsch, **F. Bittner**, T.G. Woodcock

Interplay of magnetic domains and microstructural features in Mn-Al based permanent magnets

Proceedings of the 24<sup>th</sup> International Workshop on Rare Earth and Future Permanent Magnets and their Applications, Darmstadt/Germany, 28.8-1.9.2016