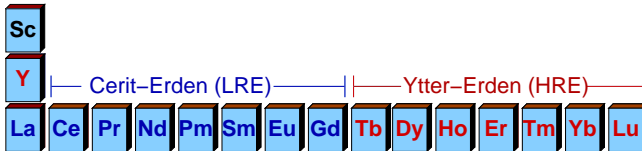


# Lanthanoide – Seltene Erden

## 8. Metalle, Legierungen



Vorlesung WS 2021/2022



1. **Einleitung** ✓
2. **Atomare physikalische Eigenschaften** ✓
3. **Chemische Eigenschaften** ✓
4. **Halogenide** ✓
5. **Oxide, Oxidhalogenide und Sulfide** ✓
6. **Lumineszenz-Materialien** ✓
7. **Komplexe, inkl. Anwendungen in Technik und Medizin** ✓
8. **Metalle und Legierungen**
  - 8.1. Reine Metalle: Gewinnung, Strukturen und Eigenschaften
  - 8.2. Legierungen: Übersicht
  - 8.3. Magnetmaterialien
  - 8.4. Hydrid-Speicher-Materialien
  - 8.5. Katalysatoren

① Reine Metalle: Gewinnung, Strukturen und Eigenschaften

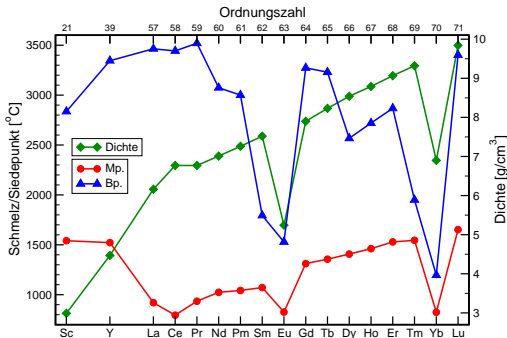
② Legierungsbildung: Übersicht

③ Magnetmaterialien

④ Hydrid-Speicher-Materialien

⑤ Katalysatoren

- ▶ elektropositive Elemente:  
 $\chi = 1.08$  (La) -  $1.14$  (Lu)
- ▶ Schmelzpunkte: 700 bis  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$
- ▶ hohe Dichten:  $\rho = 6.15\text{-}9.8\text{ g/cm}^3$
- ▶ zum Vergleich:  
Al: Mp:  $660\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\rho = 2.70\text{ g/cm}^3$   
Ca: Mp:  $839\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\rho = 1.54\text{ g/cm}^3$
- ▶ (mittel)gute elektrische Leiter
- ▶ Strukturen: dichteste Kugelpackungen  $\Downarrow$
- ▶ Sonderfälle: Eu und Yb
  - nur zwei Valenz-Elektronen
  - größere Metallradien
  - geringere Dichten
  - niedrigere Schmelz- und Siedepunkte
  - geringere Härte



► **RT:** bekannte Metallpackungen, in JAGODZINSKI-Nomenklatur:

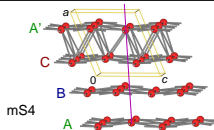
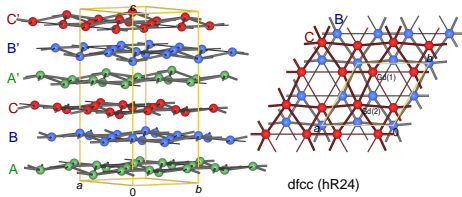
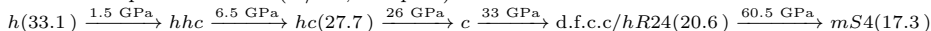
- Sc, Y: *h*
- La: *hc*
- Ce: *c*
- Pr, Nd, Pm: *hc*
- Sm: *hhc*
- Eu: b.c.c.
- Gd bis Tm: *h*
- Yb: *c*
- Lu: *h*

► **HT-Formen:** für fast alle  $\mapsto$  b.c.c.

► **TT-Formen:** Tb und Dy:  $\alpha$ -U-Typ

► **Hochdruck-Formen:**  $\implies$

- zahlreiche Druck-Modifikationen
- häufig: Zunahme der *c*-Stapelfolgen
- hohe Kompressibilität
- Bsp: Gadolinium ( $V/Ln$ ,  $10^6 \text{ pm}^3$ )



HP-Formen d.f.c.c. (oben) und *mS4* (unten)

# Magnetische Eigenschaften der reinen Metalle (Wdh. Kap. 2)

- ▶ unabhängig von geringem PAULI-Anteil der Leitungselektronen
- ▶ i.A. in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Werten der  $Ln^{3+}$ -Ionen\*

Ion	La <sup>3+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	Pr <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	Pm <sup>3+</sup>	Sm <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup>
Grundterm	$4f^0$ $^1S_0$	$4f^1$ $^2F_{\frac{5}{2}}$	$4f^2$ $^3H_4$	$4f^3$ $^4I_{\frac{9}{2}}$	$4f^4$ $^5I_4$	$4f^5$ $^6H_{\frac{5}{2}}$	$4f^6$ $^7F_0$	$4f^7$ $^8S_{\frac{7}{2}}$
$\mu_{\text{mag}}$	0	2.54	3.58	3.62	2.68	0.85	0	7.94
$\mu_{\text{exp}}$ (Metall)	0	2.3	3.5	3.7	–	2.1	8.3	7.8

Ion	Tb <sup>3+</sup>	Dy <sup>3+</sup>	Ho <sup>3+</sup>	Er <sup>3+</sup>	Tm <sup>3+</sup>	Yb <sup>3+</sup>	Lu <sup>3+</sup>
Grundterm	$4f^8$ $^7F_6$	$4f^9$ $^6H_{\frac{15}{2}}$	$4f^{10}$ $^5I_8$	$4f^{11}$ $^4I_{\frac{15}{2}}$	$4f^{12}$ $^3H_6$	$4f^{13}$ $^2F_{\frac{7}{2}}$	$4f^{14}$ $^1S_0$
$\mu_{\text{mag}}$	9.72	10.65	10.60	9.58	7.56	4.54	0
$\mu_{\text{exp}}$ (Metall)	9.0	10.9	10.6	9.6	7.6	0	0

- ▶ Abweichungen nur bei Eu (=  $f^7$  statt  $f^6$ ) und Yb (=  $f^{14}$  statt  $f^{13}$ )
- ▶ Nd, Tb, Dy, Ho: starker Paramagnetismus  $\mapsto$  kollektive magnetische Eigenschaften ( $\mapsto$  Dauermagnete)

\*: gem. RS-Kopplung:  $\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{J(J+1)}$  mit  $g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$

RT paramagnetisch (außer Gd, s.u.)

<RT komplexe magnetische Ordnungen:

▶  $s$ - $f$ /RKKY-Austauschwechselwirkung

- hohe  $L_n$ -Spinmomente  
→ Polarisation der Leitungselektronen  
→ Einfluss auf  $\vec{S}$  der Nachbarn-Atome  
→ gemessene Werte z.T. > atomare  $\mu(J)$
- Grösse der WW fällt mit  $R_{Ln-Ln}^3$

$$H_{ij} = \frac{\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j}{4} \frac{|\Delta_{k_F}|^2 m_*}{(2\pi)^3 R_{ij}^4 \hbar^2} [2k_F R_{ij} \cos(2k_F R_{ij}) - \sin(2k_F R_{ij})]$$

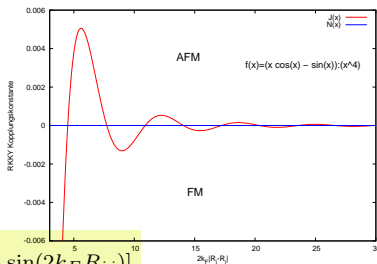
→ frühe  $L_n$  = kleine Ordnungstemperaturen

- Vorzeichen der WW wechselnd  
→ FM und AFM Ordnungen möglich

Ce-Eu: AFM

Gd-Tm: bei mittleren  $T$ : AFM, bei kleinen  $T$ : FM

- schwerere  $L_n$ /kleine  $T$ /hex. Strukturen  
→ nichtkollineare magnetische Ordnungen



$\vec{S}_{i,j}$ : lokalisierte atomare Spins

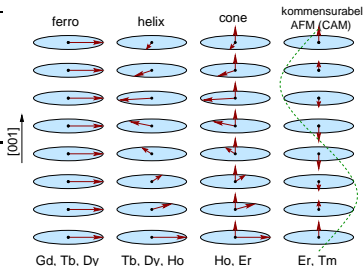
$R_{ij}$ : Abstand der Atome  $i, j$

$k_F$ : Impuls der Leitungselektronen  
(Ausdehnung der Fermifläche;  
DEBROGLIE-Wellenlänge)

$\Delta$ : Kopplungskonstante für die WW  
zwischen lokalisierten und  
Leitungselektronen

# Magnetische Eigenschaften der reinen Metalle, Forts.

Element (RT-Struktur)	$\mu_J^{\text{para.}}$ [ $\mu\text{B}$ ]	$\mu_{\text{sat}}^{\text{exp.}}$ [ $\mu\text{B}$ ]	$\Theta(\parallel)$ [K]	$\Theta(\perp)$ [K]	$T_N^{\text{hex}}$ [K]	$T_N^{\text{cub}}$ [K]	$T_C$ [K]
Ce ( <i>c</i> )	2.54	0.6			13.7	12.5	–
Pr ( <i>hc</i> )	3.58	2.7*			0.05		–
Nd ( <i>hc</i> )	3.62	2.2*			19.9	8.2	–
Sm ( <i>hhc</i> )	0.85	0.13*			106	14.0	–
Eu (b.c.c.)	7.94	5.1	–	–	–	90.4	–
Gd ( <i>h</i> )	7.94	7.63	317	317	–	–	293
Tb ( <i>h</i> )	9.72	9.34	195	239	230	–	220
Dy ( <i>h</i> )	10.65	10.33	121	169	179	–	89
Ho ( <i>h</i> )	10.61	10.34	73	88	132	–	20
Er ( <i>h</i> )	9.58	9.9	9.1	62	33	–	20
Tm ( <i>h</i> )	7.56	7.14	41	–17	58	–	32



Magnetische Ordnungen bei späten Ln

Sättigungsmomente (theoretisch/beobachtet), paramag. Curie- und Ordnungs-Temperaturen einiger Lanthanid-Elemente

## Beispiele:

Nd: < 20 K: AFM

Gd: 317 - 293 K: AFM, < 293 K FM

Ho: 132 - 20 K: Spiral-Ordnung (inkommensurabel); < Kegel-FM

Tm: 58 - 32 K: kommensurabel AFM (CAM)

\* gemessen bei 38 T, s. J. Jensen, A. R. Mackintosh, Rare Earth Magnetism, Clarendon Press (1991)





## ① Schmelzfluss-Elektrolyse der Chloride

- vorgeschaltet: Carbochlorierung der Oxide (1000-1200 °C)  
$$Ln_2O_3 + 3Cl_2 + 3C \longrightarrow 2LnCl_3 + 3CO$$
- Elektrolyse: Zuschläge zur Schmelzpunkterniedrigung
- $T = 700 \text{ °C}$ ,  $U = 9$  bis  $12 \text{ V}$ ,  $I = 1500$  bis  $50000 \text{ A}$
- Fe-, Graphit-, Mo-, W- oder Ta-Tiegel
- kontinuierliche oder diskontinuierliche Prozesse

## ② Schmelzfluss-Elektrolyse der Fluoride

- ähnlich Al-Elektrolyse
- Schmelze aus  $LiF$ ,  $BaF_2$  und  $LnF_3$
- kontinuierliche Zugabe von  $Ln_2O_3$  durch röhrenförmige Anode
- Abscheidung des Metalls an Mo-Kathode
- verwendet z.B. für Nd/Pr-Reduktion

## ③ Metallothermische Reduktion, meist mit Calcium

- $Ln_2O_3 + 3Ca \longrightarrow 2Ln + 3CaO$
- verwendet z.B. für Sm-Reduktion

- ① Reine Metalle: Gewinnung, Strukturen und Eigenschaften
- ② Legierungsbildung: Übersicht
- ③ Magnetmaterialien
- ④ Hydrid-Speicher-Materialien
- ⑤ Katalysatoren

# Legierungsbildung: Übersicht

The periodic table is color-coded into four groups for alloy formation:

- A1 (Blue):** Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Sc, Rb, Sr, Y, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.
- A2 (Green):** Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi.
- B1 (Magenta):** Zn, Ga, Ge, As, Cd, In, Sn, Sb.
- B2 (Pink):** Al, Si, Sn, Sb, Bi.

Labels A1, A2, B1, and B2 are placed below the corresponding columns of elements.

- ▶ *Ln*: elektropositive Metalle, A1  $\mapsto$  polare Legierungen mit *Ln*-'Kationen'
- ▶ überwiegend stöchiometrische Phasen
- ▶  $\text{Eu}^{2+}$  und  $\text{Yb}^{2+}$  komplett vergleichbar mit Erdalkalimetallen  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$
- ▶ **Legierungsbildung** (nach Metall-Gruppen)

*Ln*+A1: Verbindungsbildung nur mit Be und Mg  $\mapsto$  'Beryllide' und 'Magneside'  
z.B.  $\text{YBe}_6$  ( $\text{YCd}_6$ -Typ),  $\text{LnBe}_{13}$  ( $\text{NaZn}_{13}$ -Typ)  
*Ln*+*Ln*: i.A. feste Lösungen/Substitutionsmischkristalle

*Ln*+A2: Verbindungen praktisch nur mit rechts im PSE stehenden A2-Elementen  $\mapsto$   
LAVES-Phasen und Verwandte, Tetraederpackungen (s.u.)

*Ln*+B1: LAVES-Phasen, Übergang zu Cluster-Verbindungen

*Ln*+B2: ZINTL-Phasen (! nicht immer Elektronen-präzise !)

- ▶ **Strukturen** ... von einfachsten Strukturtypen (z.B.  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ) ... bis zu CMA und Quasikristallen

## ► Beispiele für anwendungsrelevante *Ln*-Legierungen

- $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  und  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  als Magnetmaterialien
- $\text{LaNi}_5$ , als  $\text{H}_2$ -Speicher
- $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$  für die Magnetokalorik
- $\text{LnPd}_3$  als Hydrier-Katalysatoren
- geringe *Ln*-Anteile in Leichtmetall-Legierungen auf der Basis von Al bzw. Mg
- *Ln*-aufgefüllte Skutterudite ( $\text{CoAs}_3$  etc. ) als Thermoelektrika

## ► Herstellung der Legierungen

- in Schmelzreaktionen aus den Elementen unter Argon-Schutzgas
- Details zur Herstellung der Hartmagnete s.u.

① Reine Metalle: Gewinnung, Strukturen und Eigenschaften

② Legierungsbildung: Übersicht

**③ Magnetmaterialien**

④ Hydrid-Speicher-Materialien

⑤ Katalysatoren

## ► im Vakuum

- magnetische Feldstärke (Erregung):  $H$  (in [A/m])
- $\mapsto$  magnetische Induktion (Flußdichte):  $B$  (in [T = Vs/m<sup>2</sup>])
- $B = \mu_0 H$  ❶ mit der magnetischen Feldkonstante  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  Vs/Am

## ► mit Materie (im homogenen Magnetfeld)

- statt  $B = B_{\text{ausßen}}$  ist im Innern des Stoffes:  $B_{\text{innen}} = \mu_r B_{\text{ausßen}}$  ❷
- $\mu_r = \frac{B_{\text{innen}}}{B_{\text{ausßen}}}$  (dimensionslos) = Permeabilität = 'Durchlässigkeit' (1)
- magnetische Polarisation  $J$  = im Stoff hinzukommende/wegfallende Induktion:

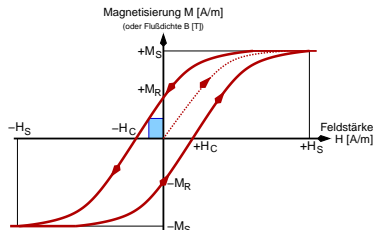
$$J = B_{\text{innen}} - B_{\text{ausßen}} \quad \text{❸}$$

- ❷ in ❸ einsetzen:  $J = (\mu_r - 1)B_{\text{ausßen}}$  ❹
- $J$  (in [T])  $\propto B_{\text{ausßen}}$ :  $J = \chi_V B_{\text{ausßen}}$  ❺
- Proportionalitätsfaktor  $\chi = \frac{J}{B_{\text{ausßen}}}$  = magn. Suzeptibilität = 'Aufnahmefähigkeit' (0)
- durch Vergleich von ❹ und ❺ folgt  $\chi_V = \mu_r - 1$  ❻
- für  $J$  folgt insgesamt:

$$J = B_{\text{innen}} - B_{\text{ausßen}} = (\mu_r - 1)B_{\text{ausßen}} = \chi_V B_{\text{ausßen}} = \chi_V \mu_0 H$$

- Magnetisierung  $M$  [A/m] (Bezug zum äußeren Feld):  $M = \frac{J}{\mu_0} = \chi_m H$

- ▶ bei ferro/ferri-magnetischen Materialien:
- ▶  $\mapsto$  Abweichungen vom linearen Verhalten magnetischen Feldes  $H \leftrightarrow$  Magnetisierung  $M$
- ▶  $\mapsto$  **Hysterese**-Kurve und Prozesse
  - 1 Anlegen äußerer Felder  $\mapsto$  Neukurve
  - 2 parallele Ausrichtung der Spins innerhalb WEISS'scher Bezirke
  - 3 Anwachsen von  $M$  mit  $H$  bis zur Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  [A/m]:
    - anfangs: Verschiebung von BLOCH-Wänden
    - bei großem  $H$ : Umklappen der Domänen (Korn = Domäne  $\mapsto$  hart!)
  - 4 Entfernung von  $H$ : **Remanenz-Magnetisierung**  $M_R$  bleibt  $\mapsto$  Permanent-Magnet
  - 5 'Löschung' erfordert  $\mapsto$  **Koerzitiv-Feld**  $H_C$
- ▶ !!  $M$  gelegentlich auch als Flußdichte  $B$  [T]



- ▶ Fläche innerhalb der Kurve  $\propto E$ , die zur Umkehr nötig ist  $\mapsto (B \times H)_{\max}$
- ▶ 'Energie-Produkt', 'magnetocrystalline anisotropy energy, MAE'
- ▶  $[\frac{\text{A}}{\text{m}} \text{ T} = \frac{\text{A}}{\text{m}} \frac{\text{Vs}}{\text{m}^2} = \frac{\text{AVs}}{\text{m}^3} = \frac{\text{J}}{\text{m}^3}]$

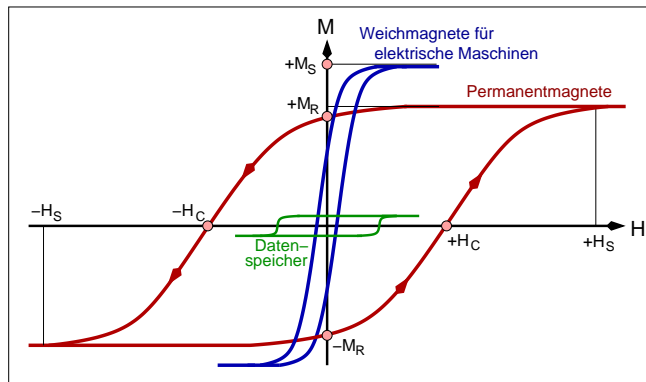


# Hysterese-Schleifen nach Anwendungsbereichen

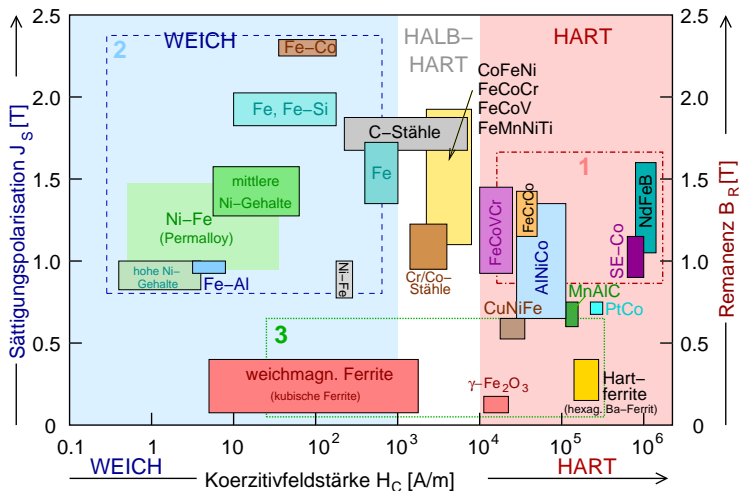
Ferro-/Ferri-Magnetismus  $\mapsto$  Hysterese !

drei Anwendungsbereiche:

- 1 **Dauermagnete**  
(Hartmagnete)
- 2 **Weichmagnete** für  
die Elektrotechnik
- 3 **Datenspeicherung**



# Magnetmaterialien: Übersicht



alle Werte hängen mehr oder weniger stark von der Probenvorbehandlung/Korngrößen/Schichten etc. ab

## ① Dauermagnete (Hartmagnete)

- große Remanenz, sehr große Koerzitivfeldstärke  $H_c$
- typische **Materialien**:  $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$   $\Rightarrow$
- Stator in Elektromotoren/Generatoren (zum Funktionsprinzip)

## ② Weichmagnete für die Elektrotechnik

- Transformatoren, Spulenanker in Motoren und Generatoren
- geringe Fläche  $B \times H$  (Energie!)
- d.h. große Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  bei kleiner Koerzitivfeldstärke  $H_c$
- geringe elektronische Leitfähigkeit
- **Materialien**:
  - Fe mit isolierenden Zwischenschichten
  - 45 Permalloy (Fe/Ni: 55/45)
  - weichmagnetische/kubische Ferrite

## ③ Datenspeicherung $\Downarrow$

- rechteckige Hysterese-Kurve (1-0)
- mittlere Remanenzen
- **Materialien**:
  - $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Spinell-Struktur)
  - $\text{CrO}_2$  (Rutil-Struktur)
  - div. Metall-Legierungen (z.B. CoPtCrB-Legierungen)



Dauermagnete  
aus 'NdFeB'  
( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ )

Anwendung Material		$\mu_r$	$B_S$	$H_C$	$M_R$	$(B \cdot H)_{\max}$	$T_c$
		-	[T]	[A/m]	[T]	[TA/m]	[°C]
Dauer- magnete	SmCo <sub>5</sub>			760 000	0.95	200 000	725
	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B			880 000	1.2	360 000	310
	AlNiCo 1			35 000	0.71	11 000	780
Weich- magnete	Fe	5 000	2.14	10-200			770
	45-Permalloy (Fe/Ni)	25 000	1.6	20			
	B2 Ferroxcube (Ni,Zn)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		0.3				
Daten- spei- cherung	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			30 000	0.07-0.11		580-650
	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Co			60 000	0.08		
	CrO <sub>2</sub>			110 000	0.08		120
	BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>			190 000	0.4	20 000	450
	Fe-Pigmente			75 000-130 000	0.28		
	Fe/Co (70/30)			90 000-160 000	0.8-1.3		
	Co:Pt (v. CoPtCrB)			300 000	0.8		

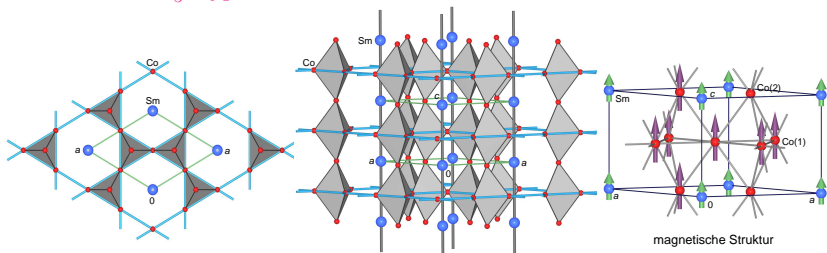
# Mechanismen der magnetischen Kopplung in $Ln$ -Legierungen

- magnetische Wechselwirkungen in Legierungen der  $Ln$  mit  $3d$ -Metallen:
  - ▶  $4f$ - $4f$ -WW
    - RKKY via Leitungselektronen (s.o.)
    - schwach, für typische Hartmagnet-Legierungen vernachlässigbar
  - ▶  $3d$ - $3d$ -WW
    - wie bei reinen  $3d$ -Metallen Co, Fe, Ni: FM, stark
    - entscheidend für alle Legierungen in  $Ln$ -haltigen Hartmagneten
  - ▶  $3d$ - $4f$ -WW
    - mittelstark
    - FM oder AFM, abhängig vom Strukturtyp und vom  $Ln$ -Element
- atomare magnetische Momente ( $\mapsto$  Größe des Paramagnetismus,  $M_R/M_S$ )
  - ▶  $Ln$ :  $Ln^{3+}$ -Kationen (s.o.)
  - ▶  $3d$ : freie Metall-Atome (effektive Magnetonen-Zahl im reinen Metall\*)
    - Fe:  $3.63 \mu_B$  ( $2.22 \mu_B$ )
    - Co:  $2.49 \mu_B$  ( $1.72 \mu_B$ )
    - Ni:  $1.26 \mu_B$  ( $0.606 \mu_B$ )
- $Ln \mapsto$  strukturelle und magnetische Anisotropie (hohe EFG  $\mapsto (BH)_{\max}$ )
  - ▶ Verbindungsbildung mit Fe/Co, Fe-Fe/Co-Co-Abstände

\*Werte gegenüber  $s^2d^n$  durch zusätzliche Population des oberen HUBBARD-Bandes durch  $f$ - $s$ - $d$  erniedrigt

# SmCo<sub>5</sub> (1. Generation)

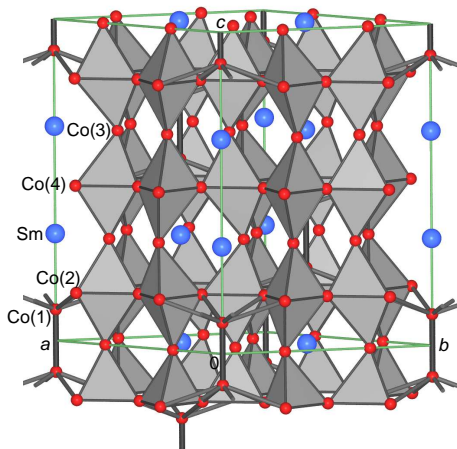
- ▶  $H_C=600-2000$  kA/m;  $(BH)_{\max}=200\ 000$  TA/m ( $231$  kJ/m<sup>3</sup>),  $T_C = 720$  °C
- ▶ Struktur: CaCu<sub>5</sub>-Typ



- |:AA:|-Stapelung von Co-Kagomé-Netzen (3.6.3.6.-Netze)
  - CN(Co) = 12 (Ikosaeder, FRANK-KASPER-Polyeder (FK) 12)
  - CN(Sm) = 18 Co + 2 Sm (FK20)
- ▶ alle FM || [001]; magnetische Momente (bei  $T = 5$  K<sup>1</sup>):
- Sm:  $1 \mu_B$  (theor. für Sm<sup>3+</sup>:  $0.85 \mu_B$ )
  - Co(1,2):  $2.2 \mu_B$  (theor. für Co<sup>0</sup>:  $2.49 \mu_B$ ; exp. in Co-Metall:  $1.72 \mu_B$ )
  - gesamt:  $9.7 \mu_B$  (exp.)
- ▶ Warum Sm?: Ln ab Gd koppeln antiparallel zum Co-Gitter; Pr und Nd mit komplexem T-abhängigem Magnetismus || [100]; andere A1-Metalle: keine Fe/Co-Verbindungen!

<sup>1</sup>aus n-Beugung: H. Kohlmann, Th. C. Hansen, V. Nassif, *Inorg. Chem.* 57(4), 1702-1704 (2018).

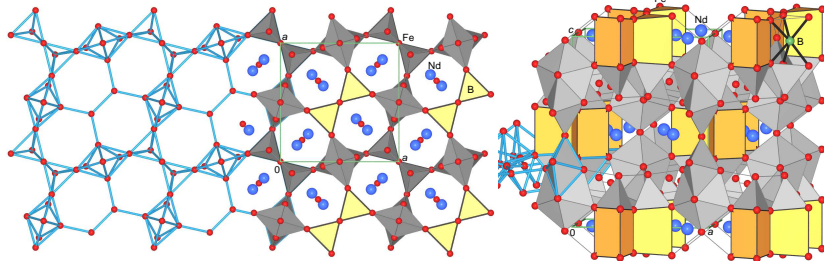
- ▶ etwas besser als SmCo<sub>5</sub> (mehr Co/f.u.)
- ▶  $H_C$  ca. 900 kA/m
- ▶  $(BH)_{\max}$  bis 300 000 TA/m
- ▶ **Struktur:** Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>-Typ ( $R\bar{3}m$ ,  $a=836.6$ ,  $c=1223.4$  pm)
  - |:AA:|-Stapelung von Co-Kagomé-Netzen (3.6.3.6.-Netze)
  - gegenüber CaCu<sub>5</sub>-Typ:  $\frac{1}{3}$  der  $Ln$  durch Co<sub>2</sub>-'Hanteln' getauscht
  - CN(Sm) = 19 Co + 1 Sm (FK20)
  - CN(Co(1)) = 13 Co + 1 Sm (FK14)
  - CN(Co(2)) = 10 Co + 2 Sm (FK12)
  - CN(Co(3)) = 11 Co + 2 Sm (FK13)
  - CN(Co(4)) = 9 Co + 3 Sm (FK12)
- ▶ **magnetische Struktur:** ?



# Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (3. Generation)

- ▶ bester Dauermagnet:  $H_C = 880 \text{ kA/m}$ ,  $(BH)_{\max} = 360\,000 \text{ TA/m}$  ( $512 \text{ kJ/m}^3$ )
- ▶  $T_C = 310 \text{ }^\circ\text{C}$  (!!)

## ▶ Struktur



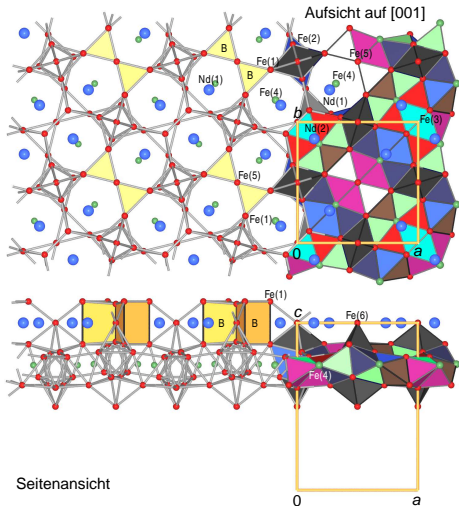
- ▶ magnetische Momente (bei  $T = 5 \text{ K}$ ):
  - Nd: ca.  $3.2 \mu_B$  (theoretisch für  $\text{Nd}^{3+}$ :  $3.7 \mu_B$ )
  - Fe:  $2.09\text{-}2.64 \mu_B$  (theoretisch für  $\text{Fe}^0$ :  $3.63 \mu_B$ )
- gesamt:  $37.2 \mu_B/\text{F.E.}$  (exp.)
- ▶ Nd:Pr 3:1, zusätzlich 6 % Dy (Preise, vgl. Kap. 2)



# Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B: Details zur geometrischen Struktur

- ▶ tetragonal,  $P4_2/mnm$ ,  
 $a = 880.8$ ,  $c = 1220.7$  pm,  $Z = 4$
- ▶ 6 Fe- und 2 Nd-Lagen:

Atom	Wyckoff- Lage	CN	Atom- Abstände [pm]
Nd(1)	4 <i>f</i>	16 Fe + 3 Nd	
Nd(2)	4 <i>g</i>	16 Fe + 2 Nd	
Fe(1)	16 <i>k</i>	8 Fe + 4 Nd	
Fe(2)	16 <i>k</i>	10 Fe + 3 Nd + 1 B	Fe-B: 211.6
Fe(3)	8 <i>j</i>	10 Fe + 2 Nd	
Fe(4)	8 <i>j</i>	12 Fe + 2 Nd	
Fe(5)	4 <i>c</i>	9 Fe + 3 Nd	
Fe(6)	2 <i>b</i>	9 Fe + 2 Nd + 2 B	Fe-B: 207.2
B	4 <i>g</i>	6 Fe	



## ▶ alle drei *Ln*-haltigen Hartmagnet-Materialien

- ⊕ ausgeprägte magnetische Anisotropie
  - ↳ hexagonale/tetragonale *c*-Achse = 'leichte' Achse
  - ↳ magnetische Momente entlang [001] ausgerichtet
- ⊕ stärkste Hartmagnete (z.B. im Vergleich zu AlNiCo)
- ⊖ teuer (Herstellung und Rohstoffe)

## ▶ $\text{SmCo}_5/\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$

- ⊕ hohe Curie-Temperaturen ↳ HT-Anwendungen möglich
- ⊕ geringe Abnahme von  $(BH)_{\text{max}}$  mit  $T$
- ⊕ resistenter gegen Korrosion als  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$
- ⊖ Co als 'kritisches' Metall, Sm seltener als Nd/Pr

## ▶ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ <sup>1</sup>

- ⊕ stärkster Hartmagnet (höchstes  $(BH)_{\text{max}}$  aller Permanentmagnete)
- ⊖ > 200 °C rasche Abnahme der hartmagnetischen Eigenschaften
  - ↳ nur bis ca. 180 °C anwendbar, optimiert bis ca. 230 °C
- ⊕ weniger spröde als  $\text{SmCo}_5$
- ⊖ sehr korrosions-empfindlich
  - ↳ mit ca. 1.5% Co verbessertes Korrosionsverhalten
  - ↳ Metall- oder Epoxy-Beschichtung; Verkapselung ('bonded' Materialien)

<sup>1</sup>: Marktanteil *Ln*-Magnete (2017): 97 %, ca. 154 000 t, 80 % China

- ▶  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  für Motoren und Generatoren (auch im Miniatur-Format)
  - Elektroakustische Anwendungen (Lautsprecher, Mikrofone)
  - Fahrmotoren in E-Autos (ca. 2 kg/Auto)
  - verschiedenste Motoren in allen Automobilen
  - **Windkraftanlagen** (ca. 100 Magnete bis 1 kg  $\leftrightarrow$  1-2 t/Windrad)
  - Computer (**Festplatten: Motor und Lese/Schreibarm-Bremse**), Smartphones (s.u.)
  - Sensoren
- ▶  $\text{SmCo}_5/\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ , geeignet auch bei höheren Temperaturen
  - Antriebsmotoren für E-Loks
  - Industrie-Motoren und -Generatoren
  - Schiffsmotoren und -Generatoren
  - Militär
  - Bohrloch-Antriebe für die Öl- und Gas-Förderung

... viele, viele winzige NdFeB-Magnete im Smartphone ...

- ▶ Lautsprecher: 2-5 Minimagnete
- ▶ Mikrofon: 2 Minimagnete
- ▶ Vibrationsmotor (ein Magnet, Ringmotor)
- ▶ Taptic Feedback Motor (Vibrationen beim Tippen)
- ▶ Kamera Autofokus (sog. 'Voice Coil' Tauch-Spulen-Motoren/Aktuatoren, 2-4 Magnete pro Kamera)

Fertigungstoleranz 230 °C

## Anforderungen

- ▶ Herstellung mit bevorzugter magnetischer Orientierung entlang 'leichter' Achse
- ▶ Ziel: Mikrostruktur  $\mapsto$  **Körner = magnetische Domänen**
- ▶ Magnetisierung erst im letzten Schritt !
- ▶ korrosionsempfindlich und spröde, daher z.T. als 'gebundene' ('bonded'), eher isotrope Materialien (Reduktion der Hartmagnet-Eigenschaften)

## Prozess-Schritte (Video zu allen Schritten)

- ① Zusammenschmelzen der Elemente
  - Nd:Pr meist im natürlichen 3:1-Verhältnis = 'Didym'
  - statt B auch FeB als Edukt
- ② Band-Giessen ('Strip casting')
  - Aufschmelzen im Vakuumofen (ca. 1600 °C)
  - Einpressen zwischen zwei gekühlte Metall-Trommeln
  - Abkühlraten 100 000 K/s  $\mapsto$  Bänder, ca. 5  $\mu\text{m}$  kleine Metall-Kristallite
- ③ Wasserstoff-'Decrepitation' (Brandsetzen)
  - Reduktion oberflächlich vorhandener Oxide
  - Diffusion von H<sub>2</sub> in Korngrenzen
  - Bildung von Hydriden: spröde, Volumenzunahme
  - $\mapsto$  Metall-Block zerfällt zu Körnern, ideale Abmessung ca. 5  $\mu\text{m}$

## Prozess-Schritte (Forts.)

- ④ Strahl-Mahlung ('Jet Milling')
  - Zerkleinern und Klassieren (**Video 'JetPulverizer'**)
- ⑤ erste Formgebung ('Molding'), uniaxiales Pressen im externen Magnetfeld
  - Pulver, in Vakuumfolien eingeschweisst (Abwiegen in Glove-Box)
  - $p$  ca. 100 MPa
  - meist Magnetisierung in Pressrichtung (uniaxial!)
- ⑥ kaltisostatisches Pressen ('CIP')
  - Verpressen ohne Magnetfeld, isotrop!  $\mapsto$  weitere Material-Verdichtung
- ⑦ Sintern unterhalb des Schmelzpunktes
  - $T$ -Programme: 250 bis 900 °C, über 20-36 h
  - Korn-Orientierung bleibt erhalten
- ⑧ finale Formgebung
  - Schleifen (selten Schneiden, Sägen, Stanzen oder Drahterodieren)
  - Materialblöcke/Formstücke magnetisch gehaltert
- ⑨ Beschichtung ('Plating'/'Coating')
  - meist Elektroplattierung mit Cu/Ni-Legierungen
  - oder Überzug mit einer Epoxy-Schicht
- ⑩ eigentliche Magnetisierung in Spule: 12 kA, 2400 V, wenige s

## ▶ Videos und Web-Seiten zur Herstellung

- BJMT-Seite zur Herstellung von NdFeB
- sehr informativer Film zur Magnetherstellung in China
- weiterer Film

## ▶ Recycling

- Recycling
- Recycling aus E-Autos

## ▶ Web-Seiten verschiedener Hersteller

- BJMT Homepage
- Magnet-Shop
- JPMFmagnet
- HSmagnets
- SDMMagnetic
- tenmagnetics.com
- Infos zu Magnetmaterialien

## ▶ Lehrbücher

- H. Lueken Magnetochemie, Teubner Studienbücher, 1999.
- J. Jensen, A. R. Mackintosh, Rare Earth Magnetism, Clarendon Press, 1991.

- ① Reine Metalle: Gewinnung, Strukturen und Eigenschaften
- ② Legierungsbildung: Übersicht
- ③ Magnetmaterialien
- ④ Hydrid-Speicher-Materialien
- ⑤ Katalysatoren



- ① Reine Metalle: Gewinnung, Strukturen und Eigenschaften
- ② Legierungsbildung: Übersicht
- ③ Magnetmaterialien
- ④ Hydrid-Speicher-Materialien
- ⑤ **Katalysatoren**

1. **Einleitung** ✓
2. **Atomare physikalische Eigenschaften** ✓
3. **Chemische Eigenschaften** ✓
4. **Halogenide** ✓
5. **Oxide, Oxidhalogenide und Sulfide** ✓
6. **Lumineszenz-Materialien** ✓
7. **Komplexe, inkl. Anwendungen in Technik und Medizin** ✓
8. **Metalle und Legierungen**
  - 8.1. Reine Metalle: Gewinnung, Strukturen und Eigenschaften ✓
  - 8.2. Legierungen: Übersicht ✓
  - 8.3. Magnetmaterialien ✓
  - 8.4. Hydrid-Speicher-Materialien (Kap. 4.9.\*)
  - 8.5. Katalysatoren (Kap. 4.7.1.\*)