

14. Anhang¹⁾

14.1 Die elektrischen Isolierstoffe als technische Baustoffe

Prof. Dr.-Ing. F. Obenaus, Dresden

1. Einleitung

Die elektrischen Isolierstoffe sind wichtige Baustoffe der Stark- und Schwachstromtechnik. Sie beeinflussen entscheidend sowohl Konstruktionsform als auch Betriebsbewährung und Lebensdauer der Erzeugnisse. Die stürmische Entwicklung der Elektrotechnik der letzten Jahrzehnte erforderte den neuen Aufgaben angepasste Isolierstoffe. Sie war also verständlicherweise immer einer der wirksamsten Antriebe der Isolierstofftechnik. Andererseits gaben vom Chemiker oder Physiker neuentwickelte Isolierstoffe vielfach den Anstoß, vorhandene technische Konstruktionsformen grundlegend zu ändern, d. h. zu vereinfachen oder zu verbessern. Die Folge dieses jahrzehntelangen Wechselspiels ist eine — für den Elektrotechniker jedenfalls — verwirrende Fülle von verschiedenen Isolierstoffen. Trotz dieser Vielfalt und der laufenden Weiterentwicklung muß der Ingenieur immer einen seiner praktischen und technischen Betrachtungsweise angepassten Überblick über die „Isolierstofftechnik“ behalten. Er ist dabei nicht immer in der Lage, die chemischen und physikalischen Zusammenhänge bis in alle Einzelheiten zu beherrschen oder gar darauf zu warten, bis noch fehlende theoretische Grundlagen vollkommen geklärt sind. Er muß trotzdem mit diesen Isolierstoffen wie mit allen anderen „technischen Baustoffen“ arbeiten, d. h. mit ihnen ausgerüstete Aggregate entwickeln, konstruieren, fertigen und betreiben. Im Rahmen dieser Betrachtung über „Die elektrischen Isolierstoffe als technische Baustoffe“ soll deshalb zunächst versucht werden, in großen Zügen, gewissermaßen im Rohentwurf, einen nach technischen und insbesondere anwendungstechnischen Gesichtspunkten ausgerichteten Überblick zu gewinnen. Sodann sollen einige Hauptaufgaben der Isolierstofftechnik behandelt werden, die so allgemeingültig sind, daß sie sowohl für alle Isolierstoffarten zutreffen, als auch für Ingenieure, Techniker und überhaupt für alle auf dem Gebiet der Elektrotechnik Tätigen bedeutungsvoll sind.

2. Form-, Füll- und Hüllstoffe

Wenn auch die elektrischen Eigenschaften, wie Leitfähigkeit, Durchschlagfestigkeit, Dielektrizitätskonstante, Verlustfaktor usw., für die Isolierstoffe eine hervorragende Bedeutung haben, so muß jedoch zunächst beachtet werden, daß sie — wie alle Stoffe in der Technik — auch in der Elektrotechnik als „technische Baustoffe“ für elektrotechnische Aggregate aller Art dienen sollen. Im Interesse

¹⁾ Die beiden im Anhang veröffentlichten Vorträge wurden auf der 5. Jahrestagung der Elektrotechniker in Weimar 1954 als Festvorträge gehalten, konnten jedoch in dem Tagungsbericht nicht mehr aufgenommen werden.

eines für die Elektrotechniker brauchbaren Überblicks empfiehlt es sich also, eine Unterscheidung nach den Baustoffarten allen anderen Klassifikationen voranzustellen. Damit sollen nicht etwa die bestehenden und bewährten Klassifikationen abgelöst werden. Für die Arbeit der Chemie der Kunststoffe z. B. wird die Unterscheidung nach der chemischen Zusammensetzung der sicherste Führer sein. Hier sind Bezeichnungen, wie „Polyvinylchlorid“, „Methylbutadien-Plaste“, nicht nur schwer auszusprechende Worte, sondern wertvolle Begriffe, die Aufschluß über den chemischen Aufbau des Stoffes vermitteln. Auch die Keramchemie hat ihre bewährten Unterscheidungssysteme, auf die sie nicht verzichten kann.

		Baustoffart						
		technisch						
		Form	Hüll			Füll		
chemisch	physikalisch		fest		flüssig		gasf.	
	Makro Struktur	Mikro Struktur	starr	elast.	gummi.	plast.	zähfl.	flüssig
Kunststoffe	Distant							
	Resinuos	Distant						
Metalle	Distant							
	Resinuos	Distant						
Glas	Distant							
	Resinuos	Distant						

Tafel 1. Form-, Hüll-, Füllstoffe

||||| Widerstand gegen Volumen-Änderung ||||| Widerstand gegen Gestalt-Änderung

Ebenso wie die erwähnten Disziplinen ihren Zwecken angepaßte Wege gingen, um den Überblick in der stetig wachsenden Fülle von Stoffen zu behalten, hat dies der praktische Elektrotechniker auch nötig. Als geeignet erweist sich die in der Technik der festen Verbindungen — einem Teilgebiet der Maschinenelemente — übliche Unterscheidung nach Form und Zustand der Stoffe für die technische Anwendung. Danach gibt es *Formstoffe*, das sind die eigentlichen Baustoffe, *Hüllstoffe*, das sind Gewebe, Bänder, Fäden usw., und *Füllstoffe*, das sind knetbare, flüssige und gasförmige Stoffe. Die gleichzeitige Unterteilung nach der chemischen und physikalischen Konstitution schafft sodann weitere Ordnung in der Fülle der einzelnen Stoffarten. Unterscheidet man in *chemischer* Beziehung für einen Gesamtüberblick in großen Zügen lediglich nach drei Gruppen, den *anorganischen*, den *organischen* und den *kombiniert anorganisch-organischen* Stoffen und *klassifiziert* man in *physikalischer* Hinsicht zunächst nur nach der Makro- und Mikro-

Struktur, so ergibt sich eine den Spezialisten der Isolierstofftechnik vielleicht längst bekannte, für den Elektrotechniker aber nützliche Übersicht (Tafel I). Bei der Unterscheidung nach der Makro- bzw. Mikrostruktur wird, in Anlehnung an eine bewährte Klassifikation der anorganischen Isolierstoffe, unter einem Kontinuum ein Stoff verstanden, der makroskopisch bzw. mikroskopisch ein zusammenhängendes Gebilde ist, in dem keine Lücken oder Grenzflächen beobachtet werden können.¹⁾ Es handelt sich also im allgemeinen um amorphe Stoffe. Bei den Diskontinua sind solche Grenzflächen vorhanden, alle kristallinen Körper, z. B. ebenso wie die Schichtpreßstoffe, sind also Makro- bzw. Mikro-Diskontinua.

Während die anorganischen Isolierstoffe im wesentlichen nur als Formstoffe vorliegen, von technisch unwichtigen Ausnahmen abgesehen (reiner Glimmer als Form- und Hüllstoff, destilliertes Wasser als Füllstoff), liefert die organische Chemie Form-, Hüll- und Füllstoffe natürlicher oder auch synthetischer Herkunft. An die Stelle einer scharfen Grenze zwischen den klassischen Aggregatzuständen fest und flüssig treten Zwischenzustände, von denen der „kautschuk- oder gummielastische“ ein wichtiger und den organischen Stoffen arteigener ist. Die Vermittlung zwischen den beiden chemisch unterschiedlichen Gruppen übernehmen die kombiniert anorganisch-organischen Stoffe. Bei ihnen wird versucht, die technischen Vorteile beider Gruppen in einem Stoff zu vereinigen und Nachteile zurücktreten zu lassen. Mit dem anorganischen Stoffanteil soll seine große Beständigkeit gegen Witterungseinflüsse, Hitze und chemische Angriffe ausgenutzt werden; der organische Anteil bringt die technologisch bequemere Formbarkeit und den technisch so wichtigen Hüllstoff mit anorganischen Beimengungen (Glimmer, Glaseide, Asbest). Die Entwicklung in Richtung der Kombination von anorganischen und organischen Bausteinen ist in letzter Zeit nicht nur dem Makro- bzw. Mikrogefüge nach, sondern in bezug auf die Molekularkonstitution, die wir bei unserer groben Übersicht zunächst außer acht ließen, in stetigem Fortschreiten. Es sei hier auf die Silikone verwiesen, deren Makromoleküle aus den üblichen organischen Bausteinen, d. h. aus Verbindungen von C, H, O und N und Silizium bestehen.

3. Neu- und Weiterentwicklung

Als eine der vordringlichsten Aufgaben der Isolierstofftechnik wird neben der Produktion mit Recht die Neu- und Weiterentwicklung angesehen. Sie ist bei allen Gruppen nach der soeben geschilderten technischen Unterscheidung, d. h. bei den Form-, Hüll- und Füllstoffen, als auch nach der chemischen Gruppierung, d. h. bei den anorganischen, organischen und kombiniert anorganisch-organischen Stoffen in vollem Gange. Sie geschieht in den Laboratorien, angeregt — wie bereits gesagt — entweder durch die Ergebnisse der chemisch-physikalischen Grundlagenforschung oder durch die Erfordernisse der praktischen Elektrotechnik, die sich ihrerseits rasch weiterentwickelt und immer neue Ansprüche stellen muß. Die Erfolge sind größer und die Rückschläge seltener, seitdem auch in der Technik die Erkenntnis Allgemeingut geworden ist, daß nicht alle gewünschten Eigenschaften in einem Stoff zu vereinigen sind, oder mit anderen Worten, daß die Züchtung einer besonderen Eigenschaft auf Kosten der anderen geht. Der Elektrotechniker hat als Verbraucher eines bestimmten Isolierstoffes die Aufgabe, die erforderlichen Werkstoffeigenschaften und die Reihenfolge ihrer Wichtigkeit festzulegen, dann erst

¹⁾ Stäger, H.: Werkstoffkunde der elektrischen Isolierstoffe, Berlin-Zehlendorf 1944.

kann mit Aussicht auf Erfolg entweder die Auswahl aus der großen Anzahl der bestehenden Isolierstoffe getroffen oder aber eine Neuentwicklung eingeleitet werden. Es ist untechnisch und zwecklos, aus irgendwelchen Gründen die Anwendung eines Isolierstoffes dort zu erzwingen, wo ein anderer — seinen technischen Eigenschaften nach — hingehört. So ist z. B. der früher oft erbittert und nicht selten unsachlich geführte Konkurrenzkampf zwischen den Industrien der „organischen Kunststoffe“ und der „anorganischen Isolierstoffe“ längst gegenstandslos und zu einer Frage geworden, die nach rein technischen und volkswirtschaftlichen Gesichtspunkten zu beantworten ist. Ein Starkstromkabel verlangt nach seiner technischen Konstruktion einen Hüllstoff. Eine Isolation mit Porzellanrohren, wie sie versucht wurde, wird sich demgegenüber nicht durchsetzen. Ich benutze mit Ab-

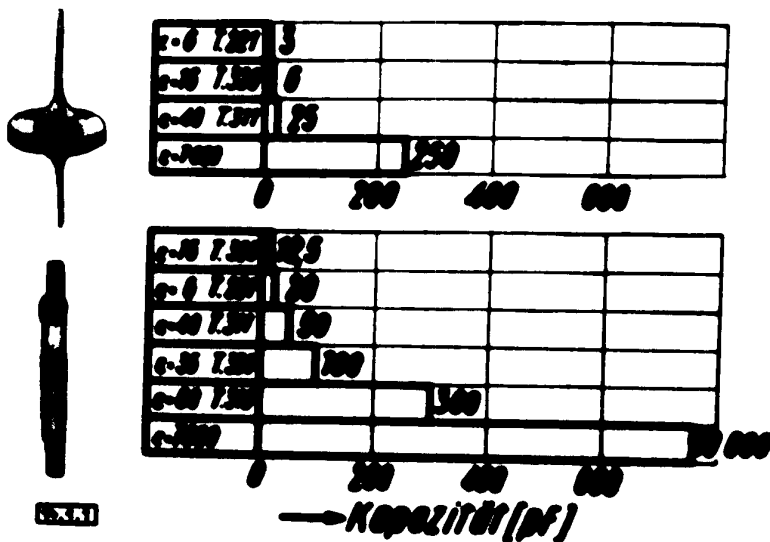


Bild 1. Keramische Scheiben- und Röhrenkondensatoren. Kapazität und Dielektrizitätskonstante

sicht, um deutlich zu sein, ein sehr krasses Beispiel und meine damit auch die nicht immer so deutlich zutage liegenden Fälle.

Die großen Auswirkungen erfolgreicher Weiterentwicklung der Werkstoffeigenschaften für den elektrotechnischen Fortschritt sollen an Hand einiger weniger Beispiele angedeutet werden. In der Gruppe der *Formstoffe anorganischer Art* sind beispielsweise die großen Erfolge zu erwähnen, die mit den keramischen Werkstoffen hoher Dielektrizitätskonstante im Kondensatorenbau für Hochfrequenzzwecke erzielt wurden (Bild 1). Eine lohnende Aufgabe ist noch zu lösen, die Schaffung von Stoffen hoher Dielektrizitätskonstanten ($DK \approx 500$) mit erhöhter Durchschlagfestigkeit, so daß auch Kondensatoren für die Starkstrom-, insbesondere für die Hochspannungstechnik (Kopplungskondensatoren, Meßkondensatoren), hergestellt werden könnten. Die Erhöhung der mechanischen Festigkeit, insbesondere der Zugfestigkeit der anorganischen Werkstoffe, ist eine weitere Forderung, die die Hochspannungstechnik mit ihren immer mehr wachsenden Betriebsspannungen stellt. Sie ist mit ihren Anlagen im Freien darauf angewiesen, weitgehend mit anorganischen Werkstoffen zu isolieren. Ein Erfolg bei diesen Be-

14.1

mühungen um hohe mechanische Festigkeit konnte in letzter Zeit bei Freileitungs-Hängeisolatoren aus Glas erzielt werden, deren Bruchlasten durch Härtung, d. h. dadurch erhöht werden konnten, daß die Oberflächenschichten unter Druckspannung gesetzt wurden. Welches Vertrauen in diese Weiterentwicklung eines Werkstoffes gesetzt wird, geht daraus hervor, daß solche Isolatoren sogar in 380-kV-Leitungen eingebaut wurden.

Aus der großen Anzahl der *organischen Formstoffe*, die in letzter Zeit als Folge verbesserter Eigenschaften neue Anwendungsgebiete eroberten, seien die Gieß-

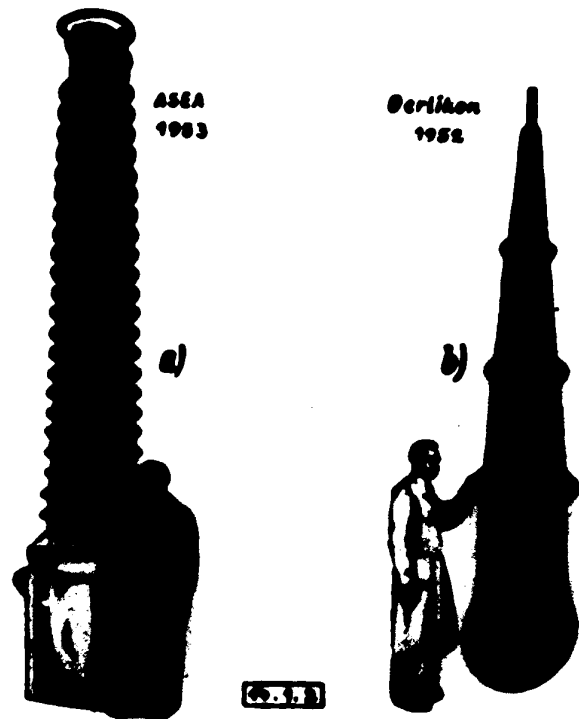


Bild 2. 400-kV-Stromwandler, isoliert mit:
a) Papier, Öl, Porzellan; b) Gießharz

harze, die sogenannten Epoxydharze¹⁾ (z. B. Araldit) ausgewählt. Sie zeichnen sich durch hohe Haftfestigkeit an allen anderen Festkörpern aus und dadurch, daß sie bei der Härtung, d. h. bei der Bildung der Makromoleküle, keine festen, flüssigen oder gasförmigen Stoffe abspalten. Es entfällt also die Blasenbildung mit ihren Glimmentladungen und damit die Gefahr des frühzeitigen Wärmedurchschlages bei elektrischer Beanspruchung, so daß solche Gießharze auch für Hochspannungszwecke verwendet werden, wie der Vorschlag, Gießharz-Stromwandler sogar für 400-kV-Betriebsspannung einzuführen, zeigt (Bild 2). Besonders in technologischer Beziehung stellt diese neue Ausführungsform gegenüber Wandlern mit Papierisolation, Ölfüllung und Porzellanüberwurf einen wesentlichen Fortschritt dar. Neben der hohen Durchschlagfestigkeit ist die hohe mechanische Festigkeit, die der des Porzellans gleich kommen soll, sowie die Beständigkeit gegen atmosphärische und chemische Einflüsse hervorzuheben.

^{1) Imhof, A.: Elektrische Isolierstoffe, Zürich 1949.}

14

Aus der großen Anzahl der Hüllstoffe sind hier nur die kombinierten anorganisch-organischen angeführt werden. Eine bedeutungsvolle Entwicklung hat sich hier das Ziel gesetzt, eine Hüllstoffisolation für elektrische Maschinen zu schaffen, die elektrischen Beanspruchungen trotz gleichzeitig hoher thermischer Beanspruchung gewachsen ist.

Flüssige und gasförmige Isolierstoffe stehen als *Füllstoffe* zur Verfügung. Die Anwendung beider Arten ist technisch gebräuchlich, wenn auch die gasförmigen z. Z. noch zahlenmäßig zurückstehen. Es sei in diesem Zusammenhang an Stickstoffüllungen (statt Luftfüllungen mit ihren Nachteilen) in Hochspannungsbauteilen — Hohlstützern — und Geräten — Überspannungsableitern — und an das Preßgas in Kondensatoren und Wandlern erinnert. Auch das Hochvakuum gehört in diese Gruppe. So werden z. B. verlustfreie Kondensatoren für hohe Spannungen in der Hochfrequenztechnik als evakuierte Glaskolben gebaut, bei denen das Hochvakuum als Dielektrikum zwischen den beiden Belägen mit seiner ausgezeichneten Durchschlagfestigkeit benutzt wird. Den Hauptanteil an den Füllstoffisolatoren haben die *Isolierflüssigkeiten*. Als Beispiel für die Erfolge der Neu- und Weiterentwicklung seien hier die nicht entflammaren Öle genannt. Sie sind unter den Handelsnamen Clophen (Deutschland), Sowol, Sowtol (Sowjetunion), Pyranol, Inerteen (Amerika) bekannt. Ihr Vorteil gegenüber den sonst üblichen Mineralölen liegt diesmal in einer Eigenschaft, die im Betrieb der elektrotechnischen Geräte äußerst wertvoll ist. Sie sind nicht entflammbar und bilden bei ihrer Zersetzung durch den Lichtbogen keine explosiblen Gase, insbesondere keinen Wasserstoff. Der Chemiker erreichte diese Eigenschaft dadurch, daß in diesen Chlorderivaten des Benzols, Naphthalins und Diphenyls Cl und H in chemisch äquivalentem Verhältnis eingebaut wurden, so daß bei Zersetzung weder Cl allein noch H allein auftreten, sondern HCl. Der andere große Vorteil dieses Füllstoffes liegt in seiner gegenüber den Mineralölen erhöhten Dielektrizitätskonstanten ($DK \approx 5$ statt 2,3 bei Mineralölen). Fasern und feste Schwebeteilchen, die im Mineralöl wegen ihres geringen dielektrischen Widerstandes die elektrischen Feldlinien auf sich ziehen und ein vorher vielleicht nahezu homogenes Feld stark inhomogen machen, stören hier den ursprünglichen Feldlinienverlauf nicht mehr. Ölpapier mit diesem Füllstoff hat überdies eine $DK \approx 5$ statt $\approx 3,5$ bei Mineralölen. Kondensatoren erhalten also bei gleichen Abmessungen eine etwa 40% größere Kapazität.

4. Technische Werkstoffeigenschaften

So bedeutungsvoll die Arbeit der Neu- und Weiterentwicklung ist, wie sie im wesentlichen in den Laboratorien geleistet wird, so reicht sie allein doch nicht für eine endgültig erfolgreiche Verwertung der Isolierstoffe als technische Baustoffe aus. Diese Erfahrung machen die Chemiker und Physiker der Laboratorien immer wieder, wenn sie einen neuen Werkstoff einführen wollen und wenn sie dabei auf die bekannte Skepsis der Fertigungsingenieure stoßen. Jene schenken dem neuen Baustoff, meist mit gutem Recht, erst dann volles Vertrauen, wenn sogenannte „Erfahrungen“ über ihn vorliegen, die meist erst nach längerer Zeit gewonnen werden können. Auch bei Isolierstoffen, die schon jahre- und jahrzehntelang benutzt werden, sind offenbar die in Laboratorien festgestellten Werkstoffeigenschaften allein nicht vollständig genug. Dafür sind die Ausfälle von wertvollen Maschinen, Transformatoren und sonstigen Apparaten im Prüffeld oder gar

920

im Betrieb nur dadurch, daß in einem wenige Kubikzentimeter umfassenden Volumen der großen Aggregate Isolierstoffmängel vorhanden sind, ein sprechender Beweis.

Weshalb genügen die im Laboratorium festgestellten Isolierstoffeigenschaften den technischen Erfordernissen nicht vollständig? Zunächst sind sie ihrer ursprünglichen Bestimmung nach nur für den Vergleich der Werkstoffe untereinander gedacht. Sie gehen wegen der leichteren Einhaltung von eindeutigen Prüfanordnungen von idealisierten Beanspruchungen aus. Dem kann an sich dadurch begegnet werden, daß zusätzlich Prüfmethode eingeführt werden, die die Beanspruchung im späteren praktischen Betrieb weitgehend nachahmen. Wenn also bisher z. B. für die Hochspannungstechnik die Durchschlagfestigkeit von Isolierstoffen nur für die Elektrodenanordnung Platte-Platte, also für das homogene Feld, angegeben wird, so kann dem Elektrotechniker wesentlich dadurch geholfen werden, daß ihm für seine Konstruktionen, bei denen ein mehr oder weniger inhomogenes, elektrisches Feld unvermeidlich ist, zusätzlich auch der Wert der spezifischen Durchschlagspannung im ungünstigen Grenzfall, also zwischen Spitzen angegeben wird. Solche Unterlagen muß sich die Isolierstofftechnik überdies schaffen, auch wenn beispielsweise der Mechanismus des Durchschlages fester Körper physikalisch noch nicht restlos geklärt ist. In der gleichen Richtung liegt die Ergänzung der Angaben über verschiedene Werkstoffeigenschaften (Zugfestigkeit, Durchschlagfestigkeit usw.) durch zusätzliche Werte für die technisch vorkommenden Materialdicken.

Aber auch diese Ergänzungen sind nicht ausreichend. Warum nicht? Weil die im Laboratorium gewonnenen Werte wohl die Abhängigkeit der Materialeigenschaften vom chemischen oder physikalischen Aufbau widerspiegeln, weil sie aber wegen der unvermeidlichen Herstellung der Proben in nur kleinen Mengen und während einer zu kurzen Zeitspanne den Einfluß des endgültigen technologischen Prozesses nicht genau genug erfassen können. Diese Einflüsse dürfen aber als technische Gegebenheiten nicht außer acht gelassen werden, wenn die endgültigen „technischen Eigenschaften“ eines Werkstoffes bestimmt werden sollen. Diese können also nur während des Fertigungsvorganges oder während der praktischen Anwendung gewonnen werden. Weshalb? Der Mensch — so unabhängig und selbständig er sich auch insbesondere auf dem Gebiet der Naturwissenschaften und der Technik fühlen mag — ist ein Teil der Natur, auch er unterliegt somit ihren Gesetzen. Die vom Menschen eingeleiteten „technischen Fabrikationsprozesse“ sind, wie alles andere Geschehen in der Natur, Naturvorgänge. Ihr Ablauf und ihr Ergebnis hängt nicht nur von einem oder einigen wenigen, sondern von zahlreichen Einflußfaktoren ab, die überdies nicht zu jeder Zeit in der gleichen Intensität einwirken. Die Wissenschaften, die sich mit der Erforschung von Naturvorgängen befassen, die Botanik, Biologie, Meteorologie usw., mußten deshalb schon frühzeitig nach neuen Forschungsmethoden suchen, weil es sonst überhaupt nicht möglich war, die regellos streuenden Meßwerte zu überblicken und auszuwerten. Hier war es die mathematisch-statistische Methode der Untersuchung, die sogenannte „Großzahlforschung“¹⁾, die diese Aufgabe in ausgezeichneter Weise löste. In der gleichen Lage ist die Isolierstofftechnik, wenn sie zusätzlich zu den im Laboratorium ermittelten Werkstoffeigenschaften die „technischen Eigenschafts-

¹⁾ Daerex, K.: Rationalisierung durch Großzahlforschung. Düsseldorf 1952.

14

werte" ihrer Stoffe näher kennendern will, die ebenfalls von zahlreichen **Einzel-**
 einflüssen abhängen. Es handelt sich dabei entweder um Einflüsse während der

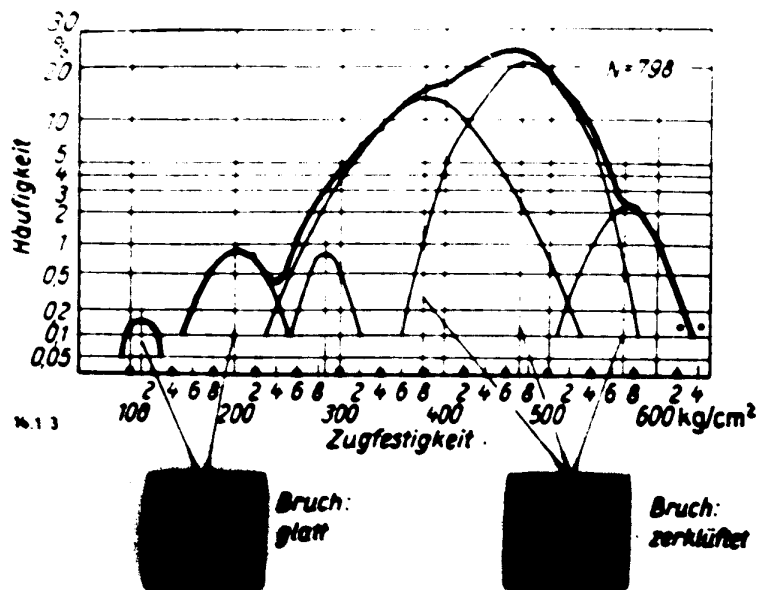


Bild 3. Zugfestigkeit von Hartporzellan

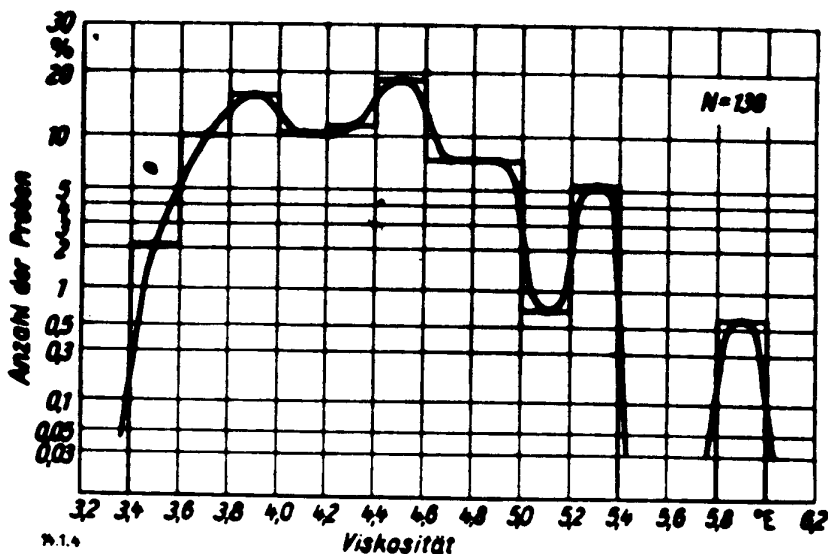


Bild 4. Viskosität von Transformatorenöl

Fabrikation oder während der Verwendung im Betrieb, wenn wir etwa das **Dauer-**
 verhalten der Isolierstoffe zu kennen wünschen.

Die Bestimmung dieser „technischen Werkstoffeigenschaften“ durch „**Erfah-**
 rungssammlung“ in jedem einzelnen Betrieb oder, wie es in Wirklichkeit **meist**

14.1

geschichte, im Kopf und Rezeptbuch eines einzelnen Spezialisten, eines Ingenieurs, Meisters oder Facharbeiters ist zwar möglich, aber bei der raschen Entwicklung der heutigen Technik zu langsam und zu unsicher. Auch die Isolierstofftechnik kann nur unter Zuhilfenahme von Großzahluntersuchungen wirklich weiterkommen.

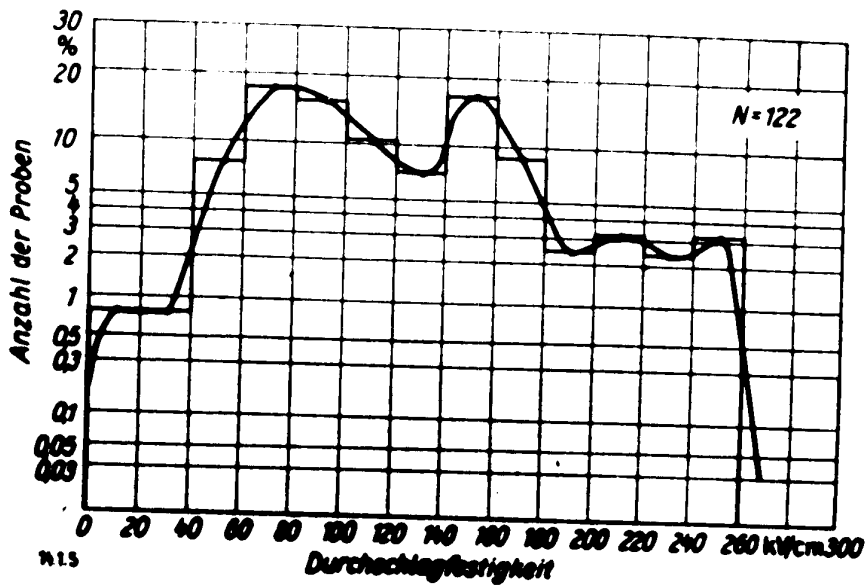


Bild 5. Durchschlagfestigkeit von Transformatoröl

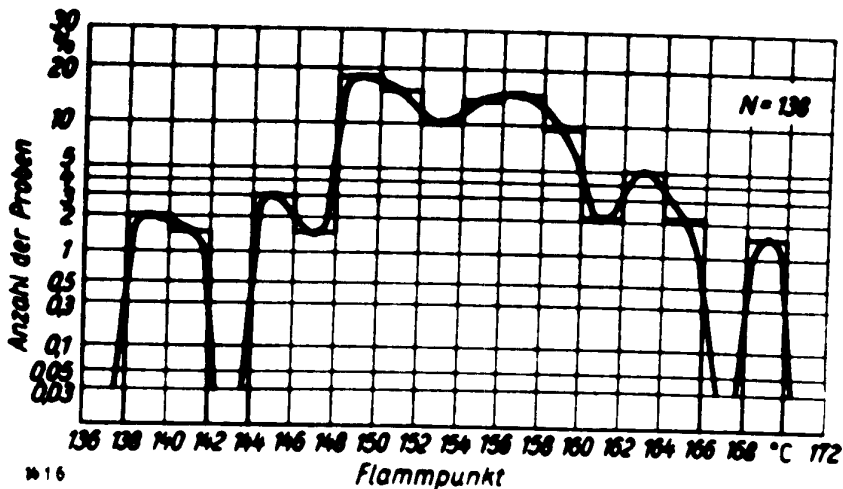


Bild 6. Flammpunkt von Transformatoröl

Einige Beispiele von kurvenmäßig dargestellten Meßwerten gewisser Isolierstoffeigenschaften (Bilder 3 bis 6) zeigen recht anschaulich, daß die Häufigkeit dieser Werte in ähnlicher Weise verteilt ist wie etwa diejenige bei Messungen der Pflanzenzüchter, wenn sie beispielsweise Gewichte von Getreideähren bestimmen. Um falschen Ausdeutungen der hier ausgewählten Beispiele von vornherein vorzubeugen, sei bemerkt, daß die absoluten Werte der auf der Abszisse aufgetragenen Eigen-

14

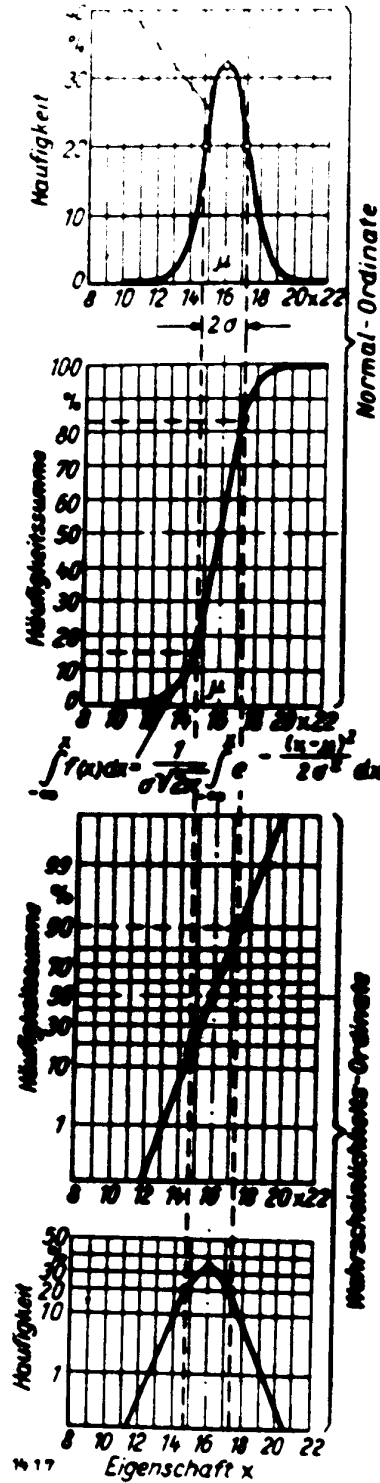


Bild 7. Normale (Gauß-) Verteilung (Häufigkeit, Häufigkeitssumme)

924

schaftsmerkmale im vorliegenden Fall ohne Belang sind. Wohl sind die Verteilungskurven aus Messungen während des technologischen Prozesses ermittelt worden, das Transformatoröl war aber z. B. noch nicht in dem Zustand, in dem es in den Transformator eingefüllt wird.

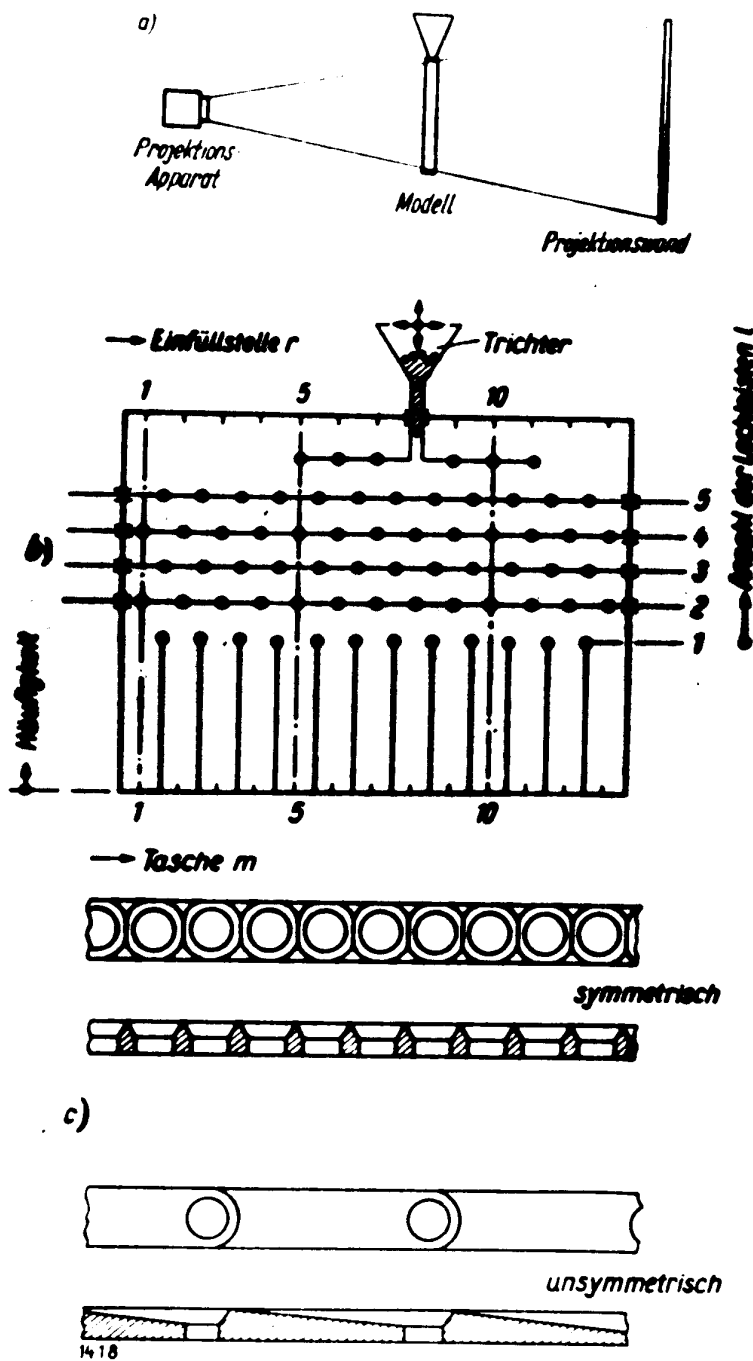


Bild 8. Versuchsanordnung und Modelle: a) Versuchsanordnung, b) Modell eines Fabrikationsprozesses, c) Lochbohrungen für Modell

14

Das Wesen der Häufigkeitskurven läßt sich an Hand von mathematischen Überlegungen in exakter Weise erkennen. Dabei spielt die sogenannte **Binomialverteilung**, die schließlich zu der Gaußschen Normalverteilung führt, eine Rolle (Bild 7). Da es bei den hier angestellten Betrachtungen vor allem darauf ankommt, auch den Ingenieuren der Fertigung oder des Betriebes, die sich mit der **praktischen Anwendung der Großzahlmethode** noch nicht befaßt haben, ein Bild von dem Zustandekommen und dem Wert solcher Verteilungskurven zu vermitteln, sollen

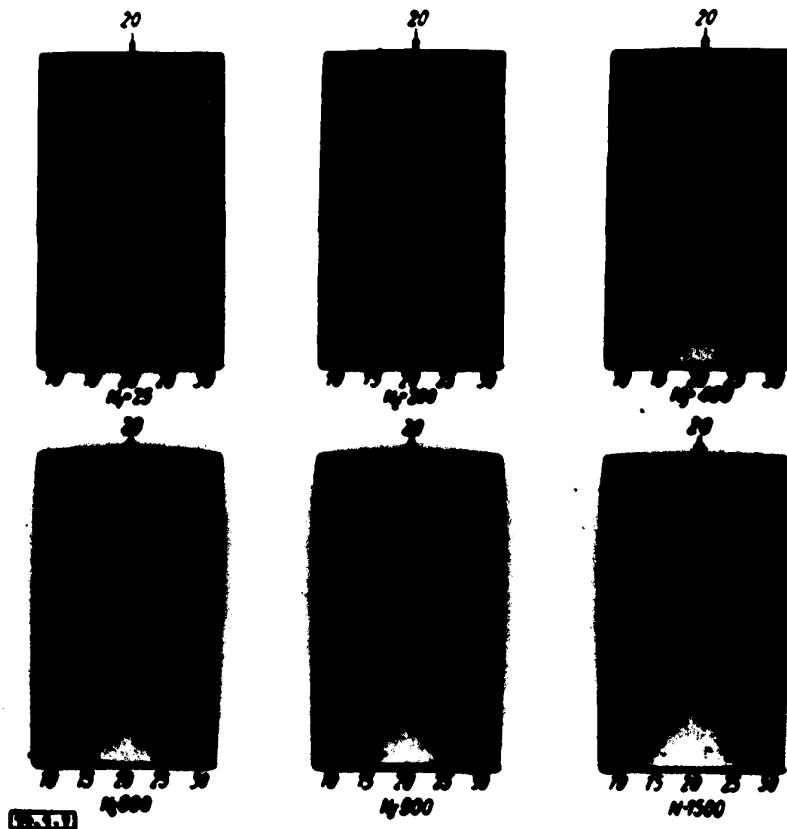


Bild 9. Eigenschaften der Stichprobe und der Gesamtmenge

nicht mathematische Gedankengänge verfolgt werden, sondern das Experiment herangezogen werden. Wir benutzen dazu den sogenannten „Galtonischen Zufallsapparat“, der ursprünglich — bereits im Jahre 1869 — als Galtonisches Nagelbrett bei der Behandlung biologischer und medizinischer Fragen angegeben wurde. Er wurde für unsere Zwecke etwas umgestaltet (Bild 8). Wir fassen den Versuchsaufbau als vereinfachtes Modell eines technologischen Prozesses in der Isolierstofffabrikation auf. Jede der untereinander angebrachten Lochleisten (an Stelle von Nagelreihen) (Bild 8b) entspricht z. B. einem Arbeitsgang oder einem sonstigen Einfluß während des Fertigungsprozesses bzw. bei der späteren Verwendung. Die Kugeln werden beim Herabfallen von den Stegen zwischen den Löchern und auch beim Durchgang durch die Löcher nach links oder nach rechts also im Sinne einer Verschlechterung oder Verbesserung der Werkstoffeigenschaften abgelenkt.

926

14.1

Die Lage der Einfüllstelle l der Kugeln stellt ein Merkmal für die Rohstoffeigenschaften dar. Die Nummer der Auffangtaschen m ist ein Merkmal für die Eigenschaften des Fertigungsproduktes, in unserem Fall also des Isolierstoffes. Die Höhe der Füllung der einzelnen Taschen ist ein Maß für die Häufigkeit und die umhüllende Kurve ist die Häufigkeitsverteilung, d. h. das wichtige Merkmal für unsere „technischen Werkstoffeigenschaften“.

Der erste Versuch (Bild 9) gibt ein Bild davon, wie trotz einheitlichem Werkstoff ein Fertigungserzeugnis entsteht, dessen Eigenschaften eben als Folge der zahlreichen Einzeleinflüsse der Fabrikation nach einer Glockenkurve verteilt sind. Solche Glockenkurven sind dadurch gekennzeichnet, daß ihre Ordinate — d. h.

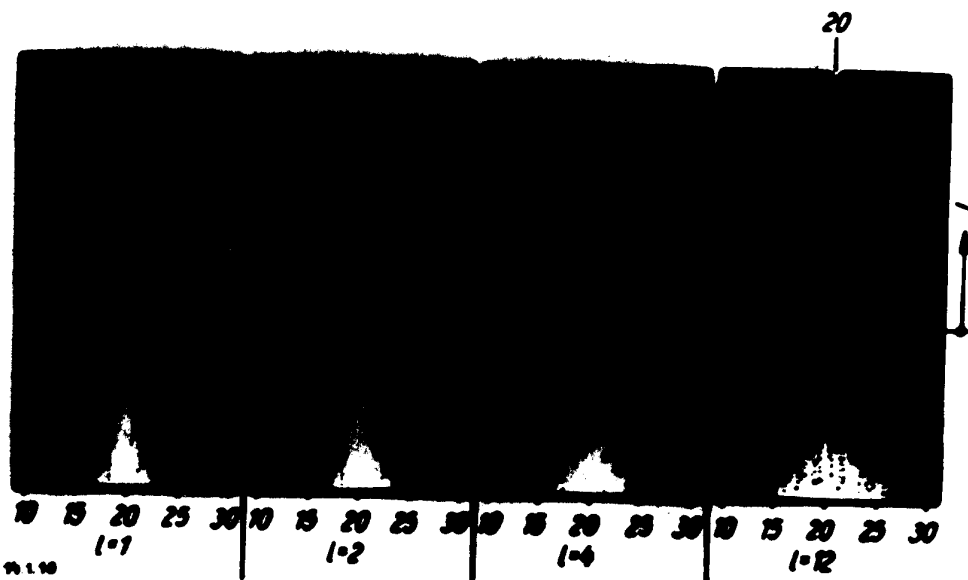


Bild 10. Abhängigkeit von der Anzahl l der Fabrikationseinflüsse
 $N = 500$

die Füllung der Taschen — um so kleiner wird, je weiter sie von dem Zentralwert (Bild 9, Zentralwert z. B. bei $m = 20$) entfernt ist. Die Kugeln wurden besonders zu Beginn des Versuches in Dosen von sehr kleinen Stückzahlen ($N_1 = 25$) einfallen gelassen, um zu zeigen, daß es bei zu klein gewählter Stichprobenzahl (N_1, N_2) kaum möglich ist, sicher auf die technischen Eigenschaften der Grundgesamtheit ($N = 1500$) zu schließen. Dies ist ein Fehler, der in den Fabrikationsbetrieben immer wieder gern gemacht wird und der demzufolge auch zu Fehlschlägen führt.

Der zweite Versuch (Bild 10) zeigt, welche Wirkung die Anzahl l der Lochleisten, also z. B. der Arbeitsgänge bei der Fabrikation, hat. Bei wenigen Arbeitsgängen ergeben sich schmalere Verteilungskurven als in dem Fall, wo sehr viele Arbeitsgänge aufeinanderfolgen. Mit diesem Modellversuch lassen sich etwa die Verhältnisse eines Fabrikationsprozesses darstellen, bei dem vollmechanisierte Arbeitsgänge mit solchen von Hand ausgeführten, also weniger gleichmäßig durchführbaren, in Reihe geschaltet sind. Die schmaleren Verteilungskurven erhält man bei voller Mechanisierung und weitgehender Ausschaltung von Handarbeit und sonstigen äußeren unbeeinflussbaren Erscheinungen (z. B. Klima).

14

Mehrgipfelige oder unsymmetrische Verteilungskurven (Bild 11) ergeben sich z. B. dann, wenn Rohstoffe verschiedener Qualität ($N_1 r_1, N_2 r_2$) in den Fabri-

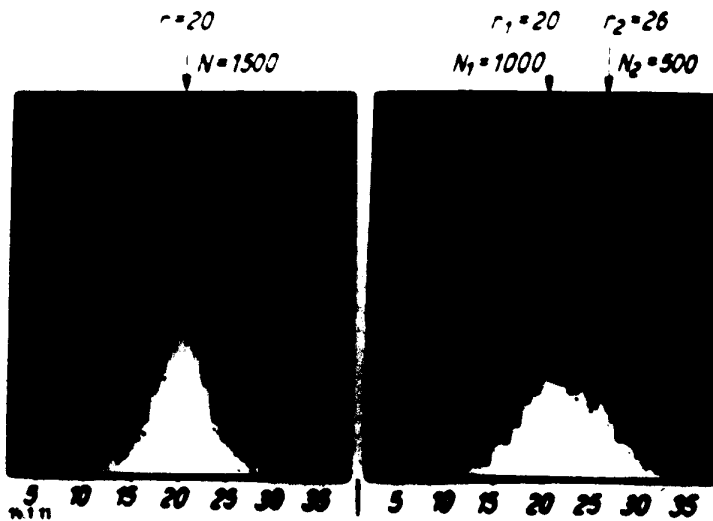


Bild 11. Abhängigkeit von den Rohstoffeigenschaften
 $N = 1500$

kationsprozeß kommen. Aber auch Einzelnflüsse können mehrere Gipfel in der Häufigkeitsverteilungskurve hervorbringen (Bild 12). Dies geschieht allerdings



Bild 12. Hervortretender Einzel-Fabrikationseinfluß ●
 $N = 1000$

Wenn sie abweichend von den übrigen Arbeitsgängen stark einseitig nach oben oder unten wirken, wie dies in unserem Modell durch eine Lochleiste mit stark

unsymmetrischen Öffnungen (Bild 8b) erreicht wurde. Dabei ist es nicht gleichgültig, ob dieser aus dem allgemeinen Rahmen fallende Einzeleinfluß am Anfang ($l_u = 12$) oder am Ende ($l_u = 2$) eines Fabrikationsprozesses liegt.

Diese allgemeinen, in keiner Weise vollständigen, zugunsten der „Anschaulichkeit“ stark vereinfachten Betrachtungen über die dem Mathematiker, Physiker, Chemiker oder dem wissenschaftlich arbeitenden Ingenieur längst vertraute Forschungsmethode stellten wir deshalb an, um mit Nachdruck darauf hinzuweisen, daß **nur** mit ihr die wirklichen „technischen Eigenschaften“ der Isolierstoffe zu bestimmen sind, und zwar, wie wir bereits erkannt hatten, in laufend durchgeführten Messungen während der Fabrikation und während der Verwendung. Es erwachsen dabei die drei Hauptaufgaben: Messen, Registrieren und Auswerten.

5. Messen

Möglichst großer Vollständigkeit wegen wäre es erwünscht, daß recht viele Eigenschaften gemessen werden (physikalische, chemische, mechanische, elektrotechnische usw.). Es kann aber darauf hingewiesen werden, daß auch hier das allgemeine Prinzip der Technik, „mit möglichst kleinem Aufwand möglichst großen praktischen Nutzen zu erreichen“, erfolgreich anzuwenden ist. Es genügt oft, nur wenige typische Eigenschaften zu messen, um ein hinreichend vollständiges Bild von den technischen Eigenschaften der Isolierstoffe zu erhalten. Beispielsweise konnte nach gründlichen technisch-wissenschaftlichen Untersuchungen eines verhältnismäßig komplizierten hochspannungstechnischen Gerätes, des Überspannungsableiters, gezeigt werden, daß durch laufende Messung einer einzigen Eigenschaft, nämlich der mit einfachen Mitteln bestimmbaren Ansprech-Wechselspannung, wertvolle Rückschlüsse auf die technischen Eigenschaften der eingebauten spannungsabhängigen Widerstände möglich sind.¹⁾ Auf die Isolierstofftechnik übertragen heißt das, daß bereits mit Messungen von leicht erfaßbaren Größen Erfolge bei der Bestimmung der technischen Eigenschaften erzielt werden können. Beispielsweise genügen unter Umständen schon Dickenmessungen bei Hartpapier und Hartgewebe, Gewichtsmessungen bei Preßstoff-Formkörpern, zweckmäßig ausgewählte Einzelmaße von keramischen Körpern. Voraussetzung ist dabei immer wieder, daß die Messungen laufend durchgeführt und registriert werden, so daß eine Auswertung nach der Großzahlmethode möglich ist.

6. Registrieren

Beim Registrieren ist es wichtig, die Charakteristika möglichst vieler Einflußfaktoren der Fabrikation oder der Verwendung zusammen mit dem Meßwert festzuhalten. Dabei kommt es gar nicht darauf an, daß diese Einflußfaktoren in einem direkt erkennbaren kausalen Zusammenhang mit dem Meßwert stehen. Erstrebenswert ist es, die Erzeugnisse so zu bezeichnen, daß sie bei ihrem Gang durch die Produktion bis an die Verwendungsstelle jederzeit wiedererkannt werden können. Das üblichste Verfahren der Registrierung der Meßwerte ist das Aufstellen von Listen. Es ist allerdings auch das unhandlichste und führt sehr oft dazu, daß die Meßwerte lediglich gesammelt, aber nicht ausgewertet werden. Besonders vorteilhaft ist das Registrieren auf sogenannten Punkt- oder Lochkarten.

¹⁾ Koettwitz: Wechselspannung zur Überprüfung von Überspannungsableitern, Wiss. Ztschr. TH Dresden (1955) Heft 1 im Druck.

14

7. Auswerten

Messen und Registrieren allein sind ohne Wert, wenn nicht eine gründliche, auf der Großzahlmethode aufgebaute Auswertung der Ergebnisse erfolgt. Es ist dabei zu hoffen, daß die Lochkartenmaschine, die in der zurückliegenden Zeit nur bei der Bearbeitung von buchhalterischen und finanztechnischen Fragen angewendet wurde, in sehr naher Zukunft auch bei der Bestimmung der technischen Werkstoffeigenschaften der Isolierstoffe eingeführt wird. Besonders vorteilhaft für die Praxis ist die grafische Auswertung der Häufigkeitsverteilung, die in Kurven mit Wahrscheinlichkeitsordinaten (Bilder 3 bis 7) aufgetragen werden.

Diese eben geschilderten Maßnahmen scheinen auf den ersten Blick zusätzliche Belastung, sowohl der Fabrikationsbetriebe als auch der Betriebe, die Isolierstoffe verwenden, darzustellen. Die Mühe und die Kosten für die Großzahluntersuchungen lassen sich jedoch bei technisch sinnvoller Anwendung auf jeden Fall kleiner halten als die Schwierigkeiten und Unkosten, die dann entstehen, wenn Rückschlüsse auftreten, weil die technischen Werkstoffeigenschaften nicht genügend bekannt waren. Die Isolierstofftechnik braucht dabei kein Risiko mehr zu übernehmen, wie es sonst bei Pioniertaten nötig ist. Andere Industrien, die Stahlindustrie, die Textilindustrie, soweit sie technisch fortgeschritten eingestellt waren, sind bahnbrechend vorangegangen und haben den Beweis längst erbracht, daß diese Methoden technisch und wirtschaftlich brauchbar sind.

Zum Schluß wäre noch zu überlegen, wer die Aufgabe, diese technischen Werkstoffeigenschaften zu ermitteln, zu erfüllen hat. Es zeigt sich, daß sowohl der Hersteller als auch der Anwender von Isolierstoffen an der Lösung interessiert sein muß. Wenn eine sachliche Zusammenarbeit dieser beiden Stellen — und daran mangelte es in der zurückliegenden Zeit z. B. aus den bekannten Konkurrenzgründen sehr oft — nicht zustande kommt, werden die wahren technischen Eigenschaften niemals ermittelt werden. Im Bereich der herstellenden Industrie ist dabei zu unterscheiden zwischen neu entwickelten Stoffen und solchen, die bereits seit Jahren und Jahrzehnten laufend in der Produktion sind. Für die erstgenannten ist es dabei nötig, daß betriebsnahe Industrielaboratorien bestehen, die gewissermaßen ihre Laboratoriumsveruche im Betrieb im großen fortsetzen und die ihre Untersuchungen erst dann abschließen, wenn zu den im Laboratorium bestimmten Werkstoffeigenschaften die technischen, während der Produktion ermittelten, hinzutreten. Bei Werkstoffen, die seit Jahren oder Jahrzehnten laufen, kann diese Bestimmung der technischen Werkstoffeigenschaften der Produktionsleitung übergeben werden, die sich in ihrem Prüffeld oder in ihrer Gütekontrolle auf diese Großzahlmessungen einrichtet.

In den Betrieben, die die Isolierstoffe verwenden, kommt es auf zweierlei an. Erstens müssen die während des Betriebes ausfallenden Isolierstoffzeugnisse dem Herstellerwerk mit einer ausführlichen Legende ausnahmslos zur Verfügung gestellt werden. Nur so kann der Herstellerbetrieb und sein Laboratorium die technischen Werkstoffeigenschaften kennenlernen. Zum anderen ist es wichtig, daß sich die Erkenntnis durchsetzt, daß laufend durchgeführte Überprüfungen als vorbeugende Maßnahme besser und billiger sind, als Störungen durch Isolierstoffausfälle. Voraussetzung für eine sichere Auswertung nach der Großzahlmethode ist dabei, daß bei diesen Überprüfungen die Eigenschaften zahlenmäßig erfaßt werden. Es genügt also im allgemeinen nicht — jedenfalls nicht bei neuentwickelten

930

Stoffen — etwa mit einer Prüflast oder einer Prüfspannung die guten von den schlechten zu trennen und lediglich die Ausfallprozentsätze zu ermitteln.

8. Zusammenfassung

Die elektrischen Isolierstoffe sind nicht allein Werkstoffe, die sich durch besondere elektrische Eigenschaften auszeichnen, sondern sie sind in erster Linie auch technische Baustoffe, die als Form-, Hüll- und Füllstoffe gebraucht werden und auch vorliegen. Die anorganischen Stoffe sind ausgezeichnete Formstoffe großer Beständigkeit gegen äußere Einflüsse, wie Temperatur und Klimaeinflüsse. Die organischen bieten sich nicht nur als Formstoffe, sondern auch als Hüll- und Füllstoffe mit fein unterteilten Zwischenstufen zwischen dem festen und flüssigen Aggregatzustand dar. Sie sind nicht so beständig, aber dafür wesentlich leichter formbar. Die Entwicklung von kombinierten anorganisch-organischen Isolierstoffen wird z. Z. mit Recht besonders gepflegt, um die Vorteile beider chemisch unterschiedlichen Gruppen zu vereinigen.

Die im Laboratorium ermittelten Werkstoffeigenschaften genügen im allgemeinen nicht für eine erfolgreiche technische Anwendung der Isolierstoffe. Zusätzlich und laufend müssen vielmehr während des Fabrikationsprozesses und bei der Verwendung im Betrieb die „technischen Werkstoffeigenschaften“ bestimmt werden. Wegen der großen Anzahl von Einzelfaktoren, die diese Werte beeinflussen, ist dies nur mit Großzahluntersuchungen möglich. Die Einführung der Großzahlmethode bei der Auswertung der Messungen in der Isolierstofftechnik birgt keinerlei Risiko bezüglich des Erfolges in sich, da sie in anderen Industrien bereits angewendet wird und außerdem die mathematische Statistik in Zusammenarbeit mit der Industrie handliche und in der Praxis brauchbare Auswertungsmethoden entwickelt hat.

Es kommt also jetzt nur noch darauf an, das wissenschaftlich Altbekannte auch in der Isolierstofftechnik in die Tat umzusetzen. Es lohnt sich, da hierbei dem Hersteller Qualitätsverbesserung, planmäßiger Ablauf des Fabrikationsprozesses und Termineinhaltung und dem Verbraucher störungsfreier Betrieb geboten werden. Dies alles sind Ziele, die zum Wohle unserer Wirtschaft und im Interesse der Weltgeltung der deutschen Wirtschaft überhaupt jederzeit angestrebt werden müssen.

Literatur

- [1] *Stäger, H.*: Werkstoffkunde der elektrischen Isolierstoffe, Berlin-Zehlendorf 1944.
- [2] *Imhof, A.*: Elektrische Isolierstoffe, Zürich 1949.
- [3] *Daeves, K.*: Rationalisierung durch Großzahlforschung, Düsseldorf 1952.
- [4] *Koettnitz*: Wechsellastprüfung zur Überprüfung von Überspannungsableitern, Wiss. Zeitschrift der TH Dresden (1955) Heft 1 im Druck.

14.2 Stand der Entwicklung magnetischer Werkstoffe

Prof. H. G. Muller

Der Elektrotechnik stehen heute in überaus großer Mannigfaltigkeit magnetische Werkstoffe mit unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften zur Verfügung. Sie werden gewohnheitsmäßig nach der Größe der Koerzitivkraft in weichmagnetische und hartmagnetische Werkstoffe unterteilt. Fragt man sich jedoch nach dem Zustandekommen ihres magnetischen Momentes, so kommt man vom physikalischen Standpunkt aus zu einer anderen Unterteilung.

Eines der wichtigsten Ergebnisse der neuzeitlichen physikalischen Forschung ist die Erkenntnis, daß dem magnetischen Moment der Oxyde des Eisens, den sogenannten Ferritwerkstoffen, ein gänzlich anderer Mechanismus zugrunde liegt als dem der normalen metallischen Ferromagneten. Ein kurzer Überblick über das magnetische Verhalten der Materie soll diese unterschiedlichen charakteristischen Merkmale verdeutlichen.

1. Das magnetische Verhalten der Materie

Die Elektronenkonfiguration bestimmt bekanntlich das magnetische Moment eines freien Atoms oder Moleküls. Kompensieren sich die magnetischen Momente, die durch die Bahnbewegung um den Kern und durch den Elektronenspin bedingt sind, so ist das betrachtete Atom oder Molekül *diamagnetisch*. Durch Einschalten eines äußeren Magnetfeldes wird die Bahnbewegung der Elektronen gestört, die atomaren Kreisel führen eine Larmor-Präzession aus. Demzufolge wird ein zusätzliches magnetisches Moment induziert, dessen Richtung nach der Lenzschen Regel der Richtung des erregenden Feldes entgegengesetzt ist. Die *spezifische Suszeptibilität diamagnetischer Stoffe* ist daher *negativ* und von der *Temperatur unabhängig*.

Bei verschiedenen Elementen der Eisengruppe und der Gruppe der seltenen Erden sind jedoch einige der Elektronenschalen unvollständig besetzt, so daß sich die Bahn- und Spinmomente der Elektronen nicht kompensieren können. Die Atome erhalten so ein permanentes magnetisches Moment. Dem Induktionseffekt des Diamagnetismus überlagert sich beim Einschalten eines äußeren Feldes die Ausrichtung der permanenten Atommomente, so daß eine makroskopische Magnetisierung in Richtung des äußeren Feldes resultiert. Diese Erscheinung heißt *Paramagnetismus*. Der Paramagnetismus ist im allgemeinen wesentlich stärker als der gleichzeitig vorhandene diamagnetische Induktionseffekt; die Magnetisierung steigt mit zunehmender Feldstärke zunächst geradlinig an und erreicht einen Sättigungswert, wenn alle Atommomente parallel zur äußeren Feldstärke ausgerichtet sind. Bei Zimmertemperatur sind zur Sättigung paramagnetischer Stoffe hohe Feldstärken erforderlich, weil die Wärmebewegung der Atome der Einstellung in die Richtung des Feldes entgegenwirkt. Die *spezifische Suszeptibilität paramagnetischer*

14.2

Stoffe ist demnach *positiv* und *temperaturabhängig*. Sie gehorcht bei konstant gehaltener Feldstärke dem *Gesetz von Curie*

$$\chi = \frac{C}{T}.$$

Diese experimentell bestätigte Beziehung konnte von *Langevin* theoretisch abgeleitet werden unter der Voraussetzung, daß die *Atommomente* der *Boltzmannschen Verteilungsfunktion* gehorchen und voneinander unabhängig sind.

Neben diesem temperaturabhängigen Paramagnetismus gibt es bei *Metallen* noch einen schwachen *temperaturunabhängigen Paramagnetismus*, der auf einen

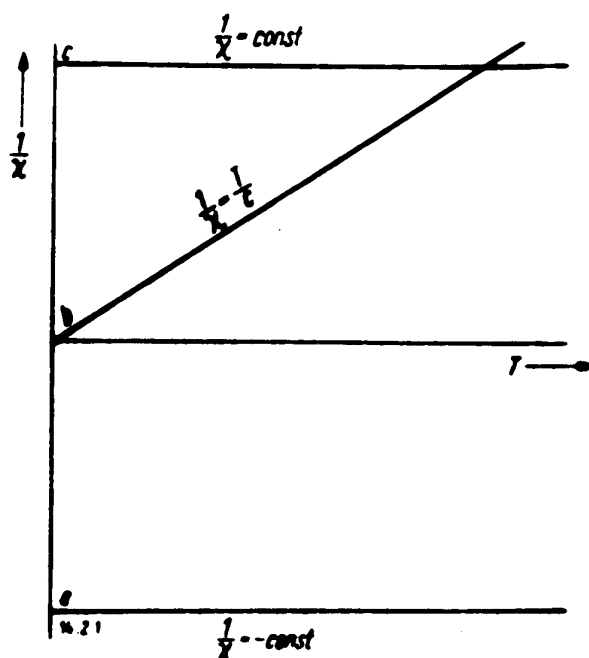


Bild 1. Temperaturabhängigkeit der reziproken spezifischen Suszeptibilität
 a Diamagnetismus; b Paramagnetismus; c temperaturunabhängiger Paramagnetismus der Leitungselektronen

Beitrag des Spinmomentes der *Leitungselektronen* zurückzuführen ist. Zur Deutung dieses Effektes muß die *Quantentheorie* herangezogen werden [1].

Trägt man die reziproke spezifische Suszeptibilität $\frac{1}{\chi}$ auf in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur T , so erhält man drei Kurventypen (Bild 1). Die Gerade $\frac{1}{\chi} = - \text{konst.}$ kennzeichnet den Diamagnetismus, die Gerade $\frac{1}{\chi} = \text{konst.}$ den temperaturunabhängigen Paramagnetismus der Leitungselektronen und die gegen die Abszisse geneigte Gerade durch den Nullpunkt den temperaturabhängigen Paramagnetismus.

Völlig andere Verhältnisse können für die Atome eines kristallisierten Festkörpers vorliegen: unter bestimmten Bedingungen können hier Kräfte auftreten, die eine spontane Ausrichtung benachbarter permanenter Atommomente bewirken. Werden die Elementarmagnete benachbarter Atome unter dem Einfluß

14

dieser Kräfte parallel gerichtet, so zeigt der betreffende Stoff *Ferromagnetismus*. Die Weiss'sche Theorie des Ferromagnetismus [2] geht aus von der Existenz eines molekularen Magnetfeldes, das zusammen mit dem äußeren Feld für das magnetische Verhalten des Ferromagnetikums bestimmend ist. Weiss setzt das molekulare Feld der Magnetisierung proportional. Der Proportionalitätsfaktor ist von der Temperatur und der Magnetisierung unabhängig. Nach Weiss ergibt sich formal der Verlauf der Magnetisierung in Abhängigkeit von der Feldstärke und der Temperatur, wenn man das aus innerem und äußerem Feld gebildete effektive Feld in das Argument der Langevin-Funktion $L(x) = \text{ctgh } x - \frac{1}{x}$ einsetzt. Über die Natur des inneren molekularen Feldes sagt die Weiss'sche Theorie nichts aus. Der Weis-

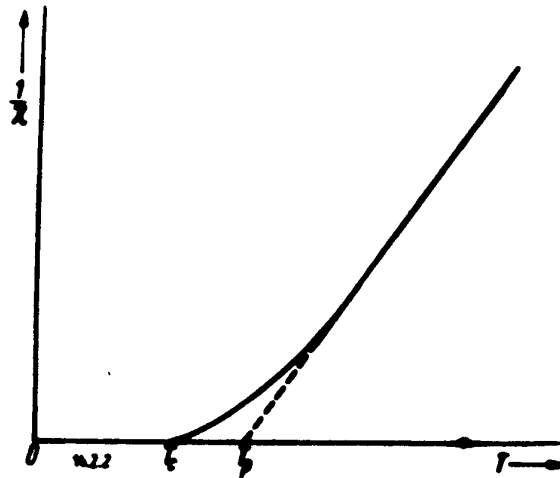


Bild 2. Die reziproke spezifische Suszeptibilität eines Ferromagnetikums in Abhängigkeit von der Temperatur oberhalb der Curie-Temperatur
 T_f , ferromagnetischer Curie-Punkt; T_p , paramagnetischer Curie-Punkt

sche Ansatz wurde erst durch Heisenberg [3] gedeutet, der das innere Feld auf quantenmechanische Austauschkräfte der Atome zurückführte. Bei positiven Austauschkräften ist der energetisch stabilste Zustand dann erreicht, wenn die Elementarmagnete parallel ausgerichtet sind; unter dem Einfluß der Austauschenergie ist daher in diesem Fall eine spontane Sättigungsmagnetisierung vorhanden. Sie tritt bei Abwesenheit eines äußeren Feldes nach außen hin nicht in Erscheinung, weil die kleinen, magnetisch gesättigten Weiss'schen Bezirke in ihrer Orientierung statistisch ungeordnet sind; die pauschale Magnetisierung ist Null. Das Zustandekommen der makroskopischen Magnetisierungskurve ist also nicht auf das Verhalten der einzelnen Atome, sondern auf die Ausrichtung der Elementarbereiche unter dem Einfluß des äußeren Feldes zurückzuführen.

Die spezifische Suszeptibilität der Ferromagnetika liegt demzufolge um viele Zehner-Potenzen höher als die der dia- und paramagnetischen Substanzen. Mit zunehmender Temperatur steigt sie bei konstanter Feldstärke zunächst stark an, erreicht ein Maximum und fällt dann steil ab auf die Größenordnung der para-

934

14.2

magnetischen Suszeptibilität. In diesem Bereich gehorchen die Ferromagnetika angenähert dem *Gesetz von Curie-Weiss*

$$\chi = \frac{C}{T - T^*}.$$

Die Temperatur T^* ist der Curie-Punkt (Bild 2). Die $\frac{1}{\chi}$ - T -Kurve ist nicht streng geradlinig. Im unteren Teil ist sie leicht durchgebogen und geht erst bei höheren Temperaturen in eine Gerade über. Die Umwandlung vom ferromagnetischen zum paramagnetischen Zustand ist demzufolge über einen endlichen Temperaturbereich

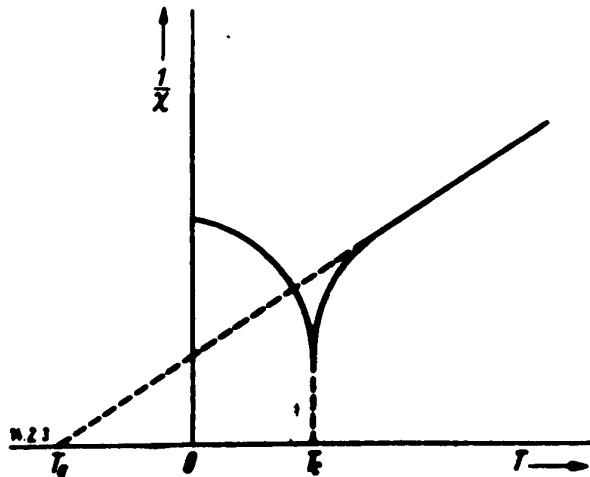


Bild 3. Temperaturabhängigkeit der reziproken spezifischen Suszeptibilität einer antiferromagnetischen Substanz

T_0 , antiferromagnetischer Curie-Punkt; T_C , asymptotische Curie-Temperatur

verschmiert. Hier findet die Keimbildung ferromagnetischer Bezirke statt. Die experimentelle $\frac{1}{\chi}$ - T -Kurve trifft die T -Achse im ferromagnetischen Curie-Punkt T_C , während die Verlängerung des geradlinigen Teiles dieser Kurve die T -Achse im paramagnetischen Curie-Punkt T_P schneidet.

Nun gibt es eine Anzahl von Verbindungen der Übergangsmetalle, die bei roher Prüfung wegen ihrer geringen positiven Suszeptibilität als paramagnetisch angesprochen werden könnten, jedoch in ihrer $\frac{1}{\chi}$ - T -Kurve wesentliche Unterschiede

gegenüber allen bisher besprochenen Kurventypen aufweisen (Bild 3). Der bei hohen Temperaturen geradlinige Charakter geht bei Temperaturerniedrigung verloren. Die Kurve fällt steiler ab, erreicht einen Knickpunkt und steigt mit weiter fallenden Temperaturen wieder an [4]. Da diese Substanzen in der Nachbarschaft der Temperatur des Knickpunktes ebenso wie die Ferromagnetika beim Curie-Punkt eine Anomalie der spezifischen Wärme [5] und des Ausdehnungskoeffizienten [6] zeigen, kann man schließen, daß es sich hier um eine dem Ferromagnetismus eng verwandte Erscheinungsform handelt. Nimmt man an, daß sich beim

14

Knickpunkt der $\frac{1}{\chi}$ - T -Kurve die spontane Magnetisierung ausbildet, deren inneres Feld dem äußeren Feld entgegengerichtet ist, so läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität verstehen. Man spricht deshalb von *Antiferromagnetismus* und bezeichnet den Knickpunkt der Suszeptibilitätskurve als den *antiferromagnetischen Curie-Punkt*. Tafel I zeigt einige antiferromagnetische Substanzen mit den experimentell ermittelten Curie-Punkten in °K [7].

Tafel I. Der Curie-Punkt antiferromagnetischer Stoffe

Material	T_c in °K	Material	T_c in °K
CoCl ₂	25	α-Mn	100
CoO	271	MnF ₂	72
Cr	475	MnO	122
CrCl ₂	70	MnO ₂	90
Cr ₂ O ₃	320	MnS	165
CrSb	700	MnSe	160
FeCl ₂	24	MnTe	307
FeCO ₃	57	NiCl ₂	50
FeF ₃	79	NiO	647
FeO	198	TiCl ₃	100
Fe ₂ O ₃	950	VCl ₃	30
Fe ₃ O ₄	115		
FeSO ₄	23,5		

Zur Deutung des Antiferromagnetismus nimmt man an, daß mit der Ausbildung der spontanen Magnetisierung ein inneres molekulares Feld wirksam wird, das das äußere Feld schwächt. Benachbarte Spins stellen sich in die energetisch günstigere antiparallele Lage ein. Je niedriger die Temperatur, um so stärker das innere Feld. Die Ausrichtung der Elementarmagnete durch ein äußeres Feld wird daher mit abnehmender Temperatur immer schwieriger, so daß die Suszeptibilität unterhalb des Curie-Punktes stark abfällt. In dem Bereich oberhalb des antiferromagnetischen Curie-Punktes ist keine spontane Magnetisierung mehr vorhanden, und die Suszeptibilität verhält sich wie die der Ferromagnete im paramagnetischen Gebiet.

Die theoretische Deutung des Antiferromagnetismus geht auf Néel [8] zurück. Er nimmt an, daß das Kristall-Gitter des Antiferromagnetismus in zwei Untergitter A und B aufgeteilt werden kann. Bei Abwesenheit eines äußeren Feldes und der Temperatur des absoluten Nullpunktes sind die Spins des Untergitters A alle in einer bestimmten Richtung, die des Untergitters B alle in der zu A entgegengesetzten Richtung orientiert. Diese Forderung ist z. B. erfüllt, wenn man die Elementarmagnete gemäß einem kubisch raumzentrierten Gitter so anordnet, daß das A-Gitter die Zellecken, das B-Gitter die Mittelpunkte der Zellen umfaßt (Bild 4). Alle Gitterbausteine müssen ferner physikalisch äquivalent sein und, wie in diesem Beispiel, die gleiche gegenseitige Entfernung besitzen. Die beiden Untergitter können also durch eine einfache Translation zur Deckung gebracht werden.

Der Unterschied zwischen dem Ferromagnetismus und dem Antiferromagnetismus besteht nur im Vorzeichen des inneren Feldes und damit im Vorzeichen des Austauschintegrals. Da im Fall des Antiferromagnetismus das Austauschintegral

14.2

negativ ist, besteht im antiferromagnetischen Kristall, wie Néel gezeigt hat, dann der stabilste Zustand, wenn die Spins von zwei gleichen Untergittern antiparallel ausgerichtet sind. Aus diesem Ansatz lassen sich alle Folgerungen ziehen, die für Antiferromagnetika charakteristisch sind, wie die Existenz einer Curie-Temperatur, bei der das innere Feld verschwindet, und die bei dieser Temperatur auftretenden Anomalien der spezifischen Wärme und des Ausdehnungskoeffizienten. Der geradlinige Teil der $\frac{1}{\chi}$ - T -Kurve oberhalb des antiferromagnetischen Curie-Punktes gehorcht dem *Curie-Weisschen Gesetz der Antiferromagnetika*:

$$\chi = \frac{C}{T + T_0}$$

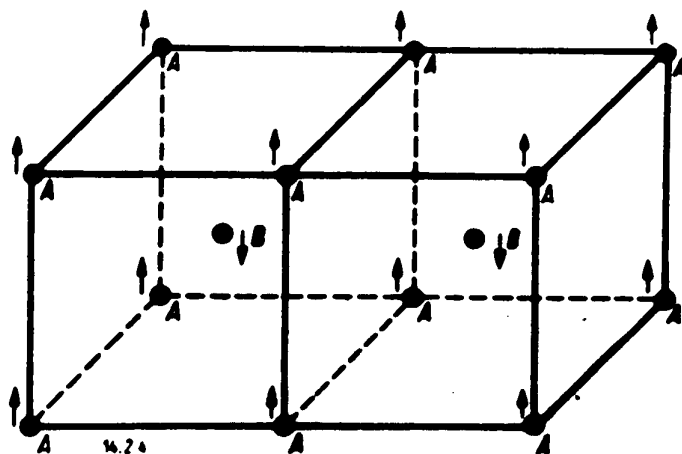


Bild 4. Beispiel einer antiferromagnetischen Spinausrichtung im kubisch-raumzentrierten Gitter mit Untergittern A und B

T_0 ist die aus dem linearen Teil der $\frac{1}{\chi}$ - T -Kurve bis zum Schnittpunkt mit der Abszisse extrapolierte asymptotische Curie-Temperatur. Sie besitzt einen negativen Wert [9].

Man kann auch bei einem Antiferromagnetikum von Elementarbereichen sprechen und versteht darunter Gebiete, in denen die antiparallelen Spins nach demselben Prinzip geordnet sind. In Bild 5 sind zwei benachbarte Bezirke eines Antiferromagnetikums dargestellt. Die Néelsche Theorie zeigt, daß verschiedenartig orientierte benachbarte Bezirke wie im ferromagnetischen Fall von einer Übergangsschicht endlicher Dicke, einer Blochwand, getrennt sind. Die Richtungsänderung der Spins zwischen den in verschiedenen Richtungen magnetisierten Bezirken erfolgt nicht in einem un stetigen Sprung über eine Atom schicht, sondern kontinuierlich über eine größere Anzahl von Atomreihen. Die Arbeit gegen die Austauschenergie ist dann kleiner als bei einem plötzlichen Richtungswechsel der Spins. Das resultierende Moment eines antiferromagnetischen Elementarbereichs ist allerdings im Gegensatz zum Weisschen Bezirk im Ferromagnetikum Null.

Die Néelsche Theorie des Antiferromagnetismus ist in letzter Zeit durch Neutronenbeugungsversuche von Shull experimentell bestätigt worden. Shull [10] fand

14

an MnO im paramagnetischen Zustand diffuse magnetische Streuung und die Debye-Scherrer-Linien der Kerne. Im antiferromagnetischen Zustand erhielt er dagegen an Stelle der diffusen magnetischen Streuung Linien, aus denen die hier vorhandene Ordnung der magnetischen Ionen abgelesen werden kann. Die Gitterkonstante des magnetischen Gitters ist nach Aussage dieser Aufnahmen doppelt so groß wie die der chemischen Grundzelle.

Es sei in diesem Zusammenhang noch erwähnt, daß bei antiferromagnetischen Substanzen mit komplizierterem Gitteraufbau häufig die Wechselwirkung zwischen übernächsten Nachbarn die der nächsten Nachbarn überwiegt. Hier verstärken die zwischen je zwei Metallionen liegenden Sauerstoffionen die Wechselwirkung der Metallionen. *Kramers* [11] und *Anderson* [12] sprechen in diesen Fällen von einer Superaustausch-Wechselwirkung.

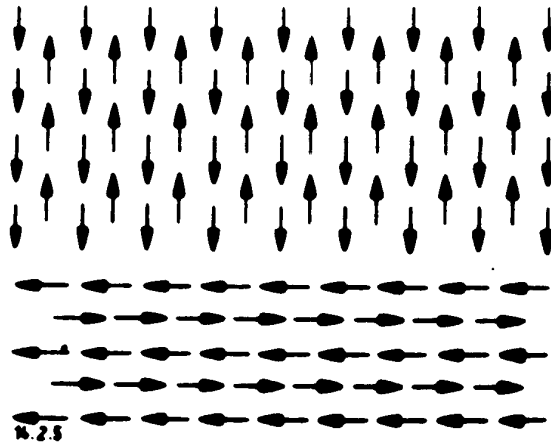


Bild 5. Benachbarte Elementarbereiche eines Antiferromagnetismus

Wir haben jetzt das theoretische Rüstzeug, das Zustandekommen der spontanen Magnetisierung der Ferrite zu verstehen. *Néel* hatte an die Untergitter der antiferromagnetischen Substanzen stark einschränkende Bedingungen geknüpft. Sie sollten streng symmetrisch sein und durch einfache Translation ineinander überführt werden können. Ferner mußten die Ionen alle äquivalent sein. Läßt man diese Forderungen fallen und behält nur die Vorstellung bei, daß die Untergitter durch antiparallele Spinstellung gekennzeichnet sind, so liefert der Néelsche Ansatz bereits bei Beschränkung der Wechselwirkung der Elementarmagnete auf nächste und übernächste Nachbarn das magnetische Verhalten der Ferrite [13].

Bei hohen Temperaturen zeigen die Ferrite typisch antiferromagnetischen Charakter. Die $\frac{1}{\chi}$ - T -Kurve fällt bei Temperaturerniedrigung zunächst linear ab, geht dann in einen steiler fallenden Teil über und erreicht die T -Achse beim Curie-Punkt T_c . Die Extrapolation des geradlinigen Teiles der Kurve führt ebenfalls zu einer negativen asymptotischen Curie-Temperatur T_a (Bild 6). Sobald unterhalb von T_c die Wechselwirkungskräfte in Erscheinung treten und die Elementarmagnete der Untergitter sich mit antiparalleler Spinstellung ausrichten, wird der

14.2

unsymmetrische Gitteraufbau dieser Substanzen und die Verschiedenheit der Momentensumme der Untergitter wirksam. Es bleibt ein Gesamtmoment übrig. Man erhält eine spontane Magnetisierung, die sich als Differenz antiparallel aus-

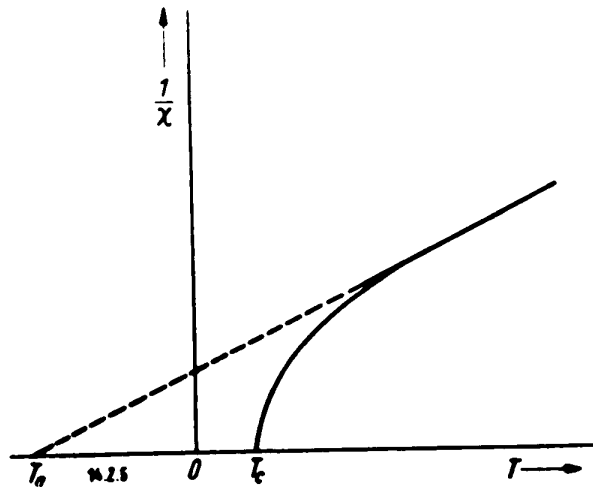


Bild 6. Die $\frac{1}{\chi}$ - T -Kurve eines ferromagnetischen Stoffes oberhalb der Curie-Temperatur

gerichteter Momente unterschiedlicher Größe ergibt. Das ist der wesentliche Unterschied zwischen dem magnetischen Verhalten der Ferrite und dem Ferromagnetis-

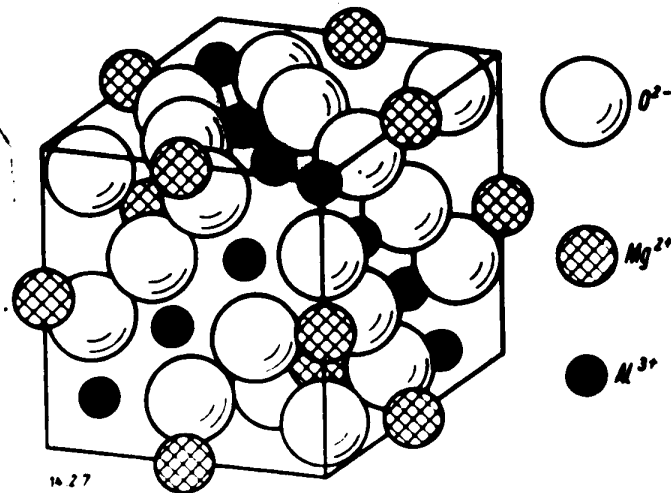


Bild 7. Grundzelle des Spinell $MgOAl_2O_3$

mus der Metalle. Man spricht deshalb nach einem Vorschlag von Néel von *Ferrimagnetismus*.

Der Magnetit Fe_3O_4 und die Ferrite $M^{++}OFe_2^{+++}O_3$, wobei M^{++} ein zweiwertiges Metallion bedeutet, sind die bekanntesten ferrimagnetischen Substanzen. Die Ferrite kristallisieren in der Mehrzahl im Spinell-Typ, und zwar speziell im inversen Spinell-Typ [14]. Die Grundzelle des Spinell $MgOAl_2O_3$ enthält acht Moleküle. Die

14

Sauerstoffionen füllen den Würfel der Grundzelle in dichtester Kugelpackung aus. In den Zwischenräumen befinden sich die Metallionen. Die zweiwertigen Mg-Ionen sind jeweils von vier Sauerstoffionen tetraedisch umgeben (Tetraeder-

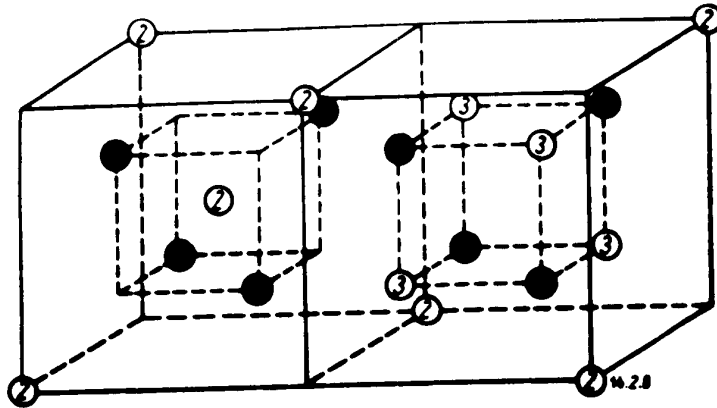


Bild 8. Zwei Oktanten der Elementarzelle des normalen Spinell-Typs

● Sauerstoffionen: (2) zweiwertige Metallionen auf Tetraederplätzen: (3) dreiwertige Metallionen auf Oktaederplätzen

plätzen), während die dreiwertigen Al-Ionen auf Oktaederplätzen sechs Sauerstoffionen benachbart sind. Das ist der in Bild 7 dargestellte normale Spinell-Typ. Zwei Oktanten der Grundzelle des normalen Spinell-Typs zeigt Bild 8. Beim in-

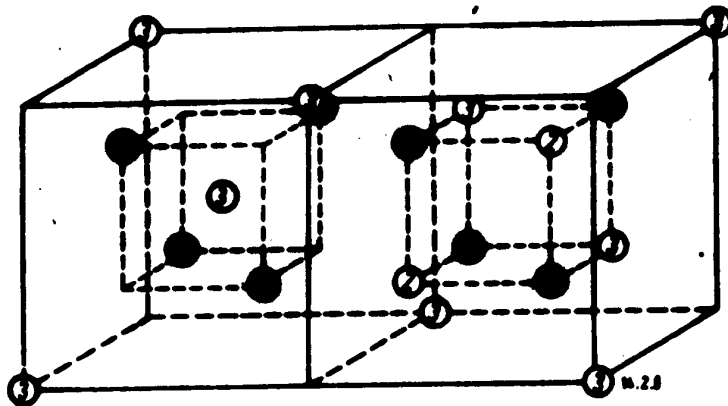


Bild 9. Zwei Oktanten der Elementarzelle des inversen Spinell-Typs

● Sauerstoffionen: (2) zweiwertige Metallionen auf Oktaederplätzen: (3) dreiwertige Metallionen auf Tetraeder- und Oktaederplätzen

versen Spinell-Gitter befinden sich dagegen auf Tetraederplätzen nur dreiwertige Metallionen, im Fall der Ferrite also die dreiwertigen Eisenionen Fe^{+++} , während die Oktaederlagen je zur Hälfte von dreiwertigen und zweiwertigen Metallionen eingenommen werden. Die Anordnung des inversen Spinell-Typs ist für zwei Oktanten der Grundzelle in Bild 9 wiedergegeben. Man übersieht sofort, daß es

in jedem Oktantenpaar zwei Tetraederlagen und vier Oktaederlagen gibt. In der Grundzelle sind somit 8 Tetraederplätze und 16 Oktaederplätze vorhanden.

Nach einem Vorschlag von Néel sollen im inversen Spinellgitter die Spins der auf Tetraeder- und Oktaederplätzen angeordneten Ionen antiparallel zueinander gerichtet sein. Die Tetraeder- und die Oktaederionen bilden dann also jeweils ein antiferromagnetisches Untergitter (Bild 10). Diese Annahme Néels ist später neutronenoptisch von Shull [15] bestätigt worden. Man kann somit das resultierende Moment der Ferrite berechnen. Im Fall des Fe_3O_4 beträgt das magnetische Moment der dreiwertigen Eisenionen Fe^{+++} 5 Magnetonen, das der zweiwertigen Eisenionen Fe^{++} 4 Magnetonen. Für das Untergitter der Tetraederionen erhält man also $8 \times 5 = 40$ Magnetonen, für das Untergitter der Ionen auf Oktaederplätzen

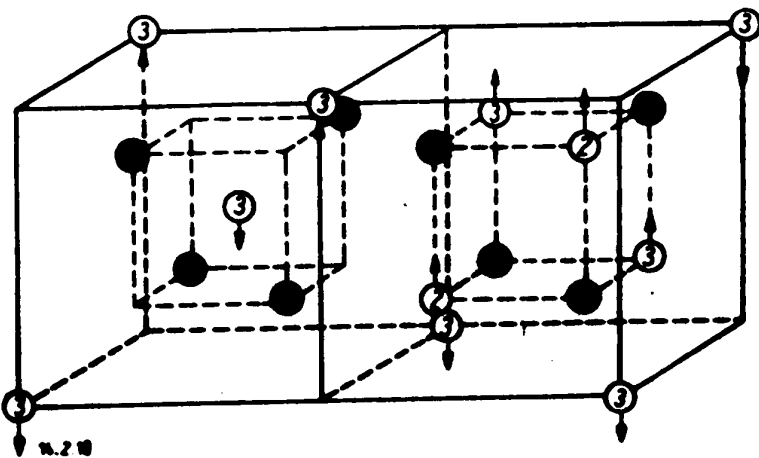


Bild 10. Zwei Oktanten der Elementarzelle eines im inversen Spinell-Typ kristallisierenden Ferritwerkstoffs. Die Spinlagen der Ionen auf Oktaeder- und Tetraederplätzen sind antiparallel

$8 \times 5 + 8 \times 4 = 72$ Magnetonen, jeweils auf die Grundzelle des inversen Spinellgitters bezogen. Das resultierende Moment der Grundzelle beträgt somit als Differenz dieser beiden Beträge 32 Magnetonen, das des Fe_3O_4 -Moleküls also 4 Magnetonen, denn die Grundzelle enthält 8 Moleküle.

Eine interessante Abweichung zeigen die Ferrite von Zn und Cd. Sie kristallisieren im normalen Spinell-Typ [16], so daß den dreiwertigen Fe-Ionen die Oktaederplätze zukommen, während die zweiwertigen Zn- oder Cd-Ionen auf den Tetraederplätzen sitzen. Da jedes Ion Fe^{+++} 5 Magnetonen hat, die Zn- und Cd-Ionen jedoch kein permanentes Moment besitzen, müßten sie demnach ein Sättigungsmoment von 10 Magnetonen je Molekül haben. Das Experiment zeigt jedoch, daß ihnen kein resultierendes Moment zukommt. Nach Néel ist das auch nicht zu erwarten, weil sich hier die auf Oktaederplätzen angeordneten Fe^{+++} -Ionen antiferromagnetisch ausrichten.

Die thermische Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung zweier Mangannferrite ist nach Messungen von Guillaud [17] in Bild 11 dargestellt. Es ist bemerkenswert, daß die Kurven flacher verlaufen als bei metallischen ferromagnetischen Substanzen.

14

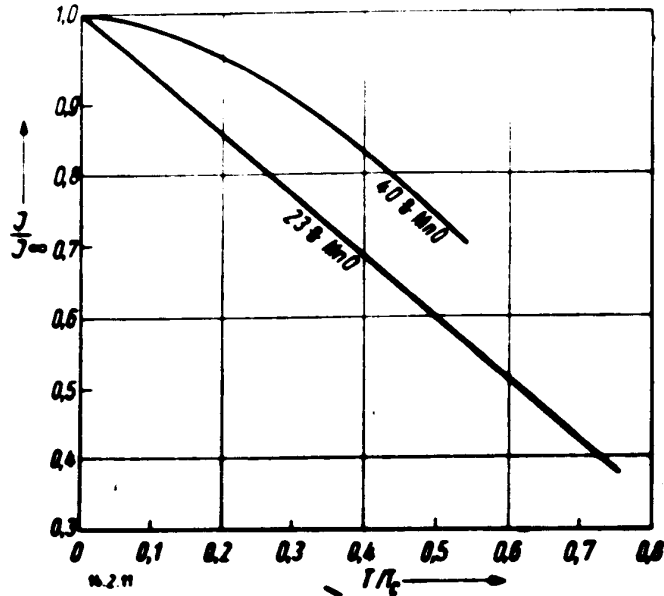


Bild 11. Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung zweier Mangansferrite

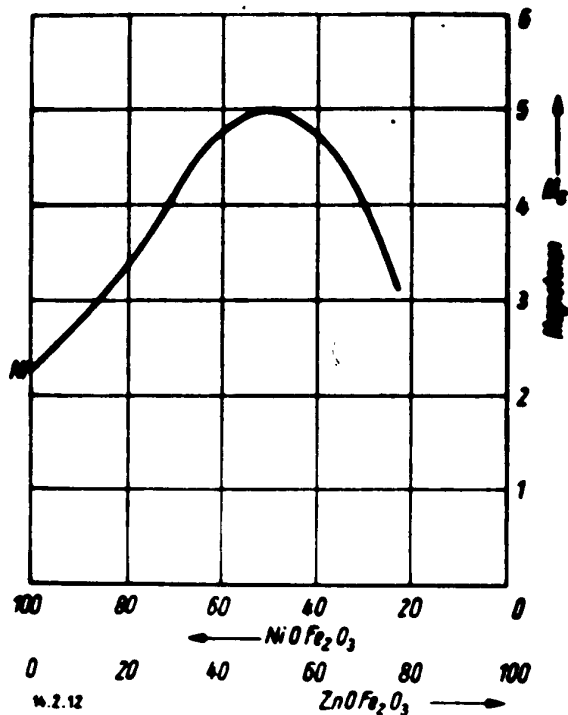


Bild 12. Sättigungsmoment von Nickel-Zink-Mischferriten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung

942

14.2

Stellt man aus einem normalen ferrimagnetischen Ferrit, etwa NiOFe_2O_3 , das also im inversen Spinell-Typ vorliegt, und Zn-Ferrit mit verschwindendem resultierendem Moment ein Mischferrit her, so sollte man annehmen, daß das Sättigungsmoment des Endproduktes abnimmt. Man erhält jedoch statt dessen eine merkliche Zunahme des Sättigungsmomentes, sofern der Gehalt an Zn-Ferrit nicht zu groß gewählt wird [18]. Bild 12 zeigt die Abhängigkeit des Sättigungsmomentes von Ni-Zn-Ferrit von der Zusammensetzung nach Messungen von *Guillaud* [17] bei tiefen Temperaturen. *Néel* kann auch diese Erscheinung zwanglos theoretisch deuten. Beim reinen Ni-Ferrit sitzen, wie bei jedem im inversen Spinell-Typ kristallisierenden Ferrit, die Ni^{++} -Ionen auf Oktaederplätzen, während die Tetraederplätze nur von Fe^{+++} -Ionen eingenommen werden. Da das Ni^{++} -Ion zwei Magnetonen hat, erhält man für das resultierende Moment des Ni-Ferrits nach dem oben angewandten Schema zwei Magnetonen je Molekül. Ersetzt man jetzt einen Teil der Ni-Ionen durch Zn-Ionen, so müssen diese Zn-Ionen mit Fe^{+++} -Ionen auf Tetraederlagen ihre Plätze vertauschen, weil Zn-Ferrit im normalen Spinell-Typ kristallisiert. Dieser Vorgang führt zu der mit steigendem Zusatz von Zn-Ferrit gefundenen Erhöhung des Sättigungsmomentes. Erst bei überwiegendem Gehalt an Zn-Ferrit macht sich die vorher erwähnte antiferromagnetische Einstellung der Fe^{+++} -Ionen auf Oktaederplätzen im Sinne einer Erniedrigung des Sättigungsmomentes des Mischferrits bemerkbar.

Die Anfangspermeabilität der Ferrite ist wie bei den Ferromagnetika in dem Temperaturgebiet dicht unterhalb der Curie-Temperatur am höchsten. Ferrite mit hoher Anfangspermeabilität bei Zimmertemperatur müssen daher eine möglichst niedrige Curie-Temperatur besitzen. Hierin liegt die große technische Bedeutung der Zn-Mischferrite mit hohem ZnO-Gehalt. Tafel 2 zeigt für Ni-Zn-Mischferrite die Zunahme der Anfangspermeabilität bei Zimmertemperatur mit steigendem Gehalt an ZnO. In der letzten Spalte sind die Curie-Temperaturen in °C angeführt. Die Messungen wurden von *J. L. Snoek* ausgeführt [18].

Tafel 2. Anfangspermeabilität und Curie-Punkt von Nickel-Zink-Mischferriten nach Snoek

Zusammensetzung [Mol %]	μ_A bei 20 °C	T_c [°C]
50 NiO—50 Fe_2O_3	30	570
40 NiO—10 ZnO—50 Fe_2O_3	60	490
30 NiO—20 ZnO—50 Fe_2O_3	170	380
20 NiO—30 ZnO—50 Fe_2O_3	500	230
15 NiO—35 ZnO—50 Fe_2O_3	4000	130

Das hartmagnetische Bariumferrit $\text{BaO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6$ besitzt ein komplizierteres Gitter [19]; die großen Bariumionen hätten in den Zwischenräumen der kubisch dichtgepackten Sauerstoffionen keinen Platz. Hier bilden die Sauerstoffionen ein hexagonales Gitter dichtester Kugelpackung, in das an einigen Stellen ein Bariumion substituiert ist.

Die Eisenionen sind in fünf nichtäquivalenten Untergittern mit antiferromagnetischer Koppelung angeordnet. Die hexagonale Struktur des Bariumferrits bedingt

14

dessen hohe Kristallenergie und ist somit in Verbindung mit starker Feinkörnigkeit für die Dauermagneteigenschaften der Bariumferritmagnete verantwortlich.

2. Die magnetischen Werkstoffe der Elektrotechnik

Die nun folgende Übersicht über den Entwicklungsstand ferromagnetischer Werkstoffe ist kurz gefaßt, weil in letzter Zeit in der deutschen Literatur mehrere ausführliche Darstellungen über das gleiche Thema erschienen sind [20].

Der wichtigste Kennwert der *Dauermagnetwerkstoffe* ist das maximale Energieprodukt $(BH)_{\max}$, dessen $\frac{1}{8\pi}$ ter Teil die Energie in erg angibt, die von 1 cm^3 Dauermagnetwerkstoff maximal im Außenraum aufgespeichert werden kann. Der $(BH)_{\max}$ -Wert steigt mit zunehmender Größe von Remanenz und Koerzitivkraft.

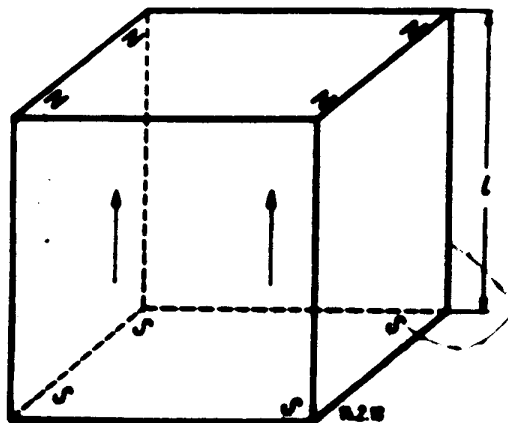


Bild 13. Würfelförmiges magnetisches Teilchen aus einem Weisschen Bezirk (kubisches Kristallsystem, Würfelkanten Richtung leichtester Magnetisierbarkeit)

Zur Remanenzhöhung muß eine magnetische Vorgelagerung erzeugt werden. Dieses Ziel wird je nach der physikalischen Natur des Dauermagnetwerkstoffes erreicht durch eine Wärmebehandlung im Magnetfeld, Ausrichtung von Pulverteilchen im Magnetfeld, bei flexiblen Werkstoffen durch Kaltverformung und schließlich durch Erzeugung einer Kristallstruktur bei gerichteter Erstarrung.

Die hohe Koerzitivkraft der modernen Dauermagnetwerkstoffe beruht nach den bewährten neuesten Vorstellungen von Néel auf einer möglichst feinen Unterteilung des Gefüges des Dauermagneten. Ist ein Teilchen so klein, daß es nur noch aus einem Weisschen Bezirk besteht, so kann der Magnetisierungsprozeß nicht mehr durch Verschiebungen der Blochwände vor sich gehen. Jede Änderung der Magnetisierung beruht dann auf Drehprozessen, die in stärkerem Ausmaß nur bei sehr hohen Feldern möglich sind. Wir betrachten ein kubisch kristallisierendes Ferromagnetikum mit der Richtung leichtester Magnetisierbarkeit parallel zur Würfelkantenrichtung. Der in Bild 13 dargestellte Würfel der Kantenlänge l möge aus einem einzigen Bezirk bestehen. An zwei gegenüberliegenden Flächen befinden sich Pole. Die magnetostatische Energie dieses Würfels läßt sich leicht abschätzen; sie steigt mit dem Quadrat der Sättigungsmagnetisierung und der 3. Potenz der Kantenlänge.

944

14.2

Der in Bild 14 gezeigte Würfel ist dagegen in vier Bezirke aufgeteilt, wobei in jedem Bezirk die Richtung der Magnetisierung einer Vorzugslage entspricht. Der magnetische Fluß ist geschlossen, und freie Pole treten nicht auf. Dagegen muß zur Bildung der Blochwände Energie aufgebracht werden, die von der Wandenergie je cm^2 und dem Quadrat der Kantenlänge abhängt. Es gibt daher für jeden Werkstoff eine kritische Kantenlänge, die unterschritten werden muß, damit das Teilchen im stabilen Zustand aus nur einem Bezirk besteht. Für Teilchen unterhalb der kritischen Kantenlänge lassen sich Ausdrücke für die Koerzitivkraft ableiten, die je nach der Natur des Werkstoffes von der Kristallenergie, der Anisotropie der Teilchenform oder bei einachsigem Spannungszustand von der Spannungsenergie $\lambda_s \cdot \sigma_i$ abhängt [21].

(λ_s , Sättigungsmagnetostriktion, σ_i , Amplitude der inneren Spannungen.)

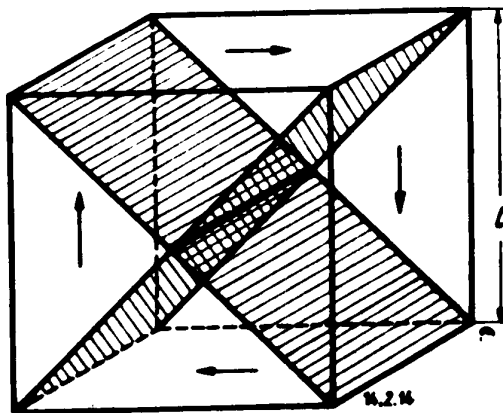


Bild 14. Ferromagnetisches Teilchen in Würfelgestalt aus vier Weiss'schen Bezirken mit geschlossenem magnetischem Fluß (Kristallsystem und Richtung leichtester Magnetisierbarkeit wie in Bild 13)

Bei den bekannten Dauermagnetwerkstoffen kann man an Verfahren zur Kornunterteilung unterscheiden: Martensitbildung, Aushärtung, $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -Umwandlung und Feinkornbildung durch chemische oder mechanische Methoden. Zur Klasse der *martensitischen Magnetstähle* gehören die noch immer vielfach eingesetzten Chrom- und Chrom-Kobalt-Stähle mit einem $(BH)_{\max}$ -Wert von 0,2 bis bis $0,9 \cdot 10^6$ [G · Oe], je nach Legierungszusatz (Bild 15). Die wichtigsten Vertreter der *Aushärtungsmagnete* sind die Al-Ni-Magnete mit $(BH)_{\max} \sim 1,0 \cdot 10^6$ [G · Oe] (Bild 16) und die Al-Ni-Co-Werkstoffe mit magnetischer Vorzugslage, deren $(BH)_{\max}$ -Wert durch Wärmebehandlung in einem Magnetfeld auf $(4 \text{ bis } 5) \cdot 10^6$ [G · Oe] gesteigert werden konnte (Bild 17). Sorgt man zusätzlich durch gerichtete Wärmeabfuhr beim Erstarren der Al-Ni-Co-Magnete für die Entstehung einer Kristalltextur, so steigt der $(BH)_{\max}$ -Wert auf $8 \cdot 10^6$ [G · Oe] [22] (Bild 18). Die Magnete auf Al-Ni-Basis sind besonders alterungsbeständig und in ihren magnetischen Eigenschaften unempfindlich gegen Temperaturänderungen, Fremdfelder und mechanische Erschütterungen. Sie empfehlen sich daher für den Einsatz in Meßgeräten und Lautsprechersystemen. Zu den Aushärtungsmagneten gehören weiter die flexiblen Fe-Ni-Cu-Magnete [23], die dank ihrer guten plastischen Verform-

14

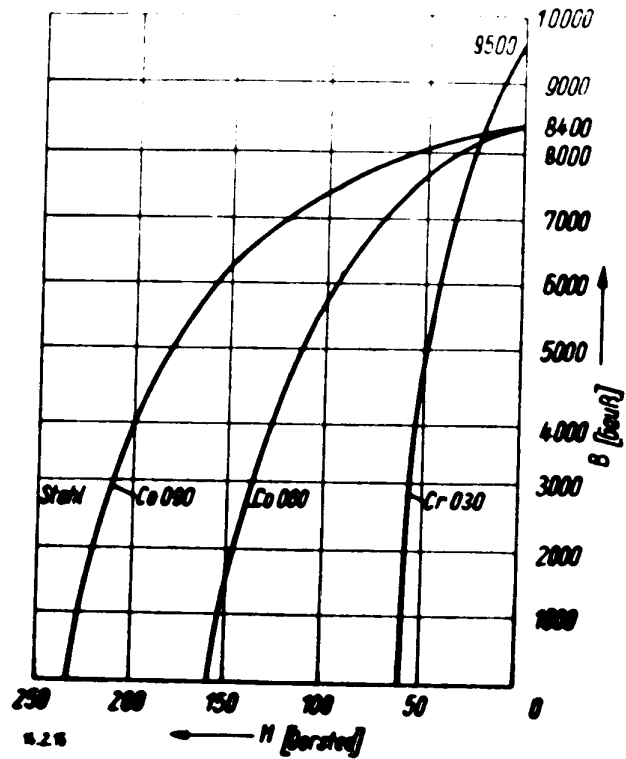


Bild 15. Entmagnetisierungskurven von Chromstählen und Chrom-Kobalt-Stählen

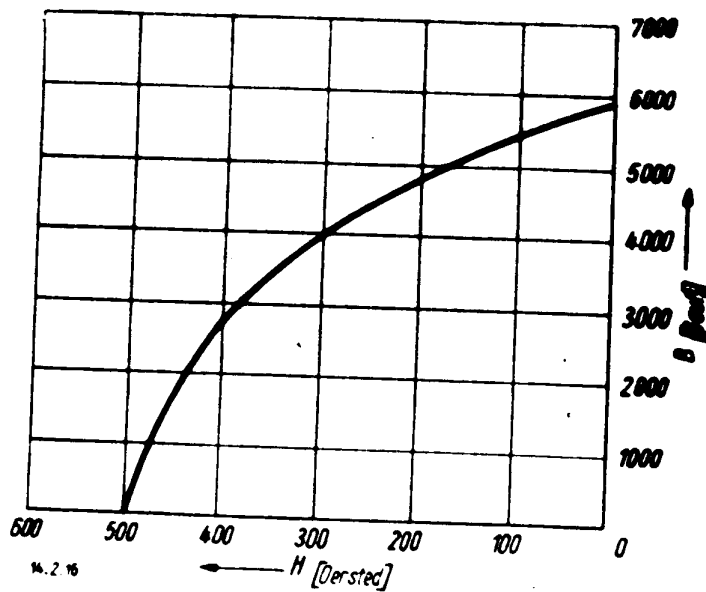


Bild 16. Entmagnetisierungskurve des Fe-Ni-Al-Aushärtungsmagneten mit 13,0% Al, 27,5% Ni, Rest Fe

946

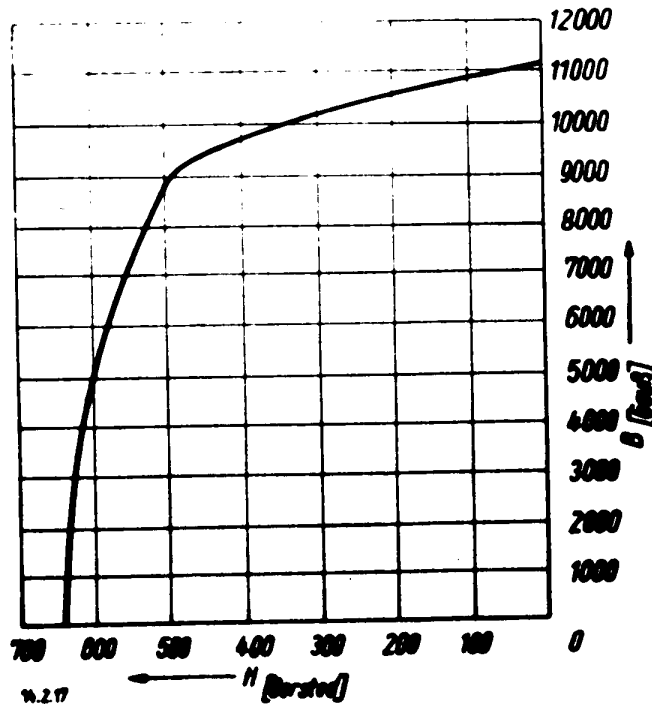


Bild 17. Kennkurve des Dauermagnetwerkstoffes Al-Ni-Co 400 mit magnetischer Vorzugslage (9% Al, 24% Co, 4% Cu, 15,5% Ni, 1% Ti, Rest Fe)

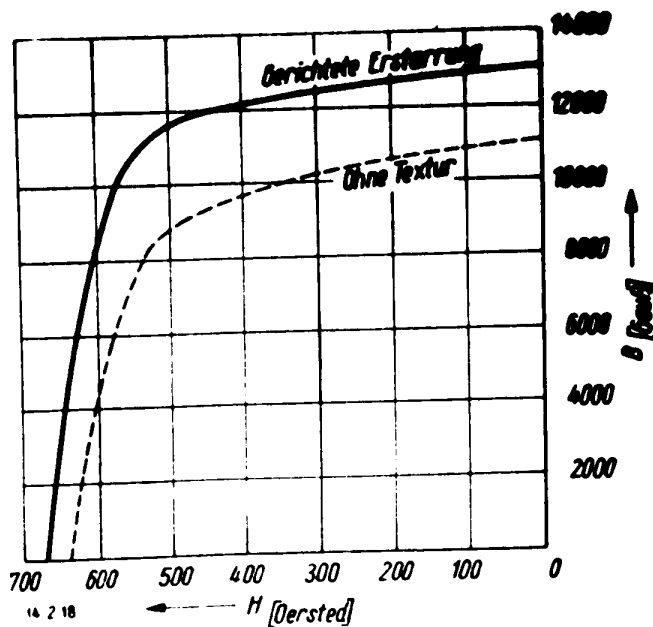


Bild 18. Entmagnetisierungskurve eines Al-Ni-Co-Dauermagneten mit magnetischer Vorzugslage mit und ohne Kristallstruktur

14

barkeit zu dünnen Bändern verarbeitet werden können. Sie erhalten durch starkes Kaltwalzen eine magnetische Vorzugslage in ihrer Längsrichtung und erreichen dann etwa die gleiche Güte wie die Al-Ni-Magnete (Bild 19). Die Dauermagnet-

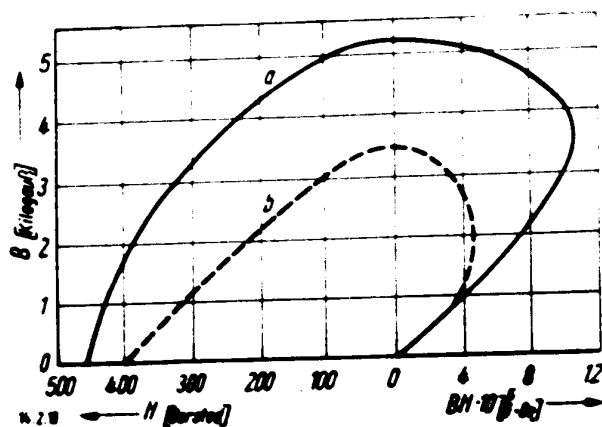


Bild 19. Entmagnetisierungskurve und Energieprodukt ($B \cdot H$) des Fe-Ni-Cu-Dauermagneten 20/20/60 Fe/Ni/Cu
a mit magnetischer Vorzugslage; b im magnetisch isotropen Zustand

eigenschaften der Co-Ni-Cu-Magnete [24] beruhen ebenfalls auf Aushärtung. Wegen ihrer größeren mechanischen Härte sind sie zwar nicht plastisch verformbar und daher ohne magnetische Vorzugslage, sie sind aber gut spanabhebend bearbeitbar und von hoher mechanischer Festigkeit, so daß sie mit Vorzug für Polräder unter hohen Fliehkraftbeanspruchungen eingesetzt werden. Ihr $(BH)_{\max}$ -Wert liegt ebenfalls nahe bei $1 \cdot 10^6$ [G · Oe] (Bild 20).

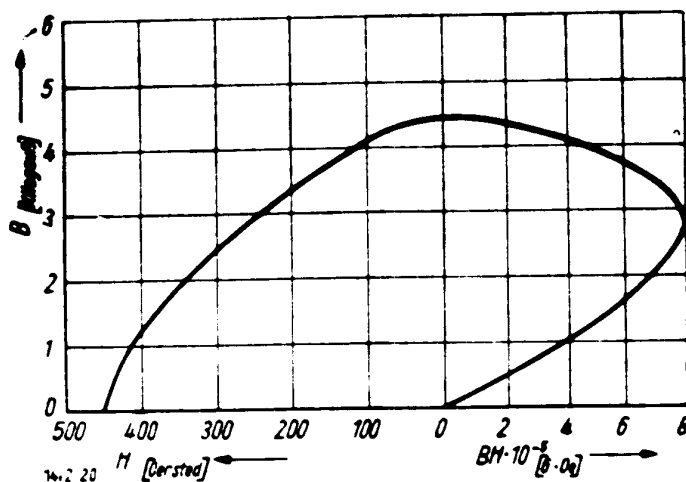


Bild 20. Entmagnetisierungskurve und Energieprodukt ($B \cdot H$) der Legierung 35 35 30 Co/Cu/Ni, von 1100° C abgeschreckt und bei 600° C angelassen

948

14.2

Die hohe Koerzitivkraft der Fe-Mn-Legierungen beruht auf einer zweckmäßigen Steuerung der $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -Umwandlung [25]. Die nach der Abkühlung von hohen Temperaturen im austenitischen γ -Gefüge vorliegenden Legierungen werden durch Kaltwalzen in den martensitischen α -Zustand überführt. Eine Anlaßbehandlung verwandelt einen Teil des Martensits wieder zurück in fein verteilten Austenit und erzeugt so den magnetisch wertvollen Zustand. Durch die Kaltverformung ist eine magnetische Vorzugsrichtung in der Walzrichtung entstanden. Da das maximale Energieprodukt der Fe-Mn-Magnete mit Vorzugslage nur etwa $0,4$ bis $0,5 \cdot 10^6$ [G · Oe] beträgt, haben sie bisher praktisch keine technische Anwendung gefunden. Auf der gleichen metallkundlichen Grundlage beruhen die magnetischen Eigenschaften der Vicalloy-Dauermagnete [26]. Nach starker Kaltverformung und nachträglicher Anlaßbehandlung erhielt Nesbitt an einer vanadiumarmen Legie-

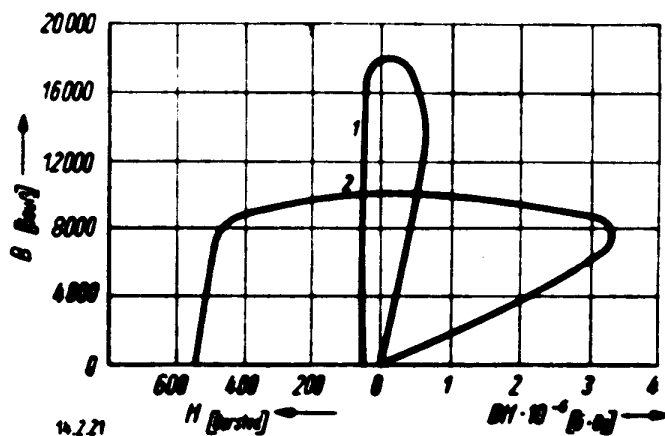


Bild 21. Entmagnetisierungskurve und Energieprodukt ($B \cdot H$) der Vicalloy-Dauermagneten Fe/Co/V 44/52/4 (Kurve 1) und Fe/Co/V 34/52/14 (Kurve 2) nach optimaler Kaltverformung und Wärmebehandlung

rung mit 52% Co und 4% V eine extrem hohe Remanenz von 18000 G (Bild 21). Dieser Werkstoff ist daher besonders für die Herstellung von Magnetnadeln geeignet. Die vanadiumreichere Legierung mit 14% V besitzt bei gleichem Co-Gehalt nach ähnlicher mechanischer und thermischer Behandlung einen bemerkenswert hohen $(BH)_{\max}$ -Wert von etwa $3,5 \cdot 10^6$ [G · Oe] und erreicht damit nahezu die Güte der Al-Ni-Co-Magnete mit magnetischer Vorzugslage. Die rechteckförmigen Entmagnetisierungskurven der Vicalloy-Magnete sind ein Hinweis für das Vorhandensein einer starken magnetischen Vorzugslage.

Eine direkte Verwirklichung des Néelschen Gedankens zur Erzeugung hoher Koerzitivkräfte sind die Feinstpulvermagnete aus reinem Eisen [27]. Das Metallpulver mit einer Korngröße von etwa $0,1 \mu$ wird auf chemischem Wege hergestellt und zu Magnetkernen verpreßt. Die magnetische Güte dieser Magnete kommt der der Al-Ni-Magnete gleich. Wegen der verhältnismäßig hohen Herstellungskosten und der noch nicht überwundenen Kantenbrüchigkeit haben die Néelschen Fe-Pulvermagnete in der Praxis bisher wenig Anwendung gefunden. Eine interessante Weiterentwicklung stellen die Mangan-Wismut-Pulvermagnete Bismanol dar [28]. Die hexagonale Phase $MnBi$ ist ferromagnetisch. Die aus dieser Phase und den

14

beim Schmelzen nicht reagierten Anteilen von Mangan und Wismut bestehenden Gußkörper werden zu Feinstpulver von etwa 8μ Teilchengröße zermahlen. Das hieraus magnetisch separierte MnBi wird in der in Bild 22 skizzierten Anordnung zu Bismanol-Magneten verpreßt. Das MnBi-Pulver befindet sich in einer Matrize aus unmagnetischem Material. Eine Feldspule erzeugt ein nach unten gerichtetes Feld von etwa 20000 Oe und dreht die Pulverteilchen mit der Richtung leichtester Magnetisierbarkeit in die Vertikale. Die Preßtemperatur von 300°C wird mit einer separaten Heizwicklung erreicht. Die hohe Preßtemperatur hat einmal den

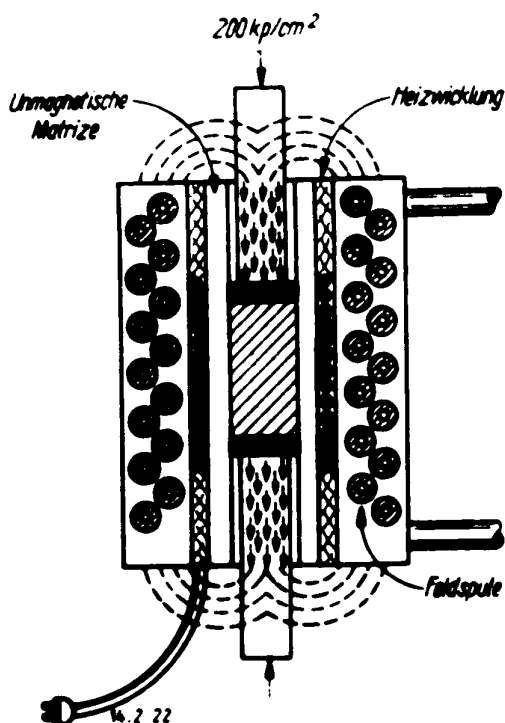


Bild 22. Matrize zum Warmverpressen von Bismanol-Dauermagneten unter Einwirkung eines vertikal nach unten gerichteten Magnetfeldes

Vorteil, daß man bereits mit relativ niedrigen Drucken von etwa 200 kp/cm^2 auskommt. Arbeitet man mit einem geringen Anteil von freiem Wismut, das bei 300°C flüssig ist, so erleichtert man auf diese Art die Ausrichtung der MnBi-Teilchen im Magnetfeld. Nach der Abkühlung dient das erstarrte Wismut zur Trennung der ferromagnetischen Teilchen.

Das maximale Energieprodukt der Bismanol-Magnete erreicht mit $4,3 \cdot 10^6 \text{ [G} \cdot \text{Oe]}$, die für Al-Ni-Co 400 üblichen Werte (Bild 23). Die remanente Induktion liegt mit 4300 G verhältnismäßig niedrig, während für die Koerzitivkraft der extrem hohe Betrag von 3400 Oe gemessen wurde. Bismanol-Magnete können daher mit besonderem Vorteil überall dort eingesetzt werden, wo ein hoher Widerstand gegen entmagnetisierende Felder erwünscht ist. Die Kristallenergiekonstante von MnBi ist außerordentlich groß. Guillaud [29] bestimmte sie zu $11,6 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$. Bei hinreichend kleiner Teilchengröße ist sie in erster Linie zur Deutung der hohen

Koerzitivkraft heranzuziehen. Der theoretische Höchstwert des maximalen Energieproduktes $(BH)_{\max}$ von Bismantol wurde von *Guillaud* zu $18 \cdot 10^6$ [G · Oe] abgeschätzt. Man darf daher in Zukunft noch weitere wesentliche Verbesserungen der magnetischen Eigenschaften von Bismantol erwarten. Zur Klasse der Feinstpulvermagnete gehört seinem Wesen nach schließlich auch der Barium-Ferrit-Dauermagnet $\text{BaO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6$ [30]. Wir haben hier zwar eigentlich ein gesintertes Material vor uns. Trotzdem kann man aber den Barium-Ferrit-Magneten als einen aus kleinsten isolierten Teilchen zusammengesetzten Werkstoff ansehen, weil seine Dichte

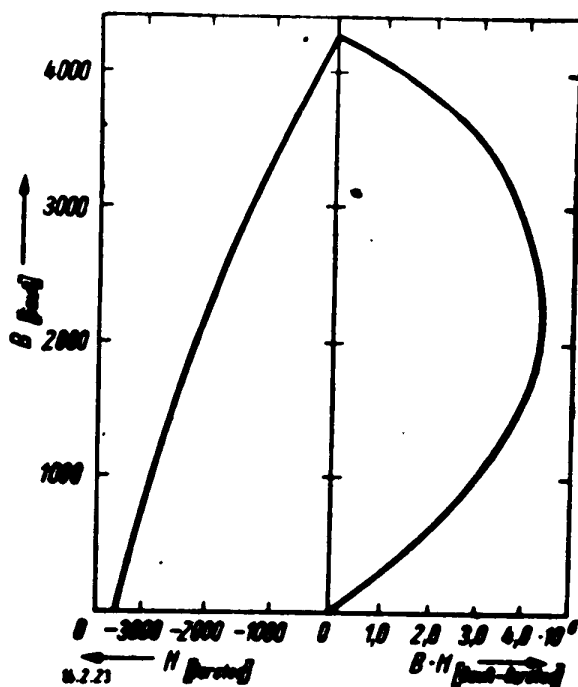


Bild 23. Entmagnetisierungskurve und Energieprodukt $(B \cdot H)$ des Bismantol-Dauermagneten MnBi

mehr als 10% unter der des kompakten Materials liegt. Die kritische Teilchengröße liegt bei 1μ , die Kristallenergie ergibt sich zu $3 \cdot 10^6$ erg/cm³. Seine physikalischen und technologischen Eigenschaften wurden vor allem in den Veröffentlichungen der Philips-Werke ausführlich beschrieben. Für die Remanenz werden etwa 2000 G, für die Koerzitivkraft 2000 bis 3000 Oe und für das Energieprodukt $(BH)_{\max}$ 0,8 bis $1,0 \cdot 10^6$ [G · Oe] angegeben (Bild 24). Infolge seines hohen spezifischen Widerstandes von etwa $10^8 \Omega \text{cm}$ ist dieser Werkstoff besonders für Hochfrequenzzwecke geeignet, während seine große Koerzitivkraft auf Unempfindlichkeit gegen entmagnetisierende Felder hinweist. Die große wirtschaftliche Bedeutung des Barium-Ferrit-Dauermagneten liegt vor allem darin, daß er kein Nickel und Kobalt enthält, also aus billigen und leicht erhältlichen Rohstoffen zusammengesetzt ist. Es ist besonders bemerkenswert, daß das maximale Energieprodukt $(BH)_{\max}$ dieses Werkstoffes durch Pressen im Magnetfeld inzwischen auf $3 \cdot 10^6$ [G · Oe] gesteigert werden konnte [31]. Wie im Fall des Bismantol erreicht man durch die

14

Wirkung eines Magnetfeldes beim Pressen eine Ausrichtung der Pulverteilchen und somit eine Vergrößerung der Remanenz. Die im Bild 25 nach Messungen von *H. Fahlenbrach* [32] dargestellten Entmagnetisierungskurven von Bariumferritmagneten mit magnetischer Vorzugslage zeigen, daß bei Erhöhung der Sinter-

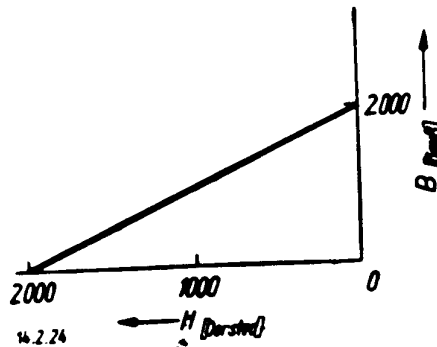


Bild 24. Entmagnetisierungskurve des Barium-Ferrit-Dauermagnetwerkstoffes $BaO(Fe_2O_3)_6$ im magnetisch isotropen Zustand

temperatur die Koerzitivkraft infolge der Kornvergrößerung zwar abnimmt, die Remanenz aber einen bemerkenswerten Anstieg aufweist. Es handelt sich hier

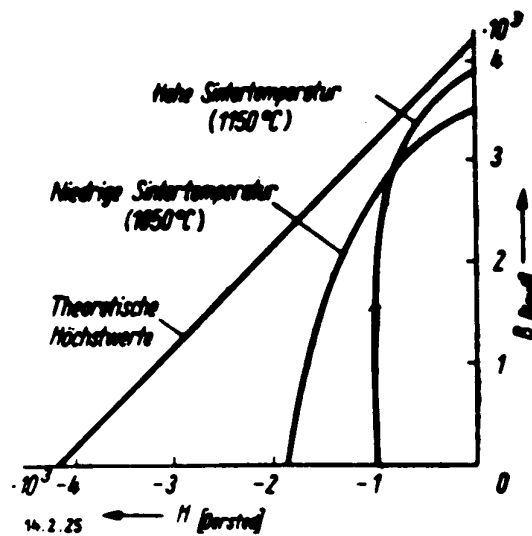


Bild 25. Entmagnetisierungskurve des Barium-Ferrit-Werkstoffes $BaO(Fe_2O_3)_6$ mit magnetischer Vorzugslage

offenbar um die Aufzehrung ungünstig orientierter Körner von Kristallen, deren hexagonale Achse günstig zur Flußrichtung gelegen ist. Eine theoretische Abschätzung liefert die dargestellte optimale Entmagnetisierungskurve dieses Werkstoffes. Sicherlich stehen wir auch hier noch inmitten einer stürmischen Entwicklung und müssen erwarten, daß in Zukunft die Ferritdauermagnete einen weit größeren Platz als bisher in der elektrotechnischen Anwendung einnehmen werden.

952

Bei den *weichmagnetischen Werkstoffen* beherrschen auf dem Gebiet der *Dynamo- und Transformatorenbleche* noch immer die warmgewalzten Eisen-Silizium-Legierungen das Feld. Es ist jedoch möglich, an diesen Legierungen nach dem Verfahren von Goss [33] durch eine bestimmte Kombination von Kaltwalz- und Glühprozessen eine Textur zu erzeugen, die durch eine in der Walzrichtung vorhandene magnetische Vorzugslage gekennzeichnet ist. Sorgt man durch den Einsatz von Wickelkernen dafür, daß die magnetische Flußrichtung mit der Walzrichtung der Bänder übereinstimmt, so erniedrigen sich die Wattverluste V_{10} auf Beträge unter 0,5 W/kg. Bild 28 zeigt die Permeabilität in Abhängigkeit von der Induktion für einen Fe-Si-Texturblechkern und gewöhnliches warmgewalztes Fe-Si [34].

In Deutschland wird dieser Werkstoff im großen noch nicht eingesetzt, weil seine wirtschaftliche Herstellung nur mit größeren Kaltwalzstraßen möglich ist.

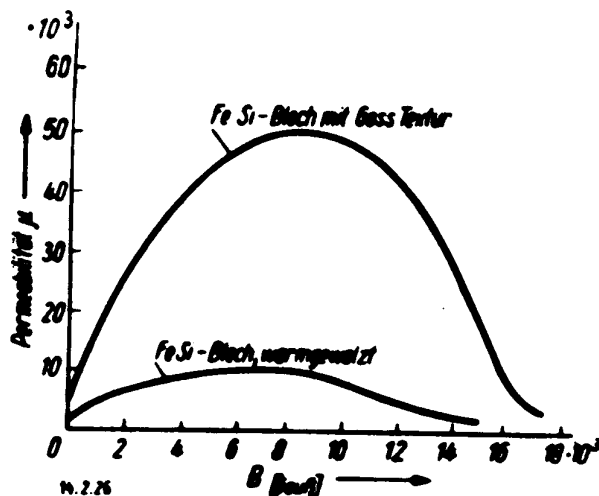


Bild 28. Die Permeabilität μ als Funktion der Induktion B von warmgewalztem Silizium-Eisen und Silizium-Eisen mit Goss-Textur

Als *hochpermeable Übertragerbleche* kommen je nach den gestellten Anforderungen Fe-Si- oder Fe-Ni-Legierungen zum Einsatz. Einen bedeutenden Fortschritt stellt die in den Bell-Laboratorien entwickelte Legierung Supermalloy [35] dar. Diese Legierung besteht aus 79% Ni, 5% Mo, Rest Fe und muß zur Erzielung optimaler magnetischer Eigenschaften von Verunreinigungen praktisch frei sein. Ihre Anfangspermeabilität liegt dann über 200000, die Maximalpermeabilität über 1000000. Den Vergleich der Permeabilitätskurven von Supermalloy und Mo-Permalloy zeigt Bild 27.

Die *Werkstoffe für Relais und magnetische Schirme* sind vor allem reines Eisen, Fe-Si-Legierungen und hochnickelhaltige Fe-Ni-Legierungen. In diesem Zusammenhang muß auch die in Japan entwickelte hochpermeable Legierung Sendust mit 9,5% Si, 5,5% Al, Rest Fe genannt werden [36]. An Sendust wurden folgende Werte gemessen: $\mu_A = 350000$; $\mu_{max} = 1500000$; $H_c < 0,02$ Oe.

Da das Material sehr spröde ist, kann es z. B. für Abschirmzwecke nur in Form gegossener Kappen eingesetzt werden. Es verdient jedoch wegen seiner sparstoffarmen Zusammensetzung besondere Beachtung.

Im Gebiet hoher Frequenzen stellen die Wirbelstromverluste den überwiegenden Verlustanteil dar. Bei metallischen ferromagnetischen Werkstoffen ist man daher gezwungen, die Magnetkerne weitgehend zu unterteilen, um die Wirkung der induzierten Wirbelströme auf ein erträgliches Maß herabzusetzen. Man verwendet daher mit Vorzug Massekerne, die aus feinkörnigem Pulver aus Eisen oder Eisen-Nickel-Legierungen unter Zusatz von Isoliermitteln verpreßt oder gespritzt werden. Die effektive Permeabilität der Massekerne liegt im Bereich von 5 bis 125, je nach Isolierstoffzugabe und Pulvermaterial. Die Grenzfrequenz gut unterteilter Massekerne liegt bei einigen MHz.

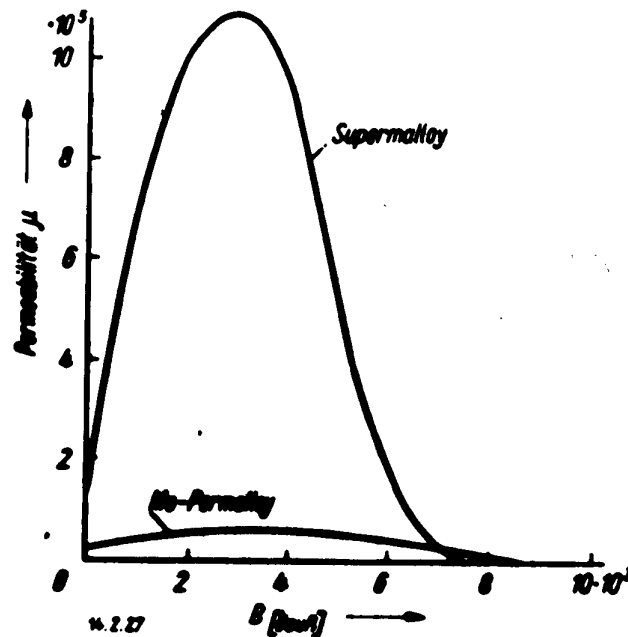


Bild 27. Die Permeabilität μ in Abhängigkeit von der Induktion B von Molybdän-permalloy und Supermalloy

Da die Ferrite Halbleitereigenschaften besitzen, ist ihr spezifischer elektrischer Widerstand im Vergleich zu den metallischen ferromagnetischen Werkstoffen außerordentlich groß. Je nach der Zusammensetzung der Ferritwerkstoffe wurden für den spezifischen elektrischen Widerstand Werte zwischen 10^2 bis $10^6 \Omega \text{ cm}$ gemessen [37]. Die hochpermeablen kubischen Ferrite (Nickel-Zink- und Mangan-Zink-Ferrite) können daher mit besonderem Vorteil für Hochfrequenzzwecke eingesetzt werden, weil hier die Notwendigkeit der Unterteilung des Werkstoffes entfällt und die hohe Permeabilität ungeschert ausgenutzt werden kann. Trotzdem ist jedoch die technische Anwendung der Ferrite nicht bis zu beliebig hohen Frequenzen möglich, weil die Permeabilität der Ferrite im Frequenzbereich von 1 bis 10 MHz stark abfällt. Je höher die Permeabilität des Ferrits, um so niedriger ist diese „Grenzfrequenz“. Die Permeabilitätserniedrigung der Ferrite kann natürlich nicht durch die Wirkung von Wirbelströmen erklärt werden. Die physikalische Deutung dieses Effektes führt auf zwei wesensverschiedene Ursachen.

Das magnetische Moment der Ferrite ist wie bei jedem metallischen Ferromagnetikum im wesentlichen auf die Spinnmomente zurückzuführen. Da nun in jeder ferritischen Substanz nachweislich magnetische Vorzugslagen vorhanden sind, führen die um ihre Achse rotierenden Elektronen Präzessionsbewegungen bestimmter Frequenz um diese Vorzugslagen aus. Hierauf haben die sowjetischen Forscher *Landau* und *Lifschitz* bereits im Jahre 1935 hingewiesen [38].

Ist nun die Frequenz des angelegten Wechselfeldes höher als diese Präzessionsfrequenz, so erhält man einen merklichen Abfall der Permeabilität, weil die Spinachsen dem Wechselfeld nicht mehr folgen können. Die Präzessionsfrequenz der Ferrite liegt bei einigen MHz und ist naturgemäß von den äußeren Abmessungen der Magnetkerne unabhängig [39].

Eine zweite Möglichkeit zur Permeabilitätserniedrigung bei hohen Frequenzen ist dann gegeben, wenn die Ferrite in diesem Frequenzbereich eine hohe Dielektrizitätskonstante besitzen [40]. Bei einigen Mischferriten wurden bei 1 MHz Werte der Dielektrizitätskonstante von über 10^4 festgestellt. Die hohe DK ist vermutlich auf die dielektrische Polarisation des Werkstoffes um mikroskopische Hohlräume zurückzuführen. In diesen Fällen treten im Ferritkern merkliche kapazitive Wirbelströme auf, die auf die den Kern umgebende Spule praktisch genauso zurückwirken, wie ein parallel geschalteter Kondensator. Bei einer bestimmten Resonanzfrequenz, für die die Wellenlänge der elektromagnetischen Welle gerade mit der Dicke des Ferritkernes übereinstimmt, ergibt sich so eine scheinbare Erhöhung der Permeabilität des Kerns, im darüberliegenden Frequenzbereich aber ein starker Permeabilitätsabfall. Da diese Resonanzfrequenz im allgemeinen merklich höher liegt als die vorher erwähnte Präzessionsfrequenz, wird dieser Effekt nur in Sonderfällen die technische Anwendung stören. Er läßt sich dann durch schichtweise Unterteilung der Kerne merklich herabsetzen [41].

Abschließend soll noch darauf hingewiesen werden, daß in letzter Zeit ein Ferritwerkstoff mit idealen magnetischen und elektrischen Eigenschaften für den Einsatz in magnetostatischen Speichern für elektronische Rechenmaschinen und artverwandte Geräte entwickelt worden ist. Die Hystereseschleife dieser Werkstoffe soll praktisch rechteckförmig, ihre Koerzitivkraft möglichst niedrig und der spezifische elektrische Widerstand hoch sein. Würden für diese Zwecke Fe-Ni und Fe-Si-Texturbandkerne mit gut ausgebildeter Rechteckschleife verwendet, so könnte der Zahlenverkehr zwischen dem Rechenwerk und einem beliebig aufrufbaren Speicher wegen des geringen spezifischen elektrischen Widerstandes dieser Werkstoffe nur mit verhältnismäßig großem Zeitaufwand von einigen Sekunden erfolgen. Für Hochgeschwindigkeitsspeicher werden Aufrufzeiten von etwa 10^{-8} s je Zahl angestrebt. Diesen Anforderungen konnten bisher nur auf dem Prinzip der Kathodenstrahlröhre beruhende Speichertypen genügen. Da in Ferritkernen wegen ihrer geringen Leitfähigkeit keine Wirbelströme entstehen, folgt ihre Magnetisierung dem äußeren Feld fast momentan. Die Umklappzeit eines Kernes hängt damit im wesentlichen ab von der Flankensteilheit der statischen Hysteresekurve. Erste Versuche mit kubischem Manganferrit $MnOFe_2O_3$ ergeben eine Hystereseschleife, die noch nicht genügend rechteckförmig war. Dieser Mangel wird behoben, wenn man ein Magnesium-Mangan-Mischferrit der Zusammensetzung $MgO \cdot 3MnO \cdot Fe_2O_3$ einsetzt [42]. Die Hystereseschleife ist dann nahezu rechteckförmig, und die Koerzitivkraft beträgt auch bei kleinsten Kernabmessungen nicht über 3 Oe (Bild 28). Der spezifische elektrische Widerstand dieses Mischferrits liegt bei etwa

$4,5 \cdot 10^4 \Omega \text{ cm}$. Setzt man Ringkerne aus diesem Ferrit als magnetostatische Speicher ein, so erhält man Aufrufzeiten von $5 \cdot 10^{-6} \text{ s}$ je Zahl. Da die Ferritkerne preiswert sind, ist ihr Einsatz als Hochgeschwindigkeitsspeicher in elektronischen Rechenmaschinen wirtschaftlich sehr vorteilhaft.

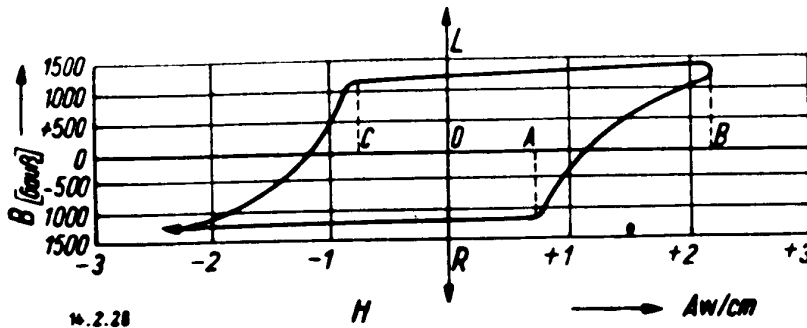


Bild 28. Hystereseschleife des Magnesium-Mangan-Mischferrits $\text{MgO}(\text{MnO})_2\text{Fe}_2\text{O}_3$, eines Werkstoffes für magnetostatische Speicher in elektronischen Rechenmaschinen

3. Zusammenfassung

In einem Überblick über das magnetische Verhalten der Materie wird das Zustandekommen des magnetischen Momentes für diamagnetische, paramagnetische, ferromagnetische, antiferromagnetische und ferrimagnetische Stoffe physikalisch gedeutet. Dabei wird auf die Struktur und das physikalische Verhalten der Ferritwerkstoffe näher eingegangen. Im zweiten Teil werden die wesentlichen Vertreter der magnetischen Werkstoffe der Elektrotechnik besprochen. Die theoretische Deutung der magnetischen Eigenschaften der modernen Permanentmagnetwerkstoffe und das magnetische Verhalten der Ferritwerkstoffe im Gebiet hoher Frequenzen werden dabei ausführlicher behandelt.

Literatur

- [1] Pauli, W.: Z. Phys., Bd. 41 (1926) S. 81.
- [2] Weiss, P.: J. phys. (4), Bd. 6 (1907) S. 661.
- [3] Heisenberg, W.: Z. Phys., Bd. 49 (1928) S. 619.
- [4] Bizette, H.: J. phys. rad., Bd. 12 (1951) S. 161.
Bizette, M., Tsai, B.: Compt. rend., Bd. 217 (1943) S. 390.
- [5] Millar, R. W.: J. amer. chem. soc., Bd. 50 (1928) S. 1875.
- [6] Foëx, M.: Compt. rend., Bd. 227 (1948) S. 193.
- [7] Volger, J.: Nature, Bd. 170 (1952) S. 1027 [Cr_2O_3].
Squire, S. F., Bizette, H., Tsai, B.: Compt. rend., Bd. 207 (1938) S. 449 [MnO].
Millar, R. W.: J. amer. chem. soc., Bd. 50 (1928) S. 1875 [MnO , MnO_2];
J. amer. chem. soc., Bd. 51 (1929) S. 215 [MnS , MnTe , MnSe , FeO , Fe_3O_4].
Squire, C. F.: Phys. rev., Bd. 56 (1939) S. 922 [MnO , MnS , MnSe , MnTe].
Bizette, H., Tsai, B.: Compt. rend., Bd. 217 (1943) S. 390 [FeO].
Foëx, M., Graff, M.: Compt. rend., Bd. 209 (1939) S. 160 [Cr_2O_3 , CrSb].
Foëx, M.: Compt. rend., Bd. 227 (1948) S. 193 [MnO , FeO , CoO , NiO].

- Starr, C., Bitter, F., Kaufmann, J. R.:* Phys. rev., Bd. 58 (1940) S. 977 [NiCl₂, FeCl₂, CrCl₂, VCl₃, CoCl₂].
- Bizette, H.:* Ann. phys. (12), Bd. 1 (1946) S. 233 [MnO, MnS, FeO, MnSe, MnTe, CoO, MnS, MnF₂, FeF₂, FeCl₂, CoCl₂, NiCl₂].
- Foëx, M., La Blanchatais, C. H.:* Compt. rend., Bd. 228 (1949) S. 1579 [NiO].
- Ellefson, B., Taylor, N.:* J. chem. phys., Bd. 2 (1934) S. 58 [MnO, MnS, FeO, Fe₂O₃, F₃O₄].
- Bizette, H., Tsai, B.:* Compt. rend., Bd. 290 (1939) S. 205 [MnF₂].
- Kamerlingh-Onnes, H., Perrier:* Proc. Acad. Amst., Bd. 14 (1912) S. 674 [FeSO₄].
- Kittel, Ch.:* Introduction to Solid State Physics, New York 1953 [α -Mn, Cr, TiCl₃].
- [8] *Néel, L.:* Ann. phys. (10), Bd. 17 (1932) S. 5; Ann. phys. (11), Bd. 5 (1936) S. 232.
Van Vleck, J. H.: J. chem. phys., Bd. 9 (1941) S. 85; Rev. mod. phys., Bd. 17 (1945) S. 27.
Ochsenfeld, R.: Z. angew. Phys., Bd. 4 (1952) S. 350.
- [9] *Néel, L.:* Ann. phys. (12), Bd. 3 (1948) S. 137.
- [10] *Shull, C. G., Smart, J. S.:* Phys. rev., Bd. 76 (1949) S. 1256.
- [11] *Kramers, H. A.:* Physica, Bd. 1 (1934) S. 182. Le Magnetisme (Strasburger Tagung 1939), Bd. 3 (1940) S. 45.
- [12] *Anderson, P. W.:* Phys. rev., Bd. 79 (1950) S. 105.
- [13] *Néel, L.:* Ann. phys. (12), Bd. 3 (1948) S. 137.
- [14] *Verwey, E. J. W., Heilmann, E. B.:* J. chem. phys., Bd. 15 (1947) S. 174.
Bertaut, E. F.: J. phys. rad., Bd. 12 (1951) S. 252.
- [15] *Shull, C. G., Wollan, E. O., Koehler, W. C.:* Phys. rev., Bd. 84 (1951) S. 912.
- [16] *Verwey, E. J. W., Heilmann, E. L.:* J. chem. phys., Bd. 15 (1947) S. 174.
- [17] *Guillaud, C.:* J. phys. rad., Bd. 12 (1951) S. 239.
- [18] *Snoek, J. L.:* New developments in ferromagnetic materials, Amsterdam-New York 1947.
- [19] *Went, J. J., Rathenau, G. W., Gorter, E. W., van Oosterhout, G. W.:* Philips techn. Rundschau, Bd. 13 (1952) S. 361.
Adelsköld, V.: Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologie, Bd. 12 A (1938) S. 1.
- [20] *Sixtus, K.:* Arch. f. Elektrotechnik, Bd. 39 (1948) S. 260.
Fahlenbrach, H.: Z. V. D. I., Bd. 92 (1950) S. 565; Z. Elektrotechn. Bd. 2 (1950) S. 145.
Reinboth, H.: Nachrichtentechn., Bd. 4 (1954) S. 182.
- [21] *Bozorth, R. M.:* Ferromagnetism., New York 1951.
- [22] Die Bilder 15 bis 18 wurden dem Aufsatz von *W. Dannöhl*, Stahl und Eisen, Bd. 73 (1953) S. 65, entnommen.
- [23] *Dahl, O., Pfaffenberger, J., Schwartz, N.:* Metallwirtschaft, Bd. 14 (1935) S. 665.
Neumann, H., Büchner, A., Reinboth, H.: Z. Metallkunde, Bd. 29 (1937) S. 173.
Müller, H. G.: Z. Elektrochem., Bd. 45 (1939) S. 674.

- [24] *Dannöhl, W., Neumann, H.:* Z. Metallkunde, Bd. 30 (1938) S. 217.
- [25] *Jellinghaus, W.:* Techn. Mitt. Krupp. Forschungsber., Bd. 4 (1941) S. 257.
- [26] *Nesbitt, E. A., Kelsall, G. A.:* Phys. rev., Bd. 58 (1940) S. 203; Amer. phys. soc., Bd. 15 (1940) S. 14.
Müller, H. G.: Zusammenfassende Darstellung der physikalischen Eigenschaften plastisch verformbarer Dauermagnete, Wiss. Z. Martin-Luther-Univ. Halle-Wittenberg, Bd. 1 (1951/1952) S. 1.
- [27] *Néel, L.:* Compt. rend., Bd. 224 (1947) S. 1488; Compt. rend., Bd. 224 (1947) S. 1550.
- [28] *Adams, E., Hubbard, W. M., Sykes, A. M.:* J. appl. phys., Bd. 23 (1952) S. 1207.
Adams, E.: Rev. mod. phys., Bd. 25 (1953) S. 306.
- [29] *Guillaud, C.:* Diss. Univ. Straßburg 1943.
- [30] *Went, J. J., Rathenau, G. W., Gorter, E. W., van Oosterhout, G. W.:* Philips techn. Rundschau, Bd. 13 (1932) S. 361.
- [31] *Rathenau, G. W., Smit, J., Stuyt, A. L.:* Z. Phys., Bd. 133 (1932) S. 297.
Rathenau, G. W.: Rev. mod. phys., Bd. 25 (1953) S. 297.
- [32] *Fallenbruch, H.:* E. T. Z. A. H. 12 (1932) S. 308.
- [33] *Gees, N. P.:* U. S. P. 1935539 (1936), Trans. am. soc. metals, Bd. 23 (1936) S. 515.
- [34] *Beecher, R. M.:* Ferromagnetism., New York 1951.
- [35] *Beecher, O. L., Beecher, R. M.:* J. appl. phys., Bd. 18 (1947) S. 175.
- [36] *Mossmate, H.:* Sci. rep. Yehaka, Honda-Festband (1936) S. 308.
- [37] *Snoek, J. L.:* New developments in ferromagnetic materials, Amsterdam New York 1967.
- [38] *London, L., Lifschitz, E.:* Phys. Z. Sowjetunion, Bd. 8 (1936) S. 125.
- [39] *Snoek, J. L.:* Nature Bd. 109 (1947) S. 90; Physica Bd. 14 (1948) S. 100.
Kittel, C.: Phys. rev. Bd. 71 (1947) S. 270; Phys. rev. Bd. 73 (1947) S. 100.
- [40] *Brochmann, F. G., Dewling, P. H., Stenock, W. G.:* Phys. rev., Bd. 77 (1950) S. 85.
- [41] *Kornetzi, M.:* Z. angew. Phys., Bd. 3 (1951) S. 5.
- [42] *Hoggi, I. J.:* J. appl. phys., Bd. 25 (1954) S. 176.
Billing, H.: Naturwissensch., Bd. 40 (1953) S. 49.