

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 239 838
A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: **87103341.1**

51

Int. Cl.4: **H01F 1/04 , C22F 1/11**

22

Anmeldetag: **09.03.87**

30

Priorität: **04.04.86 DE 3611342**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.10.87 Patentblatt 87/41

84

Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

71

Anmelder: **VACUUMSCHMELZE GMBH**
Grüner Weg 37 Postfach 2253
D-6450 Hanau 1(DE)

72

Erfinder: **Cremer, Robert, Dr.**
Telemannweg 38
D-6100 Darmstadt(DE)
Erfinder: **Emmerich, Kurt, Dr.**
Im Sand 2
D-8755 Alzenau - Hörstein(DE)
Erfinder: **Hilzinger, Hans-Rainer, Dr.**
Leipziger Strasse 65
D-6456 Langenselbold(DE)
Erfinder: **Hock, Stefan**
Max-Liebermannweg 16
D-7032 Sindelfingen(DE)
Erfinder: **Warlimont, Hans, Prof. Dr.**
Am Weinberg 2
D-6463 Freigericht 5(DE)

54

Verwendung einer rasch abgeschreckten Legierung auf Eisen-Chrom-Kobalt-Basis.

Insbesondere für die Herstellung von Lochmasken von Bildschirmröhren werden duktile Bänder aus magnetisch harten oder halbharten Legierungen des Eisen-Chrom-Kobalt-Typs benötigt.

Erfindungsgemäß werden hierfür mit einer Abkühlungsgeschwindigkeit von etwa 10^3 bis 10^6 K/s abgeschreckte Legierungen aus 10 bis 45 % Chrom, 3 bis 35 % Kobalt, Rest im wesentlichen Eisen vorgeschlagen, die ein von Gamma-und/oder Sigma-Phasenausscheidungen freies mikrokristallines Gefüge aufweisen. Vorzugsweise weist das Gefüge einen mittleren Korndurchmesser von 1 bis 50 μm auf.

EP 0 239 838 A1

Verwendung einer rasch abgeschreckten Legierung auf Eisen-Chrom-Kobalt-Basis

Die Erfindung betrifft die Verwendung einer mit einer Abkühlgeschwindigkeit von etwa 10^3 bis 10^6 K/s abgeschreckten Legierung des Eisen-Chrom-Kobalt-Typs aus 10 bis 45 % Chrom, 3 bis 35 % Kobalt, Rest Eisen einschließlich unvermeidbarer Verunreinigungen, die ein von γ -und/oder σ -Phasenausscheidungen praktisch freies mikrokristallines Gefüge aufweist, als magnetisch harten bzw. halbharten Werkstoff in Band-,
 5 Draht-oder Filamentform.

Wie beispielsweise aus IEEE Transactions on Magnetism Mag-16, Nr. 1 (1980) Seiten 139 bis 146 bekannt ist, haben Legierungen auf der Basis Eisen-Chrom-Kobalt in den letzten Jahren als Dauermagnetwerkstoffe bzw. als magnetisch halbharte Werkstoffe eine zunehmende technische Bedeutung erlangt. Im optimal wärmebehandelten Zustand lassen sich für diese neue Werkstoffgruppe vergleichbare
 10 Dauermagneteigenschaften erreichen wie für die bekannten AlNiCo-Dauermagnete. Ursache für die magnetische Härtung der Legierungen ist eine spinodale Entmischung des ferritischen Ausgangsgefüges in eine stark ferromagnetische Fe-Co-reiche α_1 -Phase und eine unmagnetische oder nur schwach magnetische Cr-reiche α_2 -Phase, die durch eine Aushärtungsbehandlung bei Temperaturen unterhalb 650°C eingestellt wird. Von großer technologischer Bedeutung ist insbesondere die gute Duktilität der Eisen-Chrom-Kobalt-
 15 Legierungen vor der Aushärtungsbehandlung, die eine Warm-und Kaltverarbeitung des Materials im großtechnischen Maßstab in Form von Band-und Drahtmaterial ermöglicht. Die Warm-und Kaltduktilität der Legierungen wird jedoch durch die Neigung der Legierung zur Bildung von σ -Phase eingeschränkt, die eine Versprödung des Materials verursacht. Zur Kaltverarbeitung des Materials muß außerdem die bei langsamer Abkühlung von der Warmwalztemperatur einsetzende spinodale Entmischung vermieden werden, die neben
 20 der magnetischen Härtung auch eine mechanische Härtung bewirkt. Nach der Warmverarbeitung müssen die Legierungen deshalb abgekühlt werden, was insbesondere bei größeren Verarbeitungseinheiten einen erheblichen fertigungstechnischen Aufwand verursacht.

Bei der bisher in der Regel üblichen Herstellung von Eisen-Chrom-Kobalt-Legierungen wird das Material nach dem Schmelzen im Blockguß abgegossen. Die anschließende Warmverformung durch Warmwalzen
 25 oder Schmieden muß bei ausreichend hoher Temperatur oberhalb des Existenzgebiets der σ -Phase durchgeführt werden, wodurch der Temperaturbereich für die Warmumformung eingeschränkt wird. Die Temperatur der σ -Phasenbildung hängt im wesentlichen von der Legierungszusammensetzung ab, wobei sich die σ -Phasenbildung mit ansteigendem Chromgehalt zu höheren Temperaturen verschiebt. Zur Einstellung einer ausreichenden Kaltduktilität ist eine Abkühlung des warmbearbeiteten Materials unmittelbar
 30 aus dem Warmverarbeitungsvorgang oder aus einer nachfolgenden Lösungsglühbehandlung erforderlich. Dies wird zum Beispiel durch Abschrecken des Materials in Wasser von Temperaturen oberhalb von 1000°C erreicht. Danach kann das Material durch Kaltverarbeitungsprozesse wie Walzen zu Band oder Ziehen zu Draht auf die gewünschte Endabmessung verarbeitet werden.

Zur Einstellung optimaler Dauermagneteigenschaften durch eine Wärmebehandlung im Temperaturbereich unterhalb der spinodalen Entmischungstemperatur der Legierungen muß von einem rein ferritischen Ausgangsgefüge (α -Phase) ausgegangen werden.
 35

Der Existenzbereich der homogenen α -Phase wird bei ternären Legierungen mit Kobaltgehalten größer als 10 % nur bei hohen Temperaturen erreicht. Bei niedrigeren Temperaturen bzw. bei langsamer Abkühlung der Legierungen aus dem α -Phasenbereich wird unmagnetische γ -Phase ausgeschieden, die die
 40 magnetischen Eigenschaften des Materials erheblich verschlechtert. Die Bildung von γ -Phase läßt sich daher bei der Verarbeitung von größeren Fertigungseinheiten nicht vollständig unterdrücken.

Vor der Schlußwärmebehandlung des Materials zur Einstellung der magnetischen Eigenschaften ist deshalb eine zusätzliche Homogenisierungsglühung im α -Phasengebiet mit nachfolgender Abschreckung unerlässlich. Die Anforderungen bezüglich der Homogenisierungstemperatur und an die Abschreckgeschwindigkeit werden mit steigendem Kobaltgehalt strenger. Bei ternären Legierungen mit Kobaltgehalten
 45 größer als 20 % sind Homogenisierungstemperaturen von etwa 1300°C und Abschreckgeschwindigkeiten von 200°C/s erforderlich, was erhebliche fertigungstechnische Probleme verursacht und die wirtschaftliche Fertigung dieser Werkstoffe stark beeinträchtigt.

Bei den notwendigen hohen Homogenisierungstemperaturen setzt außerdem ein starkes Kornwachstum
 50 ein. Das hierdurch erhaltene sehr grobkörnige Rekristallisationsgefüge führt zu zusätzlichen Verarbeitungsproblemen. Diese Probleme können zwar durch die Zulegierung von ferritbildenden Elementen, wie zum Beispiel Zirkon, Molybdän, Vanadium, Niob, Tantal, Titan, Aluminium, Silizium und Wolfram deutlich reduziert, jedoch nicht vollkommen behoben werden.

Auch die Verwendung von Saug-oder Stranggießverfahren zur Herstellung von Eisen-Chrom-Kobalt-Legierungen macht eine Lösungsglühung nicht überflüssig (vgl. DE-PS 33 34 369).

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, dünne Bänder, Drähte oder Filamente aus Magnetlegierungen des Eisen-Chrom-Kobalt-Typs zur Verfügung zu stellen, die nach einer geeigneten Wärmebehandlung verbesserte mechanische und günstige magnetische Eigenschaften aufweisen.

Die erfindungsgemäße Lösung dieser Aufgabe besteht in der Verwendung einer mit einer Abkühlgeschwindigkeit von etwa 10^3 bis 10^6 K/s abgeschreckten Legierung des Eisen-Chrom-Kobalt-Typs aus 10 bis 45 % Chrom, 3 bis 35 % Kobalt, Rest Eisen einschließlich unvermeidbarer Verunreinigungen, die ein von γ - und/oder σ -Phasenausscheidungen praktisch freies mikrokristallines Gefüge aufweist, als magnetisch harten bzw. halbharten Werkstoff in Band-, Draht- oder Filamentform.

Die Abkühlungsgeschwindigkeit von etwa 10^3 bis 10^6 K/s wird erreicht, indem Legierungen im flüssigen Zustand mit den bekannten Methoden der Rascherstarrungstechnologie (z. B. Journal of Metals (1984) 20) mit einer oder mehreren effektiven Wärmesenken in Kontakt gebracht werden. Das rasch erstarrte Produkt hat je nach verwendetem Prozeß die Form von Bändern (Ein- oder Zweiwalzengießverfahren) oder Drähten (Taylor-Prozeß) oder Filamenten (Schmelzausziehverfahren). Allen diesen rasch erstarrten Produkten ist gemeinsam, daß sie mindestens in einer Dimension extrem dünn sind und ein mikrokristallines Gefüge aufweisen, das im wesentlichen nur α -Phase enthält. Aufgrund der raschen Erstarrung kann der Anteil von Ausscheidungen der γ - und σ -Phase im Vergleich zu konventionell hergestellten und lösungsgeglühten Materialien gleicher Zusammensetzung praktisch nahezu vermieden werden.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden rasch erstarrten Legierungen weisen vorzugsweise folgende Zusammensetzungen auf:

a) ternäre Eisen-Chrom-Kobalt-Legierungen mit 10 bis 45 Gew.% Chrom, 3 bis 35 Gew.% Kobalt, Rest Eisen einschließlich unvermeidbarer Verunreinigungen;

b) quasi-ternäre Eisen-Chrom-Kobalt-Legierungen mit bis zu 10 Gew.% eines oder mehrerer ferritbildender Elemente wie beispielsweise Aluminium, Molybdän, Niob, Silizium, Tantal, Titan, Vanadium, Wolfram und Zirkon;

c) quasi-ternäre Eisen-Chrom-Kobalt-Legierungen mit bis zu 5 Gew.% eines oder mehrerer der unter b) aufgeführten ferritbildenden Elemente.

Überraschend ist bei den erfindungsgemäß zu verwendenden Legierungen auf Eisen-Chrom-Kobalt-Basis insbesondere die weitgehende Vermeidung der für ungünstige magnetische Eigenschaften bzw. für eine Versprödung verantwortlichen γ - und σ -Phasenausscheidungen. Das rasch erstarrte Endprodukt Band, Draht oder Filament kann in einem nur einstufigen Prozeß unter Vermeidung der kostenintensiven Prozeßschritte der Warmumformung und der Lösungsglühung hergestellt werden. Die zu verwendende Legierung erhält dabei ein mikrokristallines Gefüge ohne aufwendige Kaltumformungen.

Die magnetische Optimierung der Legierung erfolgt durch spinodale Entmischung mittels an sich bekannter Wärmebehandlungsmaßnahmen, die zweckmäßigerweise in einem Magnetfeld durchgeführt werden.

Anhand von einigen Ausführungsbeispielen und drei Figuren, die Gefügaufnahmen zu verwendender Legierungen zeigen, wird die Erfindung nachstehend noch näher erläutert.

Figur 1 zeigt einen Längsschliff einer lichtmikroskopischen Aufnahme des Gußgefüges einer Legierung aus 29,5 % Chrom und 23 % Kobalt, Rest im wesentlichen Eisen.

Figur 2 zeigt eine transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahme typischer Korngrenzen des Gußgefüges einer Legierung aus 29,5 % Chrom, 23 % Kobalt, Rest im wesentlichen Eisen (Vergrößerung 21 000 : 1).

Figur 3 zeigt eine TEM-Aufnahme des Entmischungsgefüges einer Legierung aus 29,5 % Chrom, 23 % Kobalt, Rest im wesentlichen Eisen, nach einer mehrstündigen stufenweisen Magnet-Wärmebehandlung im Temperaturbereich von 550 bis 650°C (Vergrößerung 95 000 : 1).

Es wurde nach dem Einwalzenverfahren eine Reihe von Legierungen auf Eisen-Chrom-Kobalt-Basis in Bandform mit einer Dicke von 20 bis 300 μm hergestellt, die durch einen Knicktest auf ihre Duktilität getestet wurden. Bänder wurden als "duktile" bezeichnet, wenn sie auf einen Radius $r = 0$ gebogen werden konnten, ohne zu brechen.

	Eisen*	Chrom	Kobalt	sonst. Zusätze	Duktilität
5	Rest	27,5	10,5	-	ja
	"	29,5	23,0	-	ja
	"	10,0	10,5	-	ja
	"	15,0	28,0	-	ja
10	"	35,5	10,5	-	ja
	"	34	20	-	ja
	"	36	31	-	ja
15	"	23	10,5	3 Mo	ja
	"	23	18	2 Mo	ja
	"	27	15	8 Mo	ja
20	"	25	10,5	3 Mo, 1,2 Si	ja
	"	23	15	2 V, 0,4 Nb	ja
	"	27,5	23	3 Ta, 1Al	ja
	"	27,5	22	1 Mo, 2 Ta, 0,5 Ti	ja
25	"	27,5	10,5	4 W	ja
	"	27,5	10,5	8 W	ja
	"	27,5	10,5	3 W, 2 Zr	ja
30	"	29,5	23	3 Mo, 2 W, 0,7 Si	ja

* einschließlich unvermeidbarer Verunreinigungen
und üblicher Verarbeitungszusätze, wie z. B. bis zu 0,5 % Mn

An zwei ausgewählten Proben wurden weitergehende Gefügeuntersuchungen durchgeführt und zwar sowohl unmittelbar nach der Erstarrung als auch nach einer magnetischen Optimierung der rasch erstarrten Metallbänder. Zur Herstellung eines dünnen Metallbandes wurde zunächst eine Legierung der Zusammensetzung 25,5 Gew.% Chrom, 10,5 Gew.% Kobalt, Rest im wesentlichen Eisen, erschmolzen. Die Schmelze wurde dann durch eine Keramikdüse gepreßt und erstarrte auf der Oberfläche einer bewegten Kühlwalze.

Wie lichtmikroskopische Untersuchungen zeigten, weist das Gefüge des rasch erstarrten Bandes im wesentlichen Stengelkristallisation auf, wobei der mittlere Korndurchmesser 5 µm betrug. Eine Ausscheidung der magnetisch ungünstigen γ -Phase konnte nicht beobachtet werden. Ein von γ -Ausscheidungen praktisch freies feinkristallines Gefüge wäre auf dem konventionellen Herstellweg nur durch aufwendige Lösungsglühungen und anschließender Kaltverformung zu erreichen.

Zur magnetischen Aushärtung wurde das rasch erstarrte Band einer üblichen Wärmebehandlung bei Temperaturen unterhalb 650°C unterzogen. Ergänzende Untersuchungen des Gefüges der wärmebehandelten Bänder zeigten, daß das Material vollständig spinodal entmischt ist. Nur sehr vereinzelt konnten auf den Korngrenzen Ausscheidungen von σ -Phase gefunden werden. Der Volumenanteil der σ -Phasenausscheidungen lag jedoch unterhalb von 1 %.

Für weitere Untersuchungen wurde eine Legierung der Zusammensetzung 29,5 Gew.% Chrom, 23,0 Gew.% Kobalt und Rest im wesentlichen Eisen erschmolzen und die Schmelze bei 1570°C durch eine schlitzförmige Düse mit einem Auspreßdruck von 200 mbar auf die Oberfläche einer Kühlwalze gespritzt. Die Kühlwalze hatte einen Durchmesser von 400 mm und die Geschwindigkeit der Oberfläche betrug 15 cm/s. Legierungen mit hohem Kobaltgehalt neigen erfahrungsgemäß verstärkt zur Bildung von γ - und σ -Phasenausscheidungen und stellen an die konventionelle Herstellung strengere Randbedingungen. Das

Gußgefüge der rasch erstarrten Bänder wurde auf Ausscheidungen untersucht. In Figur 1 ist das mikrokristalline Gußgefüge in einer lichtmikroskopischen Aufnahme dargestellt. Daß die Korngrenzen hierbei praktisch frei von Ausscheidungen sind, konnte durch die in Figur 2 dargestellte TEM-Aufnahme nachgewiesen werden.

- 5 Der magnetisch ausgehärtete Zustand wurde durch eine mehrstufige Schlußwärmebehandlung im Temperaturbereich von 550 bis 650°C eingestellt. Die α -Phase ist hierbei spinodal in eine α_1 und α_2 Phase entmischt. In Figur 3 ist dieses Entmischungsgefüge in einer TEM-Aufnahme dargestellt. Die mit dem Einwalzenverfahren hergestellten dünnen Magnetwerkstoffbänder besitzen eine Dicke von 20 bis zu 300 μm und ein mikrokristallines Gefüge mit einem mittleren Korndurchmesser von 1 bis 50 μm .
- 10 Vorzugsweise kann der erfindungsgemäß zu verwendende Magnetwerkstoff überall dort eingesetzt werden, wo insbesondere breite Bänder aus Magnetlegierungen des Eisen-Chrom-Kobalt-Typs benötigt werden, zum Beispiel für die Herstellung von Lochmasken für Bildröhren.

15 Ansprüche

1. Verwendung einer mit einer Abkühlgeschwindigkeit von etwa 10^3 bis 10^6 K/s abgeschreckten Legierung des Eisen-Chrom-Kobalt-Typs aus 10 bis 45 % Chrom, 3 bis 35 % Kobalt, Rest Eisen einschließlich unvermeidbarer Verunreinigungen, die ein von γ -und/oder σ -Phasenausscheidungen praktisch
20 freies mikrokristallines Gefüge aufweist, als magnetisch harten bzw. halbharten Werkstoff in Band-, Draht- oder Filamentform.
2. Verwendung einer Legierung gemäß Anspruch 1, die insgesamt bis zu 10 % mindestens ein weiteres Element aus der Gruppe Aluminium, Molybdän, Niob, Silizium, Tantal, Titan, Vanadium, Wolfram und Zirkon enthält.
- 25 3. Verwendung einer Legierung gemäß Anspruch 1, die insgesamt bis zu 5 % mindestens ein weiteres Element aus der Gruppe Aluminium, Molybdän, Niob, Silizium, Tantal, Titan, Vanadium, Wolfram und Zirkon enthält.
4. Verwendung einer Legierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kristallkorn einen mittleren Korndurchmesser von 1 bis 50 μm aufweist.

30

35

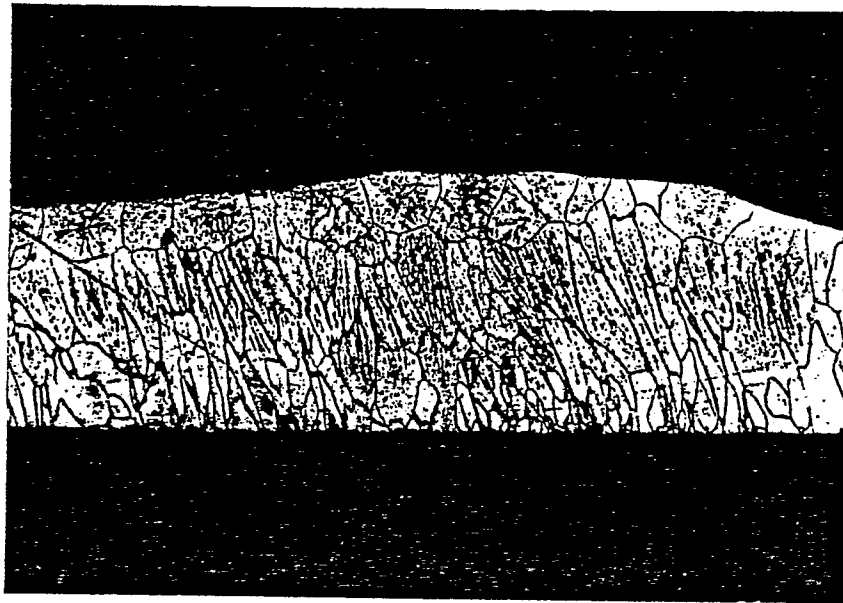
40

45

50

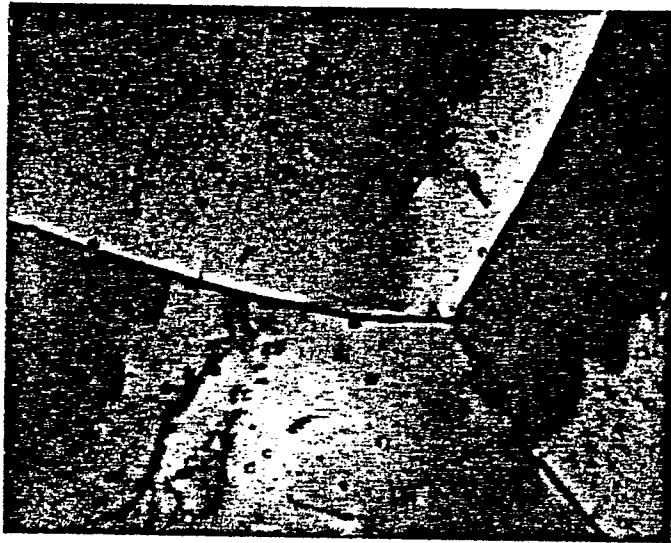
55

VP 86 P 9554

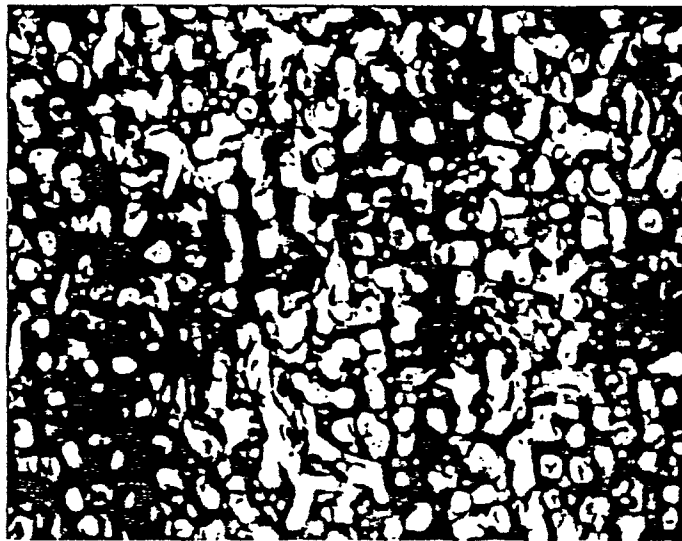


F i g u r 1

VP 86 P 9554



F i g u r 2



F i g u r 3



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 87103341.1														
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)														
A	DE - B - 1 084 033 (BETEILIGUNGS- UND PATENTVERWALTUNGSGESELLSCHAFT) * Gesamt * --	1-4	H 01 F 1/04 C 22 F 1/11														
A	DD - A - 64 320 (HENKEL) * Gesamt * --	1-4															
A	US - A - 4 496 402 (ENDO) * Zusammenfassung; Patentansprüche 1-7 * --	1-3															
A	EP - A3 - 0 049 141 (INOUE-JAPAX) * Zusammenfassung *	1-3															
A	EP - A3 - 0 024 686 (WESTERN ELECTRIC CO.) * Zusammenfassung *	1-3															
A	US - A - 4 475 961 (JIN) * Zusammenfassung; Patentansprüche 1-3 * --	1-4															
D, A	DE - C1 - 3 334 369 (THYSSEN EDELSTAHLWERKE) * Zusammenfassung; Patentansprüche 1-2 * --	1-4															
A	GB - A - 2 147 006 (THYSSEN) * Zusammenfassung *	1-3															
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 10-07-1987	Prüfer VAKIL														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : mündliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : mündliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : mündliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	