

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 291 726
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: **88106558.5**

51

Int. Cl.4: **C22C 19/07 , G08B 13/24**

22

Anmeldetag: **23.04.88**

30

Priorität: **21.05.87 DE 3717043**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.11.88 Patentblatt 88/47

84

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL SE

71

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

72

Erfinder: **Hilzinger, Hans-Rainer, Dr.**
Leipziger Strasse 65
D-6456 Langenselbold(DE)
Erfinder: **Herzer, Giselher, Dr.**
Humperdinckweg 2
D-6450 Hanau 1(DE)

54

Amorphe Legierung für streifenförmige Sensorelemente.

57

Für die Anwendung in Diebstahlsicherungsetiketten, Magnetfelddetektoren oder dgl. wird eine amorphe magnetostruktionsfreie Legierung verwendet, die eine Sättigungsinduktion von $B_s \leq 0,5 \text{ T}$ und eine gute Ansprechbarkeit bei einer Anlaßbehandlung im magnetischen Feld zur Erzielung eines Remanenzverhältnisses von $B_r / B_s > 0,6$ aufweist.

EP 0 291 726 A2

Amorphe Legierung für streifenförmige Sensorelemente

Die Erfindung betrifft eine amorphe Legierung für streifenförmige Sensorelemente mit niedriger Sättigungsinduktion für die Anwendung in Diebstahlsicherungsetiketten, Magnetfelddetektoren oder dergleichen.

Für Sicherungsetiketten werden schmale und dünne Streifen aus einem gut weichmagnetischen Material benötigt. Es werden bisher handelsübliche Streifen sowohl aus kristallinem als auch amorphem Material verwendet. Die gängigen Abmessungen sind hierbei Bandbreiten kleiner als 3 mm, Banddicken kleiner als 40 µm und Etikettenlängen von 50 bis 100 mm, in Einzelfällen auch darunter. Wichtig für die Funktionsweise solcher Streifen ist es, daß das Material mit möglichst kleinen erregenden Magnetfeldern völlig auf- bzw. ummagnetisiert werden kann. Aufgrund der Nichtlinearität der Magnetisierungskurve des Streifens beim Erreichen der magnetischen Sättigung werden beim Ummagnetisieren in einer entsprechenden Empfänger-spule einer Diebstahlsicherungsanlage dann z. B. Oberwellen der Erregerfrequenz erzeugt, welche zur Detektierung des Streifens und damit eines möglichen Diebes dienen.

Diejenige Feldstärke H_s , welche zum vollständigen Aufmagnetisieren des Streifens nötig ist, wird im wesentlichen durch die Geometrie des Streifens (magnetischer Scherungseffekt) und die magnetische Anisotropieenergie quer zur Streifenrichtung bestimmt. Hierbei gilt in Streifenrichtung

$$H_s = \alpha \cdot \frac{w \cdot t}{l^2} \cdot B_s + H_A$$

wobei w die Breite, t die Dicke, l die Länge des Streifens, B_s die Sättigungsinduktion und H_A das magnetische Anisotropiefeld bedeuten. Der Faktor α hängt ebenfalls, allerdings nur sehr schwach, von der Streifengeometrie ab und darf im wesentlichen als konstant angesehen werden.

Um zu einem detektierbaren, signifikanten Signal zu gelangen, muß die magnetische Erregerfeldstärke bei den gängigen Systemen, möglichst etwa in der Größenordnung oder größer als die Sättigungsfeldstärke H_s sein. Andererseits darf z. B. zur Vermeidung von Fehlalarmen durch andere ferromagnetische Gegenstände oder aus Gründen des Leistungsbedarfs für die Erregerfeldstärke, zur Verminderung von unnötigen Verlusten oder Erwärmung die Erregerfeldstärke nicht zu groß sein.

Ähnliche Verhältnisse liegen häufig auch bei Magnetfeldsensoren zur Erfassung von magnetischen Feldern vor. Die Empfindlichkeit dieser Sen-

soren steigt im allgemeinen mit zunehmender Streifenlänge, wobei eine Gesetzmäßigkeit der oben genannten Gleichung ebenfalls maßgebend ist.

Durch die spezielle Wahl der Streifengeometrie, d. h. kleine Breite und Dicke und relativ große Etikettenlänge, wird das entmagnetisierende Feld in Streifenrichtung gemäß der Gleichung deutlich vermindert. Dies hat den gewünschten Effekt, daß der Magnetstreifen in relativ kleinen Erregerfeldern ummagnetisiert werden kann und somit das gewünschte Signal liefert.

Ferner kann die Sättigungsfeldstärke H_s weiter herabgesetzt werden, indem durch spezielle Wärmebehandlungen das Anisotropiefeld H_A nahezu zum Verschwinden gebracht wird. Dies ist z. B. der Fall für Magnetmaterial mit einer intrinsisch rechteckigen Magnetisierungsschleife, weshalb sich ein derartiges Material in vielen Fällen als besonders geeignet herausstellte.

Die Optimierung der Magnetstreifen für Diebstahlsicherungsetiketten erfolgte somit bislang durch Abstimmung von Geometrie und teilweise Wärmebehandlung an handelsüblichem Magnetmaterial, wobei die Wärmebehandlung im Magnetfeld parallel zur Längsachse des Bandes erfolgt.

Probleme entstehen jedoch, wenn aus räumlichen Gründen (z. B. Miniaturisierung) der zur Verfügung stehende Platz und damit die Streifenlänge 1 begrenzt ist. Um in solchen Fällen dennoch ein kleines Scherungsfeld zu erreichen, muß $w \cdot t \cdot B_s$ (vgl. Gleichung) entsprechend reduziert werden. Dies kann in gewissem Umfang durch Reduzierung von Breite w und Dicke t erfolgen. Bei sehr kleinen Breiten und Dicken entstehen jedoch zunehmend Probleme der Fertigung und Handhabung von Band (oder auch Draht) mit solch geringem Querschnitt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine amorphe Legierung zu finden, mit der im Bedarfsfalle auch die Länge der streifenförmigen Sensorelemente im Sinne einer Miniaturisierung vermindert werden kann, wobei sichergestellt sein muß, daß die gewünschte Funktion auch erfüllt werden kann.

Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung durch die Verwendung einer amorphen, magnetostruktionsfreien Legierung mit einer Sättigungsinduktion von $B_s \leq 0,5$ T und einer guten Ansprechbarkeit bei einer Anlaßbehandlung im magnetischen Feld zur Erzielung eines Remanenzverhältnisses von $B_r / B_s > 0,6$ erreicht.

Der vorliegenden Erfindung liegt hierbei die Erkenntnis zugrunde, daß für solche speziellen Anwendungen die Sättigungsfeldstärke H_s nicht nur durch Herabsetzen des Querschnittes sondern

auch durch Herabsetzung der Sättigungsmagnetisierung erreicht werden kann. Die bekannten, handelsüblichen Legierungen auf dem erfindungsgemäßen Anwendungsgebiet weisen alle eine Sättigungsmagnetisierung B_s von größer als 0,5 T auf. Beispielsweise wird auf die EP-OS 0 121 694 verwiesen, aus der hervorgeht, daß die Sättigungsmagnetisierung weit größer als 0,5 T ist, wobei bemerkt wird, daß es besonders vorteilhaft ist, wenn die Sättigungsmagnetisierung einen Wert gleich oder größer als 1 T besitzt.

Eine Erniedrigung der Sättigungsinduktion kann immer erreicht werden durch Verdünnung im Prinzip bekannter Zusammensetzungen durch magnetisch nicht wirksame Atome. Hierbei stellt man im allgemeinen jedoch fest, daß Legierungen mit niedrigem B_s auf eine Wärmebehandlung im Magnetfeld oft nicht mehr in der gewünschten Art und Weise ansprechen. Man benötigt aber eine gute Ansprechbarkeit auf eine Wärmebehandlung im Längsfeld, um eine Z-förmige Schleife mit einem benötigten Remanenzverhältnis von $B_r/B_s > 0,6$ zu erreichen.

Es hat sich nun gezeigt, daß diese Ansprechbarkeit besonders gut bei magnetostruktionsarmen amorphen Legierungen auf Co-Basis gegeben ist. Als besonders begünstigte Legierungselemente zur Erniedrigung von B_s , ohne dabei das geforderte Ansprechen auf die Wärmebehandlung aufzugeben, haben sich Nickel und teilweise auch Niob herausgestellt. Zur Einstellung von kleinen Magnetostruktionswerten in Kobalt-Legierungen kann üblicherweise Eisen oder Mangan verwendet werden. Es hat sich nun zusätzlich gezeigt, daß Eisen wesentlich bessere Ergebnisse, d. h. gute Ansprechbarkeit auf Magnetfeldbehandlungen ergibt als Mangan.

Die erfindungsgemäßen Bedingungen bezüglich Sättigungsinduktion und Remanenzverhältnis können mit einer amorphen Legierung gemäß der Erfindung erzielt werden, die gekennzeichnet ist durch die Summenformel

$\text{Co}_{100-u-x-y-z} \text{Fe}_u \text{Ni}_x \text{Ti}_y (\text{Si B})_z$, wobei

$u = 4 - 10 \text{ At.-%}$

$x = 20 - 50 \text{ At.-%}$

$y = 0 - 18 \text{ At.-%}$

$z = 5 - 30 \text{ At.-%}$

betragen und die Bedingung

$S = x + 5,3 y + 4,1 z - 0,73 u \approx 120$ bis 135 erfüllt ist, wobei $z + y > 20 \text{ At.-%}$ und $\text{Nb} + \text{B} > 6 \text{ At.-%}$, wobei das Element $T = \text{Nb}$ ist und dieses fallweise bis zu 3 At.-% (bezogen auf die Gesamtlegierung) durch Mo, Cr, V, Zr, Ti, W ersetzbar ist.

Besonders vorteilhaft ist eine amorphe Legierung, aus $u = 4$ bis 10 At.-%, $x = 20$ bis 45 At.-%, $y = 0$ bis 4 At.-%, $z = 20$ bis 30 At.-%, wobei die folgende Bedingung erfüllt ist:

$S = x + 5,3 y + 4,1 z - 0,73 u \approx 120$ bis 130.

Eine vorteilhafte Abwandlung dessen besteht darin, daß $u = 4$ bis 10 At.-%, $x = 20$ bis 30 At.-%, $y = 12$ bis 18 At.-%, $z = 5$ bis 12 At.-% und die Bedingung $S = x + 5,3 y + 4,1 z - 0,73 u \approx 120$ bis 130 erfüllt ist.

Eine andere vorteilhafte Variante besteht darin, daß $u = 4$ bis 10 At.-%, $x = 35$ bis 45 At.-%, $y = 0$ bis 1 und $z = 21$ bis 23 At.-% betragen.

Die angefügte Tabelle gibt die Ergebnisse einer Reihe von Legierungen wieder, welche einer Wärmebehandlung im Längsfeld unterworfen wurden. Aus wirtschaftlichen Gründen sollte eine solche Wärmebehandlung nicht zu lange dauern, d. h. kürzer als etwa 1 Tag sein und dennoch ein Remanenzverhältnis $B_r/B_s > 0,6$ erzielen.

Die Tabelle zeigt, daß die Legierungen 1 bis 6 zwar eine Sättigungsinduktion in dem gewünschten Bereich aufweisen, jedoch bei allen hier verwendeten Temperaturen nicht ausreichend auf eine Wärmebehandlung ansprechen (d. h., es konnte kein gewünschtes Remanenzverhältnis $B_r/B_s > 0,6$ erreicht werden). Andererseits sind eine Reihe von Legierungen wie z. B.

$\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5 \text{ Si}_{11}\text{B}_{16} \quad B_s = 0,57 \text{ T}$

$\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_{1,5} \text{ Si}_{6,5}\text{B}_{11} \quad B_s = 0,57 \text{ T}$

$\text{Co}_{70} \text{ Fe}_5\text{Si}_{15} \text{ B}_{10} \quad B_s = 0,75 \text{ T}$

$\text{Fe}_{40} \text{ Ni}_{40} \text{ B}_{20} \quad B_s = 1,0 \text{ T}$

bekannt, welche zwar gut auf eine Wärmebehandlung ansprechen ($B_r/B_s > 0,6$ erreichbar), welche jedoch alle $B_s > 0,5 \text{ T}$ haben und für diese gewünschten Anwendungen nicht in Frage kommen. Geeignet sind jedoch die Legierungen 7 bis 11, welche sowohl $B_s \leq 0,5 \text{ T}$ und $B_r/B_s > 0,6$ erreichen.

Tabelle : Remanenzverhältnis as quenched und nach 20 h Wärmebehandlung im Längsfeld bei den angegebenen Anlaßtemperaturen

Legierung	B _s (T)	as quenched	100 °C	110 °C	120 °C	130 °C	150 °C
1. Fe _{18,5} Ni _{58,5} B ₂₃	0,49	0,35	0,36	0,32	0,30	0,29	0,30
2. Fe ₂₃ Ni ₅₂ B ₂₅	0,35	0,44	0,49	0,43	0,44	0,41	0,51
3. Co _{66,5} Fe _{3,5} Mo ₂ Si ₁₈ B ₁₀	0,39	0,34	0,27	0,26	0,31	0,23	0,31
4. Co _{65,5} Fe _{3,5} Mo ₂ Si ₁₇ B ₁₂	0,43	0,22	0,21	0,17	0,22	0,27	0,22
5. Co _{70,3} Fe _{1,8} Ni _{4,3} Nb _{17,2} B _{6,4}	0,41	0,18	0,19	0,17	0,20	0,21	0,22
6. Co _{67,1} Fe _{1,8} Ni _{6,5} Nb _{18,5} B _{6,1}	0,34	0,27	0,31	0,36	0,31	0,25	0,18
7. Co ₃₁ Ni ₄₀ Fe ₇ Si ₁₃ B ₉	0,41	0,44	0,81	0,81	0,77	0,69	0,38
8. Co ₅₁ Ni _{22,5} Fe ₅ Nb _{14,5} B ₇	0,40	0,48	0,58	0,77	0,65	0,80	0,86
9. Co _{31,6} Ni _{39,3} Fe ₇ Si _{13,2} B _{8,9}	0,43				0,72	0,81	0,77
10. Co _{33,5} Ni _{37,5} Fe ₇ Si _{13,5} B _{8,5}	0,46				0,87	0,95	0,95
11. Co _{34,1} Ni _{36,8} Fe ₇ Si _{13,9} B _{8,2}	0,50				0,85	0,93	0,93

Ansprüche

1. Amorphe Legierung für streifenförmige Sensorelemente mit niedriger Sättigungsinduktion für die Anwendung in Diebstahlsicherungsetiketten, Magnetfelddetektoren oder dgl., **gekennzeichnet durch** die Verwendung einer amorphen magnetostriktionsfreien Legierung mit einer Sättigungsinduktion von $B_s \leq 0,5$ T und einer guten Ansprechbarkeit bei einer Anlaßbehandlung im magnetischen Feld zur Erzielung eines Remanenzverhältnisses von $B_r/B_s > 0,6$.

2. Amorphe Legierung nach Patentanspruch 1, **gekennzeichnet durch** die Summenformel

$\text{Co}_{100-u-x-y-z} \text{Fe}_u \text{Ni}_x \text{T}_y (\text{SiB})_z$, wobei

$u = 4$ bis 10 At.-%

$x = 20$ bis 50 At.-%

$y = 0$ bis 18 At.-%

$z = 5$ bis 30 At.-%

und die Bedingung

$S = x + 5,3 y + 4,1 z - 0,73 u \approx 120$ bis 135 erfüllt ist, wobei $z + y > 20$ At.-% und $\text{Nb} + \text{B} > 6$ At.-%, wobei das Element $T = \text{Nb}$ ist und dieses fallweise bis zu 3 At.-% (bezogen auf die Gesamtlegierung) durch Mo, Cr, V, Zr, Ti, W ersetzbar ist.

3. Amorphe Legierung nach Anspruch 2, wobei $u = 4$ bis 10 At.-%, $x = 20$ bis 45 At.-%, $y = 0$ bis 4 At.-%, $z = 20$ bis 30 At.-% betragen und die Bedingung $S = x + 5,3 y + 4,1 z - 0,73 u \approx 120$ bis 130 erfüllt ist.

4. Amorphe Legierung nach Anspruch 2, wobei $u = 4$ bis 10 At.-%, $x = 20$ bis 30 At.-%, $y = 12$ bis 18 At.-%, $Z = 5$ bis 12 At.-% betragen und die Bedingung $S = x + 5,3 y + 4,1 z - 0,73 u \approx 120$ bis 130 erfüllt ist.

5. Amorphe Legierung nach Anspruch 3, wobei $u = 4$ bis 10 At.-%, $x = 35$ bis 45 At.-%, $y = 0$ bis 1, $Z = 21$ bis 23 At.-% betragen.