

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 634 759 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94110507.4**

(51) Int. Cl.⁶: **H01F 1/047**

(22) Anmeldetag: **06.07.94**

(30) Priorität: **14.07.93 DE 4323497**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.01.95 Patentblatt 95/03

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE DK FR GB IT SE

(71) Anmelder: **VACUUMSCHMELZE GMBH**
Grüner Weg 37
D-63450 Hanau (DE)

(72) Erfinder: **Hausch, Gernot, Dr.**
Leipziger Strasse 45
D-63505 Langenselbold (DE)
Erfinder: **Zieger, Gerhard**
Rudolf-Berta-Strasse 20
D-63628 Bad Soden-Salmünster (DE)
Erfinder: **Roth, Ottmar**
Am Schenkenrain 2
D-63584 Gründau (DE)

(54) **Halbharte verformbare Dauermagnetlegierung auf Eisenbasis.**

(57) Zur Bildung einer halbharten verformbaren Dauermagnetlegierung auf Eisenbasis wird eine durch Zusatz von mehr als 5 % Nickel und/oder Mangan metastabile austenitische Legierung verwendet, die zur Einstellung einer Koerzitivfeldstärke von mehr als 40 bis 100 A/cm und einer Remanenzinduktion von über 0,8 T einen Anteil von 4,5 bis weniger als 25 % Kobalt enthält.

EP 0 634 759 A2

Die Erfindung betrifft eine halbharte, verformbare Dauermagnetlegierung, die im wesentlichen Eisen, Zusätze von zusammen über 5 % Nickel und/oder Mangan sowie mindestens ein weiteres Zusatzelement zur Erhöhung der Umwandlungstemperatur in Austenit (As) in solchen Mengen enthält, daß sich eine metastabile austenitische Legierung ergibt, die durch Kaltverformung und anschließende Wärmebehandlung ein Mischgefüge aus einer alpha-Phase (Martensit) und einer gamma-Phase (Austenit) enthält.

Legierungen mit 68 bis 77 Gew.-% Eisen, 9 bis 20 Gew.-% Chrom und 13 bis 23 Gew.-% Nickel sind von G. Rassmann und O. Henkel (NACHRICHTENTECHNIK, 11 (1961), S. 307 - 313) untersucht worden. Diese Legierungen sind nach der Homogenisierung austenitisch und verformungsinstabil, d. h. durch Kaltverformung lassen sich meßbare Mengen Austenit in Ferrit umwandeln. Anschließend kann durch eine Wärmebehandlung die durch die Kaltverformung erzeugte alpha-Phase (Ferrit, Martensit) wieder in Austenit umgewandelt werden. Durch diese thermomechanische Behandlung läßt sich eine Koerzitivfeldstärke im Bereich 50 bis 900 A/cm bei einer Remanenzinduktion Br zwischen 0,06 und 0,3 T einstellen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine halbharte verformbare Dauermagnetlegierung zu schaffen, die eine Koerzitivfeldstärke Hc im Bereich von mehr als 40 bis 100 A/cm und eine Remanenzinduktion Br über 0,8 T aufweist. Eine Legierung mit derartigen magnetischen Eigenschaften wird insbesondere bei der Verwendung als Diebstahlsicherungsstreifen benötigt. Sie dient hier zusammen mit dem eigentlichen weichmagnetischen Sicherungsstreifen dazu, diesen an der Kasse durch Aufmagnetisierung zu entwerten, so daß dieser dann keinen Alarm mehr auslösen kann. Die Legierung ist allerdings auch für andere Anwendungen geeignet, bei denen die Forderungen nach Koerzitivfeldstärke und einer Mindestremanenzinduktion von über 0,8 T zu erfüllen sind.

Neben den obengenannten bekannten Legierungen, mit denen höchstens etwa 0,3 T an Remanenzinduktion zu erzielen sind, sind andere halbharte verformbare Dauermagnetlegierungen bekannt. So läßt sich beispielsweise aus CONCISE ENCYCLOPEDIA OF MAGNETIC & SUPERCONDUCTING MATERIALS von J. Evetts (1992), Seiten 197 - 200, eine Legierung mit 40 bis 78 % Fe, 2 bis 25 % Co und 20 bis 35 % Cr entnehmen, die zur Einstellung der magnetischen Eigenschaften durch Abschrecken aus hoher Temperatur von über 1200 °C als Ferrit vorliegt, die dann bei langsamen Abkühlgeschwindigkeiten von etwa 0,1 °C/h eine spinodale Entmischung in eine Eisen-reiche und eine Chrom-reiche Phase erfährt. Durch diese spinodale Entmischung können die magnetischen Eigenschaften eingestellt werden. Nachteilig für die hier beabsichtigten Eigenschaften einer Legierung ist die zur Einstellung der Koerzitivfeldstärke schwierige Wärmebehandlung insbesondere bei großen Chargen, wobei nicht immer sichergestellt werden kann, daß in jedem Teil einer Ofenfüllung tatsächlich die gleiche Temperatur herrscht.

Weiterhin ist es aus CONCISE ENCYCLOPEDIA OF MAGNETIC & SUPERCONDUCTING MATERIALS von J. Evetts (1992), Seiten 211 bis 213 bekannt, eine Fe-Co-V-Legierung mit etwa 50 % Kobalt und 6 bis 16 % Vanadium vorzusehen. Auch diese Legierung ist bei bestimmten Zusammensetzungen austenitisch metastabil, wie die eingangs genannte bekannte Fe-Cr-Ni-Legierung und kann durch Kaltverformung mit anschließender Wärmebehandlung magnetisch gehärtet werden. Der Nachteil dieser Legierungen ist allerdings der hohe Kobaltgehalt, der hier Voraussetzung für die magnetische Härbarkeit ist und wegen des hohen Preises für Kobalt zu einer relativ teuren Legierung führt, die beispielsweise für den Anwendungszweck der Diebstahlsicherungen unwirtschaftlicher ist als die hier beanspruchte Legierung.

Aus CONCISE ENCYCLOPEDIA OF MAGNETIC & SUPERCONDUCTING MATERIALS von J. Evetts, (1992) Seiten 475 - 478 sind ebenfalls, wie Tab. 1 auf Seite 477 zeigt, Legierungen bekannt, die Nickel und/oder Mangan mit weiteren Zusätzen zur Erhöhung der Umwandlungstemperatur in Austenit enthalten. Diese Legierungen sind aber ebenfalls unwirtschaftlich wegen des hohen Kobaltgehaltes und erfüllen auch nicht die Voraussetzung einer Koerzitivfeldstärke im Bereich von 50 bis 100 A/cm, wie sie für die hier beabsichtigten Anwendungszwecke erforderlich ist.

Die Wirkungen der Zusatzelemente zur Erhöhung der Umwandlungstemperatur in Austenit sind aus TRANSACTIONS OF THE METALLURGICAL SOCIETY OF AIME, Vol. 227 (1963), Seiten 884 - 890 bekannt, so daß der Fachmann die Menge und die Zusammensetzung dieser Zusätze wählen kann, um einerseits eine metastabile austenitische Phase zu erhalten, bei der die Umwandlungstemperatur von Austenit in Martensit (Ms) unterhalb der Raumtemperatur liegt und gleichzeitig eine genügend hohe Temperatur für die Umwandlung des Martensits (alpha-Phase) in Austenit (gamma-Phase) eingestellt werden kann (As).

Als Ausführungsbeispiel wurde eine Legierung mit 67Fe-14Cr-7Ni-5Mo-10Co bei 1100 °C auf 5 mm warmgewalzt, dann 1 h bei 1100 °C geglüht und in Wasser abgeschreckt. In diesem Zustand ist die Legierung paramagnetisch und austenitisch. Anschließend wurde diese Legierung auf 0,5 mm gewalzt, entsprechend 90 % Kaltverformung. In diesem Zustand ist die Legierung durch Umwandlung der gamma- in die alpha-Phase ferromagnetisch. Die Magnetwerte betragen für die Remanenzinduktion Br = 0,4 T und für die Koerzitivfeldstärke Hc = 25 A/cm. Durch Anlassen im Temperaturbereich von 400 bis 600 °C

während 1 min bis 24 h können Br und Hc beträchtlich gesteigert werden. Nach einer Wärmebehandlung von 3 h bei 500 °C ergab sich eine Koerzitivfeldstärke $H_c = 70 \text{ A/cm}$ und eine Remanenzinduktion $Br = 1,1 \text{ T}$. Weitere Zusammensetzungen mit einer Kaltverformung von 86 % bzw. 90 % und einer Glühung bei unterschiedlichen Temperaturen sind in den Tabellen 1, 2 und 3 dargestellt.

5 Tabelle 1 zeigt Legierungen, die neben Eisen Ni, Cr, Mo, Mn und teilweise Co und Ti enthalten. Man sieht, daß die Magnetwerte Br für die Remanenzinduktion und Hc für die Koerzitivfeldstärke in dem geforderten Bereich liegen, soweit der Co-Gehalt über 4,5 % liegt und die anderen Zusätze so gewählt werden, daß sich eine metastabile austenitische Legierung nach der Homogenisierungsglühung ergibt. Außerdem ist zu erkennen, daß sich besonders vorteilhafte Magnetwerte ergeben, wenn der Kaltverformungsgrad mindestens 90 % beträgt.

10 Das Gleiche zeigt Tabelle 2, bei der die Temperatur der Schlußglühung auf 520 °C erhöht wurde, während Tabelle 3 die gleichen Legierungen wie in Tabelle 2 zum Untersuchungsgegenstand hat und dort der Einfluß der Temperatur der Wärmebehandlung gezeigt wird.

15 Die Beispiele lassen weiter erkennen, daß eine besonders vorteilhafte Zusammensetzung dann gegeben ist, wenn der Kobaltgehalt größer als 4,5 und höchstens 12 % ist und wenn eine Kaltverformung von über 80 % vorgenommen wird.

20 Da sich metastabile austenitische Legierungen dadurch auszeichnen, daß eine Umwandlung des Austenits in Martensit entweder durch Kaltverformung oder durch Abkühlung unter die Umwandlungstemperatur des Austenits in Martensit mit der alpha-Phase vorgenommen werden kann, läßt sich die Umwandlung in Martensit weder durch Kaltverformung noch durch Abkühlung erreichen, wenn die Anteile an Ni und Mn sowie die Anteile der weiteren Zusätze zu groß werden. Man hat es dann mit stabilen austenitischen Legierungen zu tun.

TABELLE 1

Glühung bei 520 °C, 3 h mit unterschiedlicher Kaltverformung										
	Legierungszusammensetzung						Magnetwerte			
							KV 86 %		KV 90 %	
	Co	Ni	Cr	Mo	Mn	Ti	Br	Hc	Br	Hc
	%	%	%	%	%	%	T	A/cm	T	A/cm
9298	11,5	6,1	14,0	4,5	0,7		1,15	66	1,22	64
9353	9,8	7,0	12,8	4,8	0,6	0,3	0,99	56	1,22	75
9270	9,7	7,0	12,9	5,0	0,6		1,13	62	1,23	67
9349	9,1	7,0	12,8	4,5	0,5		1,05	46	1,24	60
9303	9,0	7,0	13,5	4,5	0,7		0,98	64	1,10	57
9302	8,0	8,0	11,5	3,8	0,6		0,99	40	1,14	37
9299	8,0	8,0	13,5	4,5	0,7		0,86	74	1,10	64
9350	4,5	6,9	13,1	4,5	0,5		0,90	33	1,12	38
9351	4,5	7,9	12,1	4,5	0,5		0,94	36	1,16	39
9300	4,5	10,0	13,0	4,5	0,7		0,38	95	0,69	88
9301		11,8	12,5	4,5	0,6		0,14	153	0,28	139

TABELLE 2

Schlußglühung bei 520 °C, 3 h, Kaltverformung ca. 90%									
	Legierungszusammensetzung						Magnetwerte		
	Co	Ni	Cr	Mo	Mn	Ti	Br	Hc	HV
	%	%	%	%	%	%	T	A/cm	0,5
9353	9,8	7,0	12,8	4,8	0,6	0,3	1,22	75	736
9349	9,1	7,0	12,8	4,5	0,5		1,24	60	613
9350	4,5	6,9	13,1	4,5	0,5		1,12	38	552
9351	4,5	7,9	12,1	4,5	0,5		1,16	39	560

TABELLE 3

Schlußglühung 3 h bei verschiedenen Temperaturen, Kaltverformung 90 %								
	Br (T)				Hc (A/cm)			
	480 °C	500 °C	520 °C	540 °C	480 °C	500 °C	520 °C	540 °C
9349	1,21	1,23	1,24	1,07	44	51	60	72
9350	1,03	1,05	1,12	1,09	35	37	38	40
9351	1,10	1,12	1,16	1,14	34	38	39	44
9353	1,13	1,17	1,22	1,14	52	62	75	81

Patentansprüche

- Halbharte, verformbare Dauermagnetlegierung, die im wesentlichen Eisen, Zusätze von zusammen über 5 % Nickel und/oder Mangan sowie mindestens ein weiteres Zusatzelement zur Erhöhung der Umwandlungstemperatur in Austenit (As) in solchen Mengen enthält, daß sich eine metastabile austenitische Legierung ergibt, die durch Kaltverformung und anschließende Wärmebehandlung ein Mischgefüge aus einer alpha-Phase (Austenit) und einer gamma-Phase (Martensit) enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie zur Einstellung einer Koerzitivfeldstärke (Hc) im Bereich von mehr als 40 bis 100 A/cm und einer Remanenzinduktion (Br) über 0,8 T zusätzlich über 4,5 bis weniger als 25 Gew.-% Kobalt sowie mindestens eines der Zusatzelemente Cr, Cu, Mo, W, Si, V, Nb, Al, Ti, Ta, Zr, (C+N) enthält.
- Halbharte verformbare Dauermagnetlegierung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Kobaltgehalt über 4,5 bis maximal 12 Gew.-% beträgt.
- Halbharte verformbare Dauermagnetlegierung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die aus dem austenitischen Bereich (gamma-Phase) abgekühlte metastabile austenitische Legierung vor der nachfolgenden Wärmebehandlung zur magnetischen Aushärtung einer Kaltverformung von über 80 % unterzogen wird.
- Halbharte verformbare Dauermagnetlegierung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Legierung einer Kaltverformung von mindestens 90 % unterzogen wird.