

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 844 628 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

27.05.1998 Bulletin 1998/22

(51) Int Cl.⁶: **H01F 41/02, H01F 1/153**

(21) Numéro de dépôt: **97402396.2**

(22) Date de dépôt: **13.10.1997**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

• **Couderchon, Georges**

58160 Sauvigny Lès Bois (FR)

(30) Priorité: **25.10.1996 FR 9612996**

(71) Demandeur: **Mecagis**

92800 Puteaux (FR)

(74) Mandataire: **Ventavoli, Roger**

**USINOR,
Direction Propriété Industrielle,
Immeuble "La Pacific",
La Défense,
11/13 Cours Valmy,
TSA 10001
92070 La Défense (FR)**

(72) Inventeurs:

• **Verin, Philippe**
58160 Sauvigny Lès Bois (FR)

(54) **Procédé de fabrication d'un noyau magnétique en matériau magnétique doux nanocristallin**

(57) Procédé de fabrication d'au moins un noyau magnétique en alliage magnétique doux à base de fer ayant une structure nanocristalline caractérisé en ce que on fabrique avec l'alliage magnétique un ruban amorphe, on détermine la température de recuit T_m qui, pour le ruban, conduit à la perméabilité magnétique

maximale, avec le ruban on fabrique au moins une ébauche de noyau, et on soumet l'au moins une ébauche de noyau à au moins un recuit, le dit recuit étant effectué à une température T comprise entre $T_m + 10^\circ\text{C}$ et $T_m + 50^\circ\text{C}$ pendant un temps de maintien t compris entre 0,1 et 10 heures, afin de provoquer la formation de nanocristaux. figure : néant

EP 0 844 628 A1

Description

La présente invention concerne les matériaux magnétiques nanocristallins destinés, notamment, à la fabrication de circuits magnétiques pour appareils électriques.

Les matériaux magnétiques nanocristallins sont bien connus et ont été décrits, en particulier, dans les demandes de brevet européen EP 0 271 657 et EP 0 299 498. Ce sont des alliages à base de fer, contenant plus de 60 at % (atomes %) de fer, du cuivre, du silicium, du bore, et éventuellement au moins un élément pris parmi le niobium, le tungstène, le tantale, le zirconium, le hafnium, le titane et le molybdène, coulés sous forme de rubans amorphes puis soumis à un traitement thermique qui provoque une cristallisation extrêmement fine (les cristaux ont moins de 100 nanomètres de diamètre). Ces matériaux ont des propriétés magnétiques particulièrement adaptées à la fabrication de noyaux magnétiques doux pour appareils électrotechniques tels que des disjoncteurs différentiels. En particulier, ils ont une excellente perméabilité magnétique et peuvent présenter soit un cycle d'hystérésis rond ($Br/B_m \geq 0,5$), soit un cycle d'hystérésis couché ($Br/B_m \leq 0,3$) ; Br/B_m étant le rapport de l'induction magnétique rémanente à l'induction magnétique maximale. Les cycles d'hystérésis ronds sont obtenus lorsque le traitement thermique est constitué d'un simple recuit à une température d'environ 500°C. Les cycles d'hystérésis couchés sont obtenus lorsque le traitement thermique comporte au moins un recuit sous champ magnétique, ce recuit pouvant être le recuit destiné à provoquer la formation de nanocristaux.

Les matériaux dont le cycle d'hystérésis est rond peuvent présenter une perméabilité magnétique très élevée, supérieure même à celle des alliages du type Permalloys classiques. Cette perméabilité magnétique très élevée les rend, a priori, particulièrement adaptés à la fabrication de noyaux magnétiques pour disjoncteurs différentiels de la classe AC, c'est à dire, sensibles aux courants de défaut alternatifs. Cependant, pour qu'une telle utilisation soit possible, il est nécessaire que les propriétés magnétiques des noyaux soient suffisamment reproductibles pour qu'une fabrication en série soit satisfaisante.

Pour fabriquer en série des noyaux magnétiques pour disjoncteur différentiel de la classe AC, on utilise un ruban d'alliage magnétique amorphe susceptible d'acquies une structure nanocristalline. On fabrique une série de tores de section sensiblement rectangulaire en enroulant une certaine longueur de ruban sur un mandrin et en effectuant un point de soudure. Les tores ainsi obtenus sont alors soumis à un recuit afin de provoquer la formation de nanocristaux et, de ce fait, leur conférer les propriétés magnétiques souhaitées. La température de recuit, qui se situe aux environs de 500°C, est choisie pour que la perméabilité magnétique de l'alliage soit maximale. Les noyaux magnétiques ainsi obtenus sont destinés à recevoir des bobinages qui engendrent des contraintes mécaniques qui détériorent les propriétés magnétiques des noyaux. Pour limiter les conséquences des contraintes de bobinage, les tores sont disposés dans des boîtiers protecteurs à l'intérieur desquels ils sont calés par exemple par des rondelles de mousse. Cependant, ce calage des tores dans leur boîtier induit, par lui même, de faibles contraintes qui sont préjudiciables aux excellentes propriétés magnétiques développées sur le noyau. L'utilisation d'un boîtier protecteur bien qu'efficace n'est pas toujours suffisante, et, après bobinage, les propriétés des dispositifs obtenus par une fabrication industrielle sont dégradées et trop dispersées pour être encore acceptables pour l'utilisation envisagée.

Le but de la présente invention est de remédier à ces inconvénients en proposant un moyen pour fabriquer en série des noyaux magnétiques en matériau nanocristallin, ayant à la fois une perméabilité magnétique (perméabilité relative d'impédance à 50 Hz maximale) supérieure à 400 000 et un cycle d'hystérésis rond, de telle sorte que la dispersion de leurs propriétés magnétiques soit compatible avec l'utilisation pour la fabrication en série de disjoncteurs différentiels de la classe AC.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de fabrication d'au moins un noyau magnétique en alliage magnétique doux à base de fer ayant une structure nanocristalline, selon lequel :

- on fabrique avec l'alliage magnétique un ruban amorphe,
- on détermine la température T_m de recuit qui, pour le ruban, conduit à la perméabilité magnétique maximale,
- avec le ruban on fabrique au moins une ébauche de noyau,
- et on soumet l'au moins une ébauche de noyau à au moins un recuit effectué à une température T comprise entre $T_m + 10^\circ\text{C}$ et $T_m + 50^\circ\text{C}$, et de préférence, entre $T_m + 20^\circ\text{C}$ et $T_m + 40^\circ\text{C}$, pendant un temps de maintien t compris entre 0,1 et 10 heures, et de préférence, entre 0,5 et 5 heures, afin de provoquer la formation de nanocristaux. Au moins un recuit peut être effectué sous champ magnétique.

Ce procédé s'applique à tous les alliages magnétiques doux à base de fer susceptibles de présenter une structure nanocristalline, et plus particulièrement aux alliages dont la composition chimique comprend, en atomes % :

$$\text{Fe} \geq 60 \%$$

EP 0 844 628 A1

$$0,5 \% \leq \text{Cu} \leq 1,5 \%$$

5

$$5 \% \leq \text{B} \leq 14 \%$$

$$5 \% \leq \text{Si} + \text{B} \leq 30 \%$$

10

$$2 \% \leq \text{Nb} \leq 4 \%$$

L'invention va maintenant être décrite plus en détails, mais de façon non limitative et illustrée par un exemple.

15 Pour fabriquer en série des noyaux magnétiques pour disjoncteur différentiel de la classe AC (sensible aux courants de défaut alternatifs), on utilise un ruban en alliage magnétique doux ayant une structure amorphe, susceptible d'acquérir une structure nanocristalline, constitué principalement de fer en une teneur supérieure à 60 atomes %, et contenant en outre :

- de 0,1 à 3 at %, et de préférence, de 0,5 à 1,5 at % de cuivre ;
- 20 - de 0,1 à 30 at %, et, de préférence, de 2 à 5 at % d'au moins un élément pris parmi le niobium, le tungstène, le tantale, le zirconium, le hafnium, le titane, et le molybdène ; de préférence, la teneur en niobium est comprise entre 2 et 4 at % ;
- du silicium et du bore, la somme des teneurs en ces éléments étant comprise entre 5 et 30 at %, et, de préférence, entre 15 et 25 at % ; la teneur en bore pouvant aller jusqu'à 25 at %, et, de préférence, étant comprise entre 5 et 25
- 25 14 at % ; la teneur en silicium pouvant atteindre 30 at %, et, de préférence, étant comprise entre 12 et 17 at %.

La composition chimique de l'alliage peut également comporter de faibles teneurs en impuretés apportées par les matières premières ou résultant de l'élaboration.

30 Le ruban amorphe est obtenu de façon connue en elle même par solidification très rapide de l'alliage liquide. Les ébauches de noyau magnétique sont fabriquées également de façon connue en elle même en enroulant le ruban sur un mandrin, en le coupant et en fixant son extrémité par un point de soudure, afin d'obtenir des petits tores de section rectangulaire. Les ébauches doivent alors être soumises à un traitement de recuit pour faire précipiter dans la matrice amorphe des nanocristaux de taille inférieure à 100 nanomètres. Cette cristallisation très fine permet d'obtenir les propriétés magnétiques souhaitées, et, ainsi, de transformer l'ébauche de noyau magnétique en noyau magnétique.

35 Les inventeurs ayant constaté, de façon inattendue, que l'effet des conditions de recuit sur les propriétés magnétiques des noyaux dépendaient non seulement de la composition chimique de l'alliage, mais aussi, et de façon peu contrôlable, des conditions particulières de fabrication de chaque ruban pris individuellement, avant d'effectuer le recuit, on détermine la température T_m qui conduit, pour un recuit de durée donnée, à la perméabilité magnétique maximale qu'il est possible d'obtenir sur un tore fabriqué avec le ruban. Cette température T_m est propre à chaque ruban, elle est donc déterminée pour chaque ruban par des essais que l'Homme du Métier sait faire.

40 Après avoir déterminé la température T_m , on effectue le recuit à une température T comprise entre $T_m + 10^\circ\text{C}$ et $T_m + 50^\circ\text{C}$, et, de préférence, entre $T_m + 20^\circ\text{C}$ et $T_m + 40^\circ\text{C}$, pendant un temps compris entre 0,1 et 10 heures, et, de préférence, entre 0,5 et 5 heures.

45 La température et le temps sont deux paramètres de réglage du recuit partiellement équivalents. Mais, les variations de la température de recuit ont un effet beaucoup plus marqué que les variations de la durée du recuit, en particulier aux extrémités de la plage de température de recuit admissible. Aussi, la température est un paramètre d'ajustement relativement grossier des conditions de traitement, le temps est un paramètre d'ajustement fin.

Les conditions particulières du traitement sont déterminées en fonction de l'utilisation envisagée pour le noyau magnétique.

50 Après le traitement thermique, chaque noyau est disposé dans un boîtier protecteur, dans lequel il est calé, par exemple, avec des rondelles de mousse. Pour certaines applications, chaque noyau peut être enrobé dans une résine.

La température de recuit n'étant pas égale à T_m , la perméabilité magnétique des noyaux n'est pas maximale. Cependant, les inventeurs ont constaté qu'en procédant ainsi, on pouvait obtenir de façon suffisamment fiable une perméabilité magnétique supérieure à 400 000. Ils ont également constaté que les noyaux magnétiques obtenus étaient bien adaptés à la fabrication en série de disjoncteurs différentiels, et, qu'en particulier, ils étaient moins sensibles à l'effet des contraintes de bobinage.

55 A titre d'exemple d'une part, et de comparaison d'autre part, on a fabriqué trois lots A, B et C de 200 noyaux magnétiques toriques géométriquement identiques ($\phi_{\text{int}} = 11 \text{ mm}$, $\phi_{\text{ext}} = 15 \text{ mm}$, hauteur = 10 mm). Les trois lots

ont été fabriqués avec l'alliage $\text{Fe}_{73}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15}\text{B}_8$ (en atomes %), coulé sous forme d'un ruban amorphe de 22 μm d'épaisseur. Après fabrication des ébauches de noyau magnétique, on a déterminé la température T_m qui était de 500°C pendant 1 heure. Le lot A a été recuit à 505°C ($T_m + 5^\circ\text{C}$) pendant 1 heure, conformément à l'art antérieur, le lot B a été recuit à 530°C ($T_m + 30^\circ\text{C}$) pendant 3 heures, conformément à l'invention, et le lot C a été recuit à 555°C ($T_m + 55^\circ\text{C}$) pendant 3 heures, à titre de comparaison. La moyenne et l'écart type des valeurs de perméabilité magnétique ont été déterminées pour chacun des lots, d'une part pour les noyaux nus, et d'autre part pour les noyaux sous boîtier, c'est à dire, soumis à de légères contraintes dues au calage du tore dans son boîtier. Les résultats de l'ensemble des mesures étaient les suivants (dans les trois cas, le rapport B_r/B_m était de 0,5 environ) :

	Noyau nu		Noyau sous boîtier	
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
A	550 000	100 000	480 000	120 000
B	490 000	70 000	490 000	70 000
C	360 000	70 000	360 000	70 000

Ces résultats montrent que, contrairement à ce qu'on observe pour le lot A, la moyenne des valeurs de perméabilité magnétique des noyaux du lot B est peu affectée par la mise sous boîtier et les contraintes qu'elle engendre. Il en est de même pour le lot C. Par contre, alors que la moyenne des valeurs de perméabilité magnétique des noyaux magnétiques sous boîtier des lots A et B sont comparables, la moyenne des valeurs de perméabilité magnétique des noyaux magnétiques sous boîtier du lot C est sensiblement plus faible.

On constate également que les écarts types des valeurs de perméabilité magnétique des noyaux magnétiques, sous boîtier ou non, des lots B et C sont plus faibles que l'écart type des valeurs de perméabilité magnétique des noyaux magnétiques, sous boîtier ou non, du lot A. La différence entre les lots A et B résulte de ce que les noyaux magnétiques du lot B sont moins sensibles aux contraintes mécaniques que les noyaux magnétiques du lot A. Les noyaux magnétiques du lot C sont, à priori moins sensibles aux contraintes mécaniques que les noyaux magnétiques du lot B, mais présentent des perméabilités incompatibles avec l'application.

Il résulte des différences entre les moyennes d'une part, et les écarts type d'autre part, que 23% environ des noyaux du lot A et 80% environ des noyaux du lot C ont une perméabilité magnétique inférieure à 400 000, alors que 13% seulement des noyaux du lot B ont une perméabilité magnétique inférieure à 400 000.

Par ailleurs, parce que la dispersion des propriétés magnétiques des noyaux du lot B est plus faible que celle des noyaux du lot A, et parce que la sensibilité de ces propriétés aux contraintes mécaniques est plus faible pour le lot B que pour le lot A, après bobinage les noyaux magnétiques du lot B sont bien adaptés à l'utilisation dans des disjoncteurs différentiels de classe AC, alors que les noyaux du lot A ne le sont pas de façon fiable. Les noyaux magnétiques du lot C, bien qu'ayant une sensibilité aux contraintes mécaniques théoriquement plus faible que les noyaux du lot B, ne sont pas adaptés à l'utilisation dans des disjoncteurs différentiels, notamment parce qu'ils ont une perméabilité magnétique insuffisante.

Pour certaines applications (par exemple les disjoncteurs différentiels de classe A), il est nécessaire d'utiliser des noyaux magnétiques ayant des cycles d'hystérésis couchés. De tels noyaux peuvent être fabriqués en effectuant au moins un recuit sous champ magnétique. Le recuit sous champ magnétique peut être soit le recuit qui vient d'être décrit et qui est destiné à provoquer la précipitation des nanocristaux, soit un recuit complémentaire effectué entre 350 et 550 °C. Les noyaux ainsi obtenus ont, de la même façon, une sensibilité aux contraintes mécaniques très réduite, ce qui augmente la fiabilité des fabrications en série.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'au moins un noyau magnétique en alliage magnétique doux à base de fer ayant une structure nanocristalline caractérisé en ce que:

- on fabrique avec l'alliage magnétique un ruban amorphe,
- on détermine la température de recuit T_m qui, pour le ruban, conduit à la perméabilité magnétique maximale,
- avec le ruban on fabrique au moins une ébauche de noyau,
- et on soumet l'au moins une ébauche de noyau à au moins un recuit, le dit recuit étant effectué à une température T comprise entre $T_m + 10^\circ\text{C}$ et $T_m + 50^\circ\text{C}$ pendant un temps de maintien t compris entre 0,1 et 10 heures, afin de provoquer la formation de nanocristaux.

EP 0 844 628 A1

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le temps de maintien est compris entre 0,5 et 5 heures.
3. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la température T de recuit est comprise entre $T_m + 20^\circ\text{C}$ et $T_m + 40^\circ\text{C}$.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la composition chimique de l'alliage magnétique doux base fer comprend, en atomes % :

$$\text{Fe} \geq 60 \%$$

$$0,1 \% \leq \text{Cu} \leq 3 \%$$

$$0 \% \leq \text{B} \leq 25 \%$$

$$0 \% \leq \text{Si} \leq 30 \%$$

- au moins un élément pris parmi le niobium, le tungstène, le tantale, le zirconium, le hafnium, le titane, et le molybdène en des teneurs comprises entre 0,1 % et 30 %, le reste étant des impuretés résultant de l'élaboration, la composition satisfaisant en outre les relations :

$$5 \% \leq \text{Si} + \text{B} \leq 30 \%$$

5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que la composition chimique de l'alliage magnétique doux base fer est telle que :

$$15 \% \leq \text{Si} + \text{B} \leq 25 \%$$

6. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que la composition chimique de l'alliage magnétique doux base fer est telle que :

$$0,5 \% \leq \text{Cu} \leq 1,5 \%$$

7. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que la composition chimique de l'alliage magnétique doux base fer est telle qu'il contient au moins un élément pris parmi le niobium, le tungstène, le tantale, le zirconium, le hafnium, le titane, et le molybdène en une teneur comprise entre 2 % et 5 %.

8. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que la composition chimique de l'alliage magnétique doux base fer est telle que :

$$12 \% \leq \text{Si} \leq 17 \%$$

9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que la composition chimique de l'alliage magnétique doux base fer est telle que :

$$0,5 \% \leq \text{Cu} \leq 1,5 \%$$

$$5 \% \leq \text{B} \leq 14 \%$$

$$15 \% \leq \text{Si} + \text{B} \leq 25 \%$$

et la teneur en au moins un élément pris parmi le niobium, le tungstène, le tantale, le zirconium, le hafnium, le titane, et le molybdène est comprises entre 2 % et 4 %.

10. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que au moins un recuit est effectué sous champ magnétique.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 97 40 2396

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
Y	EP 0 612 082 A (YAGI MASAOKI ; TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO (JP)) 24 août 1994	1	H01F41/02 H01F1/153
A	* page 11, ligne 57 - page 12, ligne 8; revendication 1; exemples 4,5; tableau 3 *	2-10	
Y	EP 0 527 233 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 17 février 1993	1	
A	* page 3, ligne 18 - ligne 24; revendications 1,7,9,10,12,13,15,17,18; figures 6,15,16 *	4	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 071 (E-1319), 12 février 1993 & JP 04 275411 A (MITSUI PETROCHEM IND LTD), 1 octobre 1992, * abrégé *	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 071 (E-1319), 12 février 1993 & JP 04 275410 A (MITSUI PETROCHEM IND LTD), 1 octobre 1992, * abrégé *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) H01F
A	UEDA Y ET AL: "PERMEABILITY AND ALPHA-FE PHASE PRECIPITATED IN FE-SI-B-CU-NB AMORPHOUS ALLOYS" IEEE TRANSLATION JOURNAL ON MAGNETICS IN JAPAN, vol. 9, no. 6, 1 novembre 1994, pages 39-46, XP000548724 * page 39, colonne 1 * * page 42, colonne 1 * * page 43, colonne 1, alinéa 2; figures 1-3 *	1,4-9	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 12 janvier 1998	Examineur Decanniere, L
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C02)