

(19)



(11)

EP 1 051 714 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
30.04.2008 Patentblatt 2008/18

(51) Int Cl.:
H01F 1/147 ^(2006.01) **C21D 8/12** ^(2006.01)
C22C 19/03 ^(2006.01)

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
19.12.2001 Patentblatt 2001/51

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP1999/000066

(21) Anmeldenummer: **99906109.6**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 1999/039358 (05.08.1999 Gazette 1999/31)

(22) Anmeldetag: **08.01.1999**

(54) **WEICHMAGNETISCHE NICKEL-EISEN-LEGIERUNG MIT KLEINER KOERZITIVFELDESTÄRKE, HOHER PERMEABILITÄT UND VERBESSERTER KORROSIONSBESTÄNDIGKEIT**

SOFT MAGNETIC NICKEL-IRON ALLOY WITH LOW COERCIVE FIELD STRENGTH, HIGH PERMEABILITY AND IMPROVED RESISTANCE TO CORROSION

ALLIAGE NICKEL-FER MAGNETIQUE MOU A INTENSITE DE CHAMP COERCITIF, A PERMEABILITE PLUS ELEVEE ET A RESISTANCE A LA CORROSION AMELIOREE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE ES FR IT LI PT

(30) Priorität: **30.01.1998 DE 19803598**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.11.2000 Patentblatt 2000/46

(73) Patentinhaber: **ThyssenKrupp VDM GmbH**
58791 Werdohl (DE)

(72) Erfinder:
• **HATTENDORF, Heike**
D-58791 Werdohl (DE)
• **KOLB-TELIEPS, Angelika**
D-58509 Lüdenscheid (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
JP-A- 61 276 946

- **DATABASE WPI Section Ch, Week 9534 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L03, AN 95-261644 XP002102088 & JP 07 166281 A (SUMITOMO SPECIAL METALS CO LTD), 27. Juni 1995**
- **DATABASE WPI Section Ch, Week 9422 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L03, AN 90-222382 XP002102089 & JP 06 045848 B (DENKI JIKI ZAIRYO KENKYUSHO), 15. Juni 1994**
- **R.BOLL: "Weichmagnetische Werkstoffe" 1990, VACUUMSCHMELZE GMBH, HANAU DE XP002102087 siehe Seite 171 - Seite 174**
- **Zeitschrift für angewandte Physik, 32, Heft (3) (1971) 236-241, Hoffmann.**

EP 1 051 714 B2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine weichmagnetische Nickel-Eisen-Legierung.

[0002] Aus dem Buch "Magnetische Werkstoffe und ihre technische Anwendung" von Carl Heck, Hütig Verlag, Heidelberg 1975, S. 349ff ist bekannt, daß für das Material von Anker und Joch bei Relais weichmagnetische Werkstoffe eingesetzt werden.

[0003] Die Hauptforderungen an den Werkstoff sind eine hohe Sättigungsflußdichte, um große magnetische Haltekräfte bei geringer Energie zu erreichen, eine hohe Permeabilität, damit eine kleine magnetische Feldstärke, d.h. ein geringer Erregungsstrom sowie eine hohe Flußdichte im Luftspalt erzeugt werden kann und so eine große Anziehungskraft auf den Anker wirkt. Geringe Koerzitivfeldstärken ermöglichen ein leichtes Öffnen des Relais bei Rückgang des Erregerstromes.

[0004] Neben den magnetischen Anforderungen bestehen an einen Relaiswerkstoff noch die Forderung der Korrosionsbeständigkeit in einem Wechselklimatest, da eine korrekte Funktion des Relais bei jeder Wetterlage erforderlich ist. Diese Forderung kann bei nicht ausreichend korrosionsbeständigen Werkstoffen nur durch zusätzliches Beschichten der fertigen Teile mit einer korrosionsbeständigen Schicht erreicht werden.

[0005] Die Kontaktflächen von Anker und Joch müssen einen möglichst geringen Spalt aufweisen, um eine hohe Permeabilität des magnetischen Kreises aus Joch und Anker zu erreichen. Sie dürfen durch das Schalten des Relais nicht beschädigt werden, da sich dann der Auslösestrom des Relais verändert.

[0006] Ähnliche Anforderungen bestehen auch für andere Form- und Stanzteile aus weichmagnetischen Werkstoffen.

[0007] Die magnetischen Anforderungen an einen Relaiswerkstoff beschreibt die DIN 17405 "Weichmagnetische Werkstoffe für Gleichstromrelais". Die folgende Tabelle 1 zeigt einen Auszug aus der DIN 17405.

Tabelle 1:

Relaiswerkstoffe nach DIN 17405									
Werkstoff		Koerzitivfeldstärke	min. magnetische Induktion in T						Kennzeichnende Legierungsbestandteile
Kurzname	Werkstoffnummer	max. Hc in A/m	bei einer Feldstärke H in A/m						Massenanteil in %
			20	50	100	300	500	4000	
RNi24	1.3911	24	0,20	0,45	0,70	0,90	1,00	1,18	36 Ni
RNi 12	1.3926	12	0,50	0,90	1,10	1,25	1,35	1,45	50 Ni
RNi 8	1.3927	8	0,50	0,90	1,10	1,25	1,35	1,45	50 Ni
RNi 5	2.4596	5	0,50	0,65	0,70			0,75	70 bis 80 Ni, kleine Mengen Cu, Cr, Mo
RNi 2	2.4595	2.5	0,50	0,65	0,70			0,75	

[0008] Die DIN 17745 "Knetlegierungen aus Nickel und Eisen beschreibt die Legierung Ni 48 (Werkstoffnummern 1.3926 und 1.3927) als Ausgangswerkstoffe für die Sorten RNI 12 und RNI 8 (siehe Tabelle 2). Die Legierung Ni 36 (Werkstoffnummer 1.3911) ist der Ausgangswerkstoff für die Sorten RNI 24.

Tabelle 2:

Auszug aus der DIN 17745			
Kurzname	Werkstoffnummer	Zusammensetzung in Masse %	
		Legierungsbestandteile	Zulässige Beimischungen
Ni 48	1.3928 1.3927	Ni min. 48, Fe 49 bis 53	C 0.05, Mn 0.5, Si 0,3
Ni 36	1.3911	ca. 36	

[0009] Bei der Erschmelzung von Nickel-Eisen-Legierungen sind neben den gewünschten Legierungselementen noch Desoxidations- und/oder Entschwefelungselemente wie Mangan, Silizium und Aluminium notwendig. Außerdem lassen sich gewisse minimale Beimengungen von Sauerstoff, Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff, Kalzium, Magnesium, Chrom, Molybdän, Kupfer und Kobalt nicht vermeiden, wenn man diese Legierungen wegen der günstigen Kosten mit üblicher Stahlwerkstechnologie herstellen will. Unter üblicher Stahlwerkstechnologie wird hierbei das Erschmelzen im offenen Lichtbogenofen mit nachfolgender Pfannenmetallurgie und/oder VOD-Behandlung zur Desoxidation, Entschwefelung und Entgasung verstanden. Danach wird der Block bzw. die Stranggußbramme in ein oder zwei Schritten warmverformt bis zu einer Dicke von etwa 4 mm und anschließend an Enddicke kaltverformt ggf. mit Zwischenglühungen. Die magnetischen Eigenschaften verschlechtern sich, wie es z. B. in DE 19612556 A1 beschrieben worden ist, durch Beimengungen an Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel und an nichtmetallischen Einschlüssen. Nichtmetallische Verunreinigungen entstehen aufgrund der erforderlichen Desoxidations- und/oder Entschwefelungsbehandlung der Schmelze vor dem Gießen. Je nach Desoxidations- und/oder Entschwefelungsmittel sind es z.B. Oxide des Kalziums, Magnesiums oder Aluminiums.

[0010] Um diese Schwierigkeit zu vermeiden, werden deshalb weichmagnetische Werkstoffe mit den höchsten Anforderungen nach dem Stand der Technik bisher mit ausgewählt sauberen Einsatzwerkstoffen mit Hilfe der Vakuumtechnologie hergestellt, wie es in der DE-A 3910147 und in der DE-C 1259367 ausdrücklich angegeben wird. Eine andere aus der Literatur bekannte Möglichkeit ist das in DE-A 4105507 beschriebene sehr aufwendige und teure Elektroschlackenumschmelzverfahren unter Vakuum oder Schutzgas von vorher unter Vakuum oder Schutzgas erschmolzenen Blöcken.

[0011] Die JP-A 07166281 betrifft eine magnetische Legierung für Magnetköpfe, bestehend aus Ni und Fe mit Zusätzen von Nd, Pr oder Sm. Hier liegt die Menge an Ni über 78 Gew.-%.

[0012] Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe besteht darin, ein Verfahren zur Erschmelzung einer weichmagnetischen Eisen-Nickel-Legierung bereitzustellen, das den beschriebenen Anforderungen an die magnetischen Eigenschaften, an die Korrosions- und an die Verschleißbeständigkeit genügt.

[0013] Gelöst wird diese Aufgabe durch die Merkmale des ersten Patentanspruchs.

[0014] Vorteilhafte Weiterbildungen des Erfindungsgegenstandes sind den zugehörigen Unteransprüchen zu entnehmen.

[0015] Die Legierung wird vorzugsweise durch Stahlwerkstechnologie, d.h. durch Erschmelzung im offenen Lichtbogen mit nachfolgender Pfannenmetallurgie und/oder VOD-Behandlung (Vacuum-Oxidation-Decarburization) zur Desoxidation, Entschwefelung und Entgasung erzeugt. Danach wird der Block bzw. die Stranggußbramme in ein oder zwei Schritten warmverformt bis zu einer Dicke von etwa 4 mm und anschließend an Enddicke kaltverformt ggf. mit Zwischenglühungen zur Einstellung der für die Herstellung von Teilen aus diesem Band benötigten Härte.

Im Anschluß an die Herstellung von Teilen aus dieser Legierung und dem Glühen dieser Teile bei Temperaturen zwischen 800 und 1150 °C können mit diesen Teilen Koerzitivfeldstärken von weniger als 8 A/m erreicht werden.

[0016] Bevorzugte Anwendungsfälle der erfindungsgemäßen Legierung sind u.a. Relaissteile, wie Joche und Anker.

[0017] Darüber hinaus ist die erfindungsgemäße Eisen-Nickel-Legierung noch für folgende weitere Anwendungsfälle sinnvoll einsetzbar:

- Ventildeckel und Ventiltöpfe von Magnetventilen
- Joche bzw. Polstücke bzw. Polschuhe bzw. Polbleche und Anker von Halte- und Elektromagneten
- Spulenkern und Statoren von Schrittschaltmotoren sowie Rotoren und Statoren von Elektromotoren
- Form- und Stanzteile von Sensoren, Positionsgebern und -aufnehmern
- Magnetköpfe und Magnetkopfabschirmungen

- Abschirmungen, wie z. B. Motorabschirmungen, Abschirmbecher für Anzeigeeinstrumente und Abschirmungen für Kathodenstrahlröhren.

[0018] Aus einem mit Stahlwerkstechnologie hergestelltem Band von 1,2 mm Dicke wurden flache Proben ausgestanzt, gereinigt, einer Glühbehandlung von 1080°C/4 Stunden unter Wasserstoff unterzogen und danach im Ofen bis 300°C abgekühlt. An diese Proben wurde der in DIN 50017 beschriebene Klimatest mit 28 Zyklen von 8 Stunden bei 55°C/90 bis 96% Luftfeuchtigkeit und 16 Stunden bei 25°C und 95 bis 99% Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Es wurden Legierungen mit Nickelgehalten von 36 Masse % bis 81 Masse % und teilweise Zusätzen wie Chrom, Kupfer und/oder Molybdän untersucht (siehe Tabelle 3). Die Legierungen mit einem Nickelgehalt kleiner gleich 55 Masse % zeigen nach Ende dieses Wechselklimatestes alle deutlich stärkere Korrosionserscheinungen auf der Oberfläche als die Legierungen mit Nickelgehalten von mehr als 75%.(B. Gehrman, H. Hattendorf, A. Kolb-Telieps, W. Kramer, W. Möttgen, in Material and Corrosion 48, 535-541 (1997)) und erfüllen so nicht die oben beschriebenen Anforderungen für einen Relaiswerkstoff an die Korrosionsbeständigkeit ohne zusätzliche korrosionsverbessernde Maßnahmen. Die von der DIN 17405 geforderten magnetischen Eigenschaften wurden dagegen erfüllt, wie die in Tabelle 3 beispielhaft angegebenen Koerzitivfeldstärken Hc darlegen (Stand der Technik).

Tabelle 3

Legierung	Zusammensetzung in Masse %							Hc in A/m	max. Hc nach DIN 17405
	Fe	Ni	Mo	Cr	Cu	Mn	Si		
Fe-36Ni	62,90	36,50	0,01	0,03	0,03	0,27	0,18	4,2	24
Fe-40Ni	58,35	40,75	0,02	0,05	0,04	0,50	0,18	4,7	
Fe-41 Ni	58,50	40,65	0,01	<0,01	0,04	0,47	0,21	3,2	
Fe-45Ni	54,25	44,70	0,02	0,02	0,02	0,58	0,28	2,5	
Fe-47Ni-6Cr	45,85	47,30	<0,01	6,04	0,01	0,21	0,26	3,8	
Fe-48Ni	51,70	47,50	0,04	0,03	0,02	0,41	0,20	2,4	8
Fe-50Ni	48,85	50,70	0,01	0,04	0,03	0,21	0,05	3,5	8
Fe-55Ni	43,70	55,45	0,06	0,06	0,05	0,42	0,14	12,5	
Fe-76Ni Cr Cu	16,05	75,95	0,10	2,00	4,96	0,60	0,22	0,87	2,5
Fe77Ni-Ti, Nb	14,80	77,30	0,01	0,10	4,50	0,49	0,24	2,4	2,5
Fe-77Ni-Mo, Cu	13,85	77,15	3,45	0,10	4,47	0,53	0,33	0,85	2,5
Fe-80Ni-Mo	13,95	80,10	4,75	0,05	0,09	0,50	0,33	0,44	2,5
Fe-81Ni-Mo	12,45	81,50	5,27	0,03	0,05	0,43	0,13	1,23	2,5

[0019] In den korrodierten Stellen dieser Proben wurde nach Ende des Wechselklimatestes mittels REM/EDX Schwefel gefunden.

[0020] Die erfindungsgemäße Verbesserung des Korrosionsverhaltens wird überraschenderweise durch eine Entschwefelung der korrosionsanfälligeren Nickel-Eisen-Legierungen mit einem Nickelgehalt von 35 Masse % bis 65 Masse % mit Cer erreicht. Dabei wird dies vorzugsweise mit einem Mischmetall aus den im chemischen Verhalten sehr ähnlichen Seltenen Erden Cer und/oder Lanthan und/oder Praseodym und/oder Neodym durchgeführt. Um sämtlichen Schwefel sicher abzubinden, müssen ausreichend Seltene Erden-Atome vorhanden sein. Geht man von der Bildung z.B. des Cersulfids mit dem größten Cer Anteil CeS aus, so ist das der Fall, wenn mehr Cer Atome als Schwefelatome in der Legierung vorhanden sind.

[0021] Danach muß der Cergehalt in Masse % mindestens um den Faktor 4,4 größer sein als der Schwefelgehalt in Masse %, um eine vollständige Abbindung des Schwefels durch Cer zu erreichen. Entsprechendes gilt für die anderen Seltenen Erden Lanthan, Praseodym und/oder Neodym und für den Summengehalt an Seltenen Erden.

[0022] Wie vorher schon erwähnt, kann der Zusatz eines so starken Desoxidations- und Entschwefelungsmittels wie beispielsweise Cer durch die im Material verbliebenen Reaktionsprodukte die magnetischen Eigenschaften beeinträchtigen (A. Hoffmann, Über den Einfluß von verschiedenen Desoxidationselementen auf die Verformung und die Anfangspermeabilität von Ni-Fe-Legierungen, Z. angew. Physik 32, Seite 236 bis 241). Überraschenderweise läßt sich die

EP 1 051 714 B2

Zugabe an Seltenen Erden so dosieren, daß die magnetischen Werte von Permeabilität und Koerzitivfeldstärke im Rahmen der üblichen Schwankungsbreite der nach dem Stand der Technik erschmolzenen Chargen liegen.

[0023] Es ist bekannt, daß Desoxidationsrückstände aus den Kontaktflächen des Relais herausbrechen, zwischen diesen Flächen liegen bleiben und durch ihre z. B. bei oxidischen Rückständen größere Härte beim weiteren Schalten des Relais die feingeschliffenen Kontaktflächen zerstören können. Deshalb dürfen die Relaiswerkstoffe nur einen sehr geringen Gehalt an nichtmetallischen Einschlüssen nach DIN 50602 (Verfahren M) aufweisen. Darum müssen auch bei der Desoxidation mit Cer bzw. einem Mischmetall aus den seltenen Erden Cer, Lanthan, Praseodym, Neodym die maximalen Größenwerte der sulfidischen Einschlüsse in Strichform SS kleiner 0.1 bzw. 1.1, die maximalen Größenwerte deroxidischen Einschlüsse in aufgelöster Form OA (Aluminiumoxide) kleiner 2.2 bzw. 3.2 bzw. 4.2, die maximalen Größenwerte der oxidischen Einschlüsse in Strichform OS (Silikate) kleiner 5.2 bzw. 6.2 bzw. 7.2 und die maximalen Größenwerte der oxidischen Einschlüsse in globularer Form OG kleiner 8.2 bzw. 9.2 sein.

[0024] Als Beispiel wurde mit Stahlwerkstechnologie im 30 t Lichtbogenofen eine Nickel-Eisen-Legierung mit ca. 48 % Nickel und geringfügigen Zusätzen an Mangan und Silizium erschmolzen (Chargen E5407 und E0545) und mit Chargen einer sehr ähnlicher Zusammensetzung, aber ohne den Zusatz von Seltenen Erden; die dem Stand der Technik entsprechen, (Chargen T4392, T5405 und T5406) verglichen. Die genauen Zusammensetzungen zeigt die Tabelle 4.

Tabelle 4: Zusammensetzung der Chargen nach dem Stand der Technik (T) und der erfindungsgemäßen Chargen (E). Alle Angaben sind in Masse %.

Element	Stand der Technik						erfindungsgemäße Zusammensetzungen		Grenzwerte
Charge	T2536	T5477	T5488	T4392	T4505	T5406	E5407	E0545	
Ni	47,45	47,5	47,85	47,7	47,45	47,9	47,65	47,65	
Mn	0.40	0,40	0,36	0.38	0.40	0.38	0.39	0,41	max. 0,5
Si	0.19	0,19	0,22	0,20	0,14	0.15	0,14	0.22	max. 0,3
Al	0,005	0,005	0,007	0,009	0,007	0.008	0,005	0,005	max. 0,010
Mg	0,001	0,0003	0,0008	0,0001	0,0001	0,0002	0,0006	0,0008	max. 0,002
Ca		0,0004	0,0004	0,0003	0,0001	0,0002	0,0002	0,0003	max. 0,002
Cer	-	-	-	-	-	-	0,014	0,011	
La	-	-	-	-	-	-	0,008	0,005	
Pr	-	-	-	-	-	-	0,001	0,001	
Nd	-	-	-	-	-	-	0,003	0,003	
Summe seltener Erden	-	-	-	-	-	-	0,026	0,020	max. 0,050
S	0,0020	0,0012	0,0007	0,0012	0,0008	0,0010	0,0010	0,0022	max. 0,0040
4,4*S							0,0044	0,0088	
O		0.0020	0.0010	0.0015	0,0020	0.0020	0.0020	0,0025	max. 0,0040
N				0,0010	0,0010	0.001	0,0010	0,0010	
C	0,011	0.009	0,004	0,013	0,012	0.009	0,007	0,016	max. 0,05
P	0,002	0,002	0,002	0.002	0,002	0,002	0.002	0,003	
Cr	0,03	0,03	0,03	0.04	0,04	0.04	0,05	0,02	
Mo	0,05	0,09	0,13	0,10	0,14	0,05	0.04	0,08	
Cu	0.06	0,06	0,04	0.10	0,05	0,05	0,05	0,15	
Co	0,04	0.02	0,01	0.04	0,02	0,02	0.02	0.03	
B	-	-	-	0.001	0.001	0,001	0.001	-	

EP 1 051 714 B2

[0025] Geringfügige Mengen an Bor können zur Verbesserung der Stanzbarkeit zugegeben werden, wie es bei den Chargen T4392, T5405, T5406 und E5407 erfolgt ist. Die Menge des Cergehaltes in Masse % in den erfindungsgemäßen Charge E5407 und E0545 ist um mehr als den Faktor 4,4 größer als der Schwefelgehalt in Masse %.

[0026] Nach der Erschmelzung erfolgte eine Block- und anschließend eine Warmbandwalzung an etwa 4 mm und eine anschließenden Kaltumformung bis an Enddicke 1,0 mm.

[0027] Daraus wurden runde Proben mit einem Durchmesser von 25,5 mm gestanzt. Dies gilt für alle Chargen bis auf E0545. Hier wurde ein Stück von ca. 15 mm x 15 mm x 5 mm aus einer Gußprobe verwendet, dessen Flächen feingeschliffen wurden. Alle Proben wurden gereinigt und ein Teil der Proben wurde einer Glühbehandlung von 970°C/ 6 Stunden unter Wasserstoff unterzogen und danach im Ofen bis unterhalb von 300°C abgekühlt. Der zweite Teil der Proben wurde einer Glühbehandlung von 1030°C/2 Stunden unter Wasserstoff unterzogen und danach im Ofen bis unterhalb von 300°C abgekühlt. Alle Proben sind dem verkürzten Klimatest von 2 Tagen mit einem Temperatur/Feuchtigkeitswechsel im Rhythmus von 3 Stunden von 25°C und 55% Luftfeuchtigkeit auf 55°C und 98% Luftfeuchtigkeit unterzogen worden. Die Proben lagen dabei einzeln flach in Glasschalen, so daß auf der Unterseite noch die verschärften Bedingungen einer Spaltkorrosion herrschten. Das Ergebnis zeigt Tabelle 5.

Tabelle 5:

Klimatestergebnisse			
Charge	Nach verkürztem Klimatest: Proben mit Korrosionsansätzen/ Gesamtzahl der getesteten Proben		Bemerkungen
	970°C/6 Stunden	1030°C/2 Stunden	
T5405	10/10	10/10	Beidseitig, mehrere eindeutige Punkte pro Probe
T5406	10/10	10/10	Beidseitig, mehrere eindeutige Punkte pro Probe
E5407	0/10	0/10	
E0545	0/1		

[0028] Bei den erfindungsgemäßen Charge E5407 und E0545 war keine Korrosion zu finden, während bei den beiden Vergleichschargen T5405 und T5406 sich bei jeder Probe auf beiden Seiten Korrosionspunkte fanden.

[0029] Der Zusatz eines so starken Desoxidations- und Entschwefelungsmittels wie Cer kann, wie vorher beschrieben, durch die im Material verbliebenen Reaktionsprodukte die magnetischen Eigenschaften beeinträchtigen. Überraschenderweise liegen die magnetischen Werte von Permeabilität und Koerzitivfeldstärke, die die erfindungsgemäßen Chargen E5407 und E0545 zeigen, im Rahmen der üblichen Schwankungsbreite der nach dem Stand der Technik erschmolzenen Chargen, wie die Tabelle 6 zeigt.

Tabelle 6:

Magnetische Werte von Chargen nach dem Stand der Technik (T) und der erfindungsgemäßen Chargen (E) gemessen an Proben von 1 mm Dicke nach einer Glühung von 1080°C/4h unter Wasserstoff und einer Abkühlung im Ofen bis 450°C. Die Zusammensetzung der Chargen zeigt Tabelle 4.										
Werkstoff		Koerzitivfeldstärke	min. magnetische Induktion in T						Statische Werte	
Kurzname	Werkstoffnummer	Hc in A/m	bei einer Feldstärke H in A/m						μ ₄	μ _{max}
			20	50	100	300	500	4000		
RNi 24	1.3911	<24	0,20	0,45	0,70	0,90	1,00	1,18		
RNi 12	1.3926	<12	0,50	0,90	1,10	1,25	1,35	1,45		
RNi 8	1.3927	<8	0,50	0,90	1,10	1,25	1,35	1,45		
	Charge									
	E5407	4,2	1,02	1,12	1,18	1,31	1,50	1,56	10200	97800
	E0545	2,6							11690	133770
	T2536	1,9							8000	179600
	T4392	3,8	1,07	1,16	1,22	1,36	1,44	1,54	5000	154700
	T5405	2,5	1,06	1,14	1,20	1,32	1,41	1,57	9200	142100

EP 1 051 714 B2

(fortgesetzt)

Werkstoff		Koerzitivfeldstärke	min. magnetische Induktion in T						Statische Werte	
Kurzname	Werkstoffnummer	Hc in A/m	bei einer Feldstärke H in A/m						μ_4	$\mu_{\max}$
			20	50	100	300	500	4000		
	T5406	2,1	1,06	1,14	1,20	1,33	1,42	1,53	10000	158900
	T5477	2,76	1,08	1,17	1,21	1,34	1,42	1,53	8200	135100
	T5488	5,21	1,09	1,20	1,35	1,40	1,46	1,54	2600	99850

[0030] Als zweites wurden zwei Chargen mit der in Tabelle 7 angegebenen Zusammensetzung gemäß Stand der Technik in ihren Eigenschaften bei der Block- und der Warmbandwalzung betrachtet.

[0031] Die beiden Chargen unterscheiden sich im wesentlichen nur durch den unterschiedlichen Gehalt an Seltenen Erden.

Tabelle 7

Element			Grenzwerte
Charge	T0626	T0624	
Ni	36,2	36,45	
Mn	0,25	0,26	max.0,5
Si	0,20	0,19	max. 0.3
Al	0,009	0,009	max.0,010
Mg	0,0030	0,003	max.0,002
Ca			max. 0,002
Cer	0,029	0.001	
La	0,017		
Pr	0,002		
Nd	0,006		
Summe Seltene Erden	0,054	0,002	max. 0,050
S	0,002	0,002	max. 0,0040
O	0,0050	0,0020	max. 0,0040
N	0,0025	0,0020	
C	0,004	0,009	max. 0,05
P	0,002	0,002	
Cr	0,04	0,01	
Mo	0,06	0,06	
Cu	0,05	0,09	
Co	0,05	0,03	
B	-	-	

[0032] Bei der Charge T0626 mit einem Summengehalt an Seltenen Erden von 0,054% bildeten sich bei der Warmformgebung Risse und der Block war danach Schrott. Ein so hoher Gehalt an Seltenen Erden führt zu einem schlechteren Warmformgebungsverhalten. Die Charge T0624 ließ sich dagegen sowohl an Block als auch an Warmband mit einer Dicke von ca. 4 mm walzen. Da sich die Seltenen Erden chemisch ähnlich verhalten, ist erfindungsgemäß der Gehalt der Summe der Seltenen Erden Cer, Lanthan, Praseodym, Neodym auf maximal 0,05 Masse % zu begrenzen, um Warmformgebungsprobleme zu vermeiden.

[0033] Tabelle 8 zeigt die Untersuchung des Gehaltes an nichtmetallischen Einschlüssen nach DIN 50602 an verschiedenen Chargen nach dem Stand der Technik (T) und den erfindungsgemäßen Chargen (E).

Tabelle 8

Werkstoff	Reinheitsgrad nach DIN 50602: Maximaler Größenwert (Verfahren M)			
Charge	SS	OA	OS	OG
Grenzwerte	0.1 bzw. 1.1	2.2 bzw. 3.2 bzw. 4.2	5.2 bzw. 6.2 bzw. 7.2	8.2 bzw. 9.2
E5407	k. B.	2.1	k. B.	8.0
E0545	k. B.	2.2	k. B.	8.1
T4392	k. B.	2.2	k. B.	8.0
T5405	k. B.	2.0	k. B.	8.0
T5406	k. B.	2.2	k. B.	8.0
T5477	k. B.	2.1	k. B.	8.1
T5488	k. B.	2.0	k. B.	8.0
T2536	k. B.	2.7	k. B.	k.B

[0034] Die Charge T2536 hat bei den oxidischen Einschlüssen in Strichform einen maximalen Größenwert von 2.7 (Verfahren M). Dieser Wert ist für den Einsatz dieser Charge als Werkstoff für Relasteile zu hoch. Er führt zu einem Verschleiß an den Kontaktflächen des Relais und hat den Verlust der Funktionsfähigkeit des Relais zur Folge. Der Gehalt an nichtmetallischen Einschlüssen wird deshalb erfindungsgemäß wie folgt begrenzt:

[0035] Die maximalen Größenwerte nach DIN 50602 der sulfidischen Einschlüsse in Strichform SS sind kleiner gleich 0.1 bzw. 1.1, die maximalen Größenwerte nach DIN 50602 der oxidischen Einschlüsse in aufgelöster Form OA (Aluminiumoxide) kleiner gleich 2.2 bzw. 3.2 bzw. 4.2, die maximalen Größenwerte nach DIN 50602 der oxidischen Einschlüsse in Strichform OS (Silikate) kleiner gleich 5.2 bzw. 6.2 bzw. 7.2 und die maximalen Größenwerte nach DIN 50602 der oxidischen Einschlüsse in globularer Form OG kleiner gleich 8.2 bzw. 9.2. Alle anderen in Tabelle 8 aufgelisteten Chargen erfüllen die Bedingungen für den Gehalt an nichtmetallischen Einschlüssen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erschmelzung einer weichmagnetischen Eisen-Nickel-Legierung mit einem Nickelgehalt von 36 bis 65 Masse-% und einer oder mehreren der Seltenen Erden Cer, Lanthan, Praseodym, Neodym sowie erschmelzungsbedingten Verunreinigungen durch Erschmelzen der Legierung im offenen Lichtbogenofen mit nachfolgender Pfannenmetallurgie und/oder VOD-Behandlung zur Desoxidation. Entschwefelung und Entgasung, wobei die Summe der Seltenen Erden zwischen 0,003 und 0,05 Masse-% liegt die Legierung als Desoxidations- und/oder Entschwefelungszusätze max. 0,5 Masse-% Mangan, max. 0,6 Masse-% Silizium und Beimischungen von max. 0,002 Masse-% Magnesium, max. 0,002 Masse-% Kalzium, max 0,010 Masse-% Aluminium, max. 0,004 Masse-% Schwefel, max 0,004 Masse-% Sauerstoff und weitere erschmelzungsbedingte Beimengungen in geringen Mengen enthält, und der summenmäßige Anteil an Seltenen Erden Cer, Lanthan, Praseodym und Neodym in Masse-% mindestens um den Faktor 4,4 größer ist, als der Gehalt an Schwefel in Masse-%.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** in die erschmolzene Legierung folgende Parameter eingestellt werden:

- die maximalen Größenwerte der sulfidischen Einschlüsse in Strichform liegen unterhalb 0,1 bzw. 1,1
- die maximalen Größenwerte der oxidischen Einschlüsse in aufgelöster Form OA (Aluminiumoxide) liegen unterhalb von 2,2 bzw. 3,2 bzw. 4,2
- die maximalen Größenwerte der oxidischen Einschlüsse in Strichform OS (Silikate) liegen unterhalb von 5,2 bzw. 6,2 bzw. 7,2
- die maximalen Größenwerte der oxidischen Einschlüsse in globularer Form OG liegen unterhalb von 8,2 bzw. 9,2

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach Herstellung von Teilen aus dieser Le-

gierung und dem Glühen dieser Teile bei Temperaturen zwischen 800°C und 1150°C Koerzitivfeldstärken von weniger als 8 A/m erreicht werden.

5 Claims

1. A method of melting a soft magnetic iron-nickel alloy comprising a nickel content of 35 to 65 % by mass and one or more of the rare earths cerium, lanthanum, praseodymium, neodymium as well as melting dependent impurities by melting the alloy in the open arc furnace with subsequent ladle metallurgy and/or vacuum oxygen decarburizing treatment for deoxidation, desulphurization and degassing, wherein the sum of the rare earths is comprised between 0.003 and 0.05% by mass, the alloy contains as deoxidation and/or desulphurization additions maximum 0.5% by mass manganese, maximum 0.5% by mass silicon and admixtures of maximum 0.002% by mass magnesium, maximum 0.002% by mass calcium, maximum 0.010% by mass aluminium, maximum 0.004% by mass sulphur, maximum 0.004% by mass oxygen and small quantities of other admixtures depending on the melting, and the total portion of the rare earths cerium, lanthanum, praseodymium, neodymium in % by mass is greater by at least the factor 4.4 than the sulphur content in % by mass.
2. A method according to claim 1, **characterized in that** the following parameters are set in the molten alloy:
 - the maximum dimensional values of the sulphured inclusions in form of lines are beneath 0.1 or 1.1
 - the maximum dimensional values of the oxidic inclusions in dissolved form OA (aluminium oxides) are beneath 2.2 or 3.2 or 4.2
 - the maximum dimensional values of the oxidic inclusions in form of lines OS (silicates) are beneath 5.2 or 6.2 or 7.2
 - the maximum dimensional values of the oxidic inclusions in globular form OG are beneath 8.2 or 9.2.
3. A method according to claim 1 or 2, **characterized in that** after the production of parts made of this alloy and the annealing of these parts at temperatures comprised between 800°C and 1150°C coercive field strengths of less than 8 A/m are obtained.

Revendications

1. Procédé d'élaboration d'un alliage fer-nickel magnétique mou comprenant une teneur en nickel de 35-65 % en poids et une ou plusieurs des terres rares cérium, lanthane, praséodyme, néodyme ainsi que des impuretés résultant de l'élaboration, par l'élaboration de l'alliage dans un four à arc ouvert suivie d'une métallurgie de poche et/ou d'un traitement de décarburation par l'oxygène sous vide pour la désoxydation, la désulfuration et le dégazage, la somme des terres rares étant comprise entre 0,003 et 0,05 % en poids, l'alliage comprenant en tant que des additions désoxydantes et/ou désulfurantes max. 0,5 % en poids de manganèse, max. 0,5 % en poids de silicium et des additions de max. 0,002 % en poids de magnésium, max. 0,002 % en poids de calcium, max. 0,010 % en poids d'aluminium, max. 0,004 % en poids de soufre, max. 0,004 % en poids d'oxygène et de petites quantités d'autres additions résultant de l'élaboration et la portion totale des terres rares cérium, lanthane, praséodyme et néodyme en % en poids étant plus grande d'au moins le facteur 4,4 que la teneur en soufre en % en poids.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**on détermine les paramètres suivants dans l'alliage élaboré :
 - les valeurs maximales de dimension des inclusions sulfurées sous forme de ligne sont inférieures à 0.1 respectivement 1.1
 - les valeurs maximales de dimension des inclusions oxydiques sous forme dissoute OA (oxyde d'aluminium) sont inférieures à 2.2 respectivement 3.2 respectivement 4.2
 - les valeurs maximales de dimension des inclusions oxydiques sous forme de ligne OS (silicates) sont inférieures à 5.2 respectivement 6.2 respectivement 7.2
 - les valeurs maximales de dimension des inclusions oxydiques sous forme globulaire OG sont inférieures à 8.2 respectivement 9.2.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'**après avoir fabriqué des parts en cet alliage et après avoir recuit ces parts aux températures comprises entre 800°C et 1150°C on obtient des intensités de champ coercitif de moins de 8A/m.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 19612556 A1 [0009]
- DE 3910147 A [0010]
- DE 1259367 C [0010]
- DE 4105507 A [0010]
- JP 07166281 A [0011]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **CARL HECK.** Magnetische Werkstoffe und ihre technische Anwendung. Hütig Verlag, 1975, 349ff [0002]
- **B. GEHRMANN; H. HATTENDORF; A. KOLB-TELIEPS; W. KRAMER; W. MÖTTGEN.** *Material and Corrosion*, 1997, vol. 48, 535-541 [0018]
- **A. HOFFMANN.** Über den Einfluß von verschiedenen Desoxidationselementen auf die Verformung und die Anfangspermeabilität von Ni-Fe-Legierungen, *Z. angew. Physik*, vol. 32, 236-241 [0022]