

(19)



(11)

EP 2 416 329 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
08.02.2012 Patentblatt 2012/06

(51) Int Cl.:
H01F 1/153 (2006.01) H01F 41/02 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **10172135.5**

(22) Anmeldetag: **06.08.2010**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME RS

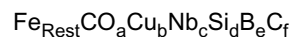
(72) Erfinder: **Petzold, Jörg, Dr.**
63796, Kahl (DE)

(74) Vertreter: **Moore, Joanne Camilla**
Schweiger & Partner
Karlstraße 35
80333 München (DE)

(71) Anmelder: **Vaccumschmelze Gmbh & Co. KG**
63450 Hanau (DE)

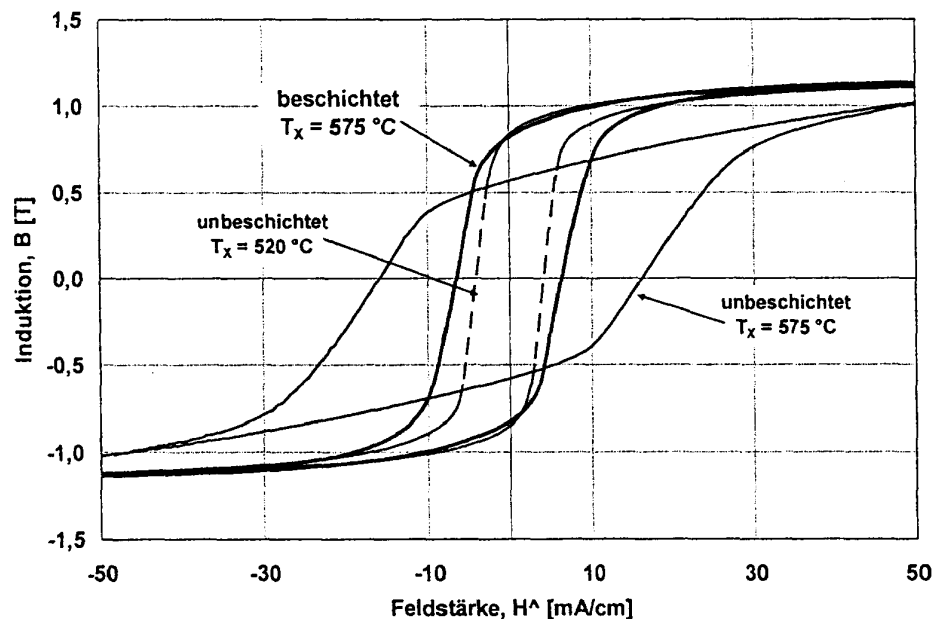
(54) **Magnetkern für Niederfrequenzanwendungen und Verfahren zur Herstellung eines Magnetkerns für Niederfrequenzanwendungen**

(57) Es wird ein Magnetkern für Niederfrequenzanwendungen aus einem spiralförmig aufgewickelten, weichmagnetischen, nanokristallinen Band bereitgestellt, wobei das Band im Wesentlichen die Legierungszusammensetzung



aufweist, worin a, b, c, d, e und f in Atomprozent angegeben sind und $0 \leq a \leq 1$; $0,7 \leq b \leq 1,4$; $2,5 \leq c \leq 3,5$; $14,5 \leq d \leq 16,5$; $5,5 \leq e \leq 8$ und $0 \leq f \leq 1$ gilt und Kobalt ganz oder teilweise durch Nickel ersetzt sein kann, wobei der Magnetkern eine Sättigungsmagnetostraktion λ_s mit $\lambda_s < 2$ ppm, eine Anfangspermeabilität μ_1 von $\mu_1 > 100\,000$ und eine Maximalpermeabilität μ_{max} mit $\mu_{\text{max}} > 400\,000$ aufweist und auf den Oberflächen des Bandes eine versiegelnde Beschichtung aus Metalloxid angeordnet ist.

Fig. 6



EP 2 416 329 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Magnetkern für Niederfrequenzanwendungen aus einem spiralförmig aufgewickelten, weichmagnetischen, nanokristallinen Band, der insbesondere für den Einsatz in Fehlerstromschutzschaltern (FI-Schaltern) geeignet sein soll.

[0002] Fehlerstromschutzschalter dienen dem Schutz von Personen und Einrichtungen gegen elektrischen Stromschlag. Entsprechend der Norm DIN EN 61008/DIN VDE 0664 muss die Energie zur Betätigung des Auslösers, der die Abschaltung hervorruft, ausschließlich durch den Fehlerstrom geliefert werden. Für den Geräteschutz sind Auslöseströme von 300 mA, 500 mA oder 1000 mA typisch. Für den Personenschutz darf der Auslösestrom dagegen 30 mA nicht überschreiten. Spezielle Personenschutzschalter besitzen sogar Auslöseschwellen von 10 mA. Nach der Norm müssen die Schalter im Bereich zwischen -5°C und 80°C einwandfrei arbeiten. Bei Schaltern mit erhöhten Anforderungen liegt der Arbeitsbereich zwischen -25°C und 100°C.

[0003] Man unterscheidet wechselstromsensitive und pulsstromsensitive FI-Schalter.

[0004] Wechselstromsensitive FI-Schalter müssen die geforderte Empfindlichkeit bei sinusförmigen Fehlerströmen aufweisen. Sie müssen sowohl bei plötzlich als auch bei langsam ansteigenden Fehlerströmen zuverlässig auslösen, was gewisse Anforderungen an das Wirbelstromverhalten des Materials stellt. In diesem Fall wird der Fehlerstromwandler bipolar angesteuert. Im Fehlerstromfall muss dessen Sekundärspannung zumindest ausreichen, um das Magnetsystem des Auslösers auszulösen. Für eine platzsparende Auslegung des Wandlerkerns wird ein Material benötigt, das bei der Arbeitsfrequenz von typischerweise 50 Hz eine möglichst hohe Permeabilität aufweist. Da mit der R-Schleife (runde Form der Hystereseschleife) sowohl im Bereich der Anfangspermeabilität als auch bei der Feldstärke der Maximalpermeabilität sehr hohe 50-Hz-Permeabilitätswerte realisierbar sind, hat sich diese weitgehend für ausschließlich wechselstromsensitive FI-Schalter durchgesetzt. Der optimale Arbeitspunkt liegt dabei im Bereich der Maximalpermeabilität oder etwas darüber.

[0005] Pulsstromsensitive FI-Schalter müssen darüber hinaus auch bei ein- oder zweiweggleichgerichteten Strömen mit und ohne Phasenanschnitt und mit überlagertem Gleichstromanteil unabhängig von der Stromrichtung zuverlässig auslösen. Wegen der hohen Remanenzinduktion besitzen Wandler mit runder Schleife nur einen kleinen unipolaren Induktionshub, wodurch die gelieferte Auslösespannung bei pulsformigen Fehlerströmen zu klein sein kann. Dies führt zum vermehrten Einsatz von Wandlerkernen mit flacher Schleife, die zwar einen hohen unipolaren Induktionshub, aber gleichzeitig deutlich niedrigere Permeabilitäten als solche mit runder Schleife besitzen.

[0006] Um im geforderten Fehlerstrombereich ein zuverlässiges Auslöseverhalten zu erzielen, sollte die vom Wandlerkern aufzubringende Auslöseleistung möglichst hoch sein. Die wesentlichen Einflussfaktoren sind hierfür die Geometrie des Kerns sowie die magnetischen Werkstoffeigenschaften in Kombination mit der technologischen Veredelung des Materials beispielsweise durch eine Wärmebehandlung.

[0007] Einzelheiten zu Wandlerwerkstoffen für wechselstrom- und pulsstromsensitive FI-Schalter sind in verschiedenen Veröffentlichungen dargelegt, beispielsweise in A. Winkler, H. Zürneck, M. Emsermann: "Auslöse- und Langzeitverhalten von Fehlerstrom-Schutzschaltern", hsg. Schriftenreihe von der Bundesanstalt für Arbeitsschutz, Fb 531 (1988); F. Pfeifer, H. Wegerle: "Werkstoffe für pulssensitive Fehlerstromschutzschalter", Berichte der Arbeitsgemeinschaft Magnetismus, Bd. 1 (1982), S. 120-165; "Ringbandkerne für pulsstromsensitive Fehlerstromschutzschalter", Firmenschrift PW-002 der Vacuumschmelze GmbH sowie H. Rösch: "Siemens Energietechnik", 3, Heft 6, S. 208-211 (1981).

[0008] In früheren Jahren kamen fast ausschließlich Summenstromwandler aus NiFe-Legierungen zum Einsatz. Dabei eigneten sich die hochpermeablen 75-80prozentigen NiFe-Werkstoffe (auch "µ-Metall" oder "Permalloy" genannt) mit runder oder flacher Schleife besonders gut für empfindliche Personenschutzschalter. Diese Werkstoffe besitzen eine Sättigungsinduktion von ca. 0,8 T und erreichen Maximalpermeabilitäten von 300.000 und mehr. Allerdings sind die dynamischen Eigenschaften zur Übertragung des Oberwellenanteils bei nichtsinusförmigen Fehlerströmen nicht ideal. Ursachen sind die relativ hohen Banddicken von 50 bis 150 µm und der relativ niedrige spezifische Widerstand von 0,5 µΩm ≤ ρ ≤ 0,6 µΩm. Außerdem benötigt die Einstellung eines entsprechenden Verhaltens des Temperaturkoeffizienten einen kostentreibenden Aufwand bei der Wärmebehandlung.

[0009] Seit Kurzem haben sich in pulsstromsensitiven FI-Schaltern auch nanokristalline FeCuNbSiB-Werkstoffe durchgesetzt. Wichtige Vorteile sind die hohe Sättigungsinduktion von ca. 1,2 T, die hervorragende Linearität der F-Schleife (flache Hystereseschleife) von μ_4/μ_{15} 0,65-0,95 bei einem weiträumig einstellbaren µ-Niveau von mehr als 100.000. Daneben weisen diese Werkstoffe hervorragende dynamische Eigenschaften auf, die sich auf eine geringe Banddicke von 15-30 µm und einen vergleichsweise hohen spezifischen Widerstand von 1,1 µΩm ≤ ρ ≤ 1,3 µΩm zurückführen lassen. Auf derartige Werkstoffe bezieht sich die DE 42 10 748 C1.

[0010] Für wechselstromsensitive Wandlerkerne mit R-Schleife aus nanokristallinen Legierungen offenbart die EP 0 392 204 B1 ein relativ niedriges, einem günstigen Frequenzgang entgegenkommendes Remanenzverhältnis von B_R/B_S = 40-70%, eine gute Temperaturkonstanz der Permeabilität sowie μ_{10} = 398.000. Die EP 1 710 812 A1 bezieht sich auf die gleiche Legierung und beansprucht eine feldinduzierte quasi-Z-Schleife mit $\mu_{\max} > 350.000$ und einem hohen Re-

manenzverhältnis $B_R/B_s > 70\%$. Gleichzeitig soll diese Maximalpermeabilität mit angelegten Feldstärken zwischen 5 und 15 mA/cm zu erreichen sein. Da der Magnetisierungsprozess von Z-Schleifen auf Wandverschiebungsprozessen beruht, deren Aktivierung eine vom jeweiligen Werkstoff abhängige Mindestfeldstärke benötigt, ist dort die Kleinsignalpermeabilität, insbesondere die Anfangspermeabilität wie z.B. μ_1 , besonders niedrig. Außerdem sind der Frequenzgang der Permeabilität sowie das Verhalten bei schnellen Magnetisierungsvorgängen nicht optimal, da aufgrund ausgeprägter Wirbelstromanomalien bereits im Niederfrequenzbereich ein starker Abfall der Permeabilität stattfindet. Somit sind derartige Kerne für kleine Fehlerstromsignale nicht gut geeignet.

[0011] Derartige Magnetkerne werden meist einer Wärmebehandlung im Magnetfeld unterzogen. Soll diese in wirtschaftlicher Weise betrieben werden, sind die Kerne für die Wärmebehandlung zu stapeln. Aufgrund der Ortsabhängigkeit des Entmagnetisierungsfaktors eines Zylinders erfahren die gestapelten Kerne auch in schwachen Streufeldern wie dem Erdfeld eine in axialer Richtung ortsabhängige Magnetisierung. Diese führt bei den für die betrachtete Anwendung notwendigerweise sehr kleinen magnetfeldinduzierten Anisotropien zu starken ortsabhängigen Streuungen der magnetischen Eigenschaften. Diese manifestieren sich beispielsweise in Permeabilitätsstreuungen, die in der Fertigungspraxis erheblichen Sortier- und Nachbearbeitungsaufwand erforderlich machen. Darüber hinaus führt das Eigengewicht der gestapelten Kerne zu einem überlagerten unsymmetrischen, magnetomechanisch induzierten Gang der Magnetwerte entlang des Stapels.

[0012] Zur Umgehung dieser Probleme wird in der US 7,563,331 B1 ein kontinuierliches Durchlaufglühverfahren vorgeschlagen, bei dem die Kerne vereinzelt und dadurch tatsächlich feldfrei und ohne mechanische Belastung gegläht werden können. Damit wurden Anfangspermeabilitäten von $\mu_1 > 100.000$ sowie Maximalpermeabilitäten von mehr als 620.000 erreicht. Wie jedoch die Fertigungspraxis mit einem derartigen Durchlaufverfahren zeigt, treten auch hier häufig starke Permeabilitätseinbrüche in Kombination mit erhöhten Koerzitivfeldstärken und reduzierten Remanenzverhältnissen auf, die bisher nicht erklärbar waren. Ähnliche Effekte waren auch bei Stapelglühungen in herkömmlichen Stapelöfen beobachtbar.

[0013] Aufgabe der Erfindung ist es daher, den beschriebenen Stand der Technik weiterzubilden und aus dem Legierungssystem $(\text{Fe}_{1-a}\text{Ma})_{100-x-y-z-a-\beta-\gamma}\text{Cu}_x\text{Si}_y\text{B}_z\text{M}'_a\text{M}''_\beta\text{X}_\gamma$ höchstpermeable nanokristalline Ringbandkerne für FI-Schalter bereitzustellen, die darüber hinaus großtechnisch effizient und sicher herstellbar sind. Dabei gilt $\text{M}_a = \text{Co}, \text{Ni}$; $0 \leq a \leq 0,5$ sowie

$$0,1 \leq x \leq 3$$

$$0 \leq y \leq 30$$

$$0 \leq z \leq 25$$

$$0,1 \leq \alpha \leq 30$$

$$0 \leq \beta \leq 10$$

$$0 \leq \gamma \leq 10$$

und

$\text{M}' = \text{Nb}, \text{W}, \text{Ta}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ti}, \text{Mo}$

$\text{M}'' = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Pt}, \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Y}, \text{La}, \text{Seltenerdmetalle}, \text{Au}, \text{Zn}, \text{Sn}, \text{Re}$

$\text{X} = \text{C}, \text{Ge}, \text{P}, \text{Ga}, \text{Sb}, \text{In}, \text{Be}, \text{As}$

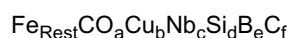
und alle Angaben sind in Atomprozent.

[0014] Darüber hinaus ist es eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein effizientes und großtechnisch realisierbares Verfahren zur Herstellung eines solchen Ringbandkerns anzugeben.

[0015] Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe mit dem Gegenstand der unabhängigen Patentansprüche gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind Gegenstand der abhängigen Patentansprüche.

[0016] Das Ausgangsmaterial dieser Legierungen wird per Schmelzspinntechnologie als zunächst amorphes Band hergestellt. Die daraus gewickelten Ringbandkerne werden einer Wärmebehandlung unterzogen, bei der der amorphe Zustand umschlägt in eine nanokristalline Zweiphasenstruktur mit hervorragenden weichmagnetischen Eigenschaften. Eine wichtige Voraussetzung zur großtechnischen Realisierung höchster Permeabilitätswerte über einen weiten Feldstärkebereich von 1 mA/cm bis über 50 mA/cm ist eine Minimierung der Magnetostriktion (Sättigungsmagnetostriktion) auf Werte $|\lambda_s| < 6$ ppm, besser $|\lambda_s| < 2,5$ ppm, besser $|\lambda_s| < 1$ ppm. Hierzu ist einerseits das Legierungsspektrum einzugrenzen, andererseits ist bei der Wärmebehandlung die Kristallisationstemperatur zur Erzeugung und Reifung des Nanokorns legierungsspezifisch so anzupassen, dass der Volumenanteil der nanokristallinen Phase mit niedrigem, fallweise sogar negativem Magnetostriktionsanteil so stark ausgebildet ist, dass der hohe positive Magnetostriktionsanteil der amorphen Restphase bestmöglich kompensiert wird.

[0017] Gemäß einem Aspekt der Erfindung wird ein Magnetkern für Niederfrequenzanwendungen aus einem spiralförmig aufgewickelten, weichmagnetischen, nanokristallinen Band bereitgestellt, wobei das Band im Wesentlichen die Legierungszusammensetzung



aufweist, worin a, b, c, d, e und f in Atomprozent angegeben sind und $0 \leq a \leq 1$; $0,7 \leq b \leq 1,4$; $2,5 \leq c \leq 3,5$; $14,5 \leq d \leq 16,5$; $5 \leq e \leq 8$ und $0 \leq f \leq 1$ gilt und Kobalt ganz oder teilweise durch Nickel ersetzt sein kann, wobei der Magnetkern eine Sättigungsmagnetostriktion λ_s , mit $|\lambda_s| < 2$ ppm, eine Anfangspermeabilität μ_1 von $\mu_1 > 100.000$ und eine Maximalpermeabilität μ_{max} mit $\mu_{\text{max}} > 400.000$ aufweist und auf den Oberflächen des Bandes eine versiegelnde Beschichtung aus Metalloxid angeordnet ist.

[0018] Unter einem Band, das im wesentlichen eine bestimmte Legierungszusammensetzung aufweist, wird hier und im Folgenden ein Band verstanden, dessen Legierung zusätzlich in geringen Konzentrationen fertigungstypische Verunreinigungen anderer Elemente enthalten kann.

[0019] Unter einer auf den Bandoberflächen angeordneten versiegelnden Beschichtung wird hier und im Folgenden eine Beschichtung verstanden, die ganz überwiegende Teile oder sogar die gesamte Bandoberfläche dicht versiegelt.

[0020] Die Magnetostriktion derartiger Legierungen lässt sich mit einer geeigneten Wärmebehandlung weitestgehend auf Null abgleichen. Dadurch werden die Magnetwerte unempfindlich gegen mechanische Einflüsse, was ein breites Spektrum an Kernformen und Fixierungen erlaubt. Je nach eingesetzter Wärmebehandlung kann die Temperaturcharakteristik der Permeabilität negativ werden, was bei verschiedenen Ausführungsformen von FI-Schaltern von Vorteil sein kann.

[0021] Zum Nullabgleich der Magnetostriktion wird die Wärmebehandlung vorteilhafterweise so geführt, dass sich die lokalen Magnetostriktionsbeiträge des Nanokorns und der amorphen Restphase bestmöglich ausgleichen.

[0022] Allerdings hat sich bei Untersuchungen herausgestellt, dass die Bandoberflächen bei den dazu notwendigen Temperaturen von über 540°C eine deutliche Tendenz zu kristallinen Ausscheidungen besitzen. In Abhängigkeit vom Si-, Nb-, B- oder C-Gehalt können diese aus den bekannten FeB_2 -Phasen bestehen oder aus makrokristallinen Ausscheidungen wie Fe_2O_3 , Fe_3O_4 und Nb_2O_5 . Deren Entstehung wird begünstigt durch die Rauigkeit der Bandoberflächen, eine erhöhte Banddicke, einen zu niedrigen Metalloidgehalt, aber auch durch Metall-Gas-Reaktionen zwischen Verunreinigungen im Schutzgas und der Bandoberfläche. Daneben spielt die Entstehung oxidischer Oberflächenschichten beispielsweise aus SiO_2 eine wichtige Rolle. Die bei derartigen Oberflächeneffekten entstehenden Kristallanisotropien und Verspannungen führen zu erhöhten Koerzitivfeldstärken, niedrigen Remanenzwerten sowie reduzierten Permeabilitätswerten. Die Bildung kristalliner Ausscheidungen kann durch die versiegelnde Beschichtung jedoch vermieden werden.

[0023] Es ist ferner vorteilhaft, bei der großtechnischen Herstellung magnetostriktionsfreier höchstpermeabler Magnetkerne bestimmte Vorgaben zur Legierungszusammensetzung, der Bandgeometrie, der Temperaturführung der Wärmebehandlung sowie der Qualität der Schutzgasatmosphäre einzuhalten.

[0024] Wie sich herausgestellt hat, ist es vorteilhaft, wenn das Band eine Banddicke d mit $d < 24 \mu\text{m}$, vorzugsweise $d < 21 \mu\text{m}$ aufweist.

[0025] In einer Ausführungsform weist das Band eine effektive Rautiefe $R_a(\text{eff})$ mit $R_a(\text{eff}) < 7\%$, vorzugsweise $R_a(\text{eff}) < 5\%$ auf. Die effektive Rautiefe wird in der Praxis beispielsweise mittels des Rugotests oder der Tastschnittmethode bestimmt.

[0026] In einer Ausführungsform weist das Band einen Gesamtmetalloidgehalt $c+d+e+f > 22,5 \text{ at\%}$, vorzugsweise $c+d+e+f > 23,5 \text{ at\%}$ auf.

[0027] Gemäß einer Ausführungsform enthält die oxidische Beschichtung Magnesiumoxid. Gemäß einer weiteren

Ausführungsform enthält die oxidische Beschichtung Zirkonoxid. Alternativ oder zusätzlich kann die oxidische Beschichtung Oxide eines Elements ausgewählt aus der Gruppe Be, Al, Ti, V, Nb, Ta, Ce, Nd, Gd, weitere Elemente der 2. und 3. Hauptgruppe sowie der Gruppe der Seltenerdmetalle enthalten.

[0028] Eine derartige Beschichtung des Bandes vor der Wärmebehandlung ermöglicht es, die Wärmebehandlung bei der verhältnismäßig hohen Temperatur durchzuführen, die für die Einstellung der Magnetostraktion notwendig ist, ohne dafür kristalline Ausscheidungen und/oder glasartige Schichten aus SiO_2 und damit verbunden eine Verschlechterung der Magnetwerte in Kauf nehmen zu müssen.

[0029] Dieses Vorgehen erlaubt die Herstellung von Magnetkernen mit einer Maximalpermeabilität μ_{max} mit $\mu_{\text{max}} > 500\,000$, vorzugsweise $\mu_{\text{max}} > 600\,000$, und einer Anfangspermeabilität μ_1 von $\mu_1 > 150\,000$, vorzugsweise $\mu_1 > 200\,000$, wobei der Magnetkern ein Remanenzverhältnis B_R/B_s mit $B_R/B_s > 70\%$ aufweisen kann.

[0030] Die Sättigungsmagnetostraktion λ_s kann auf $|\lambda_s| < 1$ ppm, vorzugsweise $|\lambda_s| < 0,5$ ppm abgeglichen sein.

[0031] Wegen seiner geringen Magnetostraktion ist der fertige Magnetkern nicht mehr sehr empfindlich gegen Verspannungen. Er kann dann beispielsweise mit einem Haftkleber und/oder mit einem auf einer oder auf beiden Stirnseiten des Magnetkerns polsternd aufgelegten Ring aus einem elastischen Material in einem Schutztrug fixiert sein. Als Kleber können insbesondere Silikonkautschuk, Acrylat oder Silikonfett verwendet werden.

[0032] Zur Fixierung der Bandlagen kann der Magnetkern auf einer oder beiden Stirnseiten eine Epoxi-Wirbelsinter-schicht aufweisen.

[0033] Gemäß einem Aspekt der Erfindung wird ein solcher Magnetkern in einem Fehlerstromschutzschalter eingesetzt.

[0034] Gemäß einem Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines Magnetkerns für Niederfrequenzanwendungen aus einem spiralförmig aufgewickelten, weichmagnetischen, nanokristallinen Band bereitgestellt, wobei das Band im Wesentlichen die Legierungszusammensetzung



aufweist, worin a, b, c, d, e und f in Atomprozent angegeben sind und $0 \leq a \leq 1$; $0,7 \leq b \leq 1,4$; $2,5 \leq c \leq 3,5$; $14,5 \leq d \leq 16,5$; $5,5 \leq e \leq 8$ und $0 \leq f \leq 1$ gilt und Kobalt ganz oder teilweise durch Nickel ersetzt sein kann. Das Band wird mit einer Beschichtung mit einer Metallalkoxid-Lösung und/oder eines Acetyl-Aceton-Chelatkomplexes mit einem Metall versehen, aus der sich bei einer nachfolgenden Wärmebehandlung zur Nanokristallisation des Bandes eine versiegelnde Beschichtung aus einem Metalloxid bildet. Bei der Wärmebehandlung zur Nanokristallisation des Bandes wird eine Sättigungsmagnetostraktion λ_s mit $|\lambda_s| < 2$ ppm, vorzugsweise $|\lambda_s| < 1$ ppm, vorzugsweise $|\lambda_s| < 0,5$ ppm eingestellt.

[0035] Dabei kann als Metall für die Beschichtung vorteilhafterweise ein Element ausgewählt aus der Gruppe Mg, Zr, Be, Al, Ti, V, Nb, Ta, Ce, Nd, Gd, weitere Elemente der 2. und 3. Hauptgruppe sowie der Gruppe der Seltenerdmetalle verwendet werden.

[0036] Zur großtechnischen Herstellung kann dabei folgendermaßen vorgegangen werden, um eine möglichst hohe Permeabilität bei geringer Magnetostraktion zu erzielen:

Zur Erzielung möglichst vollkommener Feldfreiheit wird die Wärmebehandlung im Durchlaufverfahren feldfrei an ungestapelten Magnetkernen durchgeführt.

[0037] In einer Ausführungsform werden die ungestapelten Magnetkerne während des Durchlaufglühverfahrens auf einem gut wärmeleitenden Träger angeordnet. Ein derartiger Träger besteht beispielsweise aus einem gut wärmeleitenden Metall wie Kupfer, Silber oder gut wärmeleitendem Stahl. Als Träger eignet sich auch ein Bett aus gut wärmeleitendem Keramikpulver.

[0038] Beispielsweise können die Ringbandkerne stirnseitig auf Kupferplatten mit einer Stärke von mindestens 4mm, vorzugsweise mindestens 6mm, noch besser mindestens 10mm gesetzt werden. Dies trägt dazu bei, lokale Überhitzungen zu vermeiden, wenn die exotherme Kristallisation einsetzt, in dem die frei werdende Kristallisationswärme effektiv abgeleitet wird.

[0039] Zusätzlich kann es vorteilhaft sein, wenn der Magnetkern bei der Wärmebehandlung folgende Temperaturzonen durchläuft:

- eine erste Heizzone, in der der Magnetkern auf eine Kristallisationstemperatur aufgeheizt wird;
- eine konstante oder schwach ansteigende Abklingzone mit einer Temperatur geringfügig oberhalb der Kristallisationstemperatur, wobei die Abklingzone mindestens 10 Minuten lang durchlaufen wird;
- eine zweite Heizzone, in der der Magnetkern auf eine Reifungstemperatur zur Einstellung des nanokristallinen Gefüges aufgeheizt wird;
- eine Reifungszone mit einer im Wesentlichen konstanten Reifungstemperatur T_x zwischen 540°C und 600°C , wobei die Reifungszone mindestens 15 Minuten lang durchlaufen wird.

[0040] Das Verharren in der Abklingzone dient dazu, die Kristallisationswärme vor einem weiteren Aufheizen des Magnetkerns abklingen zu lassen, um lokale Überhitzungen zu vermeiden.

[0041] In einer Ausführungsform wird die Wärmebehandlung in einer Schutzgasatmosphäre aus H₂, N₂ und/oder Ar durchgeführt, wobei der Taupunkt T_p < -25°C, vorzugsweise T_p < -49,5°C ist.

[0042] Um mechanische Spannungen bei nicht vollständig abgeglicherer Magnetostriktion möglichst zu vermeiden, wird das Band mit abfallendem Bandzug zu dem Magnetkern gewickelt.

[0043] Ausführungsbeispiele der Erfindung werden im folgenden anhand der beigegeführten Figuren näher erläutert.

Figur 1 zeigt schematisch einen wechselstromsensitiven FI-Schalter gemäß einer Ausführungsform der Erfindung;

Figur 2 zeigt schematisch einen möglichen Temperaturverlauf einer Wärmebehandlung gemäß einem Verfahren zu Herstellung eines Magnetkerns gemäß einer Ausführungsform der Erfindung;

Figur 3 zeigt die Oberfläche eines unbeschichteten Bandes nach einer Wärmebehandlung;

Figur 4 zeigt ein Diagramm zur Veranschaulichung des Einflusses der Kristallisationstemperatur auf die Änderung der Koerzitivfeldstärke eines Magnetkerns bei radialer Deformation;

Figur 5 zeigt ein Diagramm zur Veranschaulichung des Einflusses der Kristallisationstemperatur und einer Beschichtung auf die $\mu(H)$ -Kommutierungskurven eines Magnetkerns;

Figur 6 zeigt ein Diagramm zur Veranschaulichung des Einflusses der Kristallisationstemperatur und einer Beschichtung auf die Hystereseschleife eines Magnetkerns;

Figur 7 zeigt eine Sicht auf die Bandunterseite eines unbeschichteten Bandes nach einer Wärmebehandlung;

Figur 8 zeigt eine Sicht auf die Bandunterseite eines beschichteten Bandes nach einer Wärmebehandlung;

Figur 9 zeigt ein XPS-Tiefenprofil eines unbeschichteten Bandes nach einer Wärmebehandlung;

Figur 10 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer beschichteten Bandunterseite;

Figur 11 zeigt ein Diagramm zur Veranschaulichung des Einflusses einer Beschichtung auf die Bildung von SiO₂-Schichten auf der Bandoberfläche;

Figur 12 zeigt ein Diagramm zur Veranschaulichung des Einflusses des Taupunktes der Schutzgasatmosphäre während der Wärmebehandlung auf die Permeabilität;

Figur 13 zeigt ein weiteres Diagramm zur Veranschaulichung des Einflusses des Taupunktes der Schutzgasatmosphäre während der Wärmebehandlung auf die Permeabilität und

Figur 14 zeigt ein Diagramm zur Veranschaulichung des Einflusses der effektiven Rautiefe auf die Anfangspermeabilität.

[0044] Figur 1 zeigt schematisch einen wechselstromsensitiven FI-Schalter 1, der bei Überschreiten eines bestimmten Differenzstroms den überwachten Stromkreis allpolig vom restlichen Netz trennt.

[0045] Der Vergleich der durch den FI-Schalter 1 fließenden Ströme erfolgt in einem Summenstromwandler 2, durch den die zum und vom Verbraucher fließenden Ströme vorzeichenrichtig addiert werden. Wird im Stromkreis ein Strom gegen Erde abgeleitet, so ist im Summenstromwandler die Summe von hin- und zurückfließendem Strom ungleich Null: es entsteht eine Stromdifferenz, die zum Ansprechen des Fehlerstromschutzschalters 1 und damit zur Abschaltung der Stromzufuhr führt.

[0046] Der Summenstromwandler 2 weist einen Magnetkern 2 auf, der aus einem nanokristallinen weichmagnetischen Band gewickelt ist. Der FI-Schalter 1 umfasst weiter ein Auslöserelais 4, ein vorgespanntes Schaltschloss 5 sowie einen Prüftaster 6 zur manuellen Überprüfung des FI-Schalters 1.

[0047] Figur 2 zeigt schematisch einen möglichen Temperaturverlauf einer Wärmebehandlung gemäß einem Verfahren zur Herstellung eines Magnetkerns gemäß einer Ausführungsform der Erfindung.

[0048] Bei dieser im Durchlaufverfahren durchgeführten Wärmebehandlung wird nach einer anfänglichen Aufheizung des Magnetkerns ein stark verzögerter Anstieg oder sogar ein Temperaturplateau eingesetzt (beide Alternativen sind

in Figur 2 dargestellt), um die exotherme Kristallisationswärme zunächst abklingen zu lassen, bevor auf die höhere Temperatur zur Gefügereifung aufgeheizt wird. Damit werden lokale Überhitzungen des Kerns vermieden. Die abschließende Gefügereifung zur Einstellung der endgültigen Magnetwerte erfolgt dann bei der Temperatur T_x in dem nachgeschalteten Temperaturplateau der "Reifungszone".

[0049] Mit Hilfe einer Vorprobe wird die Temperatur in der Reifungszone so an die Zusammensetzung der jeweiligen Charge angepasst, dass der Betrag des Magnetostraktionswertes minimal wird. Von den einzusetzenden Bandchargen werden dazu zunächst Vorproben hergestellt, die in der Reifungszone unterschiedlichen Temperaturen T_x zwischen 540 °C und 600 °C ausgesetzt werden. Die anschließende Bestimmung der Magnetostraktion erfolgt entweder direkt an einem entnommenen Bandstück oder indirekt an einem unbeschädigten Kern. Die direkte Messung kann beispielsweise mittels der SAMR-Methode erfolgen. Eine indirekte Methode ist ein Drucktest, bei dem der Umfang des Ringbandkerns beispielsweise um 2% zum Oval verformt wird. Die dabei auftretende Änderung der Koerzitivfeldstärke wird durch Messung der quasistatischen Hystereseschleife mittels eines Remagraphen vor und während der Deformation bestimmt.

[0050] Wie sich aus Figur 4 ergibt, kann der chargenspezifisch optimale Wert für T_x dort abgelesen werden, wo die Änderung ΔH_C minimal ist oder sogar gegen Null geht.

[0051] Im großtechnischen Produktionsmaßstab lassen sich auf der Basis dieses Verfahrens an einer Legierung wie $\text{Fe}_{73,13}\text{Co}_{0,17}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15,8}\text{B}_{6,9}$ Magnetwerte (bei 50Hz) erzielen, die bei $\mu_1 = 120.000\text{--}300.000$ und $\mu_{10} > 450.000$ sowie $B_r/B_s > 70\%$ (quasistatisch gemessen) liegen. Entsprechend Figur 4 liegt in diesem Fall die optimale Temperatur T_x bei 570 °C. Bei einer Legierungszusammensetzung $\text{Fe}_{73,41}\text{Co}_{0,21}\text{Cu}_{0,98}\text{Nb}_{2,9}\text{Si}_{15,4}\text{B}_{7,1}$ wird der Nulldurchgang der Magnetostraktion dagegen erst bei $T_x = 580\text{--}585$ °C erreicht. Auf dieselbe Weise wurde für die Legierung $\text{Fe}_{73,38}\text{Co}_{0,11}\text{Cu}_{1,01}\text{Nb}_{2,9}\text{Si}_{16}\text{B}_{6,6}$ das Optimum bei $T_x = 564$ °C gefunden.

[0052] Bei der gleichzeitigen Glühung vieler Kerne im großtechnischen Produktionsmaßstab wird eine große Menge an Feuchtigkeit, die an den Oberflächen der zum Kern gewickelten Bänder anhaftet, in die Ofenanlage eingeschleppt. Dies führt einerseits auf den Bändern zu direkten lokalen korrosiven Oberflächenreaktionen, andererseits diffundiert ein Teil der Feuchtigkeit in die Schutzgasatmosphäre und erhöht dort den Taupunkt in ungünstiger Weise. Unter diesen Bedingungen bilden sich auf den Bandoberflächen kristalline Ausscheidungen, die wie in Figur 3 gezeigt vorwiegend in den Lufttaschen angesiedelt sind. Wie eine Oberflächenanalyse ergab, bestehen diese Kristallite aus Fe_2O_3 , Fe_3O_4 oder Nb_2O_5 und sind somit auf oxidische Reaktionen während der Wärmebehandlung zurückzuführen.

[0053] Ein weiterer ungünstiger, durch erhöhte Taupunkte begünstigter Oberflächeneffekt, der den kristallinen Ausscheidungen überlagert ist, ist das Aufwachsen einer glasartigen Schicht aus SiO_2 . Diese ist starr und besitzt einen wesentlich geringeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten von 0,45 bis 1 ppm/K als das Bandmetall (ca. 10 ppm/K). Da das Bulkmaterial während der Entstehung und Reifung der nanokristallinen Körner um 1-2% schrumpft, bauen sich mechanische Spannungen auf. Diese führen ebenfalls zu starken Störanisotropien, die die Magnetwerte in unerwünschter Weise beeinflussen.

[0054] Die in Figur 3 gezeigte Oberflächenprobe entstammt einem Ensemble von 5000 Kernen der Abmessung 10,5 mm mal 7 mm mal 6 mm, die aus einem Band der Zusammensetzung $\text{Fe}_{73,13}\text{Co}_{0,17}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15,8}\text{B}_{6,9}$ gewickelt waren. Diese Kerne wurden zu jeweils 100 Stück stirnseitig auf quadratische Kupferplatten der Abmessung 300 mm mal 300 mm mal 6 mm aufgesetzt und unmittelbar nacheinander im Durchlaufofen mit einem Temperaturprofil entsprechend Figur 2 geglüht. Die Ausbildung des Nanokorns bzw. Reifung erfolgte bei der für den Nullabgleich der Magnetostraktion optimalen Temperatur von $T_x = 575$ °C.

[0055] Der Nachweis für die in den Ofen eingeschleppte Feuchtigkeit erfolgte durch Messung des Taupunktes des H_2 -Schutzgases mittels des Geräts PANAMETRICS MIS1. Dieser lag vor der Einfahrt der Ringbandkerne in die Heizzone bei -42 °C und stieg während des Durchlaufs auf einen vergleichsweise hohen Wert von -16 °C an. Bedingt durch die Störanisotropien beider überlagerter Oberflächeneffekte waren die Magnetwerte der geglühten Kerne nicht optimal: Die bei 50 Hz gemessenen Losmittelwerte lagen bei $\langle \mu_1 \rangle = 47.873$, $\langle \mu_{10} \rangle = 222.356$, $\langle B_r/B_s \rangle = 52\%$ sowie $\langle H_C \rangle = 28$ mA/cm.

[0056] Zur Vermeidung derartiger Störeinflüsse hat sich das versiegelnde Beschichten der Bandoberflächen mit einer glühbeständigen Substanz als günstig erwiesen. Geeignet sind gelöste Substanzen, deren Ausgangsstoffe während des Glühprozesses in H_2 -, N_2 - oder Ar-Schutzgasatmosphäre oder Gemischen davon bei Temperaturen bis 650 °C zu einer oxidischen, thermisch stabilen Schicht versintern und dabei durch die Wirkung der Schutzgase nicht reduziert werden.

[0057] Beispiele für Basismaterialien solcher Beschichtungen sind Be, Mg, Al, Zr, Ti, V, Nb, Ta, Ce, Nd, Gd und andere Elemente der 2. und 3. Hauptgruppe sowie der Gruppe der SE-Elemente. Diese werden als Metallalkoxid-Lösungen im jeweils korrespondierenden Alkohol oder Äther als z.B. Methylat-, Ethylat-, Propylat- oder Butylat-Lösungen im entsprechenden Alkohol oder in Äther gelöste Alkylate oder beispielsweise auch als tri- oder tetra-Isopropylalkoholate auf die Bandoberflächen aufgetragen. Weitere Alternativen sind Acetyl-Aceton-Chelatkomplexe mit den genannten Metallen. Unter dem Einfluss von Luftfeuchtigkeit erfolgt bei der anschließenden Trocknung zwischen 80 °C und 200 °C eine Umwandlung in das jeweilige hydratisierte Hydroxid. Während der späteren Wärmebehandlung wandelt sich dieses unter weiterer Wasserabgabe um in das jeweilige Metalloxid, wodurch eine dichte, fest auf der Oberfläche

anhaftende und diese versiegelnde Schutzschicht entsteht. Typische Schichtdicken liegen im Bereich von 0,05 bis 5 μm , wobei eine Schichtdicke im Bereich von 0,2 bis 1 μm hinreichend gute Eigenschaften aufweist und daher in einer Ausführungsform bevorzugt wird.

[0058] Durch die Beschichtung ist es möglich, die Werkstoffeigenschaften bei den für den Nullabgleich der Magnetostraktion notwendigen hohen Temperaturen gegen Oberflächenreaktionen zu stabilisieren. Die dabei anwendungsrelevanten, durch Oberflächeneffekte beeinflussten Kenngrößen sind insbesondere die bei 50 Hz gemessene $\mu(\text{H})$ Kennlinie, die quasistatische Koerzitivfeldstärke und die Remanenzinduktion.

[0059] Für das Aufbringen der Lösung als Ausgangsprodukt für die spätere Bildung der versiegelnden Beschichtung existieren zumindest drei mögliche Verfahren. Die genannten Schichtdicken lassen sich jeweils durch Einstellen der Konzentration und über eine Anpassung der Prozessparameter erreichen. Sollen besonders dicke Schichten erzielt werden, kann das Verfahren auch wiederholt werden.

[0060] In einem möglichen Verfahren wird das Band im Durchlaufverfahren über Umlenkrollen laufend durch das in einer Wanne befindliche Beschichtungsmedium gezogen. Unmittelbar vor dem Aufwickeln zum Kern durchläuft es eine auf 80-200 °C geregelte Trocknungsstrecke. Dieses Verfahren zeichnet sich durch eine besondere Gleichmäßigkeit der Beschichtung aus. Durch wiederholten Durchlauf lassen sich dickere Schichten erzielen.

[0061] In einem weiteren möglichen Verfahren wird das nach der Herstellung aufgespulte Band als Spule in die in einem Rezipienten stehende Lösung getaucht und evakuiert. Aufgrund der bei Unterdruck im Bereich des Grobvakuum von 10-300 mbar ausreichend wirksamen Kapillarkräfte dringt die Lösung zwischen die Bandlagen der Spule ein und benetzt die Oberflächen. Die getrockneten Spulen werden anschließend in einem Trockenschrank bei 80-200 °C nachgetrocknet. Das beschichtete Band wird anschließend zu Magnetkernen gewickelt. Dieses Verfahren ist besonders wirtschaftlich.

[0062] In einem weiteren möglichen Verfahren werden die aus unbeschichtetem Band gewickelten Kerne in einem Rezipienten in die Lösung getaucht. Nach dem Evakuieren auf den oben genannten Unterdruck dringt die Lösung zwischen die Bandlagen ein und benetzt diese. Die getauchten Kerne werden anschließend bei 80 bis 200 °C in einem Trockenschrank getrocknet. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass der Wickelprozess des Kerns nicht durch das Beschichtungsmedium auf den Bandoberflächen gestört werden kann.

[0063] Im Rahmen von Untersuchungen hat sich herausgestellt, dass Beschichtungen mit Magnesium und Zirkon besonders gut verarbeitbar, kostengünstig und prozesssicher sind.

[0064] Die Konzentration der gelösten Metalle wurde in den verschiedenen organischen Lösungsmitteln in einem weiten Bereich zwischen 0,1 Gew.% und 5 Gew.% variiert, ohne dass nennenswerte Veränderungen in den Magnetwerten auftraten. Allerdings zeigte sich bei sehr niedrigen Konzentrationen eine Zunahme der Streuungen.

[0065] Zur Überprüfung des Einflusses einer Oberflächenbeschichtung wurden per Schmelzspinnentechnologie hergestellte Bänder der Zusammensetzung $\text{Fe}_{73,6}\text{CO}_{0,1}\text{Cu}_1\text{Nb}_{2,96}\text{Si}_{15,45}\text{B}_{6,84}\text{C}_{0,05}$ mit der Breite 10 mm in drei Teilmengen gleicher Qualität (Füllfaktor $\eta = 81,0\text{-}81,3\%$, $R_a(\text{eff}) = 2,9\%$) aufgeteilt. Die erste und zweite Teilmenge blieb unbeschichtet, während die dritte Teilmenge in einem Rezipienten im Tauchverfahren mit einer Lösung aus 3,6% Mg-Methylat beschichtet wurde. Das mittels Drehschieberpumpe erzeugte Grobvakuum lag am Ende der Abpumpzeit bei ca. 110 mbar. Nach einer Haltezeit von 15 Minuten wurden die getränkten Spulen für eine Stunde bei 110 °C getrocknet, wodurch sich eine anhaftende Schicht aus hydratisiertem $\text{Mg}(\text{OH})_2$ der Stärke 0,8 μm bildete.

[0066] Anschließend wurden sowohl die beschichteten als auch die unbeschichteten Bänder mit abfallendem Bandzug zu verspannungsfreien Ringbandkernen der Abmessung 32 mm mal 16 mm mal 10 mm gewickelt. Zur Vorbereitung der Wärmebehandlung wurden jeweils 100 Kerne stirnseitig auf quadratische Kupferplatten der Abmessung 300 mm mal 300 mm mal 6 mm gesetzt.

[0067] Die anschließende Wärmebehandlung erfolgte vollkommen feldfrei im Durchlaufverfahren mit einem Temperaturverlauf ähnlich wie in Figur 2 gezeigt, wobei die Durchlaufgeschwindigkeit durch die Heizzone 0,16 m/min betrug. Als Schutzgas diente reiner Wasserstoff mit einem Taupunkt von -50 °C. Im Gegensatz zu der Darstellung in Figur 2 wurde der Temperaturgradient in der ersten Aufheizzone derart erhöht, dass das Glühgut bereits nach 8 Minuten eine Temperatur von 480 °C erreichte. Die Temperatur in der Abklingzone wurde nicht konstant gehalten, sondern entlang einer 20-minütigen Aufheizstrecke von 480 °C auf 505 °C erhöht. Im Anschluss erfolgte ein steiler Temperaturgradient, den die Kerne innerhalb von 3 Minuten durchliefen, um die endgültige Reifungstemperatur T_x zu erreichen. Dieser Temperaturbereich wurde innerhalb von 25 Minuten durchlaufen. Anschließend wurden die Kerne bei gleicher Durchlaufgeschwindigkeit in der im Gegensatz zu Figur 2 deutlich verlängerten Kühlzone über eine Stunde unter Wasserstoff gleichen Taupunktes auf Raumtemperatur abgekühlt. Diese stark verzögerte Abkühlrate wurde zur Vermeidung abkühlungsbedingter Verspannungseffekte gewählt.

[0068] Zur Vermeidung von Überhitzungen, die in Verbindung mit atmosphärischen Verunreinigungen zu verstärkten Oberflächenreaktionen und damit zu Störanisotropien führen können, wurde die Reifungszone beim ersten Drittel der Kerne aus unbeschichtetem Band möglichst niedrig auf $T_x = 520$ °C eingestellt. Die bei 50 Hz gemessenen $\mu(\text{H})$ -Kennlinie sowie die quasistatisch ($f = 0,01$ Hz) gemessenen Hystereseschleifen in den Figuren 5 und 6 zeigen beispielhaft, dass nach einer Wärmebehandlung bei $T_x = 520$ °C hohe Maximalpermeabilitäten von $\mu_8 = 719.827$ erreicht werden, wobei

die Anfangspermeabilität bei $\mu_1 = 105.238$ lag. Das Remanenzverhältnis B_R/B_s lag bei 77%.

[0069] Zum Schutz gegen mechanische Verspannungen durch Handlings-oder Weiterverarbeitungsschritte wie die Bewicklung mit Draht oder Litze wurden diese Kerne mit Silikonkautschuk als Kleber stirnseitig in Ultramidtröge eingeklebt. Aufgrund der mittels SAMR gemessenen Magnetostriktion von $\lambda_s \approx 8$ ppm erhöhte sich durch den zwischen die Bandlagen eindringenden Kleber die quasistatische Koerzitivfeldstärke von $H_c = 3,9$ mA/cm auf 8,6 mA/cm, wobei gleichzeitig die bei 50 Hz gemessene Maximalpermeabilität auf $\mu_{16} = 373.242$ und B_R/B_s auf 59% zurückgingen. Derartige Kerne waren aufgrund zu niedriger Permeabilitäten in FI-Schaltern nicht gut einsetzbar.

[0070] Das zweite Drittel der Kerne, die ebenso wie das erste Drittel unbeschichtet waren, wurde mit der in der Vorprobe für optimal für den Nullabgleich der Magnetostriktion befundenen Temperatur von $T_x = 575$ °C auf $\lambda_s \approx 0$ ppm geglüht.

[0071] Dabei ging allerdings die Maximalpermeabilität zurück auf $\mu_{28} = 221.435$, wobei die quasistatisch gemessene Koerzitivfeldstärke mit $H_c = 13,2$ mA/cm sehr hoch lag, siehe Figuren 5 und 6. Die gemessenen Remanenzverhältnisse lagen bei nur 51%.

[0072] Zur Analyse der Ursache für diese Verschlechterung wurden die Bandoberflächen der Kerne mittels Lichtmikroskopie untersucht. Wie in Figur 7 erkennbar ist, wurden die Lufttaschen an der Bandunterseite mit einer dichten Schicht kristalliner Ausscheidungen durchsetzt, die zu starken Störanisotropien und damit zu einer erheblichen Degradation der Magnetwerte führten. Die ebenfalls aus den Bandunterseiten mittels XPS (Röntgenphotoelektronenspektroskopie, vgl. Stefan Hüfner, "Photoelectron-spectroscopy Principles and Applications", Springer, 3rd Edition, 1995/1996/2003) durchgeführte Oberflächenanalyse zeigte im in Figur 9 gezeigten Tiefenprofil außerdem das Auftreten einer stark verspannenden SiO_2 -Oberflächenschicht, die zu starken Störanisotropien führt. Der Aufbau dieser Schicht ist auf eine Segregation von Si-Atomen aus dem Bandinnern mit anschließender Oxidation durch atmosphärische Restverunreinigungen zurückzuführen.

[0073] Das mit der 3,6%igen Lösung aus Mg-Methylat beschichtete letzte Drittel der Kerne zeigte dagegen nach einer Glühung bei $T_x = 575$ °C, wie in den Figuren 5 und 6 gezeigt, sehr gute Werte: H_c lag bei 7 mA/cm, die Maximalpermeabilität bei $\mu_8 = 692.163$, B_R/B_s lag bei 79%. Gleichzeitig erhöhte sich die Anfangspermeabilität auf $\mu_1 = 243.562$. Aufgrund der weitestgehend abgeglichenen Magnetostriktion von $\lambda_s \leq 0,1$ ppm ergab das Eintrogexperiment mit einem Kleber aus Silikonkautschuk eine nahezu unveränderte Permeabilität von $\mu_8 = 679.322$. Vergleichbare Ergebnisse wurden an Kernen erzielt, die nicht in einen Trog geklebt wurden, sondern mit einem stirnseitig aufgelegten 2mm starken Polsterring aus Schaumgummi lose in den Trog eingesetzt wurden.

[0074] Wie die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Bandoberfläche in Figur 10 zeigt, war die Bandoberfläche der Kerne aus dem letzten Drittel nach der Glühung mit einer dichten Sinterschicht aus MgO überzogen. Diese verhindert, wie in Figur 8 erkennbar ist, das Auftreten von Oberflächenkristalliten in den Lufttaschen. Gleichzeitig zeigt die Auswertung von in den einzelnen Probenzuständen aufgenommenen XPS-Tiefenprofilen in Figur 11, dass eine Mg-Beschichtung die Ausbildung einer verspannenden Oberflächenschicht aus SiO_2 unterdrückt. Ähnliche Ergebnisse wurden erzielt mit Beschichtungen aus 1,7%igem Zr-Tetraisopropylalkoholat sowie aus 4%igem Phenyltitantriisopropylalkoholat.

[0075] Im Verlauf der Untersuchungen wurde der Taupunkt des H_2 - und N_2 -Schutzgases als weiterer kritischer Parameter bei der Herstellung höchstpermeabler, magnetostriktionsfreier Magnetkerne aufgedeckt. Dieser wird um so bedeutungsvoller, je höher die zum Abgleich der Magnetostriktion notwendige Temperatur wird. Zur Untersuchung dieses Effektes wurden im feldfreien Durchlauföfen eine große Zahl an Testglühungen an jeweils einem Ensemble von 100 Kernen der Abmessung 26 mm mal 10 mm mal 6 mm aus Band der Zusammensetzung $Fe_{73,13}Co_{0,17}Cu_1Nb_3Si_{15,8}B_{6,9}$ durchgeführt. Die hierbei eingesetzten Bänder besaßen eine effektive Rautiefe R_a (eff) von etwa 3% und einen Füllfaktor um 81,5 %. Der Fertigungsgang der Kerne erfolgte nach demselben Muster wie bereits beschrieben. Das gesamte Band wurde mit einer Lösung aus 2,4%igem Mg-Methylat beschichtet.

[0076] Bei den Wärmebehandlungen wurde durch Mischen von angefeuchtetem und trockenem H_2 -Gas der Taupunkt zwischen -20 °C und -55 °C variiert. Zur Messung des Taupunktes wurde das Gerät PANAMETRICS MIS1 eingesetzt.

[0077] In diesem Atmosphären wurden die Testkerne mit demselben Temperaturprofil auf Kupferplatten geglüht, wie es bereits oben in Ergänzung zu Figur 2 beschrieben wurde. Allerdings wurde in einem ersten Durchgang die Temperatur in der Reifungszone ohne Berücksichtigung des Magnetostriktionsabgleichs auf $T_x = 540$ °C eingestellt. Den in Figur 12 dargestellten Mittelwerten der bei 50 Hz und $H^* = 11,27$ mA/cm gemessenen Permeabilitäten ist zu entnehmen, dass unter diesen Bedingungen zur Realisierung von $\mu_{11,27} (\approx \mu_{max}) \geq 400.000$ ein Taupunkt von $T_p \leq -25$ °C erforderlich ist. Erwartungsgemäß erwiesen sich während eines Deformationstests alle Kerne als magnetostriktiv und konnten deshalb nicht mit den für magnetostriktionsfreie Kerne üblichen Eintrogverfahren weiterverarbeitet werden. Vielmehr wurden spezielle nichtverspannende Eintrogverfahren notwendig.

[0078] In einem zweiten Durchgang wurde die zuvor in einer Vorprobe ermittelte, für den Magnetostriktionsabgleich optimale Temperatur $T_x = 570$ °C eingestellt. Die Mittelwerte der bei 50 Hz und einer Feldstärke von 11,27 mA/cm gemessenen Permeabilitäten sind in Figur 13 gezeigt. Hieraus ist ersichtlich, dass unter diesen Bedingungen zum Erreichen von $\mu_{11,27} (\approx \mu_{max}) > 400.000$ ein Taupunkt von $T_p \leq -49,5$ °C erforderlich ist.

[0079] In einer weiteren Versuchsreihe zur Eingrenzung der Einflussparameter wurde auf der Schmelzspinnanlage solange Band der Zusammensetzung $\text{Fe}_{73,13}\text{Co}_{0,17}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15,8}\text{B}_{6,9}$ in der Breite 6 mm gegossen, bis die ursprünglich nahezu perfekte Oberfläche der Gießwalze starke Verschleißspuren aufwies. Durch diesen Spurverschleiß entstand längs des Bandverlaufs ein kontinuierlicher Qualitätsabfall, der sich in einer Zunahme der Oberflächenrauheit manifestierte. Das gegossene Band wurde zu ungefähr gleich großen Spulen aufgewickelt, wobei jeweils von Anfang, Mitte und Ende einer Spule eine Bandprobe entnommen wurde. An diesen wurde taktil mittels Querschriebverfahren auf beiden Oberflächen die Rautiefe R_a gemessen, sowie die mittlere Banddicke aus spezifischem Gewicht (as cast $7,07 \text{ g/cm}^3$), Länge, Breite und Gewicht der Bandprobe errechnet. Schließlich wurden die effektiven Rautiefen $R_a(\text{eff})$ der Bandproben durch Division der Summe der R_a -Werte beider Oberflächen durch die Banddicke bestimmt.

[0080] Die vollständig aufgewickelten Spulen wurden dreifach im Durchlaufverfahren mit einer Lösung aus 1,9%igem Zr-Tetraisopropylalkoholat beschichtet und anschließend für eine Stunde bei 130°C getrocknet. Anschließend wurde das gesamte Band spannungsfrei zu Kernen der Abmessung 26 mm mal 10 mm mal 6 mm gewickelt, wobei die Reihenfolge der Kerne und die Zuordnung zu den ursprünglichen Spulen festgehalten wurde. Dadurch wurde es möglich, bestimmten Kernen Positionen innerhalb der Spulen und damit einen Wert für $R_a(\text{eff})$ zuzuordnen. Nach stirnseitigem Aufsetzen von jeweils 50 Kernen auf quadratische Kupferplatten der Abmessung 300 mm mal 300 mm mal 6 mm erfolgte eine Durchlaufglühung mit dem bereits beschriebenen Temperaturprofil mit einer Reifungstemperatur $T_x = 570^\circ\text{C}$.

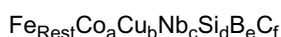
[0081] Zur Bestimmung der von der Bandgeometrie abhängigen Anfangspermeabilität wurden an den Kernen die μ_1 -Werte bei 50 Hz gemessen und in Figur 14 über der effektiven Rautiefe aufgetragen. Wie in Figur 14 erkennbar ist, ist zur Realisierung von $\mu_1 \geq 100.000$ eine effektive Rautiefe von $R_a(\text{eff}) \leq 7\%$ erforderlich. Soll μ_1 größer sein als 160.000, sollte $R_a(\text{eff})$ unter 5% liegen, für μ_1 größer als 200.000 sogar unter 2,5 %.

[0082] In der beschriebenen Versuchsreihe erfolgte die Glühung bei einem Taupunkt von -53°C und $T_x = 570^\circ\text{C}$, was nach Ausweis einer SAMR-Magnetostruktionsmessung zu $\lambda_s = 0,1 \text{ ppm}$ führte. Demzufolge konnten die Kerne mittels Silikonkautschuk in einem Kunststofftrog eingeklebt oder mittels eines mechanisch dämpfenden Schaumgummirings lose in einen Schutztrog aus Kunststoff oder Metall eingesetzt werden, ohne dass die Permeabilität in nennenswerter Weise verändert wurde.

[0083] Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Dabei bedeutet die Markierung *) eine Fixierung mit Silikonkautschuk und die Markierung **) eine nicht verspannende Fixierung mit einem hochviskosen Acrylatkleber.

Patentansprüche

1. Magnetkern für Niederfrequenzanwendungen aus einem spiralförmig aufgewickelten, weichmagnetischen, nanokristallinen Band, wobei das Band im Wesentlichen die Legierungszusammensetzung



aufweist, worin a, b, c, d, e und f in Atomprozent angegeben sind und $0 \leq a \leq 1$; $0,7 \leq b \leq 1,4$; $2,5 \leq c \leq 3,5$; $14,5 \leq d \leq 16,5$; $5,5 \leq e \leq 8$ und $0 \leq f \leq 1$ gilt und Kobalt ganz oder teilweise durch Nickel ersetzt sein kann, wobei der Magnetkern eine Sättigungsmagnetostriktion λ_s mit $\lambda_s < 2 \text{ ppm}$, eine Anfangspermeabilität μ_1 von $\mu_1 > 100\,000$ und eine Maximalpermeabilität μ_{max} mit $\mu_{\text{max}} > 400\,000$ aufweist und auf den Oberflächen des Bandes eine versiegelnde Beschichtung aus Metalloxid angeordnet ist.

2. Magnetkern nach Anspruch 1, wobei die oxidische Beschichtung Magnesiumoxid und/oder Zirkonoxid und/oder Oxide eines Elements ausgewählt aus der Gruppe Be, Al, Ti, V, Nb, Ta, Ce, Nd, Gd, weitere Elemente der 2. und 3. Hauptgruppe sowie der Gruppe der Seltenerdmetalle enthält.
3. Magnetkern nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei der Magnetkern eine Maximalpermeabilität μ_{max} mit $\mu_{\text{max}} > 500\,000$, vorzugsweise $\mu_{\text{max}} > 600\,000$ aufweist.
4. Magnetkern nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Magnetkern eine Anfangspermeabilität μ_1 von $\mu_1 > 150\,000$, vorzugsweise $\mu_1 > 200\,000$ aufweist.
5. Magnetkern nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Magnetkern eine Sättigungsmagnetostriktion λ_s mit $\lambda_s < 1 \text{ ppm}$, vorzugsweise $\lambda_s < 0,5 \text{ ppm}$ aufweist.
6. Magnetkern nach einem der Ansprüche 1 bis 5,

wobei das Band eine Banddicke d mit $d < 24 \mu\text{m}$, vorzugsweise $d < 21 \mu\text{m}$ aufweist.

7. Magnetkern nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
wobei das Band eine effektive Rautiefe $R_a(\text{eff})$ mit $R_a(\text{eff}) < 7\%$, vorzugsweise $R_a(\text{eff}) < 5\%$ aufweist.

8. Magnetkern nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
wobei das Band einen Gesamtmetalloidgehalt $c+d+e+f > 22,5 \text{ at\%}$, vorzugsweise $c+d+e+f > 23,5 \text{ at\%}$ aufweist.

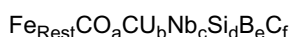
9. Magnetkern nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
wobei der Magnetkern eine Remanenzverhältnis B_R/B_S mit $B_R/B_S > 70\%$ aufweist.

10. Magnetkern nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
der mit einem Haftkleber und/oder mit einem auf einer oder auf beiden Stirnseiten des Magnetkerns polsternd
aufgelegten Ring aus einem elastischen Material in einem Schutztrog fixiert ist.

11. Magnetkern nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
der auf einer oder beiden Stirnseiten eine Epoxi-Wirbelsinterschicht aufweist, die die Bandlagen fixiert.

12. Fehlerstromschutzschalter mit einem Magnetkern nach einem der Ansprüche 1 bis 11.

13. Verfahren zur Herstellung eines Magnetkerns für Niederfrequenzanwendungen aus einem spiralförmig aufgewickelten, weichmagnetischen, nanokristallinen Band, wobei das Band im Wesentlichen die Legierungszusammensetzung



aufweist, worin a, b, c, d, e und f in Atomprozent angegeben sind und $0 \leq a \leq 1$; $0,7 \leq b \leq 1,4$; $2,5 \leq c \leq 3,5$; $14,5 \leq d \leq 16,5$; $5,5 \leq e \leq 8$ und $0 \leq f \leq 1$ gilt und Kobalt ganz oder teilweise durch Nickel ersetzt sein kann, wobei das Band mit einer Beschichtung mit einer Metallalkoxid-Lösung und/oder eines Acetyl-Aceton-Chelatkomplexes mit einem Metall versehen wird, aus der sich bei einer nachfolgenden Wärmebehandlung zur Nanokristallisation des Bandes eine versiegelnde Beschichtung aus einem Metalloxid bildet, und wobei bei der Wärmebehandlung zur Nanokristallisation des Bandes eine Sättigungsmagnetostraktion λ_s mit $|\lambda_s| < 2 \text{ ppm}$ eingestellt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13,
wobei als Metall für die Beschichtung ein Element ausgewählt aus der Gruppe Mg, Zr, Be, Al, Ti, V, Nb, Ta, Ce, Nd, Gd, weitere Elemente der 2. und 3. Hauptgruppe sowie der Gruppe der Seltenerdmetalle verwendet wird.

15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14,
wobei bei der Wärmebehandlung eine Sättigungsmagnetostraktion λ_s mit $|\lambda_s| < 1 \text{ ppm}$, vorzugsweise $|\lambda_s| < 0,5 \text{ ppm}$ eingestellt wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15,
wobei die Wärmebehandlung feldfrei im Durchlaufglühverfahren an ungestapelten Magnetkernen durchgeführt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16,
wobei die ungestapelten Magnetkerne während des Durchlaufglühverfahrens auf einem gut wärmeleitenden Träger angeordnet sind.

18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17,
wobei der Magnetkern bei der Wärmebehandlung folgende Temperaturzonen durchläuft:

- eine erste Heizzone, in der der Magnetkern auf eine Kristallisationstemperatur aufgeheizt wird;
- eine konstante oder schwach ansteigende Abklingzone mit einer Temperatur geringfügig oberhalb der Kristallisationstemperatur, wobei die Abklingzone mindestens 10 Minuten lang durchlaufen wird;
- eine zweite Heizzone, in der der Magnetkern auf eine Reifungstemperatur zur Einstellung des nanokristallinen Gefüges aufgeheizt wird;
- eine Reifungszone mit einer im Wesentlichen konstanten Reifungstemperatur T_x zwischen 540°C und 600°C , wobei die Reifungszone mindestens 15 Minuten lang durchlaufen wird.

EP 2 416 329 A1

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 18,
wobei die Wärmebehandlung in einer Schutzgasatmosphäre aus H_2 , N_2 und/oder Ar durchgeführt wird, wobei der
Taupunkt $T_p < -25^\circ C$ oder der Taupunkt $T_p < -49,5^\circ C$ ist.

5 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 19,
wobei das Band mit abfallendem Bandzug zu dem Magnetkern gewickelt wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Fig. 1

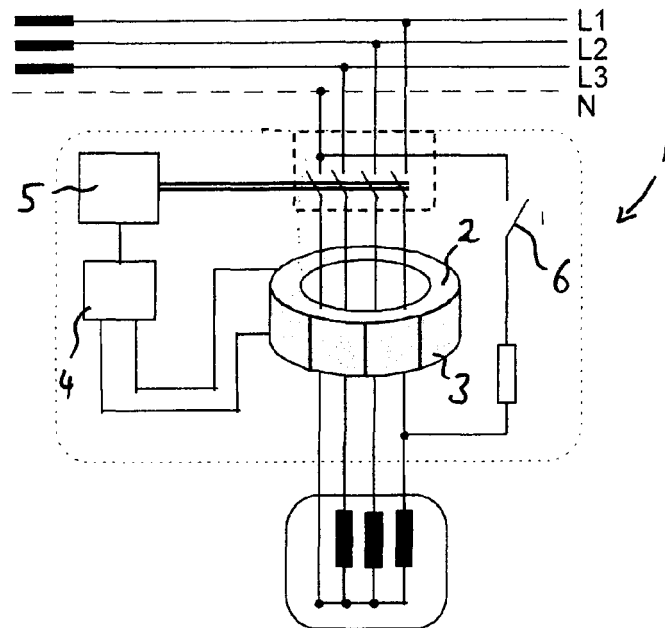


Fig. 2

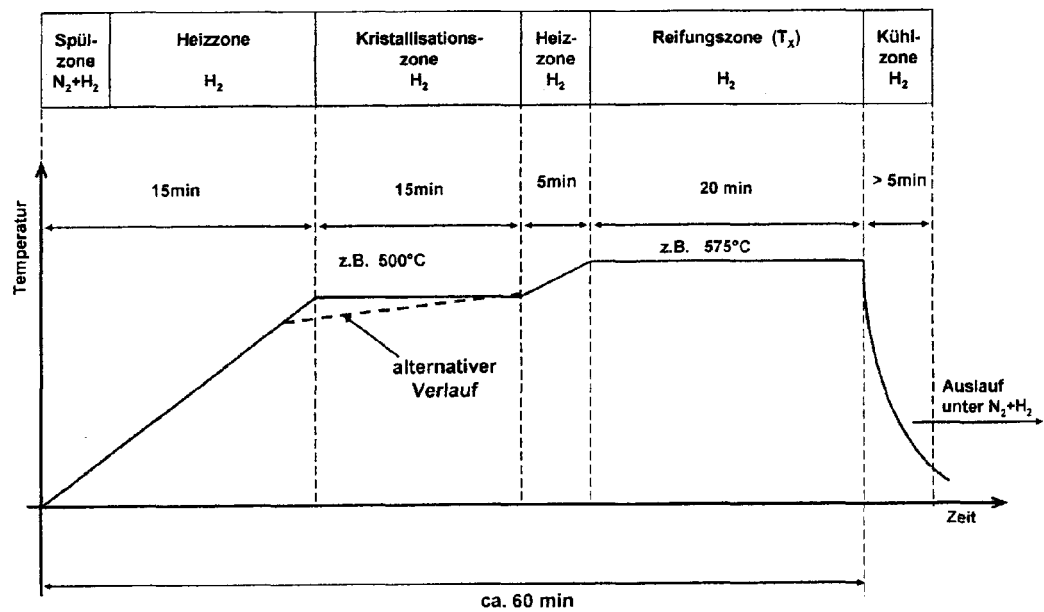


Fig. 3

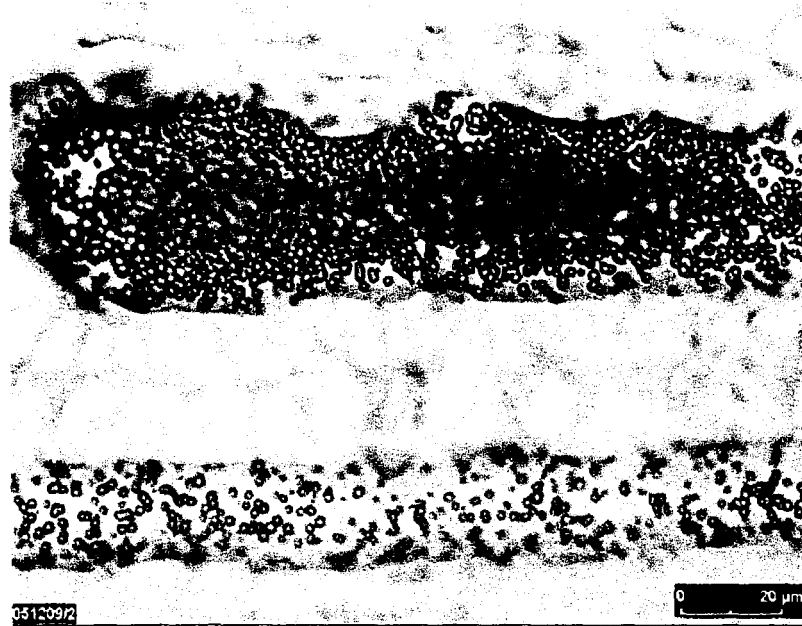


Fig. 4

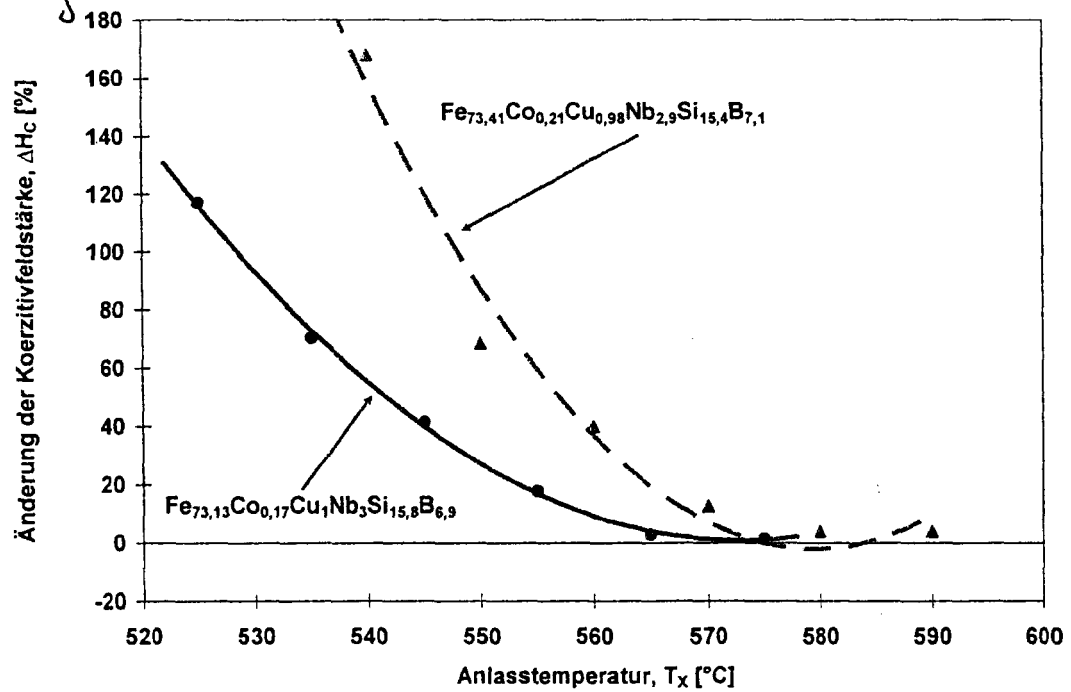


Fig. 5

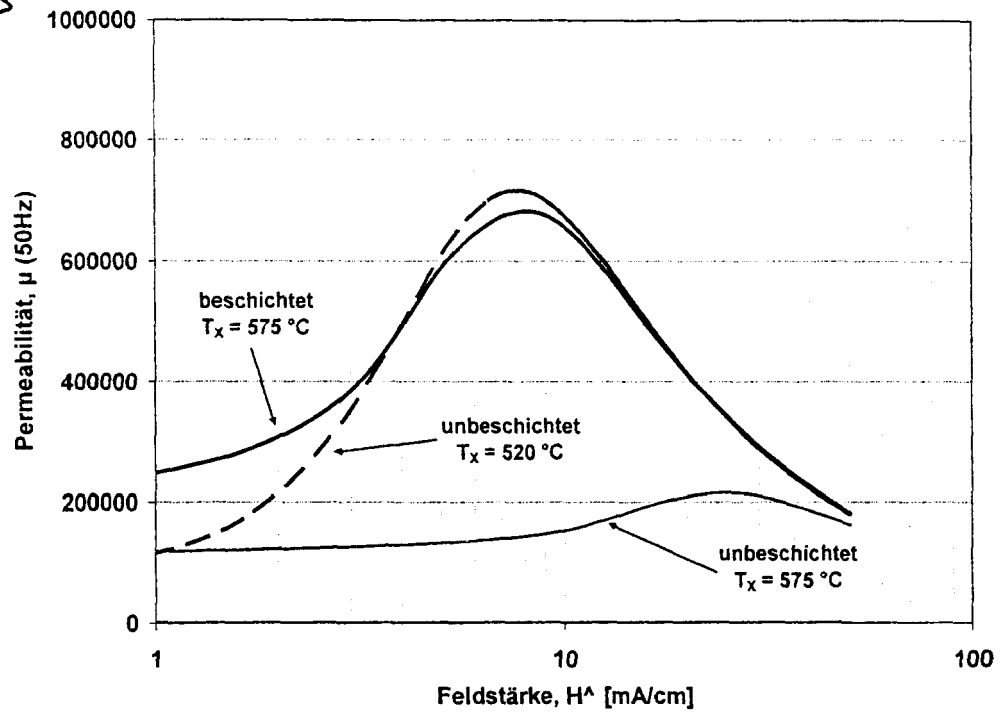


Fig. 6

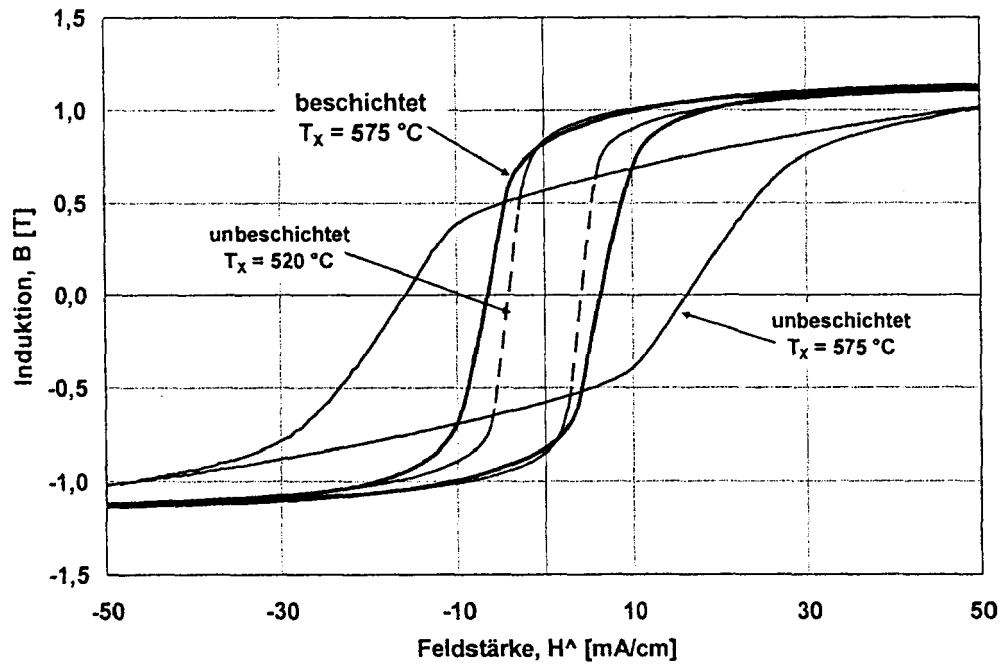
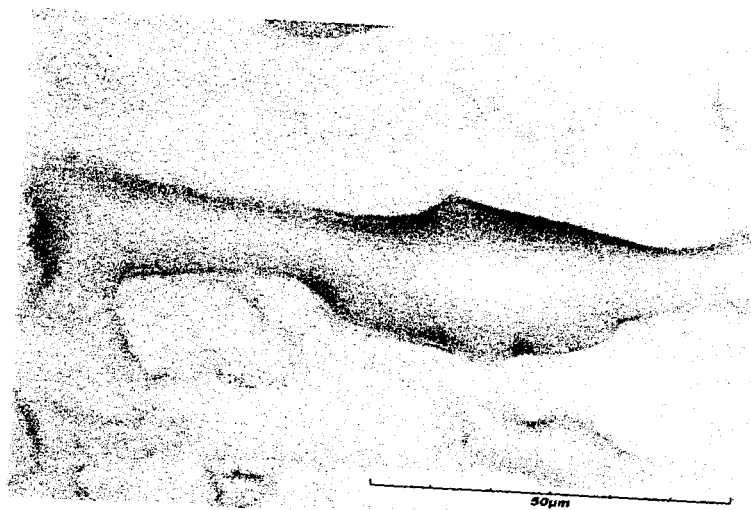


Fig. 7



Fig. 8



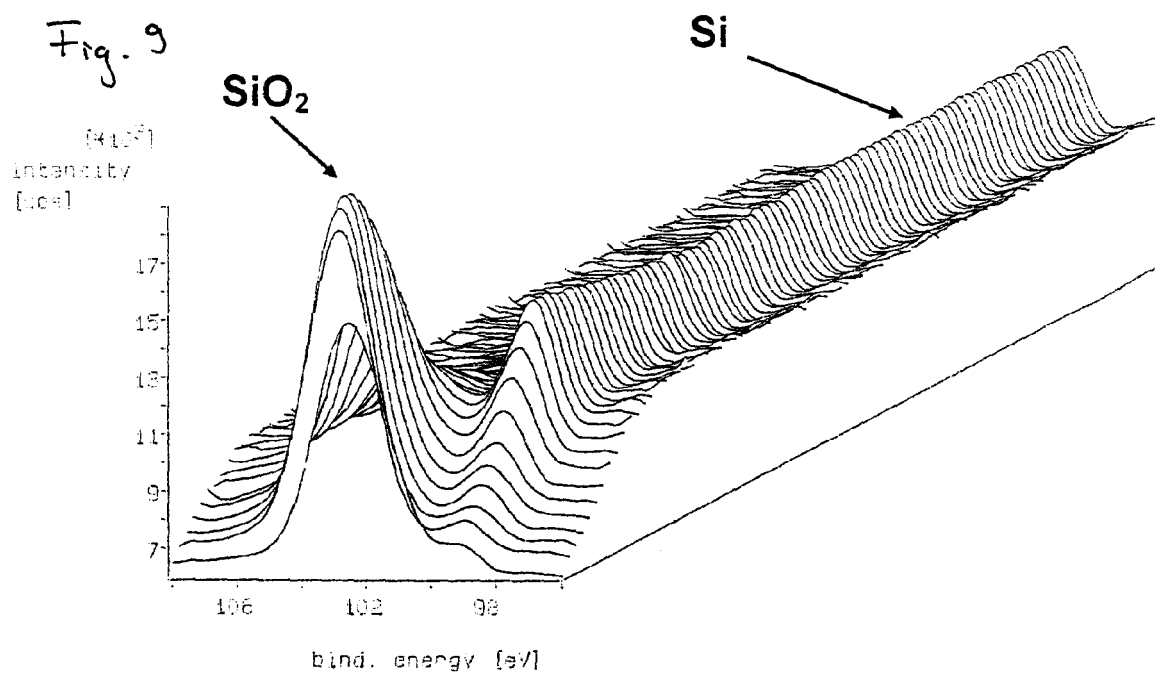
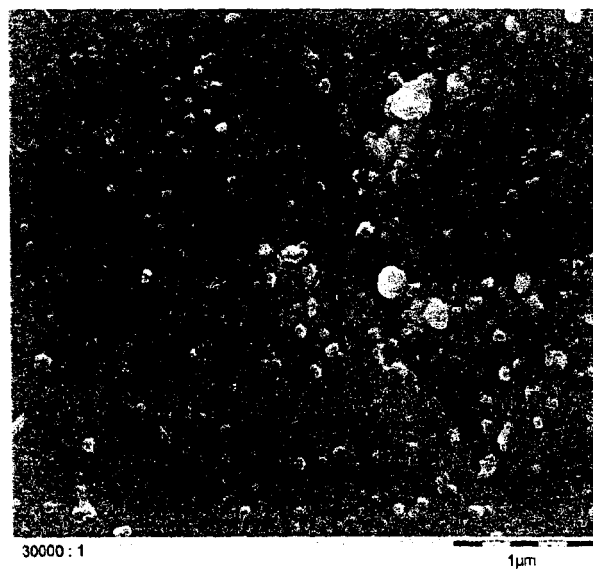


Fig. 10



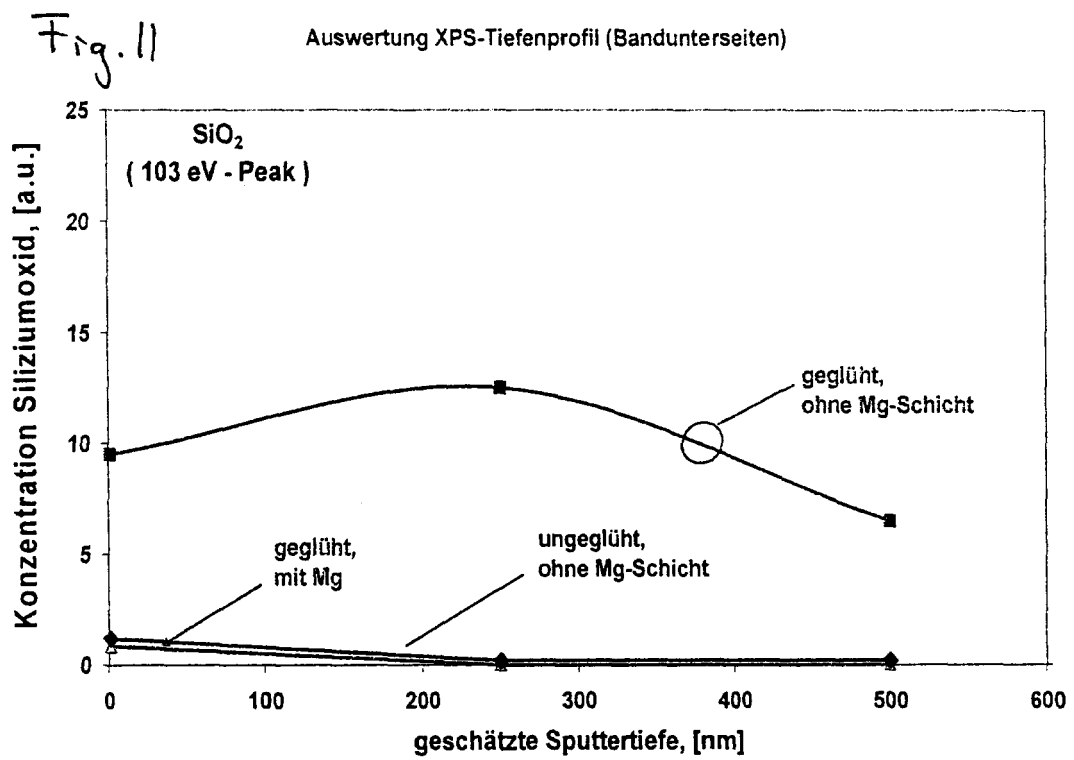


Fig. 12

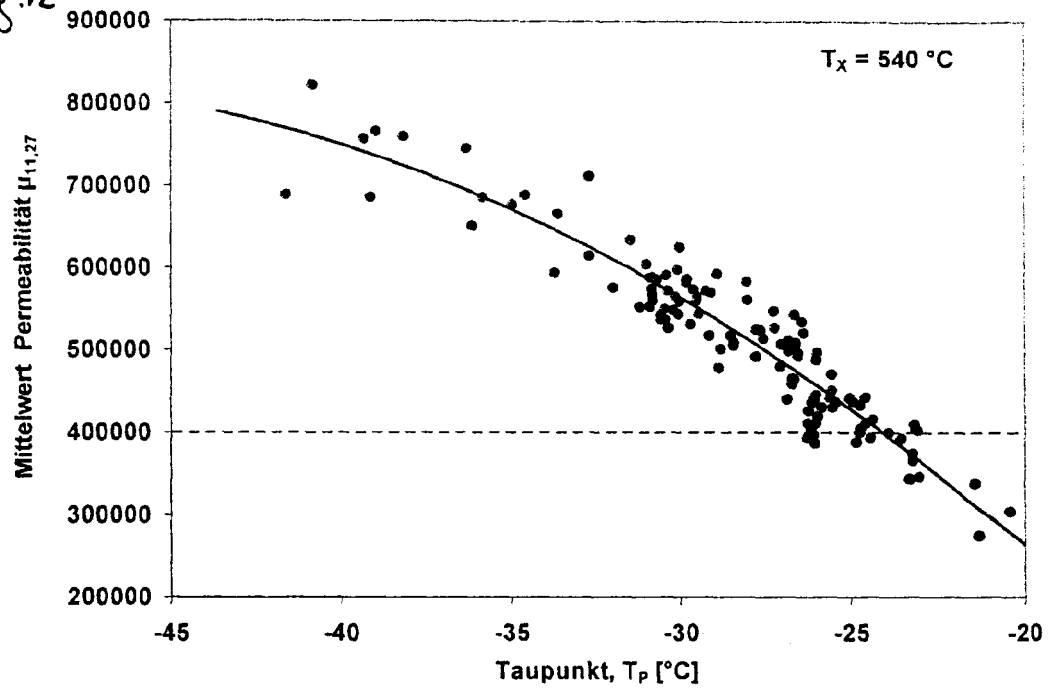


Fig. 13

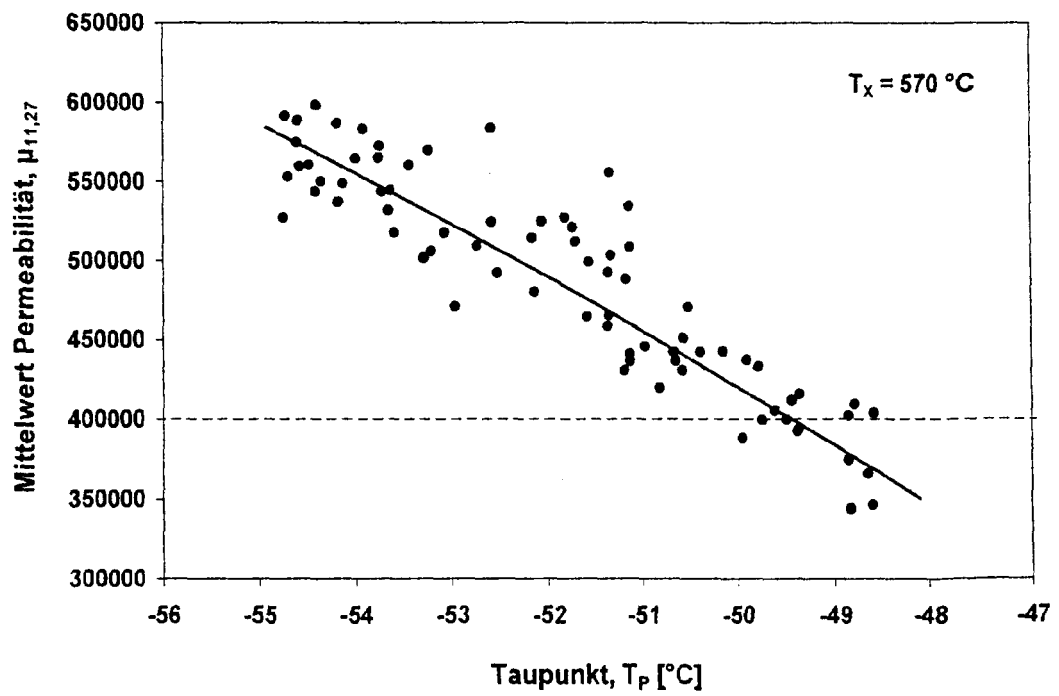


Fig. 14

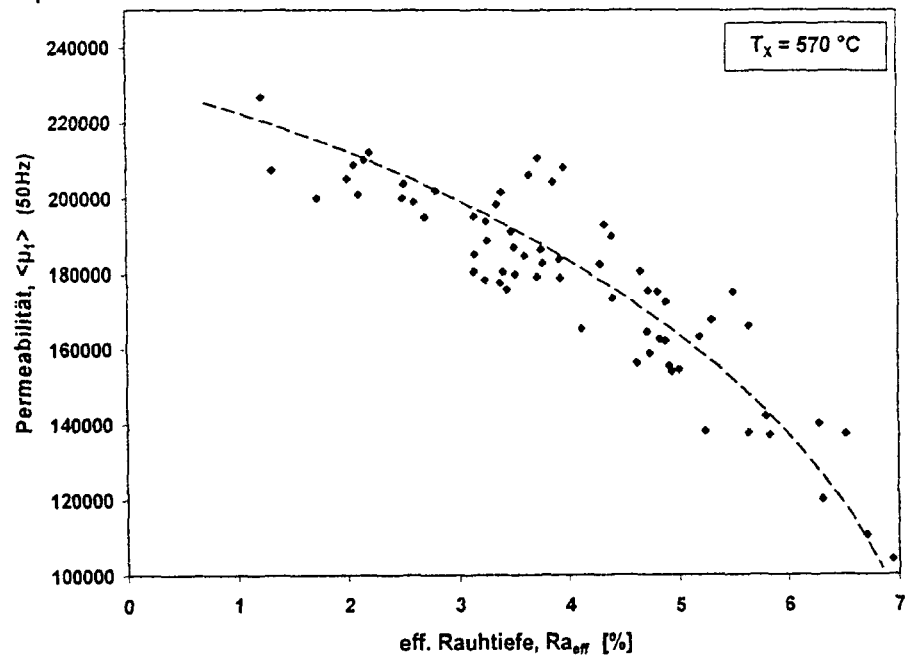


Tabelle 1

Legierung	Kernab- messung	Banddicke [μm]	Beschichtung	T _x [°C]	μ_1 unfix	μ_{max} unfix	μ_{max} fixiert
Fe _{73,13} Co _{0,17} Cu ₁ Nb ₃ Si _{15,8} B _{6,9}	26.3x10.5x6.2	19,5	Keine	520	97.566	719.827	373.242 *) 687.688 **)
Fe _{73,13} Co _{0,17} Cu ₁ Nb ₃ Si _{15,8} B _{6,9}	26.3x10.5x6.2	19,5	Keine	575	105.311	221.435	209.432
Fe _{73,13} Co _{0,17} Cu ₁ Nb ₃ Si _{15,8} B _{6,9}	26.3x10.5x6.2	19,5	Mg-Methylat (3 %)	575	244.562	692.163	677.322
Fe _{73,13} Co _{0,17} Cu ₁ Nb ₃ Si _{15,8} B _{6,9}	26.3x10.5x6.2	21,0	Mg-Methylat (3 %)	575	178.364	618.215	607.224
Fe _{73,13} Co _{0,17} Cu ₁ Nb ₃ Si _{15,8} B _{6,9}	26.3x10.5x6.2	24,0	Mg-Methylat (3 %)	575	63.078	188.474	---
Fe _{73,13} Co _{0,17} Cu ₁ Nb ₃ Si _{15,8} B _{6,9}	26.3x10.5x6.2	19,5	Mg-Methylat (0,3 %)	575	229.528	642.999	639.623
Fe _{73,13} Co _{0,17} Cu ₁ Nb ₃ Si _{15,8} B _{6,9}	26.3x10.5x6.2	19,5	Ti-Propylat (1 %), 3 fach aufgetragen	575	198.466	621.523	615.872
Fe _{73,13} Co _{0,17} Cu ₁ Nb ₃ Si _{15,8} B _{6,9}	26.3x10.5x6.2	19,5	Ti-Buthylat (4 %) 3 fach aufgetragen	550	132.321	588.478	368.662 *) 582.014 **)

$Fe_{73,13}Co_{0,17}Cu_1$ $Nb_3Si_{15,8}B_{6,9}$	26.3x10.5x6,2	19,5	Zr-Propylat (2 %) 3 fach aufgetragen	575	192.833	647.174	642.445
$Fe_{73,13}Co_{0,17}Cu_1$ $Nb_3Si_{15,8}B_{6,9}$	26.3x10.5x6,2	19,5	K-Methylat (3%)	575	47.642	68.540	---
$Fe_{73,13}Co_{0,17}Cu_1$ $Nb_3Si_{15,8}B_{6,9}$	26.3x10.5x6,2	19,5	K-Propylat (0,3 %)	575	51.684	86.262	---
$Fe_{72,53}Co_{0,11}Cu_{1,1}$ $Nb_3Si_{16,5}B_{6,75}C_{0,11}$	26.3x10.5x6.2	19,5	Mg-Methylat (4 %)	585	173.354	662.551	392.444 *) 658.676 **)
$Fe_{72,53}Co_{0,11}Cu_{1,1}$ $Nb_3Si_{16,5}B_{6,75}C_{0,11}$	26.3x10.5x6.2	19,5	Mg-Methylat (4 %)	562	209.471	708.422	706.843
$Fe_{73,43}Co_{0,06}Cu_{0,98}$ $Nb_{2,9}Si_{15,45}B_{6,95}C_{0,21}$	26.3x10.5x6.2	19,5	Mg-Methylat (4 %)	562	126.927	565.618	382.464 *) 529.930 **)
$Fe_{73,43}Co_{0,06}Cu_{0,98}$ $Nb_{2,9}Si_{15,45}B_{6,95}C_{0,21}$	26.3x10.5x6.2	19,5	Mg-Methylat (4 %)	585	231.738	712.465	709.686
$Fe_{73,13}Co_{0,17}Cu_1$ $Nb_3Si_{15,8}B_{6,9}$	10,5x7x4,5	19,5	Mg-Methylat (3 %)	575	188.431	629.644	632.381
$Fe_{73,13}Co_{0,17}Cu_1$ $Nb_3Si_{15,8}B_{6,9}$	180x140x20	19,5	Mg-Methylat (3 %)	575	172.524	646.813	631.117



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 10 17 2135

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 2008/092366 A1 (GUENTHER WULF [DE] ET AL) 24. April 2008 (2008-04-24) * Absätze [0081], [0087], [0094], [0134], [0143]; Abbildung 7 *	1-20	INV. H01F1/153 H01F41/02
X	WO 2007/122592 A2 (VACUUMSCHMELZE GMBH & CO KG [SG]; BRUNNER MARKUS [DE]; PETZOLD JOERG []) 1. November 2007 (2007-11-01) * Absätze [0035], [0036]; Ansprüche 20,49; Abbildung 3 *	1-20	
X	US 7 442 263 B2 (GUNTHER WULF [DE] ET AL GUENTHER WULF [DE] ET AL) 28. Oktober 2008 (2008-10-28) * Spalte 9, Zeile 5 - Zeile 16 * * Spalte 9, Zeile 24 - Spalte 10, Zeile 9 *	1-17,19,20	
X	US 2009/065100 A1 (YOSHIZAWA YOSHIHITO [JP] ET AL) 12. März 2009 (2009-03-12) * Absätze [0022] - [0024], [0027]; Tabelle 2 *	1-20	
X	EP 0 695 812 A1 (HITACHI METALS LTD [JP]) 7. Februar 1996 (1996-02-07) * Seite 5, Zeile 25 - Zeile 28; Beispiel 1; Tabelle 1 *	1-11,13-17	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) H01F
4	Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 29. September 2010	Prüfer Primus, Jean-Louis
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 (03.02) (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 10 17 2135

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

29-09-2010

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2008092366 A1		24-04-2008	CN 1954394 A	25-04-2007
			DE 102004024337 A1	22-12-2005
			EP 1747566 A1	31-01-2007
			WO 2005114682 A1	01-12-2005
			KR 20070011604 A	24-01-2007
			US 2007126546 A1	07-06-2007

WO 2007122592 A2		01-11-2007	DE 102006019613 A1	08-11-2007
			GB 2453673 A	15-04-2009

US 7442263 B2		28-10-2008	CN 1475018 A	11-02-2004
			DE 10045705 A1	04-04-2002
			WO 0223560 A1	21-03-2002
			EP 1317758 A1	11-06-2003
			JP 2004509459 T	25-03-2004
			US 2004027220 A1	12-02-2004

US 2009065100 A1		12-03-2009	CN 101351571 A	21-01-2009
			JP 2007182594 A	19-07-2007
			WO 2007077651 A1	12-07-2007

EP 0695812 A1		07-02-1996	DE 69514436 D1	17-02-2000
			DE 69514436 T2	03-08-2000
			JP 8045723 A	16-02-1996

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

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 4210748 C1 [0009]
- EP 0392204 B1 [0010]
- EP 1710812 A1 [0010]
- US 7563331 B1 [0012]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **A. WINKLER ; H. ZÜRNECK ; M. EMSERMANN.** Auslöse- und Langzeitverhalten von Fehlerstrom-Schutzschaltern. 1988 [0007]
- **F. PFEIFE ; H. WEGERLE.** Werkstoffe für pulssensitive Fehlerstromschutzschalter. *Berichte der Arbeitsgemeinschaft Magnetismus*, 1982, vol. 1, 120-165 [0007]
- Ringbandkerne für pulsstromsensitive Fehlerstromschutzschalter. Firmenschrift PW-002. Vacuum-schmelze GmbH [0007]
- **H. RÖSCH.** *Siemens Energietechnik*, 1981, vol. 6, 208-211 [0007]
- Photoelectron-spectroscopy Principles and Applications. **STEFAN HÜFNER.** Röntgenphotoelektronenspektroskopie. Springer, 1995 [0072]