



(11) **EP 2 697 399 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
25.03.2015 Patentblatt 2015/13

(21) Anmeldenummer: **12720963.3**

(22) Anmeldetag: **05.04.2012**

(51) Int Cl.:
H01F 41/02 ^(2006.01) **C22C 38/02** ^(2006.01)
C22C 38/12 ^(2006.01) **C21D 1/04** ^(2006.01)
C22C 45/02 ^(2006.01) **C21D 8/12** ^(2006.01)
C21D 1/26 ^(2006.01) **H01F 1/153** ^(2006.01)

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/IB2012/051682

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2012/140550 (18.10.2012 Gazette 2012/42)

(54) **LEGIERUNG, MAGNETKERN UND VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINES BANDES AUS EINER LEGIERUNG**

ALLOY, MAGNET CORE AND PROCESS FOR PRODUCING A STRIP MADE OF AN ALLOY

ALLIAGE, NOYAU MAGNÉTIQUE ET PROCÉDÉ POUR FABRIQUER UNE BANDE D'UN ALLIAGE

(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 RS SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **15.04.2011 DE 102011002114**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.02.2014 Patentblatt 2014/08

(73) Patentinhaber: **Vacuumschmelze GmbH & Co. KG 63450 Hanau (DE)**

(72) Erfinder:
• **HERZER, Giselher 63486 Bruchköbel (DE)**

• **POLAK, Christian 63825 Blankenbach (DE)**
• **BUDINSKY, Viktoria 63579 Freigericht (DE)**

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

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A2- 1 045 402 JP-A- 1 079 342 US-A- 4 053 333

EP 2 697 399 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Legierung, insbesondere eine weich magnetische Legierung, die zur Anwendung als Magnetkern geeignet ist, einen Magnetkern und ein Verfahren zum Herstellen eines Bandes aus einer Legierung. Nanokristalline Legierungen auf Basis einer Zusammensetzung $Fe_{100-a-b-c-d-x-y-z}Cu_aNb_bM_cT_dSi_xB_yZ_z$ können als Magnetkern bei verschiedenen Anwendungen eingesetzt werden. Die US 7,583,173 offenbart einen gewickelten Magnetkern, der unter anderem bei einem Stromtransformator verwendet wird, der aus $(Fe_{1-a}Ni_a)_{100-x-y-z-a-b-c}Cu_xSi_yB_zNb_\alpha M'_\beta M''_\gamma$ besteht, wobei $a \leq 0,3$, $0,6 \leq x \leq 1,5$, $10 \leq y \leq 17$, $5 \leq z \leq 14$, $2 \leq \alpha \leq 6$, $\beta \leq 7$, $\gamma \leq 8$, M' mindestens eines der Elemente V, Cr, Al und Zn und M'' mindestens eines der Elemente C, Ge, P, Ga, Sb, In und Be ist.

[0002] Die EP 0 271 657 A2 offenbart ebenfalls Legierungen mit einer Zusammenfassung auf dieser Basis.

[0003] Die EP 1 045 402 offenbart eine amorphe Legierung in Gestalt eines Bandes mit 25 mm Breite und 18 μm Dicke. Das Band wird unter Zugspannung wärmebehandelt und hat eine Korngröße von weniger als 50 nm, das Remanenzverhältnis beträgt dabei weniger als 10%.

[0004] Diese Legierungen, auch in Form von Bändern, können als Magnetkern bei verschiedenen Bauteilen, wie zum Beispiel Leistungstransformatoren, Stromtransformatoren und Speicherdrosseln, verwendet werden.

[0005] Bei Anwendungen für Magnetkerne sind generell möglichst geringe Herstellkosten wünschenswert. Die Kostenreduktion soll dabei jedoch möglichst keine oder nur geringe Auswirkungen auf die Funktionsweise des Magnetkernes haben.

[0006] Bei manchen Anwendungen von Magnetkernen ist eine weitere Verkleinerung der Größe und des Gewichts des Magnetkerns wünschenswert, so dass die Größe und das Gewicht des Bauteils selbst weiter reduziert werden kann. Gleichzeitig ist jedoch keine Erhöhung der Herstellungskosten des Magnetkerns gewünscht.

[0007] Aufgabe ist es daher, eine Legierung bereitzustellen, die für die Anwendung als Magnetkern geeignet ist, welcher kostengünstiger hergestellt werden kann. Eine weitere Aufgabe ist es dabei die Legierungen so auszuwählen, dass die Größe und/oder das Gewicht des Magnetkernes gegenüber einem herkömmlichen Magnetkern reduziert werden kann.

[0008] Gelöst ist dies durch die Gegenstände der unabhängigen Ansprüche. Weitere Weiterbildungen sind Gegenstand der jeweiligen abhängigen Ansprüche.

[0009] Erfindungsgemäß wird eine Legierung angegeben, die aus $Fe_{100-a-b-c-d-x-y-z}Cu_aNb_bM_cT_dSi_xB_yZ_z$ und bis zu 1 Atom% Verunreinigungen besteht. M ist eines oder mehrere der Elemente Mo, Ta oder Zr, T eines oder mehrere der Elemente V, Mn, Cr, Co oder Ni, Z eines oder mehrere der Elemente C, P oder Ge und $0 \text{ Atom\%} \leq a < 1,5 \text{ Atom\%}$, $0 \text{ Atom\%} \leq b < 2 \text{ Atom\%}$, $0 \text{ Atom\%} \leq (b+c) < 2 \text{ Atom\%}$, $0 \text{ Atom\%} \leq d < 5 \text{ Atom\%}$, $10 \text{ Atom\%} < x < 18 \text{ Atom\%}$, $5 \text{ Atom\%} < y < 11 \text{ Atom\%}$ und $0 \text{ Atom\%} \leq z < 2 \text{ Atom\%}$. Die Legierung ist ferner in Gestalt eines Bandes ausgebildet und weist ein nanokristallines Gefüge auf, bei dem zumindest 50 Vol% der Körner eine mittlere Größe von kleiner als 100 nm aufweisen. Die Legierung weist auch eine Hystereseschleife mit einem zentralen linearen Teil, ein Remanenzverhältnis, $J_r/J_s < 0,1$, und ein Verhältnis von Koerzitivfeldstärke, H_c , zu Anisotropiefeldstärke, H_a , $< 10\%$ auf.

[0010] Die Legierung weist somit eine Zusammensetzung mit einem Niobgehalt von weniger als 2 Atomprozent auf. Dies hat den Vorteil, dass die Rohstoffkosten gegenüber einer Zusammensetzung mit einem höheren Niobgehalt niedriger sind, da Niob ein relativ teures Element ist. Ferner ist die Untergrenze des Siliziumgehalts und die Obergrenze des Borgehalts der Legierung so festgelegt, dass die Legierung in Gestalt eines Bandes unter einer Zugspannung in einem Durchlaufofen hergestellt werden kann, wobei die oben genannten magnetischen Eigenschaften erreicht werden. Folglich kann mit diesem Herstellungsverfahren die Legierung trotz des niedrigeren Niobgehalts auch die gewünschten weichmagnetischen Eigenschaften für Magnetkernanwendungen aufweisen.

[0011] Die Gestalt als Band ermöglicht nicht nur das Herstellen der Legierung unter Zugspannung in einem Durchlaufofen, sondern auch das Herstellen eines Magnetkerns mit einer beliebigen Anzahl von Wicklungen. Folglich kann die Größe und die magnetischen Eigenschaften des Magnetkerns durch eine entsprechende Auswahl der Wicklungen an die Anwendung einfach angepasst werden. Durch das nanokristalline Gefüge mit einer Korngröße von weniger als 100 nm in mindestens 50 Volumenprozent der Legierung wird eine niedrige Sättigungsmagnetostraktion bei hoher Sättigungspolarisation erreicht. Durch die Wärmebehandlung unter Zugspannung resultiert bei geeigneter Legierungsauswahl eine magnetische Hystereseschleife mit einem zentralen linearen Teil, einem Remanenzverhältnis von weniger als 0,1 und eine Koerzitivfeldstärke von weniger als 10% des Anisotropiefeldes. Damit verknüpft sind niedrige Ummagnetisierungsverluste und eine im linearen, zentralen Teil der Hystereseschleife in weiten Grenzen vom angelegten Magnetfeld bzw. der Vormagnetisierung unabhängige Permeabilität, die bei Magnetkernen für Anwendungen wie Stromwandler, Leistungsüberträgern und Speicherdrosseln gewünscht sind.

[0012] Hierin ist der zentrale Teil der Hystereseschleife definiert, als der Teil der Hystereseschleife, der sich zwischen den Anisotropiefeldstärkepunkten liegt, die den Übergang in die Sättigung kennzeichnen. Ein linearer Teil dieses zentralen Teils der Hystereseschleife wird hierin durch einen Nichtlinearitätsfaktor NL von weniger als 3% definiert, wobei der Nichtlinearitätsfaktor wie folgt errechnet wird:

$$NL \text{ (in \%)} = 100 (\delta J_{\text{auf}} + \delta J_{\text{ab}}) / (2J_s) \quad (1)$$

5 **[0013]** Dabei bezeichnen δJ_{auf} bzw. δJ_{ab} die Standardabweichung der Magnetisierung von einer Ausgleichsgeraden durch den auf- bzw. absteigenden Ast der Hystereseschleife zwischen Magnetisierungswerten von $\pm 75\%$ der Sättigungspolarisation J_s .

[0014] Diese Legierung ist somit besonders für einen Magnetkern geeignet, der eine reduzierte Größe und ein kleineres Gewicht bei niedrigeren Rohstoffkosten und gleichzeitig die gewünschten weichmagnetischen Eigenschaften für die Anwendung als Magnetkern aufweist.

10 **[0015]** In einem Ausführungsbeispiel beträgt das Remanenzverhältnis der Legierung weniger als 0,05. Die Hystereseschleife der Legierung ist somit noch linearer bzw. flacher. In einem weiteren Ausführungsbeispiel beträgt das Verhältnis von Koerzitivfeldstärke zu Anisotropiefeldstärke weniger als 5%. Auch ist in diesem Ausführungsbeispiel die Hystereseschleife noch linearer, so dass die Ummagnetisierungsverluste noch niedriger sind.

15 **[0016]** In einem Ausführungsbeispiel weist die Legierung ferner eine Permeabilität μ von 40 bis 3000 oder 80 bis 1500 auf. In einem anderen Ausführungsbeispiel weist die Legierung eine Permeabilität zwischen etwa 200 und 9000 auf. In diesen und weiteren Beispielen wird die Permeabilität primär durch Wahl der Zugspannung bei der Wärmebehandlung bestimmt. Die Zugspannung kann dabei bis zu etwa 800 MPa betragen, ohne dass das Band reißt. Man kann somit mit einer vorgegebenen Zusammensetzung, ein Band mit einer Permeabilität innerhalb des gesamten Permeabilitätsbereichs von $\mu = 40$ bis etwa $\mu = 10000$ abdecken. Besonders lineare Schleifen ergeben sich dabei im Bereich
20 niedriger Permeabilitäten, d.h. in etwa $\mu = 40$ bis 3000.

[0017] Solch relativ niedrige Permeabilitäten sind vorteilhaft für Stromtransformatoren, Leistungsüberträger, Speicherdrosseln und weitere Anwendungen, bei dem der Magnetkern nicht ferromagnetisch gesättigt werden sollte, damit die Induktivität keine Einbußen erleidet, wenn hohe elektrische Ströme durch Wicklungen um den Magnetkern fließen.

25 **[0018]** Jeweils geeignete Permeabilitätsbereiche ergeben sich aus den spezifischen Anforderungen der jeweiligen Anwendung. Geeignete Bereiche sind 1500 bis 3000, 200 bis 1500 und 50 bis 200. So ist beispielsweise für gleichstromtolerante Stromwandler eine Permeabilität μ von etwa 1500 bis etwa 3000 vorteilhaft, während für Leistungsüberträger ein Permeabilitätsbereich von etwa 200 bis 1500 und für Speicherdrosseln eher ein Permeabilitätsbereich von etwa 50 bis 200 besonders geeignet ist.

30 **[0019]** Je niedriger die Permeabilität, desto höher können die elektrischen Ströme durch die Wicklungen des Magnetkerns sein, ohne das Material zu sättigen. Ebenso können bei gleicher Permeabilität diese Ströme umso höher sein, je höher die Sättigungspolarisation, J_s , des Materials ist. Andererseits nimmt die Induktivität des Magnetkernes mit der Permeabilität und der Baugröße zu. Um Magnetkerne mit gleichzeitig hoher Induktivität und hoher Stromtoleranz zu bauen ist es daher vorteilhaft Legierungen mit höherer Sättigungspolarisation einzusetzen. In einem Ausführungsbeispiel wird durch Reduktion des Niob-Gehaltes beispielsweise die Sättigungspolarisation von $J_s = 1.21$ T auf $J_s = 1.34$ T, d.h.
35 um mehr als 10% erhöht. Dies kann letztlich dazu ausgenutzt werden ohne Einbußen die Baugröße und das Gewicht des Kernes zu reduzieren.

[0020] Die Legierung kann eine Sättigungsmagnetostriktion von betragsmäßig kleiner als 5 ppm aufweisen. Legierungen mit einer Sättigungsmagnetostriktion unterhalb dieser Grenzwerte weisen besonders gute weichmagnetische Eigenschaften auch bei interner Spannung auf, besonders dann wenn die Permeabilität nicht wesentlich größer als 500 ist. Für höhere Permeabilitäten ist es vorteilhaft Legierungen mit kleineren Werten der Sättigungsmagnetostriktion auszuwählen.

40 **[0021]** Die Legierung kann ferner eine Sättigungsmagnetostriktion von betragsmäßig kleiner als 2 ppm, vorzugsweise kleiner als 1 ppm aufweisen. Legierungen mit einer Sättigungsmagnetostriktion unterhalb dieser Grenzwerte weisen besonders gute weichmagnetische Eigenschaften auch bei interner Spannung auf, insbesondere wenn die Permeabilität μ größer 500 bzw. größer 1000 ist. In einem Ausführungsbeispiel ist die Legierung Niobfrei, d.h. $b = 0$. Dieses Ausführungsbeispiel hat den Vorteil, dass die Rohstoffkosten noch weiter reduziert sind, da das Element Niob vollständig weggelassen ist.

[0022] In einem weiteren Ausführungsbeispiel ist die Legierung Kupferfrei, d.h. $a = 0$. In einem weiteren Ausführungsbeispiel ist die Legierung Niob und Kupfer frei, d.h. $a = 0$ und $b = 0$.

50 **[0023]** In weiteren Ausführungsbeispielen weist die Legierung Niob und/oder Kupfer auf, wobei $0 < a \leq 0,5$ und $0 < b \leq 0,5$ ist.

[0024] In weiteren Ausführungsbeispielen ist der Siliziumgehalt und/oder der Borgehalt weiter definiert, so dass die Legierung $14 \text{ Atom\%} < x < 17 \text{ Atom\%}$ und/oder $5,5 \text{ Atom\%} < y < 8 \text{ Atom\%}$ aufweist.

55 **[0025]** Wie oben bereits erwähnt, weist die Legierung die Gestalt eines Bandes auf. Dieses Band kann eine Dicke von $10 \mu\text{m}$ bis $50 \mu\text{m}$ aufweisen. Diese Dicke ermöglicht das Wickeln eines Magnetkerns mit einer hohen Anzahl an Wicklungen, der gleichzeitig einen kleinen Außendurchmesser aufweist.

[0026] In einem weiteren Ausführungsbeispiel weisen mindestens 70 Volumenprozent der Körner eine mittlere Größe

kleiner 50 nm auf. Dies ermöglicht eine weitere Steigerung der magnetischen Eigenschaften.

[0027] Die Legierung wird in Gestalt eines Bandes unter Zugspannung wärmebehandelt, um die gewünschten magnetischen Eigenschaften zu erzeugen. Die Legierung, d.h. das fertige wärmebehandelte Band, ist somit auch durch ein Gefüge gekennzeichnet, das durch dieses Herstellungsverfahren entstanden ist. In einem Ausführungsbeispiel weisen die Kristallite eine mittlere Größe von etwa 20-25 nm und eine remanente Dehnung in Bandlängsrichtung zwischen etwa 0.02% und 0.5% auf, welche proportional zu der bei der Wärmebehandlung angelegten Zugspannung ist. Zum Beispiel führt eine Wärmebehandlung unter einer Zugspannung von 100 MPa zu einer Dehnung von etwa 0.1%.

[0028] Die kristallinen Körner können eine Dehnung von mindestens 0.02% in eine Vorzugsrichtung aufweisen.

[0029] Ein Magnetkern aus einer Legierung nach einem der vorherstehenden Ausführungsbeispiele wird auch angegeben. Der Magnetkern kann die Gestalt eines gewickelten Bandes aufweisen, wobei zum Bilden des Magnetkerns, abhängig von der Anwendung, das Band in einer Ebene oder als Solenoid um eine Achse gewickelt werden kann.

[0030] Das Band des Magnetkerns kann mit einer Isolierschicht beschichtet sein, um die Wicklungen des Magnetkerns voneinander elektrisch zu isolieren. Die Schicht kann zum Beispiel eine Polymerschicht oder eine keramische Schicht sein. Das Band kann vor und/oder nach dem Wickeln zu einem Magnetkern mit der Isolierschicht beschichtet werden.

[0031] Wie bereits erwähnt, kann der Magnetkern nach einem der vorherstehenden Ausführungsbeispiele bei verschiedenen Bauteilen verwendet werden. Es wird auch ein Leistungstransformator, ein Stromtransformator und eine Speicherdrossel mit einem Magnetkern nach einem dieser Ausführungsbeispiele angegeben.

[0032] Ein Verfahren zum Herstellen eines Bandes wird auch angegeben, das Folgendes aufweist: Ein Band aus einer amorphen Legierung mit einer Zusammensetzung wird bereitgestellt, die aus $\text{Fe}_{100-a-b-c-d-x-y-z}\text{Cu}_a\text{Nb}_b\text{M}_c\text{T}_d\text{Si}_x\text{B}_y\text{Z}_z$ und bis zu 1 Atom% Verunreinigungen besteht, wobei M eines oder mehrere der Elemente Mo, Ta oder Zr, T eines oder mehrere der Elemente V, Mn, Cr, Co oder Ni und Z eines oder mehrere der Elemente C, P oder Ge und $0 \text{ Atom\%} \leq a < 1,5 \text{ Atom\%}$, $0 \text{ Atom\%} \leq b < 2 \text{ Atom\%}$, $0 \text{ Atom\%} \leq (b+c) < 2 \text{ Atom\%}$, $0 \text{ Atom\%} \leq d < 5 \text{ Atom\%}$, $10 \text{ Atom\%} < x < 18 \text{ Atom\%}$, $5 \text{ Atom\%} < y < 11 \text{ Atom\%}$ und $0 \text{ Atom\%} \leq z < 2 \text{ Atom\%}$ ist. Dieses Band wird unter Zugspannung in einem Durchlaufofen bei einer Temperatur T_a wärmebehandelt, wobei $450^\circ\text{C} \leq T_a \leq 750^\circ\text{C}$ beträgt.

[0033] Diese Zusammensetzung lässt sich mit einer Wärmebehandlung zwischen 450°C und 750°C unter Zugspannung mit geeigneten magnetischen Eigenschaften für die Anwendung als Magnetkern herstellen. Die Wärmebehandlung führt zum Bilden eines nanokristallinen Gefüges, bei dem zumindest 50 Volumenprozent der Körner eine mittlere Größe kleiner als 100 nm aufweisen. Insbesondere kann diese Zusammensetzung mit weniger als 2 Atomprozent Niob mit diesem Verfahren so hergestellt werden, dass sie eine Hystereseschleife mit einem zentralen linearen Teil, ein Remanenzverhältnis, $J_r/J_s < 0,1$, und ein Verhältnis von Koerzitivfeldstärke, H_c , zu Anisotropiefeldstärke, H_a , $< 10\%$ aufweist.

[0034] Das Band wird im Durchlauf wärmebehandelt. Folglich wird das Band mit einer Geschwindigkeit s durch den Durchlaufofen gezogen. Diese Geschwindigkeit s kann so eingestellt werden, dass eine Verweildauer des Bandes in einer Temperaturzone des Durchlaufofens mit der Temperatur, die innerhalb 5% der Temperatur T_a liegt, zwischen 2 Sekunden und 2 Minuten liegt. Dabei liegt die Zeitdauer um das Band auf die Temperatur T_a aufzuwärmen in vergleichbarer Größenordnung wie die Dauer der Wärmebehandlung selbst. Entsprechendes gilt für die Zeitdauer der anschließenden Abkühlung. Diese Verweildauer führt bei diesem Anlasstemperaturbereich zu dem gewünschten Gefüge und den gewünschten magnetischen Eigenschaften.

[0035] In einem Ausführungsbeispiel wird das Band unter einer Zugspannung zwischen 5 und 160 MPa durch den Durchlaufofen gezogen. In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird das Band unter einer Zugspannung von 20 MPa bis 500 MPa durch den Durchlaufofen gezogen. Es ist ferner möglich das Band auch mit einer höheren Zugspannung bis zu etwa 800 MPa durch den Ofen zu ziehen, ohne daß es reißt. Dieser Bereich der Zugspannung ist geeignet, die gewünschten magnetischen Eigenschaften bei den oben genannten Zusammensetzungen zu erzielen.

[0036] Der Wert der erzielten Permeabilität μ ist umgekehrt proportional zu der bei der Wärmebehandlung angelegten Zugspannung σ_a . Um einen vorbestimmten Wert der relativen Permeabilität μ zu erzielen ist somit während der Wärmebehandlung eine Zugspannung σ_a erforderlich, welche der Beziehung $\sigma_a \approx \alpha/\mu$ genügt. In einem Ausführungsbeispiel hat dabei α einen Wert von $\alpha \approx 48000 \text{ MPa}$. In einem anderen Ausführungsbeispiel hat α einen Wert von beispielsweise $\alpha \approx 36000 \text{ MPa}$. So können Werte im Bereich $\alpha \approx 30000 \text{ MPa}$ bis $\alpha \approx 70000 \text{ MPa}$ für die erfindungsgemäßen Legierungen und den entsprechenden Wärmebehandlungsprozess verwendet werden. Der genaue Wert von α hängt im Einzelfall von der Zusammensetzung, der Anlass Temperatur und in gewissem Umfang von der Anlasszeit ab.

[0037] Die Zugspannung, die zu den gewünschten magnetischen Eigenschaften führt, kann also abhängig von der Zusammensetzung der Legierung und von der Anlass Temperatur als auch der Anlasszeit sein. In einem Ausführungsbeispiel wird die für eine vorgegebene Permeabilität μ erforderliche Zugspannung σ_a aus der Permeabilität μ_{Test} einer Testglühung unter einer Zugspannung σ_{Test} gemäß der Beziehung

$$\sigma_a \approx \sigma_{\text{Test}} \mu_{\text{Test}} / \mu$$

ausgewählt.

[0038] Die gewünschten magnetischen Eigenschaften können auch abhängig von der Anlasstemperatur T_a sein und folglich durch die Auswahl der Anlasstemperatur eingestellt werden. In einem Ausführungsbeispiel wird die Temperatur T_a abhängig von dem Niobgehalt b gemäß der Beziehung $(T_{x1} + 50^\circ\text{C}) \leq T_a \leq (T_{x2} + 30^\circ\text{C})$ ausgewählt. Dabei entsprechen

5 T_{x1} und T_{x2} den durch das Maximum der Umwandlungswärme definierten Kristallisationstemperaturen, welche mittels thermischer Standardmethoden wie z.B. DSC (differential scanning calometry) bei einer Aufheizrate von 10 K/min bestimmt werden.

[0039] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird ein gewünschter Wert der Permeabilität oder Anisotropiefeldstärke, sowie ein erlaubter Abweichungsbereich vorbestimmt. Um diesen Wert über die Länge des Bandes erreichen zu können, werden magnetische Eigenschaften des Bandes beim Verlassen des Durchlaufofens laufend gemessen. Wenn Abweichungen von den erlaubten Abweichungsbereichen der magnetischen Eigenschaften festgestellt werden, wird die Zugspannung an dem Band entsprechend eingestellt, um die gemessenen Werte der magnetischen Eigenschaften wieder innerhalb der erlaubten Abweichungsbereiche zu bringen. Dieses Ausführungsbeispiel verringert die Abweichungen der magnetischen Eigenschaften über die Länge des Bandes, so dass die magnetischen Eigenschaften innerhalb eines Magnetkerns homogener sind und/oder die magnetischen Eigenschaften mehrerer Magnetkerne, die aus einem einzigen Band hergestellt sind, weniger abweichen. Somit kann die Gleichmäßigkeit der weichmagnetischen Eigenschaften der Magnetkerne, insbesondere bei kommerzieller Herstellung, verbessert werden.

10
15

[0040] Ausführungsbeispiele werden nun anhand der folgenden Beispiele, Tabellen und Zeichnungen näher erläutert.

20 **Figur 1** zeigt ein Diagramm von Hystereseschleifen von Vergleichsbeispielen nanokristallinem $\text{Fe}_{77-x}\text{Cu}_1\text{Nb}_x\text{Si}_{15,5}\text{B}_{6,5}$ mit unterschiedlichem Niobgehalt nach Wärmebehandlung in einem Magnetfeld quer zur Bandrichtung,

25 **Figur 2** zeigt ein Diagramm von Hystereseschleifen von nanokristallinem $\text{Fe}_{77-x}\text{Cu}_1\text{Nb}_x\text{Si}_{15,5}\text{B}_{6,5}$ nach Wärmebehandlung unter einer Zugspannung längs der Bandrichtung für unterschiedliche Niobgehalte,

Figur 3 zeigt ein Diagramm des Remanenzverhältnisses von nanokristallinem $\text{Fe}_{77-x}\text{Cu}_1\text{Nb}_x\text{Si}_{15,5}\text{B}_{6,5}$ nach Wärmebehandlung im Magnetfeld und nach Wärmebehandlung unter Zugspannung als Funktion des Nb-Gehaltes,

30 **Figur 4** zeigt ein Diagramm der Sättigungspolarisation von $\text{Fe}_{77-x}\text{Cu}_1\text{Nb}_x\text{Si}_{15,5}\text{B}_{6,5}$ als Funktion des Nb-Gehaltes,

Figur 5 zeigt ein Diagramm von Sättigungsmagnetostraktion λ_s , Anisotropiefeld H_a , Koerzitivfeldstärke H_c , Remanenzverhältnis J_r/J_s und Nichtlinearitätsfaktor NL von $\text{Fe}_{75,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_{1,5}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{6,5}$ nach Wärmebehandlung unter einer Zugspannung bei unterschiedlichen Anlasstemperaturen,

35 **Figur 6** zeigt ein Diagramm von Remanenzverhältnis J_r/J_s und Koerzitivfeldstärke H_c der Legierung $\text{Fe}_{77}\text{Cu}_1\text{Si}_{15,5}\text{B}_{6,5}$ nach Wärmebehandlung unter einer Zugspannung,

40 **Figur 7** zeigt das mittels Differential Scanning Calometry mit einer Aufheizrate von 10 K/min gemessene Kristallisationsverhalten der Legierung $\text{Fe}_{77}\text{Cu}_1\text{Si}_{15,5}\text{B}_{6,5}$ und die Definition der Kristallisationstemperaturen T_{x1} und T_{x2} ,

45 **Figur 8** zeigt die Röntgenbeugungsdiagramme für die Legierung $\text{Fe}_{77}\text{Cu}_1\text{Si}_{15,5}\text{B}_{6,5}$ im amorphen Ausgangszustand und nach Wärmebehandlung unter Zug bei verschiedenen Anlasstemperaturen entsprechend unterschiedlichen Kristallisationsstufen.

Figur 9 zeigt ein Diagramm von Permeabilität μ , Anisotropiefeld H_a , Koerzitivfeldstärke H_c , Remanenzverhältnis J_r/J_s und Nichtlinearitätsfaktor NL von nanokristallinem $\text{Fe}_{75,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_{1,5}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{6,5}$ nach Wärmebehandlung unter der angegebenen Zugspannung σ_a ,

50 **Figur 10** zeigt die untere und obere optimale Anlasstemperatur T_{a1} und T_{a2} für verschiedene Legierungszusammensetzungen als Funktion Kristallisationstemperaturen T_{x1} und T_{x2} .

55 **Figur 11** zeigt ein Diagramm von Koerzitivfeldstärke H_c und Remanenzverhältnis J_r/J_s der Legierung $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{11}\text{B}_9$ und eine Vergleichszusammensetzung $\text{Fe}_{78,5}\text{Si}_{10}\text{B}_{11,5}$ nach einer Wärmebehandlung unter einer Zugspannung,

- Figur 12 zeigt ein Diagramm von Hystereseschleifen einer Legierung $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{11}\text{B}_9$ und eine Vergleichszusammensetzung $\text{Fe}_{78,5}\text{Si}_{10}\text{B}_{11,5}$ nach Wärmebehandlung unter unterschiedlichen Zugspannungen, und
- Figur 13 zeigt eine schematische Ansicht eines Durchlaufofens.
- 5
Tabelle 1 zeigt den Nichtlinearitätsfaktor NL für verschiedene Nb-Gehalte der Legierung $\text{Fe}_{77-x}\text{Cu}_1\text{Nb}_x\text{Si}_{15,5}\text{B}_{6,5}$ nach Wärmebehandlung im Magnetfeld (Vergleichsbeispiel) und nach Wärmebehandlung unter einer mechanischen Zugspannung (erfindungsgemäßes Verfahren),
- 10
Tabelle 2 zeigt gemessene Kristallisationstemperaturen und geeignete Anlasstemperaturen T_a für Anlanszeiten von etwa 2s bis 10s für verschiedene Nb-Gehalte der Legierung $\text{Fe}_{77-x}\text{Cu}_1\text{Nb}_x\text{Si}_{15,5}\text{B}_{6,5}$,
- Tabelle 3 zeigt magnetische Eigenschaften einer Legierung $\text{Fe}_{76}\text{Cu}_1\text{Nb}_{1,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_8$ nach Wärmebehandlung im Durchlauf bei 610°C unter einer Zugspannung von ca. 120 MPa als Funktion der Anlanszeit t_a ,
- 15
Tabelle 4 zeigt magnetische Eigenschaften einer Legierung $\text{Fe}_{76}\text{Cu}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{6,5}$ nach Wärmebehandlung mit der angegebenen Zugspannung σ_a ,
- Tabelle 5 zeigt im Herstellzustand gemessene Sättigungspolarisation J_s , nach Wärmebehandlung bei unterschiedlichen Anlasstemperaturen T_a gemessene Werte von Nichtlinearität NL , Remanenzverhältnis J_r/J_s , Koerzitivfeldstärke H_c , Anisotropiefeldstärke H_a und relative Permeabilität μ verschiedener Legierungszusammensetzungen,
- 20
Tabelle 6 zeigt im Herstellzustand gemessene Sättigungspolarisation J_s , nach Wärmebehandlung gemessene Werte von Nichtlinearität NL , Remanenzverhältnis J_r/J_s , Koerzitivfeldstärke H_c , Anisotropiefeldstärke H_a und relative Permeabilität μ verschiedener Legierungszusammensetzungen, und
- 25
Tabelle 7 zeigt die Sättigungsmagnetostriktion λ_s verschiedener Legierungszusammensetzungen gemessen im Herstellzustand und nach Wärmebehandlung unter Zug bei der angegebenen Anlasstemperatur T_a .
- 30

[0041] Figur 1 zeigt ein Diagramm von Hystereseschleifen von nanokristallinen Legierungen in Gestalt eines Bandes.

[0042] Die Untersuchungen wurden beispielhaft an 6 mm und 10 mm breiten und typischerweise $17\ \mu\text{m}$ bis $25\ \mu\text{m}$ dicken Metallbändern durchgeführt. Der erfinderische Gedanke ist jedoch nicht auf diese Abmessungen beschränkt.

[0043] Die Bänder weisen eine Zusammensetzung von $\text{Fe}_{77-x}\text{Cu}_1\text{Nb}_x\text{Si}_{15,5}\text{B}_{6,5}$ auf. Die Hystereseschleifen sind nach Wärmebehandlung im Magnetfeld gemessen, wobei eine Wärmebehandlung von 0.5h bei 540°C in einem Magnetfeld von $H = 200\ \text{kA/m}$ quer zur Bandrichtung durchgeführt wird. Figur 1 zeigt, dass mit abnehmendem Nb-Gehalt die Hystereseschleifen nichtlinearer werden. Diese nichtlineare Hystereseschleife ist bei manchen Magnetkernanwendungen nicht gewünscht, da die Ummagnetisierungsverluste erhöht sind.

[0044] Tabelle 1 zeigt die Nichtlinearitätsfaktoren NL der in den Figuren 1 und 2 dargestellten Hystereseschleifen für verschiedene Wärmebehandlungen und verschiedene Nb-Gehalte. Insbesondere zeigt Tabelle 1 den Nichtlinearitätsfaktor von nanokristallinem $\text{Fe}_{77-x}\text{Cu}_1\text{Nb}_x\text{Si}_{15,5}\text{B}_{6,5}$ nach Wärmebehandlung im Magnetfeld für 0.5h bei einer Temperatur von 540°C und nach einer Wärmebehandlung unter Zugspannung von 100 MPa für 4s bei 600°C für verschiedene Nb-Gehalte.

[0045] Figur 3 zeigt ein Diagramm vom Remanenzverhältnis J_r/J_s wärmebehandelter Proben als Funktion des Nb-Gehaltes. Insbesondere zeigt Figur 3 das Remanenzverhältnis von nanokristallinem $\text{Fe}_{77-x}\text{Cu}_1\text{Nb}_x\text{Si}_{15,5}\text{B}_{6,5}$ nach Wärmebehandlung im Magnetfeld von 0.5h bei Temperaturen von 480°C bis 540°C und nach einer Wärmebehandlung unter Zugspannung von 4s bei Temperaturen zwischen 520°C und 700°C als Funktion des Nb-Gehaltes.

[0046] Für eine Wärmebehandlung im Magnetfeld, die mit offenen Kreissymbolen in der Figur 3 dargestellt ist, werden besonders lineare Schleifen mit einem Remanenzverhältnis kleiner als 0.1 und einem Nichtlinearitätsfaktor kleiner als 3% zuverlässig nur für Nb-Gehalte größer als 2 at% erreicht. Im Gegensatz dazu können für eine Wärmebehandlung unter einer Zugspannung lineare Schleifen mit einem Remanenzverhältnis kleiner als 0.1 und einem Nichtlinearitätsfaktor kleiner als 3% zuverlässig für Nb-Gehalte kleiner als 2 at% und sogar für Zusammensetzungen ohne Niob erreicht werden.

[0047] Aus den Ergebnissen der Figuren 1 und 3 kann entnommen werden, dass ein Mindest-Nb-Gehalt von vorzugsweise größer als 2 at% gefordert wird, um ein Band mit geeigneten magnetischen Eigenschaften für Magnetkernanwendung herzustellen, wenn die Wärmebehandlung in einem Magnetfeld durchgeführt wird.

[0048] Die Tabellen 1 bis 6 und die Figuren 2 bis 12 zeigen, dass lineare Schleifen mit kleinem Remanenzverhältnis bei Zusammensetzungen mit einem Niobgehalt von weniger als 2 Atom% erreicht werden können, wenn die Wärmebehandlung unter einer mechanischen Zugspannung in Bandlängsrichtung erfolgt. Diese Zusammensetzungen haben

den Vorteil, dass die Rohstoffkosten reduziert sind, da Niob ein relativ teures Element ist.

[0049] Figur 2 zeigt ein Diagramm von Hystereseschleifen von Bändern nach Wärmebehandlung im Durchlauf mit einer effektiven Anlasszeit von 4s bei einer Temperatur von 600°C und unter einer Zugspannung von etwa 100 MPa.

[0050] Als Anlasszeit im Durchlauf wird hierin diejenige Zeit definiert, bei welcher das Band die Temperaturzone durchläuft, bei welcher die Temperatur innerhalb 5% der hier angegebenen Anlasstemperatur entspricht. Dabei liegt die Zeitdauer um das Band auf die Anlasstemperatur aufzuwärmen in vergleichbarer Größenordnung wie die Dauer der Wärmebehandlung selbst. Entsprechendes gilt für die Zeitdauer der anschließenden Abkühlung.

[0051] Figur 2 zeigt, dass für Nb-Gehalte kleiner 2 at% Hystereseschleifen mit einem zentralen linearem Teil und kleinem Remanenzverhältnis erhalten werden können. Die Zusammensetzung mit Nb 3at% ist ein Vergleichsbeispiel und die Zusammensetzungen mit Nb < 2at% sind erfindungsgemäße Beispiele. Der Pfeil zeigt exemplarisch die Definition der Anisotropiefeldstärke H_a .

[0052] Figur 3 zeigt ein Diagramm eines Vergleichs des Remanenzverhältnisses für solch zugspannungsgetemperate Proben, die in der Figur 3 mit gefüllten Rauten dargestellt sind, und für magnetfeldgetemperte Proben, die mit offenen Kreissymbolen gezeigt sind, als Funktion des Nb-Gehaltes. Legierungen mit Nb-Gehalten unter 2 at% weisen ein kleines Remanenzverhältnis von weniger als 0,05 auf, nur wenn sie unter Zugspannung wärmebehandelt werden. Wenn diese Zusammensetzungen unter einem Magnetfeld getempert werden, ist jedoch das Remanenzverhältnis deutlich höher, so dass diese Legierungen für manche Magnetkernanwendungen nicht geeignet sind. Selbst für die Legierung $Fe_{77}Cu_1Si_{15.5}B_{6.5}$ d.h. ohne Nb-Zusatz, ergibt sich noch eine weitgehend lineare Schleife mit einem Remanenzverhältnis von weniger als 0,05, wenn sie unter einer Zugspannung wärmebehandelt wird.

[0053] Figur 4 zeigt ein Diagramm von der Sättigungspolarisation von Legierungen mit einer Zusammensetzung von $Fe_{77-x}Cu_1Nb_xSi_{15.5}B_{6.5}$ als Funktion des Nb-Gehaltes. Die Legierungen mit reduziertem Nb-Gehalt weisen eine deutlich erhöhte Sättigungspolarisation auf. Dies kann vorteilhaft in eine entsprechende Gewichts- und Herstellungskostenreduktion des Magnetkerns umgesetzt werden. Somit ergibt sich zusätzlich zu verminderten Rohstoffkosten ein weiterer Vorteil, da die Magnetkern aufweisende Vorrichtung kleiner gebaut werden kann.

[0054] Figur 5 zeigt ein Diagramm von Sättigungsmagnetostraktion λ_s , Anisotropiefeld H_a , Koerzitivfeldstärke H_c , Remanenzverhältnis J_r/J_s und Nichtlinearitätsfaktor NL von einer Zusammensetzung $Fe_{75.5}Cu_1Nb_{1.5}Si_{15.5}B_{6.5}$ nach Wärmebehandlung von ca. 4 Sekunden Dauer unter einer Zugspannung von ca. 50 MPa als Funktion der Anlasstemperatur. Das Anisotropiefeld H_a entspricht dabei demjenigen Feld bei dem der lineare Teil der Hystereseschleife in die Sättigung übergeht, der in der Figur 2 dargestellt ist.

[0055] Die Anlasstemperaturen, zwischen denen die gewünschten Eigenschaften erreicht werden können, liegen im Bereich von ca. 535°C bis 670°C, welcher in der Abbildung schraffiert hervorgehoben ist.

[0056] Der schraffierte Bereich zeigt den Bereich in welchem sich lineare Schleifen mit kleiner Sättigungsmagnetostraktion, hohem Anisotropiefeld und kleinem Remanenzverhältnis ergeben. Dies ist auch der Bereich, in dem die Legierungen besonders lineare Schleifen aufweisen. Im Ausführungsbeispiel der Figur 5 liegt somit die geeignetste Anlasstemperatur zwischen 535°C und 670°C.

[0057] Diese Temperaturgrenzen sind weitgehend unabhängig von der Größe der Zugspannung. Sie hängen jedoch von der Dauer der Wärmebehandlung und dem Nb-Gehalt ab. So nehmen sie beispielsweise mit sinkendem Nb-Gehalt bzw. mit länger andauernder Wärmebehandlung ab, wie in der Figur 6 und der Tabelle 2 dargestellt.

[0058] Figur 6 zeigt hierzu das Anlassverhalten einer Niob-freien Legierungsvariante, bei welcher die optimalen Anlasstemperaturen im Bereich von ungefähr 500°C bis 570°C, also deutlich niedriger als die Zusammensetzung der Figur 5 liegen. Insbesondere zeigt Figur 6 ein Diagramm vom Remanenzverhältnis J_r/J_s und der Koerzitivfeldstärke H_c der Legierung $Fe_{77}Cu_1Si_{15.5}B_{6.5}$ nach Wärmebehandlung für 4 Sekunden bei $T_a = 613^\circ C$ unter einer Zugspannung von ca. 50 MPa. Die optimalen erfindungsgemäßen Anlasstemperaturen liegen hier im Bereich von ca. 500°C bis 570°C. Hier ergibt sich, wie durch das Inset schematisch angedeutet, eine flache lineare Hystereseschleife mit einem Remanenzverhältnis kleiner 0.1.

[0059] Figur 7 zeigt das mittels Differential Scanning Calometry (DSC) mit einer Aufheizrate von 10 K/min gemessene Kristallisationsverhalten am Beispiel der Legierung $Fe_{77}Cu_1Si_{15.5}B_{6.5}$. Man erkennt zwei Kristallisationsstufen welche durch die Kristallisationstemperaturen T_{x1} und T_{x2} charakterisiert werden. Der in der DSC Messung durch T_{x1} und T_{x2} eingrenzte Temperaturbereich entspricht dabei dem Bereich optimaler Anlasstemperaturen welcher entsprechend Figur 6 für die Legierung zwischen 500°C und 570°C liegt.

[0060] Figur 8 zeigt die Röntgenbeugungsdiagramme für die Legierung $Fe_{77}Cu_1Si_{15.5}B_{6.5}$ im amorphen Ausgangszustand und nach Wärmebehandlung unter Zug bei verschiedenen Anlasstemperaturen entsprechend den durch T_{x1} und T_{x2} definierten unterschiedlichen Kristallisationsstufen. Insbesondere zeigt Figur 8 das Röntgenbeugungsdiagramm nach einer Wärmebehandlung unter Zug für 4s bei 515°C, also im Anlassbereich, wo erfindungsgemäße Magneteigenschaften erreicht werden, und bei 680°C, also im ungünstigen Anlassbereich wo keine linearen Hystereseschleifen mit kleinem Remanenzverhältnis mehr erzielt werden können.

[0061] Aus der Analyse der Beugungsmaxima folgt, dass bei Anlasstemperaturen, wo sich lineare Hystereseschleifen mit kleinem Remanenzverhältnis ergeben, sich als kristalline Phase im wesentlichen nur kubische Fe-Si Kristallite bilden,

welche in eine amorphe Minoritätsmatrix eingebettet sind. Im Fall der Legierung $\text{Fe}_{77}\text{Cu}_1\text{Si}_{15.5}\text{B}_{6.5}$ liegt die mittlere Größe dieser Kristallite etwa im Bereich 38-44 nm. Führt man eine analoge Analyse mit der Legierungszusammensetzung $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_{1.5}\text{Si}_{15.5}\text{B}_{6.5}$ durch so erhält man bei den entsprechenden optimalen Anlasstemperaturen eine mittlere Kristallitgröße im Bereich 20-25 nm.

[0062] In der zweiten Stufe der Kristallisation kristallisieren aus der amorphen Restmatrix Boridphasen, welche die Magneteigenschaften ungünstig beeinflussen und zu einer nichtlinearen Schleife, mit hohem Remanenzverhältnis und hoher Koerzitivfeldstärke führen.

[0063] In Tabelle 2 sind weitere Beispiele, sowie ergänzende Daten in Form der mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) bei 10K/min gemessenen Kristallisationstemperaturen T_{x1} , die der Kristallisation von bcc-FeSi entspricht, und T_{x2} , die der Kristallisation von Boriden entspricht, dargestellt. Die geeignete Anlasstemperatur liegt ungefähr zwischen T_{x1} und T_{x2} und führt zu einem Gefüge von nanokristallinen Körnern mit einer mittleren Korngröße kleiner 50 nm, die in einer amorphen Matrix eingebettet sind, und den gewünschten magnetischen Eigenschaften.

[0064] Allerdings hängen T_{x1} und T_{x2} bzw. die Anlasstemperaturen T_a von der Aufheizrate und der Dauer der Wärmebehandlung ab. Deshalb liegen bei einer Wärmebehandlungsdauer von kleiner als 10 Sekunden die optimalen Anlasstemperaturen bei höheren Temperaturen als die mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) bei 10K/min gemessenen Kristallisationstemperaturen T_{x1} und T_{x2} der Tabelle 2. Entsprechend liegen für längere Anlasszeiten von zum Beispiel 10 min bis 60 min Dauer die optimalen Anlasstemperaturen T_a typischerweise 50°C bis 100°C niedriger als die in Tabelle 2 aufgelisteten Werte von T_a für eine Wärmebehandlungsdauer von wenigen Sekunden.

[0065] Entsprechend können die Anlasstemperaturen T_a je nach Zusammensetzung und Dauer der Wärmebehandlung nach der Lehre von Figur 5 und anhand der im DSC gemessenen Kristallisationstemperaturen nach der Tabelle 2 gegebenenfalls angepasst werden.

[0066] Tabelle 3 zeigt den Einfluss der Anlasszeit am Beispiel der Legierungszusammensetzung $\text{Fe}_{76}\text{Cu}_1\text{Nb}_{1.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_8$. Für Anlasszeiten im Bereich weniger Sekunden bis weniger Minuten wird kaum ein signifikanter Einfluss auf die resultierenden Magneteigenschaften aufgezeigt. Dies gilt solange die Anlasstemperatur T_a zwischen den anhand von Tabelle 2 diskutierten Grenztemperaturen liegt. Letztere betragen im vorliegenden Ausführungsbeispiel $T_{x1} = 489^\circ\text{C}$ und $T_{x2} = 630^\circ\text{C}$ aus der DSC-Messung bei 10 K/min bzw. $T_{a1} = 540^\circ\text{C}$ und $T_{a2} = 640^\circ\text{C}$ für eine Wärmebehandlung von 4 s Dauer.

[0067] Die Anlasstemperatur beträgt im vorliegenden Ausführungsbeispiel $T_a = 610^\circ\text{C}$ und liegt somit zwischen den unteren und oberen Werten beider Definitionen von Grenztemperaturen. Die bei einer Aufheizrate von 10 K/min gemessenen Kristallisationstemperaturen entsprechen in etwa dem optimalen Anlassbereich für eine isotherme Wärmebehandlung von einigen Minuten Dauer.

[0068] Figur 9 zeigt die Abhängigkeit der Permeabilität, des Anisotropiefeldes, der Koerzitivfeldstärke, des Remanenzverhältnisses und des Nichtlinearitätsfaktors von der bei der Wärmebehandlung angelegten Zugspannung. Insbesondere zeigt die Figur 9 ein Diagramm der Permeabilität, des Anisotropiefeldes, der Koerzitivfeldstärke, des Remanenzverhältnisses und des Nichtlinearitätsfaktors von nanokristallinem $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_{1.5}\text{Si}_{15.5}\text{B}_{6.5}$ nach Wärmebehandlung für 4 Sekunden bei 613°C unter der angegebenen Zugspannung σ_a . In allen Fällen ergab sich hierbei ein Remanenzverhältnis von typischerweise weniger als $J_r/J_s < 0.04$ und ein Nichtlinearitätsfaktor kleiner als 2%.

[0069] Tabelle 4 zeigt ein weiteres Beispiel für die Abhängigkeit der Permeabilität, des Anisotropiefeldes, der Koerzitivfeldstärke, des Remanenzverhältnisses und des Nichtlinearitätsfaktors von der bei der Wärmebehandlung angelegten Zugspannung. Insbesondere zeigt die Tabelle die Permeabilität, das Anisotropiefeldes, die Koerzitivfeldstärke, das Remanenzverhältnis und den Nichtlinearitätsfaktors von nanokristallinem $\text{Fe}_{76}\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Si}_{15.5}\text{B}_{6.5}$ nach Wärmebehandlung für 4 Sekunden bei 605°C unter der angegebenen Zugspannung σ_a . In allen Fällen ergab sich hierbei ein Remanenzverhältnis von typischerweise weniger als $J_r/J_s < 0.1$ und ein Nichtlinearitätsfaktor kleiner als 3%.

[0070] Figur 9 und Tabelle 4 zeigen, dass die Anisotropiefeldstärke H_a und die Permeabilität μ durch Anpassen der Zugspannung σ_a gezielt eingestellt werden können. Um einen vorbestimmten Wert der Anisotropiefeldstärke H_a bzw. Permeabilität μ zu erzielen ist bei der Wärmebehandlung eine Zugspannung $\sigma_a \approx \alpha \mu_0 H_a / J_s$ bzw. $\sigma_a \approx \alpha \mu$ erforderlich, wobei $\mu_0 = (4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Vs/(Am)})$ die magnetische Feldkonstante bezeichnet. Dabei bezeichnet α einen Materialparameter der primär von der Legierungszusammensetzung, aber auch von der Anlasstemperatur und der Anlasszeit abhängen kann. Typische Werte liegen im Bereich $\alpha \approx 30000 \text{ MPa}$ bis $\alpha \approx 70000 \text{ MPa}$. Insbesondere ergibt sich für das Beispiel in Figur 9 ein Wert von $\alpha \approx 48000 \text{ MPa}$ und für das Beispiel in Tabelle 3 ein Wert von $\alpha \approx 36000 \text{ MPa}$.

[0071] Die Ausführungsbeispiele in Figur 9 und Tabelle 3 machen ferner deutlich, dass sich um so linearere Schleifen erreichen lassen, je kleiner die eingestellte Permeabilität ist. So ergeben sich für Permeabilitäten kleiner als etwa $\mu = 3000$ besonders lineare Schleifen mit einer Nichtlinearität kleiner als 2% und einem Remanenzverhältnis $J_r/J_s < 0.05$.

[0072] Die Bänder der vorherstehenden Ausführungsbeispiele weisen einer Legierung mit der Zusammensetzung $\text{Fe}_{100-a-b-c-d-x-y-z}\text{Cu}_a\text{Nb}_b\text{M}_c\text{T}_d\text{Si}_x\text{B}_y\text{Z}_z$ auf, wobei

Cu $0 \leq a < 1.5$,

Nb $0 \leq b < 2$,

M eines oder mehrere der Elemente Mo, Ta, oder Zr mit $0 \leq b+c < 2$ ist,

5 T eines oder mehrere der Elemente V, Mn, Cr, Co oder Ni mit $0 \leq d < 5$ ist,

Si $10 < x < 18$

B $5 < y < 11$

10 Z eines oder mehrere der Elemente C, P oder Ge mit $0 \leq z < 2$,

wobei die Legierung bis zu 1 Atom% Verunreinigungen aufweisen kann. Typische Verunreinigungen sind C, P, S, Ti, Mn, Cr, Mo, Ni, und Ta.

[0073] Die Zusammensetzung kann einen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften bei bestimmten Wärmebehandlungen ausüben. Um die gewünschten magnetischen Eigenschaften bei einer Zusammensetzung zu erreichen, kann die Wärmebehandlung und insbesondere die Zugspannung eingestellt werden.

15 [0074] Tabelle 5 zeigt Legierungsbeispiele, welche etwa 4 Sekunden lang unter einer Zugspannung um 50 MPa bei einer für die jeweilige Zusammensetzung optimalen Anlassstemperatur T_a wärmebehandelt wurden, und ein Vergleichsbeispiel mit einer Zusammensetzung mit einem Niobgehalt von oberhalb 2 Atom%. Die übrigen, mit 1 bis 10 durchnummerierten Beispiele stellen erfindungsgemäße Zusammensetzungen mit einem Nb-Gehalt kleiner 2 at% dar. Figur 10 zeigt ergänzend die optimalen Anlassstemperaturen und die Kristallisationstemperaturen der Legierungsbeispiele 1 bis 20 10. Insbesondere zeigt Figur 10 die untere und obere optimale Anlassstemperatur T_{a1} und T_{a2} für eine Anlasszeit von 4s als Funktion der im DSC bei 10 K/min gemessenen Kristallisationstemperaturen T_{x1} und T_{x2} .

[0075] Diese Beispiele belegen, dass für erfindungsgemäße Legierungen die Zusammensetzung innerhalb bestimmter Grenzen variiert werden kann. Dabei können innerhalb der vorhin aufgezeigten Grenzen (1) anstelle von Nb weitere Elemente wie Mo, Ta und/oder Zr (2) anstelle von Eisen andere Übergangsmetalle wie V, Mn, Cr, Co und oder Ni bzw. (3) Elemente wie C, P und/oder Ge hinzulegiert werden, ohne dass sich die Eigenschaften nennenswert ändern. Um dies zu untermauern wurde als weiteres Ausführungsbeispiel die Legierungszusammensetzung



30 in 20 μm Banddicke und 10 mm Bandbreite hergestellt. Die Legierung weist eine Sättigungspolarisation von $J_s = 1.25$ T auf und reagiert auf Wärmebehandlung unter Zugspannung ähnlich wie z.B. die Legierungsbeispielen 2 - 5 aus Tabelle 3. So ergibt sich bei einer etwa 4 s dauernden Wärmebehandlung bei 600°C unter einer Zugspannung von 50 MPa ein Nichtlinearitätsfaktor von 0.4%, ein Remanenzverhältnis $J_r/J_s = 0.01$, eine Koerzitivfeldstärke von $H_c = 6$ A/m, ein Anisotropiefeld von $H_a = 855$ A/m und ein Permeabilitätswert von $\mu = 1160$.

[0076] Aus Tabelle 5 geht hervor, dass sich auch ohne Cu-Zusatz wünschenswerte Magneteigenschaften ergeben.

[0077] Tabelle 6 zeigt deshalb weitere Legierungsbeispiele bei welchen systematisch der Cu-Gehalt variiert wurde und eine Wärmebehandlung von etwa 7 Sekunden Dauer bei 600°C unter einer Zugspannung von etwa 15 MPa durchgeführt wurde. Insbesondere wurde in Tabelle 6 das Element Fe schrittweise durch Cu ersetzt, wobei die übrigen Legierungsbestandteile unverändert blieben.

[0078] Aus Tabelle 6 ist für Cu-Gehalte unterhalb 1.5at% kein signifikanter Einfluss des Cu-Gehaltes auf die magnetischen Eigenschaften zu erkennen. Allerdings fördert der Zusatz von Cu die Versprödungsneigung der Bänder bei der Herstellung. Insbesondere zeigen Legierungen mit Cu-Gehalten größer als 1.5at% (wie z.B. die Legierung Nr. 15 aus Tabelle 6) bereits im Herstellzustand eine starke Versprödung, so dass ein 20 μm dickes Band der Legierung 45 $\text{Fe}_{74.5}\text{Cu}_2\text{Nb}_{1.5}\text{Si}_{15.5}\text{B}_{6.5}$ bei einem Biegedurchmesser von etwa 1 mm brechen kann.

[0079] Ein derart sprödes Band kann aufgrund der hohen Bandgeschwindigkeiten bei der Herstellung (25-30 m/s) nach Verlassen der Kühlwalze nicht oder nur mit hohen Schwierigkeiten während des Gießprozesses gefangen und direkt aufgewickelt werden. Dies macht die Bandherstellung unwirtschaftlich. Auch reißen solche, bereits von Anfang an spröden Bänder bei der Wärmebehandlung in erhöhtem Maße, insbesondere auch bevor sie in die Zone mit erhöhter 50 Temperatur eintreten. Bei solch einem Abriss wird der Wärmebehandlungsprozess unterbrochen und das Band muss erneut durch den Ofen gefädelt werden.

[0080] Hingegen lassen sich Legierungen mit einem Cu-Gehalt kleiner 1.5at% auf einen Biegedurchmesser von zweimal der Banddicke, also typischerweise kleiner 0.06 mm knicken, ohne dass sie brechen. Dies gestattet, das Band beim Gießen direkt aufzuhaspeln. Ferner ist die Wärmebehandlung solcher anfangs duktiler Bänder wesentlich einfacher. 55 Legierungen mit einem Cu-Gehalt kleiner als 1.5 at% verspröden erst durch die Wärmebehandlung, aber erst nach dem sie den Ofen verlassen haben und wieder abgekühlt sind. Die Wahrscheinlichkeit für einen Bandriss während der Wärmebehandlung ist somit deutlich geringer. Auch kann in den meisten Fällen der Bandtransport durch den Ofen trotz Abriss weiterlaufen. Insgesamt lassen sich somit anfangs duktile Bänder problemloser und somit wirtschaftlicher her-

stellen, als auch wärmebehandeln.

[0081] Bei den in Tabelle 5 und 6, gezeigten Zusammensetzungen handelt es sich um nominale Zusammensetzungen in at%, welche im Rahmen einer Genauigkeit von typischerweise ± 0.5 at% mit den in der chemischen Analyse gefundenen Konzentrationen der einzelnen Elementen übereinstimmt.

[0082] Der Siliziumgehalt und der Borgehalt üben auch einen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften dieser Art von nanokristalliner Legierung mit einem Niobgehalt von weniger als 2 Atom%, wenn sie unter Zugspannung hergestellt ist, aus.

[0083] Die Beispiele aus den Tabellen 3 bis 6 weisen die folgende gewünschte Kombination von Eigenschaften auf, also eine im zentralen Teil lineare Magnetisierungsschleife mit einem Remanenzverhältnis $J_r/J_s < 0.1$ und einer kleinen Koerzitivfeldstärke H_c welche typischerweise nur wenige Prozente der Anisotropiefeldstärke H_a beträgt.

[0084] Die Figuren 11 und 12 vergleichen die magnetischen Eigenschaften der Zusammensetzungen $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{11}\text{B}_9$ und $\text{Fe}_{78.5}\text{Si}_{10}\text{B}_{11.5}$. Figur 11 zeigt ein Diagramm vom Verlauf von Koerzitivfeldstärke H_c und Remanenzverhältnis J_r/J_s beider Legierungen nach Wärmebehandlung unter einer Zugspannung von etwa 50 MPa als Funktion der Anlasstemperatur T_a . Die Koerzitivfeldstärke H_c und das Remanenzverhältnis J_r/J_s der erfindungsgemäßen Legierung $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{11}\text{B}_9$ wird durch gefüllte Kreissymbole dargestellt und der Vergleichszusammensetzung $\text{Fe}_{78.5}\text{Si}_{10}\text{B}_{11.5}$ durch offene Dreiecksymbole dargestellt, nach einer Wärmebehandlung von 4 Sekunden Dauer bei der Anlasstemperatur T_a unter einer Zugspannung von etwa 50 MPa.

[0085] Figur 12 zeigt ein Diagramm von Hystereseschleifen der beiden Legierungen nach Wärmebehandlung für 4s bei etwa 565°C unter Zugspannungen von 50 MPa (gestrichelte Linie) bzw. 220 MPa (durchgezogene Linie). Die Hystereseschleife der erfindungsgemäßen Legierung $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{11}\text{B}_9$ ist links und die der Vergleichszusammensetzung $\text{Fe}_{78.5}\text{Si}_{10}\text{B}_{11.5}$ ist rechts dargestellt.

[0086] Obwohl sich die in den Figuren 11 und 12 gezeigten Legierungen in ihrer chemischen Zusammensetzung nur relativ geringfügig unterscheiden, ergeben sich so große Unterschiede in den magnetischen Eigenschaften beider Legierungen.

[0087] So weist die erfindungsgemäße Zusammensetzung $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{11}\text{B}_9$ nach Wärmebehandlung zwischen etwa 530°C und 570°C eine lineare Magnetisierungsschleife mit einem kleinen Remanenzverhältnis $J_r/J_s < 0.1$ und einer geringen Koerzitivfeldstärke auf, welche deutlich unter 100 A/m liegt und letztlich nur wenige Prozente der Anisotropiefeldstärke H_a beträgt.

[0088] Hingegen weist die Zusammensetzung $\text{Fe}_{78.5}\text{Si}_{10}\text{B}_{11.5}$ im gesamten Wärmebehandlungsbereich ein hohes Remanenzverhältnis auf. Selbst die niedrigsten Werte des Remanenzverhältnisses, welche bei Anlasstemperaturen zwischen 540°C und 570°C erreicht werden, betragen noch um $J_r/J_s \approx 0.5$ (vgl. Fig. 11). Ferner ergibt sich bei diesen niedrigsten Werten von J_r/J_s eine ungünstig hohe Koerzitivfeldstärke von etwa $H_c \approx 800 - 1000$ A/m. Dadurch verliert der zentrale Teil der Magnetisierungsschleife an Linearität und die starke Aufspaltung der Hystereseschleife führt zu nachteilhaften hohen Ummagnetisierungsverlusten (vgl. Fig. 12).

[0089] Diese Ausführungsbeispiele zeigen, dass sich bei Legierungszusammensetzungen mit einem Si-Gehalt von mehr als 10 at% und einem B-Gehalt von weniger als 11 at% nach Wärmebehandlung unter Zugspannung, eine flache, weitgehend lineare Hystereseschleife mit einem Remanenzverhältnis $J_r/J_s < 0.1$ und einer geringen Koerzitivfeldstärke ergibt, welche deutlich unter 100 A/m liegt und nicht mehr als 10% des Anisotropiefeldes beträgt. Bei einem niedrigerem Siliziumgehalt und einem höheren Borgehalt als bei diesen Grenzwerten, sind die gewünschten magnetischen Eigenschaften bei dieser Wärmebehandlung unter Zugspannung nicht erreicht.

[0090] Die Obergrenze für den Si-Gehalt und die Untergrenze für den Bor-Gehalt werden auch untersucht. Während die Legierungszusammensetzung $\text{Fe}_{75}\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Si}_{17.5}\text{B}_{5.5}$ (siehe Legierung Nr. 5 aus Tabelle 5) problemlos als amorphes, duktiler Band herstellbar war und nach Wärmebehandlung wünschenswerte Eigenschaften aufwies, wies die Legierungszusammensetzung $\text{Fe}_{75}\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Si}_{18}\text{B}_5$ nach Wärmebehandlung nur noch grenzwertige Magneteigenschaften auf und die Legierungszusammensetzung $\text{Fe}_{75}\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Si}_{18.5}\text{B}_{4.5}$ ließ sich nicht mehr als duktiler amorpher Band herstellen.

[0091] Diese Ausführungsbeispiele zeigen, dass sich bei Legierungszusammensetzungen mit einem Si-Gehalt von weniger als 18 at% und einem B-Gehalt von mehr als 5 at% nach Wärmebehandlung unter Zugspannung, eine flache, weitgehend lineare Hystereseschleife mit einem Remanenzverhältnis $J_r/J_s < 0.1$ und einer geringen Koerzitivfeldstärke ergibt, welche deutlich unter 100 A/m liegt und nicht mehr als 10% des Anisotropiefeldes beträgt. Bei einem höheren Siliziumgehalt als 18 at% und einem kleineren Borgehalt als 5at%, sind die gewünschten magnetischen Eigenschaften bei dieser Wärmebehandlung unter Zugspannung nicht erreicht bzw. lässt sich kein amorphes und duktiler Band mehr herstellen.

[0092] Tabelle 7 zeigt die Sättigungsmagnetostruktionskonstante λ_s verschiedener Legierungszusammensetzungen gemessen im Herstellzustand und nach 4s Wärmebehandlung unter einem Zug von 50 MPa bei der angegebenen Anlasstemperatur T_a . Insbesondere wurde eine Anlasstemperatur gewählt, welche nicht mehr als 50°C von der maximal möglichen Anlasstemperatur T_{a2} entfernt ist, da man so für eine gegebene Zusammensetzung besonders kleine Werte der Magnetostruktion erhält (vergleiche Figur 5), welche letztlich durch die Legierungszusammensetzung bestimmt wer-

den. Der Effekt der Si-Gehalt der Legierung wird gezeigt.

[0093] Tabelle 7 belegt ergänzend zu Figur 5, dass sich nach Wärmebehandlung unter Zugspannung eine deutliche Absenkung der Sättigungsmagnetostraktion ergibt, was zu reproduzierbareren Magneteigenschaften führen kann. Insbesondere ergibt sich bei kleiner Magnetostraktion kein oder nur ein geringer Einfluss mechanischer Spannungen auf die Hystereseschleife. Solche mechanische Spannungen können auftreten, wenn das wärmebehandelte Band zu einem Magnetkern gewickelt wird oder wenn der Magnetkern in der weiteren Verarbeitung zu seinem Schutz in einen Trog oder in eine Kunststoffmasse eingebettet oder anschließend mit Windungen aus Draht versehen wird. Hieraus können besonders vorteilhafte Zusammensetzungen, nämlich solche mit kleiner Magnetostraktion abgeleitet werden.

[0094] Wie durch die Beispiele aus Tabelle 7 belegt wird, lassen sich besonders vorteilhafte Magnetostraktionswerte von betragsmäßig kleiner als 5 ppm erreichen, wenn der Si Gehalt größer als 13 at% ist und die Wärmebehandlungstemperatur nicht mehr als 50°C unterhalb der oberen Grenze T_{a2} des optimalen Anlassbereichs liegt. Noch kleinere Werte der Sättigungsmagnetostraktion, welche betragsmäßig kleiner als 2 ppm lassen sich erreichen, wenn der Si Gehalt größer als 14 at% und kleiner als 18 at% ist und die Wärmebehandlungstemperatur nicht mehr als 50°C unterhalb der oberen Grenze T_{a2} des optimalen Anlassbereichs liegt. Noch kleinere Werte der Sättigungsmagnetostraktion, welche betragsmäßig kleiner als 1 ppm lassen sich erreichen, wenn der Si Gehalt größer als 15 at% und ist und die Wärmebehandlungstemperatur nicht mehr als 50°C unterhalb der oberen Grenze T_{a2} des optimalen Anlassbereichs liegt.

[0095] Ein betragsmäßig kleiner Wert der Magnetostraktion ist um so wichtiger, je höher die Permeabilität ist. So weisen Legierungen mit einer Permeabilität größer 500, bzw. größer als 1000 eine vergleichbar geringe Abhängigkeit von mechanischen Spannungen auf, wenn die Sättigungsmagnetostraktion betragsmäßig kleiner 2 ppm bzw. kleiner als 1 ppm ist.

[0096] Die Legierung kann auch eine Sättigungsmagnetostraktion von betragsmäßig kleiner als 5 ppm aufweisen. Legierungen mit einer Sättigungsmagnetostraktion unterhalb dieser Grenzwerte weisen noch gute weichmagnetische Eigenschaften auch bei interner Spannung auf, wenn die Permeabilität kleiner 500 ist.

[0097] Der Wert der Sättigungsmagnetostraktion kann noch geringfügig von der während der Wärmebehandlung angelegten Zugspannung σ_a abhängen. So ergeben beispielsweise sich für Legierung $Fe_{75,5}Cu_1Nb_{1,5}Si_{15,5}B_{6,5}$ bei einer Wärmebehandlung von 4s bei 610°C in Abhängigkeit der Anlasszugspannung folgende Werte: $\lambda_s \approx 1$ ppm bei $\sigma_a \approx 50$ MPa, $\lambda_s \approx 0.7$ ppm bei $\sigma_a \approx 260$ MPa und $\lambda_s \approx 0.3$ ppm bei $\sigma_a \approx 500$ MPa Dies entspricht einer geringen Abnahme der Magnetostraktion von $\Delta\lambda_s \approx -0.15$ ppm/100 MPa. Die anderen Legierungszusammensetzungen zeigen ein vergleichbares Verhalten.

[0098] Figur 13 zeigt eine schematische Ansicht einer Vorrichtung 1, die geeignet ist, die Legierung mit einer Zusammensetzung nach einem der vorherstehenden Ausführungsbeispiele in Gestalt eines Bandes herzustellen. Die Vorrichtung 1 weist einen Durchlaufofen 2 mit einer Temperaturzone 3 auf, wobei diese Temperaturzone so eingestellt ist, dass die Temperatur im Ofen in dieser Zone innerhalb 5°C von der Anlassstemperatur T_a ist. Die Vorrichtung 1 weist ferner eine Spule 4, auf der die amorphe Legierung 5 aufgewickelt ist, und eine Aufnahmespule 6, auf der das wärmebehandelte Band 7 aufgenommen wird. Das Band wird mit einer Geschwindigkeit s von der Spule 4, durch den Durchlaufofen 2 bis zur Aufnahmespule 6 gezogen. Dabei steht das Band 7 in Laufrichtung von der Vorrichtung 9 bis zur Vorrichtung 10 unter einer Zugspannung σ_a .

[0099] Die Vorrichtung 1 weist ferner eine Vorrichtung 8 zum laufenden Messen der magnetischen Eigenschaften des Bandes 6, nachdem es wärmebehandelt ist und aus dem Durchlaufofen 2 gezogen ist, auf. Im Bereich dieser Vorrichtung 8 steht das Band 7 nicht mehr unter Zugspannung. Die gemessenen magnetischen Eigenschaften können verwendet werden, um die Zugspannung σ_a , unter der das Band 7 durch den Durchlaufofen 2 gezogen wird, einzustellen. Dies ist mit den Pfeilen 9 und 10 in der Figur 13 schematisch dargestellt. Durch dieses Messen der magnetischen Eigenschaften und das laufende Einstellen der Zugspannung kann die Gleichmäßigkeit der magnetischen Eigenschaften über die Länge des Bandes verbessert werden.

Patentansprüche

1. Legierung, die

aus $Fe_{100-a-b-c-d-x-y-z}Cu_aNb_bM_cT_dSi_xB_yZ_z$ und bis zu 1 Atom% Verunreinigungen besteht, wobei M eines oder mehrere der Elemente Mo, Ta oder Zr, T eines oder mehrere der Elemente V, Mn, Cr, Co oder Ni und Z eines oder mehrere der Elemente C, P oder Ge ist und $0 \text{ Atom}\% \leq a < 1,5 \text{ Atom}\%$, $0 \text{ Atom}\% \leq b < 2 \text{ Atom}\%$, $0 \text{ Atom}\% \leq (b+c) < 2 \text{ Atom}\%$, $0 \text{ Atom}\% \leq d < 5 \text{ Atom}\%$, $10 \text{ Atom}\% < x < 18 \text{ Atom}\%$, $5 \text{ Atom}\% < y < 11 \text{ Atom}\%$ und $0 \text{ Atom}\% \leq z < 2 \text{ Atom}\%$ ist,

in Gestalt eines Bandes ausgebildet ist,

ein nanokristallines Gefüge, bei dem zumindest 50 Vol% der Körner eine mittlere Größe kleiner als 100 nm aufweisen,

EP 2 697 399 B1

eine Hystereseschleife mit einem zentralen linearen Teil,
ein Remanenzverhältnis, $J_r/J_s < 0,1$, und
ein Verhältnis von Koerzitivfeldstärke, H_c , zu Anisotropiefeldstärke, H_a , $< 10\%$ aufweist,

5 wobei das Band durch Wärmebehandeln unter Zugspannung in einem Durchlaufofen bei einer Temperatur T_a , wobei $450^\circ\text{C} \leq T_a \leq 750^\circ\text{C}$ beträgt und Ziehen mit einer Geschwindigkeit s durch den Durchlaufofen, so dass eine Verweildauer des Bandes in einer Temperaturzone des Durchlaufofens mit der Temperatur T_a zwischen 2 Sekunden und 2 Minuten liegt, herstellbar ist.

10 2. Legierung nach Anspruch 1, wobei das Remanenzverhältnis, J_r/J_s , $< 0,05$ beträgt und/oder das Verhältnis von Koerzitivfeldstärke zu Anisotropiefeldstärke $< 5\%$ beträgt und/oder die Legierung ferner eine Permeabilität μ zwischen 40 und 3000 aufweist und/oder ferner eine Sättigungsmagnetostraktion von kleiner als 2 ppm, vorzugsweise kleiner als 1 ppm, aufweist und/oder die Legierung eine Permeabilität kleiner als 500 und eine Sättigungsmagnetostraktion von kleiner als 5 ppm aufweist.

15 3. Legierung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei $b < 0.5$ und/oder $a < 0.5$ ist und/oder $14 \text{ Atom\%} < x < 17 \text{ Atom\%}$ und $5,5 \text{ Atom\%} < y < 8 \text{ Atom\%}$ liegt.

20 4. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei zumindest 70% der Körner eine mittlere Größe kleiner 50 nm aufweisen und/oder die kristallinen Körner eine Dehnung von mindestens 0.02% in eine Vorzugsrichtung aufweisen.

5. Magnetkern aus einer Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4.

25 6. Magnetkern nach Anspruch 5, der die Gestalt eines gewickelten Bandes aufweist.

7. Magnetkern nach Anspruch 5 oder Anspruch 6, wobei das Band mit einer Isolierschicht beschichtet ist.

30 8. Gleichstromtoleranter Stromtransformator aus einem Magnetkern nach einem der Ansprüche 5 bis 7, welcher eine Permeabilität zwischen 1500 und 3000 aufweist

9. Leistungsüberträger aus einem Magnetkern nach einem der Ansprüche 5 bis 7, welcher eine Permeabilität zwischen 200 und 1500 aufweist.

35 10. Speicherdrossel aus einem Magnetkern nach einem der Ansprüche 5 bis 7, welcher eine Permeabilität zwischen 50 und 200 aufweist.

11. Verfahren zum Herstellen eines Bandes, das Folgendes aufweist:

40 Bereitstellen eines Bandes aus einer amorphen Legierung mit einer Zusammensetzung, die aus $\text{Fe}_{100-a-b-c-d-x-y-z}\text{Cu}_a\text{Nb}_b\text{M}_c\text{T}_d\text{Si}_x\text{B}_y\text{Z}_z$ und bis zu 1 Atom% Verunreinigungen besteht, wobei M eines oder mehrere der Elemente Mo, Ta oder Zr, T eines oder mehrere der Elemente V, Mn, Cr, Co oder Ni und Z eines oder mehrere der Elemente C, P oder Ge und $0 \text{ Atom\%} \leq a < 1,5 \text{ Atom\%}$, $0 \text{ Atom\%} \leq b < 2 \text{ Atom\%}$, $0 \text{ Atom\%} \leq (b+c) < 2 \text{ Atom\%}$, $0 \text{ Atom\%} \leq d < 5 \text{ Atom\%}$, $10 \text{ Atom\%} < x < 18 \text{ Atom\%}$, $5 \text{ Atom\%} < y < 11 \text{ Atom\%}$ und $0 \text{ Atom\%} \leq z < 2 \text{ Atom\%}$ ist,

45 Wärmebehandlung des Bandes unter Zugspannung in einem Durchlaufofen bei einer Temperatur T_a , wobei $450^\circ\text{C} \leq T_a \leq 750^\circ\text{C}$ beträgt,

wobei das Band mit einer Geschwindigkeit s durch den Durchlaufofen gezogen wird, so dass eine Verweildauer des Bandes in einer Temperaturzone des Durchlaufofens mit der Temperatur T_a zwischen 2 Sekunden und 2 Minuten liegt.

50 12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das Band unter einer Zugspannung von 5 MPa bis 800 MPa durch den Durchlaufofen gezogen wird.

55 13. Verfahren nach Anspruch 11 oder Anspruch 12, wobei die Zugspannung σ_a abhängig von der Zusammensetzung gemäß dem Verhältnis $\sigma_a \approx \sigma_{\text{Test}} \mu_{\text{Test}} / \mu$ ausgewählt wird, wobei μ die gewünschte Permeabilität und μ_{Test} die Permeabilität ist, welche sich bei einer Testspannung σ_{Test} ergibt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, wobei die Temperatur T_a abhängig von dem Niobgehalt b gemäß dem Verhältnis $(T_{x1} + 50^\circ\text{C}) \leq T_a \leq (T_{x2} + 30^\circ\text{C})$ ausgewählt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, wobei

ein gewünschter Wert der Permeabilität oder des Anisotropiefeldes, ein maximaler Wert eines Remanenzverhältnisses, J_r/J_s , von weniger als 0,1, und ein maximaler Wert eines Verhältnisses von Koerzitivfeldstärke zu Anisotropiefeldstärke, H_c/H_a , von weniger als 10% sowie einen erlaubten Abweichungsbereich jedes dieser Werte vorbestimmt werden,

magnetische Eigenschaften des Bandes beim Verlassen des Durchlaufofens laufend gemessen werden, und wenn Abweichungen von den erlaubten Abweichungsbereichen der magnetischen Eigenschaften festgestellt werden, die Zugspannung an dem Band entsprechend eingestellt wird, um die gemessenen Werte der magnetischen Eigenschaften innerhalb der erlaubten Abweichungsbereiche wieder zu bringen.

Claims

1. Alloy, consisting of

$\text{Fe}_{100-a-b-c-d-x-y-z}\text{C}_{ua}\text{Nb}_b\text{M}_c\text{T}_d\text{Si}_x\text{B}_y\text{Z}_z$ and up to 1at% impurities, M being one or more of the elements Mo, Ta or Zr, T being one or more of the elements V, Mn, Cr, Co or Ni, Z being one or more of the elements C, P or Ge, $0\text{at}\% \leq a < 1.5\text{at}\%$, $0\text{at}\% \leq b < 2\text{at}\%$, $0\text{at}\% \leq (b+c) < 2\text{at}\%$, $0\text{at}\% \leq d < 5\text{at}\%$, $10\text{at}\% < x < 18\text{at}\%$, $5\text{at}\% < y < 11\text{at}\%$ and $0\text{at}\% \leq z < 2\text{at}\%$,

is configured in tape form,

comprising a nanocrystalline structure in which at least 50%vol of the grains have an average size of less than 100 nm,

a hysteresis loop with a central linear part,

a remanence ratio $J_r/J_s < 0.1$ and

a ratio of coercive field strength H_c to anisotropic field strength H_a of $< 10\%$,

wherein the tape is producible by heat treatment under tensile stress in a continuous furnace at a temperature T_a , wherein $450^\circ\text{C} \leq T_a \leq 750^\circ\text{C}$, and pulling through the continuous furnace at a speed s such that the period of time which the tape spends in a temperature zone of the continuous furnace with a temperature T_a is between 2 seconds and 2 minutes.

2. Alloy according to claim 1, wherein the remanence ratio J_r/J_s is < 0.05 and/or the ratio of coercive field strength to anisotropic field strength is $< 5\%$ and/or the alloy further comprises a permeability μ of between 40 and 3000 and/or further comprises a saturation magnetostriction of less than 2 ppm, preferably less than 1 ppm and/or the alloy comprises a permeability of less than 500 and a saturation magnetostriction of less than 5 ppm.

3. Alloy according to claim 1 or claim 2, wherein $b < 0.5$ and/or $a < 0.5$ and/or $14\text{at}\% < x < 17\text{at}\%$ and $5.5\text{at}\% < y < 8\text{at}\%$ and/or the tape comprises a thickness of 10 μm to 50 μm .

4. Alloy according to one of claims 1 to 3, wherein at least 70% of the grains comprise an average size of less than 50 nm and/or the crystalline grains comprise an elongation of at least 0.02% in a preferred direction.

5. Magnetic core made of an alloy according to one of claims 1 to 4.

6. Magnetic core according to claim 5, having the form of a wound tape.

7. Magnetic core according to claim 5 or 6, wherein the tape is coated with an insulating layer.

8. DC-tolerant current transformer comprising a magnetic core according to one of claims 5 to 7 comprising a permeability of between 1500 and 3000.

9. Power transformer comprising a magnetic core according to one of claims 5 to 7, comprising a permeability of between 200 and 1500.

10. Storage choke comprising a magnetic core according to one of claims 5 to 7, comprising a permeability of between 50 and 200.

11. Process for producing a tape comprising the following:

providing a tape made of an amorphous alloy with a composition consisting of $Fe_{100-a-b-c-d-x-y-z}Cu_aNb_bM_cT_dSi_xB_yZ_z$ and up to 1at% impurities, M being one or more of the elements Mo, Ta and Zr, T being one or more of the elements V, Mn, Cr, Co or Ni, Z being one or more of the elements C, P or Ge, 0at% being $\leq a < 1.5at\%$, $0at\% \leq b < 2 \text{ Atom}\%$, $0at\% \leq (b+c) < 2at\%$, $0at\% \leq d < 5at\%$, $10at\% < x < 18at\%$, $5at\% < y < 11at\%$ and $0at\% \leq z < 2at\%$,

heat treating the tape under tensile stress in a continuous furnace at a temperature T_a , wherein $450^\circ\text{C} \leq T_a \leq 750^\circ\text{C}$,

wherein the tape is pulled through the continuous furnace at a speed s such that the period of time which the tape spends in a temperature zone of the continuous furnace with the temperature T_a is between 2 seconds and 2 minutes.

12. Process according to claim 11, wherein the tape is pulled through the continuous furnace under a tensile stress of 5 MPa 800 MPa.

13. Process according to claim 11 or claim 12, the tensile stress σ_a is selected dependent on composition according to the ratio $\sigma_a \approx \sigma_{\text{Test}}\mu_{\text{Test}}/\mu$, μ being the desired permeability and μ_{Test} being the permeability achieved at a test stress σ_{Test} .

14. Process according to one of claims 11 to 13, wherein the temperature T_a is selected dependent on the niobium content b according to the ratio $(T_{x1} + 50^\circ\text{C}) \leq T_a \leq (T_{x2} + 30^\circ\text{C})$.

15. Process according to one of claims 11 to 24, wherein

a desired permeability or anisotropic field value, a maximum remanence ratio J_r/J_s value of less than 0.1, a maximum values of the ratio of coercive field strength to anisotropic field strength H_c/H_a of less than 10% and a permitted deviation range for each of these values is predetermined,

magnetic properties of the tape are continuously measured as it leaves the continuous furnace, and if deviations from the permitted magnetic properties deviation are observed, the tensile stress at the tape is adjusted accordingly to bring the measured magnetic property values back within the permitted deviation range.

Revendications

1. Alliage qui est constitué de $Fe_{100-a-b-c-d-x-y-z}Cu_aNb_bM_cT_dSi_xB_yZ_z$ et jusqu'à 1 % atomique d'impuretés, M étant un ou plusieurs des éléments Mo, Ta ou Zr, T étant un ou plusieurs des éléments V, Mn, Cr, Co ou Ni et Z étant un ou plusieurs des éléments C, P ou Ge et 0 % atomique $\leq a < 1,5 \%$ atomique, 0 % atomique $\leq b < 2 \%$ atomique, 0 % atomique $\leq (b+c) < 2 \%$ atomique, 0 % atomique $\leq d < 5 \%$ atomique, 10 % atomique $< x < 18 \%$ atomique, 5 % atomique $< y < 11 \%$ atomique et 0 % atomique $\leq z < 2 \%$ atomique, est conçu en forme d'une bande et présente une structure nanocristalline, dans laquelle au moins 50 % en volume des grains présentent une grosseur moyenne inférieure à 100 nm, présente un cycle d'hystérésis avec une partie linéaire centrale, un rapport de rémanence, $J_r/J_s < 0,1$, et un rapport de la force de champ coercitif, H_c , à la force de champ anisotrope, H_a , $< 10 \%$, la bande pouvant être fabriquée par traitement thermique par contrainte de traction dans un four à passage continu à une température T_a , s'élevant à $450^\circ\text{C} \leq T_a \leq 750^\circ\text{C}$ et par étirage à une vitesse s dans les fours à passage continu, de manière qu'une durée de séjour dans le four de la bande dans une zone de température du four à passage continu à une température T_a soit comprise entre 2 secondes et 2 minutes.

2. Alliage selon la revendication 1, le rapport de rémanence étant $J_r/J_s < 0,05$ et/ou le rapport de force de champ coercitif à la force de champ anisotrope étant $< 5 \%$ et/ou l'alliage présentant en outre une perméabilité μ comprise entre 40 et 3 000 et/ou présentant en outre une magnétostriction à saturation inférieure à 2 ppm, de préférence inférieure à 1 ppm, et/ou l'alliage présentant une perméabilité inférieure à 500 et une magnétostriction à saturation inférieure à 5 ppm.

3. Alliage selon la revendication 1 ou la revendication 2, b étant $< 0,5$ et/ou a étant $< 0,5$ et/ou 14% atomique $< x <$

EP 2 697 399 B1

17 % atomique et 5,5 % atomique < y < 8 % atomique.

- 5
4. Alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, au moins 70 % des grains présentant une taille moyenne inférieure à 50 nm et/ou les grains cristallins présentant une dilatation d'au moins 0,02 % dans une orientation préférentielle.
- 10
5. Noyau magnétique en un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.
6. Noyau magnétique selon la revendication 5, qui présente la forme d'une bande enroulée.
7. Noyau magnétique selon la revendication 5 ou la revendication 6, la bande étant revêtue d'une couche isolante.
- 15
8. Transformateur de courant à tolérance vis-à-vis du courant continu constitué d'un noyau magnétique selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, qui présente une perméabilité comprise entre 1 500 et 3 000.
- 20
9. Dispositif de transmission de puissance constitué d'un noyau magnétique selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, qui présente une perméabilité comprise entre 200 et 1 500.
- 25
10. Bobine d'accumulation constituée d'un noyau magnétique selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, qui présente une perméabilité comprise entre 50 et 200.
- 30
11. Procédé de production d'une bande, qui comprend les étapes suivantes : préparation d'une bande constituée d'un alliage amorphe au moyen d'une composition qui est constituée de $Fe_{100-a-b-c-d-x-y-z}Cu_aNb_bM_cT_dSi_xB_yZ_z$ et jusqu'à 1 % atomique d'impuretés, M étant un ou plusieurs des éléments Mo, Ta ou Zr, T étant un ou plusieurs des éléments V, Mn, Cr, Co ou Ni et Z étant un ou plusieurs des éléments C, P ou Ge et 0 % atomique $\leq a < 1,5$ % atomique, 0 % atomique $\leq b < 2$ % atomique, 0 % atomique $\leq (b+c) < 2$ % atomique, 0 % atomique $\leq d < 5$ % atomique, 10 % atomique < x < 18 % atomique, 5 % atomique < y < 11 % atomique et 0 % atomique $\leq z < 2$ % atomique, traitement de la bande par contrainte de traction dans un four à passage continu à une température T_a , s'élevant à $450^\circ C \leq T_a \leq 750^\circ C$, la bande étant étirée à une vitesse s dans les fours à passage continu de manière qu'une durée de séjour dans le four de la bande dans une zone de température du four à passage continu à la température T_a soit comprise entre 2 secondes et deux minutes.
- 35
12. Procédé selon la revendication 11, la bande étant étirée par contrainte de traction comprise entre 5 MPa et 800 MPa dans le four à passage continu.
- 40
13. Procédé selon la revendication 11 ou la revendication 12, la contrainte de traction σ_a étant sélectionnée en fonction de la composition selon le rapport $\sigma_a \sim \sigma_{test} \mu_{test} / \mu$, μ étant la perméabilité souhaitée et μ_{test} étant la perméabilité, obtenue lors d'une tension d'essai σ_{test} .
- 45
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, la température T_a étant sélectionnée en fonction de la teneur en niobium b selon le rapport $(T_{x1} + 50^\circ C) \leq T_a \leq (T_{x2} + 30^\circ C)$
- 50
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, une valeur souhaitée de la perméabilité ou du champ anisotrope, une valeur maximale d'un rapport de rémanence, J_r/J_s , inférieure à 0,1, et une valeur maximale d'un rapport de force coercitive par rapport à une force de champ anisotrope, H_c/H_a , inférieure à 10 % et une plage d'écart admissible de chacune desdites valeurs étant prédéfinies, des propriétés magnétiques de la bande à la sortie du four à passage continu étant mesurées en continu, et si des écarts par rapport aux plages d'écart admissibles des propriétés magnétiques sont constatés, la contrainte par tension sur la bande est réglée en conséquence pour ramener les valeurs mesurées des propriétés magnétiques dans les plages d'écart admissibles.
- 55

Tabelle 1

Nb (at%)	Nichtlinearitätsfaktor NL (%)	
	0.5h 540°C im Magnetfeld	4s 600°C unter Zug (100MPa)
0.5	16 ⁽¹⁾	1.8 ⁽²⁾
1.5	10 ⁽¹⁾	0.4 ⁽²⁾
3	0.4 ⁽¹⁾	0.1 ⁽¹⁾

(1) Vergleichsbeispiel

(2) erfindungsgemäßes Beispiel

Tabelle 2

Nb(at%)	T_{x1} (°C)	T_{x2} (°C)	optimale Anlasstemperaturen T_a
0	450	544	500°C bis 570°C
0.5	457	578	510°C bis 620°C
1.5	486	653	535°C bis 670°C
3.0	527	707	580°C bis 720°C (Vergleichsbeispiel)

Tabelle 3

Anlaßzeit t_a (sec)	Nicht-linearität NL (%)	Remanenz-verhältnis J_r/J_s	Koerzitiv-feldstärke H_c (A/m)	Anisotropie-feld H_a (A/m)	Permeabilität μ
3	0.03	< 0.001	3	2970	363
4	0.04	< 0.001	4	2860	377
6	0.04	< 0.001	4	2870	376
13	0.04	< 0.001	5	2950	365
32	0.08	< 0.001	4	2970	363

Tabelle 4

Anlaßzug σ_a (MPa)	Nicht-linearität (%)	Remanenz-verhältnis J_r/J_s	Koerzitivfeld H_c (A/m)	Anisotropie-feld H_a (A/m)	Permeabilität μ
4.5	2.8	0.09	10	122	8730
7.2	1.7	0.05	8	168	6350
16	0.6	0.02	9	405	2630
27	0.3	0.01	9	781	1370
52	0.2	0.008	11	1490	715
105	0.07	0.004	12	3110	343
155	0.08	0.004	16	4560	234

Tabelle 5

	Zusammensetzung (at%)	J_s (T)	T_a (°C)	NL (%)	J_r/J_s	H_c (A/m)	H_a (A/m)	μ
(a)	$Fe_{74}Cu_1Nb_3Si_{15.5}B_{6.5}$	1.21	690	0.3	0.004	3	850	1130
1	$Fe_{76}Cu_1Nb_{1.5}Si_{13.5}B_8$	1.35	610	0.5	0.005	5	950	1140
2	$Fe_{75.5}Cu_1Nb_{1.5}Si_{15.5}B_{6.5}$	1.34	610	0.6	0.01	13	1240	780
3	$Fe_{72.5}Co_3Cu_1Nb_{1.5}Si_{15.5}B_{6.5}$	1.33	600	1.2	0.016	11	680	1550
4	$Fe_{74.5}Cu_1Nb_{1.5}Si_{16.5}B_{6.5}$	1.31	630	0.4	0.007	6	950	1100
5	$Fe_{75.5}Cu_{0.5}Nb_{1.5}Si_{17.5}B_{5.5}$	1.31	645	1	0.02	22	1050	990
6	$Fe_{76.5}Cu_1Nb_{0.5}Si_{15.5}B_{6.5}$	1.41	600	0.9	0.013	14	1020	1100
7	$Fe_{75.5}Cu_1Nb_{0.5}Si_{16.5}B_{6.5}$	1.40	575	0.5	0.008	8	970	1150
8	$Fe_{77}Cu_1Si_{15.5}B_{6.5}$	1.46	525	1	0.016	17	1070	1080
9	$Fe_{75}Cu_1Si_{17.5}B_{6.5}$	1.41	510	1.5	0.017	23	1400	800
10	$Fe_{80}Si_{11}B_9$	1.54	565	0.5	0.013	12	925	1320

(a) Vergleichsbeispiel

1 - 10 erfindungsgemäße Beispiele

Tabelle 6

	Zusammensetzung (at%)	J_s (T)	NL (%)	J_r/J_s	H_c (A/m)	H_a (A/m)	μ
11	$Fe_{76.5}Nb_{1.5}Si_{15.5}B_{6.5}$	1.35	0.2	0.02	5	332	2990
12	$Fe_{76.3}Cu_{0.2}Nb_{1.5}Si_{15.5}B_{6.5}$	1.35	0.3	0.02	6	371	2890
13	$Fe_{76}Cu_{0.5}Nb_{1.5}Si_{15.5}B_{6.5}$	1.34	0.8	0.03	10	374	2850
14	$Fe_{75.1}Cu_{1.4}Nb_{1.5}Si_{15.5}B_{6.5}$	1.33	1.2	0.03	10	375	2820
15	$Fe_{74.5}Cu_2Nb_{1.5}Si_{15.5}B_{6.5}$	1.32	kritisch in Herstellung und Verarbeitbarkeit				

Tabelle 7

Zusammensetzung (at%)	λ_s (ppm) Herstellzustand	T_a (°C)	$T_{a2} - T_a$ (°C)	λ_s (ppm) nach Wärmebe- handlung bei T_a
$Fe_{80}Si_{11}B_9$	39	565	10	16
$Fe_{76}Cu_1Nb_{1.5}Si_{13.5}B_8$	29	610	40	3.5
$Fe_{75.5}Cu_1Nb_{1.5}Si_{15.5}B_{6.5}$	29	635	35	0.6
$Fe_{74.5}Cu_1Nb_{1.5}Si_{16.5}B_{6.5}$	30	630	50	0.2
$Fe_{75}Cu_{0.5}Nb_{1.5}Si_{17.5}B_{5.5}$	29	645	15	-1.8

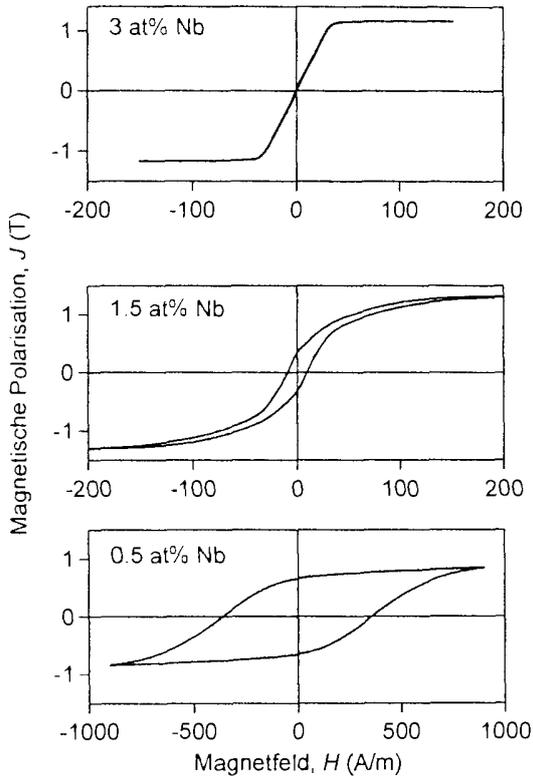


Fig. 1

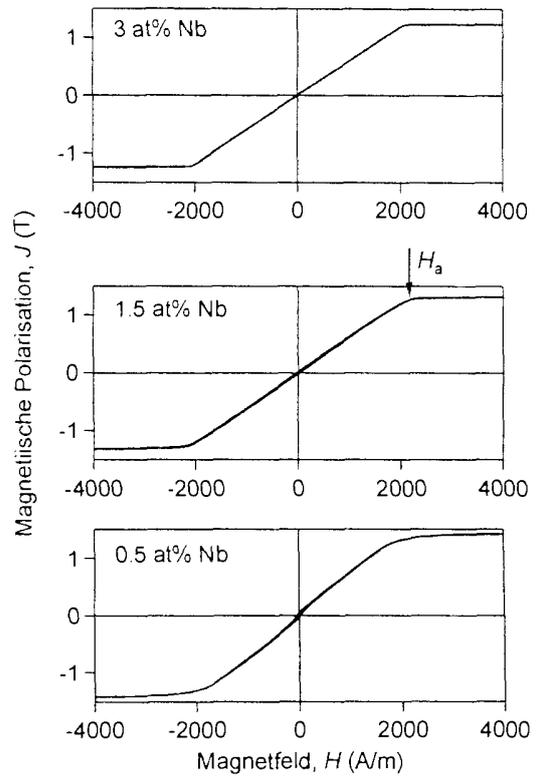


Fig. 2

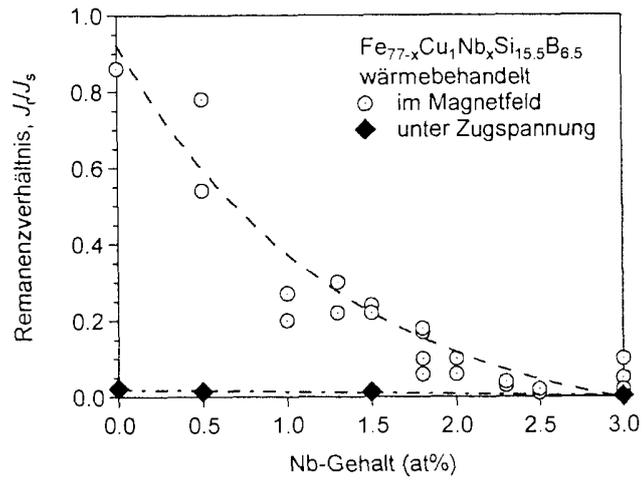


Fig. 3

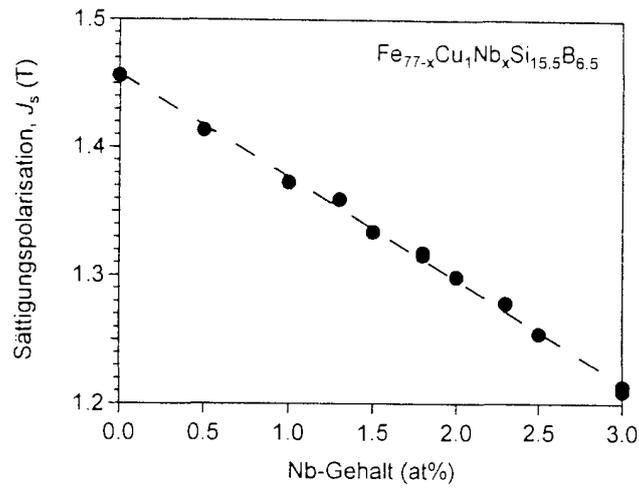


Fig. 4

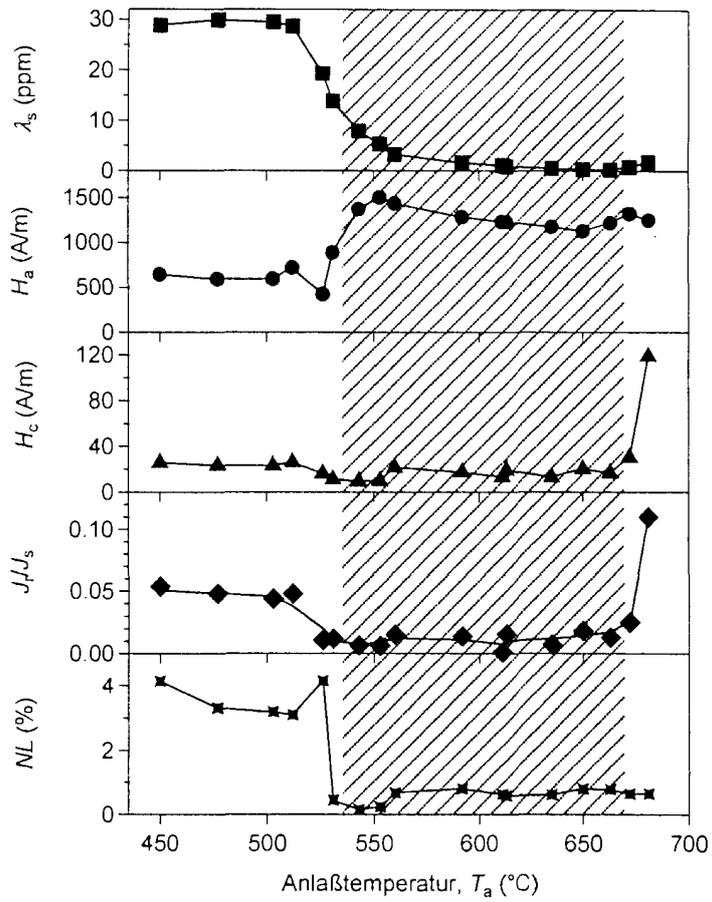


Fig. 5

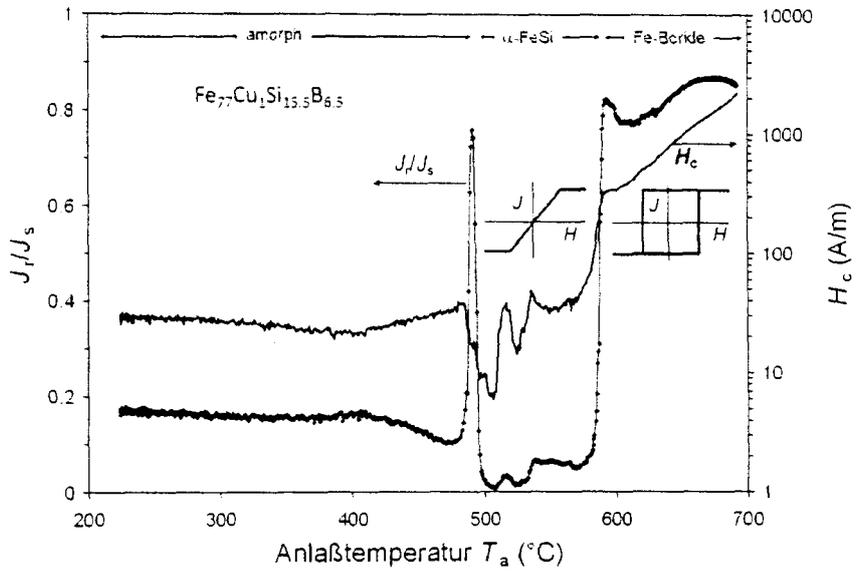


Fig. 6

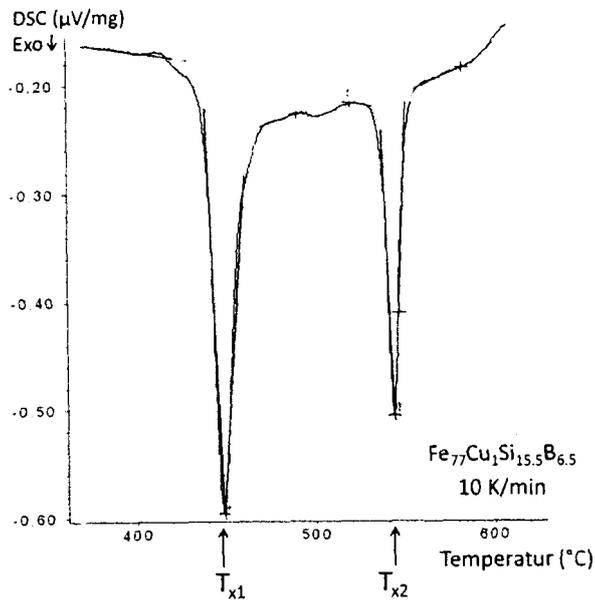


Fig. 7

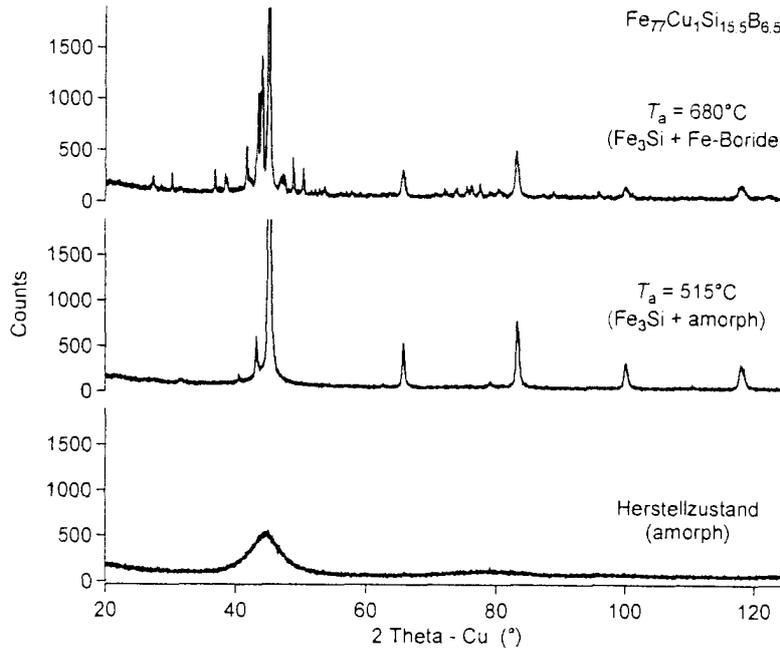


Fig. 8

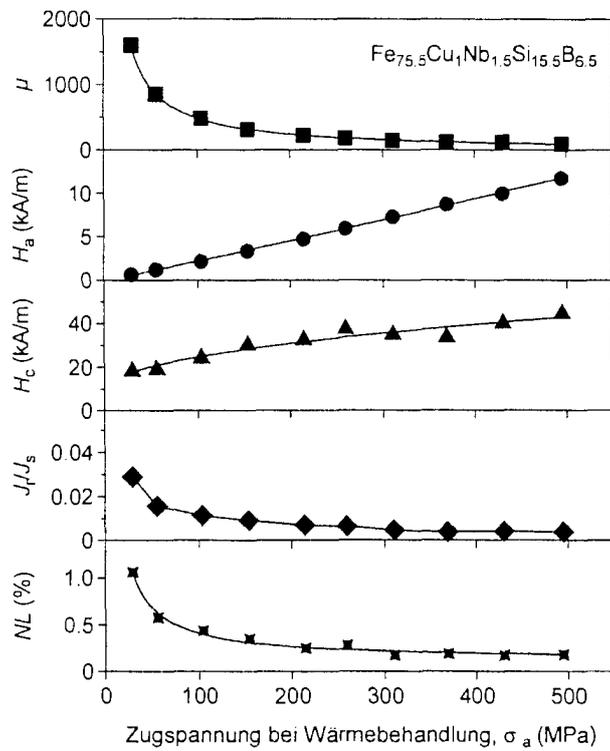


Fig. 9

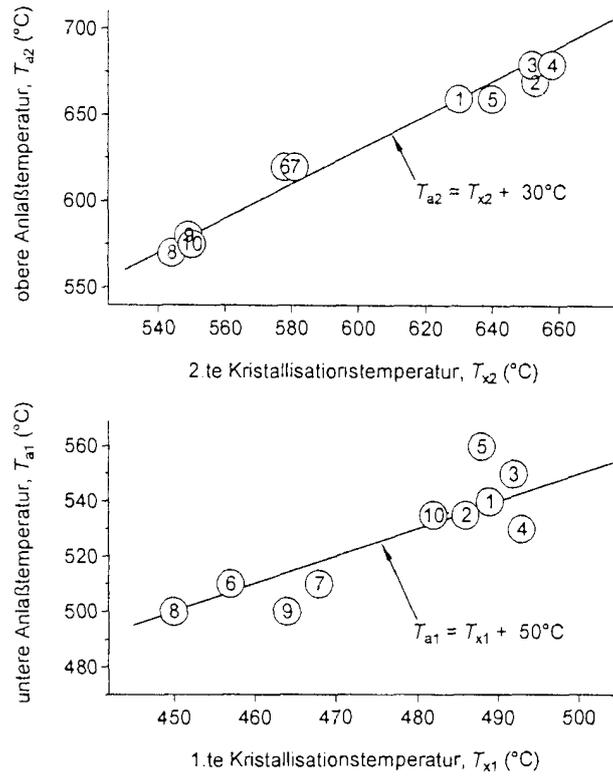


Fig. 10

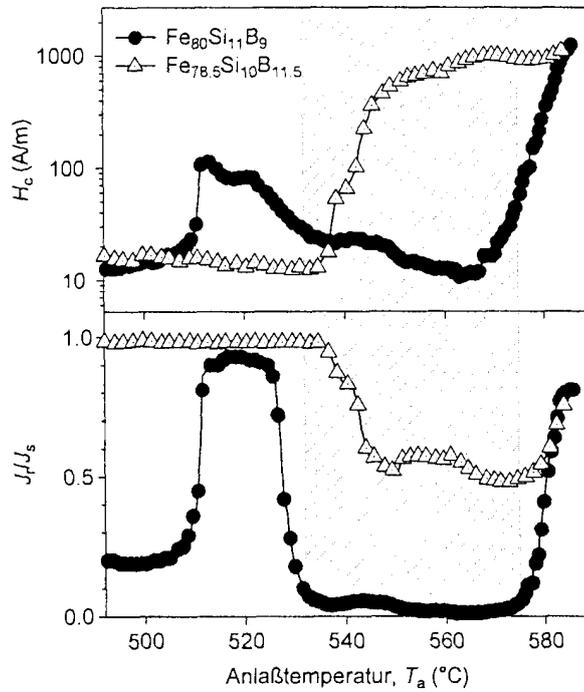


Fig. 11

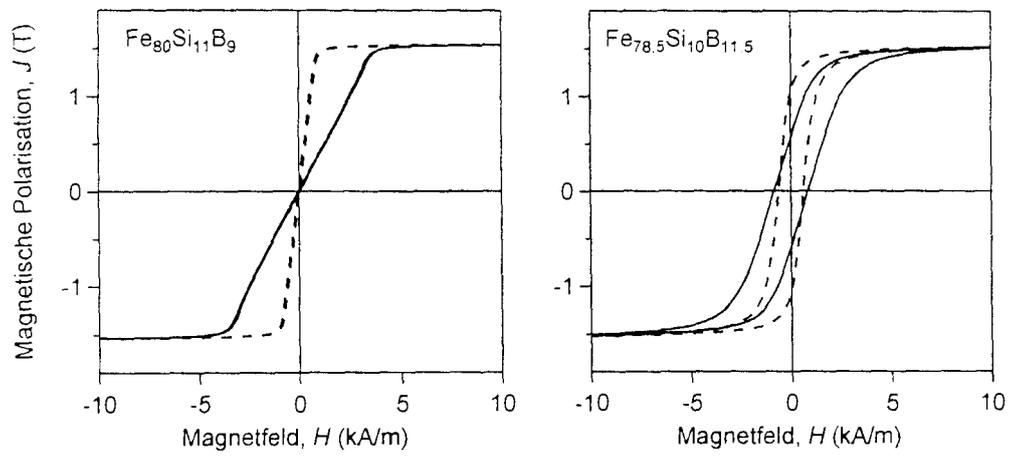


Fig. 12

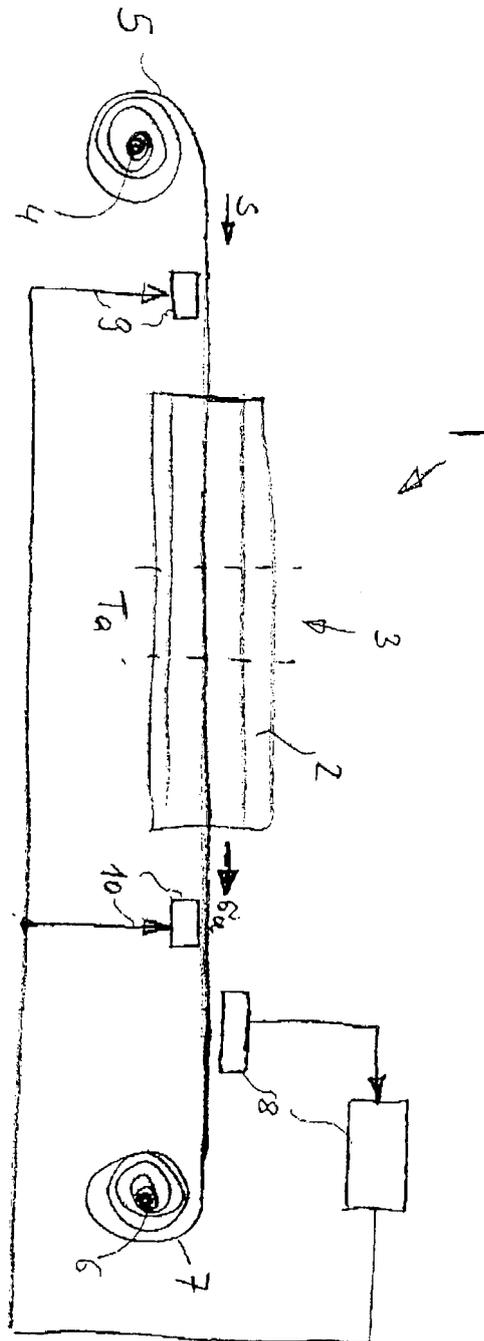


Fig. 13

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

- US 7583173 B [0001]
- EP 0271657 A2 [0002]
- EP 1045402 A [0003]