

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

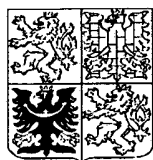
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3983-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **09. 12. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **11.12.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/15197**

(33) Země priority: **FR**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15. 07. 98**
(Věstník č. 7/98)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 21 D 1/26
C 21 D 1/78

(71) Přihlášovatel:

MECAGIS, Puteaux, FR;

(72) Původce:

Couderchon Georges, Sauvigny-lés-Bois, FR;

Verin Phillippe, Sauvigny-lés-Bois, FR;

(74) Zástupce:

Andera Jiří Ing., Nad Štolou 12, Praha 7,
17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob výroby magnetických součástí
vyrobených z měkké magnetické slitiny
na bázi železa s nanokrystalickou
strukturou**

(57) Anotace:

Způsob výroby magnetické součásti z měkké magnetické slitiny na bázi železa s nanokrystalickou strukturou, jejíž chemické složení je v % at.: Fe 60 %, 0,1 dCu d 3 %, 0 % d B d 25 %, 0 % d Si d 30 % a dále obsahuje nejméně jeden prvek vybraný ze skupiny obsahující niob, wolfram, tantal, zirkon, hafnium, titan a molybden v množství 0,1 % až 30 %; zbytek nečistoty z tavení přičemž uvedené složení dále vyhovuje vztahu 5 % d Si + B d 30 %, při kterém se z magnetické slitiny vyrobí amorfní pásek, potom se z pásku vyrobí polotovar magnetické součásti navinutím magnetického pásku okolo trnu tak, aby se vytvořila dutina a pak se magnetická součást podrobí krystalizačnímu tepelnému zpracování sestávajícímu z nejméně jednoho žíhání při teplotě 500°C až 600°C po dobu 0,1 až 10 hodin za účelem vytvoření nanokrystalů s tím, že před krystalizačním tepelným zpracováním se provede relaxační tepelné zpracování při teplotě nižší než je teplota, při níž začíná rekrytalizace amorfní slitiny.

CZ 3983-97 A3



Způsob výroby magnetických součástí vyrobených z měkké magnetické slitiny na bázi železa s nanokrystalickou strukturou

Oblast techniky

Předložený vynález se týká výroby magnetických součástí vyrobených z měkké magnetické slitiny na bázi železa s nanokrystalickou strukturou.

Dosavadní stav techniky

Nanokrystalické magnetické materiály jsou dobře známé a byly popsány zejména v evropské patentové přihlášce EP 0 271 657 a EP 0 299 498. Tyto slitiny na bázi železa obsahující více než 60 %at (atomová %) železa, mědi, křemíku, boru a případně nejméně jeden prvek zvolený ze skupiny obsahující niob, wolfram, tantal, zirkon, hafnium, titan a molybden, se odlévají do amorfních pásků a potom jsou podrobeny tepelnému zpracování, které způsobí mimořádně jemnou krystalizaci (krystaly mají průměr menší než 100 nanometrů). Tyto materiály mají magnetické vlastnosti, které jsou zejména vhodné pro výrobu měkkých magnetických jader pro elektrotechnické přístroje, jako například přerušovače zbytkových proudů. Zejména mají vynikající magnetickou permeabilitu a mohou mít buď širokou hysterézní smyčku ($Br/B_m \geq 0,5$) nebo úzkou hysterézní smyčku ($Br/B_m \leq 0,3$), kde Br/B_m je poměr remanentní magnetické indukce a maximální magnetické indukce. Široké hysterézní smyčky se získají, sestává-li tepelné zpracování z jednoho žíhání při teplotě mezi 500 °C a 600 °C. Úzké hysterézní smyčky se dosáhnou tehdy, sestává-li tepelné zpracování z nejméně jednoho žíhání v magnetickém poli, kde toto žíhání je žíhání určené k dosažení nanokrystalické formy.

Nanokrystalické pásky nebo přesněji magnetické součásti vyrobené z těchto pásků, mají však nedostek, který omezuje jejich použití. Tento nedostatek spočívá v tom, že magnetické vlastnosti nejsou dostatečně stálé

jakmile se teplota zvýší nad teplotu okolí. Tato nedostatečná stálost má za následek funkční nespolehlivost přerušovačů zbytkových proudů vybavených těmito magnetickými jádry.

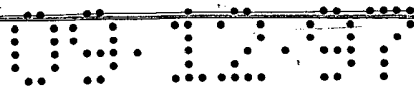
Úkolem předloženého vynálezu je odstranit tento nedostatek vytvořením prostředků pro výrobu magnetických jader vyrobených z nanokrystalických materiálů majících magnetické vlastnosti a jejichž teplotní stálost je podstatně zlepšena.

Podstata vynálezu

Tyto úkoly jsou splněny způsobem výroby magnetických součástí vyrobených z měkké magnetické slitiny na bázi železa mající nanokrystalickou strukturu, jejíž složení je v % at. $\text{Fe} \geq 60 \%$, $0,1 \% \leq \text{Cu} \leq 3 \%$, $0 \% \leq \text{B} \leq 25 \%$, $0 \% \leq \text{Si} \leq 30 \%$ a nejméně jeden prvek zvolený ze skupiny obsahující niob, wolfram, tantal, zirkon, hafnium, titan a molybden jehož obsah je 0,1 % až 30 %, zbytek jsou nečistoty vzniklé při tavení, a složení dále vyhovuje vztahu $5 \% \leq \text{Si} + \text{B} \leq 30 \%$ jehož podstata spočívá v tom, že

- se z magnetické slitiny vyrobí amorfní pásek,
- z pásku se vyrobí polotovar magnetické součástky,
- a magnetická součástka se podrobí krystalizačnímu tepelnému zpracování sestávajícímu z nejméně jednoho žíhání pro teplotě 500°C až 600°C a tato teplota se udržuje po dobu 0,1 až 10 hodin, aby se vytvořily nanokrystaly a před krystalizačním tepelným zpracováním se provede relaxační tepelné zpracování při teplotě nižší než je teplota, při které začne rekristalizace amorfní slitiny.

Relaxační tepelné zpracování je možno provést udržováním výrobku při teplotě 250°C až 480°C po dobu asi 0,1 až 10 hodin.



Relaxační tepelné zpracování může také sestávat z postupného ohřívání výrobku z teploty okolí až na teplotu nad 450°C , při rychlosti ohřívání mezi 30°C/hod. až 300°C/hod. na teplotu mezi 250°C a 450°C .

V závislosti na požadovaných magnetických vlastnostech, zejména v závislosti na požadovaném tvaru hysterézní smyčky a podle známého stavu techniky, se může nejméně jedno žíhání tvořící tepelné zpracování provádět v magnetickém poli.

Tento způsob se používá zejména pro magnetické slitiny na bázi železa mající nanokrystalickou strukturu a jejichž chemické složení je takové, že $\text{Si} \leq 14\%$.

Příklady provedení vynálezu

Vynález bude dále popsán podrobněji, ale ne omezujícím způsobem, pomocí příkladů.

Aby bylo možno vyrobit magnetické součásti ve velkém objemu, například magnetická jádra pro přerušovače zbytkových proudů různých kmitočtů (citlivé ke střídavým poruchovým proudům), používá se páska z měkké magnetické slitiny mající amorfní strukturu, schopnou nabýt nanokrystalickou strukturu, tato slitina obsahuje hlavně železo v množství větším než $60\% \text{at.}$ a dále obsahuje:

- $0,1$ až $3\% \text{at.}$ a s výhodou $0,5$ až $1,5\% \text{at.}$ mědi;
- $0,1$ až $30\% \text{at.}$ a s výhodou 2 až $5\% \text{at.}$ nejméně jednoho prvku vybraného ze skupiny obsahující niob, wolfram, tantal, zirkon, hafnium, titan a molybden; s výhodou je obsah niobu 2 až $4\% \text{at.}$;
- křemík a bor, součet obsahů těchto prvků je 5 až $30\% \text{at.}$ a s výhodou 15 až $25\% \text{at.}$, a je možno, aby obsah boru byl až $25\% \text{at.}$ a s výhodou 5 až $14\% \text{at.}$ a obsah křemíku může dosáhnout až $30\% \text{at.}$ a s výhodou je 12 až $17\% \text{at.}$

Kromě těchto prvků může slitina obsahovat nízké koncentrace nečistot pocházejících ze surovin nebo vzniklé při tavení.

Amorfní páska se získá známým způsobem velmi rychlým ztuhnutím roztavené slitiny, která se odlévá například na chlazené kolo.

Polotovary magnetických jader jsou také vyrobeny o sobě známým způsobem navinutím pásku na trn, odříznutím pásku a upevněním jeho konce bodovým svařením, tak, aby se získal malý anuloid pravoúhlého průřezu.

Aby se polotovarům dodaly jejich konečné magnetické vlastnosti, jsou nejprve vystaveny žíhací operaci nazvané "relaxační žíhání" při teplotě nižší než je teplota, při které začíná rekrystalizace amorfního pásku a s výhodou při teplotě 250 °C až 480 °C a potom krystalizačnímu žíhání, které může, ale nemusí, být provedeno v magnetickém poli a s výhodou může po něm následovat žíhání při nižší teplotě, prováděném v magnetickém poli. Původci vynálezu však zjistili naprosto neočekávaně, že toto relaxační žíhání má výhodu v tom, že velmi podstatně snižuje citlivost magnetických vlastností jádra na teplotu. Původci také zjistili, že relaxační žíhání před rekrystalizačním žíháním má další výhodu v tom, že se snižuje rozptyl ve zjištěných magnetických vlastnostech jádra při výrobě velkých objemů.

Rekrystalizační žíhání je určeno k tomu, aby vznikly nanokrystaly o velikosti menší než 100 nanometrů, zejména 10 až 20 nanometrů a aby se vysrážely v amorfní matici. Tato velmi jemná krystalizace umožňuje získat požadované magnetické vlastnosti. Při krystalizačním žíhání se teplota udržuje nad teplotou začátku krystalizace a pod teplotou, kdy se začíná objevovat sekundární fáze, která zhoršuje magnetické vlastnosti. Obvykle je teplota krystalizačního žíhání mezi 500 °C a 600 °C, ale může být pro každou pásku optimalizována, například pokusným stanovením teploty, která vede k

maximální magnetické permeabilitě. Teplota krystalizačního žíhání může být zvolena jako rovnající se této teplotě nebo ještě lépe, může být zvolena tak, aby byla asi o 30 °C vyšší.

Aby se zlepšil tvar hysterézní smyčky, což je nutné pro přerušovače střídavých zbytkových proudů různých kmitočtů (ty citlivé k chybovým proudům s předpětím), krystalizační žíhání lze provádět v příčném magnetickém poli. Krystalizační tepelné zpracování se může dokončit žíháním při teplotě nižší než je teplota, kdy začíná krystalizace, například okolo 400 °C, prováděném v příčném magnetickém poli.

Obecněji, tepelné zpracování polotovarů magnetických součástí sestává z operace relaxačního žíhání případně prováděného v magnetickém poli a případně doplňkového žíhání prováděného v magnetickém poli.

Relaxační žíhání, které předchází krystalizačnímu žíhání a které je možné provádět stejně dobře na amorfní pásce samotné jako na polotovaru magnetické součástky, může sestávat z udržování konstantní teploty po dobu, která musí s výhodou být 0,1 až 10 hodin. Toto žíhání může také sestávat z postupného zvyšování teploty, které předchází například krystalizačnímu žíhání a které musí být prováděno rychlostí 30 °C/h až 300 °C/h, na nejméně 250 °C až 450 °C; s výhodou, rychlost zvyšování teploty musí být asi 100 °C/h.

V každém případě je vhodné provádět tepelné zpracování v pecích s řízenou neutrální nebo redukční atmosférou.

Jako příklad byly dva pásy ze slitiny $\text{Fe}_{73}\text{Si}_{15}\text{B}_8\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ (73 %at. železa, 15 %at. křemíku atd.), mající tloušťku 20 μm a šířku 10 mm, vyrobené přímým rychlým ochlazením na chlazeném kole. Z každého pásu byly vyrobeny dvě série polotovarů pro magnetická jádra, tyto polotovary byly označeny A1 a A2 (pro první pásek) a B1 a B2 (pro druhý pásek). Tyto série

polotovarů pro magnetická jádra A1 a B1 byly podrobeny tepelnému zpracování podle předloženého vynálezu, sestávajícího z relaxačního žíhání po dobu 3 hodin při teplotě 530 °C. Série polotovarů pro magnetická jádra A2 a B2 byla pro srovnání zpracována podle známého stavu techniky jedním krystalizačním žíháním po dobu 3 hodin při teplotě 530 °C. Na čtyřech sériích polotovarů magnetických jader byla změřena maximální magnetická 50 Hz permeabilita při rozdílné teplotě mezi -25 °C a 100 °C a vyjádřena jako procento maximální 50 Hz magnetické permeability při 20 °C. Výsledky jsou následující:

Vzorek	-25 °C	- 5 °C	20 °C	80 °C	100 °C
A1(vyn)	100 %	102 %	100 %	93 %	86%
A2(srov)	102 %	103 %	100 %	87 %	78 %
B1(vyn)	97 %	98 %	100 %	88 %	78 %
B2(srov)	98 %	99 %	100 %	75 %	60 %

Tyto výsledky byly zjištěny zkouškami nezávisle jednak pro vzorky A1 a A2 a jednak pro vzorky B1 a B2. To proto, že přestože jsou všechny vzorky vyrobeny ze stejné slitiny, byly užity dva pásy, ty byly vyrobeny samostatně a proto měly trochu jiné vlastnosti.

Z toho vyplývá, že jak u skupiny A1, A2 tak u skupiny B1, B2, snížení magnetické permeability způsobené ohřátím na 80 °C nebo 100 °C je menší v případě vzorků zpracovaných podle vynálezu než u vzorků srovnávacích. Při 100 °C např. ztráta magnetické permeability je u vzorků zpracovaných podle vynálezu asi poloviční než u vzorků vyrobených podle známého stavu techniky.

Dále původci zjistili, že kromě účinku získaného tepelnou stabilitou magnetických vlastností, se vynálezem zlepšila reprodukovatelnost

magnetických vlastností magnetických jader vyráběných ve velkém množství. Tento zvláště výhodný účinek bude doložen následujícími příklady.

První příklad se týká anuloidových magnetických jader vyrobených z pásků o tloušťce 20 μm a šířce 10 mm, získaných přímým rychlým ochlazením na chlazeném kole ze slitiny o složení (v % at.) Fe_{73,5} Si_{13,5} B₉ Cu₁ Nb₃. Po rychlém ochlazení na chlazeném kole bylo ověřeno, použitím X - paprsků, že pásek byl opravdu úplně amorfni. Pásek byl pak rozdělen do tří částí: jedna A, zůstala v rychle ochlazeném stavu a ostatní dvě, B a C byly podrobeny relaxačnímu žíhání - v jednom případě, B, po dobu 1 hodiny při 400 °C a v případě ostatních, C, po dobu 1 hodiny při teplotě 450 °C. Bylo změřeno koercitivní pole, jehož minimální a maximální hodnoty byly v mOe (1 mOe = 0,079577 A/m): A, od 80 do 200 mOe, B a C, od 25 do 35 mOe. Tyto výsledky ukazují, že se účinností relaxačního tepelného zpracování, nejen snižuje rozsah v koercitivním poli, ale také podstatně snižuje cena výrobku.

Tři části pásků byly pak použity k vyrobení polotovarů anuloidových magnetických jader a tyto jádra byla nejdříve podrobena krystalizačnímu žíhání po dobu 1 hod. při 530 °C, aby se obdržela široká hysterézní smyčka a potom žíhání v příčném magnetickém poli po dobu 1 hod. při 400 °C, aby se obdržela úzká hysterézní křivka. Byly stanoveny hodnoty koercitivního pole, maximální 50 Hz permeabilita a, pouze pro úzké smyčky, poměr Br/Bm (poměr remanentní indukce a indukce při nasycení).

Výsledky byly následující:

a) Široké smyčky

Vzorek	Relaxační zpracování	Koercitivní pole (mOe)	Max. 50 Hz permeabilita
A	žádné	6,1	650 000
B	1 hod při 400 °C	5,2	690 000
C	1 hod při 450 °C	5,1	760 000

b) Úzké smyčky

Vzorek	Relaxační zpracování	Koercitivní pole (mOe)	Br/Bm	Max. 50 Hz permeabilita
A	žádné	5	0,12	200 000
B	1 h při 400 °C	3,8	0,08	215 000
C	1 h při 450 °C	3,4	0,07	205 000

Tyto výsledky jasně dokazují zlepšení magnetických vlastností relaxačním tepelným zpracováním: zvýšení koercitivního pole, zvýšení maximální permeability a snadnější dosažení úzkých smyček.

Druhý příklad se týká anuloidových magnetických jader vyrobených z pásků o tloušťce 20 μm a 10 mm širokých, získaných přímým rychlým ochlazením na chlazeném kole ze slitiny o složení $\text{Fe}_{73}\text{Si}_{15}\text{B}_8\text{Cu}_1\text{Nb}_3$.

Dvě skupiny vzorků obsahující 300 anuloidů majících vnitřní průměr 11 mm a vnější průměr 15 mm, bylo vyrobeno za použití automatického navinovacího zařízení. Skupiny byly pak tepelně zpracovány v peci s neutrální atmosférou. Referenční skupina vzorků A byla podrobena pouze krystalizačnímu žíhání po dobu 1 hodiny při 530 °C. Druhá skupina vzorků byla tepelně zpracována podle vynálezu: nejprve se provádělo relaxační žíhání po dobu 1 hodiny při 400 °C, potom se provedlo krystalizační žíhání po dobu 1

hodiny při 530 °C. Anuloidy byly umístěny do pouzdra a upevněny pomocí pěnových podložek. Pro každou skupinu vzorků byla stanovena průměrná standardní odchylka od maximální 50 Hz permeability.

Výsledky jsou následující:

Tepelné zpracování	Průměrná max. 50 Hz permeabilita	Standardní odchylka od max. 50 Hz permeability
bez relaxace (skupina A)	585 000	28 000
s relaxací (skupina B)	615 000	20 000

Tabulky dokládají účinek relaxačního žíhání který, jednak zlepšuje průměrné hodnoty maximální permeability a jednak snižuje rozptyl.

Dále, dvě skupiny byly tepelně zpracovány po dobu 1 hodiny při 400 °C v příčném magnetickém poli tak, aby se získaly úzké hysterézní křivky. Měřily se koercitivní pole, poměr Br/Bm a 50 Hz permeabilita při 5 mOe.

Výsledky jsou následující:

Tepelné zpracování	Koercitivní pole (mOe)	Br/Bm	50 Hz permeabilita při 5 mOe
bez relaxace (skupina A)	5,2	0,08	117 000
s relaxací (skupina B)	4,3	0,06	124 000

Tyto výsledky jasně dokazují zlepšení magnetických vlastností, které se dosáhne relaxačním zpracováním: sníží se koercitivní pole, zvýší se 50 Hz permeability a snáze se dosáhnou úzké smyčky.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby magnetických součástí vyrobených z měkké magnetické slitiny na bázi železa mající nanokrystalickou strukturu a jejíž chemické složení je v % at. $\text{Fe} \geq 60 \%$, $0,1 \leq \text{Cu} \leq 3 \%$, $0 \% \leq \text{B} \leq 25 \%$, $0 \% \leq \text{Si} \leq 30 \%$ a dále obsahuje nejméně jeden prvek vybraný ze skupiny obsahující niob, wolfram, tantal, zirkon, hafnium, titan a molybden v množství 0,1 % až 30 %, zbytek jsou nečistoty z tavení, složení dále vyhovuje vztahu $5 \% \leq \text{Si} + \text{B} \leq 30 \%$, z magnetické slitiny se vyrobí amorfní pásek, potom se z pásku vyrobí polotovar magnetické součásti navinutím magnetického pásku okolo trnu tak, aby se vytvořila dutina a pak se magnetická součást podrobí krystalizačnímu tepelnému zpracování sestávajícímu z nejméně jednoho žíhání při teplotě 500°C až 600°C po dobu 0,1 až 10 hodin, aby se vytvořily nanokrystaly **vyznačený tím**, že se před krystalizačním tepelným zpracováním provede relaxační tepelné zpracování při teplotě nižší než je teplota při níž začíná rekrytalizace amorfní slitiny.

2. Způsob podle nároku 1 **vyznačený tím**, že se relaxační žíhání se provádí při teplotě 250°C až 480°C po dobu 0,1 až 10 hodin.

3. Způsob podle nároku 1 **vyznačený tím**, že relaxační žíhání se provádí postupným ohříváním z teploty okolí až na teplotu nad 450°C , rychlostí $30^{\circ}\text{C/hodinu}$ až $300^{\circ}\text{C/hodinu}$ mezi 250°C až 450°C .

4. Způsob podle kteréhokoliv nároku 1 až 3 **vyznačený tím**, že se krystalizační žíhání provádí v magnetickém poli.

5. Způsob podle kteréhokoliv nároku 1 až 4 **vyznačený tím**, že se doplňkové žíhání provádí v magnetickém poli při teplotě nižší než je teplota při níž začne rekrytalizace.



6. Způsob podle kteréhokoliv nároku 1 až 5 vyznačený tím, že chemické složení slitiny je takové, že $\text{Si} \leq 14 \%$.