[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C22C 45/00
H01F 1/153

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96194371.8

[45]授权公告日 2002 年 4 月 17 日

[11]授权公告号 CN 1083017C

[22]申请日 1996.4.12 [24]颁证日 2002.4.17
[21]申请号 96194371.8
[30]优先权
[32]1995.4.13 [33]US [31]08/421,094
[32]1995.6.6 [33]US [31]08/465,051
[86]国际申请 PCT/US96/05093 1996.4.12
[87]国际公布 WO96/32518 英 1996.10.17
[85]进入国家阶段日期 1997.12.2
[73]专利权人 传感电子公司
地址 美国佛罗里达州
[72]发明人 R·哈泽贾瓦 R·马蒂斯
审查员 王怀东

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 赵 辛 黄力行

权利要求书 3 页 说明书 17 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 用于机械共振标识器监视系统的玻璃态金属合金

[57]摘要

一种玻璃态金属合金基本包括分子式 $Fe_aCo_bNi_cM_dBeS_iCg$,其中 M 选自钼、铬和锰中至少之一,"a－g"为原子百分比,"a"约从 30 到 45,"b"约从 4 到 40,"c"约从 5 到 45,"d"约从 0 到 3,"e"约从 10 到 25,"f"约从 0 到 15,"g"约从 0 到 2。该合金 可通过快速凝固铸造成带状,可通过退火以增强其磁性能,并可被做成 标识器,特别适用于磁－机械作用的物品监视系统中。有利的是,该标 识器的特征在于它对谐波标识器系统磁性工作频率范围的相对线性磁 性响应。此标识器具有高的检测电压振幅,且基于机械共振和谐波再辐 射的监视系统间的相互干涉可几乎被消除。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1.一种退火的磁性玻璃态金属合金带，它至少70%为玻璃态，其成份除杂质外由分子式 $Fe_a Co_b Ni_c M_d B_e Si_f C_g$ 组成，其中M至少为钼、铬和锰中之一，“a”、“b”、“c”、“d”、“e”、“f”和“g”为原子百分比，“a”为30到45，“b”为4到40，“c”为5到45，“d”为0到3，“e”为10到25，“f”为0到15，“g”为0到2，并且 a + b + c + d + e + f + g = 100，所述带已在磁场中退火并沿所述磁场磁饱和，从而在频率范围从48KHz至66KHz间表现出机械共振，且具有相对线性磁化行为直到最低偏磁场为8 Oe.

2.如权利要求1中的合金带，其特征在于，机械共振频率对偏磁场的曲线斜率在偏磁场为6 Oe时接近或超过400Hz/Oe.

3.如权利要求1中的合金带，其特征在于，机械共振频率最小时的偏磁场接近或超过8 Oe.

4.如权利要求1中的合金带，其特征在于，M为钼.

5.如权利要求1中的合金带，其特征在于，M为铬.

6.如权利要求1中的合金带，其特征在于，M为锰.

7.如权利要求1中的合金带，其特征在于，“b”加“c”之和为从32到47，“e”加“f”加“g”之和为从16到22.

8.如权利要求7中的合金带，其成分选自:

$Fe_{40}Co_{34}Ni_8B_{13}Si_5$, $Fe_{40}Co_{30}Ni_{12}B_{13}Si_5$,
$Fe_{40}Co_{26}Ni_{16}B_{13}Si_5$, $Fe_{40}Co_{22}Ni_{20}B_{13}Si_5$, $Fe_{40}Co_{20}Ni_{22}B_{13}Si_5$,
$Fe_{40}Co_{18}Ni_{24}B_{13}Si_5$, $Fe_{35}Co_{18}Ni_{29}B_{13}Si_5$, $Fe_{32}Co_{18}Ni_{32}B_{13}Si_5$,
$Fe_{40}Co_{16}Ni_{26}B_{13}Si_5$, $Fe_{40}Co_{14}Ni_{28}B_{13}Si_5$, $Fe_{40}Co_{14}Ni_{28}B_{16}Si_2$,
$Fe_{40}Co_{14}Ni_{28}B_{11}Si_7$, $Fe_{40}Co_{14}Ni_{28}B_{13}Si_3C_2$, $Fe_{38}Co_{14}Ni_{30}B_{13}Si_5$,
$Fe_{36}Co_{14}Ni_{32}B_{13}Si_5$, $Fe_{34}Co_{14}Ni_{34}B_{13}Si_5$, $Fe_{30}Co_{14}Ni_{38}B_{13}Si_5$,
$Fe_{42}Co_{14}Ni_{26}B_{13}Si_5$, $Fe_{44}Co_{14}Ni_{24}B_{13}Si_5$, $Fe_{40}Co_{14}Ni_{27}Mo_1B_{13}Si_5$,
$Fe_{40}Co_{14}Ni_{25}Mo_3B_{13}Si_5$, $Fe_{40}Co_{14}Ni_{27}Cr_1B_{13}Si_5$, $Fe_{40}Co_{14}Ni_{25}Cr_3B_{13}Si_5$,
$Fe_{40}Co_{14}Ni_{25}Mo_1B_{13}Si_5C_2$, $Fe_{40}Co_{12}Ni_{30}B_{13}Si_5$,
$Fe_{38}Co_{12}Ni_{32}B_{13}Si_5$, $Fe_{42}Co_{12}Ni_{30}B_{13}Si_5$, $Fe_{40}Co_{12}Ni_{26}B_{17}Si_5$,
$Fe_{40}Co_{12}Ni_{28}B_{15}Si_5$, $Fe_{40}Co_{10}Ni_{32}B_{13}Si_5$, $Fe_{42}Co_{10}Ni_{30}B_{13}Si_5$,
$Fe_{44}Co_{10}Ni_{28}B_{13}Si_5$, $Fe_{40}Co_{10}Ni_{31}Mo_1B_{13}Si_5$, $Fe_{40}Co_{10}Ni_{31}Cr_1B_{13}Si_5$,
$Fe_{40}Co_{10}Ni_{31}Mn_1B_{13}Si_5$, $Fe_{40}Co_{10}Ni_{29}Mn_3B_{13}Si_5$,
$Fe_{40}Co_{10}Ni_{30}B_{13}Si_5C_2$, $Fe_{40}Co_8Ni_{38}B_{13}Si_5$, $Fe_{40}Co_6Ni_{36}B_{13}Si_5$，和
$Fe_{40}Co_4Ni_{38}B_{13}Si_5$，

其中下标为原子百分比。

9.如权利要求 1 中的合金带，其特征在于，所述带曾在一个磁场中进行热处理。

10.如权利要求 9 中的合金带，其特征在于，所述外加磁场的场强可使所述带状物在磁场方向磁饱和。

11.如权利要求 10 中的合金带，其特征在于，所述带状物有一个长度方向，而且所述外加磁场穿过该带的宽度方向，该磁场方向相对于带的长度方向成 75°至 90°夹角。

12.如权利要求 11 中的合金带，其特征在于，所述磁场的强度在 1 到 1.5 KOe 范围内。

13.如权利要求 11 中的合金带，其特征在于，所述热处理步骤的时间在几分钟至几小时范围内，温度低于合金的结晶温度。

14.如权利要求 1 中的合金带，其特征在于，所述热处理在一个连续盘式炉中进行，所述磁场的强度在 1 至 1.5 KOe 范围内，方向穿过带的宽度方向并与带的长度方向成 75°至 90°的夹角，所述带的宽度

在 1mm 至 15mm 之间，带速度在 0.5m/min 至 12 m/min 之间，并受到一个 0 至 7.2Kg/mm^2 的应力，所述热处理温度的确定使得所述带的温度低于该带的结晶温度，而且该带在热处理后具有足够的断裂塑性。

说　明　书

用于机械共振标识器监视系统的玻璃态金属合金

相关申请参照

本发明是下述发明部分的继续申请，即1995年4月13日提交，美国申请序列号 No.08/421,094，题目为用于机械共振标识器监视系统的玻璃态金属合金.

发明背景

1、发明领域

本发明涉及玻璃态金属合金；并具体涉及适用于物品监视系统中机械共振标识器的玻璃态金属合金.

2、现有技术描述

现在有许多物品监视系统可在市场上买到，它们可帮助识别不同的生物和非生物并/或保证它们的安全.使用这种系统的目的在于，例如可对人员进行识别以控制其进入禁区以及保证商品不被偷窃.

所有监视系统的一个基本部件是传感器或称“标识器”，它被附着在被检测物体上.系统的其它部件包括一个发送器和一个接收器，它们被适当地布置在一个“询问”区.当物体带着标识器进入询问区时，标识器的功能部件响应发送器发出的一个信号，这一响应由接收器检测到.响应信号中所包含的信号随后被处理为适合于应用的动作：拒绝进入、起动报警等等.

几种不同类型的标识器已被发明并应用.其中一种类型的功能部分包括一个天线和一个二极管或一个天线和几个电容器以形成一个共振回路.将天线－二极管标识器放置在由询问器件发射的电磁场中时，它会在接收天线中产生具有询问频率的谐波.在检测到谐波或信号强度的变化时，说明标识器存在.然而这种标识器识别系统可靠性较低，因为简单的共振回路的频带宽度较宽.此外，因为这种标识器在识别后必须被取下来，因此它不是防盗系统所想要的.

另一种类型的标识器包括一个第一细长元件，它由高磁导率的铁磁材料做成，并与至少一个第二元件相邻，第二元件的材料为具有比第一

元件材料更高矫顽磁性的铁磁材料。当这种标识器经受询问频率的电磁辐射时，它根据标识器的非线性特征产生具有询问频率的谐振波。接收线圈中检测到的这种谐振波说明标识器存在。标识器的钝化可通过改变第二元件磁化状态来完成，这很容易实现，如可让标识器穿过一个直流磁场。谐波标识器系统优于前述的射频共振系统，因为它提高了标识器识别的可靠性并简化了钝化方法。然而这种类型的系统存在两个主要问题：一是在远距离难检测到标识器信号。由标识器产生的谐波振幅远小于询问信号的振幅，使检测通道的宽度被限制在约 91.5cm 以内。另一问题是难于从其它铁磁物体，如带接头、记录头、钢夹等所产生的伪信号中辨别标识器信号。

带有检测状态并结合了标识器材料的基本机械共振频率的监视系统是一种非常优秀的系统，因为这种系统结合了高检测灵敏性、高操作可靠性及低花费。这种系统的例子在美国专利 Nos. 4,510,489 和 4,510,490（以下称‘480 和‘490 专利）中被公开。

这种系统的标识器是已知长度的铁磁材料的一条带或多条带，它与一个磁性更强的铁磁体（具有更高矫顽磁性的材料）封装在一起，该铁磁体可提供一个偏压场以形成磁与机械的最大耦合。铁磁性标识器材料优选地采用玻璃态金属合金带，因为在这种合金中磁与机械耦合的效率很高。标识器材料的机械共振频率基本上由合金带长度及偏压场强度确定。当标识器接收到调到共振频率的询问信号时，标识器材料响应一个大的信号场，该信号场被接收器检测到。这个大信号场部分归因于标识器材料在共振频率时磁导率增强。应用上述原理的询问和检测中所用的不同的标识器构造和系统，已‘489 和‘490 专利中讲述了。

在一个特别有用的系统中，标识器材料被由发送器产生的具有其共振频率的信号的脉冲群或短脉冲群激励而振荡。当激励脉冲结束时，标识器材料将经历具有共振频率的衰减振荡，即随着激励脉冲的结束，标识器材料“逐渐结束”。接收器在逐渐结束期“听到”这一响应信号。在这种设计中，监视系统不受其它不同的发射信号或输电线干扰源的影响，从而可基本消除潜在的错误报警。

适用于不同检测系统标识器材料的合金范围很广，这些合金已在‘480 和‘490 专利中申请专利。其它具有高导磁率的玻璃态金属合金在美国专利 4,152,144 中被公开。

使用电子产品监视系统的一个主要问题是，基于机械共振方式的监视系统标识器有偶然地触发采用交替技术的监视系统的趋势，例如上述的谐振标识器系统：标识器的非线性磁响应足够强，可以在交替系统中产生谐振，从而意外地产生一个伪响应，或“错误”报警．避免不同监视系统间的干涉或“污染”的重要性已很明显．所以，本领域中需要一种共振标识器，它可以高度可靠的方式被检测到，而不污染基于诸如谐波再辐射一类的交替技术的系统．

发明概述

本发明提供了磁性合金，其中至少 70 % 为玻璃态，通过退火增强其磁性能，其特征在于它们对谐波标识器磁场作用时的频率范围做出相对线性的磁性响应．这种合金可以通过快速凝固技术铸成带状，或用其他方法制成标识器，其磁性能和机械性能特别适用于基于标识器的磁－机械作用的监视系统．一般说来，本发明中的玻璃态金属合金的成份基本上包括分子式 $Fe_a Co_b Ni_c Md Be S_{if} Cg$，其中 M 从钼、铬和锰中选择，“a”、“b”、“c”、“d”、“e”、“f”和“g”为原子百分比，“a”约为 30 到 45，“b”约为 4 到 40，“c”约为 5 到 45，“d”约为 0 到 3，“e”约为 10 到 25，“f”约为 0 到 15，“g”约为 0 到 2．当机械共振频率范围在约 48 至约 66KHz 时，这些合金带不但表现出了传统机械共振标识器表现出的共振频率与偏磁场关系曲线的斜率接近或超过约 400Hz/Oe，而且相对线性磁化行为可持续至外加场达到 8Oe 或更高．此外，用本发明的合金做的标识器，在一个典型的共振标识器系统中，被接收线圈检测到的电压振幅相当于或高于现有的共振标识器电压振幅．这些特点保证避免基于机械共振和谐波再辐射的系统间的相互干涉．

本发明的玻璃态金属特别适用于作为上述利用磁－机械共振激励并检测的物品监视系统标识器的活性元素．其他用途有：用于利用磁－机械作用及其相关效果的传感器中以及用于需要高磁导率的磁性元件中．

附图简述

通过以下的本发明优选实施方案和附图详述，本发明将会被更完整地理解，且其他优点会更明显，附图中：

图 1(a)为传统共振标识器沿长度方向磁化曲线的示意图，其中 B 为

磁感应强度，H 为外加磁场；

图 1（b）为本发明的标识器沿长度方向磁化曲线的示意图，Ha 为 B 饱和时的磁场；

图 2 为在接收线圈处测得的描绘机械共振激励的信号波形示意图，在时间 to 激励终止，接下来为逐渐结束期，其中 Vo 和 V1 分别为 t=to 和 t=t1（to 后 1 毫秒）时接收线圈中的信号振幅；

图 3 为接收线圈在激励交流场结束后 1 毫秒时检测到的机械共振频率 fr 和响应信号 V1 与偏磁场 Hb 的函数关系示意图，其中 H_{b1} 和 H_{b2} 分别为 V1 最大时和 fr 最小时的偏磁场.

优选实施方案详述

根据本发明，提供了磁性玻璃态金属合金，其特征在于它对谐波标识器系统磁场作用时的频率范围作出相对线性的磁性响应．这种合金表现出的所有特点都适于基于磁－机械作用的监视系统的标识器的需要．一般说来，本发明中的玻璃态金属合金的成份基本包括分子式 $Fe_a Co_b Ni_c Md Be_e Si_f Cg$，其中 M 从钼、铬和锰中选择，“a”、“b”、“c”、“d”、“e”、“f”和“g”为原子百分比，“a”约为 30 到 45，“b”约为 4 到 40，“c”约为 5 到 45，“d”约为 0 到 3，“e”约为 10 到 25，“f”约为 0 到 15，“g”约为 0 到 2．上述组元的纯度为普通商业惯例中应用的纯度．这些合金带在穿过带宽度方向的磁场下，进行一给定时间的高温退火．带的温度要低于其结晶温度，而且经热处理后需有足够的切断塑性．退火中的场强应使带沿场方向磁化饱和．退火时间根据退火温度确定，典型范围为几分钟至几小时．对于商业产品，优选采用连续盘式退火炉．在这种情况下，带的传送速度可被设置为约 0.5~12 米每分．退火后的带长约 38mm，它可对平行于标识器长度方向的 8Oe 或更高的外加磁场表现出相对线性的磁性响应，它还可在频率为 48KHz 至 66KHz 间表现出机械共振．线性磁性响应区扩大至 8Oe，足以避免起动一些谐波标识器系统．在一些更严格的情况下，通过改变本发明合金的成份可使线性磁性响应区扩大至超过 8Oe．退火后，带长低于或高于 38mm 的带表现出高于或低于 48~66KHz 范围的机械共振频率．

机械共振频率在 48~66KHz 的带是优选的．这种带足够短，以用于可任意处理的标识器材料．另外，这种带的共振信号可被很好地与音频

和商用射频区分开.

大多数本发明范围之外的玻璃态金属合金，一般在8Oe水平以下表现出非线性磁性响应，或Ha水平接近于使用谐波标识器的物品检测系统的工作磁场激励强度. 包含这种材料的共振标识器会意外起动并污染许多谐波再辐射类物品检测系统.

有一些在本发明范围之外的玻璃态金属合金，它们在可接受的磁场范围内确实显示出线性磁性响应. 然而这些合金含有太多的钴或钼或铬，导致原材料费用增加并/或因为钼或铬等元素的高熔点而降低带的铸造性能. 本发明的合金是优秀的，它们综合了以下优点：线性磁性响应扩大，机械共振性能提高，好的带铸造性及可用带的生产经济性.

用本发明合金做成的标识器除了可避免不同系统间的干涉外，还可在接收线圈中产生比传统机械共振标识器大的信号振幅. 这使得降低标识器尺寸或提高检测通道宽度成为可能，而这两者正是物品监视系统所需要的.

本发明的玻璃态金属合金实例包括:

$Fe_{40}Co_{34}Ni_8B_{13}Si_5$, $Fe_{40}Co_{30}Ni_{12}B_{13}Si_5$, $Fe_{40}Co_{26}Ni_{16}B_{13}Si_5$,
$Fe_{40}Co_{22}Ni_{20}B_{13}Si_5$, $Fe_{40}Co_{20}Ni_{22}B_{13}Si_5$, $Fe_{40}Co_{18}Ni_{24}B_{13}Si_5$,
$Fe_{35}Co_{18}Ni_{29}B_{13}Si_5$, $Fe_{32}Co_{18}Ni_{32}B_{13}Si_5$, $Fe_{40}Co_{16}Ni_{26}B_{13}Si_5$,
$Fe_{40}Co_{14}Ni_{28}B_{13}Si_5$, $Fe_{40}Co_{14}Ni_{28}B_{16}Si_2$, $Fe_{40}Co_{14}Ni_{28}B_{11}Si_7$,
$Fe_{40}Co_{14}Ni_{28}B_{13}Si_3C_2$, $Fe_{38}Co_{14}Ni_{30}B_{13}Si_5$, $Fe_{36}Co_{14}Ni_{32}B_{13}Si_5$,
$Fe_{34}Co_{14}Ni_{34}B_{13}Si_5$, $Fe_{30}Co_{14}Ni_{38}B_{13}Si_5$, $Fe_{42}Co_{14}Ni_{26}B_{13}Si_5$,
$Fe_{44}Co_{14}Ni_{24}B_{13}Si_5$, $Fe_{40}Co_{14}Ni_{27}Mo_1B_{13}Si_5$, $Fe_{40}Co_{14}Ni_{25}Mo_3B_{13}Si_5$,
$Fe_{40}Co_{14}Ni_{27}Cr_1B_{13}Si_5$, $Fe_{40}Co_{14}Ni_{25}Cr_3B_{13}Si_5$,
$Fe_{40}Co_{14}Ni_{25}Mo_1B_{13}Si_5C_2$, $Fe_{40}Co_{12}Ni_{30}B_{13}Si_5$,
$Fe_{38}Co_{12}Ni_{32}B_{13}Si_5$, $Fe_{42}Co_{12}Ni_{30}B_{13}Si_5$, $Fe_{40}Co_{12}Ni_{26}B_{17}Si_5$,
$Fe_{40}Co_{12}Ni_{28}B_{15}Si_5$, $Fe_{40}Co_{10}Ni_{32}B_{13}Si_5$, $Fe_{42}Co_{10}Ni_{30}B_{13}Si_5$,
$Fe_{44}Co_{10}Ni_{28}B_{13}Si_5$, $Fe_{40}Co_{10}Ni_{31}Mo_1B_{13}Si_5$, $Fe_{40}Co_{10}Ni_{31}Cr_1B_{13}Si_5$,
$Fe_{40}Co_{10}Ni_{31}Mn_1B_{13}Si_5$, $Fe_{40}Co_{10}Ni_{29}Mn_3B_{13}Si_5$,
$Fe_{40}Co_{10}Ni_{30}B_{13}Si_5C_2$, $Fe_{40}Co_8Ni_{38}B_{13}Si_5$, $Fe_{40}Co_6Ni_{36}B_{13}Si_5$, and
$Fe_{40}Co_4Ni_{38}B_{13}Si_5$,

其中下标为原子百分比.

图1（a）所示为一个传统机械共振标识器的磁化行为，其特征在

于B－H曲线，其中B是磁感应强度，H是外加磁场．整个B－H曲线在低磁场区被非线性磁滞回线切开．标识器的这一非线性特征导致较高次的谐波产生，它可起动一些谐波标识器系统，造成不同物品监视系统间的干涉．

线性磁性响应的说明如图1（b）．当标识器沿长度方向被一个外加磁场H磁化时，在标识器中产生磁感应强度B．这种磁响应可保持相对线性直到Ha，超过Ha后标识器磁饱和．Ha的值取决于标识器实际尺寸及其磁各向异性场．为了防止共振标识器意外起动一个基于谐波再辐射的监视系统，Ha应高于谐波标识器系统工作场强度区．

标识器材料受到具有恒定振幅的激励信号短脉冲群的作用，该脉冲群被称为激励脉冲，其频率被调整为标识器材料的机械共振频率．在图2中随着曲线达到Vo，标识器材料响应激励脉冲并在接收线圈中产生输出信号．在时间to时，激励结束，标识器开始逐渐结束，反映在输出信号中即为在一定时间内从Vo降到零．在时间t1时，即激励结束后1毫秒，输出信号被测量并用V1表示．这样V1/Vo即为对逐渐结束的衡量．虽然监视系统的工作原理不是依赖于包括激励脉冲的波的形状，但这一信号的波形通常为正弦波．标识器材料在这一激励下产生共振．

这一共振的物理原理可被概括如下：当一种铁磁材料被放置在一个激励磁场中时，它的长度会改变．材料这一相对于原始长度的变化被称为磁致伸缩，并由符号λ表示．如果材料平行于激励磁场伸长，则λ符号为正．

当一个具有正磁致伸缩性能的带状材料被放置在一个沿其长度方向的正弦外加磁场中时，带的长度将经受周期性的改变，即带将被迫振荡．这一外加磁场可由带有正弦变化电流的螺线管产生．当带的振荡波半波长与带的长度匹配时，就会导致机械共振．共振频率fr由以下关系式给出：

$$fr=(1/2L)(E/D)^{0.5}$$

其中L为带长度，E为带的杨氏模量，D为带的密度．

铁磁材料的磁致伸缩效应只有当材料的磁化在旋转磁化中进行时才可观察到．而当磁化过程是在磁畴壁运动过程中进行时，磁致伸缩效庆就观察不到．由于本发明合金制成的标识器的磁性各向异性在横穿标识器宽度方向的磁场退火中被激励，所以一个被称为偏磁场的直流磁场

被加在标识器长度方向，以增强标识器材料的磁－机械响应效应．在本领域中也可很好地理解，使用偏磁场可改变一种铁磁材料的杨氏模量 E 的有效值，所以适当选择偏磁场强度可使材料的机械共振频率改变．示意图 3 可更进一步解释这一情况：共振频率 fr 随着偏磁场 Hb 而降低，在 H_{b2} 处达最低值 $(fr)_{min}$．t=t1 时在接收线圈中检测到的信号响应值 V1 随 H_b 而增加，在 H_{b1} 达最大值 V_m．在作用偏磁场附近的斜率 dfr/dH_b 是一个重要量，因为它关系到监视系统的敏感性．

综上所述，当一个具有正磁致伸缩性能的铁磁材料带处在一个有直流偏磁场的激励交流磁场中时，将以激励交流场的频率振荡，且当这一频率与材料机械共振频率 fr 相符时，带将共振并产生增强的响应信号振幅．实际中，偏磁场由一个铁磁体提供，该铁磁体的矫顽力高于“标识器组件”中的标识器材料．

表 I 列出由玻璃态 $Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$ 制成的传统机械共振标识器的典型 V_m、H_{b1}、$(fr)_{min}$ 和 H_{b2} 值．低 H_{b2} 值及在 H_{b2} 值以下 B－H 行为的非线性，使由这种合金制成的标识器易于意外地起动一些谐波标识器系统，导致基于机械共振和谐波再辐射的物品监视系统间相互干涉．

表 I

由玻璃态 $Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$ 制成的传统机械共振标识器的典型 V_m、H_{b1}、$(fr)_{min}$ 和 H_{b2} 值．此带长 38.1mm,机械共振频率范围约在 57~60KHz 之间．

V_m(mV)	H_{b1}(O_e)	$(fr)_{min}$(KHz)	H_{b2}(O_e)
150-250	4-6	57-58	5-7

表Ⅱ列出本专利范围以外合金的典型 H_a、V_m、H_{b1}、$(fr)_{min}$、H_{b2} 和 dfr/dH_b 值．场退火在连续盘式炉中完成，带宽 12.7mm，带速从约 0.6m/min 至约 1.2m/min．

表Ⅱ

本专利范围以外合金的 H_a、V_m、H_{b1}、$(fr)_{min}$、H_{b2} 和 $H_b = 6O_e$ 时的 dfr/dhb 值．场退火在连续盘式炉中进行，带速从约 0.6m/min 至约 1.2m/min，$1.4KO_e$ 的磁场垂直于带的长度方向．

成份	H_s(Oe)	V_m(mV)	H_{b1}(Oe)	$(f_r)_{min}$(kHz)	H_{b2}(Oe)	df_r/dH_b(Hz/Oe)
A. $Co_{42}Fe_{40}B_{13}Si_5$	22	400	7.0	49.7	15.2	700
B. $Co_{38}Fe_{40}Ni_4B_{13}Si_5$	20	420	9.3	53.8	16.4	500
C. $Co_2Fe_{40}Ni_{40}B_{13}Si_5$	10	400	3.0	50.2	6.8	2,080
D. $Co_{10}Fe_{40}Ni_{27}Mn_5B_{13}Si_5$	7.5	400	2.7	50.5	6.8	2,300

虽然合金 A 和 B 对可接受的磁场范围表现出线性磁性响应，但它们含有大量钴，导致原材料价格升高．合金 C 和 D 具有低 H_{b1} 值和高 dfr/dHb 值，从共振标识器系统操作的立场看，这两者是不希望得到的．

实施例

例 1: Fe-Co-Ni-B-Si 玻璃态金属

1.试样制备

表Ⅲ和表Ⅳ中所示的 1 至 29 号试样为 Fe-Co-Ni-B-Si 系列玻璃态金属合金，试样从熔化状态快速淬火，这是根据 Narasimhan 的美国专利 No.4,142,571 的做法，其内容在此处引做参考．所有铸造在惰性气体中进行，用 100g 熔料．所得到的带的典型尺寸为 25μm 厚、约 12.7mm 宽，用 Cu － K_α 辐射 X 射线衍射法和微分扫描量热法确定带中无明显结晶度．每一种合金至少 70 % 为玻璃态，在许多实例中，合金超过 90 % 为玻璃态．这些玻璃态金属合金带强度高、光泽度好、硬度高且塑性好．

带被切成小片以进行磁化、磁致伸缩、居里点和结晶温度及密度的测量．为了表征磁－机械共振，带被切成长约 38.1mm，并被放置在穿过带宽度方向的磁场中进行热处理．磁场强度为 1.1KOe 或 1.4KOe，且其方向与带长度方向夹角在 75°和 90°间变化．有些带在沿带方向施加应力的情况下进行热处理，应力在 0~7.2Kg/mm^2 之间．带在连续盘式退火炉中的速度变化范围在 0.5 米每分钟至 12 米每分钟之间．

2.磁和热性能特性

表Ⅲ列出合金的饱和磁感应强度（ Bs ），饱和磁致伸缩（ λs ），及结晶温度（ Tc ）．磁化强度由振动试样磁力计测量，给出以 emu/g 为单位的饱和磁化强度值，可用密度数据将其转换为饱和磁感应强度．饱和磁致伸缩可由应变仪方法测量，单位为 10^{-6} 或 ppm．居里点和结晶温度分别由电感应方法和一个微分扫描量热仪测量．

表Ⅲ

Fe-Co-Ni-B-Si 玻璃态合金的磁性能和热性能．合金中， No.22(θf

= 447 ℃）， No.27(θf = 430 ℃）， No.28(θf = 400 ℃）和 No.29(θf = 417 ℃）的居里温度可被确定，因为它们的居里点低于一次结晶温度（ Tc ）.

No.	成份					B_s (Tesla)	λ_s (ppm)	T_c (°C)
	Fe	Co	Ni	B	Si			
1	40	34	8	13	5	1.46	23	456
2	40	30	12	13	5	1.42	22	455
3	40	26	16	13	5	1.38	22	450
4	40	22	20	13	5	1.32	20	458
5	40	20	22	13	5	1.28	19	452
6	40	18	24	13	5	1.25	20	449
7	35	18	29	13	5	1.17	17	441
8	32	18	32	13	5	1.07	13	435
9	40	16	26	13	5	1.21	18	448
10	40	14	28	13	5	1.22	19	444
11	40	14	28	16	2	1.25	19	441
12	40	14	28	11	7	1.20	15	444
13	38	14	30	13	5	1.19	18	441
14	36	14	32	13	5	1.14	17	437
15	34	14	34	13	5	1.09	17	434
16	30	14	38	13	5	1.00	10	426
17	42	14	26	13	5	1.27	21	448
18	44	14	24	13	5	1.31	21	453
19	40	12	30	13	5	1.20	18	442
20	38	12	32	13	5	1.14	18	440
21	42	12	30	13	3	1.29	21	415
22	40	12	26	17	5	1.12	17	498
23	40	12	28	15	5	1.20	19	480
24	40	10	32	13	5	1.16	17	439
25	42	10	30	13	5	1.15	19	443
26	44	10	28	13	5	1.25	20	446
27	40	8	34	13	5	1.11	17	437
28	40	6	36	13	5	1.12	17	433
29	40	4	38	13	5	1.09	17	430

每一标识器材料尺寸约为 38.1mm×12.7mm×20μm，用传统的 B－H 磁滞回路指示器测定了它们的 Ha 值，然后它们被放置在一个 221 匝的传感线圈中．沿每一个合金标识器的纵向方向施加一个交流磁场，同时有一个直流偏磁场，其强度从 0 到约 20Oe．传感线圈检测到合金标识器对交流激励的磁－机械响应．这些标识器材料机械共振频率在约 48~66KHz 之间．表Ⅲ中所列合金的磁－机械响应值被测量并列于表Ⅳ．

表Ⅳ

表Ⅲ中合金的 Ha、Vm、H_{b1}、$(fr)_{min}$、H_{b2}及 H_b = 6Oe 时的 dfr/dHb 值，合金热处理在连续盘式退火炉中进行，温度 380 ℃，带速约 1.2m/min，并在 415 ℃加热 30 分钟（如星号*所示）．退火磁场约为 1.4KOe，垂直于带长度方向．

合金号	H_a (Oe)	V_m (mV)	H_{b1} (Oe)	$(f_r)_{min}$ (kHz)	H_{b2} (Oe)	df_r/dH_b (Hz/Oe)
1	21	415	10.3	54.2	16.5	460
2	20	370	10.7	54.2	16.0	560
3	20	370	10.0	53.8	16.5	430
4*	20	250	10.5	49.8	17.7	450
4	18	330	8.0	53.6	14.2	590
5	17	270	9.0	52.0	14.5	710
6	17	340	7.8	53.4	14.2	620
7	16	300	8.6	53.5	14.3	550
8	15	380	8.0	54.1	13.0	580

9	16	450	7.8	51.3	14.2	880
10*	17	390	8.9	49.3	15.9	550
10	16	390	7.0	52.3	13.4	810
11	15	350	8.0	52.3	13.9	750
12	14	350	7.0	52.5	12.4	830
13	14	400	7.3	52.5	13.1	780
14	13	330	6.5	54.2	12.6	670
15	13	270	6.2	53.0	11.5	820
16	10	230	5.0	56.0	9.3	1430
17	15	415	7.2	51.2	14.3	740
18	15	350	7.7	50.4	12.9	1080
19	14	440	6.5	50.6	11.6	960
20	14	330	6.6	52.9	11.3	900
21	19	325	9.3	53.9	14.8	490
22	9	260	3.5	55.8	8.0	1700
23	11	310	5.4	52.2	10.5	1380
24*	15	220	8.2	48.5	13.7	740
24	14	410	7.5	51.8	13.5	800
25	13	420	6.2	49.5	12.2	1270
26	14	400	6.0	50.2	12.8	1050
27	10	250	4.0	51.9	8.5	1490
28	12	440	4.0	49.7	9.0	1790
29	11	380	5.2	51.5	9.8	1220

表Ⅳ中所列所有合金的 Ha 值均超过 8Oe，使它们可以避免上面提到的干涉问题. 好的敏感性(dfr/dHb)和大信号响应(Vm)导致共振标识器

系统的标识器更小.

表Ⅲ所列标识器材料在不同退火条件下的磁－机械响应值归纳于表Ⅴ、Ⅵ、Ⅶ、Ⅷ和Ⅸ.

表Ⅴ

表Ⅲ中8号合金在盘式退火炉中不同条件热处理后的Vm、H_{b1}、$(fr)_{min}$和H_b = 6Oe时的dfr/dHb值. 标出的外加磁场方向是指带的长度方向与磁场方向的夹角.

退火温度: 440 ℃　　外加磁场/方向: 1.1KOe/90°

带速 (m/minute)	应力 (kg/mm^2)	V_m (mV)	H_m (Oe)	$(f_r)_{min}$ (kHz)	H_{b2} (Oe)	df_r/dH_b (Hz/Oe)
9.0	1.4	360	3.9	55.3	8.5	590
10.5	1.4	340	3.8	55.4	8.5	540
10.5	6.0	225	5.0	55.8	9.8	690

退火温度: 400 ℃　　外加磁场/方向: 1.1KOe/90°

带速 (m/minute)	应力 (kg/mm^2)	V_m (mV)	H_m (Oe)	$(f_r)_{min}$ (kHz)	H_{b2} (Oe)	df_r/dH_b (Hz/Oe)
9.0	0	300	4.1	53.7	8.3	1170
9.0	7.2	250	5.2	55.9	9.7	

退火温度: 340 ℃　　外加磁场/方向: 1.1KOe/75°

带速 (m/minute)	应力 (kg/mm^2)	V_m (mV)	H_m (Oe)	$(f_r)_{min}$ (kHz)	H_{b2} (Oe)	df_r/dH_b (Hz/Oe)
0.6	0	315	7.9	55.7	13.4	420
2.1	0	225	8.0	56.1	12.8	470

表Ⅵ

表Ⅲ中17号合金在盘式退火炉中不同条件热处理后的Vm、H_{b1}、$(fr)_{min}$、H_b=6Oe时的dfr/dHb值. 标出的外加磁场方向是指带的长度方向与磁场方向的夹角.

退火温度: 320 ℃　　外加磁场/方向: 1.4KOe/90°

带速 (m/minute)	应力 (kg/mm²)	V_m (mV)	H_m (Oe)	$(f_r)_{min}$ (kHz)	H_{b2} (Oe)	df_r/dH_b (Hz/Oe)
0.6	0	250	6.0	55.3	13.0	670
0.6	1.4	320	6.0	54.0	14.1	620
0.6	3.6	370	7.0	52.2	14.0	630

退火温度: 280 ℃　　外加磁场/方向: 1.1KOe/90°

带速 (m/minute)	应力 (kg/mm²)	V_m (mV)	H_m (Oe)	$(f_r)_{min}$ (kHz)	H_{b2} (Oe)	df_r/dH_b (Hz/Oe)
0.6	7.2	390	7.0	53.2	13.9	615
2.1	7.2	240	5.0	53.6	11.5	760

退火温度: 280 ℃　　外加磁场/方向: 1.1KOe/75°

带速 (m/minute)	应力 (kg/mm²)	V_m (mV)	H_m (Oe)	$(f_r)_{min}$ (kHz)	H_{b2} (Oe)	df_r/dH_b (Hz/Oe)
0.6	7.2	360	6.3	52.9	13.2	630
2.1	7.2	270	5.2	53.2	11.2	860

表Ⅶ

表Ⅲ中24号合金在盘式退火炉中不同条件下热处理后的 Vm 、H_{b1}、$(fr)_{min}$、 H_b=6Oe 时的 dfr/dHb 值. 标出的外加磁场方向是指带的长度方向与磁场方向的夹角.

退火温度: 320 ℃　　外加磁场/方向: 1.1KOe/90°

带速 (m/minute)	应力 (kg/mm²)	V_m (mV)	H_m (Oe)	$(f_r)_{min}$ (kHz)	H_{b2} (Oe)	df_r/dH_b (Hz/Oe)
0.6	0	280	8.0	54.7	13.1	450
2.1	0	310	7.6	54.7	12.0	500
2.1	7.2	275	8.0	55.1	14.5	450

退火温度: 320 ℃　　外加磁场/方向: 1.1KOe/75°

带速 (m/minute)	应力 (kg/mm^2)	V_m (mV)	H_m (Oe)	$(f_r)_{min}$ (kHz)	H_{b2} (Oe)	df_r/dH_b (Hz/Oe)
0.6	0	310	8.2	54.7	13.0	530
0.6	7.2	275	8.2	55.2	15.0	430
2.1	0	290	7.2	54.8	12.0	550
2.1	7.2	270	7.0	55.6	13.5	480

退火温度: 300 ℃　　外加磁场/方向: 1.1KOe/82.5°

带速 (m/minute)	应力 (kg/mm^2)	V_m (mV)	H_m (Oe)	$(f_r)_{min}$ (kHz)	H_{b2} (Oe)	df_r/dH_b (Hz/Oe)
0.6	2.1	300	8.3	54.9	13.7	410
2.1	2.1	300	7.0	54.4	11.8	480

退火温度: 280 ℃　　外加磁场/方向: 1.1KOe/90°

带速 (m/minute)	应力 (kg/mm^2)	V_m (mV)	H_m (Oe)	$(f_r)_{min}$ (kHz)	H_{b2} (Oe)	df_r/dH_b (Hz/Oe)
0.6	0	265	8.4	55.2	12.6	430
2.1	7.2	255	6.8	55.9	12.0	490

表Ⅷ

表Ⅲ中27号合金在盘式退火炉中不同条件下热处理后的 Vm 、H_{b1}、$(fr)_{min}$、H_b = 6Oe 时的 dfr/dHb 值. 标出的外加磁场方向是指带的长度方向与磁场方向的夹角.

退火温度: 300 ℃　　外加磁场/方向: 1.1KOe/82.5°

带速 (m/minute)	应力 (kg/mm^2)	V_m (mV)	H_m (Oe)	$(f_r)_{min}$ (kHz)	H_{b2} (Ce)	df_r/dH_b (Hz/Oe)
0.6	2.1	270	6.2	53.8	11.9	690
2.1	2.1	270	5.2	52.9	10.5	870

退火温度: 280 ℃　　外加磁场/方向: 1.1KOe/90°

带速 (m/minute)	应力 (kg/mm^2)	V_m (mV)	H_m (Oe)	$(f_r)_{min}$ (kHz)	H_{b2} (Oe)	df_r/dH_b (Hz/Oe)
0.6	7.2	290	5.8	53.8	12.0	670
2.1	0	230	6.0	54.3	11.0	720

表IX

表Ⅲ中29号合金在盘式退火炉中不同条件下热处理后的Vm、H_{b1}、$(fr)_{min}$、H_b=6Oe时的dfr/dHb值. 标出的外加磁场方向是指带的长度方向与磁场方向的夹角.

退火温度: 320 ℃　　外加磁场/方向: 1.1KOe/90°

带速 (m/minute)	应力 (kg/mm^2)	V_m (mV)	H_m (Oe)	$(f_r)_{min}$ (kHz)	H_{b2} (Oe)	df_r/dH_b (Hz/Oe)
2.1	7.2	225	4.7	55.2	10.0	570

退火温度: 280 ℃　　外加磁场/方向: 1.1KOe/75°

带速 (m/minute)	应力 (kg/mm^2)	V_m (mV)	H_m (Oe)	$(f_r)_{min}$ (kHz)	H_{b2} (Oe)	df_r/dH_b (Hz/Oe)
0.6	0	230	5.8	54.2	11.0	720
0.6	7.2	245	5.2	54.7	11.2	620

以上表格指出，正确组合合金的化学和热处理条件即可获得所需要的磁－机械共振标识器性能.

例 2： Fe-Co-Ni-Mo/Cr/Mn-B-Si-C 玻璃态金属

Fe-Co-Ni-Mo/Cr/Mn-B-C-Si 系玻璃态金属合金按例 1 所述被制备并表征. 表X列出其化学成份、磁性能和热性能，表XI列出表X中合金的机械共振响应值.

表X

低钴含量的玻璃态合金的磁性能和热性能. Tc是一次结晶温度.

合金号	成份									B_s	λ_s	T_c
	Fe	Co	Ni	Mo	Cr	Mn	B	Si	C	(Tesla)	(ppm)	(°C)
1	40	14	28	-	-	-	13	3	2	1.22	19	441
2	40	14	27	1	-	-	13	5	-	1.18	18	451
3	40	14	25	3	-	-	13	5	-	1.07	13	462
4	40	14	27	-	1	-	13	5	-	1.18	20	462
5	40	14	25	-	3	-	13	5	-	1.07	15	451
6	40	14	25	1	-	-	13	5	2	1.15	15	480
7	40	10	31	1	-	-	13	5	-	1.12	18	447
8	40	10	31	-	1	-	13	5	-	1.13	18	441
9	40	10	31	-	-	1	13	5	-	1.16	18	445
10	40	10	29	-	-	3	13	5	-	1.19	17	454
11	40	10	30	-	-	-	13	5	2	1.13	16	465

表XI

表X所列合金的 Ha、Vm、H_{b1}、$(fr)_{min}$、H_{b2}及 H_b = 6Oe 时的 dfr/dHb 值，合金热处理在连续盘式退火炉中进行，退火温度为 380 ℃，带速约为 0.6m/min，外加磁场 1.4KOe，方向为穿过带宽度方向。

合金号	H_a (Oe)	V_m (mV)	H_{b1} (Oe)	$(f_r)_{min}$ (kHz)	H_{b2} (Oe)	df_r/dH_b (Hz/Oe)
1	14	310	8.3	52.5	13.1	870
2	13	350	4.4	51.7	10.0	1640
3	12	250	3.0	51.7	6.4	1790
4	11	320	6.2	51.8	9.8	950
5	10	480	3.7	51.5	8.2	1780
6	9	390	4.1	52.0	8.5	1820
7	10	460	4.2	50.3	8.9	1730
8	10	480	5.2	51.6	9.8	1560
9	12	250	6.5	51.2	10.6	1000
10	10	380	3.5	51.0	7.8	1880
11	9	310	4.0	51.5	8.0	1880

表XI中所有合金的 Ha 值均超过 8Oe，使它们可以避免上面提到的干涉问题．敏感性(dfr/dHb)好和信号响应（ Vm ）大导致共振标识器系统的标识器更小．

在描述发明的全部细节之后，可以理解这些细节不必严格地遵照执行，而且本领域的技术人员可以理解进一步的改进和调整，所有发明范围以内的细节均在附加的权利要求中确定。

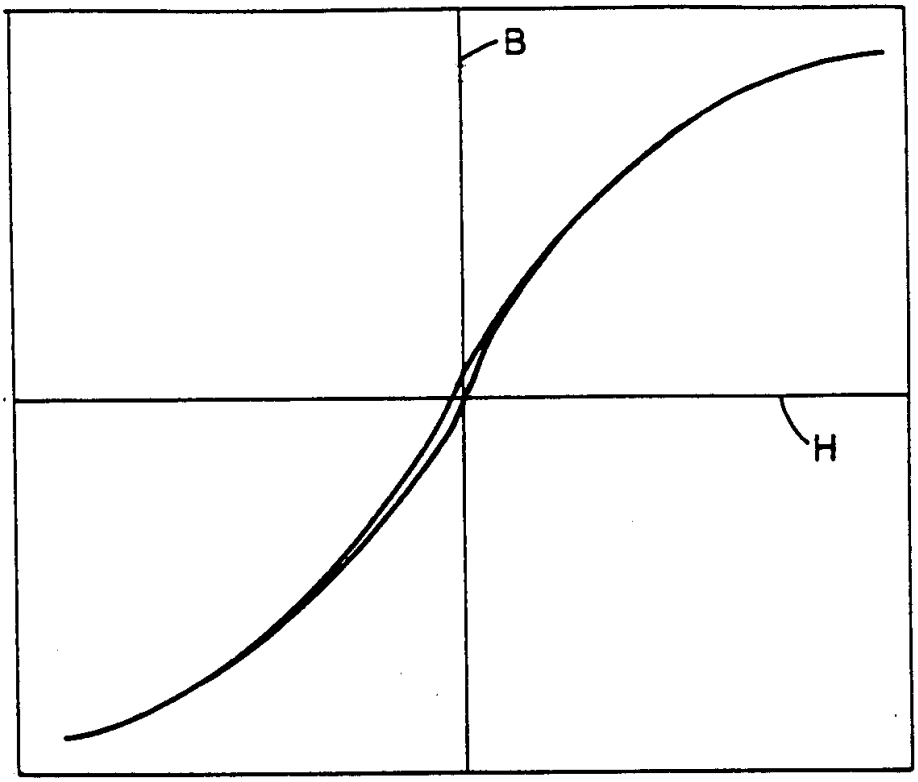


图　1a

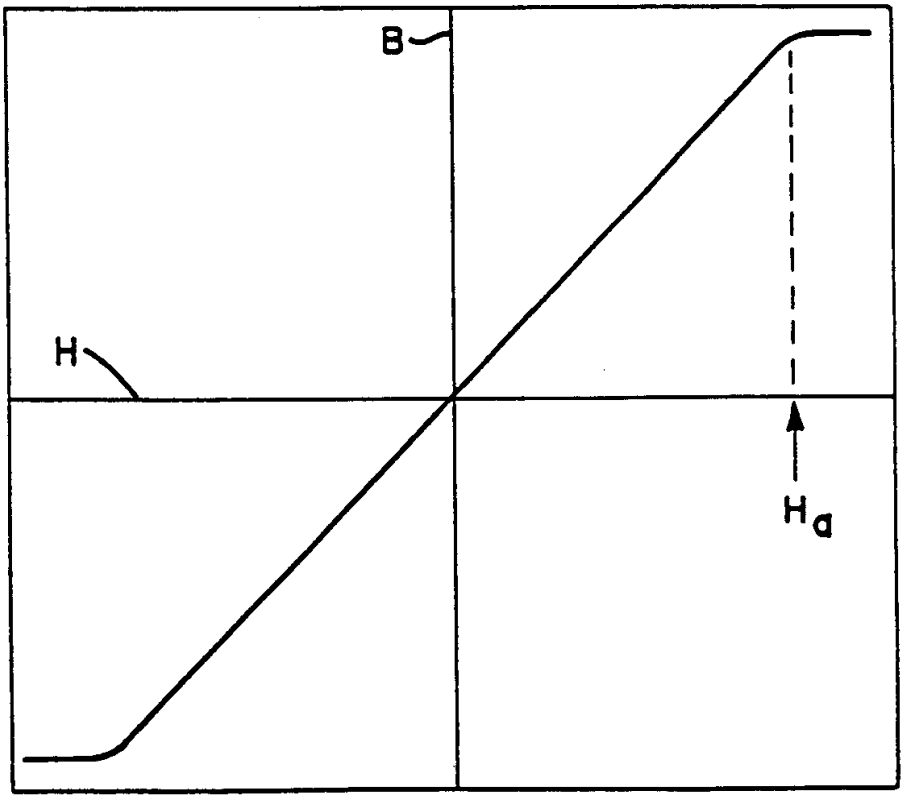


图　1b

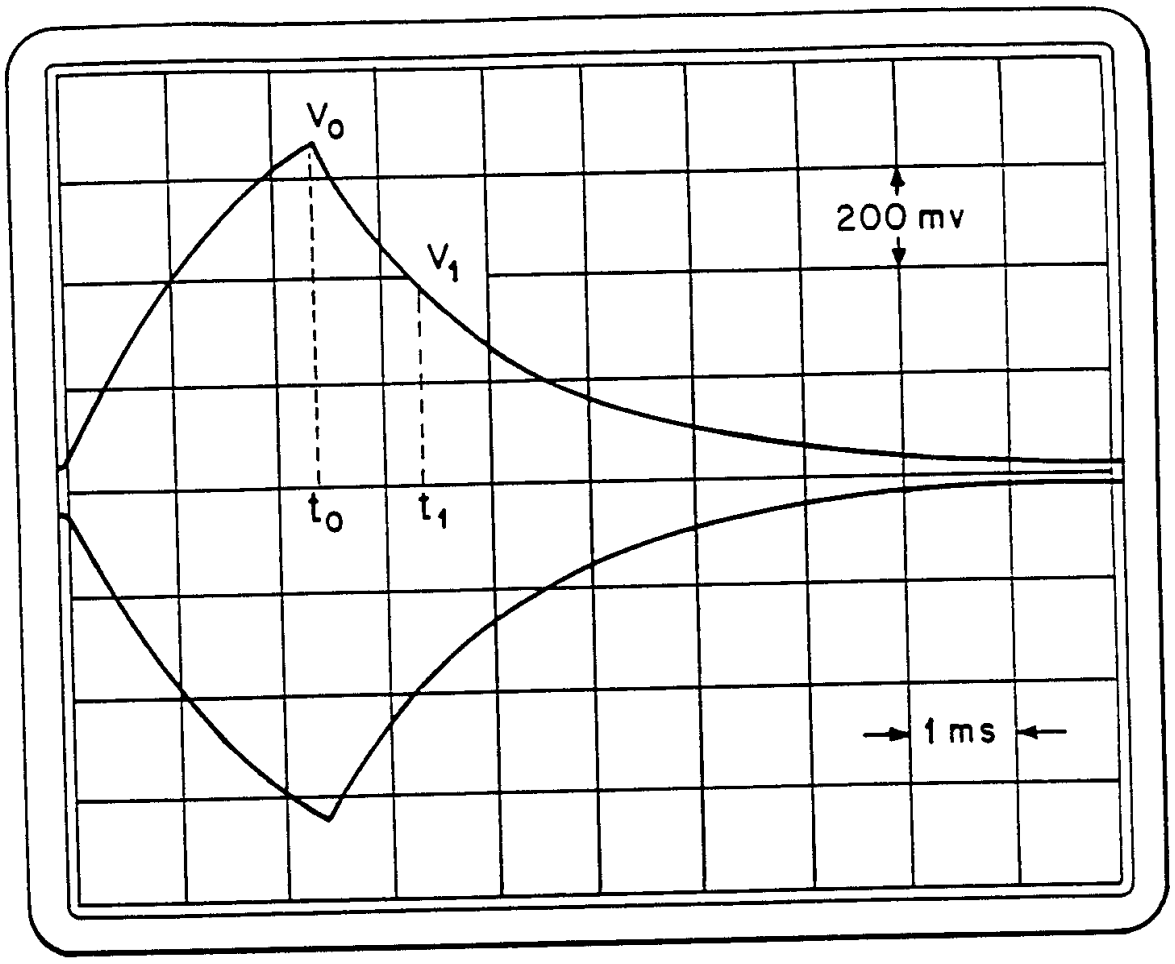


图 2

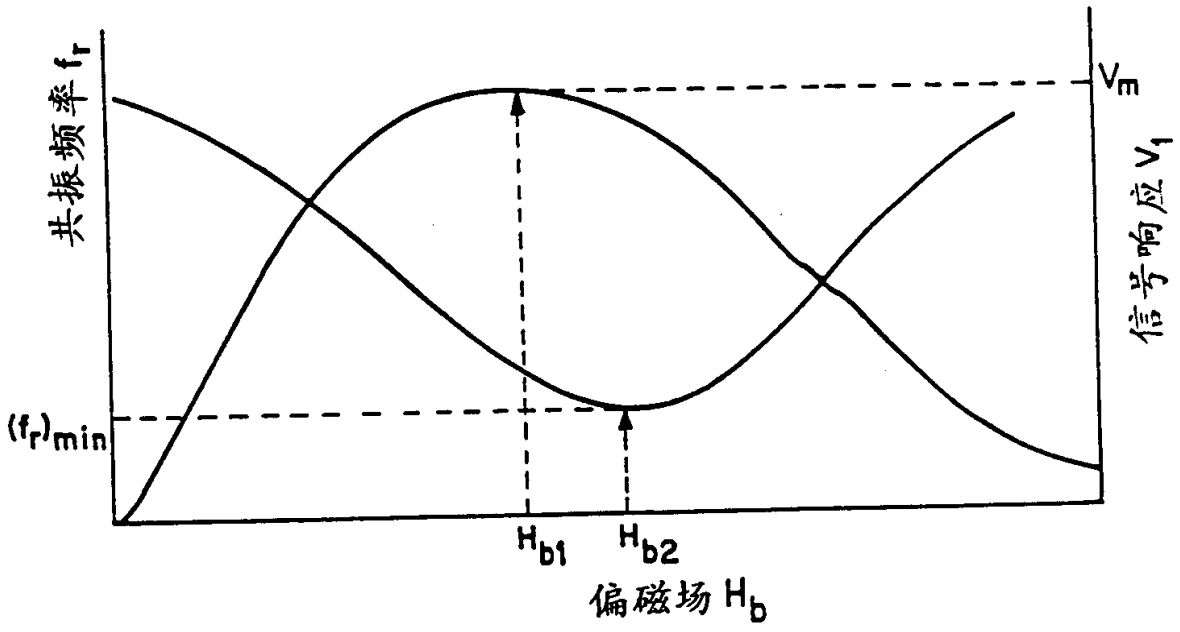


图 3