

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 047 032 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
25.10.2000 Patentblatt 2000/43

(51) Int. Cl.⁷: **G08B 13/24, H01F 1/153**

(21) Anmeldenummer: **00108525.7**

(22) Anmeldetag: **19.04.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder:
• **Emmerich, Kurt Dr.
63755 Alzenau (DE)**
• **Herzer, Giselher Dr.
63486 Bruchköbel (DE)**

(30) Priorität: **23.04.1999 DE 19918589**

(74) Vertreter:
**Patentanwälte
Westphal, Mussgnug & Partner
Waldstrasse 33
78048 Villingen-Schwenningen (DE)**

(71) Anmelder: **Vacuumschmelze GmbH
63450 Hanau (DE)**

(54) **Magnetischer Markierstreifen und Verfahren zur Herstellung eines magnetischen Markierstreifens**

(57) Magnetischer Markierstreifen zur Erzeugung eines Signals innerhalb einer Abtragezone, in der ein sich periodisch änderndes Magnetfeld mit einer vorbestimmten Grundfrequenz vorhanden ist, wobei das vom Markierstreifen erzeugte Signal von einer Abtasteinrichtung aufgenommen und bei Feststellung einer in ihm vorhandenen Harmonischen höherer Ordnung der Grundfrequenz eine Anzeige erzeugt wird, welche aus einem Signalstreifen aus ferromagnetischem Material mit einer geringen Koerzitivkraft besteht, auf den ferromagnetisches Material aufgebracht ist, dessen Koerzitivkraft deutlich größer ist als die des Materials des Signalstreifens, wobei der Signalstreifen gegenüber seiner Breite verhältnismäßig lang ausgebildet ist sowie in einem ersten, unmagnetisierten Zustand infolge des Magnetfeldes im Abfragebereich Harmonische enthaltende Signale abstrahlt und in einem zweiten Zustand in diesem Magnetfeld kein Harmonische enthaltendes Signal abstrahlt, und bei dem das die größere Koerzitivkraft aufweisende ferromagnetische Material in Form von mehreren Kontrollelementen im Abstand voneinander auf dem Signalstreifen angeordnet ist, wobei die Breite der Kontrollelemente im wesentlichen gleich der Breite des Signalstreifens ist und wobei die Kontrollelemente in einem ersten, unmagnetisierten Zustand den Signalstreifen in den ersten Zustand und in einem zweiten, magnetisierten Zustand den Signalstreifen in den zweiten Zustand schalten, dadurch gekennzeichnet, daß der Signalstreifen von einem Band aus einer amorphen, duktilen, nahezu magnetostriktionsfreien Legierung quer zur Längsachse des Bandes abgelenkt ist und daß das Band achsparallel zu seiner Längsachse

eine flache B-H-Schleife aufweist.

EP 1 047 032 A2

Beschreibung

5 **[0001]** Die Erfindung betrifft einen magnetischen Markierstreifen zur Erzeugung eines Signals innerhalb einer Abfragezone, in der ein sich periodisch änderndes Magnetfeld mit einer vorbestimmten Grundfrequenz vorhanden ist, wobei das vom Markierstreifen erzeugte Signal von einer Abtasteinrichtung aufgenommen und bei Feststellung einer in ihn vorhandenen Harmonischen höherer Ordnung der Grundfrequenz eine Anzeige erzeugt wird, welcher aus einem Signalstreifen aus ferromagnetischem Material mit einer geringen Koerzitivfeldstärke besteht, auf den ferromagnetisches Material aufgebracht ist, dessen Koerzitivfeldstärke deutlich größer ist als die des Materials des Signalstreifens. Solche magnetischen Markierstreifen sind beispielsweise aus der DE 30 26 482 A1 und aus der EP 0 121 649 B1 bekannt.

10 **[0002]** Aus der DE 30 26 482 A1 auf deren Gegenstand im folgenden explizit Bezug genommen wird ("incorporated by reference") sind Markierstreifen der eingangs genannten Art bekannt, bei denen der Signalstreifen gegenüber seiner Breite verhältnismäßig lang ausgebildet ist sowie in einem ersten, unmagnetisierten Zustand in Folge des Magnetfeldes im Abfragebereich Harmonische enthaltende Signale abstrahlt und in einem zweiten Zustand in diesem Magnetfeld kein Harmonische enthaltendes Signal abstrahlt. Das die größere Koerzitivfeldstärke aufweisende ferromagnetische Material wird dort in Form von mehreren Deaktivierelementen im Abstand voneinander auf dem Signalstreifen angeordnet. Die Breite der Deaktivierelemente ist im wesentlichen gleich der Breite des Signalstreifens, wobei die Deaktivierelemente in einem ersten, unmagnetisierten Zustand den Signalstreifen in den ersten Zustand und in einem zweiten, magnetisierten Zustand den Signalstreifen in den zweiten Zustand schalten.

15 **[0003]** Die dort beschriebenen Signalstreifen werden typischerweise aus kristallinen, hochpermeablen Nickel-Eisen-Legierungen mit hohem Nickel-Gehalt hergestellt.

20 **[0004]** Diese Legierungen haben den Nachteil, daß sie bezüglich ihrer magnetischen Eigenschaften gegenüber mechanischen Verformungen, wie z. B. Verbiegen oder Verdrillen, sehr empfindlich sind. Die Empfindlichkeit geht soweit, daß ein einmaliges Hin- und Herbiegen eines Signalstreifens bereits zu einer vollständigen Zerstörung der Funktionsfähigkeit führt.

25 **[0005]** Die Verwendung von den in der DE 30 26 482 A1 beschriebenen magnetischen Markierstreifen ist deshalb auf die Anwendung in der Warensicherung von Büchern in Bibliotheken beschränkt. Hierbei spielt die Empfindlichkeit gegenüber mechanischen Verformungen eine stark untergeordnete Rolle, da durch die Steifigkeit der Bücher eine mechanische Verformung der Signalstreifen weitestgehend verhindert wird.

30 **[0006]** Als wesentlich geeignetere Materialien für die niederkoerzitativen Signalstreifen in magnetischen Markierstreifen werden in der EP 0 017 801 B1 und in der EP 0 121 649 B1 amorphe, ferromagnetische Legierungen vorgeschlagen. Amorphe, ferromagnetische Legierungen verändern ihre magnetischen Eigenschaften nach einem Hin- und Herbiegen nicht in dem Maße, wie kristalline, ferromagnetische Legierungen, so daß die mechanische Beanspruchung während der Herstellung der magnetischen Markierstreifen oder während ihrer Befestigung auf der zu sichernden Ware nicht zu einer Beeinträchtigung der Funktionsfähigkeit führt.

35 **[0007]** Für die Verwendung amorpher, ferromagnetischer Legierungen als Signalstreifen für magnetische Markierstreifen werden in der EP 0 121 649 B1 Legierungsauswahlen mit einer möglichst geringen Sättigungsmagnetostraktion λ_S vorgeschlagen, die das Signal unabhängig von inneren und äußeren Spannungszuständen des Signalstreifens macht.

40 **[0008]** Als besonderer Vorzug wird in der EP 0 121 649 B1 herausgestellt, daß die dort gelehrtten Legierungsauswahlen bereits im Herstellzustand, d. h. also unmittelbar nach dem Gießen in Rascherstarrungstechnologie, eine B-H-Schleife aufweisen, die rechteckig ist. Für die Erzeugung einer hohen Harmonischen ist die Form der magnetischen Hysterese (B-H-Schleife) des ferromagnetischen Materials von sehr großer Bedeutung. Magnetisiert man einen metallischen Gegenstand durch Einbringen in ein magnetisches Feld, so verbleibt nach Abschalten des magnetischen Feldes eine gewisse Magnetisierung. Das Zurückbleiben der Magnetisierung ferromagnetischer Stoffe gegenüber der Feldstärke ist eine meßbare Größe, die sich mit einer Kurvendarstellung erfassen läßt, die allgemein als B-H-Schleife bezeichnet wird. Die dort gelehrtten Legierungen besitzen bereits im Herstellzustand die benötigte rechteckige B-H-Schleife, ohne daß eine Wärmebehandlung notwendig ist. Eine Wärmebehandlung ist nach der EP 0 121 649 B1 sogar nachteilig, da sie tendentiell zur Versprödung der amorphen, ferromagnetischen Legierung führt. Die Verwendung einer Wärmebehandlung wird deshalb in der EP 0 121 649 B1 nur im Zusammenhang mit der Erzeugung eines teilkristallinen bzw. kristallinen Zustandes für eine bessere Verarbeitbarkeit beschrieben.

45 **[0009]** Im zunehmenden Maße werden Waren nicht mehr durch den Einzelhandel mit magnetischen Markierstreifen versehen, sondern direkt bei der Herstellung bereits mit einem magnetischen Markierstreifen verrbeitet (Source Tagging). Durch diese Entwicklung werden eine sichere Deaktivierbarkeit der magnetischen Markierstreifen und gleichzeitig eine wirtschaftliche Fertigung zwingende Forderungen, da nun sehr viele Waren mit magnetischen Markierstreifen werden, unabhängig davon, ob nun ein einzelner Einzelhändler ein entsprechendes Warensicherungssystem verwendet oder nicht.

50 **[0010]** Derzeit erhältliche magnetische Markierstreifen verwenden Signalstreifen aus amorphen, ferromagneti-

schen Legierungen in typischen Breiten zwischen 0,7 mm und 2,5 mm in Längen zwischen 30 mm und 90 mm. Zur Deaktivierung wird auf diese Signalstreifen ferromagnetisches Material aufgebracht, dessen Koerzitivfeldstärke deutlich größer ist als die des Materials des Signalstreifens. Diese höher koerzitiven Legierungen weisen dabei koerzitive Feldstärken zwischen 15 A/cm und 100 A/cm auf. Diese höher koerzitiven Streifen sind in der Regel zwischen 3 und 15 mm lang und werden aus Gründen der Befestigbarkeit 2 bis 4 mm breiter als die Signalstreifen ausgebildet. Bei den Herstellungsverfahren werden diese Deaktivierelemente von einer Zuführrolle einzeln abgelängt. Sie werden in der Regel dann über Klebefolien befestigt, die auch den durchgehenden Signalstreifen des magnetischen Markierstreifens fixieren.

[0011] Diese Herstellungsverfahren haben nun im Vergleich zu dem in der DE 30 26 482 A1 beschriebenen und dort in der **Figur 1** gezeigten Herstellungsverfahren den Nachteil, daß die verwendeten Materialien jeweils als schmale Bänder in dem Produktionsprozeß einlaufen und die Deaktivierungselemente in einem Prozeßschritt abgelängt werden müssen, der aus wirtschaftlichen Gründen mit sehr hoher Taktgeschwindigkeit laufen muß.

[0012] In dem in der DE 30 26 482 A1 beschriebenen Verfahren werden die Deaktivierelemente als durchgehende einzelne, schmale Streifen auf einem Breitband des Signalstreifens fixiert und der fertige magnetische Markierstreifen abschließend abgelängt. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der kostenreduzierenden Verwendung von Breitbändern für den Signalstreifen unter Verwendung eines einzelnen Ablängprozesses pro magnetischen Markierstreifen anstelle der Vielfachprozeßschritte inklusive Befestigung bei der herkömmlichen, oben beschriebenen Herstellung von magnetischen Markierstreifen mit Signalstreifen aus amorphen, ferromagnetischen Legierungen.

[0013] Demnach wurde versucht, das in der DE 30 26 482 A1 gelehrt kostengünstige Herstellungsverfahren für magnetische Markierstreifen mit Signalstreifen aus kristallinen Nickel-Eisen-Legierungen auch mit den in der EP 0 121 649 B1 gelehrt amorphen, ferromagnetischen Legierungen umzusetzen. Überraschenderweise hat sich jedoch gezeigt, daß das dort gelehrt Herstellungsverfahren nicht mit den in der EP 0 121 649 B1 gelehrt amorphen, ferromagnetischen Legierungsauswahlen durchführbar ist.

[0014] In einem ersten Experiment wurde ein Breitband aus einer amorphen, ferromagnetischen Legierung mit der Zusammensetzung $\text{Co}_{58}\text{Fe}_{5,5}\text{Ni}_{13}\text{Si}_{14,5}\text{B}_9$ mittels Rascherstarrungstechnologie in einer Bandbreite von 54 mm und einer mittleren Dicke von 25 μm hergestellt. Die Sättigungsmagnetostriktion λ_S betrug -0,5 ppm. Die Sättigungsinduktion B_S des gegossenen Bandes betrug 0,7 Tesla. Das hergestellte Band wies auch eine rechteckige B-H-Schleife auf, mit einem Remanenzverhältnis (gleichbedeutend mit der "Rechteckigkeit") von ca. 85%.

[0015] Von diesem gegossenen Breitband wurde dann ein Signalstreifen mit einer Breite von 2 mm quer zur Längsachse des gegossenen Breitbandes abgelängt und dessen Harmonische gemessen. Hierzu wurde der Signalstreifen mit einem magnetischen Wechselfeld mit einer Amplitude von 1 A/cm und einer Frequenz von 1kHz angeregt. Der Signalstreifen war dabei parallel zum Magnetfeld der Erde orientiert, was einer Gleichfeldvormagnetisierung von etwa 0,2 A/cm entspricht. Die durch das Wechselfeld bewirkte Induktionsänderung wurde in einer luftkompensierten, die Mitte des Signalstreifens umgebenden Pick-up-Spule mit 100 Windungen anhand der dort induzierten Spannung gemessen. Die induzierte Spannung wurde dann mittels eines Spektralanalysators in ihre Frequenzbestandteile zerlegt, d. h. es wurde eine Harmonische Analyse durchgeführt.

[0016] Obwohl das hergestellte Material allen Kriterien, die die EP 0 121 649 B1 lehrt, aufwies, war überraschenderweise kein Harmonisches Signal, d. h. kein Oberwellenanteil in der induzierten Spannung, nachweisbar, welcher über dem üblichen Rauschpegel lag.

[0017] In einem zweiten Experiment wurde ein gegossenes Breitband mit derselben Legierungszusammensetzung wie oben einer Wärmebehandlung unterworfen. Hierzu wurde ein ca. 2 kg schwerer Bandwickel etwa 2 Stunden lang bei einer Temperatur von 230°C wärmebehandelt. Bei der Wärmebehandlung wurde zusätzlich ein magnetisches Gleichfeld in Umfangsrichtung des Bandwickels angelegt, d. h. also parallel zur Gießrichtung des Breitbandes ("Längsfeldbehandlung"). Die Stärke des magnetischen Gleichfeldes wurde so eingestellt, daß das Breitband in Richtung des angelegten magnetischen Gleichfeldes ferromagnetisch gesättigt wurde. Die Feldstärke wies dabei 10 A/cm auf. Durch diese Behandlung konnte die "Rechteckigkeit" der B-H-Schleife der amorphen, ferromagnetischen Legierung auf fast 100% verbessert werden, so daß alle von der EP 0 121 649 B1 geforderten Kriterien optimal erfüllt waren.

[0018] Von dem derart wärmebehandelten Breitband wurde wiederum ein Signalstreifen quer zur Längsachse des Breitbandes mit einer Breite von 2 mm abgelängt und dessen Harmonische wie im ersten Experiment gemessen. Obwohl die amorphe, ferromagnetische Legierung nun eine praktisch perfekt rechteckige B-H-Schleife aufwies, war keinerlei Harmonisches Signal detektierbar. Die Spektralanalyse zeigte keine Oberwellenanteile, welche über dem üblichen Rauschpegel lagen. Weitere Versuche wurden für eine ganze Reihe verschiedener Legierungszusammensetzungen angefertigt, welche in der **Tabelle I** zusammengestellt sind.

Tabelle I

erfindungsgemäße Ausführungsbeispiele					
Zusammensetzung(at%)	$J_s(T)$	$ \lambda_s $ (ppm)	Harmonische Antwort		
			im Herstellzustand	Nach Längsfeldbehandlung	nach Quersfeldbehandlung
$Co_{58}Fe_{5.5}Ni_{13}Si_{14.5}B_9$	0.70	<1	NEIN	NEIN	JA
$Co_{52}Fe_{5.5}Ni_{18}Si_{15.5}B_9$	0.59	<1	NEIN	NEIN	JA
$Co_{43.3}Fe_{6.7}Ni_{28}Si_{13}B_9$	0.58	<1	NEIN	NEIN	JA
$Co_{67.3}Fe_{3.7}Mo_{1.5}Si_{16.5}B_{11}$	0.55	<1	sehr gering	NEIN	JA
$Co_{71.8}Fe_1Mn_4Mo_1Si_{13.2}B_9$	0.82	<1	NEIN	NEIN	JA
$Co_{58.5}Fe_{5.5}Mn_1Ni_{15}Si_4B_{16.5}$	0.90	<1	NEIN	NEIN	JA
$Co_{74.5}Fe_{1.5}Mn_4Si_{11}B_9$	1.00	<1	NEIN	NEIN	JA
$Co_{31}Fe_{6.5}Ni_{40.5}Si_{13}B_9$	0.41	<1	sehr gering	NEIN	JA

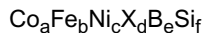
[0019] Für alle Legierungszusammensetzungen konnte der Befund bestätigt werden, daß amorphe ferromagnetische Legierungsbänder, wie sie in der EP 0 121 649 B1 gelehrt werden, nicht mit dem in der DE 30 26 482 A1 gelehrt Herstellverfahren zu magnetischen Markierstreifen verarbeitet werden können.

[0020] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, amorphe, ferromagnetische Legierungen bereitzustellen, die über das in der DE 30 26 482 A1 gelehrt Verfahren zu magnetischen Markierstreifen verarbeitbar sind.

[0021] Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch einen magnetischen Markierstreifen der eingangs genannten Art gelöst, der dadurch gekennzeichnet ist, daß der Signalstreifen von einem Band aus einer amorphen, duktilen, nahezu magnetostruktionsfreien Legierung quer zur Längsachse des Bandes abgelängt ist, das achsparallel zu seiner Längsachse eine flache B-H-Schleife aufweist. Unter einer flachen B-H-Schleife wird eine Hystereseschleife mit einem Verhältnis von Remanenz zu Sättigungsmagnetisierung B_r/B_s von < 20% bzw. $B_r/B_s < 10%$ verstanden.

[0022] Es hat sich nämlich gezeigt, daß die nach dem Stand der Technik hergestellten amorphen, ferromagnetischen Legierungsbänder zwar eine rechteckige B-H-Schleife aufweisen, aber nur in Gießrichtung. Diese in Gießrichtung vorliegende rechteckige B-H-Schleife ist aber bei quer zur Längsachse des Breitbandes abgelängten Signalstreifen für die Funktionsfähigkeit der daraus hergestellten magnetischen Markierstreifen nicht ausreichend. Demnach wird nach dem in der Figur 2 dargestellten Grundgedanken der vorliegenden Erfindung das gegossene Band so wärmebehandelt, daß entlang der Gießrichtung eine flache B-H-Schleife vorliegt. Sobald eine flache B-H-Schleife in Gießrichtung des Bandes vorliegt, dann liegt in der Richtung quer zur Gießrichtung eine rechteckige B-H-Schleife vor, die dann die erstrebte kostengünstige Weiterverarbeitung zu einem magnetischen Markierstreifen ermöglicht.

[0023] Typischerweise haben sich Legierungssysteme als besonders geeignet erwiesen, die eine Zusammensetzung aufweisen, welche im wesentlichen aus der Formel:



besteht, worin X zumindest eines der Elemente Cr, Mo, Nb, Ta ist, a-f in Atom% angegeben sind und die folgenden Bedingungen gegeben sind:

$$25 \leq a \leq 80 \quad 0 \leq d \leq 5$$

$$2 \leq b \leq 10 \quad 8 \leq e \leq 20$$

$$0 \leq c \leq 45 \quad 0 \leq f \leq 18,$$

wobei $15 \leq (e+f) \leq 30$ und $a+b+c+d+e+f=100$ sind und gegebenenfalls bis zu 2 Atom% des vorhandenen B und Si zusammen durch zumindest eines der Elemente C, P, Al, Ge ersetzt sind und gegebenenfalls bis zu 5 Atom% des vorhandenen Fe durch Mn ersetzt sind.

[0024] Unterwirft man diese Legierungen einer Wärmebehandlung im Durchlauf, typischerweise unter Zugspan-

nung oder in einem Magnetfeld quer zur Längsachse des gegossenen amorphen, ferromagnetischen Bandes, läßt sich in Gießrichtung eine sehr flache B-H-Schleife einstellen. Die genannten Legierungssysteme sind ebenfalls nahezu magnetostruktionsfrei, weisen eine genügende Sättigungsinduktion auf und besitzen nach erfolgter Wärmebehandlung und Ablängen quer zur Längsachse des gegossenen Bandes eine rechteckige B-H-Schleife, die eine hervorragende Funktionstüchtigkeit für die herzustellenden magnetischen Markierstreifen ergibt.

[0025] Besonders vorteilhafte Legierungen ergeben sich für die Realisierung besonders kurzer Signalstreifenlängen und hervorragender mechanischer Unempfindlichkeit mit dem oben genannten amorphen, ferromagnetischen Legierungssystem, bei dem die folgenden Bedingungen gelten:

1. $19 \leq (e+f) \leq 23$ und $20 \leq c \leq 45$ oder
2. $23 \leq (e+f) \leq 26$ und $10 \leq c \leq 20$ oder
3. $26 \leq (e+f) \leq 30$ und $c \leq 10$ wobei

die Unterauswahl 2 und die Unterauswahl 3 besonders bevorzugt sind, da sie ein hervorragendes Ansprechen auf die Wärmebehandlungen und eine sehr gute Duktilität gewährleisten.

[0026] Die erfindungsgemäßen magnetischen Markierelemente werden typischerweise mit folgendem Verfahren hergestellt, das die folgenden Schritte aufweist:

- Es wird ein amorphes, ferromagnetisches Band aus einer Schmelze mittels Rascherstarrung gegossen;
- das amorphe, ferromagnetische Band wird im Durchlauf unter Zugspannung und/oder in einem Magnetfeld quer zur Längsachse des amorphen, ferromagnetischen Bandes einer Wärmebehandlung unterzogen;
- auf das amorphe, ferromagnetische Band werden parallel zu dessen Längsachse zumindest zwei verhältnismäßig schmale Streifen eines ferromagnetischen Materials mit deutlich höherer Koerzitivfeldstärke (Deaktivierelemente) aufgebracht;
- die Streifen werden mit dem Band verbunden;
- das amorphe, ferromagnetische Band und die mit ihm verbundenen Streifen werden quer zur Längsachse des amorphen, ferromagnetischen Bandes abgelängt.

[0027] In einem alternativen Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Markierstreifen wird anstatt einer Wärmebehandlung im Durchlauf eine stationäre Wärmebehandlung durchgeführt.

[0028] Bei der stationären Wärmebehandlung wird das amorphe, ferromagnetische Band zu einem Bandwickel (Coil) gewickelt und der Bandwickel oder mehrere Bandwickel werden einer Wärmebehandlung unterzogen, bei der gleichzeitig ein magnetisches Gleichfeld angelegt wird, welches parallel zur Wickelachse des Bandwickels oder der Bandwickel, d. h. also quer zur Gießrichtung des Bandes orientiert ist ("Querfeldbehandlung"). Dieses Vorgehen ist in der **Figur 3** dargestellt.

[0029] Vorzugsweise wird die Durchlaufgeschwindigkeit bei der Durchlaufwärmebehandlung so gewählt, daß das amorphe, ferromagnetische Band für eine Wärmebehandlungszeit $2s \leq t \leq 60s$ auf eine Temperatur $280^\circ C \leq T \leq 380^\circ C$ erwärmt wird.

[0030] Verzichtet man auf das Anlegen eines Magnetfeldes und führt statt dessen die Wärmebehandlung unter Zugspannung aus, so hat sich das Anlegen einer Kraft in Bandlängsrichtung $F \geq 5N$ als besonders vorteilhaft erwiesen.

[0031] Führt man statt einer Wärmebehandlung im Durchlauf eine stationäre Wärmebehandlung an einem Bandwickel durch, so haben sich Wärmebehandlungszeiten $0,5h \leq t \leq 20h$ auf eine Temperatur $150^\circ C \leq T \leq 280^\circ C$ besonders geeignet erwiesen.

[0032] Vorzugsweise sollte die Legierung und die Magnetfeldwärmebehandlung aufeinander abgestimmt sein. Wesentlicher Abstimmungsparameter ist dabei die Curietemperatur T_C der Legierung. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die Magnetfeldbehandlungen nur dann zu Signalstreifen mit guten Harmonischen Signalen führt, wenn die dort gewählten Temperaturen T unterhalb der Curietemperatur T_C liegen bzw. diese nicht wesentlich überschreiten.

[0033] Besonders bevorzugt sind Legierungen, deren Curietemperaturen $T_C > 200^\circ C$, vorzugsweise $T_C > 220^\circ C$ sind.

[0034] Diese Legierungen sprechen besonders gut in sehr kurzen Zeiten auf die Wärmebehandlungen an.

[0035] Legierungen mit einem relativ geringen Metalloidgehalt weisen in der Regel solche Curietemperaturen auf. Dadurch kann auch die Duktilität der Legierungen nach der Wärmebehandlung verbessert werden. Andererseits jedoch ergibt sich durch die Erniedrigung des Metalloidgehaltes wiederum eine Erhöhung der Sättigungsinduktion B_S , was bei einer vorgegebenen Geometrie der Signalstreifen eine Abschwächung der Harmonischen Signale bedeutet. So konnte festgestellt werden, daß bei Signalstreifen deren Länge kleiner 10 cm war, eine Verbesserung der Harmonischen Signale eintrat, wenn die Sättigungsinduktion B_S verkleinert wurde. Als besonders geeignet haben sich Sättigungsinduktionen $B_S \leq 0,7$ Tesla gezeigt.

[0036] Als bevorzugte Legierungen haben sich die ergeben, deren Zusammensetzung so gewählt ist, daß die Sättigungsinduktion B_S verkleinert wurde.

EP 1 047 032 A2

tigungsinduktion $B_S \leq 0,7$ Tesla und gleichzeitig die Curietemperatur $T_C \geq 200^\circ\text{C}$ ist. Diese gegensätzlichen Anforderungen lassen sich unter anderem dadurch erreichen, daß in den Legierungen ein Nickel-Gehalt von mindestens 10 Atom% vorliegt.

[0037] Aus der EP 0 121 649 B1 geht hervor, daß bei erhöhtem Nickel-Gehalt der Eisen-Gehalt der Legierung > 10 Atom% sein muß, damit ein Harmonisches Signal nicht durch mechanische Spannungen, z. B. durch Verbiegen oder Verdrillen des Signalstreifens, beeinträchtigt werden kann.

[0038] Ein entsprechend der Lehre der EP 0 121 649 B1 hergestellte Legierung mit der Zusammensetzung $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_{20}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ erwies sich jedoch als vollkommen ungeeignet, da das Harmonische Signal bereits nach einmaligem Verdrillen eines etwa 5 cm langen hergestellten Signalstreifens nicht mehr vorhanden war. Eine ähnliche Legierung, bei welcher der Eisen-Gehalt deutlich unter 10 Atom% abgesenkt war, nämlich eine Legierung mit der Zusammensetzung $\text{Co}_{43,3}\text{Fe}_{6,7}\text{Ni}_{28}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ erwies sich jedoch überraschenderweise hinsichtlich ihres Harmonischen Signals als weitgehend unempfindlich gegenüber einem Verdrillen. Auch mehrmaliges Verdrillen beeinflusste das Harmonische Signal nicht negativ.

[0039] Die Untergrenzen für die Wärmebehandlung aus den obengenannten Ausführungen ergeben sich die Untergrenzen für Wärmebehandlungszeiten und Wärmebehandlungstemperaturen. Aus der Forderung, daß der Signalstreifen auf die Wärmebehandlung anspricht, d. h. bei der beschriebenen Anregung einen hohen Anteil an Harmonischen Oberwellen aufweist. Die entsprechenden Obergrenzen ergeben sich aus der Forderung, daß der Signalstreifen nach der Wärmebehandlung noch ausreichend duktil sein muß.

[0040] In der **Tabelle II** und der **Tabelle III** werden mehrere typische Versuchsergebnisse zur Eingrenzung geeigneter Wärmebehandlungen zusammengefaßt. Dabei wird unterschieden zwischen Wärmebehandlung am Bandwickel und Wärmebehandlung im Durchlauf.

Tabelle II

Beispiele für Wärmebehandlungen im Querfeld am Bandcoil. Bei dem spröden Band war keine Messung der harmonischen Antwort möglich, da aufgrund der Sprödigkeit kein Bandstreifen abgeschnitten werden konnte.			
Legierung	Wärmebehandlung	Duktilität	harmonische Antwort
$\text{Co}_{67,3}\text{Fe}_{3,7}\text{Mo}_{1,5}\text{Si}_{16,5}\text{B}_{11}$	20h 70°C	DUKTIL	schwach
	10h 190°C	DUKTIL	GUT
	2h 230°C	DUKTIL, vereinzelt spröde Stellen	schwach
	1h 380°C	spröde	
$\text{Co}_{43,3}\text{Fe}_{6,7}\text{Ni}_{28}\text{Si}_{13}\text{B}_9$	1h 100°C	DUKTIL	schwach
	10h 190°C	DUKTIL	GUT
	2h 230°C	DUKTIL	GUT
	1h 380°C	spröde	
$\text{Co}_{74,5}\text{Fe}_{1,5}\text{Mn}_4\text{Si}_{11}\text{B}_9$	10min 190°C	DUKTIL	schwach
	10h 190°C	DUKTIL	GUT
	2h 230°C	DUKTIL	GUT
	1h 380°C	spröde	

Tabelle III

5 Beispiele für Wärmebehandlungen im Durchlauf mit und ohne eine Zugkraft von etwa 20N. Wenn nicht anders angegeben wurden die Wärmebehandlungen in einem quer zur Bandrichtung orientierten Magnetfeld durchgeführt. Bei dem spröden Band war keine Messung der harmonischen Antwort möglich, da aufgrund der Sprödigkeit kein Bandstreifen abgeschnitten werden konnte.

Legierung	Wärmebehandlung	Duktilität	harmonische Antwort
10 $\text{Co}_{67.3}\text{Fe}_{3.7}\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{16.5}\text{B}_{11}$	10s 230°C ohne Zug	DUKTIL	schlecht
	10s 230°C mit Zug	DUKTIL	schlecht
	10s 350°C ohne Zug	DUKTIL	schlecht
	10s 350°C mit Zug	DUKTIL	GUT
	15 10s 350°C mit Zug ohne Magnetfeld	DUKTIL	GUT
	60s 420°C	SPRÖDE	
20 $\text{Co}_{43.3}\text{Fe}_{6.7}\text{Ni}_{28}\text{Si}_{13}\text{B}_9$	10s 230°C ohne Zug	DUKTIL	schlecht
	10s 230°C mit Zug	DUKTIL	schlecht
	10s 350°C ohne Zug	DUKTIL	mäßig
	10s 350°C mit Zug	DUKTIL	GUT
	25 10s 350°C mit Zug ohne Magnetfeld	DUKTIL	GUT
	60s 420°C	SPRÖDE	
30 $\text{Co}_{74.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Mn}_4\text{Si}_{11}\text{B}_9$	10s 230°C ohne Zug	DUKTIL	schlecht
	10s 230°C mit Zug	DUKTIL	schlecht
	10s 350°C ohne Zug	DUKTIL	GUT
	10s 350°C mit Zug	DUKTIL	GUT
	35 10s 350°C mit Zug ohne Magnetfeld	DUKTIL	GUT
	60s 420°C	SPRÖDE	

40 **[0041]** Beispielsweise wurde ein Band einer amorphen, ferromagnetischen Legierung der Zusammensetzung $\text{Co}_{58}\text{Fe}_{5.5}\text{Ni}_{13}\text{Si}_{14.5}\text{B}_9$ mittels Rascherstarrung in einer Bandbreite von 54 mm und einer mittleren Dicke von 25 μm gegossen. Die Sättigungsmagnetostriktion betrug $\lambda_S = -0,5$ ppm, die Sättigungsinduktion B_S betrug 0,7 Tesla, so daß eine Legierung vorlag, die zu den Legierungen in den eingangs genannten erst beiden Experimenten identisch war. Gemäß der vorliegenden Erfindung wurde das gegossene Band einer Wärmebehandlung unterworfen. Die Wärmebehandlungs-dauer war dabei zwei Stunden bei einer Temperatur $T = 230^\circ\text{C}$, demnach exakt wie in dem eingangs erwähnten zweiten Experiment. Während der Wärmebehandlung wurde wieder ein magnetisches Gleichfeld angelegt, welches aber diesmal parallel zur Wickelachse des Bandwickels, d. h. also quer zur Gießrichtung des Bandes orientiert war. Die Stärke des Magnetfeldes wurde wieder so gewählt, daß das Band in Richtung des angelegten Magnetfeldes ferromagnetisch gesättigt wurde, wofür diesmal aufgrund des Entmagnetisierungsfaktors parallel zur Wickelachse des Bandwickels eine höhere Feldstärke von 2000 A/cm nötig war.

45 **[0042]** Das Band war nach besagter Wärmebehandlung vollkommen duktil, d. h. es ließ sich problemlos mechanisch weiterverarbeiten, d. h. also Steigen, Stanzen oder ähnliche Verfahren, ohne zu brechen.

50 **[0043]** Nach der Wärmebehandlung wies die Legierung diesmal eine flache B-H-Schleife (gemessen wieder in Gießrichtung) mit einer Rechteckigkeit von $< 10\%$ auf. Von dem derart wärmebehandelten Band wurde wieder ein Signalstreifen quer zur Bandrichtung mit einer Breite von 2 mm abgetrennt und dessen Harmonisches Signal wie eingangs beschrieben gemessen. Die **Figur 4** zeigt das Oberwellenspektrum des Signalstreifens in Vergleich zu dem Signalstreifen im ersten Experiment und im zweiten Experiment. Es ist ganz klar ersichtlich, daß im Gegensatz zu den im ersten und im zweiten Experiment behandelten Signalstreifen diesmal ein signifikant hoher Anteil von Oberwellen

vorhanden ist, wie er in Harmonischen Warensicherungssystemen zum Erkennen des Signalstreifens benötigt wird.

[0044] Aus der **Figur 5** geht ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel für die Herstellung der erfindungsgemäßen Anzeigeelemente hervor.

[0045] Dort ist eine Herstellvorrichtung gezeigt, die zur Erzeugung von einzelnen magnetischen Markierelementen geeignet ist, die anschließend in einem separaten Prozeß an oder in der Verpackung der Ware befestigt werden.

[0046] Nach diesem Ausführungsbeispiel für die Herstellung werden die Deaktivierelemente auf einer Trägerfolie befestigt, die durch Erwärmung die Verbindung mit den Deaktivierelementen erreicht. Von einer Ablaufrolle 3 wird die Trägerfolie über die Anwärmszone 1 geführt und dort auf eine Temperatur von ca. 150°C erwärmt. Zwischen den Andrückrollen 4 wird diese Trägerfolie mit 3 eines Materials zur Deaktivierung verbunden.

[0047] Jedes Element zur Deaktivierung besteht aus einer magnetischen halbharten Legierung.

[0048] Die Bandstärke dieser Deaktivierelemente wird mit 51 µm und die Bandbreite jeweils mit 8 mm verwendet. Als Abstand zwischen den jeweilig auf die Trägerfolie aufgebrachtten Deaktivierelementen wird jeweils 4 mm eingestellt. Dieser Verbund wird in der Anheizzone 2 dann wieder auf die Temperatur von 150°C aufgeheizt, um dann zwischen den Andrückrollen 5 mit einem zur Verwendung in dieser Anwendung optimal wärmebehandelt Signalstreifen verbunden zu werden. Das hier verwendete Band besteht aus einer Legierung mit der Zusammensetzung $\text{Co}_{43,3}\text{Fe}_{6,7}\text{Ni}_{28}\text{Si}_{13}\text{B}_9$. Das Band wurde nach dem Gießen zu einem Bandwickel aufgewickelt und im einem Magnetfeld parallel zur Wickelachse des Bandwickels einer Wärmebehandlung unterzogen. Diese stationäre Wärmebehandlung wurde für eine Wärmebehandlungszeit $t = 2\text{h}$ bei einer Temperatur von 230°C durchgeführt. Das Band hatte die Abmessungen 40 mm x 0,025 mm.

[0049] In der Ablängeinheit 6, 7 werden jeweils 1,0 mm Breite Signalstreifen von dem Band abgelenkt. Die auf diese Weise hergestellten magnetischen Markierelemente wurden kann bezüglich ihrer Verwendbarkeit in Harmonischen Warensicherungssystemen wie folgt geprüft:

[0050] Das magnetische Markierelement wurde zunächst im endmagnetisierten Zustand der Deaktivierelemente mit einem magnetischen Wechselfeld mit einer Amplitude von 1A/cm und einer Frequenz von 1 kHz angeregt. Das Anzeigeelement war dabei parallel zum Magnetfeld der Erde orientiert, was einer Gleichfeldmagnetisierung von etwa 0,2 A/cm entspricht.

[0051] Die durch das Wechselfeld bewirkte Induktionsänderung wurde in einer luftkompensierten, die Anzeigeelementmitte umgebende Pick-up-Spule mit 100 Windungen anhand der dort induzierten Spannung detektiert. Die induzierte Spannung wurde hierbei mittels eines Spektralanalysators in ihre Frequenzbestandteile zerlegt, d. h. es wurde eine Harmonische Analyse durchgeführt. Die für die quer abgelenkten Signalstreifen wurde ein sehr hoher Anteil von Oberwellen, wie sie in Harmonischen Warensicherungssystemen zum Erkennen des magnetischen Markierelements verwendet werden, erhalten.

[0052] In einem weiteren Versuch wurden nun die Deaktivierelemente durch Anlegen eines Magnetfelds von 250A/cm aufmagnetisiert und das Anzeigeelement danach der gleichen magnetisch Harmonischen Analyse unterzogen. Durch die aufmagnetisierten Deaktivierelemente wurden nun nur noch ein Anteil von Oberwellen festgestellt, der sich kaum von dem natürlichen Hintergrundrauschen hervorhob. Die magnetischen Markierelemente wurden demnach durch das Aufmagnetisieren der Deaktivierelemente für ein Harmonisches Warensicherungssystem unkenntlich gemacht. Das nach diesem Ausführungsbeispiel hergestellte magnetische Markierelement erfüllt somit hervorragend die Anforderungen an ein in der Quellensicherung von Waren bevorzugt verwendetes deaktivierbares magnetisches Markierelement.

[0053] In einer Weiterentwicklung des oben beschriebenen Herstellverfahrens, wird wie in der **Figur 6** beschrieben, das magnetische Markierelement direkt auf dem Verpackungsmaterial befestigt. Die hier beschriebene Integration der Fertigung der magnetischen Markierelemente in die Verpackungsmaschine führt zu einer sehr wirtschaftlichen Auszeichnung der Waren, wie sie insbesondere für die Quellensicherung gefordert wird.

[0054] Nach der **Figur 6** wird im ersten Schritt eine beidseitig klebende Trägerfolie von einer Ablaufhaspel 2 auf ein über die Transportrollen 1 laufendes endloses Förderband mit den Andrückrollen 3 befestigt.

[0055] In der zweiten Prozeßstufe werden wie im vorhergehenden Beispiel, das in der **Figur 5** beschrieben wurde, drei Deaktivierelemente von den Ablaufrollen 4 auf der Klebefolie über die Andrückrollen 3 angeklebt. Im weiteren Schritt wird das Band von der Ablaufrolle 5 über die Andrückrollen 3 auf dem Klebeband befestigt. Von den Transportrollen 9, die vorzugsweise teflonbeschichtet sind, wird das Klebeband von dem endlosen Förderband abgezogen und in eine Ablängeeinrichtung 6 eingeführt.

[0056] Bevor das magnetische Markierelement von der Ablängeeinrichtung 6 von den zugeführten Komponenten abgetrennt wird, wird das magnetische Markierelement von einem Greifarm fixiert, in dem in der Funktionsfläche des Greifarms beispielsweise ein Dauermagnet befestigt ist. Dieser Dauermagnet zieht dann das magnetische Markierelement an. Nachdem das magnetische Markierelement nun vollständig abgetrennt ist, wird es von dem Greifarm auf dem vorbeilaufenden Verpackungsmaterial angeedrückt.

[0057] Die Klebekraft der Trägerfolie ist nun deutlich stärker als die magnetische Fixierung des magnetische Markierelements an dem Greifarm, so daß das magnetische Markierelement auf dem Verpackungsmaterial fixiert ist.

[0058] Das Verpackungsmaterial wird nach Aufbringen des magnetischen Markierelementes mit einem Laminat 10 beidseitig beschichtet und in weiteren Folgeschritten, die hier nicht gezeigt sind, zu einer Warenverpackung verarbeitet.

[0059] Pro Verpackung ist nun ein magnetisches Markierelement in die Verpackung einlaminiert und somit für den Kunden nicht mehr sichtbar. Die entsprechenden Verpackungen wurden dann wie weiter oben beschrieben, ebenfalls in einem Harmonischen Warensicherungssystem getestet und als deaktivierbare magnetische Markierelemente geprüft.

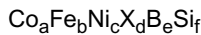
Patentansprüche

10 **1.** Magnetischer Markierstreifen zur Erzeugung eines Signals innerhalb einer Abtragezone, in der ein sich periodisch
 15 änderndes Magnetfeld mit einer vorbestimmten Grundfrequenz vorhanden ist, wobei das vom Markierstreifen
 erzeugte Signal von einer Abtasteinrichtung aufgenommen und bei Feststellung einer in ihm vorhandenen Harmo-
 nischen höherer Ordnung der Grundfrequenz eine Anzeige erzeugt wird, welche aus einem Signalstreifen aus fer-
 20 romagnetischem Material mit einer geringen Koerzitivfeldstärke besteht, auf den ferromagnetisches Material
 25 aufgebracht ist, dessen Koerzitivfeldstärke deutlich größer ist als die des Materials des Signalstreifens, wobei der
 Signalstreifen gegenüber seiner Breite verhältnismäßig lang ausgebildet ist sowie in einem ersten, unmagnetisier-
 ten Zustand infolge des Magnetfeldes im Abfragebereich Harmonische enthaltende Signale abstrahlt und in einem
 zweiten Zustand in diesem Magnetfeld kein Harmonische enthaltendes Signal abstrahlt, und bei dem das die grö-
 ßere Koerzitivfeldstärke aufweisende ferromagnetische Material in Form von mehreren Deaktivierelementen im
 Abstand voneinander auf dem Signalstreifen angeordnet ist, wobei die Breite der Deaktivierelemente im wesentli-
 chen gleich der Breite des Signalstreifens ist und wobei die Deaktivierelemente in einem ersten, unmagnetisierten
 Zustand den Signalstreifen in den ersten Zustand und in einem zweiten, magnetisierten Zustand den Signalstreifen
 in den zweiten Zustand schalten,
dadurch gekennzeichnet,

daß der Signalstreifen von einem Band aus einer amorphen, duktilen, nahezu magnetostruktionsfreien Legie-
 rung quer zur Längsachse des Bandes abgelängt ist und
 daß das Band achsparallel zu seiner Längsachse eine flache B-H-Schleife aufweist.

30 **2.** Markierstreifen nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,

daß die Legierung eine Zusammensetzung aufweist, welche im wesentlichen aus der Formel:



besteht, worin X zumindest eines der Elemente Cr, Mo, Nb, Ta ist, a-f in Atom% angegeben sind und die fol-
 genden Bedingungen gegeben sind:

$$\begin{aligned} 25 \leq a \leq 80 & & 0 \leq d \leq 5 \\ 2 \leq b \leq 10 & & 8 \leq e \leq 20 \\ 0 \leq c \leq 45 & & 0 \leq f \leq 18, \end{aligned}$$

wobei $15 \leq (e+f) \leq 30$ und $a+b+c+d+e+f=100$ sind und

- gegebenenfalls bis zu 2 Atom% des vorhandenen B und Si zusammen durch zumindest eines der Ele-
 mente C, P, Al, Ge ersetzt sind und
- gegebenenfalls bis zu 5 Atom% des vorhandenen Fe durch Mn ersetzt sind.

3. Markierstreifen nach Anspruch 2,
gekennzeichnet durch

die folgenden Bedingungen:

$$19 \leq (e+f) \leq 23 \text{ und}$$

$$20 \leq c \leq 45.$$

4. Markierstreifen nach Anspruch 2,
gekennzeichnet durch

die folgenden Bedingungen:

$$23 \leq (e+f) \leq 26 \text{ und}$$

$$10 \leq c \leq 20.$$

5. Markierstreifen nach Anspruch 2,
gekennzeichnet durch

die folgenden Bedingungen:

$$26 \leq (e+f) \leq 30 \text{ und}$$

$$c \leq 10.$$

6. Markierstreifen nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,

daß der Signalstreifen eine Sättigungsmagnetisierung $B_S \leq 0,7T$ aufweist.

7. Markierstreifen nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,

daß die Legierung eines Sättigungsmagnetostraktion $|\lambda_S| \leq 1ppm$ aufweist.

8. Verfahren zur Herstellung eines Markierstreifens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7,
gekennzeichnet durch
folgende Schritte:

- Es wird ein amorphes, ferromagnetisches Band aus einer Schmelze mittels Rascherstarrung gegossen;
- das amorphe, ferromagnetische Band wird im Durchlauf einer Wärmebehandlung unterzogen;
- auf das amorphe, ferromagnetische Band werden achsparallel zu dessen Längsachse zumindest zwei verhältnismäßig schmale Streifen eines ferromagnetischen Materials mit deutlich höherer Koerzitivfeldstärke aufgebracht;
- die Streifen werden mit dem Band verbunden;
- das amorphe, ferromagnetische Band und die mit ihm verbundenen Streifen werden quer zur Längsachse des amorphen, ferromagnetischen Bandes abgelenkt.

9. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,

daß das amorphe, ferromagnetische Band unter Zugspannung im Durchlauf einer Wärmebehandlung unterzogen wird.

10. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,

daß das amorphe, ferromagnetische Band in einem Magnetfeld quer zu Längsachse des amorphen, ferromagnetischen Bandes einer Wärmebehandlung unterzogen wird.

11. Verfahren zur Herstellung eines Markierstreifens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7,
gekennzeichnet durch
folgende Schritte:

EP 1 047 032 A2

- Es wird ein amorphes, ferromagnetisches Band aus einer Schmelze mittels Rascherstarrung gegossen;
- das amorphe, ferromagnetische Band wird zu einem Bandwickel gewickelt;
- der Bandwickel wird in einem Magnetfeld parallel zur Wickelachse des Bandwickels einer Wärmebehandlung unterzogen;
- 5 - von dem wärmebehandelten Bandwickel werden auf das amorphe, ferromagnetische Band achsparallel zu dessen Längsachse zumindest zwei verhältnismäßig schmale Streifen eines ferromagnetischen Materials mit deutlich höherer Koerzitivfeldstärke aufgebracht;
- die Streifen werden mit dem Band verbunden;
- 10 - das amorphe, ferromagnetische Band und die mit ihm verbundenen Streifen werden quer zu Längsachse des amorphen, ferromagnetischen Bandes abgelenkt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet,

- 15 daß das amorphe, ferromagnetische Band und die Streifen durch Klebung miteinander verbunden werden.

20

25

30

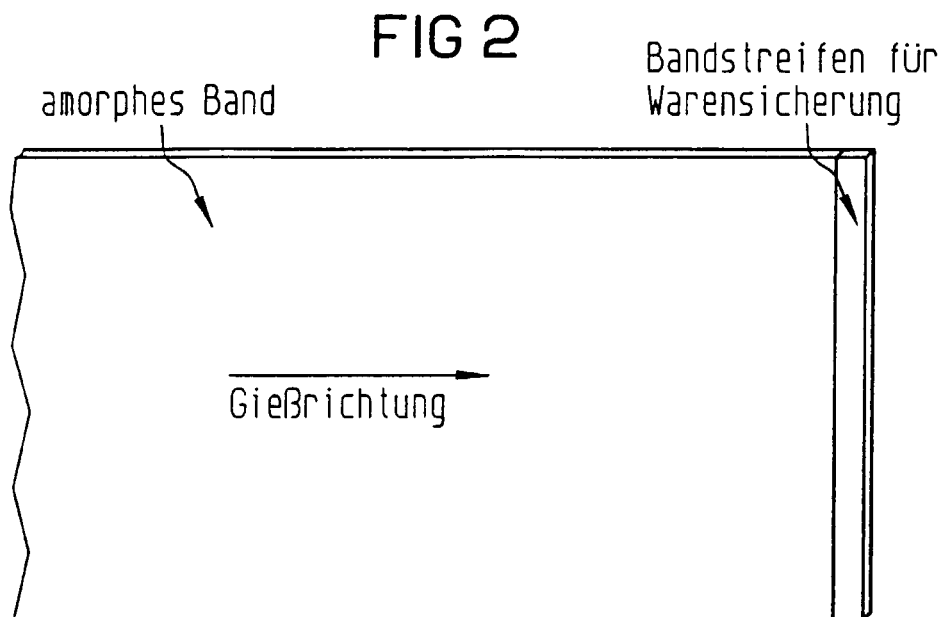
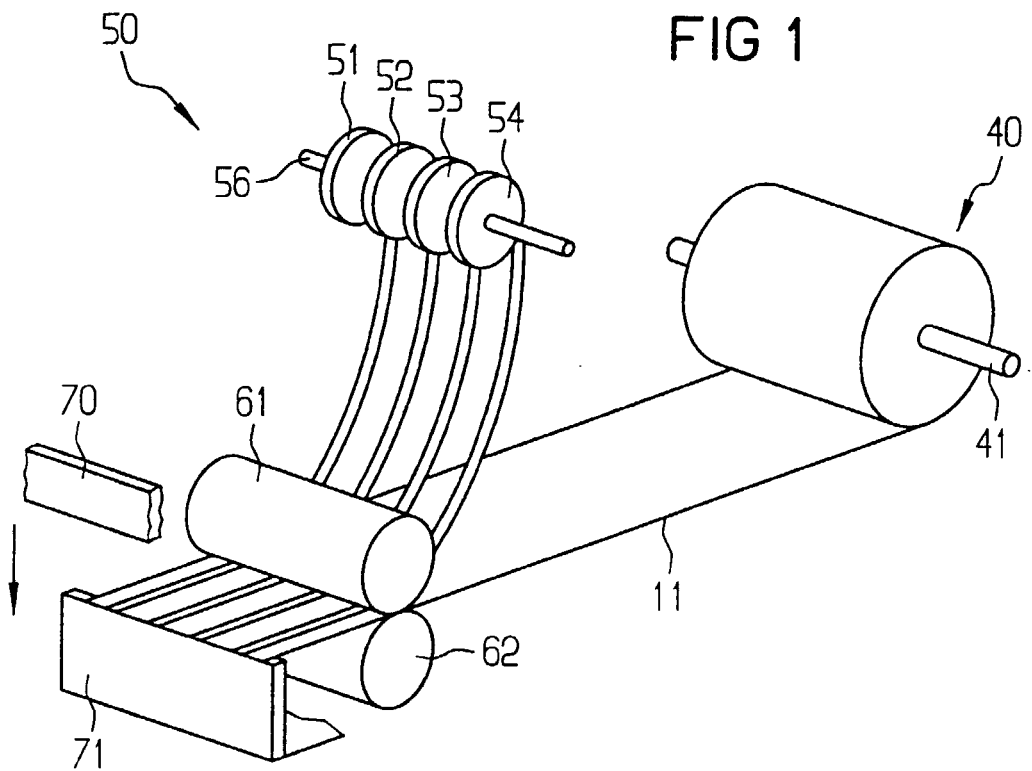
35

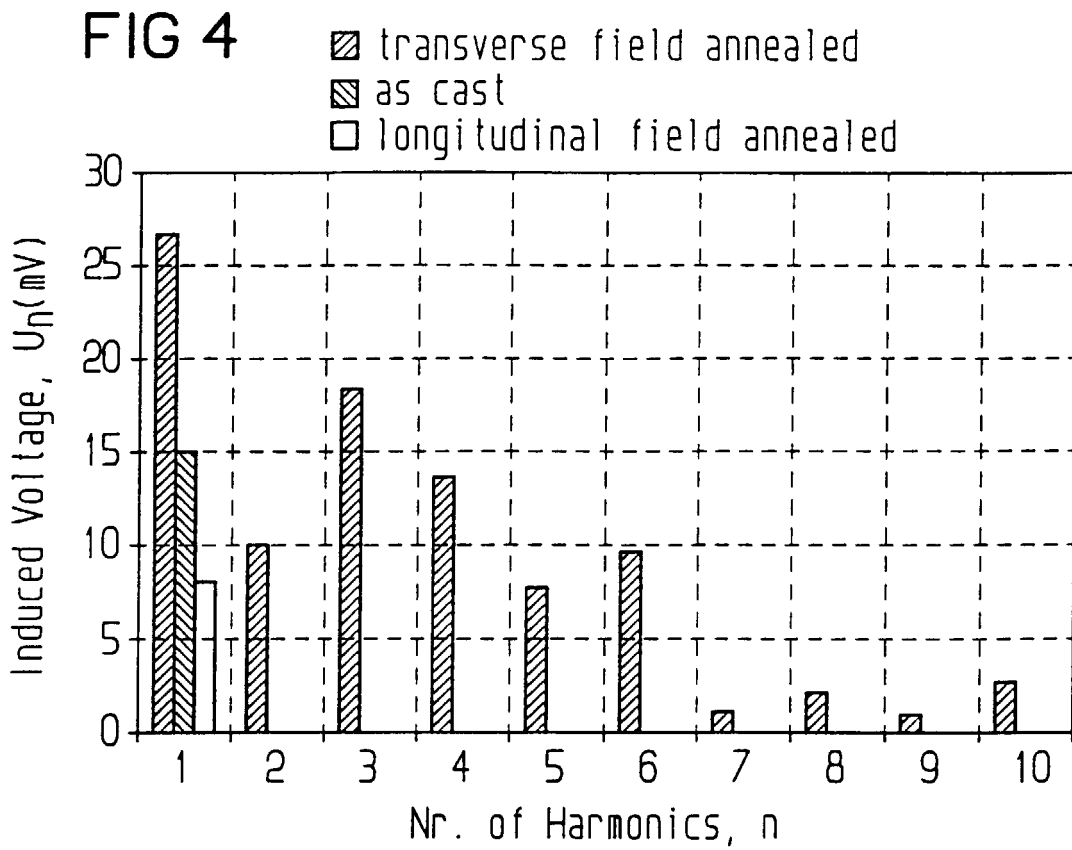
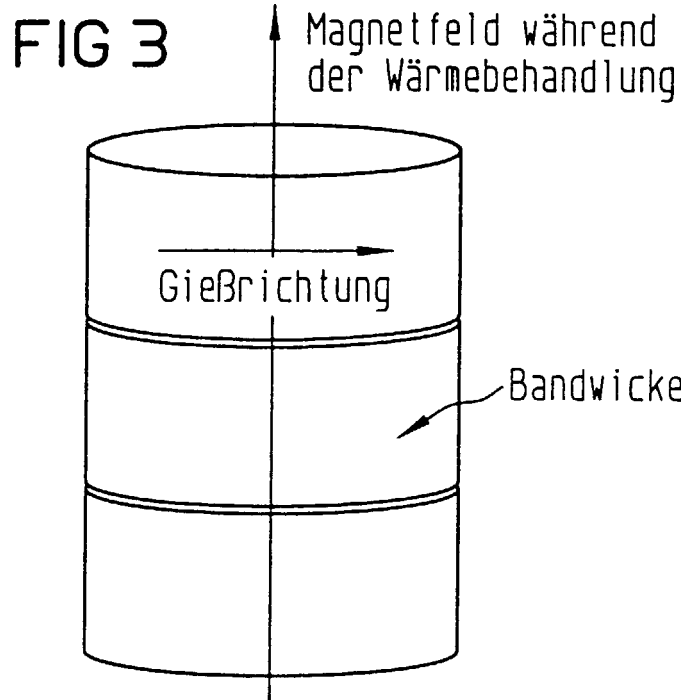
40

45

50

55





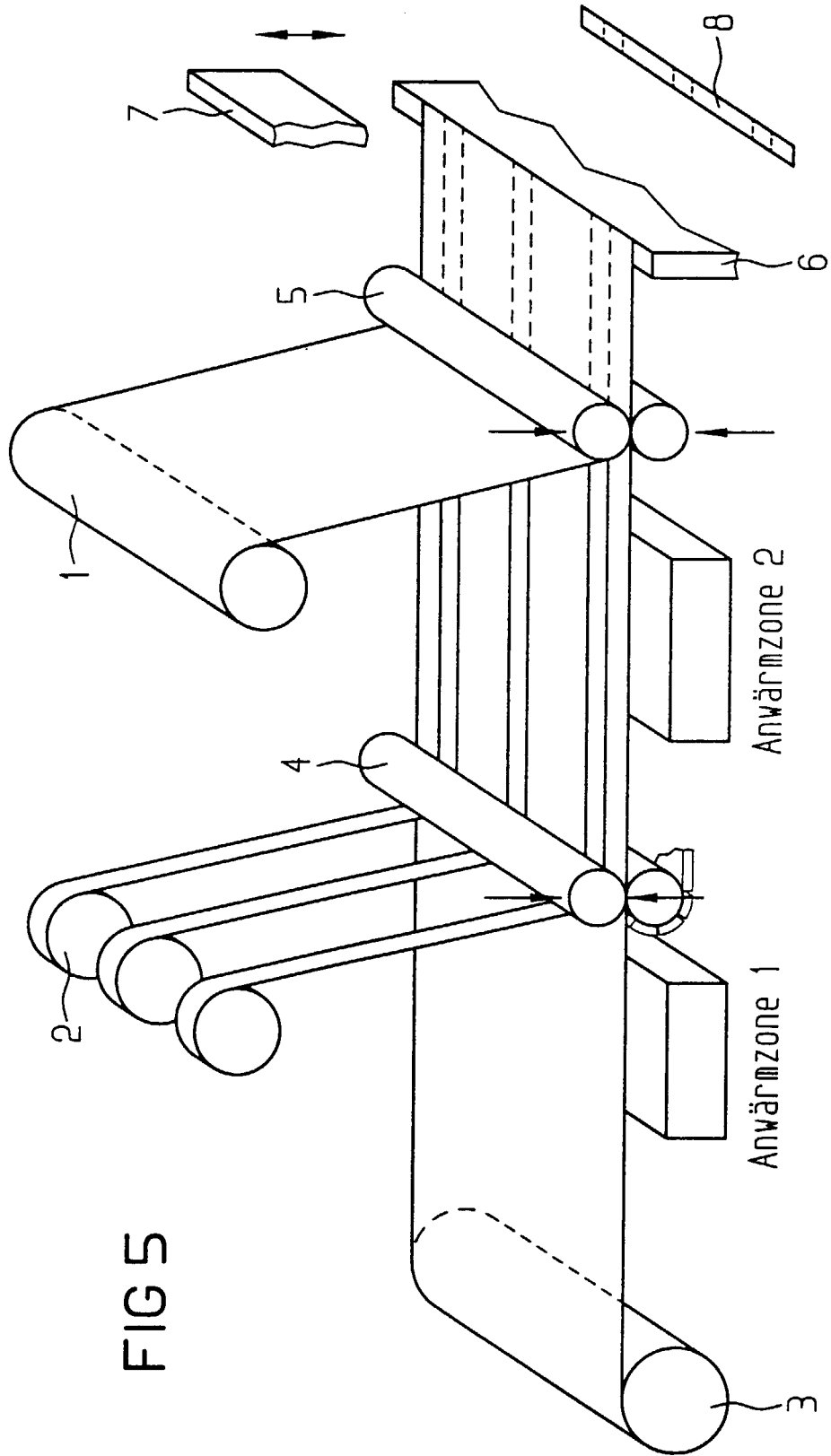


FIG 5

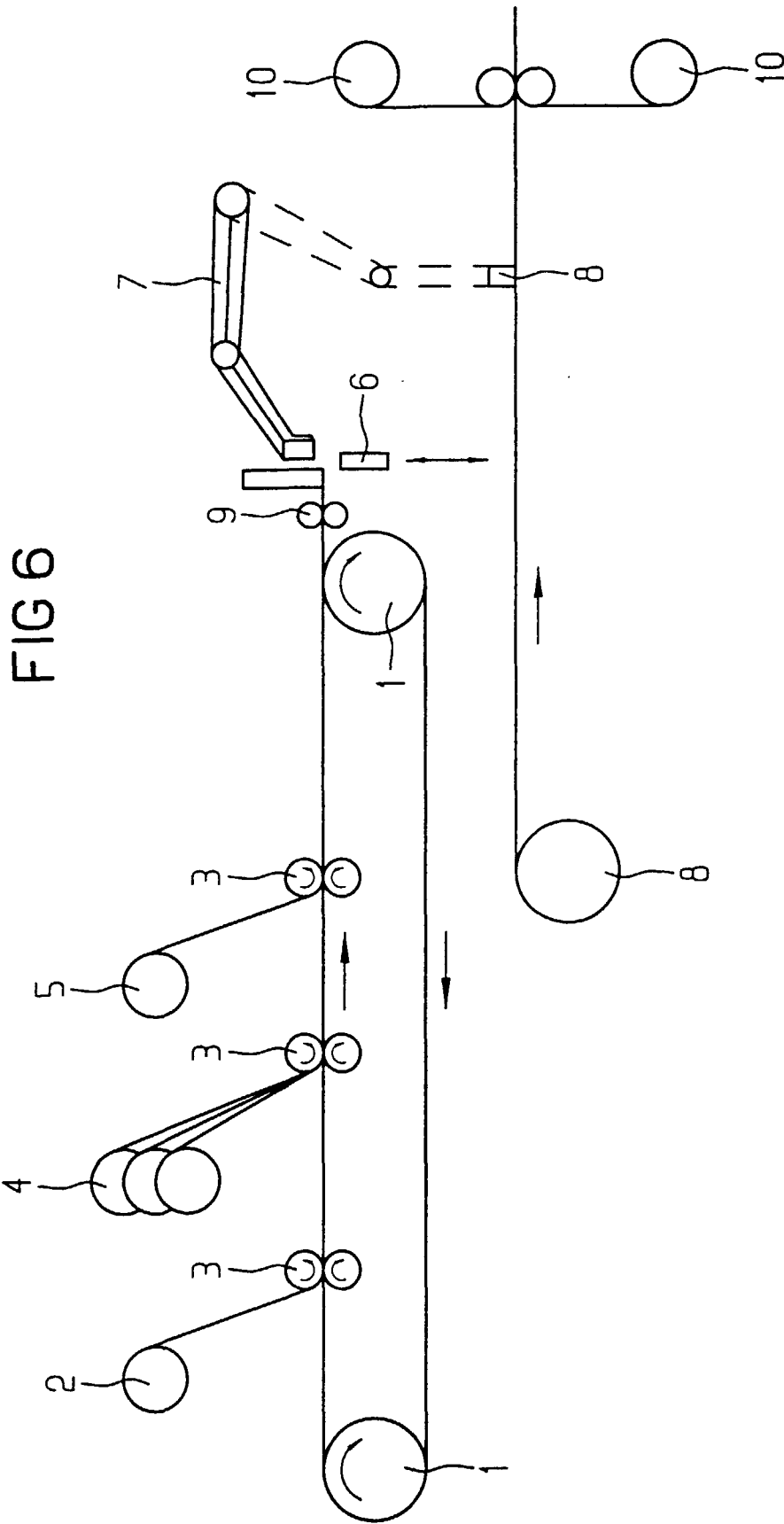


FIG 6