

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2015年2月5日(05.02.2015)



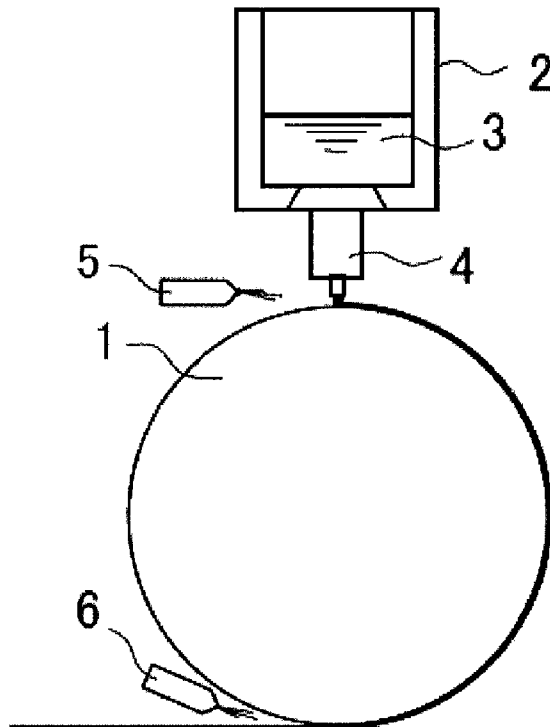
(10) 国際公開番号  
WO 2015/016161 A1

- (51) 国際特許分類:  
C22C 45/02 (2006.01) H01F 1/153 (2006.01)  
B22D 11/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/069775
- (22) 国際出願日: 2014年7月28日(28.07.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2013-157261 2013年7月30日(30.07.2013) JP
- (71) 出願人: J F E スチール株式会社 (JFE STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岡部 誠司(OKABE, Seiji); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 志賀信勇(SHIGA, Nobuo); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 今村 猛(IMAMURA, Takeshi); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人銀座マロニエ特許事務所 (GINZA MARONIE P.C.); 〒1040061 東京都中央区銀座2丁目8番9号木挽館銀座ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) Title: THIN AMORPHOUS IRON ALLOY STRIP

(54) 発明の名称: 鉄系非晶質合金薄帯



(57) Abstract: A high-magnetic-flux-density and low-iron-loss Fe-B-Si-based thin amorphous alloy strip having a component composition that is represented by the chemical formula  $Fe_xB_ySi_z$  (where  $x$ : 78-83 at%;  $y$ : 8-15 at%; and  $z$ : 6-13 at%) and that preferably also contains 0.2-1 at% of Cr and/or 0.2-2 at% of Mn and further preferably also contains one or more substances selected from 0.2-2 at% of C, 0.2-2 at% of P, 0.2-1 at% of Sn, and 0.2-1 at% of Sb. The number of air pockets in a surface in contact with a cooling roll is 8/mm<sup>2</sup> or less and the average length in the roll circumferential direction is 0.5 mm or less.

(57) 要約: 化学式:  $Fe_xB_ySi_z$  (ここで、 $x$ : 78~83 at%、 $y$ : 8~15 at%、 $z$ : 6~13 at%) で表され、好ましくはさらに、Cr: 0.2~1 at%、Mn: 0.2~2 at%のうちから選ばれる1種または2種を、より好ましくはさらに、C: 0.2~2 at%、P: 0.2~2 at%、Sn: 0.2~1 at%およびSb: 0.2~1 at%のうちから選ばれる1種または2種以上を含有する成分組成からなり、冷却ロールと接した面におけるエアポケットの個数が8個/mm<sup>2</sup>以下、かつ、ロール周方向平均長さが0.5mm以下である、高磁束密度で低鉄損のFe-B-Si系非晶質合金薄帯。

WO 2015/016161 A1

GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

**発明の名称**：鉄系非晶質合金薄帯

### 技術分野

[0001] 本発明は、巻鉄心変圧器の鉄心材料に用いて好適な鉄系非晶質合金薄帯に関し、具体的には、高磁束密度かつ低鉄損のFe-B-Si系非晶質合金薄帯に関するものである。

### 背景技術

[0002] 配電用変圧器等の鉄心には、Fe-B-Si系の非晶質合金薄帯を用いた巻鉄心が使用されることがある。この巻鉄心に用いる材料としては、例えば、特許文献1～3に開示された、Feをベースとし、これにBやSi等を添加した鉄系合金の溶湯を高速回転する冷却ロールの表面に射出して急冷凝固させた、厚さ数十 $\mu\text{m}$ の非晶質合金薄帯がある。

[0003] このFe-B-Si系の非晶質合金薄帯は、従来の二次再結晶を利用して製造する方向性電磁鋼板に比べて鉄損が低いという特長を有するが、飽和磁束密度が低く、設計磁束密度を小さくせざるを得ないため、変圧器が大型化したり、コイルの銅線が多量に必要になったりするという問題がある。

### 先行技術文献

#### 特許文献

- [0004] 特許文献1：特開昭54-148122号公報  
特許文献2：特開昭55-094460号公報  
特許文献3：特開昭57-137451号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] そこで、非晶質合金のFeの成分比率を高めることで、飽和磁束密度を高め、設計磁束密度を大きくする技術開発がなされ、ある程度の改善効果が得られている。しかし、Feの成分比率が高めた合金は、非晶質の安定性が低下するため、低鉄損を安定的に得ることが難しい。また、巻鉄心に加工した

状態で測定した鉄損が、素材で測定した鉄損よりも増大する、いわゆる「ビルディングファクター」が大きいという問題がある。

[0006] 本発明は、従来技術が抱える上記問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、高磁束密度でかつ低鉄損の巻鉄心を安定的に得ることができる Fe-B-Si 系非晶質合金薄帯を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0007] 発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた。その結果、Fe-B-Si 系の鉄系非晶質合金薄帯において、薄帯の表面性状を適正化することで、高磁束密度を維持しつつ巻鉄心に加工したときの鉄損の増大を抑制することができることを見出し、本発明を開発するに至った。

[0008] すなわち、本発明は、化学式： $Fe_x B_y Si_z$ （ここで、 $x: 78 \sim 83 \text{ at } \%$ 、 $y: 8 \sim 15 \text{ at } \%$ 、 $z: 6 \sim 13 \text{ at } \%$ ）で表される成分組成からなり、冷却ロールと接した面におけるエアポケットの個数が  $8 \text{ 個} / \text{cm}^2$  以下、かつ、ロール周方向平均長さが  $0.5 \text{ mm}$  以下である鉄系非晶質合金薄帯である。

[0009] 本発明の鉄系非晶質合金薄帯は、上記成分組成に加えてさらに、Cr： $0.2 \sim 1 \text{ at } \%$ 、Mn： $0.2 \sim 2 \text{ at } \%$ のうちから選ばれる1種または2種を含有することを特徴とする。

[0010] また、本発明の鉄系非晶質合金薄帯は、上記成分組成に加えてさらに、C： $0.2 \sim 2 \text{ at } \%$ 、P： $0.2 \sim 2 \text{ at } \%$ 、Sn： $0.2 \sim 1 \text{ at } \%$ およびSb： $0.2 \sim 1 \text{ at } \%$ のうちから選ばれる1種または2種以上を含有することを特徴とする。

[0011] また、本発明の鉄系非晶質合金薄帯は、巻鉄心変圧器用であることを特徴とする。

### 発明の効果

[0012] 本発明によれば、高磁束密度でかつ巻鉄心に加工したときの鉄損特性に優れた鉄系非晶質合金薄帯を提供することができるので、低鉄損の変圧器を安定して製造することが可能となる。

## 図面の簡単な説明

[0013] [図1]単ロール式急冷薄帯製造装置で、溶湯を射出して非晶質の急冷薄帯を製造する方法を説明する模式図である。

## 発明を実施するための形態

[0014] まず、本発明を開発する契機となった実験について説明する。

Fe : 80 at %、B : 10 at %、Si : 9 at %、C : 0.5 at % からなる成分組成の合金溶湯を、高速回転している単ロール式の銅製急冷ロール外周面に射出し、急冷凝固させて厚さが25  $\mu$ m、幅が100mmの鉄系非晶質合金薄帯とした後、コイルに巻き取った。この際、急冷ロールの表面性状および溶湯射出時の雰囲気の種類を変化させた。

[0015] 次に、上記のようにして得た合金薄帯を、直径200mm $\phi$ 、幅105mmの石英ガラス製ポビンに巻き付けて、重量2kgのトロイダルコアを作製した。同一条件で製造した合金薄帯からは、上記のトロイダルコアを各3個ずつ作製し、それらのコアに、1600A/mの磁界を掛けた状態かつ窒素雰囲気中で、それぞれ360 $^{\circ}$ C、380 $^{\circ}$ Cおよび400 $^{\circ}$ Cの温度で1時間の焼鈍を施した。

[0016] その後、上記焼鈍後のコアに1次コイルおよび2次コイルを巻き付け、1.3T、50Hzの条件で交流磁化し、コアの鉄損 $W_{13/50}$ を測定した。なお、上記鉄損の測定に当たっては、焼鈍によって薄帯同士が密着を起し、鉄損を増大しているケースがあったため、コアに衝撃を与えて密着状態を無くす「スティッキング外し」を繰り返し実施し、鉄損値が最低となった焼鈍温度の鉄損値を、その合金の鉄損値として採用した。

[0017] 上記のようにして測定したトロイダルコアの鉄損値は、同一の成分、厚み、幅の合金薄帯から作製しているにもかかわらず、大きなばらつきが生じていた。そこで、鉄損が大きい薄帯と小さい薄帯の急冷ロールと接した側の表面を観察したところ、鉄損が大きい薄帯の表面には多くの凹みが存在しており、特に铸造方向（ロール周方向）に長く伸びた凹みが多く観察された。このような凹みは、薄帯を形成する際、溶湯と急冷ロール表面の間に雰囲気ガ

スが巻き込まれて形成されるいわゆる「エアポケット」と呼ばれるものであり、急冷ロールの表面性状や表面温度、雰囲気等によって発生個数や形状が異なることが知られている。

[0018] そこで、急冷ロールと接する側の薄帯の表面を光学顕微鏡で20倍に拡大して写真撮影し、エアポケットの単位面積当たりの発生個数およびロール周方向の長さの平均を測定した。また、従来、好適な表面性状を示す指標とされている算術平均粗さ $R_a$ 、エアポケット面積率を調査し、比較した。その結果、 $R_a$ やエアポケット面積率が同程度でも、生じているエアポケットの単位面積当たりの個数が多い場合や、ロール周方向に長い形状をしている場合には鉄損特性が劣ることがわかった。

本発明は、上記知見に基いて開発したものである。

[0019] 次に、発明者らは、さらに、Fe、BおよびSiの組成を変化させるとともに、Cr、Mnやその他元素の添加範囲を変えた種々の成分組成の合金溶湯を溶解し、上記と同様の実験を行って、巻鉄心の磁気特性に及ぼす鉄系非晶質合金の成分組成の影響について調査した。その結果、上記表面性状の適正化に加えて、Fe-B-Si系非晶質合金の成分組成を、以下の説明するように適正化することで、高磁束密度でかつ巻鉄心の鉄損特性に優れる鉄系非晶質合金薄帯を得ることができることを見出した。

[0020] まず、本発明の鉄系非晶質合金薄帯は、化学式： $Fe_x B_y Si_z$ （ここで、 $x : 78 \sim 83 \text{ at} \%$ 、 $y : 8 \sim 15 \text{ at} \%$ 、 $z : 6 \sim 13 \text{ at} \%$ ）で表される成分組成からなるものであることが必要である。

[0021] Fe :  $78 \sim 83 \text{ at} \%$

Feは、本発明のFe-B-Si系非晶質合金のベース成分である。78 at%未満では、磁束密度が低くなり過ぎ、一方、83 at%を超えると、非晶質の安定性と鉄損特性の低下をもたらす。よって、Feは78～83 at%の範囲とする。好ましく80～82 at%の範囲である。

[0022] B :  $8 \sim 15 \text{ at} \%$

Bは、本発明の合金を非晶質化するために必要な元素であり、8 at%未

満では、安定して非晶質化することが困難になる。一方、15 at %を超えると、磁束密度が低下する他、原料コストの増大を招く。よって、Bは8～15 at %の範囲とする。好ましくは9～13 at %の範囲である。

[0023] Si : 6～13 at %

Siは、鉄損の低減と非晶質化に必要な元素であり、6 at %未満では鉄損が増大したり、非晶質化が不安定となったりする。一方、13 at %を超えると、磁束密度が大きく低下する。よって、Siは6～13 at %の範囲とする。好ましくは7～11 at %の範囲である。

[0024] 本発明の鉄系非晶質合金薄帯は、鉄損改善効果をより高めることを目的として、上記基本成分組成に加えて、内数で、すなわち合金全体に対して、Cr : 0.2～1 at %およびMn : 0.2～2 at %のうちから選ばれる1種または2種を添加することができる。

CrおよびMnは、巻鉄心の鉄損を低減する効果があるので、それぞれ0.2 at %以上添加するのが好ましい。エアポケットの少ない薄帯では、コアに巻いたときの薄帯同士の接触面積が大きくなるため、コアを焼鈍した際、スティッキング（密着）が生じやすい。しかし、発明者らの研究結果では、これらの元素の添加によって、スティッキングを軽減されることがわかった。

[0025] その理由は、まだ十分に明らかとなっていないが、これらは薄帯表面の酸化皮膜中に濃化する元素であるため、酸化皮膜の保護性を高める効果がある。その結果、スティッキングが抑制され、鉄損を劣化させる密着部分の個数が減少したため、また、スティッキングを外すための衝撃付与も軽度で済み、衝撃による鉄損劣化が抑制されたためと推測している。しかし、Crは1 at %超え、Mnは2 at %超え添加すると、磁束密度の低下を招く。よって、Crは0.2～1 at %、Mnは0.2～2 at %の範囲で添加するのが好ましい。より好ましくは、Crは0.2～0.7 at %、Mnは0.2～1 at %の範囲である。

[0026] さらに、本発明の鉄系非晶質合金薄帯は、上記成分組成に対し、内数で（

合金全体に対して) 下記の成分を1種または2種以上含有することができる。

C : 0.2 ~ 2 at %、P : 0.2 ~ 2 at %

CおよびPは、Feの比率が大きい成分系において、非晶質を安定化させる効果がある。斯かる効果を得るためには、それぞれ0.2 at %以上添加するのが好ましい。一方、2 at %を超える添加は、磁束密度の低下を招くので、上限はそれぞれ2 at %とするのが好ましい。より好ましくは、Cは0.8 ~ 2 at %、Pは0.8 ~ 2 at %の範囲である。

[0027] Sn : 0.2 ~ 1 at %、Sb : 0.2 ~ 1 at %

SnおよびSbは、Feの比率が大きい成分において、鉄損を低減する効果がある。斯かる効果を得るためには、それぞれ0.2 at %以上添加するのが好ましい。発明者らの研究結果によれば、これらの元素は、コア作製後の焼鈍時における薄帯の急冷ロールと接する面側の非晶質が結晶化するのを抑制する効果が確認されており、これがコア鉄損の増大を抑制する効果をもたらすものと推測している。しかし、SnおよびSbは、1 at %を超えて添加すると、鉄損の増加を招くようになるので、上限はそれぞれ1 at %とするのが好ましい。より好ましくは、Snは0.2 ~ 0.7 at %、Sbは0.2 ~ 0.7 at %の範囲である。

[0028] 上記成分以外の残部は、不可避的不純物である。ただし、CoおよびNiは、磁束密度を僅かに向上させる効果があり、製造性や鉄損への影響が小さいため、2 at %以下であれば含有させることも可能である。

[0029] 次に、本発明の鉄系非晶質合金薄帯の表面性状について説明する。

エアポケットの個数 : 1 mm<sup>2</sup>当たり8個以下

急冷ロールと接する側の薄帯表面に存在するエアポケットは、急冷ロールへの熱伝達を阻害するので、非晶質化を不安定化し、部分的に結晶化した部分を生じさせたり、エアポケットは、ピン留め効果によって磁壁の移動を抑制したりして、薄帯の鉄損を劣化させる。特に、エアポケットは、磁壁移動をピン留めする効果が大きい。また、巻鉄心においては、薄帯にエアポケッ

トのような表面形状の不均一があると、鉄心外部から応力がかかった際に、曲げ応力がエアポケット部分に集中して鉄損増大をもたらす。

[0030] したがって、エアポケットの個数は少ないほど望ましく、本発明では、薄帯の急冷ロールと接する側の表面に形成されるエアポケットを8個/mm<sup>2</sup>以下に低減することによって、巻鉄心の鉄損の改善を図る。エアポケットを8個/mm<sup>2</sup>以下に低減する必要がある理由は、後述する実施例に示すように、8個/mm<sup>2</sup>を超えると、急激に鉄損が増大するからである。好ましくは5個/mm<sup>2</sup>以下である。

[0031] エアポケットの平均長さ：0.5mm以下

エアポケットは、薄帯の鋳造方向（ロール周方向）に長いものほど、鉄損を劣化させる作用が大きい。これは、長手方向に伸びる磁壁の移動に対してピン留め効果が大きいと推定される。そこで、本発明は、エアポケットの鋳造方向（ロール回転方向）の平均長さを0.5mm以下に制限することで、巻鉄心の鉄損特性の改善を図る。

これは、後述する実施例に示すように、エアポケットのロール周方向の長さの平均が0.5mmを超えると、急激に鉄損が増大するからである。好ましくは0.3mm以下である。

[0032] なお、本発明におけるエアポケットの個数および平均長さは、以下のようにして測定する。まず、急冷ロールと接した側の薄帯表面を光学顕微鏡を用いて20倍程度で撮影した写真から、薄帯表面10mm四方あたりのエアポケット個数と、それぞれのエアポケットのロール周方向の長さを測定して平均値を求める。そして、この測定を、薄帯の幅方向に20mm間隔で全幅に亘って実施し、それらの平均値を、その薄帯のエアポケットの個数および平均長さとする。

[0033] なお、幅が50mm程度よりも狭い薄帯は、その製造を真空中で行ってエアポケットの発生を防止することもあるが、電力用の変圧器等に用いられる100mm以上の広幅の薄帯を製造する場合には、大きな真空設備が必要となるため、実用的ではない。そこで、不可避免的に形成されるエアポケットの

個数および形状を限定する必要がある。

[0034] 次に、本発明の鉄系非晶質合金薄帯の製造方法について説明する。

本発明の鉄系非晶質合金薄帯は、上記に説明した成分組成に調整した合金の溶湯を、急速冷却して凝固させることで得られる。例えば、図1に示されるように、高速で回転している水冷された銅製あるいは銅合金製の冷却ロール1の外周面に、溶湯容器2に設けられたスリット状のノズル4から合金の溶湯3を射出して急凝固させ、エアスリットノズル6により冷却ロール1から剥離することによって非晶質薄帯Sを得る一般的な薄帯製造方法を用いることができる。

[0035] なお、合金の溶湯を急凝固させる急冷ロールの表面粗さは、薄帯表面のエアポケットの個数と大きさを低減する観点からは、小さいほど好ましく、具体的には、JIS B0601-2001に規定される算術平均粗さRaで10 $\mu$ m以下とするのが好ましく、1 $\mu$ m以下とするのがより好ましい。

[0036] また、急冷ロールの表面温度は、80~200 $^{\circ}$ Cの温度に加熱しておくことが、薄帯表面のエアポケットの個数と大きさを低減する観点からは好ましい。これは、表面温度が80 $^{\circ}$ C未満では、溶湯のぬれ性が低下し、一方、200 $^{\circ}$ Cを超える温度では、急冷効果が得られなくなるからである。

[0037] なお、急冷ロールの表面に付着した異物は、薄帯表面にロール周方向に延びた筋状の疵を生じ易く、さらに、この疵は、長いエアポケットを生成する原因ともなる。そこで、薄帯を製造する際には、急冷ロールの周囲を除塵したり、急冷ロール表面のオンライン研磨などを採用したりすることが望ましい。

[0038] また、合金の溶湯を急凝固する際の雰囲気は、CO<sub>2</sub>ガスや燃焼させたCOガス(CO+CO<sub>2</sub>)等とするのが好ましい。これは、大気中ではエアポケットの発生個数や大きさを低減するのが困難であるからである。

[0039] 特に、薄帯表面のエアポケットの個数および長さを低減する観点からは、CO<sub>2</sub>ガスや燃焼させたCOガス(CO+CO<sub>2</sub>)を、図1において、溶湯を射出するノズル4の背面(ロール回転の上流側)に例えば鑄造雰囲気調整ノ

ズル5を設けて噴射するのが効果的である。その理由は、エアポケットとしてガスが巻き込まれるパドルとロールの境界に届き易いからである。

[0040] また、薄帯表面のエアポケットを低減するためには、急凝固させる際、急冷ロールの表面に800℃程度に加熱した雰囲気ガスを熱風として吹き付けることも有効である。これは、パドルとロールの間に巻き込まれたガスの膨張が小さいからである。

### 実施例 1

[0041] 単ロール式急冷薄帯製造装置を用いて、Fe:81at%、B:11at%、Si:8at%の成分組成を有する鉄合金の溶湯を、高速回転する銅製の急冷ロールの外周面に射出し、厚さが25 $\mu$ m、幅が100mmの非晶質合金薄帯を作製し、コイル状に巻き取った。この際、急冷ロールの表面温度を90℃とし、射出時の雰囲気および急冷ロールの表面粗さRaを表1のように種々に変化させた。

[0042]

[表1]

No.	薄帯製造条件			薄帯の特性		備考
	雰囲気ガス (vol%)	急冷ロールの 表面粗さRa ( $\mu\text{m}$ )	急冷ロールの 表面温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	エアポケット の個数 (個/ $\text{mm}^2$ )	エアポケット の平均長さ (mm)	
1	CO <sub>2</sub> :100	0.1	90	3	0.2	発明例
2	CO <sub>2</sub> :60、残部大気	0.1	90	5	0.3	発明例
3	CO燃焼ガス(*)	0.1	90	4	0.3	発明例
4	CO <sub>2</sub> :100	0.5	90	6	0.4	発明例
5	CO <sub>2</sub> :60、残部大気	0.5	90	8	0.5	発明例
6	CO <sub>2</sub> :97, H <sub>2</sub> :3	0.1	90	5	0.3	発明例
7	CO <sub>2</sub> :30、残部大気	0.5	90	10	0.5	比較例
8	CO <sub>2</sub> :30、残部大気	0.8	90	14	0.6	比較例
9	CO <sub>2</sub> :60、残部大気	0.9	90	5	0.8	比較例
10	CO <sub>2</sub> :20、残部大気	0.9	90	5	1.5	比較例
11	大気	0.5	90	4	2.2	比較例

\* : COとCO<sub>2</sub>の混合ガス

[0043] 次に、上記合金の薄帯を、直径200mm $\phi$ 、幅105mmの石英ガラ

ス製ボビンに巻き付けて、重量2kgのトロイダルコアを作製した。なお、同一条件で製造した合金薄帯からは、3個のトロイダルコアを作製し、1600A/mの磁界をかけた状態で、窒素雰囲気中において、それぞれ360℃、380℃および400℃の温度で1時間保持する焼鈍を施した。

[0044] その後、上記コアに1次コイルおよび2次コイルを巻き付け、1.3T、50Hzの条件で交流磁化して鉄損 $W_{1.3/50}$ を測定した。なお、鉄損測定に当たっては、焼鈍のコアに衝撃を与えてスティッキング外しを十分に行い、その結果、鉄損値が最低となった焼鈍温度の鉄損値を、その合金の鉄損値として採用した。

[0045] また、上記のようにして得た薄帯の、急冷ロールと接した側の表面を光学顕微鏡を用いて20倍で写真撮影し、この写真から、10mm四方の範囲の鋼帯表面に発生したエアポケットの個数と、それぞれのエアポケットのロール周方向の長さを測定し、さらにこの測定を、薄帯の幅方向に20mm間隔で（計5箇所）実施し、その5箇所のエアポケットの個数とロール周方向の長さの平均値を算出した。

[0046] 上記の結果を表1に併記した。この結果から、エアポケットの個数と平均長さが、本発明の条件を満たすNo. 1～6の合金は、焼鈍後の鉄損特性が優れていることがわかる。

## 実施例 2

[0047] 実施例1と同じ急冷薄帯製造装置を用いて、表2に示す各種成分組成の鉄合金の溶湯を、急冷ロールの外周面に射出して急冷凝固し、厚さが25 $\mu$ m、幅が100mmの非晶質合金薄帯を作製し、コイル状に巻き取った。なお、上記急冷ロールには、表面粗さがRaで0.3 $\mu$ m、表面温度を90℃に制御した銅製ロールを用い、射出時の雰囲気ガスは、CO<sub>2</sub>:60vol%および残部大気とした。

[0048]

[表2]

No.	合金の成分組成 (at%)	コア鉄損 $W_{1.3/50}$ (W/kg)			単板測定時の 磁束密度 $B_g$ (T)	備考
		スライキング外し前	スライキング外し後	スライキング外し前後の差		
1	Fe:78-B:10-Si:12	0.32	0.10	-0.22	1.55	発明例
2	Fe:80-B:10-Si:10	0.28	0.11	-0.17	1.56	発明例
3	Fe:82-B:10-Si:8	0.29	0.11	-0.18	1.58	発明例
4	Fe:83-B:10-Si:7	0.28	0.12	-0.16	1.61	発明例
5	Fe:80-B:8-Si:12	0.30	0.13	-0.17	1.56	発明例
6	Fe:79-B:15-Si:6	0.29	0.12	-0.17	1.56	発明例
7	Fe:80-B:7-Si:13	0.30	0.14	-0.16	1.56	発明例
8	(Fe:80-B:10-Si:10)99.8-Cr:0.2	0.14	0.12	-0.02	1.56	発明例
9	(Fe:80-B:10-Si:10)99-Cr:1	0.14	0.13	-0.01	1.55	発明例
10	(Fe:80-B:10-Si:10)99.8-Mn:0.2	0.14	0.12	-0.02	1.56	発明例
11	(Fe:80-B:10-Si:10)98-Mn:2	0.14	0.13	-0.01	1.55	発明例
12	(Fe:80-B:10-Si:10)98.5-Cr:1-C:0.5	0.14	0.13	-0.01	1.55	発明例
13	(Fe:80-B:10-Si:10)98.8-Mn:0.2-P:1	0.13	0.12	-0.01	1.56	発明例
14	(Fe:83-B:10-Si:7)99.5-Sn:0.5	0.29	0.11	-0.18	1.61	発明例
15	(Fe:83-B:10-Si:7)99.5-Sb:0.5	0.28	0.11	-0.17	1.61	発明例
16	Fe:77-B:10-Si:13	0.37	0.18	-0.19	1.51	比較例
17	Fe:84-B:10-Si:6	0.40	0.22	-0.18	1.48	比較例
18	Fe:81-B:6-Si:13	0.42	0.25	-0.17	1.53	比較例
19	Fe:78-B:16-Si:6	0.38	0.24	-0.14	1.53	比較例
20	(Fe:80-B:10-Si:10)98.5-Cr:1.5	0.25	0.25	0	1.51	比較例
21	(Fe:80-B:10-Si:10)97.5-Mn:2.5	0.24	0.24	0	1.50	比較例

[0049] なお、上記のようにして得た薄帯の表面性状は、急冷ロールと接する面側

の表面粗さ  $R_a$  が  $0.5 \mu\text{m}$  で、エアポケットの個数が  $1 \text{mm}^2$  当たり  $5 \sim 6$  個、エアポケットの平均長さが  $0.4 \sim 0.5 \text{mm}$  の範囲にあり、いずれも本発明の範囲内であった。

[0050] 次いで、上記合金薄帯を実施例 1 と同じ条件でトロイダルコアを作製し、焼鈍した後、スティッキング外しを行う前と十分に行った後における鉄損  $W_{3/50}$  を測定した。

また、作製した合金薄帯から長さ  $280 \text{mm} \times$  幅  $100 \text{mm}$  の試験片を切り出し、窒素雰囲気中において、長手方向に  $1600 \text{A/m}$  の磁界をかけた状態で、トロイダルコアで鉄損が最小となった  $360^\circ\text{C}$ 、 $380^\circ\text{C}$  および  $400^\circ\text{C}$  のいずれかの温度で 1 時間保持する焼鈍を施した後、単板磁気測定装置で磁束密度  $B_8$  (磁化力  $800 \text{A/m}$  における磁束密度) を測定した。

[0051] 上記測定の結果を表 2 に併記した。この結果から、成分組成が本発明の条件を満たす No. 1 ~ 15 の発明例の合金では、磁束密度が高いだけでなく、スティッキング外し後の鉄損特性に優れていることがわかる。中でも、Cr または Mn を添加した No. 8 ~ 13 の発明例の合金は、スティッキング前の鉄損も良好であり、巻鉄心製造におけるスティッキング外しの工程を簡略化することができることがわかる。

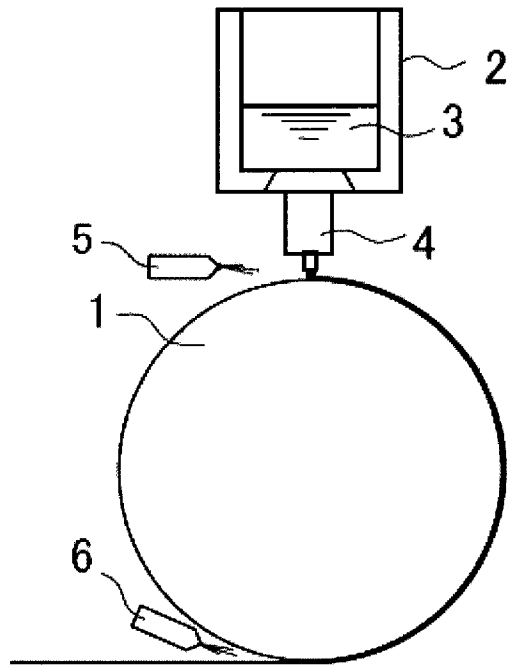
## 符号の説明

- [0052] 1 : 冷却ロール  
2 : 溶湯容器  
3 : 熔融金属  
4 : ノズル  
5 : 鑄造雰囲気調整ノズル  
6 : エアースリットノズル  
S : 非晶質薄帯

### 請求の範囲

- [請求項1] 化学式： $Fe_xB_ySi_z$ （ここで、 $x:78\sim83\text{at}\%$ 、 $y:8\sim15\text{at}\%$ 、 $z:6\sim13\text{at}\%$ ）で表される成分組成からなり、冷却ロールと接した面におけるエアポケットの個数が $8\text{個}/\text{mm}^2$ 以下、かつ、ロール周方向平均長さが $0.5\text{mm}$ 以下である鉄系非晶質合金薄帯。
- [請求項2] 上記成分組成に加えてさらに、 $Cr:0.2\sim1\text{at}\%$ 、 $Mn:0.2\sim2\text{at}\%$ のうちから選ばれる1種または2種を含有することを特徴とする請求項1に記載の鉄系非晶質合金薄帯。
- [請求項3] 上記成分組成に加えてさらに、 $C:0.2\sim2\text{at}\%$ 、 $P:0.2\sim2\text{at}\%$ 、 $Sn:0.2\sim1\text{at}\%$ および $Sb:0.2\sim1\text{at}\%$ のうちから選ばれる1種または2種以上を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の鉄系非晶質合金薄帯。
- [請求項4] 巻鉄心変圧器用であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の鉄系非晶質合金薄帯。

[図1]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2014/069775

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C22C45/02(2006.01)i, B22D11/06(2006.01)i, H01F1/153(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C22C45/02, B22D11/06, H01F1/153

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-54089 A (Kawasaki Steel Corp.), 22 February 2000 (22.02.2000), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 6-269907 A (Kawasaki Steel Corp.), 27 September 1994 (27.09.1994), paragraph [0014] (Family: none)	1-4
A	JP 2002-205148 A (Hitachi Metals, Ltd.), 23 July 2002 (23.07.2002), paragraph [0024] (Family: none)	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 20 October, 2014 (20.10.14)	Date of mailing of the international search report 04 November, 2014 (04.11.14)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/069775

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 58-358 A (Nippon Steel Corp.), 05 January 1983 (05.01.1983), page 2, upper right column, line 19 to lower left column, line 7 (Family: none)	1-4
A	JP 60-228648 A (VEB Rohrkombinat Stahl- und Walzwerk Riesa), 13 November 1985 (13.11.1985), claim 2 & US 4660622 A                      & DE 3444955 A1 & DD 237574 A                        & CS 8500214 A	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. C22C45/02(2006.01)i, B22D11/06(2006.01)i, H01F1/153(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. C22C45/02, B22D11/06, H01F1/153

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2014年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2014年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2014年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2000-54089 A（川崎製鉄株式会社）2000.02.22, 全文（ファミリーなし）	1-4
A	JP 6-269907 A（川崎製鉄株式会社）1994.09.27, 【0014】（ファミリーなし）	1-4
A	JP 2002-205148 A（日立金属株式会社）2002.07.23, 【0024】（ファミリーなし）	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 20.10.2014	国際調査報告の発送日 04.11.2014
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 佐藤 陽一 電話番号 03-3581-1101 内線 3435

4 K 9 7 3 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 58-358 A (新日本製鐵株式會社) 1983. 01. 05, 第 2 頁右上欄第 19 行～左下欄第 7 行 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 60-228648 A (フアウ・エー・ベー・ロールコムビナート・シユ タールーウント・ウアルツウエルク・リーザ) 1985. 11. 13, 特許請求の範囲 2 & US 4660622 A & DE 3444955 A1 & DD 237574 A & CS 8500214 A	1-4