



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117561132 A

(43) 申请公布日 2024. 02. 13

(21) 申请号 202280045145.6

(22) 申请日 2022.08.04

(30) 优先权数据

2021-132617 2021.08.17 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.12.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/029912 2022.08.04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/022002 JA 2023.02.23

(71) 申请人 山顶株式会社

地址 日本国京都府

(72) 发明人 金清裕和

(74) 专利代理机构 上海立群专利代理事务所

(普通合伙) 31291

专利代理师 杨楷 毛立群

(51) Int.Cl.

B22D 11/06 (2006.01)

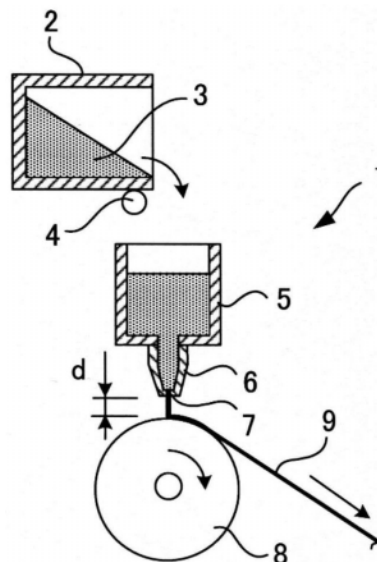
权利要求书1页 说明书10页 附图4页

(54) 发明名称

Fe-Si-B类厚板急凝固合金薄带的制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种合金薄带的制造方法,将以铁(Fe)、硼(B)及硅(Si)为必需元素的Fe-Si-B类合金熔体从出液喷嘴喷出至冷却辊的表面,使所述冷却辊以表面速度为15m/sec以上50m/sec以下的方式旋转,在所述冷却辊的表面上对所述合金熔体进行急冷,由此制造合金薄带,其中,所述出液喷嘴形成有宽度为0.6mm以上且小于2.0mm的单一狭缝,所述冷却辊的曲率为 8×10^{-4} 以上且小于 2×10^{-3} ,将 5°C 以上且小于 60°C 的冷却水以 $0.3\text{m}^3/\text{min}$ 以上且小于 $20\text{m}^3/\text{min}$ 的冷却水量对所述冷却辊进行通水,由此制造平均厚度为 $30\mu\text{m}$ 以上且小于 $55\mu\text{m}$ 的急凝固合金薄带。



1. 一种Fe-Si-B类厚板急凝固合金薄带的制造方法, 将以铁Fe、硼B及硅Si为必需元素的Fe-Si-B类合金熔体从出液喷嘴喷出至冷却辊的表面, 使所述冷却辊以表面速度为15m/sec以上50m/sec以下的方式旋转, 在所述冷却辊的表面上对所述合金熔体进行急冷, 由此制造合金薄带, 其特征在于,

所述出液喷嘴形成有宽度为0.6mm以上且小于2.0mm的单一狭缝,

所述冷却辊的曲率为 8×10^{-4} 以上且小于 2×10^{-3} ,

将5℃以上且小于60℃的冷却水以 $0.3\text{m}^3/\text{min}$ 以上且小于 $20\text{m}^3/\text{min}$ 的冷却水量对所述冷却辊进行通水, 由此制造平均厚度为30μm以上且小于55μm的急凝固合金薄带。

2. 如权利要求1所述的Fe-Si-B类厚板急凝固合金薄带的制造方法, 其特征在于, 所述出液喷嘴的所述狭缝的长度为20mm以上且小于300mm。

3. 如权利要求1所述的Fe-Si-B类厚板急凝固合金薄带的制造方法, 其特征在于, 所述冷却辊由以Cu、Mo或W中的任一种为主成分的材料构成, 且形成为表面的算术平均粗糙度Ra为10nm以上且小于20μm, 长度长于所述狭缝的长度50mm以上且小于400mm, 从表面到冷却水的流路为止的厚度为5mm以上且小于50mm。

4. 如权利要求1所述的Fe-Si-B类厚板急凝固合金薄带的制造方法, 其特征在于, 从所述狭缝喷出的所述合金熔体的出液压力为5kPa以上且小于40kPa。

5. 如权利要求1所述的Fe-Si-B类厚板急凝固合金薄带的制造方法, 其特征在于, 所述冷却辊的直径为1000mm以上且小于2500mm。

6. 如权利要求1所述的Fe-Si-B类厚板急凝固合金薄带的制造方法, 其特征在于, 所述合金熔体的组成式以 $T_{100-x-y-z-n}Q_xSi_yM_n$ 表示, 其中, T为从由Fe、Co及Ni构成的组中选择的至少1种元素且为必定包含Fe的过渡金属元素, Q为从由B、C构成的组中选择的必定包含B的1种以上的元素, M为从由P、Al、Ti、V、Cr、Mn、Nb、Cu、Zn、Ga、Mo、Ag、Hf、Zr、Ta、W、Pt、Au及Pb构成的组中选择的1种以上的元素, 组成比率x、y及n分别满足 $5 \leq x < 20$ 原子%、 $2 \leq y < 15$ 原子%、 $0 \leq n < 10$ 原子%。

7. 一种层叠铁芯, 其特征在于, 将通过权利要求1所述的Fe-Si-B类厚板急凝固合金薄带的制造方法制造的Fe-Si-B类厚板急凝固合金薄带加工成所期望的形状, 从而制作出所述层叠铁芯。

Fe-Si-B类厚板急凝固合金薄带的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及Fe-Si-B类厚板急凝固合金薄带的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,市场针对作为电子部件使用的电感器和电抗器这样的各种无源元件和变压器用途,要求铁损低、饱和磁通密度高的材料。作为磁导率高、铁损比电磁钢板低的材料,已知有铁基非晶材料或铁基的纳米晶体材料这样的以铁(Fe)、硼(B)、硅(Si)为主要原料的软磁性材料。使用这样的软磁性材料通过熔体急凝固法制作的厚度为 $17\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ 左右的Fe-Si-B类急凝固合金薄带作为卷绕铁芯而使用于电感器或变压器等,作为现有的电磁钢板的替代物的需求逐年扩大。

[0003] 此外,铁基非晶合金相对于作为电动机用途的层叠铁芯而利用的电磁钢板(硅钢板),铁损约为 $1/10$,磁导率为3倍以上而具有优异的软磁特性,因此除了上述的电感器和变压器用以外,还期待通过作为电动机用的卷绕铁芯使用而有助于电动机的小型高效率化。但是,厚度为 $17\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ 左右的铁基非晶合金,除了不能进行为了制成层叠铁芯所必需的冲裁加工以外,还因占空系数降低等原因而导致作为卷绕铁芯仅适用于一部分有限的电动机。

[0004] Fe-Si-B类的非晶合金,以往除非以 $10^4 \sim 10^6 \text{K/sec}$ 这样的非常快的急凝固速度成为厚度为 $17\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ 左右的急凝固合金薄带,否则无法得到非晶组织,但在非专利文献1中公开有通过添加磷(P),使急凝固速度降低并得到厚度 $50\mu\text{m}$ 左右的铁基非晶合金薄带。但是,磷添加类合金不仅由于磷的添加而导致饱和磁通密度 B_s 的降低,而且在合金熔解时磷成分挥发,熔体急冷装置内外的污染变得显著,进而有可能容易燃烧,因此目前在工业领域中的应用例较少。

[0005] 在专利文献1及专利文献2中,公开有利用将合金熔体从多个狭缝喷嘴出液至旋转的冷却辊上的多重狭缝法,制造具有能够进行冲裁加工的程度的板厚($50\mu\text{m}$ 以上)的急冷合金薄带的方法。但是,专利文献1及专利文献2中,未公开用于将这样的板厚的铁类非晶合金以低成本且在稳定维持非晶合金的均质性、等品质性的同时批量生产的制造装置的规格和操作参数。

[0006] 在专利文献3及专利文献4中公开有对2个冷却辊从多重狭缝喷嘴交替地使熔体出液,制作板厚为 $30\mu\text{m}$ 以上的铁类非晶合金的方法。在该方法中使用的制造装置由于需要2个冷却辊,因此不仅制造成本及运转成本大幅增大,而且相对于仅具有1个冷却辊的通常的单辊熔体急冷装置而言,对铁类非晶合金的板厚及急冷状态产生较大影响的喷嘴前端与冷却辊表面的间隙的控制变得极其困难。

[0007] 在专利文献5中公开有在制造板厚为 $30\mu\text{m}$ 以上的铁类非晶合金的单辊熔体急冷装置中使用的冷却辊,但由于冷却水流路的结构复杂而存在制造成本变高的问题。此外,在专利文献5中记载有随着非晶箔带的板厚增加而使冷却水的流量增加的情况,但并未明确最佳的辊冷却水量。进而,关于辊径,虽然推荐根据非晶薄带的板厚而设为不同的直径,但如

果根据板厚准备多个冷却辊及驱动机构,则装置的制造成本大幅增大,若考虑生产效率,则难以作为批量生产装置而进行应用。

[0008] 在专利文献6中公开有使用多孔喷嘴来抑制在制作宽幅的急冷薄带时的金属薄带的厚度变得不均匀的金属薄带的制造方法。专利文献6的发明在喷嘴开口部的形状上具有特征,但由于加工困难,因此存在喷嘴加工费高涨的问题,难以在批量生产水平中进行利用。

[0009] 在专利文献7中公开有利用单辊熔体急冷装置制作50~200 μm 厚的钎焊薄带的方法,但通过该方法得到的钎焊薄带是晶质的Ni基合金,因此未公开厚度为50 μm 左右的具有非晶质组织的急凝固合金的制造技术。

[0010] 在专利文献8中,公开有以减少作为宽幅的非晶合金薄带所具有的铁损的主要原因的磁滞损耗为目的,通过单辊法制造在自由面上形成波状凹凸的Fe基非晶合金薄带的方法。在专利文献8中,虽然存在与熔体喷嘴的宽度方向温度分布、冷却辊表面的粗糙度有关的记载,但并未公开具有能够应用于层叠铁芯的非晶质组织的铁基急凝固合金的制造技术。

[0011] 这样,作为以往的使用了狭缝喷嘴的制造厚度为30 μm 以上的Fe-Si-B类熔体急冷合金的技术,除了由磷(P)添加等来提高合金的非晶生成能力以外,还提出有使用将多列狭缝与冷却辊的旋转方向垂直地配置的多狭缝出液喷嘴的方案。但是,如果通过从多列狭缝喷出熔体等而使出液速率提高,则难以用冷却辊急冷合金熔体,难以得到非晶组织。因此,作为针对该技术问题的解决方案,以往设计了对冷却辊的冷却水路结构的研究、并列配置2台冷却辊而交替地供给熔体等的对策。这样的对策均使熔体急冷装置的构成变得复杂,因此尚未建立廉价且稳定地批量生产厚度为30 μm 以上的Fe-Si-B类熔体急冷合金的熔体急冷技术,迄今尚未取得以批量生产水平向市场提供的成绩。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献1:日本特开平5-329587号公报

[0015] 专利文献2:日本特开平7-113151号公报

[0016] 专利文献3:日本专利第5114241号公报

[0017] 专利文献4:日本专利第5270295号公报

[0018] 专利文献5:日本特开2015-205290号公报

[0019] 专利文献6:日本特开昭63-220950号公报

[0020] 专利文献7:日本特开昭63-157793号公报

[0021] 专利文献8:日本专利第6107140号公报

[0022] 非专利文献

[0023] 非专利文献1:具有高饱和磁通密度的新型块体金属玻璃/非晶厚板的研制(东北大学·金属玻璃综合研究中心)牧野彰宏、久保田健、常春涛

发明内容

[0024] 发明要解决的技术问题

[0025] 目前,应用于变压器用途等的Fe-Si-B类非晶材料的厚度为20 μm 左右,并非能够在

层叠铁芯中利用的厚度水平。此外,能够实现Fe-Si-B类非晶材料的厚板化的现有技术会导致软磁特性的降低,或者在生产率和成本方面存在问题。因此,在电子部件市场中强烈期望能够在不依赖合金组成的情况下实现Fe-Si-B类非晶材料的厚板化、且廉价地批量生产由高性能的Fe-Si-B类非晶材料构成的合金薄带的方法。

[0026] 于是,本发明的目的在于提供一种Fe-Si-B类厚板急凝固合金薄带的制造方法,其能够以低成本容易地批量生产适宜作为电动机等的层叠铁芯的Fe-Si-B类厚板急凝固合金薄带。

[0027] 用于解决上述技术问题的方案

[0028] 图5是在现有的Fe-Si-B类急凝固合金薄带的制造方法中使用的装置的概略构成图。如图5所示,从熔体容器51的喷嘴52供给至冷却辊54的表面的合金熔体在冷却辊54上受到急冷后从冷却辊54剥离,由此得到Fe-Si-B类熔体急冷合金薄带。在冷却辊54的表面进行如下一次冷却:以迅速通过合金的熔点与玻璃化转变温度之间而不发生晶化的方式对合金熔体进行急冷而得到非晶组织。由于进行了一次冷却的急凝固合金处于过冷却状态,因此有可能因凝固潜热而产生的自发热而再晶化。

[0029] 因此,在以往的Fe-Si-B类急凝固合金的批量生产工序中,喷出至冷却辊54的表面的熔体以在冷却辊54的表面贴附半周左右的状态进行一次冷却,从而去除凝固潜热。由通过一次冷却形成的非晶组织构成的急凝固合金薄带55在固相的状态下进行二次冷却,从而从冷却辊54剥离。

[0030] 在上述的现有技术中,之所以使熔体与冷却辊54的半周左右接触,是为了防止在急凝固后立即从冷却辊54剥离急凝固合金薄带55时,过冷却状态的急凝固合金薄带55所具有的凝固潜热释放而再晶化。但是,若以这种方式而使得从冷却辊54的表面的熔体的供给位置到剥离位置的距离变长,则通过冷却辊54的旋转而使熔体再次供给至剥离位置为止的时间变短,因此若每单位时间的熔体供给速率变高,则会在冷却辊54的表面温度没有充分降低的状态下,重复向冷却辊54供给熔体。其结果为,冷却辊54的表面温度过度上升,有可能无法继续进行熔体急冷。

[0031] 本发明通过各种试验揭晓了为了形成不发生凝固潜热的释放所引起的再晶化的急凝固合金组织,冷却辊所需求的排热能力。即,本发明通过揭晓与急凝固合金薄带的尺寸相对应的冷却辊的表面速度、曲率、冷却水量及冷却水温度的优选条件,能够在不令制造装置的构成复杂化的情况下,以低成本容易地批量生产能够作为电动机等的层叠铁芯用而适宜地使用的Fe-Si-B类熔体急冷合金薄带。

[0032] 本发明的上述目的通过如下的Fe-Si-B类厚板急凝固合金薄带的制造方法达成:将以铁(Fe)、硼(B)及硅(Si)为必需元素的Fe-Si-B类合金熔体从出液喷嘴喷出至冷却辊的表面,使所述冷却辊以表面速度为15m/sec以上50m/sec以下的方式旋转,在所述冷却辊的表面上对所述合金熔体进行急冷,由此制造合金薄带,其中,所述出液喷嘴形成有宽度为0.6mm以上且小于2.0mm的单一狭缝,所述冷却辊的曲率为 8×10^{-4} 以上且小于 2×10^{-3} ,将5℃以上且小于60℃的冷却水以 $0.3\text{m}^3/\text{min}$ 以上且小于 $20\text{m}^3/\text{min}$ 的冷却水量对所述冷却辊进行通水,由此制造平均厚度为30μm以上且小于55μm的急凝固合金薄带。

[0033] 在该Fe-Si-B类厚板急凝固合金薄带的制造方法中,优选所述出液喷嘴的所述狭缝的长度为20mm以上且小于300mm。

[0034] 优选所述冷却辊由以Cu、Mo或W中的任一种为主成分的材料构成,且形成为表面的算术平均粗糙度Ra为10nm以上且小于20 μ m,长度长于所述狭缝的长度50mm以上且小于400mm,从表面到冷却水的流路为止的厚度为5mm以上且小于50mm。

[0035] 优选从所述狭缝喷出的所述合金熔体的出液压力为5kPa以上且小于40kPa。

[0036] 优选所述冷却辊的直径为1000mm以上且小于2500mm。

[0037] 优选所述合金熔体的组成式以 $T_{100-x-y-z-n}Q_xSi_yM_n$ (T为从由Fe、Co及Ni构成的组中选择的至少1种元素且为必定包含Fe的过渡金属元素,Q为从由B、C构成的组中选择的必定包含B的1种以上的元素,M为从由P、Al、Ti、V、Cr、Mn、Nb、Cu、Zn、Ga、Mo、Ag、Hf、Zr、Ta、W、Pt、Au及Pb构成的组中选择的1种以上的元素)表示,组成比率x、y及n分别满足 $5 \leq x < 20$ 原子%、 $2 \leq y < 15$ 原子%、 $0 \leq n < 10$ 原子%。

[0038] 通过上述Fe-Si-B类厚板急凝固合金薄带的制造方法,能够得到能够作为容易应用于电动机等的层叠铁芯使用的、平均厚度为30 μ m以上且小于55 μ m的Fe-Si-B类厚板急凝固合金薄带,例如能够以低成本容易地制造包含90体积%以上的非晶组织的Fe-Si-B类厚板急凝固合金薄带。这种尺寸的急凝固合金薄带适宜用于层叠铁芯的制造,例如适用于EV用途电动机、压缩机、发电机等的层叠铁芯。上述的Fe-Si-B类厚板急凝固合金薄带能够在通过冲裁加工或线切割、激光切割等加工成所期望的形状后,使用树脂粘接或铆接等方法得到层叠铁芯。还能够通过线切割或激光切割等对所制作的层叠铁芯进一步加工,得到能够在电动机用途中利用的分割铁芯。

[0039] 发明效果

[0040] 通过本发明的Fe-Si-B类厚板急凝固合金薄带的制造方法,能够以低成本容易地批量生产适宜作为电动机等的层叠铁芯的Fe-Si-B类厚板急凝固合金薄带。

附图说明

[0041] 图1是本发明的一实施方式的Fe-Si-B类厚板急凝固合金薄带的制造方法中使用的装置的概略构成图。

[0042] 图2是示出图1所示的装置的主要部分的放大图,图2的(a)为剖视图,图2的(b)为仰视图。

[0043] 图3是用于说明本发明的一实施方式的Fe-Si-B类厚板急凝固合金薄带的制造方法的详情的示意图。

[0044] 图4是示出图1所示的装置的其他主要部分的放大图,图4的(a)为纵剖视图,图4的(b)为图4的(a)的A-A线剖视图。

[0045] 图5是在现有的Fe-Si-B类急凝固合金薄带的制造方法中使用的装置的概略构成图。

[0046] 图6是通过本发明的一实施例得到的Fe-Si-B类急凝固合金薄带的X射线衍射图谱。

[0047] 图7是通过本发明的另一实施例得到的Fe-Si-B类急凝固合金薄带的X射线衍射图谱。

[0048] 图8是通过本发明的一比较例得到的Fe-Si-B类急凝固合金薄带的X射线衍射图谱。

具体实施方式

[0049] [合金组成]

[0050] 在本实施方式的Fe-Si-B类厚板急凝固合金薄带的制造方法中使用的合金熔体的组成式以 $T_{100-x-y-z-n}Q_xSi_yM_n$ 表示。Q是从由B、C构成的组中选择的必定包含B的1种以上的元素。此外,M是从由P、Al、Ti、V、Cr、Mn、Nb、Cu、Zn、Ga、Mo、Ag、Hf、Zr、Ta、W、Pt、Au及Pb构成的组中选择的1种以上的元素。组成比率x、y及n分别为 $5 \leq x < 20$ 原子%、 $2 \leq y < 15$ 原子%、 $0 \leq n < 10$ 原子%。

[0051] 包含Fe作为必需元素的过渡金属T占据包含Q、Si和M后的剩余量。即使用与Fe同为强磁性元素的Co及Ni中的一种或两种取代Fe的一部分,也能够得到所期望的硬磁特性。但是,如果相对于Fe的取代量超过30%,则会导致磁通密度的大幅度的降低,因此取代量限定在0%~30%的范围内。

[0052] 若Q(=B+C)的组成比率x小于5原子%,则非晶生成能力大幅降低,熔体急凝固时 α -Fe析出,另一方面,在软磁性组成的情况下,若组成比率x超过20原子%,则Fe的成分比率降低,因此磁通密度降低而难以得到高性能的软磁性材料。因此,组成比率x为5原子%以上且小于20原子%。组成比率x优选为7原子%以上且小于19原子%,更优选为8原子%以上且小于19原子%。

[0053] 若Q中的C相对于B的取代率C/(B+C)增加,则合金熔体的熔点变低,急凝固时使用的耐火物的损耗量减少,因此能够抑制急凝固所花费的工序费用。但是,若C相对于B的取代率过大,则非晶生成能力大幅降低,因此取代率C/(B+C)优选为0以上且小于0.5,更优选为0以上且小于0.3,进一步优选为0以上且小于0.2。

[0054] Si作为通过与Fe及B同时添加而提高非晶生成能力且提高铁基硼类急凝固合金的磁导率的元素是有效的,但若Si的添加量y超过15原子%,则饱和磁通密度Bs大幅降低,因此将y设为小于15原子%。此外,从提高磁导率的观点出发,y优选为2原子%以上。y更优选为2.5原子%以上且小于12原子%。

[0055] 通过添加M,能够通过非晶生成能力的提高、急凝固金属组织的微细化等,得到急凝固时的生产率的提高。但是,若M的组成比率n超过10原子%,则会导致饱和磁通密度Bs的降低,因此n限定为0原子%以上且小于10原子%。n优选为0原子%以上且小于7原子%,更优选为0原子%以上且小于5原子%。

[0056] [合金熔体的急凝固装置(单辊熔体急冷装置)]

[0057] 图1是本发明的一实施方式的Fe-Si-B类厚板急凝固合金薄带的制造方法中使用的单辊熔体急冷装置的概略构成图。图1所示的单辊熔体急冷装置1具备熔解炉2、贮液容器5与冷却辊8。

[0058] 熔解炉2通过倾转轴4的转动将熔解原料而得的合金熔体3供给至贮液容器5。贮液容器5在底部具备出液喷嘴6,从形成于出液喷嘴6的下端的狭缝7将合金熔体3喷出至冷却辊8的表面(外周面)。通过向冷却辊8的内部供给冷却水,使与表面接触的合金熔体急冷,形成急凝固合金薄带9。

[0059] 图2是示出图1所示的装置の出液喷嘴6的放大图,图2的(a)为剖视图,图2的(b)为仰视图。图2的(a)所示的出液喷嘴6是形成有单一的狭缝7的单狭缝喷嘴。狭缝7的宽度W1设定为0.6mm以上且小于2.0mm。在宽度小于0.6mm的情况下,通过狭缝7的熔体的流动受到阻

碍,出液速率降低,难以得到平均厚度为 $30\mu\text{m}$ 以上的急凝固合金薄带9。另一方面,若宽度为 2.0mm 以上,则供给至冷却辊8的熔体出液速率变得过大,不能充分进行由冷却辊8进行的熔体冷却,因此有可能无法得到所期望的非晶组织。若考虑到狭缝的加工性及精度,则狭缝7的宽度 W_1 更优选为 0.7mm 以上且小于 1.6mm ,进一步优选为 0.7mm 以上且小于 1.4mm 。

[0060] 图2的(b)所示的狭缝7的长度 L_1 根据冷却辊的宽度、所需电动机等的铁芯尺寸而适当选择,并不一定受限制,但若长度小于 20mm ,则作为层叠铁芯的应用领域受限,另一方面,若长度为 300mm 以上,则向冷却辊8供给的熔体出液速率变得过大,不能充分进行由冷却辊8进行的熔体冷却,因此有可能无法得到所期望的非晶组织。因此,狭缝7的长度 L_1 优选为 20mm 以上且小于 300mm ,若考虑到包含运转成本的生产率、单辊熔体急冷装置的成本,则更优选为 30mm 以上且小于 250mm ,进一步优选为 40mm 以上且小于 200mm 。

[0061] 图2的(a)所示的狭缝7的深度 D_1 是基于出液喷嘴6的底部的厚度而决定的,但若小于 2mm ,则容易产生底部的强度不足,另一方面,若为 15mm 以上,则由于通过狭缝7的熔体的温度降低,喷嘴阻塞的可能性变高。因此,狭缝7的深度 D_1 优选为 2mm 以上且小于 15mm ,若考虑出液的稳定性(直进性),则更优选为 3mm 以上且小于 12mm ,进一步优选为 3mm 以上且小于 10mm 。

[0062] 在图1中,从出液喷嘴6供给至冷却辊8的熔体在冷却辊8的表面形成液坑(熔潭)而产生熔体急凝固反应,因此适当的熔潭的生成至关重要。从出液喷嘴6的前端至冷却辊8的表面为止的距离 d 若为 30mm 以上,则熔潭的生成不稳定,另一方面,若小于 0.15mm ,则冷却辊8的热膨胀也成为难以将距离 d 保持恒定的主要原因。因此,距离 d 优选为 0.15mm 以上且小于 30mm 。若考虑用于精密控制距离 d 的设备成本,则距离 d 更优选为 0.3mm 以上且小于 30mm ,若考虑急凝固合金组织的均质性,则更优选为 0.3mm 以上且小于 20mm 。

[0063] 如图4所示,通过冷却辊8的旋转,在供给至冷却辊8的表面的熔体从出液喷嘴6的狭缝7正下方的浇注位置P移动至成为急凝固合金薄带9而从冷却辊8剥离的剥离位置Q的期间,进行将合金熔体急冷至过冷却液体状态的一次冷却、用于对过冷却液体所具有的凝固潜热进行排热而不引起再晶化的二次冷却。从浇注位置P到剥离位置Q为止的距离 Δs 需要确保完成上述一次冷却及二次冷却所需的距离,而由于在剥离位置Q再次旋转至浇注位置P的期间,需要使冷却辊8的表面温度充分降低,因此从浇注位置P到剥离位置Q的冷却辊8的旋转角度 $\Delta\alpha$ 优选为小到从浇注位置P到剥离位置Q之间可视为直线的程度。在该情况下,冷却辊8的半径 R 通过下式求出。

$$[0064] \quad R = \lim_{\Delta s \rightarrow 0} |\Delta s / \Delta\alpha| = |ds/d\alpha|$$

[0065] 在使冷却辊8以表面速度为 15m/sec 以上 50m/sec 以下的方式旋转的情况下,能够根据一次冷却及二次冷却所需的时间求出 Δs ,由此决定优选的冷却辊8的直径 $2R$ 的数值范围。优选的 Δs 的值依赖于急凝固合金薄带9的尺寸,在得到平均厚度为 $30\mu\text{m}$ 以上且小于 $55\mu\text{m}$ 的急凝固合金薄带9的情况下,冷却辊8的直径 $2R$ 为 1000mm 以上且小于 2500mm ,若考虑急凝固合金组织的均质性,则优选为 1500mm 以上且小于 2500mm ,若考虑通过锻造法等制造的冷却辊的加工装置上的制约和制造成本,则更优选为 1500mm 以上且小于 2300mm 。

[0066] 由于冷却辊8的曲率 κ 为半径 R 的倒数,因此得到平均厚度为 $30\mu\text{m}$ 以上且小于 $55\mu\text{m}$ 的急凝固合金薄带9时的曲率 κ 为 8×10^{-4} 以上且小于 2×10^{-3} ,优选为 8×10^{-4} 以上且小于 1.3×10^{-3} ,更优选为 8.7×10^{-4} 以上且小于 1.3×10^{-3} 。

[0067] 为了在上述距离 Δs 之间完成一次冷却及二次冷却,冷却辊8的冷却水的水量和温度也为重要的要素。图4是示出冷却辊8的一例的概略构成图,图4的(a)是纵剖视图,图4的(b)是A-A线剖视图。从一端侧(IN侧)供给至冷却辊8的旋转轴81的冷却水沿着流路82呈放射状散布,将冷却辊8的整个表面冷却后合流,从旋转轴81的另一端侧(OUT侧)排出。在得到平均厚度为 $30\mu\text{m}$ 以上且小于 $55\mu\text{m}$ 的急凝固合金薄带9的情况下,若冷却水量小于 $0.3\text{m}^3/\text{min}$,则变得难以完成冷却辊8的表面中的一次冷却及二次冷却,另一方面,若冷却水量为 $20\text{m}^3/\text{min}$ 以上,则由于熔体冷却中的冷却辊8的表面温度不会上升,冷却辊8的IN侧的温度与OUT侧的温度差 ΔT 较小(例如 1°C 以下),因此在冷却辊8的表面生成的熔潭成为不稳定的状态。因此,冷却水量为 $0.3\text{m}^3/\text{min}$ 以上且小于 $20\text{m}^3/\text{min}$,在假设进行连续操作的能够应对批量生产的单辊熔体急冷装置1中,优选为 $0.5\text{m}^3/\text{min}$ 以上且小于 $20\text{m}^3/\text{min}$,更优选为 $0.5\text{m}^3/\text{min}$ 以上且小于 $15\text{m}^3/\text{min}$ 。

[0068] 冷却辊8的冷却水的温度对合金熔体与冷却辊8的密合性产生影响。若冷却水的温度小于 5°C ,则合金熔体与冷却辊8的密合性受损,冷却辊8对合金熔体的排热能力降低,另一方面,若为 60°C 以上,则有可能引发向冷却辊8供给冷却水的泵的故障,因此冷却水的温度为 5°C 以上且小于 60°C 。为了进一步提高合金熔体与冷却辊8的密合性,冷却水温度的下限值特别重要,优选为 15°C 以上且小于 60°C ,更优选为 30°C 以上且小于 60°C 。

[0069] 此外,合金熔体与冷却辊8的密合性也受到冷却辊8的原材料的影响。若考虑到原材料的热传导和熔点,则冷却辊8优选由以Cu、Mo或W中的任一种为主成分的材料构成,若进而考虑到设备成本和运转成本,则优选以Cu为主成分的材料。以Cu为主成分是指,除了Cu的含有比例超过50质量%的合金之外,还包括纯铜(对于以Mo或W为主成分的材料也同样如此)。

[0070] 冷却辊8表面的表面粗糙度也会影响合金熔体与冷却辊8的密合性,因此优选使冷却辊表面的算术平均粗糙度 R_a 为 10nm 以上且小于 $20\mu\text{m}$,若考虑生产效率与品质,则 R_a 更优选为 50nm 以上且小于 $10\mu\text{m}$,进一步优选为 100nm 以上且小于 $10\mu\text{m}$ 。

[0071] 图4的(a)所示的冷却辊8的轴向的长度 L_2 优选长于图2的(b)所示的狭缝7的长度 50mm 以上且小于 400mm ,若考虑冷却能力和冷却辊的采购成本,则更优选长于狭缝7的长度 100mm 以上且小于 300mm ,进一步优选长于狭缝7的长度 100mm 以上且小于 200mm 。

[0072] 冷却辊8对合金熔体的排热能力也受到图4的(a)所示的从冷却辊8的表面到流路82为止的厚度 T_2 的影响。若厚度 T_2 小于 5mm ,则难以维持冷却辊8的机械强度,另一方面,若厚度 T_2 为 50mm 以上,则有可能由于与合金熔体接触的冷却辊8的表面温度局部地成为熔点以上,导致急凝固合金熔敷在冷却辊8的表面,从而无法继续熔体急冷。因此,冷却辊8的厚度 T_2 优选为 5mm 以上且小于 50mm 。若考虑熔体急冷处理后的辊研磨作业带来的损耗,则厚度 T_2 更优选为 10mm 以上且小于 50mm ,若考虑熔体急冷工序的操作稳定性,则更优选为 10mm 以上且小于 40mm 。

[0073] 从出液喷嘴6的狭缝7喷出的合金熔体被挤压在冷却辊8的表面,如上所述生成熔潭,而若合金熔体的挤压压力较低,则难以在冷却辊8的表面生成所期望的熔潭,因此来自狭缝7的合金熔体的出液压力优选为 5kPa 以上且小于 40kPa 。为了更稳定地生成熔潭,该出液压力更优选为 10kPa 以上且小于 35kPa ,进一步优选为 15kPa 以上且小于 30kPa 。出液压力能够利用图1所示的贮液容器5内的喷头压或加压力进行调整。

[0074] 以下,通过实施例更具体地说明本发明。但是,本发明并不限定于以下的实施例。

[0075] 以成为下述表1的实施例1-6及比较例7-10所示的合金组成的方式,将掺混了纯度99.5%以上的B、C、Si、Nb、Cu及Fe各元素的坯料原料200kg容纳在氧化铝制坩埚中,通过高频感应加热熔解而形成合金熔体。将50kg该合金熔体注入至在底部具备具有表1所示的狭缝的BN制的出液喷嘴的、内径200mm×高度400mm的氧化铝制贮液容器中。然后,通过向设置在贮液容器周围的高频加热用线圈通电,进一步加热50kg合金熔体,合金熔体的温度达到比掺混组成合金的熔点高50℃以上的高温后,将配置在出液喷嘴的上部的氧化铝制熔体阻拦件拉出。由此,从出液喷嘴向正下方的冷却辊表面喷出合金熔体。冷却辊的大小及操作参数如表2所示。此外,将熔体的平均出液速率示出在表3。

[0076] 与冷却辊的表面接触的合金熔体在冷却辊表面上形成熔潭,在熔潭与冷却辊的界面发生急凝固,由此得到薄带状的急凝固合金。该急凝固合金薄带的平均厚度及平均宽度如表3所示。

[0077] 对于得到的急凝固合金薄带,测量与冷却辊表面接触的面(辊面)、及未与冷却辊表面接触的相反侧的面(自由面)的X射线衍射图谱,进行组织评价。将该结果作为非晶组织的体积比率而示出在表3。如表3所示,对于实施例1-6,确认为如下组织:非晶单相组织或非晶组织占大半,在自由面侧包含被判断为 α -Fe的微细晶体。作为实施例的急凝固合金薄带的辊面及自由面的X射线衍射图谱的代表例,将实施例1示出在图6,将实施例4示出在图7。

[0078] 另一方面,关于比较例7,如表3所示,由于急冷能力不足,与实施例1-6相比,非晶组织的体积比率减少。将比较例7的急凝固合金薄带的辊面及自由面的X射线衍射图谱示出在图8。

[0079] 在图8所示的比较例7的自由面中,可以在晕圈图案中看到通过由熔体急冷不足引起的非均相成核而析出的 α -Fe。此外,可见在辊面中,除了 α -Fe以外,还看到在熔体急冷速度较慢的情况下观测到的奥氏体相的 γ -Fe,在急凝固合金中存在一部分熔体急冷速度显著较慢的部分。

[0080] [表1]

		合金组成 (原子%)	狭缝宽度 (mm)	狭缝长度 (mm)	狭缝深度 (mm)	辊表面速度 (m/sec)	出液压力 (kPa)
[0081] 实 施 例	1	$\text{Fe}_{80.5}\text{B}_{13}\text{Si}_{6.5}$	0.8	50	5	23	20
	2	$\text{Fe}_{78}\text{B}_{12}\text{C}_1\text{Si}_9$	0.7	100	3	23	30
	3	$\text{Fe}_{76}\text{B}_{12}\text{C}_1\text{Si}_9\text{Nb}_2$	1.0	50	7	30	15
	4	$\text{Fe}_{82}\text{B}_{12}\text{C}_1\text{Si}_5$	0.9	150	5	25	15
	5	$\text{Fe}_{81.5}\text{B}_{15}\text{Si}_{3.5}$	1.6	70	4	25	10
	6	$\text{Fe}_{78}\text{B}_{15}\text{Si}_5\text{Cu}_1$	0.6	100	5	40	35
比 较 例	7	$\text{Fe}_{80.5}\text{B}_{13}\text{Si}_{6.5}$	0.8	50	5	23	20
	8	$\text{Fe}_{78}\text{B}_{12}\text{C}_1\text{Si}_9$	0.4	50	3	23	30
	9	$\text{Fe}_{81.5}\text{B}_{15}\text{Si}_{3.5}$	1.6	50	4	25	10
	10	$\text{Fe}_{78}\text{B}_{15}\text{Si}_5\text{Cu}_1$	0.5	100	5	20	20

[0082] [表2]

[0083]

		冷却辊 材质	冷却辊的 外径曲率	冷却辊 直径 (mm)	冷却辊 宽度 (mm)	冷却辊 厚度 (mm)	辊冷却水量 (立方米/min)	辊冷却水 温度 (°C)	喷嘴/辊管 距离 (mm)	辊表面 粗糙度Ra (nm)
实施 例	1	铬锆铜	2.0E-03	1000	150	15	0.8	30	0.4	420
	2	铬锆铜	1.3E-03	1500	300	20	1.0	15	0.5	380
	3	铬锆铜	8.7E-04	2300	300	40	2.0	55	0.3	150
	4	铬锆铜	8.7E-04	2300	350	40	10.0	50	0.4	750
	5	铬锆铜	1.0E-03	2000	270	30	15.0	5	7.0	410
	6	纯钼	1.3E-03	1500	300	30	15.0	40	15.0	1500
比 较 例	7	铬锆铜	5.0E-03	400	150	25	0.3	15	0.4	400
	8	铬锆铜	5.0E-03	400	150	25	0.3	15	0.5	400
	9	铬锆铜	5.0E-03	400	150	25	0.3	15	1.0	400
	10	铬锆铜	3.3E-03	600	300	30	0.2	2	1.0	250

[0084] [表3]

[0085]

		平均厚度 (μm)	平均宽度 (mm)	平均出液速率 (kg/min)	非晶体积 比率 (%)
实 施 例	1	42	52	17.7	97
	2	39	101	31.0	99
	3	43	54	22.1	96
	4	40	153	59.7	95
	5	53	76	49.6	93
	6	34	102	26.5	93
比 较 例	7	40	53	17.7	68
	8	24	51	8.8	98
	9	急冷合金卷绕在冷却辊而未能试制			
	10	28	102	22.1	91

[0086] 工业实用性

[0087] 通过本发明得到的Fe-Si-B类厚板急凝固合金薄带能够适宜地用作容易应用于电抗器、各种电动机、发电机等的低铁损层叠铁芯。此外,能够将特长为低铁损且高磁导率的能够在层叠铁芯用途中利用的Fe-Si-B类非晶合金代替在各种变压器和电动机等中广泛利用的电磁钢板,以批量生产规模廉价地提供给市场。

[0088] 附图标记说明

[0089] 1 单辊熔体急冷装置

[0090] 2 熔解炉

[0091] 3 合金熔体

[0092] 4 倾转轴

[0093] 5 贮液容器

[0094] 6 出液喷嘴

[0095] 7 狭缝

[0096] 8 冷却辊

[0097] 9 急凝固合金薄带。

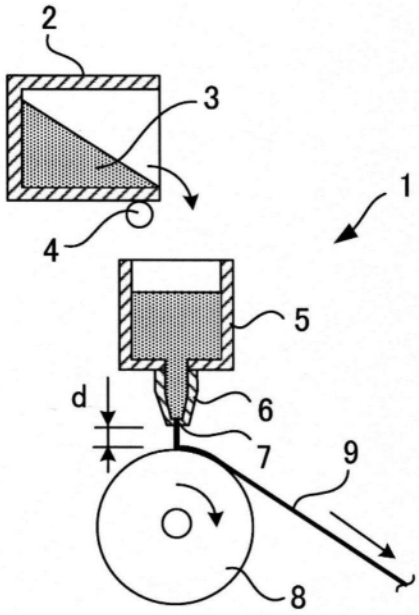


图1

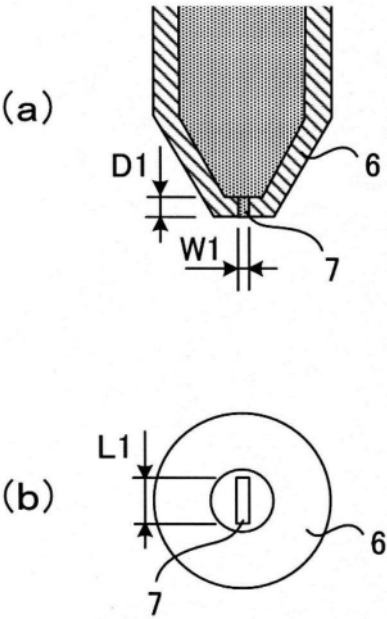


图2

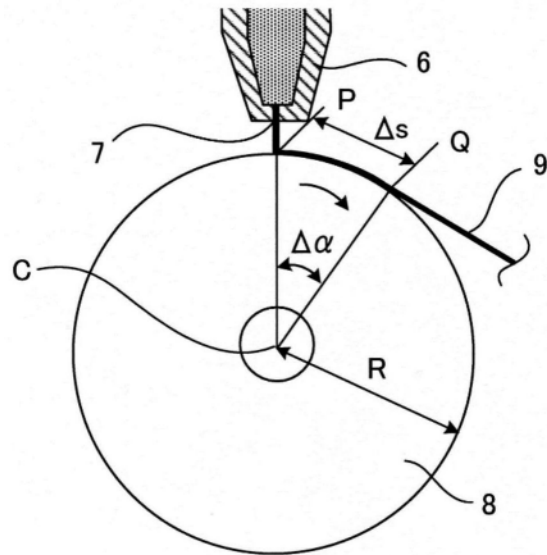


图3

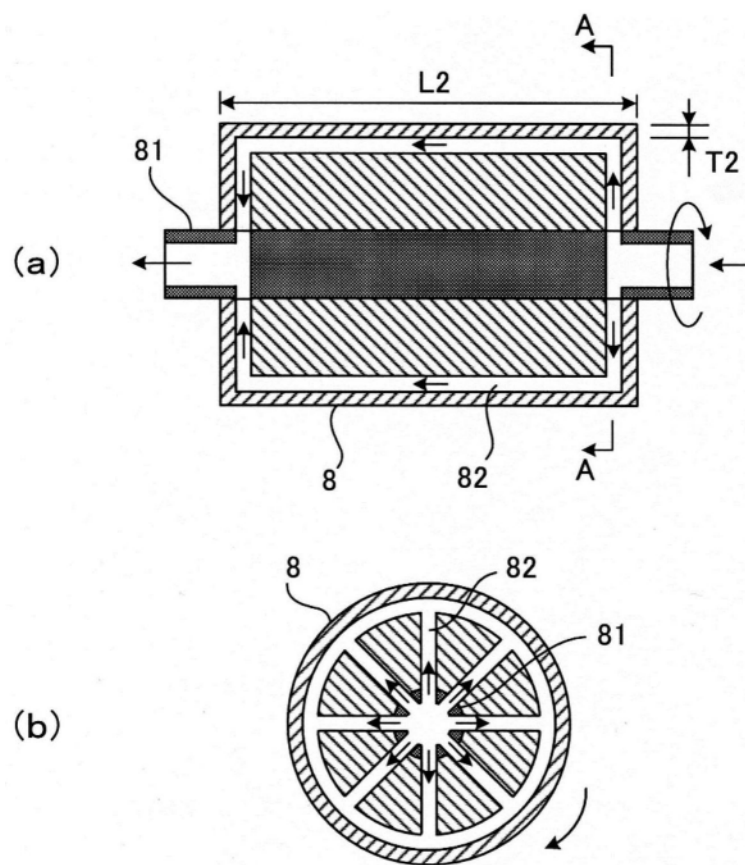


图4

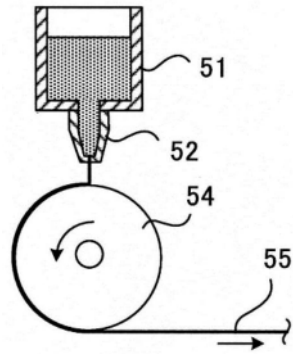


图5

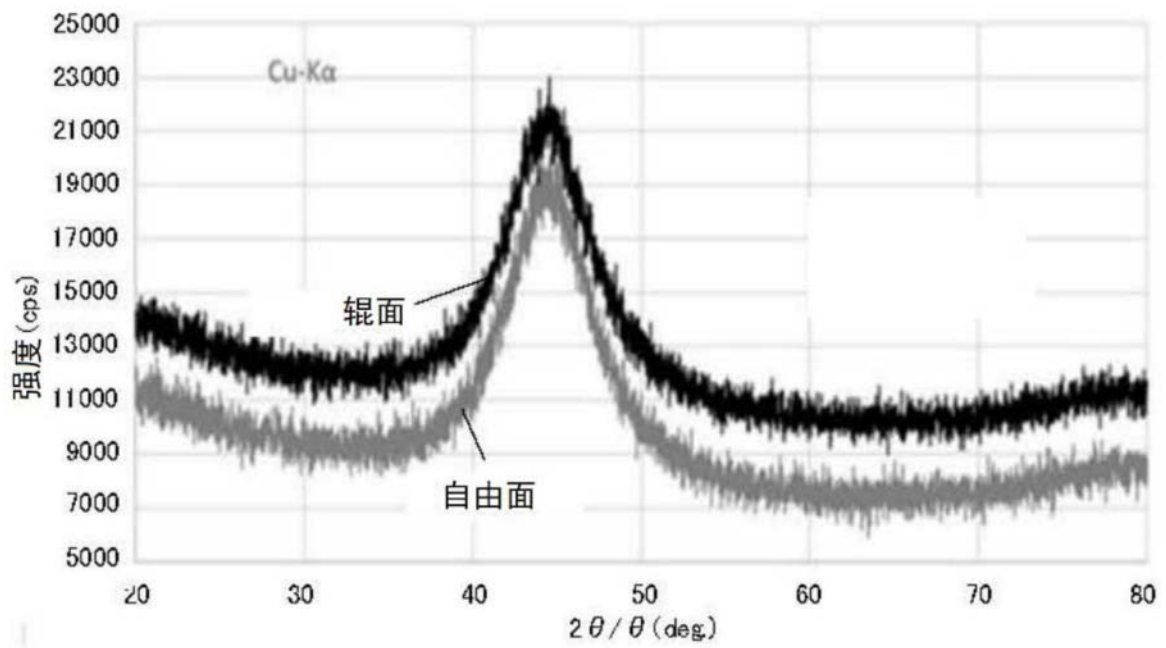


图6

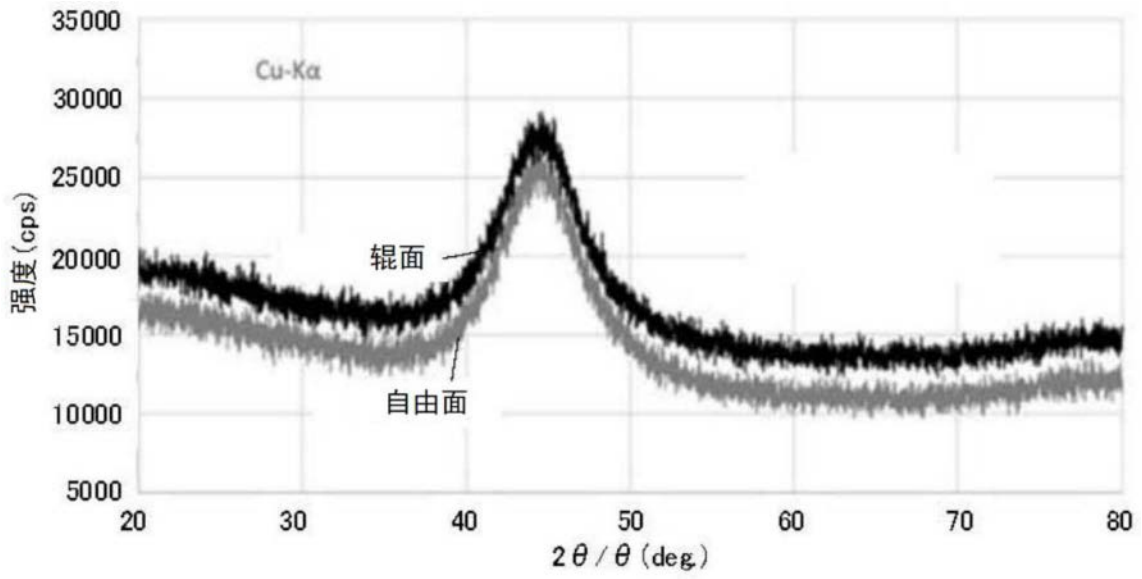


图7

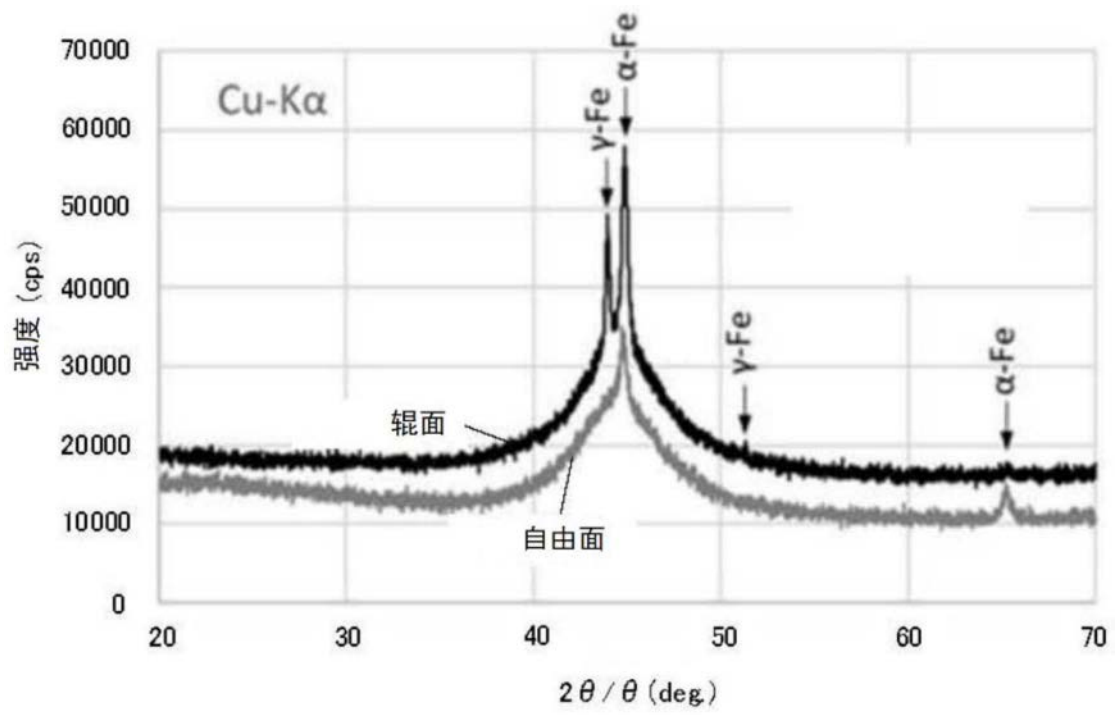


图8