

(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
2009年10月8日(08.10.2009)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2009/123100 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 45/02 (2006.01) C22C 38/00 (2006.01)
B22D 11/06 (2006.01) H01F 1/153 (2006.01)
C21D 6/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/056476
- (22) 国際出願日: 2009年3月30日(30.03.2009)
- (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 2008-092784 2008年3月31日(31.03.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日立金属株式会社 (HITACHI METALS, LTD.)
[JP/JP]; 〒1058614 東京都港区芝浦一丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 吉沢 克仁 (YOSHIZAWA, Yoshihito) [JP/JP]; 〒3600843 埼玉

県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社
先端エレクトロニクス研究所内 Saitama (JP).
太田 元基(OHTA, Motoki) [JP/JP]; 〒3600843 埼玉
県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社
先端エレクトロニクス研究所内 Saitama (JP).

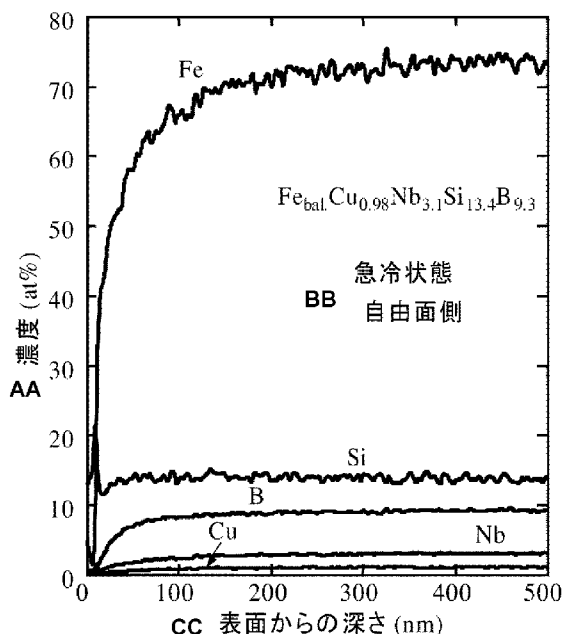
- (74) 代理人: 浅村 皓, 外 (ASAMURA, Kiyoshi et al.);
〒1000004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
新大手町ビル331 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: THIN STRIP OF AMORPHOUS ALLOY, NANOCRYSTAL SOFT MAGNETIC ALLOY, AND MAGNETIC CORE

(54) 発明の名称: 非晶質合金薄帯、ナノ結晶軟磁性合金、並びに磁心

[図1]



AA CONCENTRATION (at%)
 BB RAPIDLY COOLED STATE ON FREE FACE SIDE
 CC DEPTH FROM SURFACE (nm)

(57) Abstract: Disclosed are a thin strip of an amorphous alloy having excellent workability, a nanocrystal soft magnetic alloy which can stably provide good magnetic properties, and a magnetic core using the nanocrystal soft magnetic alloy. The thin strip of an amorphous alloy is characterized in that the thin strip is formed of an alloy having a composition represented by $Fe_{100-a-b-c-d}M_aSi_bB_cCu_d$ (atomic%), wherein $0 \leq a \leq 10$, $0 \leq b \leq 20$, $4 \leq c \leq 20$, $0.1 \leq d \leq 3$, and $9 \leq a + b + c \leq 35$, and containing unavoidable impurities, and, in the composition, M represents at least one element selected from Ti, V, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, and W, a Cu segregated part is present, on the surface side of the thin strip of the amorphous alloy, in which Cu is segregated at a higher concentration than the Cu concentration in the outermost surface part of the thin strip of the amorphous alloy, and the highest Cu concentration in the Cu segregated part is not more than 4 atomic %.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2009/123100 A1



(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

加工性に優れた非晶質合金薄帯、良好な磁気特性が安定して得られるナノ結晶軟磁性合金、およびそれを用いた磁心を提供する。合金組成が $Fe_{100-a-b-c-d}M_aSi_bB_cCu_d$ (原子%) で表され、 $0 \leq a \leq 10$ 、 $0 \leq b \leq 20$ 、 $4 \leq c \leq 20$ 、 $0.1 \leq d \leq 3$ 、 $9 \leq a + b + c \leq 35$ および不可避不純物からなる非晶質合金薄帯であり、ここで M は Ti、V、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W から選ばれた少なくとも 1 種の元素であり、前記非晶質合金薄帯の表面側に最表面部よりも高い濃度で Cu が偏析している Cu 偏析部が存在し、その Cu 偏析部での Cu 濃度の最大値が 4 原子% 以下であることを特徴とする。

明 細 書

非晶質合金薄帯、ナノ結晶軟磁性合金、並びに磁心

技術分野

[0001] 本発明は、各種トランス、各種リアクトル・チョークコイル、ノイズ対策部品、レーザ電源や加速器などに用いられるパルスパワー磁性部品、通信用パルストランス、各種モータ磁心、各種発電機、各種磁気センサ、アンテナ磁心、各種電流センサ、磁気シールド等に用いられる、ナノ結晶軟磁性合金用の加工性に優れた非晶質合金薄帯、優れた磁気特性を示すナノ結晶軟磁性合金、並びに該ナノ結晶軟磁性合金を用いる磁心に関する。

背景技術

[0002] 各種トランス、各種リアクトル、チョークコイル、ノイズ対策部品、レーザ電源、加速器用パルスパワー磁性部品等に用いられる軟磁性材料としては、ケイ素鋼、フェライト、非晶質合金やナノ結晶合金等が知られている。

しかしながら、フェライト材料は、飽和磁束密度が低く、温度特性が悪いという問題があり、そのため、大容量インバータ・電源のコイル部品や配電用トランスなどハイパワーで使用される用途には、磁氣的に飽和しやすく不向きである。ケイ素鋼板は、材料が安価で磁束密度は高いが、高周波の用途に対しては磁心損失が大きいという問題がある。

一方、非晶質合金は、通常、液相や気相から急冷し製造される。そのため、Fe基やCo基の非晶質合金は結晶粒が存在しないので本質的に結晶磁気異方性が存在せず、優れた軟磁気特性を示すことが知られている。このため、Fe基やCo基の非晶質合金は電力用変圧器鉄心、チョークコイル、磁気ヘッドや電流センサなどに使用されている。

[0003] ナノ結晶合金は、Co基非晶質合金に匹敵する優れた軟磁気特性とFe基非晶質合金に匹敵する高い飽和磁束密度を示すことが知られており、コモンモードチョークコイル、高周波トランス、パルストランス等の磁心に使用されている。

代表的組成系としては、特許文献1や特許文献2に記載のFe-Cu-(Nb, Ti, Zr

, Hf, Mo, W, Ta) - Si-B系合金やFe-Cu-(Nb, Ti, Zr, Hf, Mo, W, Ta) - B系合金等が知られている。これらのFe基ナノ結晶合金は、通常、液相や気相から急冷して非晶質合金とした後、これを熱処理により微結晶化することにより作製されている。液相から急冷する方法としては単ロール法、双ロール法、遠心急冷法、回転液中紡糸法、アトマイズ法やキャビテーション法等が知られている。また、気相から急冷する方法としては、スパッタ法、蒸着法、イオンプレーティング法等が知られている。Fe基ナノ結晶合金は、これらの方法により作製した非晶質合金を微結晶化したものであって、非晶質合金にみられるような熱的不安定性がほとんどなく、Fe系非晶質合金と同程度の高い飽和磁束密度と低磁歪を有する優れた軟磁気特性を示すことが知られている。更にナノ結晶合金は経時変化が小さく、温度特性にも優れていることが知られている。

[0004] また、特許文献3では上記に示すようなFe基ナノ結晶合金について調べており、例えば、 SiO_2 換算で表面から10nmよりも深い位置で、酸素よりFeの原子濃度が高く、表面から5nmよりも深い位置でCuの原子濃度が極部的に高まった軟磁性薄板が開示されている。

また、特許文献4には、非晶質合金薄帯を加工するための技術として、合金組成にC, P, S元素などを添加して加工性をあげることが記載されている。

[0005] 特許文献1:特公平4-4393号公報

特許文献2:特開平1-242755号公報

特許文献3:特開2002-75718号公報

特許文献4:特開2006-316348号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 非晶質合金薄帯は通常、単ロール法などの超急冷法により製造される。ナノ結晶軟磁性合金は、この非晶質合金薄帯を熱処理して結晶化することにより製造される。量産する場合は、量産性を向上させて材料コストを低減させる必要がある。そのため、製造プロセスは、広幅の非晶質合金薄帯を長時間製造して連続の非晶質合金薄帯を作製し、この連続合金薄帯に切断、打ち抜き、スリットなどの加工を施し、この非

晶質合金薄帯を熱処理してナノ結晶軟磁性合金を作製するという順番で行われている。しかしながら、非晶質合金薄帯を熱処理して作製されるナノ結晶軟磁性合金は脆化するため、加工が困難である。このため、ナノ結晶軟磁性合金用の非晶質合金薄帯は、加工性が良好である必要がある。

上述の通り、量産レベルで製造される非晶質合金薄帯は薄帯が脆化しやすいという課題がある。この原因のひとつとしては、ロール温度の上昇や鑄造雰囲気などの違いにより、薄帯表面の元素濃度分布が変化していることが考えられる。

非晶質合金薄帯が脆化すると、切断、打ち抜き、スリットなどの加工が難しくなり、磁心を製造する際にも問題となる。

また、特許文献4のようにN, C, P元素などを添加することは磁気特性を悪化させることになり、高磁気特性が求められるナノ結晶軟磁性合金の製造への適用が難しい。

したがって、加工性が良好なナノ結晶軟磁性合金用の非晶質合金薄帯の出現が強く望まれている。

また、上記の非晶質合金薄帯を熱処理してナノ結晶化させたナノ結晶軟磁性合金の軟磁気特性は、薄帯製造時の薄帯の熱履歴による影響を受けやすい。

特にナノ結晶材用の広幅の非晶質合金薄帯は、量産時のロール温度上昇により薄帯表面の変質などが起こりやすく、表面の元素濃度分布が量産時の製造条件の違いによって影響を受ける。熱処理を行いナノ結晶化した後の合金表面の元素濃度分布にも影響を与える。この元素分布は磁気特性に影響を与えるため、優れた軟磁気特性を得るにはナノ結晶化熱処理後の合金表面の元素分布を制御することが重要である。

[0007] そこで、本発明は、各種トランス、各種リアクトル・チョークコイル、ノイズ対策部品、レーザ電源や加速器などに用いられるパルスパワー磁性部品、通信用パルストランス、各種モータ磁心、各種発電機、各種磁気センサ、アンテナ磁心、各種電流センサ、磁気シールド等に用いられる、ナノ結晶軟磁性合金用の加工性に優れた非晶質合金薄帯、良好な磁気特性が安定して得られるナノ結晶軟磁性合金、およびそれを用いる磁心を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明ではCuを含むナノ結晶軟磁性合金用の非晶質合金薄帯を製造する際の製造条件を制御することによりCu元素の濃度分布の制御を行い、ナノ結晶軟磁性合金用として好適な加工性に優れた非晶質合金薄帯を実現した。
- [0009] 本発明の非晶質合金薄帯は、合金組成が $\text{Fe}_{100-a-b-c-d} \text{M}_a \text{Si}_b \text{B}_c \text{Cu}_d$ (原子%)で表され、 $0 \leq a \leq 10$ 、 $0 \leq b \leq 20$ 、 $4 \leq c \leq 20$ 、 $0.1 \leq d \leq 3$ 、 $9 \leq a+b+c \leq 35$ および不可避不純物からなる非晶質合金薄帯であり、ここでMはTi、V、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、Wから選ばれる元素を少なくとも1種含むものであり、前記非晶質合金薄帯の表面側に最表面部よりも高い濃度でCuが偏析しているCu偏析部が存在し、そのCu偏析部でのCu濃度の最大値が4原子%以下であることを特徴とする。このCu偏析部の特徴は薄帯の両面で観察される。Cu偏析部はCuの濃度が極部的に高い部分を指し、主に表面から2nmから20nmの深さの範囲で観察される。Cu偏析部のCu濃度の最大値は、薄帯中央部の母相でのCu濃度より概ね高い。
- [0010] 本発明において、Cu偏析部でのCu濃度の最大値が4原子%を超えると、薄帯の加工性が著しく劣化するので、打ち抜き、スリットや切断などの加工が困難となる。このため、Cu濃度の最大値が4原子%以下となるように制御して非晶質合金薄帯を製造する必要がある。このCu濃度分布を制御するためには、非晶質合金薄帯を製造する際の冷却速度(薄帯の温度)を制御する必要がある(詳細は後述する)。このようにして、Cu偏析部でのCu濃度の最大値を4原子%以下とすることで、韌性に優れた非晶質合金薄帯が製造でき、好ましい結果が得られる。
- [0011] また、前記Cu偏析部でのCu濃度の最大値が薄帯表面から500nmの位置のCu濃度よりも高く、前記Cu偏析部より表面側の位置にSiの偏析部が存在する非晶質合金薄帯は、絶縁性に優れたSi酸化物が表面に存在し、そのため、磁心に使用した場合には層間絶縁抵抗が高まり優れた高周波磁気特性を実現させることが可能である。Cu濃度は薄帯の表面から500nmの位置でほぼ合金組成のCu量と同じになる。つまり薄帯の表面から500nmの位置では母相のナノ結晶層が存在している。また、Si偏析部が存在する位置よりも表面側の浅い位置にFe濃度が最小値となる領域を存在させることにより、絶縁性が更に向上する。

[0012] 具体的な製造方法は、前記の組成の溶湯を単ロール法等の超急冷技術によって、一旦アモルファス相を主相とする合金を作製後、これを加工し、熱処理を施し平均粒径が50nm以下の極微結晶組織を形成することによって得られる。単ロール法等の急冷技術による薄帯の作製および熱処理では、Ar、He、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素の雰囲気中や大気中あるいは減圧下の酸素濃度をコントロールする。本発明非晶質合金薄帯を実現するためには、単ロール法などの液体急冷法によりCuを含む非晶質合金薄帯を作製する際、製造時のロール上の薄帯温度を制御することが重要である。広幅の非晶質合金薄帯を製造する場合、非晶質合金薄帯は冷却ロールに固化した後も密着して冷却される。このロール上の非晶質合金薄帯の熱履歴が、合金薄帯表面のCu濃度分布に大きな影響を与え、熱処理後の表面のマイクロ組織や磁気特性に影響を与えることが判明した。

Cuを含む本発明の非晶質合金薄帯は、薄帯製造の際、出湯位置からロール周方向で250mmの位置での合金薄帯の温度が200°C以上400°C以下の条件で製造する。250mmの位置の合金薄帯温度が200°C未満ではCu偏析部とCu濃度の少ない領域が十分形成されないため、熱処理後表面に粗大な結晶が形成しやすくなる。400°Cを超えると、熱処理前の段階で非晶質合金薄帯が脆化しやすくなるため、好ましくない。

また、本発明非晶質合金薄帯製造の際に、薄帯がロールに密着している付近のガス中に5%以上の酸素が含まれる雰囲気の下で製造することによりCu偏析部より表面側の浅い位置のSiの濃度ピークを制御でき、薄帯表面におけるSiO₂系の酸化皮膜の厚さが制御できる。これにより絶縁性が向上し、積層磁心や巻磁心とした場合の高周波磁気特性が改善される。本発明ナノ結晶軟磁性合金において合金表面から12nmの位置の酸素濃度(原子%)がFe濃度(原子%)よりも高い場合、表面の絶縁がよりやぶれにくく、巻磁心や積層磁心として使用した場合に、高周波特性の劣化やばらつきを抑制できる。

[0013] また本発明では、所定の合金組成からなる非晶質合金薄帯を熱処理によりナノ結晶化した時に、結晶化後のナノ結晶軟磁性合金の表面近傍での元素の偏析を制御することにより、優れた軟磁気特性を示し、そして特性のばらつきが小さいナノ結晶軟

磁性合金、並びにこのナノ結晶軟磁性合金を用いる磁心も実現した。

- [0014] 本発明のナノ結晶軟磁性合金は、Cu元素を含み、平均粒径が50nm以下の結晶粒が少なくとも一部に存在するナノ結晶軟磁性合金であって、前記合金の表面から2nmよりも深い位置にCu元素が偏析するCu偏析部が存在し、前記Cu偏析部のCu濃度の最大値が6原子%以下であることを特徴とする。

この際、合金の表面から12nmの位置の酸素濃度がFe濃度よりも高いことが好ましい。

- [0015] Cuを含む非晶質合金薄帯を熱処理してナノ結晶化させる際に、表面のCu濃度を制御することにより、熱処理の際に合金薄帯表面に形成する結晶粒の粗大化を抑制し、微細化することで軟磁気特性の劣化を防ぐことができる。このため、粗大結晶粒の形成による軟磁気特性の劣化を抑制することができる。熱処理前の非晶質合金薄帯にCu偏析部がないと、粗大な結晶粒が形成しやすく適正な熱処理条件の範囲が狭まり、軟磁気特性が劣化し易くなる。ただし、Cu濃度が高すぎると鉄損が増加してしまい、磁気特性が低下する。

このCu元素の偏析と併せて合金の表面から12nmの位置の酸素濃度がFe濃度よりも高くなるように制御することが好ましい。Cu元素の偏析と合金の表面から12nmの位置の酸素濃度がFe濃度よりも高くなる元素分布があることで、鉄損が改善される相乗効果が得られる。

- [0016] 前記Cu偏析部より深い位置に母相よりもCu濃度の低い領域が存在し、この位置でのCu濃度の最小値は母相のCu濃度の40%未満であることが好ましい。ここで元素の母相での濃度とは、薄帯表面から500nm以上深い場所で測定される各元素の平均的な濃度を指すものとする。

また、前記Cu偏析部のCu濃度の最大値が母相のCu濃度の2倍以上であることが好ましい。

- [0017] 特に、Cu偏析部のCu濃度の最大値が母相のCu濃度の2倍以上であり、Cu偏析部よりも深い位置に存在するCu濃度の最小値が母相のCu濃度の40%未満となるように熱処理を行うと、熱処理時に粗大な結晶粒の形成を抑制でき、軟磁気特性が劣化しにくくなるため、より好ましい結果が得られる。

[0018] 本発明における非晶質合金薄帯、ナノ結晶軟磁性合金の合金組成について説明する。本発明の非晶質合金薄帯は、合金組成が $\text{Fe}_{100-a-b-c-d} \text{M}_a \text{Si}_b \text{B}_c \text{Cu}_d$ (原子%)で表され、 $0 \leq a \leq 10$ 、 $0 \leq b \leq 20$ 、 $4 \leq c \leq 20$ 、 $0.1 \leq d \leq 3$ 、 $9 \leq a+b+c \leq 35$ および不可避不純物からなる非晶質合金薄帯でFeは必須の元素である。

MはTi、V、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、Wから選ばれる元素を少なくとも1種含むものであり、非晶質化を助ける効果と熱処理により結晶化する際に結晶粒を微細化する効果を有する。また、Ti、Nb、Taなどの元素は耐蝕性を向上する効果も有している。

M量aは10原子%以下である必要がある。これはM量aが10原子%を超えると磁束密度の著しい低下を招くためである。但し、M量aが0原子%でも非晶質合金薄帯は得られ、Cu偏析部のCu濃度の最大値を下げればM元素を含むものと同様に加工性は向上する。Siは非晶質化を助ける効果があり、ナノ結晶軟磁性材料においては軟磁気特性を向上させたり磁歪を低減させたりする効果を有する。また、表面に酸化物の形で偏析することにより、耐環境性を改善したり、磁心に使用する場合の層間絶縁性を向上したりする効果がある。

Si量bは20原子%以下である必要がある。これはSi量が20原子%を超えると飽和磁束密度の著しい低下を招き好ましくないためである。特に好ましいSi量bの範囲は $8 \leq b \leq 17$ であり、優れた軟磁気特性が得られる。但し、Si量bが0原子%でも非晶質合金薄帯は得られ、Cu偏析部のCu濃度の最大値を下げればM元素を含むものと同様に加工性は向上する。

Bは非晶質形成能を高める元素であり、B量cは4原子%以上20原子%以下である必要がある。これは、B量cが4原子%未満では非晶質形成が困難となって好ましくなく、20原子%を超えると飽和磁束密度の著しい低下を招くためである。特に好ましいB量cの範囲は $5 \leq c \leq 10$ であり、ナノ結晶化後に特に優れた軟磁気特性が得られ、磁歪も比較的低くすることができる。

Cuはナノ結晶化の際に結晶粒を微細化・結晶粒組織を均一化する効果を有する。Cuが0.1原子%未満であるとその効果が不十分である。一方、Cu量dは3原子%以下である必要がある。これは、Cu量dが3原子%を超えると連続的な非晶質合金薄帯製造が困難となるためである。特に好ましいCu量dの範囲は $0.4 \leq d \leq 2$ 、さらには0

. $5 \leq d \leq 1.5$ であり、この範囲で非晶質合金薄帯製造が容易でかつナノ結晶化後のナノ結晶合金において特に優れた軟磁気特性を実現できる。

M量a、Si量b、B量cの総和 $a+b+c$ は $9 \leq a+b+c \leq 35$ である必要がある。これは、M量a、Si量b、B量cの総和 $a+b+c$ が9原子%未満では非晶質化が困難であり、35原子%を超えると飽和磁束密度の著しい低下を招くためである。

[0019] 本発明の非晶質合金の不可避不純物としてはN、O、Sなどがあり、これらの元素を微量含む場合もちろんのこと、本発明に含まれる。

[0020] 本発明の非晶質合金薄帯においてFe量の50%以下をCo、Niから選ばれた少なくとも1種の元素で置換することができる。Co、NiをFeと置換することにより、ナノ結晶軟磁性材料の誘導磁気異方性を制御することが可能である。また、Coの場合は飽和磁束密度を向上する効果も有する。

[0021] 本発明の非晶質合金薄帯およびナノ結晶軟磁性合金においては、SiとBの総量の50%以下をC、Al、P、Ga、Geから選ばれた少なくとも1種の元素で置換することができる。これらの元素を置換することにより、熱処理してナノ結晶化させたナノ結晶軟磁性合金の磁歪や磁気特性を調整することができる。Pは非晶質形成元素であり、非晶質化を助ける働きもある。

Mの50%以下をCr、Mn、Zn、As、Se、Sb、Sn、In、Cd、Ag、Bi、Mg、Sc、Re、Au、白金族元素、Y、希土類元素から選ばれた少なくとも1種の元素で置換することができる。

[0022] 本発明のナノ結晶軟磁性合金において均質な微細組織を得るためには、原材料を溶解後、液体急冷法によって合金薄帯を作製した時点でアモルファス相を主相とする組織が得られることが重要である。本発明では、液体急冷法によって作製されたアモルファス合金薄帯中に結晶粒が存在してもよいが、できる限りアモルファス単相であることが望ましい。

その後、結晶化温度以上の温度領域まで加熱し熱処理を施し、結晶粒径50nm以下の体心立方構造の結晶粒が非晶質母相中に分散した組織とする。ナノ結晶粒相が体積分率で50%以上を占めることにより、軟磁性を更に改善させることや磁歪の低減が図れる。

結晶粒の体積比は、線分法により求められる。すなわち結晶粒の体積比は、顕微鏡組織写真中に任意の直線を想定しそのテストラインの長さを L_t 、結晶相により占められる線の長さ L_c を測定し、結晶粒により占められる線の長さの割合 L_c/L_t を求めることにより得られる。熱処理後の合金中に存在する結晶粒の結晶粒径は、50nm以下が望ましい。これは、結晶粒径が50nmを超えると軟磁気特性の著しい劣化が起こり好ましくないためである。特に好ましい結晶粒径は5nm～20nmであり、特に優れた軟磁性が得られる。

[0023] 本発明のナノ結晶軟磁性合金は、前記組成の溶湯を単ロール法等の超急冷技術によって、一旦アモルファス相を主相とする合金を作製後、これを必要により機械加工し、熱処理を施して平均粒径が50nm以下の極微結晶組織を形成することによって得られる。単ロール法等の急冷技術による薄帯の作製および熱処理では、Ar、He、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素の雰囲気中や大気中あるいは減圧下の酸素濃度をコントロールする。

[0024] 本発明の非晶質合金薄帯は、結晶化温度以上で熱処理することで、前述したナノ結晶軟磁性合金となる。この熱処理を磁界中での熱処理とすることにより、誘導磁気異方性によってナノ結晶軟磁性合金の軟磁気特性が改善される。誘導磁気異方性を付与する磁界中での熱処理は、熱処理中の一部の期間あるいは全期間磁界を印加しながら熱処理を行う。印加する磁界は、直流、交流、繰り返しのパルス磁界のいずれでもよい。印加磁界は、合金が磁氣的に飽和する程度以上の強さとする、好ましい結果が得られる。磁界中での熱処理により角形性の良好なB-Hループや直線性の良いB-Hループの材料が得られる。回転磁界中熱処理により軟磁気特性を改善することもできる。熱処理は大気中、真空中、Ar、窒素等の不活性ガス中で行うことができるが、特に不活性ガス中で行うことが望ましい。熱処理は、通常350°Cから650°Cの範囲で行う。一定温度で保持する時間は量産性の観点から通常は24時間以下であり、好ましくは4時間以下である。特に望ましくは1時間以下である。熱処理の平均昇温速度は0.1°C/minから10000°C/minが好ましく、より好ましくは100°C/min以上であり、低保磁力を得ることができる。熱処理は1段処理でなく、多段処理、複数回処理を行ってもよい。さらに、合金に直接電流を流してジュール熱によつ

て熱処理を施す、或いは高周波励磁して発熱させて熱処理を施すこともできる。また、応力下で熱処理して誘導磁気異方性を付与し、B-Hループ形状を制御することも可能である。

[0025] 本発明のナノ結晶軟磁性合金は、必要に応じて SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 等の粉末あるいは膜で合金薄帯表面を被覆する化成処理により表面処理して絶縁層を形成させる、或いはアノード酸化処理により表面に酸化物絶縁層を形成させて層間絶縁を行う等の処理により、更に絶縁性を高めることができる。これは特に高周波励磁される場合において層間を渡る渦電流をより一層低減させ、高周波における磁心損失を更に改善する効果がある。表面状態が良好でかつ広幅の薄帯から構成された磁心に層間絶縁を適用すると更に著しい高周波磁気特性改善効果が得られる。更に、本発明合金から磁心を作製する際に必要に応じて含浸やコーティング等を行うことも可能である。本発明合金は高周波の用途として特にパルス状電流が流れるような応用品に最も性能を発揮するが、センサや低周波の磁性部品の用途にも使用可能である。特に、磁気飽和が問題となる用途において優れた特性を発揮可能で、ハイパワーのパワーエレクトロニクスの用途に特に適している。

[0026] 更に本発明のナノ結晶軟磁性合金は粉末状にしても優れた特性を得ることができるため、圧粉磁心やノイズ吸収シートなどにも利用できる。

[0027] 前述のナノ結晶軟磁性合金中に形成する微結晶粒は主にFeを主体とする体心立方構造(bcc)の結晶相であり、Co、Ni、Si、B、GeやZr等が固溶してもよい。また、規則格子を含んでもよい。前記結晶相以外の残部は主にアモルファス相であるが、実質的に結晶相だけからなる合金も本発明に含まれる。また、Cuを含む面心立方構造の相(fcc相)が存在してもよい。

アモルファス母相中にナノスケールのbcc結晶粒が分散した組織の合金は、抵抗率が高く、結晶粒成長が抑制され、高周波の磁気特性が改善されるためより好ましい結果が得られる。

本発明のナノ結晶軟磁性合金においては、一部に化合物相を含んでもよいが、化合物相が存在しない場合には、より低い保磁力、低い磁心損失を示すことができる。

[0028] このナノ結晶軟磁性合金を用いる磁心も本発明に属する。本発明磁心は主として

巻磁心や積層磁心で使用されるが、粉碎して粉末とし圧粉磁心や樹脂との複合シート・複合磁心としても使用できる。本発明の磁心は優れた軟磁気特性を示すナノ結晶軟磁性合金から構成されているため、磁心の低損失化や小型化などが可能である。

発明の効果

[0029] 本発明の非晶質合金薄帯は、薄帯表面から2nmよりも深い位置にCu偏析部が存在し、そのCu偏析部でのCu濃度の最大値が4原子%以下とするように製造されているので、靱性に優れた非晶質合金薄帯を得ることができる。これにより、ナノ結晶化前に打ち抜き、スリットや切断加工が容易となり、熱処理前の靱性に優れた状態で加工ができる。そのため、ナノ結晶軟磁性合金からなる磁心を加工しなくても済み、磁心の形状を自由に設定できるようになる。

また、本発明のナノ結晶軟磁性合金は、Cu元素の偏析や酸素の偏析を制御することで、特性のばらつきが少ない優れた軟磁気特性を示すものが得られる。

図面の簡単な説明

[0030] [図1]本発明に係わる非晶質合金薄帯の自由面(自由凝固した面)の表面から内部に向かってGDOESにより測定した元素の濃度分布を測定した結果を示した図である。

[図2]本発明に係わる非晶質合金薄帯の自由面(自由凝固した面)の表面から内部に向かって表面から100nmの範囲のFe, Si, O, Cuの濃度分布をGDOESにより測定した測定結果の一例を拡大した図である。

[図3]本発明に係わるナノ結晶軟磁性合金の自由面側の表面から内部に向かってGDOESにより測定したFe, Si, O, Cuの表面から深さ方向の濃度分布の一例を示した図である。

[図4]図3(表面からの深さが0~100nmの範囲)を拡大した図である。

[図5]本発明に係わるナノ結晶軟磁性合金の自由面側の表面から内部に向かってGDOESにより測定したFe, Si, O, Cuの表面から深さ方向の濃度分布の一例を示した図である。

[図6]図5(表面からの深さが0~100nmの範囲)を拡大した図である。

発明を実施するための最良の形態

[0031] 以下に本発明を実施例によって具体的に説明するが、これら実施例により本発明が限定されるものではない。

[0032] (実施例1)

原子%でFe_{bal.} Cu_{0.98} Nb_{3.1} Si_{13.4} B_{9.3}の合金組成で幅50mm厚さ19 μ mの非晶質合金薄帯を作製した。Cu-Be系の銅合金製のロールを用いて、酸素濃度20%の雰囲気中で作製した。出湯位置(ノズル位置)から250mmの位置での合金薄帯の温度を放射温度計により測定しながら、270°Cの温度になるよう冷却水量と水温を調整して作製した。作製した非晶質合金薄帯のX線回折を自由面側とロール面側で行った結果、非晶質合金特有のハローパターンであり非晶質単相であることが確認された。また、作製した非晶質合金を切断し加工性を調査した結果、割れが発生せず、加工性に優れていることが確認された。

作製した合金薄帯の自由面(自由凝固した面)の表面から内部に向かって元素の濃度分布をグロー放電発光分光分析[GDOES(Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy)]により測定した。深さ500nmまでFe, Si, B, Nb, Cuを分析して得られた結果を図1に示す。また図2に、同じ試料の表面から100nmの範囲のFe, Si, O, Cuの濃度分布を拡大して示す。合金の表面はSiとOが多く、SiO₂などの酸化物が主として形成されていた。表面から7.4nmの位置でCu偏析部のCu濃度が最大値となっているところのCu濃度は1.7原子%程度あり、更にそれより深い表面から18.2nmの位置にCu濃度の低い領域が存在していた。この領域のCu濃度は表面から500nmの位置のCu濃度よりも低かった。ロール面側も同様のGDOESによる分析を行った結果、類似した濃度依存性を示すことが確認された。

次に、この合金薄帯を外径38mm、内径30mmに巻き回して巻磁心を作製した。この巻磁心の一部を切断加工したところ、割れも発生せず、綺麗な切断面を持つ巻磁心が得られた。露点が-61°Cの窒素ガス雰囲気中で、550°Cで1時間保持して、熱処理を行った。この巻磁心の磁気特性は、800A/mにおける磁束密度B₈₀₀が1.24T、保磁力H_cが0.35A/m、最大比透磁率 μ_m が1100000、1kHzにおける比初透磁率が129000であった。熱処理後の合金のX線回折を行った結果、体心立方(bcc)構造のFe-Si結晶相が形成していることが確認された。TEMによる組織観察の

結果、合金表面に大きな結晶は存在せず、粒径約12nmのbccFe-Si結晶粒がアモルファス母相中に形成していることが確認された。次に、熱処理後の合金薄帯について同様にGDOESによる分析を行った。合金の表面にはSiとOが多く、 SiO_2 などの酸化物が主として形成されていた。表面から15.6nmの位置にCu偏析部が存在していた。Cu偏析部は6原子%程度あり、熱処理前よりもCu濃度の最大値が大きくなった。本発明の非晶質合金薄帯は、韌性に優れており、熱処理によりナノ結晶化を行った後のナノ結晶合金の磁気特性も優れていた。

[0033] 比較のために、アルゴンガス雰囲気中でCu-Cr系の銅合金製のロールを用いて同組成の合金薄帯を作製した。出湯位置(ノズル位置)から250mmの位置での合金薄帯の温度を放射温度計により測定しながら、 350°C の温度になるよう調整して作製した。作製した非晶質合金薄帯のX線回折を自由面側とロール面側で行った結果、非晶質合金特有のハローパターンが認められ、非晶質相が形成されていることが確認された。作製した合金薄帯を切断したが、割れが発生して加工性に劣ることが確認された。作製した合金薄帯の自由面(自由凝固した面)の表面から内部に向かって元素の濃度分布をGDOESにより測定した。表面から14.2nmの位置でCu偏析部のCu濃度が最大値になった。このときのCu濃度の最大値は4.5原子%程度あり、Cuの高濃度の偏析が加工性の劣化の原因であると考えられる。

また、非晶質合金薄帯を酸素濃度20%の雰囲気中でCu-Be系の銅合金製のロールを用いて、出湯位置(ノズル位置)から250mmの位置での合金薄帯の温度を放射温度計により測定しながら、 420°C の温度になるよう冷却水量と水温を調整して非晶質合金薄帯を作製した。作製した合金薄帯を切断したところ、上記と同様に割れが発生し加工性に劣ることが確認された。作製した合金薄帯の自由面(自由凝固した面)の表面から内部に向かって元素の濃度分布をGDOESにより測定したところ、Cu偏析部の濃度の最高値は4原子%を超えた値であることが確認された。

[0034] (実施例2)

実施例1で得た非晶質合金薄帯を外径38mm、内径30mmに巻き回して巻磁心を作製し、露点が -61°C の窒素ガス雰囲気中で、 550°C で1時間保持して、熱処理を行い、これにより本発明のナノ結晶合金からなる巻磁心を得た。この巻磁心の磁気特

性は800A/mにおける磁束密度 B_{800} が1.24T、保磁力 H_c が0.35A/m、最大比透磁率 μ_m が1100000、1kHzにおける比初透磁率が129000である。

熱処理後の合金のX線回折を行った結果、体心立方(bcc)構造のFe-Si結晶相が形成していることが確認された。TEMによる組織観察の結果、合金表面に大きな結晶は存在せず、粒径約12nmのbccFe-Si結晶粒がアモルファス母相中に形成していることが確認された。

また、熱処理後の合金薄帯について同様にGDOESによる分析を行った。自由面側の表面から内部に向かってGDOESにより測定したFe, Si, O, Cuの表面から深さ方向の濃度分布を図3に示す。また、図4に、同じ試料の表面から100nmの範囲のFe, Si, O, Cuの濃度分布を拡大して示す。合金の表面はSiとOが多く、 SiO_2 などの酸化物が主として形成されていた。表面から15.6nmの位置にCu偏析部のCu濃度が最大となる部分が存在していた。Cu濃度の最大値は6原子%程度あり、熱処理前よりもこの最大値は大きくなっていった。更にそれより深い位置にCu濃度の低い領域が存在し、この領域のCu濃度は低下していた。この最小のCu濃度は0.07原子%であり、表面から500nmの位置のCu濃度(1.1原子%)の40%未満であった。このCu濃度が最小となる領域は、表面から36nmの位置であった。表面から12nmの位置のO濃度は44.6原子%、Fe濃度は3.4原子%であり、O濃度はFe濃度より高かった。12nmの位置のFe濃度が低いと表面に形成されるSi酸化物層の絶縁性が高くなるため、高周波磁気特性が向上したり、ばらつきを低減できたりして、好ましい。また、ロール面側も同様のGDOESによる分析を行った結果、類似した濃度依存性を示すことが確認された。

[0035] (実施例3)

原子%でFe_{bal.} Cu_{0.95} Nb_{3.0} Si_{15.5} B_{6.8}の合金組成であって、幅25mm厚さ18 μ mの非晶質合金薄帯を作製した。Cu-Be系の銅合金製のロールを用いて、酸素濃度21%の雰囲気中で作製した。出湯位置(ノズル位置)から250mmの位置での合金薄帯の温度を放射温度計により測定しながら、250°Cの温度になるよう冷却水量と水温を調整して作製した。作製した非晶質合金薄帯のX線回折を自由面側とロール面側で行った結果、非晶質合金特有のハローパターンであり非晶質単相であることが

確認された。作製した合金薄帯のロール面(ロールと接触した面)の表面から内部に向かって元素の濃度分布をGDOESにより測定した結果、実施例1と同様に表面から8nmの位置でCu偏析部のCu濃度が最大値になっていた。Cu濃度の最大値は1.9原子%程度あり、更にそれより深い表面から19.3nmの位置にCu濃度の低い領域が存在することが確認された。この合金薄帯からリング状の試料を打ち抜き加工により作製した。本発明の非晶質合金薄帯は韌性に優れているため割れなどは発生せず打ち抜くことが可能であった。

[0036] (実施例4)

実施例2で得た非晶質合金薄帯のリング状の合金試料を、露点が -70°C のアルゴンガス雰囲気中で 550°C 1時間の熱処理を行い、本発明ナノ結晶軟磁性合金磁心を作製し、このリング試料を重ねてフェノール樹脂製のコアケースに入れ、磁気特性を測定した。 B_{800} は1.23T、 H_c は0.4A/m、1kHzにおける比初透磁率 μ_{1k} は168000、100kHzにおける比初透磁率 μ_{100k} は16500、20kHz、0.2Tにおける磁心損失 P_{cm} は2.0W/kgであった。熱処理後の合金薄帯のX線回折およびTEM観察を行った結果、組織の73%が粒径約14nmのbccFe-Si結晶粒からなることが確認された。規則相による回折ピークも確認されたことから規則相が存在していることも確認された。次に作製した磁心に巻線をしてトランスを作製した。損失が低く良好な特性を示すことが確認された。

次にロール面(ロールと接触した面)の表面から内部に向かってCuの濃度分布を深さ500nmまでGDOESにより測定した。図5にCuの濃度分布を示す。また図6に同じ試料の表面から100nmの範囲でのCuの濃度分布を拡大して示す。合金の表面はSiとOが多く、 SiO_2 などの酸化物が主として形成されていた。表面から15.8nmの位置にCu偏析部が存在していた。このときのCu偏析部のCu濃度の最大値は5.0原子%であり、熱処理前よりもCu濃度の最大値は大きかった。更にそれより深い位置にCu濃度の低い領域が存在し、この領域のCu濃度は低下している。最小のCu濃度は0.0152原子%であり、表面から500nmの位置でのCu濃度1.0原子%の40%未満であった。このCu濃度が最小となる領域は、表面から36.7nmの位置であった。表面から12nmの位置のO濃度は42.1原子%、Fe濃度は5.6原子%であり

、O濃度はFe濃度より高かった。

次に作製した磁心に巻線してトランスを作製した。損失が低く良好な特性を示すことが確認された。

[0037] (実施例5)

表1-1及び表1-2に示す組成の非晶質合金薄帯を単ロール法により作製した。Cu-Be系の銅合金製のロールを用いて、酸素濃度20%の雰囲気中で作製した。

本発明例に相当する表1-1では、出湯位置(ノズル位置)から250mmの位置での合金薄帯の温度を放射温度計により測定しながら、その薄帯の温度が270°Cになるよう冷却水量と水温を調整し作製した。作製した非晶質合金薄帯のX線回折を自由面側とロール面側で行った結果、非晶質合金特有のハローパターンであり非晶質単相であることが確認された。また、作製した非晶質合金を切断し加工性を調査した結果、本発明例に相当する表1-1では、割れが発生せず、加工性に優れていることが確認された。

次に、表1-1の非晶質合金薄帯を巻き回して巻磁心とし、露点が-61°Cの窒素ガス雰囲気中で熱処理を行い、本発明のナノ結晶軟磁性合金の磁心を作製した。この磁心の20kHz, 0.2Tにおける鉄損 P_{cm} を測定した。また、熱処理後の合金薄帯のX線回折を行った結果、体心立方構造(bcc)構造のFe-Si結晶相が形成していることが確認された。透過電子顕微鏡(TEM)とX線回折からシェラーの式により平均粒径を見積もった結果、粒径粒径50nmのbccFe-Si結晶粒が形成し、その体積分率は50%以上であることが確認された。次に、熱処理後の合金薄帯について同様にGDOESによる分析を行った。表面からのCu偏析部のCu濃度が最大となる位置とCu濃度、Cu濃度の低い領域の最小値と母相のCu濃度、および表面から12nmの位置の酸素原子%濃度 $CC(O)$ とFe原子%濃度 $CC(Fe)$ の比 $CC(O)/CC(Fe)$ 、鉄損 P_{cm} の測定結果を表2-1に示す。

また比較のために、真空度 1.3×10^{-3} Paの高真空度の雰囲気中で熱処理した場合の測定結果を表2-2に示す。

その結果、本発明のナノ結晶軟磁性合金磁心は優れた磁気特性を示すことが確認された。これに対して、高真空度の雰囲気中で熱処理した試料では鉄損が3.0W/kgよ

り大きくなる傾向が見られた。表面から12nmの位置の酸素原子%濃度がFe原子%濃度よりも大きい場合の方が高周波における鉄損が低くなる傾向があることが確認された。

[0038] [表1-1]

No.	組成 (原子%)	Cu 偏析部の最大値の位置 (nm)	Cu 偏析部の Cu 濃度の最大値 (原子%)	500nm の位置の Cu 濃度 (原子%)	割れ発生
1	Fe _{bal.} Cu _{1.1} Nb _{7.0} B _{9.1}	6.2	1.9	1.1	なし
2	Fe _{bal.} Cu _{1.1} Nb _{3.0} Si _{13.5} B _{9.5}	7.3	1.8	1.1	なし
3	Fe _{bal.} Cu _{0.95} Nb _{3.0} Si _{15.5} B _{6.5}	10.8	1.4	0.9	なし
4	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Mo _{3.0} Si _{13.8} B _{9.1}	7.2	1.5	1.0	なし
5	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Ta _{3.0} Si _{13.8} B _{9.1}	16.5	1.4	1.0	なし
6	Fe _{bal.} Cu _{1.0} W _{4.0} Si _{13.8} B _{9.1}	9.5	1.7	1.0	なし
7	Fe _{bal.} Cu _{0.6} Nb _{3.0} V _{0.5} Si _{13.8} B _{9.1}	8.8	1.9	1.0	なし
8	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Nb _{2.5} Ti _{0.5} Si _{13.5} B _{9.1}	17.1	1.7	1.0	なし
9	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Nb _{2.5} Zr _{0.5} Si _{13.5} B _{9.1}	7.6	1.8	1.0	なし
10	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Nb _{2.5} Hf _{0.5} Si _{13.5} B _{9.1}	8.1	1.8	1.0	なし
11	Fe _{bal.} Co _{5.0} Cu _{1.0} Nb _{3.0} Si _{13.8} B _{9.1}	8.8	1.7	1.0	なし
12	Fe _{bal.} Ni _{5.0} Cu _{1.2} Nb _{3.0} Si _{13.8} B _{9.1}	9.8	2.1	1.2	なし
13	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Mo _{3.1} Si _{13.5} B _{8.8} C _{0.5}	10.4	1.8	1.0	なし
14	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Nb _{3.0} Si _{13.5} B _{9.1} P _{0.5}	11.3	1.6	1.0	なし
15	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Nb _{3.0} Si _{13.5} B _{9.1} Ga _{0.5}	9.8	1.7	1.0	なし
16	Fe _{bal.} Cu _{1.2} Nb _{3.0} Si _{14.5} B _{9.1} Cr _{0.8}	12.2	2.0	1.2	なし
17	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Nb _{3.0} Si _{14.5} B _{9.1} Mn _{0.9}	10.4	1.8	1.0	なし
18	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Nb _{3.0} Si _{14.5} B _{9.1} Zn _{0.01}	8.2	1.8	1.0	なし
19	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Nb _{3.0} Si _{14.5} B _{9.1} As _{0.01}	8.6	1.8	1.0	なし
20	Fe _{bal.} Cu _{0.9} Nb _{3.0} Si _{14.5} B _{9.1} Se _{0.01}	10.8	1.5	0.9	なし
21	Fe _{bal.} Cu _{0.8} Nb _{3.0} Si _{14.5} B _{9.1} Sb _{0.01}	11.7	1.4	0.8	なし
22	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Nb _{3.0} Si _{14.5} B _{9.1} Sn _{0.1}	12.4	1.7	1.0	なし
23	Fe _{bal.} Cu _{0.9} Nb _{3.0} Si _{14.5} B _{9.1} In _{0.01}	9.7	1.6	0.9	なし
24	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Nb _{3.0} Si _{14.5} B _{9.1} Cd _{0.01}	8.9	1.7	1.0	なし
25	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Nb _{3.0} Si _{14.5} B _{9.1} Ag _{0.01}	8.8	1.8	1.0	なし
26	Fe _{bal.} Cu _{0.9} Nb _{3.0} Si _{14.5} B _{9.1} Bi _{0.05}	10.1	1.6	0.9	なし
27	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Nb _{3.0} Si _{14.5} B _{9.1} Mg _{0.01}	10.4	1.7	1.0	なし
28	Fe _{bal.} Cu _{1.1} Nb _{3.0} Si _{14.5} B _{9.1} Sc _{0.05}	11.3	1.8	1.1	なし
29	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Nb _{1.5} Si _{12.5} B _{9.1} Re _{0.05}	12.7	1.7	1.0	なし
30	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Nb _{3.0} Si _{14.5} B _{9.1} Au _{0.1}	9.5	1.7	1.0	なし
31	Fe _{bal.} Cu _{1.1} Nb _{3.0} Si _{14.5} B _{9.1} Pd _{0.1}	13.4	1.8	1.1	なし
32	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Nb _{3.0} Si _{14.5} B _{9.1} Pt _{0.1}	14.2	1.6	1.0	なし
33	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Nb _{3.0} Si _{14.5} B _{9.1} Y _{0.1}	12.1	1.7	1.0	なし
34	Fe _{bal.} Cu _{0.9} Nb _{3.0} Si _{14.5} B _{9.1} Sm _{0.1}	10.8	1.6	0.9	なし

[表1-2]

	No.	組 成 (原子%)	Cu 偏析部の 最大値の 位置 (nm)	Cu 偏析部の Cu 濃度 の最大値 (原子%)	500nm の 位置の Cu 濃度 (原子%)	割れ発生
比 較 例	35	Fe _{bal.} Cu _{1.1} Nb _{3.9} Si _{13.5} B _{9.5}	7.9	<u>4.1</u>	1.1	あり
	36	Fe _{bal.} Cu _{1.4} Nb _{5.0} Si _{15.5} B _{7.2}	14.2	<u>4.4</u>	1.4	あり
	37	Fe _{bal.} Cu _{1.3} Nb _{4.0} Si _{15.6} B _{6.5}	13.2	<u>4.3</u>	1.3	あり
	38	Fe _{bal.} Cu _{1.2} Nb _{4.2} Si _{14.8} B _{6.5} P _{1.5}	11.8	<u>4.1</u>	1.2	あり
	39	Fe _{bal.} Cu _{1.9} Nb _{2.8} Si _{10.8} B _{9.5}	14.3	<u>4.9</u>	1.9	あり
	40	Fe _{bal.} Cu _{1.7} Nb _{3.5} Si _{11.8} B _{9.2}	13.6	<u>4.7</u>	1.7	あり
	41	Fe _{bal.} Cu _{1.7} Nb _{3.1} Si _{11.8} B _{9.2} Ta _{1.0}	12.6	<u>4.6</u>	1.7	あり
	42	Fe _{bal.} Cu _{1.5} Nb _{3.5} Si _{14.9} B _{9.1} Ga _{2.0}	15.5	<u>4.7</u>	1.5	あり

[0039] [表2-1]

No.	組成 (原子%)	Cu 濃度 ピク位置 (nm)	Cu ピク 濃度 (原子%)	Cu 濃度 の最小 値 (原子%)	500nmの 位置の Cu 濃度 (原子%)	CC(0)/ CC(Fe)	P_{cm} (W/ kg)
43	Fe _{bal.} Cu _{1.1} Nb _{7.0} B _{9.1}	13.4	5.9	0.10	1.1	13.0	2.1
44	Fe _{bal.} Cu _{1.1} Nb _{3.0} Si _{13.5} B _{9.5}	12.2	5.8	0.08	1.1	12.8	2.1
45	Fe _{bal.} Cu _{0.95} Nb _{3.0} Si _{15.5} B _{6.5}	11.8	4.8	0.02	0.9	7.3	2.2
46	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Mo _{3.0} Si _{13.8} B _{9.1}	11.5	6.1	0.09	1.0	13.3	2.4
47	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Ta _{3.0} Si _{13.8} B _{9.1}	16.6	6.2	0.08	1.0	7.4	2.3
48	Fe _{bal.} Cu _{1.0} W _{4.0} Si _{13.8} B _{9.1}	12.6	5.9	0.10	1.0	13.4	2.6
49	Fe _{bal.} Cu _{0.6} Nb _{3.0} V _{0.5} Si _{13.8} B _{9.1}	12.3	4.3	0.03	1.0	8.2	2.2
50	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Nb _{2.5} Ti _{0.5} Si _{13.5} B _{9.1}	17.3	5.9	0.04	1.0	6.5	2.8
51	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Nb _{2.5} Zr _{0.5} Si _{13.5} B _{9.1}	12.1	5.8	0.09	1.0	6.8	2.9
52	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Nb _{2.5} Hf _{0.5} Si _{13.5} B _{9.1}	10.5	6.1	0.10	1.0	6.7	2.7
53	Fe _{bal.} Co _{5.0} Cu _{1.0} Nb _{3.0} Si _{13.8} B _{9.1}	10.7	5.5	0.11	1.0	7.3	2.9
54	Fe _{bal.} Ni _{5.0} Cu _{1.2} Nb _{3.0} Si _{13.8} B _{9.1}	12.4	5.4	0.11	1.2	7.4	2.8
55	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Mo _{3.1} Si _{13.5} B _{8.8} C _{0.5}	11.1	5.8	0.07	1.0	13.2	2.6
56	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Nb _{3.0} Si _{13.5} B _{9.1} P _{0.5}	11.6	5.7	0.08	1.0	7.9	2.2
57	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Nb _{3.0} Si _{13.5} B _{9.1} Ga _{0.5}	10.4	5.9	0.05	1.0	8.8	2.1
58	Fe _{bal.} Cu _{1.2} Nb _{3.0} Si _{14.5} B _{9.1} Cr _{0.8}	12.8	6.2	0.08	1.2	6.2	2.3
59	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Nb _{3.0} Si _{14.5} B _{9.1} Mn _{0.9}	13.0	6.0	0.06	1.0	9.9	2.3
60	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Nb _{3.0} Si _{14.5} B _{9.1} Zn _{0.01}	12.5	5.9	0.01	1.0	8.2	2.2
61	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Nb _{3.0} Si _{14.5} B _{9.1} As _{0.01}	12.2	5.9	0.02	1.0	8.8	2.4
62	Fe _{bal.} Cu _{0.9} Nb _{3.0} Si _{14.5} B _{9.1} Se _{0.01}	12.3	5.7	0.03	0.9	9.2	2.4
63	Fe _{bal.} Cu _{0.8} Nb _{3.0} Si _{14.5} B _{9.1} Sb _{0.01}	12.1	5.6	0.02	0.8	9.1	2.3
64	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Nb _{3.0} Si _{14.5} B _{9.1} Sn _{0.1}	12.4	5.7	0.08	1.0	7.9	2.1
65	Fe _{bal.} Cu _{0.9} Nb _{3.0} Si _{14.5} B _{9.1} In _{0.01}	12.2	5.7	0.07	0.9	7.8	2.4
66	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Nb _{3.0} Si _{14.5} B _{9.1} Cd _{0.01}	12.0	5.8	0.09	1.0	8.2	2.6
67	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Nb _{3.0} Si _{14.5} B _{9.1} Ag _{0.01}	12.3	5.9	0.10	1.0	8.9	2.2
68	Fe _{bal.} Cu _{0.9} Nb _{3.0} Si _{14.5} B _{9.1} Bi _{0.05}	12.2	5.7	0.08	0.9	8.3	2.3
69	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Nb _{3.0} Si _{14.5} B _{9.1} Mg _{0.01}	12.4	5.9	0.07	1.0	7.9	2.2
70	Fe _{bal.} Cu _{1.1} Nb _{3.0} Si _{14.5} B _{9.1} Sc _{0.05}	12.1	6.3	0.07	1.1	7.9	2.1
71	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Nb _{1.5} Si _{12.5} B _{9.1} Re _{0.05}	13.0	6.0	0.09	1.0	11.8	2.0
72	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Nb _{3.0} Si _{14.5} B _{9.1} Au _{0.1}	12.0	5.9	0.10	1.0	8.9	2.0
73	Fe _{bal.} Cu _{1.1} Nb _{3.0} Si _{14.5} B _{9.1} Pd _{0.1}	13.6	6.2	0.11	1.1	7.9	2.1
74	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Nb _{3.0} Si _{14.5} B _{9.1} Pt _{0.1}	14.3	5.8	0.08	1.0	7.8	2.2
75	Fe _{bal.} Cu _{1.0} Nb _{3.0} Si _{14.5} B _{9.1} Y _{0.1}	12.5	5.9	0.06	1.0	12.7	2.4
76	Fe _{bal.} Cu _{0.9} Nb _{3.0} Si _{14.5} B _{9.1} Sm _{0.1}	11.2	5.7	0.07	0.9	12.7	2.8

[表2-2]

	No.	組成 (原子%)	Cu 濃度 ピク位 置 (nm)	Cu ピク 濃度 (原子%)	Cu 濃度 の最小 値 (原子%)	500nmの 位置の Cu 濃度 (原子%)	CC(0)/ CC(Fe)	P_{cm} (W/ kg)
比較 例	77	Fe _{bal} Cu _{1.1} Nb _{3.0} Si _{13.5} B _{9.5}	14.2	6.4	0.08	1.5	0.92	3.4
	78	Fe _{bal} Cu _{1.0} Nb _{3.0} Si _{15.1} B _{6.8}	14.3	6.4	0.08	1.4	0.88	3.2
	79	Fe _{bal} Cu _{1.1} Nb _{3.5} Si _{15.5} B _{6.7}	13.5	6.3	0.07	1.3	0.79	3.3
	80	Fe _{bal} Cu _{1.2} Nb _{3.8} Si _{14.8} B _{6.6} P _{1.1}	12.2	6.2	0.06	1.2	0.91	3.2
	81	Fe _{bal} Cu _{1.9} Nb _{2.8} Si _{11.8} B _{9.2}	14.4	6.7	0.05	1.9	0.88	3.8
	82	Fe _{bal} Cu _{1.7} Nb _{3.5} Si _{12.8} B _{8.8}	13.8	6.6	0.06	1.7	0.94	3.5
	83	Fe _{bal} Cu _{1.7} Nb _{3.1} Si _{11.8} B _{9.2} Ta _{0.5}	15.7	6.5	0.06	1.7	0.95	3.6
	84	Fe _{bal} Cu _{1.4} Nb _{3.5} Si _{14.8} B _{9.1} Ga _{1.0}	14.8	6.4	0.07	1.5	0.86	3.5

[0040] (実施例6)

表1-1に示す合金組成の非晶質合金薄帯から金型によりリング状の試料を打ち抜き、きれいに試料が打ち抜けるか否かによって靱性を調査した。表面からのCu偏析部とCu濃度と母相のCu濃度を表1-1に併記する。Cu偏析部のCu濃度が4原子%以下の非晶質合金薄帯は、靱性に優れており、打ち抜きなどの加工が可能であった。これに対して、表1-2に示される通り、Cu偏析部のCu濃度が4原子%を超える非晶質合金薄帯は打ち抜きの際に割れが発生した。

産業上の利用可能性

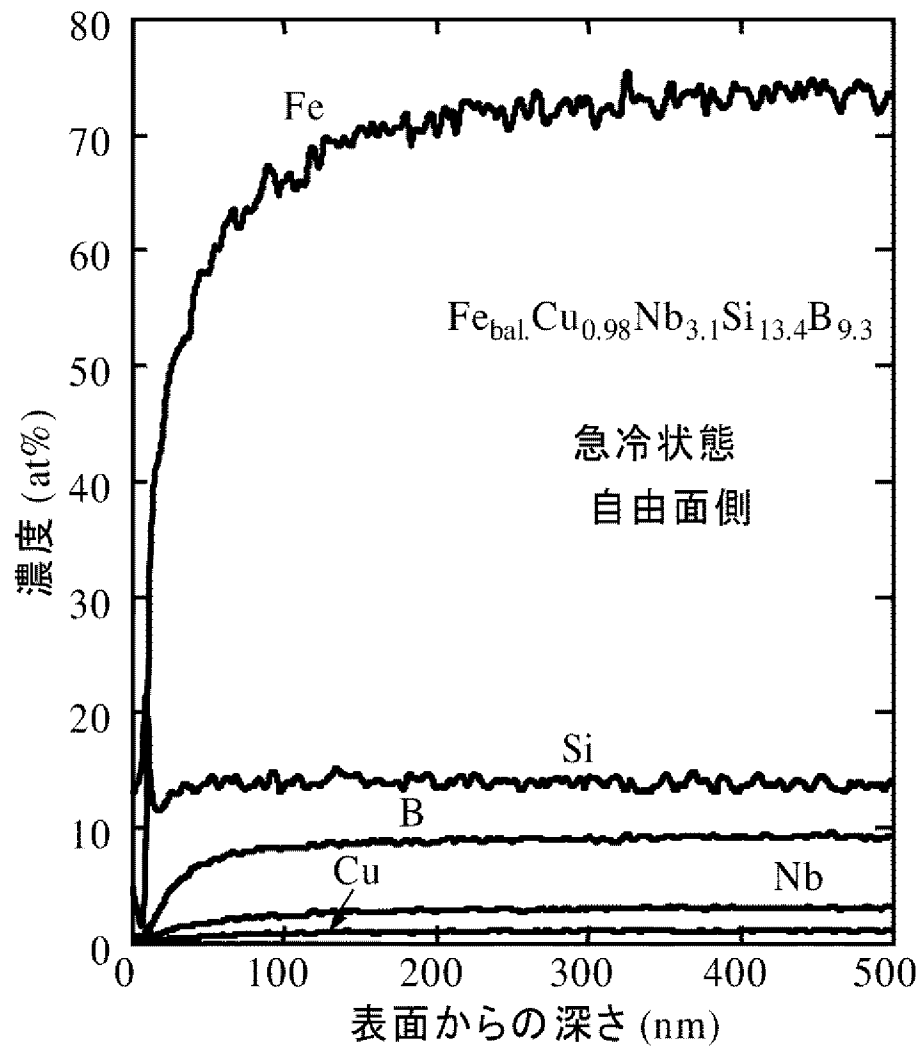
[0041] 本発明は、各種トランス、各種リアクトル・チョークコイル、ノイズ対策部品、レーザ電源や加速器などに用いられるパルスパワー磁性部品、通信用パルストランス、各種モータ磁心、各種発電機、各種磁気センサ、アンテナ磁心、各種電流センサ、磁気シールド等に用いられるナノ結晶軟磁性合金用の加工性に優れた非晶質合金薄帯、優れた磁気特性を示すナノ結晶軟磁性合金、並びに該ナノ結晶軟磁性合金を用いる磁心として利用できる。

請求の範囲

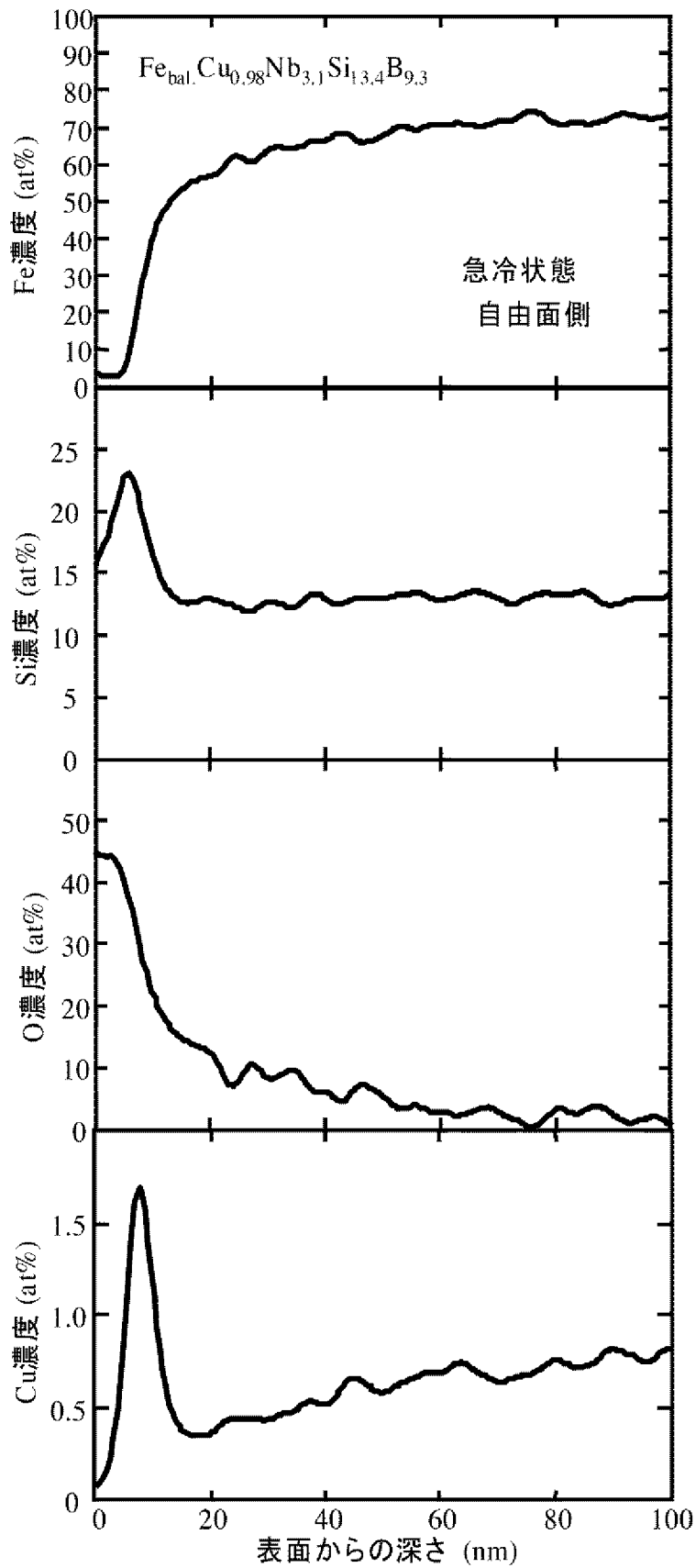
- [1] 合金組成が $\text{Fe}_{100-a-b-c-d} \text{M}_a \text{Si}_b \text{B}_c \text{Cu}_d$ (原子%)で表され、 $0 \leq a \leq 10$ 、 $0 \leq b \leq 20$ 、 $4 \leq c \leq 20$ 、 $0.1 \leq d \leq 3$ 、 $9 \leq a+b+c \leq 35$ および不可避不純物からなる非晶質合金薄帯であつて、ここでMはTi、V、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、Wから選ばれる元素を少なくとも1種含むものであり、該非晶質合金薄帯の表面側に最表面部よりも高い濃度でCuが偏析しているCu偏析部が存在し、そのCu偏析部でのCu濃度の最大値が4原子%以下である、上記非晶質合金薄帯。
- [2] 前記Cu偏析部でのCu濃度の最大値が前記薄帯表面から500nmの位置のCu濃度よりも高く、前記Cu偏析部より表面側の位置にSiの偏析部が存在する、請求項1に記載の非晶質合金薄帯。
- [3] 熱処理を施してナノ結晶化させた、請求項1又は2に記載の非晶質合金薄帯を含んでなる、ナノ結晶軟磁性合金。
- [4] 請求項3に記載のナノ結晶軟磁性合金を含んでなる、磁心。
- [5] Cu元素を含み平均粒径が50nm以下の結晶粒が少なくとも一部に存在するナノ結晶軟磁性合金であつて、該合金の表面から2nmよりも深い位置にCu元素が偏析するCu偏析部が存在し、該Cu偏析部のCu濃度の最大値が6原子%以下である、上記ナノ結晶軟磁性合金。
- [6] 前記合金の表面から12nmの位置の酸素濃度がFe濃度よりも高い、請求項6に記載のナノ結晶軟磁性合金。
- [7] 前記Cu偏析部より深い位置に、母相よりもCu濃度が低い領域が存在し、この位置でのCu濃度の最小値が母相のCu濃度の40%未満である、請求項5に記載のナノ結晶軟磁性合金。
- [8] 前記Cu偏析部のCu濃度の最大値が母相のCu濃度の2倍以上である、請求項5乃至請求項7に記載のナノ結晶軟磁性合金。
- [9] 合金組成が $\text{Fe}_{100-a-b-c-d} \text{M}_a \text{Si}_b \text{B}_c \text{Cu}_d$ (原子%)で表され、 $0 \leq a \leq 10$ 、 $0 \leq b \leq 20$ 、 $4 \leq c \leq 20$ 、 $0 < d \leq 3$ 、 $9 \leq a+b+c \leq 35$ および不可避不純物からなる非晶質合金であり、ここでMはTi、V、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、Wから選ばれる元素を少なくとも1種含むものである、請求項5乃至8に記載のナノ結晶軟磁性合金。

[10] 請求項5乃至9に記載のナノ結晶軟磁性合金を含んでなる、磁心。

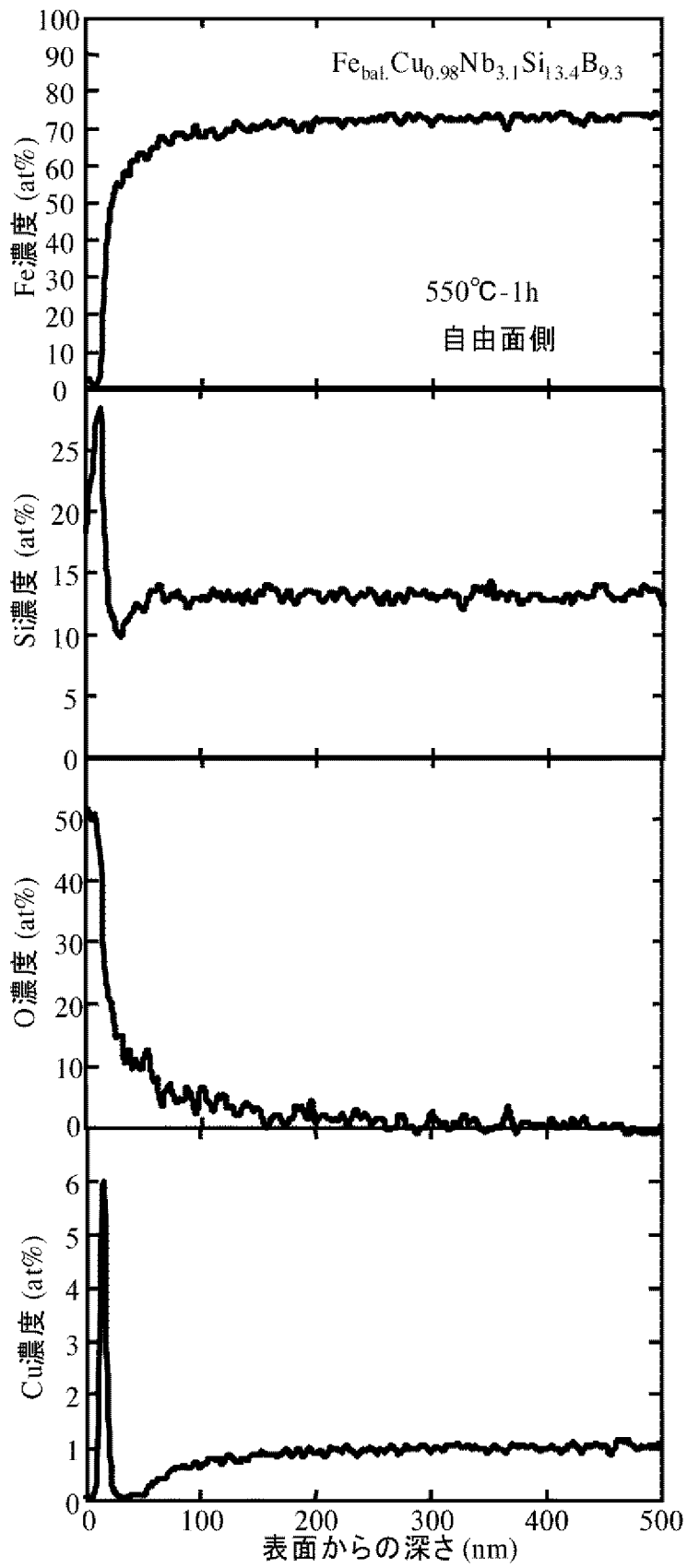
[図1]



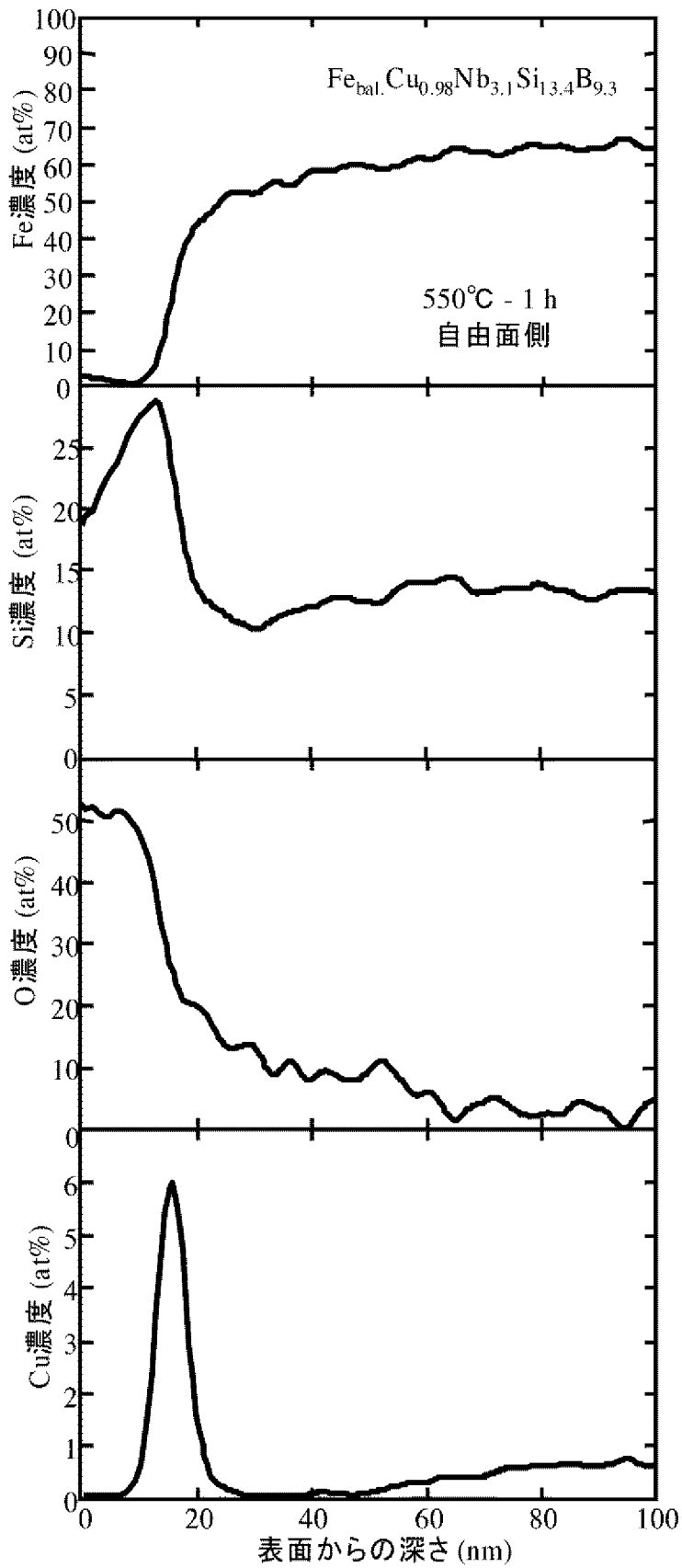
[図2]



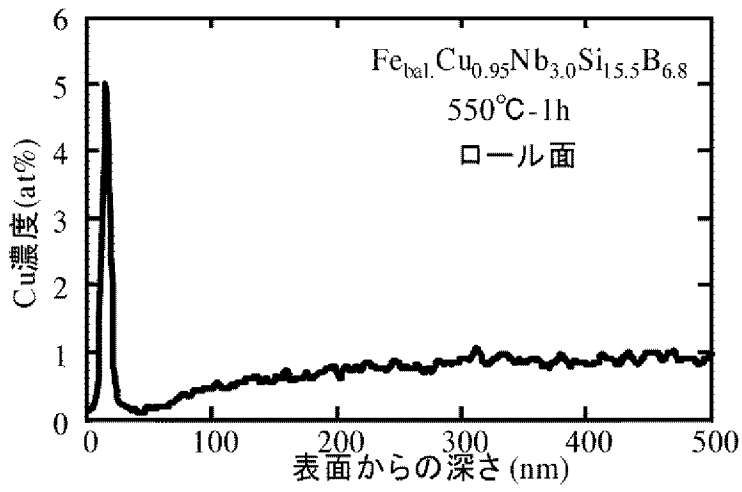
[図3]



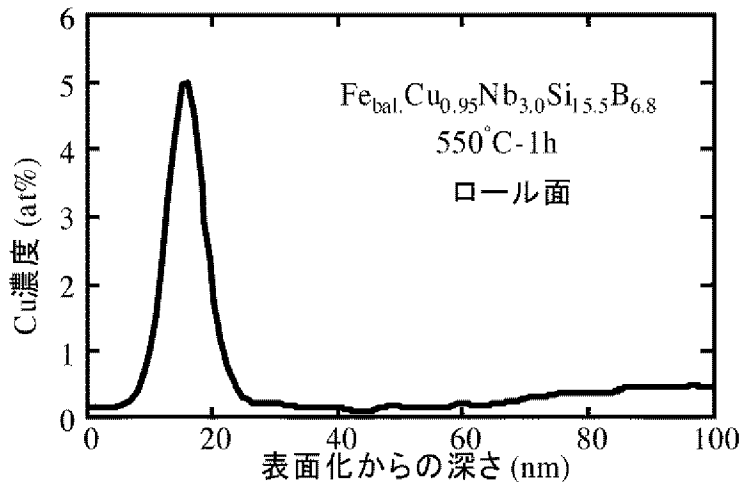
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2009/056476
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C22C45/02(2006.01)i, *B22D11/06*(2006.01)i, *C21D6/00*(2006.01)i, *C22C38/00*(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)
C22C38/00-45/10, *B22D11/06*, *C21D6/00*, *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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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.
A	JP 2007-182594 A (Hitachi Metals, Ltd.), 19 July, 2007 (19.07.07), (Family: none)	1-10
A	JP 2001-1113 A (Hitachi Metals, Ltd.), 09 January, 2001 (09.01.01), & US 6425960 B1 & EP 1045402 A2 & CN 1270861 A & CN 1781624 A	1-10

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 09 June, 2009 (09.06.09)	Date of mailing of the international search report 23 June, 2009 (23.06.09)
---	--

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

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, C21D6/00(2006.01)i, C22C38/00(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. C22C38/00-45/10, B22D11/06, C21D6/00, 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	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009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
A	J P 2 0 0 7 - 1 8 2 5 9 4 A (日立金属株式会社) 2 0 0 7 . 0 7 . 1 9 (ファミリーなし)	1 - 1 0
A	J P 2 0 0 1 - 1 1 1 3 A (日立金属株式会社) 2 0 0 1 . 0 1 . 0 9 & US 6 4 2 5 9 6 0 B 1 & EP 1 0 4 5 4 0 2 A 2 & CN 1 2 7 0 8 6 1 A & CN 1 7 8 1 6 2 4 A	1 - 1 0

☐ 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

「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
 「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
 「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)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「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
 「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
 「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
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 9 . 0 6 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 6 . 2 0 0 9

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)	4 K	9 7 3 1
佐藤 陽一		
電話番号 03-3581-1101 内線	3 4 3 5	