

(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
2011 年 10 月 6 日(06.10.2011)

(10) 国際公開番号
WO 2011/122589 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 38/00 (2006.01) C22C 45/02 (2006.01)
C21D 6/00 (2006.01) H01F 1/153 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/057714
- (22) 国際出願日: 2011 年 3 月 28 日(28.03.2011)
- (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 2010-074623 2010 年 3 月 29 日(29.03.2010) 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 1 丁目 2-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 太田 元基 (OHTA Motoki) [JP/JP]; 〒6180013 大阪府三島郡島本町江川 2 丁目 1 番 1 7 号 日立金属株式会社開発センター材料開発室内 Osaka (JP). 吉沢 克仁 (YOSHIZAWA Yoshihito) [JP/JP]; 〒6180013 大阪府三島郡島本町江川 2 丁目 1 番 1 7 号 日立金属株式会社開発センター材料開発室内 Osaka (JP). 宮本 卓 (MIYAMOTO Taku) [JP/JP]; 〒6891121 鳥取県鳥取市南栄町 7 0 番地 2 号 日

立金属株式会社情報部品開発センター内 Tot-tori (JP). 三原 敏男 (MIHARA Toshio) [JP/JP]; 〒6891121 鳥取県鳥取市南栄町 7 0 番地 2 号 日立金属株式会社情報部品開発センター内 Tot-tori (JP).

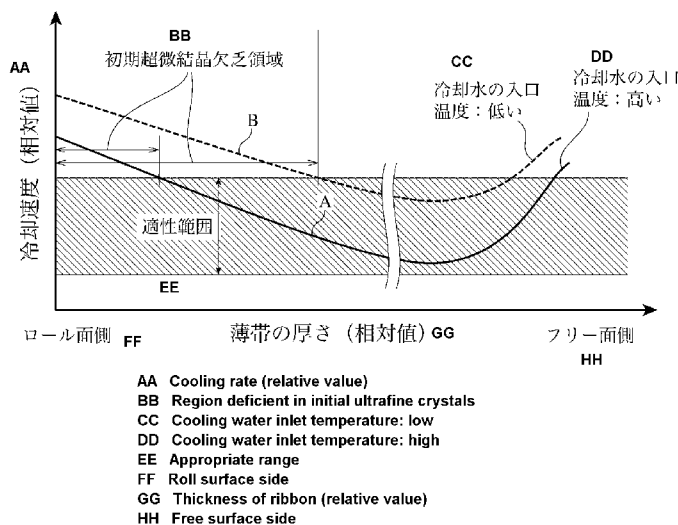
- (74) 代理人: 高石 橘馬 (TAKAISHI Kitsuma); 〒1620825 東京都新宿区神楽坂 6 丁目 6 7 神楽坂 F N ビル 5 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, 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 (AL, 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,

[続葉有]

(54) Title: INITIAL ULTRAFINE CRYSTAL ALLOY, NANOCRYSTAL SOFT MAGNETIC ALLOY AND METHOD FOR PRODUCING SAME, AND MAGNETIC COMPONENT FORMED FROM NANOCRYSTAL SOFT MAGNETIC ALLOY

(54) 発明の名称: 初期超微結晶合金、ナノ結晶軟磁性合金及びその製造方法、並びにナノ結晶軟磁性合金からなる磁性部品

[図7]



(57) Abstract: Disclosed is an initial ultrafine crystal alloy having a composition represented by the general formula $Fe_{100-x-y-z}A_xB_yX_z$. (In the formula, A is Cu and/or Au; X is at least one element selected from Si, S, C, P, Al, Ge, Ga and Be; x, y, and z are numbers that satisfy the conditions $0 < x \leq 5$, $10 \leq y \leq 22$, $0 \leq z \leq 10$, and $x + y + z \leq 25$ in atomic percent.) The structure is one in which initial ultrafine crystal particles with an average particle diameter of 30 nm or less are dispersed in a proportion of 5 - 30 vol% in a noncrystalline parent phase. The differential scanning calorimetry (DSC) curve has a first exothermic peak and a second exothermic peak smaller than the first exothermic peak between the crystallization starting temperature T_{X1} and a compound deposition temperature T_{X3} . The proportion of the gross heating value for the second exothermic peak to the gross heating value for the first exothermic peak and the second exothermic peak is 3% or less.

(57) 要約:

[続葉有]



NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
NE, SN, TD, TG).

一般式: $\text{Fe}_{100-x-y-z}\text{A}_x\text{B}_y\text{X}_z$ (ただし、A は Cu 及び／又は Au であり、X は Si, S, C, P, Al, Ge, Ga 及び Be から選ばれた少なくとも一種の元素であり、x、y 及び z はそれぞれ原子%で $0 < x \leq 5$ 、 $10 \leq y \leq 22$ 、 $0 \leq z \leq 10$ 、及び $x + y + z \leq 25$ の条件を満たす数である。) により表される組成を有し、平均粒径 30 nm 以下の初期超微結晶粒が非晶質母相中に 5~30 体積%の割合で分散した組織を有し、その示差走査熱量 (DSC) 曲線は結晶化開始温度 T_{X1} と化合物析出温度 T_{X3} との間に第一の発熱ピークと前記第一の発熱ピークより小さい第二の発熱ピークとを有し、前記第一の発熱ピーク及び前記第二の発熱ピークの総発熱量に対する前記第二の発熱ピークの発熱量の割合が 3% 以下である初期超微結晶合金。

明 細 書

発明の名称：

初期超微結晶合金、ナノ結晶軟磁性合金及びその製造方法、並びにナノ結晶軟磁性合金からなる磁性部品

技術分野

[0001] 本発明は、各種の磁性部品に好適な高飽和磁束密度及び優れた軟磁気特性を有するナノ結晶軟磁性合金、及びそれを製造するための中間合金としての初期超微結晶合金、ナノ結晶軟磁性合金の製造方法、並びにナノ結晶軟磁性合金からなる磁性部品に関する。

背景技術

[0002] 各種のリアクトル、チョークコイル、パルスパワー磁性部品、トランス、モータ又は発電機の磁心、電流センサ、磁気センサ、アンテナ磁心、電磁波吸収シート等に用いる軟磁性材としては、珪素鋼、フェライト、非晶質合金及びナノ結晶合金がある。珪素鋼は安価で磁束密度が高いが、高周波では損失が大きく、かつ薄くしにくい。フェライトは飽和磁束密度が低いので、動作磁束密度が大きなハイパワー用途では磁気飽和しやすい。Co基非晶質合金は高価な上に、飽和磁束密度が1 T以下と低いので、ハイパワー用に使用すると部品が大きくなり、また熱的に不安定であるため経時変化により損失が増加する。従って、Fe基ナノ結晶合金が有望である。

[0003] 特開2007-107095号は、組成式： $\text{Fe}_{100-x-y-z}\text{Cu}_x\text{B}_y\text{X}_z$ （但し、XはSi, S, C, P, Al, Ge, Ga, Beからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、x, y及びzはそれぞれ原子%で、 $0.1 \leq x \leq 3.0$ 、 $10 \leq y \leq 20$ 、 $0 < z \leq 10.0$ 、及び $10 < y + z \leq 24$ の条件を満たす数である。）により表され、組織の少なくとも一部が結晶粒径60 nm以下の結晶粒を非晶質母相中に30体積%以上有し、もって1.7 T以上の高い飽和磁束密度と低い保磁力を有するナノ結晶軟磁性合金を開示している。このナノ結晶軟磁性合金は、Fe基合金の溶湯を急冷することにより非晶質中に平均粒径30 nm以下の微結晶粒が30体積%未満の割合で析出したFe

基非晶質合金薄帯を作製し、Fe基非晶質合金薄帯に高温短時間又は低温長時間の熱処理を施すことにより製造される。このFe基非晶質合金はナノ結晶組織の核となる初期微結晶を有するので、特有の発熱パターンを示す。すなわち、示差走査型熱量分析（DSC）において、低温側の結晶化開始温度 T_{x1} 以降に現れる結晶化を示すブロードな第一の発熱ピークは、高温側の化合物析出温度 T_{x3} 以降に現れる微結晶の析出及び成長を示す第三の発熱ピークまで継続する。

[0004] 特開2008-231533号は、組成式： $\text{Fe}_{100-x-y}\text{A}_x\text{X}_y$ （ただし、AはCu及び／又はAuであり、XはB, Si, S, C, P, Al, Ge, Ga及びBeからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、x及びyはそれぞれ原子%で、 $0 \leq x \leq 5$ 、及び $10 \leq y \leq 24$ の条件を満たす数である。）により表される組成を有し、薄帯の表面から120 nm超の深さの層部分に、平均粒径が60 nm以下の体心立方構造の結晶粒が非晶質中に30体積%以上分散した母相組織を有し、かつ薄帯の表面から120 nm以内の深さの層部分に非晶質層を有するFe基軟磁性合金薄帯を開示している。この合金薄帯では、表面側にナノ結晶層が形成され、ナノ結晶層の内側に非晶質層が形成されること、また非晶質層と母相との間に粗大結晶粒層が形成されることがある。粗大結晶粒層は低磁場領域で良好な角形性を示す。鉄損の低減のために、粗大結晶粒層の結晶粒径は母相の平均結晶粒径の2倍以下であるのが望ましいと記載されている。

[0005] しかし、高飽和磁束密度及び低保磁力を有する特開2007-107095号のナノ結晶軟磁性合金及び特開2008-231533号の非晶質合金薄帯（初期超微結晶合金とも言う。）を安定的に量産するため種々検討した結果、実験用の小型装置で製造していた時には遭遇しない問題があることが分った。例えば、広幅の薄帯を大量に長時間製造すると薄帯が切れ易くなり、歩留まりが低下するだけでなく、出荷時のリールの巻き直し、コアへの加工等のハンドリング性が悪い。また1.5 T以上でヒステリシスが残リ、磁気飽和性及び交流磁気特性に悪影響を与える。これらの問題は長時間の製造中に初期微結晶の密度や薄帯表面の組織が変化するために起こると考えられる。しかし、ナノ結晶軟磁性合

金を製造するための非晶質合金薄帯（初期超微結晶合金）の特性は十分に評価されておらず、また粗大結晶粒層の軟磁気特性に対する影響も十分に検討されていない。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 従って本発明の目的は、特開2007-107095号及び特開2008-231533号のナノ結晶軟磁性合金に改善を加えるものであって、微結晶の核を有する初期超微結晶合金において、その後の結晶化の性状を調整した初期超微結晶合金と、この初期超微結晶合金を熱処理して靱性を改善し、磁気特性とハンドリング性が両立したナノ結晶軟磁性合金を提供することである。

[0007] 本発明のもう一つの目的は、不可避免的に製造条件が変動しても初期超微結晶合金に最適な熱処理条件を設定することにより、優れたナノ結晶軟磁性合金を量産し得る方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の初期超微結晶合金は、一般式： $\text{Fe}_{100-x-y-z}\text{A}_x\text{B}_y\text{X}_z$ （ただし、AはCu及び／又はAuであり、XはSi, S, C, P, Al, Ge, Ga及びBeから選ばれた少なくとも一種の元素であり、x、y及びzはそれぞれ原子%で $0 < x \leq 5$ 、 $10 \leq y \leq 22$ 、 $0 \leq z \leq 10$ 、及び $x+y+z \leq 25$ の条件を満たす数である。）により表される組成、及び平均粒径30 nm以下の初期超微結晶粒が非晶質母相中に5～30体積%の割合で分散した組織を有し、その示差走査熱量（DSC）曲線は結晶化開始温度 T_{x1} と化合物析出温度 T_{x3} との間に第一の発熱ピークと前記第一の発熱ピークより小さい第二の発熱ピークとを有し、前記第一の発熱ピーク及び前記第二の発熱ピークの総発熱量に対する前記第二の発熱ピークの発熱量の割合が3%以下であることを特徴とする。

[0009] 本発明のナノ結晶軟磁性合金は、一般式： $\text{Fe}_{100-x-y-z}\text{A}_x\text{B}_y\text{X}_z$ （ただし、AはCu及び／又はAuであり、XはSi, S, C, P, Al, Ge, Ga及びBeから選ばれた少なくとも一種の元素であり、x、y及びzはそれぞれ原子%で $0 < x \leq 5$ 、 $10 \leq y \leq 22$ 、 $0 \leq z \leq 10$ 、及び $x+y+z \leq 25$ の条件を満たす数である。）により表される組成

を有し、非晶質母相中に平均粒径60 nm以下の微結晶粒が30体積%以上の割合で分散した組織を有し、前記微結晶粒の平均結晶粒径の2倍以上の平均粒径を有する粗大結晶粒を含む層の表面からの深さが2.9 μ m以下であることを特徴とする。

[0010] 前記ナノ結晶軟磁性合金は、前記初期超微結晶合金を熱処理することにより得られる。

[0011] 一般式： $\text{Fe}_{100-x-y-z}\text{A}_x\text{B}_y\text{X}_z$ （ただし、AはCu及び／又はAuであり、XはSi, S, C, P, Al, Ge, Ga及びBeから選ばれた少なくとも一種の元素であり、x、y及びzはそれぞれ原子%で $0 < x \leq 5$ 、 $10 \leq y \leq 22$ 、 $0 \leq z \leq 10$ 、及び $x+y+z \leq 25$ の条件を満たす数である。）により表される組成を有し、非晶質母相中に平均粒径60 nm以下の微結晶粒が30体積%以上の割合で分散した組織を有するナノ結晶軟磁性合金を製造する本発明の方法は、

前記組成を有する合金溶湯を回転する冷却ロール上に噴出して急冷することにより、平均粒径30 nm以下の初期超微結晶粒が非晶質母相中に5～30体積%の割合で分散した組織を有する初期超微結晶合金を製造し、その際前記初期超微結晶合金の示差走査熱量（DSC）曲線が結晶化開始温度 T_{x1} と化合物析出温度 T_{x3} との間に第一の発熱ピークと前記第一の発熱ピークより小さい第二の発熱ピークとを有し、前記第一の発熱ピーク及び前記第二の発熱ピークの総発熱量に対する前記第二の発熱ピークの発熱量の割合が3%以下となるような温度に前記冷却ロールの表面温度を保持し、次いで

$(T_{x3} - 50^\circ\text{C}) \sim (T_{x3} - 30^\circ\text{C})$ の最高温度まで昇温する熱処理を、昇温時間及び保持時間を含めて5～30分間施すことを特徴とする。

[0012] 前記冷却ロールを水冷式とし、冷却水の入口温度（冷却ロールに入る直前の温度）を30～70°Cに制御して前記冷却水の出口温度（冷却ロールから出た直後の温度）を40～80°Cに保持するのが好ましい。冷却ロール中での冷却水の温度上昇は10～30°C程度が好ましい。また剥離時の薄帯表面温度を170～350°Cに制御するのが好ましい。

[0013] 前記DSC曲線の第二の発熱ピークの開始温度 T_{x2s} 及び終了温度 T_{x2e} は400°Cと46

0°Cとの間にある。前記熱処理の目標温度を $T_{x2E} \pm 20^\circ\text{C}$ に設定するのが好ましい。

[0014] 前記初期超微結晶合金及び前記ナノ結晶軟磁性合金の製造方法において、Feの一部を0.1~2原子%のNiで置換しても良い。

[0015] 本発明の磁性部品は上記ナノ結晶軟磁性合金を用いることを特徴とする。

発明の効果

[0016] 本発明により、製造条件の変動等にも係わらず初期超微結晶粒の粒径を均一化できるので、ナノ結晶軟磁性合金を安定的に量産することができる。本発明のナノ結晶軟磁性合金は、粗大結晶粒層の形成が抑制されたために十分な非晶質層を有するので、ハンドリング性を実質的に低下させることなく高い飽和磁束密度及び角形性並びに低い保磁力及び磁心損失という優れた軟磁気特性を有する。本発明の方法により、粗大結晶粒の形成を抑制しつつ安定した品質のナノ結晶軟磁性合金を効率よく製造することができる。

[0017] このような特徴を有する本発明の初期超微結晶合金及びナノ結晶軟磁性合金は、各種磁性部品（巻磁心等）に利用可能であり、特に飽和磁束密度が高いため、磁気飽和が問題となるハイパワーの用途、例えばアノードリアクトル等の大電流用リアクトル、アクティブフィルタ用チョークコイル、平滑用チョークコイル、レーザ電源や加速器用のパルスパワー磁性部品、トランス、通信用パルストランス、モータ又は発電機の磁心、電流センサ、磁気センサ、アンテナ磁心、電磁波吸収シート等に好適である。

図面の簡単な説明

[0018] [図1(a)]低い冷却能力の冷却ロールを用いて製造された初期超微結晶合金のロール接触面近傍の断面を示す概略図である。

[図1(b)]高い冷却能力の冷却ロールを用いて製造された初期超微結晶合金のロール接触面近傍の断面を示す概略図である。

[図2]非晶質母相のナノ結晶化による第一の発熱ピーク及び化合物析出による第三の発熱ピークを有するDSC曲線を示すグラフである。

[図3]粗大結晶粒の生成による第二の発熱ピークを有するDSC曲線を示すグラ

フである。

[図4(a)]粗大結晶粒層が薄い場合のB-H曲線を示すグラフである。

[図4(b)]粗大結晶粒層が厚い場合のB-H曲線を示すグラフである。

[図5(a)]DSC曲線における第一の発熱ピーク及び第二の発熱ピークの総発熱量を求める方法を示す概略図である。

[図5(b)]DSC曲線における第二の発熱ピークの発熱量を求める方法を示す概略図である。

[図6]本発明の方法に用いる冷却ロールを示す概略断面図である。

[図7]冷却水の入口温度が低い場合及び高い場合における薄帯の厚さ方向の冷却速度分布を示すグラフである。

[図8] $\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{Cu}_{1.4}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ の組成を有する実施例1のナノ結晶軟磁性合金薄帯のDSC曲線を示すグラフである。

[図9]高温短時間の熱処理パターン及び低温長時間の熱処理パターンを示すグラフである。

[図10] $\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{Cu}_{1.4}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ の組成を有するナノ結晶軟磁性合金薄帯に高温短時間の熱処理をした場合と低温長時間の熱処理をした場合のB-H曲線を示すグラフである。

[図11]80 A/mにおける磁束密度 B_{80} と第二の発熱ピークの割合との関係を示すグラフである。

[図12] B_{80}/B_{8000} と第二の発熱ピークの割合との関係を示すグラフである。

[図13(a)]実施例3-7のナノ結晶軟磁性合金薄帯のロール接触面近傍の断面を示すTEM写真である。

[図13(b)]比較例3-1のナノ結晶軟磁性合金薄帯のロール接触面近傍の断面を示すTEM写真である。

[図14]実施例4のナノ結晶軟磁性合金薄帯において、保磁力 H_c と第二の発熱ピークの割合との関係を示すグラフである。

[図15]実施例5のナノ結晶軟磁性合金薄帯において、保磁力 H_c と第二の発熱ピークの割合との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明の初期超微結晶合金及びナノ結晶軟磁性合金は通常薄帯状であるが、粉末状又はフレーク状でも良い。薄帯状の場合を例にとって、これらの合金を以下詳細に説明するが、勿論薄帯に限定されるものではない。ここで使用する用語「初期超微結晶粒」は、合金溶湯を急冷してなる非晶質合金（微結晶粒の核となる初期超微結晶粒が析出しているので、「初期超微結晶合金」と呼ぶ。）に析出した結晶核であって、熱処理により微結晶粒に成長するものを意味し、用語「微結晶粒」は前記初期超微結晶粒から熱処理により成長した微結晶粒を意味する。

[0020] [1] 初期超微結晶合金の結晶化と発熱ピーク

図1(a)は冷却能力が低い（冷却効率が悪い）冷却ロールを用いた場合の初期超微結晶合金の冷却ロール接触面近傍の組織を示し、図1(b)は冷却能力が高い（冷却効率が良い）冷却ロールを用いた場合の初期超微結晶合金の冷却ロール接触面近傍の組織を示す。ロール面から離れた位置では、冷却過程でCu原子の拡散により凝集してCuクラスター（数 nm程度の規則的な格子）が形成され、Cuクラスターを核として初期超微結晶粒が析出する。実験室レベルの冷却能力の低い冷却ロールの場合、初期超微結晶粒はロール接触面近傍の領域にも析出し、合金の断面方向に偏りなく比較的高密度で存在するので、粗大化が抑制され、また残留する非晶質相のFe含有量が大きく低減するので化合物析出温度 T_{x3} が高い。一方、冷却能力が高い量産用の冷却ロールの場合、ロール接触面近傍ではCuの拡散が抑えられてCuクラスターが形成されにくいので、初期超微結晶粒の数密度は著しく低い。この傾向はフリー面側にもあるが、ロール接触面側により顕著に現れる。

[0021] 初期超微結晶合金を熱処理すると、初期超微結晶粒から微結晶粒への成長（ナノ結晶化）速度は遅いので、ナノ結晶化開始温度 T_{x1} から化合物析出温度 T_{x3} までの100℃以上の範囲にわたって、ナノ結晶化はゆっくり進む。その結果、図2に示すように、DSC曲線には300℃～500℃の間のナノ結晶化開始温度 T_{x1} と化合物析出温度 T_{x3} との間に、ナノ結晶化による発熱を表すブロードな第一の

発熱ピークP1が現れる。

[0022] ナノ結晶化過程では、残留非晶質相はFeを奪われてボロン濃度が高くなるために安定化し、結晶粒の成長を抑制すると考えられていた。ところが初期超微結晶合金を連続的に製造すると、図3に示すように第一の発熱ピークP1の途中に、例えば約400～460℃と狭い温度範囲の第二の発熱ピークP2が現れた。第二の発熱ピークP2は、初期超微結晶粒が少ないロール接触面近傍領域（初期超微結晶粒欠乏領域）における非晶質相の結晶化に伴う発熱により発生することが分った。初期超微結晶粒欠乏領域では熱処理により非晶質相の結晶化が急激に起こるので、母相の微結晶粒より粗大な結晶粒に成長するだけでなく、初期超微結晶粒欠乏領域が深いと深い粗大結晶粒層が形成され、実効結晶磁気異方性が大きくなり、磁気飽和性が悪化することが分った。

[0023] [2] 軟磁気特性に対する粗大結晶粒層の影響

本発明のナノ結晶軟磁性合金は、表面から順にナノ結晶層、非晶質層、及びナノ結晶粒層を有する複合組織を有するが、粗大結晶粒層は非晶質層の中に粗大結晶粒が析出したものと言える。ここで使用する用語「層」は明瞭な境界で区分されたものではなく、所定の条件を満たす厚さ方向の範囲を意味する。例えば、ナノ結晶層は20 nm程度の微結晶粒が析出した極薄い範囲であり、粗大結晶粒層は母相中の微結晶粒の平均粒径の2倍以上の平均粒径を有する粗大結晶粒を含む厚さ方向の範囲である。具体的には、粗大結晶粒層の表面からの深さは2.9 μm 以下であり、好ましくは2.7 μm 以下であり、より好ましくは0.5～2.5 μm である。

[0024] 粗大結晶粒層が薄い場合には、図4(a)に示すB-H曲線のように低磁場（80 A/m）での磁束密度 B_{80} と高磁場（8000 A/m）での磁束密度 B_{8000} （ほぼ飽和磁束密度 B_s と同じ）との比 B_{80}/B_{8000} が大きく、軟磁気特性が良好である。一方、粗大結晶粒層が厚い場合には、図4(b)に示すB-H曲線のように B_{80}/B_{8000} が小さい。一般に、 B_{80}/B_{8000} が大きいほど飽和磁化特性が良好である。 B_{80}/B_{8000} は0.85以上が好ましく、0.88以上がより好ましい。

[0025] 保磁力 H_c は、母相組織の平均結晶粒径だけでなく第二の発熱ピークの割合に

も依存する。上記の通り、高い冷却能力の冷却ロールを用いて作製した初期超微結晶合金では急冷効果が合金のより深い部分まで届くので、初期超微結晶粒欠乏領域は広く、保磁力 H_c は大きくなる。

[0026] 高い B_{80}/B_{8000} 及び低い保磁力 H_c の両方の条件を満たすには、粗大結晶粒層の形成が抑制された初期超微結晶合金を得る必要がある。このような初期超微結晶合金を熱処理することにより得られるDSC曲線では、ナノ結晶化総発熱量に対する第二の発熱ピークの割合が小さい。ナノ結晶化総発熱量は第一の発熱ピーク及び第二の発熱ピークの総発熱量であり、図5(a)に示すDSC曲線において T_{X1} から T_{X3} までの曲線と両点を通る直線で囲まれた領域の面積 S に相当する。第二の発熱ピークP2の発熱量は、図5(b)に示すように第二の発熱ピークP2の開始温度 T_{X2S} から終了温度 T_{X2E} までの曲線と両点を通る直線で囲まれた領域の面積 S_2 に相当する。第一の発熱ピークP1の発熱量は面積 $S_1 (=S-S_2)$ に相当する。従って、ナノ結晶化総発熱量に対する第二の発熱ピークの割合は S_2/S により求められる。

[0027] 具体的には、ナノ結晶化総発熱量に対する第二の発熱ピークP2の発熱量の割合が3%以下であると B_{80}/B_{8000} は0.85以上であり、第二の発熱ピークの割合が低下するにつれて B_{80}/B_{8000} は増加する。第二の発熱ピークの割合が1.5%以下になると、保磁力 H_c は十分に小さくなる。このため、第二の発熱ピークの割合は0~3%が好ましく、0~1.5%がより好ましく、0~1.3%がより好ましい。

[0028] 粗大結晶粒の生成に伴って発生する第二の発熱ピークの大きさは冷却ロールの冷却能力に依存するが、冷却能力は、冷却ロールの表面温度及び周速、冷却ロールからの剥離温度等により決まる。一般に、冷却能力が高すぎると初期超微結晶粒が不足した領域が増え、熱処理により粗大結晶粒が増える。その上、第二の発熱ピークは長時間の連続運転により発現するので、冷却ロールの表面温度が長時間の連続運転中に変化していると推定される。そのため、冷却ロールの周速及び剥離温度の他に、冷却ロールの表面温度を決める冷却水の温度を調整する必要がある。

[0029] [3] 磁性合金

(1) 組成

本発明のナノ結晶磁性合金は、一般式： $\text{Fe}_{100-x-y-z}\text{A}_x\text{B}_y\text{X}_z$ （ただし、AはCu及び／又はAuであり、XはSi, S, C, P, Al, Ge, Ga及びBeから選ばれた少なくとも一種の元素であり、x、y及びzはそれぞれ原子%で $0 < x \leq 5$ 、 $10 \leq y \leq 22$ 、 $0 \leq z \leq 10$ 、及び $x+y+z \leq 25$ の条件を満たす数である。）により表される組成を有する。1.7 T以上の飽和磁束密度Bsを有するためには、bcc-Feの微細結晶（ナノ結晶）を有する組織となる必要があり、そのためにはFe含有量が高いことが必要である。具体的には、Fe含有量は75原子%以上が必要であり、好ましくは77原子%以上である。

[0030] 上記組成範囲内で、 $0.3 \leq x \leq 2.0$ 、 $10 \leq y \leq 20$ 、及び $1 \leq z \leq 10$ で表される領域では、飽和磁束密度は1.74 T以上である。また、 $0.5 \leq x \leq 1.5$ 、 $10 \leq y \leq 18$ 、及び $2 \leq z \leq 9$ で表される領域では、飽和磁束密度は1.78 T以上である。さらに、 $0.5 \leq x \leq 1.5$ 、 $10 \leq y \leq 16$ 、及び $3 \leq z \leq 9$ で表される領域では、飽和磁束密度が1.8 T以上である。

[0031] 良好な軟磁気特性と1.7 T以上の飽和磁束密度Bsを両立させるために、この合金は、高いFe含有量でも安定的に非晶質相が得られるFe-B-Si系を基本組成を有し、核生成元素Aを含有する。具体的には、非晶質相を主相とする薄帯が安定的に得られるFeが88原子%以下のFe-B-Si系合金に、Feと非固溶であるCu及び／又はAu（核生成元素A）を添加することにより初期超微結晶粒を析出させ、その後の熱処理により均質に微結晶粒に成長させる。

[0032] A元素の量xが少なすぎると微結晶化が難しく、逆に5原子%を超えると溶湯の急冷により得られる非晶質相を主相とする薄帯が脆化する。A元素の量xは0.3~2原子%が好ましく、0.5~1.6原子%がより好ましく、1~1.5原子%が最も好ましく、1.2~1.5原子%が特に好ましい。A元素としてはコスト的にCuが好ましい。Auを含有する場合、Fe量の1.5原子%以下とするのが好ましい。

[0033] B（ボロン）は非晶質相の形成を促進する元素である。Bが10原子%未満であると非晶質相を主相とする薄帯を得るのが困難であり、22原子%を超える

と飽和磁束密度が1.7 T未満となる。従って、 $10 \leq y \leq 22$ （原子％）の条件を満たすと、飽和磁束密度を高く維持しつつ非晶質相が安定して得られる。Bの量yは好ましくは12～20原子％であり、より好ましくは12～18原子％であり、最も好ましくは12～16原子％である。

[0034] X元素（特にSi）の添加により結晶磁気異方性の大きいFe-B又はFe-P（Pを添加した場合）が析出する温度が高くなるため、熱処理温度を高くできる。高温の熱処理を施すことにより微微結晶粒の割合が増え、Bsが増加し、B-H曲線の角形性が改善されるとともに、薄帯表面の変質又は変色を抑えることもできる。X元素の量zの下限は0原子％でも良いが、1原子％以上であると薄帯の表面にX元素による酸化物層が形成され、内部の酸化を十分に抑制できる。また10原子％を超えるとBsが1.7 T未満となる。X元素の量zは好ましくは2～9原子％であり、より好ましくは3～8原子％であり、最も好ましくは4～7原子％である。X元素としてはSiが好ましい。

[0035] X元素のうちPは非晶質相の形成能を向上させる元素であり、微結晶粒の成長を抑えるとともに、Bの酸化皮膜への偏析を抑える。そのため、Pは高靱性、高Bs及び良好な軟磁気特性の実現に好ましい。Pの含有により、例えば軟磁性合金薄帯を半径1 mmの丸棒に巻きつけても割れが発生しなくなる。この効果はナノ結晶化熱処理の昇温速度に係わらず得られる。X元素として他の元素S, C, Al, Ge, Ga及びBeも用いることができる。これらの元素の含有により磁歪及び磁気特性を調整できる。X元素はまた表面に偏析しやすく、強固な酸化皮膜の形成に有効である。

[0036] Feの一部をNi, Mn, Co, V, Cr, Ti, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta及びWから選ばれた少なくとも一種の元素Dで置換しても良い。元素Dの量は好ましくは0.01～10原子％であり、より好ましくは0.01～3原子％であり、最も好ましくは0.01～1.5原子％である。これらの元素Dのうち、Ni, Mn, Co, V及びCrはB濃度の高い領域を表面側に移動させる効果を有し、表面に近い領域から母相に近い組織とし、もって軟磁性合金薄帯の軟磁気特性（透磁率、保磁力等）を改善する。またA元素及びメタロイド元素とともに熱処理後も残留する非晶質相に

優先的に入るため、Fe含有量の高い微結晶粒の成長を抑制し、微結晶粒の平均粒径を低下させ、もって飽和磁束密度 B_s 及び軟磁気特性を改善する。

[0037] 特にFeの一部をA元素とともにFeに固溶するCo又はNiで置換すると、添加し得るA元素の量が増加し、もって結晶組織の微細化が促進され、軟磁気特性が改善される。Ni置換量は0.1~2原子%が好ましく、0.5~1原子%がより好ましい。Ni置換量が0.1原子%未満ではハンドリング性の向上効果が不十分であり、2原子%を超えると B_s 、 B_{80} 及び H_c が低下する。

[0038] またTi, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta及びWも同様にA元素及びメタロイド元素とともに熱処理後も残留する非晶質相に優先的に入るため、飽和磁束密度 B_s 及び軟磁気特性の改善に寄与する。一方、原子量の大きいこれらの元素が多すぎると、単位重量当たりのFeの含有量が低下して軟磁気特性が悪化する。これらの元素は総量で3原子%以下とするのが好ましい。特にNb及びZrの場合、含有量は合計で2.5原子%以下が好ましく、1.5原子%以下がより好ましい。Ta及びHfの場合、含有量は合計で1.5原子%以下が好ましく、0.8原子%以下がより好ましい。

[0039] (2) 母相の組織

熱処理後の母相は、平均粒径60 nm以下の体心立方 (bcc) 構造の微結晶粒が30%以上の体積分率で非晶質相中に分散した組織を有する。微結晶粒の平均粒径が60 nmを超えると軟磁気特性が低下する。微結晶粒の体積分率が30%未満では、非晶質の割合が多すぎ、飽和磁束密度が低い。熱処理後の微結晶粒の平均粒径は40 nm以下が好ましく、30 nm以下がより好ましい。微結晶粒の平均粒径の下限は一般に12 nmであり、好ましくは15 nmであり、より好ましくは18 nmである。また熱処理後の微結晶粒の体積分率は50%以上が好ましく、60%以上がより好ましい。60 nm以下の平均粒径及び30%以上の体積分率で、Fe基非晶質合金より磁歪が低く軟磁性に優れた合金薄帯が得られる。同組成のFe基非晶質合金薄帯は磁気体積効果により比較的大きな磁歪を有するが、bcc-Feを主体とする微結晶粒が分散した本発明のナノ結晶軟磁性合金は磁気体積効果により生じる磁歪がはるかに小さく、ノイズ低減効果が大きい

。

[0040] [4] 製造方法

(1) 合金溶湯

合金溶湯は $\text{Fe}_{100-x-y-z}\text{A}_x\text{B}_y\text{X}_z$ （ただし、AはCu及び／又はAuであり、XはSi, S, C, P, Al, Ge, Ga及びBeから選ばれた少なくとも一種の元素であり、x、y及びzはそれぞれ原子%で $0 < x \leq 5$ 、 $10 \leq y \leq 22$ 、 $0 \leq z \leq 10$ 、及び $x+y+z \leq 25$ の条件を満たす数である。）により表される組成を有する。A元素としてCuを使用した場合を例にとって、製造方法を説明する。

[0041] (2) 溶湯の急冷

合金溶湯の急冷は単ロール法により行うことができる。溶湯温度は合金の融点より50～300℃高いのが好ましく、例えば初期超微結晶粒が析出した厚さ数十 μm の薄帯を製造する場合、1300℃の溶湯をノズルから冷却ロール上に噴出させるのが好ましい。単ロール法における雰囲気は、合金が活性な金属を含まない場合は大気又は不活性ガス（Ar、窒素等）であり、活性な金属を含む場合は不活性ガス（Ar、He、窒素等）又は真空である。表面に酸化皮膜を形成するためには、溶湯の急冷を酸素含有雰囲気（例えば大気）中で行うのが好ましい。

[0042] 初期超微結晶粒の生成は合金薄帯の冷却速度と時間に密接に関連する。冷却過程でCuは熱拡散により凝集してクラスターを形成し、初期超微結晶粒となる。従って、冷却速度が高い表面域では熱拡散が起きにくく、初期超微結晶粒が生成しにくいので、粗大結晶粒層が形成される（第二の発熱ピークが発現する）。そのため、初期超微結晶粒の体積分率を制御するのが重要である。初期超微結晶粒の体積分率を制御する手段の一つは、冷却ロールの周速の制御である。冷却ロールの周速が速くなると初期超微結晶粒の体積分率が低減し、遅くなると増加する。冷却ロールの周速は15～50 m/sが好ましく、20～40 m/sがより好ましく、25～35 m/sが最も好ましい。冷却ロールの材質は、高熱伝導率の純銅、又はCu-Be、Cu-Cr、Cu-Zr、Cu-Zr-Cr等の銅合金が適している。

- [0043] 大量生産の場合、又は厚い及び／又は広幅の薄帯を製造する場合、冷却ロールは水冷式が好ましい。冷却ロールの水冷は初期超微結晶粒の体積分率（第二の発熱ピークの発現）に大きな影響を有する。第二の発熱ピークを制御するには、冷却ロールの冷却能力（冷却速度と言っても良い）を維持することが有効である。そこで量産ラインにおいては、冷却ロールの冷却能力は冷却水の温度に相関しており、冷却水を所定の温度以上に保つのが効果的である。
- [0044] 図6は本発明の方法に用いる冷却ロールの断面構造を示す。冷却ロール1の上面に近接して合金溶湯を噴出するノズル2が設けられており、合金溶湯は冷却ロール1により急冷されて初期超微結晶合金薄帯3が得られる。冷却ロール1の両端には、冷却水の入口11及び出口12が設けられており、入口11と出口12の間の流路を冷却水が流れる。
- [0045] 図7は薄帯の厚さ方向の冷却速度の分布を示す。薄帯の冷却速度は冷却ロール1の表面に接している部分で最も速く、内部に向かうにつれて低下し、フリー面で再び空冷により若干高い。曲線Bに示すように冷却水の入口温度が低いと冷却速度が高いため、深い初期超微結晶粒欠乏領域（初期超微結晶粒の数密度が低く、体積分率が不足している）が形成され、第二の発熱ピークの割合が大きい。その結果、ナノ結晶軟磁性合金の軟磁気特性は悪化する。一方、曲線Aに示すように冷却水の入口温度が高いと冷却速度が低いために、浅い初期超微結晶粒欠乏領域が形成され、第二の発熱ピークの割合が小さい。その結果、ナノ結晶軟磁性合金は優れた軟磁気特性を有する。このように冷却水の入口温度を調節することにより薄帯の冷却速度を制御することができ、もって第二の発熱ピークの割合を低減し、得られるナノ結晶軟磁性合金の軟磁気特性を改善することができる。合金組成及び製造ライン条件に依存するが、冷却水の入口温度は30～70℃が好ましく、40～70℃がより好ましく、50～70℃が最も好ましい。また冷却水の出口温度は40～80℃が好ましく、50～80℃がより好ましい。

- [0046] (3) 剥離温度

急冷した合金薄帯と冷却ロールとの間にノズルから不活性ガス（窒素等）を吹き付けることにより、合金薄帯を冷却ロールから剥離する。このときの合金薄帯の剥離温度も初期超微結晶粒の体積分率に影響を与えられられる。薄帯の剥離温度は不活性ガスを吹き付けるノズルの位置（剥離位置）を変えることにより調整できる。剥離温度は170～350℃であり、好ましくは200～340℃であり、より好ましくは250～330℃である。剥離温度が170℃未満であると、急冷が進んで合金組織がほぼ非晶質となり、Cuの凝集、Cuクラスターの形成、及び初期超微結晶粒の析出に至らず、初期超微結晶合金が得られない。上記した冷却ロールでの冷却速度が適正な場合、薄帯の表面域は急冷によりCu量が減って初期超微結晶粒が生成されないが、内部では冷却速度が比較的遅いために初期超微結晶粒が表面域より多く分布し、初期超微結晶粒が均質に生成される。その結果、内部の母相より高いB濃度の（Feに対するBの割合が大きい）層が表面域（深さ30～130 nm）に形成される。表面近傍の高B濃度の非晶質層により、初期超微結晶合金薄帯は良好な靱性を有することができる。剥離温度が350℃超であると、Cuによる結晶化が進み過ぎ、表面近傍に高B濃度非晶質層が形成されないので、十分な靱性が得られにくい。

[0047] 剥離した初期超微結晶合金薄帯の内部はまだ比較的高温であるので、さらなる結晶化を防止するために、巻き取る前に初期超微結晶合金薄帯を十分に冷却する。例えば、剥離した初期超微結晶合金薄帯に不活性ガス（窒素等）を吹き付けて、実質的に室温まで冷却した後巻き取る。

[0048] (4) 初期超微結晶合金の薄帯

初期超微結晶合金の薄帯は、平均粒径が30 nm以下の初期超微結晶粒が非晶質母相中に5～30体積%の割合で分散した組織を有する。初期超微結晶粒の平均粒径が30 nm超であると、下記する熱処理を施しても微結晶粒が粗大化しすぎ、軟磁気特性が劣化する。優れた軟磁気特性を得るためには、初期超微結晶粒の平均粒径は25 nm以下が好ましく、20 nm以下がより好ましく、10 nm以下が最も好ましく、5 nm以下が特に好ましい。初期超微結晶粒の平均粒径の下限は、測定限界を考慮して0.5 nm程度が好ましい。ただし、非晶質母相中

に初期超微結晶粒が存在する必要があるので、初期超微結晶粒の平均粒径は1 nm以上であるのが好ましく、2 nm以上であるのがより好ましい。初期超微結晶合金薄帯における初期超微結晶粒の体積分率は5～30%の範囲内にある。初期超微結晶粒の体積分率が30%を超えると初期超微結晶粒の平均粒径も30 nm超となる傾向があり、合金薄帯は十分な靱性を有さず、後工程でのハンドリングが困難となる。一方、初期超微結晶粒がないと（完全に非晶質であると）、かえって熱処理により粗大結晶粒に成長し易い。初期超微結晶粒の体積分率は10～30%が好ましく、15～30%がより好ましい。

[0049] 初期超微結晶粒間の平均距離（重心間の距離）が50 nm以下であると、微結晶粒の磁気異方性が平均化され、実効結晶磁気異方性が低下するので好ましい。平均距離が50 nmを超えると、磁気異方性の平均化の効果が薄れ、実効結晶磁気異方性が高くなり、軟磁気特性が悪化する。

[0050] (5) 熱処理

初期超微結晶合金を高磁束密度の軟磁性合金とするために、結晶化温度以上で短時間熱処理を施す必要がある。初期超微結晶粒が少ない領域では結晶間距離が大きいため初期超微結晶粒が粗大化し易いが、高温短時間の熱処理では初期超微結晶粒の成長過程で熱処理が終了するため、初期超微結晶粒が粗大化しにくい。高温短時間の熱処理は、昇温速度、最高到達温度及び熱処理時間を調整することにより行うことができる。

[0051] 熱処理温度は結晶化開始温度 T_{x1} 以上、化合物析出温度 T_{x3} 以下である必要があり、例えば400～500℃の範囲が良い。従来の熱処理では $(T_{x1} + 50^{\circ}\text{C}) \sim (T_{x1} + 100^{\circ}\text{C})$ の温度まで昇温し、熱処理時間は昇温時間を含めて約30～120分間とするが、本発明では $(T_{x3} - 50^{\circ}\text{C}) \sim (T_{x3} - 30^{\circ}\text{C})$ と比較的高い温度まで昇温し、熱処理時間を昇温時間を含めて5～30分間と比較的短くする。これにより80 A/mにおける磁束密度 B_{80} を向上できる。熱処理温度は430～470℃が好ましく、昇温時間を含めた熱処理時間は10～25分間が好ましい。

[0052] (a) 熱処理雰囲気

熱処理雰囲気は空気でもよいが、Si、Fe、B及びCuを表面側に拡散させるこ

とにより所望の層構成を有する酸化皮膜を形成するために、熱処理雰囲気酸素濃度は6~18%が好ましく、8~15%がより好ましく、9~13%が最も好ましい。熱処理雰囲気は窒素、Ar、ヘリウム等の不活性ガスと酸素との混合ガスが好ましい。熱処理雰囲気の露点は-30℃以下が好ましく、-60℃以下がより好ましい。

[0053] (b) 磁場中熱処理

磁場中熱処理により軟磁性合金薄帯に良好な誘導磁気異方性を付与するために、熱処理温度が200℃以上である間（20分以上が好ましい）、昇温中、最高温度の保持中及び冷却中のいずれでも、軟磁性合金を飽和させるのに十分な強さの磁場を印加するのが好ましい。磁場強度は軟磁性合金薄帯の形状に応じて異なるが、薄帯の幅方向（環状磁心の場合、高さ方向）及び長手方向（環状磁心の場合、円周方向）のいずれに印加する場合でも8 kAm⁻¹以上が好ましい。磁場は直流磁場、交流磁場、パルス磁場のいずれでも良い。磁場中熱処理により高角形比又は低角形比の直流ヒステリシスループを有する軟磁性合金薄帯が得られる。磁場を印加しない熱処理の場合、軟磁性合金薄帯は中程度の角形比の直流ヒステリシスループを有する。

[0054] (6) 表面処理

ナノ結晶軟磁性合金に、必要に応じてSiO₂、MgO、Al₂O₃等の酸化物被膜を形成しても良い。表面処理を熱処理工程中に行うと酸化物の結合強度が上がる。必要に応じて軟磁性合金薄帯からなる磁心に樹脂を含浸させても良い。

[0055] [5] 磁性部品

本発明のナノ結晶軟磁性合金を用いた磁性部品（巻磁心等）は飽和磁束密度が高いので、磁気飽和が問題となるハイパワーの用途に好適であり、例えばアノードリアクトル等の大電流用リアクトル、アクティブフィルタ用チョークコイル、平滑用チョークコイル、レーザ電源や加速器等に用いられるパルスパワー磁性部品、トランス、通信用パルストランス、モータ又は発電機の磁心、ヨーク材、電流センサ、磁気センサ、アンテナ磁心、電磁波吸収シート等が挙げられる。

[0056] 本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。各実施例及び比較例において、初期超微結晶合金薄帯の剥離温度、第二の発熱ピークの割合、及び微結晶粒の平均粒径及び体積分率は下記の方法により求めた。

[0057] (1) 剥離温度の測定

ノズルから吹き付ける窒素ガスにより冷却ロールから剥離するときの初期超微結晶合金薄帯の温度を放射温度計（アピステ社製、型式：FSV-7000E）により測定し、剥離温度とした。

[0058] (2) 第二の発熱ピークの割合の測定

示差走査熱量計（株式会社リガク製DSC-8230）を用いて得た図5(a) に示すDSC曲線において、温度 T_{X1} 、 T_{X3} 、 T_{X2S} 及び T_{X2E} を求めた。各温度は、前後の曲線の変曲点から延ばした接線の交点における温度とした。ナノ結晶化に伴う第一の発熱ピークP1と第二の発熱ピークP2との総発熱量（図5(a) に示す面積S）に対する第二の発熱ピークの発熱量（図5(b) に示す面積 S_2 ）の割合を、 S_2/S の式により求めた。

[0059] (3) 微結晶粒の平均粒径及び体積分率の測定

微結晶粒（初期超微結晶粒も同じ）の平均粒径は、各試料のTEM写真から任意に選択した n 個（30個以上）の微結晶粒の長径 D_L 及び短径 D_S を測定し、 $\Sigma (D_L + D_S) / 2n$ の式に従って平均することにより求めた。また各試料のTEM写真に長さ L_t の任意の直線を引き、各直線が微結晶粒と交差する部分の長さの合計 L_c を求め、各直線に沿った結晶粒の割合 $L_L = L_c / L_t$ を計算した。この操作を5回繰り返し、 L_L を平均することにより微結晶粒の体積分率を求めた。ここで、体積分率 $V_L = V_c / V_t$ （ V_c は微結晶粒の体積の総和であり、 V_t は試料の体積である。）は、 $V_L \doteq L_c^3 / L_t^3 = L_L^3$ と近似的に扱った。

[0060] (4) ハンドリング性の評価

幅25 mm及び長さ125 mmの薄帯状試料片の長手方向両端を固定し、張力をかけながら捻ったときの破壊の有無により、下記の基準でハンドリング性を評価した。実際のハンドリングでは、180°捻っても破壊しなければ良い。

◎ : 180° 捻っても破壊しなかった。

○ : 90° 捻っても破壊しなかったが、180° 捻ったときには破壊した。

[0061] 実施例1

$\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{Cu}_{1.4}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ の組成（原子%）を有する合金溶湯を、図6に示す銅合金製の冷却ロールを用いて、下記条件の単ロール法により大気中で急冷し、250°Cの温度で冷却ロールから剥離することにより、非晶質母相中に平均粒径3 nmの初期超微結晶粒が25%の体積分率で分散した組織を有する幅25 mm、厚さ20 μm 及び長さ1 kmの初期超微結晶合金薄帯を得た。

冷却ロールの周速 : 28 m/s

冷却水の冷却ロールへの入口温度 : 50°C

冷却水の冷却ロールからの出口温度 : 60°C

[0062] この初期超微結晶合金薄帯のDSC曲線を図8に示す。約350°Cの結晶化開始温度 T_{X1} から約500°Cの化合物析出温度 T_{X3} までの広い温度範囲にわたってナノ結晶化に由来するブロードな第一の発熱ピークP1が現れ、500°C以上にFe-B系化合物の析出にともなうシャープな第三の発熱ピークP3が現れた。第一の発熱ピークの途中に小さな第二の発熱ピークP2があり、その開始温度 T_{X2S} は420°Cで、終了温度 T_{X2E} は440°Cであった。第一の発熱ピークP1と第二の発熱ピークP2の総発熱量（ $\text{PC1}+\text{PC3}$ ）に対する第二の発熱ピークの発熱量（ PC3 ）の割合 $[\text{PC3} / (\text{PC1}+\text{PC3})]$ は1.0%であった。

[0063] この初期超微結晶合金薄帯から切り出した25 mm×120 mmの単板試料を熱処理炉に投入し、約15分で460°Cまで急速に昇温し（平均昇温速度：約30°C/分）、460°Cに到達後直ちに炉から取り出して空冷する熱処理A（図9に示す）を施し、ナノ結晶軟磁性合金薄帯を作製した。試料を炉に投入した時を熱処理開始時間とした。このナノ結晶軟磁性合金薄帯における微結晶粒の平均粒径及び体積分率を測定した結果、このナノ結晶軟磁性合金薄帯は非晶質相中に平均粒径が20 nmの微結晶粒が45%の体積分率で分散していることが分った。

[0064] 透過型電子顕微鏡（TEM）写真から、ナノ結晶軟磁性合金は表面側から順に平均結晶粒径が20 nm以下のナノ結晶層、非晶質相の中に平均粒径50 nmの粗

大結晶粒を含有する層、平均粒径が20 nmのナノ結晶粒を含有する母相層により構成されていることが確認された。粗大結晶粒層は表面から深さ1 μ m以内にあり、ほとんど拡大されていなかった。その結果、第二の発熱ピークの割合は小さかった。

[0065] 比較例1

図6に示す銅合金製冷却ロールを用いて、実施例1と同じ合金溶湯を28 m/sの冷却ロール周速、冷却水の25°Cの入口温度及び35°Cの出口温度で大気中で急冷し、250°Cの温度で冷却ロールから剥離し、非晶質母相中に平均粒径1 nmの初期超微結晶粒が4%の体積分率で分散した組織を有する幅25 mm及び厚さ20 μ mの初期超微結晶合金薄帯を得た。冷却ロール及び冷却水の温度はいずれも実施例1より低かった。この初期超微結晶合金のDSC曲線にも第二の発熱ピークP2が認められたが、ナノ結晶化総発熱量に対する第二の発熱ピークの発熱量の割合は3.1%であった。

[0066] この初期超微結晶合金薄帯に実施例1と同じ熱処理を施し、ナノ結晶軟磁性合金薄帯を作製した。このナノ結晶軟磁性合金薄帯は、非晶質相中に平均粒径が26 nmの微結晶粒が40%の体積分率で分散した組織を有していた。しかし、TEM観察により、合金層内に平均粒径が50 nmの粗大結晶粒の層が約3.0 μ mの深さまで形成されていることが分った。そのため、実効結晶磁気異方性が大きくなり、良好な軟磁気特性が得られなかった。

[0067] 実施例2

軟磁気特性の熱処理条件への依存性を調べるために、 $\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{Cu}_{1.4}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ の組成（原子%）を有する合金溶湯を図6に示す銅合金製冷却ロール（周速：28 m/s、冷却水の入口温度：50°C、出口温度：60°C）で大気中で急冷し、250°Cの温度で冷却ロールから剥離し、幅25 mm及び厚さ20 μ mの初期超微結晶合金薄帯を作製した。この初期超微結晶合金の非晶質母相中には、平均粒径2 nmの初期超微結晶粒が25%の体積分率で分散していた。

[0068] この初期超微結晶合金に、15分で460°Cまで昇温後直ちに空冷する図9に示す高温短時間の熱処理Aを施し、ナノ結晶軟磁性合金Aを得た。また、同じ初

期超微結晶合金に、15分で410℃まで昇温後45分保持し、空冷する図9に示す低温長時間の熱処理Bを施し、ナノ結晶軟磁性合金Bを得た。両ナノ結晶軟磁性合金A及びBとも、非晶質母相中に平均粒径が20 nmの微結晶粒が40%の体積分率で分散してした。両者のB-H曲線を図10に示す。両曲線とも1.5 T以上の磁束密度領域で昇磁曲線と減磁曲線の間にヒステリシスが生じている。このヒステリシスは、結晶磁気異方性が高く、飽和しにくい粗大結晶粒層に起因すると考えられる。このヒステリシスは熱処理条件により異なり、低温長時間の熱処理Bを施した合金Bには800 A/m程度までヒステリシスが残るのに対して、高温短時間の熱処理Aを施した合金Aではヒステリシスは300 A/m付近で解消され、低磁場での飽和性が著しく改善された。

[0069] 実施例3

図6に示す銅合金製冷却ロール（周速：27～32 m/s、冷却水の入口温度：25～60℃、出口温度：33～72℃）を用いて、表1に示す組成（原子%）を有する合金溶湯を大気中で急冷し、250℃の薄帯温度で冷却ロールから剥離し、幅25 mm及び厚さ16～25 μ mの初期超微結晶合金薄帯を作製した。各初期超微結晶合金薄帯の合金組成、冷却水の入口温度及び出口温度、初期超微結晶粒の平均粒径及び体積分率、並びに第二の発熱ピークの割合を表1に示す。これらの初期超微結晶合金の非晶質母相中には、平均粒径1～5 nmの初期超微結晶粒が3～30%の体積分率で分散していた。ナノ結晶化総発熱量に対する第二の発熱ピークの割合を実施例1と同様に求めた。

[0070] 各初期超微結晶合金薄帯に対して最大の B_{80} が得られるように400～460℃の範囲内の温度で15～30分間のナノ結晶化熱処理を施し、ナノ結晶軟磁性合金薄帯を作製した。各ナノ結晶軟磁性合金の微結晶粒の平均粒径及び体積分率、粗大結晶粒層〔母相中の微結晶粒の平均粒径の2倍以上の平均粒径（約50～100 nm）を有する粗大結晶粒を含む層〕の深さ、保磁力、 B_{80} 及び B_{8000} 、並びにハンドリング性を測定した。測定結果を表1に示す。各軟磁性合金薄帯は、平均粒径15～30 nmの微結晶粒が30～50%の体積分率で分散した組織を有していた。

[0071] 大量生産では軟磁気特性とハンドリング性の両立を図ることは非常に重要であり、例えば180°まで捻じれても軟磁気特性 (B_{80}/B_{8000}) が悪いと製品としては不満足であり、また軟磁気特性が良くても90°まで捻れないとハンドリングが困難で、生産性が低い。本実施例では、軟磁気特性とハンドリング性の両立が達成された。

[0072] 図11は、 $\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{Cu}_x\text{Si}_4\text{B}_{14}$ 合金 ($x=1.4, 1.5$) の B_{80} と、ナノ結晶化総発熱量に対する第二の発熱ピークの発熱量の割合との関係を示す。 $x=1.4$ の場合及び $x=1.5$ の場合ともに同じ線上に載った。また、 B_{80}/B_{8000} とナノ結晶化総発熱量に対する第二の発熱ピークの発熱量の割合との関係を図12に示す。

[0073] [表1]

例 No.	初期超微結晶合金					第二の発熱ピークの割合 (%)
	組成 (原子%)	冷却水		初期超微結晶粒		
		入口温度 (℃)	出口温度 (℃)	平均粒径 (nm)	体積%	
実施例 3-1	Fe _{bal.} Cu _{1.4} Si ₄ B ₁₄	60	70	3	24	0.8
実施例 3-2	Fe _{bal.} Cu _{1.4} Si ₄ B ₁₄	50	60	3	21	1.4
実施例 3-3	Fe _{bal.} Cu _{1.4} Si ₄ B ₁₄	45	55	2	17	1.6
実施例 3-4	Fe _{bal.} Cu _{1.4} Si ₄ B ₁₄	40	51	2	15	1.8
実施例 3-5	Fe _{bal.} Cu _{1.5} Si ₄ B ₁₄	40	51	4	25	1.8
実施例 3-6	Fe _{bal.} Cu _{1.5} Si ₄ B ₁₄	35	44	2	11	2.5
比較例 3-1	Fe _{bal.} Cu _{1.5} Si ₄ B ₁₄	25	35	1	4	3.1
実施例 3-7	Fe _{bal.} Cu _{1.3} Si ₃ B ₁₃	60	69	3	25	0.7
実施例 3-8	Fe _{bal.} Cu _{1.3} Si ₃ B ₁₃	50	59	2	20	1.3
実施例 3-9	Fe _{bal.} Cu _{1.5} Si ₅ B ₁₄	60	70	3	22	0.9
実施例 3-10	Fe _{bal.} Cu _{1.5} Si ₅ B ₁₄	50	60	2	15	1.5
比較例 3-2	Fe _{bal.} Cu _{1.5} Si ₅ B ₁₄	25	33	1	4	3.3
実施例 3-11	Fe _{bal.} Cu _{1.4} Si ₁ B ₁₅	60	72	5	30	0.5
比較例 3-3	Fe _{bal.} Cu _{1.4} Si ₁ B ₁₅	25	35	2	12	3.2
実施例 3-12	Fe _{bal.} Cu _{1.5} Si ₈ B ₁₂	60	70	3	22	0.8
比較例 3-4	Fe _{bal.} Cu _{1.5} Si ₈ B ₁₂	25	35	1	4	3.4
実施例 3-13	Fe _{bal.} Cu _{1.4} Si ₂ B ₁₆	60	71	5	27	0.6
実施例 3-14	Fe _{bal.} Cu _{1.4} Si ₂ B ₁₆	50	60	4	24	1.4
比較例 3-5	Fe _{bal.} Cu _{1.4} Si ₂ B ₁₆	25	35	2	4	3.2
実施例 3-15	Fe _{bal.} Cu _{1.3} Si ₄ B ₁₀	60	70	4	25	0.5
比較例 3-6	Fe _{bal.} Cu _{1.3} Si ₄ B ₁₀	25	35	1	3	3.1
実施例 3-16	Fe _{bal.} Cu _{1.7} Si ₄ B ₂₀	50	60	3	18	1.0
比較例 3-7	Fe _{bal.} Cu _{1.7} Si ₄ B ₂₀	25	34	1	3	3.5
実施例 3-17	Fe _{bal.} Cu _{1.4} Si ₁ B ₂₀	60	69	4	23	0.8
比較例 3-8	Fe _{bal.} Cu _{1.4} Si ₁ B ₂₀	25	35	1	4	3.4
実施例 3-18	Fe _{bal.} Cu _{1.3} B ₁₅	50	60	4	24	0.5
実施例 3-19	Fe _{bal.} Cu _{1.3} B ₁₇	50	61	4	24	0.7
実施例 3-20	Fe _{bal.} Cu _{1.4} B ₁₉	50	60	5	26	0.8
実施例 3-21	Fe _{bal.} Cu _{1.5} B ₂₁	50	60	4	22	1.9

[0074] 表1 (続き)

例 No.	ナノ結晶軟磁性合金					
	微結晶粒		粗大結晶粒 層の深さ (μm)	磁束密度比 B_{80}/B_{8000}	保磁力 H_c (A/m)	ハンドリ ング性
	平均粒径 (nm)	体積%				
実施例 3-1	20	45	0.8	0.94	6.8	○
実施例 3-2	20	45	1.8	0.91	8.8	○
実施例 3-3	18	45	2.1	0.89	14.0	◎
実施例 3-4	20	50	2.2	0.87	19.1	◎
実施例 3-5	18	45	2.1	0.88	6.9	◎
実施例 3-6	20	45	2.5	0.85	7.0	◎
比較例 3-1	26	40	3.0	0.81	7.2	◎
実施例 3-7	20	45	0.7	0.93	6.2	○
実施例 3-8	20	45	1.6	0.89	8.5	○
実施例 3-9	18	55	0.7	0.91	6.6	○
実施例 3-10	20	50	1.9	0.89	9.2	◎
比較例 3-2	28	40	3.2	0.80	16.9	◎
実施例 3-11	22	40	0.5	0.92	7.0	○
比較例 3-3	22	45	3.1	0.80	12.0	◎
実施例 3-12	16	50	0.9	0.90	7.5	○
比較例 3-4	20	45	3.5	0.78	22.0	◎
実施例 3-13	20	45	0.8	0.90	6.9	○
実施例 3-14	20	50	2.0	0.86	9.2	◎
比較例 3-5	22	45	3.0	0.80	11.1	◎
実施例 3-15	20	50	0.5	0.90	7.2	○
比較例 3-6	24	40	3.0	0.83	15.0	◎
実施例 3-16	18	55	1.2	0.88	8.4	○
比較例 3-7	30	40	3.5	0.78	21.3	◎
実施例 3-17	20	50	0.9	0.90	7.9	○
比較例 3-8	24	40	3.8	0.79	20.0	◎
実施例 3-18	20	45	0.8	0.88	7.8	○
実施例 3-19	20	45	0.8	0.89	7.7	○
実施例 3-20	20	45	1.2	0.88	8.1	○
実施例 3-21	20	45	1.4	0.87	8.8	○

[0075] 表1、図11及び図12から、ナノ結晶化総発熱量に対する第二の発熱ピークの発熱量の割合が減少すると粗大結晶粒層が浅くなり（粗大結晶粒が減少し）、また第二の発熱ピークの割合が増加すると B_{80}/B_{8000} が減少し、磁氣的飽和特性が悪化することが分る。表1に示すように、第二の発熱ピークの割合は粗大結晶粒層の深さに対応し、粗大結晶粒層が深くなると磁氣的に飽和しにくい成分の割合が増え、80 A/mという低磁場での磁束密度が低下する。第二の発熱ピークの割合が3%以下の場合、粗大結晶粒層は $3\mu\text{m}$ 未満となり、 B_{80}/B_{8000} 比はほぼ85%以上となる。保磁力 H_c は軟磁気特性が良好な母相の性質を反映するため、母相の平均結晶粒径の大小で値が左右される。全体的な傾向として

は、ロールの冷却能力を上げると、粗大結晶粒層の深さが深くなり、母相の平均結晶粒径は大きくなる。すなわち、 B_{80} が減少し、 H_c が増加する傾向にあるが、Cu量を増やすと、初期超微結晶合金の母相の初期超微結晶粒を増やすことができ、 H_c を減少させられることが分かった。一方、いずれの試料でも第二の発熱ピークが現れているが、ハンドリング性は概ね問題はなかった。第二の発熱ピークの割合が比較的大きくてもハンドリング特性は良好である。

[0076] 図13は、実施例3-7と比較例3-1の熱処理後の試料のロール接触面側の表面近傍の断面を示す。母相の平均結晶粒径は15 nm程度であり、この2倍以上の平均粒径を有する粗大結晶粒を含む層の合金表面からの深さを両矢印で示す。なお、表面にある白い層はTEM写真を撮るために設けたカーボン系の表面保護膜である。図13(a) は実施例3-7を示し、第二の発熱ピークの割合が0.7%であるとき粗大結晶粒層の深さは0.7 μm 程度であった。一方、図13(b) の比較例3-1では、第二の発熱ピークの割合が3.1%であるとき粗大結晶粒層は3.0 μm であった。

[0077] 実施例4

第二の発熱ピークの発現量を変えるために、冷却水の入口温度を25°Cから60°Cまで変えて出口温度を35°C~70°Cに制御し、 $\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{Cu}_{1.4}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ の組成（原子%）を有する合金溶湯を実施例1と同様に28 m/sの冷却ロール周速で大気中で急冷し、250°Cの薄帯温度で冷却ロールから剥離し、幅25 mm及び厚さ20 μm の初期超微結晶合金薄帯を作製した。この初期超微結晶合金の非晶質母相中に、平均粒径1~5 nmの初期超微結晶粒が5~25%の体積分率で分散していた。この初期超微結晶合金に、430°Cまで約15分で昇温した後15分保持する熱処理を施してナノ結晶軟磁性合金を得た。このナノ結晶軟磁性合金の保磁力 H_c とナノ結晶化総発熱量に対する第二の発熱ピークの発熱量の割合との関係を図14に示す。図14から明らかなように、保磁力 H_c は第二の発熱ピークの割合が1.5%では15 A/mであったが、約1.3%では10 A/mまで減少した。第二の発熱ピークの割合が1.1%以下では、保磁力 H_c は6~8 A/mになった。

[0078] 実施例5

ロールの冷却水の入口温度を35～70℃として、出口温度を44～82℃に制御し、 $\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{Ni}_1\text{Cu}_{1.5}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ の組成を有する合金溶湯を実施例1と同様に28 m/sの冷却ロールの周速で大気中で急冷し、250℃の薄帯温度で冷却ロールから剥離し、幅25 mm及び厚さ20 μm の初期超微結晶合金薄帯を作製した。各初期超微結晶合金薄帯の合金組成、冷却水の入口温度及び出口温度、初期超微結晶粒の平均粒径及び体積分率、並びに第二の発熱ピークの割合を表2に示す。初期超微結晶合金の非晶質母相中に平均粒径2～5 nmの初期超微結晶粒が18～26%の体積分率で分散していた。

[0079] 各初期超微結晶合金に約15分で430℃まで昇温した後15分間保持する熱処理を施してナノ結晶軟磁性合金を得た。各ナノ結晶軟磁性合金の微結晶粒の平均粒径及び体積分率、粗大結晶粒層の深さ、保磁力、 B_{80} 及び B_{8000} 、並びにハンドリング性を測定した。測定結果を表2に示す。

[0080] 保磁力 H_c と第二の発熱ピークの割合との関係を図15に示す。第二の発熱ピークの割合が2.6%でも1.57 Tと高い B_{80} が得られ、第二の発熱ピークの割合が1.5%以上でも保磁力 H_c は10 A/m以下であった。これは、Niを含有することにより初期微結晶の数密度が低い領域での結晶粒の成長が抑制されたためと考えられる。

[0081] 表1に示すNiを含有しない実施例3の合金と比べて、第二の発熱ピークの割合が高い場合でも粗大結晶粒層が深くならず、保磁力 H_c の増加が抑えられた。Niを含有することにより粗大結晶粒層の拡大が抑えられ、ハンドリング特性と軟磁気特性の両立が容易になることが分かる。以上より、適度な量のNiの含有により軟磁気特性の製造条件依存性を低減し、生産効率を改善できることが分る。

[0082]

[表2]

例 No.	初期超微結晶合金					
	組成（原子％）	冷却水		初期超微結晶粒		第二の発熱ピークの割合（％）
		入口温度（℃）	出口温度（℃）	平均粒径（nm）	体積％	
実施例 5-1	Fe _{bal} Ni ₁ Cu _{1.5} Si ₄ B ₁₄	55	65	2	18	1.2
実施例 5-2	Fe _{bal} Ni ₁ Cu _{1.5} Si ₄ B ₁₄	45	56	2	21	2.2
実施例 5-3	Fe _{bal} Ni ₁ Cu _{1.5} Si ₄ B ₁₄	35	44	2	23	2.6
実施例 5-4	Fe _{bal} Ni ₁ Cu _{1.5} Si ₄ B ₁₄	60	70	4	22	0.9
実施例 5-5	Fe _{bal} Ni ₁ Cu _{1.5} Si ₄ B ₁₄	55	63	3	22	1.8
実施例 5-6	Fe _{bal} Ni ₁ Cu _{1.5} Si ₄ B ₁₄	70	82	5	26	0.0

[0083] 表2（続き）

例 No.	ナノ結晶軟磁性合金					
	微結晶粒		粗大結晶粒層の深さ（μm）	磁束密度比 B ₈₀ /B ₈₀₀₀	保磁力 H _c （A/m）	ハンドリング性
	平均粒径（nm）	体積％				
実施例 5-1	20	45	0.8	0.93	7.0	◎
実施例 5-2	20	45	1.4	0.91	7.0	◎
実施例 5-3	20	45	1.8	0.89	8.0	◎
実施例 5-4	18	50	0.7	0.92	7.1	○
実施例 5-5	18	45	1.5	0.90	8.2	◎
実施例 5-6	18	50	0.7	0.95	6.6	○

[0084] 実施例6

Feの一部を各種元素で置換した表3に示す組成を有する合金溶湯を、実施例1と同様に28 m/sの冷却ロールの周速で冷却水の入口温度を50℃として大気中で急冷し（出口温度：59～63℃）、250℃の薄帯温度で冷却ロールから剥離し、幅25 mm及び厚さ20 μmの初期超微結晶合金薄帯を作製した。初期超微結晶合金の非晶質母相中に平均粒径1～10 nmの初期超微結晶粒が5～30%の体積分率で分散していた。ロールの冷却水温度を変えて、各初期超微結晶合金の第二の発熱ピークの割合を測定した。合金組成、冷却水の入口温度及び出口温度、初期超微結晶粒の平均粒径及び体積分率、並びに第二の発熱ピークの割合を表3に示す。

[0085] 各初期超微結晶合金に、約15分で430℃まで昇温した後15分間保持する熱処理

を施して、ナノ結晶軟磁性合金を得た。各ナノ結晶軟磁性合金の微結晶粒の平均粒径及び体積分率、粗大結晶粒層の深さ、保磁力、 B_{80} 及び B_{8000} 、並びにハンドリング性を測定した。測定結果を表3に示す。

[0086] [表3]

例 No.	初期超微結晶合金					第二の発熱ピークの割合 (%)
	組成 (原子%)	冷却水		初期超微結晶粒		
		入口温度 (°C)	出口温度 (°C)	平均粒径 (nm)	体積%	
実施例 6-1	Fe _{bal} .Cu _{1.2} Au _{0.1} B ₁₆	50	61	2	11	1.1
実施例 6-2	Fe _{bal} .Cu _{1.3} Au _{0.05} Si ₉ B ₁₁	50	62	1	11	1.3
実施例 6-3	Fe _{bal} .Nb ₁ Cu _{1.4} Si ₄ B ₁₄	50	60	2	16	1.2
実施例 6-4	Fe _{bal} .Mn ₁ Cu _{1.4} Si ₄ B ₁₄	50	60	2	17	1.2
実施例 6-5	Fe _{bal} .Co ₁ Cu _{1.4} Si ₄ B ₁₄	50	62	2	20	1.0
実施例 6-6	Fe _{bal} .V ₁ Cu _{1.4} Si ₄ B ₁₄	50	62	2	20	1.1
実施例 6-7	Fe _{bal} .Cr ₁ Cu _{1.4} Si ₄ B ₁₂	50	61	2	18	1.1
実施例 6-8	Fe _{bal} .Ti _{0.1} Cu _{1.4} Si ₄ B ₁₄	50	59	2	8	0.8
実施例 6-9	Fe _{bal} .Zr ₁ Cu _{1.4} Si ₄ B ₁₄	50	60	1	7	0.8
実施例 6-10	Fe _{bal} .Mo ₁ Cu _{1.4} Si ₄ B ₁₄	50	60	1	7	1.0
実施例 6-11	Fe _{bal} .Hf ₁ Cu _{1.4} Si ₄ B ₁₄	50	60	1	6	0.9
実施例 6-12	Fe _{bal} .Ta ₁ Cu _{1.4} Si ₄ B ₁₄	50	60	1	5	0.8
実施例 6-13	Fe _{bal} .W ₁ Cu _{1.4} Si ₄ B ₁₄	50	59	1	5	0.9
実施例 6-14	Fe _{bal} .Cu _{4.0} Si ₁₀ B ₁₅	50	61	10	30	0.2
実施例 6-15	Fe _{bal} .Cu _{3.5} Si ₃ B ₂₂	50	61	10	28	1.5
実施例 6-16	Fe _{bal} .Cu _{1.4} Si ₄ B ₁₄ P ₁	50	60	2	16	1.4
実施例 6-17	Fe _{bal} .Cu _{1.4} Si ₄ B ₁₄ P ₂	50	60	2	18	2.0
実施例 6-18	Fe _{bal} .Cu _{1.5} Si ₂ B ₁₀ P ₄	50	63	2	15	2.5
実施例 6-19	Fe _{bal} .Cu _{1.5} Si ₄ B ₁₄ So _{0.1}	50	61	2	20	1.3
実施例 6-20	Fe _{bal} .Cu _{1.5} Si ₄ B ₁₄ C ₁	50	60	2	20	1.0
実施例 6-21	Fe _{bal} .Cu _{1.4} Si ₄ B ₁₄ Al _{0.1}	50	61	2	14	0.9
実施例 6-22	Fe _{bal} .Cu _{1.2} Si ₄ B ₁₄ Ga _{0.1}	50	61	2	20	0.7
実施例 6-23	Fe _{bal} .Cu _{1.5} Si ₄ B ₁₄ Ge _{0.1}	50	59	2	21	0.7

[0087] 表3 (続き)

例 No.	ナノ結晶軟磁性合金					
	微結晶粒		粗大結晶粒 層の深さ (μm)	磁束密度比 B_{80}/B_{8000}	保磁力 H_c (A/m)	ハンドリン グ性
	平均粒径 (nm)	体積%				
実施例 6-1	16	55	1.8	0.90	7.2	○
実施例 6-2	18	50	1.9	0.91	7.0	○
実施例 6-3	16	40	1.8	0.89	8.1	○
実施例 6-4	20	45	1.7	0.88	8.2	○
実施例 6-5	18	45	1.5	0.90	8.4	○
実施例 6-6	20	50	1.5	0.91	9.0	○
実施例 6-7	20	45	1.5	0.89	8.3	○
実施例 6-8	20	45	1.3	0.88	9.5	○
実施例 6-9	16	40	1.2	0.90	8.2	○
実施例 6-10	16	45	1.3	0.90	8.3	○
実施例 6-11	14	45	1.4	0.89	8.4	○
実施例 6-12	14	45	1.2	0.91	8.0	○
実施例 6-13	18	45	1.4	0.91	7.5	○
実施例 6-14	22	60	0.6	0.91	8.2	○
実施例 6-15	24	60	1.5	0.92	8.6	○
実施例 6-16	18	45	1.4	0.90	7.0	○
実施例 6-17	16	50	2.3	0.90	7.1	○
実施例 6-18	14	50	2.9	0.89	7.0	○
実施例 6-19	20	45	2.0	0.88	9.2	○
実施例 6-20	20	45	1.5	0.89	7.4	○
実施例 6-21	22	45	1.4	0.89	9.3	○
実施例 6-22	18	50	1.4	0.91	9.0	○
実施例 6-23	20	50	1.5	0.91	9.1	○

請求の範囲

- [請求項1] 一般式： $\text{Fe}_{100-x-y-z}\text{A}_x\text{B}_y\text{X}_z$ （ただし、AはCu及び／又はAuであり、XはSi, S, C, P, Al, Ge, Ga及びBeから選ばれた少なくとも一種の元素であり、x、y及びzはそれぞれ原子%で $0 < x \leq 5$ 、 $10 \leq y \leq 22$ 、 $0 \leq z \leq 10$ 、及び $x+y+z \leq 25$ の条件を満たす数である。）により表される組成を有し、平均粒径30 nm以下の初期超微結晶粒が非晶質母相中に5～30体積%の割合で分散した組織を有する初期超微結晶合金であって、その示差走査熱量（DSC）曲線は結晶化開始温度 T_{x1} と化合物析出温度 T_{x3} との間に第一の発熱ピークと前記第一の発熱ピークより小さい第二の発熱ピークとを有し、前記第一の発熱ピーク及び前記第二の発熱ピークの総発熱量に対する前記第二の発熱ピークの発熱量の割合が3%以下であることを特徴とする初期超微結晶合金。
- [請求項2] 請求項1に記載の初期超微結晶合金において、前記初期超微結晶合金において、Feの一部を0.1～2原子%のNiで置換したことを特徴とする初期超微結晶合金。
- [請求項3] 一般式： $\text{Fe}_{100-x-y-z}\text{A}_x\text{B}_y\text{X}_z$ （ただし、AはCu及び／又はAuであり、XはSi, S, C, P, Al, Ge, Ga及びBeから選ばれた少なくとも一種の元素であり、x、y及びzはそれぞれ原子%で $0 \leq x \leq 5$ 、 $10 \leq y \leq 22$ 、 $10 \leq z \leq 10$ 、及び $x+y+z \leq 25$ の条件を満たす数である。）により表される組成を有し、非晶質母相中に平均粒径60 nm以下の微結晶粒が30体積%以上の割合で分散した組織を有するナノ結晶軟磁性合金であって、前記微結晶粒の平均粒径の2倍以上の平均粒径を有する粗大結晶粒を含む層の表面からの深さが $2.9 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするナノ結晶軟磁性合金。
- [請求項4] 請求項3に記載のナノ結晶軟磁性合金において、請求項1又は2に記載の初期超微結晶合金を熱処理して得たものであることを特徴とするナノ結晶軟磁性合金。
- [請求項5] 一般式： $\text{Fe}_{100-x-y-z}\text{A}_x\text{B}_y\text{X}_z$ （ただし、AはCu及び／又はAuであり、XはSi,

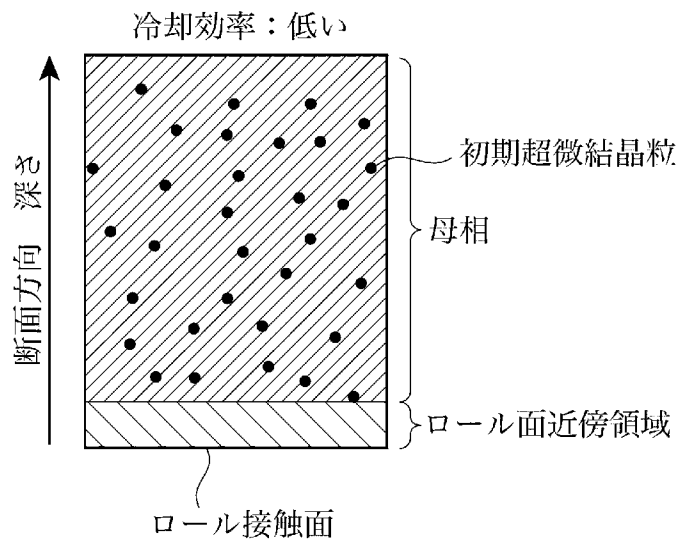
S, C, P, Al, Ge, Ga及びBeから選ばれた少なくとも一種の元素であり、 x 、 y 及び z はそれぞれ原子%で $0 < x \leq 5$ 、 $10 \leq y \leq 22$ 、 $10 \leq z \leq 10$ 、及び $x + y + z \leq 25$ の条件を満たす数である。)により表される組成を有し、非晶質母相中に平均粒径60 nm以下の微結晶粒が30体積%以上の割合で分散した組織を有するナノ結晶軟磁性合金の製造方法において、

前記組成を有する合金溶湯を回転する冷却ロール上に噴出して急冷することにより、平均粒径30 nm以下の初期超微結晶粒が非晶質母相中に5～30体積%の割合で分散した組織を有する初期超微結晶合金を製造し、その際前記初期超微結晶合金の示差走査熱量 (DSC) 曲線が結晶化開始温度 T_{x1} と化合物析出温度 T_{x3} との間に第一の発熱ピークと前記第一の発熱ピークより小さい第二の発熱ピークとを有し、前記第一の発熱ピーク及び前記第二の発熱ピークの総発熱量に対する前記第二の発熱ピークの発熱量の割合が3%以下となるような温度に前記冷却ロールの表面温度を保持し、次いで

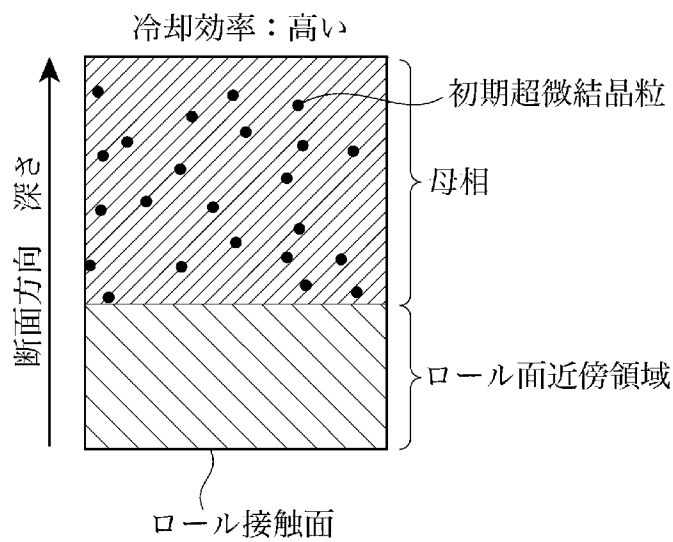
($T_{x3} - 50^{\circ}\text{C}$) $\sim$ ($T_{x3} - 30^{\circ}\text{C}$) の最高温度まで昇温する熱処理を、昇温時間及び保持時間を含めて5～30分間施すことを特徴とする方法。

- [請求項6] 請求項5に記載のナノ結晶軟磁性合金の製造方法において、前記冷却ロールを水冷式とし、冷却水の入口温度を30～70℃としてロール通過後の冷却水の出口温度を40～80℃に制御することを特徴とする方法。
- [請求項7] 請求項3又は4に記載のナノ結晶軟磁性合金からなることを特徴とする磁性部品。

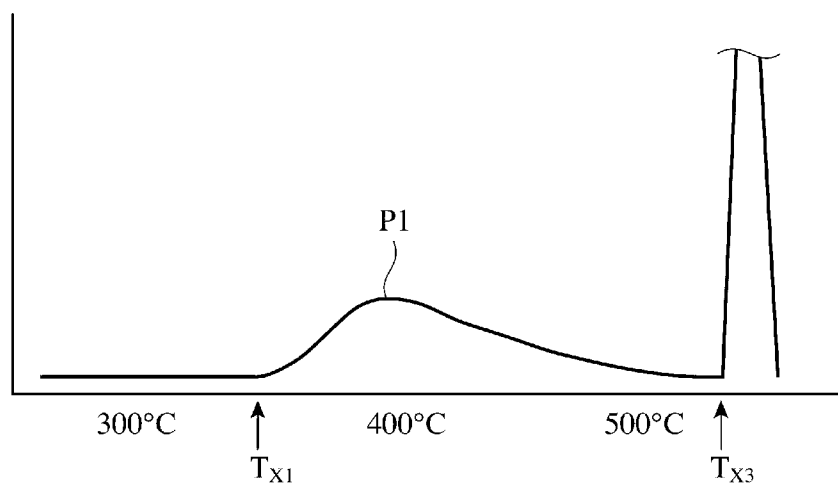
[図1(a)]



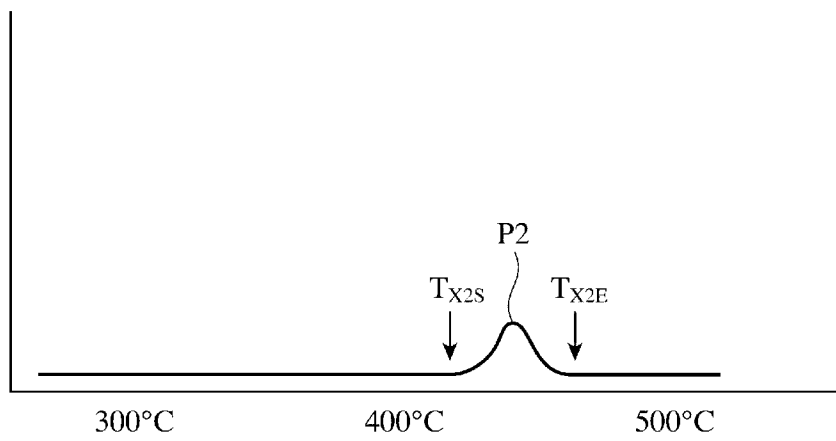
[図1(b)]



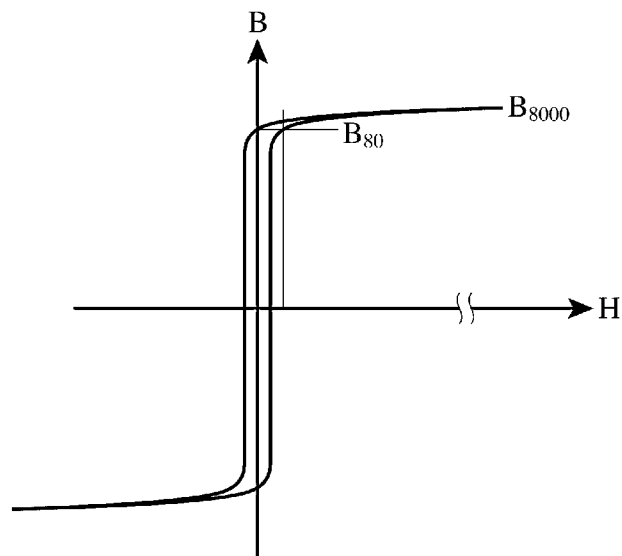
[図2]



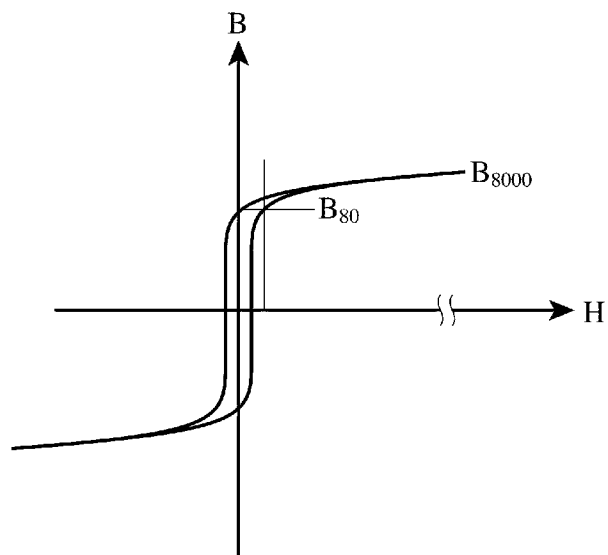
[図3]



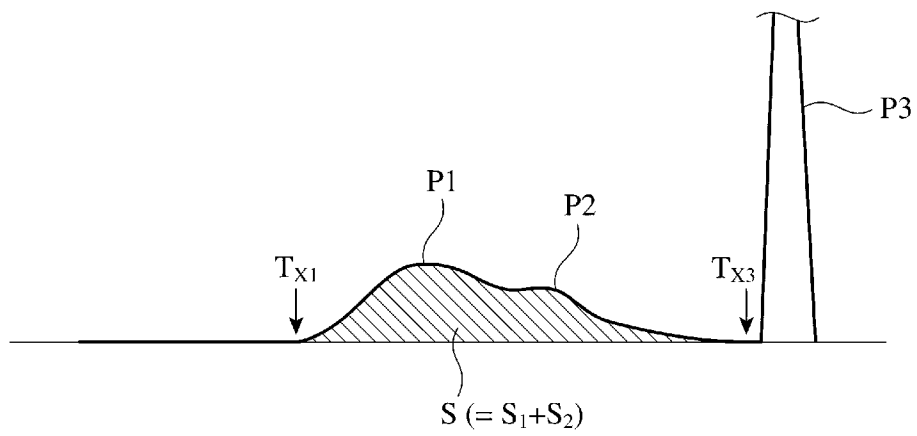
[図4(a)]



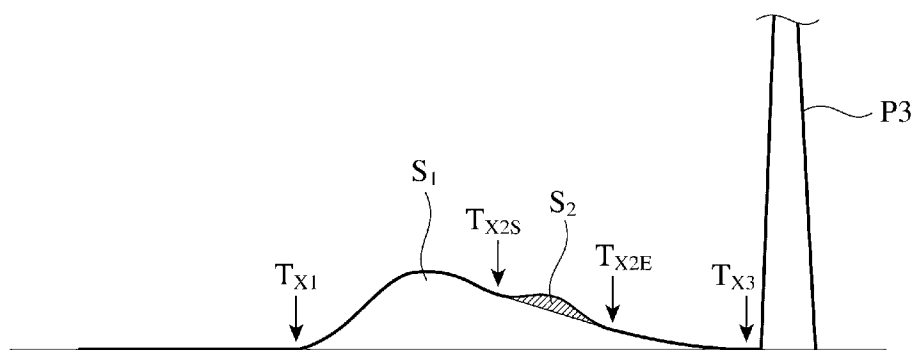
[図4(b)]



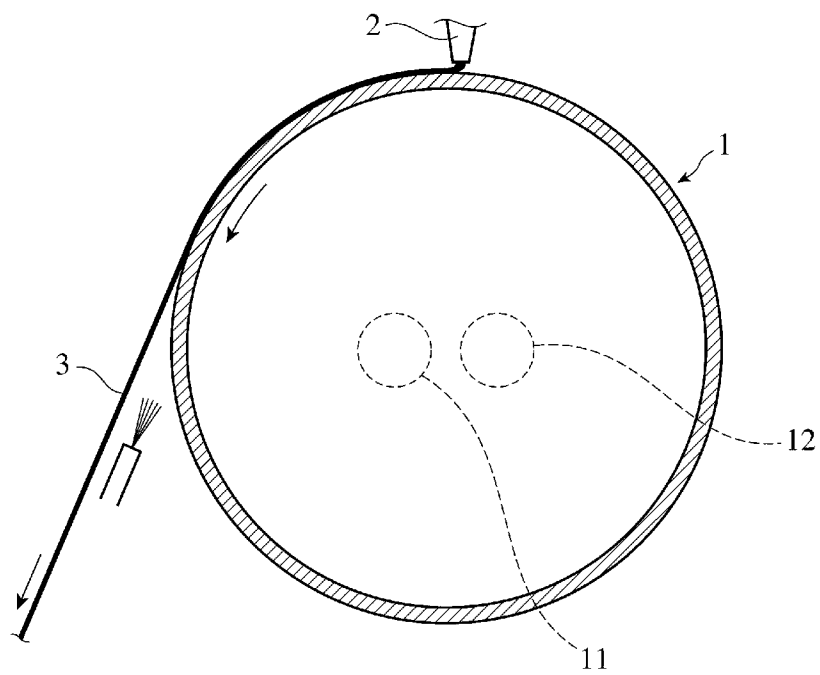
[図5(a)]



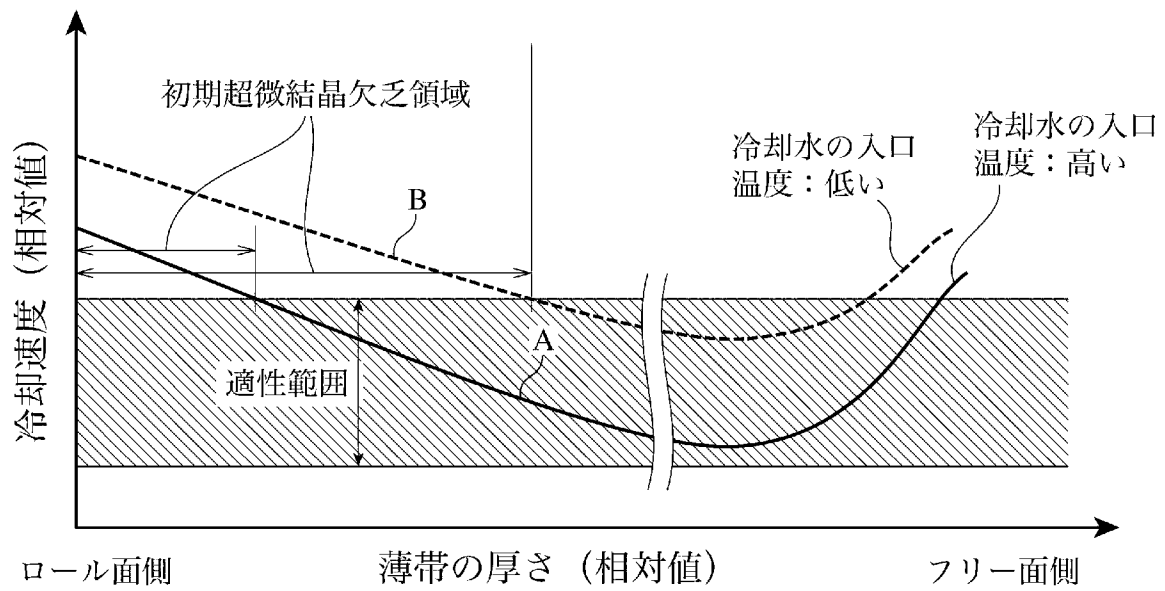
[図5(b)]



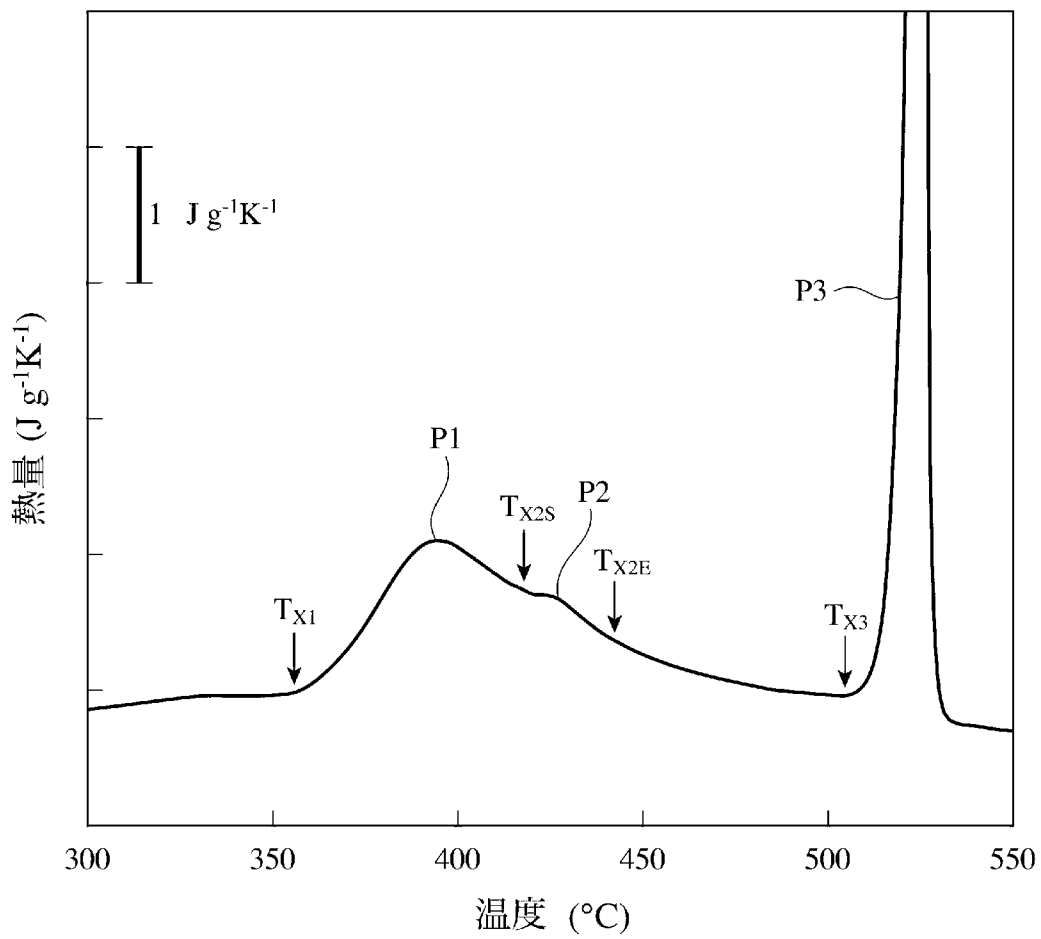
[図6]



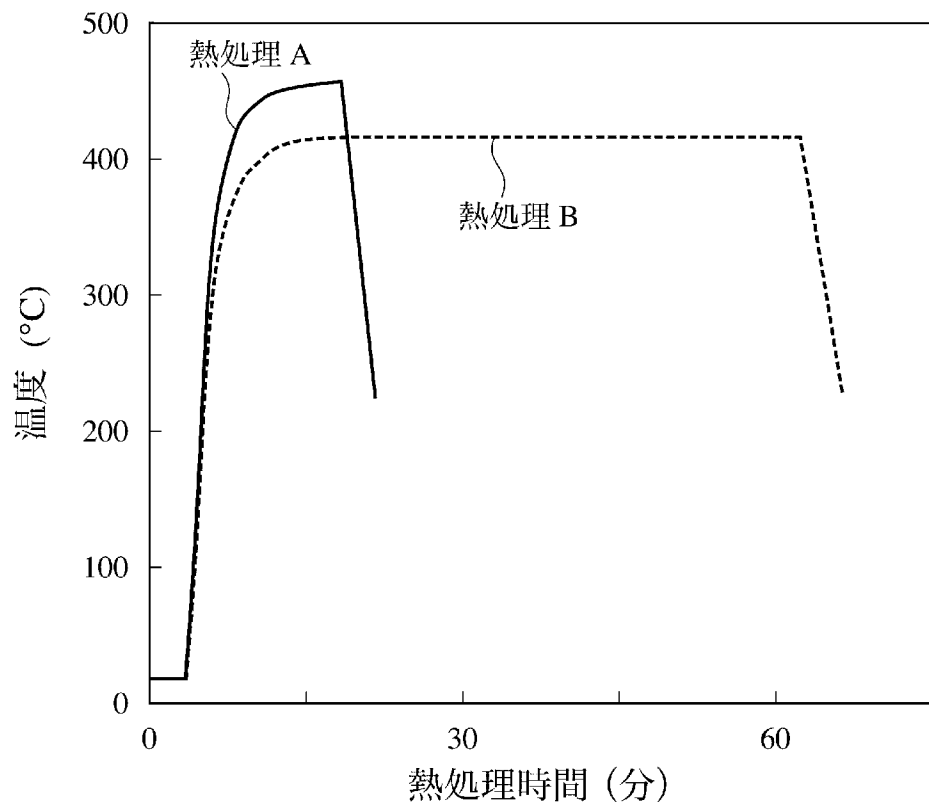
[図7]



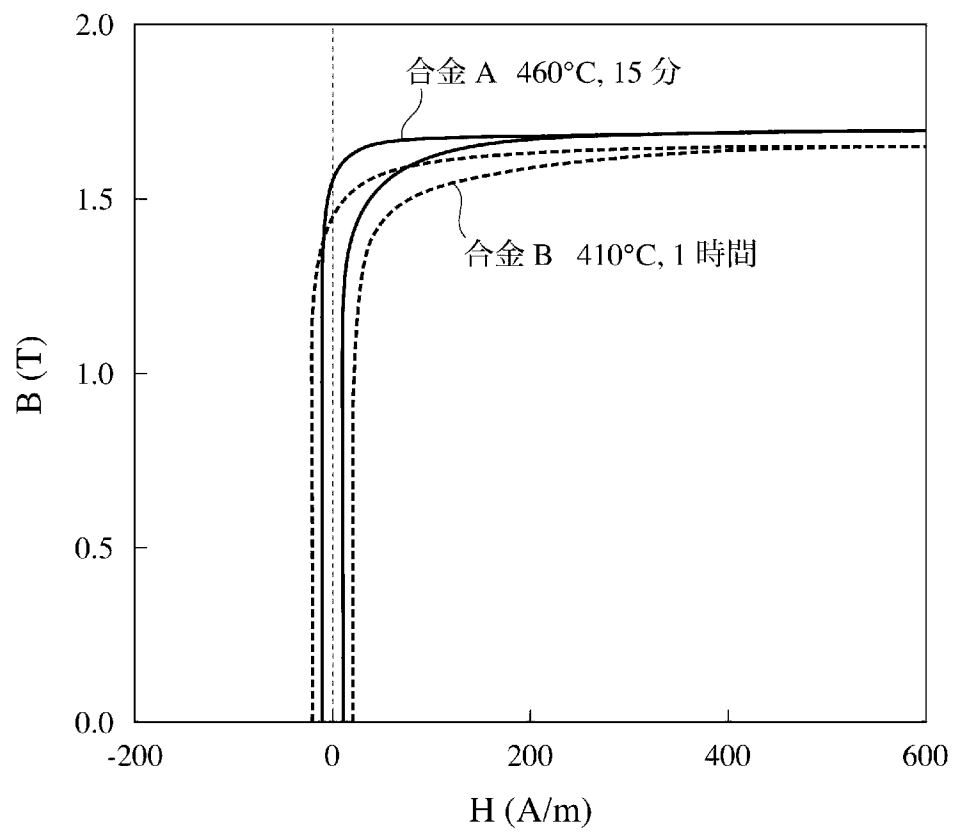
[図8]



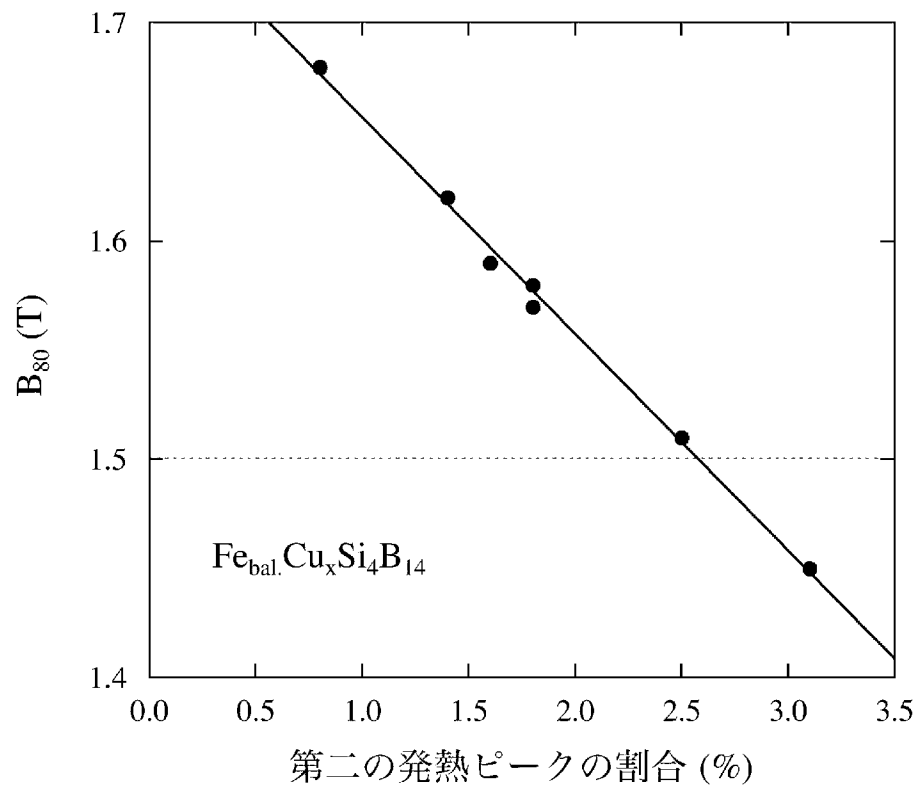
[図9]



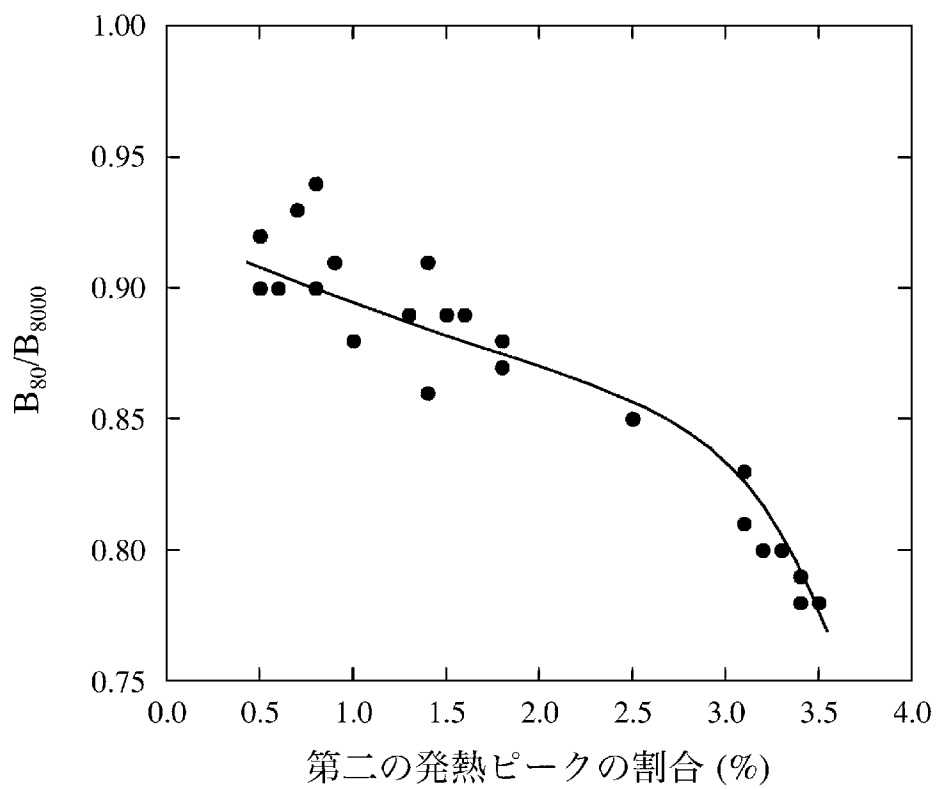
[図10]



[図11]

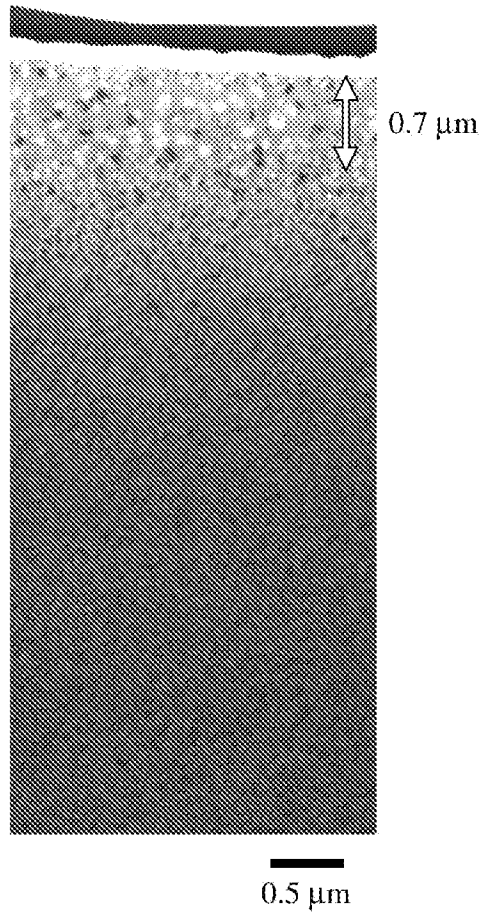


[図12]



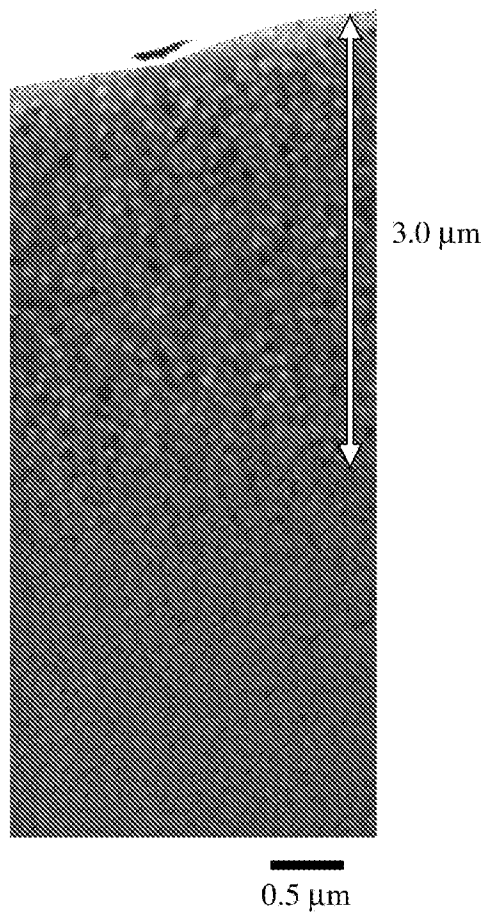
[図13(a)]

実施例 3-7

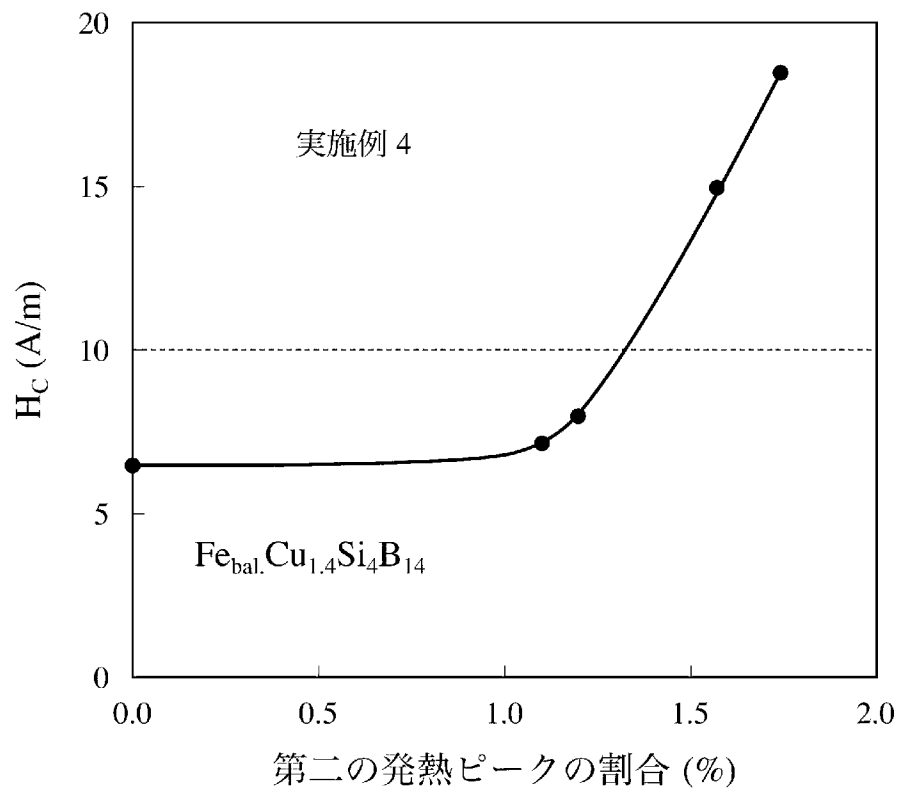


[図13(b)]

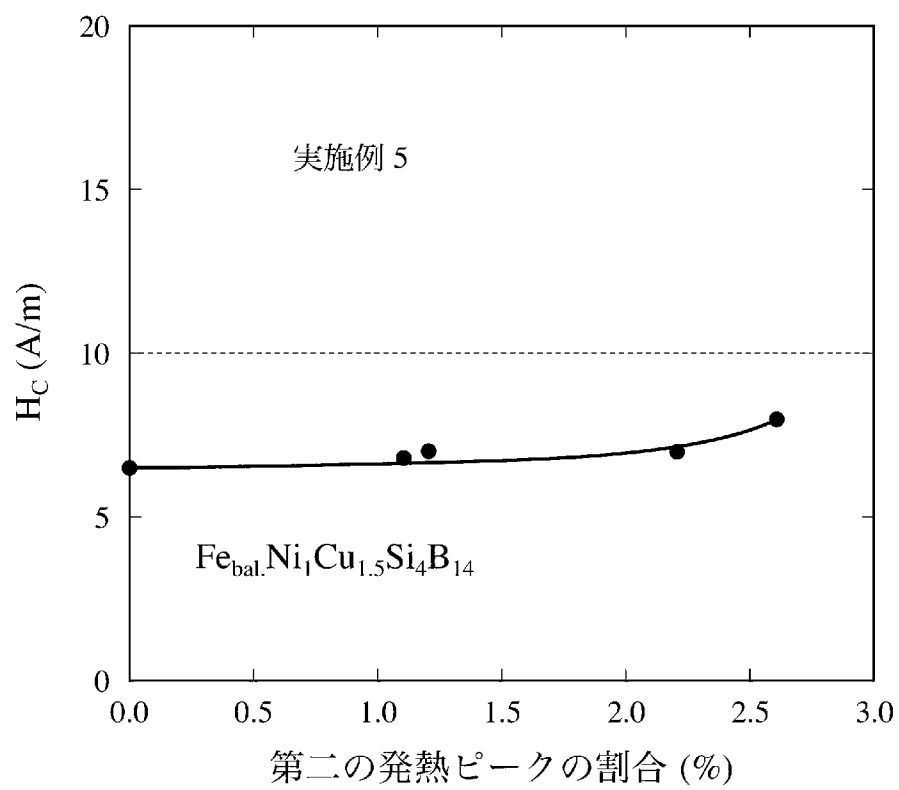
比較例 3-1



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057714

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C38/00(2006.01)i, C21D6/00(2006.01)i, C22C45/02(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, C21D6/00, C22C45/02, 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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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	WO 2007/032531 A1 (Hitachi Metals, Ltd.), 22 March 2007 (22.03.2007), & IN 200802251 A & CN 101263240 A & EP 1925686 A1 & US 2009/0266448 A1	1-7
A	WO 2008/114605 A1 (Hitachi Metals, Ltd.), 25 September 2008 (25.09.2008), & EP 2130936 A1 & CN 101641455 A & KR 10-2009-0113903 A	1-7
A	JP 2001-252749 A (Hitachi Metals, Ltd.), 18 September 2001 (18.09.2001), & US 2001/0007266 A1	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“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)

“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

“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

“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

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 June, 2011 (06.06.11)

Date of mailing of the international search report
14 June, 2011 (14.06.11)

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（I P C））

Int.Cl. C22C38/00(2006.01)i, C21D6/00(2006.01)i, C22C45/02(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（I P C））

Int.Cl. C22C38/00, C21D6/00, C22C45/02, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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	WO 2 0 0 7 / 0 3 2 5 3 1 A 1（日立金属株式会社） 2 0 0 7 . 0 3 . 2 2 & I N 2 0 0 8 0 2 2 5 1 A & C N 1 0 1 2 6 3 2 4 0 A & E P 1 9 2 5 6 8 6 A 1 & U S 2 0 0 9 / 0 2 6 6 4 4 8 A 1	1 - 7

☒ 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 6 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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

4 K

9 7 3 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

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	WO 2008/114605 A1 (日立金属株式会社) 2008. 09. 25 & EP 2130936 A1 & CN 101641455 A & KR 10-2009-0113903 A	1-7
A	JP 2001-252749 A (日立金属株式会社) 2001. 09. 18 & US 2001/0007266 A1	1-7