(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4097748号
(P4097748)

(45)発行日　平成20年6月11日(2008.6.11)　(24)登録日　平成20年3月21日(2008.3.21)

(51)Int.Cl.　　F I
C22C 45/02 (2006.01)　C22C 45/02　A
G08B 13/24 (2006.01)　G08B 13/24

請求項の数 3　(全 25 頁)

(21)出願番号　特願平9-259595
(22)出願日　平成9年9月25日(1997.9.25)
(65)公開番号　特開平11-71658
(43)公開日　平成11年3月16日(1999.3.16)
審査請求日　平成13年10月12日(2001.10.12)
(31)優先権主張番号　特願平8-258170
(32)優先日　平成8年9月30日(1996.9.30)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平8-258171
(32)優先日　平成8年9月30日(1996.9.30)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平8-269610
(32)優先日　平成8年10月11日(1996.10.11)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000004503
ユニチカ株式会社
兵庫県尼崎市東本町１丁目５０番地
(72)発明者　上埜　修司
京都府宇治市宇治小桜２３番地　ユニチカ株式会社中央研究所内
(72)発明者　網谷　健児
京都府宇治市宇治小桜２３番地　ユニチカ株式会社中央研究所内
(72)発明者　平野　俊幸
京都府宇治市宇治小桜２３番地　ユニチカ株式会社中央研究所内
(72)発明者　小笠原　勇
京都府宇治市宇治小桜２３番地　ユニチカ株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】Ｆｅ族基非晶質金属薄帯及び磁気マーカ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

Fe，Co及びNiの少なくとも１種を65原子％以上含み、B，P，C，Si，Al，Ga，Zr，Nb及びTaの群から選ばれた1種または2種以上の元素を合計で１０原子％以上３５原子％以下を含むFe族基非晶質金属薄帯であり、断面寸法として幅１００～９００μm、厚さ８～５０μmであり、応力が付与されない状態での１０ｃｍ当たりの捻れ回数が０．０５～３．５回であり、薄帯が平らに保持された状態で、かつ０．７Ｏｅ以下の臨界磁界で、磁気ヒステリシス曲線において大バルクハウゼン不連続を示す磁気特性を有してなることを特徴とするＦｅ族基非晶質金属薄帯。

【請求項２】

Fe，Co及びNiの少なくとも１種を65原子％以上含み、B，P，C，Si，Al，Ga，Zr，Nb及びTaの群から選ばれた1種または2種以上の元素を合計で１０原子％以上３５原子％以下を含むFe族基非晶質金属薄帯であり、断面積が０．００２５～０．０３ｍｍ$^2$であり、応力が付与されない状態での１０ｃｍ当たりの捻れ回数が０．０５～３．５回であり、薄帯が平らに保持された状態で、かつ０．７Ｏｅ以下の臨界磁界で、磁気ヒステリシス曲線において大バルクハウゼン不連続を示す磁気特性を有してなることを特徴とするＦｅ族基非晶質金属薄帯。

【請求項３】

請求項１又は２記載のＦｅ族基非晶質金属薄帯で構成されてなることを特徴とする磁気マーカ。

【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、磁気ヒステリシス曲線において大バルクハウゼン不連続を示す磁気特性を有し、パルス電圧発生特性に優れたＦｅ族基非晶質金属薄帯に関するものであり、特にその薄帯から構成された盗難防止や物品監視システムに用いられる磁気マーカに関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
溶融状態の合金を急冷することにより薄帯状、細線状、粉粒体状など種々の形状と特性を有する非晶質金属材料が得られることはよく知られている。中でも特開平１－２５９４１号公報並びに特開平１－２５９３２号公報により開示されたＦｅ及びＣｏ基の非晶質金属細線は磁気ヒステリシス曲線において、ある特定の磁界値において急速に磁化反転を生じる大バルクハウゼン不連続と呼ばれる特徴ある磁気特性を有する磁性材料として知られており、励磁磁界の変化速度に無関係に検出コイルに鋭い誘導電圧パルスを発生するパルス電圧発生素子として各種磁気マーカや磁気センサに広く応用されている。
【０００３】
一方、Ｆｅ族基非晶質金属薄帯においては、急冷凝固状態では非晶質金属細線と異なり大バルクハウゼン不連続を示さないことが知られていた。しかし、特殊な加工熱処理を加えた非晶質金属薄帯においては、大バルクハウゼン不連続を示す可能性があることも知られていた。例えば、特公平３－２７９５８号公報には１０ｃｍ当たりに４回の捻りを３８０℃での熱処理時に付与されたＦｅ系非晶質金属薄帯が、熱処理後に平らにされた状態に保持されることにより、磁気特性において大バルクハウゼン不連続を示すことが開示されている。
また、欧州特許公開第７６２３５４号公報には磁場中で通電熱処理されたＣｏ系非晶質金属薄帯が磁気特性において大バルクハウゼン不連続を示すことが開示されており、それらを用いて磁気マーカが構成できることが記載されている。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
近年、磁気マーカを利用した盗難防止や物品監視システムが普及するにつれて、物品に添付される磁気マーカとして目立ちにくい構成が求められるようになり、長さが１０ｃｍ以下、望ましくは７ｃｍ以下と小型で、かつ薄型の磁気マーカを可能とする新しい軟磁性材料の出現が要望されてきた。しかし、前記したＦｅ及びＣｏ基の非晶質金属細線により磁気マーカを構成した場合には、パルス発生特性の関係から線径（直径）を９０μｍ以上とすることが必要であり、そのため各種フィルム材料や紙に細線がはさまれる磁気マーカにおいて、全体の寸法が厚くなるという問題点を有していた。
【０００５】
一方、本発明者らが特公平３－２７９５８号公報に開示された幅２ｍｍ、厚さ２５μｍの$Fe_{81}Si_4B_{14}C_1$（数字は原子％を表す。）非晶質金属薄帯を用い、１０ｃｍ当たりに４回の捻りを３８０℃、２５分間の熱処理時に付与されたＦｅ系非晶質金属薄帯を作製したところ、次の問題点が明らかになった。
すなわち、長さが１０ｃｍより長い薄帯においては、大バルクハウゼン不連続を示す磁気特性を有するものは得られるものの、熱処理後の捻れ回数が薄帯の長さ１０ｃｍ当たりに４回以上必要であり、熱処理後の非晶質金属薄帯が捻りを解いて平らに保持された状態において、大バルクハウゼン不連続を示す最小の励磁磁界の値（臨界磁界）が０．８（Ｏｅ）を越えることが判明した。そして、その臨界磁界が大きいため、０．７（Ｏｅ）以下の小さい励磁磁界においては検知コイルに誘導パルスを発生せず、各種盗難防止システムにおいて被検出特性が悪い磁気マーカしか実現できないことが判明した。
【０００６】
また、熱処理後の長さが１０ｃｍ以下の薄帯については、磁気特性として大バルクハウゼ

ン不連続を示さないことが判明した。すなわち、熱処理後の非晶質金属薄帯は、捻りを解いて平らに保持された状態において、パルス電圧発生特性が悪く、小型で、かつ薄型の磁気マーカを構成することが出来ないという問題点が明らかになった。
さらに、捻れ回数も薄帯の長さ１０ｃｍ当たりに４回以上と多いために、熱処理時に薄帯の切断が頻繁に生じたり、熱処理後の薄帯をボビンに巻き取ったり、ボビンから薄帯を取り出したりする際に、強烈な捻れのため薄帯がくびれたり、よじれたりすることが頻繁に生じるという問題が明らかになった。また、有機材料のフィルムにより熱処理後の薄帯を平らな状態に保持した磁気マーカを作製すると、Ｆｅ系非晶質金属薄帯の高い剛性のために磁気マーカが強く捻れた状態になり、取り扱い難いが困難になるという問題点や、磁気マーカが添付した物品から剥がれやすくなるという問題点も有していることが明らかになった。

【０００７】
また、本発明者らが欧州特許公開第７６２３５４号公報で開示された磁場中で通電熱処理技術を用いてＣｏ系非晶質金属薄帯の熱処理を行い、その磁気特性を検討したところ、長さ１０ｃｍの薄帯の磁気特性において大バルクハウゼン不連続を示すことは示すが、大バルクハウゼン不連続を示す最小の励磁磁界の値（臨界磁界）が０．８（Ｏｅ）を越えることが判明した。そして、その薄帯の臨界磁界が大きいため、薄帯を用いて磁気マーカを構成した際に０．７（Ｏｅ）以下の小さい励磁磁界においては検知コイルに誘導パルスを発生せず、各種盗難防止システムにおいて被検出特性が悪く、実用性のある磁気マーカが提供できないことが判明した。

【０００８】
したがって、１０ｃｍ以下の長さにおいても、磁気特性として大バルクハウゼン不連続を示し、かつ、大バルクハウゼン不連続を示す臨界磁界が小さい磁気マーカ用の非晶質金属材料や、磁気マーカを構成したときにマーカの捻れが生じ難い薄型の非晶質金属材料の開発が望まれていた。

【０００９】
本発明の目的は、長さが１０ｃｍ以下と小型でも磁気特性として大バルクハウゼン不連続を示し、かつ大バルクハウゼン不連続を示す臨界磁界の値が０．７（Ｏｅ）以下である非晶質金属材料を提供することにある。
また、本発明の他の目的は、そのような大バルクハウゼン不連続を示す非晶質金属材料から構成された薄型の小型磁気マーカを提供することにある。

【００１０】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意研究した結果、Ｆｅ族基非晶質金属薄帯において、特定の断面形状を有するものが１０ｃｍ以下の長さにおいても磁気ヒステリシス曲線において大バルクハウゼン不連続を示す磁気特性を有すること、そして、大バルクハウゼン不連続を示す臨界磁界も小さいものが得られること、さらには、その特性は保有する捻りが少ない薄帯の場合でも得られることを見出し、本発明を完成した。

【００１１】
すなわち、第１の発明は、Fe，Co及びNiの少なくとも１種を65原子％以上含み、B，P，C，Si，Al，Ga，Zr，Nb及びTaの群から選ばれた1種または2種以上の元素を合計で１０原子％以上３５原子％以下を含むFe族基非晶質金属薄帯であり、断面寸法として幅１００～９００μｍ、厚さ８～５０μｍであり、応力が付与されない状態での１０ｃｍ当たりの捻れ回数が０．０５～３．５回であり、薄帯が平らに保持された状態で、かつ０．７Ｏｅ以下の臨界磁界で、磁気ヒステリシス曲線において大バルクハウゼン不連続を示す磁気特性を有してなることを特徴とするＦｅ族基非晶質金属薄帯を要旨とするものである。
また、第２の発明は、Fe，Co及びNiの少なくとも１種を65原子％以上含み、B，P，C，Si，Al，Ga，Zr，Nb及びTaの群から選ばれた1種または2種以上の元素を合計で１０原子％以上３５原子％以下を含むFe族基非晶質金属薄帯であり、断面積が０．００２５～０．０３ｍｍ$^2$であり、応力が付与されない状態での１０ｃｍ当たりの捻れ回数が０．０５～３

．５回であり、薄帯が平らに保持された状態で、かつ０．７Ｏｅ以下の臨界磁界で、磁気ヒステリシス曲線において大バルクハウゼン不連続を示す磁気特性を有してなることを特徴とするＦｅ族基非晶質金属薄帯を要旨とするものである。

さらに、第３の発明は、上記第１の発明又は第２の発明のＦｅ族基非晶質金属薄帯で構成されてなることを特徴とする磁気マーカを要旨とするものである。

【００１２】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照しつつ、本発明を具体的に説明する。

本発明の非晶質金属薄帯は、Ｘ線回折実験により確認される非晶質構造を有することが必要であるが、平らな状態に保持された状態で、磁気ヒステリシス曲線において大バルクハウゼン不連続を示す磁気特性が得られる限りにおいては結晶質相が若干含まれていてもよい。

【００１３】

本発明においては、非晶質金属薄帯の幅が１００～９００μｍであることが必要である。薄帯の幅が９００μｍ以下になることにより、長さが１０ｃｍ以下の場合でも、励磁磁界が０．７Ｏｅ（エルステッド）以下において、大バルクハウゼン不連続を示す（すなわち、臨界磁界が０．７Ｏｅ以下の大バルクハウゼン不連続を示す）ものである。そして、有機材料からなるフィルム又は紙に本発明の薄帯が挟まれた構造からなる磁気マーカを構成しても、大バルクハウゼン不連続に伴う、大きな電圧値と高次の高調波成分を持つ鋭い誘導パルスを発生させることができるという利点を有する。

また、熱処理後により小さな臨界磁界の大バルクハウゼン不連続を示す非晶質金属薄帯を得るためや、熱処理の際１０ｃｍ当たり２回以下の捻り回数において大バルクハウゼン不連続を持つ磁気特性を得るためには幅が１５０～８００μｍであることが好ましい。

さらに本発明においては、より長さ短く小型な薄帯において臨界磁界が小さな大バルクハウゼン不連続を持つ磁気特性を得るためには幅が１５０～７００μｍであることが好ましい。

【００１４】

ここで、幅が９００μｍより広くなると、大バルクハウゼン不連続を示すものでも臨界磁界の値が大きくなる傾向を示したり、熱処理時に１０ｃｍ当たりに付与する捻り回数や熱処理温度、熱処理時間を種々変更させて熱処理を行っても熱処理後の長さが１０ｃｍ以下の薄帯については大バルクハウゼン不連続を示さないようになる。

また、幅が１００μｍ未満の薄帯は、磁気ヒステリシス曲線において大バルクハウゼン不連続を示す磁気特性が得られても、誘導されるパルスの電圧が低くなるという問題点が発生する。

なお、本発明の非晶質金属薄帯における「幅」とは任意の断面における端部間の距離（横方向の最大寸法）であり、断面形態としては、図１～３に示す種々のものがある。

【００１５】

本発明においては、非晶質金属薄帯の厚さが８～５０μｍであることが必要である。また、液体急冷法における薄帯の製造性の観点からは厚さが１５～４５μｍであることが好ましい。ここで、薄帯の厚さが８μｍ未満では、磁気ヒステリシス曲線において大バルクハウゼン不連続を示す磁気特性が得られても、誘導されるパルスの電圧が低くなるという問題点が発生する。また、厚さが５０μｍを越えると、材料の非晶質化が十分でなく、熱処理を行っても大バルクハウゼン不連続を示す磁気特性が得られなかったり、材料がもろくなりやすく、捻り熱処理時や磁気マーカを作製する工程において切断が生じやすくなる。

【００１６】

さらに、本発明においては、非晶質金属薄帯の厚さの幅に対する比（寸法比）が、０．０１５以上０．４以下であることが望ましい。また、薄帯の磁気特性や薄帯の製造性の観点からは厚さの幅に対する比が、０．０２以上０．３５以下であることがより好ましい。

さらにまた、本発明において、より長さが短く小型な薄帯において臨界磁界が小さな大バルクハウゼン不連続を持つ磁気特性を得るためには、厚さの幅に対する比が０．０５以上

０．３０以下であることが最も好ましい。
【００１７】
本発明においては、厚さの幅に対する比が０．４を越えると、液体急冷法において薄帯作製時に冷却速度が十分でなくなるためにもろい材料になるか、機械的裁断法により広幅薄帯から細幅薄帯を製造する場合に幅が狭すぎるために製造が困難になる傾向がある。また、厚さの幅に対する比が０．０１５未満になると、熱処理後に小さな臨界磁界の大バルクハウゼン不連続を示す非晶質金属薄帯が得られにくくなったり、熱処理時に１０ｃｍ当たりに付与する捻り回数や熱処理温度、熱処理時間等の熱処理条件を種々変更させて熱処理を行っても、熱処理後の長さが１０ｃｍ以下の薄帯について大バルクハウゼン不連続を示さないものも得られるようになる。。
【００１８】
さらに本発明においては、非晶質金属薄帯の断面積が、０．００２５$mm^2$ 以上０．０３$mm^2$ 以下であることが必要である。また、薄帯の磁気特性や薄帯の製造性の観点からは断面積が０．００３$mm^2$ 以上０．０２７５$mm^2$ 以下であることが好ましく、特に、０．００５$mm^2$ 以上０．０２５$mm^2$ 以下であることが好ましい。
さらにまた、本発明において、より長さが短く小型な薄帯において臨界磁界が小さな大バルクハウゼン不連続を持つ磁気特性を得るためには、薄帯の断面積が０．００５$mm^2$ 以上０．０２$mm^2$ 以下であることが最も好ましい。
本発明においては、断面積が０．００２５$mm^2$ 未満になると、液体急冷法や機械的裁断法により薄帯を製造する場合に製造が困難になったり、熱処理後に大バルクハウゼン特性を示しても発生するパルス電圧が低くなり、実用性に乏しくなる。また、断面積が０．０３$mm^2$ を越えると、種々の条件で熱処理を施しても、熱処理後の長さが１０ｃｍ以下の薄帯については、大バルクハウゼン不連続を示さないくなる。
【００１９】
本発明における薄帯の捻れ回数とは、３６０°回転で１回と数えるものとし、応力を付与しない状態で長さ１ｍ当たりの捻れ回数あるいはねじれ角度を測定し、１０㎝当たりの捻れ回数を算出するものとする。そして、本発明において、大バルクハウゼン不連続特性を付与するために捻り熱処理により処理された薄帯においては、前述した幅、厚み、断面積などが本発明の独特の断面形状を満足するとともに、ねじれ回数が０．０５以上３．５以下であることが好ましい。また、より臨界磁界の安定した大バルクハウゼン不連続特性を得るには熱処理後の薄帯のねじれ回数が０．１回以上３回以下であることがより好ましい。
ここで薄帯１０ｃｍ当たりのねじれ回数が０．０５回未満になると、薄帯が平らに保持された状態において大バルクハウゼン不連続を示すために必要な薄帯の長さが長くなる傾向が認められる。また、ねじれ回数が３．５回より多くなると磁気特性として大バルクハウゼン不連続を示しても、磁気マーカを作製するためにねじれを解除し平面上に薄帯を固定した場合に、臨界磁界が高くなったり、高い剛性のため、磁気マーカが強くねじれた状態になり、取り扱いが困難になる。
【００２０】
本発明のＦｅ族基非晶質金属薄帯においては、Ｆｅ、Ｃｏ及びＮｉの少なくとも１種を６５原子％以上含む合金であり、非晶質単相を形成するものであれば特に組成の限定はない。しかし、Ｎｉが３５原子％以下の範囲で、Ｆｅ、Ｃｏ及びＮｉから選ばれた１種又は２種以上のＦｅ族基の元素の合計が６５原子％以上９０原子％以下で、非晶質形成を促進する元素として、Ｂ、Ｐ、Ｃ、Ｓｉ、Ａｌ、Ｇａ、Ｚｒ、Ｎｂ及びＴａの群から選ばれた１種又は２種以上の元素を合計で１０原子％以上３５原子％以下含む合金あることが望ましい。
さらに本発明においては、合金組成に耐食性を改善する目的でW、Ｖ、Ｃｒ、Ｃｕ及びＭｏが１０原子％以下含まれていても磁気ヒステリシス曲線において大バルクハウゼン不連続を示す磁気特性を有するものであれば特に問題はない。
【００２１】

本発明においてＦｅ族基の元素の合計含有量が６５原子％未満になると磁気特性が劣化し、室温における磁気ヒステリシス曲線において大バルクハウゼン不連続を示さなくなる傾向がある。また、Ｆｅ族基の元素の合計含有量が９０原子％を越える場合や、非晶質形成を促進する元素の合計が１０原子％未満か３５原子％を越える場合になると、非晶質形成能が低下し非晶質単相を形成しにくくなり、磁気ヒステリシス曲線において大バルクハウゼン不連続を示す非晶質金属薄帯が得られにくくなる。

【００２２】

また、本発明の非晶質金属薄帯は、長さが１０ｃｍ以下において、磁気ヒステリシス曲線上で図４～５に示すように、ある特定の励磁磁界値（以下、臨界磁界値と称す）において急速に磁化反転を生じる大バルクハウゼン不連続を示すものであり、その急峻な磁化反転において材料の飽和磁化（飽和磁束密度）の３０％以上の磁化変化量を伴うものである。さらに、磁気マーカへの応用を考慮する場合、長さが７ｃｍ以下で大バルクハウゼン不連続を示すものが好ましい。

【００２３】

また、本発明の非晶質金属薄帯は、大バルクハウゼン不連続に伴う磁化反転が生じる臨界磁界値としては、０．７（Ｏｅ）以下であることが望まれる。

さらに、磁気マーカ用の磁性材料としては、臨界磁界の値が０．６（Ｏｅ）以下であることがさらに好ましく、特に、０．０５～０．５（Ｏｅ）であることが最も好ましい。

ここで、大バルクハウゼン不連続の臨界磁界値が０．７（Ｏｅ）を越えると、磁気マーカを構成した際、マーカの被検出特性が悪くなり実用性が低下する傾向がある。

【００２４】

なお、本発明の非晶質金属薄帯は交番磁界中で大バルクハウゼン不連続に伴う波形の鋭い誘導電圧パルスを発生する。また、発生するパルス電圧の高調波成分も高次の成分まで十分高い振幅で得られるものである。そのため、本発明の非晶質金属薄帯はパルス電圧発生素子として各種磁気マーカや磁気センサーに広く用いることができる磁性材料である。

【００２５】

本発明の磁気マーカは、前記の非晶質金属薄帯をパルス発生用素子として用いることが必要である。そして、マーカ構成としては種々の形態をとることができる。例えば、図６は代表的な磁気マーカの構成を示しているが、本発明では非晶質金属薄帯がよりを解除された状態（平らな状態）に保持されるていることが望ましい。図中の非晶質金属薄帯１は、粘着剤が塗布された基材フィルム２上に所定の長さに切断されて配置されている。そして、薄帯の上方から粘着剤が塗布された基材フィルム３で挟み込まれている。ここで、薄帯を平ら状態で挟み込む基材としては、ポリエチレンテレフタレートや紙など、各種有機材料からなるものを用いることができる。また、基材の厚さとしては、０．５～２００μｍの種々のものを用いることができ、目的に応じて２種以上の材料からなる基材を用いることも可能である。

なお、物品監視用等に用いられる磁気マーカにおいては、被検出物にマーカが接着させる必要があるが、そのような場合には基材フィルムの裏面に（図では見えない）粘着剤付きのものを用いればよい。

【００２６】

また、磁気マーカとして、マーカ特性を示さない状態（失活状態と以下称す）とマーカ特性を示す状態の２種類の状態をとりうるようにするためには、保磁力が３０（Ｏｅ）を越えるような半硬質磁性材料を非晶質金属薄帯とともに用いればよい。例えば、図７は、失活状態をとり得る本発明の磁気マーカの一つの実施態様を模式図で示している。図７において、半硬質磁性材料４は複数の小片の形で非晶質金属薄帯１の回りに配置されている。このような磁気マーカは、外部から５０（Ｏｅ）を越えるような磁界を与えることにより、半硬質磁性材料４が着磁され、非晶質金属薄帯４はバイアス磁界下にさらされる。そのため、その後、磁気マーカが外部の交番磁界中に置かれた場合でも、顕著なパルス電圧を発生しない失活状態に保たれることになる。

【００２７】

本発明のＦｅ族基非晶質金属薄帯は、前述の独特の断面寸法を有するように液体急冷法により作製された後に、熱処理されることにより製造される。
液体急冷法としては、本発明の断面形態を有する非晶質金属薄帯が得られる方法であれば、特に製造方法については限定されないが、従来より液体急冷法として知られている融液抽出法、遠心急冷法、単ロール法あるいは双ロール法を用いて作製することが好ましい。
例えば、液体急冷法として単ロール法を利用する場合、先端に孔を有するセラミックス製ノズル中で合金を溶融し、回転している銅ロールに溶融合金をノズル孔から噴出させ、急冷凝固させることにより本発明の非晶質金属薄帯を製造することができ、代表的な製造条件としては、断面積が０．２ｍｍ$^2$ 以下のノズル孔を有するセラミックス製のノズルを用い、５～５０ｍ／ｓの周速度で回転する銅ロール上に、大気中、真空中あるいはアルゴン等の不活性ガス雰囲気中でノズル孔から溶融合金を０．００５ｋｇ／ｃｍ$^2$ 以上の圧力で噴出させればよい。
また、液体急冷法により広幅の非晶質金属薄帯を製造し、その薄帯から機械的裁断方法（スリット）により細幅の非晶質金属薄帯を製造する方法でも本発明の断面形態を有する非晶質金属薄帯が得られれば特に問題はない。

【００２８】

本発明に係わる非晶質金属薄帯の熱処理方法としては、熱処理後に磁気ヒステリシス曲線において大バルクハウゼン不連続を示す非晶質金属薄帯が得られる方法であれば特に限定されないが、本発明の薄帯に好ましい熱処理方法としては、ほとんど捻りや張力を付与しない状態で、２５０℃以上結晶化温度以下の温度範囲において、０．１～１０００００秒の間で熱処理を行う方法や、薄帯の長さ１０ｃｍ当たりの捻り回数として０．０５～３．５回の捻りを付与した状態で２５０℃以上結晶化温度以下の温度範囲において、０．１～１０００００秒の間で熱処理を行う方法や、薄帯の長さ１０ｃｍ当たりの捻り回数として０．０５～３．５回の捻りを付与し、さらに薄帯の長手方向に０．０５～１３０ｋｇ／ｍｍ$^2$ の張力をも付与した状態で、２５０℃以上結晶化温度以下の温度範囲において、０．１～１０００００秒の間で熱処理を行う方法などが挙げられる。

【００２９】

また、前述の熱処理方法以外の方法としては、本発明に係わる独特の断面形状を有する非晶質金属薄帯を用いて、熱処理時に通電を行う方法や熱処理時に磁場を印加しさらに通電を行う熱処理方法を用いても、良好な大バルクハウゼン不連続特性を有する本発明の薄帯が製造される。中でも小さな臨界磁界を有する大バルクハウゼン不連続特性を実現させるための熱処理条件としては、２００℃以上結晶化温度以下の温度範囲において、０．０１～２０Ａの大きさの直流あるいは交流電流を薄帯の長手方向に通電する方法や、０．０５～２０（Ｏｅ）の直流あるいは交番磁場中で０．０１～２０Ａの大きさの直流あるいは交流電流を薄帯の長手方向に通電する方法を採用することができる。

【００３０】

【実施例】

次に、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。
実施例１～１３、比較例１～９
表１に示す各種組成からなる合金について、単ロール法を用いて急冷薄帯を作製した。なお、単ロール法においては、アルゴン雰囲気下で直径８０～９００μｍのノズル孔を備える石英ノズル中で表１の各種合金を溶融させ、１０００～４５００ｒｐｍで回転する直径２０ｃｍの銅ロール上に、溶湯をアルゴンガス噴出圧０．５～４ｋｇ／ｃｍ$^2$ で噴出することにより、急冷金属薄帯を作製した。このときの石英ノズルと回転冷却ロール面との距離は１ｍｍ以下であった。
次に、作製した急冷薄帯を３８０℃において、１０ｃｍ当たりに０．５回の捻りを付与した状態で２５分間の熱処理を行った。

【００３１】

作製したこれらの薄帯の組織、幅、厚さ、パルス電圧及び磁気ヒステリシス曲線における大バルクハウゼン不連続の有無を測定した。

その結果を表１に示す。
ここで組織については、Ｘ線回折法により非晶質相特有のハローパターンが得られた状態を非晶質と判定し、非晶質と結晶質が混在する状態を結晶質と判定した。また、断面を光学顕微鏡（ＯＰＴＩＰＨＯＴ，ニコン社製）により１０点観察し、１０断面の平均値として幅と厚さを算出した。そして、その平均値を用いて厚さ（ｔ）の幅（ｗ）に対する比（ｔ／ｗ）を算出した。
さらに、磁気特性については、平らな状態に保持した試料長２０ｃｍの薄帯を用いて、励磁磁界０．０１～１（Ｏｅ）、周波数６０Ｈｚにおいて交流磁気ヒステリシス曲線を測定することにより、大バルクハウゼン不連続の有無や大バルクハウゼン不連続の生じる臨界磁界値を判定した。
さらにまた、作製された非晶質金属薄帯のパルス電圧発生特性は、周波数５０Ｈｚ、印加最大磁界１（Ｏｅ）の正弦波で薄帯を励磁し、非晶質金属薄帯中央部の周囲に巻かれた長さ３．５ｃｍ、５９０ターン、内径３ｃｍの検出コイルにて検出されるパルス電圧を測定した。
【００３２】
【表１】

| | 組成［原子％］ | 組織 | 厚さ［μｍ］ | 幅［μｍ］ | 厚さと幅との比 | 大ﾊﾞﾙｸﾊｳｾﾞﾝ不連続の有無 | 臨界磁界（0e） | 検出パルス電圧（mV） |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 実施例１ | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 35 | 652 | 0.054 | 有り | 0.38 | 85 |
| 実施例２ | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 16 | 800 | 0.020 | 有り | 0.33 | 79 |
| 実施例３ | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 43 | 295 | 0.146 | 有り | 0.39 | 78 |
| 実施例４ | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 15 | 728 | 0.021 | 有り | 0.37 | 73 |
| 実施例５ | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 44 | 150 | 0.293 | 有り | 0.33 | 71 |
| 実施例６ | $Fe_{67}Co_{11}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 25 | 610 | 0.041 | 有り | 0.34 | 82 |
| 実施例７ | $Fe_{18}Co_{60}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 28 | 615 | 0.046 | 有り | 0.35 | 76 |
| 実施例８ | $Fe_{60}Ni_{18}Si_7B_{15}$ | 非晶質 | 33 | 605 | 0.055 | 有り | 0.38 | 72 |
| 実施例９ | $Fe_{50}Co_{10}Ni_{18}Si_7B_{15}$ | 非晶質 | 32 | 618 | 0.052 | 有り | 0.32 | 73 |
| 実施例10 | $Fe_{50}Co_5Ni_{23}Si_7B_{15}$ | 非晶質 | 31 | 620 | 0.050 | 有り | 0.36 | 71 |
| 実施例11 | $Co_{72}Si_{13.6}B_{14.5}$ | 非晶質 | 33 | 605 | 0.055 | 有り | 0.38 | 72 |
| 実施例12 | $Fe_{76}P_{13}C_7Cr_3Mo_1$ | 非晶質 | 31 | 620 | 0.050 | 有り | 0.36 | 71 |
| 実施例13 | $Fe_{83}Zr_7B_7Cu_1Nb_2$ | 非晶質 | 33 | 605 | 0.055 | 有り | 0.38 | 72 |
| 比較例１ | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 25 | 1050 | 0.024 | 無し | ---- | 56 |
| 比較例２ | $Fe_{81}Si_4B_{14}C_1$ | 非晶質 | 25 | 2000 | 0.013 | 無し | ---- | 45 |
| 比較例３ | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 35 | 98 | 0.357 | 有り | 0.32 | 36 |
| 比較例４ | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 7 | 330 | 0.021 | 有り | 0.36 | 26 |
| 比較例５ | $Fe_{78}Si_{12}B_{20}$ | 結晶質 | 65 | 239 | 0.27 | 無し | ---- | 12 |
| 比較例６ | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 結晶質 | 55 | 98 | 0.561 | 無し | ---- | 13 |
| 比較例７ | $Fe_{23}Co_{35}Cr_{20}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 32 | 302 | 0.106 | 無し | ---- | --* |
| 比較例８ | $Fe_{53}Cr_{25}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 22 | 262 | 0.084 | 無し | ---- | --* |
| 比較例９ | $Fe_{84}Si_{16}B_{20}$ | 結晶質 | 18 | 289 | 0.062 | 無し | ---- | 12 |

＊検出されず。

【００３３】

表１に示すように、本発明のＦｅ族基非晶質薄帯は，本発明の独特の断面形状を反映して、磁気ヒステリシス曲線において大バルクハウゼン不連続を示し、かつ磁化反転時の臨界磁界値もいずれも０．５（Ｏｅ）未満の磁気特性が得られていた。そのため、検出コイルに発生する誘導パルスも波形の鋭いパルスであり、いずれも７０ｍＶ以上の優れたパルス電圧発生特性を有し、被検出特性に優れていることが明らかである。

【００３４】

しかしながら、比較例１及び２に示すように幅が９００μｍを越えるか、又は厚さの幅に

対する比が０．０１５未満の断面を有する薄帯は熱処理時に１０ｃｍ当たりに１回の捻りを付与された状態では、非晶質構造であっても磁気特性において大バルクハウゼン不連続を示さず、発生するパルス電圧も実施例１～１３に比べて格段に低いものになっていた。
また、比較例３及び４のように幅が１００μｍ未満か、厚さが８μｍ未満の場合は、非晶質構造であり、大バルクハウゼン不連続を示してもパルス電圧が低いため、磁気マーカなどへの実用性は低いものであった。
さらに、比較例５及び６のように厚みが４５μｍを越えるか、又は厚さの幅に対する比が０．４を越える断面形状を有する薄帯は、製造時に急冷効果が十分でなく非晶質構造が得られず、磁気特性において大バルクハウゼン不連続も示さなかった。
さらにまた、比較例７及び８はＦｅ族元素の合計含有量がいずれも６５原子％未満であり、非晶質構造であっても非磁性薄帯のため、パルス電圧が検出されなかった。
さらにまた、比較例９は非晶質形成を促進する元素の含有量が多すぎるため、かえって非晶質構造が形成できず、大バルクハウゼン不連続を示さず発生するパルス電圧も非常に低いものであった。
【００３５】
実施例１４～２６
実施例１～１３のそれぞれの薄帯を長さ１０ｃｍにする以外は、実施例１と同様にして断面形状及び磁気特性を検討した。
その結果を表２に示す。
【００３６】
【表２】

| | 組成［原子％］ | 組織 | 厚さ［μｍ］ | 幅［μｍ］ | 厚さと幅との比 | 大ﾊﾞﾙｸﾊｳｾﾞﾝ不連続の有無 | 臨界磁界（0e） | 検出パルス電圧(■V) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 実施例14 | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 35 | 652 | 0.054 | 有り | 0.36 | 84 |
| 実施例15 | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 16 | 800 | 0.020 | 有り | 0.32 | 77 |
| 実施例16 | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 43 | 295 | 0.146 | 有り | 0.37 | 77 |
| 実施例17 | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 15 | 728 | 0.021 | 有り | 0.35 | 72 |
| 実施例18 | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 44 | 150 | 0.293 | 有り | 0.32 | 70 |
| 実施例19 | $Fe_{67}Co_{11}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 25 | 610 | 0.041 | 有り | 0.32 | 80 |
| 実施例20 | $Fe_{18}Co_{60}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 28 | 615 | 0.046 | 有り | 0.33 | 75 |
| 実施例21 | $Fe_{60}Ni_{18}Si_7B_{15}$ | 非晶質 | 33 | 605 | 0.055 | 有り | 0.35 | 72 |
| 実施例22 | $Fe_{50}Co_{10}Ni_{18}Si_7B_{15}$ | 非晶質 | 32 | 618 | 0.052 | 有り | 0.31 | 71 |
| 実施例23 | $Fe_{50}Co_6Ni_{23}Si_7B_{15}$ | 非晶質 | 31 | 620 | 0.050 | 有り | 0.35 | 71 |
| 実施例24 | $Co_{72}Si_{13.5}B_{14.5}$ | 非晶質 | 33 | 605 | 0.055 | 有り | 0.37 | 73 |
| 実施例25 | $Fe_{76}P_{13}C_7Cr_3Mo_1$ | 非晶質 | 31 | 620 | 0.050 | 有り | 0.35 | 72 |
| 実施例26 | $Fe_{83}Zr_7B_7Cu_1Nb_2$ | 非晶質 | 33 | 605 | 0.055 | 有り | 0.35 | 71 |

【００３７】

表２に示すように、本発明のＦｅ族基非晶質薄帯は長さが１０ｃｍになった場合でも、本発明の独特の断面形状を反映して、磁気ヒステリシス曲線において大バルクハウゼン不連続を示し、かつ磁化反転時の臨界磁界値も長さが２０ｃｍの場合とほとんど変わらず、いずれも０．５（Ｏｅ）未満の磁気特性が得られていた。そのため、検出コイルに発生する誘導パルスも波形の鋭いパルスであり、いずれも７０ｍＶ以上の優れたパルス電圧発生特性を有し、被検出特性に優れていることが明らかである。

【００３８】

実施例２７～３９、比較例１０～１３

表３に示す各種組成からなる合金について、実施例１と同様に単ロール法を用いて急冷薄帯を作製し熱処理を施した。
作製したこれらの薄帯の組織、幅、厚さ、断面積、パルス電圧及び磁気ヒステリシス曲線における大バルクハウゼン不連続の有無、臨界磁界の大きさを実施例１と同様に測定した。
その結果を表３に示す。

【００３９】
【表３】

| | 組成［原子％］ | 組織 | 厚さ［μｍ］ | 幅［μｍ］ | 断面積［□mm²］ | 大ﾊﾞﾙｸﾊｳｾﾞﾝ不連続の有無 | 臨界磁界（0e） | 検出パルス電圧(□V) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 実施例27 | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 37 | 280 | 0.0088 | 有り | 0.38 | 85 |
| 実施例28 | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 41 | 260 | 0.0095 | 有り | 0.33 | 79 |
| 実施例29 | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 45 | 786 | 0.0300 | 有り | 0.39 | 78 |
| 実施例30 | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 15 | 700 | 0.0089 | 有り | 0.37 | 73 |
| 実施例31 | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 45 | 150 | 0.0057 | 有り | 0.33 | 71 |
| 実施例32 | $Fe_{39}Co_{39}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 32 | 296 | 0.0081 | 有り | 0.34 | 82 |
| 実施例33 | $Fe_{16}Co_{62}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 28 | 310 | 0.0074 | 有り | 0.35 | 76 |
| 実施例34 | $Fe_{60}Ni_{18}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 33 | 345 | 0.0097 | 有り | 0.38 | 72 |
| 実施例35 | $Fe_{30}Co_{30}Ni_{18}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 35 | 288 | 0.0096 | 有り | 0.32 | 73 |
| 実施例36 | $Fe_{30}Co_{18}Ni_{30}Si_7B_{15}$ | 非晶質 | 45 | 460 | 0.0197 | 有り | 0.36 | 71 |
| 実施例37 | $Co_{72.5}Si_{12.5}B_{15}$ | 非晶質 | 36 | 285 | 0.0097 | 有り | 0.31 | 72 |
| 実施例38 | $Fe_{78}P_{13}C_7Cr_2$ | 非晶質 | 31 | 315 | 0.0093 | 有り | 0.34 | 85 |
| 実施例39 | $Fe_{68}Zr_7B_6Cu_1Nb_3$ | 非晶質 | 26 | 327 | 0.0072 | 有り | 0.35 | 74 |
| 比較例10 | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 25 | 1050 | 0.0223 | 無し | ---- | 56 |
| 比較例11 | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 18 | 2000 | 0.0425 | 無し | ---- | 45 |
| 比較例12 | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 35 | 98 | 0.0029 | 有り | 0.31 | 36 |
| 比較例13 | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 7 | 330 | 0.0021 | 有り | 0.34 | 26 |

【００４０】

表３に示すように、本発明の実施例２７～３９のＦｅ族基非晶質薄帯は本発明の独特の断面形状を反映して、磁気ヒステリシス曲線において大バルクハウゼン不連続を示す磁気特性が得られており、その大バルクハウゼン不連続の臨界磁界もいずれも０．５（Ｏｅ）未満の良好なものとなっていた。そして、検出コイルに発生する誘導パルスも波形の鋭いパルスであり、いずれも７０ｍＶ以上の優れたパルス電圧発生特性を有していることが明らかである。

【００４１】

しかしながら、比較例１０及び１１に示すように幅が９００μｍを越えるか、又は断面積が０．０３ｍｍ$^2$ を越える断面を有する薄帯は、磁気ヒステリシス曲線において大バルクハウゼン不連続を示す磁気特性が得られず、発生するパルス電圧も実施例２７～３９に比べて格段に低いものになっていた。

また、比較例１２及び１３のように幅が１００μｍ未満か、厚さが８μｍ未満の場合あるいは断面積が０．００２５ｍｍ$^2$ 未満の場合は、非晶質構造であり、大バルクハウゼン不連続を示してもパルス電圧が低いため、磁気マーカなどへの実用性は低いものであった。

【００４２】

実施例４０～５２

実施例２７～３９のそれぞれの薄帯を長さ１０ｃｍにする以外は、実施例２７と同様にして断面形状及び磁気特性を検討した。

その結果を表４に示す。

【００４３】

【表４】

| | 組成［原子％］ | 組織 | 厚さ［μｍ］ | 幅［μｍ］ | 断面積［ｍｍ²］ | 大ﾊﾞﾙｸﾊｳｾﾞﾝ不連続の有無 | 臨界磁界（0e） | 検出パルス電圧（ｍV） |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 実施例40 | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 37 | 280 | 0.0088 | 有り | 0.36 | 82 |
| 実施例41 | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 41 | 260 | 0.0095 | 有り | 0.31 | 76 |
| 実施例42 | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 45 | 786 | 0.0300 | 有り | 0.36 | 77 |
| 実施例43 | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 15 | 700 | 0.0089 | 有り | 0.35 | 73 |
| 実施例44 | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 45 | 150 | 0.0057 | 有り | 0.32 | 72 |
| 実施例45 | $Fe_{59}Co_{39}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 32 | 296 | 0.0081 | 有り | 0.32 | 80 |
| 実施例46 | $Fe_{16}Co_{62}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 28 | 310 | 0.0074 | 有り | 0.34 | 75 |
| 実施例47 | $Fe_{60}Ni_{18}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 33 | 345 | 0.0097 | 有り | 0.37 | 72 |
| 実施例48 | $Fe_{30}Co_{30}Ni_{18}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 35 | 288 | 0.0096 | 有り | 0.31 | 73 |
| 実施例49 | $Fe_{30}Co_{18}Ni_{30}Si_7B_{15}$ | 非晶質 | 45 | 460 | 0.0197 | 有り | 0.35 | 71 |
| 実施例50 | $Co_{72.5}Si_{12.5}B_{15}$ | 非晶質 | 36 | 285 | 0.0097 | 有り | 0.31 | 73 |
| 実施例51 | $Fe_{78}P_{13}C_7Cr_2$ | 非晶質 | 31 | 315 | 0.0093 | 有り | 0.33 | 84 |
| 実施例52 | $Fe_{83}Zr_7B_6Cu_1Nb_3$ | 非晶質 | 26 | 327 | 0.0072 | 有り | 0.34 | 73 |

【００４４】

表４に示すように、本発明のＦｅ族基非晶質薄帯は長さが１０ｃｍになった場合でも、本発明の独特の断面形状を反映して、磁気ヒステリシス曲線において大バルクハウゼン不連続を示し、かつ磁化反転時の臨界磁界値も長さが２０ｃｍの場合とほとんど変わらず、いずれも０．５（Ｏｅ）未満の磁気特性が得られていた。そのため、検出コイルに発生する誘導パルスも波形の鋭いパルスであり、いずれも７０ｍＶ以上の優れたパルス電圧発生特性を有し、被検出特性に優れていることが明らかである。

【００４５】

実施例５３～５７

表５に示す各種組成からなる合金について、実施例１と同様に単ロール法を用いて急冷薄帯を作製し熱処理を施した。

作製したこれらの薄帯について組織、幅、厚さ、断面積、パルス電圧及び磁気ヒステリシス曲線における大バルクハウゼン不連続の有無、臨界磁界の大きさを長さ７ｃｍの薄帯について実施例１と同様に測定した。

その結果を表５に示す。

【００４６】

【表５】

| | 組成［原子％］ | 組織 | 厚さｔ［μｍ］ | 幅ｗ［μｍ］ | 厚さと幅の比 t/w | 断面積［μｍ²］ | 大ﾊﾞﾙｸﾊｳｾﾞﾝ不連続の有無 | 臨界磁界［0e］ | 検出パルス電圧(mV) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 実施例53 | $Fe_{78}Si_7B_{15}$ | 非晶質 | 35 | 690 | 0.051 | 0.020 | 有り | 0.31 | 85 |
| 実施例54 | $Fe_{78}Si_7B_{15}$ | 非晶質 | 45 | 280 | 0.161 | 0.011 | 有り | 0.36 | 78 |
| 実施例55 | $Fe_{78}Si_7B_{15}$ | 非晶質 | 45 | 150 | 0.300 | 0.006 | 有り | 0.39 | 71 |
| 実施例56 | $Fe_{68}Co_{10}Si_7B_{15}$ | 非晶質 | 33 | 605 | 0.055 | 0.017 | 有り | 0.32 | 72 |
| 実施例57 | $Fe_{38}Co_{38}Ni_2Si_7B_{15}$ | 非晶質 | 32 | 618 | 0.052 | 0.018 | 有り | 0.30 | 73 |

【００４７】

表５に示すように、本発明のＦｅ族基非晶質薄帯は長さが７ｃｍになった場合でも、本発明の独特の断面形状を反映して、磁気ヒステリシス曲線において大バルクハウゼン不連続を示し、かつ磁化反転時の臨界磁界値もいずれも０．５（Ｏｅ）未満の磁気特性が得られていた。そのため、検出コイルに発生する誘導パルスも波形の鋭いパルスであり、いずれも７０ｍＶ以上の優れたパルス電圧発生特性を有し、被検出特性に優れていることが明らかである。

【００４８】
実施例５８～８３
実施例１～１３及び２７～３９で使用した薄帯を用いて長さ８．５ｃｍに切断し磁気マーカ用のパルス発生用磁性体とした。そして、これらを粘着剤が塗布された厚さ２５μｍ、幅５ｍｍのポリエチレンテレフタレートの基材フィルムを用いて挟み込み、図６に示した構造の長さ９ｃｍの磁気マーカを作製した。ここで薄帯はよりが解除された状態（平らな状態）に保持されるようになっている。
そして、作製したそれぞれの磁気マーカについて、励磁磁界０．０１～１（Ｏｅ）、周波数６０Ｈｚにおいて交流磁気ヒステリシス曲線を測定することにより、大バルクハウゼン不連続の有無を判定した。さらに作製された磁気マーカのパルス電圧発生特性は、周波数５０Ｈｚ、印加最大磁界１（Ｏｅ）の正弦波でマーカを励磁し、マーカの周囲に巻かれた長さ３．５ｃｍ、５９０ターン、内径３ｃｍの検出コイルにて検出されるパルス電圧を測定した。
各種の測定結果を表６と表７に併せて示す。
【００４９】
【表６】

【００５０】
【表７】

| | 組成［原子％］ | 組織 | 厚さ［μｍ］ | 幅［μｍ］ | 厚さと幅との比 | 大ﾊﾞﾙｸﾊｳｾﾞﾝ不連続の有無 | 臨界磁界（Oe） | 検出パルス電圧（mV） |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 実施例58 | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 35 | 652 | 0.054 | 有り | 0.35 | 80 |
| 実施例59 | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 16 | 800 | 0.020 | 有り | 0.30 | 75 |
| 実施例60 | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 43 | 295 | 0.146 | 有り | 0.34 | 74 |
| 実施例61 | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 15 | 728 | 0.021 | 有り | 0.34 | 73 |
| 実施例62 | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 44 | 150 | 0.293 | 有り | 0.31 | 71 |
| 実施例63 | $Fe_{67}Co_{11}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 25 | 610 | 0.041 | 有り | 0.30 | 78 |
| 実施例64 | $Fe_{18}Co_{60}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 28 | 615 | 0.046 | 有り | 0.31 | 74 |
| 実施例65 | $Fe_{60}Ni_{18}Si_7B_{15}$ | 非晶質 | 33 | 605 | 0.055 | 有り | 0.34 | 71 |
| 実施例66 | $Fe_{50}Co_{10}Ni_{18}Si_7B_{15}$ | 非晶質 | 32 | 618 | 0.052 | 有り | 0.28 | 71 |
| 実施例67 | $Fe_{50}Co_5Ni_{23}Si_7B_{15}$ | 非晶質 | 31 | 620 | 0.050 | 有り | 0.31 | 72 |
| 実施例68 | $Co_{72}Si_{13.5}B_{14.5}$ | 非晶質 | 33 | 605 | 0.055 | 有り | 0.33 | 74 |
| 実施例69 | $Fe_{76}P_{13}C_7Cr_3Mo_1$ | 非晶質 | 31 | 620 | 0.050 | 有り | 0.34 | 71 |
| 実施例70 | $Fe_{83}Zr_7B_7Cu_1Nb_2$ | 非晶質 | 33 | 605 | 0.055 | 有り | 0.32 | 71 |

| | 組成［原子％］ | 組織 | 厚さ［μｍ］ | 幅［μｍ］ | 断面積［■■²］ | 大ﾊﾞﾙｸﾊｳｾﾞﾝ不連続の有無 | 臨界磁界（0e） | 検出パルス電圧(■V) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 実施例71 | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 37 | 280 | 0.0088 | 有り | 0.34 | 81 |
| 実施例72 | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 41 | 260 | 0.0095 | 有り | 0.30 | 75 |
| 実施例73 | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 45 | 786 | 0.0300 | 有り | 0.32 | 76 |
| 実施例74 | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 15 | 700 | 0.0089 | 有り | 0.31 | 72 |
| 実施例75 | $Fe_{78}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 45 | 150 | 0.0057 | 有り | 0.30 | 72 |
| 実施例76 | $Fe_{39}Co_{39}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 32 | 296 | 0.0081 | 有り | 0.29 | 78 |
| 実施例77 | $Fe_{16}Co_{62}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 28 | 310 | 0.0074 | 有り | 0.33 | 74 |
| 実施例78 | $Fe_{60}Ni_{18}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 33 | 345 | 0.0097 | 有り | 0.35 | 73 |
| 実施例79 | $Fe_{30}Co_{30}Ni_{18}Si_9B_{13}$ | 非晶質 | 35 | 288 | 0.0096 | 有り | 0.31 | 74 |
| 実施例80 | $Fe_{30}Co_{18}Ni_{30}Si_7B_{15}$ | 非晶質 | 45 | 460 | 0.0197 | 有り | 0.34 | 71 |
| 実施例81 | $Co_{72.5}Si_{12.5}B_{15}$ | 非晶質 | 36 | 285 | 0.0097 | 有り | 0.30 | 72 |
| 実施例82 | $Fe_{78}P_{13}C_7Cr_2$ | 非晶質 | 31 | 315 | 0.0093 | 有り | 0.33 | 80 |
| 実施例83 | $Fe_{83}Zr_7B_6Cu_1Nb_3$ | 非晶質 | 26 | 327 | 0.0072 | 有り | 0.33 | 71 |

【００５１】

表６及び７に示すように、本発明の実施例５８～８３の磁気マーカは，本発明の独特の断面形状を有する薄帯を用いていることを反映して、長さが９ｃｍ以下でも磁気ヒステリシス曲線において大バルクハウゼン不連続を示す磁気特性が得られていた。そのため、検出コイルに発生する誘導パルスも波形の鋭いパルスであり、いずれも７０ｍＶ以上の優れたパルス電圧発生特性を有していた。

また、各マーカの大バルクハウゼン不連続を生じる磁界（臨界磁界）は表６及び７より明らかなようにいずれも0.５（Ｏｅ）以下であった。

【００５２】
実施例８４～９３、比較例１４～１６
表８に示す各種組成からなる合金について、実施例１と同様に単ロール法を用いて急冷薄帯を作製した。そして、３９０℃において、１０ｃｍ当たりに０．０２５～３０回の捻りを付与した状態で１０分間の熱処理を施した。
次に作製したこれらの薄帯について組織、幅、厚さ、断面積、パルス電圧及び磁気ヒステリシス曲線における大バルクハウゼン不連続の有無、臨界磁界の大きさを長さ１０ｃｍの薄帯について実施例１と同様に測定した。
その結果を表８に示す。
【００５３】
【表８】

| | 組成［原子％］ | 組織 | 厚さｔ［μｍ］ | 幅ｗ［μｍ］ | 厚さと幅の比 t/w | 断面積［㎟］ | ねじれ回数（回／10cm） | 大ﾊﾞﾙｸﾊｳｾﾞﾝ不連続の有無 | 検出パルス電圧(mV) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 実施例84 | $Fe_{78}Si_{17}B_{15}$ | 非晶質 | 37 | 650 | 0.057 | 0.0187 | 1 | 有り | 85 |
| 実施例85 | $Fe_{78}Si_{17}B_{15}$ | 非晶質 | 18 | 800 | 0.023 | 0.0121 | 1.2 | 有り | 79 |
| 実施例86 | $Fe_{78}Si_{17}B_{15}$ | 非晶質 | 12 | 500 | 0.024 | 0.0051 | 0.5 | 有り | 78 |
| 実施例87 | $Fe_{78}Si_{17}B_{15}$ | 非晶質 | 15 | 700 | 0.021 | 0.0083 | 1.5 | 有り | 73 |
| 実施例88 | $Fe_{78}Si_{17}B_{15}$ | 非晶質 | 45 | 150 | 0.300 | 0.0052 | 0.1 | 有り | 71 |
| 実施例89 | $Fe_{68}Co_{10}Si_{17}B_{15}$ | 非晶質 | 25 | 610 | 0.041 | 0.0118 | 1 | 有り | 82 |
| 実施例90 | $Fe_{18}Co_{60}Si_{17}B_{15}$ | 非晶質 | 35 | 848 | 0.041 | 0.0239 | 3 | 有り | 76 |
| 実施例91 | $Fe_{68}Ni_{10}Si_{17}B_{15}$ | 非晶質 | 33 | 604 | 0.055 | 0.0160 | 1 | 有り | 72 |
| 実施例92 | $Fe_{35}Co_{35}Ni_{15}Si_{17}B_{15}$ | 非晶質 | 32 | 620 | 0.052 | 0.0159 | 1 | 有り | 73 |
| 実施例93 | $Fe_{78}P_{13}C_7Mo_2$ | 非晶質 | 32 | 615 | 0.052 | 0.0141 | 1 | 有り | 85 |
| 比較例14 | $Fe_{78}Si_{17}B_{15}$ | 非晶質 | 25 | 1750 | 0.014 | 0.0351 | 0.5 | 無し | 56 |
| 比較例15 | $Fe_{78}Si_{17}B_{15}$ | 非晶質 | 25 | 1750 | 0.014 | 0.0351 | 3 | 無し | 45 |
| 比較例16 | $Fe_{78}Si_{17}B_{16}$ | 非晶質 | 25 | 1750 | 0.014 | 0.0351 | 1 | 無し | 36 |

【００５４】

表８に示すように、本発明の実施例８４～９３のＦｅ族基非晶質薄帯は本発明の独特の断面形状を反映して薄帯のねじれ回数が０．１～３回／１０ｃｍで、磁気ヒステリシス曲線において大バルクハウゼン不連続を示す磁気特性が得られていた。そのため、検出コイルに発生する誘導パルスも波形の鋭いパルスであり、いずれも７０ｍＶ以上の優れたパルス電圧発生特性を有していた。また、実施例８４～９３のＦｅ基非晶質薄帯の大バルクハウゼン不連続を生じる磁界（臨界磁界）は０．２～０．５（Ｏｅ）であった。

しかしながら、比較例１４～１６に示すように、幅に対する比が０．０１５未満の断面か、断面積が０．０３ｍｍ$^2$ を越える断面寸法を有する薄帯は、ねじれ回数が０．５～３回／１０ｃｍであっても磁気特性において大バルクハウゼン不連続を示さず、発生するパル

ス電圧も実施例８４～９３に比べて格段に低いものになった。
このように、本発明のＦｅ族基非晶質金属薄帯は、特定の断面形態を有する薄帯が特定のねじれ回数を有するように熱処理されているため、平らに保持された状態において臨界磁界が０．５（Ｏｅ）以下の大バルクハウゼン不連続を示すものであり、磁気マーカ用のパルス発生素子として優れた特性を備えている。
【００５５】
実施例９４～９６
表９に示す各種組成からなる合金について、実施例１と同様に単ロール法を用いて急冷薄帯を作製した。そして、３４０℃において、捻りを付与しない状態で１０分間の熱処理を施した。
次に作製したこれらの薄帯について組織、幅、厚さ、断面積、パルス電圧及び磁気ヒステリシス曲線における大バルクハウゼン不連続の有無、臨界磁界の大きさを長さ１０ｃｍの薄帯について実施例１と同様に測定した。
その結果を表９に示す。
【００５６】
【表９】

| | 組成 [原子%] | 組織 | 厚さ [μm] | 幅 [μm] | 厚さと幅の比 t/w | 断面積 [mm²] | 大バルクハウゼン不連続の有無 | 臨界磁界 (Oe) | 検出パルス電圧(mV) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 実施例94 | $Fe_{78}Si_8B_{14}$ | 非晶質 | 35 | 305 | 0.115 | 0.010 | 有り | 0.16 | 71 |
| 実施例95 | $Fe_{39}Co_{39}Si_8B_{14}$ | 非晶質 | 45 | 280 | 0.161 | 0.012 | 有り | 0.15 | 72 |
| 実施例96 | $Fe_{70}Co_8Si_8B_{14}$ | 非晶質 | 35 | 250 | 0.140 | 0.007 | 有り | 0.12 | 71 |

【００５７】

表９に示すように、本発明の実施例９４～９６のＦｅFe族基非晶質薄帯は本発明の独特の断面形状を反映して熱処理時にねじりが付与されない状態でも、磁気ヒステリシス曲線において大バルクハウゼン不連続を示す磁気特性が得られていた。そのため、検出コイルに発生する誘導パルスも波形の鋭いパルスであり、いずれも７０ｍＶ以上の優れたパルス電圧発生特性を有していた。また、大バルクハウゼン不連続を生じる磁界（臨界磁界）は０

．２（Ｏｅ）以下であった。
また、実施例９４～９６の薄帯は長さが７ｃｍにおいても、磁気ヒステリシス曲線において臨界磁界が０．７（Ｏｅ）以下の大バルクハウゼン不連続を示す磁気特性が得られることが確認された。
このように、本発明のＦｅ族基非晶質金属薄帯は、特定の断面形態を有する薄帯が特定の条件下で熱処理されているため、熱処理後にねじれを保有しない薄帯においても臨界磁界が０．７（Ｏｅ）以下の大バルクハウゼン不連続を示すものであり、磁気マーカ用のパルス発生素子として優れた特性を備えている。

【００５８】

【発明の効果】

本発明の非晶質金属薄帯は、長さが１０ｃｍ以下においても、臨界磁界の値が０．７（Ｏｅ）以下の大バルクハウゼン不連続を示すものであり、交番磁界中におかれた場合、検出コイルに優れたパルス電圧発生特性を示す。また、薄帯のねじれ回数も少ないため、扱いやすく、有機材料のフィルム等により薄帯を平らな状態に保持した磁気マーカを作製した場合でも、磁気マーカがほとんど捻れを示さない実用的な磁気マーカが実現できる。
さらに、本発明の非晶質金属薄帯は回転センサー等の各種磁気センサーにも広く応用でき、従来の非晶質金属細線では実現できない超薄型のパルス発生素子として種々のセンサー素子への応用が可能な工業材料である。

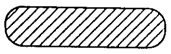
【図面の簡単な説明】

【図１】本発明のＦｅ族基非晶質金属薄帯の断面形状の一例を示す概略斜視図である。
【図２】本発明のＦｅ族基非晶質金属薄帯の断面形状の別の例を示す概略斜視図である。
【図３】本発明のＦｅ族基非晶質金属薄帯の断面形状のさらに別の例を示す概略斜視図である。
【図４】本発明のＦｅ族基非晶質金属薄帯において、臨界値より小さな励磁磁界下における磁気ヒステリシス曲線の一例を示す図である。
【図５】本発明のＦｅ族基非晶質金属薄帯において、励磁磁界下における磁気ヒステリシス曲線の一例を示す図である。
【図６】本発明の磁気マーカの一例を示す模式的な概略斜視図である。
【図７】失活状態を取り得る本発明の磁気マーカの一例を示す模式的な概略斜視図である。

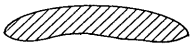
【符号の説明】

１　Ｆｅ族基非晶質金属薄帯
２、３　基材フィルム
４　半硬質磁性材料

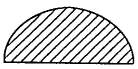
【図１】



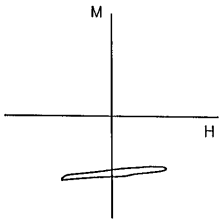
【図２】



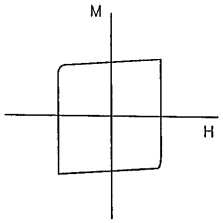
【図３】



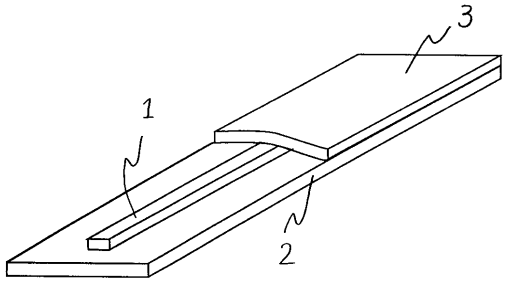
【図４】



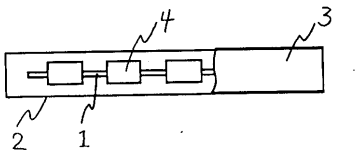

【図５】




【図６】




【図７】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号　特願平8-300088
(32)優先日　平成8年11月12日(1996.11.12)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平9-16327
(32)優先日　平成9年1月30日(1997.1.30)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平9-16328
(32)優先日　平成9年1月30日(1997.1.30)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平9-168377
(32)優先日　平成9年6月25日(1997.6.25)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

審査官　鈴木　正紀

(56)参考文献　特開平０９－１４８１１７（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１２６８１７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C22C　45/02
G08B　13/24