(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3705446号
(P3705446)
(45)発行日　平成17年10月12日(2005.10.12)　(24)登録日　平成17年8月5日(2005.8.5)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
C21D 6/00	C21D	6/00	C
C22C 38/00	C22C	38/00	303S
C22C 45/02	C22C	45/02	A
H01F 1/14	H01F	1/14	Z

請求項の数 3　(全 6 頁)

(21)出願番号　特願平6-187343
(22)出願日　平成6年8月9日(1994.8.9)
(65)公開番号　特開平8-53710
(43)公開日　平成8年2月27日(1996.2.27)
審査請求日　平成13年3月7日(2001.3.7)

(73)特許権者　000005083
日立金属株式会社
東京都港区芝浦一丁目２番１号
(72)発明者　吉沢　克仁
埼玉県熊谷市三ケ尻５２００番地日立金属株式会社磁性材料研究所内
(72)発明者　荒川　俊介
埼玉県熊谷市三ケ尻５２００番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

審査官　佐藤　陽一

(56)参考文献　特開昭５８－０３７１２７（ＪＰ，Ａ）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ナノ結晶合金のナノ結晶化熱処理方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

アモルファス合金を結晶化させて平均結晶粒径が30nm以下である結晶粒が組織の少なくとも一部を占めるナノ結晶合金を製造するナノ結晶化熱処理方法において、前記熱処理を露点が－30℃以下のアルゴンガス、ヘリウムガス、窒素ガスあるいはこれらの混合ガス雰囲気中で行なうことを特徴とするナノ結晶合金のナノ結晶化熱処理方法。

【請求項２】

前記露点が-60℃以下のガス雰囲気中であることを特徴とする請求項１に記載のナノ結晶合金のナノ結晶化熱処理方法。

【請求項３】

ナノ結晶合金が一般式：$(Fe_{1-a}M_a)_{100-x-y-z-b}A_xM'_yM''_zX_b$ (原子％)で表され、式中MはCo,Niから選ばれた少なくとも1種の元素を、AはCu,Auから選ばれた少なくとも1種の元素、M'はTi,V,Zr,Nb,Mo,Hf,TaおよびWから選ばれた少なくとも1種の元素、M''はCr,Mn,Al,Sn,Zn,Ag,In,白金属元素,Mg,Ca,Sr,Y,希土類元素,N,OおよびSから選ばれた少なくとも1種の元素、XはB,Si,C,Ge,GaおよびPから選ばれた少なくとも1種の元素を示し、a,x,y,zおよびbはそれぞれ0≦a≦0.5、0≦x≦10、0.1≦y≦20、0≦z≦20、2≦b≦30を満足する数で表される組成であることを特徴とする請求項１又は請求項２のいずれかの項に記載のナノ結晶合金のナノ結晶化熱処理方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】
本発明は、超微細な結晶粒組織を有する磁性部品等に使用されるナノ結晶合金のナノ結晶化熱処理方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
ナノ結晶合金は優れた軟磁気特性を示すため、コモンモードチョークコイル、高周波トランス、漏電警報器、パルストランス等の磁心に使用されている。代表的組成系は特公平4-4393号公報や特開平1ー242755号公報に記載の合金系等が知られている。これらのナノ結晶合金は、通常液相や気相から急冷し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。液相から急冷し、非晶質合金と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、気相から急冷し、非晶質合金とする方法としては、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。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、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、高飽和磁束密度、低磁歪で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。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
ナノ結晶合金のナノ結晶化熱処理は通常窒素ガスやアルゴン等の不活性ガス中で行われるが使用するガスによりしばしば磁気特性に劣下が生ずる場合があり問題となっていた。本発明の目的は均一で超微細な結晶粒組織を有する磁気特性に優れたナノ結晶合金のナノ結晶化熱処理方法を提供することである。
【０００４】
【課題を解決するための手段】
上記問題点を解決するために本発明者らは、鋭意検討を進めた結果、表面に酸化物や水酸化物等の変質層がある場合には、磁気特性が劣化したり、磁気特性自体のばらつきが大きいことを知見した。そこでこの変質層の発生を防ぐには、ナノ結晶化熱処理中のガス雰囲気中の水分量を制御する、つまりガス雰囲気中の露点を制御すれば良いことを知見し、本発明に想到した。すなわち、本発明は、アモルファス合金を結晶化させて平均結晶粒径が30nm以下である結晶粒が組織の少なくとも一部を占めるナノ結晶合金を製造するナノ結晶化熱処理方法において、ナノ結晶化熱処理を露点がー30℃以下のアルゴンガス、ヘリウムガス、窒素ガスあるいはこれらの混合ガス雰囲気中で行なうことを特徴とするナノ結晶合金のナノ結晶化熱処理方法である。露点をー30℃以下に限定したのは、露点がー30℃を越えると合金表面変質層が増加し、透磁率等の磁気特性が劣下するためである。
【０００５】
特に露点がー60℃以下のガス雰囲気中である場合は磁気特性が更に向上し、より好ましい結果が得られる。露点ー30℃は337.7mg/m^3の水分量、露点ー60℃は10.93mg/m^3の水分量に相当する。
【０００６】
ナノ結晶軟磁性合金は特に
一般式：$(Fe_{1-a}M_a)_{100-x-y-z-b}A_xM'_yM''_zX_b$ (原子％)で表され、式中MはCo,Niから選ばれた少なくとも1種の元素を、AはCu,Auから選ばれた少なくとも1種の元素、M'はTi,V,Zr,Nb,Mo,Hf,TaおよびWから選ばれた少なくとも1種の元素、M''はCr,Mn,Al,Sn,Zn,Ag,In,白金属元素,Mg,Ca,Sr,Y,希土類元素,N,OおよびSから選ばれた少なくとも1種の元素、XはB,Si,C,Ge,GaおよびPから選ばれた少なくとも1種の元素を示し、a,x,y,zおよびbはそれぞれ0≦a≦0.5、0≦x≦10、0.1≦y≦20、0≦z≦20、2≦b≦30を満足する数で表される組成の場合に優れた軟磁気特性が得られる。
【０００７】
前述の結晶は主にbccFe相であり、Siを含む場合はbcc相中にはSiが固溶し規則格子を含む場合もある。また、Si以外の元素たとえばB,Al,Ge,Zr,Ga等を固溶している場合もある。

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場合もある。本発明に係わる合金は、前記組成のアモルファス合金を単ロール法等の超急冷法により作製後、これを磁心の形状に加工し、露点が－30℃以下のガス雰囲気中で結晶化温度以上に昇温しナノ結晶化熱処理を行い、平均粒径30nm以下の超微結晶粒を形成することにより作製する。ナノ結晶化熱処理の際磁場を印加し磁場中熱処理を行っても良い。

【０００８】

炉内の雰囲気ガスを強制的に移動させることは、磁心表面からの結晶化による発生する熱の放熱が良くなるため、磁心温度の異常な上昇を低く抑えることができるため、より好ましい結果を得ることができる。

炉外から炉内に雰囲気ガスを導入するとともに炉内のガスを排出し、炉内の雰囲気ガスを強制的に移動させることも同様な効果を得ることができる。

炉内の雰囲気ガスをファン等で強制的に攪拌させ移動させることも磁心表面からの放熱を良くすることができるため同様な効果を得ることができる。

【０００９】

ナノ結晶合金表面温度と炉の設定温度の差が50°C以下になるように雰囲気ガスの炉内移動量を調整する機構を設けることにより、形状が大きくなった場合にも容易に対応可能となる。特にナノ結晶合金表面温度と炉の設定温度の差が10°C以下である場合は特性の劣化および特性のばらつきが小さく好ましい結果が得られる。

【００１０】

【作用】

本発明においてナノ結晶化熱処理時に使用する雰囲気ガスの露点を－30℃以下とすることにより磁気特性に影響を与える合金表面変質層を少なくでき、磁気特性の劣下を減少させることができる。

【００１１】

【実施例】

以下本発明を実施例にしたがって説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。

（実施例１）

原子%でCu 1%, Nb 3%, Si 15.4%, B 6.5%残部実質的にFeからなる合金溶湯を単ロール法により急冷し、幅5mm厚さ18μmのアモルファス合金を得た。このアモルファス合金を外径20mm、内径12mmに巻回し、トロイダル磁心を作製した。作製した磁心を表１に示す露点が異なる窒素ガス雰囲気の550℃に保った熱処理炉に挿入し、30分保持後炉から取り出し空冷した。ナノ結晶化熱処理後の合金は粒径約12nmのbcc結晶が組織のほとんどを占めていた。1kHzにおける比初透磁率μ_rを表１に示す。表１から分るように露点が－30℃以下になるとμ_rが著しく向上することが分る。特に－60℃以下で高い透磁率が得られた。

【００１２】

【表１】

露点（°C）	μr
-10	63200
-20	73000
-30	90100
-50	95500
-60	97200
-70	98300
-80	98500

【００１３】
（実施例２）
表２に示す組成の合金溶湯を単ロール法により急冷し、幅25mm厚さ16μmのアモルファス合金を得た。このアモルファス合金を外径20mm、内径12mmに巻回し、トロイダル磁心を作製した。作製した各磁心をそれぞれ露点が－65℃と-10℃の表２に示す雰囲気ガスの550℃に保った熱処理炉に挿入し30分保持後炉から取り出し空冷した。ナノ結晶化熱処理後の合金は粒径約12nmのbcc結晶が組織のほとんどを占めていた。得られた磁気特性を表２に示す。表２から分るように露点が－65℃と低い方が透磁率が向上することが分る。更に同様の条件で長さ200mmの前記合金をナノ結晶化熱処理し、1kHzにおける比透磁率μ_rを測定した。測定後の試料表面をエッチングにより除去し、再度比透磁率μ_{re}を測定した。エッチング前の比透磁率とエッチング後の比透磁率の比μ_{re}/μ_rを表３に示す。
【００１４】
【表２】

組成（at%）	雰囲気ガス	μr［露点-65°C］	μr［露点-10°C］
$Fe_{bal.}Cu_1Nb_3Si_{14.5}B_{9.2}$	アルゴン	97200	62100
$Fe_{bal.}Cu_1Nb_3Ti_{0.7}Si_{14}B_9$	窒素	98100	71500
$Fe_{bal.}Cu_1Nb_3Si_{14.7}B_7Sn_{0.01}$	ヘリウム	96200	74800
$Fe_{bal.}Cu_1Nb_3Mo_{0.4}Si_{15.5}B_{9.2}$	アルゴン	93800	73200
$Fe_{bal.}Cu_1Nb_3Mn_{0.2}Si_{15.5}B_{8.5}$	窒素	91200	71800
$Fe_{bal.}Au_{0.9}Nb_3Si_{15.5}B_9Ga_{0.3}$	ヘリウム	89600	69500
$Fe_{bal.}Cu_1Nb_{2.5}Cr_{0.5}Si_{13.5}B_{8.5}$	窒素	88700	66800
$Fe_{bal.}Cu_1Nb_3Si_{14}B_8Al_{0.01}Sn_{0.06}$	窒素	91200	71900
$Fe_{bal.}Cu_1Nb_{2.7}Mo_{0.5}Si_{15}B_8C_{0.01}$	窒素	87300	65900
$Fe_{bal.}Cu_{1.5}Nb_{3.5}Si_{14.7}B_8Ge_{1.5}$	窒素	91300	72300

【００１５】
【表３】

組　　成 (at%)	雰囲気ガス	$\mu re/\mu r$ [露点-65°C]	$\mu re/\mu r$ [露点-10°C]
$Fe_{bal.}Cu_1Nb_3Si_{14.5}B_{9.2}$	アルゴン	1.02	1.53
$Fe_{bal.}Cu_1Nb_3Ti_{0.7}Si_{14}B_9$	窒素	1.09	1.36
$Fe_{bal.}Cu_1Nb_3Si_{14.7}B_7Sn_{0.01}$	ヘリウム	1.02	1.29
$Fe_{bal.}Cu_1Nb_3Mo_{0.4}Si_{15.5}B_{9.2}$	アルゴン	0.99	1.28
$Fe_{bal.}Cu_1Nb_3Mn_{0.2}Si_{15.5}B_{8.5}$	窒素	0.98	1.27
$Fe_{bal.}Au_{0.9}Nb_3Si_{15.5}B_9Ga_{0.3}$	ヘリウム	1.02	1.29
$Fe_{bal.}Cu_1Nb_{2.5}Cr_{0.5}Si_{13.5}B_{8.5}$	窒素	1.01	1.33
$Fe_{bal.}Cu_1Nb_3Si_{14}B_8Al_{0.01}Sn_{0.06}$	窒素	1.00	1.27
$Fe_{bal.}Cu_1Nb_{2.7}Mo_{0.5}Si_{15}B_8C_{0.01}$	窒素	1.05	1.32
$Fe_{bal.}Cu_{1.5}Nb_{3.5}Si_{14.7}B_8Ge_{1.5}$	窒素	1.03	1.26

【００１６】
露点が－10°Cと高い場合はμ_{re}/μ_rは1よりかなり大きく表面層除去により大きく透磁率が向上している。これに対して露点が-65°Cと低い場合はエッチングの影響はほとんどなく1に近い値である。これは露点が－65°Cと低い場合は磁気特性に影響を与える表面変質層ができにくいことを示している。
【００１７】
【発明の効果】
本発明によれば、超微細な結晶粒組織を有する磁気特性に優れたナノ結晶合金のナノ結晶化熱処理方法を提供するとができるためその効果は著しいものがある。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.[7], ＤＢ名)
C21D 6/00
C22C 38/00-45/10
H01F 1/14