

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



1 Número de publicación: 2 633 946

(2006.01)
(2006.01)
(2006.01)
(2006.01)
(2006.01)
(2011.01)
(2006.01)
(2006.01)
(2006.01)
(2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacion	nal: 30.03.2	009 PCT/JP2009/	056476
87 Fecha y número de publicación internacional:	08.10.2009	WO09123100	
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea:	30.03.2009	E 09727120 (9)	
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea:	07.06.2017	EP 2261385	

54) Título: Tira delgada de aleación amorfa, aleación magnética blanda de nanocristal y núcleo magnético

③ Prioridad:	Titular/es:
 31.03.2008 JP 2008092784 ⁽⁴⁵⁾ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 	HITACHI METALS, LTD. (100.0%) 2-70, Konan 1-chome Minato-ku Tokyo 108-8224, JP (72) Inventor/es:
26.09.2017	YOSHIZAWA, YOSHIHITO y OHTA, MOTOKI (74) Agente/Representante:
	ELZABURU, S.L.P

Aviso:En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Tira delgada de aleación amorfa, aleación magnética blanda de nanocristal y núcleo magnético

Campo técnico

- La presente invención se refiere a una tira delgada de aleación amorfa (es decir, una cinta de aleación amorfa) excelente en trabajabilidad para una aleación magnética blanda nanocristalina, una aleación magnética blanda nanocristalina que presenta excelentes propiedades magnéticas, y un núcleo magnético que utiliza la aleación magnética blanda nanocristalina, usada para diversos tipos de transformadores, diversos tipos de reactores y bobinas de choke, elementos de absorción acústica, componentes magnéticos de potencia de impulso utilizados para fuentes de energía láser, aceleradores y similares, transformadores de impulsos para comunicación, diversos
- 10 tipos de núcleos magnéticos de motor, diversos tipos de generadores de potencia, diversos tipos de sensores magnéticos, núcleos magnéticos de antena, diversos tipos de sensores de corriente, escudos magnéticos y similares.

Técnica anterior

- Como materiales magnéticos blandos utilizados para diversos tipos de transformadores, diversos tipos de reactores,
 bobinas de choke, componentes de control de ruido, fuentes de energía láser, componentes magnéticos de potencia de impulso para aceleradores y similares, se conocen aceros al silicio, ferritas, aleaciones amorfas, aleaciones nanocristalinas y similares.
- Sin embargo, puesto que los materiales ferríticos tienen problemas por tener una densidad de flujo magnético de saturación baja y características de temperatura deficientes, son inadecuados para aplicaciones de altas potencias tales como componentes de bobina para inversores de alta capacidad y fuentes de energía, y transformadores de distribución porque saturan fácilmente magnéticamente. Aunque las placas de acero al silicio son baratas en términos de sus materiales y tienen una alta densidad de flujo magnético, tienen el problema de presentar una alta pérdida de núcleo magnético para aplicaciones de alta frecuencia.
- Por otra parte, las aleaciones amorfas se fabrican generalmente mediante enfriamiento de materias primas desde una fase líquida o una fase gaseosa. Por lo tanto, se sabe que, puesto que las aleaciones amorfas a base de Fe y Co no tienen granos cristalinos, no presentan intrínsecamente anisotropía magnética cristalina y presentan excelentes propiedades magnéticas blandas. Por lo tanto, las aleaciones amorfas a base de Fe y Co se utilizan para núcleos de hierro de transformadores de potencia, bobinas de choke, cabezas magnéticas, sensores de corriente y similares.
- 30 Se sabe que las aleaciones nanocristalinas presentan excelentes propiedades magnéticas blandas comparables a las aleaciones amorfas a base de Co y una densidad de flujo magnético de alta saturación comparable a las aleaciones amorfas a base de Fe, y se utilizan para núcleos magnéticos para bobinas de choke de modo común, transformadores de alta frecuencia, transformadores de impulsos y similares.
- Como composiciones representativas, se conocen aleaciones de Fe-Cu- (Nb, Ti, Zr, Hf, Mo, W, Ta) -Si-B, aleaciones de Fe-Cu- (Nb, Ti, Zr, Hf, Mo, W, Ta) -B citadas en el Documento de Patente 1 y el Documento de Patente 2, y similares. Estas aleaciones nanocristalinas a base de Fe se fabrican mediante recocido de aleaciones amorfas preparadas mediante una técnica de enfriamiento rápido a partir de un fundido o fase gas para microcristalizarlas. Como métodos para enfriar rápidamente a partir de una fase fundida líquida, se conocen un método de rodillo único, un método de rodillo doble, un método de enfriamiento rápido centrífugo, un método de hilatura líquida rotativa, un
- 40 método de atomización, un método de cavitación y similares. Como métodos para enfriar rápidamente a partir de una fase gaseosa, se conocen un método de deposición catódica, un método de deposición de vapor, un método de electrodeposición iónica, y similares. Las aleaciones nanocristalinas basadas en Fe son aquellas obtenidas por microcristalización de aleaciones amorfas fabricadas por estos métodos y casi no tienen inestabilidad térmica, lo que se observa en aleaciones amorfas, y se sabe que presentan excelentes propiedades magnéticas blandas con una
- 45 densidad de flujo magnético de alta saturación al mismo nivel que en aleaciones amorfas a base de Fe y baja magnetostricción. Además, se sabe que las aleaciones nanocristalinas presentan pocos cambios con el tiempo y que son excelentes en sus características de temperatura.

El Documento de Patente 3 estudia una aleación nanocristalina a base de Fe tal como se ha descrito anteriormente, y describe, por ejemplo, una cinta magnética blanda en la que la concentración de átomos de Fe es más alta en una posición a más de 10 nm de profundidad desde la superficie en términos de SiO₂ que la concentración de átomos oxígeno, y la concentración de átomos de Cu se eleva localmente en una posición a más de 5 nm de profundidad desde la superficie.

El Documento de Patente 4 también describe que, como técnica para trabajar una cinta de aleación amorfa, la trabajabilidad se eleva mediante la adición de los elementos C, P, S y similares a una composición de aleación.

55 Documento de Patente 1: JP 04-4393 B

Documento de Patente 2: JP 01-242755 Documento de Patente 3: JP 2002-75718 Documento de Patente 4: JP 2006-316348 A

Descripción de la invención

5 Problemas a resolver por la invención

Una cinta de aleación amorfa se fabrica generalmente por un método de enfriamiento rápido tal como un método de rodillo único. Una aleación magnética blanda nanocristalina se fabrica mediante recocido y cristalización de la cinta de aleación amorfa. En la producción en masa, son necesarias la mejora de la productividad en masa y la reducción del coste del material. Por lo tanto, el proceso de fabricación se lleva a cabo fabricando una cinta ancha de aleación

- 10 amorfa durante un tiempo prolongado para fabricar una cinta de aleación amorfa continua, sometiendo la cinta de aleación continua a trabajo tal como corte, punzonado o corte longitudinal y recocido de la cinta de aleación amorfa para fabricar una aleación magnética blanda nanocristalina en este orden. Sin embargo, puesto que una aleación magnética blanda nanocristalina fabricada mediante recocido de una cinta de aleación amorfa se ha fragilizado, el trabajo es difícil. Por lo tanto, una cinta de aleación amorfa para una aleación magnética blanda nanocristalina
- 15 necesita ser buena en trabajabilidad.

Como se ha descrito anteriormente, una cinta de aleación amorfa fabricada en un nivel de producción en masa tiene el problema de ser susceptible de ser fragilizada. Como una de las razones, se considera que la distribución de la concentración del elemento de la superficie de la cinta varía dependiendo del aumento de temperatura del rodillo, de la atmósfera de colada y similares.

20 Si una cinta de aleación amorfa está fragilizada, el trabajo como el corte, punzonado o corte se hace difícil, causando de este modo un problema en la fabricación de un núcleo magnético.

Como en el Documento de Patente 4, la adición de los elementos N, C, P y similares reduce las propiedades magnéticas, por lo que la aplicación para la fabricación de una aleación magnética blanda nanocristalina que requiera altas propiedades magnéticas es difícil.

25 Por lo tanto, la aparición de una cinta de aleación amorfa para una aleación magnética blanda nanocristalina gie tiene buena trabajabilidad es muy deseable.

Las propiedades magnéticas blandas de una aleación nanocristalina magnética blanda fabricada por recocido y nanocristalización de la antes mencionada cinta de aleación amorfa pueden estar influenciadas por una historia térmica de la cinta durante su fabricación.

- 30 Especialmente una cinta ancha de aleación amorfa para materiales nanocristalinos es susceptible de provocar cambios en la calidad de la superficie de la cinta debido a un incremento de la temperatura de rodillo en el momento de producción en masa, y la distribución de la concentración del elemento en la superficie está influenciada por la condición de fabricación en el momento de la producción en masa. Esto también está influido por la distribución de la concentración del elemento en una superficie de aleación después de que la aleación se nanocristaliza por recocido.
- 35 Debido a que esta distribución del elemento tiene una influencia sobre las propiedades magnéticas, es importante controlar la distribución del elemento de una superficie de aleación después del recocido de nanocristalización para obtener excelentes propiedades magnéticas.

Entonces, es un objeto de la presente invención proporcionar una cinta de aleación amorfa excelente en trabajabilidad para una aleación magnética nanocristalina blanda, una aleación magnética nanocristalina blanda que 40 presente excelentes propiedades, y un núcleo magnético utilizando la aleación magnética nanocristalina blanda, empleada en diversos tipos de transformadores, diversos tipos de reactores y bobinas de choke, componentes de control del ruido, componentes magnéticos de potencia de impulso utilizados para fuentes de energía laser, aceleradores y similares, transformadores de impulsos para comunicación, diversos tipos de núcleos magnéticos de motor, diversos tipos de generadores de potencia, diversos tipos de sensores magnéticos, núcleos magnéticos de 45 antena, diversos tipos de sensores de corriente, escudos magnéticos, y similares.

Medios para resolver los problemas

50

La presente invención ha obtenido una cinta de aleación amorfa adecuada como aleación magnética nanocristalina blanda y excelente en trabajabilidad, controlando la distribución de la concentración del elemento Cu controlando la condición de fabricación cuando se fabrica la cinta de aleación amorfa para una aleación magnética nanocristalina blanda que contiene Cu. La invención que logra esto se define en las reivindicaciones adjuntas

Una cinta de aleación amorfa según la presente invención es, dentro de los límites de la reivindicación 1, una cinta de aleación amorfa que tiene una composición hecha de una composición de aleación representada por Fe100-a-b-cdM_aSi_bB_cCu_d (en donde 0 % at. at. ≤ a ≤ 10 % at., 0 % at. ≤ b ≤ 20 % at., 4 % at. ≤ c ≤ 20 % at., 0,1 % at. ≤ d ≤ 3 % at., y 9 % at. ≤ a+b+c ≤ 35 % at.) e impurezas inevitables, en las que M comprende al menos un elemento seleccionado de Ti, V, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta y W. Y esta cinta se caracteriza porque está presente una parte de Cu segregado, donde el Cu está segregado con una mayor concentración en el lado superficial de la cinta de aleación amorfa que en la superficie más externa de la misma y porque el valor máximo de la concentración de Cu en la parte de Cu segregado es de 4 % at. o menos. La característica de la parte de Cu segregado se observa sobre ambas

- 5 superficies de la cinta. La parte de Cu segregado se refiere a una parte donde la concentración de Cu es localmente alta, y se observa principalmente en el intervalo de profundidad de 2 nm a 20 nm desde la superficie. El valor máximo de la concentración de Cu en la parte de Cu segregado es más alto que en una fase primaria en la parte central de la cinta en la mayoría de los casos.
- En la presente invención, si el valor máximo de la concentración de Cu en la parte de Cu segregado supera el 4 %
 at., ya que la trabajabilidad de la cinta está notablemente deteriorada, el trabajo de perforar, cortar o cortar longitudinalmente se hace difícil. Por lo tanto, una cinta de aleación amorfa necesita ser fabricada controlando la concentración de Cu de forma que su valor máximo sea 4 % at. o menos. Con el fin de controlar la distribución de la concentración de Cu, la velocidad de enfriamiento (temperatura de la cinta) necesita ser controlada durante la fabricación de la aleación amorfa (los detalles se describen más adelante). Haciendo que el valor máximo de la 15
- aleación amorfa excelente en dureza, lo que puede proporcionar resultados preferibles.

En una cinta de aleación amorfa donde el valor máximo de la concentración de Cu en la parte de Cu segregado es mayor que la concentración de Cu en una posición a 500 nm de la superficie de la cinta así como está presente una parte de Si segregado en una posición más cerca del lado de la superficie que la parte de Cu segregado, el óxido de

- 20 Si excelente en la propiedad aislante está presente en la superficie. Por lo tanto, en el caso de usar la cinta para un núcleo magnético, la resistencia aislante entrecapas mejora y se pueden alcanzar excelentes propiedades magnéticas de alta frecuencia. La concentración de Cu se vuelve casi la misma que la cantidad de Cu en la composición de la aleación en una posición a 500 nm de la superficie de la cinta. Es decir, una capa nanocristalina de una fase primaria está presente en una posición a 500 nm de la superficie de la cinta. Constituir una zona en la
- 25 que una concentración de Fe toma un valor mínimo para estar presente en una posición poco profunda más próxima al lado de la superficie que la posición donde está presente la parte de Si segregado mejora adicionalmente la propiedad de aislamiento.

Un método específico para fabricar una cinta de aleación amorfa implica en primer lugar la fabricación de una aleación que tiene una fase amorfa como fase principal a partir de un metal fundido que tiene la composición anteriormente mencionada por una técnica de enfriamiento rápido tal como un método de rodillo único, y, a continuación, trabajar y recocer la aleación para formar una estructura de grano cristalino ultrafino con un diámetro medio de grano de 50 nm o menos. En la fabricación y recocido de una cinta mediante una técnica de enfriamiento rápido tal como un método de rodillo único, se controla la concentración de oxígeno en una atmósfera de Ar, He, nitrógeno, monóxido de carbono, o dióxido de carbono, en el aire, o bajo presión reducida. A fin de que fabricar la

- 35 cinta de aleación amorfa según la presente invención, cuando se fabrica una cinta de aleación amorfa que contiene Cu mediante un método de enfriamiento líquido como un método de rodillo único, es importante que la temperatura de la cinta en el rodillo durante la fabricación esté controlada. En el caso de la fabricación de una cinta ancha de aleación amorfa, una cinta de aleación amorfa se enfría en estrecho contacto con un rodillo de enfriamiento incluso después de que la cinta haya solidificado en el rodillo de enfriamiento. Se ha descubierto que la historia térmica de
- 40 una cinta de aleación amorfa en el rodillo tiene una gran influencia en la distribución de la concentración de Cu de la superficie de la cinta de aleación, y tiene una influencia sobre la microestructura de la superficie y las propiedades magnéticas después del recocido.
- La cinta de aleación amorfa que contiene Cu según con la presente invención se fabrica bajo la condición de temperatura en la que la temperatura de la cinta de aleación en una posición de 250 nm en la dirección circunferencial del rodillo desde una posición de carga es 200°C o mayor y 400°C o inferior. Si la temperatura de la cinta de aleación en la posición de 250 nm es menor de 200°C, no están completamente formadas una parte de Cu segregado y una zona donde la concentración de Cu es baja, y por lo tanto es susceptible de formarse un cristal grueso en la superficie después del recocido. Si la temperatura es superior a 400°C, la cinta de aleación amorfa es susceptible de fragilizarse en una etapa antes del recocido, lo que no es preferible.
- 50 Además, en la fabricación de la cinta de aleación amorfa según la presente invención, fabricar la cinta en una atmósfera donde está contenido 5% o más de oxígeno en un gas en la proximidad de la cinta que está en contacto estrecho con el rodillo puede controlar el pico de concentración de Si en una posición poco profunda más cerca del lado de la superficie que la parte de Cu segregado, y puede controlar el espesor de una película de óxido basada en SiO₂ en la superficie de la cinta, mejorando así la propiedad de aislamiento, y mejorando las propiedades
- 55 magnéticas de alta frecuencia en el caso de la fabricación de un núcleo magnético laminado y un núcleo magnético enrollado del mismo. En la aleación magnética blanda nanocristalina según la presente invención, si la concentración de oxígeno (% at.) en una posición a 12 nm desde la superficie de la aleación es mayor que la concentración de Fe (% at.) en esa misma posición, el aislamiento de la superficie es difícil de romper. Además, si ésta se utiliza para un núcleo magnético enrollado y un núcleo magnético laminado, se puede eliminar el deterioro y la variación de propiedades magnéticas de alta frecuencia.
 - Además, en la presente invención, controlando la segregación de elementos en la proximidad de la superficie de una

aleación magnética blanda nanocristalina después de la cristalización cuando una cinta de aleación amorfa compuesta de una composición de aleación predeterminada es nanocristalizada por recocido, se puede lograr una aleación magnética blanda nanocristalina con excelentes propiedades magnéticas blandas y con pequeñas variaciones en características, y un núcleo magnético usando una aleación magnética blanda nanocristalina.

- 5 La aleación magnética blanda nanocristalina según la presente invención es una aleación magnética blanda nanocristalina que contiene un elemento de Cu en el que están presentes granos de cristal de diámetro medio de 50 nm o menores al menos parcialmente, y que está caracterizada porque está presente una parte de Cu segregado en la que el elemento Cu se segrega en una posición más profunda de 2 nm de la superficie de la aleación, y el máximo valor de la concentración de Cu en la parte de Cu segregado es 6 % at. o menos.
- 10 En este caso, la concentración de oxígeno en una posición a 12 nm de la superficie de la aleación es preferiblemente superior a la concentración de Fe en la misma.

En el recocido de una cinta de aleación amorfa que contiene Cu para nanocristalizarla, controlar la concentración de Cu en la superficie puede eliminar el engrosamiento de los granos de cristal formados en la superficie de la cinta de aleación en el recocido y puede micronizarlos, lo que puede evitar que las propiedades magnéticas blandas se

- 15 deterioren. Por lo tanto, se puede eliminar el deterioro de las propiedades magnéticas blandas debido a la formación de granos de cristal gruesos. Si una cinta de aleación amorfa antes del recocido no contiene una parte de Cu segregado, se forman fácilmente granos de cristal gruesos y se reduce el intervalo para unas condiciones de recocido razonables, y las propiedades magnéticas blandas son susceptible de deteriorarse. Como la concentración de Cu es demasiado alta, aumenta la pérdida de hierro y las propiedades magnéticas blandas se deterioran.
- 20 Además del control de la segregación del elemento Cu, preferiblemente la concentración de oxígeno en una posición a 12 nm de la superficie de la aleación es controlada para que sea superior a la concentración de Fe en esa misma posición. Y, un efecto sinérgico causado por los hechos de que esté presente la segregación del elemento Cu y de que la distribución del elemento en la que la concentración de oxígeno en una posición a 12 nm de la superficie de la aleación sea superior a la concentración de Fe en esa misma posición es la mejora de la pérdida de hierro.
- 25 Preferiblemente, está presente una zona en la que la concentración de Cu es inferior a la de la fase primaria en una posición más profunda que la anteriormente mencionada parte de Cu segregado, y el valor mínimo de la concentración de Cu en esta posición es inferior al 40% de la concentración de Cu en la fase primaria. Aquí, una concentración en la fase primaria se refiere a una concentración media de cada elemento medida a una posición de profundidad de 500 nm o más desde una superficie de la cinta.
- 30 El valor máximo de la concentración de Cu en la parte de Cu segregado es preferiblemente dos o más veces la concentración de Cu en la fase primaria.

En particular, si el recocido se lleva a cabo de forma que el valor máximo de la concentración de Cu en la parte de Cu segregado sea dos o más veces la concentración de Cu en la fase primaria así como que el valor mínimo de la concentración de Cu presente en una posición más profunda que la parte de Cu segregado sea menor del 40% de la concentración de Cu en la fase primaria, puede eliminarse la formación de granos cristalinos gruesos en el recocido

- 35 concentración de Cu en la fase primaria, puede eliminarse la formación de granos cristalinos gruesos en el recocido y que las propiedades magnéticas blandas queden notablemente deterioradas, proporcionando así un resultado más preferible.
- A continuación se describirán composiciones de aleación de la cinta de aleación amorfa y de aleación magnética blanda nanocristalina según la presente invención. La cinta de aleación amorfa según la presente invención es una cinta de aleación amorfa que consiste en una composición de aleación representada por Fe_{100-a-b-c-d}M_aSi_bB_cCu_d (en donde 0 % at. ≤ a ≤ 10 % at., 0 % at. ≤ b ≤ 20 % at., 4 % at. ≤ c ≤ 20 % at., 0,1 % at. ≤ d ≤ 3 % at., y 9 % at. ≤ a+b+c ≤ 35 % at.) e impurezas inevitables, y el Fe es un elemento esencial en la composición de la aleación.

M en la composición de la aleación comprende al menos un elemento seleccionado entre Ti, V, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta y W, y tiene un efecto de ayudar a la amorfización y un efecto de disminución del tamaño del grano cristalino cuando la cristalización se lleva a cabo por recocido. Además, un elemento tal como el Ti, Nb o Ta también tiene un efecto de mejorar la resistencia a la corrosión.

45

El valor de "a" que muestra la cantidad M en la composición de la aleación debe ser de 10 % at. o menos. Esto es porque, cuando la cantidad M es superior a 10 % at., la densidad de flujo magnético disminuye notablemente. Sin embargo, incluso si el valor de "a" que muestra la cantidad M es 0 % at., se puede fabricar una cinta de aleación amorfa, y si el valor máximo de la concentración de Cu en la parte de Cu segregado se reduce, la trabajabilidad mejora de forma similar al caso de una cinta de aleación amorfa que contenga el elemento M. El Si tiene un efecto de avudar a la amorfización, y el Si en un material magnético blando paporristalino tiene los efectos de mejorar la

50 amorfa, y si el valor máximo de la concentración de Cu en la parte de Cu segregado se reduce, la trabajabilidad mejora de forma similar al caso de una cinta de aleación amorfa que contenga el elemento M. El Si tiene un efecto de ayudar a la amorfización, y el Si en un material magnético blando nanocristalino tiene los efectos de mejorar la propiedades magnéticas blandas y reducir la magnetostricción. Además, el Si segregado en forma de un óxido en la superficie tiene los efectos de mejorar la resistencia ambiental y mejorar la propiedad de aislamiento de la capa intermedia en caso de utilizar el material para un núcleo magnético.

El valor de "b" que representa la cantidad de Si debe ser de 20 % at. o menos. Esto es porque, cuando la cantidad de Si es superior a 20 % at., la densidad del flujo magnético de saturación disminuye notablemente. Esto no es

preferible. El intervalo especialmente preferible del valor de "b" que representa la cantidad de Si es de 8 % at. \leq b \leq 17 % at., lo cual puede proporcionar excelentes propiedades magnéticas blandas. Sin embargo, incluso si el valor de "b" que representa la cantidad de Si es 0 % at., se puede fabricar una cinta de aleación amorfa, y si el valor máximo de la concentración de Cu en la parte de Cu segregado disminuye, la trabajabilidad mejora de forma similar al caso de una cinta de aleación amorfa que contenga el elemento M.

B es un elemento que mejora la capacidad de formación amorfa, y el valor de "c" que representa la cantidad de B debe ser de 4 % at. o más y de 20 % at. o menos. Esto se debe a que, cuando la cantidad de B es menor que 4 % at., la formación amorfa se vuelve difícil, lo que no es preferible; y cuando la cantidad de B excede de 20 % at., la densidad de flujo magnético de saturación disminuye notablemente. El intervalo especialmente preferible del valor de "c" que representa la cantidad de B es de 5 % at. $\leq c \leq 10$ % at. y puede proporcionar unas propiedades

10 de "c" que representa la cantidad de B es de 5 % at. ≤ c ≤ 10 % at., y puede proporcionar unas propiedades magnéticas blandas especialmente excelentes después de la nanocristalización, y puede reducir relativamente la magnetostricción.

5

25

35

El Cu tiene un efecto de micronizar los granos de cristal y uniformizar la estructura cristalina del grano durante la nanocristalización. Si el Cu es inferior a 0,1 % at., este efecto es insuficiente. Por otro lado, el valor de "d" que representa la cantidad de Cu debe ser de 3 % at. o menos. Esto es porque, cuando el valor de "d" que representa la cantidad de Cu es superior a 3 % at., la fabricación de una cinta continua de aleación amorfa se vuelve difícil. El intervalo especialmente preferible del valor de "d" que representa la cantidad de la Cu es de 0,4 % at. ≤ d ≤ 2 % at., y más preferiblemente de 0,5 % at. ≤ d ≤ 1,5 % at.; y en este intervalo, la fabricación de una cinta de aleación amorfa es fácil y se pueden conseguir propiedades magnéticas blandas especialmente excelentes en una aleación.

La suma total "a + b + c" del valor "a" que representa la cantidad de M, del valor "b" que representa la cantidad de Si y del valor "c" que representa la cantidad de B debe ser de 9 % at. \leq a + b + c \leq 35 % at.. Esto es porque, cuando la suma total "a + b + c" del valor "a" que representa la cantidad de M, del valor "b" que representa la cantidad de Si y del valor "c" que representa la cantidad de B es menor de 9 % at., la amorfización es difícil; y cuando la suma total supera el 35 % at., la densidad del flujo magnético de saturación disminuye notablemente.

Según la presente invención impurezas inevitables en la aleación amorfa incluyen N, O y S; y los casos que contienen trazas de estos elementos están dentro de la presente invención.

Según la presente invención en la cinta de aleación amorfa, el 50% o menos de la cantidad de Fe puede ser sustituida por al menos un elemento seleccionado de entre Co y Ni. Al sustituir Co y Ni por Fe, la anisotropía
magnética inducida de la aleación magnética blanda nanocristalina puede ser controlada. El caso del Co puede también tener un efecto de mejorar la densidad de flujo magnético de saturación.

Según la presente invención en la cinta de aleación amorfa y la cinta magnética nanocristalina blanda, el 50% o menos de la cantidad total de Si y de B puede ser sustituida por al menos un elemento seleccionado de entre C, Al, P, Ga y Ge. La sustitución de estos elementos puede regular la magnetostricción y las propiedades magnéticas de la aleación magnética blanda nanocristalizada por el recocido. El P es un elemento formador de amorfia, y tiene también una función de ayudar a la amorfización.

50% o menos de M puede ser sustituido por al menos un elemento seleccionado de entre Cr, Mn, Zn, As, Se, Sb, Sn, In, Cd, Ag, Bi, Mg, Sc, Re, Au, elementos del grupo platino, Y, y elementos de tierras raras.

- Con el fin de obtener una microestructura uniforme en la aleación magnética blanda nanocristalina según la presente invención, es importante que en el momento que se fabrica una cinta de aleación por un método de enfriamiento líquido después de que se fundan las materias primas, se obtenga una estructura que tenga una fase amorfa como fase principal. En la presente invención, se permite que los granos de cristal estén presentes en una cinta de aleación amorfa fabricada por el método de enfriamiento líquido, pero la cinta de aleación amorfa está deseablemente compuesta de una sola fase amorfa si es posible.
- 45 A continuación, la cinta de aleación amorfa es sometida a un recocido en el intervalo de temperatura igual o superior a la temperatura de cristalización para hacer una estructura en la cual los granos cristalinos que tienen una estructura cúbica centrada en el cuerpo de diámetro de grano de cristal de 50 nm o menos se dispersan en una fase primaria amorfa. Haciendo la fase de grano nanocristalino 50% o más en fracción volumétrica, el magnetismo blando puede mejorarse y se puede lograr la reducción de la magnetostricción.
- 50 La relación en volumen de los granos de cristal se determina por el método del segmento de línea. Esto es, la relación en volumen de los granos de cristal se obtiene asumiendo una línea recta opcional en una fotografía de microestructura y midiendo la longitud Lt de la línea de prueba y la longitud Lc de la línea ocupada por fases de cristal, y determinando una proporción, LL = Lc / Lt, de la longitud de la línea ocupada por los granos de cristal. El diámetro de grano cristalino de los granos cristalinos presentes en la aleación después del recocido es
- 55 deseablemente 50 nm o menos. Esto es porque, si el diámetro del grano cristalino excede 50 nm, las propiedades magnéticas blandas se deterioran notablemente, lo cual no es preferible. El diámetro de grano cristalino especialmente preferible es de 5 nm a 20 nm, proporcionando así un magnetismo blando especialmente excelente.

La aleación magnética blanda nanocristalina según la presente invención se puede obtener fabricando en primer lugar una aleación que tiene una fase amorfa como fase principal a partir de un metal fundido que tiene la composición antes mencionada por una técnica de enfriamiento rápido tal como un método de rodillo único, y posteriormente trabajando mecánicamente, según sea necesario, y recociendo la aleación para formar una estructura ultramicrocristalina que tiene un diámetro medio de grano de 50 nm o menos. En la fabricación de una

- 5 estructura ultramicrocristalina que tiene un diámetro medio de grano de 50 nm o menos. En la fabricación de una cinta mediante una técnica de enfriamiento como un método de rodillo único y su recocido, se controla la concentración de oxígeno en una atmósfera de Ar, He, nitrógeno, monóxido de carbono, o dióxido de carbono, en el aire, o bajo presión reducida.
- La cinta de aleación amorfa según la presente invención se convierte en la aleación magnética blanda nanocristalina mencionada anteriormente, mediante recocido de la cinta de aleación amorfa a una temperatura igual o mayor que la temperatura de cristalización. Haciendo que el recocido sea recocido en un campo magnético, las propiedades magnéticas blandas de la aleación magnética blanda nanocristalina son mejoradas debido a la anisotropía magnética inducida. El recocido en un campo magnético para impartir una anisotropía magnética inducida se lleva a cabo mientras el campo magnético está siendo aplicado durante una parte de la duración del recocido o durante la
- 15 duración total. El campo magnético aplicado puede ser cualquiera de corriente continua, de corriente alterna y de repetición de impulsos. Hacer que la intensidad del campo magnético aplicado sea casi igual o superior a una intensidad en la que la aleación está saturada magnéticamente proporciona un resultado preferible. El recocido en un campo magnético puede proporcionar un material que presente un bucle B-H bueno en cuadratura o un bucle B-H bueno en linealidad. Las propiedades magnéticas blandas también pueden mejorarse mediante un recocido en un
- 20 campo magnético rotativo. El recocido puede ser llevado en el aire, en vacío, en Ar o en un gas inerte como el nitrógeno, pero especialmente deseable en un gas inerte. El recocido se lleva a cabo habitualmente en el intervalo de 350°C a 650°C. El tiempo para el cual la temperatura es mantenida a una temperatura constante es normalmente de 24 horas o menos, y preferiblemente 4 horas o menos, desde el punto de vista de la productividad en masa. Especialmente deseable es 1 hora o menos. La velocidad media de incremento de la temperatura promedio del
- 25 recocido es preferiblemente 0,1°C/min a 10.000°C/min, y más preferiblemente 100°C/min o más, lo que puede proporcionar una baja fuerza coercitiva. El recocido puede no llevarse a cabo como un tratamiento de una sola etapa, sino como un tratamiento de varias etapas o como un tratamiento de más de una vez. Además, el recocido puede llevarse a cabo usando calor de Joule haciendo un flujo de corriente directamente en la aleación, o utilizando un calor generado por una excitación magnética de alta frecuencia. Al impartir una anisotropía magnética inducida por un recocido bajo una tensión, también se puede controlar la forma del bucle B-H.

La aleación magnética blanda nanocristalina según la presente invención se trata para formar una capa aislante

sobre la misma mediante una conversión química para recubrir la superficie de la cinta de aleación con un polvo o película tal como SiO₂, MgO o Al₂O₃ según la necesidad, o se somete a un tratamiento de formación de una capa aislante de óxido sobre la superficie mediante un tratamiento de oxidación anódica para llevar a cabo un aislamiento de la capa intermedia, u otro tratamiento, que puede mejorar aún más la propiedad de aislamiento. Esto tiene el

- 35 de la capa intermedia, u otro tratamiento, que puede mejorar aún más la propiedad de aislamiento. Esto tiene el efecto de reducir aún más la corriente de Foucault que atraviesa una capa intermedia especialmente en el caso de ser excitado mediante alta frecuencia, y mejorar aún más la pérdida de núcleo magnético a una alta frecuencia. Una aplicación de un aislamiento de capa intermedia a un núcleo magnético que tiene una buena condición superficial y está formado por una cinta ancha puede proporcionar el efecto de mejorar notablemente las propiedades
- 40 magnéticas de alta frecuencia. Además, la impregnación, el recubrimiento y similar puede llevarse a cabo según la necesidad cuando se fabrica un núcleo magnético a partir de la aleación según la presente invención. La aleación según la presente invención presenta desempeños más eficaces en productos de aplicación de aplicaciones de alta frecuencia, especialmente en las que se hace fluir una corriente pulsatoria. Pero, esto puede usarse para aplicaciones de sensores y componentes magnéticos de baja frecuencia. En particular, la aleación puede presentar excelentes propiedades magnéticas en aplicaciones en las que la saturación magnética es un problema y es
- especialmente adecuada en aplicaciones de potencias electrónicas que requieran alta potencia.

Además, puesto que la aleación magnética blanda nanocristalina según la presente invención puede proporcionar excelentes propiedades incluso si la aleación está hecha para que sea pulverulenta, la aleación también puede utilizarse para un núcleo de polvo prensado, una lámina de absorción acústica y similar.

50 Los granos microcristalinos formados en la aleación magnética blanda nanocristalina, mencionada anteriormente, tienen una fase cristalina de una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) compuesta principalmente de Fe, y puede contener Co, Ni, Si, B, Ge, Zr y similares como una solución sólida, y puede contener una red ordenada. La parte restante de la fase cristalina es principalmente una fase amorfa, pero en la presente invención está implicada una aleación compuesta sustancialmente de sólo una fase cristalina. Puede estar presente una fase (fase fcc) de una estructura cúbica centrada en las caras que contiene Cu.

Una aleación que tiene una estructura en la que granos cristalinos bcc en escala nano están dispersos en una fase primaria amorfa tiene una alta resistividad, y elimina el crecimiento del grano cristalino y mejora las propiedades magnéticas de alta frecuencia, lo que puede proporcionar un resultado más preferible.

La aleación magnética blanda nanocristalina según la presente invención puede contener parcialmente una fase compuesta. Sin embargo, en el caso de que no esté presente una fase compuesta, se puede producir una menor fuerza coercitiva y una pérdida de núcleo magnético. Además, en la presente invención está implicado un núcleo magnético empleando la aleación magnética blanda nanocristalina. El núcleo magnético según la presente invención se utiliza principalmente como un núcleo magnético enrollado y un núcleo magnético laminado, pero también puede ser utilizado como un núcleo magnético de polvo prensado, y una lámina compuesta y un núcleo magnético compuesto con una resina pulverizando el material magnético en polvo. Puesto que el núcleo magnético según la presente invención está compuesto por la aleación

5 magnético en polvo. Puesto que el núcleo magnético según la presente invención está compuesto por la aleación magnética blanda nanocristalina que presenta excelentes propiedades magnéticas blandas, el núcleo magnético se puede hacer de una baja pérdida y de un pequeño tamaño.

Ventajas de la invención

Puesto que la cinta de aleación amorfa según la presente invención se fabrica de forma que esté presente una parte de Cu segregado en una posición más profunda que 2 nm desde la superficie de la cinta y el valor máximo de la concentración de Cu en la parte de Cu segregado se hace para ser de 4 % at. o menos, se puede obtener la cinta de aleación amorfa excelente en tenacidad. Por lo tanto, los trabajos de perforado, corte longitudinal y corte antes de la nanocrisalización se vuelven fáciles, y la cinta puede ser trabajada en un estado excelente en tenacidad antes del recocido. Por lo tanto, se puede evitar trabajar un núcleo magnético compuesto de la aleación magnética blanda nanocristalina y la forma de un núcleo magnético puede ser establecida libremente.

Según la presente invención la aleación magnética blanda nanocristalina, que tiene poca variación de características y presenta excelentes propiedades magnéticas blandas se puede obtener controlando la segregación del elemento Cu y la segregación del oxígeno.

Breve descripción de los dibujos

20 Fig. 1 es un diagrama que muestra un resultado de medición de las distribuciones de concentración de elementos, medido por GDOES desde la superficie libre (superficie libremente solidificada) hacia la parte interior de una cinta de aleación amorfa relevante para la presente invención;

Fig. 2 es un diagrama ampliado que muestra un ejemplo de resultados de medición de distribuciones de concentración de Fe, Si, O y Cu en el intervalo de 100 nm de la superficie de la superficie libre (superficie libremente solidificada), medidos por GDOES desde la superficie hacia la parte interior de una cinta de aleación amorfa relevante para la presente invención;

Fig. 3 es un diagrama que muestra un ejemplo de distribuciones de concentración de Fe, Si, O y Cu en la dirección de la profundidad desde la superficie del lado de la superficie libre, medidas por GDOES desde la superficie hacia la parte interior de una aleación magnética blanda nanocristalina relevante para la presente invención;

30 Fig. 4 es un diagrama ampliado de la Fig. 3 (la profundidad desde la superficie está en el intervalo de 0 a 100 nm);

Fig. 5 es un diagrama que muestra un ejemplo de distribuciones de concentración de Fe, Si, O y Cu en la dirección de la profundidad desde la superficie del lado de la superficie libre, medidas por GDOES desde la superficie hacia la parte interior de una aleación magnética blanda nanocristalina relevante para la presente invención; y

Fig. 6 es un diagrama ampliado de la Fig. 5 (la profundidad desde la superficie está en el intervalo de 0 a 100 nm).

35 **Mejor modo de llevar a cabo la invención**

En lo sucesivo, la presente invención será descrita específicamente por medio de ejemplos.

(Ejemplo 1)

25

Se fabricó una cinta de aleación amorfa de 50 mm de ancho y 19 µm de espesor que tiene una composición de aleación de Fe_{resto}Cu_{0,98}Nb_{3,1}Si_{13,4}B_{9,3} en porcentaje atómico utilizando un rodillo de una aleación Cu-Be a base de Cu basado en una atmósfera de una concentración de oxígeno de 20%. La cinta se fabricó regulando una cantidad de agua de refrigeración y una temperatura del agua para que la temperatura de la cinta de aleación alcanzara 270°C mientras que la temperatura de la cinta de aleación en una posición de 250 mm desde una posición de toma (posición de la boquilla) se estaba midiendo con un termómetro de radiación. La cinta de aleación amorfa se sometió a la difracción de rayos X con respecto al lado de la superficie libre y al lado de la superficie del rodillo. Como resultado, se confirmó que la difracción mostró un patrón de halo peculiar de aleaciones amorfas y la cinta de aleación era una sola fase amorfa. Además, la cinta de aleación amorfa fabricada se cortó y se investigó su trabajabilidad. Como resultado, se confirmó que no se produjeron grietas y que la trabajabilidad era excelente.

La cinta de aleación fabricada se midió para distribuciones de concentración de los elementos desde la superficie de la superficie libre (superficie libremente solidificada) hacia la parte interior mediante un espectrómetro de emisión óptica por descarga luminiscente (GDOES). Los resultados obtenidos mediante análisis de Fe, Si, B, Nb y Cu hasta una profundidad de 500 nm se muestran en la Fig. 1. En la Fig. 2, se muestran ampliadamente distribuciones de concentración de Fe, Si, O y Cu de la misma muestra en el intervalo de 100 nm desde la superficie. Hubo mucho de Si y O en la superficie de la aleación donde se formaron principalmente óxidos tales como SiO₂. La concentración de Cu en la parte de Cu segregado en una posición a 7,4 nm de la superficie donde la concentración de Cu alcanza un

valor máximo fue de aproximadamente 1,7 % at., y una zona de baja concentración de Cu estaba presente en una posición, aún más profunda que la posición anterior, a 18,2 nm desde la superficie. La concentración de Cu en esta zona fue inferior a la de la posición de 500 nm desde la superficie. El lado de la superficie del rodillo también fue sometido al análisis por GDOES de la misma manera, y luego se confirmó que la superficie tenía una dependencia de concentración similar.

A continuación, la cinta de aleación se enrolló en un diámetro exterior de 38 mm y un diámetro interior de 30 mm para fabricar un núcleo magnético enrollado. Una parte del núcleo magnético enrollado fue sometido a un trabajo de corte, y entonces, se obtuvo un núcleo magnético enrollado sin grietas y con una superficie de corte clara. El núcleo magnético enrollado se mantuvo en una atmósfera de gas nitrógeno que tenía un punto de rocío de -61°C a 550 °C

- 10 por 1 hora de recocido. Las propiedades magnéticas del núcleo magnético enrollado fueron: la densidad de flujo magnético B₈₀₀ a 800 A/m fue 1,24 T; la fuerza coercitiva H_c fue 0,35 A/m; la permeabilidad máxima relativa μ_m fue de 1.100.000; y la permeabilidad relativa inicial a 1 kHz fue de 129.000. Como resultado de la difracción de rayos X de la aleación después del recocido, se confirmó que se formó una fase cristalina de Fe-Si de estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc). Como resultado de la observación de la estructura por MET, se confirmó que no había
- 15 grandes cristales presentes en la superficie de la aleación y que se habían formado granos de cristal de Fe-Si de estructura cúbica centrada en las caras (ccc) de aproximadamente 12 nm de diámetro de grano en la fase amorfa primaria. Entonces, la cinta de aleación tras el recocido fue sometida al análisis GDOES de la misma forma. Había mucho mucho de Si y O en la superficie de la aleación donde se formaron principalmente óxidos tales como SiO₂. Una parte de Cu segregado estaba presente en una posición a 15,6 nm desde la superficie. La parte de Cu
- 20 segregado contenía aproximadamente 6 % at. y tenía un valor máximo de la concentración de Cu mayor que antes del recocido. La cinta de aleación amorfa según la presente invención fue excelente en tenacidad y fue excelente también en las propiedades magnéticas de la aleación nanocristalina tras la nanocristalización por el recocido.

Para su comparación, se fabricó una cinta de aleación de la misma composición en una atmósfera de gas argón usando un rodillo de aleación Cu-Cr basado en Cu. La cinta de aleación se fabricó regulando de manera que la temperatura de la cinta de aleación en una posición de 250 mm desde la posición de toma (posición de la boquilla) alcanzara 350 °C mientras se estaba midiendo la temperatura de la cinta de aleación mediante un termómetro de radiación. La cinta de aleación amorfa fabricada se sometió a la difracción de rayos X con respecto al lado de la superficie libre y al lado de la superficie del rodillo. Como resultado, se confirmó que la difracción mostró un patrón de halo peculiar de aleaciones amorfas y se formó una fase amorfa. Se cortó la cinta de aleación fabricada, y se confirmó que se produjeron grietas y que la trabajabilidad fue inferior. Las distribuciones de concentración de los elementos fueron medidas por GDOES desde la superficie de la superficie libre (superficie libremente solidificada) hacia la parte interior de la cinta de aleación fabricada. La concentración de Cu en la parte de Cu segregado alcanzó un valor máximo en la posición de 14,2 nm desde la superficie. El valor máximo de la concentración de Cu en este caso fue aproximadamente de 4,5 % at., y la segregación de una alta concentración de Cu es considerada como una

35 razón para el deterioro de la trabajabilidad.

Se fabricó una cinta de aleación amorfa en una atmósfera de concentración de oxígeno del 20% utilizando un rodillo de una aleación de Cu-Be a base de Cu mediante la regulación de una cantidad de agua de refrigeración y una temperatura del agua de forma que la temperatura de la cinta de aleación en una posición de 250 mm desde la posición de toma (posición de la boquilla) alcanzó 420°C mientras se estaba midiendo la temperatura de la cinta de aleación mediante un termómetro de radiación. La cinta de aleación fabricada se cortó, y se confirmó que las grietas ocurrieron de manera similar al caso anterior y la trabajabilidad fue inferior. Las distribuciones de concentración de los elementos fueron medidas por GDOES desde la superficie de la superficie libre (superficie libremente solidificada) hacia la parte interior de la cinta de aleación fabricada, y entonces se confirmó que el valor máximo de la concentración en la parte de Cu segregado fue un valor superior a 4 % at..

45 (Ejemplo 2)

40

55

5

La cinta de aleación amorfa obtenida en el Ejemplo 1 se enrolló en un diámetro exterior de 38 mm y un diámetro interior de 30 mm para fabricar un núcleo magnético enrollado, y el núcleo magnético enrollado se mantuvo en una atmósfera de gas nitrógeno que tenía un punto de rocío de -61°C a 550°C por 1 hora de recocido para obtener un núcleo magnético enrollado compuesto por la aleación magnética nanocristalina según la presente invención. Las propiedades magnéticas del núcleo magnético enrollado fueron: la densidad de flujo magnético B₈₀₀ a 5 a 800 A/m

50 propiedades magnéticas del núcleo magnético enrollado fueron: la densidad de flujo magnético B₈₀₀ a 5 a 800 A/m fue 1,24 T; la fuerza coercitiva H_c fue 0,35 A/m; la permeabilidad máxima relativa μ_m fue de 1.100.000; y la permeabilidad inicial relativa a 1 kHz fue 129.000.

Como resultado de la difracción de rayos X de la aleación después del recocido, se confirmó que se formó una fase cristalina de Fe-Si con una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc). Como resultado de la observación de la estructura por MET, se confirmó que no había cristales grandes presentes en la superficie de la aleación y que se habían formado granos de cristal de Fe-Si bcc de aproximadamente 12 nm de diámetro de grano en la fase primaria amorfa.

Entonces, la cinta de aleación después del recocido fue sometida a análisis de GDOES de la misma manera.

Las distribuciones de concentración de Fe, Si, O y Cu en la dirección de profundidad desde la superficie del lado de

la superficie libre, medidas por GDOES desde la superficie hacia la parte interior, se muestran en la Fig. 3. En la Fig. 4, se muestran ampliamente las distribuciones de concentración de Fe, Si, O y Cu de la misma muestra en el intervalo de 100 nm desde la superficie. Hubo mucho de Si y O en la superficie de la aleación tenía óxidos tales como SiO₂ principalmente formado. Una parte en la que la concentración de Cu de la parte de Cu segregado alcanza un valor máximo estaba presente en una posición a 15,6 nm de la superficie. El valor máximo de la

- 5 alcanza un valor máximo estaba presente en una posición a 15,6 nm de la superficie. El valor máximo de la concentración de Cu fue aproximadamente de 6 % at., y fue mayor que antes del recocido. Una zona con una concentración baja de Cu estaba presente en una posición aún más profunda que la posición de 15,6 nm, y la concentración de Cu en esta zona fue reducida. Esta concentración mínima de Cu fue de 0,07 % at., y fue menos del 40 % at. de la concentración de Cu (1,1 % at.) en una posición a 500 nm de la superficie. Esta zona que tenía la
- 10 concentración mínima de Cu estaba en una posición a 36 nm de la superficie. En una posición a 12 nm de la superficie, la concentración de oxígeno fue de 44,6 % at.; y la concentración de Fe fue de 3,4 % at.; y la concentración de oxígeno fue por tanto superior que la concentración de Fe. Cuando la concentración de Fe en una posición a 12 nm es baja, la propiedad aislante de una capa de óxido de Si formada en la superficie se vuelve elevada. Por lo tanto, las propiedades magnéticas de alta frecuencia se mejoran y se puede reducir la variación, lo que es preferible. El lado de la superficie del rodillo también fue sometido a análisis por GDOES de la misma
- 15 que es preferible. El lado de la superficie del rodillo también fue sometido a análisis por GDOES de la misma manera, y entonces se confirmó que la superficie tenía una dependencia de concentración similar.

(Ejemplo 3)

Una cinta de aleación amorfa de 25 mm de ancho y de 18 µm de espesor con una composición de aleación de Fe_{resto}Cu_{0,95}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{6,8} en porcentaje atómico fue fabricada empleando un rodillo de aleación Cu-Be a base de Cu basado en una atmósfera de concentración de oxígeno del 21%. La cinta de aleación se fabricó regulando una cantidad de agua de refrigeración y una temperatura del agua de forma que la temperatura de la cinta de aleación en una posición a 250 mm de la posición de toma (posición de la boquilla) alcanzara 250°C mientras se estaba midiendo la temperatura de la cinta de aleación con un termómetro de radiación. La cinta de aleación amorfa fabricada se sometió a la difracción de rayos X con respecto al lado de la superficie libre y al lado de la superficie del

- 25 rodillo. Como resultado, se confirmó que la difracción mostró un patrón de halo peculiar de aleaciones amorfas y la cinta de aleación era una única fase amorfa. Las distribuciones de concentración fueron medidas por GDOES desde la superficie de la superficie del rodillo (superficie que ha entrado en contacto con el rodillo) hacia la parte interior de la cinta de aleación fabricada, y la medición reveló que la concentración de Cu en la parte de Cu segregado tenía un valor máximo en la posición a 8 nm de la superficie como en el Ejemplo 1. El valor máximo de la concentración de
- 30 Cu fue aproximadamente de 1,9 % at., y se confirmó que una zona que tenía baja concentración de Cu estaba presente en una posición a 19,3 nm, más profunda que la posición a 8 nm, desde la superficie. Se fabricó una muestra en forma de anillo a partir de la cinta de aleación por perforado. Dado que la cinta de aleación amorfa de acuerdo con la presente invención era excelente en tenacidad, el perforado fue posible sin grietas.

(Ejemplo 4)

- 35 La muestra de aleación en forma de anillo de la cinta de aleación amorfa obtenida en el Ejemplo 3 fue recocida en una atmósfera de gas argón que tenía un punto de rocío de -70°C a 550°C por 1 hora para fabricar el núcleo magnético de aleación magnética blanda nanocristalina según la presente invención. La muestra en forma de anillo se apiló y se puso en una caja de núcleo de resina fenólica, y se midió para las propiedades magnéticas. B₈₀₀ fue 1,23 T; H_c fue 0,4 A/m; la permeabilidad relativa incial µ_{1K} a 1 kHz fue de 168.000; la permeabilidad relativa inicial
- 40 μ_{100K} a 100 kHz fue de 16.500; y la pérdida de núcleo magnético P_{cm} a 0,2 T fue de 2,0 W/kg. Se llevó a cabo la difracción de rayos X y la observación MET de la cinta de aleación tras el recocido. Respecto al resultado, se confirmó que el 73 % de la estructura estaba compuesta de granos de cristal Fe-Si bcc de aproximadamente 14 nm de diámetro de grano. También se confirmó un pico de difracción de una fase ordenada, y por tanto se confirmó la presencia de una fase ordenada. Después, se fabricó un transformador enrollando cable en el núcleo magnético fabricado. Se confirmó que el transformador tenía una baja pérdida y buenas características.
 - Después, una distribución de concentración de Cu fue medida por GDOES desde la superficie de la superficie del rodillo (superficie que está en contacto con el rodillo) hacia la parte interior hasta una profundidad de 500 nm. La distribución de la concentración se muestra en la Fig.5. En la Fig.6, se muestra ampliamente la distribución de la concentración de cu de la misma muestra en el intervalo de 100 nm desde la superficie. Hubo mucho de Si y O en la
- 50 superficie de la aleación donde se formaron principalmente óxidos como el SiO₂. Una parte de Cu segregado estaba presente en una posición a 15,8 nm de la superficie. El máximo valor de la concentración de Cu en la parte de Cu segregado fue en este caso de 5,0 % at., y fue mayor que la de antes del recocido. Una zona con baja concentración de Cu estaba presente en una posición aún más profunda que la posición de 15,8 nm, y la concentración de Cu en esta zona fue una reducida. Esta concentración de Cu mínima fue de 0,0152 % at., y fue inferior al 40% de la
- 55 concentración de Cu de 1,0 % at. a una posición a 500 nm de la superficie. Esta zona que tiene la mínima concentración de Cu se encontraba en una posición a 36,7 nm de la superficie. En una posición a 12 nm de la superficie, la concentración de oxígeno fue 42,1 % at.; y la concentración de Fe fue de 5,6 % at.; y la concentración de oxígeno fue por tanto superior a la concentración de Fe.
- Entonces, se fabricó un transformador enrollando el núcleo magnético fabricado. Se confirmó que el transformador 60 tenía una baja pérdida y buenas características.

(Ejemplo 5)

Las cintas de aleación amorfa indicadas en la Tabla 1-1 y la Tabla 1-2 se fabricaron mediante el método del rodillo único utilizando un rodillo de aleación Cu-Be a base de Cu en una atmósfera con concentración de oxígeno del 20%.

- En los Ejemplos según la presente Invención en la Tabla 1-1, se fabricaron cintas de aleación regulando una cantidad de agua de enfriamiento y una temperatura del agua de manera que la temperatura de las cintas de aleación en una posición de 250 mm desde la posición de toma (posición de la boquilla) alcanzó 270°C mientras se estaba midiendo la temperatura de las cintas de aleación mediante termómetro de radiación. Las cintas de aleación amorfa fabricadas se sometieron a difracción de rayos X con respecto al lado de la superficie libre y al lado de la superficie del rodillo. Con respecto al resultado, se confirmó que las difracciones mostraron un patrón de halo peculiar de las aleaciones amorfas y las cintas de aleación tenían una única fase amorfa. Además, se cortaron las
- 10 peculiar de las aleaciones amortas y las cintas de aleación tenían una única fase amorta. Además, se cortaron las cintas de aleación amorta fabricadas y se investigó su trabajabilidad. Como resultado, se confirmó que no se produjeron grietas y que la trabajabilidad fue excelente como se muestra en los Ejemplos según las presentes invenciones en la Tabla 1-1.
- A continuación, las cintas de aleación amorfa de la Tabla 1-1 fueron enrolladas para hacer núcleos magnéticos enrollados, y recocidos en una atmósfera de gas nitrógeno que tenía un punto de rocío de -61°C para fabricar núcleos magnéticos de la aleación magnética blanda nanocristalina según la presente invención. Los núcleos magnéticos se midieron para la pérdida de hierro P_{cm} a 20 kHz a 0,2 T. Se llevó a cabo la difracción de rayos X para las cintas de aleación después del recocido. Como resultado, se confirmó que se formó una fase cristalina de Fe-Si de estructura cúbica centrada en el cuerpo (ccc). Como resultado de la estimación del diámetro medio de grano de
- 20 la ecuación de Scherrer por la difracción de rayos X y la microscopía electrónica de transmisión (MET), se confirmó que se formaron granos de cristal de Fe-Si bbc de 50 nm de diámetro de grano y la fracción volumétrica de los mismos era del 50% o más. Después, tras el recocido las cintas de aleación fueron sometidas al análisis por GDOES del mismo modo. Los resultados de la medición se muestran en la Tabla 2-1, siendo las mediciones a una posición desde la superficie donde la concentración de Cu en la parte de Cu segregado alcanza un máximo, y la
- 25 concentración de Cu en esa posición; un valor mínimo en una zona donde la concentración de Cu es baja, y una concentración de Cu en una fase primaria; una relación, CC (O) / CC (Fe), de una concentración de oxígeno en porcentaje atómico CC (O) y una concentración de Fe en porcentaje atómico CC (Fe) en una posición a 12 nm de la superficie; y una pérdida de hierro P_{cm}.
- Para su comparación, se muestran en la Tabla 2-2 los resultados de las mediciones en el caso en que el recocido se 30 realizó en una atmósfera con un alto grado de vacío de 1,3 x 10⁻³ Pa.

Como resultado, se confirmó que la aleación magnética blanda nanocristalina según la presente invención exhibía excelentes propiedades magnéticas. En contraste, las muestras recocidas en una atmósfera con alto grado de vacío fue probable que tuvieran una pérdida de hierro de 3,0 W/kg o más. Se confirmó que fue probable que el caso en el que la concentración de oxígeno en porcentaje atómico fue mayor que la concentración de Fe en porcentaje atómico en una posición a 12 nm de la superficie tuviera una menor pérdida de hierro a una frecuencia alta que de otra

35 en una posición a 12 nm de la superficie tuviera una menor pérdida de hierro a una frecuencia alta que de otra manera.

							Ej	emp	los s	egú	n la	pres	ente	inve	enció	ón								
24	23	22	21	20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	СI	4	ω	2	1	No
Fe _{resto} Cu _{1,0} Nb _{3,0} Si _{14,5} B _{9,1} Cd _{0,01}	Fe _{resto} Cu _{0,9} Nb _{3,0} Si _{14,5} B _{9,1} In _{0,01}	Fe _{resto} Cul _{,0} Nb _{3,0} Si _{14,5} B _{9,1} Sn _{0,1}	Fe _{resto} Cu _{0,8} Nb _{3,0} Si _{14,5} B _{9,1} Sb _{0,01}	Fe _{resto} Cu _{0,9} Nb _{3,0} Si _{14,5} B _{9,1} Se _{0,01}	Fe _{resto} Cu _{1,0} Nb _{3,0} Si _{14,5} B _{9,1} AS _{0,01}	Fe _{resto} Cu _{1,0} Nb _{3,0} Si _{14,5} B _{9,1} Zn _{0,01}	Fe _{resto} Cu _{1,0} Nb _{3,0} Si _{14,5} B _{9,1} Mn _{0,9}	Fe _{resto} Cu _{1,2} Nb _{3,0} Si _{14,5} B _{9,1} Cr _{0,5}	Fe _{resto} Cu _{1,0} Nb _{3,0} Si _{13,5} B _{9,1} Ga _{0,5}	Fe _{resto} Cu _{1,0} Nb _{3,0} Si _{13,5} B _{9,1} P _{0,5}	Fe _{resto} Cu _{1,0} M _{03,1} Si _{13,5} B _{5,8} C _{0,5}	Fe _{resto} Ni _{5,0} Cu _{1,2} Nb _{3,0} Si _{13,5} B _{9,1}	Fe _{resto} Co _{5,0} Cu _{1,0} Nb _{3,0} Si _{13,5} B _{9,1}	Fe _{resto} Cu _{1,0} Nb _{2,5} Hf _{0,5} Si _{13,5} B _{9,1}	Fe _{resto} Cul ₁₀ Nb _{2,5} Zr _{0,5} Si _{13,5} B _{9,1}	Fe _{resto} Cu _{1,0} Nb _{2,5} Ti _{0,5} Si _{13,5} B _{9,1}	Fe _{resto} Cu _{0,6} Nb _{3,0} V _{0,5} Si _{13,5} B _{9,1}	Fe _{resto} Cul _{,0} W _{4,0} Si _{13,8} B _{9,1}	Fe _{resto} Cu _{1,0} Ta _{3,0} Si _{13,8} B _{9,1}	Fe _{resto} Cu _{1,0} Mo _{3,0} Si _{13,5} B _{9,1}	$Fe_{resto}Cu_{0,9}sNb_{3,0}Si_{15,5}B_{6,5}$	Fe _{resto} Cu _{1,1} Nb _{3,0} Si _{13,5} B _{9,5}	Fe _{resto} Cu _{1,1} Nb _{7,0} B _{9,1}	Composición (en %)
6,8	9,7	12,4	11,7	10,8	8,6	8,2	10,4	12,2	8,8	11,3	10,4	9,8	8,8	8,1	7,6	17,1	8,8	9,5	16,5	7,2	10,8	7,3	6,2	Posición del Máximo Valor de la parte de Cu-segregado (nm)
1,7	1,6	1,7	1,4	1,5	1,8	1,8	1,8	2,0	1,7	1,6	1,8	2,1	1,7	1,8	1,8	1,7	1,9	1,7	1,4	1,5	1,4	1,8	1,9	Valor máximo de concentración de Cu en la parte de Cu-segregado (en %)
1,0	0,9	1,0	0,8	0,9	1,0	1,0	1,0	1,2	1,0	1,0	1,0	1,2	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,9	1,1	1,1	Concentración de Cu en la posición de 500 nm (en %)
ausencia	ausencia	ausencia	ausencia	ausencia	ausencia	ausencia	ausencia	ausencia	ausencia	ausencia	ausencia	ausencia	ausencia	ausencia	ausencia	ausencia	ausencia	ausencia	ausencia	ausencia	ausencia	ausencia	ausencia	Ocurrencia de grietas

[Tabla 1-1]

						comparativos	Ejemplos		
42	41	40	39	38	37	36	35	No	
Fe _{resto} CU _{1,5} Nb _{3,5} Si _{14,8} B _{9,1} Ga _{2,0}	Fe _{resto} CU _{1,7} Nb _{3,1} Si _{11,8} B _{9,2} Ta _{1,0}	Fe _{resto} CU _{1,7} Nb _{3,5} Si _{11,5} B _{9,2}	Fe _{resto} CU _{1,9} Nb _{2,8} Si _{10,5} B _{9,5}	Fe _{resto} CU _{1,2} Nb _{4,2} Si _{14,5} B _{6,5} P _{1,5}	Fe _{resto} CU _{1,3} Nb _{4,0} Si _{15,5} B _{6,5}	Fe _{resto} CU _{1,4} Nb _{5,0} Si _{15,5} B _{7,2}	Fe _{resto} CU _{1,1} Nb _{3,0} Si _{13,5} B _{9,5}	Composición (en %)	
15,5	12,6	13,6	14,3	11,8	13,2	14,2	7,9	Posición del Máximo Valor de la parte de Cu-segregado (nm)	
4,7	4,6	4,7	4,9	4,1	4,3	4,4	4,1	Valor máximo de concentración de Cu en la parte de Cu-segregado (en %)	
1,5	1,7	1,7	1,9	1,2	1,3	1,4	1,1	Concentración de Cu en la posición de 500 nm (en%)	
presencia	presencia	presencia	presencia	presencia	presencia	presencia	presencia	Ocurrencia de grietas	

[Tabla 1-2]

ncentraci rte de (en %)

ES 2 633 946 T3

omposición (en %)Posición pico de la concentración de Cu (nm)Pico de concentración de Cu (en %)Valor mínimo de concentración de Cu (en %)J1,1Nb7,0B9,113,45,90,10	omposición (en %)Posición pico de la concentración de Cu (nm)Pico de concentración de Cu (en %)Valor mínimo de concentración de Cu la posición de 500 nm (en %)Concentración de Cu la posición de 500 nm (en %)J1,1Nb7,0B9,113,45,90,101,1
12,2 5,8 0,08 11,8 4,8 0,02 115 61 0,02	13,4 3,9 0,10 1,1 12,2 5,8 0,08 1,1 11,8 4,8 0,02 0,9 115 6,1 0,00 10
4,8 0,02 6,1 0,09 6,2 0,08	4,8 0,02 0,9 6,1 0,09 1,0 6,2 0,08 1,0
0,09 0,10 0,03 0.04	0,09 1,0 0,08 1,0 0,10 1,0 0,03 1,0 0,04 1.0
	1,1 (en%) (en%) (en%) (,9 (,9 (,9) (,0) (,0) (,0) (,0) (,0) (,0) (,0) (,0

[Tabla 2-1]

ES 2 633 946 T3

76	75	74	73	72	71	70	69	89	67	66	65	64	No
Fe _{resto} Cu _{0,9} Nb _{3,0} Si _{14,5} B _{9,1} Sm _{0,1}	Fe _{resto} Cu _{1,0} Nb _{3,0} Si _{14,5} B _{9,1} Y _{0,1}	Fe _{resto} Cu _{1,0} Nb _{3,0} Si _{14,5} B _{9,1} Pt _{0,1}	Fe _{resto} Cu _{1,1} Nb _{3,0} Si _{14,5} B _{9,1} Pd _{0,1}	Fe _{resto} Cu _{1,0} Nb _{3,0} Si _{14,5} B _{9,1} Au _{0,1}	Fe _{resto} Cu _{1,0} Nb _{1,5} Si _{12,5} B _{9,1} Re _{0,05}	Fe _{resto} Cu _{1,1} Nb _{3,0} Si _{14,5} B _{9,1} Sc _{0,05}	Fe _{resto} Cu _{1,0} Nb _{3,0} Si _{14,5} B _{9,1} Mg _{0,01}	Fe _{resto} Cu _{0,9} Nb _{3,0} Si _{14,5} B _{9,1} Bi _{0,0} s	Fe _{resto} Cu _{1,0} Nb _{3,0} Si _{14,5} B _{9,1} Ag _{0,01}	Fe _{resto} Cu _{1,0} Nb _{3,0} Si _{14,5} B _{9,1} Cd _{0,01}	Fe _{resto} Cu _{0,9} Nb _{3,0} Si _{14,5} B _{9,1} In _{0,01}	Fe _{resto} Cu _{1,0} Nb _{3,0} Si _{14,5} B _{9,1} Sn _{0,1}	Composición (en %)
11,2	12,5	14,3	13,6	12,0	13,0	12,1	12,4	12,2	12,3	12,0	12,2	12,4	Posición pico de la concentración de Cu (nm)
5,7	5,9	5,8	6,2	5,9	6,0	6,3	5,9	5,7	5,9	5,8	5,7	5,7	Pico de concentración de Cu (en %)
0,07	0,06	0,08	0,11	0,10	0,09	0,07	0,07	80,0	0,10	60,0	0,07	0,08	Valor mínimo de concentración de Cu (en %)
0,9	1,0	1,0	1,1	1,0	1,0	1,1	1,0	0,9	1,0	1,0	0,9	1,0	Concentración de Cu en la posición de 500 nm (en%)
12,7	12,7	7,8	7,9	8,9	11,8	7,9	7,9	8,3	8,9	8,2	7,8	7,9	(O) / CC(F
2,8	2,4	2,2	2,1	2,0	2,0	2,1	2,2	2,3	2,2	2,6	2,4	2,1	P _{cm} (W/k g)

Ejen 83	n	nplo 82	os co 81	ompa 8	arativ 79	/05 78	77	No	[Tabla 2-2]
Fe _{resto} Cu _{1,4} Nb _{3,5} Si _{14,5} B _{9,1} Ga _{1,0}	Fe _{resto} Cu _{1,7} Nb _{3,1} Si _{11,8} B _{9,2} Ta _{0,5}	Fe _{resto} Cu _{1,7} Nb _{3,5} Si _{12,5} B _{5,8}	Fe _{resto} Cu _{1,9} Nb _{2,8} Si _{11,5} B _{9,2}	Fe _{resto} Cu _{1,2} Nb _{3,8} Si _{14,5} B _{6,6} P _{1,1}	Fe _{resto} Cu _{1,1} Nb _{3,5} Si _{15,5} B _{6,7}	Fe _{resto} Cu _{1,0} Nb _{3,0} Si _{15,1} B _{6,5}	Fe _{resto} Cu _{1,1} Nb _{3,0} Si _{13,5} B _{9,5}	Composición (en %)	
14,8	15,7	13,8	14,4	12,2	13,5	14,3	14,2	Posición pico de la concentración de Cu (nm)	
6,4	6,5	6,6	6,7	6,2	6,3	6,4	6,4	Pico de concentración de Cu (en %)	
0,07	0,06	0,06	0,05	0,06	0,07	0,08	0,08	Valor mínimo de concentración de Cu (en %)	
1,5	1,7	1,7	1,9	1,2	1,3	1,4	1,5	Concentración de Cu en la posición de 500 nm (en%)	
0,86	0,95	0,94	0,88	0,91	0,79	0,88	0,92	CC (0)/ CC(F e)	
3,5	3,6	3,5	3,8	3,2	3,3	3,2	3,4	P _{cm} (W/k g)	

(Ejemplo 6)

Se perforaron muestras en forma de anillo a partir de cintas de aleación amorfa de composiciones de aleaciones indicadas en la Tabla 1-1 usando un molde, y se investigó la tenacidad viendo si las muestras estaban o no claramente perforadas. Se muestran juntas en la Tabla 1-1 la concentración de Cu en la parte de Cu segregado desde la superficie y la concentración de Cu en la fase primaria. Las cintas de aleación amorfa en las que la concentración de Cu en la parte de Cu segregado fue de 4 % at. o menos fueron excelentes en tenacidad, y fue posible someter a trabajo como el perforado. Por el contrario, como se muestra en la Tabla 1-2, las cintas de aleación amorfa en las que la caleación amorfa en las que la concentración de Cu en la parte de Cu segregado excedió 4 % at. se produjeron grietas cuando se perforaron.

10 Aplicabilidad industrial

La presente invención se puede utilizar como una cinta de aleación amorfa que tiene una excelente trabajabilidad para una aleación magnética blanda nanocristalina, una aleación magnética blanda nanocristalina que presenta excelentes propiedades magnéticas, y un núcleo magnético utilizando la aleación magnética blanda nanocristalina, empleada para diversos tipos de transformadores, varios tipos de reactores y bobinas de choke, elementos de

15 absorción acústica, componentes magnéticos de potencia de impulso utilizados para fuentes de energía láser, aceleradores y similares, transformadores de impulsos para comunicación, varios tipos de núcleos magnéticos de motor, diversos tipos de generadores de potencia, diversos tipos de sensores magnéticos, núcleos magnéticos de antena, diversos tipos de sensores de corriente, escudos magnéticos y similares.

REIVINDICACIONES

1. Una cinta de aleación amorfa que tiene una composición que comprende una composición de aleación representada por $Fe_{100-a-b-c-d}M_aSi_bB_cCu_d$ (en donde 0 % at. $\le a \le 10$ % at., 0 % at. $\le b \le 20$ % at., 4 % at. $\le c \le 20$ % at., 0,1 % at. $\le d \le 3$ % at., y 9 % at. $\le a+b+c \le 35$ % at.) e impurezas inevitables, en donde:

- 5 M en la composición de aleación es al menos un elemento seleccionado entre Ti, V, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta y W, en donde 50% o menos de M puede estar sustituido por al menos un elemento seleccionado entre Cr, Mn, Zn, As, Se, Sb, Sn, In, Cd, Ag, Bi, Mg, Sc, Re, Au, elementos del grupo de platino, Y y elementos de las tierras raras, 50% o menos de la cantidad total de Si y B pueden estar sustituidos por C, Al, P, Ga y/o Ge, y 50% o menos de la cantidad de Fe puede estar sustituido por Co y/o Ni;
- 10 teniendo la cinta de aleación amorfa una parte de Cu segregado en la que Cu está segregado en el lado de la superficie de la cinta, en donde un valor máximo de la concentración de Cu en la parte de Cu segregado es más alta que en la superficie más externa de la cinta, y la concentración de Cu en la parte de Cu segregado es de 4 % at. o menos.
- La cinta de aleación amorfa según la reivindicación 1, que comprende una parte de Si segregado en la que
 se segrega Si en una posición más lejos en el lado de la superficie de la cinta que la parte de Cu segregado, en donde el valor máximo de la concentración de Cu en la parte de Cu segregado es mayor que la concentración de Cu en una posición de 500 nm desde la superficie de la cinta.

3. Una aleación magnética blanda nanocristalina producida por recocido de la cinta de aleación amorfa según la reivindicación 1 o 2.

20 4. Un núcleo magnético que comprende la aleación magnética blanda nanocristalina según la reivindicación 3.







ES 2 633 946 T3



FIG.3

ES 2 633 946 T3



FIG.4

FIG. 5



FIG. 6

