

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年10月24日(24.10.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/157596 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 4/06 (2006.01) C23C 4/18 (2006.01)
C22C 45/02 (2006.01) H01F 1/14 (2006.01)
C23C 4/12 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/061459
 - (22) 国際出願日: 2013年4月18日(18.04.2013)
 - (25) 国際出願の言語: 日本語
 - (26) 国際公開の言語: 日本語
 - (30) 優先権データ:
特願 2012-095511 2012年4月19日(19.04.2012) JP
 - (71) 出願人: トピー工業株式会社(TOPY KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1418634 東京都品川区大崎一丁目2番2号 Tokyo (JP). 国立大学法人東北大学(TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 Miyagi (JP).
 - (72) 発明者: 清水 雄太(SHIMIZU Yuta); 〒1418634 東京都品川区大崎一丁目2番2号 トピー工業株式会社内 Tokyo (JP). 村田 晃徒(MURATA Akito); 〒1418634 東京都品川区大崎一丁目2番2号 トピー工業株式会社内 Tokyo (JP). 中島 浩二(NAKASHIMA Koji); 〒1418634 東京都品川区大崎一丁目2番2号 トピー工業株式会社内 Tokyo (JP). 石川 智仁(ISHIKAWA Tomohito); 〒1418634 東京都品川区大崎一丁目2番2号 トピー工業株式会社内 Tokyo (JP). 牧野 彰宏(MAKINO Akihiro); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 Miyagi (JP).
 - (74) 代理人: 岩橋 祐司(IWAHASHI Yuji); 〒2210045 神奈川県横浜市神奈川区神奈川2-18-16 Kanagawa (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING AMORPHOUS SPRAYED COATING CONTAINING α -Fe NANOCRYSTALS DISPERSED THEREIN

(54) 発明の名称: α Fe ナノ結晶分散アモルファス溶射被膜の製造方法

(57) Abstract: The present invention provides a process for producing a sprayed coating which contains α -Fe nanocrystals dispersed therein. This process includes a thermal spraying step for subjecting an alloy powder which consists of an amorphous phase having a nano-hetero structure such that α -Fe nanocrystals having particle diameters of 0.3nm or more and a mean particle diameter of less than 10nm are dispersed and which has a first crystallization temperature (Tx1) and a second crystallization temperature (Tx2) and further has an Fe content of 74at% or more to collision with the surface of a substrate by a thermal spray method using a plasma jet or a combustion flame to form an amorphous sprayed coating which contains α -Fe nanocrystals dispersed therein. The process is characterized in that, in the thermal spraying step, the collision of the alloy powder with the surface of the substrate is conducted at an internal temperature of the particles in flight of Tx2 or lower and at a flying speed of the particles of 300m/s or more to form an amorphous sprayed coating wherein α -Fe nanocrystals having particle diameters of 0.3nm or more and a mean particle diameter of 30nm or less are dispersed.

(57) 要約: 本発明は、粒径 0.3 nm 以上で平均粒径 10 nm 未満の α Fe 微結晶が分散したナノヘテロ構造を有するアモルファス相であり、且つ第 1 結晶化温度 T_{x1} 及び第 2 結晶化温度 T_{x2} を有する Fe 含量 74 原子% 以上の合金粉末を、プラズマジェットあるいは燃焼フレイムを用いた溶射法により基材表面に衝突させて α Fe ナノ結晶が分散しているアモルファス溶射被膜を形成する溶射工程を備え、前記溶射工程において、飛行中の合金粉末の粒子内部温度が T_{x2} 以下の温度で、且つ 300 m/s 以上の飛行粒子速度で合金粉末が基材表面に衝突して、粒径 0.3 nm 以上で平均粒径 30 nm 以下の α Fe ナノ結晶が分散しているアモルファス溶射被膜を形成することを特徴とする α Fe ナノ結晶分散溶射被膜の製造方法を提供する。

WO 2013/157596 A1

明 細 書

発明の名称：

α Fe ナノ結晶分散アモルファス溶射被膜の製造方法

関連出願

[0001] 本出願は、2012年4月19日付け出願の日本国特許出願2012-95511号の優先権を主張しており、ここに折り込まれるものである。

技術分野

[0002] 本発明は、ナノ結晶被膜、特にアモルファスの母相中に α Fe ナノ結晶（以下、単に「ナノ結晶」ということもある）が均一に分散した溶射被膜の製造方法に関する。

背景技術

[0003] 軟磁性材料として、アモルファスの母相中に α Fe のナノ結晶が分散した Fe 基合金（Fe 基ナノ結晶合金）があり、例えば $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ などが知られている。Fe 基ナノ結晶合金は、Fe 系アモルファス合金と同程度の高い飽和磁束密度を有しながら、Fe 系アモルファス合金よりも磁歪が少ないために透磁率が高く、軟磁気特性に優れている。

また、高い飽和磁束密度を得るためには、合金中の Fe 量は高い方が望ましい。

[0004] 近年、飽和磁束密度が1.65 T以上と高く、透磁率も10,000以上という優れた軟磁気特性を有する Fe 基ナノ結晶合金が開発されている（特許文献1）。特許文献1では、単ロール法やアトマイズ法などの液体急冷法によって、アモルファス相中に α Fe の0.3~10 nmの初期微結晶が分散したナノヘテロ構造を有する合金組成物を製造し、次いでこの合金組成物の第1結晶化開始温度（ T_{x1} ）以上の処理温度で100℃/min以上の昇温速度で熱処理することによって初期微結晶を粒径10~25 nm程度の微結晶に成長させることで優れた軟磁気特性を有する Fe 基ナノ結晶合金を得ている。

[0005] ナノ結晶合金においては、ナノ結晶の粒径や均一性がその特性に大きく影響する。そのため、一般的にナノ結晶合金の製造は、溶融体から液体急冷法によりナノヘテロ構造のアモルファス合金を作成した後、熱処理してナノ結晶を析出させることにより製造されている。

[0006] 一方、溶射は金属成膜技術の一つであり、スパッタやメッキなどに比べて簡便で厚膜、大面積膜も容易に作製可能であるという利点がある。

しかしながら、溶射で燃焼フレームやプラズマジェットにより溶融させたアモルファス合金粒子を基材上で急冷・積層してアモルファス被膜を形成しようとしても急冷不足により結晶相を生じてしまい、アモルファス合金被膜の作製は非常に困難である。ナノヘテロ構造のアモルファス合金についても同様にアモルファス被膜の形成は非常に困難である。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2010-70852号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は前記背景技術に鑑みなされたものであり、その目的は、 α Feナノ結晶が均一に分散したアモルファス合金被膜を容易に製造可能な溶射プロセスを提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者等が鋭意検討を行なった結果、 α Fe微結晶を含むアモルファス粉末を用いて特定条件で高速のプラズマジェットあるいは燃焼フレームを用いた溶射法により基材上に衝突させれば、粉末中の α Fe微結晶の粗大化及びアモルファス相の結晶化を抑制しながら成膜できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明にかかる α Feナノ結晶分散溶射被膜の製造方法は、アモルファス母相中に、粒径0.3nm以上で平均粒径が10nm未満の α F

e 微結晶が分散した構造を有し、且つ第 1 結晶化温度 $T \times 1$ 及び第 2 結晶化温度 $T \times 2$ を有する Fe 含量 74 原子%以上の合金粉末を、プラズマジェットあるいは燃焼フレームを用いた溶射法により基材表面に衝突させて α Fe ナノ結晶が分散しているアモルファス溶射被膜を形成する溶射工程を備え、

前記溶射工程において、飛行中の合金粉末の粒子内部温度が $T \times 2$ 以下の温度で、且つ 300 m/s 以上の飛行粒子速度で合金粉末が基材表面に衝突して、粒径 0.3 nm 以上で平均粒径 30 nm 以下の α Fe ナノ結晶が分散しているアモルファス溶射被膜を形成することを特徴とする。

[0011] また、本発明は、前記方法において、粒子内部温度が室温以上 $T \times 2$ 以下であることを特徴とする α Fe ナノ結晶分散溶射被膜の製造方法を提供する。

また、本発明は、前記何れかに記載の方法において、溶射被膜が形成される基材の温度を第 1 結晶化開始温度 $T \times 1$ f 未満に管理することを特徴とする α Fe ナノ結晶分散溶射被膜の製造方法を提供する。

[0012] また、本発明は、前記何れかに記載の方法において、溶射工程で得られた α Fe ナノ結晶分散溶射被膜を、さらに第 1 結晶化開始温度 $T \times 1$ f ~ 第 1 結晶化終了温度 $T \times 1$ t の温度範囲で熱処理することを特徴とする α Fe ナノ結晶分散溶射被膜の製造方法を提供する。熱処理後の溶射被膜は平均粒径 $10 \sim 50 \text{ nm}$ の α Fe ナノ結晶が分散しているアモルファス溶射被膜であることができる。

[0013] また、本発明は、前記何れかに記載の方法において、前記合金粉末の $T \times 1$ と $T \times 2$ との差 ΔT が 50°C 以上であることを特徴とする α Fe ナノ結晶分散溶射被膜の製造方法を提供する。

また、本発明は、前記何れかに記載の方法において、前記合金粉末の組成が、下記式 (1) で示されることを特徴とする α Fe ナノ結晶分散溶射被膜の製造方法を提供する。

[0014] $\text{Fe}_a\text{B}_b\text{Si}_c\text{P}_x\text{C}_y\text{Cu}_z \cdots$ (1)

(式 (1) 中、 $76 \leq a \leq 85 \text{ at}\%$ 、 $5 \leq b \leq 13 \text{ at}\%$ 、 $0 < c \leq 8 a$

t%、 $1 \leq x \leq 8 \text{ at \%}$ 、 $0 \leq y \leq 5 \text{ at \%}$ 、 $0.4 \leq z \leq 1.4 \text{ at \%}$ 、及び $0.08 \leq z/x \leq 0.8$ である。

ただし、Feの2at%以下が、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、W、Cr、Co、Ni、Al、Mn、Ag、Zn、Sn、As、Sb、Bi、Y、N、O及び希土類元素のうち、1種類以上の元素で置換されていてもよい。）

[0015] また、本発明は、前記何れかに記載の方法で製造された α Feナノ結晶分散溶射被膜からなる軟磁性材料を提供する。

また、本発明は、前記軟磁性材料において、 α Feナノ結晶分散溶射被膜の飽和磁束密度が1.65T以上であることを特徴とする軟磁性材料を提供する。

また、本発明は、前記何れかに記載の軟磁性材料を用いたことを特徴とする磁性部品を提供する。

発明の効果

[0016] 本発明の方法によれば、 α Fe初期微結晶を含むアモルファス合金粉末をプラズマジェットあるいは燃焼フレイムを用いた溶射法により基材表面に衝突させ、飛行中の粒子内部温度を $T \times 2$ 以下、飛行粒子速度を 300 m/s 以上とすることにより、溶射粒子への入熱を制限しながら溶射粒子を塑性変形させて積層することができるので、該合金粉末中の α Fe微結晶の粗大化やアモルファス母相の結晶化を抑制しながら成膜でき、該合金粉末の金属組織をほとんど損なわずに被膜化することができる。また、得られた α Feナノ結晶分散溶射被膜を、さらに第1結晶化開始温度 $T \times 1 f$ ～第1結晶化終了温度 $T \times 1 t$ の温度範囲で熱処理することにより、 α Feナノ結晶の過剰な粗大化、母相の結晶化を抑制しながら溶射被膜の軟磁気特性を向上することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]粉末1 ($\text{Fe}_{7.6} \text{Si}_{5.7} \text{B}_{9.5} \text{P}_{4.5} \text{C}_{3.8} \text{Cu}_{0.5}$ 、 $5.3 \mu\text{m}$ 篩下)のDSC測定結果である。

[図2]粉末2 ($\text{Fe}_{7.7}\text{Si}_6\text{B}_{10}\text{P}_5\text{Cu}_1$ 、 $53\mu\text{m}$ 篩下) のDSC測定結果である。

[図3]粉末3 ($\text{Fe}_{80.3}\text{Si}_5\text{B}_{10}\text{P}_4\text{Cu}_{0.7}$ 、 $53\mu\text{m}$ 篩下) のDSC測定結果である。

[図4]粉末4 ($\text{Fe}_{81.3}\text{Si}_4\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_{0.7}\text{Nb}_2$ 、 $53\mu\text{m}$ 篩下) のDSC測定結果である。

[図5]粉末5 ($\text{Fe}_{83.3}\text{Si}_4\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_{0.7}$ 、 $53\mu\text{m}$ 篩下) のDSC測定結果である。

[0018] [図6]粉末5 ($\text{Fe}_{83.3}\text{Si}_4\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_{0.7}$) 及び粉末6 ($\text{Fe}_{85.3}\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_{0.7}$) の粒度別XRD測定結果である。

[図7]粉末3 ($\text{Fe}_{80.3}\text{Si}_5\text{B}_{10}\text{P}_4\text{Cu}_{0.7}$)、粉末4 ($\text{Fe}_{81.3}\text{Si}_4\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_{0.7}\text{Nb}_2$)、及び粉末5 ($\text{Fe}_{83.3}\text{Si}_4\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_{0.7}$) の $10\sim 25\mu\text{m}$ 分級品のXRD測定結果である。

[図8]粉末3～5 ($10\sim 25\mu\text{m}$ 分級品) から溶射条件1により得られた溶射被膜3～5の自由面のXRD測定結果である。

[図9]粉末5 ($\text{Fe}_{83.3}\text{Si}_4\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_{0.7}$ 、 $10\sim 25\mu\text{m}$ 分級品) から溶射条件1により得られた溶射被膜5の熱処理前後のXRD測定結果である。

[図10]粉末5 ($\text{Fe}_{83.3}\text{Si}_4\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_{0.7}$ 、 $10\sim 25\mu\text{m}$ 分級品) から溶射条件3又は4により得られた溶射被膜のXRD測定結果である。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明で溶射される粉末は、Fe含量74原子%以上の合金粉末であり、アモルファス母相中に粒径 0.3nm 以上で平均粒径 10nm 未満の αFe 初期微結晶が分散した構造を有し、合金粉末を加熱した場合には2回以上結晶化されるものである。該粉末を加熱した際の最初の結晶化温度を第1結晶化温度(T_{x1})、2回目の結晶化温度を第2結晶化温度(T_{x2})とする。

[0020] T_{x1} を有する第1発熱ピーク(第1結晶化ピーク)は、アモルファス相

からの α Fe析出に由来する。アモルファス相から α Feが析出すると合金粉末中に予め分散している α Fe初期微結晶が成長する。

T x 2を有する第2発熱ピーク（第2結晶化ピーク）は、母相であるアモルファス相の結晶化に由来する。アモルファス相の結晶化を生じると、透磁率が低下するなど軟磁気特性の低下をまねく。

[0021] 結晶化温度は、示差走査熱量分析（DSC）装置を用いて測定することができる。本発明においては、示差走査熱量計DSC8270（（株）リガク製、昇温速度20℃/分、アルゴン雰囲気下）を用いて測定を行なった。

[0022] なお、T x 1及びT x 2は、アモルファスのJIS規格（JIS H7151 1991、アモルファス金属の結晶化温度測定方法）に準じて決定される結晶化温度であり、具体的には、結晶化による発熱ピークの低温側におけるベースラインの高温側への延長線と、発熱ピークの低温側の曲線勾配が最大になる点で引いた接線との交点として記録紙上から求められるものである。

[0023] また、後述する第1結晶化開始温度T x 1 fとは、第1発熱ピークの曲線がその低温側におけるベースラインの高温側への延長線から初めて外れる温度（即ち、第1発熱ピークが立ち上がる温度）であり、実質的に α Feが析出し始める温度を意味する。

また、後述する第1結晶化終了温度T x 1 tとは、第1発熱ピークと第2発熱ピークとの間のベースラインを低温側へ延長した延長線と、第1発熱ピークの高温側の曲線の勾配が最大になる点で引いた接線との交点の温度である。

[0024] α Fe結晶が粒径0.3nm以上であることはTEM観察により確認できる。本発明においてTEM観察は透過電子顕微鏡EM-002BF（（株）トプコンテクノハウス社製）を用いて行った。なお、TEM観察における検出限界が約0.3nmであるため、0.3nm以上と表示するが、これより微細な α Fe結晶も存在する可能性がある。また、本発明で用いる合金粉末や本発明の方法で得られた溶射被膜をTEM観察した場合に認められる α Fe

e結晶の多くは1nm以上である。

[0025] また、 α Fe結晶の平均粒径は、XRD測定で検出される α Feの結晶ピーク幅から、Scherrerの式を用いて算出することができる。本発明においては、全自動水平型X線回折装置SmartLab（（株）リガク製、CuK α 線）を用いて測定を行なった。なお、 α Fe結晶の平均粒径が10nm以上ではXRD測定で α Fe結晶ピークが明らかに観察できるので平均粒径が算出可能であるが、 α Fe結晶が非常に微細で10nm未満の場合にはXRD測定で α Fe結晶ピークがほとんど観察されない。よって、このような場合は平均粒径10nm未満と表示する。

[0026] 本発明によれば、上記のような合金粉末を用いて、 $T \times 2$ 以下の粒子内部温度で、且つ300m/s以上の飛行粒子速度でプラズマジェットあるいは燃焼フレームを用いた溶射法により溶射することにより、 α Fe微結晶の著しい粗大化や母相のアモルファス相の結晶化を生じることなく成膜できることが見出された。

すなわち、プラズマジェットや燃焼フレーム溶射の際には溶射粒子への入熱によりアモルファス相からの α Feが析出して α Fe微結晶の著しい粗大化及び粒径の不均一化が予想されたが、本発明のように粒子内部温度が $T \times 2$ 以下の温度で300m/s以上の高速で溶射した場合には、合金粉末中の α Fe微結晶の粗大化はほとんど起こらず、溶射被膜中における α Fe結晶の平均粒径を30nm以下の範囲とすることができる。また、アモルファス母相から α Feが析出しても、合金粉末中に予め存在していた α Fe初期微結晶が析出核となって溶射被膜中においても合金粉末と同様の均質な α Feナノ結晶組織が得られる。また、本発明では $T \times 2$ 以下の内部粒子温度で溶射するので、母相のアモルファス相の結晶化も生じない。

[0027] 近年では、融点よりもはるかに低い温度でガラス遷移して軟化する過冷却液体温度域を持つアモルファス合金として、いわゆる金属ガラスが知られているが、一般的なアモルファス合金は、金属ガラスのように過冷却液体温度域を持っていないため、溶射による成膜は、燃焼フレームやプラズマジェッ

トなどの高温のフレイムにより融点以上の温度で完全溶融させて噴霧し、基材上で急冷凝固させることでアモルファス相を得る。しかし、この方法では上記の合金粉末を用いた場合、 α Fe 微結晶も完全溶融するため、溶射被膜中に α Fe 微結晶の存在が期待できない。また、入熱が大きいため、連続的な成膜では急冷の制御が難しくなり、均質なアモルファス状態でなく、一部結晶化してしまう。しかも、溶融した高温で空気中を飛行するため粒子表面が酸化して、被膜に酸化物を含む。

[0028] しかし、本発明のようにプラズマジェットあるいは燃焼フレイムを用いた溶射法において、粒子の内部温度を融点よりはるかに温度が低い $T \times 2$ 以下の温度とし、 300 m/s 以上の高速で衝突させた場合には、臨界速度を超えて成膜できるので、アモルファス相を結晶化させず、且つ α Fe 初期微結晶を過剰に粗大化させることなくナノヘテロ構造を保持したアモルファス相が得られる。このため、原料粉末と同等以上の軟磁気特性を持つ被膜を簡便に提供するという要求に応える事ができる。

[0029] 従って、本発明の方法によれば、粒径 0.3 nm 以上で平均粒径 30 nm 以下の α Fe ナノ結晶が均一に分散した高 Fe 含量のアモルファス溶射被膜を得ることができ、該溶射被膜は高透磁率、高飽和磁束密度という優れた軟磁気特性を発揮することができる。

なお、溶射したままの被膜では、内部に機械的歪み及び磁気歪みを有しているために、その軟磁気特性が十分発現しないことが多い。また、軟磁気特性の点から、 α Fe ナノ結晶分散アモルファス合金中における α Fe ナノ結晶は平均粒径 $10 \sim 50 \text{ nm}$ 、さらには平均粒径 $10 \sim 25 \text{ nm}$ であることが好ましいことが知られている。

[0030] このため、軟磁性材料として用いる場合には、得られた溶射被膜をさらに熱処理して溶射被膜の機械的歪み及び磁気歪みを除去し、軟磁気特性を向上させることが好ましい。また、熱処理により溶射被膜中の微小な α Fe ナノ結晶を好ましい粒径にまで成長させることによる軟磁気特性が向上効果も得られる。

熱処理は高温で行う方が効率的ではあるが、高すぎると溶射被膜中の α Fe ナノ結晶の過剰な成長、さらにはアモルファス母相の結晶化を招き、軟磁気特性が損なわれる。

このため、熱処理は第1結晶化開始温度 ($T \times 1 f$) ~ 第1結晶化終了温度 ($T \times 1 t$) で行うことが好ましい。このような温度範囲で熱処理すれば、溶射被膜のアモルファス母相の結晶化の心配がなく、且つ α Fe 結晶の平均粒径を50 nm以下に抑制しながら、溶射被膜の歪みを効率的に除去することができる。

熱処理は、溶射被膜中の α Fe ナノ結晶の過剰な成長を生じない時間で真空中や不活性ガス中や大気中等の雰囲気中に行なえばよい。必要に応じて誘導結晶磁気異方性を付与するために、溶射被膜が飽和する800 kA/m以上の磁界中で熱処理を行うこともできる。

[0031] 本発明において粒子内部温度は $T \times 2$ 以下の温度で溶射粒子が塑性変形して積層可能な温度に設定すればよい。通常は室温(約20°C)~ $T \times 2$ であるが、塑性変形のし易さと α Fe 微結晶の粒径制御の点から、粒子内部温度は $T \times 1 f$ ~ $T \times 2$ 、さらには $T \times 1 f$ ~ $T \times 1 t$ であることが好ましい。

[0032] また、第1結晶化温度 ($T \times 1$) と第2結晶化温度 ($T \times 2$) の差 ΔT が小さすぎる(すなわち、 $T \times 1$ が $T \times 2$ に近すぎる)と、溶射中の粒子内部温度が $T \times 2$ 以下の比較的高温領域である場合に α Fe 結晶の粗大化が起こりやすくなるので、 ΔT は50°C以上、さらには100°C以上であることが好ましい。

[0033] 溶射中の溶融した飛行粒子の速度や表面温度は常法により測定可能である。例えば、飛行中の溶射粒子が輝線を発している場合は、カナダ国TECNAR社製 溶射飛行粒子温度速度モニタリング装置(In-Flight Particle Sensor) DPV-2000を用いて測定できる。本発明の比較例において、高速フレーム溶射や高エネルギープラズマ溶射の飛行中の溶射粒子を上記装置を用いて測定した結果は、表面温度は $T \times 2$ を超える高温(2,000°C前後)である。本発明の溶射条件では、飛行粒

子が輝線を発しないため表面温度は測定できないが、2,000°Cよりかなり低温であると推定できる。また、溶射粒子が高温に曝される飛行時間は 10^{-4} 秒以下と極めて短時間であるために、飛行粒子の内部温度を $T \times 2$ 以下とすることができる。実際に本発明の製造方法による溶射被膜を観察すると、 α Fe 微結晶の粗大化は殆ど起こっておらず、溶射したままの被膜中の α Fe 結晶の平均粒径が30 nm以下に抑制されており、また母相のアモルファスの結晶化も生じていないことから、溶射粒子の内部温度は $T \times 2$ 以下であることが理解できる。

[0034] なお、後に示すように、プラズマジェットや燃焼フレイムを用いないコールドスプレー法では、 α Fe 初期微結晶が分散したアモルファス合金粉末を300 m/s以上の高速で衝突させても、被膜形成はできない。このことから、合金粉末の粒子内部温度は $T \times 2$ 以下に保持され、且つ合金粉末の粒子表面は高温のフレイムにさらされて軟化することで、 α Fe 結晶粒径の過剰な成長と母相の結晶化を抑制しながら、衝突による積層が達成されるものと考えられる。

[0035] 300 m/s以上の高速の飛行粒子速度を与えるフレイム溶射方法としては、燃焼フレイムを用いた高速フレイム溶射（通常550～800 m/s）や爆発溶射（通常600～800 m/s）、プラズマジェットを用いた高エネルギープラズマ溶射（通常480～540 m/s）などが挙げられる。粒子速度が小さすぎると、フレイム中での滞留時間が長くなって溶射粉末への入熱量が多くなり、粒子内部温度が上昇して溶射被膜中の α Fe ナノ結晶が過剰に成長して溶射被膜の軟磁気特性が著しく低下する。

溶射距離（溶射ガン先端から基材表面までの距離）は、通常20～400 mm程度である。

[0036] また、溶射の際には、基材の過剰な加熱は、溶射被膜中の α Fe ナノ結晶の粗大化、アモルファス母相の結晶化を招くおそれがあるので、基材温度は $T \times 1$ f 未満、さらには300°C以下に管理することが好ましい。

基材の材質、形状は特に制限されるものではなく、目的に応じた基材を用

いることができる。例えば、鉄、アルミニウム、ステンレスなどの汎用金属、セラミックス、ガラス、ポリイミドなど一部の耐熱性プラスチックが挙げられる。基材と溶射被膜との接合性を高める場合には、ブラスト処理など公知の方法により基材表面の粗面化処理を施して使用することもできる。

[0037] 溶射される合金粉末の粒子径は特に制限されないが、溶射装置への供給性、噴霧性、成膜性などから、通常1～80 μm、好ましくは5～60 μmである。

溶射被膜の厚みとしては、通常は1 μm以上の被膜が形成可能であり、典型的には10 μm以上、さらには30 μm以上である。厚み上限は特に制限されず目的に応じて決定できるが、通常は500 μm、典型的には1 mm程度もあれば十分であり、これ以上の厚膜も可能である。

また、溶射被膜は、マスキング等によりパターン化して形成することもできる。

[0038] 本発明で用いる合金粉末としては特に問題のない限り制限されるものではないが、好適な例としては、下記式(1)の組成を有する合金組成物が挙げられる。



(式(1)中、 $76 \leq a \leq 85 \text{ at } \%$ 、 $5 \leq b \leq 13 \text{ at } \%$ 、 $0 < c \leq 8 \text{ at } \%$ 、 $1 \leq x \leq 8 \text{ at } \%$ 、 $0 \leq y \leq 5 \text{ at } \%$ 、 $0.4 \leq z \leq 1.4 \text{ at } \%$ 、及び $0.08 \leq z/x \leq 0.8$ である。ただし、Feの2 at%以下が、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、W、Cr、Co、Ni、Al、Mn、Ag、Zn、Sn、As、Sb、Bi、Y、N、O及び希土類元素のうち、1種類以上の元素で置換されていてもよい。)

[0039] 上記式(1)の組成の合金組成物は、特定比率のP元素とCu元素とを含んでいるために、溶融体から液体急冷法で調製するとアモルファス母相中に粒径0.3 nm以上で平均粒径10 nm未満のαFe初期微結晶が形成されたナノヘテロ構造を有する合金組成物となる。そして、特許文献1に記載されるように、この合金組成物はアモルファスを母相としているにもかかわらず

ずFe含有量が非常に高く、熱処理することで α Feナノ結晶が析出・成長して飽和磁歪が大幅に低減されて、高い飽和磁束密度と高い透磁率を発揮する α Feナノ結晶合金となることができる。このナノ結晶合金では、飽和磁束密度1.65 T以上、透磁率10,000以上も達成可能である。また、このナノ結晶合金は、 α Feナノ結晶の影響でキュリー一点が500°C以上と高いため、高温安定性にも優れている。

なお、液体急冷法で得られた上記(1)の組成の合金組成物やこれを熱処理して得られたナノ結晶合金はアモルファス相を母相とするものであるが、加熱してもガラス遷移は示さず、過冷却液体温度領域を持たない。

[0040] 従って、上記式(1)の組成でアトマイズ法により合金粉末を製造すれば、アモルファス相中に粒径0.3 nm以上で平均粒径10 nm未満の α Fe初期微結晶が分散した合金粉末を得ることができる。そして、この合金粉末を本発明の方法で溶射すれば、アモルファス母相中に粒径0.3 nm以上で平均粒径30 nm以下の α Feナノ結晶が分散した溶射被膜を容易に得ることができる。なお、溶射性の点では、流動性のよい球状粒子が得られるアトマイズ法を採用することが好ましいが、アトマイズ法以外の液体急冷法を用いてアモルファス相中に粒径0.3 nm以上で平均粒径10 nm未満の α Fe初期微結晶が分散した薄帯状や線状の合金組成物を製造し、これを粉砕して合金粉末を製造することもできる。

[0041] 上記式(1)の組成の合金粉末の好適な例の一つとして、例えば、 $79 \leq a \leq 85 \text{ at\%}$ であるもの(b、c、x、y、zについては式(1)における定義と同じ)が挙げられる。

また、上記式(1)の組成の合金粉末の好適な例の一つとして、例えば、 $81 \leq a \leq 85 \text{ at\%}$ 、 $6 \leq b \leq 10 \text{ at\%}$ 、 $2 \leq c \leq 8 \text{ at\%}$ 、 $2 \leq x \leq 5 \text{ at\%}$ 、 $0 \leq y \leq 4 \text{ at\%}$ 、 $0.4 \leq z \leq 1.4 \text{ at\%}$ 、及び $0.08 \leq z/x \leq 0.8$ であるものが挙げられる。

[0042] また、前記何れかの合金粉末において、 $0 \leq y \leq 3 \text{ at\%}$ 、 $0.4 \leq z \leq 1.1 \text{ at\%}$ 及び $0.08 \leq z/x \leq 0.55$ であるものが挙げられる。

なお、何れの合金粉末においても、Feの2at%以下が、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、W、Cr、Co、Ni、Al、Mn、Ag、Zn、Sn、As、Sb、Bi、Y、N、O及び希土類元素のうち、1種類以上の元素で置換されていてよい。

[0043] 上記式(1)において、Fe元素は主元素であり、磁性を担う必須元素である。飽和磁束密度の向上及び原料価格の低減のため、Feの割合が多いことが基本的には好ましい。Feの割合が74at%より少ないと、 ΔT が減少すると共に、望ましい飽和磁束密度が得られないことがある。Feの割合が85at%より多いと、液体急冷条件下におけるアモルファス相の形成が困難になり、 α Fe結晶粒径がばらついたり、粗大化したりする。即ち、Feの割合が85at%より多いと、均質なナノ結晶組織が得られず、軟磁気特性が劣化することとなる。従って、Feの割合は、74at%以上、85at%以下であるのが望ましい。特に1.7T以上の飽和磁束密度が必要とされる場合、Feの割合が81at%以上であることが好ましい。

[0044] 上記式(1)において、B元素はアモルファス相形成を担う必須元素である。Bの割合が5at%より少ないと、液体急冷条件下におけるアモルファス相の形成が困難になる。Bの割合が13at%より多いと、 ΔT が減少し、均質なナノ結晶組織を得ることができず、軟磁気特性が劣化することとなる。従って、Bの割合は、5at%以上、13at%以下であることが望ましい。特に量産化などのため合金組成物が低い融点を有する必要がある場合、Bの割合が10at%以下であることが好ましい。

[0045] 上記式(1)において、Si元素はアモルファス形成を担う必須元素であり、ナノ結晶化にあたってはナノ結晶の安定化に寄与する。Siを含まないと、アモルファス相形成能が低下し、更に均質なナノ結晶組織が得られず、その結果、軟磁気特性が劣化する。Siの割合が8at%よりも多いと、飽和磁束密度とアモルファス相形成能が低下し、更に軟磁気特性が劣化する。従って、Siの割合は、8at%以下(0を含まない)であることが望ましい。特にSiの割合が2at%以上であると、アモルファス相形成能が改善

され連続薄帯やアトマイズ粉を安定して作製でき、また、 ΔT が増加することで均質なナノ結晶を得ることができる。

[0046] 上記式(1)において、P元素はアモルファス形成を担う必須元素である。B元素、Si元素及びP元素の組み合わせを用いることで、いずれか一つしか用いない場合と比較して、アモルファス相形成能やナノ結晶の安定性を高めることができる。Pの割合が1at%より少ないと、液体急冷条件下におけるアモルファス相の形成が困難になる。Pの割合が8at%より多いと、飽和磁束密度が低下し軟磁気特性が劣化する。従って、Pの割合は、1at%以上、8at%以下であることが望ましい。特にPの割合が2at%以上、5at%以下であると、アモルファス相形成能が向上し、連続薄帯やアトマイズ粉を安定して作製することができる。

[0047] 上記合金組成物において、C元素はアモルファス形成を担う元素である。B元素、Si元素、P元素、C元素の組み合わせを用いることで、いずれか一つしか用いない場合と比較して、アモルファス相形成能やナノ結晶の安定性を高めることができる。また、Cは安価であるため、Cの添加により他の半金属量が低減され、総材料コストが低減される。但し、Cの割合が5at%を超えると、合金組成物が脆化し、軟磁気特性の劣化が生じるという問題がある。従って、Cの割合は、5at%以下が望ましい。特にCの割合が3at%以下であると、溶解時におけるCの蒸発に起因した組成のばらつきを抑えることができる。

[0048] 上記合金組成物において、Cu元素はナノ結晶化に寄与する必須元素である。Si元素、B元素及びP元素とCu元素との組み合わせ又はSi元素、B元素、P元素及びC元素とCu元素との組み合わせがナノ結晶化に寄与する。また、Cu元素は基本的に高価であり、Feの割合が81at%以上である場合には、合金組成物の脆化や酸化を生じさせやすい点に注意すべきである。なお、Cuの割合が0.4at%より少ないと、ナノ結晶化が困難になる。Cuの割合が1.4at%より多いと、アモルファス相からなる前駆体が不均質になり、そのため α Fe基ナノ結晶合金の形成の際に均質なナノ

結晶組織が得られず、軟磁気特性が劣化する。従って、Cuの割合は、0.4 at%以上、1.4 at%以下であることが望ましく、特に合金組成物の脆化及び酸化を考慮すると、Cuの割合は1.1 at%以下であることが好ましい。

[0049] P原子とCu原子との間には強い引力がある。従って、上記合金組成物が特定の比率のP元素とCu元素とを含んでいると、10 nm以下のサイズの α Feクラスターが形成され、このナノサイズのクラスターによって熱処理時による α Fe基ナノ結晶合金の形成の際にbccFe結晶は微細構造を有するようになる。Pの割合(x)とCuの割合(z)との特定の比率(z/x)は、0.08以上、0.8以下である。この範囲以外では、均質なナノ結晶組織が得られず、従って合金組成物は優れた軟磁気特性を有せない。なお、特定の比率(z/x)は、合金組成物の脆化及び酸化を考慮すると、0.08以上0.55以下であることが好ましい。

[0050] 本発明の方法で得られる溶射被膜は、高Fe含量の α Feナノ結晶構造によって高い透磁率と高い飽和磁束密度を有し、軟磁性材料として優れている。例えば、本発明の方法によれば、透磁率が10,000以上で且つ飽和磁束密度が1.65 T以上である溶射被膜も得ることができる。また、本発明のように α Fe結晶がナノオーダー領域にまで微細化されている場合には、それより大きな結晶粒径の材料とは全く異なって、保持力Hcが結晶粒径Dの2~6乗に比例して高くなるという性質を有する。

溶射被膜は、目的に応じて、基材から除去せずに使用してもよいし、あるいは基材を除去して被膜のみを用いてもよい。

[0051] 本発明の溶射被膜は、従来軟磁性材料が用いられている各種磁性部品や、軟磁性が求められている各種用途に利用することができる。例えばモータ、トランス、アクチュエータなどの電子部品のコア、磁気シールドなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

実施例

[0052] 製造例1 α Fe初期微結晶分散アモルファス粉末の製造

前記式（１）の組成内で目標とする組成となる様に、Fe, FeP, FeB, Cu, C, Si, Nbの原料を混合し、高周波溶解炉で溶解した。この母合金を水アトマイズ法により処理し、粒径0.3nm以上で平均粒径10nm未満の α Fe初期微結晶が分散したアモルファス合金粉末を得た。合金粉末のDSC測定では、昇温に伴って2つの結晶化ピークTx1及びTx2が観察された。

代表例として、下記表１の粉末１～５についてXRD測定ならびにDSC測定の結果を示す。

[0053] [表1]

単位：℃

粉末	組成 (at%)	主相	Tx1f	Tx1	Tx1t	Tx2	ΔT
1	Fe _{76.9} Si _{5.7} B _{9.5} P _{4.5} C _{3.8} Cu _{0.5}	非晶質	492.7	496.8	517.6	554.5	57.7
2	Fe ₇₇ Si ₆ B ₁₀ P ₅ C ₁ Cu ₁	非晶質	463.1	471.8	493.4	551.7	79.9
3	Fe _{80.3} Si ₅ B ₁₀ P ₄ Cu _{0.7}	非晶質	438.8	447.8	472.1	550.3	102.5
4	Fe _{81.3} Si ₄ B ₈ P ₄ Cu _{0.7} Nb ₂	非晶質	420.1	427.1	457.6	594.0	166.9
5	Fe _{83.3} Si ₄ B ₈ P ₄ Cu _{0.7}	非晶質	400.2	410.0	435.9	540.4	130.4
6	Fe _{85.3} Si ₂ B ₈ P ₄ Cu _{0.7}	結晶質	—	—	—	—	—

[0054] 表１のように、粉末１～５では、XRD測定でアモルファス相に由来するハローパターンが認められた。また、粉末１～５の何れにおいてもTEM観察で0.3nm以上の α Fe微結晶が確認できたが、 α Fe微結晶が非常に微細であるために、XRD測定では α Feに由来する結晶ピークがほとんど検出されず、よって、 α Fe微結晶の平均粒径は10nm未満であった。また、粉末１～５のXRD測定において他の結晶ピークは認められなかった。

[0055] また、粉末１～５のDSC測定では、昇温に伴って2つの結晶化ピークTx1及びTx2が観察され、Tx1は400～500℃、Tx2は500～600℃の範囲であり、Tx1とTx2との差 ΔT は50℃以上であった。また、Tx1fは(Tx1-15℃)の範囲内にあり、Tx1tは(Tx1+35℃)の範囲内であった。図１～５に粉末１～５(53 μ m篩下)のDSC測定結果を示す。

[0056] 一方、粉末６は式（１）の組成を外れており、XRD測定で α Feの結晶

ピーク及びアモルファスを示すハローパターンのみが認められ、他の結晶ピークは認められなかった。ハローパターンは弱く結晶化度が高く且つ α Feの平均結晶粒径が約20 nmに粗大化していた。図6に、粉末5及び粉末6の粒度別のXRD測定結果を示す。

[0057] 製造例2 溶射被膜の製造

製造例1に準じて得られた粉末を、下記の溶射条件1で膜厚100 μ mの溶射被膜を形成した。

<溶射条件1>

プラズマ溶射装置：Sulzer Metco社製

3電極プラズマTriplexPro-200

電流：250 A

電力：34 kW

使用プラズマガス：Ar

使用ガス流量（合計）：180 L/min

溶射粒子飛行速度：300 m/s以上（約320 m/s）

溶射距離：100 mm（溶射ガン先端から基材表面までの距離）

溶射ガン移動速度：600 mm/s

基材：SUS304（基材温度を約300℃以下に管理）

[0058] 粉末1～5（10～25 μ m分級品）から得られた溶射被膜の何れのXRD測定でも、アモルファスに由来するハローパターンが観察された。何れの溶射被膜においてもTEM観察で0.3 nm以上の α Fe微結晶が確認でき、溶射による α Fe結晶の成長はわずかであった。XRD測定で α Fe結晶ピークが検出された溶射被膜の場合、 α Fe結晶の平均粒径は30 nm以下であった。また、XRD測定において、他の結晶ピークは認められなかった。

このように、高温のプラズマジェットフレームを用いた溶射であるにもかかわらず、 α Feの結晶粒径がわずかに大きくなっただけでアモルファス母

相が結晶化していない。従って、溶射により合金粉末の粒子内部温度が $T \times 2$ 以下、より厳密に考えれば $T \times 1.5 \sim T \times 2$ の範囲に制御できた。

[0059] 代表例として、図7に粉末3～5（10～25 μm ）のXRD測定結果、図8にこれら粉末を溶射条件1で得られた溶射したままの溶射被膜3～5のXRD測定結果（自由面）を示す。

図8のように、何れの溶射被膜においてもアモルファスに由来するハローパターンが認められ、溶射被膜4～5では αFe 結晶ピークも認められる。そして、図7～8の何れにおいても母相の結晶化を示すピークは認められない。粉末3～5及びその溶射被膜3～5中に分散している αFe 結晶の平均粒径は表2の通りである。

[0060] [表2]

粉末3	10nm未満*	被膜3	10nm未満*
粉末4	10nm未満*	被膜4	20nm
粉末5	10nm未満*	被膜5	25nm

*TEMで αFe 結晶（粒径0.3nm以上）の存在を確認した。

[0061] 製造例3 溶射被膜の熱処理

製造例2で得られた溶射被膜1～5を基材から剥離した後、アルゴン雰囲気中、所定の温度で15分間熱処理を行った。熱処理により、 αFe 結晶の平均粒径は若干大きくなって10～50nmの範囲であったが、アモルファス母相の結晶化は認められなかった。

代表例として、溶射被膜5の熱処理前後（熱処理温度：430 $^{\circ}\text{C}$ ）のXRDを図9に示す。

[0062] また、表3に、製造例2で得られた溶射被膜3～5の熱処理前後の αFe 結晶の平均粒径及び飽和磁束密度を示す。なお、飽和磁束密度の測定は下記条件で行ったものである。

<飽和磁束密度>

装置：振動試料型磁力計 TM-VSM2430-HGC、玉川製作所製
印加磁界範囲： $\pm 10\text{kOe}$

測定サンプル：6 mm角

[0063] [表3]

溶射被膜	α Fe 平均結晶粒径 (nm)		飽和磁束密度 B_s (T)		熱処理条件
	熱処理前	熱処理後	熱処理前	熱処理後	温度 (°C) × 時間 (分)
3	10未満*	20	1.62	1.66	450 × 15
4	20	31	1.43	1.55	430 × 15
5	25	40	1.65	1.69	430 × 15

*TEMで α Fe結晶（粒径0.3nm以上）の存在を確認した。

[0064] 表3のように、熱処理前の溶射被膜は高い飽和磁束密度を示すものであったが、熱処理によりさらに飽和磁束密度が向上した。

軟磁気特性を向上するためには高温で熱処理することが好ましいが、熱処理温度が高くなりすぎると、溶射被膜中の α Fe結晶の過剰な成長や、アモルファス母相の結晶化を招き、飽和磁束密度などの軟磁気特性が低下する。

本発明者等の検討によれば、熱処理温度をTx1f～Tx1tで行えば、溶射被膜中の α Fe結晶の平均粒径を50nm以下に抑制しながら、熱処理による軟磁気特性向上を効率的に行うことができた。また、Tx1tはTx2よりも低いので、母相の結晶化も生じない。

[0065] 比較製造例1 コールドスプレーによる溶射

製造例1で得られた粉末1～5を用いて、下記条件でコールドスプレーを行った。

しかしながら、何れの条件でも基材表面に幾つかの粒子が付着しただけで、ほとんどの粒子は跳ね返ってしまい、基材表面に被膜を形成することができなかった。

[0066] <コールドスプレー条件>

装置：KM-CDS3.0 inovati社製

使用ガス：He

ガス圧：600kPa

粉末：100°Cに加熱

溶射距離：10mm

溶射ガン移動速度：50 mm/s

基材：SUS304

[0067] 比較製造例2 溶射被膜の製造

製造例1で得られた粉末5（粉末粒径：10～25 μm、αFe：粒径0.3 nm以上、平均結晶粒径10 nm未満）を用い、下記表4記載の条件以外は製造例2の溶射条件1と同様にして溶射した。

[0068] [表4]

条件	1	2	3	4
電流	250 A	200 A	450 A	450 A
電力	34 kW	23 kW	52 kW	57 kW
使用プラズマガス	Ar	Ar	Ar, He	Ar, He
使用ガス流量（合計）	180 L/min	100 L/min	95 L/min	125 L/min
溶射被膜形成の可否	可	不可	可	可
αFe平均結晶粒径	25 nm	—	計算不能*	計算不能*
母相	アモルファス	—	結晶化	結晶化

*母相の結晶化のため

[0069] 溶射条件2では、溶射粒子が基材上に積層せず、被膜が形成できなかった。溶射条件2では溶射条件1よりも使用電力が低く、粒子内部温度はT×2以下の温度であると考えられるが、使用ガス流量が溶射条件1に比べて少なく、飛行粒子速度が300 m/s未満と遅い条件であるため、溶射粒子が積層できなかったものと考えられる。

[0070] 一方、溶射条件3～4では溶射被膜は形成できたものの、図10に示すように、XRD測定においてαFe以外の結晶ピークが認められ、母相が結晶化していることが確認された。また、TEM観察ではαFeの結晶粒径が著しく成長し、50 nmを超えていた。

これは、溶射条件4では飛行粒子速度が300 m/s以上と速いものの、溶射条件1よりも使用電力が高く、粒子内部温度がT×2を超える高温になったためであると考えられる。

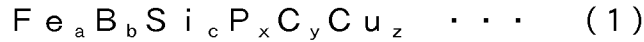
また、溶射条件3では飛行粒子速度が300 m/s未満と遅く、しかも溶射条件4と同様に使用電力が高いために、粒子内部温度が溶射条件4よりも

さらに高温になったためと考えられる。

請求の範囲

- [請求項1] アモルファス母相中に、粒径0.3 nm以上で平均粒径10 nm未満の α Fe微結晶が分散した構造を有し、且つ第1結晶化温度 $T \times 1$ 及び第2結晶化温度 $T \times 2$ を有するFe含量74原子%以上の合金粉末を、プラズマジェットあるいは燃焼フレームを用いた溶射法により基材表面に衝突させて α Feナノ結晶が分散しているアモルファス溶射被膜を形成する溶射工程を備え、
- 前記溶射工程において、飛行中の合金粉末の粒子内部温度が $T \times 2$ 以下の温度で、且つ300 m/s以上の飛行粒子速度で合金粉末が基材表面に衝突して、粒径0.3 nm以上で平均粒径30 nm以下の α Feナノ結晶が分散しているアモルファス溶射被膜を形成することを特徴とする α Feナノ結晶分散溶射被膜の製造方法。
- [請求項2] 請求項1記載の方法において、粒子内部温度が室温以上 $T \times 2$ 以下であることを特徴とする α Feナノ結晶分散溶射被膜の製造方法。
- [請求項3] 請求項1又は2記載の方法において、溶射被膜が形成される基材の温度を第1結晶化開始温度 $T \times 1 f$ 未満に管理することを特徴とする α Feナノ結晶分散溶射被膜の製造方法。
- [請求項4] 請求項1～3の何れかに記載の方法において、溶射工程で得られた α Feナノ結晶分散溶射被膜を、さらに第1結晶化開始温度 $T \times 1 f$ ～第1結晶化終了温度 $T \times 1 t$ の温度範囲で熱処理することを特徴とする α Feナノ結晶分散溶射被膜の製造方法。
- [請求項5] 前記請求項4記載の方法において、熱処理後の溶射被膜は平均粒径が10～50 nmの α Feナノ結晶が分散しているアモルファス溶射被膜であることを特徴とする α Feナノ結晶分散溶射被膜の製造方法。
- [請求項6] 請求項1～5の何れかに記載の方法において、前記合金粉末の $T \times 1$ と $T \times 2$ との差 ΔT が50℃以上であることを特徴とする α Feナノ結晶分散溶射被膜の製造方法。

[請求項7] 請求項1～6の何れかに記載の方法において、前記合金粉末の組成が、下記式(1)で示されることを特徴とする α Feナノ結晶分散溶射被膜の製造方法。



(式(1)中、 $76 \leq a \leq 85 \text{ at}\%$ 、 $5 \leq b \leq 13 \text{ at}\%$ 、 $0 < c \leq 8 \text{ at}\%$ 、 $1 \leq x \leq 8 \text{ at}\%$ 、 $0 \leq y \leq 5 \text{ at}\%$ 、 $0.4 \leq z \leq 1.4 \text{ at}\%$ 、及び $0.08 \leq z/x \leq 0.8$ である。

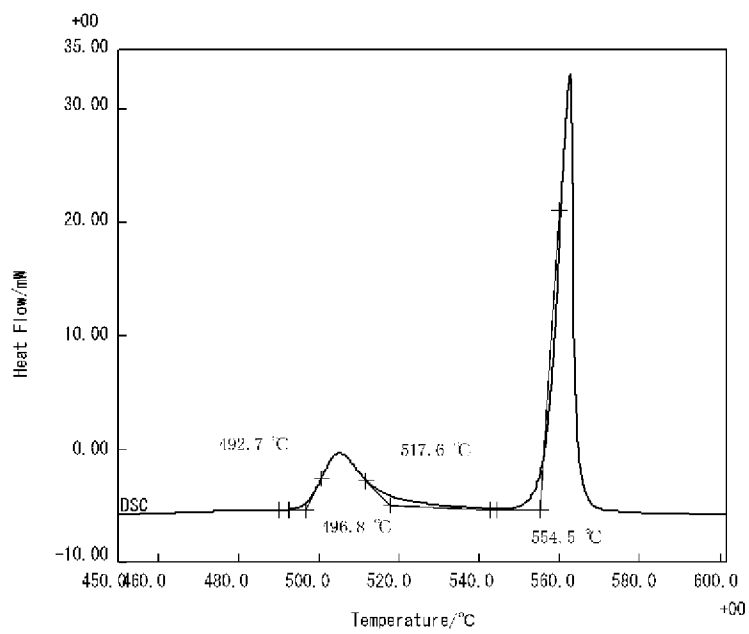
ただし、Feの2at%以下が、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、W、Cr、Co、Ni、Al、Mn、Ag、Zn、Sn、As、Sb、Bi、Y、N、O及び希土類元素のうち、1種類以上の元素で置換されていてもよい。)

[請求項8] 請求項1～7の何れかに記載の方法で製造された α Feナノ結晶分散溶射被膜からなる軟磁性材料。

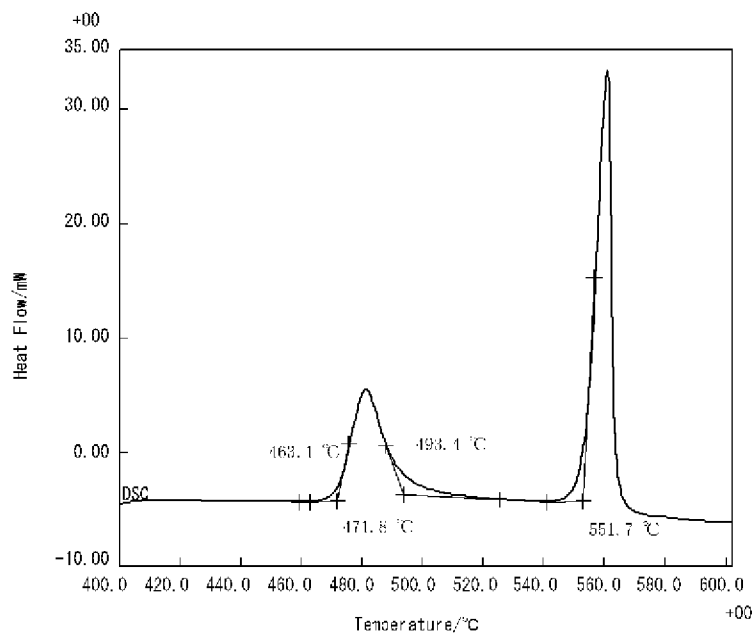
[請求項9] 請求項8記載の軟磁性材料において、 α Feナノ結晶分散溶射被膜の飽和磁束密度が1.65T以上であることを特徴とする軟磁性材料。

[請求項10] 請求項8又は9記載の軟磁性材料を用いたことを特徴とする磁性部品。

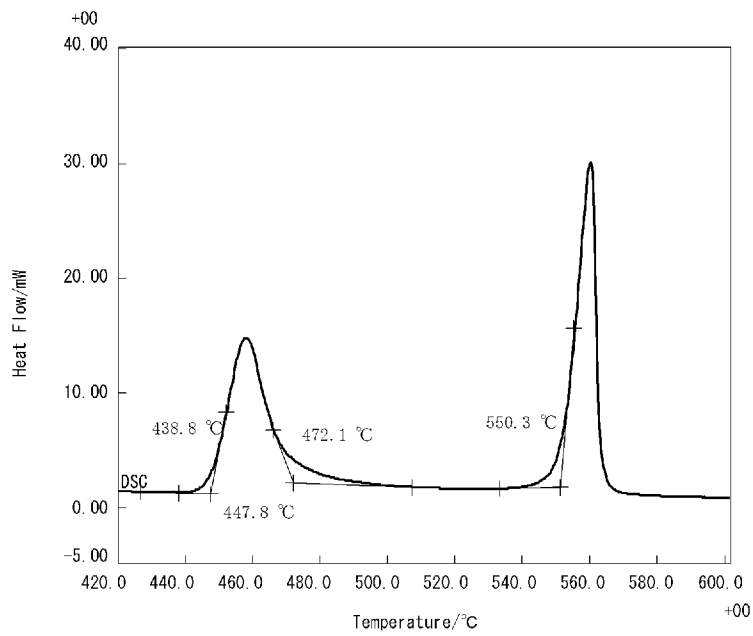
[図1]



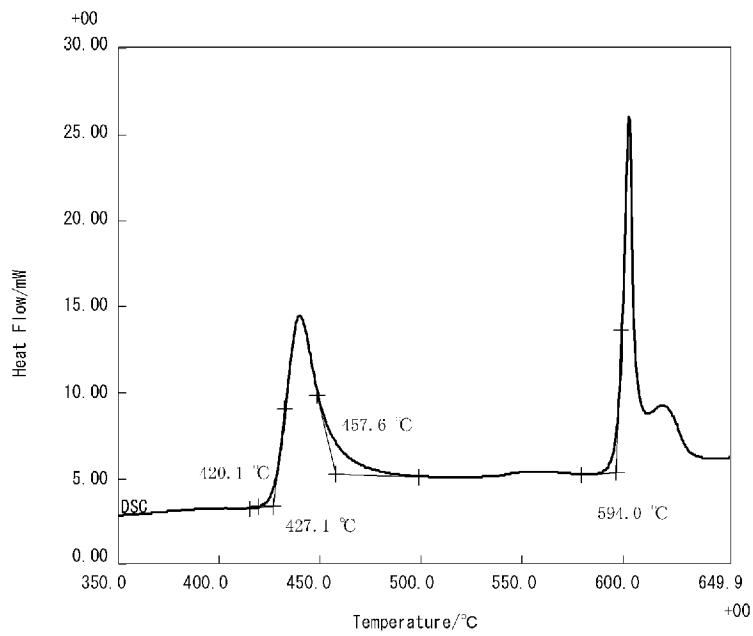
[図2]



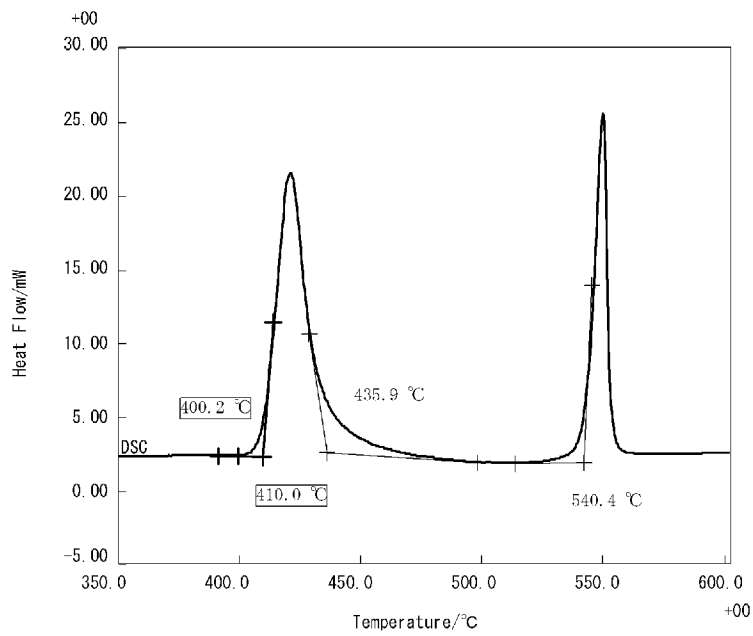
[圖3]



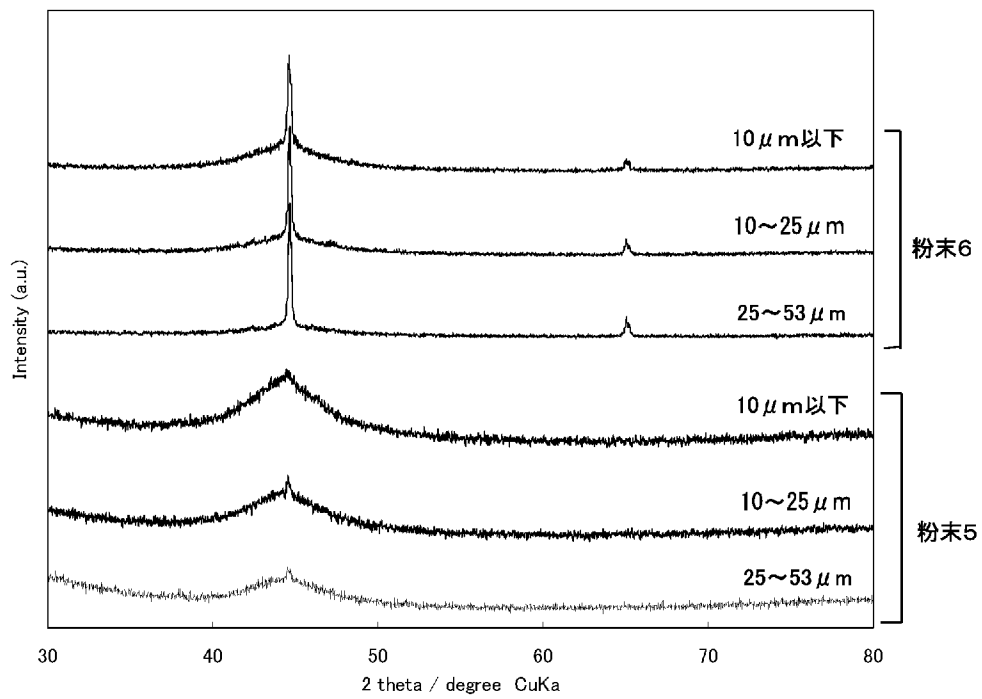
[圖4]



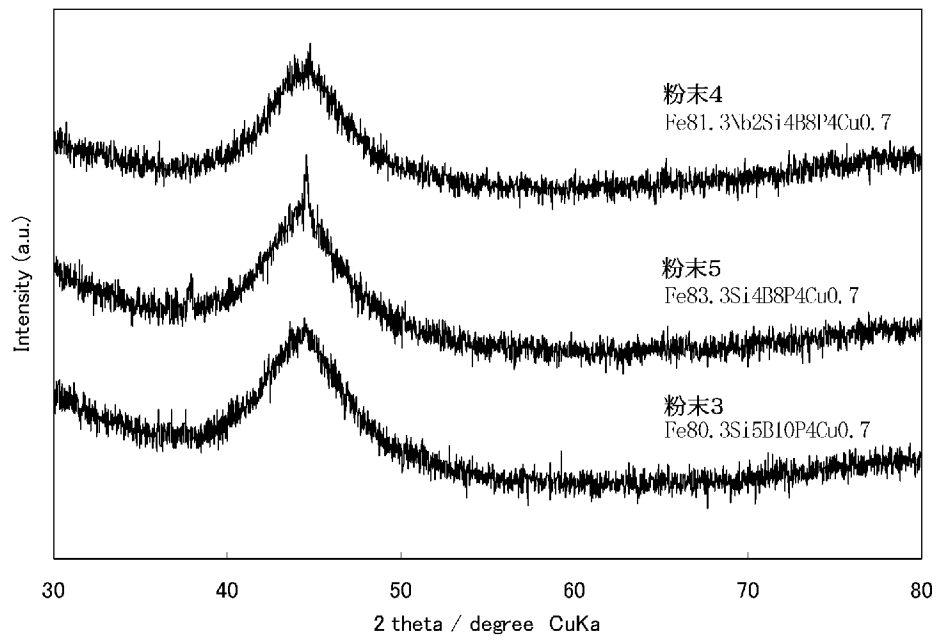
[図5]



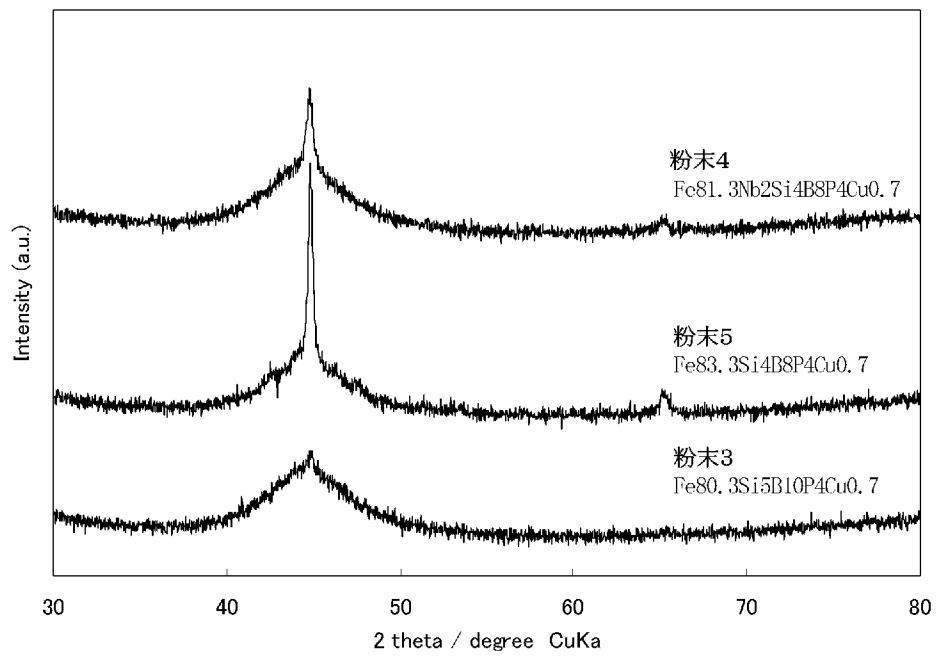
[図6]



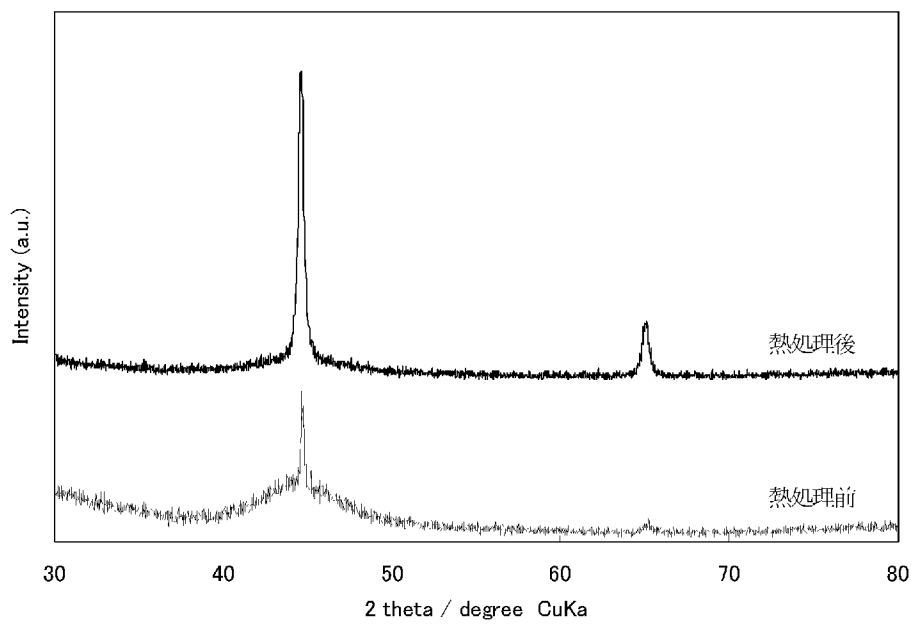
[図7]



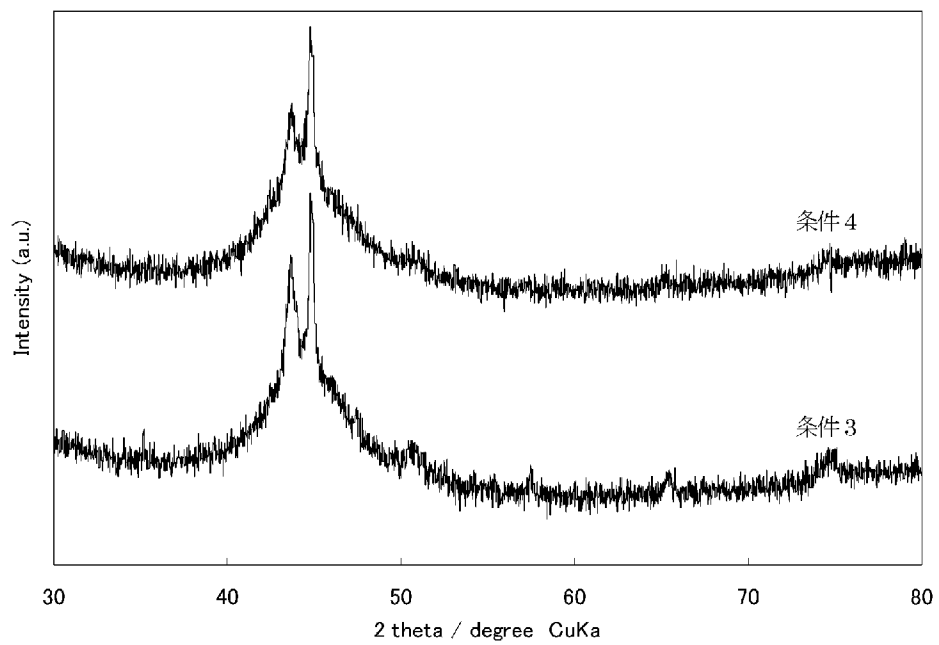
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/061459

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C4/06(2006.01)i, C22C45/02(2006.01)i, C23C4/12(2006.01)i, C23C4/18
(2006.01)i, H01F1/14(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C4/06, C22C45/02, C23C4/12, C23C4/18, H01F1/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-526204 A (Lawrence Livermore National Security, L.L.C.), 29 July 2010 (29.07.2010), entire text & US 2007/0107810 A1 & US 2012/0076946 A1 & EP 2102380 A & WO 2008/063891 A2	1-10
A	JP 2011-17080 A (Topy Industries Ltd.), 27 January 2011 (27.01.2011), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2007-84902 A (Akihisa INOUE), 05 April 2007 (05.04.2007), entire text (Family: none)	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 May, 2013 (16.05.13)

Date of mailing of the international search report
28 May, 2013 (28.05.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C23C4/06(2006.01)i, C22C45/02(2006.01)i, C23C4/12(2006.01)i, C23C4/18(2006.01)i, H01F1/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C23C4/06, C22C45/02, C23C4/12, C23C4/18, H01F1/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2013年
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年
 日本国登録実用新案公報 1994-2013年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-526204 A (ローレンス リヴァーモア ナショナル セキュリティ, エルエルシー) 2010.07.29, 文献全体 & US 2007/0107810 A1 & US 2012/0076946 A1 & EP 2102380 A & WO 2008/063891 A2	1-10
A	JP 2011-17080 A (トピー工業株式会社) 2011.01.27, 文献全体 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2007-84902 A (井上明久) 2007.04.05, 文献全体 (ファミリーなし)	1-10

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献</p>
---	---

国際調査を完了した日 16.05.2013	国際調査報告の発送日 28.05.2013
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 川村 健一	4E	9625
	電話番号 03-3581-1101 内線 3425		