



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0041744
(43) 공개일자 2012년05월02일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/468 (2006.01) C04B 35/40 (2006.01)
C04B 35/26 (2006.01) H01F 1/11 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7002961
- (22) 출원일자(국제) 2010년07월05일
심사청구일자 2012년02월02일
- (85) 번역문제출일자 2012년02월02일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2010/061403
- (87) 국제공개번호 WO 2011/004791
국제공개일자 2011년01월13일
- (30) 우선권주장
JP-P-2009-161927 2009년07월08일 일본(JP)

- (71) 출원인
티디케이가부시기가이샤
일본 도쿄도 추오구 니혼바시 1초메 13반 1고
- (72) 발명자
나가오카 준이치
일본 도쿄도 1038272 추오구 니혼바시 1초메 13반 1고 티디케이가부시기가이샤 내
모리 다카히로
일본 도쿄도 1038272 추오구 니혼바시 1초메 13반 1고 티디케이가부시기가이샤 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
장훈

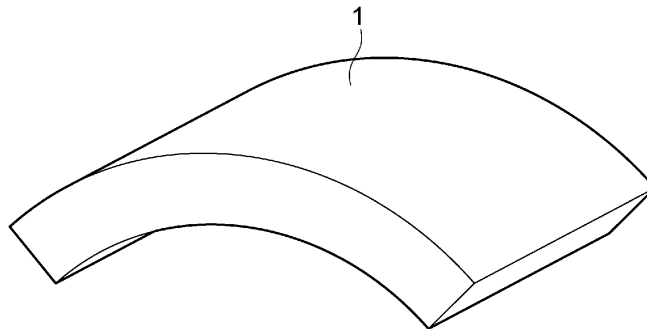
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 페라이트 자성 재료

(57) 요약

본 발명은, 높은 Br 및 HcJ가 유지되고, 게다가 높은 Hk/HcJ를 갖는 영구 자석을 수득할 수 있는 페라이트 자성 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다. 적합한 실시 형태에 따르는 페라이트 자성 재료는, 육방정 구조를 갖는 페라이트상을 가지며, $Ca_{1-w-x-y}R_wSr_xBa_yFe_zM_mO_{19}$ (R은 La를 필수로 하는 희토류 원소(Y를 포함) 및 Bi 중 적어도 1종의 원소, M은 Co를 필수로 하는, Co, Mn, Mg, Ni, Cu 및 Zn 중 적어도 1종의 원소)로 나타내는 주 조성을 가지고 있으며, $0.25 < w < 0.65$, $0.01 < x < 0.45$, $0.0002 < y < 0.011$, $y < x$, $8 < z < 11$, $1.0 < w/m < 2.5$, $0.017 < m/z < 0.065$ 가 충족되고, Si 성분의 총량이 주 조성에 대해 0.1 내지 3질량%이며, 또한 각 원소가 $1.5 \leq [(Ca+R+Sr+Ba)-(Fe+M)/12]/Si \leq 3.5$ 의 관계를 충족시킨다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

모리타 히로유키

일본 도쿄도 1038272 추오쿠 니혼바시 1초메 13반
1고 티디케이가부시기가이샤 내

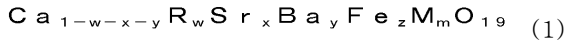
미나치 요시히코

일본 도쿄도 1038272 추오쿠 니혼바시 1초메 13반
1고 티디케이가부시기가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

육방정 구조를 갖는 페라이트상으로 이루어진 주상(主相)을 갖는 페라이트 자성 재료로서,
 하기 식 (1)로 나타내는 주 조성을 가지며,



(상기 식 (1)에서,

R은 희토류 원소(Y를 포함) 및 Bi로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소로서 La를 적어도 함유하고, M은, Co, Mn, Mg, Ni, Cu 및 Zn으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소로서 Co를 적어도 함유한다)

상기 식 (1) 중, w, x, y, z 및 m은, 하기 식 (2), (3), (4), (5), (6), (7) 및 (8)을 만족시키고,

$$0.25 < w < 0.65 \quad (2)$$

$$0.01 < x < 0.45 \quad (3)$$

$$0.0002 < y < 0.011 \quad (4)$$

$$y < x \quad (5)$$

$$8 < z < 11 \quad (6)$$

$$1.0 < w/m < 2.5 \quad (7)$$

$$0.017 < m/z < 0.065 \quad (8)$$

부성분으로서 적어도 Si 성분을 함유하고, 상기 Si 성분의 총량이, 상기 주 조성에 대해 0.1 내지 3질량%이며, 또한

Ca, R, Sr, Ba, Fe, M 및 Si의 몰비가, 하기 식 (9)

$$1.5 \leq [(Ca + R + Sr + Ba) - (Fe + M)] / 12 \leq Si \leq 3.5 \quad (9)$$

를 충족시키는 것을 특징으로 하는, 페라이트 자성 재료.

청구항 2

제1항에 기재된 페라이트 자성 재료로 이루어지고, 아크 세그먼트 형상을 가지며, 또한 당해 형상의 중심각이 30° 이상인 것을 특징으로 하는, 자석.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 중심각이 60° 이상인 것을 특징으로 하는, 자석.

명세서

기술분야

본 발명은 페라이트 자성 재료에 관한 것이다.

배경기술

[0001]

[0002] 산화물로 이루어진 영구 자석의 재료로는, 육방정계의 M형(마그네토폴립바이트형) Sr 페라이트 또는 Ba 페라이트가 알려져 있다. 이들 페라이트로 이루어진 페라이트 자성 재료는, 페라이트 소결체나 본드 자석의 형태로 영구 자석으로서 제공되고 있다. 최근, 전자 부품의 소형화, 고성능화에 따라, 페라이트 자성 재료로 이루어진 영구 자석에 대해서도, 소형이면서 높은 자기 특성을 갖는 것이 요구되고 있다.

[0003] 영구 자석의 자기 특성의 지표로서는, 일반적으로, 잔류 자속 밀도(Br) 및 보자력(保磁力)(HcJ)이 사용되고, 이들이 높은 것이 높은 자기 특성을 가지고 있는 것으로 평가된다. 종래, 영구 자석의 Br 및 HcJ를 향상시키는 관점에서, 페라이트 자성 재료에 소정의 원소를 함유시키는 등, 조성을 바꾸어 검토가 이루어져 왔다.

[0004] 예를 들면, 하기 특허문헌 1에는, M형 Ca 페라이트에, La, Ba 및 Co를 적어도 함유시킴으로써, 높은 Br 및 HcJ를 갖는 페라이트 소결 자석이 수득되는 산화물 자성 재료가 개시되어 있다.

[0005] 또한, 하기 특허문헌 2에는, M형 Ca 페라이트에, La, Sr 및 Co를 함유시킴으로써, 높은 Br 및 HcJ를 갖는 페라이트 소결 자석이 수득되는 산화물 자성 재료가 개시되어 있다. 또한, 하기 특허문헌 3에는, M형 Sr 페라이트에, Sr, La 및 Co를 함유시킴으로써, 높은 Br 및 HcJ를 갖는 소결 자석이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 특허공보 제4078566호
- (특허문헌 0002) 국제공개 제2007/077811호 팜플렛
- (특허문헌 0003) 일본 특허공보 제3163279호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기한 바와 같이, Br 및 HcJ의 양자를 양호하게 수득하기 위해서, 주 구성에 첨가하는 원소의 조합을 다양하게 바꾸는 시도가 이루어지고 있지만, 어떤 첨가 원소의 조합이 높은 특성을 부여하는지는, 아직 명확하지 않다.

[0008] 또한, 영구 자석에는, 높은 Br 및 HcJ를 갖는 것 외에, HcJ에 대한 자화(磁化)가 Br의 90%일 때의 자계의 값(Hk)의 비율, 소위 각형비(角型比)(Hk/HcJ)도 높은 것이 바람직하다. Hk/HcJ가 높으면, 외부 자계나 온도 변화에 의한 감자(減磁)가 작고, 안정된 자기 특성이 수득되게 된다.

[0009] 따라서, 페라이트 자성 재료를 사용한 영구 자석에 있어서는, 높은 Br 및 HcJ를 수득하는 동시에, 우수한 Hk/HcJ를 수득할 수 있는 것이 바람직하다. 그러나, 어느 하나의 특성이 향상되면 다른 특성이 저하되어 버리는 등, 이러한 3가지 특성을 갖는 영구 자석이 수득되는 페라이트 자성 재료를 수득하는 것은 종래, 결코 용이한 것이 아니었다.

[0010] 그래서, 본 발명은 이러한 사정을 감안하여 이루어진 것이며, 높은 Br 및 HcJ가 유지되고, 또한 높은 Hk/HcJ를 갖는 영구 자석을 수득할 수 있는 페라이트 자성 재료, 및 이러한 페라이트 자성 재료로 이루어진 자석을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 페라이트 자성 재료는, 육방정 구조를 갖는 페라이트상으로 이루어진 주상(主相)을 갖는 페라이트 자성 재료로서, 하기 식 (1)로 나타내는 주 구성을 가지며,



- [0013] (상기 식 (1)에서,
- [0014] R은 희토류 원소(Y를 포함) 및 Bi로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소로서 La를 적어도 함유하고, M은, Co, Mn, Mg, Ni, Cu 및 Zn으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소로서 Co를 적어도 함유한다)
- [0015] 상기 식 (1) 중, w, x, y, z 및 m은, 하기 식 (2), (3), (4), (5), (6), (7) 및 (8)을 만족시키고,
- [0016] $0.25 < w < 0.65$ (2)
- [0017] $0.01 < x < 0.45$ (3)
- [0018] $0.0002 < y < 0.011$ (4)
- [0019] $y < x$ (5)
- [0020] $8 < z < 11$ (6)
- [0021] $1.0 < w/m < 2.5$ (7)
- [0022] $0.017 < m/z < 0.065$ (8)
- [0023] 부성분으로서 적어도 Si 성분을 함유하고, 이 Si 성분의 총량이, 주 조성에 대해 0.1 내지 3질량%이며,
- [0024] 또한, Ca, R, Sr, Ba, Fe, M 및 Si가, 몰비로 하기 식 (9)를 충족시키는 것을 특징으로 한다.
- [0025] $1.5 \leq [(Ca + R + Sr + Ba) - (Fe + M)] / 12 / Si \leq 3.5$ (9)
- [0026] 상기 본 발명의 페라이트 자성 재료는, 상기 식 (1)로 나타내고, 각 원소가 식 (2) 내지 (8)의 조건을 충족시키는 동시에, 부성분으로서 Si 성분을 추가로 함유하고, 또한 주 조성을 구성하는 금속 원소와, Si가 식 (9)로 나타내는 관계를 충족시키고 있음으로써, 높은 Br 및 HcJ를 가질뿐만 아니라, 높은 Hk/HcJ를 갖는 것이 된다.
- [0027] 또한, 본 발명은 상기 본 발명의 페라이트 자성 재료로 이루어지고, 아크 세그먼트 형상을 가지며, 또한 당해 형상의 중심각이 30° 이상이며, 바람직하게는 60° 이상인 자석을 제공한다.
- [0028] 이러한 아크 세그먼트 형상의 페라이트 영구 자석은, 모터 등의 용도에 있어서 널리 사용되지만, 상기 본 발명의 페라이트 자성 재료에 의하면, 높은 Br, HcJ 및 Hk/HcJ를 갖는 아크 세그먼트 형상의 자석을 제공할 수 있다.
- [0029] 또한, 본 발명의 페라이트 자성 재료는, 이러한 형상을 갖는 자석을 형성하는데 매우 유리하다. 즉, 페라이트 자성 재료로 이루어진 아크 세그먼트 형상의 자석은, 페라이트 자성 재료의 소결체로 구성되는 것이 많다. 이러한 자석은, 소결전의 페라이트 자성 재료를 사용하여 성형체를 형성하고, 이것을 소성함으로써 제조된다. 아크 세그먼트 형상의 소결체를 수득하는 경우에는, 그것에 대응하는 형상의 성형체를 사용한다.
- [0030] 성형체는 통상, 소성시에 일정한 비율로 수축되지만, 자장 배향시킨 경우, 결정 조직에서 보면, 수축률은 c축(자화 용이축) 방향과 a축 방향에서 크게 상이하고, 통상 c축 방향의 수축률이 a축 방향의 수축률보다도 크다. 이로 인해, 아크 세그먼트 형상으로 하고 원호상으로 결정 조직을 배향시켜 배열시킨 경우, 이 수축률의 차이(축률비(縮率比))에 의해, 소성시에 중심각이 더욱 커지는 수축의 거동을 나타낸다. 이로 인해, 원하는 중심각을 갖는 이방성의 형상을 수득하기 위해서는, 성형체는 이러한 수축 거동을 감안하여 미리 원호를 알계(중심각을 작게) 한다. 그래도, 원호가 깊은 형상의 자석을 제조하는 경우에는, 성형체의 단계에서도 어느 정도 이상, 원호를 깊게 하는 것이 필요해진다.
- [0031] 중심각이 30° 이상이 되는 자석을 수득하고자 한 경우, 성형체의 원호도 상당히 깊어지기 때문에, 예를 들면 성형시에 있어서, 양단 부근이 충분히 굳어지지 않아 성형에 장시간을 필요로 하거나, 또는 성형 압력을 크게 하거나 할 필요가 있는 등, 종래에 비해서 엄격한 성형 조건이 요구된다. 그 결과, 생산성이 낮아지는 것 이외에, 수득되는 자석의 특성 저하도 발생하기 쉬운 경향이 있었다. 이로 인해, 종래는 중심각이 30° 이상이 되는 이방성을 갖는 페라이트 소결 자석을 제조하는 것은 곤란하였다.
- [0032] 이것에 대해, 본 발명의 페라이트 자성 재료는, 상기와 같은 특정 조성을 갖는 점에서, 성형체의 소성시의 축률

비를 크게 한다고 하는 효과를 발휘할 수도 있다. 이로 인해, 이 페라이트 자성 재료에 의하면, 원호가 얇은 성형체로부터, 소성시에 큰 축률비를 이용하여 원호가 깊은(중심각이 큰) 소결체를 종래에 비해 용이하게 수득할 수 있다. 따라서, 본 발명의 페라이트 자성 재료로 이루어진 아크 세그먼트 형상의 자석은, 30° 이상, 바람직하게는 60° 이상의 큰 중심각을 용이하게 가질 수 있다.

발명의 효과

[0033] 본 발명에 의하면, 높은 Br 및 HcJ가 유지되고, 게다가 높은 Hk/HcJ를 가질뿐만 아니라, 큰 중심각을 갖는 아크 세그먼트 형상의 영구 자석을 수득할 수 있는 페라이트 자성 재료를 제공하는 것이 가능해진다.

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은 적합한 실시 형태의 페라이트 영구 자석을 도시하는 사시도이다.
 도 2는 자석(1)의 평면 및 단면(端面)을 각각 도시하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 적합한 실시 형태를 설명한다. 도면의 설명에 있어서는, 동일한 요소에는 동일한 부호를 붙이고, 중복되는 설명에 관해서는 생략하는 것으로 한다.

[0036] (페라이트 영구 자석)

[0037] 도 1은, 적합한 실시 형태의 페라이트 영구 자석을 도시하는 사시도이다. 도 1에 도시하는 페라이트 영구 자석(1)(이하, 단순히 「자석(1)」이라고 칭한다.)은, 단면이 원호상이 되도록 만곡한 형상을 가지고 있으며, 일반적으로 아크 세그먼트 형상, C형 형상, 기와형 형상, 활형 형상 등으로 불리는 형상을 가지고 있다. 이 자석(1)은 페라이트 자성 재료의 소결체로 구성된, 페라이트 소결 자석이다.

[0038] 자석(1)을 구성하는 페라이트 자성 재료는, 육방정 구조를 갖는 페라이트상으로 이루어진 주상을 갖는 것이며, 마그네토폴립바이트형(M형) 페라이트이면 바람직하다. 여기에서, 주상이란, 페라이트 소결체를 구성하는 결정 입자와 그 입자 사이에 형성되는 입계 중, 결정 입자를 구성하는 부분이며, 적합한 경우, 소결체의 95체적% 이상을 차지한다.

[0039] 본 실시 형태의 페라이트 자성 재료는, 하기 식 (1)로 나타내는 주 조성을 가진다. 이 주 조성은 상기한 주상에 함유되고, 육방정 구조를 형성한다.



[0041] 여기에서, 식 (1) 중, R은 희토류 원소(Y를 포함) 및 Bi로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소로서 La를 적어도 함유하고, M은, Co, Mn, Mg, Ni, Cu 및 Zn으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소로서 Co를 적어도 함유한다.

[0042] 식 (1) 중, w, x, y, z 및 m은, 각각, R, Sr, Ba, Fe 및 M의 원자 비율을 나타내고 있으며, 하기 식 (2), (3), (4), (5), (6), (7) 및 (8) 모두를 만족시킨다.

[0043]
$$0.25 < w < 0.65 \quad (2)$$

[0044]
$$0.01 < x < 0.45 \quad (3)$$

[0045]
$$0.0002 < y < 0.011 \quad (4)$$

[0046]
$$y < x \quad (5)$$

[0047]
$$8 < z < 11 \quad (6)$$

[0048]
$$1.0 < w/m < 2.5 \quad (7)$$

[0049] $0.017 < m/z < 0.065$ (8)

[0050] 또한, 페라이트 자성 재료는, 상기한 주 조성 이외의 부성분으로서, 적어도 Si 성분을 함유하고, 이 Si 성분의 총량이, 주 조성에 대해 0.1 내지 3질량%이다. Si 성분이란, 구성 원소 중에 Si를 함유하는 성분이며, 복수종의 Si 성분을 함유하는 경우에는, 그 합계량이 상기의 「총량」이 된다.

[0051] 또한, 페라이트 자성 재료에 있어서, Ca, R, Sr, Ba, Fe, M 및 Si의 각 원소는, 이들의 몰비가, 하기 식 (9)를 충족시키는 관계로 되어 있다.

[0052] $1.5 \leq [(Ca + R + Sr + Ba) - (Fe + M)] / 12 / Si \leq 3.5$ (9)

[0053] 이하, 상기한 페라이트 자성 재료의 조성에 관해서 더욱 상세하게 설명한다.

[0054] 상기 주 조성에 있어서의 Ca의 원자 비율(1-w-x-y)은, 0.05를 초과하고, 0.59 미만이면 바람직하다. Ca의 원자 비율이 지나치게 작으면, 페라이트 자성 재료가 M형 페라이트로 되지 않는 경우가 있다. 또한, α -Fe₂O₃ 등의 비자성상의 비율이 증가하는 것 이외에, R이 잉여가 되어 오르토 페라이트 등의 비자성의 이상(異相)이 생성되고, 자기 특성(특히 Br이나 HcJ)이 저하되는 경향이 있다. 한편, Ca의 원자 비율이 지나치게 크면, M형 페라이트로 되지 않는 경우가 있는 것 이외에, CaFeO_{3-x} 등의 비자성상이 많아져 자기 특성이 저하될 우려가 있다.

[0055] R로 나타내는 원소는, La를 적어도 함유하는 것 외에, La 이외로서는, 희토류 원소(Y를 포함) 및 Bi로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하며, 희토류 원소로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종이 보다 바람직하다. 단, R로서는, La만을 함유하는 것이 이방성 자계를 향상시키는 관점에서 특히 적합하다.

[0056] 주 조성 중의 R의 원자 비율(w)은, 0.25를 초과하고, 0.65 미만이며, 이 범위이면, Br 및 HcJ 및 Hk/HcJ가 양호하게 취득된다. R의 원자 비율이 지나치게 작으면, 페라이트 자성 재료에 있어서의 M의 고용량이 불충분해지고, Br 및 HcJ가 저하된다. 한편, 지나치게 크면, 오르토 페라이트 등의 비자성의 이상이 생성되고, Hk/HcJ가 낮아져 실용적인 자석을 취득하는 것이 곤란해진다. 이러한 관점에서, R의 원자 비율은, 0.3 내지 0.55이면 바람직하며, 0.35 내지 0.5이면 보다 바람직하다.

[0057] Sr의 원자 비율(x)은, 0.01을 초과하고, 0.45 미만이며, 이 범위임으로써, 양호한 Br, HcJ 및 Hk/HcJ가 충족된다. Sr의 원자 비율이 지나치게 작으면, Ca 및/또는 La의 비율이 커지고, Hk/HcJ가 저하된다. 한편, Sr의 원자 비율이 지나치게 크면, Br 및 HcJ가 불충분해진다. 이러한 관점에서, Sr의 원자 비율은, 0.05 내지 0.35이면 바람직하며, 0.05 내지 0.2이면 보다 바람직하다.

[0058] Ba의 원자 비율(y)은, 0.0002를 초과하고, 0.011 미만이며, 이 범위임으로써, 양호한 Br, HcJ 및 Hk/HcJ가 충족된다. Ba의 원자 비율이 지나치게 작으면, 충분한 Hk/HcJ의 향상 효과가 취득되지 않는다. 한편, 지나치게 크면, Br 및 HcJ가 부적당하게 저하되어 버린다. 이러한 관점에서, Ba의 원자 비율은, 0.0006 내지 0.010이면 바람직하다.

[0059] 또한, Sr의 원자 비율(x) 및 Ba의 원자 비율(y)은, $y < x$ 의 관계를 충족시킨다. 이와 같이, Sr의 원자 비율이 Ba의 원자 비율보다도 커지도록 함으로써, 양호한 Br 외에, 충분히 높은 Hk/HcJ가 취득되기 쉬워지는 것 이외에, 후술하는 것과 같은 축률비를 크게 하여 아크 세그먼트 형상의 자석이 취득되기 쉬워진다.

[0060] Fe의 원자 비율(z)은, 8을 초과 11 미만이며, 이 범위임으로써, 양호한 Br, HcJ 및 Hk/HcJ가 충족된다. Fe의 원자 비율이 지나치게 작아도 지나치게 커도, Br 및 HcJ가 부적당하게 저하된다. Fe의 원자 비율은, 8.5 내지 10.5이면 바람직하며, 9 내지 10이면 보다 바람직하다.

[0061] M으로 나타내는 원소는, Co를 적어도 함유하는 것 이외에, Co 이외로서는, Mn, Mg, Ni, Cu 및 Zn으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하며, Mn, Ni 및 Zn으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종이 보다 바람직하다. 단, M으로서는, Co만을 함유하는 것이, 이방성 자계를 향상시키는 관점에서 특히 적합하다.

[0062] 페라이트 자성 재료의 주 조성은, M의 원자 비율(m)에 관해서, 우선, m/z가, 0.017을 초과, 0.065 미만인 조건을 충족시킨다. 또한, w/m이 1.0을 초과, 2.5 미만인 조건을 충족시킨다. 이러한 조건을 충족시킴으로써, 양호한 Br, HcJ 및 Hk/HcJ가 취득된다. M의 원자 비율이 지나치게 작은 경우, 양호한 Br 및 HcJ가 취득되지 않고, 특히 Co의 비율이 지나치게 작으면 양호한 HcJ가 취득되지 않는다. 한편, M의 비율이 지나치게 큰 경우, Br 및 HcJ가 오히려 저하되어 버리는 경향이 있다.

- [0063] 이러한 관점에서, m/z는 0.02 내지 0.05이면 바람직하며, 0.022 내지 0.04이면 보다 바람직하다. 또한, w/m은 1.2 내지 2.0이면 바람직하며, 1.5 내지 1.8이면 보다 바람직하다.
- [0064] 페라이트 자성 재료는, 상기한 주 조성 외에 후술하는 부성분을 함유한다. 부성분은 페라이트 자성 재료의 주상 및 입계 중 어느 쪽에도 함유될 수 있다. 페라이트 자성 재료에 있어서는, 전체 중 부성분 이외가 주 조성이다. 충분한 자기 특성을 획득하는 관점에서는, 페라이트 자성 재료 중, 주 조성의 함유 비율은 90질량% 이상이면 바람직하며, 95 내지 100질량%이면 보다 바람직하다.
- [0065] 본 실시 형태의 페라이트 자성 재료는, 부성분으로서, 적어도 Si 성분을 함유한다. Si 성분으로서, Si를 함유하는 조성을 갖는 한, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, SiO₂, Na₂SiO₃, SiO₂?nH₂O 등의 형태로 첨가해도 좋다. 페라이트 자성 재료는, Si 성분을 함유함으로써, 소결성이 양호해지고, 또한 소결체의 결정 입경이 적절히 조정되어 양호하게 자기 특성이 제어된 것이 된다. 그 결과, Br 및 HcJ를 양호하게 유지하면서, 높은 Hk/HcJ를 획득하는 것이 가능해진다.
- [0066] 페라이트 자성 재료에 있어서, Si 성분의 함유량은, 모든 Si 성분의 합계로, SiO₂로 환산하여 0.1 내지 3질량%이다. Si 성분이 이러한 함유량이면, 높은 HcJ가 획득된다.
- [0067] 또한, Ca, R, Sr, Ba, Fe, M 및 Si의 몰비는, 하기 식 (9)를 충족시킨다.
- [0068]
$$1.5 \leq [(Ca+R+Sr+Ba) - (Fe+M) / 12] / Si \leq 3.5 \quad (9)$$
- [0069] 여기에서, 마그네토폴립사이트형 구조는, 일반적으로 AB₁₂O₁₉로 나타낸다. 이 조성에 적합한 경우, 상기 식 (9)에 있어서의 [(Ca+R+Sr+Ba)-(Fe+M)/12]/Si는, (A-B/12)/Si로 나타낼 수 있다. 이것에 의해, 이 식은 주상으로부터 넘쳐서 입계에 존재하는 것으로 생각되는 A사이트 성분 및 Si 성분의 입계에서의 존재비(A사이트 성분/Si 성분)이다.
- [0070] 본 실시 형태의 페라이트 자성 재료는, 상기 식 (9)의 조건을 충족시킴으로써, A사이트 원소가 많은(B사이트 원소가 적은) 화학량론비로부터 벗어난 조성이라도, 양호하게 M형 구조가 유지되게 된다. 그 결과, 높은 자기 특성(Br 및 HcJ)이 유지되는 동시에, 우수한 Hk/HcJ가 획득된다. 이러한 효과를 보다 양호하게 획득하는 관점에서는, [(Ca+R+Sr+Ba)-(Fe+M)/12]/Si는, 1.5 내지 3.5이면 바람직하며, 1.5 내지 3.0이면 보다 바람직하다.
- [0071] 페라이트 자성 재료는, 상기한 주 조성, 및 적어도 Si 성분을 함유하는 부성분을 함유하고 있지만, 페라이트 자성 재료의 조성은, 형광 X선 정량 분석에 의해 측정할 수 있다. 또한, 주상의 존재는 X선 회절이나 전자선 회절에 의해 확인할 수 있다.
- [0072] 본 실시 형태의 페라이트 자성 재료는, 부성분으로서, Si 성분 이외의 성분을 함유하고 있어도 좋다. 그 밖의 부성분으로서, 예를 들면, Al 및/또는 Cr을 가지고 있어도 좋다. 이들에 의해, 자석(1)의 HcJ가 향상되는 경향이 있다. 양호한 HcJ의 향상 효과를 획득하는 관점에서는, Al 및/또는 Cr의 함유량은, 페라이트 자성 재료 전체에 대해, Al₂O₃나 Cr₂O₃으로 환산하여 합계 0.1 질량% 이상인 것이 바람직하다. 단, 이들 성분은 자석(1)의 Br을 저하시키는 경우가 있기 때문에, 양호한 Br을 획득하는 관점에서는, 3질량% 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0073] 또한, 부성분으로서, B를 예를 들면 B₂O₃으로서 함유하고 있어도 좋다. B를 함유함으로써, 페라이트 자성 재료로 이루어진 소결체를 획득할 때의 가소 온도나 소결 온도를 낮게 할 수 있어 자석(1)이 생산성 양호하게 획득되게 된다. 단, B가 지나치게 많으면 자석(1)의 포화 자화가 저하되는 경우가 있기 때문에, B의 함유량은, 페라이트 자성 재료 전체에 대해, B₂O₃으로서 0.5질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0074] 또한, 페라이트 자성 재료는, 부성분으로서, Ga, Mg, Cu, Mn, Ni, Zn, In, Li, Ti, Zr, Ge, Sn, V, Nb, Ta, Sb, As, W, Mo 등을, 산화물의 형태로 함유하고 있어도 좋다. 이들의 함유량은, 각 원자의 화학량론 조성의 산화물로 환산하여, 산화갈륨 5질량% 이하, 산화마그네슘 5질량% 이하, 산화구리 5질량% 이하, 산화망간 5질량% 이하, 산화니켈 5질량% 이하, 산화아연 5질량% 이하, 산화인듐 3질량% 이하, 산화리튬 1질량% 이하, 산화티탄 3질량% 이하, 산화지르코늄 3질량% 이하, 산화게르마늄 3질량% 이하, 산화주석 3질량% 이하, 산화바나듐 3질량% 이하, 산화니오븀 3질량% 이하, 산화탄탈 3질량% 이하, 산화안티몬 3질량% 이하, 산화붕소 3질량% 이하, 산화텅스텐 3질량% 이하, 산화몰리브덴 3질량% 이하인 것이 바람직하다. 단, 이들을 복수 종류 조합하여 함유하는 경우에는, 자기 특성의 저하를 회피하기 위해서, 그 합계가 5질량% 이하가 되도록 하는 것이 바람직하다.

- [0075] 또한, 페라이트 자성 재료는, 부성분으로서, 알칼리 금속 원소(Na, K, Rb 등)는 함유하지 않는 것이 바람직하다. 알칼리 금속 원소는, 자석(1)의 포화 자화를 저하시키기 쉬운 경향이 있다. 단, 알칼리 금속 원소는, 예를 들면 페라이트 자성 재료를 수득하기 위한 원료 중에 함유되어 있는 경우도 있으며, 그와 같이 불가피하게 함유되는 정도이면, 페라이트 자성 재료 중에 함유되어 있어도 좋다. 자기 특성에 크게 영향을 주지 않는 알칼리 금속 원소의 함유량은, 3질량% 이하이다.
- [0076] 자석(1)을 구성하는 페라이트 자성 재료는, 상기한 바와 같이, 소결체의 형태이며, 결정 입자(주상)와 입계를 함유하는 구조를 가지고 있다. 이 소결체에 있어서의 결정 입자의 평균 결정 입경은, 바람직하게는 1.5 μm 이하이며, 보다 바람직하게는 1.0 μm 이하이며, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 1.0 μm 이다. 이러한 평균 결정 입경을 가짐으로써, 높은 HcJ가 수득되기 쉬워진다. 페라이트 자성 재료의 소결체의 결정 입경은, 주사형 전자 현미경에 의해 측정할 수 있다.
- [0077] 자석(1)은, 상기한 바와 같이, 단면이 원호상이 되도록, 평판상의 것이 한 방향으로 만곡한 아크 세그먼트 형상을 갖는 것이다. 도 2는, 이 자석(1)을 상방에서 본 평면도 및 측방에서 본 단면도이다. 이와 같이, 자석(1)은 소정의 중심각을 갖는 부채형의 평면 형상을 가지고 있다. 여기에서, 아크 세그먼트 형상 자석의 중심각이란, 다음과 같이 정의되는 값이다. 즉, 중심각이란, 원호상을 갖는 단면에 있어서의 외측의 변을 원호라고 상정(想定)했을 때의 당해 원호의 중심각이며, 도 2에 도시하는 단면도 중, θ 로 나타낸다. 이러한 형상을 갖는 자석(1)은, 도 2의 단면도 중, OR로 나타내는 화살표 방향으로 레이디얼 이방성을 갖도록 결정 조직을 배향시키는 것이 일반적이다.
- [0078] 여기에서, 본 실시 형태의 자석(1)은, 상기한 조성 및 결정 조직을 갖는 페라이트 자성 재료의 소결체에 의해 구성되는 점에서, 이러한 아크 세그먼트 형상을 갖는 경우, 성형체를 소성하여 소결체를 수득할 때에, a축 방향과 c축 방향의 수축률의 차이에 의해, 통상적으로는 소성에 의해 중심각이 더욱 커지는 수축의 거동을 나타낸다. 또한, 이 수축률의 차이는, 예를 들면 축률비(c축 방향의 수축률/a축 방향의 수축률)로 나타낼 수 있고, 이 축률비는, 거의 페라이트 자성 재료의 조성에 의해 결정된다. 축률비가 클수록, 아크 세그먼트 형상으로 한 경우에, 원호의 접선 방향과 원호의 법선 방향의 수축 정도에 차이가 생기고, 전체적으로 중심각이 커지는 수축이 생기게 된다.
- [0079] 그리고, 이러한 높은 축률비를 생성시킬 수 있는 본 실시 형태의 페라이트 자성 재료에 의하면, 원호가 얇은 성형체로부터, 소성시의 큰 축률비를 이용하여 원호가 깊은(중심각이 큰) 소결체를 용이하게 수득할 수 있다. 따라서, 본 실시 형태의 페라이트 자성 재료는, 30° 이상, 바람직하게는 60° 이상의 큰 중심각을 갖는 자석(1)을 수득하는데 유리하다.
- [0080] 이상, 적합한 실시 형태에 따르는 자석(1)에 관해서 설명했지만, 본 발명에 의해 수득되는 자석은, 본 발명의 페라이트 자성 재료로 이루어지는 것인 한, 상기한 형태에 한정되지 않는다. 예를 들면, 자석은, 이방성을 갖는 아크 세그먼트 형상 이외에, 평판상, 원주상 등, 다양한 형상을 가질 수 있다. 아크 세그먼트 형상 이외라도, 본 발명의 페라이트 자성 재료로 이루어지는 한, 높은 Br 및 HcJ를 유지하면서, 높은 Hk/HcJ도 수득된다.
- [0081] 또한, 자석(1)은 상기와 같은 페라이트 자성 재료의 소결체로 이루어진 것으로 한정되지 않고, 예를 들면, 페라이트 자성 재료의 분말이, 바인더에 의해 결합되어 이루어진 본드 자석이라도 좋다.
- [0082] 이 경우, 상기한 바와 같은 페라이트 자성 재료의 조건은, 페라이트 자성 재료의 분말에 있어서 충족되면 양호하다. 페라이트 자성 재료의 분말을 구성하고 있는 1차 입자의 평균 입경은, 특별히 제한되지 않지만, 2 μm 이하이면 바람직하며, 1 μm 이하이면 보다 바람직하며, 0.1 내지 1 μm 이면 더욱 바람직하다. 이 평균 입경이 지나치게 크면, 분말 중의 다자구(多磁區) 입자의 비율이 높아지고, HcJ가 저하될 우려가 있다. 한편, 평균 입경이 지나치게 작으면, 열 교란에 의해 자성이 저하되거나, 또한 자장 중에서 성형할 때의 배향성이나 성형성이 나빠지거나 한다.
- [0083] 바인더로서는, 니트릴 고무(예를 들면 NBR 고무), 염소화 폴리에틸렌, 폴리아미드 수지(예를 들면 나일론6, 나일론12(이상, 등록상표)) 등을 들 수 있다.
- [0084] (페라이트 영구 자석의 제조 방법)
- [0085] 다음에, 상기한 바와 같은 페라이트 영구 자석의 제조 방법의 적합한 실시 형태에 관해서 설명한다. 이하의 실

시 형태에서는 페라이트 자성 재료로 이루어진 페라이트 소결 자석의 제조 방법의 일례를 나타낸다. 본 실시 형태에서는 페라이트 소결 자석은, 배합 공정, 가소 공정, 분쇄 공정, 성형 공정 및 소성 공정을 거쳐 제조할 수 있다. 각 공정에 관해서는 이하에 설명한다.

- [0086] <배합 공정>
- [0087] 배합 공정에서는, 페라이트 자성 재료의 원료를 배합하여 원료 조성물을 수득한다. 우선, 페라이트 자성 재료의 원료로서는, 이것을 구성하는 원소 중 1종 또는 2종 이상을 함유하는 화합물(원료 화합물)을 들 수 있다. 원료 화합물은, 예를 들면 분말상의 것이 적합하다. 원료 화합물로서는, 각 원소의 산화물, 또는 소성에 의해 산화물이 되는 화합물(탄산염, 수산화물, 질산염 등)을 들 수 있다. 예를 들면 SrCO_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$, Fe_2O_3 , BaCO_3 , CaCO_3 및 Co_3O_4 등을 예시할 수 있다. 원료 화합물의 분말의 평균 입경은, 예를 들면, 균질한 배합을 가능하게 하는 관점에서, 0.1 내지 $2.0\mu\text{m}$ 정도로 하는 것이 바람직하다.
- [0088] 또한, 페라이트 자성 재료에 있어서의 Si 성분의 원료로서는, SiO_2 를 들 수 있지만, Si를 함유하는 화합물 등이면 특별히 제한되지 않는다. 또한, 원료 분말에는, 필요에 따라 기타 부성분의 원료 화합물(원소 단체, 산화물 등)을 배합해도 좋다.
- [0089] 배합은, 예를 들면, 각 원료를, 원하는 페라이트 자성 재료의 조성이 수득되도록 칭량하고, 혼합한 후, 습식 아트리터, 볼밀 등을 사용하여 0.1 내지 20시간 정도, 혼합, 분쇄 처리함으로써 실시할 수 있다.
- [0090] 또한, 이 배합 공정에 있어서는, 모든 원료를 혼합할 필요는 없으며, 일부를 후술하는 가소 후에 첨가하도록 해도 좋다. 예를 들면, 부성분인 Si의 원료(예를 들면 SiO_2)나, 주 조성의 구성 원소인 Ca의 원료(예를 들면 CaCO_3)는, 후술하는 가소 후, 분쇄(특히 미분쇄) 공정에 있어서 첨가해도 좋다. 첨가의 시기는, 원하는 조성이나 자기 특성이 수득되기 쉽도록 조정하면 좋다.
- [0091] <가소 공정>
- [0092] 가소 공정에서는, 배합 공정에서 수득된 원료 분말을 가소한다. 가소는, 예를 들면, 공기중 등의 산화성 분위기 중에서 실시하는 것이 바람직하다. 가소의 온도는, 1100 내지 1400°C 의 온도 범위로 하는 것이 바람직하며, 1100 내지 1300°C 가 보다 바람직하며, 1100 내지 1250°C 가 더욱 바람직하다. 가소의 시간은, 1초간 내지 10시간으로 할 수 있고, 1초간 내지 3시간이면 바람직하다. 가소에 의해 수득되는 가소체는, 상기한 바와 같은 주상(M상)을 70% 이상 함유한다. 주상의 1차입자 직경은, 바람직하게는 $10\mu\text{m}$ 이하이며, 보다 바람직하게는 $2\mu\text{m}$ 이하이다.
- [0093] <분쇄 공정>
- [0094] 분쇄 공정에서는, 가소 공정에 의해 과립상이나 괴상으로 된 가소체를 분쇄하여 다시 분말상으로 한다. 이것에 의해, 후술하는 성형 공정에서의 성형이 용이해진다. 이 분쇄 공정에서는, 상기한 바와 같은 배합 공정에서 배합하지 않은 원료를 첨가해도 좋다(원료의 후첨가). 분쇄 공정은, 예를 들면, 가소체를 굵은 분말이 되도록 분쇄(조분쇄)한 후, 이것을 더욱 미세하게 분쇄하는(미분쇄), 2단계의 공정으로 실시해도 좋다.
- [0095] 조분쇄는, 예를 들면, 진동밀 등을 사용하여 평균 입경이 0.5 내지 $5.0\mu\text{m}$ 가 될 때까지 실시할 수 있다. 미분쇄에서는, 조분쇄에서 수득된 조분쇄체를, 다시 습식 아트리터, 볼밀, 제트밀 등에 의해 분쇄한다. 미분쇄에서는, 수득된 미분쇄체의 평균 입경이, 바람직하게는 0.08 내지 $2.0\mu\text{m}$, 보다 바람직하게는 0.1 내지 $1.0\mu\text{m}$, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 $0.8\mu\text{m}$ 정도가 되도록 분쇄를 실시한다. 미분쇄체의 비표면적(예를 들면 BET법에 의해 구해진다.)은, 7 내지 $12\text{m}^2/\text{g}$ 정도로 하는 것이 바람직하다. 적합한 분쇄 시간은, 분쇄 방법에 따라 상이하며, 예를 들면 습식 아트리터의 경우, 30분간 내지 10시간이 바람직하며, 볼밀에 의한 습식 분쇄에서는 10 내지 50시간 정도가 바람직하다.
- [0096] 분쇄 공정에서 원료의 일부를 첨가하는 경우, 예를 들면, 첨가는 미분쇄에 있어서 실시할 수 있다. 본 실시 형태에서는 Si 성분인 SiO_2 나, Ca 성분인 CaCO_3 을, 미분쇄시에 첨가할 수 있지만, 이들을 배합 공정이나 조분쇄 공

정에 있어서 첨가해도 좋다.

- [0097] 또한, 미분쇄 공정에서는, 소성 후에 수득되는 소결체의 자기적 배향도를 높이기 때문에, 예를 들면 화학식 $C_n(OH)_mH_{n+2}$ 로 나타내는 다가 알코올을 첨가하는 것이 바람직하다. 여기에서, 다가 알코올로서는, 화학식에 있어서, n 이 4 내지 100인 것이 바람직하며, 4 내지 30인 것이 보다 바람직하며, 4 내지 20인 것이 더욱 바람직하고, 4 내지 12인 것이 한층 바람직하다. 다가 알코올로서는, 예를 들면 소르비톨을 들 수 있다. 또한, 2종류 이상의 다가 알코올을 병용해도 좋다. 또한, 다가 알코올 외에, 다른 공지된 분산제를 병용해도 좋다.
- [0098] 다가 알코올을 첨가하는 경우, 그 첨가량은, 첨가 대상물(예를 들면 조분쇄재)에 대해, 0.05 내지 5.0질량%이면 바람직하며, 0.1 내지 3.0질량%이면 보다 바람직하며, 0.2 내지 2.0질량%이면 더욱 바람직하다. 또한, 미분쇄 공정에서 첨가한 다가 알코올은, 후술하는 소성 공정에서 열분해 제거된다.
- [0099] <성형 공정>
- [0100] 성형 공정에서는, 분쇄 공정후에 수득된 분쇄재(바람직하게는 미분쇄재)를, 자장 중에서 성형하고, 성형체를 수득한다. 성형은, 건식 성형 및 습식 성형 중 어느 방법이라도 실시할 수 있다. 자기적 배향도를 높게 하는 관점에서는, 습식 성형으로 실시하는 것이 바람직하다.
- [0101] 습식 성형에 의해 성형하는 경우에는, 예를 들면 상기한 미분쇄 공정을 습식으로 실시함으로써 슬러리를 수득한 후, 이 슬러리를 소정의 농도로 농축하여 습식 성형용 슬러리를 수득하고, 이것을 사용하여 성형을 실시하는 것이 바람직하다. 슬러리의 농축은, 원심 분리나 필터 프레스 등에 의해 실시할 수 있다. 습식 성형용 슬러리는, 그 전량 중, 미분쇄재가 30 내지 80질량% 정도를 차지하는 것이면 바람직하다. 슬러리에 있어서, 미분쇄재를 분산시키는 분산매로서는 물이 바람직하다. 이 경우, 슬러리에는, 글루콘산, 글루콘산염, 소르비톨 등의 계면활성제를 첨가해도 좋다. 또한, 분산매로서는 비수계 용매를 사용해도 좋다. 비수계 용매로서는, 톨루엔이나 크실렌 등의 유기 용매를 사용할 수 있다. 이 경우에는, 올레산 등의 계면활성제를 첨가하는 것이 바람직하다. 또한, 습식 성형용 슬러리는, 미분쇄 후의 건조 상태의 미분쇄재에, 분산매 등을 첨가함으로써 조제해도 좋다.
- [0102] 습식 성형에서는, 이어서, 이 습식 성형용 슬러리에 대해, 자장중 성형을 실시한다. 그 경우, 성형 압력은, 9.8 내지 49MPa(0.1 내지 0.5ton/cm²) 정도이면 바람직하며, 인가하는 자장은 398 내지 1194kA/m(5 내지 15kOe) 정도로 하는 것이 바람직하다.
- [0103] 본 실시 형태에서는 본 발명의 페라이트 자성 재료로 이루어진 자석(1)을 형성하는 점에서, 상기한 바와 같이, 아크 세그먼트 형상의 자석을 제조하는 경우, 후술하는 소성 공정에 있어서 높은 축률비를 발생시킬 수 있다. 따라서, 이 성형 공정에서는, 목적으로 하는 자석보다도 원호가 얇은(중심각이 작은) 성형체를 형성해도, 소성 후, 원호가 깊은 자석을 수득할 수 있다.
- [0104] 성형체의 중심각은, 페라이트 자성 재료의 조성에 의해 적절히 설정하는 것이 바람직하지만, 예를 들면, 성형체의 중심각은, 목적으로 하는 자석의 중심각보다도 10 내지 20% 정도 작게 설정할 수 있다.
- [0105] <소성 공정>
- [0106] 소성 공정에서는, 성형 공정에서 수득된 성형체를 소성하여 소결체로 한다. 이것에 의해, 상기한 바와 같은, 페라이트 자성 재료의 소결체로 이루어진 자석(1)이 수득된다. 아크 세그먼트 형상의 자석을 제조하는 경우, 소성에서는, 소정의 중심각을 갖도록 성형된 성형체가 수축되고, 이 때, 일정한 축률비가 생긴다. 이것에 의해, 수득되는 소결체는, 성형체보다도 더욱 작은 중심각을 갖는 것이 된다. 원호가 깊은 소결체를 수득하기 위해서는, 소성시의 축률비는, 1.0 내지 2.5이면 바람직하며, 1.5 내지 2.5이면 보다 바람직하다.
- [0107] 소성은, 대기중 등의 산화성 분위기 중에서 실시할 수 있다. 소성 온도는, 1050 내지 1270℃이면 바람직하며, 1080 내지 1240℃이면 보다 바람직하다. 또한, 소성 시간(소성 온도로 보지하는 시간)은, 0.5 내지 3시간 정도이면 바람직하다.
- [0108] 또한, 상기한 바와 같은 습식 성형으로 성형체를 수득한 경우, 이 성형체를 충분히 건조시키지 않은 채 소성을 실시함으로써 급격하게 가열하면, 분산매 등의 휘발이 격렬하게 일어나 성형체에 균열이 발생할 가능성이 있다.

그래서, 이러한 문제를 회피하는 관점에서, 상기의 소결 온도까지 도달시키기 전에, 예를 들면 실온에서부터 100℃ 정도까지, 0.5℃/분 정도의 느린 승온 속도로 가열하여 성형체를 충분히 건조시킴으로써, 균열의 발생을 억제하는 것이 바람직하다. 또한, 계면활성제(분산제) 등을 첨가한 경우에는, 예를 들면, 100 내지 500℃ 정도의 온도 범위에 있어서, 2.5℃/분 정도의 승온 속도로 가열을 실시함으로써, 이들을 충분히 제거(탈지 처리)하는 것이 바람직하다. 또한, 이러한 처리는, 소성 공정 처음에 실시해도 되고, 소성 공정보다도 앞에 별도로 실시해 두어도 좋다.

[0109] 이상, 페라이트 소결 자석의 적합한 제조 방법에 관해서 설명하였지만, 적어도 본 발명의 페라이트 자성 재료를 사용하는 한, 제조 방법은 상기에는 한정되지 않으며, 조건 등은 적절히 변경할 수 있다.

[0110] 또한, 자석으로서, 페라이트 소결 자석이 아니라, 본드 자석을 제조하는 경우에는, 예를 들면, 상기한 분쇄 공정까지를 실시한 후, 수득된 분쇄물과 바인더를 혼합하고, 이것을 자장 중에서 성형함으로써, 본 발명의 페라이트 자성 재료의 분말을 함유하는 본드 자석을 수득할 수 있다.

[0111] 실시예

[0112] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것이 아니다.

[0113] [실험예 1](페라이트 소결 자석의 제조)

[0114] 우선, 페라이트 자성 재료의 주 조성의 원료로서, 산화철(Fe_2O_3), 탄산칼슘($CaCO_3$), 탄산스트론튬($SrCO_3$), 산화코발트(Co_3O_4), 탄산바륨($BaCO_3$) 및 수산화란탄($La(OH)_3$)을 준비하고, 이들 원료를, 소성 후의 주 조성이 이하의 조성식이 되도록 칭량하였다. 또한, Si 성분으로서 산화규소(SiO_2)를, 주 조성에 대해 0.69질량%가 되도록 준비하였다.

[0115] 주 조성의 조성식: $Ca_{1-w-x-y}La_nSr_xBa_yFe_2Co_mO_{19}$

[0116] 실험예 1에서는, 표 1에 기재하는 대로 주 조성의 원자 비율이 각각 상이한 페라이트 자성 재료가 수득되도록, 복수의 조합으로 원료를 준비하였다. 이 실험예 1은, 특히 $Ca(1-w-x-y=0.0333$ 내지 $0.6007)$ 및 $Sr(x=0.0003$ 내지 $0.5700)$ 의 원자 비율을 크게 변화시켜 샘플 1-1 내지 1-9의 각종 페라이트 소결 자석을 제조한 것이다.

[0117] 이하, 상기의 원료를 사용한 페라이트 소결 자석의 제조 방법에 관해서 설명한다. 상기 칭량 후의 원료 중, 주 조성의 원료를, 습식 아트라이트에서 10분 동안 혼합, 분쇄하여 슬러리를 수득하였다(배합 공정). 이 슬러리를 건조시킨 후, 대기중, 1250℃에서 2시간 동안 보지하는 가소를 실시하였다(가소 공정).

[0118] 수득된 가소 분말을, 소형 로드 진동밀로 10분 동안 조분쇄하였다. 이 조분쇄체에, 상기에서 칭량한 산화규소(SiO_2), 및 조분쇄체에 대해 1.90질량%가 되는 탄산칼슘($CaCO_3$), 0.45질량%가 되는 소르비톨을 각각 첨가하였다. 이 혼합물을, 습식 볼밀을 사용하여 33시간 동안 미분쇄하여 슬러리를 수득하였다(이상, 분쇄 공정).

[0119] 미분쇄 후에 수득된 슬러리를, 고형분 농도가 73 내지 75%가 되도록 조정하여 습식 성형용 슬러리로 하였다. 이 습식 성형용 슬러리를, 습식 자장 성형기를 사용하여 796kA/m(10kOe)의 인가 자장 중에서 성형하고, 직경 30mm×두께 15mm의 원주상을 갖는 성형체를 수득하였다(성형 공정). 수득된 성형체는, 대기중, 실온에서 충분히 건조시키고, 이어서 대기중, 1200℃에서 1시간 동안 보지하는 소성을 실시하고, 이것에 의해 페라이트 소결 자석을 수득하였다(소성 공정).

[0120] (페라이트 소결 자석의 평가)

[0121] 실험예 1에서 수득된 각 페라이트 소결 자석의 원주의 상하면을 가공한 후, 최대 인가 자장 755kA/m(12kOe)의 B-H 트레이서를 사용하여 이들의 Br(mT) 및 HcJ(kA/m)를 구하는 동시에, Br의 90%가 될 때의 외부 자계 강도(Hk)를 측정하고, 이것에 기초하여 Hk/HcJ(%)를 구하였다.

[0122] 수득된 결과를 정리하여 표 1에 기재한다.

표 1

샘플	주조성의 원자 비율						자기 특성		
	Fe z	Co m	Sr x	Ca 1-w-x-y	La w	Ba y	Br (mT)	HcJ (kA/m)	Hk/HcJ (%)
1-1	9.25	0.25	0.0003	0.6007	0.3982	0.0008	463.5	259.1	39.0
1-2	9.25	0.25	0.1011	0.5006	0.3976	0.0008	468.3	388.6	87.0
1-3	9.25	0.25	0.1287	0.4729	0.3976	0.0008	469.9	385.6	89.0
1-4	9.25	0.25	0.1500	0.4535	0.3958	0.0008	466.9	401.0	87.9
1-5	9.25	0.25	0.1565	0.4476	0.3952	0.0008	468.4	354.3	87.0
1-6	9.25	0.25	0.1981	0.4062	0.3949	0.0008	463.5	377.2	87.3
1-7	9.25	0.25	0.3731	0.2288	0.3973	0.0008	465.4	357.6	89.2
1-8	9.25	0.25	0.4545	0.1487	0.3959	0.0008	461.4	300.0	91.0
1-9	9.25	0.25	0.5700	0.0333	0.3959	0.0008	460.0	207.8	96.2

[0123]

[0124]

표 1로부터, Sr의 비율(x)이, 0.0003을 초과 0.4545 미만이며, Ca의 비율(1-w-x-y)이, 0.1487을 초과, 0.6007 미만이면, Br 및 HcJ를 양호하게 유지하면서, 높은 Hk/HcJ가 수득되는 것이 판명되었다.

[0125]

[실험예 2](페라이트 소결 자석의 제조)

[0126]

실험예 2에서는, 표 2에 기재하는 바와 같이 주 조성의 원자 비율이 각각 상이한 페라이트 자성 재료가 수득되도록, 복수의 조합의 원료를 준비한 것 이외에는, 실시예 1과 같이 하여 페라이트 소결 자석을 제조하였다. 이 실험예 2는, 특히 La(w=0.1801 내지 0.6621)의 원자 비율을 크게 변화시키고, 이것에 따라 La/Co(w/m=0.72 내지 2.65)가 변화되도록 하여 샘플 2-1 내지 2-9의 각종 페라이트 소결 자석을 제조한 것이다.

[0127]

(페라이트 소결 자석의 평가)

[0128]

실험예 2에서 수득된 각 페라이트 소결 자석을 사용하고, 실험예 1과 같이 하여 이들의 Br(mT), HcJ(kA/m) 및 Hk/HcJ(%)를 구하였다. 수득된 결과를 표 2에 기재한다.

표 2

샘플	주조성의 원자 비율						자기특성			
	La/Co w/m	Fe z	Co m	Sr x	Ca 1-w-x-y	La w	Ba y	Br (mT)	HcJ (kA/m)	Hk/HcJ (%)
2-1	0.72	9.25	0.25	0.1034	0.7157	0.1801	0.0008	414.6	274.0	89.2
2-2	1.05	9.25	0.25	0.1028	0.6341	0.2623	0.0008	460.1	358.0	85.6
2-3	1.40	9.25	0.25	0.1040	0.5458	0.3494	0.0008	464.8	385.5	86.0
2-4	1.58	9.25	0.25	0.1011	0.5033	0.3949	0.0008	467.2	377.2	87.0
2-5	1.77	9.25	0.25	0.1017	0.4561	0.4414	0.0008	468.3	388.6	86.4
2-6	1.96	9.25	0.25	0.1040	0.4062	0.4890	0.0008	468.3	358.0	85.3
2-7	2.20	9.25	0.25	0.1034	0.3461	0.5497	0.0008	463.2	346.0	84.1
2-8	2.41	9.25	0.25	0.1042	0.2934	0.6016	0.0008	462.0	322.0	90.0
2-9	2.65	9.25	0.25	0.1012	0.2359	0.6621	0.0008	428.0	234.4	73.6

[0129]

[0130]

표 2로부터, La의 비율(w)이, 0.1801을 초과 0.6621 미만이며, La/Co(w/m)가, 0.72를 초과, 2.65 미만이면, Br 및 HcJ를 양호하게 유지하면서, 높은 Hk/HcJ가 수득되는 것이 판명되었다.

[0131]

[실험예 3](페라이트 소결 자석의 제조)

[0132]

실험예 3에서는, 표 3에 기재하는 바와 같이 주 조성의 원자 비율이 각각 상이한 페라이트 자성 재료가 수득되도록, 복수의 조합의 원료를 준비한 것 이외에는, 실시예 1과 같이 하여 페라이트 소결 자석을 제조하였다. 이 실험예 3은, 특히 Fe(z=7.80 내지 12.10)의 원자 비율을 크게 변화시켜 샘플 3-1 내지 3-10의 각종 페라이트 소결 자석을 제조한 것이다.

[0133]

(페라이트 소결 자석의 평가)

[0134]

[0135] 실험예 3에서 수득된 각 페라이트 소결 자석을 사용하고, 실험예 1과 같이 하여 이들의 Br(mT), HcJ(kA/m) 및 Hk/HcJ(%)를 구하였다. 수득된 결과를 표 3에 기재한다.

표 3

샘플	주조성의 원자 비율						자기특성		
	Fe z	Co m	Sr x	Ca 1-w-x-y	La w	Ba y	Br (mT)	HcJ (kA/m)	Hk/HcJ (%)
3-1	7.80	0.21	0.1471	0.4570	0.3951	0.0008	441.6	340.0	89.6
3-2	8.62	0.23	0.1505	0.4526	0.3961	0.0008	461.6	371.3	89.6
3-3	9.01	0.24	0.1500	0.4540	0.3952	0.0008	466.8	374.1	88.8
3-4	9.25	0.25	0.1500	0.4535	0.3958	0.0008	466.9	401.0	87.9
3-5	9.45	0.26	0.1504	0.4540	0.3948	0.0008	467.0	401.0	86.0
3-6	9.71	0.26	0.1505	0.4523	0.3964	0.0008	467.8	369.7	86.0
3-7	9.97	0.27	0.1508	0.4531	0.3953	0.0008	459.0	345.6	87.0
3-8	10.40	0.28	0.1523	0.4550	0.3919	0.0008	462.5	340.1	86.5
3-9	11.40	0.29	0.1496	0.4541	0.3955	0.0008	462.5	282.1	83.7
3-10	12.10	0.32	0.1504	0.4541	0.3947	0.0008	458.0	221.0	87.0

[0136]

[0137] 표 3으로부터, Fe의 비율(z)이, 7.80을 초과 11.40 미만이면, Br 및 HcJ를 양호하게 유지하면서, 높은 Hk/HcJ가 수득되는 것이 판명되었다.

[0138] [실험예 4](페라이트 소결 자석의 제조)

[0139] 실험예 4에서는, 표 4에 기재하는 바와 같이 주 조성의 원자 비율이 각각 상이한 페라이트 자성 재료가 수득되도록, 복수의 조합의 원료를 준비한 것 이외에는, 실시예 1과 같이 하여 페라이트 소결 자석을 제조하였다. 이 실험예 4는, 특히 Co(m=0.00 내지 0.70)의 원자 비율을 크게 변화시키고, 이것에 따라 Co/Fe(m/z=0.000 내지 0.076) 및 La/Co(w/m=0.564 내지 3.589)가 변화되도록 하여 샘플 4-1 내지 4-7의 각종 페라이트 소결 자석을 제조한 것이다.

[0140] (페라이트 소결 자석의 평가)

[0141] 실험예 4에서 수득된 각 페라이트 소결 자석을 사용하고, 실험예 1과 같이 하여 이들의 Br(mT), HcJ(kA/m) 및 Hk/HcJ(%)를 구하였다. 수득된 결과를 표 4에 기재한다.

표 4

샘플	주조성의 원자 비율							자기특성			
	w/m	m/z	Fe z	Co m	Sr x	Ca 1-w-x-y	La w	Ba y	Br (mT)	HcJ (kA/m)	Hk/HcJ (%)
4-1	-	0.000	9.25	0.00	0.1494	0.4543	0.3955	0.0008	223.0	243.0	95.0
4-2	3.589	0.012	9.25	0.11	0.1516	0.4528	0.3948	0.0008	447.0	378.0	93.0
4-3	1.979	0.022	9.25	0.20	0.1492	0.4543	0.3958	0.0008	463.0	393.0	90.0
4-4	1.586	0.027	9.25	0.25	0.1500	0.4535	0.3958	0.0008	466.9	401.0	87.9
4-5	1.066	0.040	9.25	0.37	0.1537	0.4510	0.3945	0.0008	460.0	410.0	87.9
4-6	0.659	0.065	9.25	0.60	0.1511	0.4530	0.3951	0.0008	430.0	372.0	85.1
4-7	0.564	0.076	9.25	0.70	0.1493	0.4551	0.3948	0.0008	417.0	267.0	76.0

[0142]

[0143] 표 4로부터, Co/Fe(m/z)가 0.012를 초과, 0.065 미만이며, La/Co(w/m)가 0.659를 초과, 3.589 미만이면, Br 및 HcJ를 양호하게 유지하면서, 높은 Hk/HcJ가 수득되는 것이 판명되었다.

[0144] [실험예 5](페라이트 소결 자석의 제조)

[0145] 실험예 5에서는, 표 5에 기재하는 바와 같이 주 조성의 원자 비율이 각각 상이한 페라이트 자성 재료가 수득되도록, 복수의 조합의 원료를 준비한 것 이외에는, 실시예 1과 같이 하여 페라이트 소결 자석을 제조하였다. 이 실험예 5는, 특히 Ba(y=0.0002 내지 0.0150)의 원자 비율을 크게 변화시켜 샘플 5-1 내지 5-11의 각종 페라이트 소결 자석을 제조한 것이다.

[0146] (페라이트 소결 자석의 평가)

[0147] 실험예 5에서 수득된 각 페라이트 소결 자석을 사용하여 실험예 1과 같이 하여 이들의 Br(mT), HcJ(kA/m) 및 Hk/HcJ(%)를 구하였다.

[0148] 또한, 각 페라이트 소결 자석에 관해서, 이들 제조시의 소성시에 있어서의 성형체의 수축 비율을, 두께 (shh(%)=100-(소결체의 두께/성형체의 두께)×100), 및 직경(shφ(%)=100-(소결체의 직경/성형체의 직경)×100)을 각각 구하고, 이것에 기초하여 소결 전후의 축률비(shh/shφ: c축 방향/a축 방향)를 산출하였다. 수득된 결과를 정리하여 표 5에 기재한다.

표 5

샘플	주조성의 원자 비율						자기특성			소성시의 수축 비율		축률비
	Fe z	Co m	Sr x	Ca 1-w-x-y	La w	Ba y	Br (mT)	HcJ (kA/m)	Hk/HcJ (%)	shh (%)	shφ (%)	
5-1	9.25	0.25	0.1552	0.4533	0.3912	0.0002	464.2	391.8	84.2	26.97	12.72	2.12
5-2	9.25	0.25	0.1553	0.4529	0.3912	0.0006	467.0	398.0	86.3	26.70	12.50	2.14
5-3	9.25	0.25	0.1500	0.4535	0.3958	0.0008	466.9	401.0	87.9	26.98	12.55	2.15
5-4	9.25	0.25	0.1536	0.4508	0.3945	0.0011	466.6	396.8	87.3	27.11	12.53	2.16
5-5	9.25	0.25	0.1541	0.4505	0.3937	0.0017	467.1	397.7	86.1	27.40	12.70	2.16
5-6	9.25	0.25	0.1538	0.4511	0.3924	0.0027	465.1	399.5	86.5	26.91	12.44	2.16
5-7	9.25	0.25	0.1504	0.4519	0.3932	0.0045	464.1	399.4	87.1	27.12	12.30	2.21
5-8	9.25	0.25	0.1488	0.4512	0.3937	0.0063	464.3	400.8	87.4	27.00	12.28	2.20
5-9	9.25	0.25	0.1447	0.4519	0.3923	0.0110	464.6	387.0	84.4	27.15	12.23	2.22
5-10	9.25	0.25	0.1415	0.4511	0.3912	0.0150	457.5	366.3	83.7	27.34	12.17	2.25
5-11	9.25	0.25	0.0048	0.5936	0.3915	0.0101	452.0	354.0	72.1	26.99	12.67	2.13

[0149]

[0150] 표 5로부터, Ba의 비율(y)이, 0.0002를 초과, 0.0110 미만이면, Br 및 HcJ를 양호하게 유지하면서, 높은 Hk/HcJ가 수득되는 것 이외에, 높은 축률비가 수득되는 것이 판명되었다. 또한, Sr의 비율(x)이, Ba의 비율(y)보다도 작은 샘플 5-11은, 특히 Br이나 Hk/HcJ의 점에서 불충분하며, 또한 y<x의 조건을 충족시키는 다른 샘플에 비해 축률비가 작은 것이 확인되었다.

[0151] [실험예 6](페라이트 소결 자석의 제조)

[0152] 실험예 6에서는, 표 6에 기재하는 대로, 페라이트 소결 자석을 구성하는 페라이트 자성 재료의 구성 원소의 비율(몰%)이 각각 상이하도록, 복수의 조합의 원료를 준비한 것 이외에는, 실시예 1과 같이 하여 페라이트 소결 자석을 제조하였다. 각 구성 원소의 비율(몰%)은, 각 원소의 각각 표 6에 기재하는 산화물로 환산했을 때의 함유량을, 전체를 100%로 하여 규격화한 값이다. 이 실험예 6은, 특히 Si 성분(SiO₂)의 함유량을 크게 변화시키고, 이것에 따라 「[(Ca+R+Sr+Ba)-(Fe+M)/12]/Si」의 값이 변화되도록 하여, 샘플 6-1 내지 6-5의 각종 페라이트 소결 자석을 제조한 것이다.

[0153] (페라이트 소결 자석의 평가)

[0154] 실험예 6에서 수득된 각 페라이트 소결 자석을 사용하고, 실험예 1과 같이 하여 이들의 Br(mT), HcJ(kA/m) 및 Hk/HcJ(%)를 구하였다. 수득된 결과를 표 6에 기재한다.

표 6

샘플	페라이트 자성 재료의 조성(몰%)														자기 특성	
	Fe ₂ O ₃	SrO	BaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MnO	ZnO	Cr ₂ O ₃	La ₂ O ₃	CoO	CuO	(SrLaCaBa-(FeCoZnMn)/12)/Si	Br (mT)	HcJ (kA/m)	Hk/HcJ (%)
6-1	78.739	2.505	0.014	0.015	2.474	7.780	0.768	0.006	0.055	3.397	4.230	0.017	1.43	443.0	370.0	87.0
6-2	79.137	2.517	0.013	0.015	1.988	7.817	0.771	0.006	0.056	3.413	4.250	0.017	1.79	462.4	394.4	85.8
6-3	79.432	2.526	0.014	0.015	1.621	7.846	0.774	0.006	0.056	3.426	4.266	0.017	2.20	468.7	379.8	86.0
6-4	79.528	2.530	0.014	0.015	1.499	7.857	0.776	0.006	0.056	3.431	4.272	0.017	2.39	470.8	366.0	85.9
6-5	79.931	2.542	0.014	0.015	1.004	7.895	0.779	0.006	0.056	3.448	4.293	0.017	3.58	472.0	281.5	70.4

[0155]

[0156] 표 6에 기재하는 바와 같이, [(Ca+R+Sr+Ba)-(Fe+M)/12]/Si가, 1.43을 초과, 3.58 미만이면, Br 및 HcJ를 양호하게 유지하면서, 높은 Hk/HcJ가 수득되는 것이 판명되었다.

[0157] [실험예 7](축률비의 측정)

[0158] 우선, 주 조성에 있어서의 Ba의 원자 비율(y)이, 0.0002 및 0.0045가 되도록 한 것 이외에는, 실시예 1과 같이 하여 원주상의 페라이트 소결 자석을 제작하였다. 이들에 관해서, 소성시에 있어서의 성형체의 수축 비율을, 두께(shh(%))=100-(소결체의 두께/성형체의 두께)×100, 및 직경(shφ(%))=100-(소결체의 직경/성형체의 직경)×100을 각각 구하고, 이것에 기초하여 소결 전후의 축률비(shh/shφ: c축 방향/a축 방향)를 산출하였다.

[0159] (아크 세그먼트형 페라이트 소결 자석의 제작)

[0160] 이것과 함께, 이들과 같은 페라이트 자성 재료로 이루어지는, 도 1에 도시하는 아크 세그먼트형의 페라이트 소결 자석을 각각 제작하였다. 구체적으로는, 각 습식 성형용 슬러리를 수득한 후, 아크 세그먼트 형상이 수득되

도록 성형 공정을 실시한 것 이외에는, 실험예 1과 같이 하여, 페라이트 소결 자석을 획득하였다.

[0161] 실험예 7에서는, 상기한 2종류의 페라이트 자성 재료 중 어느 한쪽을 사용하는 경우에도, 표 7에 기재하는 바와 같은 동일한 소결체 치수가 획득되도록, 성형체 치수를 각각 조정하였다. 각각의 페라이트 자성 재료를 사용하여 동일한 소결체 치수를 획득하기 위해서 필요했던 성형체 치수에 관해서, 표 7에 기재한다. 표 7 중의 OR, IR, 폭 및 길이의 각 치수는, 각각 도 2에 도시한 부분의 치수이다. 또한, 표 7 중, shh(%), shΦ 및 shh/shΦ는, 각각 대응하는 페라이트 자성 재료로 이루어진 원주상의 페라이트 소결 자석으로 측정했을 때의 값이다.

표 7

각 부위의 치수	소결체 치수	y 0.0002 shh/shΦ 2.12		y 0.0045 shh/shΦ 2.21	
		shΦ(%)	shh(%)	shΦ(%)	shh(%)
		12.7	27.0	12.3	27.1
성형체 치수					
OR (mm)	43.29	59.27		59.40	
IR (mm)	34.47	47.20		47.30	
폭 (mm)	22.02	25.32		25.20	
길이 (mm)	26.49	30.35		30.20	
중심각 (°)	29.5	24.7		24.5	

[0162]

[0163] 표 7에 기재하는 바와 같이, 동치수의 소결체를 형성하는 경우, Ba의 원자 비율이 높은, 즉, A사이트로의 Ba의 치환량이 크면, 축률비를 크게 할 수 있고, 소정의 중심각을 갖는 페라이트 소결 자석을 획득하기 위해서, 중심각이 보다 작은 성형체를 사용할 수 있는 것이 확인되었다.

[0164] [실험예 8]

[0165] 목적으로 하는 소결체의 치수를 표 8에 기재하는 바와 같이 바꾼 것 이외에는, 실험예 7과 같이 2종류의 페라이트 자성 재료로 이루어진 페라이트 소결 자석을 제조하고, 이 때, 동일한 소결체 치수를 획득하기 위해서 필요해진 각각의 성형체 치수를 구하였다. 획득된 결과를 표 8에 기재한다.

표 8

각 부위의 치수	소결체 치수	y 0.0002 shh/shΦ 2.12		y 0.0045 shh/shΦ 2.21	
		shΦ(%)	shh(%)	shΦ(%)	shh(%)
		12.7	27.0	12.3	27.1
성형체 치수					
OR (mm)	45.29	62.02		62.15	
IR (mm)	34.51	47.25		47.35	
폭 (mm)	43.54	50.52		50.30	
길이 (mm)	43.85	50.24		50.00	
중심각 (°)	57.5	48.1		47.7	

[0166]

[0167] 표 8에 기재하는 바와 같이, 동치수의 소결체를 형성하는 경우, Ba의 치환량이 큰 페라이트 자성 재료 쪽이, 중심각이 작은 성형체를 사용할 수 있는 것이 확인되었다.

[0168] [실험예 9]

[0169] 목적으로 하는 소결체의 치수를 표 9에 기재하는 바와 같이 바꾼 것 이외에는, 실험예 7과 같이 2종류의 페라이트 자성 재료로 이루어진 페라이트 소결 자석을 제조하고, 이 때, 동일한 소결체 치수를 획득하기 위해서 필요해진 각각의 성형체 치수를 구하였다. 또한, 각 페라이트 자성 재료를 사용한 소결체의 제조를 각각 10000회 실시하고, 그 중 소결체에 균열이 발생한 회수를 세는 동시에, 성형 공정에 있어서, 습식 성형용 슬러리를 금형에 충전하는데 필요로 한 평균 시간을 구하였다. 획득된 결과를 표 9에 기재한다.

표 9

각 부위의 치수	소결체 치수	y 0.0002 shh/shΦ 2.12		y 0.0045 shh/shΦ 2.21	
		shΦ(%)	shh(%)	shΦ(%)	shh(%)
		12.7	27.0	12.3	27.1
성형체 치수					
OR (mm)	17.13	23.45		23.50	
IR (mm)	14.72	20.16		20.20	
폭 (mm)	31.09	38.20		38.10	
길이 (mm)	27.98	32.05		31.90	
중심각 (°)	130.4	109.1		108.3	
균열 및 충전 시간의 평가					
균열 (개)		101/10000		89/10000	
충전 시간 (sec)		5.2		5.1	

[0170]

[0171]

표 9에 기재하는 바와 같이, 동치수의 소결체를 형성하는 경우, Ba의 치환량이 큰 페라이트 자성 재료 쪽이, 중심각이 작은 성형체를 사용할 수 있는 것이 확인되었다. 또한, Ba의 치환량이 큰 페라이트 자성 재료 쪽이, 중심각이 큰 소결체를 제조할 때의 균열을 저감시킬 수 있고, 또한 성형시의 충전 시간도 짧게 할 수 있는 것이 판명되었다.

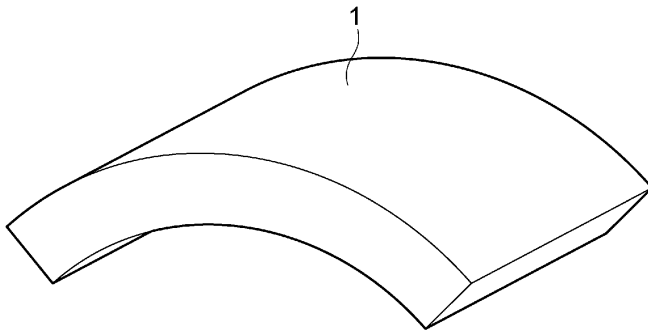
부호의 설명

[0172]

1...자석

도면

도면1



도면2

