

(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
2017年9月28日(28.09.2017)



(10) 国際公開番号

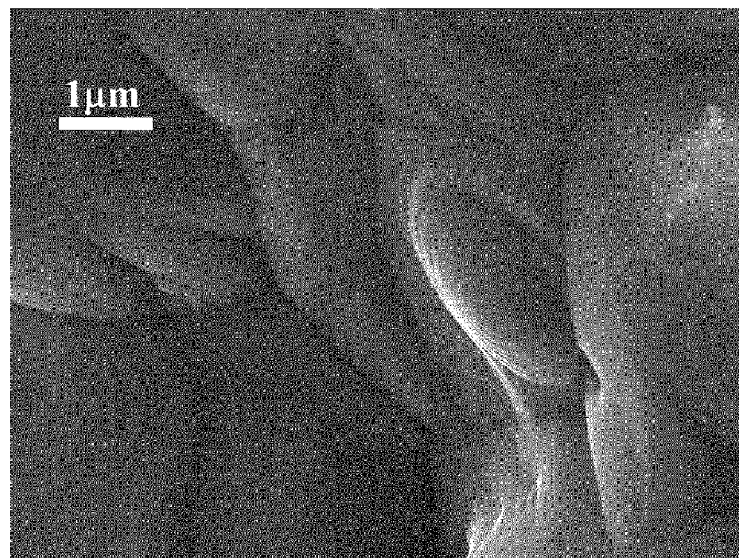
WO 2017/164376 A1

- (51) 国際特許分類:
H01F 1/147 (2006.01) C22C 38/04 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) H01F 1/20 (2006.01)
B22F 3/24 (2006.01) H01F 1/22 (2006.01)
C22C 22/00 (2006.01) H01F 1/33 (2006.01)
C22C 33/02 (2006.01) H01F 1/34 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/012035
- (22) 国際出願日: 2017年3月24日(24.03.2017)
- (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 2016-062656 2016年3月25日(25.03.2016) JP
特願 2016-133884 2016年7月6日(06.07.2016) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所
(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 今岡 伸嘉 (IMAOKA Nobuyoshi); 〒4638560 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98 国立研究開発法人産業技術総合研究所 中部センター内 Aichi (JP). 尾崎 公洋 (OZAKI Kimihiro); 〒4638560 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98 国立研究開発法人産業技術総合研究所 中部センター内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人浅村特許事務所 (ASAMURA PATENT OFFICE, P.C.); 〒1408776 東京都品川区東品川2丁目2番24号 天王洲セントラルタワー Tokyo (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE,

[続葉有]

(54) Title: MAGNETIC MATERIAL AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 磁性材料とその製造法



(57) Abstract: Provided is a new magnetic material with high magnetic stability, as well as a manufacturing method therefor, said magnetic material having a higher saturation magnetization than ferrite-based magnetic materials, and having a higher electrical resistivity than existing metal-based magnetic materials, thus solving problems such as that of eddy current loss. Mn-ferrite nanoparticles obtained through wet synthesis are reduced within hydrogen, and grains are allowed to grow while simultaneously using a phase separation phenomenon due to a disproportionation reaction to produce a magnetic material powder in which an α -(Fe, Mn) phase and a Mn-enriched phase are nano-dispersed. This powder is then sintered to produce a solid magnetic material.

(57) 要約: フェライト系磁性材料よりも高い飽和磁化を有し、既存の金属系磁性材料よりも電気抵抗率が高いために渦電流損失などの問題点を解決する、磁気安定性の高い新しい磁性材料とその製造方法を提供する。湿式合成で得たMn-フェライトナノ粒子を水素中で還元して、粒成長させると同時に、不均化反応による相分離現象を利用して α -(Fe, Mn)相とMn富化相をナノ分散させた磁性材料粉体とする。さらに、この粉体を焼結して固形磁性材料とする。

WO 2017/164376 A1



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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 磁性材料とその製造法

技術分野

[0001] 本発明は、軟磁性材料または半硬磁性材料とその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 地球温暖化や資源枯渇など地球環境問題が深刻化し、各種電子や電気機器の省エネルギー、省資源に対する社会的要請が日増しに高まっている。中でも、モータを初めとする駆動部や変圧器のトランスなどで使用される軟磁性材料のさらなる高性能化が求められている。また、各種情報通信機器の小型多機能化、演算処理速度の高速化、記録容量の高密度化、さらにインフラなどの環境衛生保全や複雑化の一途をたどる物流システムや多様化するセキュリティ強化に関する諸問題を解決するため、各種素子やセンサーやシステムに利用される各種軟磁性材料や半硬磁性材料の電磁気特性、信頼性、そして感度向上が求められている。

[0003] 電気自動車、燃料電池自動車、ハイブリット自動車などの高回転（以下、400rpmを超える回転数を言う）で駆動する大型モータを搭載した次世代自動車の需要は、これら環境やエネルギー問題に対する時代の要請に答えていくために、今後もさらに期待される。中でも、モータに使用されるステータ向けの軟磁性材料の高性能化、低コスト化は大きな重要課題の一つである。

[0004] これらの用途に用いられる既存の軟磁性材料は、金属系磁性材料と酸化物系磁性材料の2種類に大別される。

[0005] 前者の金属系磁性材料には、電磁鋼の代表格であるSi含有の結晶性材料である珪素鋼（Fe-Si）、さらにAlを含有させた金属間化合物であるセンダスト（Fe-Al-Si）、C含有量0.3質量%以下の低炭素量で低不純物量の純鉄である電磁軟鉄（Fe）、Fe-Niを主成分とするパーマロイ、メトグラス（Fe-Si-B）を初めとするアモルファス合金、さ

らにそのアモルファス合金に適切な熱処理を加えて微結晶を析出させたナノ結晶－アモルファスの相分離型であるファインメットなどのナノ結晶軟磁性材料群（その代表的組成としては $\text{Fe}-\text{Cu}-\text{Nb}-\text{Si}-\text{B}$ 、 $\text{Fe}-\text{Si}-\text{B}-\text{P}-\text{Cu}$ など）がある。ここで言う「ナノ」とは、 1 nm 以上 $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満の大きさのことである。ナノ結晶軟磁性材料以外の磁性材料では、できるだけ均一な組成として磁壁の移動を容易にすることが、保磁力の低減及び鉄損の低下には重要になる。なお、ナノ結晶軟磁性材料は、結晶相と非結晶相、 Cu 富化相などを含む不均一な系となっており、磁化反転は主に磁化回転によるものと考えられる。

[0006] 後者の酸化物系磁性材料の例としては、 $\text{Mn}-\text{Zn}$ フェライトや $\text{Ni}-\text{Zn}$ フェライトなどのフェライト系磁性材料が挙げられる。

[0007] 珪素鋼は、高性能軟磁性材料用途において、現在までに最も普及している軟磁性材料であり、飽和磁化は $1.6\sim 2.0\text{ T}$ 、保磁力は $3\sim 130\text{ A/m}$ の高磁化低保磁力の磁性材料である。この材料は、 Fe に Si を4質量％程度まで添加したもので、 Fe に備わる大きな磁化をあまり損なわないで、結晶磁気異方性と飽和磁歪定数を低下させ、保磁力を低減させたものである。この材料を高性能化するためには、適切に組成管理された材料を熱間や冷間の圧延と焼鈍を適宜組み合わせることにより、結晶粒径を大きくしながら、磁壁の移動を妨げる異物を除去することが必要である。結晶粒の配向方向がランダムである無配向性鋼板のほか、保磁力をさらに低下させる材料として、容易磁化方向である $\text{Fe}-\text{Si}$ の (100) 方向が圧延方向に高度に配向した方向性鋼板も広く使用されている。

[0008] この材料は、圧延材であるため概ね 0.5 mm 未満の厚みであり、また均質な金属材料であるため概ね $0.5\text{ }\mu\Omega\text{ m}$ と電気抵抗が低く、通常、それぞれの珪素鋼板表面を絶縁膜で覆い、型で打ち抜いて、積層や溶接により、次世代自動車向けなどの高回転用途で生じる渦電流損失を抑えながら、厚みを持たせて大型機器に応用されている。従って、打ち抜きや積層にかかる工程費や磁気特性劣化が大きな問題点となっている。

[0009] Fe-Cu-Nb-Si-Bを初めとするナノ結晶軟磁性体は、一旦急冷することでアモルファスとなった合金を結晶化温度よりも高温で熱処理をすることにより、10 nm程度の結晶粒をアモルファス中に析出させて、アモルファスの粒界相を有したランダムな配向をしたナノ結晶型の組織を持つ軟磁性材料である。この材料の保磁力は、0.6~6 A/mと極めて低く、飽和磁化が1.2~1.7 Tとアモルファス材料より高いため、現在市場が広がっている。この材料は1988年に開発された比較的新しい材料であり、その磁気特性発現の原理は、結晶粒径を強磁性交換長（交換結合長ともいう）より小さくすることと、ランダム配向した主相の強磁性相がアモルファス界面相を通じて強磁性結合をすることにより、結晶磁気異方性の平均化がなされて低保磁力となるものである。この機構をランダム磁気異方性モデル、或いはランダム異方性モデルという（例えば、非特許文献1を参照）。

[0010] しかしこの材料は、まず液体超急冷法により薄帯を作製してから製造されるので、その製品厚みは0.02~0.025 mm程度であって、絶縁や、切断や、整列や、積層や、溶接や、焼鈍の工程が珪素鋼よりも煩雑なうえ、加工性、熱安定性などの問題を抱えている。更に、電気抵抗率も $1.2 \mu\Omega$ mと小さく、他の圧延材や薄帯同様の渦電流損失の問題点が指摘されている。

[0011] これを打破するために、SPS（放電プラズマ焼結）法を用いて、上記薄帯状のナノ結晶軟磁性材料を粉砕し、バルク成形材料を作製した試みが成されているが（例えば、非特許文献2を参照）、保磁力が300 A/m、飽和磁化が1 Tと20 μ m薄帯に比べて磁気特性が大きく劣化している。現在のところ、0.5 mmより厚い製品の作製には、積層する方法以外に良い方法がない。

[0012] 既存の軟磁性材料において、高回転用途で、最も渦電流損の問題がないのがフェライト系酸化物材料である。この材料の電気抵抗率は、 $10^6 \sim 10^{12} \mu\Omega$ mであり、また、焼結により容易に0.5 mm以上にバルク化でき、渦電流損のない成形体にできるので、高回転や高周波用途にふさわしい材料で

ある。また、酸化物なので錆びることもなく、磁気特性の安定性にも優れる。但し、この材料の保磁力は $2 \sim 160 \text{ A/m}$ と比較的高く、特に飽和磁化が $0.3 \sim 0.5 \text{ T}$ と小さいために、例えば次世代自動車用高性能高回転モータ向けには適さない。

[0013] 総じて、珪素鋼などの金属系の軟磁性材料は圧延材などであって厚みが薄いため積層して使用されるが、電気抵抗が低く、高回転の高性能モータ向けには渦電流損が生じる問題があり、それを解決し得る積層を行う必要がある。そのため、工程は煩雑になり、積層前の絶縁処理が必須で、さらに打ち抜きなどによる磁気特性劣化や、工程費にかかるコスト高が大きな問題になっている。一方、フェライトなどの酸化物系の軟磁性材料は、電気抵抗が大きく渦電流損失の問題はないが、飽和磁化が 0.5 T 以下と小さいために、次世代自動車用高性能モータ向けには適さない。一方、耐酸化性の観点から例えば、金属系の軟磁性材料よりも酸化物系の軟磁性材料の方が、安定性が高く優位性がある。

[0014] 永久磁石を利用した次世代自動車用高性能モータ向けに多く生産されている珪素鋼の無配向電磁鋼板について、そのモータに使用しうる厚みの上限を以下に見積もる。まず、周波数 f の交流磁界が材料に印加されている場合、その強さが $1/e$ となる表皮深さ s は下記の関係式 (1) の通りである。

[数1]

$$s = \sqrt{\frac{\rho}{\pi \mu \mu_0 f}} \quad (1)$$

[0015] 珪素鋼である無配向電磁鋼板の場合、代表的な数値として電気抵抗率 $\rho = 5 \times 10^{-7} [\Omega \text{ m}]$ 、透磁率 $\mu \mu_0 = 9200 \times 4\pi \times 10^{-7} [\text{N/A}^2]$ を関係式 (1) に代入すると、次世代自動車用モータの極数が8極、最高速回転時が 10000 rpm 、即ち f が $667 [\text{Hz}]$ の時の表皮深さは、 0.14 mm となる。

材料の有効磁化を大きく低下させない条件は、材料の粒径を表皮深さの2

倍以下にすることである。従って、例えば、667 Hzで珪素鋼板を使用する場合は、板厚を約0.3 mmとしなければならないが、次世代自動車用モータの厚みは例えば9 cmに及ぶため、0.3 mm厚のような薄い珪素鋼板を使用する場合、約300枚をそれぞれ絶縁して積層しなければならないことになる。このような薄板を絶縁や、打抜や、整列や、溶接や、焼鈍する工程は煩雑でコスト高である。この積層する板厚をなるべく厚くするためには、材料の電気抵抗率を大きくすることが必要である。

[0016] 以上のように、電気抵抗が金属系の珪素鋼板などよりも高く、飽和磁化がフェライト系磁性材料より高い、両者の問題点を補う物性を有する軟磁性材料、即ち金属系磁性材料の高い飽和磁化と、酸化物系磁性材料のように渦電流損失が小さく積層やそれに関わる煩雑な工程を含まない、そして耐酸化性が高く磁気安定性のよい、双方の利点を併せ持つ軟磁性材料の出現が望まれていた。

先行技術文献

非特許文献

[0017] 非特許文献1: G. Herzer, IEEE Transactions on Magnetics, vol. 26, No. 5 (1990) pp. 1397-1402

非特許文献2: Y. Zhang, P. Sharma and A. Makino, AIP Advances, vol. 3, No. 6 (2013) 062118

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0018] 本発明は、 α -(Fe, Mn)相とMn富化相をナノ分散した磁性材料を用いることで、フェライト系磁性材料よりも高い飽和磁化を実現することが可能で、また、既存の金属系磁性材料よりも電気抵抗率が高いために前述の渦電流損失などの問題点を解決することが可能である、磁気安定性の高い新

しい磁性材料とその製造方法を提供することを目的とする。

[0019] また、本発明では、積層などの煩雑な工程を経ずとも、簡便な工程で厚みが0.5 mm以上、さらに1 mm以上、そして5 mm以上の成形体を製造することが可能で、同時に渦電流を低減させ得る粉体焼結磁性材料を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0020] 本発明者らは、従来の磁性材料では背反する特性、磁化が高いこと、かつ電気抵抗率が高くて前述の渦電流損失の問題点を解決できることの2点を同時に満足し、しかも積層工程などの煩雑な工程を要しない、金属系磁性材料と酸化物系磁性材料双方の利点を併せ持った電磁気特性の優れた磁性材料、加えて空気中でも磁気特性が安定した磁性材料を鋭意検討した。その結果、従来から使用されている均質な結晶性、非晶性材料、或いは非晶質の中に均質なナノ結晶が析出するナノ結晶軟磁性材料と全く異なる、マンガンフェライト（本発明では、「Mn-フェライト」とも記載する）の還元反応中の不均化により、2種以上の結晶相、或いは1種の結晶相及びアモルファス相を含む磁性材料を見出し、その組成および結晶構造、結晶粒径並びに粉体粒径を制御すること、及びその磁性材料の製造法を確立すること、さらにその磁性材料を積層せず固化する方法を確立することにより、本発明を成すに至った。

[0021] 上記の課題の解決のために、飽和磁化が0.3 T、本発明の磁性材料の密度は金属系に近い密度なので、Feの密度で計算すると、30 emu/gと同程度かそれより高く、電気抵抗率が $1.5 \mu\Omega\text{m}$ 以上を有する磁性材料が求められる。特に軟磁性材料に限ると、その飽和磁化は、好ましくは100 emu/g以上、さらに好ましくは150 emu/g以上が求められる。

[0022] 即ち、本発明は、以下の通りである。

(1) FeとMnを含むbcc構造の結晶を有する第1相と、Mnを含む相であって、その相に含まれるFeとMnの総和を100原子%とした場合のMnの含有量が、第1相に含まれるFeとMnの総和を100原子%とした

場合のMnの含有量よりも多い第2相とを含む、軟磁性又は半硬磁性の磁性材料。

(2) 磁性材料が軟磁性である、上記(1)に記載の磁性材料。

(3) 第1相が $\text{Fe}_{100-x}\text{Mn}_x$ (x は原子百分率で $0.001 \leq x \leq 33$)の組成式で表される組成を有する、上記(1)または(2)に記載の磁性材料。

(4) 第1相が $\text{Fe}_{100-x}(\text{Mn}_{100-y}\text{M}_y)_{x/100}$ (x 、 y は原子百分率で $0.001 \leq x \leq 33$ 、 $0.001 \leq y < 50$ 、 M はZr、Hf、Ti、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Ni、Co、Cu、Zn、Siのいずれか1種以上)の組成式で表される組成を有する、上記(1)～(3)のいずれか一つに記載の磁性材料。

(5) FeとMnを含むbcc構造の結晶を有する相を第2相として含み、その相に含まれるFeとMnの総和を100原子%とした場合のMnの含有量が、第1相に含まれるFeとMnの総和を100原子%とした場合のMnの含有量に対して2倍以上 10^5 倍の量以下及び／又は2原子%以上100原子%以下の量である、上記(1)～(4)のいずれか一つに記載の磁性材料。

(6) 第2相がMn-フェライト相を含む、上記(1)～(5)のいずれか一つに記載の磁性材料。

(7) 第2相がウスタイト相を含む、上記(1)～(6)のいずれか一つに記載の磁性材料。

(8) FeとMnを含むbcc構造の結晶を有する相の体積分率が磁性材料全体の5体積%以上である、上記(1)～(7)のいずれか一つに記載の磁性材料。

(9) 磁性材料全体の組成に対して、Feが20原子%以上99.998原子%以下、Mnが0.001原子%以上50原子%以下、Oが0.001原子%以上55原子%以下の範囲の組成を有する、上記(6)又は(7)に記載の磁性材料。

(10) 第1相若しくは第2相、或いは磁性材料全体の平均結晶粒径が1 nm以上10 μ m以下である、上記(1)～(9)のいずれか一つに記載の磁性材料。

(11) 少なくとも第1相が $\text{Fe}_{100-x}\text{Mn}_x$ (x は原子百分率で $0.001 \leq x \leq 1$)の組成式で表される組成のbcc相を有し、そのbcc相の結晶子サイズが1 nm以上100 nm未満である、上記(1)～(10)のいずれか一つに記載の磁性材料。

(12) 粉体の形態の磁性材料であって、軟磁性の磁性材料の場合には10 nm以上5 mm以下の平均粉体粒径を有し、半硬磁性の磁性材料の場合には10 nm以上10 μ m以下の平均粉体粒径を有する、上記(1)～(11)のいずれか一つに記載の磁性材料。

(13) 少なくとも第1相及び第2相が隣り合う相と強磁性結合している、上記(1)～(12)のいずれか一つに記載の磁性材料。

(14) 第1相と第2相が、直接、或いは金属相若しくは無機物相を介して連続的に結合し、磁性材料全体として塊状を成している状態である、上記(1)～(13)のいずれか一つに記載の磁性材料。

(15) 平均粉体粒径が1 nm以上1 μ m未満のマンガフェライト粉体を、水素ガスを含む還元性ガス中で、還元温度400℃以上1350℃以下にて還元することによって上記(12)に記載の磁性材料を製造する方法。

(16) 平均粉体粒径が1 nm以上1 μ m未満のマンガフェライト粉体を、水素ガスを含む還元性ガス中で還元し、不均化反応により第1相と第2相を生成させることによって、上記(1)～(13)のいずれか一つに記載の磁性材料を製造する方法。

(17) 上記(15)または(16)に記載の製造方法によって製造される磁性材料を焼結することによって、上記(14)に記載の磁性材料を製造する方法。

(18) 上記(15)に記載の製造方法における還元工程後に、或いは上記(16)に記載の製造方法における還元工程後若しくは生成工程後に、或い

は上記（１７）に記載の製造方法における焼結工程後に、最低１回の焼鈍を行う、軟磁性又は半硬磁性の磁性材料の製造方法。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、飽和磁化が高く、渦電流損失の小さな磁性材料、特に高回転モータなどにも好適に利用される軟磁性材料、さらに耐酸化性の高い各種軟磁性材料及び半硬磁性材料を提供することができる。

本発明によれば、フェライトのように粉体材料の形態で使えるので、焼結などにより容易にバルク化でき、そのため、既存の薄板である金属系軟磁性材料を使用することによる積層などの煩雑な工程やそれによるコスト高などの問題も解決することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1] $(\text{Fe}_{0.994}\text{Mn}_{0.006})_{43}\text{O}_{57}$ フェライトナノ粉体を 900°C で１時間、水素ガス中還元した粉体（実施例１３）のSEM像

[図2] (A) (B) とともに、 $(\text{Fe}_{0.672}\text{Mn}_{0.328})_{43}\text{O}_{57}$ のフェライトナノ粉体を 650°C で水素中１時間還元した粉体（実施例５）のSEM像（図中数値は、各相のMn含有量である。）

[図3] $(\text{Fe}_{0.672}\text{Mn}_{0.328})_{43}\text{O}_{57}$ のフェライトナノ粉体を 1100°C で水素還元した磁性材料粉体（実施例１０）のSEM像

[図4] $(\text{Fe}_{0.672}\text{Mn}_{0.328})_{43}\text{O}_{57}$ のMn-フェライトナノ粉体（比較例１）のSEM像

[図5] $(\text{Fe}_{0.672}\text{Mn}_{0.328})_{43}\text{O}_{57}$ のフェライトナノ粉体を 900°C で水素還元した磁性材料粉体（実施例１）のSEM像（図中数値は、+位置でのMn含有量である。）

[図6] $\alpha\text{-Fe}$ 粉体（比較例４）及び $(\text{Fe}_{0.672}\text{Mn}_{0.328})_{43}\text{O}_{57}$ 組成を有するMn-フェライトナノ粉体を水素中で、 600°C 以上 1000°C 以内の各種温度で還元して製造した粉体（実施例４（還元温度＝ 600°C ）、実施例７（還元温度＝ 800°C ）、実施例９（還元温度＝ 1000°C ））のX線回折図

[図7] $\text{Fe}-\text{Mn}$ 磁性材料粉体（実施例 1 ～ 11 及び比較例 5）における、飽和磁化（ emu/g ）と保磁力（ kA/m ）の還元温度依存性

[図8] $(\text{Fe}_{0.994}\text{Mn}_{0.006})_{43}\text{O}_{57}$ の Mn -フェライトナノ粉体（比較例 6）の SEM 像

[図9] 実施例 19 の $\text{Fe}_{71.1}\text{Mn}_{28.9}$ 固形磁性材料表面の SEM 像

[図10] 実施例 19 の $\text{Fe}_{71.1}\text{Mn}_{28.9}$ 固形磁性材料表面の酸素特性 X 線面分布図

[図11] 実施例 20 の $\text{Fe}_{99.9}\text{Mn}_{0.1}$ 粉体断面の Mn 特性 X 線面分布図

[図12] 実施例 20 の $\text{Fe}_{99.9}\text{Mn}_{0.1}$ 粉体断面の Mn 含有量の分布を表したヒストグラム

[図13] 実施例 21 の $\text{Fe}_{70.2}\text{Mn}_{29.8}$ 粉体断面の Mn 特性 X 線面分布図

[図14] 実施例 21 の $\text{Fe}_{70.2}\text{Mn}_{29.8}$ 粉体断面上の各 EDX 測定点における Mn 含有量と Fe 又は O 含有量の相関をプロットした図（（A）： Mn 含有量と Fe 含有量の相関をプロットした図、（B）： Mn 含有量と O 含有量の相関をプロットした図）

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明で言う「磁性材料」とは、「軟磁性」と称される磁性材料（即ち、「軟磁性材料」）と「半硬磁性」と称される磁性材料（即ち、「半硬磁性材料」）のことである。ここで、本発明で言う「軟磁性材料」とは、保磁力が 800A/m （ $\div 100\text{e}$ ）以下の磁性材料のことで、「半硬磁性材料」とは、保磁力が 800A/m を超え 40kA/m （ $\div 5000\text{e}$ ）以下の磁性材料のことである。優れた軟磁性材料とするには、低い保磁力と高い飽和磁化或いは透磁率を有し、低鉄損であることが重要である。鉄損の原因には、主にヒステリシス損失と渦電流損失があるが、前者の低減には保磁力をより小さくすることが必要で、後者の低減には材料そのものの電気抵抗率が高いことや実用に給する成形体全体の電気抵抗を高くすることが重要になる。半硬磁性材料では、用途に応じた適切な保磁力を有し、飽和磁化や残留磁束密

度が高いことが要求される。中でも高周波用の軟磁性或いは半硬磁性材料では、大きな渦電流が生じるため、材料が高い電気抵抗率を有すること、また粉体粒子径を小さくすること、或いは板厚を薄板或いは薄帯の厚みとすることが重要になる。

[0026] 本発明で言う「強磁性結合」とは、磁性体中の隣り合うスピンの、交換相互作用により強く結びついている状態を言い、特に本発明では隣り合う2つの結晶粒（及び／又は非晶質粒）中のスピンの結晶境界を挟んで、交換相互作用により強く結びついている状態を言う。交換相互作用は材料の短距離秩序に基づく距離にしか及ばない相互作用なので、結晶境界に非磁性の相が存在すると、その両側の領域にあるスピンの交換相互作用が働かず、両側の結晶粒（及び／又は非晶質粒）間に強磁性結合が生じない。本願で「結晶粒」と言うときは、場合によっては非晶質粒も含む。また、磁気特性が異なった異種の隣り合う結晶粒の間で強磁性結合がなされた材料の磁気曲線の特徴については、後述する。

[0027] 本発明で言う「不均化」とは、均質組成にある相から、化学的な反応により、2種以上の組成または結晶構造が異なる相を生じることであり、本発明においては、該均質組成の相に水素などの還元性物質が関与し還元反応が生じた結果もたらされる。この「不均化」反応の際には、水が副生することが多い。

[0028] 本発明において、「Fe成分、Mn成分を含み」という意味は、本発明の磁性材料には、その成分として必ずFeとMnを含有していることを意味し、そのMnが任意に他の原子（具体的には、Zr、Hf、Mn、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Ni、Co、Cu、Zn、Siのいずれか1種以上）で一定量置き換えられていてもよく、また酸素（O成分）が含有されていてもよく、さらにO成分やオキシ酸化鉄などが副相として存在する場合は主にOH基としてHが含まれていてもよく、その他不可避の不純物、原料由来のKなどのアルカリ金属やClなどが含まれていてもよい。Kなどのアルカリ金属は、還元反応の促進作用を及ぼす場合があるという点で好適な成分で

ある。

「磁性粉体」は、一般に磁性を有する粉体を言うが、本願では、本発明の磁性材料の粉体を「磁性材料粉体」と言う。よって、「磁性材料粉体」は「磁性粉体」に含まれる。

[0029] 本発明は、 α -Fe相中にマンガンが含有された相（第1相）と、その相よりもMnの含有量が多いMn富化相（第2相）を含む磁性材料に関するもので、その最良な形態は、両者の相がナノレベルで混合して結合した「粉体」である。これらの磁性材料粉体をそのまま圧粉したり、焼結したりして各種機器に用いられる。また、用途によっては、樹脂などの有機化合物、ガラスやセラミックなどの無機化合物、またそれらの複合材料などを配合して成形することもできる。

[0030] 以下、Fe及びMnを含む第1相、及びMnが富化された第2相の組成、結晶構造や形態、結晶粒径と粉体粒径、又それらの製造方法、その中で特に、本発明の磁性材料の前駆体となるナノ複合酸化物粉体を製造する方法、その粉体を還元する方法、還元した粉体を固化する方法、さらにこれら製造方法の各工程で焼鈍する方法について説明する。

[0031] <第1相>

本発明において、第1相は、FeとMnを含むbcc構造の立方晶（空間群Im $\bar{3}$ m）を結晶構造とする結晶である。この相のMn含有量は、その相中に含まれるFeとMnの総和（総含有量）を100原子%とすると、好ましくは0.001原子%以上33原子%以下である。即ち、第1相の組成は、組成式を用いると、Fe_{100-x}Mn_x（xは原子百分率で0.001 $\leq$ x $\leq$ 33）と表される。

ここでMn含有量又はFe含有量とは、特に断わらない限り、それぞれ、その相に含まれるFeとMnの総和（本願では、上述のとおり総含有量と称することもあるし、総量と称することもある。）に対するMn又はFeの原子比の値をいう。本発明では、これを、その相中に含まれるFeとMnの総和（総含有量）を100原子%として、原子百分率で表す場合もある。

[0032] Mn含有量が33原子%以下にすることが、磁化の低下を抑制するうえで好ましい。また、Mn含有量が20原子%以下であると、製造方法や条件によっては、1Tを超える磁化が実現できるのでより好ましい。さらにMn含有量が10原子%以下であると、飽和磁化が1.6Tを超える磁性材料を製造できる。また、0.001原子%以上にすることが、Fe単独の場合と異なり、Mn添加の効果による軟磁性領域での磁気特性の調整を可能にさせる点で好ましい。特に好ましいMnの含有量の範囲は、0.01原子%以上10原子%以下であり、この領域では、製造条件により、軟磁性から半硬磁性材料を調製することができ、より好ましい電磁気特性を有した磁性材料となる。保磁力を少々犠牲にしてでも、さらに磁化が高い軟磁性材料としたい場合には、第1相のMn含有量を5原子%以下にすることが好ましい。

このbcc構造を有するFe-Mn組成の第1相は、Feの室温相である α 相と結晶の対称性が同じであるので、本願では、これを α -(Fe, Mn)相とも称する。

[0033] 本発明の第1相のMn成分含有量を100原子%とした時、そのMnの0.001原子%以上50原子%未満は、Zr、Hf、Ti、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Ni、Co、Cu、Zn、Siのいずれか1種以上で置換することができる（本願では、これらの置換元素を「M成分」とも称する。）。そのため、本発明においては、第1相に含まれるMnがM成分によって置換されている組成を有する場合には、その組成中のMnとM成分を併せたものが上述した「Mn成分」に相当し、そのMn成分含有量（具体的には、その組成中のMn含有量とM成分含有量の総和）は100原子%となる。これらのM成分の中で、数多くの元素種を本発明の軟磁性材料に共添加すると保磁力が低減される効果がある。特にTi、V、Cr、Moを、第1相のMn成分含有量を100原子%とした時の原子百分率で、1原子%以上含むと、還元処理や焼鈍処理における降温速度に大きく依存せず、本発明のナノ微結晶を容易に製造できる点で有効である。さらに、Zr、Hf、Ti、Cr、V、Ni、Co、Siは異方性磁場を低減させるので本発明の軟磁性材

料に共存する成分として好ましい。重ねてNiは、概ね5原子%以下の添加で、Coは概ね50原子%未満の添加で、飽和磁化が向上するので好ましい。Zr、Hf、Ti、V、Nb、Ta、Cr、Mo、Wは、第1相のMn成分含有量を100原子%とした時の原子百分率で、1原子%以下の添加でも還元工程での不適切な粒成長を抑え、Ti、Ni、Co、Cu、Znは耐酸化性や成形性を向上させるために好ましい。中でもTiをMnに共添加すると、上記の効果のみならず、低い保磁力と高い磁化が両立する特異な相乗効果が発現される。TiのMnに対する好ましい置換量は、0.01原子%以上50原子%未満である。さらに好ましいM成分含有量は元素種に寄らず、Mnに対する置換量で0.1原子%以上30原子%以下である。

したがって、例えば、第1相が $\text{Fe}_{100-x}\text{Mn}_x$ （ x は原子百分率で $0.001 \leq x \leq 33$ ）の組成式を有する場合に、そのMn成分がM成分によって0.01原子%以上50原子%未満の範囲で置換されたとすると、その組成式は、 $\text{Fe}_{100-x}(\text{Mn}_{100-y}\text{M}_y)_{x/100}$ （ x 、 y は原子百分率で $0.001 \leq x \leq 33$ 、 $0.001 \leq y < 50$ 、MはZr、Hf、Ti、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Ni、Co、Cu、Zn、Siのいずれか1種以上）で表される。

[0034] さらに好ましいM成分含有量は元素種に寄らず、Mnに対する置換量で0.1原子%以上30原子%以下である。

[0035] なお「不適切な粒成長」とは、本発明の磁性材料のナノ微細組織が崩れ、均質な結晶組織を伴いながら結晶が粒成長することである。一方、本発明で適切とする「粒成長」は、本発明の特徴であるナノ微細構造を維持しながら粉体粒径が大きく成長するか、粉体粒径が大きく成長した後に不均化反応、相分離などにより結晶内にナノ微細構造が現れるか、或いはその両方である場合のいずれかである。特に断らない限り、本発明で単に「粒成長」という場合は、不適切でない粒成長のことを言い、概ね適切と言える粒成長を指すものとする。なお、不適切または適切、いずれの粒成長が起こった場合でも、単位質量当たり、或いは単位体積当たりの磁性材料の表面積が小さくなる

ことから、一般に耐酸化性が向上する傾向にある。

[0036] いずれのM成分においても第1相のMn成分の含有量を100原子%としたときの原子百分率で、0.001原子%以上の添加が上記の添加効果の観点から好ましく、50原子%未満の添加が、本発明の磁性材料におけるMn成分の諸効果の阻害防止という観点から好ましい。本発明においては、「Mn成分」と表記した場合、又は「 α -(Fe, Mn)」相などの式中や磁性材料組成を論ずる文脈の中で、「Mn」或いは「マンガン」と表記した場合、Mn単独の場合だけでなく、Mn含有量の0.001原子%以上50原子%未満をM成分で置き換えた組成も含む。また、工程中混入する不純物ではできるだけ取り除く必要があるが、H、C、Al、Si、S、N、或いはLi、K、Naなどのアルカリ金属、Mg、Ca、Srなどのアルカリ土類、希土類、Cl、F、Br、Iなどのハロゲンなどの不可避の不純物を含んでもよい。しかし、その含有量は、全体（即ち、第1相に含まれるFeとMnの総和）の5原子%以下、好ましくは2原子%以下、さらに好ましくは0.1原子%以下、特に好ましくは0.001原子%以下とする。これらの不純物が多く含有されるほど磁化が低下し、場合によっては保磁力にも悪影響を与え、用途によっては目標とする範囲を逸脱してしまうこともあるからである。一方で、Kのようなアルカリ金属のように、ある程度含有すると還元助剤の働きをする成分もあり、全体（即ち、第1相に含まれるFeとMnの総和）の0.0001原子%以上5原子%以下含む方が、飽和磁化の高い磁性材料が得られる場合もある。従って、上記不純物は、本発明の目的を阻害する限り、含まれないのが最も望ましい。

[0037] Mnを含まない α -Fe相は、第1相や第2相には含まないものとする。Mnを含まない α -Fe相は、Mn以外の元素の含有量も極めて小さい場合、電磁軟鉄なみの飽和磁化が期待されるが、該 α -Fe相がナノ領域の粉体であっても、電気抵抗率に与える影響が芳しくなく、耐酸化性に乏しく、しかも切削加工性に劣る材質となるからである。但し、このMnを含まない該 α -Fe相は、本発明の目的を阻害しない限り、別相として存在してもよい。

。なお、本発明が軟磁性材料の場合には、 α -Fe相の体積分率は、本発明の磁性材料全体に対して50体積%未満が好ましい。

[0038] ここでいう体積分率とは、磁性材料全体の体積に対して、対象成分が占有する体積の割合のことである。

[0039] <第2相>

本発明において、第2相は、該相に含まれるFeとMnの総和に対するMnの含有量が、第1相に含まれるFeとMnの総和に対するMnの含有量よりも多い相である。換言すると、本発明において、第2相は、該相に含まれるFeとMnの総和に対するMnの原子百分率が、第1相に含まれるFeとMnの総和に対するMnの原子百分率よりも大きい相である。第2相としては、立方晶である、 α -(Fe_{1-y}Mn_y)相(空間群Im $\bar{3}$ m、第1相と同じ結晶相であるが、第1相よりもMn含有量が多い相)、 γ -(Fe, Mn)相(空間群Fm $\bar{3}$ m)、ウスタイト相(代表的組成は(Fe_{1-z}Mn_z)_aO相、aは通常0.83から1、FeOとMnOの固溶体である。本明細書では単に(Fe, Mn)O相又は(Mn, Fe)O相と標記する場合もある。本願発明では特に断らないかぎり、単にウスタイトと言え、マンガンサイトを含んで0<z $\leq$ 1の組成のものを言う。)、MnO相(マンガンサイト相)、Mn-フェライト相(代表的組成は(Fe_{1-w}Mn_w)₃O₄相)、 α -(Mn_vFe_{1-v})相(α -Fe構造はSturkturberichtの分類でA2形であり、Im $\bar{3}$ mの空間群に属する相であるが、ここで記載されている相は α -Mnと同系であり、元素種がMn一種の場合のSturkturbericht分類におけるA12形、空間群でI4 $\bar{3}$ m(4の上にオーバーライン)に属する。本明細書では、単に α -(Mn, Fe)相と表記する場合がある。)、 β -(Mn, Fe)相(空間群P4 $\bar{1}$ 32)、 γ -(Fe_{1-a}Mn_a)₂O₃相(菱面体晶のMn-ヘマタイト相とは結晶構造が異なる)、 γ -Mn₂O₃相、Mn₃O₄相など、六方晶であるMn(OH)₂相など、菱面体晶である α -(Fe_{1-b}Mn_b)₂O₃相(Mn-ヘマタイト相)、(Mn, Fe)CO₃相(菱マンガン鉱相、菱マンガン鉱と菱鉄鉱の共晶相)な

ど、正方晶である MnO_2 相のうちルチル相など、斜方晶である MnO (H) 相 (マンガナイト相、グラウト鉱相)、など、さらに $Mn-Fe$ アモルファス相など、又はそれらの混合物が挙げられる。なお、 $Mn-Fe$ アモルファス相に関しては、 Mn 含有量や還元条件によって異なるが、この相が存在する際には、前述した既存のナノ結晶－アモルファス相分離型材料のような微結晶が島状となってアモルファスの海に浮かぶような微細構造は取らずに、第1相と分離して島状に存在することが多い。 $Mn-Fe$ アモルファス相の含有量は0.001から10体積%の間であって、これよりも多くしないのが、磁化の低下抑制の観点から好ましく、さらに高磁化の磁性材料とするためには、好ましくは5体積%以下とする。アモルファス相などは、不均化反応自体を制御するために、敢えて含有させることもあるが、この場合、0.001体積%超とするのが、この反応制御効果の発揮という観点から好ましい。

[0040] 以上の第2相は第1相より飽和磁化に劣る場合が殆どであるが、これらの相が併存することにより、電気抵抗率が大きく上昇する。さらに本発明において、半硬磁性材料を構成する時には、保磁力が向上する。逆に、本発明において、軟磁性材料を構成するときには、相の結晶構造、組成、微細構造、界面構造などによっては、それらと強磁性結合することにより、小さな保磁力を実現することができる。さらに第2相においても、第1相同様、その Mn 含有量の50原子%未満 (但し、第2相の Mn 成分の含有量を100原子%とする) を M 成分に置換することができる。ここで、本発明では、第2相の「 Mn 成分」も、上述した第1相の「 Mn 成分」と同様、第2相に含まれる Mn が M 成分によって置換されている組成を有する場合には、その組成中の Mn と M 成分を併せたものを意味する。

[0041] <副相、その他の相>

Fe も Mn も含まず、 M 成分の化合物だけで混在する相は、第1相や第2相に含まれない。しかし、電気抵抗率、耐酸化性、焼結性、及び本発明の半硬磁性材料の電磁特性改善に寄与する場合がある。上記の M 成分の化合物相

やFe化合物相などMn成分を含まない相、及び、M成分の含有量がMn元素の含有量以上である相を本願では「副相」という。

[0042] 第1相や第2相以外の相である、Mnを含まないウスタイト相、マグネタイト相 (Fe_3O_4)、マグヘマイト相 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、ヘマタイト相 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、 $\alpha\text{-Fe}$ 相、 $\gamma\text{-Fe}$ 相などの副相や、Mn含有の有無を問わずゲーサイト、アカゲナイト、レピドロサイト、フェロオキシハイト、フェリヒドライト、グリーンラストなどのオキシ酸化鉄相、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどの水酸化物、塩化カリウム、塩化ナトリウムなどの塩化物、フッ化物、炭化物、窒化物、水素化物、硫化物、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、ケイ酸塩、リン酸塩なども含まれていてよいが、これらの体積は、本発明の磁性材料が高い飽和磁化を有するために、また継時的に安定した磁気特性や高い磁化を発揮するために、第1相、又は第1相及び第2相中の $\alpha\text{-(Fe, Mn)}$ 相の体積の総和、より少ないことが求められる。飽和磁化の低下を抑制する観点から、これらの相の含有量の好ましい範囲は、磁性材料全体の体積に対して50体積%以下である。

[0043] 第1相、第2相及び副相を含めた全相のM成分の含有量は、第1相及び第2相に含まれるMnの上記全相に対する含有量を超えてはならない。M成分がMn含有量を超えて含まれると、Mn特有の電磁気特性への効果、例えば、少量添加における磁化の向上やそれより多く添加した場合においても磁化低下が抑制される効果、電気抵抗率向上、さらに耐酸化性に対する顕著な効果など、その特異な特徴が失われてしまうからである。本願では、第1相及び／又は第2相のMn含有量と言えば、このようなM成分も含めた量をいう。

[0044] <第2相が第1相と同じ結晶構造を有する場合>

第2相が第1相と同じ結晶構造を有してもよいが、組成には相互に十分に差があることが大切で、例えば、第2相中のFeとMnの総和に対する第2相のMn含有量は、第1相中のFeとMnの総和に対する第1相のMn含有量の2倍以上多いか、又は第2相中のFeとMnの総和に対する第2相のM

n含有量が2原子%以上で第1相中のFeとMnの総和に対する第1相のMn含有量よりも多いか、又はその両方を満たす（即ち、第2相のMn含有量は、第1相のMn含有量の2倍以上の量で更に2原子%以上）ことが好ましい。

[0045] 第2相のMn成分含有量自体が100原子%を超えることはなく、また、第1相のMn含有量の下限値が0.001原子%では、第2相のMn含有量が第1相のMn含有量の 10^5 倍を超えることはない。第2相のMn含有量は、好ましくは、第1相のMn含有量の80原子%以下である。第2相が常温で第1相と同じ結晶構造を保ったまま、Mn含有量80原子%を超えると（従って、第2相のMn含有量が第1相のMn含有量の 8×10^4 倍を超えると）、本発明の磁性材料全体の熱的安定性が悪くなることがあるためである。

[0046] 上記で、第2相の「Mn含有量」が第1相の「2倍以上」である場合とは、各相のMn含有量を有効数字1桁で求めたうえで、第2相のMn含有量が第1相のMn含有量の2倍以上になることをいう。

[0047] 本発明は、前出のランダム磁気異方性モデル、若しくはそのモデルに準じた磁気異方性のゆらぎを利用した低保磁力化を目指したものであり、結晶学上独立している第1相と第2相が、ナノレベルで交換結合により磁氣的に連結していること、或いは第1相と第2相を含めたbcc相中のMn含有量がナノスケールで空間的な変化がある（このことを本発明では「濃度のゆらぎ」ということがある）こと、のいずれかが重要である。但し、この2相のMn組成比が近すぎると、その結晶相の結晶方位が同方向に揃っている場合があって、しかも、結晶磁気異方性定数の大きさは多くの場合第2相の方が小さいのであるが、第2相中のFeとMnの総和に対してMn含有量が2原子%未満の場合、その結晶磁気異方性が大きくなり平均化される結晶磁気異方性の値が十分小さくならず、そのため十分に低い保磁力が実現しない。したがって、好ましい第2相のMn含有量は、第2相中のFeとMnの総和に対して2原子%以上であるが、さらに好ましくは5原子%以上である。後者の場合2相の結晶磁気異方性はMnを含まない場合に比べ、半分以下に小さく

なる。Mn含有量が8原子%以上であれば、結晶磁気異方性が極めて小さくなるので更に好ましい。

[0048] Mn含有量が本発明の磁性材料全体のMn含有量よりも低い相（第1相）が存在すれば、Mn含有量が本発明の磁性材料より高い相（第2相）も同一の磁性材料内に存在することになる。そのため、それらが強磁性結合して等方性が実現していれば、本発明の磁性材料、具体的には軟磁性材料となるし、また第1相の界面に介在して保磁力を適切な範囲として電気抵抗を高める働きを持てば、本発明の磁性材料、具体的には半硬磁性材料となる。また、十分に等方化されていない場合でも、ある結晶相の中でMn含有量の空間的な濃度のゆらぎがある場合、磁気異方性にゆらぎが生じ、ランダム異方性モデルと多少異なるメカニズムで保磁力が低下する場合もある。このようなメカニズムで保磁力が低下する本発明の磁性材料は総じて、その磁性材料中のMnとFeの総和に対する当該Mn含有量が10原子%以下になっている。以上は、均質性の高い組成として、異相を徹底的に除去し、磁壁移動が阻害されないように設計された電磁鋼板、センダストなどの多くの既存の軟磁性材料には見られない本発明の磁性材料の一つの特徴であり、磁化反転が磁化の回転によって起こる磁性材料に共通した特徴とも言える。

[0049] なお、第1相のみ、第2相のみがナノレベルで交換結合により磁氣的に連結している状態が含まれていてもよく、この場合でも隣り合うナノ結晶の結晶軸方位が揃っておらず等方的であるか、或いは第1相と第2相を含むbcc相中にMn含有量のナノスケールでの空間的な分布があることが重要である。しかし、本発明においては、第1相のみの微結晶で構成された磁性材料や第2相のみの微結晶で構成された磁性材料は達成されず、このような構造を含むような場合でも、本発明では、磁性材料内に第1相と第2相が必ず存在する。この理由は、ナノ結晶の生成自体が、本発明の磁性材料を製造するために用いる、マンガンを含むフェライトの粉体であって、ナノスケールの大きさを有する粉体（本願では、「マンガフェライトナノ粉体」或いは「Mn-フェライトナノ粉体」とも称する）の還元を端緒とする還元工程の各

過程における不均化反応に大きく関与するからである。なお、本願では、ナノスケールの大きさのフェライト粉体を「フェライトナノ粉体」とも称し、また、ナノスケールとは、特に定めがない場合には、1 nm以上1 μ m未満までのスケールをいう。

[0050] <第2相の特定>

以下に、第2相の特定の仕方について述べる。まず、上述の通り、第1相は α -(Fe, Mn)相であり、主に高い飽和磁化を保証する。第2相は、その相に含まれるFeとMnの総和に対するMnの含有量が第1相に含まれるFeとMnの総和に対するMnの含有量よりも多い相である。本発明では、第2相は、磁性材料全体のMn含有量よりも多い α -(Fe, Mn)相でもよく、他の結晶相或いはアモルファス相、又はそれらの混合相でもよい。いずれであっても、本発明の軟磁性材料においては、保磁力を低く保つ効果があり、半硬磁性材料を含めても、耐酸化性を付与し電気抵抗率を向上させる効果がある。従って、第2相はこれらの効果を有する相の総体であるため、Mnの含有量が第1相よりも高い、先に例示した何れかの相の存在を示すことができれば本発明の磁性材料であるとわかる。もし、このような第2相が存在せず、第1相のみで構成されていれば、保磁力などの磁気特性、耐酸化性及び電気伝導率のうち何れかが劣るか、さらに加工性に乏しく、成形工程が煩雑にならざるを得ない磁性材料となる。

[0051] 第2相が α -(Fe, Mn)相である場合、第1相とMn組成が連続して変化している場合がある。或いは、材料を同定する方法によっては、第1相と第2相のMn組成が連続的に変化しているように観察される場合がある。このような場合も、第2相のMn含有量が、第1相のMn含有量よりも多く、更に、第1相のMn含有量よりも2倍以上多い及び／又は2原子%以上であるという組成上の差があることが望ましい。

[0052] 第1相や第2相を併せて、FeとMnの組成比は1 : 1以下であることが望ましく、言い換えれば、FeとMnの総量に対するMnの含有量は0.01原子%以上50原子%以下であることが望ましい。

[0053] 第1相及び第2相を併せたMnの含有量が50原子%以下であることは、飽和磁化の低下を避けるうえで好ましく、また0.01原子%以上であることは、耐酸化性などに対するMnの添加効果がなく、保磁力が目的の用途に対応しない程度に高くなることを避けるうえで好ましい。さらに、耐酸化性や磁気特性のバランスが良いという観点から好ましい第1相及び第2相を併せたMnの含有量は、0.02原子%以上33原子%以下であり、そのうち特に好ましい範囲は、0.05原子%以上25原子%以下である。

[0054] 第1相と第2相の体積比は任意であるが、第1相、第2相及び副相を合わせた本発明の磁性材料全体の体積に対して、第1相、又は第1相及び第2相中の α -(Fe, Mn)相の体積の総和は5体積%以上であることが好ましい。 α -(Fe, Mn)相は本発明の磁性材料の主な磁化を担うため、5体積%以上であることが、磁化の低下を避けるうえで好ましい。さらに、好ましくは25体積%以上、さらに好ましくは50体積%以上である。電気抵抗率をあまり下げないで、特に高い磁化を実現させるためには、 α -(Fe, Mn)相の体積の総和を75体積%以上とするのが望ましい。

[0055] 本発明の軟磁性材料の第2相の中には、強磁性か反強磁性（本願では、弱磁性もこの中に含める）の相があることが好ましく、その理由は第1相の結晶磁気異方性を低下させる効果があるからである。

[0056] <好ましい第2相の例>

本発明の磁性材料において、強磁性として好ましい第2相の代表例としては、第一に、第2相中のFeとMnの総和に対する第2相のMn含有量が、第1相中のFeとMnの総和に対する第1相のMn含有量よりも多くて、しかも、好ましくはこのMn含有量が、第2相中のFeとMnの総和に対して、0.1原子%以上20原子%以下、さらに好ましくは2原子%以上15原子%以下、特に好ましくは5原子%以上10原子%以下であるような α -(Fe, Mn)相がある。

[0057] 第1相も、第1相中のFeとMnの総和に対してMn含有量を5原子%以上10原子%以下で含む場合、低い保磁力が実現するが、この程度までMn

含有量が多くなると、2 Tに近い飽和磁化を発揮できなくなる。従って、Mn含有量が5原子%よりも少ない第1相とMn含有量が5原子%以上の第2相を組み合わせることにより、飽和磁化が大きく、保磁力の小さな磁性材料を実現することが好ましい。

[0058] 続いて好ましい第2相としては、Mn-フェライト相及びウスタイト相の両酸化物相が挙げられる。前者は、強磁性であり後者は反強磁性であるが、何れも、第1相の間であれば、強磁性結合を促すことができる。これらの酸化物相はナノサイズで非常に微細な組織である場合もあり、特にウスタイト相においては、数原子層の厚みで、bcc相中に微分散していたり、bcc微結晶相間に層状で存在したりしていることもある。このような酸化物層が存在する場合、数百nmから数十 μ mの領域で、bcc相の結晶方位が揃っていることがあるが、このような微構造でも、本発明の結晶粒径などの範囲に入っていれば、本発明の磁性材料に含まれる。特に上記構造の磁性材料が軟磁性材料である場合、ランダム異方性と多少異なったメカニズムで保磁力が低下している。そのメカニズムとは以下のようなものであると想定している。

不均化により、第1相中のFeとMnの総和に対する第1相のMn含有量と、第2相中のFeとMnの総和に対する第2相のMn含有量との間に差が生じていて、空間的にナノスケールの微細なMn含有量の濃度のゆらぎがあれば、磁気異方性の空間的なゆらぎが生じ、外部磁場が付与されたときに一気に（あたかも共鳴現象が起こったように）磁化反転していくようなメカニズムである。上記の濃度のゆらぎは第2相が酸化物相である場合だけでなく、 α -(Fe, Mn)相であっても、同様な保磁力低減の効果がある。

[0059] 因みに、フェライト相が強磁性結合を促す例も知られてはいるが（この点について、国際公開第2009/057742号（以後、「特許文献1」と称する）や、N. Imaoka, Y. Koyama, T. Nakao, S. Nakaoka, T. Yamaguchi, E. Kakimoto, M. Tada, T. Nakagawa and M. Abe, J

. Appl. Phys., vol. 103, No. 7 (2008) 07E129 (以後、非特許文献3と称する)を参照)、いずれも、硬磁性材料の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 相間にフェライト相が存在し、これらの相が強磁性結合して交換スプリング磁石を構成するものである。

[0060] しかし、本発明は軟磁性材料や半硬磁性材料に関するもので、上記の硬磁性の交換スプリング磁石とは発揮する機能が全く異なる。本発明において、 Mn -フェライト相やウスタイト相である第2相の存在によって、第1相間の交換相互作用を仲介する点については同様であり、このような第2相が第1相を取り囲むように存在すれば、電気抵抗も高く、保磁力も低減される。従って、特に本発明の軟磁性材料において非常に好ましい第2相の一つとなる。

[0061] これらの2種の酸化物相は、磁性材料全体の95体積%以下であることが好ましい。例えば Mn -フェライトは強磁性材料とはいえ α -(Fe , Mn)相より磁化が低く、ウスタイトも反強磁性といえども弱磁性的であって、ある程度磁化は存在するが、 Mn -フェライトより低いため、何れも95体積%を超えると磁性材料全体の磁化が低下することがあるからである。より好ましい酸化物相の含有量は75体積%以下、特に好ましくは50体積%以下である。電気抵抗率をある程度維持しながら、特に磁化が高い磁性材料とするときは以上の酸化物相を25体積%以下とするのが好ましい。また、逆にウスタイト相など酸化物相が存在すると電気抵抗率が上昇するので、このためにウスタイト相などを積極的に含有させる場合は、その好ましい体積分率は0.001体積%以上で、特にあまり磁化の低下を伴わないでウスタイト相などを存在させ、有効に電気抵抗率を向上させるためには0.01体積%以上がさらに好ましく、特に好ましくは0.1体積%以上である。ここで、酸化物相が Mn -フェライトを含まず、ウスタイトであるとした場合でも、上記体積分率の範囲などは同様である。

[0062] 以上のように、第2相の好ましい相として、第1相よりも Mn 含有量が多い α -(Fe , Mn)相、 Mn -フェライト相、ウスタイト相を例示したが

、これらの3種の相は強磁性体または反強磁性体である。従って、これらの相が強磁性結合をせずに分離していると、磁気曲線には加成性があるので、これらの混合材料の磁気曲線はそれぞれの磁気曲線の単なる和となり、磁性材料全体の磁気曲線上に滑らかな段差が生じる。例えば外部磁場0から7.2 MA/mの広い磁場範囲で磁化測定を行って得た、磁性材料全体の磁気曲線のうち1/4メジャーLOOP（7.2 MA/mから、零磁場まで掃引したときの磁気曲線を1/4メジャーLOOPと呼ぶ）の形状を観察すると、その1/4メジャーLOOP上には上記の事情が起因する滑らかな段差、或いはそれに基づく変曲点の存在が確かであると推測できる。一方、これらの異種の磁性材料が強磁性結合で一体をなす場合、7.2 MA/mから零磁場の範囲のメジャーLOOP上に滑らかな段差や変曲点が見られず、単調増加する、上に凸の磁気曲線を呈する。強磁性結合の有無を見積もるためには、上述の粒界領域での微細構造観察などに加えて、以上の磁気曲線の詳細な観察を行うことが一つの目安となる。

[0063] 上記の酸化物相である好ましい第2相のうち、特にウスタイト相は高い還元温度、成形温度においても、安定に存在することができるので、本発明の磁性材料を構成するうえで非常に好ましい相である。また、主に還元工程において、この相から不均化反応によって生じる様々な組成を有した α -(Fe, Mn)相は、第1相又は、第1相及び第2相として、本発明の磁性材料が発現する磁性本体を担う重要な相であり、その中でMn含有量が0.5原子%以上の領域では特にウスタイト相を経由して高い磁性を有する金属相へと還元反応が進行するため、 α -(Fe, Mn)相が不均化反応により生じた段階から既にウスタイト相と直接強磁性結合されている場合が多く、本発明の磁性材料、特に軟磁性材料の第2相として活用するのに非常に好ましい相である。

[0064] <組成分析>

本願の実施例において、本発明の磁性材料の金属元素の局所的な組成分析は、主にEDX（エネルギー分散型X線分光法）により行われ、磁性材料全

体の組成分析はXRF（蛍光X線元素分析法）により行われた。一般に第1相と第2相のMn含有量は、SEM（走査型電子顕微鏡）、FE-SEM、或いはTEM（透過型電子顕微鏡）などに付属したEDX装置により測定する（本願においては、このEDXを付属したFE-SEMなどをFE-SEM/EDXなどと記載することがある）。装置の分解能にもよるが、第1相と第2相の結晶構造が300nm以下の微細な構造であれば、SEM或いはFE-SEMでは正確な組成分析はできないが、本発明の磁性材料のMnやFe成分の差のみを検出するためであれば、補助的に利用することができる。例えば、Mn含有量が5原子%以上で、300nm未満の第2相を見出すには、磁性材料中のある1点を観測して、その定量値がMn含有量として5原子%以上であることを確認すれば、その一点を中心として直径300nmの範囲内に、Mn含有量が5原子%以上の組織或いはその組織の一部が存在することになる。また、逆にMn含有量が2原子%以下の第1相を見出すためには、磁性材料中のある1点の観測をして、その定量値がMn含有量として2原子%以下であることを確認すれば、その一点を中心として直径300nmの範囲内に、Mn含有量2原子%以下の組織或いはその組織の一部が存在することになる。

[0065] TEMに付属したEDX装置を用いて組成の分析を行うときは、例えば電子ビームを0.2nmに絞ることも可能で、非常に微細な組成分析を行うことが可能である。しかし逆に、ある一定の領域を満遍なく調べ、本発明の材料の全体像を知るためには、例えば6万点などといった大量のデータを扱う必要性が生じる。即ち、上記の組成分布測定法を適宜選択して、本発明の磁性材料の組成上、構造上の特徴、例えば第1相、第2相の組成や結晶粒径などを特定しなければならない。

[0066] また、 α -(Fe, Mn)相の組成は、XRD（X線回折装置）により、回折ピークの位置を確認することでも決定できる。 α -(Fe, Mn)相の回折ピークはMn含有量0原子%以上3原子%以下及び4原子%以上では、Mn含有量が多くなるにつれ、低角にずれていく傾向にあり、この中で（1

10)、(200)のピークの挙動を観察し、 α -Feの回折位置と比較する(本発明の方法を参考にして、MnやM成分等を含まないFe-フェライトナノ粉体を別途比較例として調製し比較する)ことで α -(Fe, Mn)相のMn含有量を有効数字1桁で知ることもできる。なお、Mn含有量がおおよそ3原子%超4原子%未満の領域では、逆にMn含有量の増加とともに回折角が高くなる傾向があり、4原子%のとき、Mn含有量0%のときよりも回折角が高く、即ち α -Fe相より格子定数が小さくなる。

[0067] さらに、これらの組成分析法であるXRD、FE-SEM或いはTEMなどを総合して組み合わせることにより、結晶粒の配向性や組成の分布も知ることができ、本発明の特徴であるMn組成が不均化し、多様な結晶相が存在することや、それらの結晶軸がランダムな配向をしているか否かを検証するのに役立つ。さらに、 α -(Fe, Mn)相と他のウスタイト相などの酸化物相を区別するためには、例えばSEM-EDXを用いた酸素特性X線面分布図を解析するのが簡便で有効である。

[0068] <磁性材料全体の組成>

本発明における磁性材料全体における各組成は、磁性材料全体の組成に対して、Fe成分が20原子%以上99.999原子%以下、Mn成分が0.001原子%以上50原子%以下、O(酸素)が0原子%以上55原子%以下の範囲とし、これらを同時に満たすものが好ましい。さらに、アルカリ金属が0.0001原子%以上5原子%以下の範囲で含まれてもよい。Kなどを含めた副相は全体の50体積%を超えないのが望ましい。

[0069] Feが20原子%以上の場合、飽和磁化が低くなるのを回避でき、99.999原子%以下の場合、耐酸化性が低くなることや、加工性が乏しくなることを回避できるので好ましい。Mn成分が0.001原子%以上の場合、耐酸化性が低くなることや、加工性が乏しくなることを回避でき、50原子%以下の場合、飽和磁化が低くなることを回避できるので、好ましい。Oは、第2相を構成するのに重要な元素となる場合には、55原子%以下の範囲が、飽和磁化が低だけでなく、マンガフェライトナノ粉体の還元による

第1相や第2相への不均化反応が生じず、低保磁力の軟磁性材料への展開が難しくなることを回避できるので好ましい。本発明の磁性材料には必ずしも酸素を含む必要はないが、耐酸化性や電気抵抗率が顕著に高い磁性材料にするためには、僅かでも含まれる方が望ましい。例えば、後述する徐酸化工程で還元した金属粉体の表面を不働態化したり、或いはその操作によって固形磁性材料の結晶粒界の一部にウスタイト相を初めとする酸化層を存在させたりする場合で、この場合、本発明の磁性材料全体における各組成範囲は、Fe成分が20原子%以上99.998原子%以下、Mn成分が0.001原子%以上50原子%以下、Oが0.001原子%以上55原子%以下の範囲とするのが望ましい。

[0070] 本発明の磁性材料のさらに好ましい組成は、Fe成分が50原子%以上99.98原子%以下、Mn成分が0.01原子%以上49.99原子%以下、Oが0.01原子%以上49.99原子%以下であり、この範囲にある本発明の磁性材料は、飽和磁化と耐酸化性のバランスがよい。

[0071] さらに、Fe成分が66.95原子%以上99.9原子%以下、Mn成分が0.05原子%以上33原子%以下、Oが0.05原子%以上33原子%以下の組成範囲にある本発明の磁性材料は、電磁特性が優れ、耐酸化性に優れる点で好ましい。

[0072] 上記組成範囲の中で、特に磁化が1T以上あるようなパフォーマンスに優れた、本発明の磁性材料とする場合は、Fe成分が79.95原子%以上99.9原子%以下、Mn成分が0.05原子%以上20原子%以下、Oが0.05原子%以上20原子%以下の組成範囲とするのが好ましい。

[0073] Mn成分含有量にも依存するので、一概には言えないが、本発明においては軟磁性材料よりも半硬磁性材料の方が酸素を多く含有する傾向にある。

[0074] <磁気特性と電気特性、耐酸化性>

本発明のひとつは、保磁力が800A/m以下である軟磁性用途に好適な磁気特性と電気特性、並びに耐酸化性を有する磁性材料であるが、この点について以下に説明する。

[0075] ここにいう「磁気特性」とは、材料の磁化 J (T)、飽和磁化 J_s (T)、磁束密度 (B)、残留磁束密度 B_r (T)、交換スティフネス定数 A (J/m)、結晶磁気異方性磁場 H_a (A/m)、結晶磁気異方性エネルギー E_a (J/m³)、結晶磁気異方性定数 K_1 (J/m³)、保磁力 H_{cB} (A/m)、固有保磁力 H_{cJ} (A/m)、透磁率 $\mu \mu_0$ 、比透磁率 μ 、複素透磁率 $\mu_r \mu_0$ 、複素比透磁率 μ_r 、その実数項 μ' 、虚数項 μ'' 及び絶対値 $|\mu_r|$ のうち少なくとも一つを言う。本願明細書における「磁場」の単位は、SI単位系の A/m と cgs ガウス単位系の Oe を併用しているが、その換算式は、 $1 \text{ (Oe)} = 1 / (4 \pi) \times 10^3 \text{ (A/m)}$ である。即ち、1 Oe は約 80 A/m に相当する。本願明細書における「飽和磁化」、「残留磁束密度」の単位は、SI単位系の T と、cgs ガウス単位系の emu/g を併用しているが、その換算式は、 $1 \text{ (emu/g)} = 4 \pi \times d / 10^4 \text{ (T)}$ 、ここに $d \text{ (Mg/m}^3 = \text{g/cm}^3)$ は密度である。従って、 218 emu/g の飽和磁化を持つ Fe は、 $d = 7.87$ なので、SI単位系での飽和磁化の値 M_s は 2.16 T となる。なお、本願明細書中では、特に断らない限り、保磁力と言え、固有保磁力 H_{cJ} のことを言うものとする。

[0076] ここにいう「電気特性」とは、材料の電気抵抗率 (= 体積抵抗率) ρ ($\Omega \text{ m}$) であり、ここにいう「耐酸化性」は各種酸化性雰囲気、例えば室温空气中などでの上記磁気特性の経時変化のことである。

[0077] 上記磁気特性と電気特性を合わせて「電磁気特性」と言う。

[0078] 本発明の磁性材料において、磁化、飽和磁化、磁束密度、残留磁束密度、電気抵抗率はより高い方が好ましく、飽和磁化については 0.3 T 或いは 30 emu/g 以上の高さが望ましく、特に軟磁性材料に限ると 100 emu/g 以上の高さが望ましく、電気抵抗率については $1.5 \mu \Omega \text{ m}$ 以上の高さが望ましい。他の本発明の磁気特性、例えば結晶磁気異方性定数、保磁力、透磁率、比透磁率などは半硬磁性材料とするか或いは軟磁性材料とするかを初めとして、用途に応じて適正に制御する。特に透磁率、比透磁率は、用途によっては必ずしも高い必要はなく、保磁力が十分に低くて鉄損を低く抑え

られていれば、例えば敢えて比透磁率を 10^0 から 10^4 内外の大きさに調整して、特に直流重畳磁場下における磁気飽和を抑えることで、効率の低下を抑えたり、線形に制御しやすくしたりすることもできるし、或いは関係式（１）に基づいて、透磁率を１桁下げる毎に、渦電流損失が生じる限界厚みを約３．２倍ずつ厚くすることもできる。本発明の特徴の一つは、磁壁移動による磁化反転だけではなく、主に磁化の直接回転による磁化反転機構を備えるため、保磁力が低く磁壁移動による渦電流損失も少なく、鉄損を低く抑えることができ、また、外部磁場による磁化回転を抑制する何らかの局所的な磁気異方性を結晶境界に生じさせ、透磁率を低減できることである。

[0079] 因みに、本発明において、このような透磁率の調整ができる理由は、そのまま焼結するだけでも磁性材料の電気抵抗率が大きいため、渦電流による鉄損が小さく、そのため、保磁力を少々犠牲にして透磁率を抑制する材料設計を行うことによってヒステリシス損が多少増加しても、依然トータルの鉄損を小さく保つことができるからである。

[0080] 本発明の軟磁性材料は、 $1.5 \mu\Omega\text{m}$ 以上の電気抵抗率を示し、半硬磁性材料においては、さらに高い電気抵抗率を示す。

$10 \mu\Omega\text{m}$ 以上の電気抵抗率を示す本発明の軟磁性材料では、電気抵抗率が増すにつれて飽和磁化が低下する傾向があるので、所望の電磁気特性に合わせて、原材料の組成や還元度合を決定する必要がある。特に $1000 \mu\Omega\text{m}$ 未満が、本発明の磁性材料の磁化が高いという特徴を得るのに好ましい。よって、好ましい電気抵抗率の範囲は $1.5 \mu\Omega\text{m}$ 以上 $1000 \mu\Omega\text{m}$ 以下である。

[0081] <結晶境界>

本発明の磁性材料が、軟磁性になるか半硬磁性になるかは、前述のように保磁力の大きさによって分かれるが、特にその微細構造と密接な関係がある。 $\alpha - (\text{Fe}, \text{Mn})$ 相は一見連続相に観察される場合があるが、図１のように、多くの異相界面、結晶粒界を含み、また、接触双晶、貫入双晶などの単純双晶や集辺双晶、輪座双晶、多重双晶などの反復双晶を含む双晶、連晶

、骸晶（本発明では、異相界面、多結晶粒界だけでなく、これらの様々な晶癖、晶相、連晶組織、転位などにより、結晶が区分されている場合、それらの境界面を総称して”結晶境界”（と呼んでいる）などが含まれており、通常よく見られる直線的な結晶粒界と異なって曲線群として結晶境界を呈する場合が多くあって、さらに、そのような組織においては、場所により大きくMn含有量に差が見られる。以上のような微細構造を有する本発明の磁性材料は、軟磁性材料となる場合が多い。

[0082] 本発明の磁性材料が軟磁性材料の場合、第1相と第2相は、第2相が α -(Fe, Mn)相である場合には、マンガフェライトナノ粉体から出発して、粒成長を伴いながら、還元反応の進行にしたがい、組成の不均化反応とともに結晶格子中の酸素を失っていき、最終的に通常最大52体積%に及ぶ大きな体積減少が生じる。これが起因して、 α -(Fe, Mn)相である、第1相及び第2相は、水晶などの宝石、黄鉄鉱、霏石などの鉱物や岩石の結晶を見るような多彩な微細構造をナノスケールに縮小した形で保有しており、内部には、様々なMn含有量を有した多様な相やナノ結晶が含まれている。

[0083] 結晶粒界や連晶に見える組織も、Mn含有量には観測場所によって差が見られ、異相界面である場合もある。

[0084] FeにMnを含有させると結晶磁気異方性エネルギーが低減する。また、Mnは約8原子%までFeに添加しても、磁化はあまり低下せず、大体5%程度の減少にとどまる。さらに、Mnの量が0を超え1原子%未満であると、条件によっては質量当たりの飽和磁化が鉄を超える場合もある。この領域に限って、質量当たりの飽和磁化が向上する理由については不明であるが、ナノ粉体の第1相の結晶相同志あるいは第1相と第2相の結晶相が、例えば（形状磁気異方性が平均化された）パーライトのようにナノスケールで積層していたり、及び／又は、微結晶が共晶組織のようにナノスケールで結合したりして、それらが起因して強磁性相の格子が歪んだり、伸縮したりしているためではないかと考えており、マクロな結晶では見られない効果であ

ると推測している。一般的には、マクロなバルク結晶であるFe中にMnを添加した場合、稀薄領域では、飽和磁気モーメントへのMnの影響はほぼ単純希釈に従うことが知られており、Co、Ni、Ir、Pt、Rhといった元素のように、添加することにより稀薄領域でFe合金の飽和磁気モーメントを増大させる効果はないとされている。

[0085] また、Mnは2原子%以上の添加で、冷却速度が遅くなっても、組成の揺らぎを有する微細構造が保持される効果があり、また0を超え2原子%未満の領域でも、ある程度の冷却速度以内に制御されていれば、微細な構造が維持される傾向にある。

[0086] <ランダム磁気異方性モデルと本発明特有の保磁力低下メカニズム>

ランダム異方性モデルで説明される本発明の軟磁性材料では、以下の3条件を充足していることが大切である。

- (1) α -(Fe, Mn)相の結晶粒径が小さいこと、
- (2) 交換相互作用により強磁性結合していること、
- (3) ランダムな配向をしていること。

[0087] (3)について、bcc相のMnの含有量が10原子%以下である領域では、必ずしも必須ではなく、この場合、保磁力の低下はランダム異方性モデルとは異なる原理で生じている。即ち、第1相と第2相、第1相同志、第2相同志の何れか1種以上の相互作用により、ナノスケールのMn含有量の濃度のゆらぎに基づく磁気異方性のゆらぎが生じて、磁化反転が促され、保磁力の低減がなされる。このメカニズムによる磁化反転機構は、本発明に特有のものであり、本発明者らが知りうる限り、本発明者らによって初めて見出されたものである。

[0088] 還元時に十分な粒成長をしていない場合や、強磁性相が連続するように粒子同士が融着していない場合や、粒子同士が強磁性や反強磁性でない相を介さず分離してしまうような相分離が生じている場合、本発明の磁性材料粉体の保磁力を軟磁性領域に持っていくためには、この後、焼結などを施して固化、即ち、「第1相と第2相が、直接、或いは金属相若しくは無機物相を介

して連続的に結合し、全体として塊状を成している状態」にするのが望ましい。

[0089] 上記（２）の交換相互作用により強磁性結合するためには、交換相互作用が数 nm の短距離秩序内で働く相互作用或いは力であることから、第 1 相同志が連結する場合では直接結合するか、第 1 相と第 2 相或いは第 2 相同志が連結する場合では、交換相互作用を伝えるために、第 2 相が強磁性か反強磁性である必要がある。第 1 相及び／又は第 2 相の一部が超常磁性領域にあったとしても、その材料自体がバルク状態では強磁性或いは反強磁性であるため、周囲の強磁性或いは反強磁性の相と十分交換結合していれば、交換相互作用を伝達する相にできる場合もある。

[0090] 本発明の半硬磁性材料の場合は、以上の限りではないが、残留磁束密度の高い半硬磁性材料を得るには、上記の固化は必要である。

[0091] <第 1 相、第 2 相、磁性材料全体の平均結晶粒径>

本発明の軟磁性材料の第 1 相、又は第 2 相の平均結晶粒径、或いは磁性材料全体の平均結晶粒径は、 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。第 1 相及び第 2 相の平均結晶粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以下である場合、磁性材料全体の平均結晶粒径は $10\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0092] 特に本発明の軟磁性材料に関しては、上記のランダム磁気異方性モデル或いは本発明に特有のメカニズムによる低保磁力化を実現させるために、第 1 相若しくは第 2 相の何れかはナノ領域にあることが好ましい。第 1 相、第 2 相ともに強磁性相である場合、双方とも平均結晶粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 未満であることがランダム磁気異方性モデルに基づく低保磁力化を実現させるために好ましく、 $500\ \text{nm}$ 以下であることがさらに好ましく、 $200\ \text{nm}$ 以下であることが、Mn 含有量にもよるが、本発明特有のメカニズムによる保磁力の顕著な低減効果もあって、特に好ましい。以上の場合、第 2 相より、第 1 相の K_1 の方が大きい場合が多いので、特に、第 1 相が、 $10\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $500\ \text{nm}$ 以下、さらに好ましくは $200\ \text{nm}$ 以下であれば、保磁力は極めて小さくなり、各種トランス、モー

タ等に好適な軟磁性材料となる。

[0093] また1 nm未満となると、室温で超常磁性となり、磁化や透磁率が極端に小さくなる場合があるので、1 nm以上とすることが好ましい。上述でも触れたが、もし1 nm未満の結晶粒やアモルファス状の相が存在する場合は、これらを1 nm以上の結晶粒と十分交換相互作用で連結させることが求められる。

[0094] また、第2相が強磁性相でない場合、上記のランダム異方性化モデル或いは本発明に特有のメカニズムによる保磁力低減に第2相は関与しないが、その存在により電気抵抗率が大きくなるため好ましい成分である。

[0095] 本発明の半硬磁性材料の場合は、保磁力を発現するために、第1相をナノレベルの平均結晶粒径に保ち、適度な表面酸化層を第2相としたり、第2相を数nmの平均結晶粒径として第1相の粒界に存在させたりして、半硬磁性領域の保磁力を発現しつつ高い磁化を保ち、耐酸化性を付与させる方法が有効である。

[0096] <結晶粒径の測定>

本発明の結晶粒径の測定はSEM法、TEM法または金属顕微鏡法で得た像を用いる。観察した範囲内で、異相界面や結晶粒界だけでなく全ての結晶境界を観察し、それに囲まれた部分の結晶領域の径を結晶粒径とする。結晶境界が見えにくい場合は、ナイトール溶液などを用いた湿式法やドライエッチング法などを用いて結晶境界をエッチングする方がよい。平均結晶粒径は、代表的な部分を選び、最低100個の結晶粒が含まれている領域で計測することを原則とする。これより少なくてもよいが、その場合は、統計的に十分全体を代表する部分が存在していて、その部分を計測していることが求められる。平均結晶粒径は、観測領域を撮影して、その写真平面（対象の撮影面への拡大射影面）上に適当な直角四角形領域を定め、その内部にJeffery法を適用して求める。なお、SEMや金属顕微鏡で観察した場合は、分解能に対して結晶境界幅が小さすぎて観測されないこともあるが、その場合、平均結晶粒径の計測値は実際の結晶粒径の上限値を与える。具体的には、

上限が $10\ \mu\text{m}$ の平均結晶粒径測定値を有していればよい。但し、例えば XRD 上で明確な回折ピークを持たない、超常磁性が磁気曲線上で確認されるなどの現象から、磁性材料の一部乃至全部が結晶粒径の下限である $1\ \text{nm}$ を切る可能性が示された場合は、TEM 観察により実際の結晶粒径を改めて決定しなければならない。

また、本発明において結晶境界とは関与しない結晶粒径の測定が必要な場合がある。即ち、Mn 含有量の濃度のゆらぎにより、微細に結晶組織が変調している場合などであって、そのような微細構造を有する本発明の磁性材料の結晶粒径は、その Mn 含有量の変調幅を結晶粒径とする。この結晶粒径の決め方については、本発明の実施例 20 及び 21 で TEM-EDX 解析を用いた方法を挙げて具体的に例示している。

[0097] <結晶子サイズの測定>

本発明では、不均化反応により相分離が生じ、第 1 相及び／又は第 2 相の bcc 相の Mn 含有量に組成幅が生じる。Mn 含有量により、X 線の回折線ピーク位置は変化するので、例えば bcc 相の (200) における回折線の線幅を求めても、これにより結晶子サイズを決定することには余り意味はない。ここで、結晶子とは、結晶物質を構成する顕微鏡的レベルでの小さな単結晶のことであり、多結晶を構成する個々の結晶（いわゆる結晶粒）よりも小さい。

他方、bcc 相の Mn 含有量が 1 原子%までの場合、(200) の回折線のずれが約 0.026° 以内 (Co-K α 線) であるので、 $1\ \text{nm}$ 以上 $100\ \text{nm}$ 未満の範囲で、有効数字 1 桁の結晶子サイズを測定することは有意である。

本発明において、結晶子サイズは、K α_2 回折線の影響を除いた (200) 回折線幅とシェラーの式を用い、無次元形状因子を 0.9 として、bcc 相の結晶子サイズを求めた。

[0098] bcc 相は、少なくとも第 1 相が当該相を有する場合（即ち、第 1 相のみが bcc 相を有する場合と、第 1 相及び第 2 相の両方が bcc 相を有する場

合)があるが、その好ましいbcc相の結晶子サイズの範囲は1nm以上100nm未満である。

1nm未満となると、室温で超常磁性となり、磁化や透磁率が極端に小さくなる場合があるので、1nm以上とすることが好ましい。

bcc相の結晶子サイズが100nm未満とすると、保磁力は軟磁性領域に入って極めて小さくなり、各種トランス、モータ等に好適な軟磁性材料となるので好ましい。さらに、50nm以下は、Mn含有量の低い領域であるから2Tを超える高い磁化が得られるだけでなく、低い保磁力も同時に達成でき、非常に好ましい範囲である。

[0099] <軟磁性材料の大きさ>

本発明の軟磁性材料の粉体の大きさは10nm以上5mm以下が好ましい。10nm未満であると、保磁力が十分小さくならず、5mmを超えると、焼結の際に大きな歪みがかかり、固化後の焼鈍処理が無いと保磁力が反って大きくなる。さらに好ましくは100nm以上1mm以下であり、特に好ましくは0.5μm以上500μm以下である。この領域に平均粉体粒径が収まれば、保磁力の低い軟磁性材料となる。また、上記で規定した各平均粉体粒径範囲内で粒径分布が十分広ければ、比較的小さな圧力で容易に高充填が達成され、固化した成形体の体積当たりの磁化が大きくなるため、好ましい。粉体粒径が大きすぎると磁壁の移動が励起される場合があり、本発明の軟磁性材料の製造過程における、不均化反応によって形成される異相により、その磁壁移動が妨げられ、むしろ保磁力が大きくなる場合もある。そのため、本発明の軟磁性材料の成形の際、適切な粉体粒径を有した本発明の磁性材料粉体の表面が酸化された状態であった方がよい場合がある。本発明のMnを含む合金は、不均化還元反応により、組織が微細化されるので、酸化により表面がある程度酸化されても、内部の磁化回転に大きな影響を及ぼさないことが多く、耐酸化性は極めて高くなる。また、酸化の自由エネルギーがFeよりかなり低く、外部の酸素によりに酸化されても、Mnが優先的に酸化され、本発明の磁性材料の主体を成すFe成分の酸化が抑制される効果もも

たらされていると推測される。従って、本発明の磁性材料粉体の組成、形状、大きさによっては、粉体表面の適切な徐酸化、空気中での各工程ハンドリング、還元性雰囲気ではなく不活性ガス雰囲気などでの固化処理なども、保磁力を安定化させるうえで有効である。

[0100] <半硬磁性材料の大きさ>

本発明の半硬磁性材料の磁性粉体は 10 nm 以上 $10\text{ }\mu\text{ m}$ 以下の範囲にあるのが好ましい。 10 nm 未満であると成形しづらく、合成樹脂やセラミックに分散して利用する際も分散性が極めて悪い。また $10\text{ }\mu\text{ m}$ を超える粉体粒径では、保磁力が軟磁性領域に至るので、本発明の軟磁性材料の範疇に属する。さらに好ましい粉体粒径は 10 nm 以上 $1\text{ }\mu\text{ m}$ 以下で、この範囲であれば、飽和磁化と保磁力双方のバランスが取れた半硬磁性材料となる。

[0101] <平均粉体粒径の測定>

本発明の磁性材料の粉体粒径は、主としてレーザー回折式粒度分布計を用いて体積相当径分布を測定し、その分布曲線より求めたメジアン径によって評価する。または粉体のSEM法やTEM法で得た写真、または金属顕微鏡写真を元に代表的な部分を選び、最低100個の直径を計測し、それらを体積平均して求める。これより少なくてもよいが、その場合は、統計的に十分全体を代表する部分が存在していて、その部分を計測していることが求められる。特に 500 nm を下回る粉体、 1 mm を超える粉体の粒径を計測するときは、SEMやTEMを用いる方法を優先する。又、 N 種類 ($N \leq 2$) の測定法又は測定装置を併用し、合計 n 回の測定 ($N \leq n$) を行った場合、それらの数値 R_n は、 $R/2 \leq R_n \leq 2R$ の間にある必要があって、その場合、下限と上限の相乗平均である R を持って粉体粒径を決定する。

[0102] 以上のように、本発明の磁性材料の粉体粒径の測定法は、原則として、(1) 計測値が 500 nm 以上 1 mm 以下である場合、レーザー回折式粒度分布計を優先し、(2) 500 nm 未満又は 1 mm を超える場合は、顕微鏡法を優先する。(3) 500 nm 以上 1 mm 以下で(1)と(2)を併用する場合は、上記 R を持って平均粉体粒径を決定する。本願では、粉体粒径の標

記は、(1) 或いは (2) の場合、有効数字 1 桁乃至 2 桁であり、(3) の場合は有効数字 1 桁で表現する。粉体粒径の測定法を併用する理由は、500 nm 直上、1 mm 直下の粉体粒径を有する場合、(1) の方法では有効数字一桁でも不正確な値となる可能性があり、一方、(2) の方法では局所的な情報でないことを確かめるのに手間を要するので、(1) の方法でまず平均粉体粒径の値を得て、(2) の方法でも簡便に値を得ることにより、両者を比較検討し、上記 R を持って平均粉体粒径を決定するのが、非常に合理的であるからである。本願では、本発明の磁性材料の粉体の平均粒径を、以上の方法によって決定している。但し、(1) と (3)、或いは (2) と (3) が有効数字一桁で一致しない場合は、平均粉体粒径範囲によって、再度 (1) 又は (2) で精密に測定し、R を決定しなければならない。ただし、明らかに強い凝集があって (1) で粉体粒径を求めるのが不適切であったり、あまりに不均一でサンプル画像によって見積もられる粉体粒径が極端に異なっていて明らかに (2) で粉体粒径を定めるのが不適切であったり、さらには測定装置の仕様によっては、上記の粉体粒径測定法を定める基準とした 500 nm 及び 1 mm という区分が不適切であったりなど、明白な不適切事由が存在する場合は、上記原則に依らず、(1)、(2) 又は (3) の何れかの手法を限定的に選定し直して採用してもよい。即ち、(1) ~ (3) の測定法の範囲内において、磁性材料の真の姿を捉えて、できるだけ真値に近い粉体粒径の体積平均値を得るために最も適切と考えられる手法を選択するのが良い。本発明の磁性材料を、それ以外の磁性材料と区別する為だけであれば、平均粉体粒径は有効数字 1 桁で決定されていれば足りる。

[0103] なお、例えば Mn 含有量が 10 原子%以下のマンガフェライトナノ粉体を 900℃以上に還元する場合など、マクロな粉体形状が、多くの貫通孔である中空部分を内部に含む立体網目状、いわばスポンジ形状となる場合がある。これらは、還元反応により粒成長が進むと同時に結晶格子から酸素が抜けたり、Mn 成分が昇華したりして、大きな体積減少が生ずることにより形成されるものと考えている。この場合の粉体粒径は、内部の中空部分の体積

を含んで計測される。

[0104] <固形磁性材料>

本発明の磁性材料は、第1相と第2相が、直接、或いは、金属相若しくは無機物相を介して連続的に結合し、全体として塊状を成している状態の磁性材料（本願では、「固形磁性材料」とも称する。）として活用できる。また、前述したように、粉体の中に多くのナノ結晶がすでに結合されている場合には、その粉体を樹脂などの有機化合物、ガラスやセラミックなどの無機化合物、またそれらの複合材料などを配合して成形することもできる。

[0105] <充填率>

充填率について、本発明の目的を達成できる限り特に限定はないが、Mn成分の少ない本発明の磁性材料の場合は、60体積%以上100体積%以下とするのが、耐酸化性、及び電気抵抗率と磁化の高さのバランスの観点から優れているので好ましい。

[0106] ここにいう充填率とは、空隙も含む本発明の磁性材料全体の体積に対する本発明の磁性材料の体積（即ち、空隙や樹脂などの本発明の磁性材料でない部分を除いた、本発明の磁性材料のみによって占有される体積）の割合を百分率で表したものである。

[0107] 上記充填率のさらに好ましい範囲は80%以上であり、特に好ましくは90%以上である。本発明の磁性材料はもともと耐酸化性が高いが、充填率が大きくなるほど、さらに耐酸化性が増し、適用される用途範囲が広がるだけでなく、飽和磁化が向上して、高いパフォーマンスを有した磁性材料が得られる。また、本発明の軟磁性材料においては、粉体同志の結合が高まり保磁力が低下する効果ももたらす。

[0108] <本発明の磁性粉体、固形磁性材料の特徴>

本発明の磁性材料粉体は、フェライトのように、焼結可能な粉体材料であることが大きな特徴の一つである。0.5mm以上の厚みを持った各種固形磁性材料を容易に製造することができる。さらに1mm以上、そして5mm以上の厚みを持った各種固形磁性材料でも、10cm以下の厚みであれば、

焼結などにより、比較的容易に製造可能である。

[0109] さらに、本発明の磁性材料の一つの特徴として、電気抵抗率が大きいことが挙げられる。他の金属系圧延材料や薄帯材料が、結晶粒界、異相や欠陥を含まないような製法で作られるのに対し、本発明の磁性材料粉体は多くの結晶境界や多様な相を含んでおり、それ自体電気抵抗率を上昇させる効果がある。そのうえ、粉体を固化する際には、特に固化前の粉体の表面酸化層（即ち、第1相や第2相の表面に存在するMnO、ウスタイト、マグネタイト、Mn-フェライト、イルメナイト、チタノヘマタイト、アモルファスなどの酸素量が高い層、中でもMnを多く含む酸化物層）及び／又は金属層（即ち、Mnを多く含む金属層）が介在するので、バルク体の電気抵抗率も上昇する。

特に、電気抵抗率を上昇させる表面酸化層の好ましい構成化合物としては、MnO、ウスタイト、Mn-フェライトのうち少なくとも1種が挙げられる。

[0110] 本発明の磁性材料が上記の特徴を有するのは、本発明が、高磁化であって高周波用途の他の金属系軟磁性材料とは本質的に異なった方法で形成された磁性材料、即ちマンガンフェライトナノ粉体を還元して、まずナノ微結晶を有する金属粉体を製造し、さらにそれを成形して固形磁性材料とする、ビルドアップ型のバルク磁性材料を主に提供しているからである。

[0111] また、上述のとおり、珪素鋼で代表される既存の金属系軟磁性材料に比べて電気抵抗が高いために、例えば回転機器などを製造する際に通常必要とされる積層工程などがかなり簡略化できる。仮に本発明の磁性材料の電気抵抗率が珪素鋼の約30倍とすると、渦電流が生じない厚みの限界は関係式（1）に基づけば約5倍となるので、積層が必要な場合でも積層数も1/5となる。例えば、周波数が667Hzの高回転領域のモータのステータに適用する際にも、厚みが1.5mmまで許容される。

上記のような、例えば本発明の固形磁性材料を軟磁性材料として応用する場合には、用途に応じた多種多様な形状で使用することもある。

[0112] 本発明の固形磁性材料は、樹脂などのバインダを含まず、かつ密度が高く、切削加工及び／又は塑性加工により、任意の形状に、通常の加工機で容易に加工することができる。特に、工業的利用価値の高い角柱状、円筒状、リング状、円板状又は平板状などの形状に、容易に加工できることが大きな特徴の一つである。一旦これらの形状に加工した後、さらにそれらに切削加工などを施し、瓦状や任意の底辺形状を有する角柱などに加工することも可能である。即ち、任意の形状や、円筒面を含む曲面或いは平面により囲まれたあらゆる形態に、容易に切削加工及び／又は塑性加工を施すこと可能である。ここで言う切削加工とは、一般的な金属材料の切削加工であり、鋸、旋盤、フライス盤、ボール盤、砥石などによる機械加工であり、塑性加工とは、プレスによる型抜きや成形、圧延、爆発成形などである。また、冷間加工後の歪み除去のために、常温から1290℃の範囲で焼鈍を行うことができる。

[0113] <製造方法>

次に本発明の磁性材料の製造方法について記載するが、特にこれらに限定されるものではない。

本発明の磁性材料の製造方法は、

(1) マンガンフェライトナノ粉体製造工程

(2) 還元工程

の両工程を含み、必要に応じて、さらに以下の工程のいずれか1工程以上を含んでもよい。

(3) 徐酸化工程

(4) 成形工程

(5) 焼鈍工程

以下に、それぞれの工程について、具体的に述べる。

[0114] (1) マンガンフェライトナノ粉体製造工程（本願では、「(1)の工程」とも称する。）

本発明の磁性材料の原料であるナノ磁性粉体の好ましい製造工程としては

、湿式合成法を用いて全室温で合成する方法を備えるものがある。

公知のフェライト微粉体の製造方法としては、乾式ビーズミル法、乾式ジェットミル法、プラズマジェット法、アーク法、超音波噴霧法、鉄カルボニル気相分解法などがあり、これらの方法を用いても、本発明の磁性材料が構成されれば好ましい製造法である。但し、本発明の本質である、組成が不均化したナノ結晶を得るためには、主として水溶液を用いた湿式法を採用するのが最も工程が簡便で好ましい。

本製造工程は、特許文献1に記載されている「フェライトめっき法」を本発明の磁性材料を製造するために使用するマンガンフェライトナノ粉体の製造工程に応用したものである。

[0115] 通常の「フェライトめっき法」は、粉体表面めっきだけでなく、薄膜などにも応用され、また、その反応機構なども既の開示されているが（例えば、阿部正紀、日本応用磁気学会誌、22巻、9号（1998）1225頁（以後、「非特許文献4」と称する。）や国際公開第2003/015109号（以後、「特許文献2」と称する。）を参照）、本製造工程においては、このような「フェライトめっき法」とは異なり、めっきの基材となる粉体表面は利用しない。本製造工程においては、フェライトめっきに利用される原料など（例えば、塩化マンガン及び塩化鉄）を100℃以下の溶液中で反応させて、強磁性で結晶性のマンガンフェライトナノ粉体そのものを直接合成する。本願では、この工程（或いは方法）を「マンガンフェライトナノ粉体製造工程」（或いは「マンガンフェライトナノ粉体製造法」）と呼ぶ。

[0116] 以下に、スピネル構造を有した「マンガンフェライトナノ粉体製造工程」に関して例示して説明する。

[0117] 予め酸性領域に調整した適量の水溶液を容器（本願では、反応場とも称する）に入れ、室温大気下、超音波励起しながら、若しくは適切な強度或いは回転数で、機械的攪拌を行いながら、反応液とともにpH調整液を同時に滴下して、酸性からアルカリ性領域に溶液pHを徐々に変化させ、マンガンフェライトナノ粒子を反応場中に生成させる。その後、溶液とマンガンフェラ

イトナノ粉体を分離し、乾燥して平均粉体粒径 1 nm 以上 1000 nm ($1\text{ }\mu\text{ m}$) 未満のマンガフェライト粉体を得る。以上の方法は、工程が簡便であるため、コスト的に安価な方法として挙げられる。特に、本発明の実施例で挙げられた例は、全工程が室温でなされており、そのため、この熱源を使用しない製造工程によって、設備費用やランニングコストなどの負担が軽減される。本発明で用いられるマンガフェライトナノ粉末を製造するための方法は、勿論上記製法に限られるわけではないが、上記製法で用いられる反応開始前の反応場の初期液（本願では、これを反応場液とも称する）、反応液、そして pH 調整液に関して、以下に説明を加える。

[0118] 反応場液としては、酸性溶液が好ましく、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸などの無機酸のほか、金属塩、さらにその複塩や錯塩溶液などを水などの親水性溶媒に溶解した溶液（例えば、塩化鉄溶液や塩化マンガン溶液等）、若しくは、有機酸の水溶液（例えば、酢酸やシュウ酸等）などの親水性溶媒溶液、さらにそれらの組み合わせなども使用可能である。反応場液として、予め反応液を反応場に用意することは効率的にマンガフェライトナノ粉体の合成反応を進めるのに有効である。 pH は -1 未満であると、反応場を提供する材質に制限が生じ、また不可避ではない不純物の混入を許してしまう場合があるので、 -1 以上 7 未満の間で制御することが望まれる。反応場での反応効率を高め、不要な不純物の溶出、析出を最小限に食い止めるために、特に好ましい pH 領域は 0 以上 7 未満である。反応効率と収率のバランスがよい pH 領域として、さらに好ましくは 1 以上 6.5 未満である。反応場としての溶媒は、有機溶媒などのうち親水溶媒も使用できるが、無機塩が十分電離できるように、水が含まれることが好ましい。

[0119] 反応液は、塩化鉄若しくは塩化マンガンなどの塩化物、硝酸鉄などの硝酸塩、或いは、 Fe 成分及び／又は Mn 成分（任意に M 成分を含んでもよい）を含む、亜硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、若しくはフッ化物などの無機塩の水を主体とする溶液でも、場合によっては有機酸塩の水などの親水性溶媒を主体とする溶液も必要に応じて使用可能である。また、それらの組み合わせでも

よい。反応液の中には、鉄イオンとマンガンイオンを含むことが必須である。反応液中の鉄イオンについて述べると、二価の鉄 (Fe^{2+}) イオンのみの場合と、三価の鉄 (Fe^{3+}) イオンとの混合物の場合と、三価の鉄イオンのみの場合の何れでもよいが、 Fe^{3+} イオンのみの場合は、M成分元素の二価以下の金属イオンが含まれている必要がある。Mnイオンの価数としては、二価、四価或いは七価が代表的であるが、反応液或いは反応場液中においては、二価が反応の均質性の点で最も優れる。

[0120] pH調整液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化アンモニウムなどのアルカリ溶液や、塩酸などの酸性溶液、及びその組み合わせが挙げられる。酢酸－酢酸ナトリウム混合溶液のようなpH緩衝液の使用やキレート化合物などの添加なども可能である。

[0121] 酸化剤は必ずしも必須ではないが、反応場液及び反応液中のFeイオンとして、 Fe^{2+} イオンのみが含まれている場合には、必須な成分である。酸化剤の例としては、亜硝酸塩、硝酸塩、過酸化水素水、塩素酸塩、過塩素酸、次亜塩素酸、臭素酸塩、有機過酸化物、溶存酸素水など、及びそれらの組み合わせが挙げられる。大気中や酸素濃度が制御された雰囲気中で攪拌することによって、マンガンフェライトナノ粒子反応場へ連続的に、酸化剤としての働きを持つ溶存酸素が供給されている状況を保ち、反応の制御を行うことも有効である。また、反応場にバブリングするなどして、窒素ガスやアルゴンガスなどの不活性ガスを連続的あるいは一時的に導入し、酸素の酸化作用を制限することによって、他の酸化剤の効果を阻害せず、安定して反応制御を行うこともできる。

[0122] 典型的なマンガンフェライトナノ粉体製造法では、以下のような反応機構でマンガンフェライトナノ粒子の形成が進む。マンガンフェライトナノ粒子の核は、反応液中にグリーンラストのような中間生成物を介して、或いは直接生成する。反応液として Fe^{2+} イオンが含まれており、これが既に生成した粉体核、或いはある程度成長した粉体表面のOH基に吸着され、 H^+ を放出

する。次いで空気中の酸素や酸化剤、陽極電流 (e^+) などによって酸化反応を行うと、吸着された Fe^{2+} イオンの一部が Fe^{3+} イオンに酸化される。液中の Fe^{2+} イオンまたは、 Fe^{2+} および Mn^{2+} イオン（或いは、 Mn 及び M 成分イオン）が、既に吸着していた金属イオン上に再び吸着しつつ、加水分解を伴いながら、 H^+ を放出してスピネル構造を有したフェライト相が生成する。このフェライト相の表面には、 OH 基が存在しているので、再び金属イオンが吸着して、同様のプロセスが繰り返され、マンガンフェライトナノ粒子に成長する。

[0123] この反応機構のなかで、 Fe^{2+} と Mn^{2+} から直接スピネル構造のフェライトに変化させるためには、 Fe の pH -電位図における平衡曲線で、 Fe^{2+} イオンとフェライトを仕切る線を横切るように、 pH と酸化還元電位を調整しながら、（ゆっくり） Fe^{2+} イオンの安定な領域からフェライトが析出する領域に、反応系をずらすのがよい。 Mn^{2+} は特別な場合を除いて反応初期から、二価の状態であり酸化還元電位変化に対する影響はほとんどなく、多くの場合 Fe の酸化還元電位の変化により反応（即ち混合溶液からフェライト固相への進行）が記述される。 M 成分元素のイオンが含まれ、そのイオンの酸化数が変化し反応に関与する場合も、その組成や温度に対応する pH -電位図を用いるか、予測することにより、同様な議論ができる。従って、 pH 調整剤や酸化剤の種類、濃度、添加方法などの条件を適宜調整しながらフェライト相を生成することが望ましい。

[0124] 一般的によく知られているフェライトナノ粉体の製造法では、酸性側で反応液を調整し、一気にアルカリ溶液を添加するなどして反応場を塩基性領域とし、共沈によって微粒子を瞬時に発生させることが多い。 Fe 成分と Mn 成分の溶解度積の差により、不均一にならないように配慮されたものと考えることができる。勿論、この方法で調製してもよく、非常に小さなナノ粒子を作製することができるので、本発明の磁性材料のフェライト原料としても使用できる。

一方、本発明の実施例では、反応液を滴下してマンガンフェライトナノ粉

体製造法における原料を反応場に供給しながら、pH調整剤も同時に滴下して、徐々にpHを酸性から塩基性へ変化させることにより、Mn成分を着実にFe-フェライト構造中に取り込んでいくように工程を設計している。この工程によれば、マンガンフェライトナノ粉体を製造する段階で、上述のようなメカニズムでフェライトが生成される際に放出されるH⁺が、pH調整液の連続的な反応場への投入により中和されていき、次々にマンガンフェライト粒子の生成や成長が生じる。また、反応初期には、グリーンラストが生じて反応場が緑色になる期間があるが、このグリーンラスト中にMn成分が混在することが重要であり、これが最終的にフェライトに転化した際、格子内にMnが取り込まれ、さらにこの後の還元反応において、第1相や第2相の中で、bcc構造を有する α -Fe相にMnが取り込まれていく。

[0125] 上記のほかに、反応を制御するためのその他の因子としては、攪拌と反応温度が挙げられる。

[0126] マンガンフェライトナノ粉体合成反応により生じた微粒子が凝集して、均質な反応を阻害するのを防ぐために、分散は非常に重要であるが、超音波で分散しながら反応励起を同時に行う方法、分散液をポンプで搬送や循環する方法、単に攪拌バネや回転ドラムで攪拌したり、アクチュエータなどで揺動や振動させたりする方法など、反応の制御の目的に応じて、公知の方法の何れか、或いはその組み合わせが用いられる。

[0127] 反応温度としては、一般に、本発明で用いるマンガンフェライトナノ粉体製造法では水共存下での反応であるために、大気圧下での水の凝固点から沸点までの0から100℃の間が選ばれる。

[0128] 本発明では、系全体を高圧下に置くなどして100℃を超える温度領域でマンガンフェライトナノ粉体を合成する方法、例えば超臨界反応法などは、本発明の効果を発揮するマンガンフェライトナノ粒子が形成できる限り、本発明の磁性材料に属する。

[0129] 反応の励起方法としては、上記の温度や超音波の他に、圧力や光励起なども有効な場合がある。

[0130] さらに、本発明では、反応液として Fe^{2+} を含む水溶液を用いてマンガンフェライトナノ粉体製造法を適用する場合（特にマンガンフェライトナノ粒子に Fe が二価イオンとして混入する条件で反応させる場合）には、 Mn の含有量が40原子%未満であれば、最終的に生成した本発明の磁性材料のフェライトナノ粉体中に Fe の二価イオンが観測されることが重要である。その量は $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比で、0.001以上であることが好ましい。この同定法としては、電子線マイクロアナライザー（EPMA）を用いると良い。具体的には、マンガンフェライトナノ粒子の表面をEPMAで分析し、 $\text{Fe L}_{\alpha}-\text{Fe L}_{\beta}$ のX線スペクトルを得て、上記2種の材料の差分を取り、 Fe^{2+} を含む酸化鉄（例えばマグネタイト）及び Fe^{3+} のみの酸化鉄（例えばヘマタイトやマグヘマタイト）標準試料のスペクトルと比較することによりマンガンフェライトナノ粒子中の Fe^{2+} イオン量が同定できる。

[0131] このとき、EPMAの測定条件は、加速電圧7kV、測定径50 μm 、ビーム電流30nA、測定時間1秒/ステップである。

[0132] マンガンフェライトナノ粉体の代表的な不純物相としては、 Mn -ヘマタイトなどの酸化物、ゲーサイト、アカゲナイト、レピドロサイト、フェロオキシハイト、フェリヒドライト、グリーンラストなどのオキシ酸化鉄、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどの水酸化物があるが、この中で特にフェリヒドライト相、 Mn -ヘマタイト相を含む場合、これらは還元後に α -（ Fe , Mn ）相及びその他の第2相を形成するので、必ずしも取り除く必要のない相である。これらのフェリヒドライト相、 Mn -ヘマタイト相はSEM観察などにおいて、数nmの厚みを持った板状の組織として観察される。しかし、厚みの割に面積の大きい粒子であるため、還元反応過程において大きく不適切な粒成長を助長することがあり、 Fe 成分、 Mn 成分、酸素以外の不純物も多いため、この量はマンガンフェライトナノ粉体より体積分率で少ないことが望まれる。特に、 Fe 成分に対する Mn 成分の原子比が、0.33を超え0.5以下である場合、フェリヒドライト、 Mn -ヘマタイトを中心とするマンガンフェライトナノ粉体以外の相の Mn 比がマンガンフェ

ライトナノ粒子より大きくなり、還元時に生じる不均化が制御しにくくなるのでフェリヒドライト相、 Mn -フェライト相などの不純物相の凝集具合（特に、数ミクロン程度にまで偏在して不均一にならないようにすること）などに十分注意を要する。なお、上記に関わらず、 Mn を取り込みやすいフェリヒドライト相、 Mn -フェライト相の全磁性材料に対する含有量を、上述の Mn を含まない不適切な副相を析出させないように、意図して0.01体積%から33体積%までの範囲に制限して共存させることも可能である。この方が、マンガnfエライトナノ粉体製造時の制御条件を厳密に保持する必要がないので、工業的なメリットが大きい。

[0133] 本発明の原料となるマンガnfエライトナノ粉体の平均粉体粒径は、1 nm以上1 μm 未満であることが好ましい。さらに好ましくは、1 nm以上100 nm以下である。1 nm未満であると、還元時の反応が十分に制御できず、再現性に乏しい結果となる。100 nmを超えると、還元工程で還元した金属成分の不適切な粒成長が著しくなり、軟磁性材料の場合には、保磁力が上昇してしまうことがあるので、100 nm以下が好ましい。また1 μm 以上では、 α -Fe相が分離してしまい、この相の中に Mn が取り込まれず、本発明の優れた電磁気特性、耐酸化性の乏しい磁性材料しか得られないことがあるので、1 μm 未満が好ましい。

[0134] 本発明で使用されるマンガnfエライトナノ粉体は、主に水溶液中で製造を行った場合、デカンテーション、遠心分離、濾過（その中でも特に吸引濾過）、膜分離、蒸留、気化、有機溶媒置換、粉体の磁場回収による溶液分離、又はそれらの組み合わせなどによって水分を除去する。その後、常温、または300℃以下の高温で真空乾燥させたり、空气中で乾燥させたりする。空气中での熱風乾燥や、アルゴンガス、ヘリウムガス、窒素ガスなどの不活性ガス（但し、本発明において、窒素ガスは、熱処理時の温度領域によっては不活性ガスにならないこともある）若しくは水素ガスなどの還元性ガス、或いはそれらの混合ガス中で熱処理することにより乾燥することもできる。液中の不要成分を除去し、一切熱源を使用しない乾燥方法としては、遠心分

離後に上澄みを捨て、さらに精製水中にマンガンフェライトナノ粉体を分散させては遠心分離を繰り返し、最後にエタノールなどの低沸点で高蒸気圧の親水性有機溶媒で置換し、常温真空乾燥させる方法が挙げられる。

[0135] (2) 還元工程（本願では、「(2)の工程」とも称する。）

上記方法で製造したマンガンフェライトナノ粉体を還元して、本発明の磁性材料を製造する工程である。

[0136] 気相中で還元する方法が特に好ましく、還元雰囲気としては、水素ガス、一酸化炭素ガス、アンモニアガス、ギ酸ガスなどの有機化合物ガス及びそれらとアルゴンガス、ヘリウムガスなどの不活性ガスの混合気体や低温水素プラズマ、過冷却原子状水素などが挙げられ、これらを横型、縦型の管状炉、回転式反応炉、密閉式反応炉などに流通したり、還流したり、密閉したりしてヒーター加熱する方法、赤外線、マイクロ波、レーザー光などで加熱する方法などが挙げられる。流動床を用いたりして、連続的に反応させる方法も挙げられる。また、固体であるC（炭素）やCaで還元する方法、塩化カルシウムなどを混合して不活性ガス若しくは還元性ガス中で還元する方法、そして工業的にはMn酸化物をAlで還元する方法も使用できる。何れも、本発明の磁性材料が得られれば、本発明の製造法の範疇に入る。

[0137] しかし、本発明の製造法において好ましい方法は、還元性ガスとして、水素ガス、或いはそれと不活性ガスとの混合ガス中で還元する方法である。ナノスケールで相分離した本発明の磁性材料を製造するためには、CやCaでの還元では還元力が強すぎて、本発明の軟磁性材料を構成するための反応のコントロールが非常に難しく、また還元後有毒なCOが発生したり、水洗して除かなくてはならない酸化カルシウムが混在したりするなどの問題点があるが、水素ガスによる還元では、一貫してクリーンな状況下で還元処理が行えるからである。

[0138] 但し、従来、Mn-フェライトを水素ガスで還元した場合には、1000℃まで温度を上昇させると、(FeMn)Oが生成するとされている（例えば、寺山清志、石黒隆義、熱測定、第18巻、第3号（1991）164～

169頁（以後、非特許文献5と称する。）を参照のこと）。また、Cと水素ガスを同時に用いると、 α -FeとMnOになるとされる（例えば、T. Hashizume, K. Tarayama, T. Shimazaki, H. Itoh and Y. Okuno, J. of Thermal Analysis Calorimetry, Vol. 69 (2002) pp. 1045-1050（以後、非特許文献6と称する。）を参照のこと）。しかし、これらを初めとする公知文献には、Mn-フェライトを水素ガスで還元したとき α -(Fe, Mn)が生成することには触れられておらず、Mn-フェライト中の主なMnイオンである Mn^{2+} イオンがMn金属の価数まで還元される事実は、本出願人が調べた限りにおいて、知らない。

[0139] また、熱力学的に見ても、エリングム図から想定されることとして、Fe酸化物は H_2 ガスフロー中で還元されるが、Mn酸化物は H_2 ガスでは容易に還元されないと理解される。例えば、 $1000^\circ C$ では、Feの場合、マグネタイトから金属鉄に還元されるとき H_2/H_2O 比はほぼ1になるのに対して、MnOでは 10^{-5} 程度となり、 H_2 ガスをフローするにしても、Mn酸化物は H_2 ガスでほとんど還元される見込みがないと理解される。従って、Fe酸化物とMn酸化物の単なる混合物や固溶体では、水素還元により、 α -FeとMnO或いは(FeMn)Oになると考えるのが通常である。

よって、Mn-フェライト中の主なMnイオンである Mn^{2+} イオンがMn金属の価数まで還元される事実は、今回、本発明者が初めて見出したものと考えている。この事実に関して、現時点では、以下のように類推している。

[0140] 本発明のMn-フェライトは 1 nm 以上 1000 nm ($1\text{ }\mu\text{ m}$) 未満の径を有していて非常に活性の高いナノ粉体の中にMnが原子状に分散されており、しかもMnとFeの親和性が高いために、水素ガス気流下で α -(Fe, Mn)として合金化される。ナノ領域の粒子の反応性は高く、しばしば熱力学的な予想に反して、金相学上の常識を超えた結果をもたらす。従来、CaやAlなどの存在下でしか実質上還元できなかったMn酸化物であるが、本発明の方法によれば一部のMn成分は、第1相、又は第1相及び第2相の

α - (Fe, Mn) 相中などに金属状態まで還元され合金として存在することができる。このとき、Kなどのアルカリ金属が微量共存することも、反応の促進作用に影響を与えていると本発明者らは類推している。

[0141] 本発明の材料中の酸素含有量については不活性ガス－融解法で求めるのが一般的であるが、還元前の酸素含有量が判っている場合には、還元前後の重量差から、本発明の材料中の酸素を推定することができる。但し、同時に還元前後に含有量に変化しやすい塩素などのハロゲン元素や、K、Naなどのアルカリ元素、或いは水や有機成分などの揮発性に富む成分が多量に含まれている場合には、これらの元素や成分の含有量を別途同定するのがよい。還元反応前後の重量変化だけでは、酸素含有量を厳密に見積もることができないためである。

[0142] 因みに、原料由来のアルカリ金属のうち、例えばKは、450℃で磁性材料内から気化により散逸し始め、900℃以上では、そのほとんどが除去される。従って、還元反応初期においては、その触媒的な働きを利用するために残存した方がよい原料由来のアルカリ金属が、用途によっては製品の段階では残存すると好ましくない場合にあっては、還元条件を適切に選ぶことにより、上記アルカリ金属を最終的に許容される範囲にまで適宜取り除くことができる。還元の有効な効果をもたらしながら、容易に除去できるKなどのアルカリ金属の最終的な含有量の範囲は、下限値は0.0001原子%以上で、上限値は5原子%以下であり、この上限値は、さらに1原子%以下に制御でき、最も精密に制御した場合には0.01原子%とすることができる。勿論、還元条件によっては、さらに検出限界以下にまでKなどのアルカリ金属を低減することも可能である。マンガnfエライトナノ粉体に残存するCl（塩素）などハロゲン元素については、還元雰囲気下では主にHClなどのハロゲン化水素として材料系外に放出される。残存Clなどは450℃以上の還元温度で顕著に減量し始め、MnやK含有量、さらにそれらの還元工程での含有量変化にもよるが、概ね700℃以上の還元温度を選択すれば、材料内部からほぼ完全に除去することができる。

- [0143] 本発明の還元反応前後の、O成分が主にH₂Oとなって蒸散することによる重量減少は、Mn含有量、M成分含有量、酸素量、副相や不純物量、水などの揮発成分量、或いは還元性ガス種などの還元反応条件などにもよるが、通常、0.1質量%以上80質量%以下の間である。
- [0144] なお、本発明の実施例の一部のように、SEMなどの写真やEDXをもとに局所的な酸素含有量を求めたり、XRDなどで同定した相を顕微鏡観察像上で特定したりすることもできる。第1相や第2相の酸素含有量やその分布を粗く見積もるのに適した方法である。
- [0145] 以下に、還元性ガス中で熱処理することにより本発明の磁性材料を製造する方法について詳述する。典型的な還元工程での熱処理は、材料を還元性ガスフロー中で、一種又は二種以上の昇温速度を用いて線形或いは指数関数的に室温から一定温度まで温度上昇させ、直ちに一種又は二種以上の降温速度を用いて線形或いは指数関数的に室温まで降温させることにより、或いは、昇降温過程での昇温若しくは降温中若しくは昇温後の何れかの段階で一定時間（＝還元時間）温度を保持する過程（以下、一定温度保持過程という）を加えることにより行われる。特に断らない限り、本発明の還元温度とは、昇温過程から降温過程に切り替わるときの温度、及び一定時間温度を保持する過程における温度のうちの最も高い温度を言う。
- [0146] 本発明の軟磁性材料の製造法として、マンガンフェライトを水素ガスで還元する方法を選んだ場合、Mnの含有量によるが、還元温度が400℃以上1350℃以下の温度範囲を選ぶことが好ましい。総じて、400℃未満の温度では、還元速度が非常に遅く、還元時間が長くなって生産性に乏しくなることがあるためである。さらに、還元時間を1時間以下にしたい場合、還元温度の下限を500℃以上にすることが好ましい。
- [0147] 1230℃以上1538℃以下で還元を行う際は、Mn含有量によって、還元中の磁性材料が溶解することがある。そのため、通常Mn含有量が0.01原子%以上33原子%以下の領域であれば、概ね400℃以上1350℃以下の温度範囲を自由に選んで、還元処理を施すことができるが、Mn含

有量が33原子%を超えて50原子%までの場合、400℃以上1230℃以下の温度を選ぶのが好ましい。

本発明の磁性材料に関する製造方法として特徴的なのは、本発明の方法によればMnが金属状態まで還元されるので、融点以上、また融点直下での還元反応であっても微細組織の粗大化を招いたり、セラミック容器などリアクターと反応したりすることがあり、この観点からいえば、融点付近以上の温度を還元温度としないのが好ましい。共存するM成分にもよるが、一般に1538℃を超える温度を還元温度に選ばないことが望ましい。

[0148] また、Mnは蒸気圧が高いので、還元反応を行う際、高温になるほど、Mnが材料内部、特に第1相、又は加えて第2相から気化（昇華も含めて「気化」という）して損失していく量が増える。従って、この観点からいえば、例えば800℃以上、常圧で水素中還元を行う際は、仕込みのMnの添加量を狙いの組成より、過剰にしておくなどの対策をしておくのが望ましい。このような気化が材料内部の組成の不均化に寄与し、保磁力の低減に奏功する場合があるからである。

[0149] 以上より、還元時間が短く生産性の高い範囲であって、磁性材料が融解しない、本発明の磁性材料に対する好ましい還元温度の範囲は、Mn含有量によらず400℃以上1350℃以下であるが、Mnの材料内からの気化、損失を許容して還元温度を800℃以上1230℃以下の範囲に制御すると、さらに保磁力が小さな本発明の軟磁性材料とすることができるので、この温度範囲は、本発明において高磁気特性の軟磁性材料を製造するうえで、特に好ましい。

[0150] 同じ温度で還元した場合、還元時間が長いほど還元反応が進む。従って、還元時間が長いほど飽和磁化は高くなるが、保磁力については、還元時間を長くしたり、還元温度を高くしたりしても、保磁力が必ず小さくなると限らない。還元時間に関しては、所望の磁気特性に応じて、適宜選ぶのが望ましい。

[0151] 本発明の半硬磁性材料の製造法として、マンガフェライトを水素ガス還

元する方法を選んだ場合、Mnの含有量によるが、400℃以上1230℃以下の範囲で還元温度が選択するのが好ましい。400℃未満では、還元速度が非常に遅く、還元時間が長くなって生産性に乏しくなることがあるからであり、逆に1230℃を超えると、Mnの含有量によっては融解が始まるので、本発明のナノ結晶の特徴が阻害され、保磁力の大きさを適正に制御できないことがあるからである。さらに好ましい還元温度の範囲は、450℃以上800℃以下であり、特に好ましい範囲は500℃以上700℃以下である。

[0152] 以上より、本発明の磁性材料の製造法として、マンガンフェライトを水素ガスで還元する方法を選んだ場合、好ましい還元温度の範囲は、400℃以上1350℃以下である。

[0153] 本発明の磁性材料はMnを含有するため、Fe-フェライト、例えばマグネタイトとマグヘタイトの中間体（特許文献1及び非特許文献3を参照）に比べて還元速度が極めて遅い。例えば、平均粉体粒径100nm以下のMnを含まないFe-フェライトの場合は、450℃で1時間、水素中での還元を行っただけで、ほとんど100体積% α -Feに還元する。425℃で4時間の条件でも、X線回折によってもFe-フェライトが観察されない程度にまで還元される。

[0154] これに対し、例えば450℃で1時間の還元条件とした場合、Mn含有量が20原子%を超えると、Mn-フェライト相は消失するが、XRD上では $(Fe, Mn)O$ 相のみとなり、 $\alpha-(Fe, Mn)$ 相は生成しても僅かである。また、Mn含有量が33原子%のとき、1200℃まで昇温して1時間の条件で還元しても、 $\alpha-(Fe, Mn)$ 相のみとはならず、 $(Fe, Mn)O$ 相が残存する。

[0155] 本発明の磁性材料では、Mn-フェライトのこのような還元速度の遅さが起因して、高温での還元が許され、 α -Fe相にMnを含有したままナノ微細組織は粗大化せず、不均化反応により第1相と第2相を含む微結晶組織の集合体とすることができる。

[0156] 本発明の磁性材料は、その製造の際の還元工程において、ナノスケールで第1相、第2相が相分離することが望ましい。特に本発明の軟磁性材料の場合は、多様なMn含有量、結晶構造の相が不均化反応によって分離し、しかもそれらの配向性がランダムになっているか、或いは、ナノスケールでのMn含有量の濃度のゆらぎが内在されていることが必要であり、さらに、それぞれの結晶相が強磁性結合している必要がある。

[0157] 還元が進んで、マンガnfエライトナノ粒子が粒成長していくが、その際、還元温度によって、もともとのマンガnfエライトナノ粒子のMn含有量に起因して、生成する結晶相である第1相と第2相の結晶構造やMn含有量は多様に変化する。400℃以上912℃以下の温度範囲であれば、一般に金属相まで還元される温度が高くなればなるほど、第1相のMn含有量は少なくなり、逆に912℃以上1538℃以下の温度範囲及び室温以上、400℃未満の温度範囲における第1相のMn含有量は、温度が上がるほど大きくなる傾向がある。ただし、800℃以上の温度で長時間還元反応を行うと、上述したようにMn成分は気化して放出されるので、還元時間によっても第1相のみならず、全体のMn含有量が影響され、還元時間が長くなるとMn含有量が低下する傾向にある。

[0158] 従って、昇温過程の昇温速度や反応炉内の温度分布により結晶相の構成が変化していくことになる。

[0159] 還元反応初期、或いは比較的低温で還元処理された場合、例えばMn含有量が33原子%で平均粉体粒径が100nm以下であるMn-フェライトナノ粉体が450℃以下で1時間還元された場合、還元粉体全体はまず100nm以下の(Fe, Mn)O相となる。次いで、500℃以上に温度が上昇すると、複数の相が結合して粒成長するとともに、還元が進んで(Fe, Mn)Oウスタイト相から、主に元のウスタイト相よりMn含有量が小さな α -(Fe, Mn)相と元のウスタイト相よりMn組成が大きなウスタイト相が不均化反応により相分離し始める。様々な組成を有した α -(Fe, Mn)相や同様に様々な組成を有した(Fe, Mn)O相を初めとする第2相が

折り重なったり、粒子表面に多数の突起が現れたりして多彩な構造を有した粉体が現れはじめる。

[0160] これらの多彩な相分離の状態を図2に例示した。図2(A)では、Mn含有量が9.4原子%の粒子から、30.0原子%から41.2原子%の範囲のMn含有量を有する3つの相がジャガイモの芽 (potato eyes) のように相分離して突き出している構造が見られる。図2(B)では、粒界三重点に集まる粒界によって隔てられる3つの相のMn含有量が、11.9原子%から49.1原子%の範囲とそれぞれ大きく異なっている様子を見て取ることができる。図2の範囲内では、X線回折と酸素特性X線による解析から、30.0原子%から49.1原子%のMn含有量を有する相はウスタイト相であると同定している。

[0161] SEMで観察している限りにおいては、Mn含有量が小さな α -(Fe, Mn)相は、還元温度が高温になるに従って、時に数十nmから数百nmにまで粒成長し、その周辺に数nmから数十nm以下の(Fe, Mn)O相が相分離している場合が多く、相の組成や結晶構造を異にしながら、ある面積を有した界面で結合した構造を成している。降温時、400℃以下の温度では、 α -(Fe, Mn)相のMn固溶量は低下するので、 α -(Fe, Mn)相から、第2相としてMnの含有量が多い α -(Fe, Mn)相が相分離し始める。あるいは、Mnの固溶範囲の大きい γ -(Fe, Mn)相や α -(Mn, Fe)相、 β -(Mn, Fe)相が生じる場合もある。例えば全組成領域で950℃以上、あるいは、ある組成領域で250℃以上の温度領域において、本発明のフェライトナノ粉体が還元されて γ -(Fe, Mn)相となると、そのFe、Mnの組成比が均一となる範囲は、ナノ領域の大きさでかなり広がっていると推測できる。この粉体材料を還元反応の降温過程で冷却すると、温度の変化に応じて、様々なMn含有量を有した α -(Fe, Mn)相が相分離していく。その相分離の大きさや組成は降温速度に依存する。

[0162] これらの過程で、第1相を中心とする α -(Fe, Mn)相は、さらに大

きく粒成長する場合があるが、その粒成長した α -(Fe, Mn)相の中には結晶境界が多く発生していることがSEMやTEMで観測でき、200nmを切る結晶粒径を有する微細構造が無数に遍在していることが判っている。その微細構造の一例を図3に示した。図3は、Mn-フェライトナノ粉体を1100℃で水素還元した磁性材料粉体のSEM像であるが、Mn含有量が平均0.7原子%になっている相全体が、50nm以下の微結晶粒の集合体になっているのがわかる。

[0163] それぞれの結晶粒を含む領域をSEM-EDXで観察すると、Mnの含有量に分布があり、Mn含有量0.5原子%のフェライトナノ粉体を水素ガス気流中900℃で還元した場合の一例を示せば、僅か4 μ m $\times$ 3 μ mの視野の中で観測される α -(Fe, Mn)相のMn含有量は0.3原子%から10原子%までの広い分布を呈している。この α -(Fe, Mn)相内でのMn組成分布に関しても、同じ結晶構造を有している相同志の一種の不均化反応で生じたものであり、この反応は主に還元工程の降温過程で生じていると推測している。従って、昇温過程も含め昇降温の速度制御が非常に大切であり、目的とする電磁気特性や出発組成により最適な条件は異なるが、概ね昇降温速度は0.1℃/minから5000℃/minの間で適宜選択することが望まれる。Mn含有量が20原子%より多い場合は、昇降温速度を1℃/minから500℃/minの間の速度で制御すると保磁力の低い軟磁性材料を調製できるので好ましい。

[0164] ところで、Fe-Mnの平衡状態図に従えば、500℃付近では、Mnは α -Fe相中にだいたい3原子%近くまで固溶できるが、常温では、Mnは α -Fe相に殆ど固溶しない。本発明の磁性材料の α -(Fe, Mn)相におけるMn含有量は、この平衡組成である固溶源をはるかに超えて存在できるが、これらは当然非平衡相である。もし仮に無限時間かけて還元温度から常温まで降温する操作（降温速度が無限小）を行うことができたとすれば、ほぼMnは α -Fe相中に共存することができない。逆に、もし仮に還元温度500℃付近から無限大の速度で降温する操作（降温速度が無限大）を行

うことができたとすれば、たとえ還元温度でMn含有量が3原子%付近の α -(Fe, Mn)相が存在していたとしても、その相から不均化反応により、多様なMn含有量を有した α -(Fe, Mn)相が相分離していくことはなく、何れの極限における製造方法によっても本発明の軟磁性材料を構成することができない。しかし、本発明の磁性材料は、バルクの既存材料と全く異なった微細構造を有し、常温では平衡状態図に従った組成分布を有してはいないが、還元温度付近で、本発明の磁性材料内に、ナノ領域に広がる、平衡状態に沿った均一相が生じていることがあり、その場合には、昇温過程も含めた昇降温の速度制御がその微細構造にとって重要なことがある。かかる観点から、本発明の還元工程における昇降温速度としては、目的とする電磁気特性やMn含有量によって最適な条件は異なるが、通常、 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ から $5000^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の間で適宜選択することが望ましい。

[0165] さらに、ウスタイト相に目を転じると、還元温度が上がるにつれ、XRDの回折ピークは低角側にシフトしていく。これは、還元による不均化反応の進行に従って、ウスタイト相からMn含有量の小さな α -(Fe, Mn)相が次々と相分離していく結果、ウスタイト相にMnが凝縮していくことで、Mn含有量が徐々に増加していき、マンガノサイト相に近づいていくことを物語っている。

[0166] 以上のように、本発明のフェライトナノ粉体を水素中還元した場合、昇温過程、一定温度保持過程、降温過程を通じて、不均化反応による相分離現象が夥しい頻度で生じ、その間様々な組成を有した多彩な相が現れて本発明の磁性材料が構成される。

[0167] なお、本発明において、 800°C を超える高温領域でも、ナノ微細構造を保ちながら適切な粒成長が起きる理由は不明である。しかし、原料がマンガノフェライトナノ粉体であり、これが水素還元されて第1相のような金属状態となったとしても、適切な還元条件を選べば、元々の粒形状や組成分布が全く微細構造に反映されずに、組成分布が均質な組織となって結晶粒径が粗大化するような不適切な粒成長は起きていない。このように粒成長が還元反

応とともに生じることから、還元による体積減少が通常最大52体積%も起こることを考え合わせると、連晶や骸晶に似た組織を残しながら不均化が進んでいくことも容易に類推できる。さらに、還元反応初期に不均化により相分離した相の還元速度の差も関与しながら、ナノ微細構造を維持しつつ、且つ、ナノ領域内の大きさである程度均質化した高温相からも、降温過程での不均化反応による相分離が主に α -(Fe, Mn)相内で生じて、ナノ粒子やナノ組織が析出することにより、最終的に全体としてナノスケールの非常に微細な不均化構造が構成されるものと考えられる。還元速度については、Mn-フェライト相、ウスタイト相などのMnを含む酸化物相では、Mn含有量が高いほど遅くなる傾向もわかっており、一度不均化が生じると還元反応速度が材料内で一律でなくなることもナノ構造を保持するのに好都合に働いていると考えている。

以上の一連の考察は、本発明の磁性材料は融解してしまうとその特徴を失うはずであることから支持される。

[0168] (3) 徐酸化工程（本願では、「(3)の工程」とも称する。）

上記還元工程後の本発明の磁性材料はナノ金属粒子を含むので、そのまま大気に取り出すと自然発火して燃焼する可能性が考えられる。従って必須の工程ではないが、必要に応じて、還元反応の終了後直ちに徐酸化処理を施すことが好ましい。

徐酸化とは、還元後のナノ金属粒子の表面を酸化し不働態化する（ウスタイト、Mn-フェライトなどの表面酸化層を設ける）ことによって、急激な酸化を抑制することである。徐酸化は、例えば常温付近から500℃以内で、酸素ガスのような酸素源を含むガス中で行うが、大気より低酸素分圧の不活性ガス混合ガスを使用する場合が多い。500℃を超えると、どのような低酸素分圧ガスを用いても、表面にnm程度の薄い酸化膜を制御して設けることが難しくなる。また、一旦真空に引いた後、反応炉を常温で徐々に開放して酸素濃度を上げていき、急激に大気に触れさせないようにする徐酸化方法もある。

本願では、以上のような操作を含む工程を「徐酸化工程」と称する。この工程を経ると次の工程である成形工程でのハンドリングが非常に簡便になる。

[0169] この工程の後、酸化膜を再び取り除く方法としては、成形工程を水素ガスなどの還元雰囲気下で実施する方法が挙げられる。但し、徐酸化工程における表面酸化反応は完全な可逆反応ではないので、表面酸化膜の全てを除去することはできない。

[0170] 勿論、還元工程から成形工程までのハンドリングをグローブボックスのような無酸素状態で操作できるように工夫した装置で行う場合は、この徐酸化工程を必要としない。

[0171] さらに、Mn含有量が多く、還元温度や時間が十分長くて、粒成長した本発明の磁性材料粉体の場合、この徐酸化工程を経ず、大気中にそのまま解放しても、安定な不動態膜が形成される場合があって、この場合は、特段な徐酸化工程を必要としない。この場合は、大気に開放すること自体が徐酸化工程と見なせる。

[0172] 徐酸化により、耐酸化性や磁気安定性を確保する場合、その酸化層や不動態膜の層によって強磁性結合が切断される場合があるので、なるべく粒成長を起こしてから徐酸化を行う方が好ましい。そうでない場合は、上述の通り徐酸化工程を経ず、次の成形工程を行うことが好ましく、脱酸素或いは低酸素プロセスにより、還元工程と成形工程を連続させることが望ましい。

[0173] (4) 成形工程（本願では、「(4)の工程」とも称する。）

本発明の磁性材料は、第1相と第2相が、直接、或いは金属相若しくは無機物相を介して連続的に結合し、全体として塊状を成している状態である磁性材料（即ち、固形磁性材料）として利用される。本発明の磁性材料粉体は、そのもののみ固化するか、又は金属バインダや、他の磁性材料や、樹脂などを添加して成形するなどして、各種用途に用いる。なお、(2)の工程後、或いは更に(3)の工程後の磁性材料粉体の状態で、すでに第1相と第2相が、直接、或いは、金属相若しくは無機物相を介して連続的に結合されて

いる場合があって、この場合は本成形工程を経ずとも固形磁性材料として機能する。

[0174] 本発明の磁性材料のみを固化する方法としては、型に入れ冷間で圧粉成形して、そのまま使用したり、或いは続いて、冷間で圧延、鍛造、衝撃波圧縮成形などを行って成形したりする方法もあるが、多くの場合、50℃以上の温度で熱処理しながら焼結して成形を行う。加圧せずにそのまま、熱処理することにより焼結する方法を常圧焼結法という。熱処理雰囲気は非酸化性雰囲気であることが好ましく、アルゴン、ヘリウムなどの希ガスや窒素ガス中などの不活性ガス中で、或いは水素ガスを含む還元性ガス中で熱処理を行うと良い。500℃以下の温度条件なら大気中でも可能である。また、常圧焼結のように、熱処理雰囲気の圧力が常圧の場合のみならず、200MPa以下の加圧気相雰囲気中での焼結でも、さらには真空中の焼結でも構わない。

[0175] 熱処理温度については、50℃未満で行われる常温成形のほか、加圧成形では50℃以上1400℃以下、常圧焼結では400℃以上1400℃以下の温度が好ましい。1230℃を超える温度では、材料が溶解する恐れがあり、組成範囲を慎重に選ぶことが好ましい。従って、成形における特に好ましい温度領域は50℃以上1230℃以下である。

[0176] この熱処理は圧粉成形と同時に行うこともでき、ホットプレス法やHIP（ホットアイソスタティックプレス）法、さらには通電焼結法、SPS（放電プラズマ焼結）法などの加圧焼結法でも、本発明の磁性材料を成形することが可能である。なお、本発明に対する加圧効果を顕著とするためには、加熱焼結工程における加圧力を0.0001GPa以上10GPa以下の範囲内とするのが良い。0.0001GPa未満であると、加圧の効果が乏しく常圧焼結と電磁気特性に変わりがないため、加圧焼結すると生産性が落ちる分不利となる。10GPaを超えると、加圧効果が飽和するので、むやみに加圧しても生産性が落ちるだけである。

[0177] また、大きな加圧は磁性材料に誘導磁気異方性を付与し、透磁率や保磁力

が制御すべき範囲から逸脱する可能性がある。従って、加圧力の好ましい範囲は0.001 GPa以上2 GPa以下、さらに好ましくは0.01 GPa以上1 GPa以下である。

[0178] ホットプレス法の中でも、圧粉成形体を塑性変形するカプセルの中に仕込み、1軸～3軸方向から、大きな圧を掛けながら、熱処理してホットプレスする超高圧HP法は、不要な過度の酸素の混入を阻止することが可能である。一軸圧縮機を用い超硬やカーボン製の金型中で加圧熱処理するホットプレス法と異なり、タングステンカーバイド超硬金型を用いても難しい2 GPa以上の圧を金型の破損などの問題なく材料に加えることができ、しかも圧力でカプセルが塑性変形し内部が密閉されることより大気に触れず成形できるからである。

[0179] 成形する前に、粉体粒径を調整するために、公知の方法を用いて、粗粉碎、微粉碎または分級をすることもできる。

[0180] 粗粉碎は、還元後の粉体が数mm以上の塊状物であった場合、成形前に実施する工程、或いは成形の後、再び粉体化する際に行う工程である。ジョークラッシャー、ハンマー、スタンプミル、ローターミル、ピンミル、コーヒーミルなどを用いて行う。

[0181] さらに、粗粉碎の後、ふるい、振動式あるいは音波式分級機、サイクロンなどを用いて粒度調整を行うことも、より成形時の密度や成形性の調節を行うために有効である。粗粉碎、分級の後、不活性ガスや水素中で焼鈍を行うと構造の欠陥や歪みを除去することができ、場合によっては効果がある。

[0182] 微粉碎は、還元後の磁性材料粉体、或いは成形後の磁性材料を、サブミクロンから数十 μ mに粉碎する必要がある場合に実施する。

[0183] 微粉碎の方法としては上記粗粉碎で挙げた方法のほか、回転ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、ウエットミル、ジェットミル、カッターミル、ピンミル、自動乳鉢などの乾式や湿式の微粉碎装置及びそれらの組合せなどが用いられる。

[0184] 本発明の固形磁性材料の製造方法の典型例としては、(1)の工程により

マンガンフェライトナノ粉体を製造し、続いて（２）の工程で還元した後、（３）の工程→（４）の工程、或いは（４）の工程のみで成形する場合がある。特に好ましい製造法の一つとして、（１）の工程で例示した湿式法でマンガンフェライトナノ粉体を調製してから、（２）の工程で示した水素ガスを含む方法で還元し、（３）の工程で示した常温で低酸素分圧に晒す徐酸化を行った後、（４）の工程で示した常圧又は加圧での焼結法により成形する工程、特に、（３）の工程として材料粉体表面の脱酸素を行った後、（４）の工程として更なる材料中の酸素混入を避けるため水素中で成形する工程を用いる製造法が挙げられる。本固形磁性材料は、０．５ mm以上の厚みに成形でき、また切削加工及び／又は塑性加工により、任意の形状に加工することができる。

[0185] 上記（１）の工程→（２）の工程、（１）の工程→（２）の工程→（３）の工程、（１）の工程→（２）の工程→後述の（５）の工程、（１）の工程→（２）の工程→（３）の工程→後述の（５）の工程で得た磁性材料粉体、または、以上の工程で得た磁性材料粉体を（４）の工程で成形した磁性材料を再び粉砕した磁性材料粉体、さらに、以上の工程で得た磁性材料粉体を後述の（５）の工程で焼鈍した磁性材料粉体を、高周波用の磁性シートなどの樹脂との複合材料に応用する場合には、熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂と混合した後に圧縮成形を行ったり、熱可塑性樹脂と共に混練した後に射出成形を行ったり、さらに押出成形、ロール成形やカレンダー成形などを行ったりすることにより成形する。

[0186] シートの形状の種類としては、例えば電磁ノイズ吸収シートに応用する場合、厚み５ μm以上１００００ μm以下、幅５ mm以上５０００ mm以下、長さは０．００５ mm以上１０００ mm以下の圧縮成形によるバッチ型シート、ロール成形やカレンダー成形などによる各種ロール状シート、Ａ４版を初めとする各種サイズを有した切削若しくは成形シートなどが挙げられる。

[0187] （５）焼鈍工程

本発明の磁性材料は、第１相と第２相を有し、その一方或いは双方の結晶

粒径がナノの領域にある場合が典型的である。

[0188] 各工程で生じる結晶の歪みや欠陥、非酸化の活性相の安定化など、様々な目的で焼鈍を行うことは、本発明の目的を阻害しない限りにおいて、好ましいこともある。この本発明の目的を阻害しないとは、焼鈍により、例えば、不適切な粒成長が生じて、ナノ結晶が粗大化したり、透磁率を適切に調整するために必要であった、結晶境界付近の磁気異方性を消失してしまったりすることで、逆に保磁力が大きくなったり、本発明の低透磁率の実現を阻害したりすることをしないことをいう。

[0189] 例えば、(1)のマンガフェライトナノ粉体製造工程後に、含有水分などの揮発成分の除去を目的とした乾燥と同時に安定した還元を行うため、後工程における不適切な粒成長の阻止や格子欠陥を除去するなどの目的で、数nm程度の微細粒子成分を熱処理する、いわゆる予備熱処理（焼鈍）が行われることがある。この場合、大気中、不活性ガス中や真空中で50℃から500℃程度で焼鈍することが好ましい。

また、(2)の還元工程後に、粒成長や還元による体積減少で生じた結晶格子や微結晶の歪みや欠陥を除去することで、本発明の軟磁性材料の保磁力を低減させることができる。この工程の後、粉体状のままで使用する用途、例えば粉体を樹脂やセラミックなどで固めて使用する圧粉磁心などの用途では、この工程後、或いはこの工程後に粉砕工程などを挟んだ後で、適切な条件で焼鈍すると電磁気特性を向上させることができることがある。

また、(3)の徐酸化工程では、焼鈍が、表面酸化により生じた表面、界面、境界付近の歪みや欠陥の除去に役立つことがある。

(4)の成形工程後における焼鈍が、最も効果的で、予備成形や圧縮成形、ホットプレスなど、その後の切削加工及び／又は塑性加工などで生じる結晶格子、微細構造の歪み、欠陥を除去するために積極的にこの工程後に焼鈍工程を実施することがある。この工程では、それよりも前にある工程で、積算された歪や欠陥などを一気に緩和させることも期待できる。さらには、前述した切削加工及び／又は塑性加工後に、(1)～(4)の工程、(2)～

(4) の工程、(3) 及び(4) の工程、さらに(4) の工程での歪みなどを、或いは積算された歪などをまとめて、焼鈍することもできる。

[0190] 焼鈍の雰囲気としては、真空中、減圧中、常圧中、200MPa以下の加圧中の何れも可能で、ガス種としては、アルゴンのような希ガスを代表とする不活性ガス、窒素ガス、水素ガスなどの還元性ガス、さらには、大気中など酸素源を含む雰囲気などが可能である。焼鈍温度は常温から1350℃、場合によっては、液体窒素温度から常温の低温での処理も可能である。焼鈍工程の装置としては、還元工程や成形工程で用いる装置を利用でき、また公知の装置を組み合わせることも可能である。

実施例

[0191] 以下、実施例などにより本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例などにより何ら限定されるものではない。

本発明の評価方法は以下の通りである。

[0192] (1) 飽和磁化、保磁力及び透磁率

磁性粉体の場合、ポリプロピレン製の円筒ケース（内径2.4mm、粉体層の厚みはほぼ1.5mm）に仕込み、成形体の場合は直径3mm、厚み約1mmの円盤上に成形し、振動試料型磁力計（VSM）を用いて外部磁場が -7.2 MA/m 以上 7.2 MA/m 以下の領域で磁気曲線のフルループを描かせ、室温の飽和磁化（ emu/g ）及び保磁力（ A/m ）の値を得た。飽和磁化は5NのNi標準試料で補正し、飽和漸近則により求めた。保磁力は低磁場の領域の磁場のずれを、常磁性体のPd標準試料を用いて補正した。この測定において、 7.2 MA/m まで着磁した後、零磁場までの磁気曲線上に滑らかな段差、変曲点が見られない場合、「1/4メジャーラープ上の変曲点」が「無」と判断した。なお、測定磁場の方向は、磁性粉体の場合には軸方向、成形体の場合にはラジアル方向である。

[0193] 成形体を測定する場合には、その密度を用いて、飽和磁化をT（テスラ）単位に換算した。成形体の比透磁率は、上記測定試料と同形状のNi標準試料により反磁場係数を決定し、その値をもとに反磁場補正した磁気曲線を用

いて粗く見積もった。

[0194] (I I) 耐酸化性

常温、大気中に一定期間 t (日) 放置した磁性粉体の飽和磁化 σ_{st} (emu/g) を上記の方法で測定し、初期の飽和磁化 σ_{s0} (emu/g) と比較して、その低下率を、

$$\Delta\sigma_s (\%) = 100 \times (\sigma_{s0} - \sigma_{st}) / \sigma_{s0} \text{ の式}$$

により評価した。 $\Delta\sigma_s$ の絶対値が 0 に近いほど高い耐酸化性能を有すると判断できる。本発明では、 $\Delta\sigma_s$ の絶対値が 1 % 以下の磁性粉体を、期間 t 日において耐酸化性が良好と評価した。なお、本発明において、 t (日) は 60 又は 120 である。

[0195] (I I I) 電気抵抗率

成形体をファン・デル・ポー (van der Pauw) 法で測定した。

[0196] (I V) Fe 含有量、Mn 含有量、酸素含有量、 α -(Fe, Mn) 相体積分率

粉体やバルクの磁性材料における Fe 及び Mn 含有量は、蛍光 X 線分析法により定量した。磁性材料中の第 1 相や第 2 相の Fe 及び Mn 含有量は、FE-SEM 或いは TEM で観察した像をもとに、それに付属する EDX により定量した。また、 α -(Fe, Mn) 相の体積分率については、XRD 法の結果とともに上記 FE-SEM を用いた方法を組み合わせて画像解析により定量した。主として、観察された相が、 α -(Fe, Mn) 相と酸化物相のいずれであるかを区別するために、SEM-EDX を用いた酸素特性 X 線面分布図を使用した。さらに、(I) で測定した飽和磁化の値からも、 α -(Fe, Mn) 相体積分率の値の妥当性を確認した。

酸素含有量は、不活性ガス融解法により定量することを基本とした。また、還元工程後の磁性材料の酸素量は、還元後の重量の減少によっても確認した。さらに SEM-EDX による画像解析を各相の同定に援用した。

K 量については、蛍光 X 線分析法により定量した。

[0197] (V) 平均粉体粒径

磁性粉体を走査型電子顕微鏡 (SEM) 又は透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察して粉体粒径を決定した。十分全体を代表する部分を選定し、 n 数は 100 以上として、有効数字 1 桁で求めた。

レーザー回折式粒度分布計を併用する場合は、体積相当径分布を測定し、その分布曲線より求めたメジアン径 (μm) で評価した。但し、求められたメジアン径が 500 nm 以上 1 mm 未満であるときのみ、その値を採用し、顕微鏡を用いる方法で粗く見積もった粉体粒径と有効数字 1 桁で一致することを確認した。

[0198] (VI) 平均結晶粒径

磁性材料を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、結晶境界で囲まれた部分の大きさを有効数字 1 桁で求めた。測定領域は十分全体を代表する部分を選定し、 n 数は 100 以上とした。結晶粒径は、全体の平均値、第 1 相及び第 2 相のみの平均値をそれぞれ別途計測して決定した。また、透過型電子顕微鏡 (TEM) に付属する EDX 装置を用いて、Mn 含有量の差のある部分の大きさを調べ、微細なスケールの結晶粒径を見積もることも行った。Mn 含有量の測定点数は 65536 点とした。

[0199] (VII) 結晶子サイズ

X線回折法により測定した bcc 相の (200) 回折線の線幅に対して、シェラーの式をあてはめ、無次元形状因子を 0.9 として、結晶子サイズを求めた。

[0200] [実施例 1 及び比較例 1]

$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (塩化マンガン (II) 四水和物) と $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (塩化鉄 (II) 四水和物) の水溶液を別途調製し、これらを混合して 50.3 mM に調製した MnCl_2 及び FeCl_2 の混合水溶液をリアクターに入れて反応場液とした。続いて、大気中にて激しく攪拌しながら、660 mM の水酸化カリウム水溶液 (pH 調整液) を滴下して、系の pH を 4.64 以上 12.97 以下の範囲で酸性側からアルカリ性側に徐々に移行して調整

し、同時に 168 mM の FeCl_2 と MnCl_2 の混合水溶液（反応液）を滴下して 15 分間反応させた後、pH 調整液と反応液の滴下を中止して、さらに 15 分間攪拌操作を続けた。続いて、遠心分離により固形成分を沈殿させ、精製水に再度分散し遠心分離を繰り返すことにより、上澄み溶液の pH を 8.34 として、最後にエタノール中に沈殿物を分散した後、遠心分離を行った。

[0201] このあと、一昼夜常温にて真空乾燥を行うことにより、平均粉体粒径が 20 nm の $(\text{Fe}_{0.672}\text{Mn}_{0.328})_{43}\text{O}_{57}$ 組成を有した Mn-フェライトナノ粉体を得た。このナノ粉体を X 線回折法により解析した結果、立方晶の Mn-フェライト相が主な相であり、不純物相として菱面体晶の Mn-ヘマタイト相が僅かに含有されていることがわかった。また、該ナノ粉体の SEM 像を図 4 に示した。この写真において、球状にうつる粉体が Mn-フェライトナノ粉体であり、数 nm の厚みの板状粉体が不純物相である。従って、この粉体には α -(Fe, Mn) 相は含まれておらず、これを比較例 1 の粉体とし、その粒径、磁気特性などを表 1 に示した。

[0202] この Mn-フェライトナノ粉体を、チタン酸アルミニウム製のるつぼに仕込み、水素気流中、300℃までは 10℃/min で昇温し、300℃から 900℃までは 2℃/min で昇温した後、900℃で 1 時間還元処理を行った。その後 400℃までは 75℃/min で降温し、400℃から室温までは 40 分をかけて放冷した。続いて 20℃にて、酸素分圧 1 体積%のアルゴン雰囲気中で 1 時間徐酸化処理を行い、マンガンと鉄の含有量比が、 $\text{Fe}_{67.0}\text{Mn}_{33.0}$ 組成の磁性材料を得た。このときの Mn、Fe、O、K を含む磁性材料全体に対する O 含有量は 15 原子%であり、K 含有量は 0 であった。また、この Fe-Mn 磁性材料の平均粉体粒径は 30 μm であった。この磁性材料に関する解析は以下の方法により行い、この磁性材料を実施例 1 とした。

[0203] 得られた磁性材料を X 線回折法で観測した結果、bcc 相である α -(Fe, Mn) 相が主成分であることが確認された。また、この相よりも Mn 含

有量の高い(Mn, Fe)オウスタイト相の存在も確認された。これにより、上記bcc相の α -(Fe, Mn)相が第1相に相当し、上記オウスタイト相が第2相に相当することを確認した。本実施例におけるオウスタイト相は、その回折線のピーク位置がMnを含まないFeオウスタイトとMgOマンガノサイトの間にあり、ほぼマンガノサイトに近い組成と予想される。

[0204] また、X線回折で観察された第1相の(110)の回折線のピーク位置は、CuK α 線で測定した時、Mn成分を添加せず還元温度を450℃とする以外は上記と同様な方法で作製した α -Fe粉体に比べ、0.099°低角側にあり、しかも線幅が0.29°あった。

[0205] 材料全体のマクロな特徴を捉える点で優れていると一般的に言われているXRDを用いることによって本実施例の磁性材料のMn含有量を測定した。その結果、 α -Fe相にMnが固溶した場合、その回折線のピーク位置は概ね低角側にシフトする（これは、3原子%超から4原子%未満のMn含有量の範囲では当てはまらない）ことが知られていることも踏まえ、 α -(Fe, Mn)相の(110)の回折線のピーク位置とその線幅及び文献値から、Mn含有量は30原子%程度以下と見積もることができ、上記回折線のピーク位置でのMn含有量は約5原子%であることが確認できた。

[0206] 従って、本実施例では、オウスタイト相の外に第2相としてMnの含有量の高い α -(Fe, Mn)相が存在していることがわかった。

[0207] また、この磁性材料粉体を磁性材料の局所的なMn含有量や不均化の存在や度合を知るのに適しているFE-SEM/EDX法によっても観察した。その結果、図5に示したように、本磁性材料の各相におけるMnの含有量（図の数値は、各相におけるMn含有量で、各相のMnとFeの総和に対するMnの原子比の値を百分率で表したものである）は、8.1原子%から75.1原子%の範囲に大きく不均化して分布していることがわかった。なお、図5には、一つの α -(Fe, Mn)相と見られる領域の中にも10nmオーダーの間隔で湾曲した曲線状の無数の結晶境界が観察された。この領域内に認められる結晶相に関して、半径100nmから150nmの間の領域で

の結晶相の組成を、Mnの含有量に関して平均化した測定結果であるが、その平均化された α -(Fe, Mn)相の組成分布も（本実施例において、EDXで観測されるウスタイト相のMn含有量は50原子%を超えている）8.1原子%から28.9原子%と、場所により大きく異なっていることがわかった。よって、 α -(Fe, Mn)相の領域の中にも、Mn含有量で区別できる相、例えば、Mn含有量が8.1原子%の α -(Fe, Mn)相に対してMn含有量がその相よりも2倍以上10⁵倍以下で、2原子%以上100原子%以下の28.9原子%の α -(Fe, Mn)相も存在していること、即ち、 α -(Fe, Mn)相に関して、第1相以外に第2相に相当する相も存在していることが、この結果からも明らかになった。なお、図5の領域では、FE-SEM/EDX法によって、5原子%程度の組成を有する相は観測されなかったが、XRDの測定結果に鑑みて、測定領域を広げれば観測されたと推察される。

[0208] この磁性材料全体の平均結晶粒径は、90nmであった。第1相及び第2相の結晶粒径は、それぞれ100nm及び70nmであった。また、75万倍の倍率で上記結晶境界付近の観察を行った結果、これらの結晶境界付近には異相が存在していないことを確認した。

[0209] なお、これらの画像解析、X線回折及び酸素含有量などにより、bcc相の体積分率は57体積%と見積もられた。

[0210] この磁性材料の飽和磁化は、137.7emu/g、保磁力は8A/mであり、4分の1メジャーリング上に変曲点はなかった。

[0211] 従って、実施例1の磁性材料は保磁力が800A/m以下なので、軟磁性材料であることが確認された。以上の本実施例の相、組成、粒径及び磁気特性の測定結果を表1に示した。

[0212] [比較例2～4]

Mn成分（塩化マンガン水溶液）を添加しない以外は実施例1と同様な方法で、フェライトナノ粉体を作製した。

[0213] このフェライトナノ粉体を、還元条件を425℃で1時間（比較例2）、

同温度で4時間（比較例3）、450℃で1時間（比較例4）とする以外は、実施例1と同様な方法で、Fe金属粉体を作製した。

[0214] これら粒径及び磁気特性の測定結果は表1に示した。

[0215] なお、これらの金属粉体は、室温大気中に放置するだけで、磁気特性が一気に低下する性質がある。表2に飽和磁化の変化率 $\Delta\sigma$ （%）を示した。

[0216] [比較例5及び実施例2～12]

還元温度と時間を、450℃（比較例5）及び500℃から1200℃（実施例2～12）の範囲で表1に示した温度と時間とし、400℃までの降温速度 v （℃/min）は、還元温度を T （℃）とした場合、以下の関係式で示す速度とする以外は実施例1と同様にして、本発明の磁性材料を作製した。

[数2]

$$v = 0.1T - 15 \quad (2)$$

これらの相、組成、粒径及び磁気特性の測定結果は表1に示した。

また、全ての実施例において、第1相の存在と第2相の存在を確認した。

比較例5では、X線回折法による解析の結果、 α -(Fe, Mn)相やMn-フェライト相は存在せず、ウスタイト相の単相になっていることがわかった。表1に示された数値は、この（Fe, Mn）ウスタイト相の解析結果である。比較例5の磁気曲線は、大きな磁化率を有した常磁性材料に磁化の小さな強磁性材料の磁気曲線が加えられたような形状を呈していて、弱磁性材料の特徴がよく表れていた。比較例5の材料の飽和磁化は、実施例2～12と比較しても、1/7以下と非常に低いことがわかった。

[0217] 図6は、後述の比較例4（ α -Fe粉体）、実施例4（600℃還元）、実施例7（800℃還元）、及び実施例9（1000℃還元）のXRD図である。この図の範囲内においては、還元温度が上がるにつれ、bcc相の（110）面の回折ピークが低角にシフトしていることが確認された。特に1000℃では、2種類のbcc相が観測されており、第1相であるbcc相

と、第2相である「Mnが富化されたbcc相」の存在が明確に区別された。なお、高角側の肩構造は $K\alpha_2$ 線によるものである。実際の回折線の位置は、一般に $K\alpha_2$ 線の吸収を差し引くと低角側にシフトする。本発明では、比較例4のMn成分を含まない磁性材料との比較で、bcc相内のMnの存在を確認したり、低角シフト量と文献値を元にbcc相のMn含有量の平均値を有効数字1桁で求めたりしているが、このとき低角シフト量において、 $K\alpha_2$ 線の吸収による影響は概ね相殺されると仮定したものである。なお、ナノ結晶であることによる回折位置の変化も同様に上記の比較で低角シフト量算出の際の減算によって相殺されたとし、さらに本実施例に用いたXRD装置の安定性による測定誤差も同日に比較したい試料を連続測定し、測定前後でSi標準試料の回折ピーク位置が変化しないことで、以上の比較の正当性を保証している。

[0218] なお、2種類以上のbcc相が観測された場合、表に掲げた「(110)低角シフト量により概算されるbcc相のMn含有量」は、最も低角で観測された回折ピークの極大値における回折角をもとに計算した。それ以外の(110)回折ピーク、即ち「最も低角で観測された回折ピーク」以外の回折ピークにおいても、Mnが含有することで低角シフトはなされている。

[0219] また、Mn、Fe、O、Kを含む全体の磁性材料に対するKの含有量は、還元温度850℃以上で0原子%（実施例8～11）であった。500℃から800℃の温度領域（実施例2～7、及び実施例12）では、0.1原子%以下であった。

実施例3と12を比較すればわかるとおり、還元温度が同じでも、還元時間が長くなると、bcc相体積分率、飽和磁化が高くなり、保磁力が低下する傾向にあることがわかった。

[0220] なお、図7には実施例1～11、比較例5の飽和磁化と保磁力の測定結果を、還元温度に対してまとめた。

[0221] また、表2には実施例1、4及び9の飽和磁化の変化率 $\Delta\sigma_s$ （%）を示した。 $\Delta\sigma_s$ が負の値を示すのは、それぞれの磁性粉が作製直後に比べ、常温放

置後、飽和磁化が向上していることを示す。この表の結果から、本実施例の金属粉体の耐酸化性は、 $t = 60$ 又は 120 において、良好であることがわかった。

[0222] [実施例13及び比較例6]

$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の混合溶液との組成比を変える以外は同様にして、平均粉体粒径 20nm の $(\text{Fe}_{0.994}\text{Mn}_{0.006})_{43}\text{O}_{57}$ のMn-フェライトナノ粉体を作製した。ただし、反応系内の pH は、 4.56 から 13.14 まで変化し、遠心分離法で残存する溶液を洗浄する工程が終了した時点での pH は 7.53 であった。図8には、このようにして作製したナノ粉体のSEM像を示した。この材料をX線回折法により解析した結果、立方晶のMn-フェライト相が主な相であり、不純物相として菱面体晶のMn-ヘマタイト相が僅かに含有されていることがわかった。従って、このナノ粉体には $\alpha - (\text{Fe}, \text{Mn})$ 相は含まれておらず、これを比較例6の粉体とし、その粒径、磁気特性などを表3に示した。

[0223] このMn-フェライトナノ粉体を、チタン酸アルミニウム製のるつぼに仕込み、水素気流中室温から 300°C まで、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温し、 300°C で15分間昇温を止める一定温度保持過程を設けて焼鈍処理を行った後、再び $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で 900°C まで昇温して、同温度で1時間還元処理を行った。こののち、 400°C までは $75^\circ\text{C}/\text{min}$ で降温し、 400°C から室温までは40分をかけて放冷した。続いて 20°C にて、酸素分圧1体積%のアルゴン雰囲気中で1時間徐酸化処理を行い、マンガンと鉄の含有量比が、 $\text{Fe}_{99.5}\text{Mn}_{0.5}$ 組成である磁性材料を得た。図1は、このFe-Mn磁性材料粉体のSEM像である。この磁性材料粉体は以下で示すように軟磁性材料であり、この磁性材料に関する解析は以下の方法により行い、これを実施例13の粉体とした。

[0224] 実施例13の粉体のMn、Fe、O、Kを含む全体の磁性材料に対するO含有量は 0.3 原子%であり、K含有量は 0 原子%であった。また、Fe-Mn磁性材料粉体の平均粉体粒径は $50\mu\text{m}$ であった。

[0225] この磁性材料粉体をX線回折法で観測した結果、bcc相である α -(Fe, Mn)相が主成分であることが確認された。また、この相よりもMn含有量の高い(Mn, Fe)オウスタイト相の存在も僅かに確認された。これにより、上記bcc相の α -(Fe, Mn)相が第1相に相当し、上記オウスタイト相が第2相に相当することを確認した。

また、X線回折で観察されたこの第1相の(110)の回折線の位置は、CuK α 線で測定した時、Mn成分を添加せず還元温度を450℃とする以外は上記と同様な方法で作製した α -Fe粉体に比べわずかに低角側にあり、しかも0.478°低角領域までに及ぶ、最大ピークを形成している回折線と別個のなだらかな(110)回折線が観察された。

[0226] このX線回折の結果から、bcc相である第1相のMnについては15原子%近くまで含有していることがわかった。また、第2相としてMn含有量が第1相のMn含有量(0.5原子%)の2倍以上である1原子%以上の高Mn含有量の α -(Fe, Mn)が実施例13の材料中に存在していることがわかった。

[0227] (110)の回折線強度が極大値となる低角シフト量の最大値から計算されるMn含有量は、約1原子%であった。

[0228] 実施例13の材料のSEM-EDX解析を代表的な場所を用いて行った結果、Mn含有量が0.03原子%から45.3原子%と大きく不均化している結果を得た。Mn含有量が少ないbcc相と見られる領域の中にも10nmオーダーの間隔で湾曲した曲線状の無数の結晶境界(図1参照)が観察された。この領域内の結晶相に関して、半径100nmから150nmの間の領域での結晶相の組成がMnの含有量に関して平均化した測定結果であるが、その平均化された組成の分布も0.03原子%から2.83原子%と非常に幅広く、場所により大きく異なっていることがわかった。SEM-EDXによって求めたMn含有量の平均値は約0.4原子%であった。よって、 α -(Fe, Mn)相の領域の中にも、Mn含有量で区別できる相、例えば、0.03原子%のMn含有量の α -(Fe, Mn)相に対してその相よりも

2倍以上で 10^5 倍以下の2.83原子%のMn含有量の α -(Fe, Mn)相も存在していること、即ち、 α -(Fe, Mn)相に関して、第1相以外に第2相に相当する相も存在していることが、この結果からも明らかになった。

[0229] これらの第2相を含め、全体のbcc相の体積分率を見積もると約99体積%であることがわかった。

[0230] この実施例13の磁性材料全体の平均結晶粒径は、200nmであった。第1相及び第2相の結晶粒径は、それぞれ200nm及び100nmであった。また、75万倍の倍率で上記結晶境界付近の観察を行った結果、これらの結晶境界付近には異相が存在していないことを確認した。

[0231] 実施例13の磁性材料の飽和磁化は、219.1emu/g、保磁力は200A/mであり、4分の1メジャーloop上に変曲点はなかった。実施例13の磁性材料は保磁力が800A/m以下なので、軟磁性材料であることが確認された。なお、本磁性材料の飽和磁化は α -Feの質量磁化(218emu/g)を凌ぐ値を示した。

[0232] 以上の本実施例の相、組成、粒径及び磁気特性の測定結果は表3に示した。

[0233] [実施例14～16]

Mn含有量を表3に示した量とする以外は実施例13と同様にして、本発明の磁性材料を作製した。また、全ての実施例において、第1相の存在と第2相の存在を確認した。

これらの相、組成、粒径及び磁気特性の測定結果は表3に示した。

なお、bcc相のMn組成量などの解析は、実施例13と同様に行った。

本実施例において、Mn、Fe、O、Kを含む全体の磁性材料に対するKの含有量は、全て0原子%であった。

[0234] [実施例17及び18]

Mn含有量、還元温度、還元時間を表4に示す値とし、また昇温速度、降温速度は表4のとおりとする以外は、実施例9と同様にして、本発明の磁性

材料を作製した。また、全ての実施例において、第1相の存在と第2相の存在を確認した。本実施例の磁性材料の相、組成、粒径及び磁気特性の測定結果を表4に示した。比較のため、表1の実施例9の結果を表4にも掲げた。

表4に示された昇降温速度の「速」い条件と「遅」い条件は、以下のようである。

(昇温速度)

「速」い：所定の還元温度まで $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温する。

「遅」い： 300°C までは $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温し、 300°C から所定の還元温度までは $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温する。

(降温速度)

「速」い： 400°C までは降温速度 $85^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で降温し、 400°C から常温までは40分間かけて放冷する。

「遅」い： 300°C までは $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で降温し、 300°C から常温までは30分かけて放冷する。

[0235] 本実施例と実施例9と比較することにより、Mn含有量が31原子%以上32原子%以下で還元温度が 1000°C のときは、昇温及び降温速度をともに速くすることにより保磁力が低下することがわかる。昇温及び降温速度の何れかを遅くすると本発明の半硬磁性材料となるが、昇温、降温とも速くすると保磁力が $410\text{ A}/\text{m}$ と軟磁性材料の領域に達する。

[0236] [実施例19]

実施例9の磁性材料粉体を 3ϕ のタングステンカーバイド製超硬金型に仕込み、真空中、 150°C 、 1.4 GPa の条件で通電焼結を行った。

[0237] 次いで、この通電焼結体を水素中、 1000°C 、1時間の条件で焼鈍し、固形磁性材料を作製した。昇温速度は上記「遅」い条件、降温速度は「速」い条件を選択した。図9は、本実施例の固形磁性材料表面を観察したSEM像である。焼結された層中に多くの結晶境界が存在しているのが観察された。SEM-EDXを用いた図9の領域の酸素特性X線面分布図が図10である。白い部分は酸素含有量が多く、この部分がウスタイト相であることがわ

かる。他の実施例でも、実際にSEMで観察された相が α -(Fe, Mn)相であるかウスタイト相であるかの区別を行う場合は、主として以上のような方法で行った。

[0238] この固形磁性材料の相、組成、粒径、磁気特性及び電気抵抗率の測定結果を表5に示した。

[0239] また、この固形磁性材料の保磁力は560 A/mであって、本発明の軟磁性材料であるが、粉体の状態では、上記実施例9に記載したとおり、保磁力が1100 A/mである半硬磁性材料である。粉体が焼結により強磁性結合で連結され固形化されたことにより、保磁力が低下したものである。

[0240] なお、磁気曲線の解析から、実施例19の固形磁性材料の比透磁率は 10^3 から 10^4 のオーダーであることがわかった。

[0241] [比較例7]

比較例3の粉体をタングステンカーバイド製超硬金型に仕込み、通電焼結法により、真空中、315℃、1.4 GPaの条件で焼結を行った。この材料の電気抵抗率は、 $1.8 \mu\Omega\text{m}$ であった。この固形化した材料の粒径、磁気特性及び電気抵抗率の測定結果を表5に示した。

[0242] 表5により、実施例19で記載した本発明の固形磁性材料は、Mnを含まない固形化した材料より1桁電気抵抗率が高く、さらに既存材料である、例えば純鉄の $0.1 \mu\Omega\text{m}$ や電磁鋼板の $0.5 \mu\Omega\text{m}$ と比べ、2桁程度高い電気抵抗率を有することがわかった。

[0243] [実施例20]

実施例1と同様な方法を用いて平均粉体粒径が20 nmの $(\text{Fe}_{0.999}\text{Mn}_{0.001})_{43}\text{O}_{57}$ 組成を有したMn-フェライトナノ粉体を得た。このナノ粉体をX線回折法により解析した結果、立方晶のMn-フェライト相が主な相であり、不純物相として菱面体晶のMn-ヘマタイト相が僅かに含有されていることがわかった。

このMn-フェライトナノ粉体を、チタン酸アルミニウム製のるつぼに仕込み、水素気流中、300℃までは10℃/minで昇温し、300℃から

900℃までは2℃/minで昇温した後、900℃で1時間還元処理を行った。その後400℃までは75℃/minで降温し、400℃から室温までは40分をかけて放冷した。続いて20℃にて、酸素分圧1体積%のアルゴン雰囲気中で1時間徐酸化処理を行い、マンガンと鉄の含有量比が、Fe_{9.9}Mn_{0.1}組成の磁性材料を得た。このときのMn、Fe、O、Kを含む磁性材料全体に対するO含有量は0.2原子%であり、K含有量は0であった。また、このFe-Mn磁性材料の平均粉体粒径は100μmであった。この磁性材料に関する解析は以下の方法により行った。

この磁性材料粉体をX線回折法で観測した結果、bcc相である α -(Fe, Mn)相が主成分であることが確認された。また、この相よりもMn含有量の高い(Mn, Fe)オウスタイト相の存在も僅かに確認された。これにより、上記bcc相の α -(Fe, Mn)相が第1相に相当し、上記オウスタイト相が第2相に相当することを確認した。

(110)の回折線強度が極大値となる低角シフト量の最大値から計算されるMn含有量は、約1原子%であった。

また、(200)の回折線幅から計算される結晶子サイズは約30nmであった。

本実施例の材料のSEM-EDX解析を代表的な場所を用いて行った結果、Mn含有量が0.01原子%から0.27原子%と大きく不均化している結果を得た。Mn含有量が少ないbcc相と見られる領域の中にも10nmオーダーの間隔で湾曲した曲線状の無数の結晶境界が観察された。この領域内の結晶相に関して、半径100nmから150nmの間の領域での結晶相の組成がMnの含有量に関して平均化した測定結果であるが、その平均化された組成の分布も0.01原子%から0.12原子%と非常に幅広く、場所により大きく異なっていることがわかった。SEM-EDXによって求めたMn含有量の平均値は約0.04原子%であった。よって、 α -(Fe, Mn)相の領域の中にも、Mn含有量で区別できる相、例えば、0.01原子%のMn含有量の α -(Fe, Mn)相に対してその相よりも2倍以上で1

0.5倍以下の0.12原子%のMn含有量の α -Fe, Mn相も存在していること、即ち、 α -Fe, Mn相に関して、第1相以外に第2相に相当する相も存在していることが、この結果からも明らかになった。

これらの第2相を含め、全体のbcc相の体積分率を見積もると約99.9体積%であることがわかった。

本実施例の磁性材料全体の平均結晶粒径は、300nmであった。第1相及び第2相の結晶粒径は、それぞれ300nm及び200nmであった。これらの結晶粒径が結晶子サイズ30nmより大きく測定される理由は、本実施例の平均結晶粒径の測定にSEM観察を用いていることにあり、SEMの分解能が低いため、或いはそもそもSEMでは観測できない結晶境界が存在しているため実際より大きめの値に計測されているからであると考えられる。しかし、本実施例の平均結晶粒径の測定にSEM観察を用いても、この大きさは10 μ m以下であって、本実施例の平均結晶粒径は、本発明の磁性材料の範囲内にあることが確認された。

本実施例の磁性材料の飽和磁化は、219.1emu/g、保磁力は8A/mであり、4分の1メジャーリング上に変曲点はなかった。本実施例の磁性材料は保磁力が800A/m以下なので、軟磁性材料であることが確認された。なお、本磁性材料の飽和磁化は α -Feの質量磁化(218emu/g)を凌ぐ値を示した。

[0244] 図11は、本実施例粉体を約100nmの厚さに切り出した試料断面のTEM-EDX分析によるMn特性X線面分布図を示したものである。色が黒い部分はMn含有量が少なく、灰色の部分はMn含有量が多いことを示す。このEDX解析は、一片20nmのピクセルで画面を256 $\times$ 256に区分し、それぞれのピクセルの中央部に対し、電子ビーム径を0.2nmに絞り特性X線量を測定したものである。この解析によれば、一般に電子ビーム径を0.2nmに絞っても、大体周辺1nmの組成情報を拾うと言われている。

図12は、全測定点のMn含有量を0以上0.1原子%未満(図中横軸で

は $0 - 0.1$ と表示)、 0.1 以上 0.2 原子%未満 (図中横軸では $0.1 - 0.2$ と表示)、 0.2 以上 0.3 原子%未満 (図中横軸では $0.2 - 0.3$ と表示)、 0.3 以上 0.4 原子%未満 (図中横軸では $0.3 - 0.4$ と表示)、 0.4 以上 0.5 原子%未満 (図中横軸では $0.4 - 0.5$ と表示)、 0.5 原子%以上 (図中横軸では $0.5 +$ と表示) の 6 つに区分して、それぞれの組成を有するピクセル数を百分率で示す (存在率という) ことにより、Mn 含有量の分布を表したヒストグラムである。 0 原子%以上 0.1 原子%未満の Mn 組成を有する、第 1 相に相当するピクセルの存在率は全体の 63% あり、少なくともその 2 倍以上の Mn 含有量を有し、第 2 相に相当する 0.2 原子%以上の Mn 含有量を有するピクセルの存在率は全体の 26% であり、従って、第 2 相は少なくとも全体の 26% 以上存在することがわかった。このように、実施例 20 の粉体は bcc 相の中で不均化反応により、第 1 相と第 2 相に相分離していることがわかった。

また、SEM では、結晶粒径が 200 nm から 300 nm 以下であると観察されるのに対し、TEM-EDX 解析では、その結晶粒径は 1 nm 以上数十 nm 以下となっており、XRD による結晶子サイズの大きさに近い。このように Mn 組成が細かくゆらいている部分は、SEM では結晶境界と捉え切れないために、結晶粒径の測定値が 1 nm 以上も高くなってしまふ。しかし、この粒径範囲は何れの測定法においても 1 nm 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲に収まるので、本発明の磁性材料であることは確認された。

また、TEM-EDX 解析で見出された数十 nm 以下の微小な組織は遍在しているが、電子線回折法により、数百 nm から数 μm の範囲で結晶の方位が $\pm 2^\circ$ 程度内のずれで揃っている部分があることもわかった。

[実施例 21]

実施例 1 と同様な方法を用いて作製した $\text{Fe}_{70.2}\text{Mn}_{29.8}$ の粉体を実施例 20 と同様に TEM-EDX 解析した Mn 特性 X 線面分布図を図 13 に示した。図中の符合 21 で示した一面が黒い領域は、試料の孔部である。図中の符合 22 で示した真っ白な領域はウスタイト相 (ほぼ MnO 相なので、以降

この部分をMnO相と呼ぶ)、図中の符合23で示した灰色と黒色のまだら模様の領域は金属相(ほぼbcc相なので、以降この部分をbcc相と呼ぶ)である。図13を見るとbcc相の中では、不均化反応により、Mnの組成(濃度)のゆらぎがあることがわかる。後に述べるようにこのbcc相の中には0.02原子%から8.53原子%の範囲でMn含有量を有する部分(ピクセル)が存在し、第1相(Mn含有量0.02原子%)とそれより2倍以上Mn含有量が高い第2相が隣り合うような形で共存している。

組成分析を行った各20nm角のピクセルの中央である $256 \times 256 = 65536$ 点の測定点のうちFe、Mn、O(酸素)全ての含有量が0原子%である点は孔部の測定点として取り除いた後、図14(A)はMn含有量とFe含有量の相関をプロットした図で、図14(B)はMn含有量とO含有量の相関をプロットした図である。酸素含有量が0原子%である測定点は、(A)ではFe含有量+Mn含有量=100である直線状に乗る点である。また(B)では、横軸上に乗る点である。これらの酸素含有量0原子%である点は全部で12758点あった。このような点の中で、Mn含有量が57.1原子%、15.6原子%と非常に高いMn含有量を有する点もあるが、Mn含有量は、概ね0原子%から8.53原子%の間の値を有していた。以上の結果から、bcc相の中にMnが固溶していることがわかり、上記までの実施例で示されたXRDピークシフトの結果を定性的に支持することを確認した。

図14中の白い破線で示した直線は、bcc相中にMnが存在しない点とMnO相(組成)の点を結んだものである。この線を以降「bcc-MnO線」と呼ぶ。6万点近い組成分析点のほとんどが、このbcc-MnO線の近くに満遍なく存在していることから、bcc相が大勢を占める領域(図13で符合23で示した領域)とMnO相が大勢を占める領域(図13で符合22で示した領域)の何れに属する測定点であっても、多くは、MnOとbccの混合物になっていることがわかる(因みに、上記の酸素含有量が0原子%である測定点にはMnOは存在しない。)。なお、測定されている範囲

は直径 1 nm の範囲であり、深さ方向は約 100 nm であることから、この 1 nm ϕ $\times$ 100 nm の微小な体積の中には、bcc 相と MnO 相が入り組んで存在する。そのため、図 13 の符合 22 の領域では、図の階調の関係で真っ白な相として示されているが、この部分にも微小な bcc 相が存在していることになる。MnO 相は第 2 相であるため、数 nm から数十 nm のスケールで第 1 相と第 2 相が不均化し、相分離していることがわかった。

なお、測定点の多くは、bcc-MnO 線より、Mn 含有量の多い方であって、Fe 含有量の少ない方に偏っていることから、bcc 相の中に Mn が金属状態で固溶していることが確認できた。

この粉体の SEM 観察では平均結晶粒径が 100 nm 程度であり、一方、実施例 20 と同様、本実施例でも TEM-EDX 解析では、Mn 組成の異なる結晶の粒径は、1 nm から数十 nm となるが、何れの測定法によっても、結晶粒径の範囲である 1 nm 以上 10 μ m 以下の範囲に含まれ、本発明の磁性材料の範囲内にあることが確認された。

図 14 の中には、ほとんど酸素であるような組成を示す点があるが、これらは孔部や試料端部の表面近傍を電子ビームがかすめるように通過したことによるものである。

また、本実施例粉体のバルクの bcc 相の体積分率は 55 体積%、O 含有量は 14 原子%、平均粉体粒径は 40 μ m、飽和磁化は 137.7 emu/g、保磁力は 10 A/m であり、1/4 メジャーリング上に変曲点は認められなかった。

[表1]

例	還元温度 (°C)	還元時間 (時間)	Fe/Mn粉末 組成含有量 (原子%)	第1相	第2相	bcc相 体積分率 (体積%)	O含有率 (原子%)	平均粉体 粒径 (nm)	全体の 平均結晶 粒径 (nm)	第1相の 平均結晶 粒径 (nm)	第2相の 平均結晶 粒径 (nm)	飽和磁化 (emu/g)	保磁力 (A/m)	1/4リッパ ループ上の 変曲点の 有無	(110)結晶面が露に より観察される bcc相のMn含有量 (原子%)
実施例1	500	1	33.0	α -(Fe, Mn)相	α -(Fe, Mn)相 ウスタイト相	57	15	30000	90	100	70	137.7	8	無	5
比較例1	—	—	32.8	—	—	0	57	20	20	—	—	29.7	2400	無	—
比較例2	425	1	0.0	—	—	29	41	100	100	—	—	85.9	12300	無	—
比較例3	425	4	0.0	—	—	97	1.6	2000	2000	—	—	214.6	3700	無	—
比較例4	450	1	0.0	—	—	98	0.7	2000	2000	—	—	216.6	3200	無	—
比較例5	450	1	33.4	—	—	0	50	100	100	—	—	12.5	14200	無	5
実施例2	500	1	33.7	α -(Fe, Mn)相	α -(Fe, Mn)相 ウスタイト相	34	26	200	200	200	200	91.3	8300	無	5
実施例3	550	1	33.8	α -(Fe, Mn)相	α -(Fe, Mn)相 ウスタイト相	45	20	200	200	300	200	113.8	4700	無	5
実施例4	600	1	33.3	α -(Fe, Mn)相	α -(Fe, Mn)相 ウスタイト相	51	17	300	300	300	200	124.1	2100	無	5
実施例5	650	1	34.1	α -(Fe, Mn)相	α -(Fe, Mn)相 ウスタイト相	55	15	300	200	300	200	132.3	2200	無	5
実施例6	700	1	33.5	α -(Fe, Mn)相	α -(Fe, Mn)相 ウスタイト相	56	15	300	200	300	200	133.9	2400	無	5
実施例7	800	1	32.0	α -(Fe, Mn)相	α -(Fe, Mn)相 ウスタイト相	59	14	500	100	100	100	136.9	880	無	7
実施例8	850	1	32.0	α -(Fe, Mn)相	α -(Fe, Mn)相 ウスタイト相	57	15	1000	100	100	70	136.3	530	無	5
実施例9	1000	1	32.1	α -(Fe, Mn)相	α -(Fe, Mn)相 ウスタイト相	59	14	50000	80	90	60	135.5	1100	無	7
実施例10	1100	1	25.9	α -(Fe, Mn)相	α -(Fe, Mn)相 ウスタイト相	61	13	70000	50	40	80	138.9	780	無	9
実施例11	1200	1	17.8	α -(Fe, Mn)相	α -(Fe, Mn)相 ウスタイト相	65	11	100000	70	40	100	151.3	470	無	5
実施例12	550	4	33.0	α -(Fe, Mn)相	α -(Fe, Mn)相 ウスタイト相	46	19	200	300	400	200	117.4	2800	無	4

[0245]

[表2]

[表2]

例	FeMn粉体 Mn含有量 (原子%)	bcc相 体積分率 (体積%)	平均粉体 粒径 (nm)	平均結晶 粒径 (nm)	飽和磁化 (emu/g)	常温放置 日数(日)	$\Delta \sigma_s$ (%)
実施例1	33.0	57	30000	90	137.7	120	0.1
実施例4	33.3	51	300	300	124.1	60	-0.2
実施例9	32.1	59	50000	80	135.5	60	-0.3
比較例2	0	29	100	100	85.9	60	5.4
比較例3	0	97	2000	2000	214.6	60	19.0
比較例4	0	99	2000	2000	216.6	120	27.2

[0246]

[表3]

例	焼成温度 (°C)	焼成時間 (時間)	Fe/Mn割合 (原子%)	第1相	第2相	bcc相 体積分率 (体積%)	O含有量 (原子%)	平均粒径 (nm)	全体の 平均粒径 (nm)	第1相の 平均粒径 和径 (nm)	第2相の 平均粒径 和径 (nm)	飽和磁化 (emu/g)	保磁力 (A/m)	1/4πM _s ループ上の 変曲点の 有無	{110}低角XRDに より観察される bcc相のMn含有量 (原子%)	SEM-EDX観察に より観察される bcc相のMn含有量 (原子%)
実施例13	900	1	0.5	α-Fe, Mn相	α-Fe, Mn相 ウスタイト相	99	0.3	50000	200	200	100	219.1	200	無	1	0.4
比較例6	—	—	0.6	—	—	0	57	20	20	—	—	43.2	7200	無	—	—
実施例14	900	1	0.4	α-Fe, Mn相	α-Fe, Mn相 ウスタイト相	99	0.3	50000	300	300	290	220.1	340	無	2	0.3
実施例15	950	1	2.3	α-Fe, Mn相	α-Fe, Mn相 ウスタイト相	98	0.6	50000	300	300	200	214.6	440	無	2	2
実施例16	900	1	5.4	α-Fe, Mn相	α-Fe, Mn相 ウスタイト相	92	2.3	40000	300	300	300	205.0	540	無	5	5

[0247]

[表4]

例	還元温度 (°C)	還元時間 (時間)	昇温 速度 速度	降温 速度 速度	Fe/Mn粉末 Mn含有量 (原子%)	第1相	第2相	bcc相 体積分率 (体積%)	O含有量 (原子%)	平均粉末 粒径 (nm)	全体の 平均粒径 粒径 (nm)	第1相の 平均粒径 粒径 (nm)	第2相の 平均粒径 粒径 (nm)	飽和磁化 (emu/g)	保磁力 (A/m)	1/4シャ ープ上の 変曲点の 有無	(110)面角/外層に より観察される bcc相のMn含有量 (原子%)
実施例9	1000	1	速	速	32.1	α-(Fe, Mn)相	α-(Fe, Mn)相 ウラストイト相	59	14	50000	80	90	60	135.5	1100	無	7
実施例17	1000	1	速	速	31.2	α-(Fe, Mn)相	α-(Fe, Mn)相 ウラストイト相	57	14	40000	80	70	50	134.0	410	無	7
実施例18	1000	1	速	速	32.2	α-(Fe, Mn)相	α-(Fe, Mn)相 ウラストイト相	58	14	50000	70	80	60	136.0	880	無	7

[表5]

[表5]

試料	Fe/Mn-粉末 Mn含有量 (原子%)	第1相	第2相	bcc相 体積分率 (体積%)	O含有量 (原子%)	全体の 平均結晶 粒径 (nm)	第1相の 平均結晶 粒径 (nm)	第2相の 平均結晶 粒径 (nm)	飽和磁化 (emu/g)	飽和磁化 (T)	保磁力 (A/m)	1/4J ₂ マ ループ上の 変曲点の 有無	密度 (g/cm ³)	電気 抵抗率 (μΩ m)	(110)低角XRDに より観察される bcc相のMn含有量 (原子%)
実施例19	28.9	α-(Fe, Mn)相	α-(Fe, Mn)相 オースタイト相	58	14	100	100	100	135.2	1.08	560	無	6.36	14	7
比較例7	—	—	—	93	4.5	2000	—	—	208.7	1.84	3500	無	7.02	1.8	—

産業上の利用可能性

- [0249] 本発明の磁性材料によれば、従来の磁性材料では背反する特性、飽和磁化が高く、かつ電気抵抗率が高くて渦電流損失の問題点を解決でき、しかも積層工程などの煩雑な工程を要しない、金属系磁性材料と酸化物系磁性材料双方の利点を併せ持った電磁気特性の優れた磁性材料、加えて空気中でも磁気特性が安定した磁性材料を提供できる。
- [0250] 本発明は、主として動力機器、変圧器や情報通信関連機器に用いられる、トランス、ヘッド、インダクタ、リアクトル、コア（磁芯）、ヨーク、マグネットスイッチ、チョークコイル、ノイズフィルタ、バラストなど、さらに各種アクチュエータ、ボイスコイルモータ、インダクションモータ、リアクタンスモータなどの回転機用モータやリニアモータ、特に中でも、回転数400rpmを超える自動車駆動用モータ及び発電機、工作機、各種発電機、各種ポンプなどの産業機械用モータ、空調機、冷蔵庫、掃除機などの家庭用電気製品向けモータなどの、ロータやステータ等に用いられる軟磁性材料に関する。
- [0251] さらに、アンテナ、マイクロ波素子、磁歪素子、磁気音響素子など、ホール素子、磁気センサー、電流センサー、回転センサー、電子コンパスなどの磁場を介したセンサー類に用いられる軟磁性材料に関する。
- [0252] また、単安定や双安定電磁リレーなどの継電器、トルクリミッター、リレースイッチ、電磁弁などの開閉器、ヒステリシスモーターなどの回転機、ブレーキなどの機能を有するステリシスカップリング、磁場や回転速度などを検出するセンサー、磁性タグやスピンバルブ素子などのバイアス、テープレコーダー、VTR、ハードディスクなどの磁気記録媒体や素子等に用いられる半硬磁性材料に関する。
- [0253] また、高周波用トランスやリアクトルを初め、電磁ノイズ吸収材料、電磁波吸収材料や磁気シールド用材料などの不要な電磁波干渉による障害を抑制する磁性材料、ノイズ除去用インダクタなどのインダクタ素子用材料、RFID (Radio Frequency Identification)

タグ用材料やノイズフィルタ用材料等の高周波用の軟磁性や半硬磁性材料に用いられる。

符号の説明

- [0254] 2 1 試料の孔部
2 2 ウスタイト相（ほぼMnO相）
2 3 金属相（ほぼbcc相）

請求の範囲

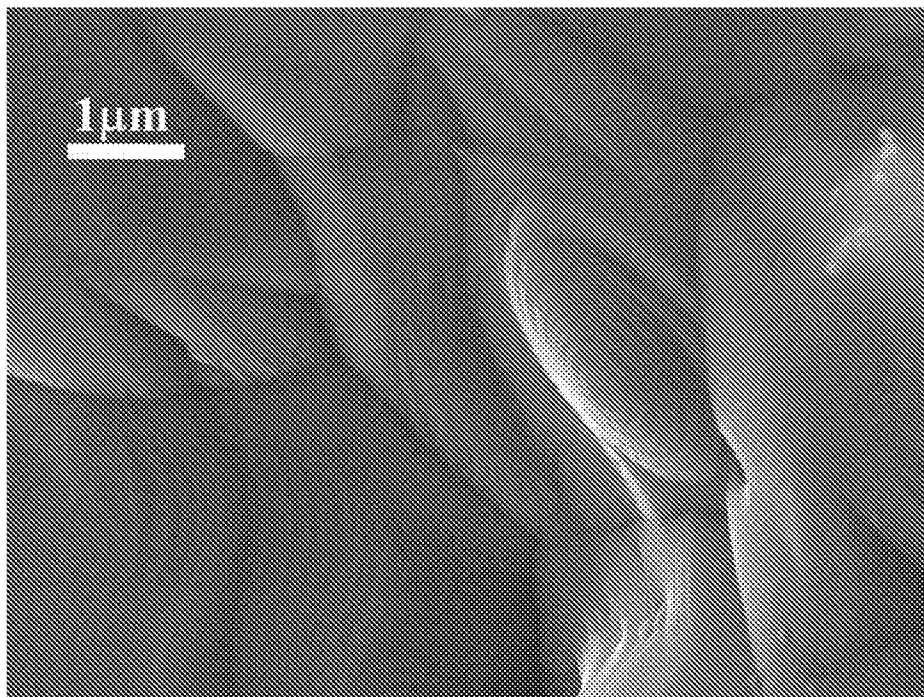
- [請求項1] Fe と Mn を含むbcc構造の結晶を有する第1相と、 Mn を含む相であって、その相に含まれる Fe と Mn の総和を100原子%とした場合の Mn の含有量が、第1相に含まれる Fe と Mn の総和を100原子%とした場合の Mn の含有量よりも多い第2相とを含む、軟磁性又は半硬磁性の磁性材料。
- [請求項2] 磁性材料が軟磁性である、請求項1に記載の磁性材料。
- [請求項3] 第1相が $\text{Fe}_{100-x}\text{Mn}_x$ (x は原子百分率で $0.001 \leq x \leq 33$)の組成式で表される組成を有する、請求項1または2に記載の磁性材料。
- [請求項4] 第1相が $\text{Fe}_{100-x}(\text{Mn}_{100-y}\text{M}_y)_{x/100}$ (x 、 y は原子百分率で $0.001 \leq x \leq 33$ 、 $0.001 \leq y < 50$ 、 M は Zr 、 Hf 、 Ti 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Cr 、 Mo 、 W 、 Ni 、 Co 、 Cu 、 Zn 、 Si のいずれか1種以上)の組成式で表される組成を有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の磁性材料。
- [請求項5] Fe と Mn を含むbcc構造の結晶を有する相を第2相として含み、その相に含まれる Fe と Mn の総和を100原子%とした場合の Mn の含有量が、第1相に含まれる Fe と Mn の総和を100原子%とした場合の Mn の含有量に対して2倍以上 10^5 倍の量以下及び／又は2原子%以上100原子%以下の量である請求項1～4のいずれか一項に記載の磁性材料。
- [請求項6] 第2相が Mn -フェライト相を含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の磁性材料。
- [請求項7] 第2相がウスタイト相を含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の磁性材料。
- [請求項8] Fe と Mn を含むbcc構造の結晶を有する相の体積分率が磁性材料全体の5体積%以上である、請求項1～7のいずれか一項に記載の磁性材料。

- [請求項9] 磁性材料全体の組成に対して、Feが20原子%以上99.998原子%以下、Mnが0.001原子%以上50原子%以下、Oが0.001原子%以上55原子%以下の範囲の組成を有する、請求項6又は7に記載の磁性材料。
- [請求項10] 第1相若しくは第2相、或いは磁性材料全体の平均結晶粒径が1nm以上10μm以下である、請求項1～9のいずれか一項に記載の磁性材料。
- [請求項11] 少なくとも第1相が $\text{Fe}_{100-x}\text{Mn}_x$ （ x は原子百分率で $0.001 \leq x \leq 1$ ）の組成式で表される組成で表されるbcc相を有し、そのbcc相の結晶子サイズが1nm以上100nm未満である、請求項1～10のいずれか一項に記載の磁性材料。
- [請求項12] 粉体の形態の磁性材料であって、軟磁性の磁性材料の場合には10nm以上5mm以下の平均粉体粒径を有し、半硬磁性の磁性材料の場合には10nm以上10μm以下の平均粉体粒径を有する、請求項1～11のいずれか一項に記載の磁性材料。
- [請求項13] 少なくとも第1相及び第2相が隣り合う相と強磁性結合している、請求項1～12のいずれか一項に記載の磁性材料。
- [請求項14] 第1相と第2相が、直接、或いは金属相若しくは無機物相を介して連続的に結合し、磁性材料全体として塊状を成している状態である、請求項1～13のいずれか一項に記載の磁性材料。
- [請求項15] 平均粉体粒径が1nm以上1μm未満のマンガンフェライト粉体を、水素ガスを含む還元性ガス中で、還元温度400℃以上1350℃以下にて還元することによって請求項12に記載の磁性材料を製造する方法。
- [請求項16] 平均粉体粒径が1nm以上1μm未満のマンガンフェライト粉体を、水素ガスを含む還元性ガス中で還元し、不均化反応により第1相と第2相を生成させることによって、請求項1～13のいずれか一項に記載の磁性材料を製造する方法。

[請求項17] 請求項 1 5 または 1 6 に記載の製造方法によって製造される磁性材料を焼結することによって、請求項 1 4 に記載の磁性材料を製造する方法。

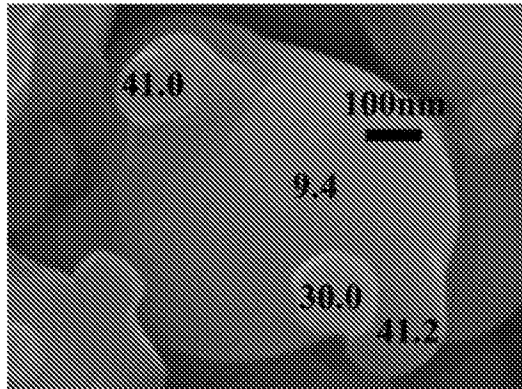
[請求項18] 請求項 1 5 に記載の製造方法における還元工程後に、或いは請求項 1 6 に記載の製造方法における還元工程後若しくは生成工程後に、或いは請求項 1 7 に記載の製造方法における焼結工程後に、最低 1 回の焼鈍を行う、軟磁性又は半硬磁性の磁性材料の製造方法。

[図1]

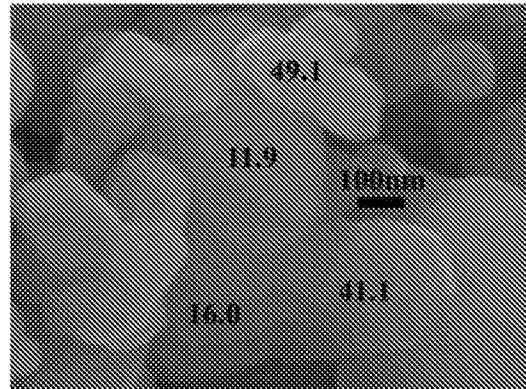


[図2]

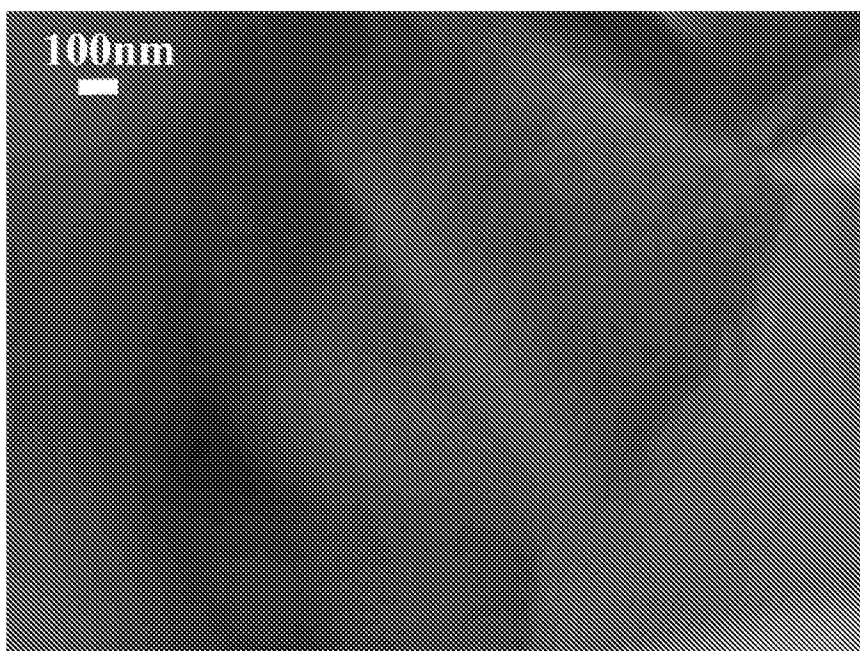
(A)



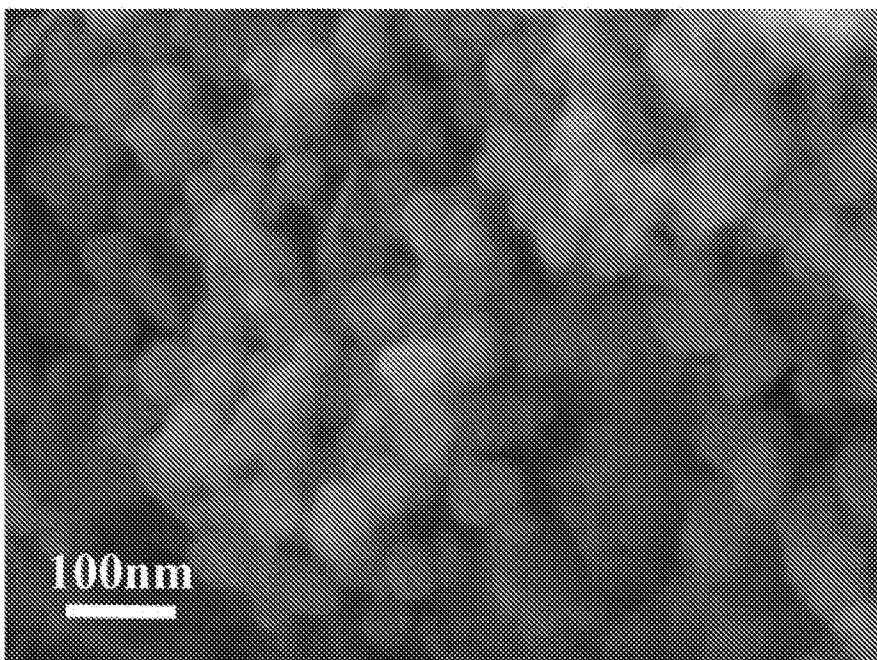
(B)



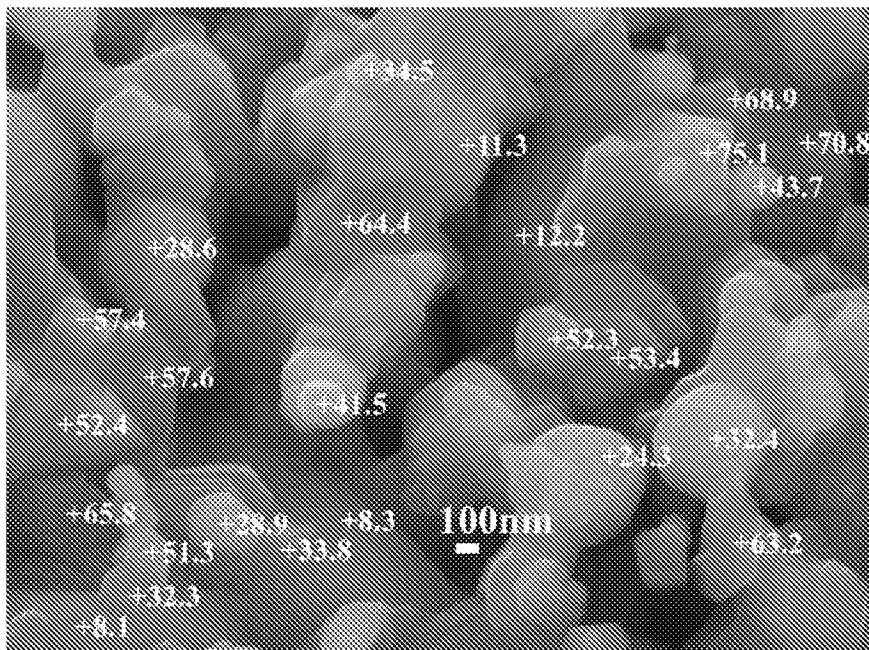
[図3]



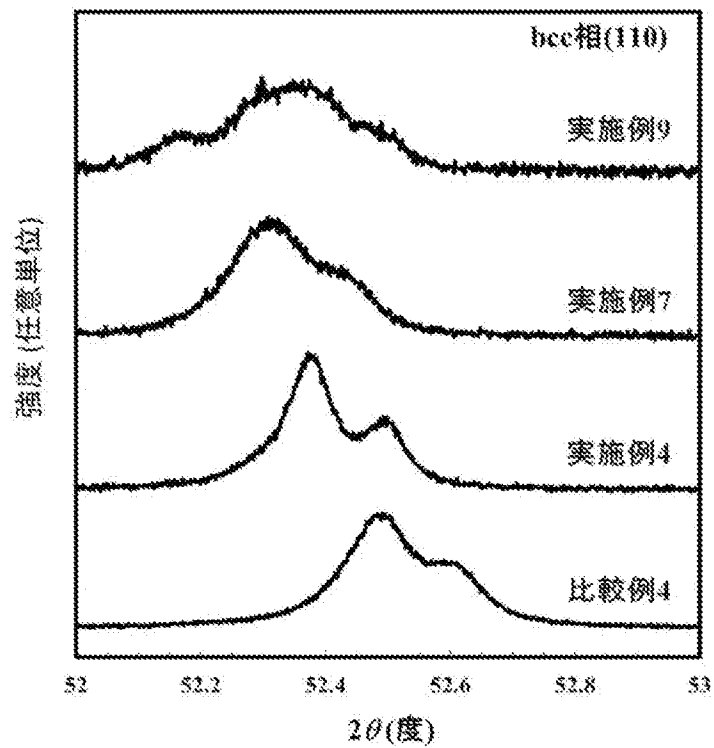
[図4]



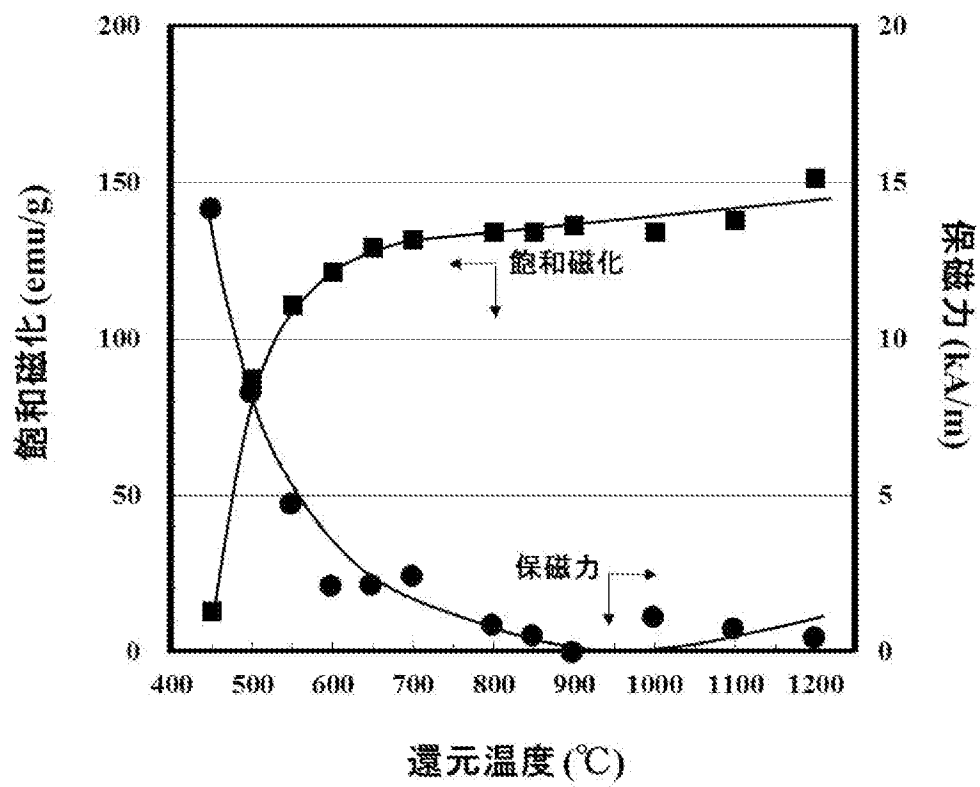
[図5]



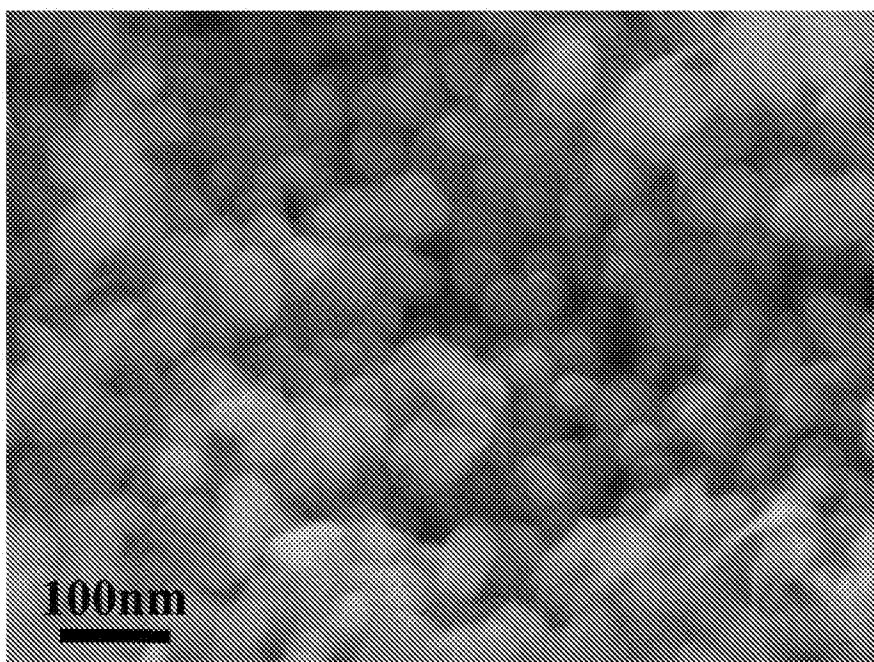
[図6]



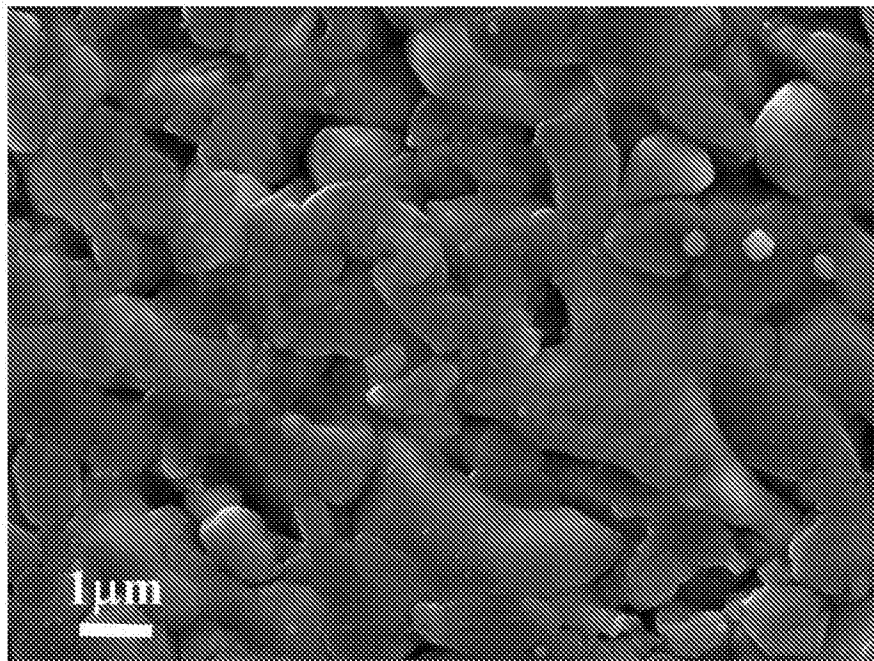
[図7]



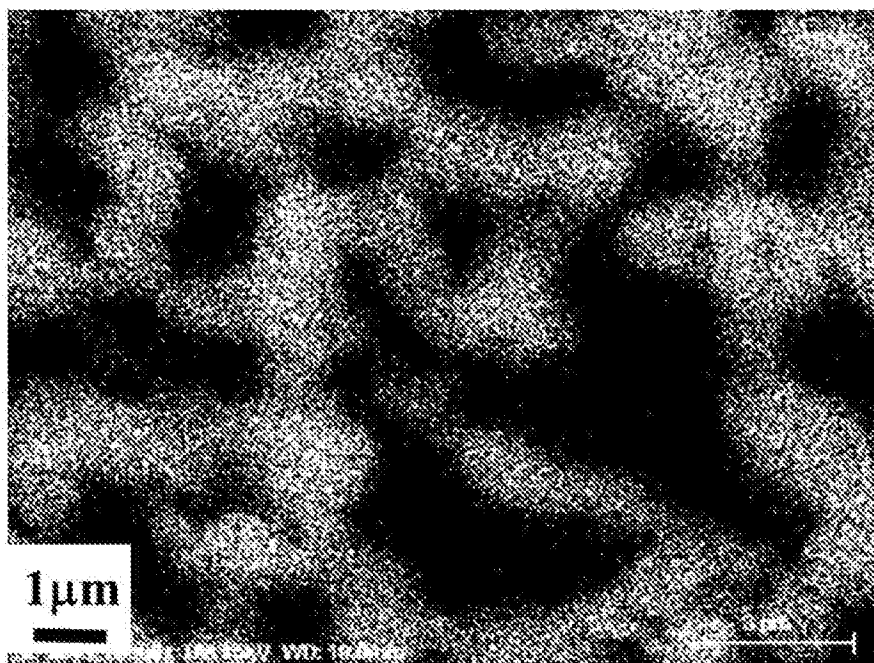
[図8]



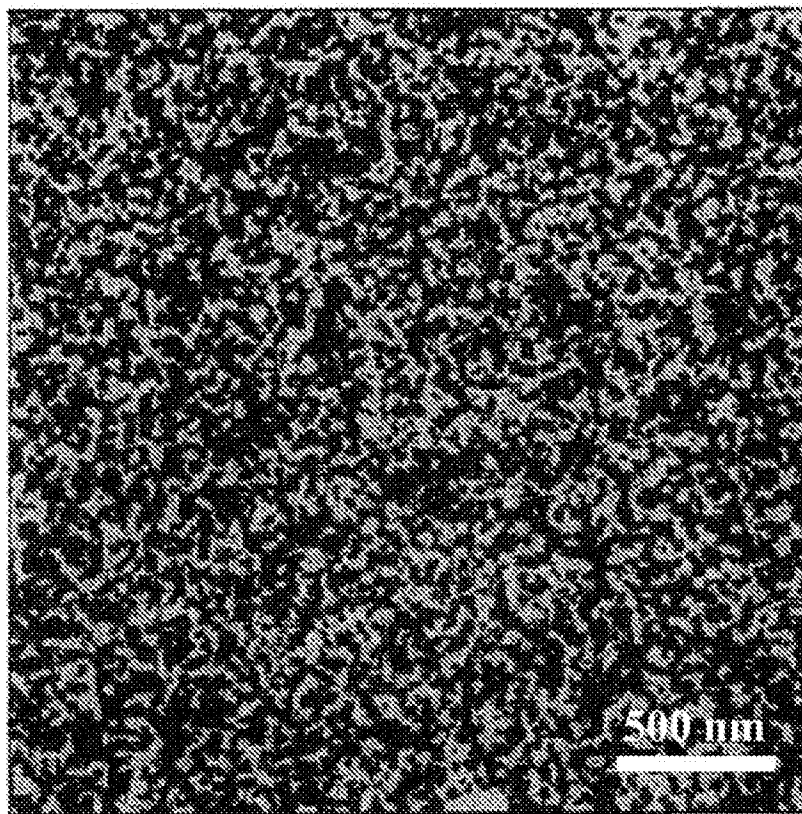
[図9]



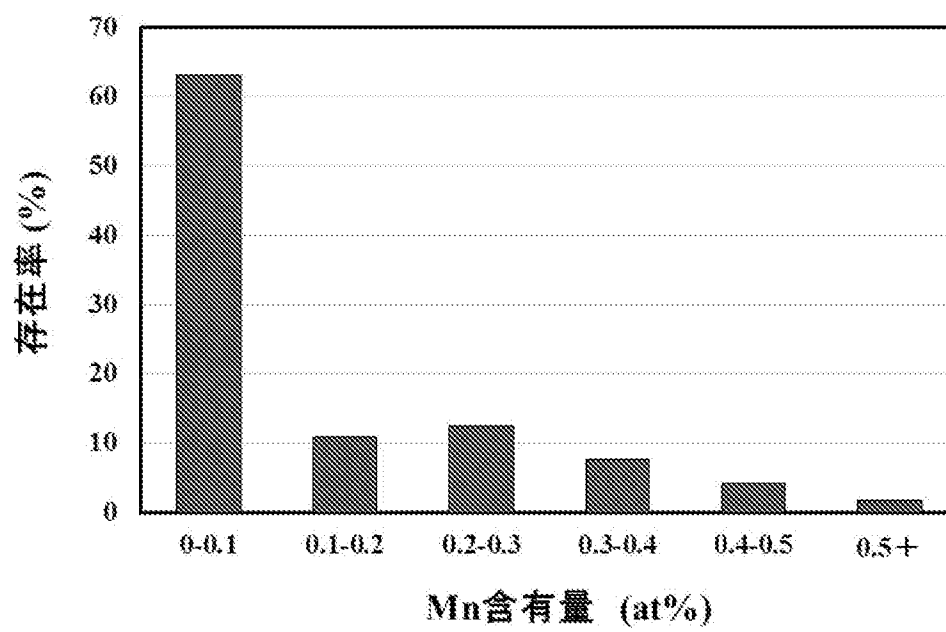
[図10]



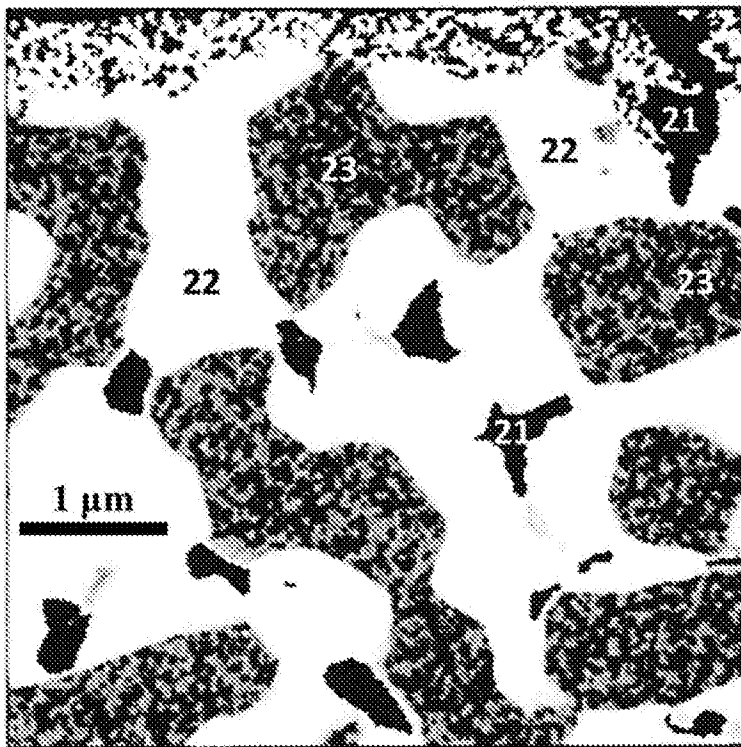
[図11]



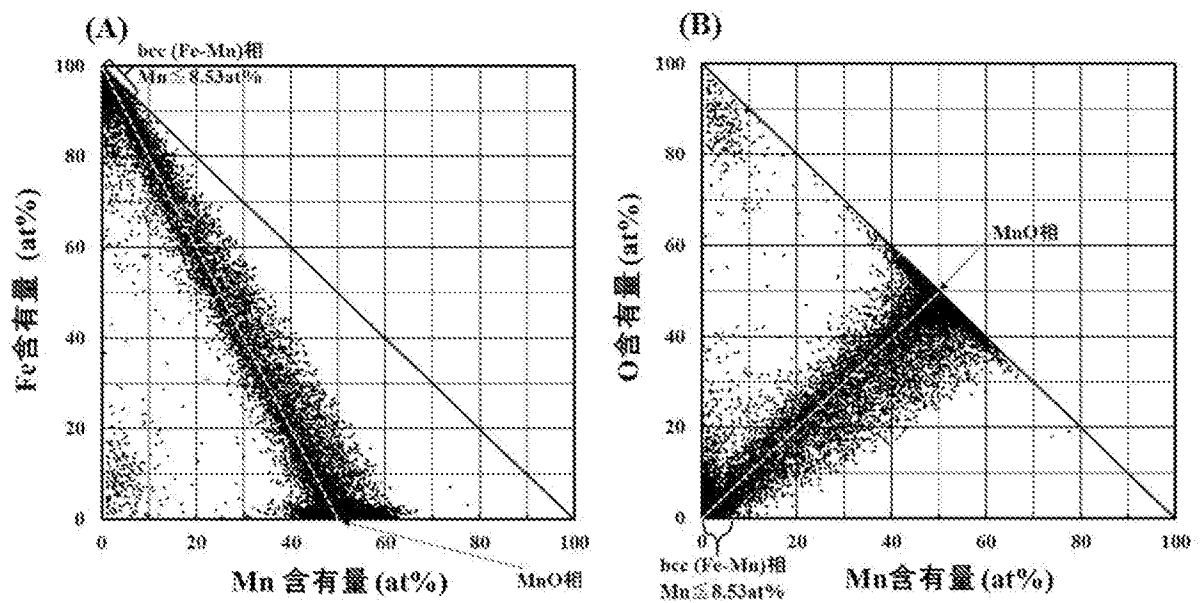
[図12]



[図13]



[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/012035

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01F1/147(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F3/24(2006.01)i, C22C22/00(2006.01)i, C22C33/02(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, C22C38/04(2006.01)i, H01F1/20(2006.01)i, H01F1/22(2006.01)i, H01F1/33(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)

H01F1/147, B22F1/00, B22F3/24, C22C22/00, C22C33/02, C22C38/00, C22C38/04, H01F1/20, H01F1/22, H01F1/33, H01F1/34

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 1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

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

Science Direct, IEEE Xplore

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2013-65844 A (Toshiba Corp.), 11 April 2013 (11.04.2013), paragraphs [0018], [0172] to [0179], [0192] to [0199], [0205], [0213] to [0218], [0230] to [0233], [0243], [0257] to [0272], [0328] to [0329]; fig. 7 & JP 2014-131054 A & US 2013/0228716 A1 paragraphs [0031], [0176] to [0182], [0188] to [0192], [0196], [0204] to [0209], [0221] to [0224], [0234], [0247] to [0258]; fig. 7 & US 2014/0319406 A1 & CN 102969105 A & CN 104658733 A	1-4, 6, 8-14 7, 15-18 5

☒ 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
26 May 2017 (26.05.17)

Date of mailing of the international search report
13 June 2017 (13.06.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/012035

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	S. Jin and T. H. Tiefel, HIGH-REMANENCE SQUARE-LOOP Fe-Ni AND Fe-Mn MAGNETIC ALLOYS, IEEE TRANSACTION ON MAGNETICS, 1980.09.01, VOL. MAG-16, No.5, p.1062-1064, p.1062, right column, lines 7 to 13, p.1063, right column, lines 23 to 25, table 2	1, 3 5
Y A	JP 2014-60183 A (Aisin Seiki Co., Ltd.), 03 April 2014 (03.04.2014), paragraphs [0037], [0065] (Family: none)	7 5
Y A	S. Sugimoto, T. Maeda, D. Book, K. Kagotani, K. Inomata, M. Homma, H. Ota, Y. Honjou, R. Sato, GHz microwave absorption of a fine α -Fe structure produced by the disproportionation of Sm ₂ Fe ₁₇ in hydrogen, Journal of Alloys and Compounds, 2002.01.17, VOL.330-332, p.301-p.306, p.302, left column, line 18 to right column, line 2, p.303, right column, lines 11 to 20	15-18 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/012035

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

H01F1/34 (2006.01) i

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

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01F1/147(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F3/24(2006.01)i, C22C22/00(2006.01)i, C22C33/02(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, C22C38/04(2006.01)i, H01F1/20(2006.01)i, H01F1/22(2006.01)i, H01F1/33(2006.01)i, H01F1/34(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. H01F1/147, B22F1/00, B22F3/24, C22C22/00, C22C33/02, C22C38/00, C22C38/04, H01F1/20, H01F1/22, H01F1/33, H01F1/34

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 7 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)

Science Direct, IEEE Xplore

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
X Y A	JP 2013-65844 A (株式会社東芝) 2013.04.11, 段落 [0018], [0172]-[0179], [0192]-[0199], [0205], [0213]-[0218], [0230]-[0233], [0243], [0257]-[0272], [0328]-[0329], 図 7 & JP 2014-131054 A & US 2013/0228716 A1, 段落 [0031], [0176]-[0182], [0188]-[0192], [0196], [0204]-[0209], [0221]-[0224], [0234], [0247]-[0258], 図 7 & US 2014/0319406 A1 & CN 102969105 A & CN 104658733 A	1-4, 6, 8-14 7, 15-18 5
X	S. Jin and T. H. Tiefel, HIGH-REMANENCE SQUARE-LOOP Fe-Ni AND	1, 3

☑ 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。

* 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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

2 6 . 0 5 . 2 0 1 7

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 6 . 2 0 1 7

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

右田 勝則

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 4 9

5 D

8 3 9 4

C (続き) . 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	Fe-Mn MAGNETIC ALLOYS, IEEE TRANSACTION ON MAGNETICS, 1980.09.01, VOL. MAG-16, No. 5, p. 1062-1064, p. 1062, 右欄第 7-13 行, p. 1063, 右欄第 23-25 行, 表 2	5
Y	JP 2014-60183 A (アイシン精機株式会社) 2014.04.03, 段落	7
A	[0037], [0065] (ファミリーなし)	5
Y	S. Sugimoto, T. Maeda, D. Book, K. Kagotani, K. Inomata, M. Homma, H. Ota, Y. Honjou, R. Sato, GHz microwave absorption of a fine α -Fe structure produced by the disproportionation of Sm ₂ Fe ₁₇ in hydrogen, Journal of Alloys and Compounds, 2002.01.17, VOL. 330-332, p. 301-p. 306, p. 302 左欄第 18 行-右欄第 2 行, p. 303 右欄第 11-20 行	15-18 5