

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-80055
(P2019-80055A)

(43) 公開日 令和1年5月23日(2019.5.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 F 1/09 (2006.01)	HO 1 F 1/09	4 K O 1 7
HO 1 F 1/11 (2006.01)	HO 1 F 1/11	4 K O 1 8
HO 1 F 41/02 (2006.01)	HO 1 F 41/02 G	5 E O 4 0
B 2 2 F 3/00 (2006.01)	B 2 2 F 3/00 E	5 E O 6 2
B 2 2 F 1/00 (2006.01)	B 2 2 F 3/00 F	

審査請求 未請求 請求項の数 23 O L (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-196167 (P2018-196167)
 (22) 出願日 平成30年10月17日 (2018.10.17)
 (31) 優先権主張番号 特願2017-203059 (P2017-203059)
 (32) 優先日 平成29年10月20日 (2017.10.20)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100094112
 弁理士 岡部 譲
 (74) 代理人 100101498
 弁理士 越智 隆夫
 (74) 代理人 100106183
 弁理士 吉澤 弘司
 (74) 代理人 100128668
 弁理士 齋藤 正巳
 (72) 発明者 笹栗 大助
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

最終頁に続く

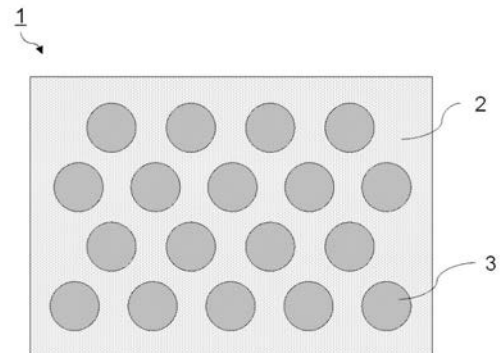
(54) 【発明の名称】 複合磁性材料、磁石、モータ、および複合磁性材料の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 磁気特性に優れた複合磁性材料を提供する。

【解決手段】 複合磁性材料 1 は、軟質磁性相 2 に硬質磁性粒子 3 が島状に複数分散して存在し、硬質磁性粒子 3 は、平均粒径が 2 nm 以上であって、軟質磁性相 2 中に 100 nm 以下の平均距離で存在している。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

軟質磁性相中に硬質磁性粒子が島状に複数分散して存在し、
前記硬質磁性粒子は、平均粒径が 2 nm 以上であって、隣り合う 2 つの前記硬質磁性粒子間の平均距離が 100 nm 以下であることを特徴とする複合磁性材料。

【請求項 2】

前記軟質磁性相は連続体であることを特徴とする請求項 1 に記載の複合磁性材料。

【請求項 3】

軟質磁性相中に硬質磁性粒子が島状に複数分散して存在し、前記軟質磁性相は連続体であることを特徴とする複合磁性材料。

10

【請求項 4】

前記硬質磁性粒子は、フェリ磁性体または反強磁性体を主成分とする磁性材料を含み、前記軟質磁性相は、フェロ磁性体を主成分とする磁性材料を含むことを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の複合磁性材料。

【請求項 5】

前記硬質磁性粒子は、酸化鉄を主成分とすることを特徴とする請求項 4 に記載の複合磁性材料。

【請求項 6】

前記硬質磁性粒子は、 Fe_2O_3 を主成分とすることを特徴とする請求項 5 に記載の複合磁性材料。

20

【請求項 7】

前記軟質磁性相は、Fe または Co を主成分とすることを特徴とする請求項 4 から 6 のいずれか一項に記載の複合磁性材料。

【請求項 8】

前記軟質磁性相は、Fe を主成分とすることを特徴とする請求項 7 に記載の複合磁性材料。

【請求項 9】

前記複合磁性材料において、前記硬質磁性粒子の磁化容易軸の方向と所定の一方向となす角が、複数の前記硬質磁性粒子のそれぞれについて 15 度以下であることを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の複合磁性材料。

30

【請求項 10】

前記複合磁性材料において、前記軟質磁性相の磁化容易軸の方向と所定の一方向となす角が、隣り合う 2 つの前記硬質磁性粒子間に存在する前記軟質磁性相全体にわたって 15 度以下であることを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の複合磁性材料。

【請求項 11】

前記複合磁性材料中の空隙の体積分率が 20 % 以下であることを特徴とする請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の複合磁性材料。

【請求項 12】

前記複合磁性材料中の非磁性体の含有量は、体積分率で 10 % 以下であることを特徴とする請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の複合磁性材料。

40

【請求項 13】

外部磁界と磁化の関係で示される磁化曲線の角形比が 0.7 以上であることを特徴とする請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の複合磁性材料。

【請求項 14】

前記硬質磁性粒子の平均粒径は 1000 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 から 13 の何れか一項に記載の複合磁性材料。

【請求項 15】

前記硬質磁性粒子と前記軟質磁性相の混合割合が、体積分率 $V_h / (V_s + V_h)$ で 0.2 以上 0.6 以下である (V_s は前記軟質磁性相の体積、 V_h は前記硬質磁性粒子の体積) ことを特徴とする請求項 1 から 14 のいずれか一項に記載の複合磁性材料。

50

【請求項 16】

隣り合う2つの前記硬質磁性粒子同士が、前記軟質磁性相を介して交換結合していることを特徴とする請求項1から15のいずれか一項に記載の複合磁性材料。

【請求項 17】

Nd元素の含有量が3質量%以下であることを特徴とする請求項1から16のいずれか一項に記載の複合磁性材料。

【請求項 18】

請求項1から17のいずれか一項に記載の複合磁性材料を含有することを特徴とする磁石。

【請求項 19】

軟質磁性材料と硬質磁性材料とを含有する複合磁性材料の製造方法であって、
前記軟質磁性材料は少なくとも1種の遷移金属元素を含み、
前記遷移金属元素を含むイオンを含有する溶液中に、前記硬質磁性材料を含む粒子を分散させて分散液を得る第1の工程と、
前記分散液に添加剤を添加して、前記遷移金属元素を含有する粒子を析出させる第2の工程と、を有することを特徴とする複合磁性材料の製造方法。

10

【請求項 20】

前記添加剤は還元剤であることを特徴とする請求項19に記載の複合磁性材料の製造方法。

【請求項 21】

前記添加剤は塩基性溶液であり、
前記第2の工程において、前記分散液に前記塩基性溶液を添加して前記分散液のpHを変化させることで、前記硬質磁性材料を含む粒子の周りに前記遷移金属元素を含む前駆体を析出させたのちに、前記前駆体を還元して前記軟質磁性材料とすることを特徴とする請求項20に記載の複合磁性材料の製造方法。

20

【請求項 22】

前記第2の工程のあとに、熱処理を行う第3の工程を有することを特徴とする請求項19から21のいずれか一項に記載の複合磁性材料の製造方法。

【請求項 23】

前記第3の工程でパルス通電焼結による熱処理を行うことを特徴とする請求項22に記載の複合磁性材料の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、複合磁性材料、磁石、モータ、および複合磁性材料の製造方法などに関する。

【背景技術】

【0002】

ネオジム等の希土類元素を用いた磁石は、残留磁束密度と保磁力が高く、優れた磁気特性を有するため、従来から広く利用されている。しかし、希土類元素は希少金属であり、地球上に偏在して存在していること、高価であることなどの理由から、希土類元素の使用量を低減させた高性能磁石を作製する試みが行われている。その例として、保磁力が高い硬質磁性材料と、飽和磁束密度が高い軟質磁性材料と、を有するナノコンポジット磁石が知られている。ナノコンポジット磁石においては、保磁力が高い硬質磁性材料と、飽和磁束密度が高い軟質磁性材料と、が交換結合作用によって磁氣的に結合しており、優れた磁気特性を示す。

40

【0003】

特許文献1では、イプシロン酸化鉄(γ - Fe_2O_3)を含む硬質磁性材料からなるコアと、当該コアを被覆する、アルファ鉄(α - Fe)を含む軟質磁性材料からなるシェルと、を有するコアシェル構造の磁性粒子が開示されている。これにより、磁性粒子内で硬

50

質磁性材料と軟質磁性材料とを磁氣的に結合させ、磁気特性を向上させている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2011-35006号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献1には、上述のコアシェル構造の磁性粒子を緻密化してナノコンポジット磁石を形成することが記載されている。しかしながらこの場合、上述の磁性粒子を最密充填で緻密化した場合であっても、粒子間に、体積比で26%程度の空隙が生じてしまう。本発明者らが検討したところ、このような多くの空隙が存在すると、磁性粒子間で交換相互作用が遮断されやすいことがわかった。すなわち、特許文献1では磁気特性を十分に高めたナノコンポジット磁石を実現できているとは言い難い。

10

【0006】

また、特許文献1では、上述の磁性粒子を緻密化したナノコンポジット磁石の状態における、硬質磁性粒子の粒径や硬質磁性粒子間の距離の最適化が十分にはなされてはいない。このことから、特許文献1では磁気特性を十分に高めたナノコンポジット磁石を実現できているとは言い難い。

【0007】

以上のように、従来のナノコンポジット磁石では、交換結合の遮断と磁気異方性のばらつきによって残留磁束密度と保磁力が低下し、十分な磁石性能が達成されていないのが現状である。

20

【0008】

本発明は、上記の問題点に鑑みなされたものであり、磁気特性に優れた複合磁性材料、磁石、モータ、および複合磁性材料の製造方法など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】

【0009】

本発明の一側面としての複合磁性材料は、軟質磁性相中に硬質磁性粒子が島状に複数分散して存在し、前記硬質磁性粒子は、平均粒径が2nm以上であって、隣り合う2つの前記硬質磁性粒子間の平均距離が100nm以下であることを特徴とする。

30

【0010】

また、本発明の別の側面としての複合磁性材料は、軟質磁性相中に硬質磁性粒子が島状に複数分散して存在し、前記軟質磁性相は連続体であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、磁気特性に優れた複合磁性材料を得ることができる。また、本発明によれば、軽量で磁気特性に優れた複合磁性材料及び磁石を得ることができる。そして、そのような磁石を用いることにより、起動時間の短い、消費電力が低い、軽量のモータを得ることができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の実施形態に関わる複合磁性材料の構造を示す模式図。

【図2】硬質磁性粒子にフェリ磁性体を用いた場合の構造と磁化状態を示す模式図。

【図3】本発明の実施形態の複合磁性材料のMHループと磁化状態を示す図。

【図4】本発明の実施形態に関わる硬質磁性粒子の粒径と硬質磁性粒子の距離の最適値を、硬質磁性粒子の体積分率をパラメータとして、プロットした図。

【図5】本発明の実施形態の結晶方位と、比較例の結晶方位を示す模式図。

【図6】本発明の実施形態に関わる、硬質磁性粒子の体積分率と残留磁束密度 B_r および保磁力 H_c ならびに最大エネルギー積との関係を示す図。

50

【図7】本発明の実施形態および比較例の磁石に関して、重量と最大エネルギー積との関係を示す図。

【図8】比較例の複合磁性材料のM Hループと磁化状態を示す図。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の複合磁性材料は、軟質磁性相中に硬質磁性粒子が島状に複数分散して存在する複合磁性材料である。本発明の一側面としての硬質磁性粒子は、平均粒径が2 nm以上であって、軟質磁性相中に100 nm以下の平均距離で存在している。硬質磁性粒子のサイズや島と島との間の距離の規定は、例えば、シミュレーション結果から最適値を導き出すことを行うことができる。また、本発明の別の一側面による複合磁性材料では、軟質磁性相が連続体である。この複合磁性材料では、島と島との間にシリカなどの非磁性体や空隙などの磁気的な結合を遮断する部分が実質的に存在しないことが好ましい。また、磁化容易軸のばらつきが抑制された連続体となった軟質磁性相中に、硬質磁性粒子が島状に複数分散して存在し、硬質磁性粒子の磁化容易軸も軟質磁性相の磁化容易軸と配向していることが好ましい。連続体であることは、例えば、複合磁性材料の断面を電子顕微鏡で観察して、非磁性体や空隙などが抑制され、少なくとも、隣り合う2つの硬質磁性粒子間で軟質磁性相が連続となっていることを確認することで検証できる。なお、隣り合う2つの硬質磁性粒子間とは、1つの硬質磁性粒子に着目したときに、最も近くに存在する別の硬質磁性粒子との間のことを指す。

10

【0014】

以下、図面を用いて本発明の実施形態を説明する。なお、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、以下の実施形態に対して適宜変更、改良等がなされたものも本発明の範囲に含まれる。

20

【0015】

(第1の実施形態)

(複合磁性材料の構造)

本実施形態に係る複合磁性材料は、軟質磁性材料の相(軟質磁性相)と硬質磁性材料の相(硬質磁性粒子)の2つの相がnm(ナノメートル)オーダーで隣接して存在する微細な混合構造を有する。このような微細な混合構造を有することで、軟質磁性相と硬質磁性粒子との間に交換結合作用を働かせることができる。軟質磁性相と硬質磁性粒子との間に交換結合作用が働いていると、反転磁場を与えたときに、交換結合している硬質磁性粒子の磁化によって軟質磁性相の磁化反転が抑制される。このとき、磁化曲線は、交換結合作用により軟質磁性相と硬質磁性粒子とがあたかも単相磁石であるかのように振る舞う。そのため、軟質磁性相の大きな飽和磁束密度と硬質磁性粒子の大きな保磁力とを併せ持つ磁化曲線が実現されるようになる。その結果、高いエネルギー積 BH_{max} を実現することができる。なお、このように軟質磁性相と硬質磁性相との間に交換結合作用を働かせた磁石は、ナノコンポジット磁石や交換スプリング磁石として知られている。

30

【0016】

図1は、本実施形態に係る複合磁性材料の構造例を示す模式図である。複合磁性材料1は、軟質磁性相2に、硬質磁性粒子3が島状に複数分散する海島構造を有する。本実施形態の複合磁性材料の軟質磁性相は、粒子状ではなく連続体であることが特徴である。このため、軟質磁性相中に空隙が原理的に生じない。その結果、軟質磁性相と硬質磁性粒子間の交換結合力が遮断される部分が実質的に無い。また、複数の硬質磁性粒子を、連続体である軟質磁性相が取り囲む構成となっているため、軟質磁性相と硬質磁性粒子間の交換結合が有効に作用する。軟質磁性相を介した硬質磁性粒子間の交換結合力も有効に作用する。さらに、軟質磁性相は連続体であるため、磁化容易軸が一様に同一方向を取ることが可能な構造となっている。このため、磁化が一方向に配向しやすい。なお、一方向もしくは同一方向との記載は、磁化容易軸がばらばらでは無く、ある特定の範囲内の角度にあるという状態を示すものであり、全ての磁化容易軸が完全に同じ方向にあるということではな

40

50

い。

【0017】

したがって、複合磁性材料1の残留磁束密度と保磁力及びMHループ（Mは磁化、Hは外部磁界）における残留磁化と飽和磁化の比（角形比）を高い値にすることができる。ここで、残留磁化は磁場がゼロの時の磁化、飽和磁化は十分な外部磁場を印加して飽和した磁化である。例えば、角形比を0.7以上にすることができる。こうして、磁石を作製した場合に高い最大エネルギー積 BH_{max} を得ることができる。

【0018】

なお、作製時の製造ばらつきで、軟質磁性相中あるいは軟質磁性相と硬質磁性粒子との間に部分的に空隙が生じる場合もある。しかし、この複合磁性材料1中の空隙は、性能を劣化させない程度に抑える必要がある。具体的には、複合磁性材料の全体の体積に対する空隙の体積分率は20%以下であることが好ましく、10%以下であることがより好ましく、5%以下とすることがさらに好ましい。こうすれば上述の交換結合が十分有効に達成できることになる。

10

【0019】

また、複合磁性材料中に、軟質磁性材料でも硬質磁性材料でもない非磁性体が部分的に含まれる場合もある。しかしこの場合、非磁性体の含有量は、性能を劣化させない程度に抑える必要がある。具体的には、複合磁性材料の全体の体積に対する非磁性体の体積分率は10%以下であることが好ましく、5%以下であることがより好ましく、2%以下であることがさらに好ましい。非磁性体としては、鉄族元素（Fe、Co、Ni）を含む合金または酸化物以外の材料が挙げられ、典型的には SiO_2 などの酸化物、Cu、Si、Alなどの磁性を有しない金属、有機物（樹脂材料など）などが挙げられる。

20

【0020】

以上では、連続体の軟質磁性相を海とし、硬質磁性材料を粒子形状の島とした海島構造の例を説明したが、硬質磁性材料を海とし、軟質磁性材料を粒子形状とした島とした海島構造でも良い。

【0021】

（交換結合）

図2は、本実施形態の複合磁性材料1において、軟質磁性相2を介して硬質磁性粒子3aと硬質磁性粒子3bが交換結合している様子を示したものである。矢印は各々の磁化方向を示しており、硬質磁性粒子3aと硬質磁性粒子3bは、フェリ磁性体の反平行に向いた磁化のうち、その差分の磁化方向を示している。図2で示すように、軟質磁性相2は周囲に高い保磁力を持つ硬質磁性粒子3があるため、硬質磁性粒子との交換結合力により反転に要する磁界が高くなり、軟質磁性相と硬質磁性粒子とは同時に高い磁界で反転する。

30

【0022】

図3(a)は、本実施形態の複合磁性材料のMHループを示したものである。図3(b)は、ゼロ磁場の外部磁界における本実施形態の複合磁性材料の構造と磁化状態を示したものである。ゼロ磁場における磁化、すなわち残留磁化 M_r は、硬質磁性粒子3と軟質磁性相2との磁化方向が一方向に揃っており、飽和時とほぼ同じ値を示し、角形比はほぼ1となる。

40

【0023】

（硬質磁性粒子）

本実施形態の硬質磁性粒子は、高い保磁力を有する磁性材料である硬質磁性材料を含む。具体的には、フェリ磁性体または反強磁性体を主成分とする磁性材料を含むことが好ましい。本明細書において、「主成分とする」とは質量比率で50%以上含むことを意味する。これらの材料は、保磁力は高いものの、磁化が小さい傾向にある。また、結晶磁気異方性が高い材料が候補として挙げられる。硬質磁性材料としては、保磁力が5000e以上である材料が好ましく、1k0e以上である材料がより好ましい。また、5k0e以上である材料がさらに好ましく、10k0e以上である材料が特に好ましい。硬質磁性材料としては、Fe、Co、Mn、Niからなる群から選択される少なくとも1つの元素を含

50

む磁性材料を用いることが好ましく、Feを含む磁性材料を用いることがより好ましい。なお、硬質磁性材料は、Ndなどの希土類元素を実質的に含まないことが好ましく、Nd元素の含有量は3質量%以下であることが好ましい。

【0024】

例えば、フェリ磁性体としては、 $-Fe_2O_3$ 、 $-Fe_2O_3$ 、 Fe_3O_4 、フェライト磁性材料等の酸化鉄を用いる。酸化鉄の中では、 $-Fe_2O_3$ が、室温で特に高い保磁力を有しているためより望ましい。なお、 $-Fe_2O_3$ 中のFe原子の一部は他の金属元素で置換されていても良い。特に、 $-Fe_2O_3$ 中のFe原子の一部は、Co、Ni、Al、Gaからなる群から選択される少なくとも1つの元素で置換されていても良い。フェライト磁性材料は、例えば、六方晶フェライト $AFe_{12}O_{19}$ である。ここで、Aは、例えばBa、Sr、Pbの少なくとも1つを含む元素である。または、スピネルフェライト BFe_2O_4 である。ここで、Bは、例えばMn、Co、Ni、Cu、Znの少なくとも1つを含む元素である。

10

【0025】

硬質磁性粒子は、その磁化が軟質磁性相の磁化より小さく、反強磁性体など、磁化が0の磁性材料でも良い。反強磁性体としては、NiO、FeMn、MnO、CoOなどがあげられるが、室温以上のネール温度を持つNiOが望ましい。ただし、複合磁性材料の全体の磁化は、硬質磁性粒子と軟質磁性相との各々の磁化と各々の体積分率の積の合算となる。そのため、フェリ磁性体を用いるのが良く、磁化が小さい硬質磁性粒子を用いた場合は、その体積分率は十分な保磁力が得られる程度まで、少ないほうが良い。

20

【0026】

(硬質磁性粒子の粒径と距離)

硬質磁性粒子の粒径は、保磁力が低下しない程度に大きく、また磁化を保つことができる程度に小さくする。具体的には硬質磁性粒子の平均粒径は、2nm以上とすることが好ましく、5nm以上とすることがより好ましく、10nm以上とすることがさらに好ましい。5nm以上とする理由は、硬質磁性粒子の保磁力が、粒径が5nm辺りから小さくなるにつれ急激に下がり始めるからである。2nm以上とする理由は、この辺りが磁化を保つ限界であるからである。なお、硬質磁性粒子の平均粒径の上限は特に限定はされないが、1000nm以下であることが好ましく、500nm以下であることがより好ましく、300nm以下であることがさらに好ましく、200nm以下であることがなお好ましい。

30

【0027】

軟質磁性相の幅、すなわち、隣り合う2つの硬質磁性粒子の距離は平均で2nm以上であることが望ましい。軟質磁性材料と硬質磁性材料とは、交換結合作用によって磁氣的に結合していることが好ましい。そのため、島と海との間の界面から交換結合作用が働く距離(以下、「交換結合距離」と称する)をaとすると、複合磁性材料1において、隣り合う2つの島の間の平均距離dは、 $d \geq 2a$ を満たすことが好ましい。すなわち、隣り合う2つの島の間の平均距離は、交換結合距離の2倍以下であることが好ましい。具体的には、100nm以下であることが好ましく、70nm以下であることがより好ましく、50nm以下であることがさらに好ましく、30nm以下であることが特に好ましい。

40

【0028】

図4に、硬質磁性粒子の粒径と硬質磁性粒子の距離との最適値を、硬質磁性粒子の体積分率(硬質磁性粒子/(硬質磁性粒子と軟質磁性相))をパラメータとして、プロットした図を示す。図4に従い、硬質磁性粒子の体積分率に応じて、硬質磁性粒子の粒径と距離を設定することが望ましい。

【0029】

硬質磁性粒子の平均粒径や平均距離は、複合磁性材料の断面の電子顕微鏡画像から取得することができる。具体的には、例えば、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて複合磁性材料の断面の電子顕微鏡画像(電子顕微鏡写真)を取得し、その画像をもとに画像処理によって、硬質磁性粒子の平均粒径や平均距離を測定すればよい。なおこの場合、1つの電

50

子顕微鏡画像中に少なくとも10個、好ましくは数十～数百個の硬質磁性粒子が存在するように倍率を調整して電子顕微鏡画像を取得することが好ましい。複数視野について上記測定を行って平均粒径および平均距離を算出してもよいが、1つの視野内に統計的に十分な量の粒子が写っていれば、1つの視野内で平均粒径および平均距離を算出してもよい。

【0030】

なお、上述のように硬質磁性粒子の粒径や距離が好ましい条件を満たしているなら、軟質磁性相が連続体であることの要件は多少緩和されることもある。つまり、軟質磁性相中に多少空隙などが存在していても、軟質磁性相と硬質磁性粒子間、および隣り合う2つの硬質磁性粒子間に十分な交換結合作用が達成されていれば、本発明の複合磁性材料として適する場合もある。逆に、軟質磁性相が十分に連続体となっていれば、硬質磁性粒子の粒径や距離の要件が多少緩和されることもある。つまり、硬質磁性粒子の距離が多少大きくても、交換結合を遮断する部分が十分に少なく、十分な交換結合作用が達成されていれば、本発明の複合磁性材料として適する場合もある。

10

【0031】

(軟質磁性相)

軟質磁性材料は、硬質磁性材料よりも飽和磁束密度(飽和磁化)が大きな材料である。軟質磁性相は、フェロ磁性体を主成分として含むことが好ましい。フェロ磁性体は、磁性材料内部で磁化が反平行になった部分が無いため、大きな飽和磁化を有するためである。軟質磁性相は、Feを主成分として含むことが特に好ましいが、これに限定はされない。軟質磁性材料としては、磁化が50emu/g以上である材料が好ましく、100emu/g以上である材料がより好ましく、150emu/g以上である材料がさらに好ましい。

20

【0032】

具体的には、軟質磁性材料は、FeまたはCoの単金属、あるいはFeまたはCoを含む、合金または窒化物を含むことが好ましく、Feの単金属またはFeM合金を含むことがより好ましい。ここで、Mは、Co、Ni、Al、Ga、Siからなる群から選択される少なくとも1つの元素を表し、FeM合金中の各元素の組成比は任意に選択することができる。中でも、軟質磁性材料は、Fe(鉄)を含むことがより好ましく、Fe単体からなることが特に好ましい。なお、軟質磁性材料は、必ずしも結晶性を有していても良い。また、Feの単金属は、BCC型以外の鉄でも良い。鉄(Fe)は、温度により、Fe(鉄)、Fe(鉄)、Fe(鉄)の3つの形態に変化する。このうちFe(鉄)は、室温で磁化を示すため、Fe(鉄)を用いるのが良い。また、窒化鉄は大きな磁化を有するため、軟質磁性材料として、窒化鉄を主成分とする磁性材料を用いても良い。なお、軟質磁性材料は、Ndなどの希土類元素を実質的に含まないことが好ましく、Nd元素の含有量は3質量%以下であることが好ましい。

30

【0033】

(結晶配向性)

本実施形態の複合磁性材料において、硬質磁性粒子の磁化容易軸は複数の硬質磁性粒子間で一方向に配向していることが望ましい。これにより、複合磁性材料中の硬質磁性粒子の磁化を一方向に揃えることができ、複合磁性材料全体としての保磁力をより大きくすることができる。これにより、MHループの飽和磁化と残留磁化の比(角形比)を高くすることができる。この複合磁性材料を用いた磁石は、高い最大エネルギー密度を有することができる。硬質磁性粒子の磁化容易軸は複数の硬質磁性粒子間で一方向に揃っていることが望ましいが、完全に揃っていても、ある程度揃っていれば良い。具体的には、硬質磁性粒子の磁化容易軸の方向と所定の方向とがなす角が、複数の硬質磁性粒子のそれぞれについて、いずれも15度以下であることが好ましく、10度以下であることがより好ましく、5度以下であることがさらに好ましい。換言すれば、複合磁性材料中の複数の硬質磁性粒子の磁化容易軸の方向のばらつきが、15度以下の範囲内におさまっていることが好ましい。また、硬質磁性粒子の磁化容易軸が複数の硬質磁性粒子間で一方向に配向している領域は、複合磁性材料全体に対して、体積比率で70%以上含まれていることが好ま

40

50

しい。なお、この体積比率は、硬質磁性粒子の平均粒径や平均距離の測定と同様に、複合磁性材料の断面の電子顕微鏡画像から取得することができる。

【0034】

また、本実施形態の複合磁性材料において、軟質磁性相の磁化容易軸も、海を形成し、複数の硬質磁性粒子を取り囲む広範囲にわたって一方向に配向していることが望ましく、複合磁性材料全体にわたって一方向に配向していることが特に望ましい。これにより、複合磁性材料中の軟質磁性相を構成する軟質磁性材料の磁化を一方向に揃えることができ、複合磁性材料全体としての飽和磁束密度（飽和磁化）をより大きくすることができる。

【0035】

なお、軟質磁性相の磁化容易軸の配向性についても硬質磁性粒子の場合と同様に、一方向に揃っていることが望ましいが、完全に揃っていないと、ある程度揃っていれば良い。具体的には、軟質磁性相の磁化容易軸の方向と所定の一方方向とがなす角が、複数の硬質磁性粒子を含む範囲内の軟質磁性相において15度以下であることが好ましく、10度以下であることがより好ましく、5度以下であることがさらに好ましい。換言すれば、軟質磁性相の磁化容易軸の方向のばらつきが、15度以下の範囲内におさまっていることが好ましい。なお、軟質磁性相の磁化容易軸の配向は、少なくとも、隣り合う2つの硬質磁性粒子間に存在する軟質磁性相全体において一方向に配向していることが好ましい。また、軟質磁性相の磁化容易軸が一方向に配向している領域は、複合磁性材料全体に対して、体積比率で70%以上含まれていることが好ましい。なお、この体積比率は、硬質磁性粒子の平均粒径や平均距離の測定と同様に、複合磁性材料の断面の電子顕微鏡画像から取得することができる。

【0036】

また、本実施形態の複合磁性材料において、軟質磁性相の磁化容易軸の方向は、硬質磁性粒子の磁化容易軸の方向と揃っていることが好ましい。なお、両者の磁化容易軸は一方向に揃っていることが望ましいが、上述のように、ある程度揃っていれば良い。具体的には、軟質磁性相および硬質磁性粒子の磁化容易軸の方向のばらつきは、15度以下の範囲内におさまっていることが好ましい。また、軟質磁性相および硬質磁性粒子の磁化容易軸が一方向に配向している領域は、複合磁性材料全体に対して、体積比率で70%以上含まれていることがより好ましい。なお、この体積比率は、硬質磁性粒子の平均粒径や平均距離の測定と同様に、複合磁性材料の断面の電子顕微鏡画像から取得することができる。

【0037】

図5は、本実施形態の複合磁性材料の硬質磁性粒子または軟質磁性相の少なくとも一方の結晶構造と結晶方位を模式的に示したものである。ここでは、図5に記載した四角形は、軟質磁性相として -Fe の体心立方格子を用いた場合の結晶構造を示し、矢印は磁化方向を示している。図5(a)に示したように、結晶方位が揃っていることによって、軟質磁性相が硬質磁性粒子から働く交換力を媒介でき、硬質磁性粒子同士が交換結合することも容易になる。一方、図5(b)に示したように、結晶方位は揃っておらず、ランダムに並んでいる場合には、軟質磁性相を介して硬質磁性粒子が交換結合することが困難であり、適さない。

【0038】

硬質磁性粒子として、 $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を用いる場合の結晶構造の一例を以下に示す。 $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は、直方晶系 (Pna21) の結晶構造を有しており、格子定数は、おおそ、 $a = 5.1$ オングストローム、 $b = 8.7$ オングストローム、 $c = 9.4$ オングストロームである。この直方晶構造において、 c 軸が磁化容易軸となる。 c 軸方向の結晶方向を、複合磁性材料の作製時に外部磁場を印加するなどにより、一方向に揃えることが望ましい。軟質磁性相として、 -Fe を用いる場合、 -Fe は体心立方格子の結晶構造で、その磁化容易軸は、 a 軸もしくは b 軸もしくは c 軸であり、これらを一方向に揃えることが望ましい。さらに、軟質磁性相が硬質磁性粒子から働く交換力を媒介するためには、硬質磁性粒子と軟質磁性相の磁化容易軸を揃えることが望ましい。このため、 $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の c 軸と、 -Fe の a 軸、 b 軸、 c 軸のいずれかと、が一方向に揃っていることが望

10

20

30

40

50

ましい。

【0039】

結晶配向性は透過電子顕微鏡（TEM）で直接確認することができる。またTEMの代用方法として、磁化ループで得られる角形比等から推定しても良い。

【0040】

なお、軟質磁性相と硬質磁性粒子は、いずれもアモルファス状態であっても結晶状態であっても良いが、結晶状態であることが好ましい。軟質磁性相および硬質磁性粒子が結晶自体であることにより、複合磁性材料の飽和磁化を大きくすることができ、磁化容易軸の方向を合わせやすくなる。軟質磁性相および硬質磁性粒子がアモルファス状態である場合であっても、軟質磁性相と硬質磁性粒子との磁化容易軸は一方向に配向していることが好ましい。

10

【0041】

（体積分率と特性）

本発明の複合磁性材料は、硬質磁性粒子と軟質磁性相を混合させてなるものであるが、複合磁性材料の磁気特性は硬質磁性粒子と軟質磁性相の混合割合に依存しており、混合割合には最適範囲が存在する。その最適範囲を以下のように算出した。

【0042】

まず、複合磁性材料の磁化 M_t は、硬質磁性粒子の磁化 M_h 、軟質磁性相の磁化 M_s 、硬質磁性粒子の体積分率 V_h 、軟質磁性相の体積分率 V_s を用いて、下記式（1）で表される。

20

$$M_t = V_h \cdot M_h + V_s \cdot M_s \quad \text{式（1）}$$

また、複合磁性材料の異方性エネルギー K_t は、硬質磁性粒子の異方性エネルギー K_h 、軟質磁性相の異方性エネルギー K_s 、硬質磁性粒子の体積分率 V_h 、軟質磁性相の体積分率 V_s を用いて、下記式（2）で表される。

$$K_t = V_h \cdot K_h + V_s \cdot K_s \quad \text{式（2）}$$

さらに、複合磁性材料の保磁力 H_c は、下記式（3）で表される。

$$H_c = 2 \cdot M_t / K_t \quad \text{式（3）}$$

SI単位系では、磁束密度 B （T）は、磁界 H （A/m）、磁化 M （A/m）を用いて下記式（4）で表される。ここで、下記式（4）において、 μ_0 は真空の透磁率である。

$$B = \mu_0 (H + M) \quad \text{式（4）}$$

30

式（4）において、 $I = \mu_0 M$ と置き換えれば、下記式（5）が得られ、 I は磁束密度と同じ単位（T）になる。

$$B = \mu_0 H + I \quad \text{式（5）}$$

【0043】

図6の（a）および（b）は、本実施形態の複合磁性材料において、硬質磁性粒子と軟質磁性相の混合割合と、複合磁性材料の残留磁束密度 B_r および保磁力 H_c ならびに最大エネルギー積 BH_{max} との関係を示す図である。図6（a）および図6（b）において、横軸は硬質磁性材料と軟質磁性相の混合割合である、硬質磁性粒子の体積分率 $V_h / (V_s + V_h)$ を示している。ここで、 V_s は軟質磁性相の体積、 V_h は硬質磁性粒子の体積を表す。図6（a）において、縦軸は残留磁束密度 B_r と保磁力 H_c を示しており、図6（b）において、縦軸は最大エネルギー積 BH_{max} を示している。

40

【0044】

図6は、硬質磁性粒子を構成する硬質磁性材料を Fe_2O_3 、軟質磁性相を構成する軟質磁性材料を Fe として計算した結果に基づいている。ここでは、硬質磁性粒子の飽和磁化を 0.1 T 、異方性エネルギーを 0.77 MJ/m^3 、軟質磁性材料の飽和磁化を 2.15 T 、異方性エネルギーを 0.05 MJ/m^3 として、計算を行った。これらの値と、式（1）～式（5）を用いて、残留磁束密度と保磁力の硬質磁性粒子の体積分率に対する依存性を図示したものが、図6（a）である。また、図6（b）は、図6（a）の結果をもとに、最大エネルギー積 BH_{max} を示したものである。

【0045】

50

最大エネルギー積 BH_{max} は、モータ等で磁石を用いる場合に、その磁石性能を示す特性である。外部磁界が 0 の時の磁化 M_t 、すなわち残留磁化を M_r とすると、保磁力 H_c が $M_r / 2$ より大きい場合は、 BH_{max} を $\mu_0 M_r^2 / 4$ 、保磁力 H_c が $M_r / 2$ より小さい場合は、 BH_{max} を $\mu_0 M_r H_c / 2$ として算出した。

【0046】

図 6 から、硬質磁性粒子と軟質磁性相の混合割合を変えていくと、複合磁性材料の最大エネルギー積 BH_{max} は、所定の混合割合において、ここでは 0.4 のときに極大を示すことがわかった。図 6 の場合、 BH_{max} を 170 kJ/m^2 以上とするためには、上記硬質磁性粒子の体積分率を 0.2 以上 0.6 以下とし、 BH_{max} を 250 kJ/m^3 以上とするためには、上記硬質磁性粒子の体積分率を 0.3 以上 0.5 以下とすることが

10

【0047】

(磁性粉樹脂混合材)

本実施形態の複合磁性材料を含む磁性粉を結合剤(バインダ)と混合した物(以下、磁性粉樹脂混合材と称する)は、ボンド磁石を作製する際に用いることができる。結合剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等の樹脂材料、または Al、Pb、Sn、Zn、Mg 等の低融点金属、もしくはこれらの低融点金属を含む合金、等を用いることができる。熱可塑性樹脂は、ナイロンやポリエチレンあるいは EVA (エチレン-酢酸ビニル共重合体) などからなり、熱硬化性樹脂は、エポキシ樹脂やメラミン樹脂、フェノール樹脂などを含む。これらの磁性粉樹脂混合材はペレット状になっており、成形機によって磁石を作

20

【0048】

(磁石)

本実施形態に係る複合磁性材料は、所望の形状に成形してナノコンポジット磁石とすることができる。本実施形態に係るナノコンポジット磁石は、上述の複合磁性材料を含有している。本実施形態に係るナノコンポジット磁石は、下記に示すように、焼結磁石であっても良いしボンド磁石であっても良い。

【0049】

[1] 焼結磁石

本実施形態に係る複合磁性材料を所望の形状に成形し、得られた成形体を不活性雰囲気下または真空下で熱処理することで、焼結磁石が得られる。また、プラズマ活性化焼結 (PAS: Plasma Activated Sintering)、または放電プラズマ焼結 (SPS: Spark Plasma Sintering) で成形体を焼結することによっても、焼結磁石を得ることができる。また、磁場中で成形することで、異方性焼結磁石が得られる。

30

【0050】

[2] ボンド磁石

前記磁性粉樹脂混合材を、周知のプラスチック成形等と同様に、成形金型を用いて射出成形、圧縮成形あるいは押し出し成形により所望の形状に成形した成形品を、所望の磁化パターンに着磁してボンド磁石が得られる。なお、前記磁化パターンを成形時に同時着磁しても良い。また、複合磁性材料を磁場中で成形することで、異方性ボンド磁石が得られる。

40

【0051】

(磁石特性)

磁石用として磁性材料を用いる場合、最大エネルギー積が 170 kJ/m^3 以上であることが好ましく、 200 kJ/m^3 以上であることがより好ましく、 250 kJ/m^3 以上であることがさらに好ましい。図 6 から、本実施形態においては、硬質磁性材料の体積分率が、0.18 以上 0.60 以下であることが好ましく、0.30 以上 0.50 以下であることがより好ましい。

【0052】

50

(磁石の軽量化)

図7(a)は、本実施形態に係る磁石例と、比較例としてのネオジムボンド磁石に関して、磁石の重量と最大エネルギー BHE の関係を示した図である。最大エネルギー BHE は、最大エネルギー積 BH_{max} に磁石の体積をかけて、単位がエネルギーとなるように定義した値である。本実施形態に係る複合磁性材料に、体積比で、複合磁性材料：樹脂 = 7 : 3 (重量比で94 : 6) となるように、樹脂を混入して成形し、本実施形態に係る磁石を作製する。また、ネオジムボンド磁石も、ネオジム磁性粉に同じ重量比で樹脂を混入して成形し作製する。なお、比較のために、いずれの磁石においても最大エネルギー積 BH_{max} は、 70 kJ/m^3 とする。図7(a)より分かるように、本実施形態によれば、同じ性能 (同じ BHE) でネオジムボンド磁石に対して12%程度軽量化できる。

10

【0053】

図7(b)は、図7(a)に示した2例に、フェライト焼結磁石とフェライトボンド磁石を合わせて掲載したものである。フェライト焼結磁石は最大エネルギー積 BH_{max} が 28 kJ/m^3 の特性のもの、フェライトボンド磁石は BH_{max} が 10 kJ/m^3 の特性のものを、各磁石の代表例として用いた。図7(b)より、本実施形態によれば、フェライト系磁石と比較すると、同じ性能 (同じ BHE) でさらに軽量化できることが分かる。

【0054】

(モータ)

モータに磁石を採用する場合、モータに適した磁石の形状においてパーミアンス直線を考慮して最大エネルギー積を求める必要がある。磁石形状を考慮せず最も高い最大エネルギー積が得られる場合として、形状は細長い磁石になるものがある。最大エネルギー積 BH_{max} が最も高い場合は、保磁力 H_c が $M_r / 2$ と等しい場合であり、最も有効に磁性材料の特性を磁石特性に生かせる。この状態は、図6(b)の最大エネルギー積 BH_{max} が最も高く硬質磁性材料の体積分率が0.4付近の場合である。

20

【0055】

本実施形態による複合磁性材料を磁性粉として焼結し磁石として用いると、希土類元素を使用せずとも高い残留磁化 (残留磁束密度) と高い保磁力を得ることができ、最大エネルギー積 BH_{max} が高い磁石を得ることができる。さらに本実施形態による磁石を用いることで、低価格で高い性能 (例えば高トルク) のモータを得ることができる。また、前述のように、ネオジムボンド磁石と同等の性能を有しながら、磁石が軽量化できるため、モータが軽量化できる。また、回転部分に上記磁石を搭載したモータでは、回転部の重量が軽くなるため、消費電力が少なくできる等のメリットがある。

30

【0056】

上記実施形態に対する幾つかの比較例を説明する。

(比較例：硬質磁性粒子の粒径と距離 / 空隙率)

上記特許文献1に記載の技術では、 $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を還元処理することで、その周囲に Fe を含むシェルを形成して、上述のコアシェル構造を有する磁性粒子を得ている。この方法では、得られた複数の磁性粒子を緻密化してナノコンポジット磁石を形成しても、 $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子間の距離は、還元処理前の $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の粒径以上にする

ことができず、硬質磁性粒子の粒径と硬質磁性粒子間の距離を制御することが困難である。また、粒子状の物質を緻密化しても、球状の粒子を接触した場合、その接触面積はゼロに近く交換力は極めて小さい。粒子の集合体である粉体を圧縮すれば、粒子間に接触面ができ空隙率が低下することが知られているが、粒径が数百 nm 以下のナノ粒子においては、粒径が小さくなると粉体のかさ密度は低くなり、圧縮しても空隙率を小さくすることが困難である。したがって、特許文献1に記載のコアシェル粒子を緻密化しても、本実施形態のように、連続体の軟質磁性相中に硬質磁性粒子が複数分散した構造は得られず、多数の空隙が残ってしまう。

40

【0057】

(比較例：MHループ)

50

図8(a)は、比較例としてコアシェル構造で磁石を作製した場合の磁化Mと磁場Hの関係を示すMHループを示したものである。また図8(b)は、ゼロ磁場における比較例のコアシェル型磁性材料11を含む磁石材料10の構造と磁化状態を示したものである。ここで、コアシェル型磁性材料11は、硬質磁性材料を含むコア11bと、軟質磁性材料を含むシェル11aと、を有している。この比較例においては、各コアシェル構造の磁化の向きがゼロ磁場においてランダムに配向しやすくなるため、残留磁化Mrは飽和磁化よりも著しく小さくなり、角形比(残留磁化と飽和磁化の比)は小さくなる。

【0058】

(複合磁性材料の製造方法)

次に、本実施形態に係る複合磁性材料の製造方法の工程について説明する。

10

[1] 硬質磁性粒子を溶液中で均一分散する工程

本工程は、硬質磁性粒子を複合磁性材料の状態で均一に分散させるための工程である。まず硬質磁性粒子を水溶液中加入する。硬質磁性粒子が凝集して粒径が大きくなるのを防ぐため、ガラスビーズを入れて遊星ビーズミルで攪拌する。これにより凝集状態を無くし元の粒子(一次粒子)に近い粒子径分布にする。さらに、フィルターで過して、大きな粒径を取り除き粒径を均一化する。

【0059】

[2] 遷移金属元素(軟質磁性材料に含まれる少なくとも1種の遷移金属元素)を含むイオンを含有する溶液中に、硬質磁性粒子を分散させて分散液を得る工程

本工程は、遷移金属元素を含むイオンを含有する溶液中に、硬質磁性粒子を分散させて得られる分散液を調製する。本実施形態では複合磁性材料中の軟質磁性材料は遷移金属元素を含んでおり、本工程では、その遷移金属元素を含むイオンの溶液を用意する。遷移金属元素としては、上述のとおり、Fe、Co、Mn、Niからなる群から選択される少なくとも1つであることが好ましい。当該溶液としては、上記遷移金属元素がFeの場合には、例えば、塩化鉄(II)や塩化鉄(III)、硫酸鉄(III)、硝酸鉄(III)などの水溶液が好適に用いられる。

20

【0060】

本工程では、上記溶液に硬質磁性粒子を分散させて分散液を得る。このとき、上述のように第1の工程で予め硬質磁性粒子を分散させた水溶液中に上記イオンを含有させても良いし、上述のイオンを含む溶液中に硬質磁性粒子を上述のように分散させても良い。

30

【0061】

[3] 分散液に添加剤を添加して、遷移金属元素を含有する粒子を析出させる工程

本工程では、上記分散液に添加剤を添加することで、上記イオンを反応させ、遷移金属元素を含有する粒子または析出物を析出させる。上記工程[2]において、分散液中には硬質磁性粒子が分散されているため、分散液中において、硬質磁性粒子の周りには、硬質磁性粒子を取り囲むように、上記イオンが存在している。この状態でイオンが反応し、イオン中の遷移金属元素を含む粒子または析出物が析出するため、硬質磁性粒子を囲む形で粒子または析出物が析出する。これにより、遷移金属元素を含む析出物群中に、硬質磁性粒子が島状に複数分散した構造を有する混合物が得られる。このとき、工程[2]で硬質磁性粒子を十分に分散させておくことで、当該混合物中における硬質磁性粒子の分散性を高めることができ、硬質磁性粒子間の距離を調整することもできる。

40

【0062】

添加剤としては、還元剤や塩基性溶液を用いることが好ましい。添加剤として還元剤を用いることで、遷移金属元素を含むイオンを還元して、遷移金属元素の価数を減らして析出させることができる。還元剤を適切に選べば、遷移金属元素を含む単金属や合金を直接析出させることができる。例えば塩化鉄(II)水溶液中に硬質磁性粒子(γ - Fe_2O_3 など)が分散した状態の分散液に、添加剤として還元剤である NaBH_4 を添加することで、塩化鉄(II)を鉄にまで還元して、硬質磁性粒子の周りに α -Feの微粒子を析出させることができる。

【0063】

50

なお、 α -Fe 微粒子の析出において、還元剤の添加条件で粒子サイズを変化させることができる。例えば、添加する還元剤の液滴サイズを小さくすると還元反応を起こす領域を微小化することができ、 α -Fe 粒子を小粒径化することができる。また、還元剤を添加する際に、例えば塩化鉄(II)溶液を用いる場合、その温度を変えても粒子サイズを変化させることができ、溶液温度を高くすることで α -Fe 粒子のサイズを小粒径化することができる。複合磁性材料の作製においては、還元剤の小液滴化、鉄イオン溶液の高濃度のいずれかを選択しても良いし、両方を同時に選択しても良く、必要な α -Fe 粒子のサイズに合わせて選択することができる。

【0064】

また、 α -Fe 微粒子の析出において、遷移金属元素を含むイオンの溶液の溶媒条件によっても粒子サイズを変化させることができる。例えば、塩化鉄(II)を水ではなく、有機溶媒のメタノールに溶解させた後、還元剤を添加することで α -Fe 粒子を小粒径化することができる。このような小粒形化をできる理由は定かではないが析出時の α -Fe 粒子の表面エネルギーを低下させる効果が有機溶媒にあるために、小粒形化できると考えている。 α -Fe 粒子の表面エネルギーを低下させる効果がある、つまりは α -Fe と濡れ性の良好な有機溶媒としては例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノール、アセトン、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、エチレングリコール、ジエチレングリコールなどが挙げられる。これらの溶媒を種類選択してもよいし、必要に応じて混合して使用しても良い。ただし、アセトン、ジメチルスルホキシドといった溶媒は還元剤により一部が還元される性質を持っているので効率的ではない。複合磁性材料の作製においては、遷移金属元素を含むイオンの溶液の溶媒に有機溶媒を使用する場合は、硬質磁性粒子を分散させる分散溶媒と還元剤を溶解させる溶媒も有機溶媒を使う方が好ましく、事前に脱水処理や溶存酸素除去処理をしておく方が好ましい。

【0065】

α -Fe 粒子などの軟質磁性粒子と α -Fe₂O₃ 粒子などの硬質磁性粒子とを混合して調製する場合には、軟質磁性粒子同士が凝集して、 α -Fe₂O₃ 粒子の交換結合が作用する範囲を超えて軟質磁性粒子の粒径が大きくなりやすい。しかし、本方法ではそれを避けることができる。鉄をイオンとして溶解した分散液から鉄への還元は、還元剤により直接行っても良いが、添加剤として塩基性溶液を添加して分散液のpHを調整することで粒子または析出物を析出させ、その後その粒子または析出物を還元することで行っても良い。

【0066】

すなわち、添加剤として塩基性溶液、典型的にはアンモニア水を用いることで、分散液のpHを変化させて、上記イオンと例えば水酸化物イオンとを反応させて、遷移金属元素を含む前駆体を析出させることができる。例えば、遷移金属元素を含むイオンがFe²⁺ やFe³⁺ の場合には、アンモニア水を添加することで、水酸化鉄(Fe(OH)₃) など)や四酸化三鉄(Fe₃O₄)などを析出させることができる。

【0067】

例えば、硝酸鉄(III)水溶液を含む分散液中にアンモニア水を添加し、水酸化鉄(Fe(OH)₃)を硬質磁性粒子の周りを取り囲むように析出させる。その後、還元雰囲気中で熱処理することによって、水酸化鉄(Fe(OH)₃)を鉄(α -Fe など)に還元することができる。同様に、塩化鉄(II)溶液中にアンモニア水を入れ、四酸化三鉄(Fe₃O₄)を析出させて、還元雰囲気中の熱処理により鉄に還元しても良い。なお、この熱処理は、後述の熱処理工程を兼ねていても良い。

【0068】

[4] 乾燥・熱処理工程

複数の硬質磁性粒子の周囲に軟質磁性材料の海部分を形成したのち、水溶液を直ちにエタノールで置換する。これは鉄などの軟質磁性材料の酸化を防ぐためである。こののち、乾燥させてエタノールを除去する。

【0069】

10

20

30

40

50

本工程では、得られた混合物の粉体に熱処理を加えて、軟質磁性材料を連続体に変化させる。具体的には、上述の工程までで得られた軟質磁性材料は、粒子状であったり、あるいは、ポイド等を含んでいたりする。そこで、本工程において熱処理を行い、粒子同士を溶融または焼結させ、軟質磁性材料を連続体として、海状の軟質磁性相を形成する。このとき、上記混合物を圧縮成形してから熱処理を行っても良いし、熱処理後に圧縮成形を行っても良いし、圧縮成形中に熱処理しても良い。熱処理は、特に軟質磁性材料が鉄などの酸化されやすい材料の場合、不活性ガス雰囲気下、還元雰囲気下、真空下のいずれかで行うことが好ましい。

【0070】

また、硬質磁性材料が Fe_2O_3 など、高熱で磁気特性が劣化してしまう材料の場合、プラズマ活性化焼結 (PAS: Plasma Activated Sintering)、放電プラズマ焼結 (SPS: Spark Plasma Sintering)、通電プラズマ焼結 (PECS: Pulse electric current sintering) 等、で成形体を焼結するのが好ましい。プラズマ活性化焼結や放電プラズマ焼結は圧縮成形中に熱処理を行う焼結方法の一つである。その際に使用する圧縮成形用金型の材質種類には大別するとタングステンカーバイドに代表される超合金製とグラファイトカーボン製があるが、電気抵抗が高いことに伴う焼結設定温度の追従性とコストの点からグラファイトカーボン製が好ましい。焼結する際の圧縮成形圧の好ましい範囲の最大値や最小値は使用する装置の仕様、金型の仕様に影響されるために一概にいうのは難しいが、10 MPa から 500 MPa が好ましい。焼結中の圧縮成形圧を 10 MPa よりも低くしてしまうと、サンプルとダイセットの接触が不十分になることがあり、局所的に通電することで成形体全体が加熱されない。また、500 MPa よりも高くすると金型が破損する恐れがある。より好ましくは 20 MPa から 200 MPa が好ましい。また、圧縮成形中の焼結温度は 60 から 250 が好ましく、70 から 150 の間から選択されることがより好ましい。圧縮成形中の焼結温度が 60 未満であると、軟質磁性材料が連続体になりがたく、250 より高いと硬質磁性材料としての Fe_2O_3 の磁気特性が劣化する。ここでいう「焼結温度」とは金型に挿入された熱電対によるモニター温度であり、サンプル自身の温度とは厳密には異なっている。次に、昇温速度は 10 /分 から 200 /分までの範囲から選択されることが好ましく、20 /分から 100 /分の間から選択されることがより好ましい。昇温速度が 10 /分未満であると硬質磁性材料としての Fe_2O_3 が高温に曝される時間が長時間化するために好ましくなく、昇温速度が 200 /分よりも速いとサンプルの均熱が不十分になって、焼結温度ムラを誘発する可能性がある。また、焼結到達温度における保持時間は、焼結温度・圧縮成形圧に影響されるため一概にいうのは難しいが、0分以上10分以下が好ましく、より好ましくは0分以上3分以下が好ましい。ここで、「0分」というのは実質的に保持時間を設けることなく、焼結到達温度に達し次第、即座に冷却開始することを意味する。

【0071】

硬質磁性材料として Fe_2O_3 を用いる場合は、溶液中での化学的プロセスを用いて酸化鉄や水酸化鉄のナノ粒子を生成し、生成したナノ粒子を酸化雰囲気中で加熱することで比較的容易に Fe_2O_3 粒子を合成することができる。溶液中での化学的プロセスとしては、例えば、硝酸鉄水和物を出発原料とした逆ミセル法やゾルゲル法等を用いることができる。なお、 Fe_2O_3 粒子を合成する工程においては、 Fe_2O_3 粒子の表面をシリカ (SiO_2) で被覆する工程を加えても良い。

【実施例】

【0072】

以下、実施例を用いて本発明をより詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下に使用される「%」は、特に示さない限りすべて質量基準である。

【0073】

[実施例1]

10

20

30

40

50

実施例 1 では、塩化鉄 (I I) 水和物 ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) を溶解した溶解液に $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を分散し、還元剤である NaBH_4 を添加して Fe を析出することで、 Fe が海で $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子が島となった海島構造を含む複合磁性材料を作製した。

【 0 0 7 4 】

($-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の作製)

硬質磁性材料である $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を、以下の手順で作製した。(1) まず、2 種類のみセル溶液 (みセル溶液 (A) およびみセル溶液 (B)) を、以下のように調製した。

【 0 0 7 5 】

(1 - 1) 反応容器に、純水 3 0 m L、*n*-オクタン 9 2 m L、および 1 - ブタノール 1 9 m L を入れて混合した。そこに、硝酸鉄水和物 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) を 6 g 添加し、攪拌しながら十分に溶解させた。次に、界面活性剤としての臭化セチルトリメチルアンモニウムを、(純水のモル数) / (界面活性剤のモル数) で表されるモル比が 3 0 となるような量で添加し、攪拌により溶解させた。これにより、みセル溶液 (A) を得た。

10

【 0 0 7 6 】

(1 - 2) 別の反応容器に、2 8 % アンモニア水 1 0 m L を純水 2 0 m L に混ぜて攪拌し、その後、さらに *n*-オクタン 9 2 m L と 1 - ブタノール 1 9 m L を加え、よく攪拌した。その溶液に、界面活性剤として臭化セチルトリメチルアンモニウムを、((純水 + アンモニア水中の水分) のモル数) / (界面活性剤のモル数) で表されるモル比が 3 0 となるような量で添加し、攪拌により溶解させた。これにより、みセル溶液 (B) を得た。

20

【 0 0 7 7 】

(2) みセル溶液 (A) をよく攪拌しながら、みセル溶液 (A) に対してみセル溶液 (B) を滴下した。滴下が完了した後は、継続して 3 0 分間攪拌した。

【 0 0 7 8 】

(3) 得られた混合液を攪拌しながら、該混合液にテトラエトキシシラン (TEOS) 7 . 5 m L を加え、そのまま 1 日の間攪拌を継続した。この工程で、混合液中の鉄含有粒子の表面にシリカ層を形成した。

【 0 0 7 9 】

(4) 得られた溶液を遠心分離機にセットして、4 5 0 0 r p m の回転数で 3 0 分間遠心分離処理し、沈殿物を回収した。回収された沈殿物をエタノールで複数回洗浄した。

30

【 0 0 8 0 】

(5) 得られた沈殿物を乾燥させた後に、大気雰囲気での焼成炉内に入れ、1 1 5 0 で 4 時間加熱処理を行った。

【 0 0 8 1 】

(6) 加熱処理後の粉末を濃度 2 m o l / L の NaOH 水溶液中に分散させ、2 4 時間攪拌して、粒子表面のシリカ層を除去した。その後、ろ過・水洗・乾燥して、 $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を得た。また、得られた $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の結晶構造を X 線回折 (XRD) によって分析した結果、 $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ の回折ピークが確認され、それ以外の結晶構造に由来する回折ピークは確認されなかった。

40

【 0 0 8 2 】

得られた $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を水溶液中に分散させた。この状態では、凝集によって粒径が大きくなるため、ロールミルで粗砕し平均粒径を 6 4 n m とし、さらにホモジナイザーで微砕して平均粒径 4 2 n m とし、さらにフィルターでろ過して、平均粒径を約 3 6 n m にした。

【 0 0 8 3 】

(分散溶液の作製)

塩化鉄 (I I) 水和物 ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) を 3 g 秤量し、純水 7 5 m L に溶解させて、塩化鉄水溶液を得た。次に、 $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子 0 . 3 6 g を秤量し塩化鉄水溶液に添加し、超音波分散機で十分に分散させた分散液を作製した。

50

【0084】

(還元処理によるFeの析出)

還元剤であるテトラヒドロホウ酸ナトリウム (NaBH_4) を2g秤量し、純水20mLに溶解させた還元剤溶液を準備した。次に、上記分散液を攪拌しながら、還元剤溶液を添加した。これにより塩化鉄(II)を還元し、複数の Fe_2O_3 粒子を含む形で Fe を析出した。なお、 NaBH_4 は、スプレー装置で数100 μL の霧状にして添加し粒径をなるべく小さくなるようにした。得られた複合粒子中の Fe の粒径を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察すると、 Fe の粒径は50nm~70nmであった。なお、SEMの倍率は5万倍~10万倍として観察を行った。以下の実施例においても倍率は同様である。

10

【0085】

(乾燥・熱処理工程)

Fe と Fe_2O_3 粒子を含む水溶液中の水をエタノールで置換して乾燥処理後に、 Fe と Fe_2O_3 粒子の複合粒子1gを、10MPaの加圧成形機で加工し、成形体を作製した。次に、得られた成形体を電気炉にセットし、加熱処理を行った。1次焼成として雰囲気ガスは窒素ガスを用い、ガスの流量は300sccmとした。加熱処理の際の温度は260℃とし、260℃で5時間保持した後、室温まで冷却した。室温まで冷却した後、遊星ボールミルを用いて窒素ガス雰囲気下で粗粉碎した。粗粉碎によって得られた粉末を再度電気炉にセットし、2次焼成として窒素雰囲気下、400℃で3時間加熱処理して、ナノコンジット磁性粒材料を得た。

20

【0086】

(複合磁性材料の構造分析)

得られた複合磁性材料の結晶構造をXRDで分析した結果、 Fe_2O_3 の回折ピークと Fe の回折ピークとがそれぞれ確認でき、それ以外の結晶構造に由来する回折ピークは確認されなかった。

【0087】

また、粒子状の複合磁性材料の断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した結果、 Fe を含む海(連続体)中に、 Fe_2O_3 を含む島が複数存在する海島構造が確認できた。観察画像の10点から島間距離を算出し平均島間距離とその標準偏差を算出すると、平均島間距離は22nm、標準偏差は6nmであった。

30

【0088】

(複合磁性材料の磁気特性評価)

複合磁性材料の磁気特性(残留磁化と保磁力)を評価した。結果を下記の表1に示す。なお、磁気特性は、後述する比較例5に対して規格化した値で示した。

【0089】

[実施例2]

実施例2では、硝酸鉄水和物($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)を溶解した溶解液に Fe_2O_3 粒子を分散した分散溶液に、アンモニア水を添加してpHを変化させて $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 粒子を析出した。このことで、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と Fe_2O_3 粒子の複合粒子を形成した。その後、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を水素ガスで還元して Fe にすることで、 Fe が海で Fe_2O_3 粒子が島となった海島構造を含む複合磁性材料を作製した。

40

【0090】

(軟質磁性材料のイオンを含む分散溶液の作製)

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を6g秤量し、純水75mLに溶解させて、硝酸鉄水溶液を得た。次に、 Fe_2O_3 粒子0.36gを秤量し硝酸鉄水溶液に添加し、超音波分散機で十分に分散させた分散液を作製した。

【0091】

(前駆体粒子の析出)

上記分散液を攪拌しながら28%アンモニア水75mLを添加して、前駆体粒子となる $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を析出させ Fe_2O_3 粒子との複合粒子を形成した。得られた複合粒

50

子中の水酸化鉄粒子の粒径を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察すると、10 nm ~ 20 nm の粒子であった。

【0092】

(乾燥・熱処理工程)

Fe(OH)₃ と γ -Fe₂O₃ 粒子を含む水溶液中の水をエタノールで置換して乾燥処理後に、Fe(OH)₃ と γ -Fe₂O₃ 粒子の複合粒子 1 g を、10 MPa の加圧成形機で加工し、成形体を作製した。次に、得られた成形体を電気炉にセットし、加熱処理を行った。1次焼成として雰囲気ガスは2%水素 - 98%窒素の混合ガスを用い、該混合ガスの流量は300 sccmとした。加熱処理の際の温度は260 とし、260 で5時間保持した後、室温まで冷却した。室温まで冷却した後、遊星ボールミルを用いて窒素ガス雰囲気下で粗粉碎した。粗粉碎によって得られた粉末を再度電気炉にセットし、2次焼成として水素と窒素の混合ガス(2% H₂ - 98% N₂) 雰囲気下、500 で3時間加熱処理して、Fe(OH)₃ を γ -Fe に還元してノコンジット磁性粒材料を得た。

10

【0093】

(複合磁性材料の構造分析)

得られた複合磁性材料の結晶構造をXRDで分析した結果、 γ -Fe₂O₃ の回折ピークと γ -Fe の回折ピークとがそれぞれ確認でき、それ以外の結晶構造に由来する回折ピークは確認されなかった。

【0094】

また、粒子状の複合磁性材料の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した結果、 γ -Fe を含む海(連続体)中に、 γ -Fe₂O₃ を含む島が複数存在する海島構造が確認できた。 γ -Fe₂O₃ は γ -Fe 中のほぼ全体に分布していた。観察画像の10点から島間距離を算出し平均島間距離とその標準偏差を算出すると、平均島間距離は18 nm、標準偏差は4 nmであった。また、島である γ -Fe₂O₃ の粒径は30 nmであった。

20

【0095】

(複合磁性材料の磁気特性評価)

得られた複合磁性材料の磁気特性(残留磁化と保磁力)を、振動試料型磁力計を用いて評価した。結果を表1に示す。なお、磁気特性は、後述する比較例5に対して規格化した値で示した。

【0096】

30

[実施例3]

実施例3では、塩化鉄(II)水和物(FeCl₂ · 4H₂O)を溶解した溶解液に γ -Fe₂O₃ 粒子を分散した分散溶液に、アンモニア水を添加してpHを変化させてFe₃O₄ 粒子を析出することで、Fe₃O₄ と γ -Fe₂O₃ 粒子の複合粒子を形成した。その後、Fe₃O₄ を水素ガスで還元してFeにすることで、Feが海で、 γ -Fe₂O₃ 粒子が島となった海島構造を含む複合磁性材料を作製した。

【0097】

(分散溶液の作製)

FeCl₂ · 4H₂Oを3g秤量し、純水75 mLに溶解させて、塩化鉄水溶液を得た。次に、実施例1と同様にして得られた γ -Fe₂O₃ 粒子0.36gを秤量し塩化鉄水溶液に添加し、超音波分散機で十分に分散させた分散液を作製した。

40

【0098】

(前駆体粒子の析出)

上記分散液を攪拌しながら28%アンモニア水75 mLを添加して、前駆体粒子となるFe₃O₄ を析出させ γ -Fe₂O₃ 粒子との複合粒子を形成した。得られた複合粒子中のFe₃O₄ 粒子の粒径を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察すると、50 nm ~ 80 nm の粒子であった。

【0099】

(乾燥・熱処理工程)

Fe₃O₄ と γ -Fe₂O₃ 粒子を含む水溶液中の水をエタノールで置換して乾燥処理

50

後に、 Fe_3O_4 と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の複合粒子1gを、10MPaの加圧成形機で加工し、成形体を作製した。次に、得られた成形体を電気炉にセットし、加熱処理を行った。1次焼成として雰囲気ガスは2%水素-98%窒素の混合ガスを用い、該混合ガスの流量は300sccmとした。加熱処理の際の温度は260℃とし、470℃で5時間保持した後、室温まで冷却した。室温まで冷却した後、遊星ボールミルを用いて窒素ガス雰囲気下で粗粉碎した。粗粉碎によって得られた粉末を再度電気炉にセットし、2次焼成として水素と窒素の混合ガス(2% H_2 -98% N_2)雰囲気下、470℃で3時間加熱処理して、 Fe_3O_4 を $\gamma\text{-Fe}$ に還元してナノコンジット磁性粒材料を得た。

【0100】

(複合磁性材料の構造分析)

得られた複合磁性材料の結晶構造をXRDで分析した結果、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の回折ピークと $\gamma\text{-Fe}$ の回折ピークとがそれぞれ確認でき、それ以外の結晶構造に由来する回折ピークは確認されなかった。

【0101】

また、粒子状の複合磁性材料の断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した結果、 $\gamma\text{-Fe}$ を含む海(連続体)中に、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を含む島が複数存在する海島構造が確認できた。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は $\gamma\text{-Fe}$ 中のほぼ全体に分布していた。観察画像の10点から島間距離を算出し平均島間距離とその標準偏差を算出すると、平均島間距離は45nm、標準偏差は12nmであった。また、島である $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粒径は20nmであった。

【0102】

(複合磁性材料の磁気特性評価)

得られた複合磁性材料の磁気特性(残留磁化と保磁力)を、振動試料型磁力計を用いて評価した。結果を表1に示す。なお、磁気特性は、後述する比較例5に対して規格化した値で示した。

【0103】

[実施例4]

実施例4では、実施例3と同様に塩化鉄(II)水和物($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)を溶解した溶解液に $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を分散した分散溶液に、アンモニア水を添加してpHを変化させて Fe_3O_4 粒子を析出した。このことで、 Fe_3O_4 と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の複合粒子を形成した。その後、 Fe_3O_4 を水素ガスで還元して $\gamma\text{-Fe}$ にすることで、 $\gamma\text{-Fe}$ が海で $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子が島となった海島構造を含む複合磁性材料を作製した。なお、実施例4では、実施例3と比較して、析出する Fe_3O_4 粒子の粒径を小さくして磁性材料を作製した。

【0104】

(分散溶液の作製)

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を1.5g秤量し、純水150mLに溶解させて、塩化鉄水溶液を得た。次に、実施例1と同様にして得られた $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子0.18gを秤量し塩化鉄水溶液に添加し、超音波分散機で十分に分散させた分散液を作製した。

【0105】

(前駆体粒子の析出)

上記分散液を攪拌しながら28%アンモニア水75mLを添加して、前駆体粒子となる Fe_3O_4 を析出させ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子との複合粒子を形成した。得られた複合粒子中の Fe_3O_4 粒子の粒径を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察すると、10nm~30nmの粒子であった。

【0106】

(乾燥・熱処理工程)

Fe_3O_4 と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を含む水溶液中の水をエタノールで置換して乾燥処理後に、 Fe_3O_4 と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の複合粒子0.5gを10MPaの加圧成形機で加工し、成形体を作製した。次に、得られた成形体を電気炉にセットし、加熱処理を行っ

10

20

30

40

50

た。1次焼成の雰囲気ガスは2%水素 - 98%窒素の混合ガスを用い、該混合ガスの流量は300 s c c mとした。加熱処理の際の温度は260 とし、260 で5時間保持した後、室温まで冷却した。室温まで冷却した後、遊星ボールミルを用いて窒素ガス雰囲気下で粗粉碎した。粗粉碎によって得られた粉末を再度電気炉にセットし、2次焼成として水素と窒素の混合ガス(2% H₂ - 98% N₂) 雰囲気下、450 で3時間加熱処理して、Fe₃O₄を - Feに還元してナノコンジット磁性粒材料を得た。

【0107】

(複合磁性材料の構造分析)

得られた複合磁性材料の結晶構造をXRDで分析した結果、 - Fe₂O₃の回折ピークと - Feの回折ピークとがそれぞれ確認でき、それ以外の結晶構造に由来する回折ピークは確認されなかった。

10

【0108】

また、粒子状の複合磁性材料の断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した結果、 - Feを含む海(連続体)中に、 - Fe₂O₃を含む島が複数存在する海島構造が確認できた。 - Fe₂O₃は - Fe中のほぼ全体に分布していた。観察画像の10点から島間距離を算出し平均島間距離とその標準偏差を算出すると、平均島間距離は20 nm、標準偏差は6 nmであった。また、島である - Fe₂O₃の粒径は20 nmであった。

【0109】

(複合磁性材料の磁気特性評価)

得られた複合磁性材料の磁気特性(残留磁化と保磁力)を、振動試料型磁力計を用いて評価した。結果を表1に示す。なお、磁気特性は、後述する比較例5に対して規格化した値で示した。

20

【0110】

[実施例5]

実施例1で成形体を作製する際に、20 k O eの外部磁界を印加した以外は、実施例1と同じ製法で、 - Feが海で - Fe₂O₃粒子が島となった海島構造のナノコンジット磁性粒材料を作製した。XRDとTEMにより結晶構造と結晶配向軸を確認したところ、 - Fe₂O₃の結晶構造は、直方晶系(P n a 2 1)で、格子定数はa軸が5.1オングストローム、b軸が8.7オングストローム、c軸が9.4オングストロームであった。このうち、磁化容易軸であるc軸は±8度以下の領域が、体積分率で80%以上あった。

30

【0111】

また、 - Feの結晶構造は、体心立方構造で、格子定数は約2.9オングストロームであり、磁化容易軸であるa軸(b軸、c軸も同じ)は±9%以下の領域が、体積分率で80%以上あった。また、 - Fe₂O₃の磁化容易軸と - Feの磁化容易軸の角度は、おおよそ±6度以下にあった。

【0112】

複合磁性材料の磁気特性(残留磁化と保磁力)を、振動試料型磁力計を用いて評価した結果を表1に示す。なお、磁気特性は、後述する比較例5に対して規格化した値で示した。

40

【0113】

[実施例6]

実施例1で加圧成形機により成形体を作製する際に、圧力を10 MP aから50 MP aの圧力に変更した以外は、実施例1と同じ製法で、直径10 mmの複合磁性材料を作製した。複合磁性材料について、空隙率を測定したところ、7%以下であった。空隙率の測定は、固化体の相対密度測定を用いた。固化体の相対密度測定は、固化体表面をエメリー紙及びパブ研磨したのち、表面に樹脂を塗布して純水中に浸漬して受ける浮力から比重を算出(アルキメデス法)し、理論比重に対する比率で表した。

【0114】

複合磁性材料の磁気特性(残留磁化と保磁力)を評価した。結果を表1に示す。なお、

50

磁気特性は、後述する比較例 5 に対して規格化した値で示した。

【0115】

[実施例 7]

実施例 1 で示した方法と同様に、塩化鉄 (II) 水和物 ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) を溶解した溶解液に Fe_2O_3 粒子を分散し、還元剤である NaBH_4 を添加して Fe を析出することで、 Fe が海で Fe_2O_3 粒子が島となった海島構造を含む複合磁性材料を作製した。ただし、 Fe_2O_3 を含む島の距離を狭くするために、析出する Fe の粒子サイズを小粒径化する条件で作製した。なお、 Fe_2O_3 粒子は実施例 1 と同じ条件で作製した。

【0116】

(分散溶液の作製)

塩化鉄 (II) 水和物 ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) を 1.5 g 秤量し、純水 75 mL に溶解させて、塩化鉄水溶液を得た。次に、 Fe_2O_3 粒子 0.36 g を秤量し塩化鉄水溶液に添加し、超音波分散機で十分に分散させた分散液を作製した。

【0117】

(小粒径化した Fe の析出)

還元剤であるテトラヒドロホウ酸ナトリウム (NaBH_4) を 2 g 秤量し、純水 20 mL に溶解させた還元剤溶液を準備した。次に、上記分散液を攪拌しながら、95 °C で安定するようにウォーターバスで加熱した。次に、還元剤溶液をスプレー装置で噴霧し添加した。これにより塩化鉄 (II) を還元し、複数の Fe_2O_3 粒子を含む形で Fe を析出した。なお、 NaBH_4 は、実施例 1 よりもさらに小さい 0.1 μL 程度の霧状にして添加した。得られた複合粒子中の Fe の粒径を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察すると、 Fe の粒径は 30 nm ~ 50 nm であった。

【0118】

(乾燥・熱処理工程)

次の工程の乾燥・熱処理行程は、実施例 1 と同じ条件で複合磁性材料を作製した。

【0119】

(複合磁性材料の構造分析)

得られた複合磁性材料の結晶構造を XRD で分析した結果、 Fe_2O_3 の回折ピークと Fe の回折ピークとがそれぞれ確認でき、それ以外の結晶構造に由来する回折ピークは確認されなかった。

【0120】

また、粒子状の複合磁性材料の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した結果、 Fe を含む海 (連続体) 中に、 Fe_2O_3 を含む島が複数存在する海島構造が確認できた。観察画像の 10 点から島間距離を算出し平均島間距離とその標準偏差を算出すると、平均島間距離は 18 nm、標準偏差は 5 nm であった。

【0121】

(複合磁性材料の磁気特性評価)

複合磁性材料の磁気特性 (残留磁化と保磁力) を評価した。結果を下記の表 1 に示す。なお、磁気特性は、後述する比較例 5 に対して規格化した値で示した。

【0122】

[実施例 8]

本実施例は、分散溶液の作成工程と、還元による Fe 粒子の析出工程において異なる点以外は、実施例 1 で示した方法と同じ方法で、 Fe が海で Fe_2O_3 粒子が島となった海島構造を含む複合磁性材料を作製した。ただし、 Fe_2O_3 を含む島の距離を狭くするために、析出する Fe の粒子サイズを小粒径化する条件で作製した。なお、 Fe_2O_3 粒子は実施例 1 と同じ条件で作製した。

【0123】

(分散溶液の作製)

臭化鉄 (II) (FeBr_2) を 1.62 g 秤量し、メタノール 150 mL に溶解させ

10

20

30

40

50

て、臭化鉄メタノール溶液を得た。次に、 Fe_2O_3 粒子 0.36 g を秤量し臭化鉄メタノール溶液に添加し、超音波分散機で十分に分散させた分散液を作製した。

【0124】

(還元による Fe 粒子の析出)

還元剤であるテトラヒドロホウ酸ナトリウム (NaBH_4) を 2 g 秤量し、脱水処理したメタノール 20 mL に溶解させた還元剤溶液を準備した。次に、上記分散液を攪拌しながら、還元剤溶液を滴下添加した。これにより臭化鉄 (II) を還元し、複数の Fe_2O_3 粒子を含む形で Fe を析出した。得られた複合粒子中の Fe の粒径を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察すると、Fe の粒径は 10 nm ~ 20 nm であった。なお、 Fe_2O_3 粒子は脱水処理したメタノールで分散させた以外は実施例 1 と同じ条件で作製した。この状態では、凝集によって粒径が大きくなるため、ロールミルで粗砕し平均粒径を 64 nm とし、さらにホモジナイザーで微砕して平均粒径 42 nm とし、さらにフィルターでろ過して、平均粒径を約 36 nm にした。

10

【0125】

(乾燥・熱処理工程)

次の工程の乾燥・熱処理行程は、実施例 1 と同じ条件で複合磁性材料を作製した。

【0126】

(複合磁性材料の構造分析)

得られた複合磁性材料の結晶構造を XRD で分析した結果、 Fe_2O_3 の回折ピークと Fe の回折ピークとがそれぞれ確認でき、それ以外の結晶構造に由来する回折ピークは確認されなかった。

20

【0127】

また、粒子状の複合磁性材料の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した結果、Fe を含む海 (連続体) 中に、 Fe_2O_3 を含む島が複数存在する海島構造が確認できた。観察画像の 10 点から島間距離を算出し平均島間距離とその標準偏差を算出すると、平均島間距離は 12 nm、標準偏差は 4 nm であった。

【0128】

(複合磁性材料の磁気特性評価)

複合磁性材料の磁気特性 (残留磁化と保磁力) を評価した。結果を下記の表 1 に示す。なお、磁気特性は、後述する比較例 5 に対して規格化した値で示した。

30

【0129】

[実施例 9]

実施例 1 で示した方法と同様に、塩化鉄 (II) 水和物 ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) を溶解した溶解液に Fe_2O_3 粒子を分散し、還元剤である NaBH_4 を添加して Fe を析出することで、Fe が海で Fe_2O_3 粒子が島となった海島構造を含む複合磁性材料を作製した。ただし、 Fe_2O_3 を含む島の距離を狭くするために、析出する Fe の粒子サイズを小粒径化する条件で作製した。なお、 Fe_2O_3 粒子は実施例 1 と同じ条件で作製した。本実施例は、乾燥・熱処理工程においてパルス通電焼結を行う点が、実施例 8 と異なる。

【0130】

40

(分散溶液の作製)

臭化鉄 (II) (FeBr_2) を 1.62 g 秤量し、メタノール 150 mL に溶解させて、臭化鉄メタノール溶液を得た。次に、 Fe_2O_3 粒子 0.36 g を秤量し臭化鉄メタノール溶液に添加し、超音波分散機で十分に分散させた分散液を作製した。

【0131】

(還元による Fe 粒子の析出)

還元剤であるテトラヒドロホウ酸ナトリウム (NaBH_4) を 2 g 秤量し、脱水処理したメタノール 20 mL に溶解させた還元剤溶液を準備した。次に、上記分散液を攪拌しながら、還元剤溶液を滴下添加した。これにより臭化鉄 (II) を還元し、複数の Fe_2O_3 粒子を含む形で Fe を析出した。得られた複合粒子中の Fe の粒径を走査

50

型電子顕微鏡 (SEM) で観察すると、 γ -Fe の粒径は 10 nm ~ 20 nm であった。なお、 γ -Fe₂O₃ 粒子は脱水処理したメタノールで分散させた以外は実施例 1 と同じ条件で作製した。この状態では、凝集によって粒径が大きくなるため、ロールミルで粗砕し平均粒径を 64 nm とし、さらにホモジナイザーで微砕して平均粒径 42 nm とし、さらにフィルターでろ過して、平均粒径を約 36 nm にした。

【0132】

(乾燥・熱処理工程)

次の工程の乾燥・熱処理行程は、以下の手順により行い、焼結磁石を作製した。

【0133】

アルゴン雰囲気中に保持されたグローブボックス内で、 γ -Fe₂O₃ 粒子と γ -Fe 粒子を含むメタノールスラリーからメタノールを蒸発させ、複合磁性材料粉末を得た。その複合磁性材料粉末 0.6 g 秤量し、内径 10 mm のグラファイト製ダイセットに充填した。そして、大気暴露することなく加圧機構を備えたパルス通電焼結装置 (LABOX-650F: シンターランド社製) 内にセットした。

10

【0134】

次いで、焼結室内を 2 Pa 以下の真空雰囲気としたのち、複合磁性材料粉末に 60 MPa の圧縮圧力を負荷し、ただちに除荷した。再び 60 MPa の圧縮圧力を印加し、この圧力を保持したまま、昇温速度 50 /min にて室温から 90 °C まで昇温させ、90 °C に到達すると保持することなく直ちに冷却を行った。室温まで冷却したことを確認したのち、大気圧に戻し、ダイセットを取り出した。

20

【0135】

(複合磁性材料の構造分析)

得られた複合磁性材料の結晶構造を XRD で分析した結果、 γ -Fe₂O₃ の回折ピークと γ -Fe の回折ピークとがそれぞれ確認でき、それ以外の結晶構造に由来する回折ピークは確認されなかった。

【0136】

また、粒子状の複合磁性材料の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した結果、 γ -Fe からなる海 (連続体) 中に、 γ -Fe₂O₃ を含む島が複数存在する海島構造が確認できた。観察画像の 10 点から島間距離を算出し平均島間距離とその標準偏差を算出すると、平均島間距離は 11 nm、標準偏差は 3 nm であった。

30

【0137】

(複合磁性材料の磁気特性評価)

複合磁性材料の磁気特性 (残留磁化と保磁力) を評価した。結果を下記の表 1 に示す。なお、磁気特性は、後述する比較例 5 に対して規格化した値で示した。

【0138】

上記実施例に対する比較例を説明する。

[比較例 1]

比較例 1 では、 γ -Fe ナノ粒子と γ -Fe₂O₃ 粒子とをそれぞれ作製し、これらを混合して熱処理することで、 γ -Fe 粒子と γ -Fe₂O₃ 粒子を含む複合磁性材料を作製した。

40

【0139】

(γ -Fe ナノ粒子の作製)

軟質磁性材料である γ -Fe ナノ粒子を、以下の手順で作製した。

まず、硝酸鉄水和物 (Fe(NO₃)₃ · 9H₂O) を 6 g 秤量し、純水 75 mL に溶解させて、硝酸鉄水溶液を得た。28% アンモニア水 75 mL を攪拌しながら、アンモニア水に対して硝酸鉄水溶液を添加して、前駆体粒子となる水酸化鉄 (Fe(OH)₃) を析出させた。析出させた水酸化鉄をフィルターろ過により回収し、純水で十分に洗浄した後真空乾燥して、水酸化鉄ナノ粒子を得た。得られた水酸化鉄ナノ粒子の粒径を動的光散乱法 (DLS) で測定した結果、体積基準の平均粒径は 8 nm であった。

【0140】

50

次に、得られた水酸化鉄ナノ粒子をアルミナルツボに入れ、水酸化鉄ナノ粒子を還元雰囲気下で加熱処理することで、 γ -Feナノ粒子を得た。加熱処理の際の雰囲気ガスとして2%水素-98%窒素の混合ガスを用い、該混合ガスの流量は300 sccmとした。加熱処理の際の温度は500 とし、500 で5時間保持した後、室温まで冷却した。得られた γ -Feナノ粒子の粒径をDLSで測定した結果、体積基準の平均粒径は25 nmであった。また、得られた γ -Feナノ粒子の結晶構造をXRDによって分析した結果、 γ -Fe(アルファ鉄)の回折ピークが確認され、それ以外の結晶構造に由来する回折ピークは確認されなかった。

【0141】

(複合磁性材料の作製)

上述の方法によってそれぞれ作製した γ -Feナノ粒子と γ -Fe₂O₃粒子を、それぞれ0.48 g、0.2 g秤量し、遊星ボールミルを用いて窒素ガス雰囲気下で混合した。次に、この混合粉末を10 MPaの加圧成形機で加工し、成形体を得た。得られた成形体を電気炉にセットし、1次焼成として水素と窒素の混合ガス(2% H₂ - 98% N₂)雰囲気下、260 で5時間加熱処理した。室温まで冷却した後、遊星ボールミルを用いて窒素ガス雰囲気下で粗粉碎した。粗粉碎によって得られた粉末を再度電気炉にセットし、2次焼成として水素と窒素の混合ガス(2% H₂ - 98% N₂)雰囲気下、260 で3時間加熱処理して、複合磁性材料を得た。

【0142】

(複合磁性材料の構造分析)

得られた複合磁性材料の結晶構造をXRDで分析した結果、 γ -Fe₂O₃の回折ピークと γ -Feの回折ピークがそれぞれ確認でき、それ以外の結晶構造に由来する回折ピークは確認されなかった。また、粒子状の複合磁性材料の断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した結果、 γ -Fe粒子と γ -Fe₂O₃粒子が混在する構造が観察された。

【0143】

(複合磁性材料の磁気特性評価)

得られた複合磁性材料の磁気特性(残留磁化と保磁力)を、振動試料型磁力計を用いて評価した。結果を表1に示す。なお、磁気特性は、後述する比較例5に対して規格化した値で示した。

【0144】

[比較例2]

比較例2では、比較例1と同様の方法で γ -Fe₂O₃粒子を作製し、作製した γ -Fe₂O₃粒子を還元処理することで、 γ -Fe₂O₃のコアと γ -Feのシェルを含む複合磁性材料を作製した。

【0145】

(複合磁性材料の作製)

比較例1と同様にして得られた γ -Fe₂O₃粒子を電気炉にセットし、水素と窒素の混合ガス(2% H₂ - 98% N₂)雰囲気下、350 で30分間加熱処理した。室温まで冷却した後、遊星ボールミルを用いて窒素ガス雰囲気下で粗粉碎した。粗粉碎によって得られた粉末を再度電気炉にセットし、水素と窒素の混合ガス(2% H₂ - 98% N₂)雰囲気下、260 で3時間加熱処理して、複合磁性材料を得た。

【0146】

(複合磁性材料の構造分析)

得られた複合磁性材料の結晶構造をXRDで分析した結果、 γ -Fe₂O₃の回折ピークと γ -Feの回折ピークがそれぞれ確認でき、それ以外の結晶構造に由来する回折ピークは確認されなかった。

【0147】

また、粒子状の複合磁性材料の断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した結果、 γ -Fe₂O₃のコアと、 γ -Feのシェルを含むコアシェル構造の集合体を確認できた。

【0148】

10

20

30

40

50

(複合磁性材料の磁気特性評価)

得られた複合磁性材料の磁気特性(残留磁化と保磁力)を、振動試料型磁力計を用いて評価した。結果を表1に示す。なお、磁気特性は、後述する比較例5に対して規格化した値で示した。

【0149】

[比較例3]

特許文献1では、硬質磁性粒子と軟質磁性粒子を混合してナノコンポジット磁石を得ている。硬質磁性材料と軟質磁性材料の間に働く交換力は接触面積に比例する。このため、硬質磁性材料と軟質磁性材料の接触面積はできるだけ大きいことが望ましいが、球状の粒子を接触した場合、その接触面積はゼロに近く交換力は極めて小さい。ただし粒子の集合体である粉体を圧縮すれば、粒子間に接触面ができ空隙率が低下することが知られている。ただし、粒子径が100nm以下のナノ粒子は、粒径が小さくなると粉体のかさ密度は低くなり、圧縮しても空隙率を小さくすることが困難になる傾向がある。

10

【0150】

比較例3では、比較例1で γ - Fe_2O_3 粒子とFe粒子を緻密化して複合磁性材料を作製し、空隙率を測定した。比較例1と同様の方法で作成した平均粒径30nmの γ - Fe_2O_3 粒子と、平均粒径25nmのFe粒子を、純水で洗浄し、洗浄されたそれぞれの粒子を有機酸溶液中に分散し、双方の溶液を混ぜ合わせた。超音波を40分間程度照射しながら溶液の混合を行うことにより、双方の粒子をナノコンポジット化した。 γ - Fe_2O_3 粒子とFe粒子の体積分率は4:6の割合とし、超音波混合の後、遠心分離機によってナノコンポジット粒子を回収した。

20

【0151】

このナノコンポジット粒子を、圧縮成形機で50MPaの圧力をかけて直径10mmの複合磁性材料を作製した。実施例6と同様の方法で複合磁性材料の空隙率を求めたところ、空隙率は25.3%だった。

【0152】

得られた複合磁性材料の磁気特性(残留磁化と保磁力)を、振動試料型磁力計を用いて評価した。結果を表1に示す。なお、磁気特性は、後述する比較例5に対して規格化した値で示した。

30

【0153】

[比較例4]

また、比較例3と同様の方法で、成形圧力を300MPaに変えて、複合磁性材料を作製した場合の空隙率は、22.4%であった。

【0154】

得られた複合磁性材料の磁気特性(残留磁化と保磁力)を、振動試料型磁力計を用いて評価した。結果を表1に示す。なお、磁気特性は、後述する比較例5に対して規格化した値で示した。

【0155】

[比較例5]

また、比較例3と同様の方法で、成形圧力を550MPaに変えて、複合磁性材料を作製した場合の空隙率は、21.5%であった。得られた複合磁性材料の磁気特性(残留磁化と保磁力)を、振動試料型磁力計を用いて評価した。結果を表1に示す。

40

【0156】

[比較例6]

比較例1の複合磁性材料について、実施例5と同様に、XRDとTEMにより結晶構造と結晶配向軸を確認したところ、磁化容易軸は γ - Fe_2O_3 が約 ± 25 度、Feが約 ± 28 度であった。なお、比較例6は下記の表1には示されていない。

【0157】

【表 1】

	構造	軟質磁性材料の イオンを含む溶液	還元剤	軟質磁性材料 の前駆体	還元ガス	成形圧力 (Mpa)	焼結方法	成形体作製時 の磁場(kOe)	平均島間 距離(nm)	標準偏差	残留磁化 (規格値)	保磁力 (規格値)
実施例1	海島構造	FeCl ₂	NaBH ₄	-	-	10	常圧焼結	0	22	6	128	140
実施例2	海島構造	Fe(NO ₃) ₃	アノモニア水	Fe(OH) ₃	2%H ₂ -98%N ₂	10	常圧焼結	0	18	4	121	124
実施例3	海島構造	FeCl ₂	アノモニア水	Fe ₃ O ₄	2%H ₂ -98%N ₂	10	常圧焼結	0	45	12	114	131
実施例4	海島構造	FeCl ₂	アノモニア水	Fe ₃ O ₄ (小粒径)	2%H ₂ -98%N ₂	10	常圧焼結	0	20	6	106	119
実施例5	海島構造	FeCl ₂	NaBH ₄	-	-	10	常圧焼結	20	-	-	160	170
実施例6	海島構造	FeCl ₂	NaBH ₄	-	-	50	常圧焼結	0	-	-	140	122
実施例7	海島構造	FeCl ₂	NaBH ₄	-	-	10	常圧焼結	0	18	5	132	143
実施例8	海島構造	FeBr ₂	NaBH ₄	-	-	10	常圧焼結	0	12	4	165	178
実施例9	海島構造	FeBr ₂	NaBH ₄	-	-	60	パルス通電焼結	0	11	3	171	230
比較例1	複合粒子	Fe(NO ₃) ₃	アノモニア水	Fe(OH) ₃	2%H ₂ -98%N ₂	10	常圧焼結	0	-	-	35	35
比較例2	コアシェル	-	-	-	2%H ₂ -98%N ₂	10	常圧焼結	0	-	-	36	40
比較例3	複合粒子	Fe(NO ₃) ₃	アノモニア水	Fe(OH) ₃	2%H ₂ -98%N ₂	50	常圧焼結	0	-	-	47	45
比較例4	複合粒子	Fe(NO ₃) ₃	アノモニア水	Fe(OH) ₃	2%H ₂ -98%N ₂	300	常圧焼結	0	-	-	70	72
比較例5	複合粒子	Fe(NO ₃) ₃	アノモニア水	Fe(OH) ₃	2%H ₂ -98%N ₂	550	常圧焼結	0	-	-	100	100

10

20

30

40

50

表1

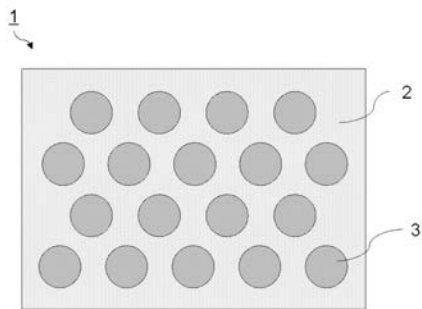
表 1 に示すように、実施例 1 ~ 9 においては残留磁化と保磁力の両方が比較例 1 ~ 5 に対して向上した。特に、パルス通電焼結により熱処理を行った実施例 9 では残留磁化と保持力の向上が著しかった。以上の結果から、軟質磁性材料をイオン化して溶解した溶液中に、硬質磁性材料を含む粒子を分散させて得られる分散液から軟質磁性材料の粒子を析出させて製造することで、高い性能の磁性材料を製造できることが分かった。

【符号の説明】

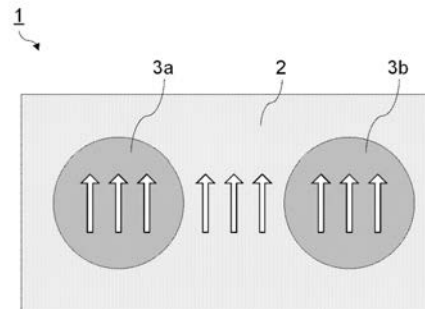
【 0 1 5 9 】

- 1 複合磁性材料
- 2 軟質磁性相
- 3 硬質磁性粒子

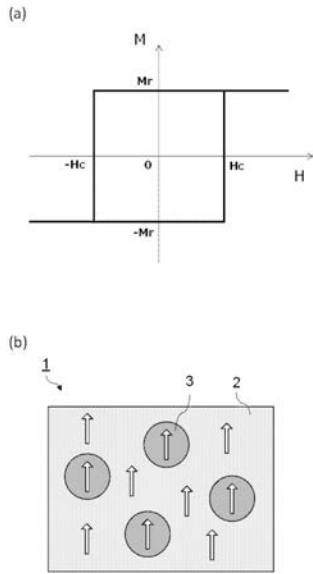
【 図 1 】



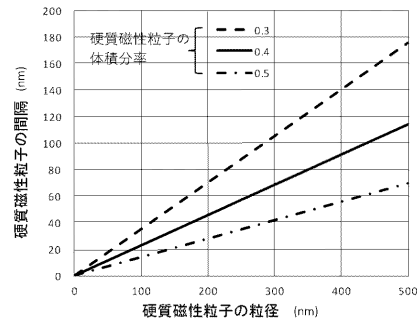
【 図 2 】



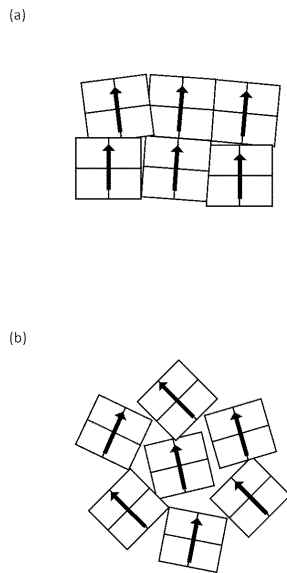
【 図 3 】



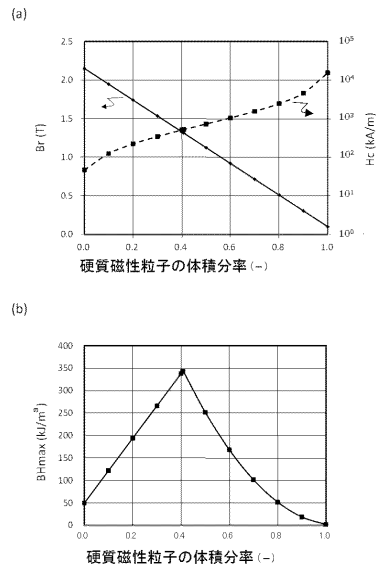
【 図 4 】



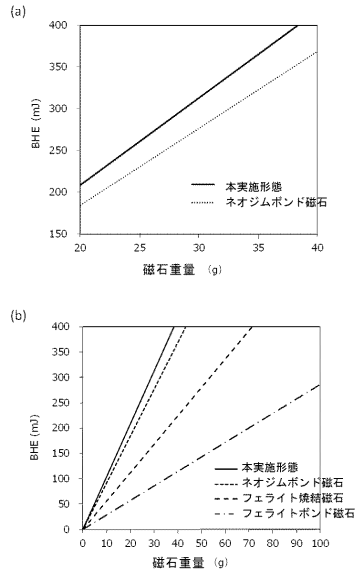
【 図 5 】



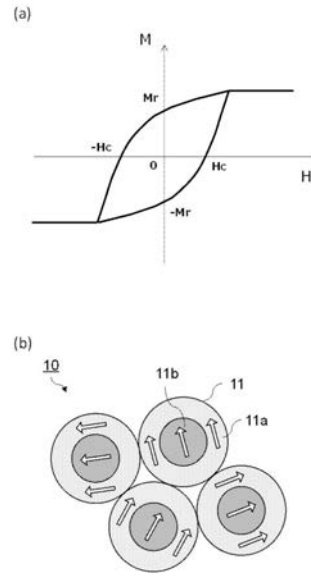
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I			テーマコード(参考)
B 2 2 F 9/24 (2006.01)	B 2 2 F	1/00		C
C 2 2 C 33/02 (2006.01)	B 2 2 F	9/24		A
	C 2 2 C	33/02	1 0 3 B	

(72)発明者 西村 直樹

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 大塚 正宣

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

Fターム(参考) 4K017 AA06 BA03 BA06 BB01 BB06 BB07 BB16 BB17 BB18 CA07
CA08 DA04 EJ01 FA03 FB01 FB05 FB07
4K018 AA24 AB01 AB03 AC03 BA04 BA13 BA20 BC01 BC02 BC26
BD01 CA02 CA04 CA08 CA09 CA11 CA29 CA31 DA11 DA32
DA33 EA21 FA08 GA03 GA04 KA45 KA46
5E040 AA11 AA14 AB02 AC05 CA01 HB19 NN06 NN15
5E062 CC05 CD01 CG07