(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)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/164375 A1

(51) 国際特許分類:
H01F 1/147 (2006.01) *C22C 38/00* (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) *H01F 1/20* (2006.01)
B22F 3/00 (2006.01) *H01F 1/22* (2006.01)
B22F 9/22 (2006.01) *H01F 1/33* (2006.01)
C22C 14/00 (2006.01) *H01F 1/34* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/012032

(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 2016-062644 2016 年 3 月 25 日(25.03.2016) 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ケ洞２２６６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ケ洞２２６６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).

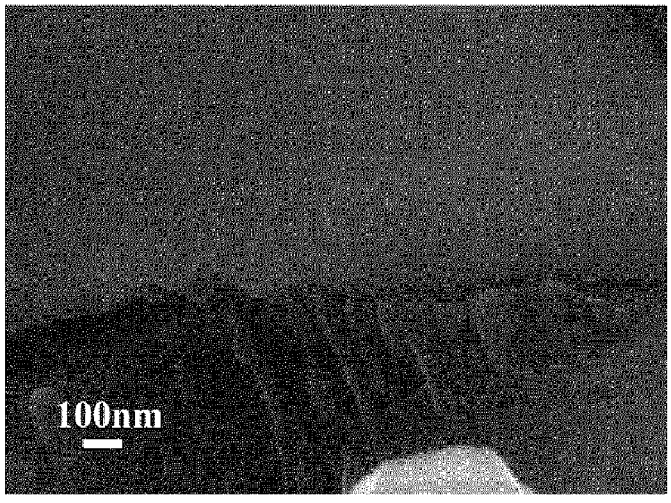
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, 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, 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

[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方法



(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. Ti-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, Ti) phase and a Ti-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Ｔｉ－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，Ｔｉ）相とＴｉ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 2017/164375 A1

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方法

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] 以上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Ｆｅ－Ｃｕ－Ｎｂ－Ｓｉ－Ｂ、Ｆｅ－Ｓｉ－Ｂ－Ｐ－Ｃｕなど）がある。ここで言う「ナノ」とは、１ｎｍ以上１μｍ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、Ｍｎ－ＺｎフェライトやＮｉ－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１．６～２．０Ｔ、保磁力は３～１３０Ａ／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Ｆｅ－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０．５ｍｍ未満の厚みであり、また均質な金属材料であるため概ね０．５μΩｍ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、１０ｎｍ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、０．６～６Ａ／ｍと極めて低く、飽和磁化が１．２～１．７Ｔ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０．０２～０．０２５ｍｍ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１．２μΩｍ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３００Ａ／ｍ、飽和磁化が１Ｔと０．０２ｍｍ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、０．５ｍｍ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}～10^{12}μΩｍであり、また、焼結により容易に０．５ｍｍ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２～１６０Ａ／ｍと比較的高く、特に飽和磁化が０．３～０．５Ｔ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０．５Ｔ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いえば、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]

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

[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ρ＝５×１０$^{-7}$［Ωｍ］、透磁率$\mu\mu_0$＝９２００×４π×１０$^{-7}$［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１００００ｒｐｍ、即ちｆが６６７［Ｈｚ］の時の表皮深さは、０．１４ｍｍとなる。

[0016] 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、６６７Ｈｚで珪素鋼板を使用す

る場合は、板厚を約０．３ｍｍ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９ｃｍにおよぶため、０．３ｍｍ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。

[0017] 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

[0018] 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

[0019] 本発明は、α－（Ｆｅ，Ｔｉ）相とＴｉ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。

[0020] 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０．５ｍｍ以上、さらに１ｍｍ以上、そして５ｍｍ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

[0021] 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か緩和される、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、チタンフェライト（本発明では、「Ｔｉ－フェライト」とも記載する）の還元反応中の不均化により、多様な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、粉体粒径並びに結晶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。

[0022] 上記の課題の解決のために、飽和磁化がフェライトの０．３Ｔ、即ち本発明の磁性材料においては金属系に近い密度を有しているので、Ｆｅの密度で代表して、概ね３０ｅｍｕ／ｇと同程度かそれより高く、電気抵抗率が１．５μΩｍ以上を有する磁性材料であり、また軟磁性材料に限ると飽和磁化は、好ましくは１００ｅｍｕ／ｇ以上、さらに好ましくは１５０ｅｍｕ／ｇ以上であって、かつ電気抵抗率１．５μΩｍ以上が求められる。

[0023] 即ち、本発明は、以下の通りである。

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

場合のＴｉ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、$Fe_{100-x}Ti_x$（ｘは原子百分率で０．００１≦ｘ≦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$Fe_{100-x}(Ti_{100-y}M_y)_{x/100}$（ｘ、ｙは原子百分率で０．００１≦ｘ≦３３、０．００１≦ｙ＜５０、ＭはＺｒ、Ｈｆ、Ｍｎ、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Ｔｉ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Ｔｉの総和を１００原子％とした場合のＴｉ含有量が、第１相に含まれるＦｅとＴｉの総和を１００原子％とした場合のＴｉの含有量に対して２倍以上10^5倍以下の量及び／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、Ｔｉ－フェライト相或いはウスタイト相の何れか少なくとも１種を含む、上記（１）～（５）のいずれか一つに記載の磁性材料。

（７）第２相がTiO_2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Ｔｉ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、Ｔｉ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１ｎ

ｍ以上１０μｍ未満である、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$Fe_{100-x}Ti_x$（ｘは原子百分率で０．００１≦ｘ≦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１ｎｍ以上１００ｎｍ以下である、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、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１ｎｍ以上１０００ｎｍ未満のチタ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１２９０℃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１ｎｍ以上１０００ｎｍ未満のチタ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、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

[0024] 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用できるので、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

[0025] [図1]$Fe_{69.4}Ti_{30.6}$軟磁性材料（実施例２３）の第１相とＴｉ富化相の界面のＳＥＭ像

[図2]$Fe_{70.8}Ti_{29.2}$軟磁性材料（実施例２２）のＳＥＭ像

[図3]$(Fe_{0.951}Ti_{0.049})_{43}O_{57}$フェライトナノ粉体（比較例１）のＳＥＭ像

[図4]$Fe_{94.2}Ti_{5.8}$軟磁性材料（実施例１）のＳＥＭ像（図中の数値は、十字部におけるＴｉ含有量（原子％）で、半径１００ｎｍから１５０ｎｍの領域の平均値である。）

[図5]$Fe_{94.4}Ti_{5.6}$磁性材料（実施例２）のＳＥＭ像（点線の円で囲まれた１０ｎｍ以下の粒子が、Ｔｉ富化されたスポーン相である。）

[図6]α－Ｆｅ粉体（比較例４）及び$(Fe_{0.951}Ti_{0.049})_{43}O_{57}$組成を有するＴｉ－フェライトナノ粉体を水素中で、４５０℃以上１２００℃以内の各種温度で還元して製造した粉体（実施例２（還元温度＝６００℃）、実施例３（還元温度＝４５０℃）、実施例９（還元温度＝９００℃）、実施例１１（還元温度＝１２００℃））のＸ線回折図

[図7]Ｆｅ－Ｔｉ磁性材料（実施例１～１１）における、飽和磁化（ｅｍｕ／ｇ）及び保磁力（ｋＡ／ｍ）の還元温度依存性を示す図

[図8]（$Fe_{0.730}Ti_{0.270})_{43}O_{57}$フェライトナノ粉体（比較例５）のＳＥＭ像

[図9]$Fe_{69.1}Ti_{30.9}$の軟磁性材料（実施例１３）のＳＥＭ像

[図10]$Fe_{71.4}Ti_{28.6}$の軟磁性材料（実施例１４）のＳＥＭ像

[図11]Ｆｅ－Ｔｉ磁性材料（実施例１３～２３）における飽和磁化（ｅｍｕ／ｇ）及び保磁力（ｋＡ／ｍ）の還元温度依存性を示す図

[図12]$Fe_{94.4}Ti_{5.6}$固形磁性材料表面（実施例２９）のＳＥＭ像

[図13]$Fe_{94.4}Ti_{5.6}$固形磁性材料表面（実施例２９）の研磨面のＳＥＭ像。（図中の数値は、十字部におけるＴｉ含有量（原子％）で、半径１００ｎｍから１５０ｎｍの領域の平均値である。）

[図14]$Fe_{94.4}Ti_{5.6}$固形磁性材料表面（実施例３０）のＳＥＭ像

発明を実施するための形態

[0026] 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、「軟磁性材料」とは、保磁力が８００Ａ／ｍ（≒１００ｅ）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（≒５０００ｅ）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を高くする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。

[0027] 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が、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）中のスピンが結晶境界を挟んで、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に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。

[0028] 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。

[0029] 本発明において、「ＦｅとＴｉ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Ｔｉを含有していることを意味し、任意にそのＴｉが他の原子（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。

[0030] 本発明は、α－Ｆｅ相中にチタンが含有された相（第１相）と、その相よ

りもＴｉ含有量が多いＴｉ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。

[0031] 以下、ＦｅおよびＴｉを含む第１相、及びＴｉ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。

[0032] ＜第１相＞

本発明において、第１相は、ＦｅとＴｉを含むｂｃｃ構造の立方晶（空間群Ｉｍ３ｍ）を結晶構造とする結晶である。この相のＴｉ含有量は、その相中に含まれるＦｅとＴｉ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、$Fe_{100-x}Ti_x$（ｘは原子百分率で０．００１≦ｘ≦３３）と表される。

[0033] ここでＴｉ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Ｔｉ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Ｔｉ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Ｔｉ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。

[0034] Ｔｉ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、Ｔｉ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、Ｔｉ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Ｔｉ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Ｔｉ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－Ｔｉ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，Ｔｉ）相とも称する。

[0035] 本発明の第１相のＴｉ成分含有量を１００％原子％とした時、そのＴｉの０．００１原子％以上５０原子％未満は、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｍｎ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｗ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｃｏ、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Ｔｉ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ＴｉとＭ成分を併せたものが上述した「Ｔｉ成分」に相当し、そのＴｉ成分含有量（具体的には、その組成中のＴｉ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Ｍｎ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｏを第１相のＴｉ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、Ｍｎ、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、Ｍｎ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｃｒ、Ｍｏ，Ｗは、第１相のＴｉ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、Ｍｎ、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ＭｎをＴｉ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。ＭｎのＴｉに対する好ましい置換量は、０．０１原子％以上５０原子％以下である。さらに好ましいM成分量は元素種に寄らず、Ｔｉ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$Fe_{100-x}Ti_x$（ｘは原子百分率で０．００１≦ｘ≦３３）の組成式を有する場合に、そのＴｉ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、$Fe_{100-x}(Ti_{100-y}M_y)_{x/100}$（ｘ、ｙは原子百分率で０．００１≦ｘ≦３３、０．００１≦ｙ＜５０、MはＺｒ、Ｈｆ、Ｍｎ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｗ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｓｉのいずれか１種以上）で表される。

[0036] 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」と言う場合は、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。

[0037] いずれのM成分においても第１相のＴｉ成分含有量を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％以下の添加が本発明の磁性材料におけるＴｉ成分の諸効果の阻害防止という観点から好ましい。

[0038] 本発明においては、「Ｔｉ成分」と表記した場合、又は「α－（Ｆｅ，Ｔｉ）」相などの式中や磁性材料組成を論ずる文脈の中で、「Ｔｉ」、「チタ

ン」と表記した場合、Ｔｉ単独の場合だけでなく、Ｔｉ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Ｔｉ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Ｔｉ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。

[0039] Ｔｉ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。Ｔｉを含まないα－Ｆｅ相は、Ｔｉ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相は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Ｔｉ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。

[0040] ここでいう体積分率とは、磁性材料の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。

[0041] ＜第２相＞

本発明において、第２相は、該相に含まれるＦｅとＴｉの総和に対するＴｉの含有量が、第１相に含まれるＦｅとＴｉの総和に対するＴｉ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Ｔｉの総和に対するＴｉの原子百分率が、第１相に含まれるＦｅとＴｉの総和に対するＴｉ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－（$Fe_{1-y}Ti_y$）相（空間群Ｉｍ３ｍ、第１相と同じ結晶相であるが、第１相よりもＴｉ含有量が多い相）、ＴｉＦｅ相（空間群Ｐｍ３ｍ）、γ－（Ｆｅ，Ｔｉ）相（空間群Ｆｍ３ｍ）、ウスタイト相（代表的組成は（$Fe_{1-z}Ti_z$）$_aO$相、ａは通常０．８５から１未満、本明細書では、この相を単に（Ｔｉ，Ｆｅ）Ｏ相、（Ｆｅ，Ｔｉ）Ｏ相と標記する場合もある）、Ｔｉ－フェライト相（代表的組成は（$Fe_{1-w}Ti_w$）$_3O_4$相、式中のＴｉが他のＭ成分を持たないときにはチタノマグネタイト相という。また式中のＴｉが他のＭ成分を持たずＷ＝１／３のときウルボスピネル相ともいう。）、β－Ｔｉ相（２３原子％までのＦｅや８原子％までＯが含まれる場合もある）など、六方晶であるラーベス相（代表的組成は$TiFe_2$相）、α－Ｔｉ相（２４原子％までのＯが含まれる場合もある）など、菱面体晶であるイルメナイト相（代表的組成は$TiFeO_3$相）、チタノヘマタイト相（代表的組成は$Fe_{2-u}Ti_uO_3$相）など、正方晶であるTiO_2相のうちアナターゼ相、ルチル相など、斜方晶である擬ブロッカイト相（ｆｅｒｒｏｕｓ　ｐｓｅｕｄｏｂｒｏｏｋｉｔｅ相、代表的組成は$Fe_{1+v}Ti_{2-v}O_5$相）、ブルッカイト型TiO_2相など、さらにＴｉ－Ｆｅアモルファス相など、$Ti_{70}Fe_{30}$共晶点組成相（組成比は有効数字１桁で記載）、$Ti_{90}Fe_{10}$共析点組成相（組成比は有効数字１桁で記載）など、又はそれらの混合物が挙げられる。なお、アモルファス相、共晶点組成相及び共析点組成相（本願では、「アモルファス相など」とも呼ぶ）に関しては、Ｔｉ含有量や還元条件によって異なるが、アモルファス相などが存在する際には、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。アモルファス相などの含有量は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。

[0042] 以上の第２相は第１相より飽和磁化に劣るが、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Ｔｉ含有量の５０原子％未満（但し、第２相のＴｉ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「Ｔｉ成分」も、上述した第１相の「Ｔｉ成分」と同様、第２相に含まれるＴｉ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ＴｉとM成分を併せたものを意味する。

[0043] ＜副相、その他の相＞

ＦｅもＴｉ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Ｔｉ成分を含まない相、及び、M成分の含有量がＴｉ元素の含有量以上である相を本願では「副相」という。

[0044] 第１相や第２相以外の相である、Ｔｉ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（$\gamma-Fe_2O_3$）、ヘマタイト相（$\alpha-Fe_2O_3$）、$\alpha-Fe$相、$\gamma-Fe$相などの副相や、Ｔｉ含有の有無を問わずゲーサイト、アカゲナイト、レピドクロサイト、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相の体積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。

[0045] 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Ｔｉ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Ｔｉ含有量を超えて含まれると、Ｔｉ特有の電磁気特性への効果、例えば、結晶磁気異方性低減や電気抵抗率向上、さらに粉体表面の不働態化による耐酸化性向上など、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Ｔｉ含有量と言えば、このようなＭ成分も含めた量を言う。

[0046] ＜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Ｔｉの総和に対する第２相のＴｉ含有量は、第１相中のＦｅとＴｉの総和に対する第１相のＴｉ含有量よりも多く、更に、その差が２倍以上であること及び／又は第２相中のＦｅとＴｉの総和に対する第２相のＴｉ含有量が２原子％以上であることが好ましい。

第２相のＴｉ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Ｔｉ含有量の下限値が０．００１原子％では、第２相のＴｉ含有量が第１相のＴｉ含有量の10^5倍を超えることはない。第２相のＴｉ含有量は、好ましくは、第１相のＴｉ含有量の９０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、Ｔｉ含有量が９０原子％を超えると（従って、第２相のＴｉ含有量が第１相のＴｉ含有量の9×10^4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。

[0047] 上記で、第２相の「Ｔｉ含有量」が第１相の「２倍以上」である場合とは

、各相のＴｉ含有量を有効数字１桁で求めたうえで、第２相のＴｉ含有量が第１相のＴｉ含有量の２倍以上になることをいう。

[0048] 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気的に連結していること、或は第１相と第２相を含めたｂｃｃ相中のＴｉ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Ｔｉ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Ｔｉの総和に対して、Ｔｉ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Ｔｉ含有量は、第２相中のＦｅとＴｉ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Ｔｉを含まない場合に比べ、半分以下に小さくなる。Ｔｉ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。

[0049] Ｔｉ含有量が本発明の磁性材料全体のＴｉ含有量よりも低い相（第１相）が存在すれば、Ｔｉ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Ｔｉ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

ＴｉとＦｅの総和に対する当該Ｔｉ含有量が１０原子％以下になっていることが多い。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。

[0050] 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気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、第１相と第２相を含むｂｃｃ相中にＴｉ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、チタ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、「チタンフェライトナノ粉体」或いは「Ｔｉ－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、１ｎｍ以上１μｍ未満までのスケールをいう。

[0051] ＜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，Ｔｉ）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Ｔｉの総和に対するＴｉの含有量が第１相に含まれるＦｅとＴｉの総和に対するＴｉ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Ｔｉ含有量よりも多いα－（Ｆｅ，Ｔｉ）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、Ｔｉ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。

[0052] 第２相がα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相である場合、第１相とＴｉ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Ｔｉ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Ｔｉ含有量が第１相のＴｉ含有量の２倍以上であるか、或いは第２相のＴｉ含有量が２原子％以上で第１相のＴｉ含有量よりも多いか、或いは第２相のＴｉ含有量が第１相のＴｉ含有量の２倍以上で２原子％以上でもあることが望ましい。

[0053] 第１相や第２相を併せて、ＦｅとＴｉ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Ｔｉの総量に対するＴｉ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。

[0054] 第１相及び第２相を併せたＴｉ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Ｔｉ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Ｔｉの含有量は、０．０５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、０．１原子％以上２５原子％以下である。

[0055] 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，Ｔｉ）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，Ｔｉ）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低下させないで、特に高い磁化を実現させるためには、α－（Ｆｅ，Ｔｉ）相の体積の総和を７５体積％以上とするのが望ましい。

[0056] 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。

[0057] ＜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、まず、第２相中のＦｅとＴｉの総和に対する第２相のＴｉ含有量が、第１相中のＦｅとＴｉの総和に対する第１相よりもＴｉ含有量が多く、しかも、好ましくはこのＴｉ含有量が第２相中のＦｅとＴｉ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α－（Ｆｅ，Ｔｉ）相がある。

[0058] 第１相も、第１相中のＦｅとＴｉの総和に対してＴｉ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Ｔｉ含有量が多くなると、２Ｔに近い飽和磁化を発揮できなくなる。従って、Ｔｉ含有量が５原子％よりも少ない第１相とＴｉ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。

[0059] 続いて好ましい第２相としては、Ｔｉ－フェライト相とウスタイト相が挙げられる。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相の間にあれば、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μｍ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Ｔｉの総和に対する第１相のＴｉ含有量と、第２相中のＦｅとＴｉの総和に対する第２相のＴｉ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Ｔｉ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に含まれる。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，Ｔｉ）相であっても、同様な保磁力低減の効果がある。

[0060] 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$Sm_2Fe_{17}N_3$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。

[0061] 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、Ｔｉ－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して、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。

[0062] 一方、非磁性のTiO_2相が第２相中に存在すると、特に電気抵抗が向上するので好ましい。第１相間に存在していても、Ｔｉ－フェライト相のような

強磁性結合が生じて磁気特性に直接的な効果をもたらさないが、これらの強磁性結合をした粉体の表面を覆うようにTiO_2が存在すると、電気抵抗や耐酸化性が向上するだけでなく、場合によっては保磁力を低減させる効果をもたらすこともある。

[0063] 本発明の磁性材料において、第２相がＴｉ－フェライト相、ウスタイト相、またはTiO_2相の何れか１種、或いはそれらの混合相である場合、その混合酸化物相の体積分率は、磁性材料全体の９５体積％以下とするのが好ましく、より好ましくは７５体積％以下、さらに好ましくは５０体積％以下とする。例えばＴｉ－フェライト相は強磁性とはいえα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相よりも磁化が低く、また、ウスタイト相も反強磁性といえども弱磁性的で、ある程度磁化は存在するがＴｉ－フェライト相よりも磁化が低い。そしてTiO_2相は非磁性である。そのため、上記酸化物相のどのような組み合わせも、磁性材料全体の９５体積％を超えると本発明の磁性材料の磁化が極めて低くなるので、それを回避するうえでは、磁性材料全体の９５体積％以下とするのが好ましい。ウスタイト相やTiO_2相が主体の場合には、これら３種の酸化物相の含有量は７５体積％を超えると磁化が低くなるので、それを回避するうえでは、磁性材料全体の７５体積％以下とするのが好ましく、TiO_2相が主体の場合には、５０体積％を超えたところで磁化の高い本発明の磁性材料の特徴が失われるので、それを回避するうえでは、磁性材料全体の５０体積％以下とするのが好ましい。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、上記酸化物相を２５体積％以下とするのが好ましい。

[0064] 逆にTiO_2相などが存在すると電気抵抗率が上昇するため、積極的にTiO_2相などを含有させる場合は、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ずにTiO_2などを存在させる場合で、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、例えば酸化物相がTiO_2の場合でも、Ｔｉ－フェライトとウスタイトの混合物の場合でも、上記好

ましい体積分率の範囲などは同様である。

[0065] 以上のように、第２相の好ましい相として、第１相よりもＴｉ含有量が多いα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相、Ｔｉ－フェライト相、ウスタイト相、TiO_2相を例示したが、その中でTiO_2相以外の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７．２ＭＡ／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メジャーループ（７．２ＭＡ／ｍから、零磁場まで掃引したときの磁気曲線を１／４メジャーループと呼ぶ）の形状を観察すると、その１／４メジャーループ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、７．２ＭＡ／ｍから零磁場の範囲のメジャーループ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。

[0066] ＜組成分布＞

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Ｔｉ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Ｔｉ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、Ｔｉ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Ｔｉ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、Ｔｉ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Ｔｉ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Ｔｉ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、Ｔｉ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。

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。

[0067] また、α－（Ｆｅ，Ｔｉ）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，Ｔｉ）相の回折ピークは全般にＴｉ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（１１０）、（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、Ｔｉ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，Ｔｉ）相のＴｉ含有量を有効数字１桁で知ることもできる。

[0068] 本発明の特徴であるＴｉ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，Ｔｉ）相と他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。

[0069] ＜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、Ｔｉ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、Ｋなどのアルカリ金属が０．０００１原子％以上５原子％以下で含まれてもよい。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。

[0070] 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。Ｔｉ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、飽和磁化が低いだけでなく、チタン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、主にTiO_2を中心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、Ｔｉ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。

[0071] 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、Ｔｉ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。

[0072] さらに、Ｆｅ成分が６６．９５原子％以上９９．９原子％以下、Ｔｉ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。

[0073] 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、Ｔｉ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。

[0074] Ｔｉ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。

[0075] ＜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。

[0076] 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／$ｍ^{3}$）、結晶磁気異方性定数$Ｋ_{1}$（Ｊ／$ｍ^{3}$）、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（Ｏｅ）＝１／（４π）×１０^{3}（Ａ／ｍ）である。即ち、１０ｅは約８０Ａ／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（ｅｍｕ／ｇ）＝４π×ｄ／１０^{4}（Ｔ）、ここにｄ（Ｍｇ／$ｍ^{3}$＝ｇ／$ｃｍ^{3}$）は密度である。従って、２１８ｅｍｕ／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２．１６Ｔとなる。なお、本願明細書中では、特に断らない限り、保磁力と言えば、固有保磁力H_{cJ}のことを言うものとする。

[0077] 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（Ωｍ）であり、ここにいう「耐酸化性」とは各種酸化性雰囲気、例えば室温空気中などでの上記磁気特性の経時変化のことである。

[0078] 上記磁気特性と電気特性を合わせて「電磁気特性」とも言う。

[0079] 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０．３Ｔ或いは３０ｅｍｕ／ｇ以上の高さが望ましく、特に軟磁性材料に限ると１００ｅｍｕ／ｇ以上の高さが望ましく、電気抵抗率については１．５μΩｍ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。

[0080] 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。

[0081] 本発明の軟磁性材料は、１．５μΩｍ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。

１０μΩｍ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１０００μΩｍ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１．５μΩｍ以上１０００μΩｍ以下である。

[0082] ＜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。α－（Ｆｅ，Ｔｉ）相やＴｉ富化相は一見連続相として観察される場合があるが、多くの異相界面や結晶粒界を含み、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（例えば図１を参照。上部が第１相、下部がＴｉ富化相。第１相中の結晶境界が大きく湾曲した曲線群で観察される）、骸晶（例えば図２を参照。画面中央の黒い色のＴｉ富化相において、内部が窪んだ、四角い渦巻き状の組織が観測される。この組織から相分離したと思われる白い色の第１相がこの組織に結合しているのが見られ、さらにその第１相からまた別の微細なＴｉ富化相が相分離しているなど複雑な不均化反応の過程で形成された構造が見られる）などが含まれており、場所によりＴｉ含有量に大きな差が見られる。本発明では、異相界面、多結晶粒界だけでなく、上記の様々な晶癖、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。

[0083] 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，Ｔｉ）相である場合には、チタン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，Ｔｉ）相である、第１相及び第２相は、水晶などの宝石、黄鉄鉱、霰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Ｔｉ含有量を有した多様な相やナノ結晶が含まれている。

[0084] 結晶粒界や連晶に見える組織も、Ｔｉ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。

[0085] ＜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，Ｔｉ）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。

（３）について、特にｂｃｃ相のＴｉ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Ｔｉ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。

還元時に粒成長や、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、粒子同士が分離してしまうような相分離が生じている場合に、本発明の磁性材料の保磁力を軟磁性領域に持っていくためには、その後に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。

[0086] 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。

[0087] 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。

[0088] ＜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、１０μｍ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１０μｍ以下である場合、磁性材料全体の平均結晶粒径は１０μｍ以下である。

[0089] 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１０μｍ以下であることが好ましく、１μｍ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、５００ｎｍ以下であることがさらに好ましく、２００ｎｍ以下であれば、Ｔｉ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、１０μｍ以下、好ましくは５００ｎｍ以下、さらに好ましくは２００ｎｍ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。

[0090] また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。上述でも触

れたが、もし１ｎｍ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１ｎｍ以上の結晶粒と十分に交換相互作用で連結させることが求められる。

[0091] 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。

[0092] 本発明の半硬磁性材料の場合は、以上とは逆に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。

[0093] ＜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、ナイタ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Ｊｅｆｆｒｙ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、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１０μｍの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１ｎｍ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わらない結晶粒径の測定が必要な場合がある。即ち、Ｔｉ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Ｔｉ含有量の変調幅を結晶粒径とする。この結晶粒径はＴＥＭ－ＥＤＸ解析などで決定する場合が多いが、その大きさは、次の項で記載する結晶子サイズとほぼ対応している場合が多い。

＜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Ｔｉ含有量に組成幅が生じる。Ｔｉ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Ｔｉ含有量が１原子％までの場合、（２００）の回折線のずれが約０．０７°程度（Ｃｏ－Ｋα線）であるので、１ｎｍ以上１００ｎｍ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、$K\alpha_2$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。

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、Ｔｉ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。

[0094] ＜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。Ｔｉを含む合金は、酸化により表面に酸化チタン（主にTiO_2）の不働態膜を形成するため、耐酸化性が極めて優れるだけでなく、保磁力の低減、電気抵抗率の向上などの効果がある。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、還元性雰囲気でなく、不活性ガス雰囲気などでの固化処理なども有効である。

[0095] ＜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の平均粉体粒径は１０ｎｍ以上１０μｍ以下の範囲にあるのが好ましい。１０ｎｍ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ことがある。

また１０μｍを超える平均粉体粒径では、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。さらに好ましい平均粉体粒径は１０ｎｍ以上１μｍ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。

[0096] ＜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５００ｎｍを下回る粉体、１ｍｍ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≦２）の測定法又は測定装置を併用し、合計ｎ回の測定（Ｎ≦ｎ）を行った場合、それらの数値R_nは、Ｒ／２≦R_n≦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を持って平均粉体粒径を決定する。

[0097] 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５００ｎｍ以上１ｍｍ以下である場合、レーザー回折式粒度分布計を優先し、（２）５００ｎｍ未満又は１ｍｍを超える場合は、顕微鏡法を優先する。（３）５００ｎｍ以上１ｍｍ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、５００ｎｍ直上、１ｍｍ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５００ｎｍ及び１ｍｍ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。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。

[0098] なお、例えばＴｉ含有量が１０原子％以下のチタンフェライトナノ粉体を１０００℃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。

[0099] ＜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。

[0100] ＜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、Ｔｉ

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。

[0101] 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。

[0102] 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。

[0103] ＜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。

さらに、本発明の磁性材料の一つの特徴は、電気抵抗率が大きいことである。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。その上、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TiO_2、ウスタイト、マグネタイト、Ｔｉ－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Ｔｉを多く含む酸化物層）及び／又は金属層（即ち、Ｔｉ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、TiO_2、ウスタイト、Ｔｉ－フェライトのうち少なくとも１種が挙げられる。

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、即ちチタ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。

[0104] 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。

[0105] 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／塑性加工を施すことが可能である。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。

[0106] ＜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）チタ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。

[0107] （１）チタ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チタ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。

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に開示されているが（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、塩化チタン及び塩化鉄）を１００℃以下の溶液中で反応させて、強磁性で結晶性のチタ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「チタンフェライトナノ粉体製造工程」（或いは「チタンフェライトナノ粉体製造法」）と呼ぶ。

以下に、スピネル構造を有した「チタ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。

[0108] 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、機械的撹拌を行いながら、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、チタンフェライトナノ粒子を反応場中に生成させる。その後、溶液とチタンフェライトナノ粉体を分離し、乾燥して平均粉体粒径１ｎｍ以上１０００ｎｍ（１μｍ）未満のチタン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チタン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。

[0109] 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、塩化鉄溶液や塩化チタン溶液等）、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チタン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。

[0110] 反応液は、塩化鉄若しくは塩化チタンなどの塩化物、硝酸鉄などの硝酸塩、或いは、Ｆｅ成分及び／又はＴｉ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。但し、反応液の中には、鉄イオンとチタ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。反応液中のＴｉイオンの価数としては、二価、三価或いは四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、四価が反応の均質性の点で特に優れる。

[0111] 塩化チタン水溶液は、予め水溶液とした市販品を使用してもよいが、任意の濃度の水溶液を得るために原液から調製する際は、水に溶けるときに爆発的に反応する危険があるので、氷冷などで溶液を冷却しながら混合する方法が推奨される。また、大気に触れると塩化水素を発煙するので、酸素濃度抑えたグローブボックス中で取り扱う方が望ましい。さらに、水溶液は塩酸酸性にしておくと、水酸化チタンやオキシ塩化物等が沈殿せず、透明な水溶液が得られる。

[0112] 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。

[0113] 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撹拌することによって、チタ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。

[0114] 典型的なチタ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チタンフェライトナノ粒子の形成が進む。チタ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Ti^{4+}イオン（或いは、Ｔｉ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、チタンフェライトナノ粒子に成長

する。

[0115] この反応機構のなかで、Fe^{2+}とTi^{4+}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。Ti^{4+}は特別な場合を除いて反応初期から四価の状態であり、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、或いは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。

[0116] 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。チタンフェライトナノ粉体を製造する場合であれば、Ｆｅ成分とＴｉ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、反応液を滴下してチタ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、Ｔｉ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、チタンフェライトナノ粒子を製造する段階で、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、次々にチタ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（反応場や反応液のｐＨなどの条件によっては黄色、黄緑色になる期間が前段にある）が、このグリーンラスト中にＴｉ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Ｔｉ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Ｔｉが取り込まれていく。

[0117] 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、撹拌と反応温度が挙げられる。

[0118] チタ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、単に撹拌バネや回転ドラムで撹拌したり、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。

[0119] 反応温度としては、一般に、本発明で用いるチタ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。

[0120] 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チタ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チタンフェライトナノ粉体が形成できる限り、本発明の磁性材料に属する。

[0121] 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。

[0122] 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チタンフェライトナノ粉体製造法を適用する場合（特にチタ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、Ｔｉ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被覆層中に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Fe^{2+}／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、チタンフェライトナノ粒子の表面をＥＰＭＡで分析し、ＦｅＬ$_{\alpha}$－ＦｅＬ$_{\beta}$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チタンフェライトナノ粒子中のFe^{2+}イオン量が同定できる。

[0123] このとき、ＥＰＭＡの測定条件は、加速電圧７ｋＶ、測定径５０μｍ、ビーム電流３０ｎＡ、測定時間１秒／ステップである。

[0124] チタンフェライトナノ粉体の代表的な不純物相としては、チタノヘマタイトなどの酸化物、ゲーサイト、アカゲナイト、レピドクロサイト、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、チタノヘマタイト相を含む場合、これらは還元後にα－（Ｆｅ，Ｔｉ）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、チタノヘマタイト相は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な不適切な粒成長を助長することがあり、Ｆｅ成分、Ｔｉ成分、酸素以外の不純物も多いため、この量はチタ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Ｔｉ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、チタノヘマタイトを中心とするチタンフェライトナノ粉体以外の相のＴｉ比がチタンフェライトナノ粉体より大きくなり、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などの凝集具合（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、Ｔｉを取り込みやすいフェリヒドライト相、Ｔｉ－フェライト相の全磁性材料に対する含有量を、上述のＴｉ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、フェ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。

[0125] 本発明の原料となるチタンフェライトナノ粉体の平均粉体粒径は、１ｎｍ以上１μｍ（１０００ｎｍ）未満であることが好ましい。さらに好ましくは、１ｎｍ以上１００ｎｍ以下である。１ｎｍ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。１００ｎｍ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、１００ｎｍ以下が好ましい。また、１μｍ以上では、α－Ｆｅ相が分離してしまい、この相の中にＴｉ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、１μｍ未満が好ましい。

[0126] 本発明で使用されるチタンフェライトナノ粉体は、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、空気中で乾燥させたりする。空気中での熱風乾燥や、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、さらに精製水中にチタ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。

[0127] （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チタ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。

[0128] 気相中で還元する方法が最も好ましく、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、連続式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Ｔｉ酸化物を一旦塩化物としてからＭｇで還元する方法もある。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。

[0129] 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。

[0130] 但し、従来、Ｔｉ－フェライトを水素ガスで還元した場合には、α－ＦｅとＴｉO_2に分解すると考えられており（例えば、Ｔ．Ｔｓｕｃｈｉｙａ，Ｎ．Ｙａｓｕｄａ，Ｓ．Ｓａｓａｋｉ，Ｎ．Ｏｋｉｎａｋａ ａｎｄ Ｔ．Ａｋｉｙａｍａ，Ｉｎｔ．Ｊ．ｏｆ Ｈｙｄｒｏｇｅｎ Ｅｎｅｒｇｙ，３８（２０１３） ｐｐ．６６８１－６６８６（以後、非特許文献５と称する。）を参照のこと）、Ｔｉ－フェライトを水素ガスで還元したときα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相が生成することを開示した先行技術文献は、本出願人が調べた限りにおいて、知らない。

[0131] また、熱力学的に見ても、エリンガ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、Ｔｉ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℃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のH_2／H_2O比はほぼ１になるのに対して、TiO_2では10^6～10^7程度となり、H_2ガスがフローされているとは言え、Ｔｉ酸化物は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Ｔｉ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ＴｉO_2になると通常考えるはずである。

よって、Ｔｉ－フェライトを水素ガスで還元した場合に、Ｔｉ－フェライト中の主なＴｉイオンであるTi^{4+}イオンがＴｉ金属の価数まで還元される事実は、今までのところ公知ではなく、今回、本発明者が初めて見出したものと考えている。その理由に関して、現時点では、以下のように考えている。

[0132] 本発明のＴｉ－フェライトは１ｎｍ以上１０００ｎｍ（１μｍ）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Ｔｉが原子状に分散されており、しかもＴｉとＦｅの親和性が高いために、水素ガス気流下でα－（Ｆｅ，Ｔｉ）として合金化される。ナノ領域の粉体の反応性は高く、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Ｃなどの存在下でしか実質上還元できなかったＴｉ酸化物であるが、本発明の方法によれば、一部のＴｉ成分が、第１相、又は第１相及び第２相のα－（Ｆｅ、Ｔｉ）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。

[0133] また、Ｆｅ－Ｔｉの平衡状態図では温度が高くなるほど、α－（Ｆｅ、Ｔｉ）相中のＴｉの固溶限が大きくなるが、本発明の製造法においては、必ずしも還元温度が高いほどα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相中の平均のＴｉ含有量が高くなるとは言えない。本発明の実施例１～１１の例では、還元温度が４５０℃以上５５０℃以下の範囲では一旦α－（Ｆｅ、Ｔｉ）相中のＴｉ含有量が高くなるが、それを超えて８００℃に至るまではＴｉ含有量が逆に低下し、そ

の後再び還元温度の上昇に伴ってＴｉ含有量が増加する。これらの挙動は、チタンフェライトナノ粉体全体のＴｉ含有量や昇降温条件の設定、共存する第２相や副相の種類などによって異なる。また、以上の特異な現象は、合金全体を一旦溶製する通常の金属系磁性材料製造技術とは異なり、チタンフェライトナノ粉体を還元して粒成長させ、続いて好ましくは粉末焼結させる工程を有した、ビルトアップ型と称する本発明の製造法の一つの特徴でもある。

[0134] 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が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。

[0135] 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、Ｔｉ含有量や還元時間にもよるが、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。還元に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。チタンフェライトナノ粉体に残存するＣｌ（塩素）などの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、Ｔｉ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。

[0136] 本発明の還元反応前後の、Ｏ成分が主にH_2Oとなって蒸散することによる重量減少は、Ｔｉ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％から８０質量％の間である。

[0137] 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。

[0138] 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。

[0139] 本発明の軟磁性材料の製造法として、チタンフェライトを水素ガスで還元する方法を選んだ場合、Ｔｉの含有量によるが、概ね還元温度が４００℃以上１２９０℃以下の温度範囲を選ぶのがよい。

[0140] 但し、１０７８℃以上１２９０℃以下で還元を行う際は、Ｔｉ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。通常Ｔｉ含有量が、０．０

１原子％以上３３原子％以下の領域であれば、４００℃以上１２９０℃以下の温度範囲の中で自由に選んで、還元処理を施すことができる。Ｔｉ含有量が３３原子％を超えて５０原子％までの場合、４００℃以上１０７８℃以下の温度を選んで還元処理を行うと、材料の融解を避けることができるのでより好ましい。総じて、４００℃以上の温度では、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のを回避できるので好ましい。

[0141] 本発明の軟磁性材料に関する製造方法では、好ましい還元温度の範囲は、４００℃以上１２９０℃以下であり、さらに好ましい還元温度の範囲は、８００℃以上１２００℃以下である。Ｔｉが金属まで還元される際に、融点直下での還元反応による組織の粗大化や、セラミック容器などのリアクターとの反応や、低温による還元反応速度の低下に起因する生産性の減少を回避できるからである。

[0142] 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。

[0143] 本発明の半硬磁性材料の製造法として、チタンフェライトを水素ガスで還元する方法を選んだ場合、Ｔｉの含有量にもよるが、概ね４００℃以上１２９０℃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ためである。逆に１２９０℃を超えると、融解が始まるので、本発明のナノ結晶の特徴が阻害され、保磁力が適正に制御されないためである。さらに好ましい還元温度の範囲は、概ね４５０℃以上８５０℃以下であり、特に好ましい範囲は概ね５００℃以上７００℃以下である。

[0144] 以上より、本発明の軟磁性又は半硬磁性の磁性材料を、チタンフェライトを水素ガスで還元する方法によって製造する場合、還元温度の範囲は４００℃以上１２９０℃以下とするのが好ましい。

[0145] 本発明の磁性材料はＴｉ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マイトの中間体（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Ｔｉ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。これに対し、例えば、Ｔｉが６原子％含まれるだけでも、６００℃で１時間の還元条件としないと、Ｔｉ－フェライト相は無くならず、ＸＲＤ上でα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相のみとはならない。

[0146] 本発明の磁性材料では、Ｔｉ－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Ｔｉを含有したままナノ微細組織は極端に粗大化せず、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。

[0147] 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相と第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Ｔｉ含有量や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。

[0148] 還元が進んでチタンフェ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、もともとのチタンフェライトナノ粒子のＴｉ含有量に起因して、生成する結晶相の第１相と第２相の結晶構造やＴｉ含有量が多様に変化する。４００℃以上１２９０℃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Ｔｉ含有量は多くなり、逆に１２９０℃以上１５３８℃以下の温度範囲では、融解さえしなければ、第１相のＴｉ含有量は、４００℃以上１２９０℃以下の温度範囲における第１相のＴｉ含有量よりも小さくなる傾向がある。

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

変化する。

[0149] 還元反応初期、例えばＴｉ含有量が３３原子％で平均粉体粒径が１００ｎｍ以下であるＴｉ－フェライトナノ粉体が水素気流中、６５０℃以下で１時間還元された場合、まずＴｉ－フェライトの中にα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相と数ｎｍのＴｉ富化相が現れ始める。この相は魚卵のようにα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相粒子間に密集して存在するので、この相をスポーン相（ｓｐａｗｎ相）と呼ぶ。この相に対応するＸＲＤのピークは検出されず、アモルファス化した相或いは格子がかなり崩れた相であるとしているが、ＥＤＸによりＴｉがα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相より有意差で富化されていることが確認できる（例えば、原料のチタンフェライトナノ粉体のＴｉ含有量が３３原子％のとき、約８原子％のＴｉで富化されている）。これは、チタンフェライトナノ粉体のＴｉ含有量よって、その相がα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相に還元される際、α－（Ｆｅ，Ｔｉ）相中にＴｉが固溶し切れなくなったため、Ｔｉ富化相として析出したと考えられる。この状態で還元が終了した場合、本発明の磁性材料の第２相は、Ｔｉ－フェライト及びこのスポーン相である。スポーン相が存在する領域では、粉体の状態で保磁力が高く、本発明の半硬磁性材料として好適に用いられる。焼結などを施して固形磁性材料とした場合はこの限りではない。

[0150] 還元された磁性材料粉体は、還元温度が上がり、還元反応が進むとこのスポーン相は消失し、金属相が粒成長して、Ｔｉが含有された様々な組成のα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相が見られるようになる。例えば、水素気流中、還元温度１０００℃、１時間の条件で還元した場合、α－（Ｆｅ，Ｔｉ）相は数μｍ以上に粒成長するが、降温するに従い、α－（Ｆｅ，Ｔｉ）相に固溶し切れなくなったＴｉ富化相が不均化反応により次々と相分離し、第２相となって析出する。これらの過程で、その粒成長したα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相中に結晶境界が数多く発生していることがＳＥＭやＴＥＭで観測でき、２００ｎｍを下回る結晶粒径を有する微結晶の集合体となっていることを確認している。それぞれの領域をＳＥＭ－ＥＤＸ法で観察すると、Ｔｉの含有量に分布があ

り、Ｔｉ含有量が６原子％のチタンフェライトナノ粉体を水素ガス気流中１０００℃で還元した場合の一例を示すと、僅か８μｍ×５μｍの視野の中でα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相は０．３～７原子％までの広いＴｉ組成分布を有している。このα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相内でのＴｉ組成分布は同じ結晶構造を有している相同志の一種の不均化反応により生じており、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、以上の還元工程中に生じる様々なＴｉ含有量が異なるナノスケールのα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相が、強磁性結合によって一体化することにより、本発明の磁性材料として典型的な軟磁性材料が形成されると理解している。

[0151] ところで、Ｆｅ－Ｔｉの平衡状態図に従えば、１２９０℃付近では、Ｔｉはα－Ｆｅ相中に１０原子％近くまで固溶できるが、常温では、Ｔｉはα－Ｆｅ相に殆ど固溶しない。本発明の磁性材料のα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相におけるＴｉ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Ｔｉはα－Ｆｅ相中に共存することができない。逆に、もし仮に１２９０℃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Ｔｉ含有量が１０原子％付近のα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相が存在していたとしても、その相から、不均化反応によって多様なＴｉ含有量を有したα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相が相分離していくことはない。従って、何れの上記極限での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。即ち、上記両極限に近くない（超徐冷や超急冷ではない）降温速度を適宜選ぶことによって、本発明の軟磁性材料の微細構造が制御される。

しかし、本発明の磁性材料は、バルクの既存材料とは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、平衡状態図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Ｔｉ含有量によって最適な条件は異なるが、通常、０．１℃／ｍｉｎから５０００℃／ｍｉｎの間で適宜選択することが望ましい。

[0152] 特に、本発明の軟磁性材料を製造する場合、Ｔｉ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の間の速度で行うと保磁力の低い軟磁性材料を調整できるので好ましい。

[0153] 本発明の磁性材料は第２相としてTiO_2を含むことがあるが、この相が粒界や粉体粒子表面に存在することにより、強固な酸素遮断効果を及ぼし、本発明の磁性材料の耐酸化性向上に大きく寄与する。特に本発明の半硬磁性材料においては、耐酸化の効果を顕著にするだけでなく、保磁力の向上に対しても効果を発揮する。

[0154] なお、本発明において、８００℃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、原料がチタン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，Ｔｉ）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、Ｔｉ－フェライト相などのＴｉを含む酸化物相では、Ｔｉ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も支持される。

[0155] （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、主に還元後のナノ金属粒子の表面を酸化してウスタイト、マグネタイト、Ｔｉ－フェライト、TiO_2などとして不働態化することにより、内部の磁性材料本体の急激な酸化を抑制することである。本発明の製造方法によると、還元工程までで、第１相、又は、第１相及び第２相中にＴｉが金属成分として含まれる。本発明の磁性材料は、このＴｉ成分が徐酸化工程により合金表面に析出して不動態膜となるが、Ｔｉ成分を含まないＦｅ磁性材料に比べて格段の耐酸化性を備えることになる。徐酸化は、例えば常温付近～５００℃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を含む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。

[0156] 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。

[0157] 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。

[0158] さらに、Ｔｉ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。

[0159] 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。

[0160] （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。

[0161] 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を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

をすることにより焼結する方法を常圧焼結という。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。

[0162] 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。１２９０℃を超える温度では材料が融解する恐れがあるので、一般的に最も好ましい成形温度の範囲は５０℃以上１２９０℃以下である。

[0163] 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。

[0164] 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０．００１ＧＰａ以上２ＧＰａ以下、さらに好ましくは０．０１ＧＰａ以上１ＧＰａ以下である。

[0165] 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２ＧＰａ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。

[0166] 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、粗粉砕、微粉砕または分級をすることもできる。

[0167] 粗粉砕は、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。

[0168] さらに、粗粉砕の後、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。粗粉砕、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。

[0169] 微粉砕は、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μｍに粉砕する必要がある場合に実施する。

[0170] 微粉砕の方法としては上記粗粉際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砕装置及びそれらの組合せなどが用いられる。

[0171] 本発明の固形磁性材料の製造方法の典型例としては、（１）の工程によりチタ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チタ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、０．５ｍｍ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。

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成形などを行ったりすることにより成形する。

[0172] 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５μｍ以上１００００μｍ、幅５ｍｍ以上５０００ｍｍ以下、長さは０．００５ｍｍ以上１０００ｍｍ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。

[0173] （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。

[0174] 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。

例えば、（１）のチタン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。

[0175] 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１２９０℃、場合によっては、液体窒素温度～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とほぼ同様であり、また公知の装置を組み合わせて実施することが可能である。

[0176] 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。

実施例

[0177] （ｉ） 飽和磁化、保磁力及び透磁率

磁性粉体の場合、ポリプロプ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－７．２ＭＡ／ｍ以上７．２ＭＡ／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、７．２ＭＡ／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メジャーループ上の変曲点」が「無」いと判断した。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。

[0178] 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。

[0179] （ｉｉ） 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、

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

[0180] （ＩＩＩ） 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。

[0181] （ＩＶ） Ｆｅ含有量、Ｔｉ含有量、酸素含有量、α－（Ｆｅ，Ｔｉ）相体積分率

粉体やバルクの磁性材料におけるＦｅ及びＴｉ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Ｔｉ含有量は、ＦＥ－ＳＥＭ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，Ｔｉ）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，Ｔｉ）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，Ｔｉ）相体積分率の値の妥当性を確認した。

[0182] 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。

[0183] （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。

[0184] 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５００ｎｍ以上１ｍｍ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。

[0185] （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、Ｔｉ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。Ｔｉ含有量の測定点数は６５５３６点とした。

（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。

[0186] ［実施例１及び比較例１］

$TiCl_4$水溶液（塩化チタン水溶液）と$FeCl_2 \cdot 4H_2O$（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５０．３ｍＭに調製した$TiCl_4$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、大気中にて激しく撹拌しながら、６６０ｍＭの水酸化カリウム水溶液（ｐＨ調整液）を滴下して、系のｐＨを２．２６以上１２．８０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１６８ｍＭの$FeCl_2$と$TiCl_4$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分間撹拌操作を続けた。その後、遠心分離により固形成分を沈殿させ、精製水に再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９．１３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。

[0187] 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２０ｎｍの$(Fe_{0.951}Ti_{0.049})_{43}O_{57}$組成を有したＴｉ－フェライトナノ粉体を得た。このナノ粉体のＳＥＭ像を図３に示した。また、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Ｔｉ－フェライト相（チタノマグネタイト相）が主な相であり、不純物相としてフェリヒドライト相が含有されていることがわかった。従って、この粉体にはα－（Ｆｅ，Ｔｉ）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。

[0188] このＴｉ－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１１００℃までは２℃／ｍｉｎで昇温した後、１１００℃で１時間還元処理を行った。この後４００℃までは９５℃／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、チタンと鉄の含有量比が、$Fe_{94.2}Ti_{5.8}$組成の磁性材料を得た。このときのＴｉ、Ｆｅ、Ｏ、Ｋを含む磁性材料全体に対するＯ含有量は２．６原子％であり、Ｋ含有量は０であった。また、このＦｅ－Ｔｉ磁性材料の平均粉体粒径は３０μｍ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。

[0189] 得られた磁性材料をＸ線回折法で観測した結果、α－（Ｆｅ，Ｔｉ）相のみが明確に認められたことにより、ｂｃｃ相であるα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相が主成分であることが確認された。

[0190] さらに、この磁性材料をＦＥ－ＳＥＭ／ＥＤＸ法で観察した結果、図４に示したように、本磁性材料の各相におけるＴｉの含有量（図の数値は、各相におけるＴｉ含有量で、各相のＴｉとＦｅの総和に対するＴｉの原子比の値を百分率で表したものである）は、０．７原子％以上１５．９原子％以下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４には、一つの相と見られる領域（即ち、α－（Ｆｅ，Ｔｉ）相の領域）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の間の領域での組成を、Ｔｉの含有量に関して平均化した測定結果であるが、その

分布も０．８原子％から２．４原子％と、場所により大きく異なり、Ｔｉ含有量が２原子％以上の結晶相が存在していることがわかった。この磁性材料全体の平均結晶粒径は、２００ｎｍ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。

[0191] Ｘ線回折の上記結果（即ち、観測した磁性材料について、ｂｃｃ相であるα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相のみが明確に観測されたこと）と、ＦＥ－ＳＥＭの上記結果（即ち、観測した磁性材料が０．７原子％から１．９原子％のＴｉ含有量を有する結晶相の他に２原子％以上の２．０原子％から１５．９原子％の高Ｔｉ含有量を有する結晶相を有していること）とを併せると、観測した磁性材料には、α－（Ｆｅ，Ｔｉ）相と、その相よりもＴｉ含有量の多いα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相が形成されていることがわかった。これを前述した第１相と第２相の定義に当て嵌めると、前者の相が第１相に相当し、後者が第２相に相当する。

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９７体積％と見積もられた。なお、上記のように第２相を決定することにより、ＳＥＭ像から第１相及び第２相の結晶粒径を決めることができ、画像解析の結果、それらの値はそれぞれ２００ｎｍ及び４００ｎｍであった。

[0192] 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、ＣｏＫα線で測定した時、Ｔｉ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、０．１３８°低角側にあり、しかも半値幅が０．２６°あった。

[0193] また、材料全体のマクロな特徴を捉える点で優れていると考えられているＸＲＤを用いることによっても本実施例の磁性材料のＴｉ含有量を測定した。その結果、α－Ｆｅ相にＴｉが固溶した場合、その回折線のピーク位置は低角側にシフトすることが知られていることも踏まえ、α－（Ｆｅ，Ｔｉ）相の（１１０）の回折線のピーク位置とその線幅及び文献値に基づき、Ｔｉ

含有量は８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Ｔｉ含有量は、２原子％以上の約３原子％であることが確認できた。

[0194] さらに、TiO_2の存在は、ＸＲＤでは明確に示されなかったが、ＦＥ－ＳＥＭ／ＥＤＸの観察により、僅かながら粒子状で存在することが確認された。この量はＯ含有量などから、約０．１体積％であると見積もられた。

この磁性材料の飽和磁化は、２０２．８ｅｍｕ／ｇ、保磁力は６８０Ａ／ｍであり、４分の１メジャーループ上に変曲点はなかった。

従って、実施例１の磁性材料は保磁力が８００Ａ／ｍ以下なので、本実施例の磁性材料が軟磁性材料であることも確認された。

本実施例の相、組成、粒径及び磁気特性の測定結果については表１に纏めて示した。

[0195] ［実施例２］

比較例１の平均粉体粒径が２０ｎｍの$(Fe_{0.951}Ti_{0.049})_{43}O_{57}$組成を有したＴｉ－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６００℃までは２℃／ｍｉｎで昇温した後、６００℃で１時間還元処理を行った。この後４００℃までは４５℃／ｍｉｎで降温し、４００℃～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、チタンと鉄の含有量比が、$Fe_{94.4}Ti_{5.6}$組成の磁性材料を得た。このときのＴｉ、Ｆｅ、Ｏ、Ｋを含む全体の磁性材料に対するＯの含有量は６．０原子％であり、Ｋの含有量は０．２原子％であった。また、このＦｅ－Ｔｉ磁性材料の平均粉体粒径は５０ｎｍ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２とした。

[0196] 得られた磁性材料をＸ線回折で測定することにより、α－（Ｆｅ，Ｔｉ）相のみが明確に認められ、その結果、ｂｃｃ相であるα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相が主成分であり、第１相の存在ることが確認された。また、Ｘ線回折で観察された上記α－（Ｆｅ，Ｔｉ）相の（１１０）の回折線のピーク位置は、Ｃ

ｏＫα線で測定した時、実施例１で作製したα－Ｆｅ相に比べ、０．０８５°低角側にあり、しかも半値幅が０．２１°あった。

[0197] ＦＥ－ＳＥＭを用いて観察することにより、図５に示したように、本軟磁性材料には、１０ｎｍ以上５００ｎｍ以下のα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相と数ｎｍのスポーン相が存在しており、各相におけるＴｉの含有量は、それぞれ１．９原子％から５．４原子％、５．９原子％から８．１原子％の範囲にあった。従って、スポーン相はα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相よりＴｉが富化されていることがわかった。

[0198] また、ＸＲＤを用いることによって、実施例１と同様なやり方で、本実施例の磁性材料を測定した。その結果、そのＴｉ含有量はほぼ５原子％以下と見積もることができ、α－（Ｆｅ，Ｔｉ）相の（１１０）の回折線と判断できるピーク位置でのＴｉ含有量は約２原子％であることを確認した。

[0199] Ｘ線回折の上記結果（即ち、観測した磁性材料について、ｂｃｃ相であるα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相のみが明確に観測されたこと）と、ＦＥ－ＳＥＭの上記結果（即ち、観測した磁性材料が１．９原子％から５．４原子％のＴｉ含有量を有するα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相と５．９原子％から８．１原子％の２原子％以上のＴｉ含有量を有するスポーン相を有していること）、そしてＸＲＤの上記結果（そのα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相中に２原子％のＴｉ含有量を有するα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相も存在していること）とを併せると、観測した磁性材料には、α－（Ｆｅ，Ｔｉ）相とその相よりもＴｉ含有量の多いスポーン相が形成されていること、そして、このα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相中にもＴｉ含有量で区別されるα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相が形成されていることがわかった。これを前述した第１相と第２相の定義に当て嵌めると、１．９原子％のＴｉ含有量を有するα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相が第１相に相当し、５．９原子％から８．１原子％のＴｉ含有量を有するスポーン相と２．０原子％から５．４原子％のＴｉ含有量を有するα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相が第２相に相当する。

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９２体積％（スポーン相を除く）と見積もられる。また、スポーン相

を含まない第１相の平均結晶粒径は１００ｎｍ、スポーン相を含む第２相の平均結晶粒径は５０ｎｍであることを確認した。この場合、Ｔｉ含有量により、スポーン相以外の結晶粒の結晶粒径は大きく変化しないと仮定している。

[0200] さらに、TiO_2の存在は、ＸＲＤで明確に示されなかったが、Ｏ含有量などから、０．１体積％以上であると見積もられた。

この磁性材料の飽和磁化は、１９４．１ｅｍｕ／ｇ、保磁力は１２．４ｋＡ／ｍであり、４分の１メジャーループ上に変曲点はなかった。

従って、実施例２の磁性材料は保磁力が８００Ａ／ｍを超え４０ｋＡ／ｍ以下なので、半硬磁性材料であることが確認された。

本実施例の相、組成、粒径及び磁気特性の測定結果は表１に纏めて示した。

[0201] ［比較例２～４］

Ｔｉ成分（塩化チタン水溶液）を添加しないこと以外は実施例１又は２と同様な方法で、フェライトナノ粉体を作製した。

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又は２と同様な方法でＦｅ金属粉体を作製した。測定についても同様な方法で行った。

これら粒径及び磁気特性等の測定結果は表１に示した。

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に本比較例２～４の飽和磁化の変化率$\Delta\sigma_s$（％）を示した。

[0202] ［実施例３～１１］

還元温度を４５０～１２００℃の範囲で表１に示した温度とし、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]

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

測定についても、実施例１と同様な方法で行った。そして、本実施例の全てにおいて、観測した磁性材料には、α－（Ｆｅ，Ｔｉ）相（第１相）と、その相よりもＴｉ含有量の多い相（第２相）が形成されていることを確認した。なお、実施例３では、観測した磁性材料には、α－（Ｆｅ，Ｔｉ）相の第１相と、２原子％未満ではあるが、その相よりも２倍以上で１０^{5}倍以下のＴｉ含有量を含む第２相（具体的には、チタノマグネタイト相とウスタイト相）が形成されていること、また、実施例４では、観測した磁性材料には、α－（Ｆｅ，Ｔｉ）相の第１相と、２原子％未満ではあるが、その相よりも２倍以上で１０^{5}倍以下のＴｉ含有量を含む第２相（具体的には、チタノヘマタイト相とチタノマグネタイト相）が形成されていること、そして実施例８では、観測した磁性材料には、α－（Ｆｅ，Ｔｉ）相の第１相と、２原子％未満ではあるが、その相よりも２倍以上で１０^{5}倍以下のＴｉ含有量を含む第２相（具体的には、α－（Ｆｅ，Ｔｉ）相）が形成されていることを確認した。

これらの相、組成、粒径及び磁気特性の測定結果は表１に纏めて示した。

[0203] 図６は、比較例４（α－Ｆｅ粉体）、実施例２（６００℃還元）、実施例３（４５０℃還元）、実施例９（９００℃還元）、実施例１１（１２００℃還元）のＸＲＤ図である。この図の範囲内では、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９００℃以上では、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「Ｔｉ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Ｃｏ線源のＫα$_{2}$線による回折ピークである。実際の回折線の位置は、一般にＫα$_{2}$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Ｔｉ成分を含まない磁性材料との比較で、ｂｃｃ相内のＴｉ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Ｔｉ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、Ｋα$_2$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るとし、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。

[0204] 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Ｔｉ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、Ｔｉが含有することで低角シフトはなされている。

Ｔｉ、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４５０℃から７００℃で０．０４原子％以上１．４原子％以下、還元温度８００℃以上で０原子％（実施例８～１１）であった。ＴｉO_2相については全ての実施例で０．１～４体積％の領域にあった。

[0205] なお、図７には実施例１～１１の飽和磁化と保磁力の測定結果をまとめた。

また、表２には実施例１及び１１の飽和磁化の変化率Δσ$_s$（％）を示した。Δσ$_s$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。

[0206] ［実施例１２］

還元条件を５５０℃、４時間とする以外は実施例５と同様にして、Ｆｅ－Ｔｉ金属粉体を作製した。測定についても、実施例１と同様な方法で行った。５５０℃において１時間の還元時間では、ＸＲＤ上で消失していなかったチタノヘマタイト相やチタノマグネタイト相が４時間の還元時間では、還元

反応が進み消失した。また、ＳＥＭ観察の結果から、本実施例の磁性材料はα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相とスポーン相の混合相であることがわかった。また、本実施例において、観測した磁性材料には、α－（Ｆｅ，Ｔｉ）相（第１相）と、その相よりもＴｉ含有量の多い相（第２相）が形成されていることも確認した。

本実施例の相、組成、粒径及び磁気特性の測定結果は表１に纏めて示した。

[0207] ［実施例１３及び比較例５］

$TiCl_4$の原料を市販の四塩化チタン水溶液（Ｔｉモル濃度＝５．２４Ｍ）に変更し、$FeCl_2$の混合溶液との組成比を変える以外は実施例１と同様にして、平均粉体粒径２０ｎｍの$(Fe_{0.730}Ti_{0.270})_{43}O_{57}$のＴｉ－フェライトナノ粉体を作製した。ただし、反応系内のｐＨは、１．９４から１４．６４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１０．６５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。平均粉体粒径は、約２０ｎｍである。またＸ線回折法により解析した結果、立方晶のＴｉ－フェライト相（チタノマグネタイト相）が主な相であり、不純物相としてフェリヒドライト相が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α－（Ｆｅ，Ｔｉ）相は含まれておらず、これを比較例５の粉体とし、その粒径、磁気特性などを表３に示した。

[0208] このＴｉ－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１１００℃までは２℃／ｍｉｎで昇温したのち、１１００℃で１時間還元処理を行った。この後４００℃までは９５℃／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、チタンと鉄の含有量比が、$Fe_{69.1}Ti_{30.9}$組成である磁性材料を得た。このときのＴｉ、Ｆｅ、Ｏ、Ｋを含む全体の磁性材料に対するＯ含有量は２７原子％であり、Ｋ含有量は

０．９原子％であった。また、Ｆｅ－Ｔｉ磁性材料の平均粉体粒径は２μｍ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１３とした。

[0209] 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，Ｔｉ）相が主成分であることがわかった。さらに、僅かにTiO_2相（ルチル相）と、ラーベス相（Ｔｉ含有量２７から４０原子％程度）と、β－Ｔｉ相（Ｔｉ含有量７７原子％以上）（これらの相を纏めて、本実施例では、以下、「混合相」と称する。）の存在と、この混合相のＴｉ含有量がそのα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相のＴｉ含有量よりも多いことが確認された。そのため、これを前述の第１相と第２相の定義に当て嵌めると、前者のα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相が第１相で後者の混合相が第２相に相当する。

[0210] さらに、この磁性材料をＦＥ－ＳＥＭ／ＥＤＸ法で観察した結果が図９である。色が濃い黒っぽい結晶相は一般にＴｉ含有量が大きく、色が薄く白っぽい結晶相は一般にＴｉ含有量が小さい。このように色の濃さの違う結晶相が、不均化反応により相分離し、化学結合を保ったまま凝集体になっている部分が随所に見られる。本磁性材料の各相におけるＴｉの含有量は、２．７～９９．６原子％と大きく不均化して分布していた。なお、図９には、Ｔｉ含有量が少ないｂｃｃ相と見られる領域（即ち、α－（Ｆｅ，Ｔｉ）相の領域）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の間の領域の組成を、Ｔｉの含有量に関して平均化した測定結果であるが、その分布も２．７原子％から１９．２原子％と、場所により大きく異なっていることがわかった。この磁性材料全体の平均結晶粒径は、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。

[0211] 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、ＣｏＫα線で測定した時、比較例４のα－Ｆｅ粉体に比べ、０．１９８°低角側にあり、しかも半値幅が０．２１°あった。このＸ線回折の結果から

、ｂｃｃ相である第１相のＴｉ含有量は２０原子％近いことがわかった。従って、図９の測定範囲においては、第２相としてＴｉ含有量が第１相の２．７原子％の２倍以上という条件も満たす５．４原子％から１９．２原子％までのα－（Ｆｅ，Ｔｉ）が存在していると考えられ、上記混合相に加え、この相も本発明の磁性材料の第２相とすることができることがわかった。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６３体積％であることがわかった。なお、上記のように第２相を決定することにより、ＳＥＭ像から第１相及び第２相の結晶粒径を決めることができ、画像解析の結果、それらの値はそれぞれ８０ｎｍ及び１００ｎｍであった。

[0212] TiO_2相の存在量は、ＦＥ－ＳＥＭ／ＥＤＸの観察により、少なくとも２．２体積％以上であることもわかった。

この磁性材料の飽和磁化は、１２９．６ｅｍｕ／ｇ、保磁力は８Ａ／ｍであり、４分の１メジャーループ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。

本実施例の相、組成、粒径及び磁気特性の測定結果は表３に纏めて示した。

また、表２には実施例１３の飽和磁化の変化率$\Delta\sigma_s$（％）も示した。この表の結果から、本実施例の金属粉体の耐酸化性は、ｔ＝１２０において、良好であることがわかる。

[0213] ［実施例１４］

比較例５の平均粉体粒径２０ｎｍの$(Fe_{0.730}Ti_{0.270})_{43}O_{57}$組成を有したＴｉ－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６００℃までは２℃／ｍｉｎで昇温したのち、６００℃で１時間還元処理を行った。この後４００℃までは４５℃／ｍｉｎで降温し、４００℃から室温までは４０分をかけて放冷した。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、チタンと鉄の含有量比が、$Fe_{71.4}Ti_{28.6}$組成である磁性材料を得た。このときのＴｉ、Ｆｅ、Ｏ、Ｋを含め

た全体の磁性材料に対するＯ含有量は３２原子％であり、Ｋの含有量は４．２原子％であった。また、このＦｅ－Ｔｉ磁性材料の平均粉体粒径は３０ｎｍ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１４とした。

[0214] 得られた磁性材料をＸ線回折で測定することにより、ｂｃｃ相であるα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相が主成分であることがわかった。さらに、僅かにTiO_2相（ルチル相）と、ラーベス相（Ｔｉ含有量２７～４０原子％程度）と、β－Ｔｉ相（Ｔｉ含有量６９原子％以上）（これらの相を纏めて、本実施例では、以下、「混合相」と称する。）の存在と、この混合相のＴｉ含有量がそのα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相のＴｉ含有量よりも多いことが確認された。そのため、これを前述の第１相と第２相の定義に当て嵌めると、前者のα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相が第１相で後者の混合相が第２相に相当する。

[0215] また、ＦＥ－ＳＥＭを用いて観察することにより、図１０に示したように、本磁性材料には、１０ｎｍから２００ｎｍのα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相と数ｎｍのスポーン相が存在しており、各相におけるＴｉの含有量は、それぞれ１６．６原子％から２６．６原子％と１９．９原子％から３９．３原子％の範囲にあった。従って、平均的に、スポーン相はα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相よりＴｉが富化されていることがわかった。

[0216] 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、ＣｏＫα線で測定した時、実施例１との比較のために作製したα－Ｆｅ磁性粉体に比べ、０．１２７°低角側にあり、しかも半値幅が０．２３°あった。

α－（Ｆｅ，Ｔｉ）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、Ｔｉ含有量はほぼ０～２０原子％と見積もることができ、上記回折線のピーク位置でのＴｉ含有量は２原子％以上の約３原子％であることがわかった。従って、上記Ｘ線回折結果も踏まえると、このα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相には第２相も含まれることが明らかになった。

[0217] また、スポーン相の中に、他の第２相も含まれる。即ち、例えばスポーン

相を第２相といい、ＴｉＯ$_2$相を第２相というとき、これらは同じ相を指している可能性がある。

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５５体積％（スポーン相を除く）と見積もられた。また、全体の平均結晶粒径は３０ｎｍ、スポーン相を含まない第１相の平均結晶粒径は１００ｎｍ、スポーン相を含む第２相の平均結晶粒径は３０ｎｍである。

[0218] また、ＴｉＯ$_2$相の存在量は、ＦＥ－ＳＥＭ／ＥＤＸの観察などにより、少なくとも２体積％以上であることがわかった。

この磁性材料の飽和磁化は、１１５．５ｅｍｕ／ｇ、保磁力は２５．８ｋＡ／ｍであり、４分の１メジャーループ上に変曲点はなかった。

従って、実施例１４の磁性材料は保磁力が８００Ａ／ｍを超え４０ｋＡ／ｍ以下なので半硬磁性材料であることが確認された。

本実施例の相、組成、粒径及び磁気特性の測定結果は表３に纏めて示した。

[0219] ［実施例１５～２３］

還元温度を４５０～１２００℃の範囲で表３に示した温度とし、４００℃までの降温速度ｖ（℃／ｍｉｎ）は、還元温度をＴ（℃）とした場合、関係式（２）で示す速度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、本実施例の全てにおいて、観測した磁性材料には、α－（Ｆｅ，Ｔｉ）相（第１相）と、その相よりもＴｉ含有量の多い相（第２相）が形成されていることも確認した。

本実施例の相、組成、粒径及び磁気特性の測定結果は表３に纏めて示した。

なお、図１１は実施例１３～２３の飽和磁化と保磁力の結果をまとめたものである。

本実施例において、Ｔｉ、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４５０℃から７００℃では２．８原子％から４．２原子％であり、８００℃以上で０原子％（実施例８～１１）であった。ＴｉＯ$_2$

相については全ての実施例で０．１～４体積％の領域にあった。

[0220] ［実施例２４～２６］

Ｔｉ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、降温速度を表４の通りとする以外は、実施例１と同様にして、本発明の磁性材料を作製した。また、本実施例の全てにおいて、観測した磁性材料には、α－（Ｆｅ，Ｔｉ）相（第１相）と、その相よりもＴｉ含有量の多い相（第２相）が形成されていることも確認した。

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。

[0221] なお、実施例２４の昇降温速度は、実施例５や１７と同様である。

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℃／ｍｉｎで昇温する。（但し、実施例２５及び２６においては、３００℃に達した時点で１５分間の一定温度保持過程を挟んで焼鈍を行う）

「遅」い：３００℃までは１０℃／ｍｉｎで昇温し、３００℃から所定の還元温度までは２℃／ｍｉｎで昇温する。

（降温速度）

「速」い：４００℃までは関係式（２）で定める降温速度（４０～９５℃／ｍｉｎ）で降温し、４００℃から常温は４０分間かけて放冷する。

「遅」い：３００℃までは２℃／ｍｉｎで降温し、３００℃から常温は３０分かけて放冷する。

[0222] ［実施例２７及び２８］

昇降温速度として、実施例２４～２６で記載した「速」い条件と「遅」い条件を表４のように組み合わせて設定する以外は、実施例２２と同様にして本発明の磁性材料を作製した。また、本実施例の全てにおいて、観測した磁性材料には、α－（Ｆｅ，Ｔｉ）相（第１相）と、その相よりもＴｉ含有量

の多い相（第２相）が形成されていることも確認した。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。

[0223] 実施例２２と比較することにより、Ｔｉ含有量がおおよそ３０原子％で還元温度が１０００℃のときは、昇降速度何れかを遅くすることにより保磁力が低下する。特に、降温時に遅くすると保磁力は６３０Ａ／ｍと軟磁性材料の領域に達する。

[0224] ［実施例２９］

実施例１０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、大気中、常温、１ＧＰａの条件で冷間圧縮成形を行い、圧粉体を得た。

次いで、この圧粉体を水素中、１０００℃、１時間の条件で常圧焼結し、固形磁性材料を作製した。昇温速度は上記「遅」い条件、降温速度は上記「速」い条件を選択した。図１２は、本実施例の常圧焼結体表面を観察したＳＥＭ像である。焼結された連続層の中に多くの結晶境界が存在しているのが観察された。

[0225] 図１３は、本実施例の常圧焼結体表面の研磨面をＦＥ－ＳＥＭ／ＥＤＸにより観測したものである。観察領域は、ほとんどがＦｅ－Ｔｉ金属のｂｃｃ相（全体のｂｃｃ体積分率は９７体積％）であって、不均化相分離により結晶相が数十～数百ｎｍの大きさに分割されているように観測された。また、Ｔｉ含有量については０．７原子％から１７．７原子％まで広く分布していて、不均化反応により、一つの結晶相内であっても大きなＴｉ組成分布を呈することがわかった。

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。

[0226] また、この固形磁性材料の保磁力は５６０Ａ／ｍであって、軟磁性材料であること、一方で、粉体の状態では、上記実施例１０に記載したとおり、保磁力が９８０Ａ／ｍである半硬磁性材料であることを確認した。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。

[0227] ［実施例３０］

実施例２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、通電焼結法により、真空中、３００℃、１．４ＧＰａの条件で焼結体を得た。得られた通電焼結体である固形磁性材料の相、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。

[0228] 図１４は、本実施例の通電焼結体表面を観察したＳＥＭ像である。結晶相の粒界に多くのスポーン相が存在しており、１００ｎｍの第１相の結晶相同志、或いはこれらと第２相であるスポーン相が結合しあっている状態を観測できた。

[0229] この固形磁性材料の保磁力は５６０Ａ／ｍであって、軟磁性材料であること、一方で、粉体の状態では、上記実施例２に記載したとおり、保磁力が１２４００Ａ／ｍである半硬磁性材料であることを確認した。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、大幅に保磁力が低下したものである。

[0230] ［実施例３１］

実施例２２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、通電焼結法により、真空中、３００℃、１ＧＰａの条件で焼結を行った。得られた通電焼結体である固形磁性材料を水素中、１０００℃、１時間の条件で焼鈍した。昇温速度は上記実施例２４～２６の記載における「遅」い条件、降温速度は「速」い条件を選択した。

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。

[0231] この固形磁性材料の保磁力は６２０Ａ／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２２に記載したとおり、保磁力が８５０Ａ／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。

なお、磁気曲線の解析から、実施例２９～３１の固形磁性材料の比透磁率

は10^3～10^4のオーダーであることがわかった。

[0232] ［比較例６］

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℃、１．４ＧＰａの条件で焼結を行った。この材料の電気抵抗率は、１．８μΩｍであった。これらの固形磁性材料の粒径、磁気特性及び電気抵抗率の測定結果を表５に示した。

[0233] 表５により、実施例２９～３１で記載した本発明の固形磁性材料は、Ｔｉを含まない固形磁性材料より１桁電気伝導度が高く、さらに既存材料である、例えば純鉄の０．１μΩｍや電磁鋼板の０．５μΩｍ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。

[0234] ［実施例３２］

実施例１と同様な方法を用いて平均粉体粒径が２０ｎｍの$(Fe_{0.996}Ti_{0.004})_{43}O_{57}$組成を有したＴｉ－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Ｔｉ－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フェリヒドライト相が僅かに含有されていることがわかった。

このＴｉ－フェライトナノ粉体を、アルミナ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℃で１５分間温度保持したのち、３００℃から１１００℃まで１０℃／ｍｉｎで昇温して、１１００℃で１時間還元処理を行った。この後４００℃までは９５℃／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、チタンと鉄の含有量比が、$Fe_{99.6}Ti_{0.4}$組成の磁性材料を得た。このときのＴｉ、Ｆｅ、Ｏ、Ｋを含む磁性材料全体に対するＯ含有量は０．４原子％であり、Ｋ含有量は０であった。また、このＦｅ－Ｔｉ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－（Ｆ

ｅ，Ｔｉ）相が主成分であることが確認された。また、この相よりもＴｉ含有量の高いＴｉO_2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，Ｔｉ）相が第１相に相当し、上記ＴｉO_2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Ｔｉ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、Ｔｉ含有量が０．０１～２．４３原子％と大きく不均化している結果を得た。Ｔｉ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Ｔｉ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２．１０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Ｔｉ含有量の平均値は約０．０４原子％であった。よって、α－（Ｆｅ，Ｔｉ）相の領域の中にも、Ｔｉ含有量で区別できる相、例えば、０．０１原子％のＴｉ含有量のα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相に対してその相よりも２倍以上で10^5倍以下であり、Ｔｉ含有量が２原子％以上であるＴｉ含有量２．１０原子％のα－（Ｆｅ，Ｔｉ）相が存在していること、即ち、α－（Ｆｅ，Ｔｉ）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、約３００ｎｍであった。第１相及び第２相の結晶粒径は、それぞれ約３００ｎｍ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１０μｍ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。

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。

さらに、粉体を厚さ１００ｎｍに切り出した板状試料に対して、ＴＥＭ－ＥＤＸ解析を行ったところ、第１相、第２相を含むｂｃｃ相内に約１ｎｍから４０ｎｍのＴｉ含有量の濃度ゆらぎ（０原子％から８．５原子％のＴｉ含有量内に収まる）が存在することがわかった。この大きさはＸＲＤ測定による結晶子サイズの大きさに相当する。

本実施例の磁性材料の飽和磁化は、２０５．１ｅｍｕ／ｇ、保磁力は８０Ａ／ｍであり、４分の１メジャーループ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。

[表1]

[表1]

例	還元温度(℃)	還元時間(時間)	Fe-Ti粉体Ti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ピッチ-ループ上の変曲点の有無	(110)低角ブラッグ線により概算されるbcc相のTi含有量(原子%)
実施例1	1100	1	5.8	α－(Fe, Ti)相	α－(Fe, Ti)相スポーン相	97	2.6	30000	200	200	400	202.8	680	無	3
比較例1	---	---	4.9	---	---	0	57	20	20	---	---	31.8	5200	無	---
実施例2	600	1	5.6	α－(Fe, Ti)相	α－(Fe, Ti)相スポーン相	92	6.0	50	50	100	50	194.1	12400	無	2
実施例3	450	1	5.1	α－(Fe, Ti)相	チタノマグネタイトウスタイト	15	49	30	30	80	30	80.1	12500	無	1
実施例4	500	1	5.1	α－(Fe, Ti)相	チタノヘマタイトチタノマグネタイト	20	46	50	50	100	50	88.9	15500	無	1
実施例5	550	1	5.4	α－(Fe, Ti)相	チタノヘマタイトチタノマグネタイトスポーン相	41	35	50	50	100	50	107.5	15800	無	3
実施例6	650	1	5.4	α－(Fe, Ti)相	α－(Fe, Ti)相スポーン相	91	6.5	40	40	100	40	194.7	11200	無	2
実施例7	700	1	5.5	α－(Fe, Ti)相	α－(Fe, Ti)相スポーン相	92	6.1	40	40	100	40	193.8	11400	無	2
実施例8	800	1	5.5	α－(Fe, Ti)相	α－(Fe, Ti)相	93	6.1	500	70	60	100	199.2	4100	無	1
実施例9	900	1	5.5	α－(Fe, Ti)相	α－(Fe, Ti)相	96	5.3	1000	80	70	200	202.7	1400	無	3
実施例10	1000	1	5.6	α－(Fe, Ti)相	α－(Fe, Ti)相	96	2.8	5000	100	90	400	203.6	980	無	3
実施例11	1200	1	5.8	α－(Fe, Ti)相	α－(Fe, Ti)相	99	0.7	50000	300	200	500	204.7	540	無	4
比較例2	425	1	0	---	---	29	41	100	100	---	---	85.9	12000	無	---
比較例3	425	4	0	---	---	97	1.6	2000	2000	---	---	214.6	3700	無	---
比較例4	450	1	0	---	---	99	0.7	2000	2000	---	---	216.6	3200	無	---
実施例12	550	4	5.6	α－(Fe, Ti)相	α－(Fe, Ti)相スポーン相	92	5.7	40	40	90	40	194.9	7500	無	3

[0235] [表2]

[表2]

例	FeTi粉体Ti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	5.8	97	30000	200	202.8	60	−0.8
実施例11	5.8	99	50000	300	204.7	120	−0.4
実施例13	30.9	63	2000	100	129.6	120	−1.0
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

[0236]

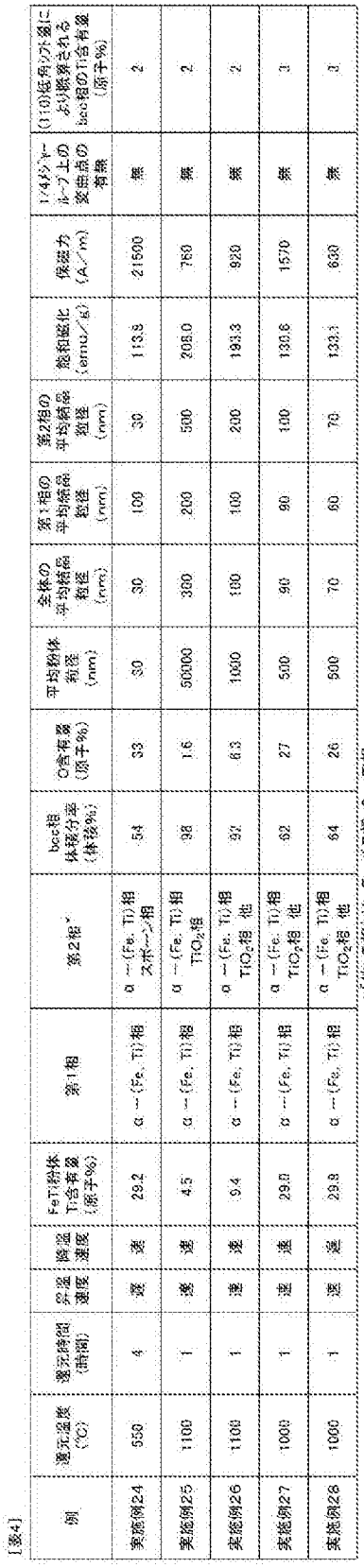
[表3]

[表3]

例	還元温度(℃)	還元時間(時間)	Fe-Ti粉体Ti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%)	平均粉体粒径(nm)	全体の平均結晶粒径(nm)	第1相の平均結晶径(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メジャーループ上の変曲点の有無	(110)低角ブラッグ反射により概算されるbcc相のTi含有量(原子%)
実施例13	1100	1	30.9	α－(Fe, Ti)相	α－(Fe, Ti)相 TiO_2相 他	63	27	2000	100	80	100	129.6	8	無	3
比較例5	---	---	27.0	---	---	0	57	20	20	---	---	14.5	3500	無	---
実施例14	600	1	28.6	α－(Fe, Ti)相	α－(Fe, Ti)相 スポーン相 TiO_2相 他	85	32	30	30	100	30	116.5	25800	無	3
実施例15	450	1	27.2	α－(Fe, Ti)相	チタノマグネタイト ウスタイト	64	54	20	20	20	20	27.4	7100	無	2
実施例16	500	1	28.0	α－(Fe, Ti)相	チタノマグネタイト ウスタイト	74	51	20	20	20	20	42.5	19100	無	3
実施例17	550	1	28.2	α－(Fe, Ti)相	チタノマグネタイト スポーン相	80	42	30	30	100	30	73.4	23600	無	2
実施例18	650	1	28.5	α－(Fe, Ti)相	α－(Fe, Ti)相 スポーン相 TiO_2相 他	88	30	30	30	100	30	121.9	22500	無	3
実施例19	700	1	28.8	α－(Fe, Ti)相	α－(Fe, Ti)相 スポーン相 TiO_2相 他	80	29	50	50	100	50	125.7	20000	無	3
実施例20	800	1	28.7	α－(Fe, Ti)相	α－(Fe, Ti)相 TiO_2相 他	80	29	100	70	70	70	126.6	10500	無	2
実施例21	900	1	29.3	α－(Fe, Ti)相	α－(Fe, Ti)相 TiO_2相 他	82	28	200	80	70	80	130.5	3200	無	2
実施例22	1000	1	29.2	α－(Fe, Ti)相	α－(Fe, Ti)相 TiO_2相 他	82	27	500	80	70	90	131.1	850	無	3
実施例23	1200	1	30.6	α－(Fe, Ti)相	α－(Fe, Ti)相 TiO_2相 他	84	26	30000	200	100	200	134.2	280	無	3

*「他」の相とは、ラーベス相、β－Ti相

[0237] [表4]



[表4]

例	還元温度(℃)	還元時間(時間)	昇温速度	降温速度	Fe-Ti粉体Ti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)	1.4Tシトープ上の変曲点の有無	(110)結晶方位面において測定されるbcc相のTi含有量(原子%)
実施例24	550	4	遅	速	29.2	α-(Fe, Ti)相	α-(Fe, Ti)相 スポンジ相	54	33	30	30	100	30	113.8	21500	無	2
実施例25	1100	1	速	速	4.5	α-(Fe, Ti)相	α-(Fe, Ti)相 TiO_2相	98	1.6	50000	300	200	500	208.0	760	無	2
実施例26	1100	1	速	速	9.4	α-(Fe, Ti)相	α-(Fe, Ti)相 TiO_2相 他	92	6.3	1000	100	100	200	193.3	920	無	2
実施例27	1000	1	速	速	29.0	α-(Fe, Ti)相	α-(Fe, Ti)相 TiO_2相 他	62	27	500	90	90	100	130.6	1570	無	3
実施例28	1000	1	速	速	29.8	α-(Fe, Ti)相	α-(Fe, Ti)相 TiO_2相 他	64	26	500	70	60	70	133.1	630	無	3

*「他」の相とは、ラーベス相、β-Ti相

[0238]

[表5]

{表5}

例	FeTi粉体Ti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）	リオダン-ルーブ上の変曲点の有無	密度（g/cm^3）	電気抵抗率（μΩm）	(110)低角方位最密により観察されるbcc相のTi含有量（原子%）
実施例29	5.6	α－(Fe, Ti)相	α－(Fe, Ti)相	97	2.2	200	200	200	204.6	1.66	560	無	6.47	18	3
実施例30	5.6	α－(Fe, Ti)相	α－(Fe, Ti)相	90	7.7	100	100	100	185.2	1.57	560	無	6.60	11	2
実施例31	31.4	α－(Fe, Ti)相	α－(Fe, Ti)相 TiO_2相 他	62	27.1	90	80	90	130.1	0.79	620	無	4.82	14	3
比較例6	—	—	—	93	4.5	2000	—	—	208.7	1.84	3500	無	7.02	1.8	—

*「他」の相とは、ラーベス相、β－Ti相

産業上の利用可能性

[0239] 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、金属系材料と酸化物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。

[0240] 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。

[0241] 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。

[0242] 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。

[0243] 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

[0244] ５１　Ｆｅ－Ｔｉ磁性材料相、５２　Ｔｉ富化相（スポーン相）

請求の範囲

[請求項1] ＦｅとＴｉを含むｂｃｃ構造の結晶を有する第１相と、Ｔｉを含む相であって、その相に含まれるＦｅとＴｉの総和を１００原子％とした場合のＴｉの含有量が、第１相に含まれるＦｅとＴｉの総和を１００原子％とした場合のＴｉの含有量よりも多い第２相を含む、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、$Fe_{100-x}Ti_x$（ｘは原子百分率で０．００１≦ｘ≦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$Fe_{100-x}(Ti_{100-y}M_y)_{x/100}$（ｘ、ｙは原子百分率で０．００１≦ｘ≦３３、０．００１≦ｙ＜５０、ＭはＺｒ、Ｈｆ、Ｍｎ、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Ｔｉ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Ｔｉの総和を１００原子％とした場合のＴｉ含有量が、第１相に含まれるＦｅとＴｉの総和を１００原子％とした場合のＴｉの含有量に対して２倍以上10^5倍以下の量及び／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、Ｔｉ－フェライト相或いはウスタイト相の何れか少なくとも１種を含む、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TiO_2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Ｔｉ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、Ｔｉ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未満である、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$Fe_{100-x}Ti_x$（ｘは原子百分率で０．００１≦ｘ≦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以下である、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。

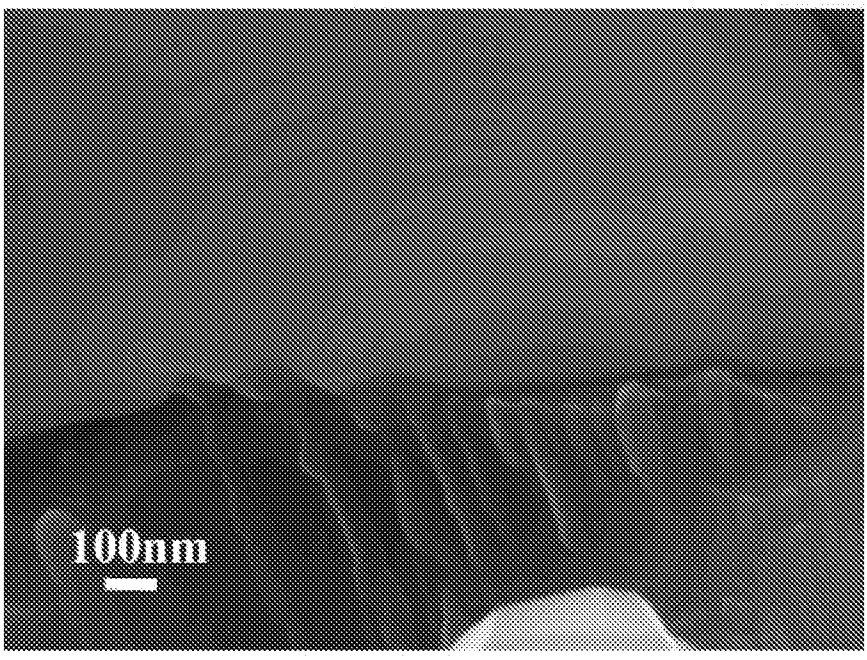
[請求項15] 平均粉体粒径が１ｎｍ以上１μｍ未満のチタンフェライト粉体を、水素ガスを含む還元性ガス中で、還元温度４００℃以上１２９０℃以下にて還元することによって請求項１２に記載の磁性材料を製造する方法。

[請求項16] 平均粉体粒径が１ｎｍ以上１μｍ未満のチタ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。

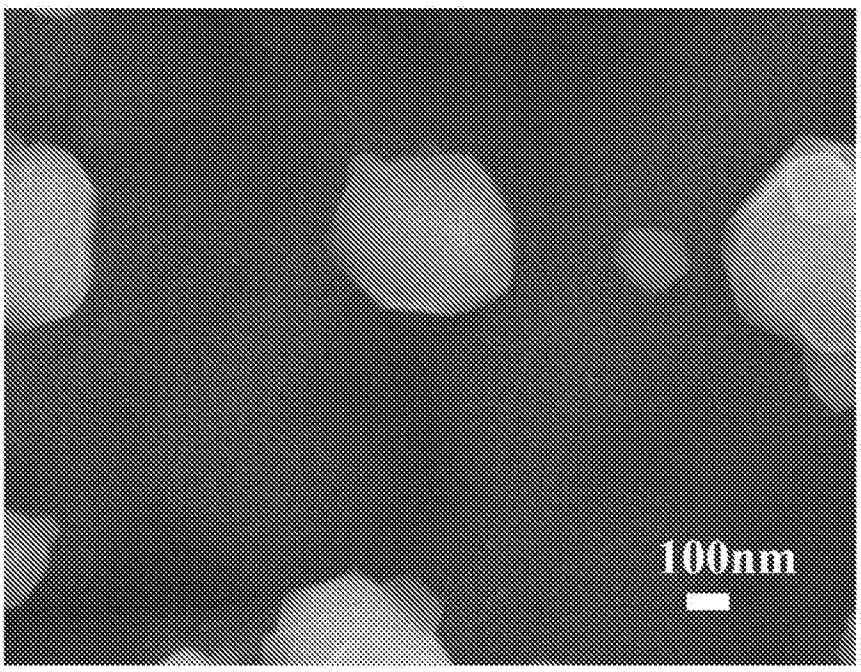
[請求項17] 請求項１５または１６に記載の製造方法によって製造される磁性材料を焼結することによって、請求項１４に記載の磁性材料を製造する方法。

[請求項18] 請求項１５に記載の製造方法における還元工程後に、或いは請求項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、或いは請求項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を製造する方法。

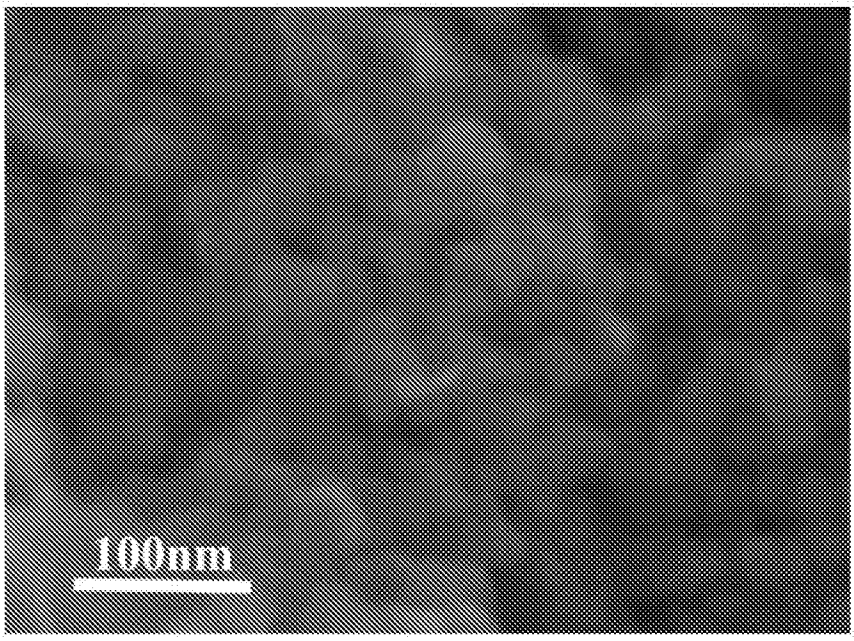
[図1]



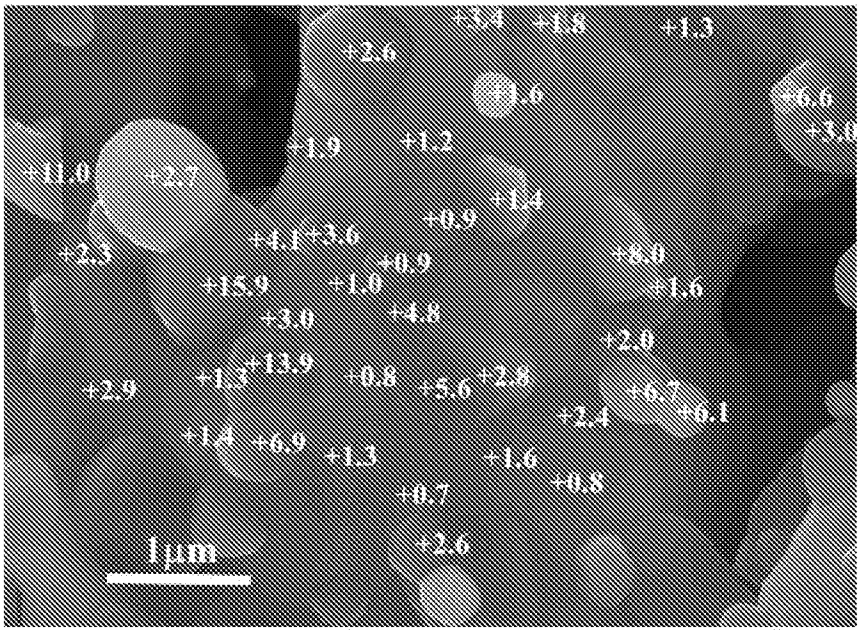
[図2]



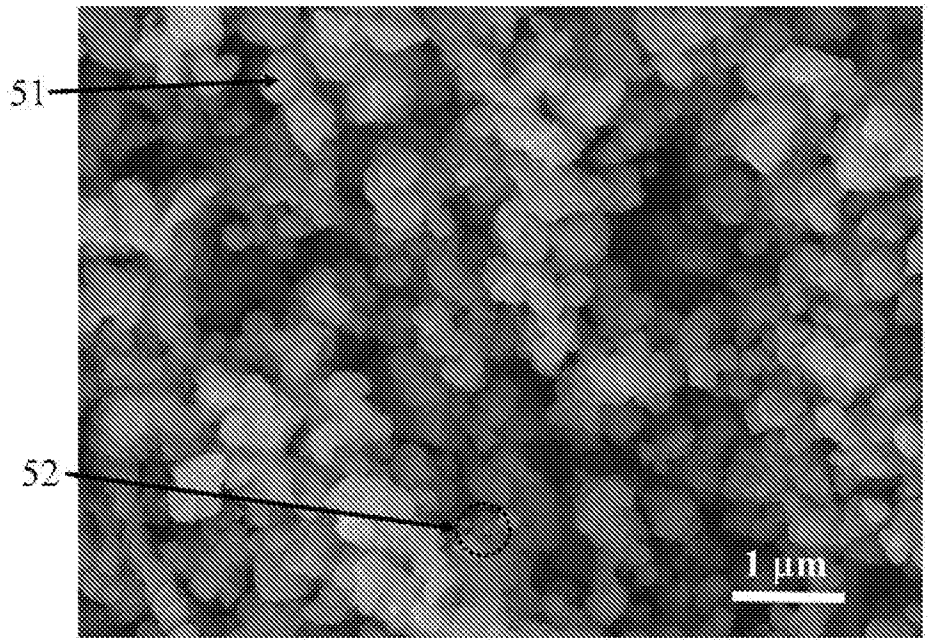
[図3]



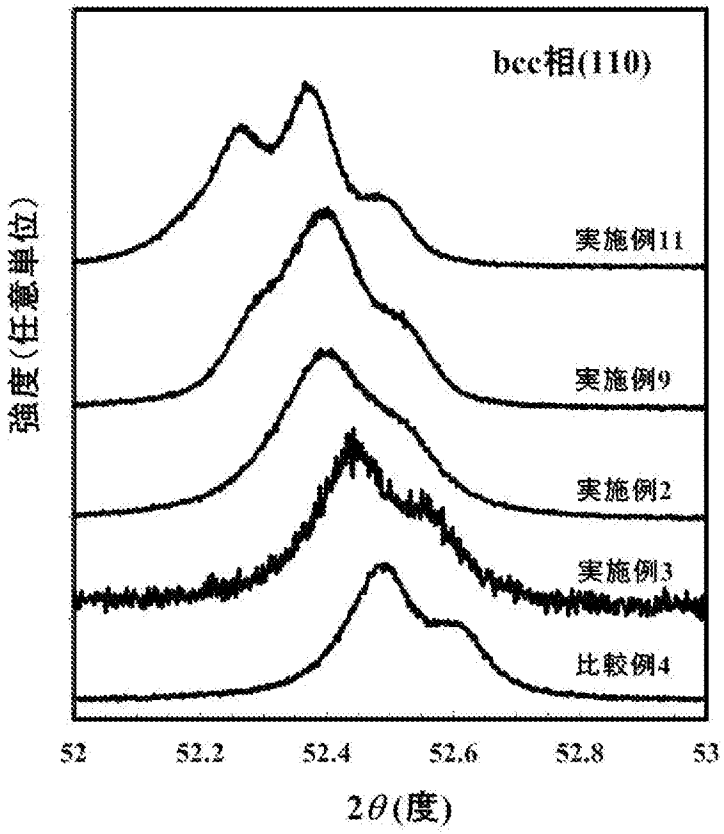
[図4]



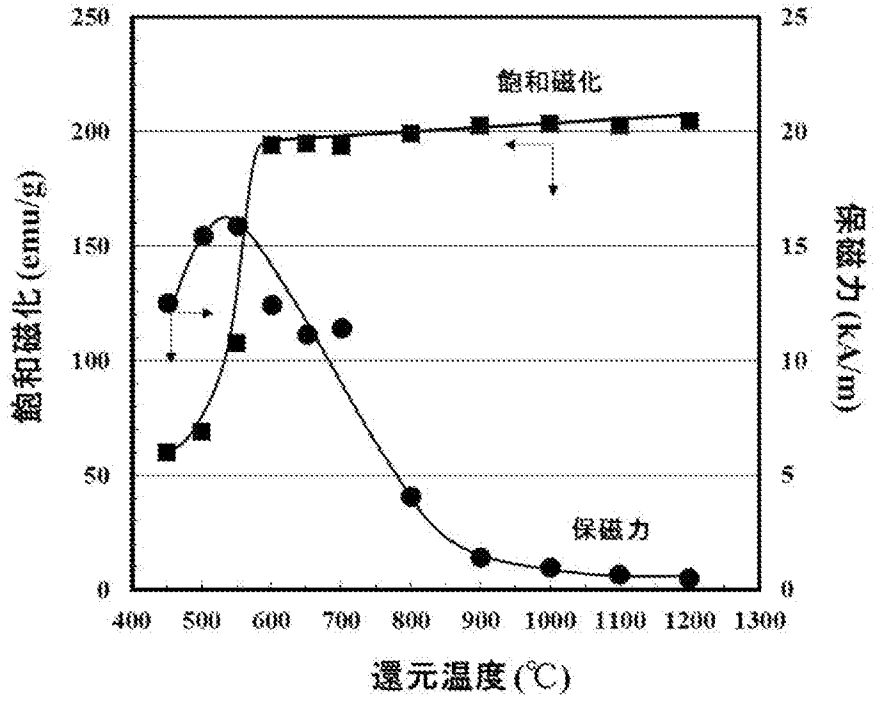
[図5]


51
52
1 μm

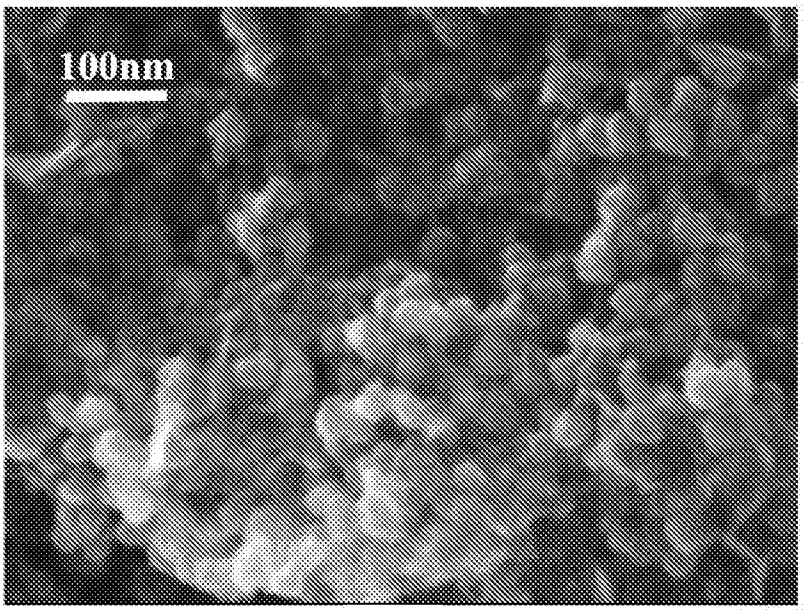
[図6]


bcc相(110)
実施例11
実施例9
実施例2
実施例3
比較例4
強度(任意単位)
52
52.2
52.4
52.6
52.8
53
2θ(度)

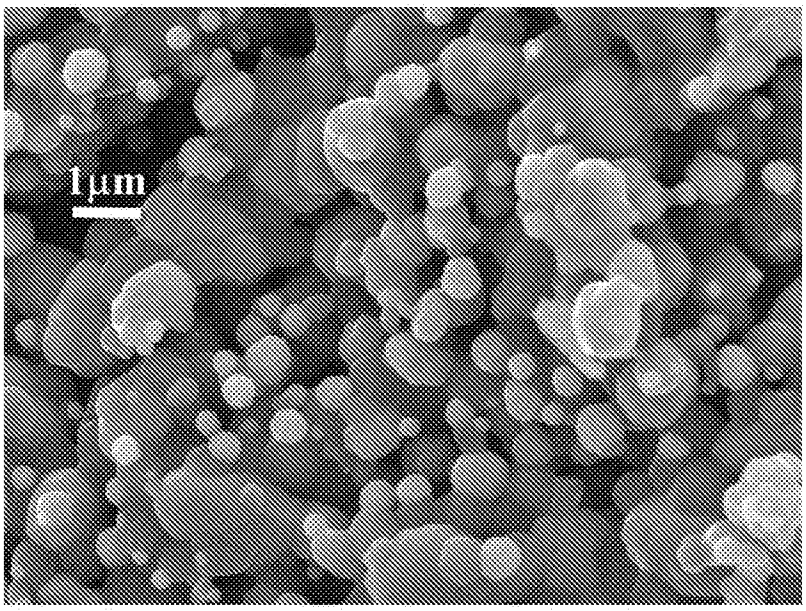
[図7]


飽和磁化
保磁力
飽和磁化 (emu/g)
保磁力 (kA/m)
還元温度 (℃)
250
200
150
100
50
0
25
20
15
10
5
0
400 500 600 700 800 900 1000 1100 1200 1300

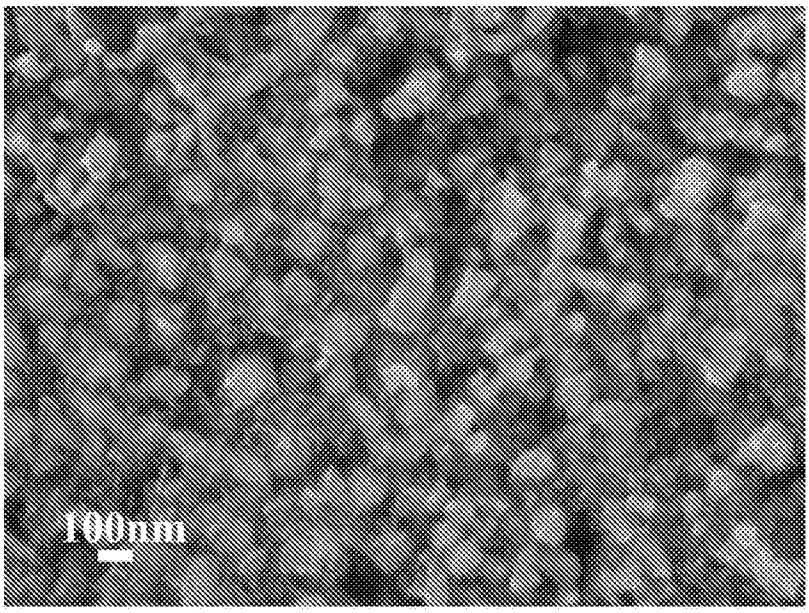
[図8]


100nm

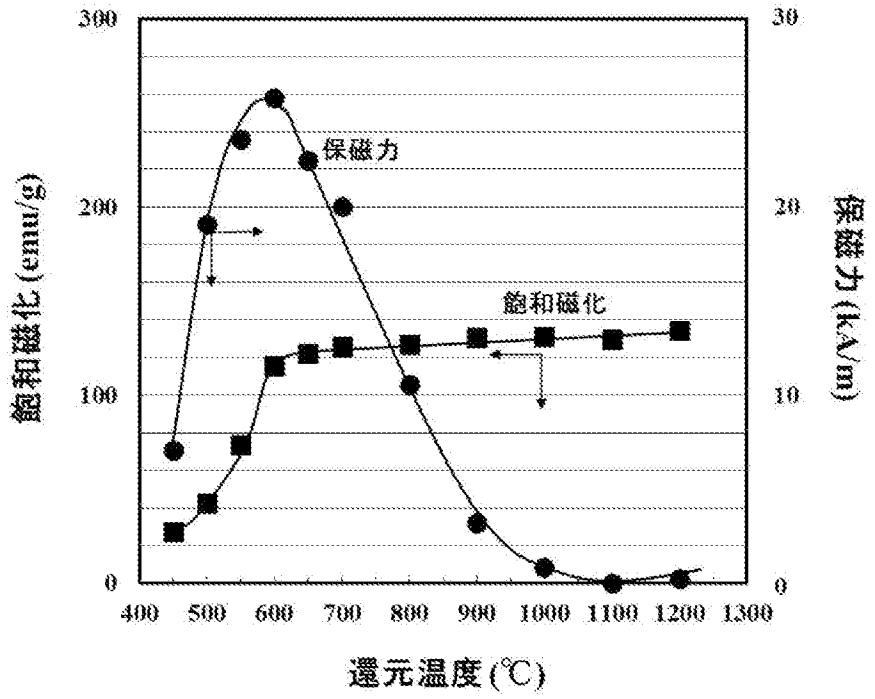
[図9]



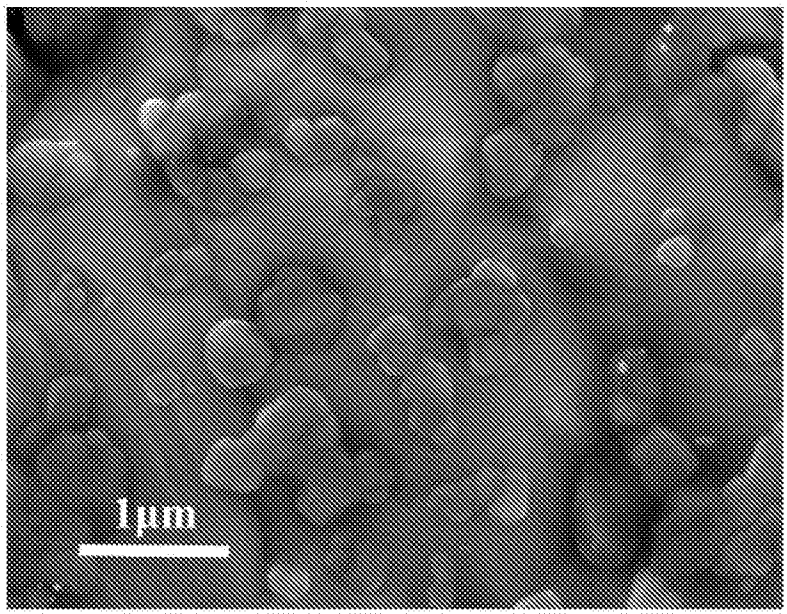
[図10]



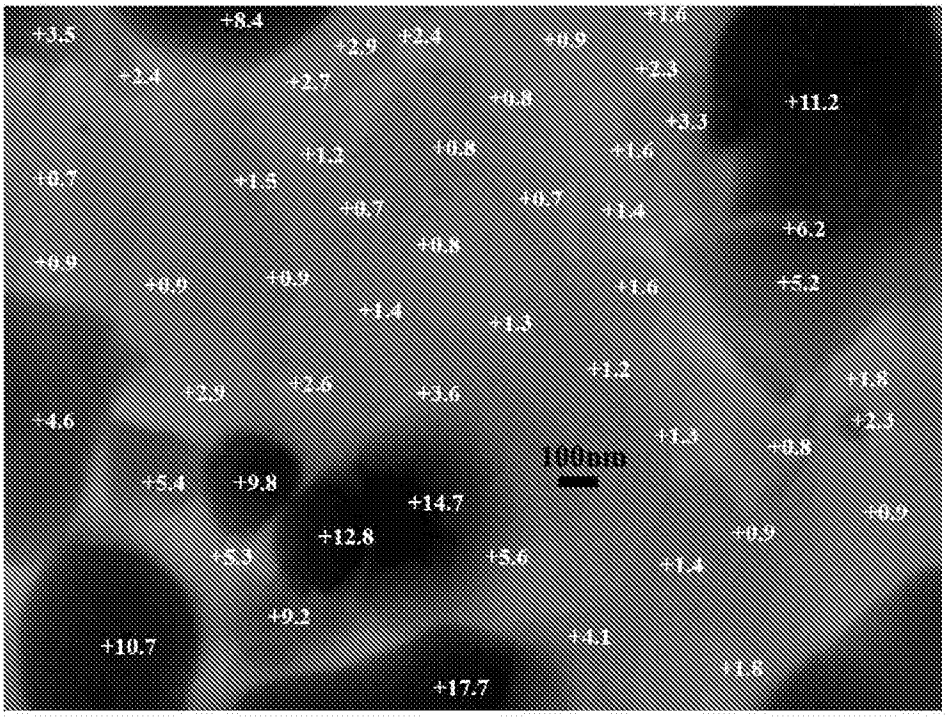
[図11]


300
200
100
0
30
20
10
0
保磁力
飽和磁化
飽和磁化 (emu/g)
保磁力 (kA/m)
400 500 600 700 800 900 1000 1100 1200 1300
還元温度 (℃)

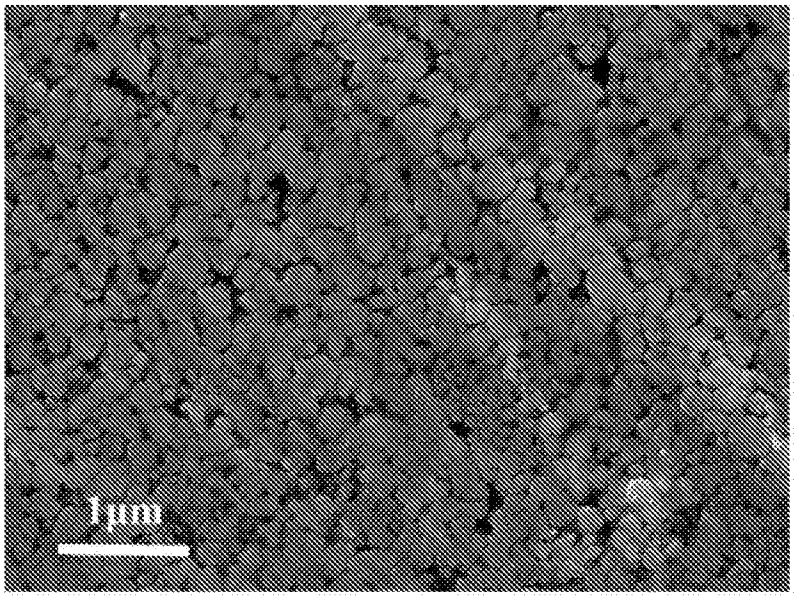
[図12]


1μm

[図13]


+3.5
+8.4
+2.9
+2.4
+0.9
+2.3
+2.7
+0.8
+11.2
+3.3
+1.3
+0.8
+1.6
+8.7
+1.5
+0.7
+1.4
+8.7
+6.2
+0.8
+0.9
+0.9
+0.9
+1.6
+5.2
+1.4
+1.3
+1.2
+1.8
+2.9
+2.6
+3.0
+2.3
+4.6
+1.3
+0.5
100nm
+5.4
+9.8
+14.7
+0.9
+12.8
+5.3
+5.6
+1.4
+9.2
+10.7
+4.1
+1.8
+17.7

[図14]


1μm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/012032

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01F1/147(2006.01)i, *B22F1/00*(2006.01)i, *B22F3/00*(2006.01)i, *B22F9/22*(2006.01)i, *C22C14/00*(2006.01)i, *C22C38/00*(2006.01)i, *H01F1/20*(2006.01)i, *H01F1/22*(2006.01)i, *H01F1/33*(2006.01)i, *H01F1/34*(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, B22F3/00, B22F9/22, C22C14/00, C22C38/00, 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)
IEEE Xplore, Science Direct

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	R. Sato Turtelli, C. Bormio-Nunes, D. T. Alecrim, M. Atif, C. A. Nunes, and R. Grossinger, Magnetostriction of Fe-Ti Alloys, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, 2010.01.20, Vol.46, No.2, p.498-501, p.498, right column, line 41 to p.499, left column, line 36, fig. 1 to 2, 5 to 6, table 1	1-3,8,10,14 12-13 5-7,9,11,15-18
X Y A	JP 6-316748 A (Alps Electric Co., Ltd.), 15 November 1994 (15.11.1994), paragraphs [0015], [0026] to [0028]; table 1; fig. 8 to 11 & US 5573863 A1 specification, page 2, left column, lines 19 to 30; page 3, right column, line 18 to page 4, left column, line 11; table 1; fig. 8 to 11	1-4,8,10,14 13 5-7,9,11,15-18

☒ 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	Date of mailing of the international search report
24 May 2017 (24.05.17)	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.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/012032

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2016/013183 A1 (Panasonic Intellectual Property Management Co., Ltd.), 28 January 2016 (28.01.2016), paragraph [0028] & US 2017/0053729 A1 paragraph [0035] & CN 106415742 A	12 5-7,9,11, 15-18
Y A	WO 2015/020183 A1 (TDK Corp.), 12 February 2015 (12.02.2015), paragraph [0013] & JP 15-20183 A & US 2016/0180993 A1 paragraph [0015] & CN 105453193 A	13 5-7,9,11, 15-18

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０１２０３２

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, B22F3/00(2006.01)i, B22F9/22(2006.01)i, C22C14/00(2006.01)i, C22C38/00(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, B22F3/00, B22F9/22, C22C14/00, C22C38/00, 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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７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）

IEEE Xplore, Science Direct

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	R. Sato Turtelli, C. Bormio-Nunes, D. T. Alecrim, M. Atif, C. A. Nunes, and R. Grossinger, Magnetostriction of Fe-Ti Alloys, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, 2010.01.20, Vol.46, No.2, p.498-501, p.498, 右欄第41行-p.499, 左欄第36行, 図1-2, 5-6, 表1	1-3, 8, 10, 14 12-13 5-7, 9, 11, 15-18
X Y A	JP 6-316748 A（アルプス電気株式会社）1994.11.15, 段落[0015], [0026]-[0028], 表1, 図8-11 & US 5573863 A1, 明細書第2頁左欄第19-30行、第3頁右欄第18-第4頁左欄第11行, 表1, 図8-11	1-4, 8, 10, 14 13 5-7, 9, 11, 15-18

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２４．０５．２０１７	１３．０６．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　５Ｄ　８３９４
右田　勝則
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５４９

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
Y A	WO 2016/013183 A1 (パナソニックＩＰマネジメント株式会社) 2016.01.28, 段落[0028] & US 2017/0053729 A1, 段落[0035] & CN 106415742 A	12 5-7, 9, 11, 15-18
Y A	WO 2015/020183 A1 (ＴＤＫ株式会社) 2015.02.12, 段落[0013] & JP 15-20183 A1 & US 2016/0180993 A1, 段落[0015] & CN 105453193 A	13 5-7, 9, 11, 15-18