

(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
2011年1月13日(13.01.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/004791 A1

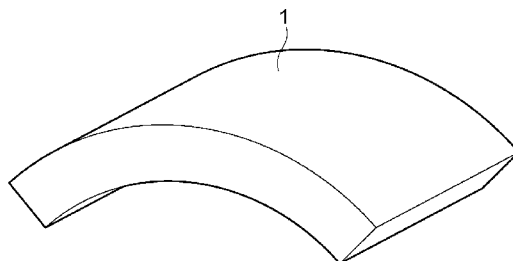
- (51) 国際特許分類:
C04B 35/26 (2006.01) *C04B 35/40* (2006.01)
C01G 49/00 (2006.01) *H01F 1/11* (2006.01)
C01G 51/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/061403
- (22) 国際出願日: 2010年7月5日(05.07.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願 2009-161927 2009年7月8日(08.07.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): TDK株式会社(TDK Corporation) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 長岡 淳一(NAGAOKA Junichi) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 森 宜寛(MORI Yoshihiro) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 森田 啓之(MORITA Hiroyuki) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiaki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号 丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54) Title: FERRITE MAGNETIC MATERIAL

(54) 発明の名称: フェライト磁性材料

[図1]



(57) Abstract: Provided is a ferrite magnetic material that can produce a permanent magnet that maintains a high Br and HcJ and that has a high Hk/HcJ. The ferrite magnetic material has a ferrite phase having a hexagonal crystal structure and contains a main composition represented by $Ca_{1-w-x-y}R_wSr_xBa_yFe_zM_mO_{19}$ (wherein R represents at least one element selected from rare earth elements (including Y) and Bi and includes La as an essential element, and M represents at least one element selected from Co, Mn, Mg, Ni, Cu, and Zn and includes Co as an essential element), which fulfills the following relationship: $0.25 < w < 0.65$, $0.01 < x < 0.45$, $0.0002 < y < 0.011$, $y < x$, $8 < z < 11$, $1.0 < w/m < 2.5$, and $0.017 < m/z < 0.065$. The total amount of the Si component is 0.1 to 3 mass% of the main composition. The elements fulfill the following relationship: $1.5 \leq [(Ca+R+Sr+Ba)-(Fe+M)]/12 / Si \leq 3.5$.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2011/004791 A1



(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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、高い B_r 及び $H_c J$ が維持され、しかも高い $H_k / H_c J$ を有する永久磁石を得ることができるフェライト磁性材料を提供すること目的とする。好適な実施形態に係るフェライト磁性材料は、六方晶構造を有するフェライト相を有し、 $Ca_{1-w-x-y}R_wSr_xBa_yFe_zM_mO_{19}$ (RはLaを必須とする希土類元素 (Yを含む) 及びBiのうちの少なくとも1種の元素、Mは、Coを必須とする、Co、Mn、Mg、Ni、Cu及びZnのうちの少なくとも1種の元素) で表される主組成を有しており、 $0.25 < w < 0.65$ 、 $0.01 < x < 0.45$ 、 $0.0002 < y < 0.011$ 、 $y < x$ 、 $8 < z < 11$ 、 $1.0 < w/m < 2.5$ 、 $0.017 < m/z < 0.065$ が満たされ、Si成分の総量が、主組成に対して0.1~3質量%であり、且つ、各元素が、 $1.5 \leq [(Ca+R+Sr+Ba) - (Fe+M) / 12] / Si \leq 3.5$ の関係を満たす。

明 細 書

発明の名称： フェライト磁性材料

技術分野

[0001] 本発明は、フェライト磁性材料に関する。

背景技術

[0002] 酸化物からなる永久磁石の材料としては、六方晶系のM型（マグネトプランバイト型）Srフェライト又はBaフェライトが知られている。これらのフェライトからなるフェライト磁性材料は、フェライト焼結体やボンド磁石の形で永久磁石として供されている。近年、電子部品の小型化、高性能化に伴って、フェライト磁性材料からなる永久磁石に対しても、小型でありながら高い磁気特性を有することが要求されつつある。

[0003] 永久磁石の磁気特性の指標としては、一般に、残留磁束密度（Br）及び保磁力（HcJ）が用いられ、これらが高いものが高い磁気特性を有していると評価される。従来、永久磁石のBr及びHcJを向上させる観点から、フェライト磁性材料に所定の元素を含有させるなど、組成を変えて検討が行われてきた。

[0004] 例えば、下記特許文献1には、M型Caフェライトに、La、Ba及びCoを少なくとも含有させることで、高いBr及びHcJを有するフェライト焼結磁石が得られる酸化物磁性材料が示されている。

[0005] また、下記特許文献2には、M型Caフェライトに、La、Sr及びCoを含有させることで、高いBr及びHcJを有するフェライト焼結磁石が得られる酸化物磁性材料が示されている。さらに、下記特許文献3には、M型Srフェライトに、Sr、La及びCoを含むことによつて、高いBr及びHcJを有する焼結磁石が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第4078566号公報

特許文献2：国際公開第2007/077811号パンフレット

特許文献3：特許第3163279号公報

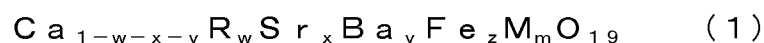
発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 上記のように、 B_r 及び $H_c J$ の両方を良好に得るために、主組成に添加する元素の組み合わせを種々に変える試みがなされているが、どのような添加元素の組み合わせが高い特性を与えるのかは、未だ明らかではない。
- [0008] また、永久磁石には、高い B_r 及び $H_c J$ を有することに加え、 $H_c J$ に対する磁化が B_r の90%であるときの磁界の値 (H_k) の比率、いわゆる角型比 ($H_k/H_c J$) も高いことが好ましい。 $H_k/H_c J$ が高いと、外部磁界や温度変化による減磁が小さく、安定した磁気特性が得られるようになる。
- [0009] したがって、フェライト磁性材料を用いた永久磁石においては、高い B_r 及び $H_c J$ を得るとともに、優れた $H_k/H_c J$ を得ることができることが好ましい。しかしながら、いずれかの特性が向上すると他の特性が低下してしまうなど、このような3つの特性を有する永久磁石が得られるフェライト磁性材料を得ることは従来、決して容易なことではなかった。
- [0010] そこで、本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、高い B_r 及び $H_c J$ が維持され、しかも高い $H_k/H_c J$ を有する永久磁石を得ることができるフェライト磁性材料、及びかかるフェライト磁性材料からなる磁石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

- [0011] 上記目的を達成するため、本発明のフェライト磁性材料は、六方晶構造を有するフェライト相からなる主相を有するフェライト磁性材料であって、下記式(1)で表される主組成を有し、



(式(1)中、Rは希土類元素(Yを含む)及びBiからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であってLaを少なくとも含み、Mは、Co、Mn

、Mg、Ni、Cu及びZnからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であってCoを少なくとも含む。)

式(1)中、w、x、y、z及びmは、下記式(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)及び(8)を満たし、

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

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

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

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

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

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

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

副成分として少なくともSi成分を含み、このSi成分の総量が、主組成に対して0.1~3質量%であり、且つ、Ca、R、Sr、Ba、Fe、M及びSiが、モル比で下記式(9)を満たす、ことを特徴とする。

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

[0012] 上記本発明のフェライト磁性材料は、上記式(1)で表され、各元素が式(2)~(8)の条件を満たすとともに、副成分としてSi成分を更に含有し、更に主組成を構成する金属元素と、Siとが式(9)で示す関係を満たしていることで、高いBr及びHcJを有するのみならず、高いHk/HcJを有するものとなる。

[0013] また、本発明は、上記本発明のフェライト磁性材料からなり、アークセグメント形状を有し、且つ当該形状の中心角が30°以上であり、好ましくは60°以上である磁石を提供する。

[0014] このようなアークセグメント形状のフェライト永久磁石は、モータ等の用途において広く用いられるが、上記本発明のフェライト磁性材料によれば、高いBr、HcJ並びにHk/HcJを有するアークセグメント形状の磁石を提供することができる。

- [0015] また、本発明のフェライト磁性材料は、このような形状を有する磁石を形成するのに、極めて有利である。すなわち、フェライト磁性材料からなるアークセグメント形状の磁石は、フェライト磁性材料の焼結体から構成されることが多い。このような磁石は、焼結前のフェライト磁性材料を用いて成形体を形成し、これを焼成することによって製造される。アークセグメント形状の焼結体を得る場合は、それに対応する形状の成形体を用いる。
- [0016] 成形体は通常、焼成時に一定の割合で収縮するが、磁場配向させた場合、結晶組織で見ると、収縮率はc軸（磁化容易軸）方向とa軸方向とで大きく異なり、通常c軸方向の収縮率がa軸方向の収縮率よりも大きい。そのため、アークセグメント形状とし円弧状に結晶組織を配向させて配列させた場合、この収縮率の差（縮率比）によって、焼成時に中心角が更に大きくなるような収縮の挙動を示す。そのため、所望の中心角を有する異方性の形状を得るためには、成形体は、このような収縮挙動を鑑みてあらかじめ円弧を浅めに（中心角を小さめ）にする。それでも、円弧が深い形状の磁石を製造する場合には、成形体の段階でもある程度以上、円弧を深くすることが必要となる。
- [0017] 中心角が30°以上となるような磁石を得ようとした場合、成形体の円弧もかなり深くされるため、例えば成形時において、両端付近が十分に固まらず、成形に長時間を要したり、また成形圧力を大きくしたりする必要があるなど、従来に比して厳しい成形条件が求められる。その結果、生産性が低くなるほか、得られる磁石の特性の低下も生じ易い傾向にあった。そのため、従来は、中心角が30°以上となるような異方性を有するフェライト焼結磁石を製造することは困難であった。
- [0018] これに対し、本発明のフェライト磁性材料は、上記のような特定組成を有することから、成形体の焼成時の縮率比を大きくするという効果を発揮することもできる。そのため、このフェライト磁性材料によれば、円弧の浅い成形体から、焼成時に大きな縮率比を利用して円弧の深い（中心角が大きい）焼結体を従来に比して容易に得ることができる。したがって、本発明のフェラ

イト磁性材料からなるアークセグメント形状の磁石は、 30° 以上、好ましくは 60° 以上という大きい中心角を容易に有することができる。

発明の効果

- [0019] 本発明によれば、高い B_r 及び $H_c J$ が維持され、しかも高い $H_k/H_c J$ を有するのみならず、大きい中心角を有するアークセグメント形状の永久磁石を得ることができるフェライト磁性材料を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

- [0020] [図1]好適な実施形態のフェライト永久磁石を示す斜視図である。
[図2]磁石1の平面及び端面をそれぞれ示す図である。

発明を実施するための形態

- [0021] 以下、図面を参照して本発明の好適な実施形態を説明する。図面の説明においては、同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明については省略することとする。

- [0022] (フェライト永久磁石)

図1は、好適な実施形態のフェライト永久磁石を示す斜視図である。図1に示すフェライト永久磁石1(以下、単に「磁石1」と称する。)は、端面が円弧状となるように湾曲した形状を有しており、一般にアークセグメント形状、C形形状、瓦型形状、弓形形状等と呼ばれる形状を有している。この磁石1は、フェライト磁性材料の焼結体から構成された、フェライト焼結磁石である。

- [0023] 磁石1を構成するフェライト磁性材料は、六方晶構造を有するフェライト相からなる主相を有するものであり、マグネトプランバイト型(M型)フェライトであると好ましい。ここで、主相とは、フェライト焼結体を構成する結晶粒子とその粒子間に形成される粒界のうち、結晶粒子を構成する部分であり、好適な場合、焼結体の95体積%以上を占める。

- [0024] 本実施形態のフェライト磁性材料は、下記式(1)で表される主組成を有する。この主組成は、上述した主相に含まれ、六方晶構造を形成する。 $Ca_{1-w-x-y}R_wSr_xBa_yFe_zM_mO_{19}$ (1)

[0025] ここで、式（１）中、Rは希土類元素（Yを含む）及びBiからなる群より選ばれる少なくとも１種の元素であってLaを少なくとも含み、Mは、Co、Mn、Mg、Ni、Cu及びZnからなる群より選ばれる少なくとも１種の元素であってCoを少なくとも含む。

[0026] 式（１）中、w、x、y、z及びmは、それぞれ、R、Sr、Ba、Fe及びMの原子比率を示しており、下記式（２）、（３）、（４）、（５）、（６）、（７）及び（８）の全てを満たす。

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

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

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

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

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

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

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

[0027] また、フェライト磁性材料は、上述した主組成以外の副成分として、少なくともSi成分を含み、このSi成分の総量が、主組成に対して0.1～3質量%である。Si成分とは、構成元素中にSiを含む成分であり、複数種のSi成分を含む場合は、その合計の量が上記の「総量」となる。

[0028] さらに、フェライト磁性材料において、Ca、R、Sr、Ba、Fe、M及びSiの各元素は、それらのモル比が、下記式（９）を満たす関係となっている。

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

[0029] 以下、上述したフェライト磁性材料の組成についてより詳細に説明する。

[0030] 上記主組成におけるCaの原子比率（ $1 - w - x - y$ ）は、0.05を超え、0.59未満であると好ましい。Caの原子比率が小さすぎると、フェライト磁性材料がM型フェライトとならない場合がある。また、 $\alpha - Fe_2O_3$ 等の非磁性相の割合が増加するほか、Rが余剰となってオルソフェライト等

の非磁性の異相が生成し、磁気特性（特に B_r や $H_c J$ ）が低下する傾向にある。一方、 Ca の原子比率が大きすぎると、M型フェライトとならない場合があるほか、 $CaFeO_{3-x}$ 等の非磁性相が多くなって、磁気特性が低下するおそれがある。

- [0031] Rで示される元素は、 La を少なくとも含むほか、 La 以外としては、希土類元素（ Y を含む）及び Bi からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましく、希土類元素からなる群より選ばれる少なくとも1種がより好ましい。ただし、Rとしては、 La のみを含むことが、異方性磁界を向上させる観点から特に好適である。
- [0032] 主組成中のRの原子比率（ w ）は、0.25を超え、0.65未満であり、この範囲であると、 B_r 及び $H_c J$ 及び $H_k/H_c J$ が良好に得られる。Rの原子比率が小さすぎると、フェライト磁性材料におけるMの固溶量が不十分となり、 B_r 及び $H_c J$ が低下する。一方、大きすぎると、オルソフェライト等の非磁性の異相が生じ、 $H_k/H_c J$ が低くなって実用的な磁石を得ることが困難となる。このような観点から、Rの原子比率は、0.3~0.55であると好ましく、0.35~0.5であるとより好ましい。
- [0033] Sr の原子比率（ x ）は、0.01を超え、0.45未満であり、この範囲であることで、良好な B_r 、 $H_c J$ 及び $H_k/H_c J$ が満たされる。 Sr の原子比率が小さすぎると、 Ca 及び/又は La の比率が大きくなり、 $H_k/H_c J$ が低下する。一方、 Sr の原子比率が大きすぎると、 B_r 及び $H_c J$ が不十分となる。このような観点から、 Sr の原子比率は、0.05~0.35であると好ましく、0.05~0.2であるとより好ましい。
- [0034] Ba の原子比率（ y ）は、0.0002を超え、0.011未満であり、この範囲であることで、良好な B_r 、 $H_c J$ 及び $H_k/H_c J$ が満たされる。 Ba の原子比率が小さすぎると、十分な $H_k/H_c J$ の向上効果が得られない。一方、大きすぎると、 B_r 及び $H_c J$ が不都合に低下してしまう。このような観点から、 Ba の原子比率は、0.0006~0.010であると好ましい。

- [0035] また、S rの原子比率（x）及びB aの原子比率（y）は、 $y < x$ の関係を満たす。このように、S rの原子比率がB aの原子比率よりも大きくなるようにすることで、良好なB rに加え、十分に高いH k/H c Jが得られ易くなるほか、後述するような縮率比を大きくしてアークセグメント形状の磁石が得られ易くなる。
- [0036] F eの原子比率（z）は、8を超え11未満であり、この範囲であることで、良好なB r、H c J及びH k/H c Jが満たされる。F eの原子比率が小さすぎても大きすぎても、B r及びH c Jが不都合に低下する。F eの原子比率は、8.5～10.5であると好ましく、9～10であるとより好ましい。
- [0037] Mで示される元素は、C oを少なくとも含むほか、C o以外としては、M n、M g、N i、C u及びZ nからなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましく、M n、N i及びZ nからなる群より選ばれる少なくとも1種がより好ましい。ただし、Mとしては、C oのみを含むことが、異方性磁界を向上させる観点から特に好適である。
- [0038] フェライト磁性材料の主組成は、Mの原子比率（m）について、まず、 m/z が、0.017を超え、0.065未満である条件を満たす。また、 w/m が、1.0を超え、2.5未満である条件を満たす。これらの条件を満たすことで、良好なB r、H c J及びH k/H c Jが得られる。Mの原子比率が小さすぎる場合、良好なB r及びH c Jが得られず、特にC oの比率が小さすぎると良好なH c Jが得られない。一方、Mの比率が大きすぎる場合、B r及びH c Jがむしろ低下してしまう傾向にある。
- [0039] これらの観点から、 m/z は0.02～0.05であると好ましく、0.022～0.04であるとより好ましい。また、 w/m は、1.2～2.0であると好ましく、1.5～1.8であるとより好ましい。
- [0040] フェライト磁性材料は、上述した主組成に加えて後述する副成分を含む。副成分は、フェライト磁性材料の主相及び粒界のどちらにも含まれ得る。フェライト磁性材料においては、全体のうちの副成分以外が主組成である。十分

な磁気特性を得る観点からは、フェライト磁性材料中、主組成の含有割合は90質量%以上であると好ましく、95～100質量%であるとより好ましい。

[0041] 本実施形態のフェライト磁性材料は、副成分として、少なくともSi成分を含む。Si成分としては、Siを含有する組成を有する限り、特に限定されないが、例えば、 SiO_2 、 Na_2SiO_3 、 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 等の形態で添加してもよい。フェライト磁性材料は、Si成分を含むことにより、焼結性が良好となり、また焼結体の結晶粒径が適度に調整され、良好に磁気特性が制御されたものとなる。その結果、 B_r 及び $H_c J$ を良好に維持しつつ、高い $H_k/H_c J$ を得ることが可能となる。

[0042] フェライト磁性材料において、Si成分の含有量は、全てのSi成分の合計で、 SiO_2 に換算して0.1～3質量%である。Si成分がこのような含有量であると、高い $H_c J$ が得られる。

[0043] また、Ca、R、Sr、Ba、Fe、M及びSiのモル比は、下記式(9)を満たす。

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

[0044] ここで、マグネトプランバイト型構造は、一般に $AB_{12}O_{19}$ で表される。この組成に当てはめた場合、上記式(9)における $[(Ca + R + Sr + Ba) - (Fe + M) / 12] / Si$ は、 $(A - B / 12) / Si$ と表すことができる。これより、この式は、主相から溢れて粒界に存在すると考えられるAサイト成分及びSi成分の粒界での存在比(Aサイト成分/Si成分)である。

[0045] 本実施形態のフェライト磁性材料は、上記式(9)の条件を満たすことで、Aサイト元素が多い(Bサイト元素が少ない)ような化学量論比から離れた組成であっても、良好にM型構造が保たれるようになる。その結果、高い磁気特性(B_r 及び $H_c J$)が維持されるとともに、優れた $H_k/H_c J$ が得られる。このような効果をより良好に得る観点からは、 $[(Ca + R + Sr$

+Ba) - (Fe+M) / 12] / Siは、1.5~3.5であると好ましく、1.5~3.0であるとより好ましい。

[0046] フェライト磁性材料は、上述した主組成、及び少なくともSi成分を含む副成分を含有しているが、フェライト磁性材料の組成は、蛍光X線定量分析によって測定することができる。また、主相の存在は、X線回折や電子線回折によって確認することができる。

[0047] 本実施形態のフェライト磁性材料は、副成分として、Si成分以外の成分を含んでいてもよい。その他の副成分としては、例えば、Al及び/又はCrを有していてもよい。これらにより、磁石1のHcJが向上する傾向にある。良好なHcJの向上効果を得る観点からは、Al及び/又はCrの含有量は、フェライト磁性材料全体に対し、Al₂O₃やCr₂O₃に換算して合計で0.1質量%以上であることが好ましい。ただし、これらの成分は磁石1のBrを低下させる場合があるため、良好なBrを得る観点からは、3質量%以下とすることが望ましい。

[0048] また、副成分としては、Bを例えばB₂O₃として含んでいてもよい。Bを含むことで、フェライト磁性材料からなる焼結体を得る際の仮焼温度や焼結温度を低くすることができ、磁石1が生産性良く得られるようになる。ただし、Bが多すぎると磁石1の飽和磁化が低下する場合があるため、Bの含有量は、フェライト磁性材料全体に対し、B₂O₃として0.5質量%以下であることが好ましい。

[0049] さらに、フェライト磁性材料は、副成分として、Ga、Mg、Cu、Mn、Ni、Zn、In、Li、Ti、Zr、Ge、Sn、V、Nb、Ta、Sb、As、W、Mo等を、酸化物の形態で含んでいてもよい。これらの含有量は、各原子の化学量論組成の酸化物に換算して、酸化ガリウム5質量%以下、酸化マグネシウム5質量%以下、酸化銅5質量%以下、酸化マンガン5質量%以下、酸化ニッケル5質量%以下、酸化亜鉛5質量%以下、酸化インジウム3質量%以下、酸化リチウム1質量%以下、酸化チタン3質量%以下、酸化ジルコニウム3質量%以下、酸化ゲルマニウム3質量%以下、酸化スズ

3質量%以下、酸化バナジウム3質量%以下、酸化ニオブ3質量%以下、酸化タンタル3質量%以下、酸化アンチモン3質量%以下、酸化砒素3質量%以下、酸化タングステン3質量%以下、酸化モリブデン3質量%以下であることが好ましい。ただし、これらを複数種類組み合わせて含む場合は、磁気特性の低下を避けるため、その合計が5質量%以下となるようにすることが望ましい。

[0050] なお、フェライト磁性材料は、副成分として、アルカリ金属元素（Na、K、Rb等）は含まないことが好ましい。アルカリ金属元素は、磁石1の飽和磁化を低下させやすい傾向にある。ただし、アルカリ金属元素は、例えばフェライト磁性材料を得るための原料中に含まれている場合もあり、そのように不可避免的に含まれる程度であれば、フェライト磁性材料中に含まれていてもよい。磁気特性に大きく影響しないアルカリ金属元素の含有量は、3質量%以下である。

[0051] 磁石1を構成するフェライト磁性材料は、上述の如く、焼結体の形態であり、結晶粒子（主相）と粒界とを含む構造を有している。この焼結体における結晶粒子の平均結晶粒径は、好ましくは $1.5\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$ である。このような平均結晶粒径を有することで、高い H_cJ が得られ易くなる。フェライト磁性材料の焼結体の結晶粒径は、走査型電子顕微鏡によって測定することができる。

[0052] 磁石1は、上述したように、端面が円弧状となるように、平板状のものが一方向に湾曲したアークセグメント形状を有するものである。図2は、この磁石1を上方から見た平面図及び側方から見た端面図である。このように、磁石1は、所定の中心角を有する扇型の平面形状を有している。ここで、アークセグメント形状の磁石の中心角とは、次のように定義される値である。すなわち、中心角とは、円弧状を有する端面における外側の辺を円弧と想定したときの当該円弧の中心角であり、図2に示す端面図中、 θ で示される。このような形状を有する磁石1は、図2の端面図中、ORで示される矢印方向

にラジアル異方性を有するように結晶組織を配向させることが一般的である。

- [0053] ここで、本実施形態の磁石 1 は、上述した組成及び結晶組織を有するフェライト磁性材料の焼結体により構成されることから、このようなアークセグメント形状を有する場合、成形体を焼成して焼結体を得る際に、a 軸方向と c 軸方向との収縮率の差によって、通常は焼成により中心角が更に大きくなるような収縮の挙動を示す。なお、この収縮率の差は、例えば縮率比（c 軸方向の収縮率 / a 軸方向の収縮率）で表すことができ、この縮率比は、ほぼフェライト磁性材料の組成によって決定される。縮率比が大きいほど、アークセグメント形状とした場合に、円弧の接線方向と円弧の法線方向との収縮の度合いに差が生じ、全体として中心角が大きくなるような収縮が生じることになる。
- [0054] そして、このような高い縮率比を生じることができる本実施形態のフェライト磁性材料によれば、円弧の浅い成形体から、焼成時の大きな縮率比を利用して円弧の深い（中心角が大きい）焼結体を容易に得ることができる。したがって、本実施形態のフェライト磁性材料は、30° 以上、好ましくは 60° 以上という大きい中心角を有する磁石 1 を得るのに有利である。
- [0055] 以上、好適な実施形態に係る磁石 1 について説明したが、本発明により得られる磁石は、本発明のフェライト磁性材料からなるものである限り、上述した形態に限定されない。例えば、磁石は、異方性を有するアークセグメント形状以外に、平板状、円柱状等、種々の形状を有することができる。アークセグメント形状以外であっても、本発明のフェライト磁性材料からなる限り、高い B_r 及び $H_c J$ を維持しつつ、高い $H_k / H_c J$ も得られる。
- [0056] また、磁石 1 は、上記のようなフェライト磁性材料の焼結体からなるものに限られず、例えば、フェライト磁性材料の粉末が、バインダーによって結合されてなるボンド磁石であってもよい。
- [0057] この場合、上述したようなフェライト磁性材料の条件は、フェライト磁性材料の粉末において満たされればよい。フェライト磁性材料の粉末を構成して

いる一次粒子の平均粒径は、特に制限されないが、 $2\ \mu\text{m}$ 以下であると好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 以下であるとより好ましく、 $0.1\sim 1\ \mu\text{m}$ であると更に好ましい。この平均粒径が大きすぎると、粉末中の多磁区粒子の比率が高くなり、 $H_c J$ が低下するおそれがある。一方、平均粒径が小さすぎると、熱擾乱によって磁性が低下したり、また磁場中で成形する際の配向性や成形性が悪くなったりする。

[0058] バインダーとしては、ニトリルゴム（例えばNBRゴム）、塩素化ポリエチレン、ポリアミド樹脂（例えばナイロン6、ナイロン12（以上、登録商標））等が挙げられる。

[0059] （フェライト永久磁石の製造方法）

次に、上述したようなフェライト永久磁石の製造方法の好適な実施形態について説明する。以下の実施形態では、フェライト磁性材料からなるフェライト焼結磁石の製造方法の一例を示す。本実施形態では、フェライト焼結磁石は、配合工程、仮焼工程、粉碎工程、成形工程及び焼成工程を経て製造することができる。各工程については以下に説明する。

[0060] <配合工程>

配合工程では、フェライト磁性材料の原料を配合して、原料組成物を得る。まず、フェライト磁性材料の原料としては、これを構成する元素のうちの1種又は2種以上を含む化合物（原料化合物）が挙げられる。原料化合物は、例えば粉末状のものが好適である。原料化合物としては、各元素の酸化物、又は焼成により酸化物となる化合物（炭酸塩、水酸化物、硝酸塩等）が挙げられる。例えば SrCO_3 、 La(OH)_3 、 Fe_2O_3 、 BaCO_3 、 CaCO_3 及び Co_3O_4 等が例示できる。原料化合物の粉末の平均粒径は、例えば、均質な配合を可能とする観点から、 $0.1\sim 2.0\ \mu\text{m}$ 程度とすることが好ましい。

[0061] また、フェライト磁性材料におけるSi成分の原料としては、 SiO_2 が挙げられるが、Siを含有する化合物等であれば特に制限されない。また、原料粉末には、必要に応じてその他の副成分の原料化合物（元素単体、酸化物等

)を配合してもよい。

[0062] 配合は、例えば、各原料を、所望とするフェライト磁性材料の組成が得られるように秤量し、混合した後、湿式アトライタ、ボールミル等を用い、0.1～20時間程度、混合、粉碎処理することにより行うことができる。

[0063] なお、この配合工程においては、全ての原料を混合する必要はなく、一部を後述する仮焼後に添加するようにしてもよい。例えば、副成分であるSiの原料（例えばSiO₂）や、主組成の構成元素であるCaの原料（例えばCaCO₃）は、後述する仮焼後、粉碎（特に微粉碎）工程において添加してもよい。添加の時期は、所望とする組成や磁気特性が得られ易いように調整すればよい。

[0064] <仮焼工程>

仮焼工程では、配合工程で得られた原料粉末を仮焼する。仮焼は、例えば、空気中等の酸化性雰囲気中で行うことが好ましい。仮焼の温度は、1100～1400℃の温度範囲とすることが好ましく、1100～1300℃がより好ましく、1100～1250℃がさらに好ましい。仮焼の時間は、1秒間～10時間とすることができ、1秒間～3時間であると好ましい。仮焼により得られる仮焼体は、上述したような主相（M相）を70%以上含む。主相の一次粒子径は、好ましくは10μm以下であり、より好ましくは2μm以下である。

[0065] <粉碎工程>

粉碎工程では、仮焼工程により顆粒状や塊状とされた仮焼体を粉碎し、再び粉末状にする。これにより、後述する成形工程での成形が容易となる。この粉碎工程では、上述したような配合工程で配合しなかった原料を添加してもよい（原料の後添加）。粉碎工程は、例えば、仮焼体を粗い粉末となるように粉碎（粗粉碎）した後、これを更に微細に粉碎する（微粉碎）、2段階の工程で行ってもよい。

[0066] 粗粉碎は、例えば、振動ミル等を用いて、平均粒径が0.5～5.0μmとなるまで行うことができる。微粉碎では、粗粉碎で得られた粗粉碎材を、さ

らに湿式アトライタ、ボールミル、ジェットミル等によって粉碎する。微粉碎では、得られた微粉碎材の平均粒径が、好ましくは $0.08 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.2 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 程度となるように粉碎を行う。微粉碎材の比表面積（例えばBET法により求められる。）は、 $7 \sim 12 \text{m}^2/\text{g}$ 程度とすることが好ましい。好適な粉碎時間は、粉碎方法によって異なり、例えば湿式アトライタの場合、30分間～10時間が好ましく、ボールミルによる湿式粉碎では10～50時間程度が好ましい。

[0067] 粉碎工程で原料の一部を添加する場合、例えば、添加は微粉碎において行うことができる。本実施形態では、Si成分である SiO_2 や、Ca成分である CaCO_3 を、微粉碎の際に添加することができるが、これらを配合工程や粗粉碎工程において添加してもよい。

[0068] また、微粉碎工程では、焼成後に得られる焼結体の磁氣的配向度を高めるため、例えば一般式 $\text{C}_n(\text{OH})_n\text{H}_{n+2}$ で示される多価アルコールを添加することが好ましい。ここで、多価アルコールとしては、一般式において、 n が4～100であるものが好ましく、4～30であるものがより好ましく、4～20であるものがさらに好ましく、4～12であるものが一層好ましい。多価アルコールとしては、例えばソルビトールが挙げられる。また、2種類以上の多価アルコールを併用してもよい。さらに、多価アルコールに加えて、他の公知の分散剤を併用してもよい。

[0069] 多価アルコールを添加する場合、その添加量は、添加対象物（例えば粗粉碎材）に対して、 $0.05 \sim 5.0$ 質量%であると好ましく、 $0.1 \sim 3.0$ 質量%であるとより好ましく、 $0.2 \sim 2.0$ 質量%であると更に好ましい。なお、微粉碎工程で添加した多価アルコールは、後述する焼成工程で熱分解除去される。

[0070] <成形工程>

成形工程では、粉碎工程後に得られた粉碎材（好ましくは微粉碎材）を、磁場中で成形して、成形体を得る。成形は、乾式成形及び湿式成形のいずれ

の方法でも行うことができる。磁氣的配向度を高くする観点からは、湿式成形で行うことが好ましい。

- [0071] 湿式成形により成形する場合は、例えば上述した微粉碎工程を湿式で行うことでスラリーを得た後、このスラリーを所定の濃度に濃縮して、湿式成形用スラリーを得、これを用いて成形を行うことが好ましい。スラリーの濃縮は、遠心分離やフィルタープレス等によって行うことができる。湿式成形用スラリーは、その全量中、微粉碎材が30～80質量%程度を占めるものと好ましい。スラリーにおいて、微粉碎材を分散する分散媒としては水が好ましい。この場合、スラリーには、グルコン酸、グルコン酸塩、ソルビトール等の界面活性剤を添加してもよい。また、分散媒としては非水系溶媒を使用してもよい。非水系溶媒としては、トルエンやキシレン等の有機溶媒を使用することができる。この場合には、オレイン酸等の界面活性剤を添加することが好ましい。なお、湿式成形用スラリーは、微粉碎後の乾燥状態の微粉碎材に、分散媒等を添加することによって調製してもよい。
- [0072] 湿式成形では、次いで、この湿式成形用スラリーに対し、磁場中成形を行う。その場合、成形圧力は、 $9.8 \sim 49 \text{ MPa}$ ($0.1 \sim 0.5 \text{ ton/cm}^2$)程度であると好ましく、印加する磁場は $398 \sim 1194 \text{ kA/m}$ ($5 \sim 15 \text{ kOe}$)程度とすることが好ましい。
- [0073] 本実施形態では、本発明のフェライト磁性材料からなる磁石1を形成することから、上述したように、アークセグメント形状の磁石を製造する場合、後述する焼成工程において高い縮率比を生じさせることができる。したがって、この成形工程では、所望とする磁石よりも円弧が浅い（中心角が小さい）成形体を形成しても、焼成後、円弧の深い磁石を得ることができる。
- [0074] 成形体の中心角は、フェライト磁性材料の組成によって適宜設定することが好ましいが、例えば、成形体の中心角は、目的とする磁石の中心角よりも10～20%程度小さく設定することができる。
- [0075] <焼成工程>

焼成工程では、成形工程で得られた成形体を焼成して焼結体とする。これ

により、上述したような、フェライト磁性材料の焼結体からなる磁石 1 が得られる。アークセグメント形状の磁石を製造する場合、焼成では、所定の中心角を有するように成形された成形体が収縮し、この際、一定の縮率比が生じる。これにより、得られる焼結体は、成形体よりも更に小さな中心角を有するものとなる。円弧が深い焼結体を得るためには、焼成時の縮率比は、1.0～2.5 であると好ましく、1.5～2.5 であるとより好ましい。

[0076] 焼成は、大気中等の酸化性雰囲気中で行うことができる。焼成温度は、1050～1270℃であると好ましく、1080～1240℃であるとより好ましい。また、焼成時間（焼成温度に保持する時間）は、0.5～3時間程度であると好ましい。

[0077] なお、上述したような湿式成形で成形体を得た場合、この成形体を十分に乾燥させないまま焼成を行うことで急激に加熱すると、分散媒等の揮発が激しく生じて成形体にクラックが発生する可能性がある。そこで、このような不都合を避ける観点から、上記の焼結温度まで到達させる前に、例えば室温から100℃程度まで、0.5℃/分程度のゆっくりとした昇温速度で加熱して成形体を十分に乾燥させることで、クラックの発生を抑制することが好ましい。さらに、界面活性剤（分散剤）等を添加した場合は、例えば、100～500℃程度の温度範囲において、2.5℃/分程度の昇温速度で加熱を行うことで、これらを十分に除去する（脱脂処理）ことが好ましい。なお、これらの処理は、焼成工程のはじめに行ってもよく、焼成工程よりも前に別途行っておいてもよい。

[0078] 以上、フェライト焼結磁石の好適な製造方法について説明したが、少なくとも本発明のフェライト磁性材料を用いる限り、製造方法は上記には限定されず、条件等は適宜変更することができる。

[0079] また、磁石として、フェライト焼結磁石ではなく、ボンド磁石を製造する場合は、例えば、上述した粉碎工程までを行った後、得られた粉碎物とバインダーとを混合し、これを磁場中で成形することで、本発明のフェライト磁性材料の粉末を含むボンド磁石を得ることができる。

実施例

[0080] 以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0081] [実験例 1] (フェライト焼結磁石の製造)

まず、フェライト磁性材料の主組成の原料として、酸化鉄 (Fe_2O_3)、炭酸カルシウム (CaCO_3)、炭酸ストロンチウム (SrCO_3)、酸化コバルト (Co_3O_4)、炭酸バリウム (BaCO_3) 及び水酸化ランタン ($\text{La}(\text{OH})_3$) を準備し、これらの原料を、焼成後の主組成が以下の組成式となるように秤量した。また、Si 成分として酸化ケイ素 (SiO_2) を、主組成に対して 0.69 質量% となるように準備した。

主組成の組成式： $\text{Ca}_{1-w-x-y}\text{La}_w\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{Fe}_z\text{Co}_m\text{O}_{19}$

[0082] 実験例 1 では、表 1 に示す通りに主組成の原子比率がそれぞれ異なるフェライト磁性材料が得られるように、複数の組み合わせで原料を準備した。この実験例 1 は、特に Ca ($1-w-x-y=0.0333\sim0.6007$) 及び Sr ($x=0.0003\sim0.5700$) の原子比率を大きく変化させて、サンプル 1-1~1-9 の各種フェライト焼結磁石を製造したものである。

[0083] 以下、上記の原料を用いたフェライト焼結磁石の製造方法について説明する。上記秤量後の原料のうち、主組成の原料を、湿式アトライタで 10 分混合、粉碎して、スラリーを得た (配合工程)。このスラリーを乾燥した後、大気中、 1250°C で 2 時間保持する仮焼を行った (仮焼工程)。

[0084] 得られた仮焼粉を、小型ロッド振動ミルで 10 分間粗粉碎した。この粗粉碎材に、上記で秤量した酸化ケイ素 (SiO_2)、並びに、粗粉碎材に対して 1.90 質量% となる炭酸カルシウム (CaCO_3)、0.45 質量% となるソルビトールをそれぞれ添加した。この混合物を、湿式ボールミルを用いて 33 時間微粉碎して、スラリーを得た (以上、粉碎工程)。

[0085] 微粉碎後に得られたスラリーを、固形分濃度が 73~75% となるように調整して湿式成形用スラリーとした。この湿式成形用スラリーを、湿式磁場成

型機を使用して、 796 kA/m (10 kOe) の印加磁場中で成形し、直径 30 mm × 厚み 15 mm の円柱状を有する成形体を得た（成形工程）。得られた成形体は、大気中、室温にて十分に乾燥し、次いで大気中、 1200°C で1時間保持する焼成を行い、これによりフェライト焼結磁石を得た（焼成工程）。

[0086] (フェライト焼結磁石の評価)

実験例1で得られた各フェライト焼結磁石の円柱の上下面を加工した後、最大印加磁場 755 kA/m (12 kOe) のB-Hトレースを用い、これらの B_r (mT) 及び H_cJ (kA/m) を求めるとともに、 B_r の90% になるときの外部磁界強度 (H_k) を測定し、これに基づいて H_k/H_cJ (%) を求めた。

[0087] 得られた結果をまとめて表1に示す。

[表1]

サンプル	主組成の原子比率						磁気特性		
	Fe z	Co m	Sr x	Ca 1-w-x-y	La w	Ba y	B_r (mT)	H_cJ (kA/m)	H_k/H_cJ (%)
1-1	9.25	0.25	0.0003	0.6007	0.3982	0.0008	463.5	259.1	39.0
1-2	9.25	0.25	0.1011	0.5006	0.3976	0.0008	468.3	388.6	87.0
1-3	9.25	0.25	0.1287	0.4729	0.3976	0.0008	469.9	385.6	89.0
1-4	9.25	0.25	0.1500	0.4535	0.3958	0.0008	466.9	401.0	87.9
1-5	9.25	0.25	0.1565	0.4476	0.3952	0.0008	468.4	354.3	87.0
1-6	9.25	0.25	0.1981	0.4062	0.3949	0.0008	463.5	377.2	87.3
1-7	9.25	0.25	0.3731	0.2288	0.3973	0.0008	465.4	357.6	89.2
1-8	9.25	0.25	0.4545	0.1487	0.3959	0.0008	461.4	300.0	91.0
1-9	9.25	0.25	0.5700	0.0333	0.3959	0.0008	460.0	207.8	96.2

[0088] 表1より、Srの比率 (x) が、 0.0003 を超え 0.4545 未満であり、Caの比率 ($1-w-x-y$) が、 0.1487 を超え、 0.6007 未満であると、 B_r 及び H_cJ を良好に維持しつつ、高い H_k/H_cJ が得られることが判明した。

[0089] [実験例2] (フェライト焼結磁石の製造)

実験例2では、表2に示すように主組成の原子比率がそれぞれ異なるフェライト磁性材料が得られるように、複数の組み合わせの原料を準備したこと以外は、実施例1と同様にしてフェライト焼結磁石の製造を行った。この実

験例 2 は、特に La ($w=0.1801\sim0.6621$) の原子比率を大きく変化させ、これに伴って La/Co ($w/m=0.72\sim2.65$) が変化するようにして、サンプル 2-1~2-9 の各種フェライト焼結磁石を製造したものである。

[0090] (フェライト焼結磁石の評価)

実験例 2 で得られた各フェライト焼結磁石を用い、実験例 1 と同様にしてこれらの Br (mT)、 HcJ (kA/m) 及び Hk/HcJ (%) を求めた。得られた結果を表 2 に示す。

[表2]

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

[0091] 表 2 より、 La の比率 (w) が、 0.1801 を超え 0.6621 未満であり、 La/Co (w/m) が、 0.72 を超え、 2.65 未満であると、 Br 及び HcJ を良好に維持しつつ、高い Hk/HcJ が得られることが判明した。

[0092] [実験例 3] (フェライト焼結磁石の製造)

実験例 3 では、表 3 に示すように主組成の原子比率がそれぞれ異なるフェライト磁性材料が得られるように、複数の組み合わせの原料を準備したこと以外は、実施例 1 と同様にしてフェライト焼結磁石の製造を行った。この実験例 3 は、特に Fe ($z=7.80\sim12.10$) の原子比率を大きく変化させて、サンプル 3-1~3-10 の各種フェライト焼結磁石を製造したものである。

[0093] (フェライト焼結磁石の評価)

実験例 3 で得られた各フェライト焼結磁石を用い、実験例 1 と同様にして

これらの B_r (mT)、 H_cJ (kA/m) 及び H_k/H_cJ (%) を求めた。得られた結果を表3に示す。

[表3]

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

[0094] 表3より、Feの比率(z)が、7.80を超え11.40未満であると、 B_r 及び H_cJ を良好に維持しつつ、高い H_k/H_cJ が得られることが判明した。

[0095] [実験例4] (フェライト焼結磁石の製造)

実験例4では、表4に示すように主組成の原子比率がそれぞれ異なるフェライト磁性材料が得られるように、複数の組み合わせの原料を準備したこと以外は、実施例1と同様にしてフェライト焼結磁石の製造を行った。この実験例4は、特にCo (m=0.00~0.70)の原子比率を大きく変化させ、これに伴ってCo/Fe (m/z=0.000~0.076) 及びLa/Co (w/m=0.564~3.589)が変化するようにして、サンプル4-1~4-7の各種フェライト焼結磁石を製造したものである。

[0096] (フェライト焼結磁石の評価)

実験例4で得られた各フェライト焼結磁石を用い、実施例1と同様にしてこれらの B_r (mT)、 H_cJ (kA/m) 及び H_k/H_cJ (%) を求めた。得られた結果を表4に示す。

[表4]

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

[0097] 表4より、Co/Fe (m/z) が0.012を超え、0.065未満であり、La/Co (w/m) が0.659を超え、3.589未満であると、Br及びHcJを良好に維持しつつ、高いHk/HcJが得られることが判明した。

[0098] [実験例5] (フェライト焼結磁石の製造)

実験例5では、表5に示すように主組成の原子比率がそれぞれ異なるフェライト磁性材料が得られるように、複数の組み合わせの原料を準備したこと以外は、実施例1と同様にしてフェライト焼結磁石の製造を行った。この実験例5は、特にBa (y=0.0002~0.0150)の原子比率を大きく変化させて、サンプル5-1~5-11の各種フェライト焼結磁石を製造したものである。

[0099] (フェライト焼結磁石の評価)

実験例5で得られた各フェライト焼結磁石を用い、実験例1と同様にしてこれらのBr (mT)、HcJ (kA/m)及びHk/HcJ (%)を求めた。

[0100] また、各フェライト焼結磁石について、それらの製造の際の焼成時における成形体の収縮の割合を、厚み (shh (%)) = 100 - (焼結体の厚み / 成形体の厚み) × 100、及び直径 (shφ (%)) = 100 - (焼結体の直径 / 成形体の直径) × 100をそれぞれ求め、これに基づいて焼結前後の縮率比 (shh / shφ : c軸方向 / a軸方向)を算出した。得られた結果をまとめて表5に示す。

[表5]

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

[0101] 表5より、Baの比率（y）が、0.0002を超え、0.0110未満であると、Br及びHcJを良好に維持しつつ、高いHk/HcJが得られるほか、高い縮率比が得られることが判明した。また、Srの比率（x）が、Baの比率（y）よりも小さいサンプル5-11は、特にBrやHk/HcJの点で不十分であり、更にy < xの条件を満たす他のサンプルに比べて縮率比が小さいことが確認された。

[0102] [実験例6]（フェライト焼結磁石の製造）

実験例6では、表6に示す通り、フェライト焼結磁石を構成するフェライト磁性材料の構成元素の割合（モル%）がそれぞれ異なるように、複数の組み合わせの原料を準備したこと以外は、実施例1と同様にしてフェライト焼結磁石の製造を行った。各構成元素の割合（モル%）は、各元素のそれぞれ表6に示す酸化物に換算したときの含有量を、全体を100%として規格化した値である。この実験例6は、特にSi成分（SiO₂）の含有量を大きく変化させ、これに伴って「[(Ca+R+Sr+Ba) - (Fe+M)] / 2」 / Si」の値が変化するようにして、サンプル6-1~6-5の各種フェライト焼結磁石を製造したものである。

[0103]（フェライト焼結磁石の評価）

実験例6で得られた各フェライト焼結磁石を用い、実験例1と同様にしてこれらのBr（mT）、HcJ（kA/m）及びHk/HcJ（%）を求めた。得られた結果を表6に示す。

[表6]

サンプル	フェライト磁性材料の組成(モル%)														磁気特性		
	Fe ₂ O ₃	SrO	BaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MnO	ZnO	Cr ₂ O ₃	La ₂ O ₃	CoO	CuO	(SrLaCaBa- FeCoZnMn)/12)/ Si	Br (mT)	HcJ (kA/m)	Hk/HcJ (%)	
6-1	78.739	2.505	0.014	0.015	2.474	7.780	0.768	0.006	0.055	3.397	4.230	0.017	1.43	443.0	370.0	87.0	
6-2	79.137	2.517	0.013	0.015	1.988	7.817	0.771	0.006	0.056	3.413	4.250	0.017	1.79	462.4	394.4	85.8	
6-3	79.432	2.526	0.014	0.015	1.621	7.846	0.774	0.006	0.056	3.426	4.266	0.017	2.20	468.7	379.8	86.0	
6-4	79.528	2.530	0.014	0.015	1.499	7.857	0.776	0.006	0.056	3.431	4.272	0.017	2.39	470.8	366.0	85.9	
6-5	79.931	2.542	0.014	0.015	1.004	7.895	0.779	0.006	0.056	3.448	4.293	0.017	3.58	472.0	281.5	70.4	

[0104] 表6に示すように、 $[(Ca + R + Sr + Ba) - (Fe + M) / 12] / Si$ が、1.43を超え、3.58未満であると、Br及びHcJを良好に維持しつつ、高いHk/HcJが得られることが判明した。

[0105] [実験例7] (縮率比の測定)

まず、主組成におけるBaの原子比率(y)が、0.0002及び0.0045となるようにしたこと以外は、実施例1と同様にして円柱状のフェライト焼結磁石を作製した。これらについて、焼成時における成形体の収縮の割合を、厚み(s_{hh}(%) = 100 - (焼結体の厚み/成形体の厚み) × 100)、及び直径(s_{hφ}(%) = 100 - (焼結体の直径/成形体の直径) × 100)をそれぞれ求め、これに基づいて焼結前後の縮率比(s_{hh}/s_{hφ}: c軸方向/a軸方向)を算出した。

[0106] (アークセグメント型フェライト焼結磁石の作製)

これとともに、これらと同様のフェライト磁性材料からなる、図1に示すアークセグメント型のフェライト焼結磁石をそれぞれ作製した。具体的には、各湿式成形用スラリーを得た後、アークセグメント形状が得られるように成形工程を行ったこと以外は、実験例1と同様にして、フェライト焼結磁石を得た。

[0107] 実験例7では、上述した2種類のフェライト磁性材料のどちらを用いる場合でも、表7に示すような同じ焼結体寸法が得られるように、成形体寸法をそれぞれ調整した。それぞれのフェライト磁性材料を用いて同じ焼結体寸法を得るために必要であった成形体寸法について、表7に示す。表7中のOR、IR、幅及び長さの各寸法は、それぞれ図2に示した部分の寸法である。また、表7中、s_{hh}(%)、s_{hφ}及びs_{hh}/s_{hφ}は、それぞれ対応するフェライト磁性材料からなる円柱状のフェライト焼結磁石で測定したときの値である。

[表7]

各部位の寸法		焼結体寸法	y 0.0002 shh/shΦ 2.12		y 0.0045 shh/shΦ 2.21	
			shΦ(%) 12.7	shh(%) 27.0	shΦ(%) 12.3	shh(%) 27.1
			成形体寸法			
OR	(mm)	43.29	59.27	59.40		
IR	(mm)	34.47	47.20	47.30		
幅	(mm)	22.02	25.32	25.20		
長さ	(mm)	26.49	30.35	30.20		
中心角	(°)	29.5	24.7	24.5		

[0108] 表7に示すように、同寸法の焼結体を形成する場合、Baの原子比率が高い、すなわち、AサイトへのBaの置換量が大きいと、縮率比を大きくでき、所定の中心角を有するフェライト焼結磁石を得るために、中心角がより小さい成形体を用いることができることが確認された。

[0109] [実験例8]

目的とする焼結体の寸法を表8に示すように変えたこと以外は、実験例7と同様に2種類のフェライト磁性材料からなるフェライト焼結磁石の製造を行い、この際、同じ焼結体寸法を得るために必要となったそれぞれの成形体寸法を求めた。得られた結果を表8に示す。

[表8]

各部位の寸法		焼結体寸法	y 0.0002 shh/shΦ 2.12		y 0.0045 shh/shΦ 2.21	
			shΦ(%) 12.7	shh(%) 27.0	shΦ(%) 12.3	shh(%) 27.1
			成形体寸法			
OR	(mm)	45.29	62.02	62.15		
IR	(mm)	34.51	47.25	47.35		
幅	(mm)	43.54	50.52	50.30		
長さ	(mm)	43.85	50.24	50.00		
中心角	(°)	57.5	48.1	47.7		

[0110] 表8に示すように、同寸法の焼結体を形成する場合、Baの置換量が大きいフェライト磁性材料の方が、中心角の小さい成形体を用いることができることが確認された。

[0111] [実験例9]

目的とする焼結体の寸法を表9に示すように変えたこと以外は、実験例7と同様に2種類のフェライト磁性材料からなるフェライト焼結磁石の製造を行い、この際、同じ焼結体寸法を得るために必要となったそれぞれの成形体寸法を求めた。また、各フェライト磁性材料を用いた焼結体の製造をそれぞれ10000回行い、そのうち焼結体にクラックが生じた回数を数えるとともに、成形工程において、湿式成形用スラリーを金型に充填するのに要した平均時間を求めた。得られた結果を表9に示す。

[表9]

各部位の寸法	焼結体寸法	y 0.0002 shh/shΦ 2.12		y 0.0045 shh/shΦ 2.21	
		shΦ(%) 12.7	shh(%) 27.0	shΦ(%) 12.3	shh(%) 27.1
		成形体寸法			
OR (mm)	17.13	23.45		23.50	
IR (mm)	14.72	20.16		20.20	
幅 (mm)	31.09	38.20		38.10	
長さ (mm)	27.98	32.05		31.90	
中心角 (°)	130.4	109.1		108.3	
クラック及び充填時間の評価					
クラック	(個)	101/10000		89/10000	
充填時間	(sec)	5.2		5.1	

[0112] 表9に示すように、同寸法の焼結体を形成する場合、Baの置換量が大きいフェライト磁性材料の方が、中心角の小さい成形体を用いることができることが確認された。また、Baの置換量が大きいフェライト磁性材料の方が、中心角が大きい焼結体を製造する際のクラックを低減することができ、また成形時の充填時間も短くできることが判明した。

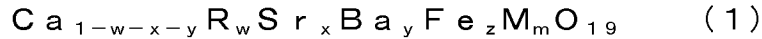
符号の説明

[0113] 1…磁石。

請求の範囲

[請求項1] 六方晶構造を有するフェライト相からなる主相を有するフェライト磁性材料であって、

下記式（１）で表される主組成を有し、



（式（１）中、Rは希土類元素（Ｙを含む）及びBiからなる群より選ばれる少なくとも１種の元素であってLaを少なくとも含み、Mは、Co、Mn、Mg、Ni、Cu及びZnからなる群より選ばれる少なくとも１種の元素であってCoを少なくとも含む。）

前記式（１）中、w、x、y、z及びmは、下記式（２）、（３）、（４）、（５）、（６）、（７）及び（８）を満たし、

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

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

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

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

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

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

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

副成分として少なくともSi成分を含み、該Si成分の総量が、前記主組成に対して0.1～3質量%であり、且つ、

$$\text{Ca、R、Sr、Ba、Fe、M及びSiのモル比が、下記式（９）を満たす、} 1.5 \leq [(\text{Ca} + \text{R} + \text{Sr} + \text{Ba}) - (\text{Fe} + \text{M}) / 12] / \text{Si} \leq 3.5 \quad (9)$$

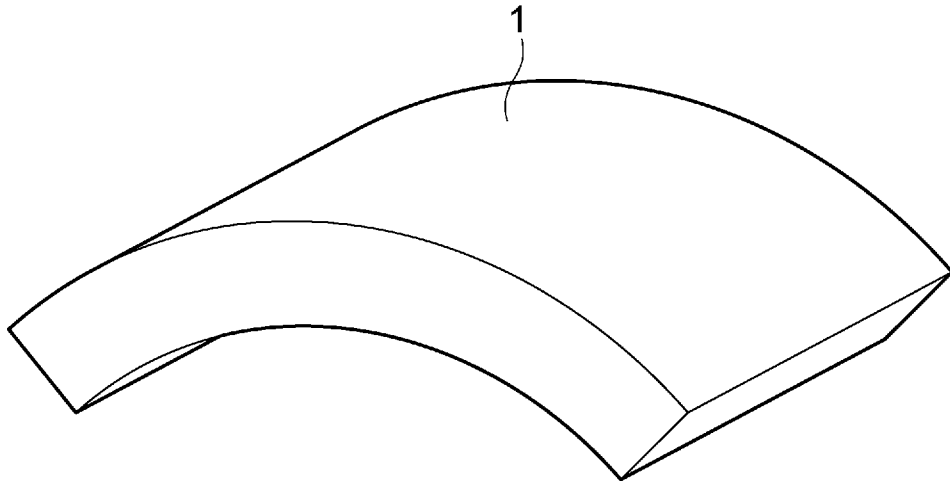
ことを特徴とするフェライト磁性材料。

[請求項2] 請求項1記載のフェライト磁性材料からなり、アークセグメント形状を有し、且つ当該形状の中心角が30°以上である、ことを特徴とする磁石。

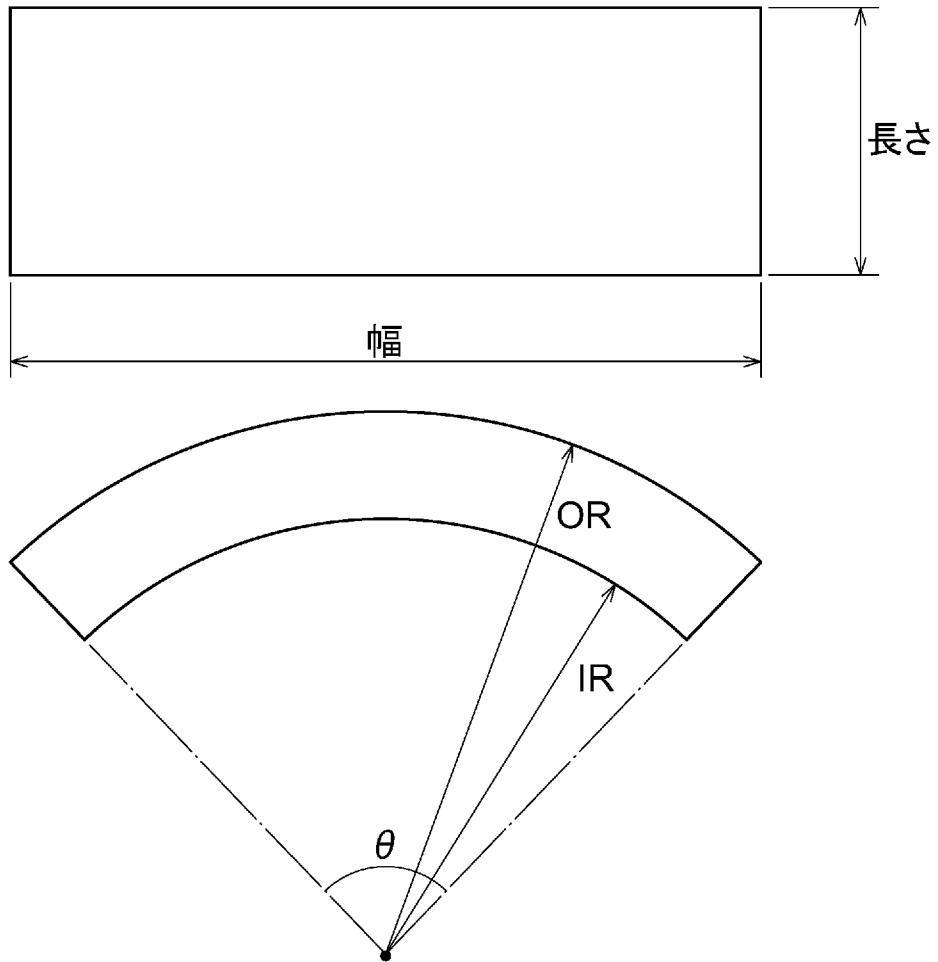
[請求項3] 前記中心角が60°以上である、ことを特徴とする請求項2記載の

磁石。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/061403

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/26(2006.01)i, C01G49/00(2006.01)i, C01G51/00(2006.01)i, C04B35/40(2006.01)i, H01F1/11(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)
C04B35/26, C01G49/00, C01G51/00, C04B35/40, H01F1/11

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 1996-2010
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/105449 A1 (TDK Corp.), 04 September 2008 (04.09.2008), claim 1; paragraph [0037]; tables 19, 20 & US 2009/0314981 A1 & EP 2043112 A1 & KR 10-2009-0010175 A & CN 101542646 A	1-3
A	JP 2001-076919 A (TDK Corp.), 23 March 2001 (23.03.2001), claim 1; paragraph [0016] & WO 2001/004917 A1	1-3

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
 08 September, 2010 (08.09.10)

Date of mailing of the international search report
 21 September, 2010 (21.09.10)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C04B35/26(2006.01)i, C01G49/00(2006.01)i, C01G51/00(2006.01)i, C04B35/40(2006.01)i, H01F1/11(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. C04B35/26, C01G49/00, C01G51/00, C04B35/40, H01F1/11

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	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2008/105449 A1 (TDK株式会社) 2008.09.04, 請求項1、【0037】、表19、表20 & US 2009/0314981 A1 & EP 2043112 A1 & KR 10-2009-0010175 A & CN 101542646 A	1-3
A	JP 2001-076919 A (ティーディーケイ株式会社) 2001.03.23, 請求項1、【0016】 & WO 2001/004917 A1	1-3

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「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

08.09.2010

国際調査報告の発送日

21.09.2010

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

武石 卓

4T

3767

電話番号 03-3581-1101 内線 3465