(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3960730号
(P3960730)
(45)発行日　平成19年8月15日(2007.8.15)　(24)登録日　平成19年5月25日(2007.5.25)

(51)Int.Cl.		F I		
H01F 41/02	(2006.01)	H01F	41/02	G
H01F 1/11	(2006.01)	H01F	1/11	B

請求項の数 1　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願平11-375642
(22)出願日　平成11年12月28日(1999.12.28)
(65)公開番号　特開2001-189209(P2001-189209A)
(43)公開日　平成13年7月10日(2001.7.10)
審査請求日　平成14年10月21日(2002.10.21)
審判番号　不服2005-4609(P2005-4609/J1)
審判請求日　平成17年3月17日(2005.3.17)

(73)特許権者　000003067
ＴＤＫ株式会社
東京都中央区日本橋１丁目１３番１号
(74)代理人　100100077
弁理士　大場　充
(72)発明者　佐々木　光昭
東京都中央区日本橋一丁目１３番１号　ティーディーケイ株式会社内

合議体
審判長　橋本　武
審判官　浅野　清
審判官　山本　一正

最終頁に続く

(54)【発明の名称】焼結磁石の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
六方晶マグネトプランバイト型フェライトを主相として有し、
Ｓｒ、ＢａおよびＰｂから選択される少なくとも１種の元素であって、Ｓｒを必ず含むものをＡとし、Ｙ、希土類元素およびＢｉから選択される少なくとも１種の元素であってＬａを必ず含むものをＲとし、Ｃｏ、またはＣｏおよびＺｎをＭとしたとき、主成分としてＡ，Ｒ，ＦｅおよびＭを含有し、前記主成分の組成を
式 $A_{1-x}R_x(Fe_{12-y}M_y)_zO_{19}$（ｘ，ｙ，ｚはモル数を表す）
で表したとき、
０．０４≦ｘ≦０．４５、
０．０４≦ｙ≦０．３、
０．９≦ｘ／ｙ≦１．５、
０．９５≦ｚ≦１．０５
であり、
さらに、副成分としてSiO_2およびCaOを含有し、主成分に対する副成分の比率が０．４２～０．８４質量％である焼結磁石を製造する方法であって、
出発原料の混合物を得る混合工程と、
前記混合物を焼成して仮焼体を得る仮焼工程と、
前記仮焼体を粉砕して磁石材料粉末を得る粉砕工程と、
前記磁石材料粉末を磁場中で乾式成形して成形体を得る成形工程と、

前記成形体を焼結する焼結工程とを設け、
混合工程またはこれと粉砕工程とにおいて、副成分の出発原料を添加する焼結磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、乾式成形法を用いてフェライト焼結磁石を製造する方法およびこの方法により製造されたフェライト焼結磁石に関する。
【０００２】
【従来の技術】
一般にＳｒ系のマグネトプランバイト型（Ｍ型）フェライト磁石は、安価でしかも高い磁気特性を有するという特徴から、家電製品や自動車に搭載される電装用モータなどに広く利用されている。
【０００３】
フェライト磁石は、一般に、原料粉末を混合して仮焼し、次いで、適度な粒度となるまで粉砕して磁石材料粉末とした後、必要な形状に成形し、焼結することにより製造する。異方性焼結磁石を製造するためには、磁場中で成形を行う。成形方法は湿式法と乾式法とに大別され、高磁気特性を目標とするものには湿式成形法が用いられる。
【０００４】
湿式成形法では、まず、磁石材料粉末を水などの分散媒に懸濁させてスラリーを調製し、このスラリーを成形装置の成形空間内に圧送して充填し、磁場中で加圧すると共に分散媒を成形空間外へ排除することにより成形体を得る。湿式成形法では分散媒を用いるため、磁石材料粉末を構成する粒子が回転しやすく、その結果、磁場印加による配向が容易となって高磁気特性、特に高い残留磁束密度が得られる。しかし、湿式成形法では分散媒を排除する必要があるため、成形時間が長くなって生産性が低くなる、成形装置の金型構造が複雑になる、成形装置が大掛かりになる、といった短所も存在する。
【０００５】
一方、乾式成形法では、乾燥した磁石材料粉末を成形空間内に充填し、磁場中で加圧して成形する。乾式成形法は、生産性が高く、成形装置の構造も単純であるため、製造コストが低いという長所があるが、湿式成形法に比べ磁場印加による配向性が劣る結果、高い残留磁束密度が得られないという短所がある。なお、磁石の残留磁束密度Ｂｒは、磁石の密度およびその配向度と、その結晶構造で決まる飽和磁化（４πＩｓ）とで決定され、
Ｂｒ＝４πＩｓ×配向度×密度
で表わされる。
【０００６】
乾式成形法において配向性が悪いのは、磁石材料粒子同士の凝集、摩擦を和らげる分散媒が存在しないためである。乾式成形法では、一般に、粒子間の摩擦低減のために、界面活性剤等の有機物を添加したり、加圧時の補形力を向上させるために有機バインダを添加したりする。例えば特開平７－９９１２９号公報では、仮焼後の湿式粉砕の際にスラリー中に界面活性剤を添加することにより、配向度を向上させて高残留磁束密度を得る提案がなされている。ただし、有機物の添加は密度を低下させ、その結果、配向度向上による残留磁束密度向上効果が相殺されてしまうので、有機物の添加量を抑え得る配向度向上手段が望まれる。
【０００７】
ところで、フェライト磁石の製造に際しては、焼結助剤や結晶粒径制御剤として働く添加物を磁石材料粒子間に介在させて液相化させることにより、焼結体密度や保磁力を向上させることが一般的である。添加物としてはSiO_2、ＣａＯが最も一般的である。例えば上記特開平７－９９１２９号公報では、SiO_2を０．１～１．０質量％、ＣａＯを０．０５～１．５質量％含有させることが好ましい旨が開示され、実施例では、仮焼粉に対し０．５質量％のSiO_2と１質量％の$CaCO_3$とを添加している。また、特許第２９０８

６３１号公報では、焼結を促進するために、SiO_2およびＣａＯに加えてＭＯ（ただしＭはＰｂ、ＢａおよびＳｒの少なくとも１種）を添加し、ＭＯの一部を結晶粒界中に存在させることを提案している。なお、同公報の実施例には成形法についての記載はないが、記載されている磁気特性から判断すると、湿式成形法を用いたものと考えられる。また、特開平５－１８２８２０号公報では、SiO_2、$CaCO_3$、$SrCO_3$に加え、さらにH_3BO_3を添加して焼結することが提案されている。同公報の実施例では、湿式成形法を用いている。

【０００８】

また、特開平１１－１５４６０４号公報には、Ｍ型のＳｒ系フェライトの主成分の一部をＬａおよびＣｏで置換することにより、高飽和磁化および高保磁力を両立させる提案がなされている。ただし、同公報において高飽和磁化および高保磁力が確認されているのは湿式成形を用いた場合である。

【０００９】

【発明が解決しようとする課題】

上述したように、従来、Ｓｒ系フェライト磁石の高性能化には、まず、湿式成形法を用いることが第１と考えられている。そのため、低コスト化が可能な乾式成形法を用い、かつ、磁石の高性能化をはかる提案は少ない。

【００１０】

本発明の目的は、低コスト化が可能であるが高特性が得られにくい乾式成形法を用いて製造されるフェライト焼結磁石において、焼結体密度を向上させることにより残留磁束密度の向上をはかることである。

【００１１】

【課題を解決するための手段】

このような目的は、下記（１）の本発明により達成される。

（１）六方晶マグネトプランバイト型フェライトを主相として有し、

Ｓｒ、ＢａおよびＰｂから選択される少なくとも１種の元素であって、Ｓｒを必ず含むものをＡとし、Ｙ、希土類元素およびＢｉから選択される少なくとも１種の元素であってＬａを必ず含むものをＲとし、Ｃｏ、またはＣｏおよびＺｎをＭとしたとき、主成分としてＡ，Ｒ，ＦｅおよびＭを含有し、前記主成分の組成を

式 $A_{1-x}R_x(Fe_{12-y}M_y)_zO_{19}$（ｘ，ｙ，ｚはモル数を表す）

で表したとき、

０．０４≦ｘ≦０．４５、

０．０４≦ｙ≦０．３、

０．９≦ｘ／ｙ≦１．５、

０．９５≦ｚ≦１．０５

であり、

さらに、副成分としてSiO_2およびＣａＯを含有し、主成分に対する副成分の比率が０．４２～０．８４質量％である焼結磁石を製造する方法であって、出発原料の混合物を得る混合工程と、前記混合物を焼成して仮焼体を得る仮焼工程と、前記仮焼体を粉砕して磁石材料粉末を得る粉砕工程と、前記磁石材料粉末を磁場中で乾式成形して成形体を得る成形工程と、前記成形体を焼結する焼結工程とを設け、混合工程またはこれと粉砕工程とにおいて、副成分の出発原料を添加する焼結磁石の製造方法。

【００１２】

【作用および効果】

本発明では、従来のＳｒ系フェライト磁石において添加物として一般的に用いられていたSiO_2および$CaCO_3$を添加する際に、両者の総量を従来よりも低く抑えると共に、モル比Ｃａ／Ｓｉが所定範囲内となるように制御する。本発明者は、SiO_2および$CaCO_3$をこのように添加して乾式成形し、得られた成形体を焼結したとき、磁石材料粒子が従来とは全く異なる焼結挙動を示し、その結果、従来の乾式成形法では実現し得ない高残留磁束密度かつ十分な保磁力を備える焼結磁石が実現することを見いだした。

【００１３】
具体的には、主としてSiO_2含有量を削減することにより、結晶の板状化が促進される結果、焼結体密度が著しく向上する。そして、この板状化促進によって焼結時の結晶の再配列が活発となるので、配向性の悪い乾式成形法を用いた場合でも焼結後の配向度が良好となる。このように焼結体密度および配向度が向上する結果、残留磁束密度が著しく向上する。一方、結晶粒の板状化が進んで粒径が均一となり、微小粒子の比率が減少するため、保磁力はやや低下する。これに対し本発明では、主組成の置換成分として上記元素Ｒおよび元素Ｍを含有させることにより保磁力を向上させる。その結果、本発明では、従来の乾式成形フェライト磁石では実現不可能であった著しく高い残留磁束密度と十分に高い保磁力とが得られる。

【００１４】
本発明により実現する上記作用効果は、従来全く知られていないことである。前記した各公報には、SiO_2および$CaCO_3$の添加量の下限として、本発明において限定する範囲を包含する範囲が記載されているものもある。しかし、前記各公報の実施例に記載されているように、SiO_2と$CaCO_3$との合計量を本発明で限定する範囲内として磁石を作製した例はない。本発明で限定する副成分含有量はSiO_2＋ＣａＯとして算出されているため、これをSiO_2＋$CaCO_3$に換算すると、ほぼ０．６～１．２質量％となる。これを前記各公報の実施例における添加量と比較すると、例えば、湿式成形法を用いてＬａおよびＣｏを含有する磁石が製造されている上記特開平１１－１５４６０４号公報ではSiO_2＋$CaCO_3$が２．０質量％となり、また、乾式成形法を用いている上記特開平７－９９１２９号公報では、SiO_2＋$CaCO_3$が１．５質量％となり、いずれも本発明で限定する範囲を大きく上回る。

【００１５】
このように、従来、SiO_2および$CaCO_3$を本発明で限定する範囲内で添加した例がないのは、SiO_2および$CaCO_3$が単なる結晶粒径制御剤および焼結助剤として考えられていたからである。そのため、これらを少量しか添加しないと焼結体密度が低くなって残留磁束密度が低くなると考えられていた。これに対し本発明者は、上述したように結晶の板状化が促進されること、その結果、配向度および焼結体密度が向上すること、これにより残留磁束密度が向上することを、全く新たに見いだした。

【００１６】
また、上記作用効果と同様、本発明による予期し得ない効果として、焼結時の温度変動および雰囲気変動による磁気特性（特に保磁力）への影響が小さくなる、という効果が得られることがわかった。フェライト磁石を製造する際には、その焼結工程において、バインダや分散剤等の分解・燃焼に伴う酸素の吸収、構成元素の価数の変化や構造の変化に伴う酸素の吸収・放出等により、焼成雰囲気中の酸素分圧が絶えず変動している。その変動の幅は、被焼成体の組成および焼成炉への投入量、添加物の種類および添加量など、各種条件に応じて大きく異なるため、酸素分圧が常に一定となるように制御することは難しい。したがって、焼成時の酸素分圧変動により特性が影響されやすい組成のフェライト磁石では、本来の高保磁力を安定して実現することが難しい。特に、量産時の生産性向上に有効である連続炉では、バッチ炉に比べ酸素分圧の変動がより大きくなる。また、焼成に要するコストが低い炉、例えばガス燃焼炉など燃料の燃焼を利用して加熱する方式の炉では、燃料の燃焼の際に酸素を消費するため、炉中の酸素分圧が激しく変動する。したがって、連続炉および燃焼炉ならびに燃焼炉タイプの連続炉を利用する場合には、特に、焼成時の酸素分圧変動に影響されにくいフェライト磁石が求められる。このような要望に対し、本発明では焼結時の温度変動および雰囲気変動による磁気特性への影響を小さくできるので、乾式成形法を用いることによる低コスト化に加え、焼成炉の選択にかかわる低コスト化も可能である。

【００１７】
【発明の実施の形態】
本発明では、六方晶Ｍ型フェライトを主相とする焼結磁石が製造される。

【００１８】
本発明により製造される焼結磁石は、Ｓｒ、ＢａおよびＰｂから選択される少なくとも１種の元素であって、Ｓｒを必ず含むものをＡとし、Ｙ、希土類元素およびＢｉから選択される少なくとも１種の元素であってＬａを必ず含むものをＲとし、ＣｏであるかＣｏおよびＺｎをＭとしたとき、Ａ，Ｒ，ＦｅおよびＭを主成分として含有する。
【００１９】
上記主成分の組成を
式　$A_{1-x}R_x(Fe_{12-y}M_y)_zO_{19}$
（ｘ，ｙ，ｚはモル数を表す）
で表したとき、
０．０４≦ｘ≦０．４５、
０．０４≦ｙ≦０．３、
０．９≦ｘ／ｙ≦１．５、
０．９５≦ｚ≦１．０５
であり、好ましくは
０．０８≦ｘ≦０．２６、
０．０８≦ｙ≦０．２、
１．０≦ｘ／ｙ≦１．３、
０．９７５≦ｚ≦１．０２５
である。
【００２０】
上記式において、ｘが小さすぎると、すなわち元素Ｒの量が少なすぎると、六方晶フェライトに対する元素Ｍの固溶量を多くできなくなり、飽和磁化向上効果および／または異方性磁場向上効果が不十分となってくる。ｘが大きすぎると六方晶フェライト中に元素Ｒが置換固溶できなくなり、例えば元素Ｒを含むオルソフェライトが生成して飽和磁化が低くなってくる。ｙが小さすぎると飽和磁化向上効果および／または異方性磁場向上効果が不十分となってくる。ｙが大きすぎると六方晶フェライト中に元素Ｍが置換固溶できなくなってくる。また、元素Ｍが置換固溶できる範囲であっても、異方性定数（K_1）や異方性磁場（H_A）の劣化が大きくなってしまう。ｚが小さすぎるとＳｒおよび元素Ｒを含む非磁性相が増えるため、飽和磁化が低くなってしまう。ｚが大きすぎるとα－Fe_2O_3相または元素Ｍを含む非磁性スピネルフェライト相が増えるため、飽和磁化が低くなってしまう。
【００２１】
上記式において、ｘ／ｙが小さすぎても大きすぎても元素Ｒと元素Ｍとの価数の平衡がとれなくなり、Ｗ型フェライト等の異相が生成しやすくなる。元素Ｍは２価であるから、元素Ｒが３価イオンである場合、理想的にはｘ／ｙ＝１である。なお、ｘ／ｙが１超の領域で許容範囲が大きい理由は、ｙが小さくても$Fe^{3+}\rightarrow Fe^{2+}$の還元によって価数の平衡がとれるためである。
【００２２】
元素Ａ中のＳｒの比率は、好ましくは５１モル％以上、より好ましくは７０モル％以上、さらに好ましくは１００モル％である。元素Ａ中のＳｒの比率が低すぎると、飽和磁化および保磁力を十分に高くできない。
【００２３】
元素Ｒ中においてＬａの占める割合は、好ましくは４０モル％以上、より好ましくは７０モル％以上であり、飽和磁化向上のためには元素ＲとしてＬａだけを用いることが最も好ましい。これは、六方晶Ｍ型フェライトに対する固溶限界量を比較すると、Ｌａが最も多いためである。したがって、元素Ｒ中のＬａの割合が低すぎると元素Ｒの固溶量を多くすることができず、その結果、元素Ｍの固溶量も多くすることができなくなる。また、Ｂｉを併用すれば仮焼温度および焼結温度を低くすることができるので、生産上有利である。
【００２４】

元素Ｍは、ＣｏであるかＣｏおよびＺｎである。元素Ｍ中のＣｏの比率は、好ましくは５０モル％以上、より好ましくは８０モル％以上であり、最も好ましくは１００モル％である。Ｃｏの比率が低すぎると、保磁力および飽和磁化の向上が不十分となる。

【００２５】

組成を表わす上記式において、酸素（Ｏ）のモル数は１９となっているが、これは、元素Ｒがすべて３価であって、かつｘ＝ｙ、ｚ＝１のときの化学量論組成比を示したものである。元素Ｒの種類やｘ、ｙ、ｚの値によって、酸素のモル数は異なってくる。また、例えば焼成雰囲気が還元性雰囲気の場合は、酸素の欠損（ベイカンシー）ができる可能性がある。さらに、ＦｅはＭ型フェライト中においては通常３価で存在するが、これが２価などに変化する可能性もある。また、Ｃｏ等の元素Ｍも価数が変化する可能性があり、これらにより金属元素に対する酸素の比率は変化する。本明細書では、元素Ｒの種類やｘ、ｙ、ｚの値によらず酸素のモル数を１９と表示してあるが、実際の酸素のモル数は化学量論組成比から多少偏倚していてもよい。

【００２６】

焼結磁石中には、上記主成分に加え、副成分としてSiO_2およびCaOが含有される。上記主成分に対するSiO_2およびCaOの合計量の比率は、０．４２～０．８４質量％、好ましくは０．４２～０．７５質量％である。なお、主成分の質量は、磁石中に含有される金属元素量に基づいて、上記組成式を利用して算出する。また、副成分中におけるモル比Ｃａ／Ｓｉは、１．３～２．２、好ましくは１．６～２．２である。

【００２７】

副成分の比率およびＣａ／Ｓｉを上記範囲内とすることにより、焼結時の異常粒成長を抑制できると共に、結晶粒の板状化が促進される。その結果、焼結時の結晶の再配列が進むと共に緻密な焼結体が得られるので、残留磁束密度が極めて高い焼結磁石が実現する。主成分に対する副成分の比率が低すぎると、焼結に必要な液相の生成が不十分となって焼結体密度の向上が不十分となる結果、残留磁束密度が低くなる。一方、主成分に対する副成分の比率が高すぎても、焼結体密度の向上が不十分となり、残留磁束密度が低くなってしまう。モル比Ｃａ／Ｓｉが小さすぎると、焼結体密度の向上が不十分となる。一方、モル比Ｃａ／Ｓｉが大きすぎると、すなわち、SiO_2が少なすぎると、粒成長の制御が効かず、保磁力が低くなってしまう。

【００２８】

焼結磁石には、Al_2O_3が含有されていてもよい。Al_2O_3の含有量は、好ましくは１．０質量％以下である。本発明を適用すれば、Al_2O_3含有量をこの程度に抑えても、十分に高い保磁力が得られるため、残留磁束密度の低下を抑えることができる。なお、Al_2O_3添加の効果を十分に発揮させるためには、Al_2O_3含有量を０．１質量％以上とすることが好ましい、

【００２９】

焼結磁石には、B_2O_3が含まれていてもよい。B_2O_3を含むことにより仮焼温度および焼結温度を低くすることができるので、生産上有利である。B_2O_3の含有量は、主成分に対し０．５質量％以下であることが好ましい。B_2O_3含有量が多すぎると、飽和磁化が低くなってしまう。

【００３０】

焼結磁石中には、Ｎａ、ＫおよびＲｂの少なくとも１種が含まれていてもよい。これらをそれぞれNa_2O、K_2OおよびRb_2Oに換算したとき、これらの含有量の合計は、焼結磁石全体の３質量％以下であることが好ましい。これらの含有量が多すぎると、飽和磁化が低くなってしまう。これらの元素をM^Iで表わしたとき、焼結磁石中においてM^Iは例えば

$$Sr_{1.3-2a}R_aM^I_{a-0.3}Fe_{11.7}M_{0.3}O_{19}$$

の形で含有される。なお、この場合、０．３＜ａ≦０．５であることが好ましい。ａが大きすぎると、飽和磁化が低くなってしまう他、焼成時に元素M^Iが多量に蒸発してしまうという問題が生じる。

【００３１】
また、このほか、例えばＧａ，Ｉｎ，Ｌｉ，Ｍｇ，Ｍｎ，Ｎｉ，Ｃｒ，Ｃｕ，Ｔｉ，Ｚｒ，Ｇｅ，Ｓｎ，Ｖ，Ｎｂ，Ｔａ，Ｓｂ，Ｗ，Ｍｏ等を酸化物の形で、それぞれ酸化ガリウム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、酸化マグネシウム３質量％以下、酸化マンガン３質量％以下、酸化ニッケル３質量％以下、酸化クロム５質量％以下、酸化銅３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、酸化タングステン３質量％以下、酸化モリブデン３質量％以下程度含有されていてもよい。

【００３２】
焼結磁石の組成は、蛍光Ｘ線定量分析などにより測定することができる。また、主相、すなわち六方晶構造を有するフェライト相の存在は、Ｘ線回折により確認できる。

【００３３】
次に、本発明の製造方法を説明する。本発明の製造方法は、乾式成形法を用いる通常の方法と同様に、出発原料の混合物を得る混合工程と、前記混合物を焼成して仮焼体を得る仮焼工程と、前記仮焼体を粉砕して磁石材料粉末を得る粉砕工程と、前記磁石材料粉末を乾式成形して成形体を得る成形工程と、前記成形体を焼結する焼結工程とを有する。

【００３４】
出発原料としては、焼成により酸化物となる各種化合物、例えば炭酸塩、シュウ酸塩等を用いればよい。

【００３５】
仮焼は、空気中等の酸化性雰囲気中において好ましくは１０００～１３５０℃で１秒間～１０時間、特に１秒間～３時間程度行えばよい。仮焼体は、実質的にマグネトプランバイト型のフェライト構造をもつ。

【００３６】
粉砕工程は、一般に顆粒状として得られる仮焼体を粉砕ないし解砕するために設ける。粉砕工程では、まず、乾式粗粉砕を行うことが好ましい。乾式粗粉砕には、フェライト粒子に結晶歪を導入して、保磁力ＨcBをいったん小さくする効果もある。保磁力の低下により粒子の凝集が抑制され、分散性が向上する。また、粒子の凝集を抑制することにより、配向度が向上する。粒子に導入された結晶歪は、後の焼成工程において解放され、保磁力が回復することによって永久磁石とすることができる。

【００３７】
乾式粗粉砕の際には、上記副成分の出発原料として、SiO_2と、焼成によりＣａＯとなる$CaCO_3$とが添加される。副成分の出発原料は、一部を仮焼前に、すなわち上記混合工程において添加してもよい。ただし、副成分の出発原料は仮焼後に添加したほうが、より有効に粒界成分として機能し、焼結時の均一な粒成長に寄与する。そのため、粉砕工程において添加する量は、副成分全体の好ましくは５０質量％以上、より好ましくは８０質量％とする。不純物および添加されたＳｉやＣａは、大部分粒界や三重点部分に偏析するが、一部は粒内のフェライト部分（主相）にも取り込まれる。特にＣａは、Ｓｒサイトにはいる可能性が高い。

【００３８】
乾式粗粉砕後、粉砕粉と水とを含む粉砕用スラリーを調製し、これを用いて湿式粉砕を行うことが好ましい。湿式粉砕後、乾燥することにより磁石材料粉末が得られる。

【００３９】
なお、粉砕工程では、界面活性剤および／または有機バインダを必要に応じて添加してもよい。

【００４０】
成形工程では、磁場中で乾式成形を行う。成形圧力は２９～４９MPa程度、印加磁場は０．５～１．０T程度とすればよい。

【００４１】
焼成工程では、空気中等の酸化性雰囲気中において、好ましくは１１５０～１２７０℃、より好ましくは１１６０～１２４０℃の温度（安定温度）で焼成する。焼成時に安定温度に保持する時間（安定時間）は、０．５～３時間程度とすることが好ましい。
【００４２】
本発明により製造される焼結磁石は、所定の形状に加工され、例えば下記に示すような幅広い用途に使用される。
【００４３】
例えば、フュエルポンプ用、パワーウィンドウ用、ＡＢＳ用、ファン用、ワイパ用、パワーステアリング用、アクティブサスペンション用、スタータ用、ドアロック用、電動ミラー用等の自動車用モータ；ＦＤＤスピンドル用、ＶＴＲキャプスタン用、ＶＴＲ回転ヘッド用、ＶＴＲリール用、ＶＴＲローディング用、ＶＴＲカメラキャプスタン用、ＶＴＲカメラ回転ヘッド用、ＶＴＲカメラズーム用、ＶＴＲカメラフォーカス用、ラジカセ等キャプスタン用、ＣＤ，ＬＤ，ＭＤスピンドル用、ＣＤ，ＬＤ，ＭＤローディング用、ＣＤ，ＬＤ光ピックアップ用等のＯＡ、AVI機器用モータ；エアコンコンプレッサー用、冷蔵庫コンプレッサー用、電動工具駆動用、扇風機用、電子レンジファン用、電子レンジプレート回転用、ミキサ駆動用、ドライヤーファン用、シェーバー駆動用、電動歯ブラシ用等の家電機器用モータ；ロボット軸、関節駆動用、ロボット主駆動用、工作機器テーブル駆動用、工作機器ベルト駆動用等のＦＡ機器用モータ；その他、オートバイ用発電器、スピーカ・ヘッドホン用マグネット、マグネトロン管、ＭＲＩ用磁場発生装置、ＣＤ－ＲＯＭ用クランパ、ディストリビュータ用センサ、ＡＢＳ用センサ、燃料・オイルレベルセンサ、マグネットラッチ等に好適に使用される。
【００４４】
【実施例】
実施例１
原料粉末として、Fe_2O_3および$SrCO_3$を用意し、これらを
$SrO \cdot nFe_2O_3$
においてｎ＝７．０となるように秤量し、水を分散媒として用いて湿式混合した。
【００４５】
次いで、空気中において１３００℃で２時間仮焼し、仮焼体を得た。この仮焼体を振動ミルで乾式粗粉砕し、平均粒径３μｍの粗粉砕粉を得た。
【００４６】
この粗粉砕粉に、主成分の出発原料としてFe_2O_3、$La(OH)_3$およびCo_3O_4を添加した。これらの添加量は、焼結後の主成分組成が
式　$Sr_{1-x}La_x(Fe_{12-y}Co_y)_zO_{19}$
において
ｘ＝０．１９、
ｙ＝０．１８、
ｚ＝１．０
となるものとした。また、同時に、副成分の出発原料としてSiO_2粉末および$CaCO_3$粉末を添加した。副成分の出発原料の添加量は、SiO_2＋ＣａＯの主組成に対する質量比およびＣａ／Ｓｉが表１～表３に示される値となるように選択した。次いで、全体の平均粒径が１μｍとなるまで湿式アトライタで粉砕した。なお、この粉砕における分散媒には水を用いた。
【００４７】
湿式粉砕後、スラリーを脱水して乾燥し、次いで、昇華性バインダを１質量％添加した後、ハンマーミルにより凝集粉を解砕し、磁石材料粉末を得た。
【００４８】
次いで、磁石材料粉末を乾式成形装置の成形空間内に充填し、０．７Tの磁場中において３９MPaの圧力で乾式成形し、円柱状の成形体を得た。

【００４９】
得られた成形体を空気中において１２３０℃で１時間焼成し、焼結体を得た。次いで、焼結体を面研磨して評価用サンプルとし、各サンプルについてＢＨトレーサにより磁気特性を測定し、また、密度を測定した。各サンプルの残留磁束密度Ｂｒを表１に、保磁力ＨｃＪを表２に、密度ｄｆを表３に、それぞれ示す。また、表１および表２に示される結果を、図１にＨｃＪ－Ｂｒグラフとして示す。

【００５０】
【表１】

Br(mT)		モル比 Ca/Si				
		1.3	1.6	1.9	2.2	2.5(比較)
SiO_2+CaO(質量%)	1.47 (比較)	388	391	393	395	398
	1.26 (比較)	390	393	394	396	399
	1.05 (比較)	373	376	379	381	384
	0.84	409	412	415	416	417
	0.63	410	417	418	420	422
	0.42	410	418	420	422	423
	0.21 (比較)	367	368	369	374	376

【００５１】
【表２】

HcJ(kA/m)		モル比 Ca/Si				
		1.3	1.6	1.9	2.2	2.5(比較)
SiO_2+CaO(質量%)	1.47 (比較)	314.3	317.5	308.8	296.0	267.4
	1.26 (比較)	312.7	311.9	303.2	292.8	264.2
	1.05 (比較)	304.0	301.6	298.4	280.1	255.4
	0.84	270.6	272.2	271.4	266.6	250.7
	0.63	272.2	269.0	268.2	262.6	245.1
	0.42	270.6	266.6	264.2	261.0	244.3
	0.21 (比較)	235.5	239.5	242.7	240.3	237.1

【００５２】
【表３】

df(g/cm³)		モル比 Ca/Si				
		1.3	1.6	1.9	2.2	2.5(比較)
SiO_2+CaO(質量%)	1.47 (比較)	4.91	4.92	4.93	4.94	4.97
	1.26 (比較)	4.93	4.94	4.94	4.95	4.97
	1.05 (比較)	4.83	4.85	4.88	4.92	4.95
	0.84	4.97	5.00	5.02	5.03	5.04
	0.63	4.98	5.03	5.04	5.05	5.06
	0.42	4.99	5.04	5.05	5.06	5.07
	0.21 (比較)	4.78	4.81	4.83	4.86	4.88

【００５３】
表１～表３および図１から、本発明の効果が明らかである。すなわち、副成分の合計含有量が０．４２～０．８４質量％であって、かつ副成分中のモル比Ｃａ／Ｓｉが１．３～２．２である場合、焼結体密度ｄｆの向上に伴って高いＢｒが得られており、かつ、ＨｃＪも十分に高い値となっている。これに対し、従来のフェライト磁石と同等の副成分を添加した場合には、Ｃａ／Ｓｉを調整してもＢｒが本発明サンプルに全くおよばない。
【００５４】
実施例２
SiO_2＋ＣａＯの主組成に対する質量比およびＣａ／Ｓｉならびに焼結温度を表４および表５に示される値としたほかは実施例１と同様にして、評価用サンプルを作製した。なお、１２３０℃で焼結したサンプルは、実施例１と同じものである。これらのサンプルについて、ＢｒおよびＨｃＪを測定した。Ｂｒを表４に、ＨｃＪを表５にそれぞれ示す。
【００５５】
【表４】

Br(mT)		焼結温度 (℃)	モル比 Ca/Si				
			1.3	1.6	1.9	2.2	2.5(比較)
SiO_2+CaO(質量%)	1.26 (比較)	1220	389	391	391	394	397
		1230	390	393	394	396	399
		1240	391	395	395	397	400
	0.63	1220	409	416	418	419	422
		1230	410	417	418	420	422
		1240	410	418	419	421	423

【００５６】
【表５】

HcJ(kA/m)		焼結温度(℃)	モル比 Ca/Si				
			1.3	1.6	1.9	2.2	2.5(比較)
SiO_2+CaO(質量%)	1.26 (比較)	1220	326.9	325.3	318.4	307.7	277.0
		1230	312.7	311.9	303.2	292.8	264.2
		1240	297.1	297.1	289.5	278.2	251.0
	0.63	1220	276.3	272.3	272.2	267.1	251.6
		1230	272.2	269.0	268.2	262.6	245.1
		1240	267.8	263.9	263.4	257.9	240.2

【００５７】
表５から、本発明サンプルでは焼結温度が異なってもＨｃＪの違いが小さいことがわかる。この結果から、本発明によれば、焼結温度が変動した場合でもＨｃＪのばらつきを抑えられることがわかる。
【００５８】
実施例３
SiO_2＋ＣａＯの主組成に対する質量比およびＣａ／Ｓｉならびに焼結雰囲気中の酸素分圧を表６および表７に示される値としたほかは実施例１と同様にして、評価用サンプルを作製した。なお、酸素分圧８％は、ガス燃焼タイプの連続炉における安定温度付近の位置での値である。また、酸素分圧２０％で焼結したサンプルは、実施例１と同じものである。これらのサンプルについて、ＢｒおよびＨｃＪを測定した。Ｂｒを表６に、ＨｃＪを表７にそれぞれ示す。
【００５９】
【表６】

Br(mT)		酸素濃度(%)	モル比 Ca/Si				
			1.3	1.6	1.9	2.2	2.5(比較)
SiO_2+CaO(質量%)	1.26 (比較)	20	390	393	394	396	399
		8	391	394	395	397	399
	0.63	20	410	417	418	420	422
		8	410	418	418	421	423

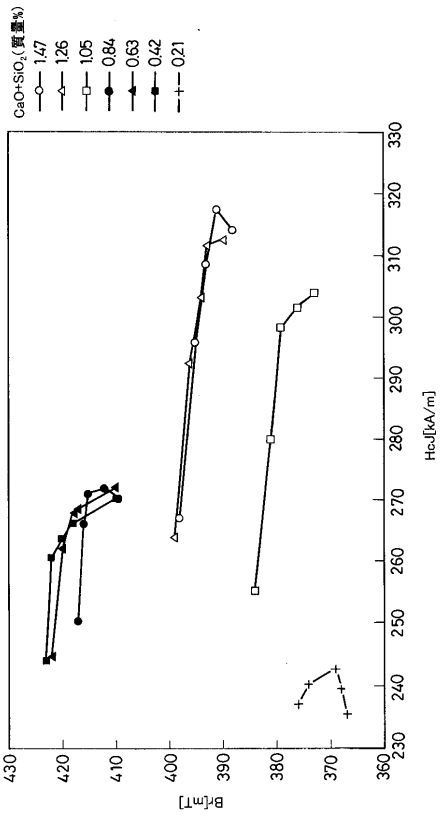
【００６０】
【表７】

HcJ(kA/m)		酸素濃度 (%)	モル比 Ca/Si				
			1.3	1.6	1.9	2.2	2.5(比較)
SiO_2+CaO(質量%)	1.26 (比較)	20	312.7	311.9	303.2	292.8	264.2
		8	275.7	272.1	269.3	262.4	238.7
	0.63	20	272.2	269.0	268.2	262.6	245.1
		8	258.6	256.6	256.8	251.6	234.3

【００６１】
表７から、本発明サンプルでは焼結雰囲気が異なってもＨｃＪの違いが小さいことがわかる。この結果から、本発明によれば、焼結雰囲気が変動した場合でもＨｃＪのばらつきを抑えられることがわかる。

【図面の簡単な説明】
【図１】フェライト焼結磁石の保磁力ＨｃＪと残留磁束密度Ｂｒとの関係を示すグラフである。

【図１】



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第９９／３４３７６（WO，Ａ１）
国際公開第９８／２５２７８（WO，Ａ１）
特開平７－９９１２９（ＪＰ，Ａ）