

(43) 国際公開日
2006年3月30日 (30.03.2006)

PCT

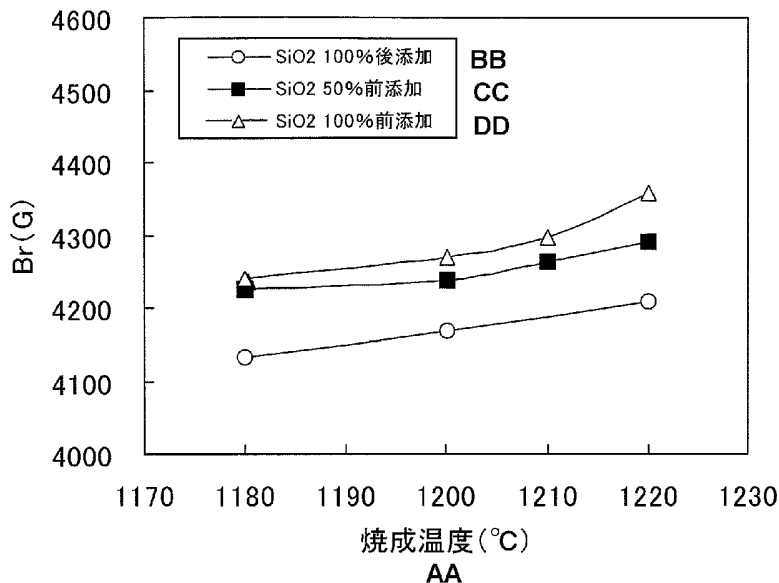
(10) 国際公開番号
WO 2006/033335 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/26 (2006.01) H01F 1/11 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/017345
- (22) 国際出願日: 2005年9月21日 (21.09.2005)
- (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2004-273189 2004年9月21日 (21.09.2004) 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): 柳田 茂樹 (YANAGIDA, Shigeki) [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). 皆地 良彦 (MINACHI, Yoshihiko) [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). 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). 大野 国士 (OHNO, Kunio) [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: 大場 充, 外(OBA, Mitsuru et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町1丁目4番3号 KMビル8階 大場国際特許事務所 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FERRITE MAGNETIC MATERIAL

(54) 発明の名称: フェライト磁性材料の製造方法



AA FIRING TEMPERATURE (°C)
 BB SiO2 100 % POST ADDITION
 CC SiO2 50 % ADVANCE ADDITION
 DD SiO2 100 % ADVANCE ADDITION

(57) Abstract: Provided is a production method which can improve magnetic characteristics of a hexagonal M type ferrite containing La and Co (hereinafter referred to as a La-Co containing M type ferrite) with no increase of the production cost thereof. A method for producing a ferrite magnetic material which comprises a hexagonal M type ferrite containing Fe, an element A (wherein A is at least one element selected from Sr, Ba and Pb), an element R (wherein R is at least one selected from rare earth elements and Bi and necessarily contains La) and an element M (wherein M is at least one selected from among Co, Mn, Mg, Ni, Cu and Zn and necessarily contains Co), as main elements, and at least an Si component as a sub-component, which method comprises a step (a) of heating and holding a raw material composition containing the whole or a part of a raw material powder of the hexagonal M type ferrite and 40 % or more of the total amount of the Si component at a prescribed temperature, to prepare a calcined product, and a step (b) for pulverizing the calcined product prepared in the step (a).

(57) 要約: La及びCoを含有する六方晶M型フェライト(以下、La-Co含有M型フェライト)の磁気特性を、コスト上昇を招くことなく向上することができる製造方法を提供する。Fe、元素A(ただしAは、Sr、BaおよびPbから選択される、少なくとも1種の元素)、元素R(ただしRは、希土類元素およびBiから選択される少なくとも1種で、Laを必ず含む)、元素M(ただしMは、Co、Mn、Mg、N

[続葉有]

WO 2006/033335 A1



(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

i、CuおよびZnから選択される、少なくとも1種で、Coを必ず含む)を主成分とする六方晶M型フェライトと、副成分として少なくともSi成分とを含むフェライト磁性材料の製造方法であって、六方晶M型フェライトの原料粉末の全部または一部と、Si成分の総量の40%以上を含む原料組成物を所定温度で加熱保持して仮焼体を得る工程(a)と、工程(a)で得られた仮焼体を粉碎する工程(b)とを備えるようにした。

明 細 書

フェライト磁性材料の製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、フェライト磁性材料の製造方法に関し、特にLaおよびCoを含有するM型フェライトの製造方法に関するものである。

背景技術

- [0002] 酸化物永久磁石材料としては、一般に六方晶系のマグネトプランバイト型(M型)SrフェライトまたはBaフェライトが主に用いられている。これらのM型フェライトは、比較的安価で高い磁気特性を有するという特徴から、焼結磁石やボンディッド磁石として利用され、例えば家電製品や自動車等に搭載されるモータなどに応用されている。

近年、電子部品の小型化、高性能化への要求が高まっており、それに伴ってフェライト焼結磁石への小型化、高性能化が強く要求されている。例えば、特開平11-154604号公報(特許文献1)、特開平11-195516号公報(特許文献2)、特開2000-195715号公報(特許文献3)には、従来のM型フェライト焼結磁石では達成不可能であった高い残留磁束密度と高い保磁力とを有する、フェライト焼結磁石が提案されている。このフェライト焼結磁石は、少なくともSr、LaおよびCoを含有し、六方晶M型フェライトの主成分を有するものである。

- [0003] 特許文献1:特開平11-154604号公報

特許文献2:特開平11-195516号公報

特許文献3:特開2000-195715号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0004] 上記フェライト焼結磁石は、従来のM型フェライト焼結磁石を凌駕する磁気特性を有しているが、さらなる磁気特性の向上が常に要求されている。

フェライト焼結磁石は、フェライト磁性粒子を成形した後に焼成することにより製造される。このフェライト磁性粒子の粒径を小さくすると、得られる焼結体の結晶粒径を小さくすることができるため、保磁力H_{cJ}が向上する。しかし、フェライト磁性粒子の粒径

を小さくすると、磁場中成形の際の粒子の配向度が低下するため、残留磁束密度Brが低下するという問題がある。

磁気特性向上の要求がある一方で、電子部品の低コスト化の要求も後を絶たない。したがって、フェライト焼結磁石においても、コスト低減が常に要求される。

- [0005] 本発明は、このような技術的課題に基づいてなされたもので、少なくともLaおよびCoを含有する六方晶M型フェライト(以下、La-Co含有M型フェライト)の磁気特性を、コスト上昇を招くことなく向上させることができる製造方法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

- [0006] フェライト焼結磁石の製造において、焼結性の改善、磁気特性の制御および焼結体の結晶粒径の調整等を目的に、添加物として例えばSi成分としての SiO_2 、Ca成分としての CaCO_3 等が一般的に使用される。これらの添加物は、通常、六方晶M型フェライトの主成分を構成する原料粉末を混合し、仮焼して得られた仮焼体、もしくは仮焼体を粉砕して得られた粉砕粉末に添加されて使用される。

特許文献1～3においても、仮焼後の粉砕時に SiO_2 および CaCO_3 を添加すること、さらにその一部を仮焼前に添加してもよいことを開示している。

本発明者らは、 SiO_2 の添加時期について検討を行ったところ、所定量以上の SiO_2 を仮焼前に添加することにより磁気特性を向上できること、さらに CaCO_3 については所定量以上を仮焼後に添加することが磁気特性にとって有利であることを知見した。

- [0007] 以上の知見に基づく本発明は、Fe、元素A、元素R、元素Mを主成分とする六方晶M型フェライトと、副成分として少なくともSi成分とを含むフェライト磁性材料の製造方法であって、六方晶M型フェライトの原料粉末の全部または一部と、Si成分の総量の40%以上を含む原料組成物を所定温度で加熱保持して仮焼体を得る工程aと、工程aで得られた仮焼体を粉砕する工程bと、を備えることを特徴とするフェライト磁性材料の製造方法である。ここで、元素Aは、Sr、BaおよびPbから選択される、少なくとも1種の元素である。元素Rは、希土類元素およびBiから選択される、少なくとも1種で、Laを必ず含むものである。元素Mは、Co、Mn、Mg、Ni、CuおよびZnから選択される、少なくとも1種で、Coを必ず含むものである。

本発明において、原料組成物は、Si成分の総量の50%以上、さらにはSi成分の総量の80%以上を含むことが好ましい。

[0008] 以上のフェライト磁性材料の製造方法において、工程bで得られた粉碎粉末を、ボンディッド磁石の磁石粉末として用いることができる。また、この粉碎粉末を焼結磁石製造に供することができる。焼結磁石を得る場合、工程bで得られた粉碎粉末を磁場中で成形する工程cと、工程cで得られた成形体を所定温度で焼成して六方晶M型フェライトを磁性相とする焼結体を得る工程dとを実行すればよい。

[0009] 本発明のフェライト磁性材料の製造方法において、添加されるSi成分の総量をSiO₂換算で0.15～1.35wt%とすることが好ましい。一方で、本発明は副成分としてCa成分を含むことが好ましい。この場合、Ca成分は、Ca成分のモル量とSi成分のモル量の比率Ca/Siが0.35～2.10となるように添加することが好ましい。通常、これらの副成分は粒界に存在するが、場合によっては粒内に固溶する。副成分が粒内に固溶する形態を本発明は排除するものではない。

Ca成分は、その一部または全部を、工程a以降工程c以前に添加することが磁気特性向上にとって好ましい。そして、工程a以降工程c以前に添加する量は、Ca成分の総量の50%以上であることが好ましい。なお、本発明において、工程a以降とは工程aを含まず、また工程c以前とは工程cを含まないこととする。

[0010] 本発明が対象とするフェライト磁性材料は、元素Rおよび元素Mを含む。この元素Rは原料組成物においてその一部または全部含むことが、また元素Mはその一部または全部が工程a以降工程c以前に添加されることが磁気特性向上にとって好ましい。

[0011] 本発明のフェライト磁性材料の製造方法において、元素RとしてLa、元素MとしてCo、元素AとしてSrを選択した場合に、高い磁気特性を得る上で好ましい。

また、フェライト磁性材料の主成分としては、 $A_{1-x}R_x(Fe_{12-y}M_yO_z)_{19}$ の組成を有することが好ましい。なお、組成式 $A_{1-x}R_x(Fe_{12-y}M_yO_z)_{19}$ において、x、yおよびzは $0.04 \leq x < 0.60$ 、 $0.02 \leq y < 0.40$ 、 $0.8 < x/y < 2.5$ 、 $0.9 < z < 1.1$ である。

[0012] すなわち本発明によれば、Si成分(SiO₂)の添加時期を調整するというコスト上昇を伴わない手法により磁気特性の向上を図ることができる。このことは、La-Co含有M

型フェライトのコスト低減を実現できることを示唆している。つまり、La-Co含有M型フェライトにおいて、高価な元素であるCoの含有量を低減することによりコストを低減することができるが、Coの低減は磁気特性、特に保磁力H_{cj}の低下を招く。そのため、これまで磁気特性の低下を許容する場合以外にCo含有量を低減することはなかった。しかし、本発明によれば、Co含有量を低減しても、Co含有量を低減しない場合と同等の磁気特性を得ることができるので、磁気特性の低下を招くことなくコスト低減を実現することができる。

発明の効果

- [0013] 本発明によれば、La-Co含有M型フェライトを磁性相とするフェライト磁性材料を製造するに際し、所定量のSi成分を仮焼前に添加することで、磁気特性を向上することができる。したがって、本発明によれば、コスト上昇を招くことなくLa-Co含有M型フェライトの磁気特性を向上させることができる製造方法が提供される。具体的には、本発明によれば、4000Oe以上の保磁力H_{cj}および4000G以上の残留磁束密度Brを兼備することができる。
- [0014] 本発明で得られたフェライト磁性材料は、種々の形態で実用に供することができる。具体的には、フェライト磁石粉末やフェライト焼結磁石に適用することができる。フェライト磁石粉末は、ボンディッド磁石に使用することができる。すなわち、本発明で得られるフェライト磁性材料は、樹脂中に分散されるフェライト磁石粉末として、ボンディッド磁石を構成することができる。また、フェライト磁性材料は、膜状の磁性相として、磁気記録媒体を構成することができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0015] 以下、実施の形態に基づいて本発明を詳細に説明する。

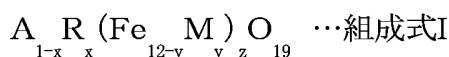
上述の通り、本発明は六方晶M型フェライトの原料粉末の配合時にSi成分を添加することを特徴とするが、はじめに本発明のフェライト磁性材料の組成、磁気特性ならびに用途について、順次説明する。

<材料組成および磁気特性>

本発明のフェライト磁性材料は、Fe、元素A、元素R、元素Mを含有する六方晶M型フェライトを主成分とし、下記の組成式Iで表される主成分を有することが磁気特性

にと

って好ましい。ただし元素Aは、Sr、BaおよびPbから選択される少なくとも1種の元素である。元素Rは、希土類元素およびBiから選択される少なくとも1種で、Laを必ず含む。元素Mは、Co、Mn、Mg、Ni、CuおよびZnから選択される少なくとも1種で、Coを必ず含む。



$$0.04 \leq x < 0.60、$$

$$0.02 \leq y < 0.40、$$

$$0.8 < x/y < 2.5、$$

$$0.9 < z < 1.1$$

[0016] 元素A:

本発明によるフェライト焼結磁石の飽和磁化および保磁力を高くするためには、元素AとしてSrおよびBaの少なくとも1種を用いることが好ましく、特にSrを用いることが好ましい。元素A中においてSr+Baの占める割合、特にSrの占める割合は、好ましくは51原子%以上、より好ましくは70原子%以上、さらに好ましくは100原子%である。元素A中のSrの比率が低すぎると、飽和磁化と保磁力とを共に高くすることが難しくなる。

[0017] 元素R:

組成式Iにおいて、元素Rの量を示すxが小さすぎると、つまり元素Rの量が少なすぎ

ると、六方晶M型フェライトに対する元素Mの固溶量を多くできなくなってきた、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M型フェライト中に元素Rが置換固溶できなくなってきた、例えば元素Rを含むオルソフェライト等の異相が生成するため、磁気特性が低下する。したがって本発明におけるxは、 $0.04 \leq x < 0.60$ とすることが好ましい。好ましいxの範囲は $0.04 \leq x \leq 0.30$ であり、より好ましくは $0.04 \leq x \leq 0.25$ である。 $0.04 \leq x \leq 0.25$ の範囲では、 SiO_2 前添加による残留磁束密度Brの向上効果が顕著となる。

[0018] 元素Rとして用いる希土類元素は、Y、Scおよびランタノイドである。元素Rとしては

、Laを必ず用いる。そのほかの元素を用いる場合には、好ましくはランタノイドの少なくとも1種を用いる。R中においてLaの占める割合は、好ましくは40原子%以上、より好ましくは70原子%以上である。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。したがって、R中のLaの割合が低すぎると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り、磁気特性向上効果が小さくなってしまふ。なお、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。

[0019] 元素M:

組成式Iにおいて、元素Mの量を示す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充分となってくる。yが大きすぎると、六方晶M型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(K1)や異方性磁場(Ha)の劣化が大きくなってくる。したがって本発明におけるyは、 $0.02 \leq y < 0.40$ とすることが好ましい。好ましいyの範囲は $0.02 \leq y \leq 0.20$ であり、より好ましくは $0.02 \leq y \leq 0.15$ である。 $0.02 \leq y \leq 0.20$ の範囲ではSiO₂前添加による残留磁束密度Brの向上効果が顕著となる。 $0.02 \leq y \leq 0.15$ の範囲では、高価なCoの量を低減しつつ、4300G以上の残留磁束密度Br及び4500Oe以上の保磁力HcJを兼備しうる。

[0020] 元素M中においてCoの占める割合は、好ましくは20原子%以上、より好ましくは50原子%以上、さらに好ましくは100原子%である。M中におけるCoの割合が低すぎると、保磁力向上が不充分となる。

[0021] z:

z:組成式Iにおいて、zが小さすぎるとSrや元素Rを含む異相が増加するため、またzが大きすぎると $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ や元素Mを含むスピネルフェライト相等の異相が増加するため、磁気特性が低下する。したがって本発明におけるzは、 $0.9 < z < 1.1$ とすることが好ましい。

[0022] 組成式I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が2価イオンであって、かつ元素Rが3価イオンである場合、価数平衡の点で $x/y=1$ とすることが一般的であるが、Rを過剰にすることが好ましい。なお、 $x/y>1$ 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。

[0023] 組成式Iにおいて、酸素Oの原子数は19となっているが、これは、Mがすべて2価、Rがすべて3価であって、かつ $x=y$ 、 $z=1$ のときの、酸素の化学量論組成比を示したものである。MおよびRの種類やx、y、zの値によって、酸素の原子数は異なってくる。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（ベイクンシー）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。本発明では、Rの種類やx、y、zの値によらず酸素の原子数を19と表示してあるが、実際の酸素の原子数は、これから多少偏倚した値であってよい。

[0024] 本発明によるフェライト磁性材料の組成は、蛍光X線定量分析などにより測定することができるが、主成分および副成分以外の成分の含有を排除するものではない。また、上記主相の存在は、X線回折や電子線回折などにより確認できる。

[0025] 本発明によるフェライト磁性材料には、Si成分、さらにはCa成分を含有する。Si成分およびCa成分は、六方晶M型フェライトの焼結性の改善、磁気特性の制御、および焼結体の結晶粒径の調整等を目的として添加される。Si成分としては SiO_2 を、Ca成分としては $CaCO_3$ を、それぞれを使用するのが好ましいが、この例に限定されるものではなく、本発明の効果を達成しうる化合物を適宜使用することができる。添加する時期については、Si成分は少なくとも総量の40%以上を仮焼前に添加（前添加）するのが好ましく、より好ましくは50%以上、さらに好ましくは80%以上、最も好ましくは100%を前添加することである。また、Ca成分については、総量の50%以上を仮焼後であって成形の前に添加（後添加）するのが好ましく、より好ましくは80%以上、最も好ましくは100%を後添加する。Si成分の量は、好ましくは SiO_2 換算で0.15～1.35wt%で、かつCa成分のモル量とSi成分のモル量の比Ca/Siが0.35～2.1

0である。より好ましくは SiO_2 換算で0.30～0.90wt%で、 Ca/Si が0.70～1.75、さらに好ましくは0.45～0.90wt%で、 Ca/Si が1.05～1.75である。

なお、Si成分、Ca成分は意図的に添加せずとも、フェライト磁性材料に不純物として若干含まれうる。この不純物の量に拘わらず、フェライト磁性材料中のSi成分の量、ならびにCa成分の量が上記範囲内であれば、本発明の範囲内に含まれる。

[0026] 本発明のフェライト磁性材料には、副成分として Al_2O_3 および／または Cr_2O_3 が含有されていてもよい。 Al_2O_3 および Cr_2O_3 は、保磁力を向上させるが残留磁束密度を低下させる。したがって、 Al_2O_3 と Cr_2O_3 との合計含有量は、残留磁束密度の低下を抑えるために好ましくは3wt%以下とする。なお、 Al_2O_3 および／または Cr_2O_3 添加の効果を十分に発揮させるためには、 Al_2O_3 と Cr_2O_3 との合計含有量を0.1wt%以上とすることが好ましい。

[0027] 本発明のフェライト磁性材料には、副成分として 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、フェライト磁性材料全体の0.5wt%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。

[0028] 本発明のフェライト磁性材料には、Na、K、Rb等のアルカリ金属元素は含まれないことが好ましいが、不純物として含有されていてもよい。これらを Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 等の酸化物に換算して含有量を求めたとき、これらの含有量の合計は、フェライト磁性材料全体の3wt%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。

[0029] また、これらのほか、本発明のフェライト磁性材料には、例えばGa、In、Li、Ti、Zr、Ge、Sn、V、Nb、Ta、Sb、As、W、Mo等が酸化物として含有されていてもよい。これらの含有量は、化学量論組成の酸化物に換算して、それぞれ酸化ガリウム5wt%以下、酸化インジウム3wt%以下、酸化リチウム1wt%以下、酸化チタン3wt%以下、酸化ジルコニウム3wt%以下、酸化ゲルマニウム3wt%以下、酸化スズ3wt%以下、酸化バナジウム3wt%以下、酸化ニオブ3wt%以下、酸化タンタル3wt%以下、酸化アンチモン3wt%以下、酸化砒素3wt%以下、酸化タングステン3wt%以下、酸化モリブデン3wt%以下であることが好ましい。

[0030] 本発明をフェライト焼結磁石に適用する場合、その平均結晶粒径は、好ましくは1.5 μm 以下、より好ましくは1.0 μm 以下、さらに好ましくは0.5～1.0 μm である。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。

本発明のフェライト焼結磁石は、六方晶M型フェライトを磁性相として含む。そして、後述する本発明の製造方法を適用することで、4000Oe以上の保磁力H_{cJ}および4000G以上の残留磁束密度Brを兼備するフェライト焼結磁石を得ることができる。

[0031] <用途>

本発明のフェライト磁性材料は、前述のように、フェライト焼結磁石、フェライト磁石粉末、樹脂中に分散されるフェライト磁石粉末としてボンディッド磁石、および膜状の磁性相として磁気記録媒体などを構成することができる。

本発明によるフェライト焼結磁石、およびボンディッド磁石は所定の形状に加工され、以下に示すような幅広い用途に使用される。例えば、フェューエルポンプ用、パワーウィンドウ用、ABS(アンチロック・ブレーキ・システム)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として使用することができる。また、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/AV機器用モータとして使用することができる。さらに、エアコンコンプレッサー用、冷凍庫コンプレッサー用、電動工具駆動用、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としても使用することができる。さらにまた、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機器用モータとしても使用することが可能である。その他の用途としては、オートバイ用発電機、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用クランプ、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、マグネトラッチ、アイソレータ等に、好適に使用される。

[0032] 本発明のフェライト磁石粉末をボンディッド磁石に用いる場合には、その平均粒径

を0.1～5.0 μm とすることが望ましい。ボンディッド磁石用粉末のより望ましい平均粒径は0.1～2.0 μm 、さらに望ましい平均粒径は0.1～1.0 μm である。ボンディッド磁石を製造する際には、フェライト磁石粉末を樹脂、金属、ゴム等の各種バインダと混練し、磁場中または無磁場中で成形する。バインダとしては、NBR(アクリロニトリルブタジエンゴム)、塩素化ポリエチレン、ポリアミド樹脂などが好ましい。成形後、硬化を行ってボンディッド磁石とする。

本発明のフェライト磁性材料を用いて、磁性層を有する磁気記録媒体を作製することができる。この磁性層は、前述したM型フェライト相を含む。磁性層の形成には、例えば蒸着法、スパッタ法などを用いることができる。スパッタ法で磁性層を形成する場合には、本発明によるフェライト焼結磁石をターゲットとして使用することもできる。なお、磁気記録媒体としては、ハードディスク、フレキシブルディスク、磁気テープ等が挙げられる。

[0033] <製造方法>

次に、本発明のフェライト焼結磁石の好適な製造方法について説明する。本発明のフェライト焼結磁石の製造方法は、配合工程、仮焼工程、粉碎工程、粉碎工程、磁場中成形工程、および焼成工程を含む。なお、粉碎工程は、粗粉碎工程と微粉碎工程に分かれる。

<配合工程>

配合工程は、原料粉末を所定の割合となるように秤量後、湿式アトライタ、ボールミル等で1～20時間程度混合、粉碎処理する。出発原料としては、フェライト構成元素(Fe、元素A、元素R、元素M等)の1種を含有する化合物、またはこれらの2種以上を含有する化合物を用いればよい。化合物としては酸化物、または焼成により酸化物となる化合物、例えば炭酸塩、水酸化物、硝酸塩等を用いる。出発原料の平均粒径は特に限定されないが、通常、0.1～2.0 μm 程度とすることが好ましい。出発原料は、仮焼前の本工程ですべてを混合する必要はなく、各化合物の一部または全部を後添加とする構成にしても良い。例えば、Co等の元素M成分は、一部または全部を後添加とする方が好ましい。なお、本願明細書において、仮焼工程の前に添加する行為を前添加といい、仮焼工程の後に添加する行為を後添加ということにする。

[0034] 本発明では、配合工程において、添加物としてのSi成分を所定量添加することを特徴とする。Si成分は、例えば SiO_2 粉末として添加することができる。配合時におけるSi成分の添加(前添加)量は、六方晶M型フェライトの構成成分からなる主組成に対して、 SiO_2 換算で総量の40%以上とする。Si成分の前添加の量は50%以上、さらには80%とするのが好ましく、全量を前添加とすることが最も好ましい。Si成分の前添加量をこの範囲とすることで、磁気特性向上が図られる。

この他、配合工程において、Ca成分を添加(前添加)してもよい。Ca成分はSi成分と同様、六方晶M型フェライトの焼結性の改善、磁気特性の制御、および焼結体の結晶粒径の調整等を目的として添加される。Ca成分としては、例えば CaCO_3 、 CaO 等を使用することができる。Ca成分の添加量は、本工程ですべてを混合する必要はなく、一部、好ましくは全部を後述する後添加とすることが好ましい。

[0035] <仮焼工程>

配合工程で得られた原料組成物を仮焼する。仮焼は、通常、空気中等の酸化性雰囲気中で行われる。仮焼条件は特に限定されないが、通常、安定温度は1000～1350℃、安定時間は1秒間～10時間とすればよい。仮焼体は、実質的にマグネトプランバイト(M)型のフェライト構造を有し、その一次粒子径は、好ましくは2 μm 以下、より好ましくは1 μm 以下である。

本発明では、配合工程において、Si成分を所定量添加しているが、このことにより、Si成分を前添加しない場合と比較して仮焼温度を低温化することができる。仮焼温度の低下により、製造コストの削減を図ることができる。

[0036] <粉砕工程>

仮焼体は、一般に顆粒状、塊状等になっており、そのままでは所望の形状に成形ができないため、粉砕する。また、所望の最終組成に調整するための原料粉末、および添加物等を混合するために、粉砕工程が必要である。本工程で原料粉末等を添加することが後添加である。粉砕工程は、粗粉砕工程と微粉砕工程に分かれる。なお、仮焼体を所定の粒度に粉砕することにより、ボンディッド磁石用のフェライト磁石粉末とすることもできる。

粉砕工程では、Ca成分を添加することが好ましい。Ca成分の添加は、前述のよう

に前添加することも可能であるが、本工程で添加することが磁気特性にとってより好ましい。また本発明では、Si成分を前添加しているが、前添加量がSi成分を SiO_2 換算した総量の100%未満である場合、残りのSi成分は本工程で添加することが好ましい。Si成分およびCa成分の総量は、Si成分について好ましくは、 SiO_2 換算で0.15～1.35wt%で、かつCa成分のモル量とSi成分のモル量の比 Ca/Si が0.35～2.10である。より好ましくは SiO_2 換算で0.30～0.90wt%で、 Ca/Si が0.70～1.75、さらに好ましくは0.45～0.90wt%で、 Ca/Si が1.05～1.75である。

[0037] <粗粉碎工程>

前述のように、仮焼体は一般に顆粒状、塊状等であるので、これを粗粉碎することが好ましい。粗粉碎工程では、振動ミル等を使用し、平均粒径が0.5～10 μm になるまで処理される。なお、ここで得られた粉末を粗粉碎粉と呼ぶことにする。

<微粉碎工程>

粗粉碎粉を湿式アトライタ、ボールミル、あるいはジェットミル等によって粉碎し、平均粒径0.08～2 μm 、好ましくは0.1～1 μm 、より好ましくは0.2～0.8 μm 程度に粉碎する。微粉碎工程は、粗粉碎粉をなくすこと、後添加物を十分に混合すること、および磁気特性向上のために焼結体の結晶粒子を微細化すること等を目的として行われる。得られた微粉碎粉の比表面積(BET法により求められる)としては、7～12 m^2/g 程度とすることが好ましい。粉碎時間は、粉碎方法にもよるが、例えば湿式アトライタでは30分間～10時間、ボールミルによる湿式粉碎では10～40時間程度、処理すればよい。

[0038] なお、本発明においては前述のように、後添加物は微粉碎工程で添加されることが好ましい。また、本発明においては、焼結体の磁氣的配向度を高めるために、一般式 $\text{Cn}(\text{OH})\text{nHn}^{+2}$ で示される多価アルコールを微粉碎工程で添加することが好ましい。ここで、前記一般式において、炭素数を表すnの好ましい値は4～100、より好ましくは4～30、さらに好ましくは4～20、より一層好ましくは4～12である。多価アルコールとしては、例えばソルビトールが望ましいが、2種類以上の多価アルコールを併用しても良い。さらに、本発明で使用する多価アルコールに加えて、他の公知の分散剤を使用しても良い。

[0039] 前述の一般式は、骨格がすべて鎖式であって、かつ不飽和結合を含んでいない場合の一般式である。多価アルコール中の水酸基数、水素数は、一般式で表される数よりも多少少なくても良い。すなわち、飽和結合に限らず、不飽和結合を含んでいても良い。基本骨格は鎖式であっても環式であっても良いが、鎖式であることが好ましい。また、水酸基数が炭素数 n の50%以上であれば、本発明の効果が実現するが、水酸基数は多い方が好ましく、水酸基数と炭素数が同程度であることが最も好ましい。この多価アルコールの添加量としては、添加対象物に対して0.05～5.0wt%、好ましくは0.1～3.0wt%、より好ましくは0.3～2.0wt%程度とすればよい。なお、添加した多価アルコールは、磁場中成形工程後の焼成工程で熱分解除去される。

[0040] <磁場中成形工程>

磁場中成形工程は、乾式成形、もしくは湿式成形のいずれの方法でも行うことができるが、磁氣的配向度を高くするためには、湿式成形で行うことが好ましい。よって、以下では、湿式成形用スラリーの調製について説明した上で、磁場中成形工程の説明を行う。

湿式成形を行う場合、微粉碎工程を湿式で行い、得られたスラリーを所定の濃度に濃縮し、湿式成形用スラリーとする。濃縮は、遠心分離やフィルタープレス等によって行えば良い。この場合、微粉碎粉が、湿式成形用スラリー中の30～80wt%程度を占めることが好ましい。また、分散媒としては水が好ましく、さらに、グルコン酸および／またはグルコン酸塩、ソルビトール等の界面活性剤を添加することが好ましい。次いで、湿式成形用スラリーを用いて磁場中成形を行う。成形圧力は0.1～0.5ton/cm²程度、印加磁場は5～15kOe程度とすれば良い。なお、分散媒は水に限らず、非水系溶媒を使用しても良い。非水系の分散媒を使用する場合には、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。

[0041] <焼成工程>

得られた成形体を焼成し、焼結体とする。焼成は、通常、空気中等の酸化性雰囲気中で行われる。焼成条件は特に限定されないが、通常、例えば5℃/分程度で昇温し、安定温度は1100～1300℃、より好ましくは1150～1250℃で、安定時間は0

. 5～3時間程度とすれば良い。

湿式成形で成形体を得た場合、成形体を十分に乾燥させないまま急激に加熱すると、成形体にクラックが発生する可能性がある。その場合、室温から100℃程度まで、例えば10℃／時間程度のゆっくりとした昇温速度にすることで、成形体を十分に乾燥し、クラック発生を抑制することが好ましい。また、界面活性剤(分散剤)等を添加した場合、100～500℃程度の範囲で、例えば2.5℃／分程度の昇温速度とすることで脱脂処理を行い、分散剤を十分に除去することが好ましい。

[0042] 以上の工程を得ることにより、本発明による六方晶M型フェライト焼結磁石を得ることができる。このフェライト焼結磁石は、4000Oe以上の保磁力H_{cJ}および4000G以上の残留磁束密度Brを兼備する。また、本発明で得られたフェライト焼結磁石を粉砕して、フェライト磁石粉末として使用することができる。このフェライト磁石粉末は、ボンディッド磁石に用いることができる。

以上、フェライト焼結磁石の製造方法について説明したが、フェライト磁石粉末を製造する場合も、同様の工程の適宜採用することができる。本発明によるフェライト磁石粉末は、仮焼体から作製する場合と、焼結体から作製する場合の2つのプロセスが存在する。

[0043] 本発明では、SiO₂が前添加されているが、仮焼体からフェライト磁石粉末を作製する場合には、Co成分およびCa成分も前添加することが望ましい。このようにして得られた仮焼体は、粗粉砕、微粉砕が施されてフェライト磁石粉末となる。このフェライト磁石粉末を実用に供することができ、例えばボンディッド磁石として利用される。このフェライト磁石粉末は、ボンディッド磁石のみに供されるものではなく、例えばフェライト焼結磁石作製に供することもできる。すなわち、フェライト焼結磁石の製造工程中に、フェライト磁石粉末が製造されているということもできる。ただし、ボンディッド磁石に使用する場合とフェライト焼結磁石に使用する場合とでは、その粒度等が異なる場合がある。

一方、フェライト焼結磁石からフェライト磁石粉末を作製する場合には、Ca成分を後添加することが望ましい。前述の工程により得られたフェライト焼結磁石を適宜粉砕することにより、フェライト磁石粉末を作製することができる。

以上、フェライト磁石粉末としては、仮焼粉末、仮焼後に粉砕された粉末、仮焼および焼成を経た後に粉砕された粉末、いずれの形態も包含している。

実施例 1

[0044] 出発原料として酸化鉄(Fe_2O_3)、炭酸ストロンチウム(SrCO_3)、および水酸化ランタン($\text{La}(\text{OH})_3$)を用意した。これらの主成分を構成する出発原料を、焼成後の主組成が $\text{Sr}_{0.88}\text{La}_{0.12}\text{Co}_{0.08}\text{Fe}_{11.92}\text{O}_{19}$ となるように秤量した後、主組成に対して0.6wt%となるように酸化ケイ素(SiO_2)を添加した(前添加)。この混合原料を湿式アトライタで2時間混合、粉砕してスラリー状の原料組成物を得た。このスラリーを乾燥後、大気中1100~1150℃で2.5時間保持する仮焼を行った。

得られた仮焼粉を小型ロッド振動ミルで10分間粗粉砕した。得られた粗粉砕粉に対して、前述の焼成後の主組成になるような酸化コバルト(Co_3O_4)を秤量して加えた(後添加)後、前述の焼成後の主組成に対して1.4wt%の炭酸カルシウム(CaCO_3) (後添加)および0.9wt%のソルビトールを添加し、湿式ボールミルにて30時間微粉砕した。得られた微粉砕スラリーの固形分濃度を70~75%に調整し、湿式磁場成形機を使用して、12kOeの印加磁場中で直径30mm×厚み15mmの円柱状成形体を得た。成形体は大気中室温にて十分に乾燥し、ついで大気中1180~1220℃で1時間保持する焼成を行った。

[0045] 得られた焼結体の密度を測定した。また、焼結体の上下面を加工した後、最大印加磁場25kOeのB-Hトレーサを使用して磁気特性を測定した。

比較例1として、酸化ケイ素(SiO_2)の添加を前述の粗粉砕粉に対して行った場合(後添加)の評価を行った。この場合は仮焼を1200℃で2.5時間保持する条件で行った以外は、上記と同一の条件とした。

焼結体密度及び磁気特性評価結果を図1~5に示す。酸化ケイ素(SiO_2)の添加を後添加とするよりも、前添加とした方が、飽和磁化 σ_s および磁気配向度 $\text{Br}/4\pi\text{Imax}$ が向上している。その結果、図6に示す保磁力 HcJ ー残留磁束密度 Br の関係および図1に示す通り、磁気特性が明らかに向上している。また、図7に示すように、 SiO_2 を前添加した場合には、 SiO_2 後添加時の仮焼温度1200℃と比較して1100~1150℃という低温でも、高い磁気特性を得ることができる。

実施例 2

- [0046] 酸化ケイ素(SiO_2)の前添加量を0.3wt%、後添加量を0.3wt%とし、仮焼温度を1150～1200℃とした以外は、実施例1と同様に焼結体を作製し、実施例1と同様の評価を行った。

その結果を図1～図7に示す。酸化ケイ素(SiO_2)の前添加量が50%であっても磁気特性が向上することがわかる。

実施例 3

- [0047] Co成分としての酸化コバルト(Co_3O_4)の総量のすべてを前添加とした以外は、実施例1(ただし、 SiO_2 は全量前添加)と同様に焼結体を作製し、実施例1と同様の評価を行った。

その評価結果を図1および図8に示す。Si成分を前添加することで磁気特性向上を図ることができるが、Co成分を後添加した場合にこの効果をさらに向上できることがわかる。

実施例 4

- [0048] Ca成分としての炭酸カルシウム(CaCO_3)の総量のうち、50%を前添加、50%を後添加とした以外は、実施例1(ただし、 SiO_2 は全量前添加)と同様に焼結体を作製し、保磁力HcJおよび残留磁束密度Brを測定した。

その評価結果を図1および図9に示す。Si成分を前添加することで磁気特性向上を図ることができるが、Ca成分を後添加した場合にこの効果をさらに向上することができるがわかる。

- [0049] 以上の実施例1～4の結果から、Si成分は前添加することが好ましいこと、Co成分およびCa成分を後添加することによってSi成分を前添加することによる磁気特性向上という効果をより一層享受することができることが確認できた。なお、Si成分の望ましい前添加割合は後述する実施例5で、Co成分の望ましい後添加割合は実施例8で、Ca成分の望ましい後添加割合は実施例11でそれぞれ検討した。

実施例 5

- [0050] 実施例5として、Si成分の前添加、後添加の比率によって、Si成分の前添加による

磁気特性向上効果に変化するかどうか、検討を行った。

酸化ケイ素(SiO_2)の総量を0.6wt%の一定としつつ、 SiO_2 の添加時期を図10に示すものとした。また、仮焼温度および焼成温度を図10に示すように設定した以外は、実施例1と同様に焼結体を作製し、実施例1と同様の評価を行った。

その結果を図10～図12に示す。図11に示すように、 SiO_2 の前添加量の割合が増えるにつれて残留磁束密度Brが向上し、 SiO_2 を100%前添加した場合には100%後添加した場合に比べて残留磁束密度Brが約100G向上した。また図12に示すように、 SiO_2 の前添加量の割合が30%を超えると、 SiO_2 を100%後添加した場合よりも保磁力HcJが向上した。高い残留磁密度Brおよび高い保磁力HcJを兼備する上で、 SiO_2 を40%以上前添加することが好ましい。また、保磁力HcJよりも残留磁密度Brを重視する場合には SiO_2 を80%以上前添加し、残留磁密度Brよりも保磁力HcJを重視する場合には SiO_2 を40～80%、さらには45～70%の割合で前添加すればよい。

実施例 6

[0051] 実施例6として、 SiO_2 の添加量によって、Si成分の前添加による磁気特性向上効果に変化するかどうか、検討を行った。

SiO_2 および CaCO_3 の添加量を調整しかつ SiO_2 の添加時期を図13～図15に示すようにして、 $\text{Ca}/\text{Si}=0.70$ 、 $\text{Ca}/\text{Si}=1.40$ 、 $\text{Ca}/\text{Si}=1.75$ である焼結体を作製した。その点を除いては、実施例1と同様に焼結体を作製し、実施例1と同様の評価を行った。その結果を図13～図21に示す。

図16、図18、および図20に示すように、 Ca/Si の値に拘わらず、 SiO_2 添加量が0.15wt%より多く1.35wt%未満の範囲において、 SiO_2 を前添加することで SiO_2 を後添加するよりも、保磁力HcJを低下することなく残留磁束密度Brを向上することができた。特に、 SiO_2 の添加量が0.3～0.9wt%の場合には4100G以上の残留磁束密度Brおよび4000Oe以上の保磁力HcJを兼備することができた。

実施例 7

[0052] 実施例7として、 Ca/Si によって、Si成分の前添加による磁気特性向上効果に変化するかどうか、検討を行った。

SiO_2 および CaCO_3 の添加量を調整することにより Ca/Si を変動させ、かつ SiO_2 の添加時期を図22～図24に示すようにした以外は、実施例1と同様に焼結体を作製し、実施例1と同様の評価を行った。その結果を図22～図30に示す。

図25、図27、および図29に示すように、 SiO_2 添加量に拘わらず、 Ca/Si が0.35より大きく2.10未満の範囲において、 SiO_2 を前添加することで SiO_2 を後添加するよりも、保磁力 H_{cJ} を低下することなく残留磁束密度 B_r を向上することができた。

また、図25～図30に示すように、 Ca/Si が0.7～1.8の場合には4100G以上の残留磁束密度 B_r および4000Oe以上の保磁力 H_{cJ} を兼備することができた。 Ca/Si が1.05～1.75の場合には4100G以上の残留磁束密度 B_r および4200Oe以上の保磁力 H_{cJ} を兼備することができた。

実施例 8

- [0053] 実施例8として、M成分であるCo成分の添加時期および前添加、後添加の比率によって、Si成分の前添加による磁気特性向上効果が変わるかどうか、検討を行った。

Co成分の添加時期とSi成分の添加時期を図31のようにした以外は、実施例1（ただし、 SiO_2 は全量前添加）と同様に焼結体を作製し、実施例1と同様の評価を行った。その評価結果を図31～図33に示す。

図32および図33に示すように、Co成分の添加時期に拘わらず、Si成分を前添加することでSi成分を後添加するよりも、保磁力 H_{cJ} を低下することなく残留磁束密度 B_r を向上することができた。このとき、Co成分の添加時期について、Co成分の後添加量の割合が40%以上、さらには70%以上とすることが好ましい。

実施例 9

- [0054] 実施例9として、R成分であるLa成分の添加時期および前添加、後添加の比率によって、Si成分の前添加による磁気特性向上効果が変わるかどうか、検討を行った。

La成分の添加時期とSi成分の添加時期を図34のようにした以外は、実施例1（ただし、 SiO_2 は全量前添加）と同様に焼結体を作製し、実施例1と同様の評価を行った。その評価結果を図34～36に示す。

図35および図36に示すように、La成分の添加時期に拘わらず、Si成分を前添加

することでSi成分を後添加するよりも、保磁力HcJを低下することなく残留磁束密度Brを向上することができた。また、図36に示すようにLa成分の前添加量の割合が増加するにつれて保磁力HcJは大きく向上し、図35に示すように残留磁束密度Brは微増する。よって、La成分の前添加量の割合が大きいほど、高磁気特性を得る上では有利であることが確認できた。La成分の前添加量の割合は50%以上、さらには70%以上とすることが好ましい。もっとも好ましいLa成分の前添加量の割合は100%であることが確認できた。

実施例 10

[0055] 実施例10として、Ca成分の添加時期および前添加、後添加の比率によって、Si成分の前添加による磁気特性向上効果に変化するかどうか、検討を行った。

Ca成分の添加時期とSi成分の添加時期を図37のようにした以外は、実施例1(ただし、SiO₂は全量前添加)と同様に焼結体を作製し、実施例1と同様の評価を行った。その評価結果を図37～図39に示す。

図38および図39に示すように、Ca成分の後添加量の割合を50%以上の場合において、Si成分を前添加することでSi成分を後添加するよりも、保磁力HcJを低下することなく残留磁束密度Brを向上することができた。また、Ca成分の総量のうち、80%以上を後添加することが好ましいことが確認できた。

実施例 11

[0056] 実施例11として、Si成分の前添加による磁気特性向上効果が生じる、組成式Iにおけるx, yの範囲を確認するため、検討を行った。

焼成後の主組成におけるLaおよびCoの量が図40に示す値となるように出発原料をそれぞれ秤量した以外は、実施例1(ただし、SiO₂は全量前添加)と同様に焼結体を作製し、実施例1と同様の評価を行った。その評価結果を図40～図44に示す。

図41および図42に示すように、xの範囲が $0.04 \leq x < 0.60$ である場合において、Si成分を前添加することでSi成分を後添加するよりも、保磁力HcJを低下することなく残留磁束密度Brを向上することができた。また、図43および図44に示すように、yの範囲が $0.02 \leq y < 0.40$ である場合において、Si成分を前添加することでSi成分を後添加するよりも、保磁力HcJを低下することなく残留磁束密度Brを向上すること

ができた。

実施例 12

[0057] 実施例12として、Si成分の前添加による磁気特性向上効果が生じる、組成式Iにおける x/y の範囲を確認するため、検討を行った。

焼成後の主組成におけるLaおよびCoの量が図45に示す値となるように出発原料をそれぞれ秤量した以外は、実施例1(ただし、 SiO_2 は全量前添加)と同様に焼結体を作製し、保磁力HcJおよび残留磁束密度Brを測定した。その評価結果を図45～図47に示す。

図46および図47に示すように、 x/y の範囲が $0.8 < x/y < 2.5$ である場合において、Si成分を前添加することでSi成分を後添加するよりも、保磁力HcJを低下することなく残留磁束密度Brを向上することができた。この結果より、 x/y の範囲は $0.8 < x/y < 2.5$ とすることが好ましく、より好ましい範囲は $1.0 \leq x/y \leq 2.3$ であり、さらに好ましい範囲は $1.2 \leq x/y \leq 1.9$ である。

実施例 13

[0058] 実施例13として、Si成分の前添加による磁気特性向上効果が生じる、組成式Iにおける z の範囲を確認するため、検討を行った。

組成式Iにおける z の値が図48に示す値となるように出発原料をそれぞれ秤量した以外は、実施例1(ただし、 SiO_2 は全量前添加)と同様に焼結体を作製し、保磁力HcJおよび残留磁束密度Brを測定した。その評価結果を図48～図50に示す。

図49および図50に示すように、 z の範囲が $0.9 < z < 1.1$ である場合において、Si成分を前添加することでSi成分を後添加するよりも、保磁力HcJを低下することなく残留磁束密度Brを向上することができた。この結果より、 z の範囲は $0.9 < z < 1.1$ とすることが好ましく、より好ましい範囲は $0.92 \leq z \leq 1.05$ であり、さらに好ましい範囲は $0.97 \leq z \leq 1.03$ であることが確認できた。

図面の簡単な説明

[0059] [図1]実施例1～4、比較例1で作製した焼結体の磁気特性を示す図表である。

[図2]実施例1、実施例2、比較例1における焼成温度と焼結密度 ρ_s の関係を示すグラフである。

[図3]実施例1、実施例2、比較例1における焼成温度と飽和磁化 σ_s の関係を示すグラフである。

[図4]実施例1、実施例2、比較例1における焼成温度と残留磁束密度Brの関係を示すグラフである。

[図5]実施例1、実施例2、比較例1における焼成温度と磁気配向度 $Br/4\pi I_{max}$ の関係を示すグラフである。

[図6]実施例1、実施例2、比較例1における保磁力HcJと残留磁束密度Brとの関係を示すグラフである。

[図7]実施例1、実施例3、比較例1における保磁力HcJと残留磁束密度Brとの関係を示すグラフである。

[図8]実施例3、実施例4、比較例1における保磁力HcJと残留磁束密度Brとの関係を示すグラフである。

[図9]実施例3、実施例4、比較例1における保磁力HcJと残留磁束密度Brとの関係を示すグラフである。

[図10]実施例5で作製した焼結体の磁気特性を示す図表である。

[図11]実施例5における、 SiO_2 前添加量の割合と残留磁束密度Brとの関係を示すグラフである。

[図12]実施例5における、 SiO_2 前添加量の割合と保磁力HcJとの関係を示すグラフである。

[図13]実施例6で作製したCa/Si=0.70の焼結体の磁気特性を示す図表である。

[図14]実施例6で作製したCa/Si=1.40の焼結体の磁気特性を示す図表である。

[図15]実施例6で作製したCa/Si=1.75の焼結体の磁気特性を示す図表である。

[図16]Ca/Si=0.70における、 SiO_2 添加量と残留磁束密度Brとの関係を示すグラフである。

[図17]Ca/Si=0.70における、 SiO_2 添加量と保磁力HcJとの関係を示すグラフである。

[図18]Ca/Si=1.40における、 SiO_2 添加量と残留磁束密度Brとの関係を示すグラフである。

[図19] $\text{Ca}/\text{Si}=1.4$ における、 SiO_2 添加量と保磁力 H_cJ との関係を示すグラフである。

[図20] $\text{Ca}/\text{Si}=1.75$ における、 SiO_2 添加量と残留磁束密度 Br との関係を示すグラフである。

[図21] $\text{Ca}/\text{Si}=1.75$ における、 SiO_2 添加量と保磁力 H_cJ との関係を示すグラフである。

[図22] 実施例7で作製した $\text{SiO}_2=0.30\text{wt}\%$ の焼結体の磁気特性を示す図表である。

[図23] 実施例7で作製した $\text{SiO}_2=0.60\text{wt}\%$ の焼結体の磁気特性を示す図表である。

[図24] 実施例7で作製した $\text{SiO}_2=0.90\text{wt}\%$ の焼結体の磁気特性を示す図表である。

[図25] $\text{SiO}_2=0.30\text{wt}\%$ における、 Ca/Si と残留磁束密度 Br との関係を示すグラフである。

[図26] $\text{SiO}_2=0.30\text{wt}\%$ における、 Ca/Si と保磁力 H_cJ との関係を示すグラフである。

[図27] $\text{SiO}_2=0.60\text{wt}\%$ における、 Ca/Si と残留磁束密度 Br との関係を示すグラフである。

[図28] $\text{SiO}_2=0.60\text{wt}\%$ における、 Ca/Si と保磁力 H_cJ との関係を示すグラフである。

[図29] $\text{SiO}_2=0.90\text{wt}\%$ における、 Ca/Si と残留磁束密度 Br との関係を示すグラフである。

[図30] $\text{SiO}_2=0.90\text{wt}\%$ における、 Ca/Si と保磁力 H_cJ との関係を示すグラフである。

[図31] 実施例8で作製した焼結体の磁気特性を示す図表である。

[図32] 実施例8における、 Co 成分の後添加量の割合と残留磁束密度 Br との関係を示すグラフである。

[図33] 実施例8における、 Co 成分の後添加量の割合と保磁力 H_cJ との関係を示すグ

ラフである。

[図34]実施例9で作製した焼結体の磁気特性を示す図表である。

[図35]実施例9における、La成分の前添加量の割合と残留磁束密度Brとの関係を示すグラフである。

[図36]実施例9における、La成分の前添加量の割合と保磁力HcJとの関係を示すグラフである。

[図37]実施例10で作製した焼結体の磁気特性を示す図表である。

[図38]実施例10における、Ca成分の後添加量の割合と残留磁束密度Brとの関係を示すグラフである。

[図39]実施例10における、Ca成分の後添加量の割合と保磁力HcJとの関係を示すグラフである。

[図40]実施例11で作製した焼結体の磁気特性を示す図表である。

[図41]実施例11における、xと残留磁束密度Brとの関係を示すグラフである。

[図42]実施例11における、xと保磁力HcJとの関係を示すグラフである。

[図43]実施例11における、yと残留磁束密度Brとの関係を示すグラフである。

[図44]実施例11における、yと保磁力HcJとの関係を示すグラフである。

[図45]実施例12で作製した焼結体の磁気特性を示す図表である。

[図46]実施例12における、 x/y と残留磁束密度Brとの関係を示すグラフである。

[図47]実施例12における、 x/y と保磁力HcJとの関係を示すグラフである。

[図48]実施例13で作製した焼結体の磁気特性を示す図表である。

[図49]実施例13における、zと残留磁束密度Brとの関係を示すグラフである。

[図50]実施例13における、zと保磁力HcJとの関係を示すグラフである。

請求の範囲

- [1] Fe、元素A、元素R、元素Mを主成分とする六方晶M型フェライトと、副成分として少なくともSi成分とを含むフェライト磁性材料の製造方法であって、
前記元素Aは、Sr、BaおよびPbから選択される、少なくとも1種の元素であり、
前記元素Rは、希土類元素およびBiから選択される、少なくとも1種で、Laを必ず含むものであり、かつ
前記元素Mは、Co、Mn、Mg、Ni、CuおよびZnから選択される、少なくとも1種で、Coを必ず含むものであり、
前記六方晶M型フェライトの原料粉末の全部または一部と、前記Si成分の総量の40%以上を含む原料組成物を所定温度で加熱保持して仮焼体を得る工程aと、
前記工程aで得られた仮焼体を粉砕する工程bと、
を備えることを特徴とするフェライト磁性材料の製造方法。
- [2] 前記原料組成物は、前記Si成分の総量の50%以上を含むことを特徴とする請求項1に記載のフェライト磁性材料の製造方法。
- [3] 前記原料組成物は、前記Si成分の総量の80%以上を含むことを特徴とする請求項1に記載のフェライト磁性材料の製造方法。
- [4] 前記工程bで得られた粉砕粉末を磁場中で成形する工程cと、
前記工程cで得られた成形体を所定温度で焼成して六方晶M型フェライトを磁性相とする焼結体を得る工程dと、
を備えることを特徴とする請求項1に記載のフェライト磁性材料の製造方法。
- [5] 前記焼成体は、4000Oe以上の保磁力HcJおよび4000G以上の残留磁束密度Brを示すことを特徴とする請求項4に記載のフェライト磁性材料の製造方法。
- [6] 前記A元素中のSrの占める割合は51原子%以上であることを特徴とする請求項1に記載のフェライト磁性材料の製造方法。
- [7] 前記R元素中のLaの占める割合は40原子%以上であることを特徴とする請求項1に記載のフェライト磁性材料の製造方法。
- [8] 前記M元素中のCoの占める割合は20原子%以上であることを特徴とする請求項1に記載のフェライト磁性材料の製造方法。

- [9] 前記フェライト磁性材料が副成分としてCa成分を含み、添加される前記Si成分の総量が SiO_2 換算で0.15～1.35wt%であり、かつ、前記Ca成分のモル量と前記Si成分のモル量の比率Ca/Siが0.35～2.10となるように前記Ca成分を添加することを特徴とする請求項1または4に記載のフェライト磁性材料の製造方法。
- [10] 前記Ca成分の一部または全部を、前記工程a以降前記工程c以前に添加することを特徴とする請求項9に記載のフェライト磁性材料の製造方法。
- [11] 前記Ca成分の総量の50%以上を、前記工程a以降前記工程c以前に添加することを特徴とする請求項10に記載のフェライト磁性材料の製造方法。
- [12] 前記原料組成物は、前記元素Rの一部または全部を含むことを特徴とする請求項1に記載のフェライト磁性材料の製造方法。
- [13] 前記元素Mの一部または全部を、前記工程a以降前記工程c以前に添加することを特徴する請求項1に記載のフェライト磁性材料の製造方法。
- [14] 前記元素AがSrであることを特徴する請求項1に記載のフェライト磁性材料の製造方法。
- [15] 前記フェライト磁性材料の主成分が、 $\text{A}_{1-x}\text{R}_x(\text{Fe}_{12-y}\text{M}_y\text{O}_{19})_z$ の組成を有することを特徴とする請求項1に記載のフェライト磁性材料の製造方法。
- ただし、前記組成式において、x、yおよびzは以下の通りである。
- $$0.04 \leq x < 0.60$$
- $$0.02 \leq y < 0.40$$
- $$0.8 < x/y < 2.5$$
- $$0.9 < z < 1.1$$
- [16] 前記フェライト磁性材料が副成分としてCa成分を含み、添加される前記Si成分の総量が SiO_2 換算で0.15～1.35wt%であり、かつ、前記Ca成分のモル量と前記Si成分のモル量の比率Ca/Siが0.35～2.10となるように前記Ca成分を添加することを特徴とする請求項15に記載のフェライト磁性材料の製造方法。
- [17] $0.04 \leq x \leq 0.30$ であることを特徴とする請求項15に記載のフェライト磁性材料の製造方法。
- [18] $0.02 \leq y \leq 0.20$ であることを特徴とする請求項15に記載のフェライト磁性材料の

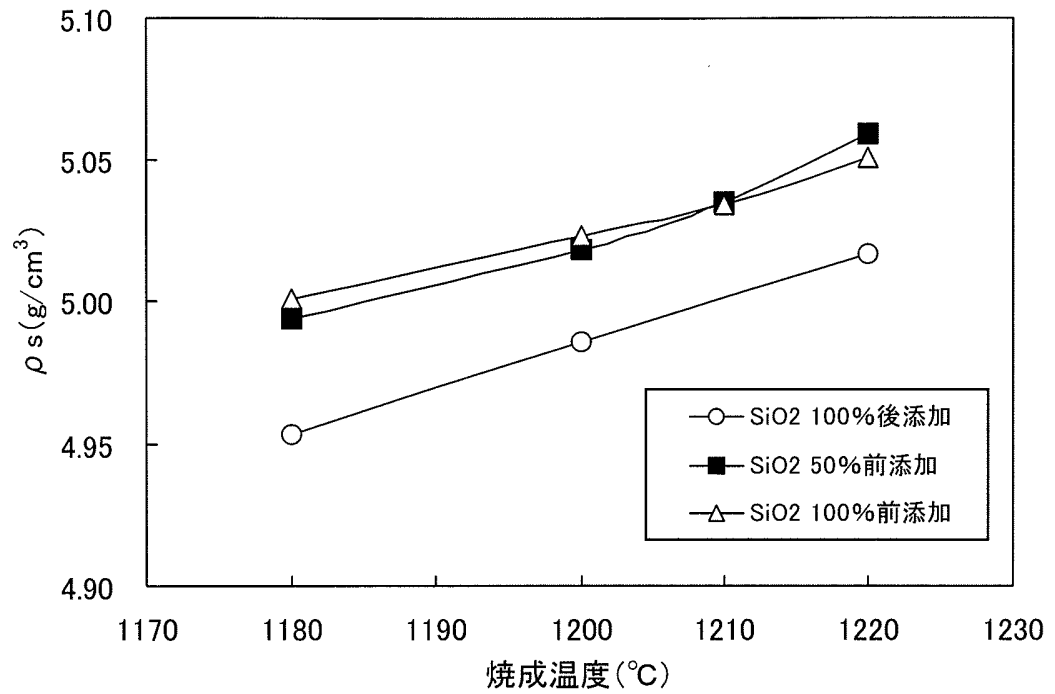
製造方法。

- [19] $1.0 \leq x/y \leq 2.3$ であることを特徴とする請求項15に記載のフェライト磁性材料の製造方法。
- [20] $0.92 \leq z \leq 1.05$ であることを特徴とする請求項15に記載のフェライト磁性材料の製造方法。

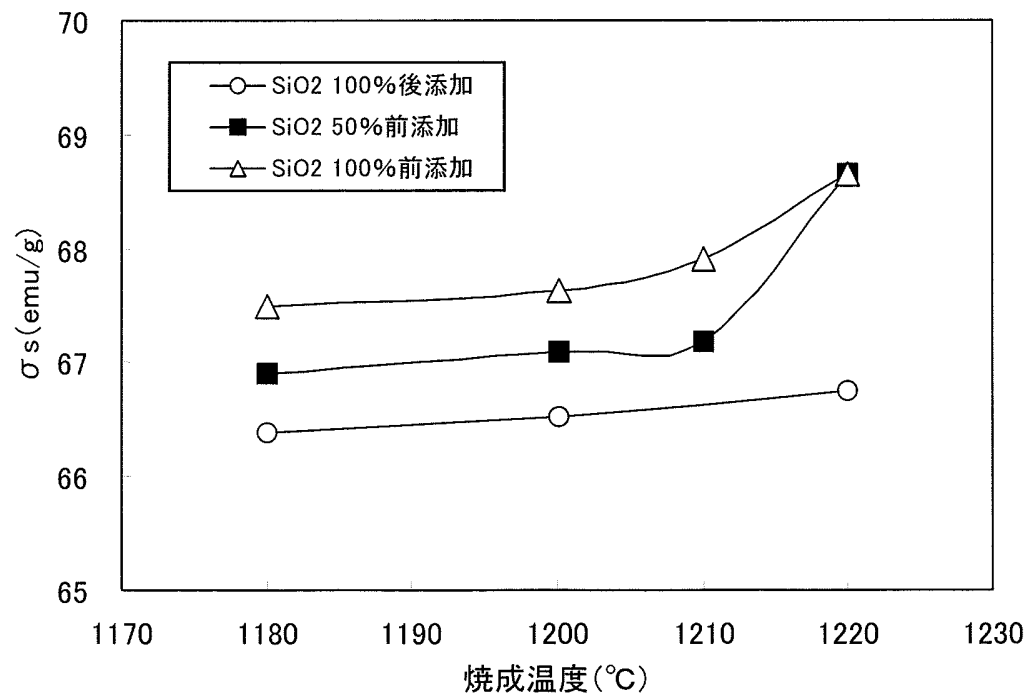
[図1]

	La成分 添加時期	Co成分 添加時期	Si成分		Ca成分		焼成温度 (°C)	ρ_s (g/cm ³)	σ_s (emu/g)	Br/ 4 π I _{max} (%)	Br (G)	HcJ (Oe)
			添加時期	総量 (wt%)	添加時期	総量 (wt%)						
比較例1	前	後	100%後	0.60	100%後	1.40	1200	5.017	66.7	96.09	4208	4688
実施例 1		後	100%前				1150	5.034	67.9	96.62	4296	4688
実施例 2		後	50%前 50%後				1175	5.035	67.2	96.38	4251	4816
実施例 3		前	100%前				1100	5.015	67.3	96.10	4243	4761
実施例 4		後	100%前		50%前 50%後		1100	5.017	67.2	96.91	4264	4698

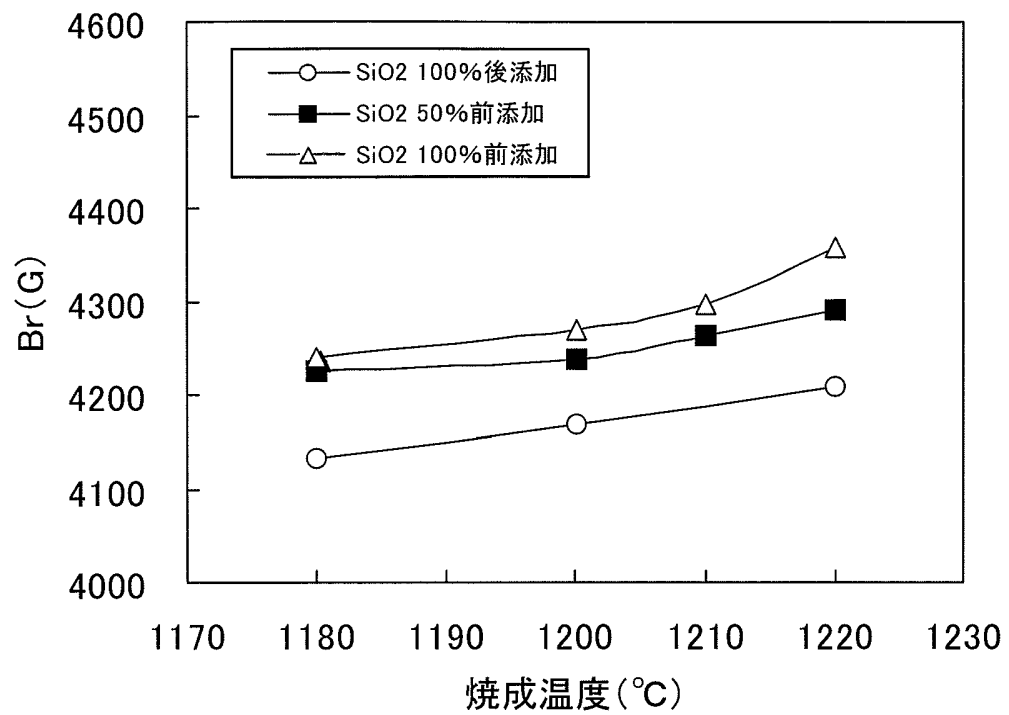
[図2]



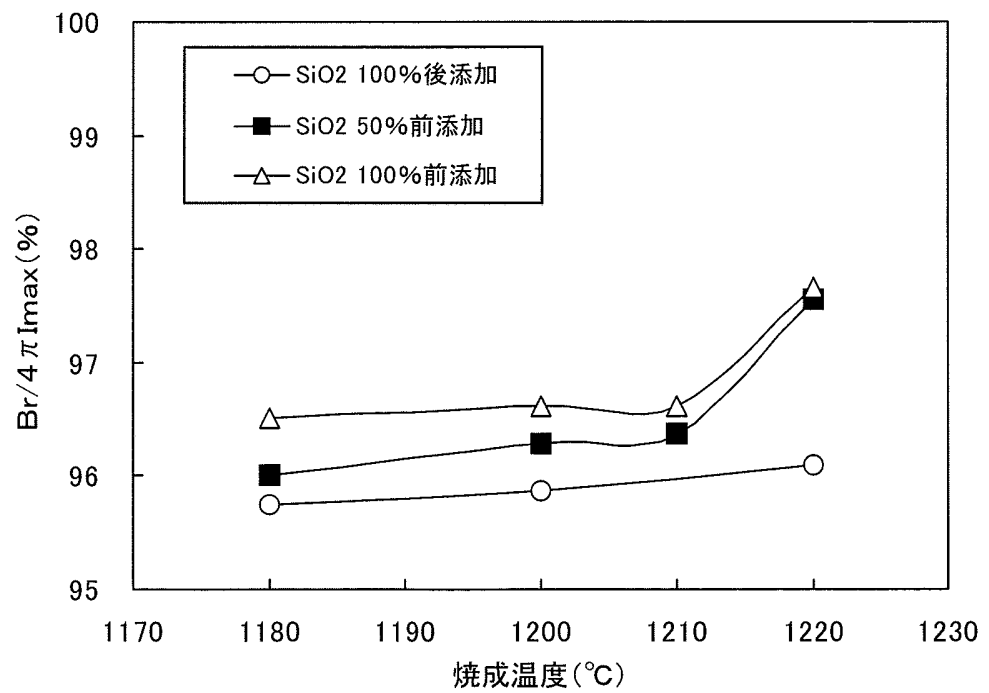
[図3]



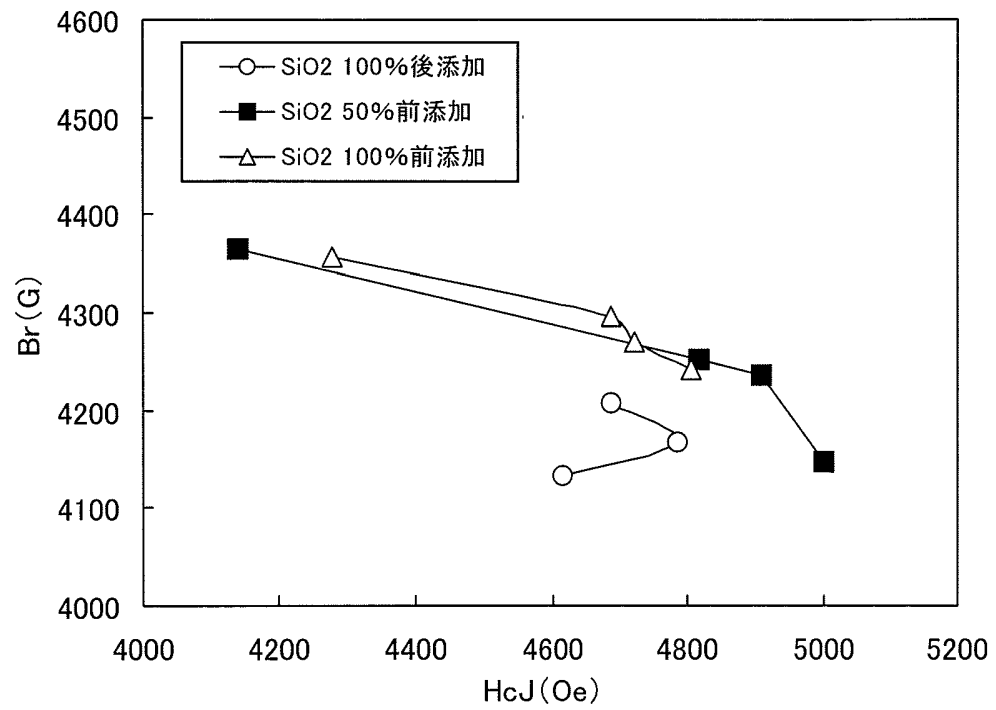
[図4]



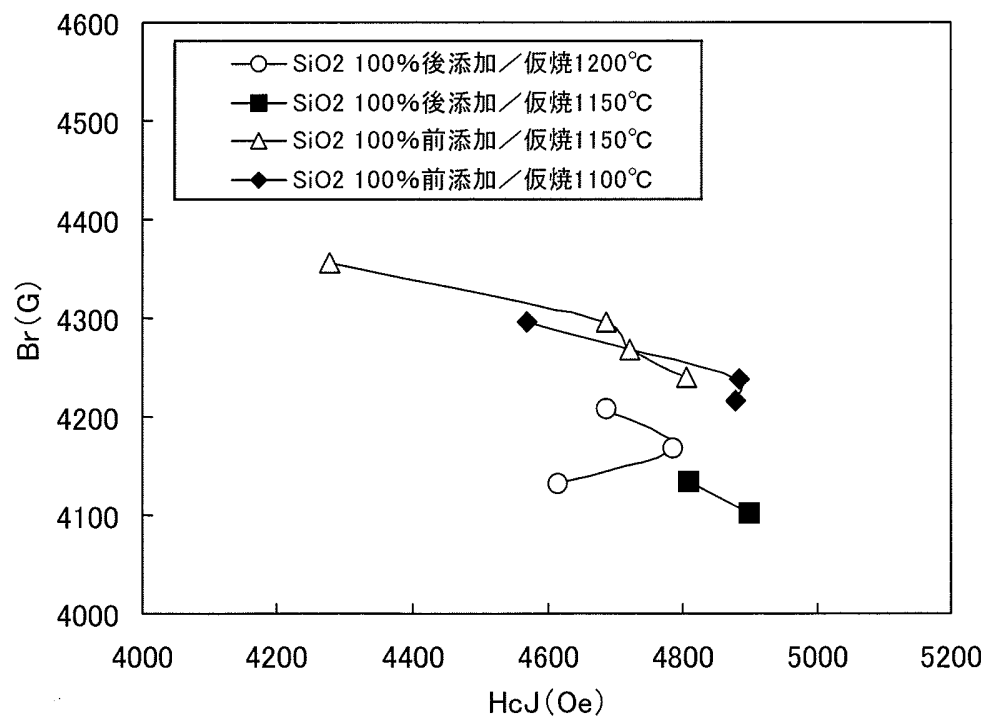
[図5]



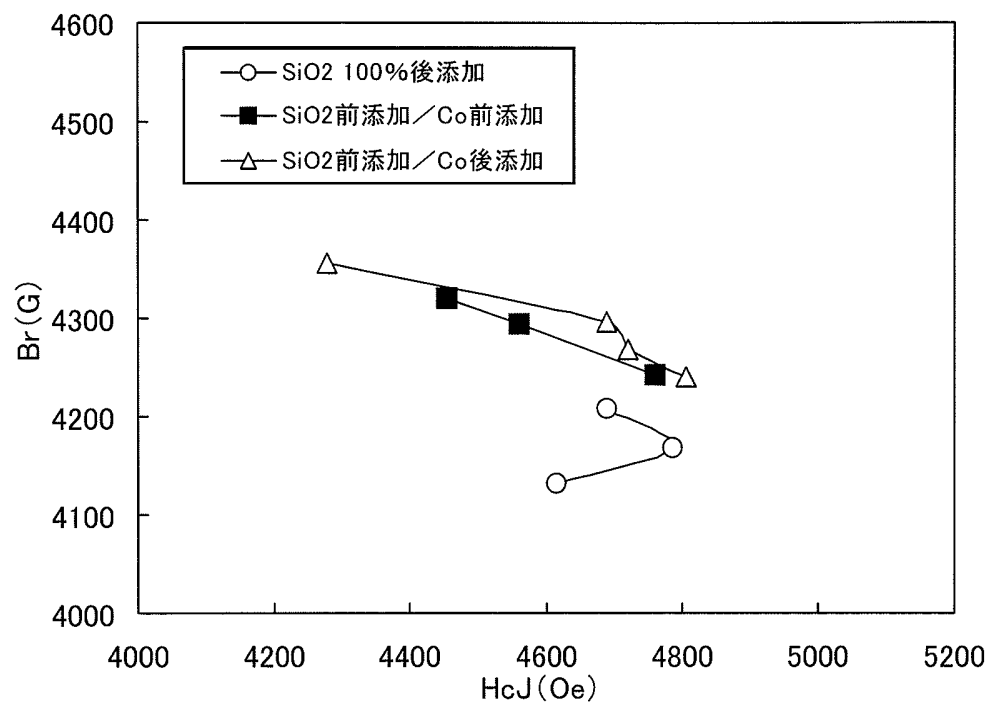
[図6]



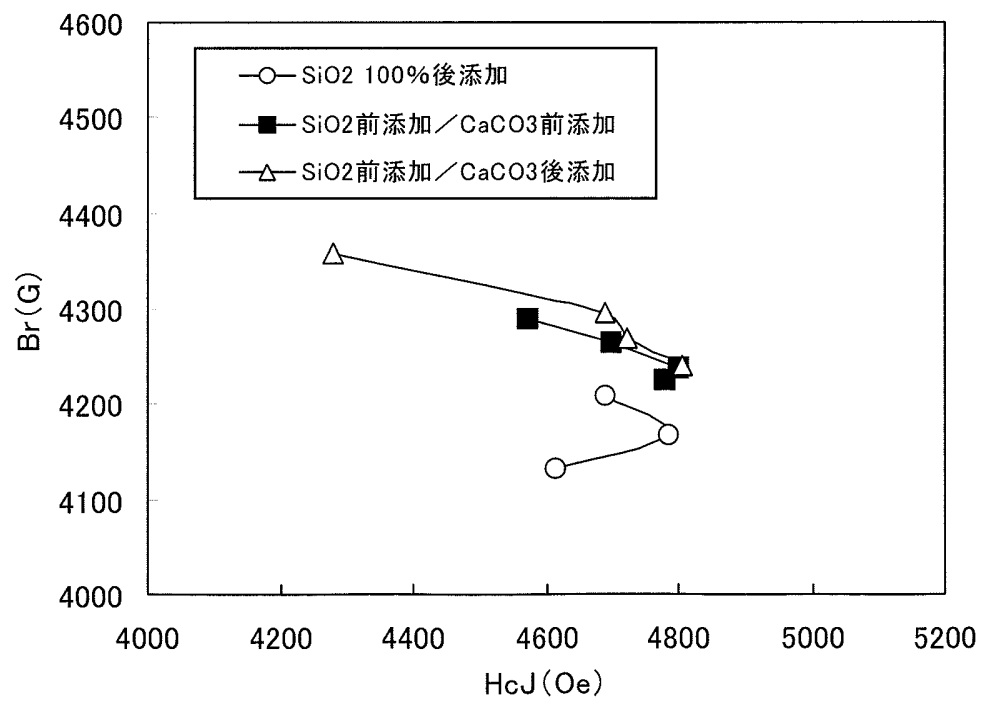
[図7]



[図8]



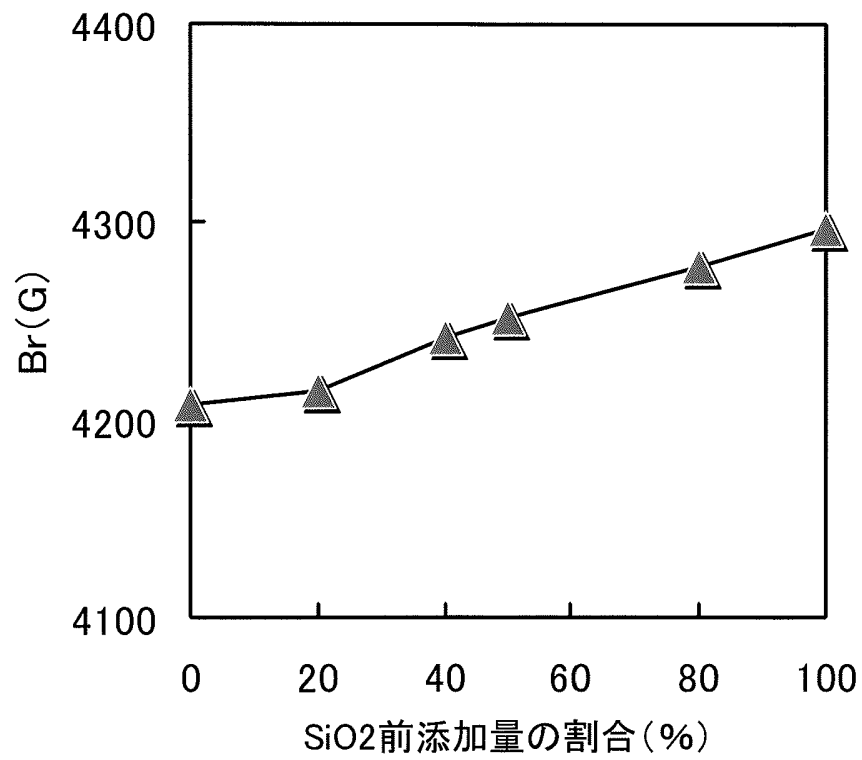
[図9]



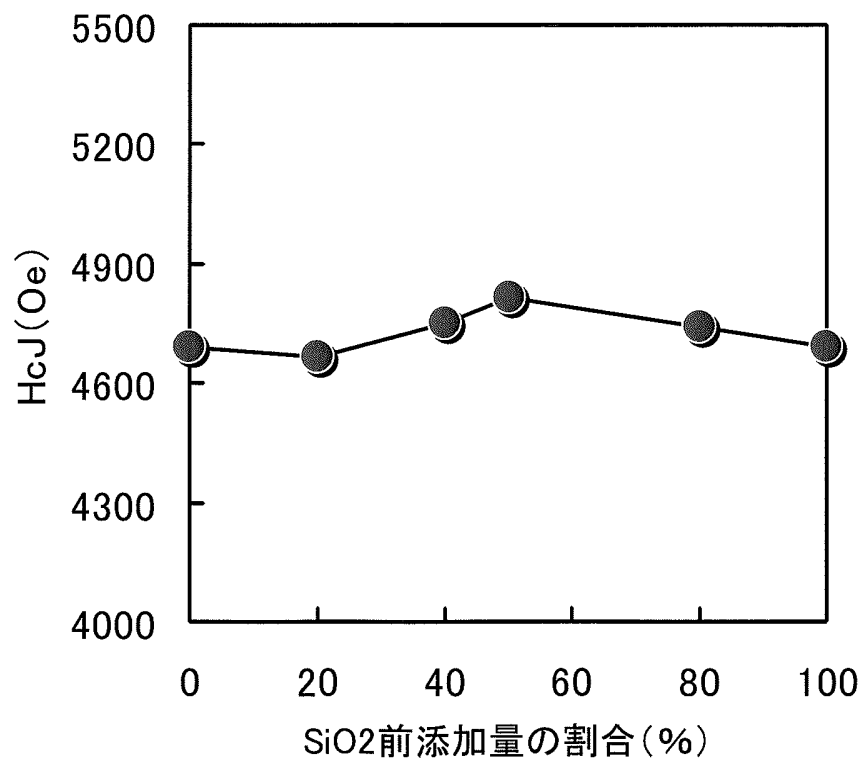
[図10]

試料No.	Si成分		Ca成分		仮焼温度 (°C)	焼成温度 (°C)	ρ_s (g/cm ³)	σ_s (emu/g)	Br/ $4\pi I_{max}$ (%)	Br (G)	HcJ (Oe)	備考
	添加時期	総量 (wt%)	添加時期	総量 (wt%)								
5-1 (比較例)	100%後	0.60	100%後	1.40	1200	1220	5.02	68.7	96.09	4208	4688	A _{1-x} R _x (Fe _{12-y} M _y)zO ₁₉ A=Sr, R=La, M=Co x=0.12, y=0.08, x/y=1.5, z=1 Laは100%前添加 Coは100%後添加
5-2 (比較例)	20%前 80%後				1200	1210	5.02	68.7	96.15	4215	4667	
5-3	40%前 60%後				1175	1210	5.03	69.0	96.29	4242	4752	
5-4	50%前 50%後				1175	1210	5.04	69.2	96.38	4251	4816	
5-5	80%前 20%後				1150	1210	5.03	69.7	96.50	4277	4741	
5-6	100%前				1150	1210	5.03	69.9	96.62	4296	4688	

[図11]



[図12]



[図13]

Ca/Si	CaCO ₃ 添加量 (wt%)	SiO ₂ 添加時期	SiO ₂ 添加量 (wt%)	Br(G)	HcJ(Oe)	備考
0.70	0.18	後	0.15	4062	2560	$A_{1-x}R_x(Fe_{12-y}M_y)zO_{19}$ A=Sr, R=La, M=Co x=0.12, y=0.08, x/y=1.5, z=1 Laは100%前添加 Coは100%後添加 Ca成分は100%後添加
		前		4039	2548	
	0.35	後	0.30	4122	3927	
		前		4195	4004	
	0.70	後	0.60	4085	4107	
		前		4142	4113	
	1.05	後	0.90	4107	4016	
		前		4157	4055	
	1.40	後	1.35	4163	3469	
		前		4152	3451	

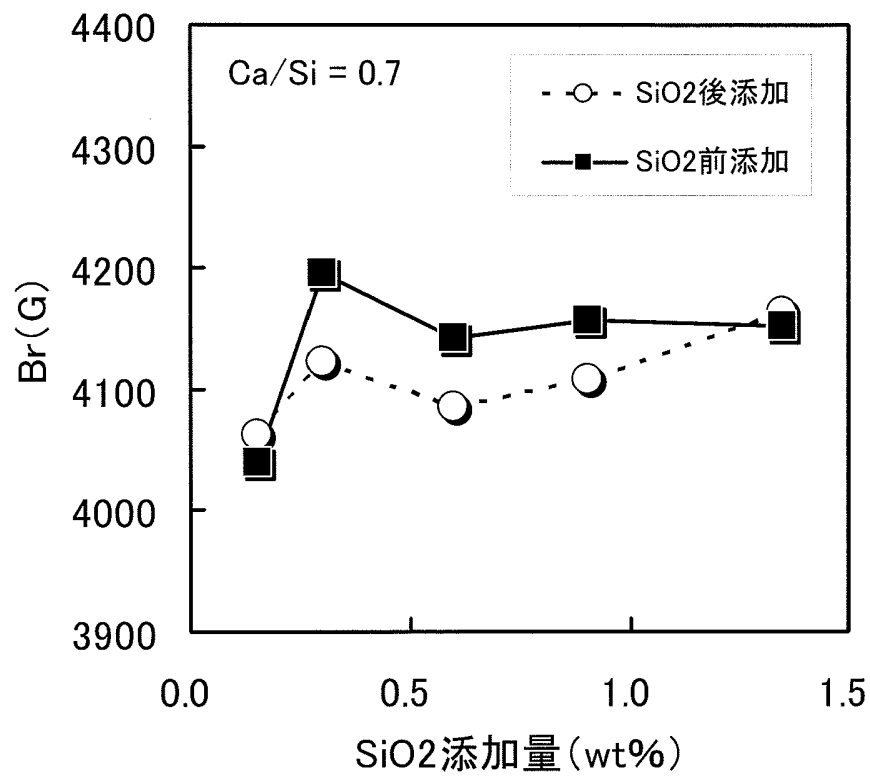
[図14]

Ca/Si	CaCO ₃ 添加量 (wt%)	SiO ₂ 添加時期	SiO ₂ 添加量 (wt%)	Br(G)	HcJ(Oe)	備考
1.40	0.35	後	0.15	4108	2952	$A_{1-x}R_x(Fe_{12-y}M_y)zO_{19}$ A=Sr, R=La, M=Co x=0.12, y=0.08, x/y=1.5, z=1 Laは100%前添加 Coは100%後添加 Ca成分は100%後添加
		前		4107	2955	
	0.70	後	0.30	4268	4433	
		前		4325	4451	
	1.40	後	0.60	4208	4688	
		前		4296	4688	
	2.10	後	0.90	4197	4562	
		前		4289	4532	
	2.45	後	1.05	4177	4187	
		前		4241	4204	
	3.15	後	1.35	4186	3748	
		前		4238	3076	

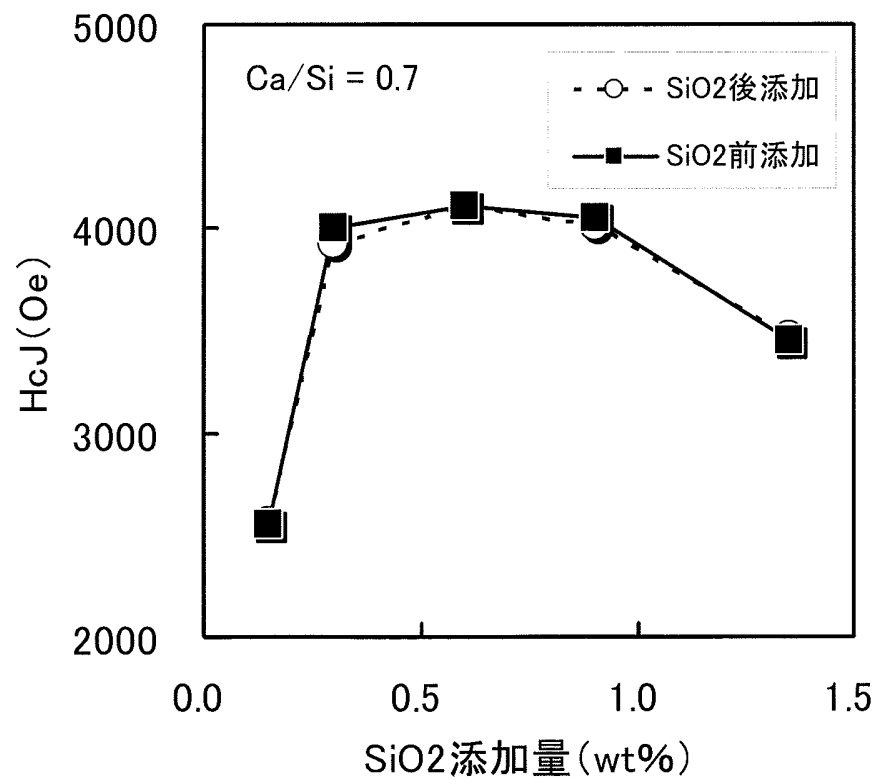
[図15]

Ca/Si	CaCO ₃ 添加量 (wt%)	SiO ₂ 添加時期	SiO ₂ 添加量 (wt%)	Br(G)	HcJ(Oe)	備考
1.75	0.45	後	0.15	4232	2527	$A_{1-x}R_x(Fe_{12-y}M_y)zO_{19}$ A=Sr, R=La, M=Co x=0.12, y=0.08, x/y=1.5, z=1 La成分は100%前添加 Co成分は100%後添加 Ca成分は100%後添加
		前		4218	2513	
	0.88	後	0.30	4344	4095	
		前		4400	4102	
	1.75	後	0.60	4217	4316	
		前		4306	4331	
	2.63	後	0.90	4181	4590	
		前		4236	4615	
	3.94	後	1.35	4109	4552	
		前		4110	4530	

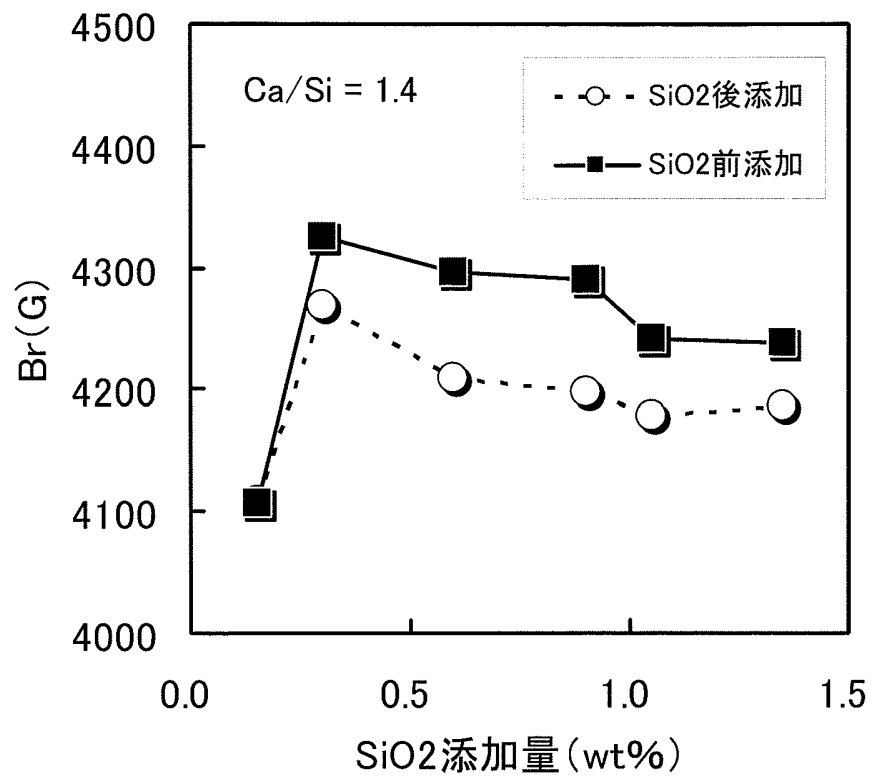
[図16]



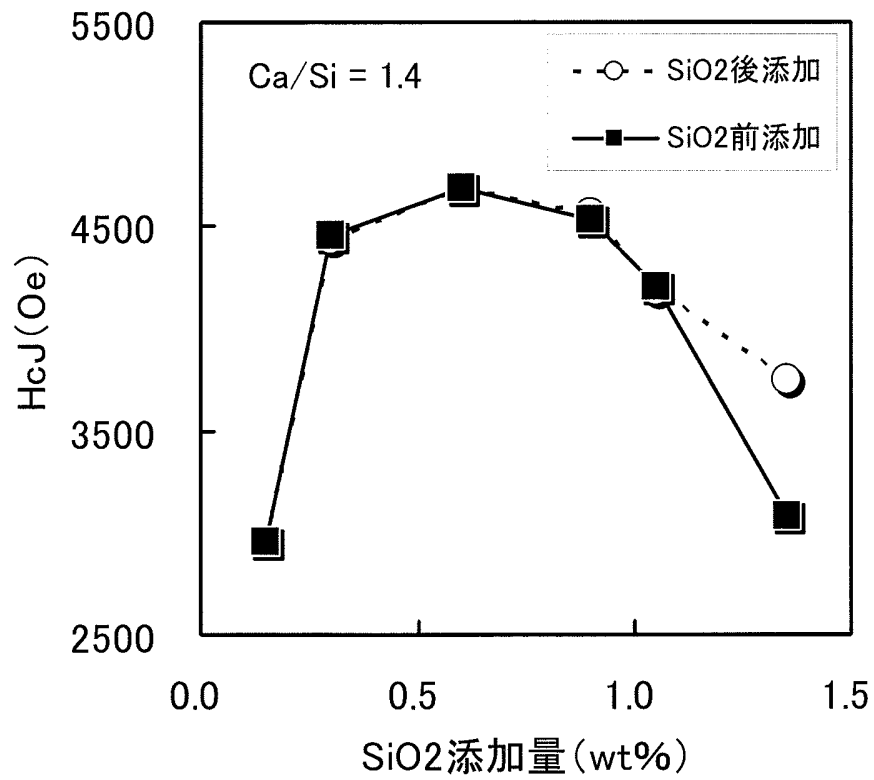
[図17]



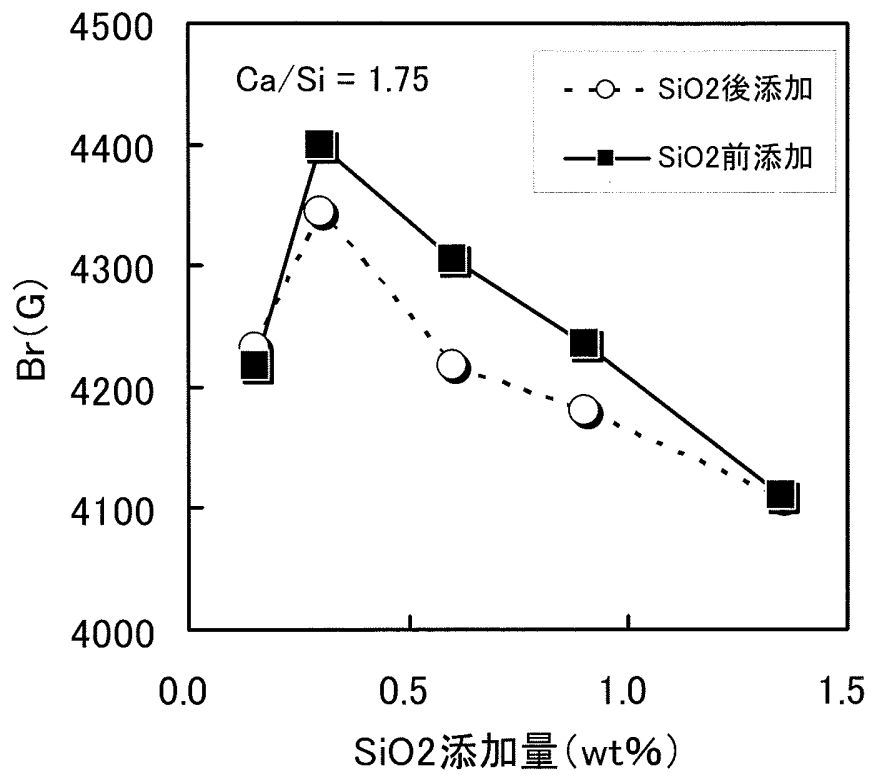
[図18]



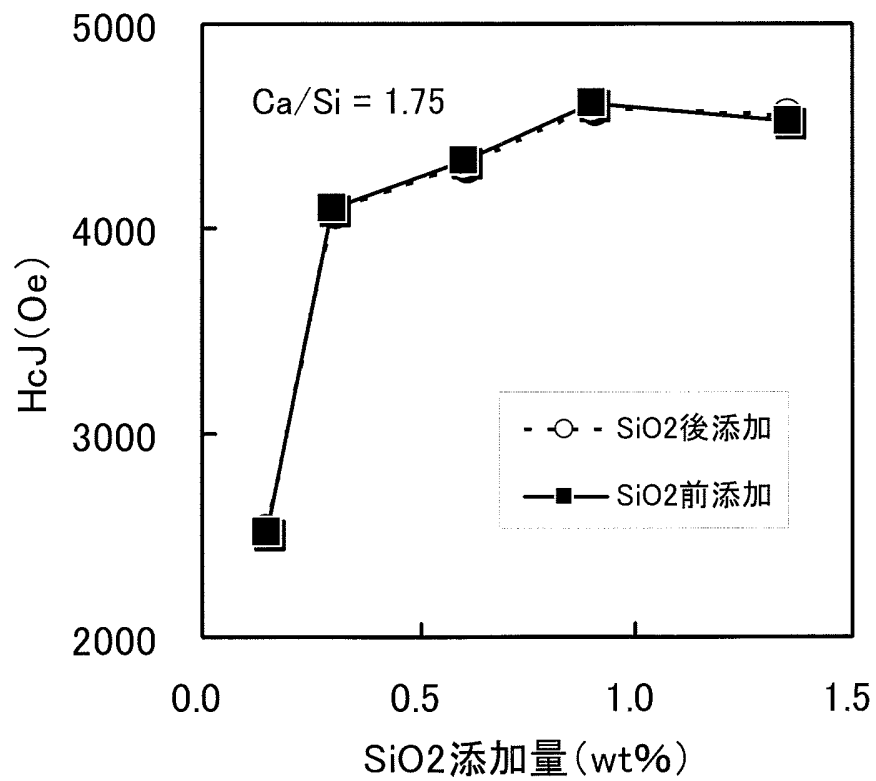
[図19]



[図20]



[図21]



[図22]

SiO ₂ 添加量 (wt%)	CaCO ₃ 添加量 (wt%)	SiO ₂ 添加時期	Ca/Si	Br(G)	HcJ(Oe)	備考
0.30	0.17	後	0.35	3471	2649	$A_{1-x}R_x(Fe_{12-y}M_y)zO_{19}$ A=Sr, R=La, M=Co x=0.12, y=0.08, x/y=1.5, z=1 La成分は100%前添加 Co成分は100%後添加 Ca成分は100%後添加
		前		3470	2518	
	0.35	後	0.70	4122	3927	
		前		4195	4004	
	0.70	後	1.40	4268	4433	
		前		4325	4451	
	0.88	後	1.75	4344	4095	
		前		4400	4102	
	1.05	後	2.10	4400	2732	
		前		4396	2667	

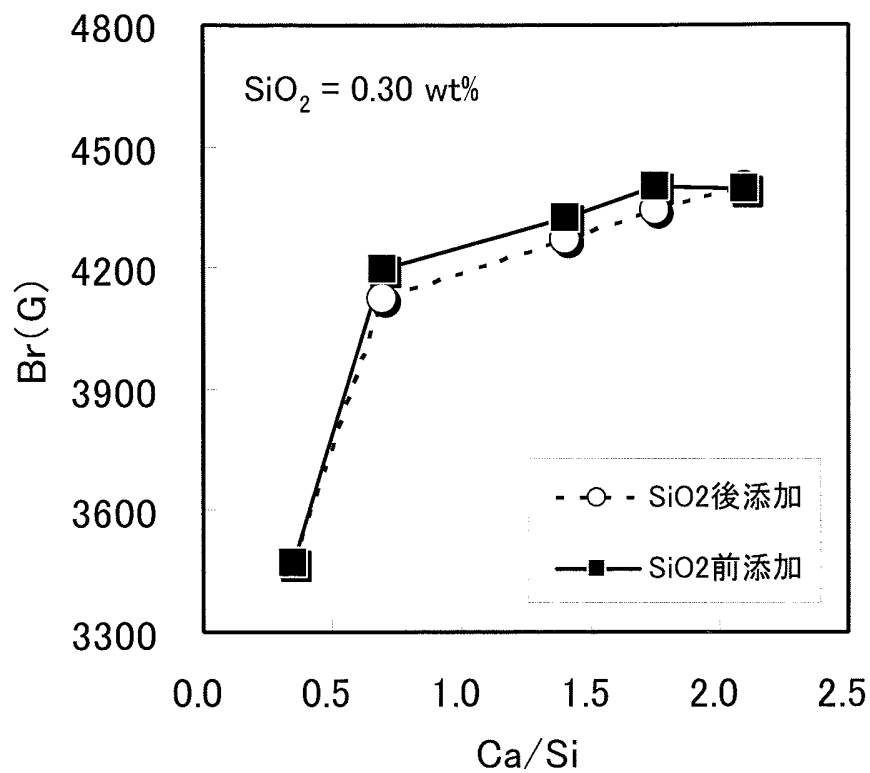
[図23]

SiO ₂ 添加量 (wt%)	CaCO ₃ 添加量 (wt%)	SiO ₂ 添加時期	Ca/Si	Br(G)	HcJ(Oe)	備考
0.60	0.35	後	0.35	3203	4263	$A_{1-x}R_x(Fe_{12-y}M_y)zO_{19}$ A=Sr, R=La, M=Co x=0.12, y=0.08, x/y=1.5, z=1 La成分は100%前添加 Co成分は100%後添加 Ca成分は100%後添加
		前		3250	4249	
	0.70	後	0.70	4085	4107	
		前		4142	4113	
	1.05	後	1.05	4183	4202	
		前		4265	4237	
	1.40	後	1.40	4208	4688	
		前		4296	4688	
	1.75	後	1.75	4217	4316	
		前		4306	4331	
	2.10	後	2.10	4311	2001	
		前		4355	1228	

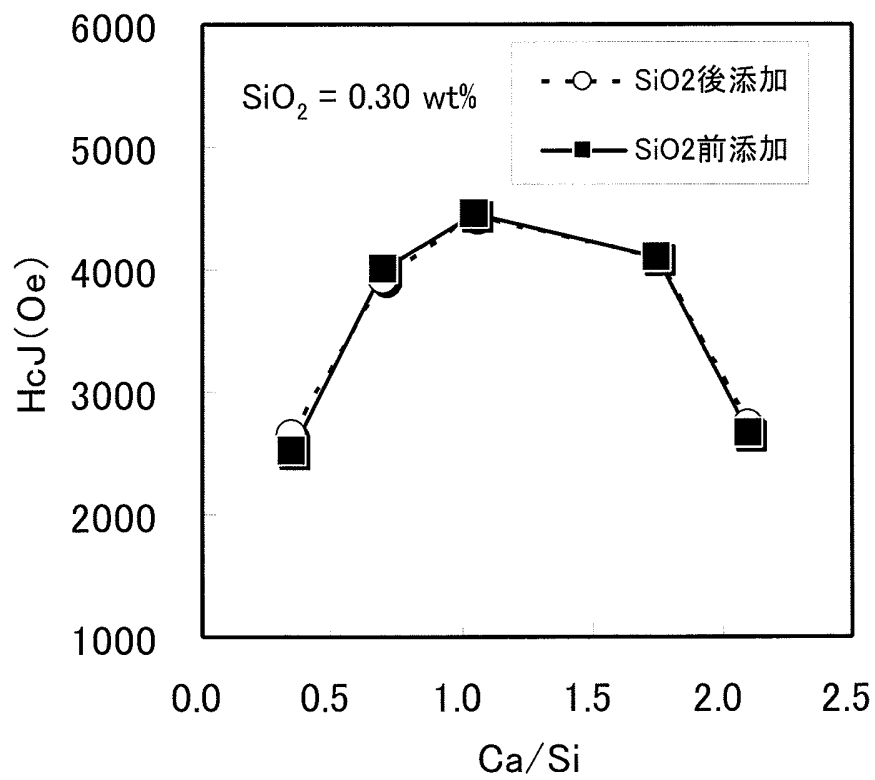
[図24]

SiO ₂ 添加量 (wt%)	CaCO ₃ 添加量 (wt%)	SiO ₂ 添加時期	Ca/Si	Br(G)	HcJ(Oe)	備考
0.90	0.53	後	0.35	3785	4162	$A_{1-x}R_x(Fe_{12-y}M_y)zO_{19}$ A=Sr, R=La, M=Co x=0.12, y=0.08, x/y=1.5, z=1 La成分は100%前添加 Co成分は100%後添加 Ca成分は100%後添加
		前		3758	4154	
	1.05	後	0.70	4107	4016	
		前		4157	4055	
	2.10	後	1.40	4197	4562	
		前		4289	4532	
	2.63	後	1.75	4181	4590	
		前		4236	4615	
	3.15	後	2.10	4301	3997	
		前		4292	3991	

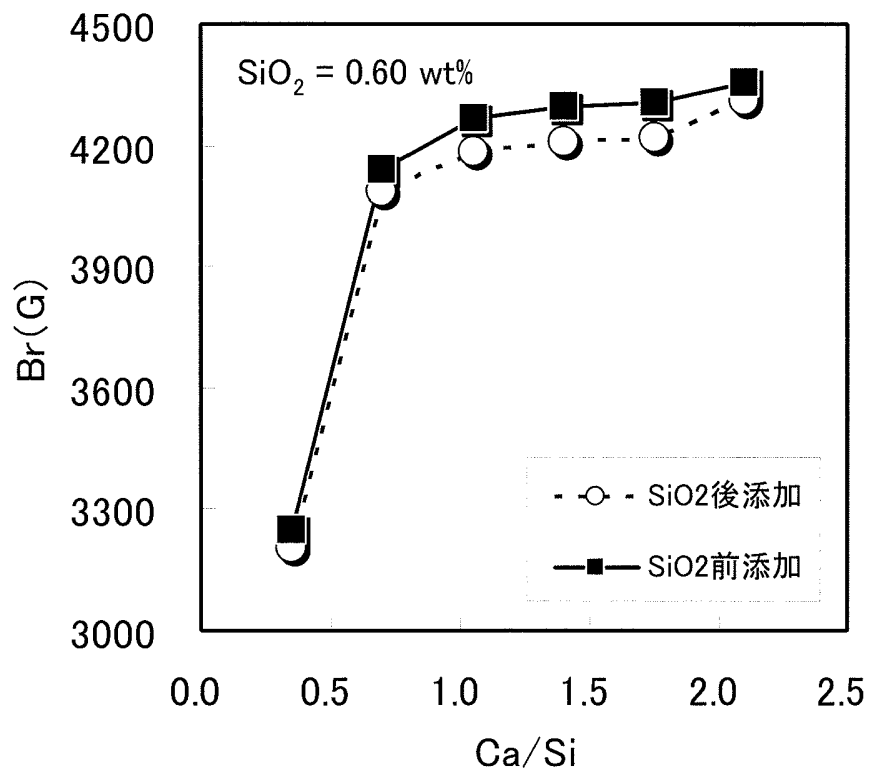
[図25]



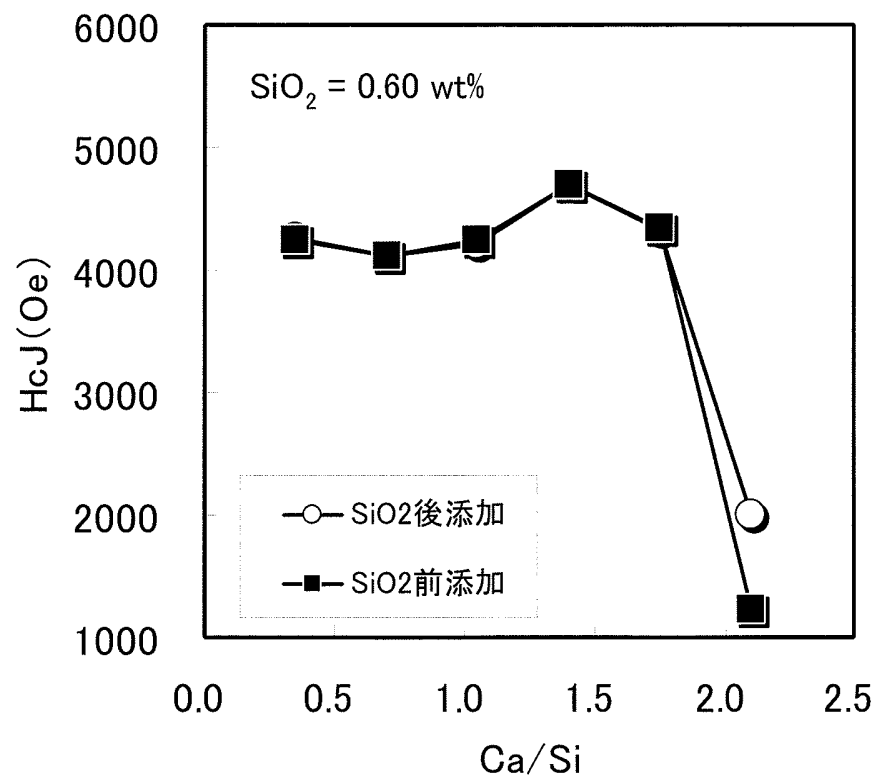
[図26]



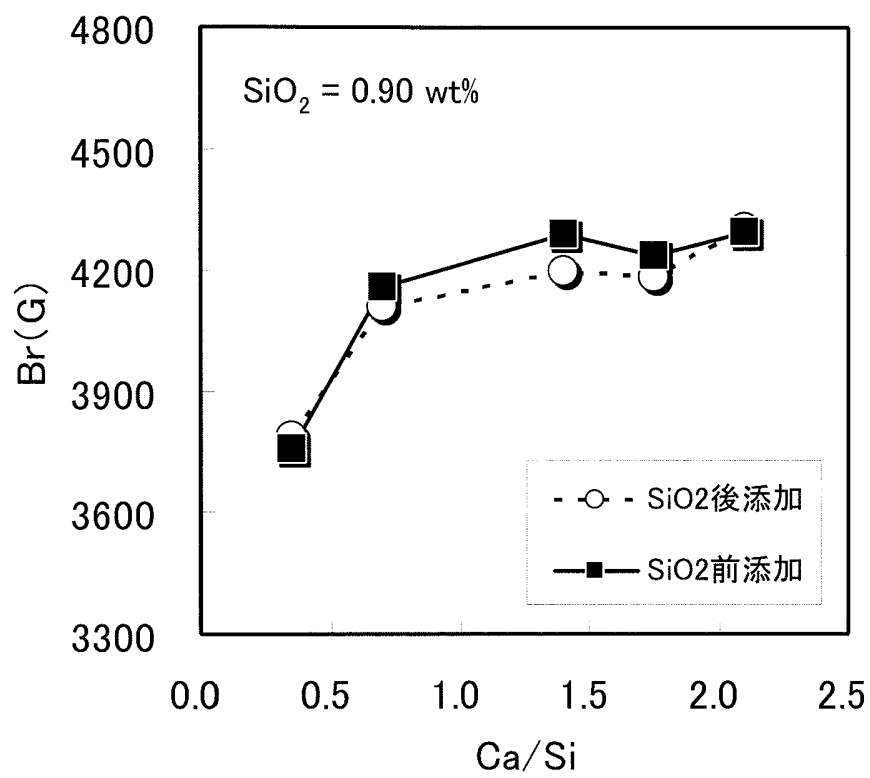
[図27]



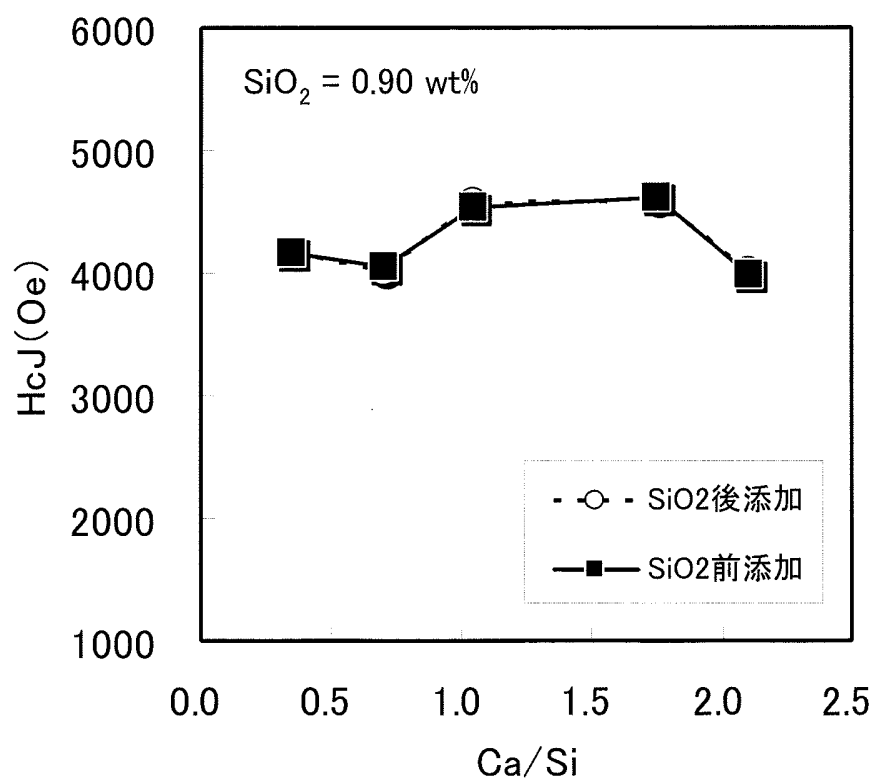
[図28]



[図29]



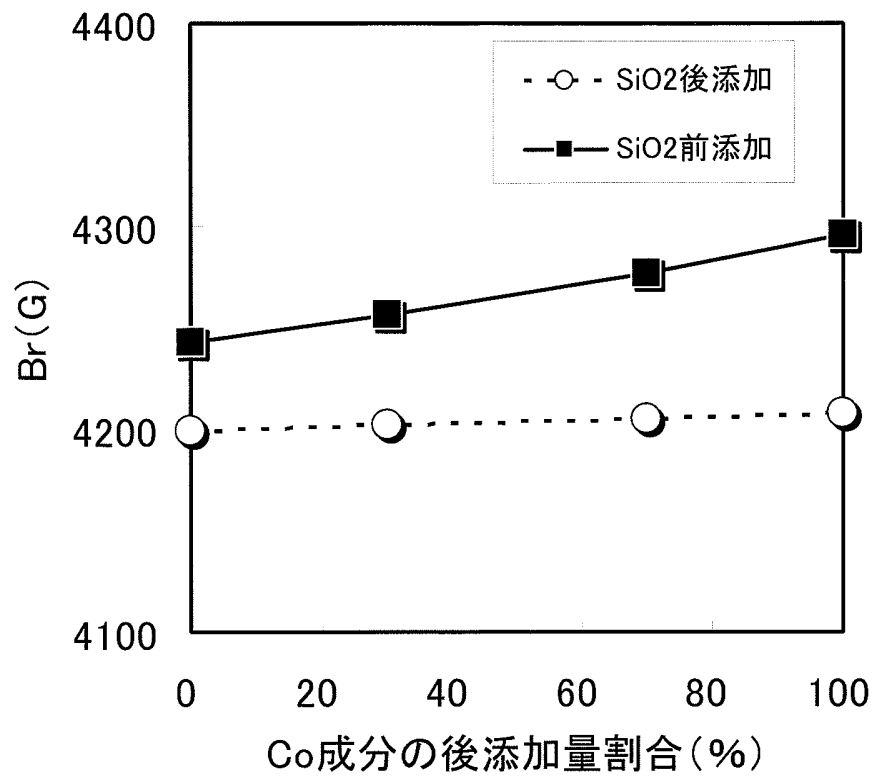
[図30]



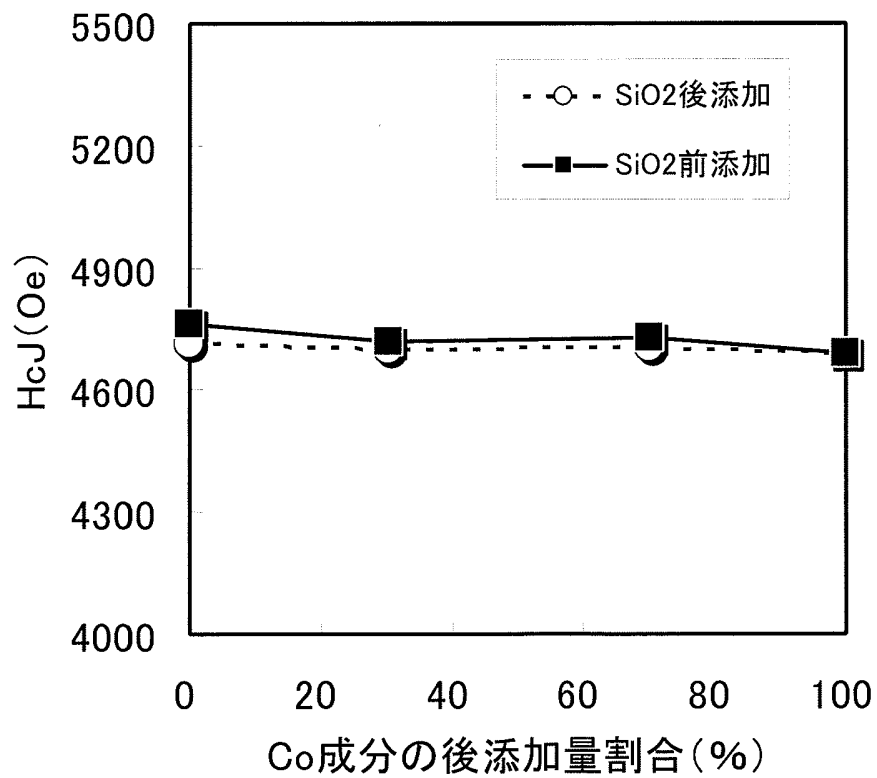
[図31]

Co成分 添加時期	Si成分		Ca成分		仮焼温度 (°C)	焼成温度 (°C)	ρ_s (g/cm ³)	σ_s (emu/g)	Br/ $4\pi I_{\max}$ (%)	Br (G)	HcJ (Oe)	備考
	添加時期	総量 (wt%)	添加時期	総量 (wt%)								
100%前	100%後	0.60	100%後	1.40	1200	1180	5.00	68.8	95.49	4199	4715	$A_{1-x}R_x(Fe_{12-y}M_y)zO_{19}$ A=Sr, R=La, M=Co x=0.12, y=0.08, x/y=1.5, z=1 La成分は100%前添加
	100%前				1100	1180	5.02	69.3	96.10	4243	4761	
70%前 30%後	100%後				1200	1200	5.00	68.8	95.63	4202	4699	
	100%前				1125	1200	5.02	69.5	96.34	4256	4719	
30%前 70%後	100%後				1200	1200	5.01	68.8	95.88	4205	4703	
	100%前				1125	1200	5.03	69.6	96.48	4277	4726	
100%後	100%後				1200	1220	5.02	68.7	96.09	4208	4688	
	100%前				1150	1210	5.03	69.9	96.62	4296	4688	

[図32]



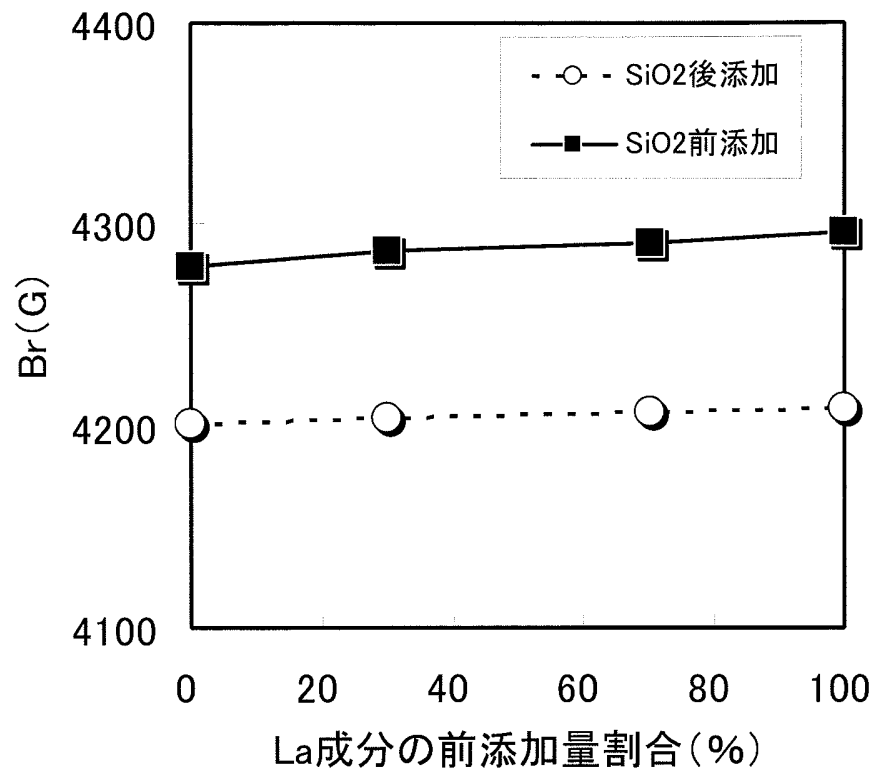
[図33]



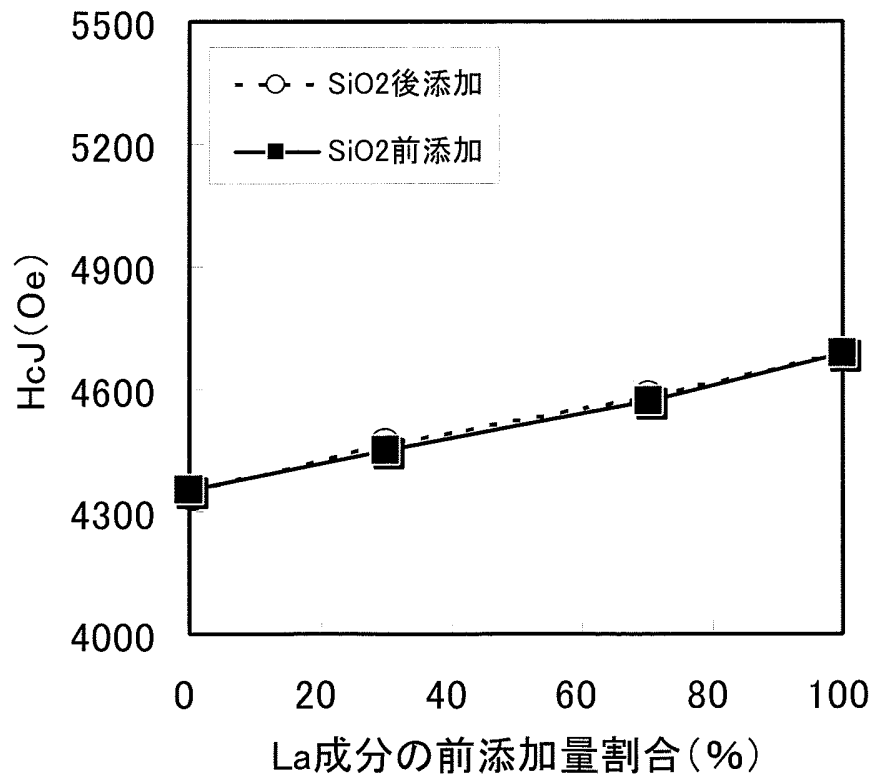
[図34]

La成分 添加時期	Si成分		Ca成分		仮焼温度 (°C)	焼成温度 (°C)	ρ_s (g/cm ³)	σ_s (emu/g)	Br/ 4 π Imax (%)	Br (G)	HcJ (Oe)	備考
	添加時期	総量 (wt%)	添加時期	総量 (wt%)								
100%後	100%後	0.60	100%後	1.40	1200	1220	5.01	68.6	95.89	4201	4350	A _{1-x} R _x (Fe _{12-y} M _y)zO ₁₉ A=Sr, R=La, M=Co x=0.12, y=0.08, x/y=1.5, z=1 Co成分は100%前添加
	100%前				1150	1210	5.02	69.7	96.44	4279	4355	
30%前 70%後	100%後				1200	1220	5.01	68.7	95.93	4204	4466	
	100%前				1150	1210	5.03	69.8	96.51	4287	4451	
70%前 30%後	100%後				1200	1220	5.02	68.7	96.01	4207	4581	
	100%前				1150	1210	5.03	69.7	96.55	4291	4573	
100%前	100%後				1200	1220	5.02	68.7	96.09	4208	4688	
	100%前				1150	1210	5.03	69.9	96.62	4296	4688	

[図35]

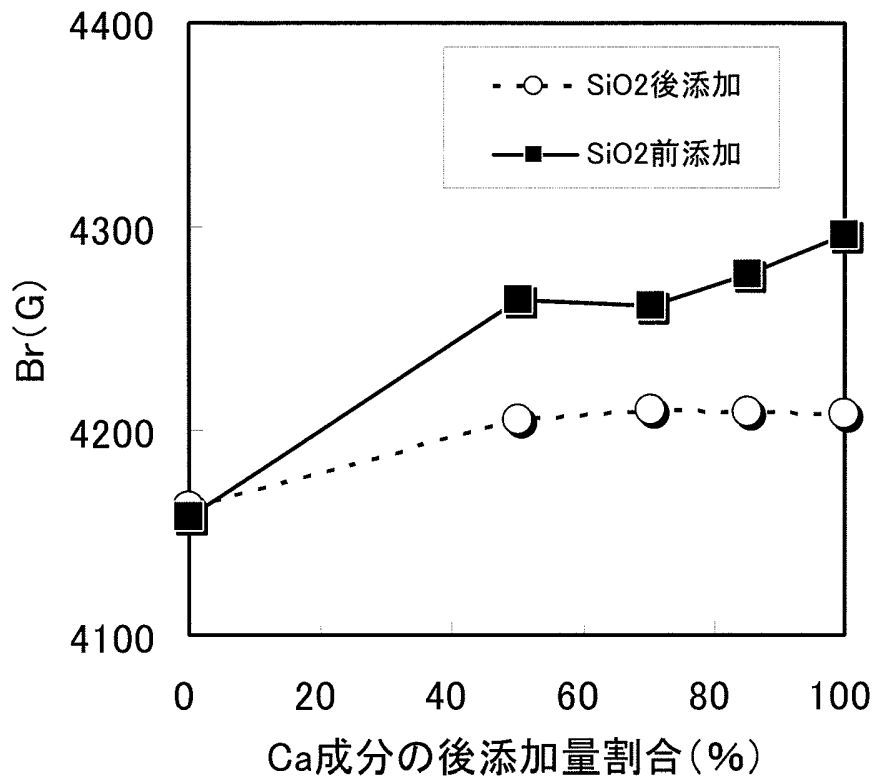


[図36]

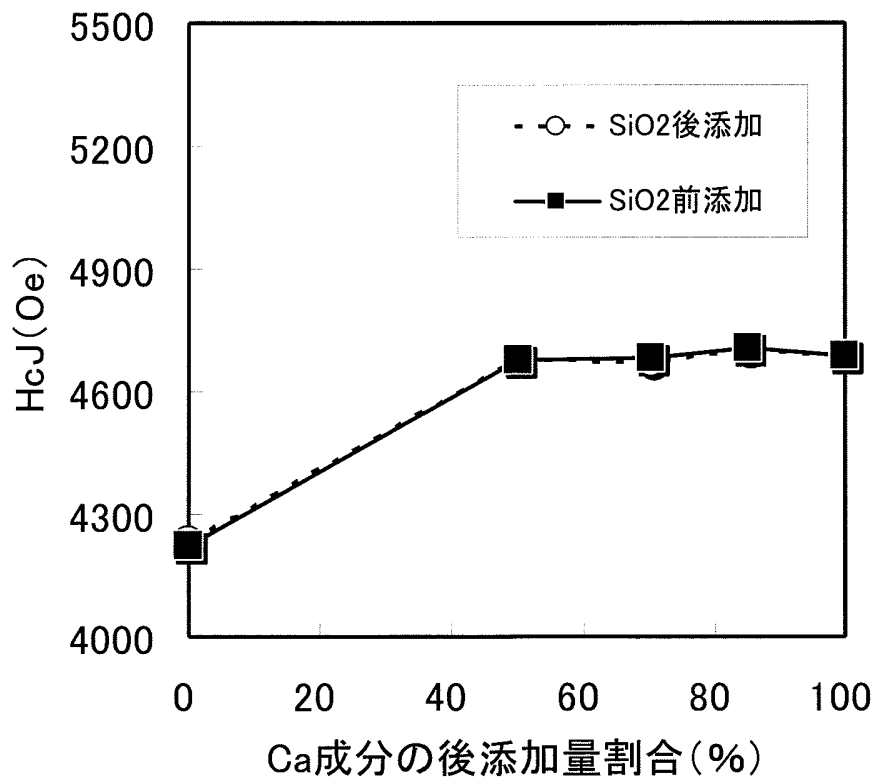


Si成分		Ca成分		仮焼温度 (°C)	焼成温度 (°C)	ρ_s (g/cm ³)	σ_s (emu/g)	Br/ 4 π Imax (%)	Br (G)	HcJ (Oe)	備考	
添加時期	総量 (wt%)	添加時期	総量 (wt%)									
100%後	0.60	100%前	1.40	1150	1200	5.03	68.0	96.30	4163	4231	A _{1-x} R _x (Fe _{12-y} M _y)zO ₁₉	
100%前				1100	1200	5.02	68.1	96.22	4158	4225		A=Sr, R=La, M=Co
100%後		50%前 50%後		1200	1180	5.00	68.3	96.51	4205	4677	x=0.12, y=0.08, x/y=1.5, z=1	
100%前				1100	1200	5.02	69.2	96.58	4264	4678		
100%後		30%前 70%後		1200	1220	5.00	68.5	96.40	4210	4673	La成分は100%前添加	
100%前				1125	1210	5.02	69.3	96.50	4261	4682		
100%後		15%前 85%後		1200	1220	5.01	68.7	96.30	4209	4704	Co成分は100%後添加	
100%前				1150	1210	5.03	69.7	96.62	4277	4705		
100%後		100%後		100%後	1200	1220	5.02	68.7	96.09	4208	4688	
100%前					1150	1210	5.03	69.9	96.62	4296	4688	

[図38]



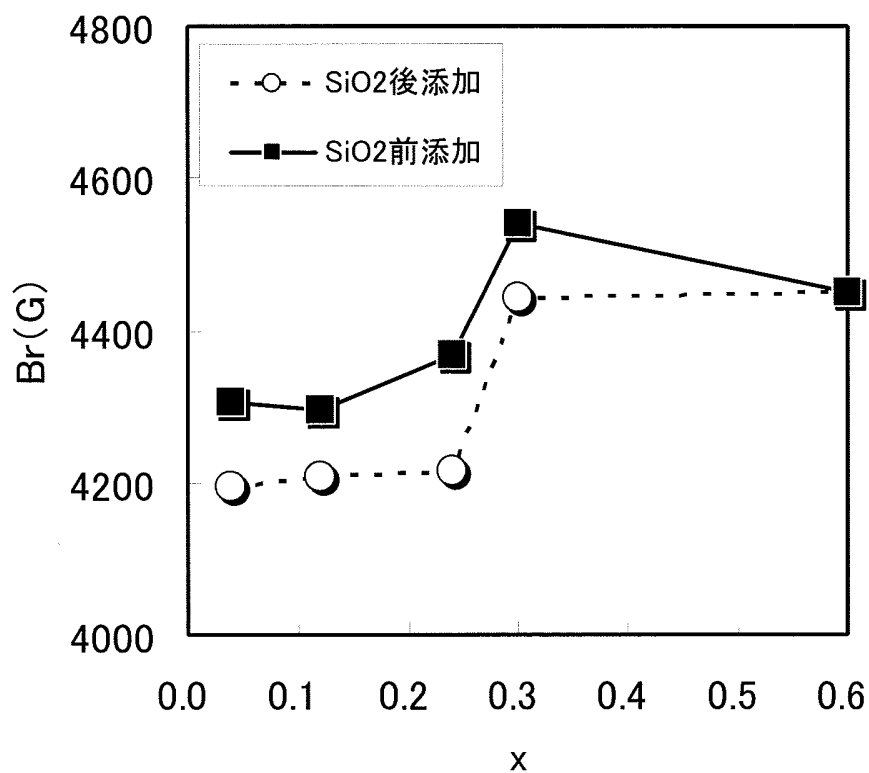
[図39]



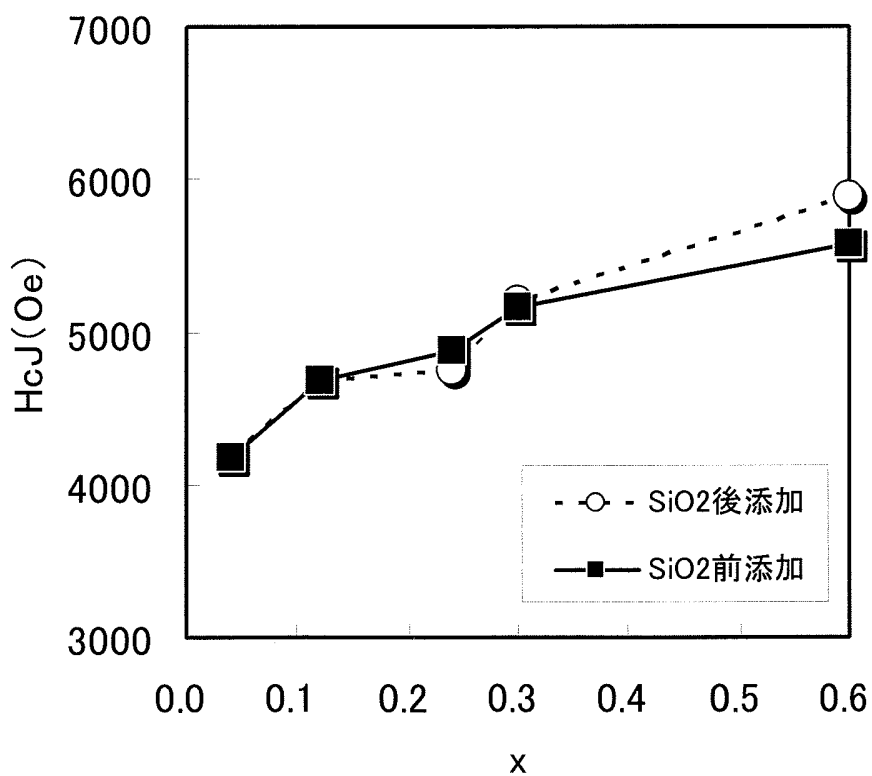
[図40]

R成分		M成分		Si成分		Ca成分		仮焼温度 (°C)	焼成温度 (°C)	Br (G)	HcJ (Oe)	備考 A _{1-x} R _x (Fe _{12-y} M _y)zO ₁₉ A=Sr, x/y=1.5, z=1 R成分は100%前添加
種類	x	種類	y	添加時期	総量 (wt%)	添加時期	総量 (wt%)					
La	0.04	Co	0.02	100%後	0.60	100%後		1200	1200	4193	4180	
				100%前				1150	1200	4306	4174	
La	0.12	Co	0.08	100%後	0.60			1200	1220	4208	4608	
				100%前				1150	1210	4296	4608	
La	0.24	Co	0.16	100%後	0.45			1240	1220	4214	4751	
				100%前				0.60	1200	1210	4367	
La	0.30	Co	0.20	100%後	0.60			1200	1180	4443	5198	
				100%前				1200	1180	4541	5164	
La	0.60	Co	0.40	100%後	0.60			1350	1140	4450	5890	
				100%前				1250	1140	4450	5580	

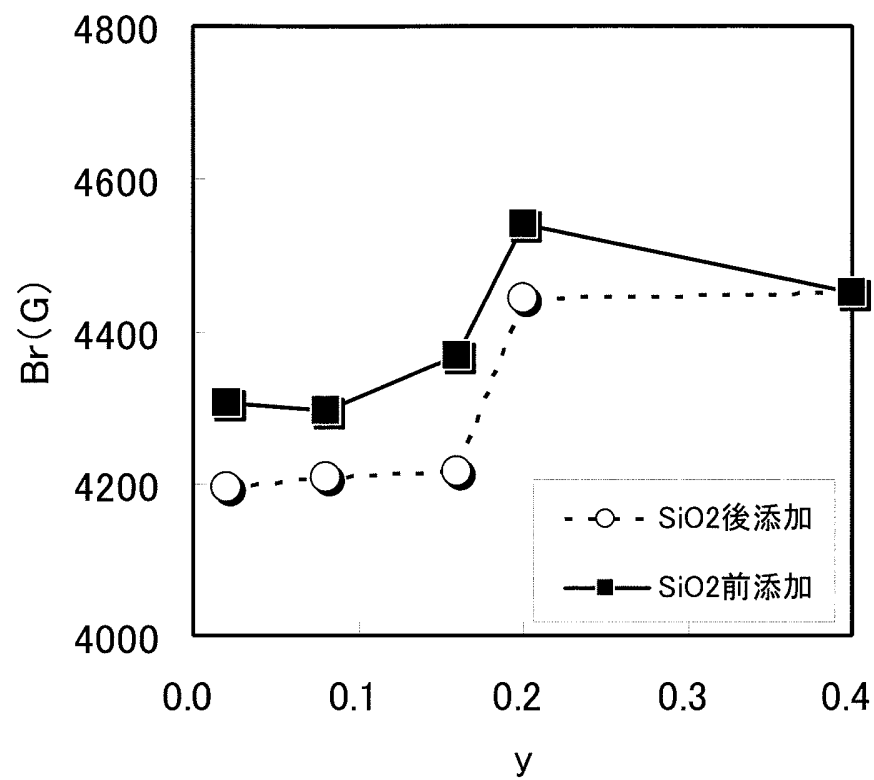
[図41]



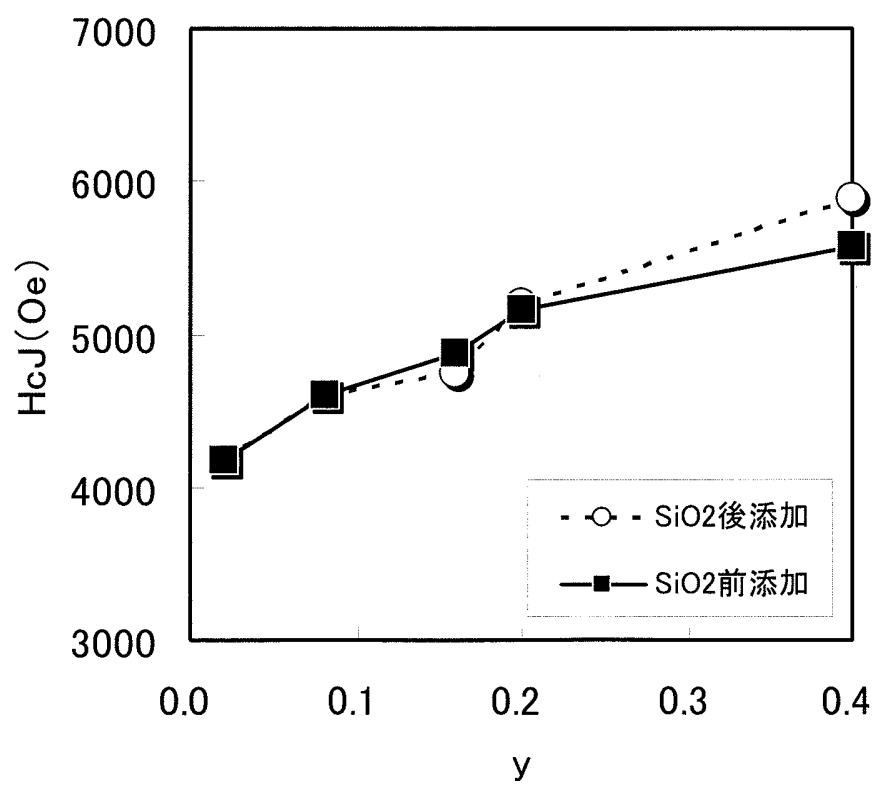
[図42]



[図43]



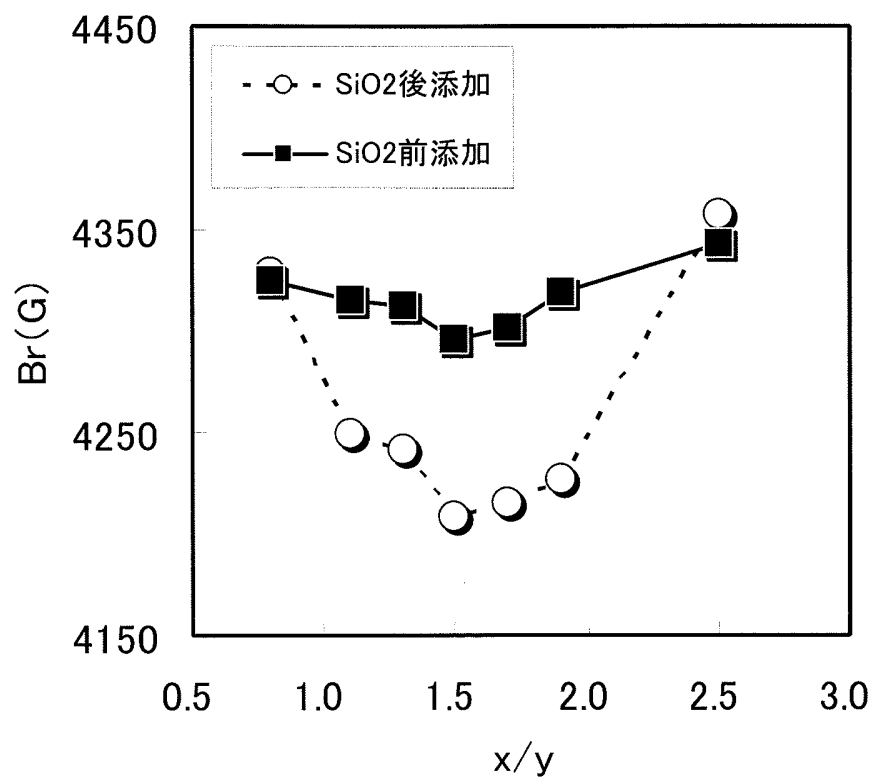
[図44]



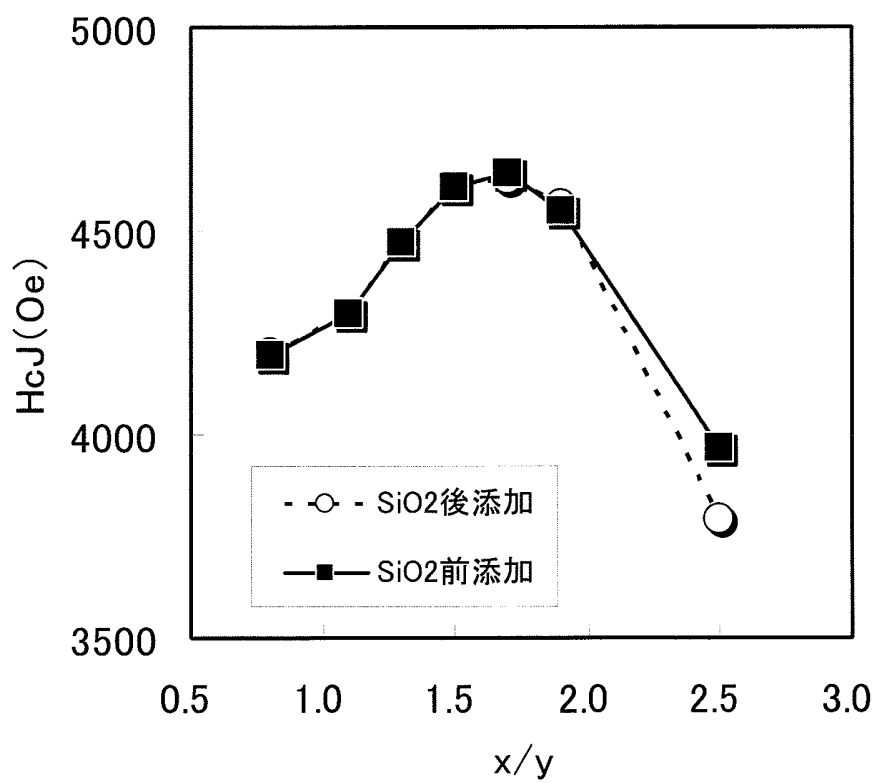
[図45]

x/y	Si成分		Ca成分		仮焼温度 (°C)	焼成温度 (°C)	Br (G)	HcJ (Oe)	備考
	添加時期	総量 (wt%)	添加時期	総量 (wt%)					
0.8	100%後	0.60	100%後	1.40	1200	1200	4329	4201	$A_{1-x}R_x(Fe_{12-y}M_y)zO_{19}$ A=Sr, R=La, M=Co y=0.08, z=1 R成分は100%前添加
	100%前				1150	1200	4325	4194	
1.1	100%後	0.60	100%後	1.40	1200	1200	4249	4296	
	100%前				1150	1200	4315	4294	
1.3	100%後	0.60	100%後	1.40	1200	1200	4241	4469	
	100%前				1150	1200	4312	4472	
1.5	100%後	0.60	100%後	1.40	1200	1220	4208	4608	
	100%前				1150	1210	4296	4608	
1.7	100%後	0.60	100%後	1.40	1200	1200	4215	4628	
	100%前				1150	1200	4301	4640	
1.9	100%後	0.60	100%後	1.40	1200	1200	4227	4563	
	100%前				1150	1200	4319	4550	
2.5	100%後	0.60	100%後	1.40	1200	1200	4358	3792	
	100%前				1150	1200	4343	3967	

[図46]



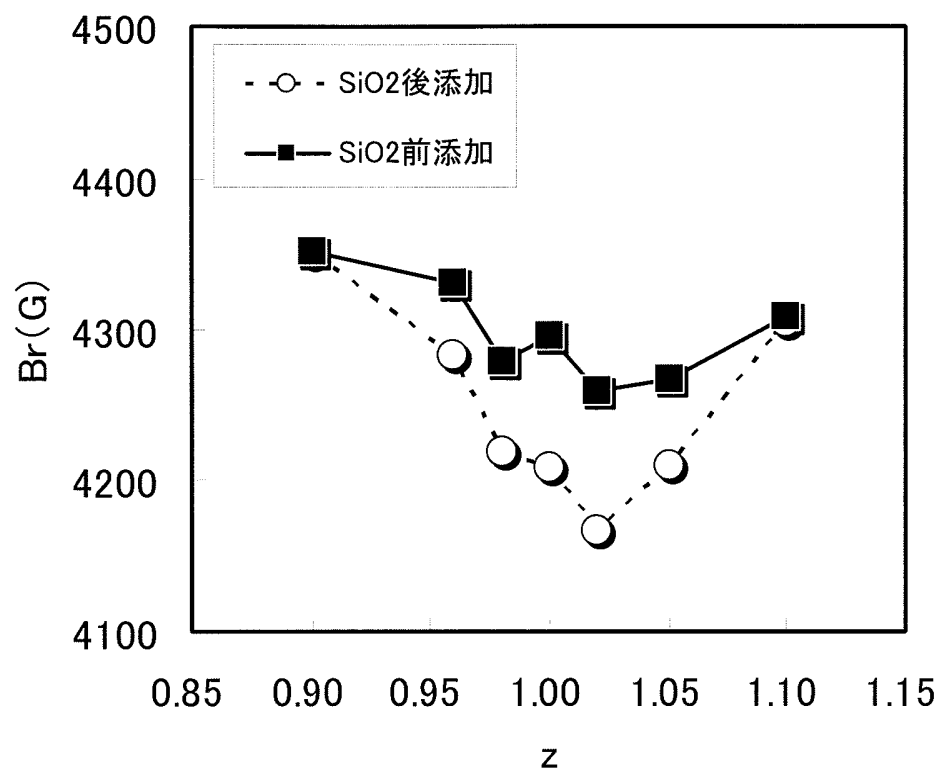
[図47]



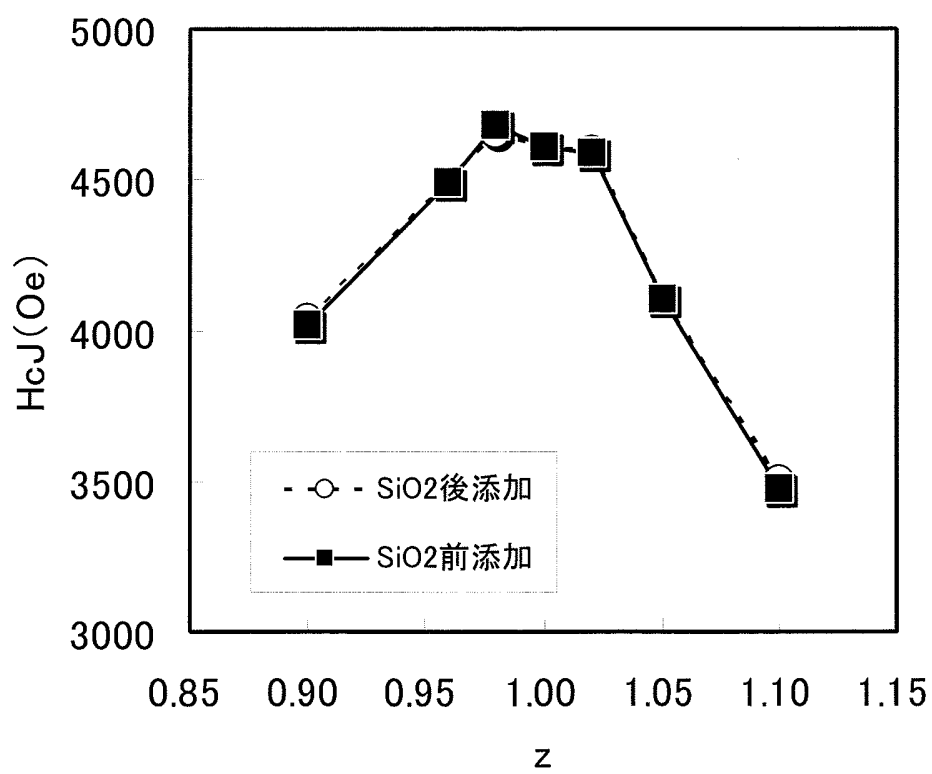
[図48]

z	Si成分		Ca成分		仮焼温度 (°C)	焼成温度 (°C)	Br (G)	HcJ (Oe)	備考
	添加時期	総量 (wt%)	添加時期	総量 (wt%)					
0.90	100%後	0.60	100%後	1.40	1200	1200	4350	4033	$A_{1-x}R_x(Fe_{12-y}M_y)zO_{19}$ A=Sr, R=La, M=Co x=0.12, y=0.08 La成分は100%前添加
	100%前				1150	1200	4352	4016	
0.96	100%後				1200	1200	4282	4488	
	100%前				1150	1200	4331	4487	
0.98	100%後				1200	1200	4219	4652	
	100%前				1150	1200	4278	4676	
1.00	100%後				1200	1220	4208	4608	
	100%前				1150	1210	4296	4608	
1.02	100%後				1200	1200	4167	4591	
	100%前				1150	1190	4259	4585	
1.05	100%後				1200	1210	4210	4100	
	100%前				1150	1190	4267	4101	
1.10	100%後				1200	1220	4305	3501	
	100%前				1150	1200	4308	3474	

[図49]



[図50]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017345

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/26 (2006.01), **H01F1/11** (2006.01)

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)

C04B35/26-35/40 (2006.01), **H01F1/10-1/117** (2006.01)

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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	JP 2001-76919 A (TDK Corp.), 23 March, 2001 (23.03.01), Par. Nos. [0033] to [0035], [0047], [0089], [0090]; table 3; Figs. 3, 4 & WO 2001/004917 A1	1-11, 13-17
X	JP 11-97225 A (TDK Corp.), 09 April, 1999 (09.04.99), Claim 4; Par. Nos. [0018], [0037]; example 1 (Family: none)	1-4, 7-12, 15-20
A	JP 2001-68321 A (TDK Corp.), 16 March, 2001 (16.03.01), Claims; examples & US 6139766 A & EP 905718 A1 & EP 1465214 A1 & WO 1998/038654 A1	1-20

☐ 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
07 December, 2005 (07.12.05)

Date of mailing of the international search report
20 December, 2005 (20.12.05)

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), H01F1/11 (2006.01)

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. C04B35/26~35/40 (2006.01), H01F1/10~1/117 (2006.01)

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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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 請求の範囲の番号
X	JP 2001-76919 A (ティーディーケイ株式会社) 2001.03.23, 【0033】 ～【0035】、【0047】、【0089】、【0090】、【表3】、【図3】、【図 4】 & WO 2001/004917 A1	1-11, 13-17
X	JP 11-97225 A (ティーディーケイ株式会社) 1999.04.09, 請求項4, 【0018】、【0037】、実施例1 (ファミリーなし)	1-4, 7-12, 15- 20
A	JP 2001-68321 A (ティーディーケイ株式会社) 2001.03.16, 特許請 求の範囲, 実施例 & US 6139766 A & EP 905718 A1 & EP 1465214 A1 & WO 1998/038654 A1	1-20

☐ 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

07.12.2005

国際調査報告の発送日

20.12.2005

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)

三崎 仁

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4T

8928