

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第6414372号

(P6414372)

(45) 発行日 平成30年10月31日(2018.10.31)

(24) 登録日 平成30年10月12日(2018.10.12)

(51) Int.Cl. F I
H O 1 F 1/10 (2006.01) H O 1 F 1/10
C O 1 G 49/00 (2006.01) C O 1 G 49/00 E

請求項の数 7 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2018-540875 (P2018-540875)	(73) 特許権者	000005083
(86) (22) 出願日	平成30年5月17日 (2018.5.17)		日立金属株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2018/019104		東京都港区港南一丁目2番70号
審査請求日	平成30年8月3日 (2018.8.3)	(74) 代理人	100080012
(31) 優先権主張番号	特願2017-102245 (P2017-102245)		弁理士 高石 橋馬
(32) 優先日	平成29年5月24日 (2017.5.24)	(74) 代理人	100168206
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 高石 健二
(31) 優先権主張番号	特願2018-52106 (P2018-52106)	(72) 発明者	山本 将貴
(32) 優先日	平成30年3月20日 (2018.3.20)		東京都港区港南一丁目2番70号 日立金
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		属株式会社社内
早期審査対象出願		(72) 発明者	小林 義徳
			東京都港区港南一丁目2番70号 日立金
			属株式会社社内
		審査官	右田 勝則
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フェライト焼結磁石

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Ca、La、Fe、Co及びZnの金属元素の原子比を示す一般式： $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{2n-y-z}\text{Co}_y\text{Zn}_z$ において、前記x、y及びz、並びにn(2nはモル比であって、 $2n = (\text{Fe} + \text{Co} + \text{Zn}) / (\text{Ca} + \text{La})$ で表される)が、

 $0.4 < x < 0.75$ 、 $0.15 \leq y < 0.4$ 、 $0.11 \leq z < 0.4$ 、 $0.26 \leq (y+z) < 0.65$ 、及び $3 \leq n \leq 6$ 、

を満足することを特徴とするフェライト焼結磁石。

【請求項 2】

請求項1に記載のフェライト焼結磁石において、

前記x及びyが、 $0.15 \leq y \leq 0.35$ 、及び $0.15 \leq z \leq 0.35$ を満足することを特徴とするフェライト焼結磁石。

【請求項 3】

請求項1又は2に記載のフェライト焼結磁石において、

前記xが、 $0.475 \leq x \leq 0.7$ を満足することを特徴とするフェライト焼結磁石。

【請求項 4】

請求項1～3のいずれかに記載のフェライト焼結磁石において、

前記 y 及び z が、 $0.26 \leq (y+z) \leq 0.6$ を満足することを特徴とするフェライト焼結磁石。

【請求項 5】

請求項 1~4 のいずれかに記載のフェライト焼結磁石において、
1.8 質量% 以下の SiO_2 を含有することを特徴とするフェライト焼結磁石。

【請求項 6】

請求項 1~5 のいずれかに記載のフェライト焼結磁石において、
前記一般式中、 La の一部が、 La を除く希土類元素の少なくとも一種で置換されていることを特徴とするフェライト焼結磁石。

【請求項 7】

請求項 6 に記載のフェライト焼結磁石において、
前記一般式中、50 モル% 以下の La が、 La を除く希土類元素の少なくとも一種で置換されていることを特徴とするフェライト焼結磁石。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フェライト焼結磁石に関する。

【背景技術】

【0002】

フェライト焼結磁石は最大エネルギー積が希土類系焼結磁石(例えば、 NdFeB 系焼結磁石)の 1/10 にすぎないが、主原料が安価な酸化鉄であることからコストパフォーマンスに優れており、化学的に極めて安定であるという特長を有している。そのため、世界的な生産重量は現在でも磁石材料の中で最大である。

【0003】

モータやスピーカなどフェライト焼結磁石が用いられている様々な用途の中で高性能材の要望が強いのは自動車電装用モータや家電用モータなどである。近年、希土類原料の価格高騰や調達リスクの顕在化を背景に、これまで希土類系焼結磁石しか用いられていなかった産業用モータや電気自動車用(EV、HV、PHVなど)駆動モータ・発電機などにもフェライト焼結磁石の応用が検討されている。

【0004】

代表的なフェライト焼結磁石は、マグネトプランバイト構造を有する Sr フェライトであり、基本組成は $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ で表される。1990 年代後半に $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ の Sr^{2+} の一部を La^{3+} で置換し、 Fe^{3+} の一部を Co^{2+} で置換した Sr-La-Co 系フェライト焼結磁石が実用化されたことによりフェライト磁石の磁石特性は大きく向上した。また、2007 年には、磁石特性をさらに向上させた Ca-La-Co 系フェライト焼結磁石が実用化されたが、前記用途に供するためには、 Ca-La-Co 系フェライト焼結磁石においてもさらなる高性能化が必要であり、特定の用途(例えば家電用モータ)において、モータ出力向上のために、残留磁束密度(以下「 B_r 」という)の向上が望まれている。

【0005】

Sr-La-Co 系フェライト焼結磁石において、 Co の一部を Zn で置換することにより、 B_r が向上することが知られている(特開平 11-154604 号など)。

【0006】

しかし、 Sr-La-Co 系フェライト焼結磁石において Co の一部を Zn で置換した場合、 B_r の向上幅はそれほど大きくなく、一方で保磁力(以下「 H_{cJ} 」という)が著しく低下するという問題があり、実用化には至っていない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って本発明の目的は、高い B_r を有しかつ H_{cJ} の低下が少ないフェライト焼結磁石を提供することにある。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、特願2017-102245号において、Ca、La、Fe、Co及びZnの金属元素の原子比を示す一般式： $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{2n-y-z}\text{Co}_y\text{Zn}_z$ において、前記x、y及びz、並びにn(2nはモル比であって、 $2n = (\text{Fe} + \text{Co} + \text{Zn}) / (\text{Ca} + \text{La})$ で表される)が、

$$0.4 \leq x \leq 0.6、$$

$$0 < y \leq 0.35、$$

$$0 < z \leq 0.35、$$

$$0.2 \leq (y+z) \leq 0.4、\text{及び}$$

$$3 \leq n \leq 6、$$

を満足することによって、高い B_r を有しかつ H_{cJ} の低下が少ないフェライト焼結磁石が得られることを知見した。

【0009】

さらに、本発明者らは、鋭意研究を続けた結果、特願2017-102245号の組成範囲と一部重複する新たな組成範囲において、特願2017-102245号の組成範囲にて得られる磁石特性と同等以上の磁石特性が得られることをさらに知見し、本発明を提案するに至った。なお以下に示すフェライト焼結磁石は、本発明の例示的な実施形態であり、本発明は前記一般式で示される組成に限定されるものではない。

【0010】

すなわち、本発明のフェライト焼結磁石は、
Ca、La、Fe、Co及びZnの金属元素の原子比を示す一般式： $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{2n-y-z}\text{Co}_y\text{Zn}_z$ において、前記x、y及びz、並びにn(2nはモル比であって、 $2n = (\text{Fe} + \text{Co} + \text{Zn}) / (\text{Ca} + \text{La})$ で表される)が、

$$0.4 < x < 0.75、$$

$$0.15 \leq y < 0.4、$$

$$0.11 \leq z < 0.4、$$

$$0.26 \leq (y+z) < 0.65、\text{及び}$$

$$3 \leq n \leq 6、$$

を満足する。

【0011】

前記x及びyは、 $0.15 \leq y \leq 0.35$ 、及び $0.15 \leq z \leq 0.35$ を満足するのが好ましい。

【0012】

前記xは、 $0.475 \leq x \leq 0.7$ を満足するのが好ましい。

【0013】

前記y及びzは、 $0.26 \leq (y+z) \leq 0.6$ を満足するのが好ましい。

【0014】

本発明のフェライト焼結磁石は、1.8質量%以下の SiO_2 を含有するのが好ましい。

【0015】

前記一般式中、Laの一部が、Laを除く希土類元素の少なくとも一種で置換されていてもよい。

【0016】

前記一般式中、50モル%以下のLaが、Laを除く希土類元素の少なくとも一種で置換されていてもよい。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、高い B_r を有しかつ H_{cJ} の低下が少ないフェライト焼結磁石の提供が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】参考例1のフェライト焼結磁石の H_{cJ} と B_r との関係を示すグラフである。

10

20

30

40

50

【図2】参考例2のフェライト焼結磁石の H_{cJ} と B_r との関係を示すグラフである。

【図3】参考例3のフェライト焼結磁石の H_{cJ} と B_r との関係を示すグラフである。

【図4】参考例4のフェライト焼結磁石の H_{cJ} と B_r との関係を示すグラフである。

【図5】参考例5のフェライト焼結磁石の H_{cJ} と B_r との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明のフェライト焼結磁石において、原子比 x (Laの含有量)は、 $0.4 < x < 0.75$ である。 x が0.4未満又は0.75以上になると高い B_r を得ることができない。原子比 x は $0.475 \leq x \leq 0.7$ がより好ましい。Laは、Laを除く希土類元素の少なくとも一種でその一部を置換してもよい。置換量はモル比で置換前のLa量の50%以下であるのが好ましい。

10

【0020】

原子比 y (Coの含有量)は、 $0.15 \leq y < 0.4$ である。 y が0.15未満では H_{cJ} が低下傾向を示す。 y が0.4以上になると B_r が低下傾向を示す。原子比 y は $0.15 \leq y \leq 0.35$ がより好ましい。

【0021】

原子比 z (Znの含有量)は、 $0.11 \leq z < 0.4$ である。 z が0.11未満では B_r が低下傾向を示す。 z が0.4以上になると H_{cJ} が低下傾向を示す。原子比 z は $0.15 \leq z \leq 0.35$ がより好ましい。

【0022】

原子比 y と z は、 $0.26 \leq (y+z) < 0.65$ の関係を満足する。 $(y+z)$ が0.26未満又は0.65以上になると優れた磁石特性を得ることができない。 $(y+z)$ は $0.26 \leq (y+z) \leq 0.6$ がより好ましい。

20

【0023】

前記一般式において、 $2n$ はモル比であって、 $2n = (\text{Fe} + \text{Co} + \text{Zn}) / (\text{Ca} + \text{La})$ で表される。 n は $3 \leq n \leq 6$ である。 n が3未満又は6を超えると高い B_r を得ることができない。

【0024】

後述するが、本発明のフェライト焼結磁石は、その製造過程において、焼結助剤として SiO_2 を1.8質量%以下添加する場合がある。焼結助剤として添加された SiO_2 は焼成(焼結)時に液相成分となり、フェライト焼結磁石において粒界相の一成分として存在することとなる。従って、焼結助剤として SiO_2 を添加した場合は、本発明のフェライト焼結磁石は1.8質量%以下の SiO_2 を含有する。なお、 SiO_2 の含有量は、フェライト焼結磁石の成分分析結果(例えば、ICP発光分光分析装置による結果)におけるCa、La、Fe、Co、Zn及びSiの各組成(質量%)から、 CaCO_3 、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 Fe_2O_3 、 Co_3O_4 、 ZnO 及び SiO_2 の質量に換算し、それらの合計100質量に対する含有比率(質量%)である。

30

【0025】

前記一般式は、金属元素の原子比で示したが、酸素(O)を含む組成は、一般式： $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{2n-y-z}\text{Co}_y\text{Zn}_z\text{O}_\alpha$ で表される。酸素のモル数 α は基本的には $\alpha = 19$ であるが、Fe及びCoの価数、 x 、 y 及び z や n の値などによって異なってくる。また、還元性雰囲気中で焼成した場合の酸素の空孔(ベイクンシー)、フェライト相におけるFeの価数の変化、Coの価数の変化等により金属元素に対する酸素の比率が変化する。従って、実際の酸素のモル数 α は19からずれる場合がある。そのため、本発明においては、最も組成が特定し易い金属元素の原子比で組成を表記している。

40

【0026】

本発明のフェライト焼結磁石を構成する主相は、六方晶のマグネトプランバイト(M型)構造を有する化合物相(フェライト相)である。一般に、磁性材料、特に焼結磁石は、複数の化合物から構成されており、その磁性材料の特性(物性、磁石特性など)を決定づけている化合物が「主相」と定義される。

【0027】

「六方晶のマグネトプランバイト(M型)構造を有する」とは、フェライト焼結磁石のX線回折を一般的な条件で測定した場合に、六方晶のマグネトプランバイト(M型)構造のX線回折パターンが主として観察されることを言う。

【0028】

50

本発明のフェライト焼結磁石は、公知のSr-La-Co系フェライト焼結磁石や公知のCa-La-Co系フェライト焼結磁石において採用されている方法で製造することができる。製造方法の一例を以下に説明する。

【0029】

原料粉末としては、価数にかかわらず、それぞれの金属の酸化物、炭酸塩、水酸化物、硝酸塩、塩化物等の化合物を使用することができる。原料粉末を溶解した溶液であってもよい。Caの化合物としては、Caの炭酸塩、酸化物、塩化物等が挙げられる。Laの化合物としては、 La_2O_3 等の酸化物、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 等の水酸化物、 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 等の炭酸塩等が挙げられる。Feの化合物としては、酸化鉄、水酸化鉄、塩化鉄、ミルスケール等が挙げられる。Coの化合物としては、 CoO 、 Co_3O_4 等の酸化物、 CoOOH 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 等の水酸化物、 CoCO_3 等の炭酸塩、及び $m_2\text{CoCO}_3 \cdot m_3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot m_4\text{H}_2\text{O}$ 等の塩基性炭酸塩(m_2 、 m_3 、 m_4 は正の数である)が挙げられる。Znの化合物としては ZnO が挙げられる

10

【0030】

仮焼時の反応促進のため、必要に応じて B_2O_3 、 H_3BO_3 等のB(硼素)を含む化合物を1質量%程度まで添加してもよい。特に H_3BO_3 の添加は、磁石特性の向上に有効である。 H_3BO_3 の添加量は0.3質量%以下であるのが好ましく、0.1質量%程度が最も好ましい。 H_3BO_3 は、焼成時に結晶粒の形状やサイズを制御する効果も有するため、仮焼後(微粉碎前や焼成前)に添加してもよく、仮焼前及び仮焼後の両方で添加してもよい。

【0031】

準備したそれぞれの原料粉末を配合、混合し、混合原料粉末とする。原料粉末の配合、混合は、湿式及び乾式のいずれで行ってもよい。スチールボール等の媒体とともに攪拌すると原料粉末をより均一に混合することができる。湿式の場合は、分散媒に水を用いるのが好ましい。原料粉末の分散性を高める目的でポリカルボン酸アンモニウム、グルコン酸カルシウム等の公知の分散剤を用いてもよい。混合した原料スラリーはそのまま仮焼してもよいし、原料スラリーを脱水した後、仮焼してもよい。

20

【0032】

乾式混合又は湿式混合することによって得られた混合原料粉末は、電気炉、ガス炉等を用いて加熱することで、固相反応により、六方晶のマグネトプランバイト(M型)構造のフェライト化合物を形成する。このプロセスを「仮焼」と呼び、得られた化合物を「仮焼体」と呼ぶ。

30

【0033】

仮焼工程は、酸素濃度が5体積%以上の雰囲気中で行うのが好ましい。酸素濃度が5体積%未満であると、異常粒成長、異相の生成等を招く。より好ましい酸素濃度は20体積%以上である。

【0034】

仮焼工程では、温度の上昇とともにフェライト相が形成される固相反応が進行する。仮焼温度が 1100°C 未満では、未反応のヘマタイト(酸化鉄)が残存するため磁石特性が低くなる。一方、仮焼温度が 1450°C を超えると結晶粒が成長し過ぎるため、粉碎工程において粉碎に多大な時間を要することがある。従って、仮焼温度は $1100^\circ\text{C} \sim 1450^\circ\text{C}$ であるのが好ましい。仮焼時間は0.5時間～5時間であるのが好ましい。仮焼後の仮焼体はハンマーミルなどによって粗粉碎することが好ましい。

40

【0035】

仮焼体を、振動ミル、ジェットミル、ボールミル、アトライター等によって粉碎(微粉碎)し、粉末(微粉碎粉末)とする。粉末の平均粒径は $0.4\mu\text{m} \sim 0.8\mu\text{m}$ 程度にするのが好ましい。なお、本開示においては、粉体比表面積測定装置(例えば島津製作所製SS-100)などを用いて空気透過法によって測定した値を粉末の平均粒径(平均粒度)という。粉碎工程は、乾式粉碎及び湿式粉碎のいずれでもよく、双方を組み合わせてもよい。湿式粉碎の場合は、分散媒として水及び/又は非水系溶剤(アセトン、エタノール、キシレン等の有機溶剤)を用いて行う。典型的には、水(分散媒)と仮焼体とを含むスラリーを生成する。スラリーには公知の分散剤及び/又は界面活性剤を固形分比率で0.2質量%～2質量%を添加しても

50

よい。湿式粉碎後は、スラリーを濃縮してもよい。

【0036】

成形工程は、粉碎工程後のスラリーを、分散媒を除去しながら磁界中又は無磁界中でプレス成形する。磁界中でプレス成形することにより、粉末粒子の結晶方位を整列(配向)させることができ、磁石特性を飛躍的に向上させることができる。さらに、配向を向上させるために、成形前のスラリーに分散剤及び潤滑剤をそれぞれ0.1質量%~1質量%添加してもよい。また成形前にスラリーを必要に応じて濃縮してもよい。濃縮は遠心分離、フィルタープレス等により行うのが好ましい。

【0037】

前記仮焼工程後、成形工程前に、仮焼体又は粉末(粗粉碎粉末又は微粉碎粉末)に焼結助剤を添加する。焼結助剤としては SiO_2 や CaCO_3 が好ましい。本発明のフェライト焼結磁石は、その組成から明らかなようにCa-La-Co系フェライト焼結磁石に属する。Ca-La-Co系フェライト焼結磁石においては、主相成分としてCaが含まれているため、従来のSr-La-Co系フェライト焼結磁石などのように SiO_2 や CaCO_3 などの焼結助剤を添加しなくても、液相が生成し、焼結することができる。すなわち、フェライト焼結磁石において主として粒界相を形成する SiO_2 や CaCO_3 を添加しなくても本発明のフェライト焼結磁石を製造することができる。但し、 H_{cJ} の低下を抑制するために、以下に示す量の SiO_2 や CaCO_3 を添加してもよい。

【0038】

SiO_2 の添加量は、添加する対象となる仮焼体又は粉末100質量%に対して1.8質量%以下が好ましい。 CaCO_3 の添加量は、添加する対象となる仮焼体又は粉末100質量%に対してCaO換算で2質量%以下が好ましい。焼結助剤の添加は、粉碎工程の前、途中及び後のいずれのタイミングで行っても良い。例えば、(a)仮焼工程によって得られた仮焼体に添加した後、粉碎工程を実施する、(b)粉碎工程の途中で添加する、又は(c)粉碎工程後の粉末(微粉碎粉末)に添加、混合した後成形工程を実施する、といった方法を採用することができる。焼結助剤として、 SiO_2 及び CaCO_3 の他に、 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 等を添加してもよい。これらの添加量は、それぞれ1質量%以下であってよい。

【0039】

なお、本開示においては、 CaCO_3 の添加量は全てCaO換算で表記する。CaO換算での添加量から CaCO_3 の添加量は、

式： $(\text{CaCO}_3 \text{の分子量} \times \text{CaO換算での添加量}) / \text{CaOの分子量}$

によって求めることができる。例えば、CaO換算で0.5質量%の CaCO_3 を添加する場合、

$\{100.09 [\text{CaCO}_3 \text{の分子量}] \times 0.5 \text{質量\%} [\text{CaO換算での添加量}] \} / 56.08 [\text{CaOの分子量}]$
 $= 0.892 \text{質量\%} [\text{CaCO}_3 \text{の添加量}]$ 、となる。なお $[\text{CaCO}_3 \text{の分子量}] = 40.08 [\text{Caの原子量}] + 12.01 [\text{Cの原子量}] + 48.00 [\text{Oの原子量} \times 3] = 100.09$ であり、 $[\text{CaOの分子量}] = 40.08 [\text{Caの原子量}] + 16.00 [\text{Oの原子量}] = 56.08$ である。

【0040】

プレス成形により得られた成形体を、必要に応じて脱脂した後、焼成(焼結)する。焼成は電気炉、ガス炉等を用いて行う。焼成は酸素濃度が10体積%以上の雰囲気中で行うことが好ましい。より好ましくは20体積%以上であり、最も好ましくは100体積%である。焼成温度は1150℃~1250℃が好ましい。焼成時間は0時間(焼成温度での保持無し)~2時間が好ましい。

【0041】

焼成工程の後には、加工工程、洗浄工程、検査工程等の公知の製造プロセスを経て、最終的にフェライト焼結磁石を製造する。

【実施例】

【0042】

本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【0043】

参考例1

特願2017-102245号の実施形態に基づく参考例（以下、単に「参考例」とも言う。）として、一般式 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{2n-y-z}\text{Co}_y\text{Zn}_z$ において、原子比が表1の試料No.1～8に示す $1-x$ 、 x 、 y 、 z 及び n になるように CaCO_3 粉末、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 粉末、 Fe_2O_3 粉末、 Co_3O_4 粉末及び ZnO 粉末を配合、混合し、3種類（試料No.1、試料No.2～7、及び試料No.8）の混合原料粉末を得た。それぞれの混合原料粉末100質量%に対して0.1質量%の H_3BO_3 粉末を添加し、混合した。

【0044】

試料No.1～8（参考例）に対する比較例として、一般式 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{2n-y-z}\text{Co}_y\text{Zn}_z$ において、 Sr 、 La 、 Co 、 Zn の原子比及び n が表1の試料No.9～16に示すようになるように SrCO_3 粉末、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 粉末、 Fe_2O_3 粉末、 Co_3O_4 粉末及び ZnO 粉末を配合、混合し、混合原料粉末を得た。混合原料粉末100質量%に対して0.1質量%の H_3BO_3 粉末を添加、混合した。

10

【0045】

得られた全4種類の各混合原料粉末を湿式ボールミルで4時間混合し、乾燥して整粒した。次いで、大気中において表1に示す仮焼温度で3時間仮焼し、6種類の仮焼体を得た。

【0046】

前記各仮焼体をハンマーミルで粗粉碎して6種類の仮焼体の粗粉碎粉末を得た。得られた各仮焼体の粗粉碎粉末100質量%に対して、表1に示す SiO_2 及び CaCO_3 （添加量は CaO 換算）を添加し、水を分散媒とした湿式ボールミルで、平均粒度が $0.6\ \mu\text{m}$ （粉体比表面積測定装置（島津製作所製SS-100）を用いて空気透過法により測定）になるまで微粉碎し、16種類の微粉碎スラリーを得た。

20

【0047】

粉碎工程により得られた各微粉碎スラリーを、分散媒を除去しながら、加圧方向と磁界方向とが平行である平行磁界成形機（縦磁界成形機）を用い、約1 Tの磁界を印加しながら約50 MPaの圧力で成形し、16種類の成形体を得た。

【0048】

前記各成形体を 1170°C で、大気中で1時間焼成し、16種類のフェライト焼結磁石を得た。得られたフェライト焼結磁石の J_s 、 B_r 、 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 、 H_{cJ} の測定結果を表1に示す。表1において、試料No.1～8（試料No.の横に*印を付したもの）が特願2017-102245号の実施形態に基づく参考例であり、試料No.9～16（**印を付したもの）が、従来の Sr-La-Co 系焼結磁石において Co の一部を Zn で置換した比較例である。

30

【0049】

表1の H_{cJ} と B_r の関係をグラフにしたものを図1に示す。図1において、横軸は H_{cJ} (kA/m)、縦軸は B_r (T)の値を示す。黒塗りのプロットが参考例であり、丸いプロットが試料No.1、三角形のプロットがNo.2～7、四角形のプロットが試料No.8である。白抜きプロットは比較例であり、丸いプロットが試料No.9～16である。

【0050】

なお、表1における原子比は原料粉末の配合時の原子比（配合組成）を示す。焼成後の焼結体（フェライト焼結磁石）における原子比（焼結磁石の組成）は、配合時の原子比を元に、仮焼工程前に添加される添加物（ H_3BO_3 など）の添加量や、仮焼工程後成形工程前に添加される焼結助剤の添加量を考慮し、計算によって求めることができ、その計算値は、フェライト焼結磁石をICP発光分光分析装置（例えば、島津製作所製ICPV-1017など）で分析した結果と基本的に同様となる。

40

【0051】

表1

試料 No.	原子比 (Ca _{1-x} LaFe _{2n-y-z} Co _y Zn _z or Sr _{1-x} LaFe _{2n-y-z} Co _y Zn _z)						n
	Ca 1-x	Sr 1-x	La x	Co y	Zn z	Co+Zn y+z	
1*	0.55	—	0.45	0.21	0.07	0.28	5.29
2*	0.55	—	0.45	0.21	0.07	0.28	5.19
3*	0.55	—	0.45	0.21	0.07	0.28	5.19
4*	0.55	—	0.45	0.21	0.07	0.28	5.19
5*	0.55	—	0.45	0.21	0.07	0.28	5.19
6*	0.55	—	0.45	0.21	0.07	0.28	5.19
7*	0.55	—	0.45	0.21	0.07	0.28	5.19
8*	0.55	—	0.45	0.21	0.07	0.28	5.09
9**	—	0.70	0.30	0.21	0.07	0.28	5.94
10**	—	0.70	0.30	0.21	0.07	0.28	5.94
11**	—	0.70	0.30	0.21	0.07	0.28	5.94
12**	—	0.70	0.30	0.21	0.07	0.28	5.94
13**	—	0.70	0.30	0.21	0.07	0.28	5.94
14**	—	0.70	0.30	0.21	0.07	0.28	5.94
15**	—	0.70	0.30	0.21	0.07	0.28	5.94
16**	—	0.70	0.30	0.21	0.07	0.28	5.94

*参考例の試料を示す。

**比較例の試料を示す。

【0052】

表1（続き）

試料 No.	仮焼 温度 [°C]	SiO ₂ 添加量 [質量%]	CaCO ₃ 添加量 [質量%]	J _s [T]	B _r [T]	(BH) _{max} [kJ/m ³]	H _{cJ} [kA/m]
1*	1300	0.450	0.50	0.464	0.455	39.8	266.2
2*	1200	0.450	0.50	0.464	0.459	41.0	232.2
3*	1200	0.475	0.50	0.463	0.458	40.9	297.5
4*	1200	0.500	0.50	0.464	0.457	40.4	317.6
5*	1300	0.450	0.50	0.466	0.459	40.9	230.7
6*	1300	0.475	0.50	0.468	0.457	40.4	296.0
7*	1300	0.500	0.50	0.464	0.455	40.1	305.4
8*	1200	0.525	0.50	0.463	0.457	40.7	308.1
9**	1200	0.450	0.50	0.454	0.447	38.4	277.2
10**	1200	0.475	0.50	0.458	0.448	38.3	264.5
11**	1200	0.500	0.50	0.452	0.447	38.4	274.9
12**	1200	0.525	0.50	0.457	0.447	38.1	272.0
13**	1300	0.450	0.50	0.454	0.449	38.7	266.8
14**	1300	0.475	0.50	0.453	0.448	38.4	263.9
15**	1300	0.500	0.50	0.453	0.447	38.1	260.8
16**	1300	0.525	0.50	0.454	0.448	38.3	264.1

*参考例の試料を示す。

**比較例の試料を示す。

【0053】

表1及び図1に示すように、試料No.1～8（参考例）のフェライト焼結磁石は、高い B_r を有しかつ H_{c_j} の低下が少ない。また、試料No.1～8（参考例）のフェライト焼結磁石は、従来のSr-La-Co系焼結磁石においてCoの一部をZnで置換した試料No.9～16（比較例）に比べ、高い B_r を有し、 H_{c_j} も同等以上である。

【0054】

参考例2

各試料の原子比、n、仮焼温度、 SiO_2 及び $CaCO_3$ （添加量はCaO換算）の添加量を表2に示す値にする以外は参考例1と同様にして、特願2017-102245号の実施形態に基づく参考例の試料No.17～22（表2において試料No.の横に*印を付したもの）と、従来のSr-La-Co系焼結磁石においてCoの一部をZnで置換した比較例の試料No.23～30（表2において試料No.の横に**印を付したもの）を作製した。得られたフェライト焼結磁石の J_s 、 B_r 、 $(BH)_{max}$ 、 H_{c_j} の測定結果を表2に示す。また、参考例1と同様に、表2の H_{c_j} と B_r の関係をグラフにしたものを図2に示す。黒塗りの丸いプロットが試料No.17、黒塗りの三角形のプロットがNo.18～22、白抜きの丸いプロットが試料No.23～30である。

【0055】

表2

試料 No.	原子比($Ca_{1-x}La_xFe_{2n-y-z}Co_yZn_z$ or $Sr_{1-x}La_xFe_{2n-y-z}Co_yZn_z$)						n
	Ca 1-x	Sr 1-x	La x	Co y	Zn z	Co+Zn y+z	
17*	0.52	—	0.48	0.23	0.05	0.28	5.29
18*	0.52	—	0.48	0.23	0.05	0.28	5.19
19*	0.52	—	0.48	0.23	0.05	0.28	5.19
20*	0.52	—	0.48	0.23	0.05	0.28	5.19
21*	0.52	—	0.48	0.23	0.05	0.28	5.19
22*	0.52	—	0.48	0.23	0.05	0.28	5.19
23**	—	0.70	0.30	0.23	0.05	0.28	5.94
24**	—	0.70	0.30	0.23	0.05	0.28	5.94
25**	—	0.70	0.30	0.23	0.05	0.28	5.94
26**	—	0.70	0.30	0.23	0.05	0.28	5.94
27**	—	0.70	0.30	0.23	0.05	0.28	5.94
28**	—	0.70	0.30	0.23	0.05	0.28	5.94
29**	—	0.70	0.30	0.23	0.05	0.28	5.94
30**	—	0.70	0.30	0.23	0.05	0.28	5.94

*参考例の試料を示す。

**比較例の試料を示す。

【0056】

表2（続き）

10

20

30

40

試料 No.	仮焼 温度 [°C]	SiO ₂ 添加量 [質量%]	CaCO ₃ 添加量 [質量%]	J _s [T]	B _r [T]	(BH) _{max} [kJ/m ³]	H _{cJ} [kA/m]
17*	1300	0.450	0.50	0.463	0.457	40.4	336.2
18*	1200	0.450	0.50	0.458	0.455	40.6	318.4
19*	1200	0.475	0.50	0.460	0.455	40.4	327.9
20*	1300	0.450	0.50	0.462	0.457	40.7	308.1
21*	1300	0.475	0.50	0.460	0.455	40.2	335.7
22*	1300	0.500	0.50	0.460	0.455	40.5	349.9
23**	1200	0.450	0.50	0.451	0.442	37.4	287.3
24**	1200	0.475	0.50	0.450	0.441	37.2	289.3
25**	1200	0.500	0.50	0.447	0.441	37.1	290.7
26**	1200	0.525	0.50	0.446	0.439	36.7	291.0
27**	1300	0.450	0.50	0.452	0.446	38.0	266.2
28**	1300	0.475	0.50	0.450	0.445	37.8	266.8
29**	1300	0.500	0.50	0.451	0.446	37.9	270.6
30**	1300	0.525	0.50	0.453	0.446	38.0	268.4

*参考例の試料を示す。

**比較例の試料を示す。

【0057】

表2及び図2に示すように、試料No.17～22（参考例）のフェライト焼結磁石は、高いB_rを有しかつH_{cJ}の低下が少ない。また、試料No.17～22（参考例）のフェライト焼結磁石は、従来のSr-La-Co系焼結磁石においてCoの一部をZnで置換した試料No.23～30（比較例）に比べ、高いB_rを有し、H_{cJ}も同等以上である。

【0058】

参考例3

各試料の原子比、n、仮焼温度、SiO₂及びCaCO₃（添加量はCaO換算）の添加量を表3に示す値にする以外は参考例1と同様にして、特願2017-102245号の実施形態に基づく参考例の試料No.31～40（表3において試料No.の横に*印を付したもの）と、従来のSr-La-Co系焼結磁石においてCoの一部をZnで置換した比較例の試料No.41～48（表3において試料No.の横に**印を付したもの）を作製した。得られたフェライト焼結磁石のJ_s、B_r、(BH)_{max}、H_{cJ}の測定結果を表3に示す。また、参考例1と同様に、表3のH_{cJ}とB_rの関係をグラフにしたものを図3に示す。黒塗りの丸いプロットが試料No.31、32、黒塗りの三角形のプロットが試料No.33～35、黒塗りの四角形のプロットが試料No.36、37、黒塗りの菱形のプロットが試料No.38～40、白抜きの丸いプロットが試料No.41～48である。

【0059】

表3

10

20

30

試料 No.	原子比 ($\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{2n-y-z}\text{Co}_y\text{Zn}_z$ or $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{2n-y-z}\text{Co}_y\text{Zn}_z$)						n
	Ca $1-x$	Sr $1-x$	La x	Co y	Zn z	Co+Zn $y+z$	
31*	0.52	—	0.48	0.23	0.10	0.33	5.32
32*	0.52	—	0.48	0.23	0.10	0.33	5.32
33*	0.52	—	0.48	0.23	0.10	0.33	5.22
34*	0.52	—	0.48	0.23	0.10	0.33	5.22
35*	0.52	—	0.48	0.23	0.10	0.33	5.22
36*	0.52	—	0.48	0.23	0.10	0.33	5.32
37*	0.52	—	0.48	0.23	0.10	0.33	5.32
38*	0.52	—	0.48	0.23	0.10	0.33	5.22
39*	0.52	—	0.48	0.23	0.10	0.33	5.22
40*	0.52	—	0.48	0.23	0.10	0.33	5.22
41**	—	0.70	0.30	0.23	0.10	0.33	5.97
42**	—	0.70	0.30	0.23	0.10	0.33	5.97
43**	—	0.70	0.30	0.23	0.10	0.33	5.97
44**	—	0.70	0.30	0.23	0.10	0.33	5.97
45**	—	0.70	0.30	0.23	0.10	0.33	5.97
46**	—	0.70	0.30	0.23	0.10	0.33	5.97
47**	—	0.70	0.30	0.23	0.10	0.33	5.97
48**	—	0.70	0.30	0.23	0.10	0.33	5.97

10

20

*参考例の試料を示す。

**比較例の試料を示す。

【0 0 6 0】

表3（続き）

試料 No.	仮焼 温度 [°C]	SiO ₂ 添加量 [質量%]	CaCO ₃ 添加量 [質量%]	J _s [T]	B _r [T]	(BH) _{max} [kJ/m ³]	H _{cJ} [kA/m]
31*	1200	0.450	0.50	0.465	0.458	40.4	311.5
32*	1200	0.475	0.50	0.462	0.456	39.7	295.9
33*	1200	0.475	0.50	0.464	0.457	40.4	284.9
34*	1200	0.500	0.50	0.470	0.459	40.7	315.2
35*	1200	0.525	0.50	0.466	0.458	40.5	335.3
36*	1300	0.450	0.50	0.466	0.459	40.5	284.9
37*	1300	0.475	0.50	0.462	0.455	39.9	287.0
38*	1300	0.475	0.50	0.466	0.460	40.7	272.0
39*	1300	0.500	0.50	0.463	0.458	40.5	298.7
40*	1300	0.525	0.50	0.465	0.458	40.4	315.9
41**	1200	0.450	0.50	0.458	0.447	37.3	255.7
42**	1200	0.475	0.50	0.461	0.447	37.1	253.7
43**	1200	0.500	0.50	0.455	0.445	36.7	258.2
44**	1200	0.525	0.50	0.455	0.445	36.7	260.4
45**	1300	0.450	0.50	0.458	0.448	37.0	245.4
46**	1300	0.475	0.50	0.459	0.448	36.9	243.2
47**	1300	0.500	0.50	0.458	0.449	37.0	246.7
48**	1300	0.525	0.50	0.457	0.448	36.8	246.0

*参考例の試料を示す。

**比較例の試料を示す。

【0061】

表3及び図3に示すように、試料No.31～40（参考例）のフェライト焼結磁石は、高いB_rを有しかつH_{cJ}の低下が少ない。また、試料No.31～40（参考例）のフェライト焼結磁石は、従来のSr-La-Co系焼結磁石においてCoの一部をZnで置換した試料No.41～48（比較例）に比べ、高いB_rを有し、H_{cJ}も同等以上である。

【0062】

参考例4

各試料の原子比、n、仮焼温度、SiO₂及びCaCO₃（添加量はCaO換算）の添加量を表4に示す値にする以外は参考例1と同様にして、特願2017-102245号の実施形態に基づく参考例の試料No.49～57（表4において試料No.の横に*印を付したもの）と、従来のSr-La-Co系焼結磁石においてCoの一部をZnで置換した比較例の試料No.58～65（表4において試料No.の横に**印を付したもの）を作製した。得られたフェライト焼結磁石のJ_s、B_r、(BH)_{max}、H_{cJ}の測定結果を表4に示す。また、参考例1と同様に、表4のH_{cJ}とB_rの関係をグラフにしたものを図4に示す。黒塗りの丸いプロットが試料No.49、50、黒塗りの三角形のプロットが試料No.51～54、黒塗りの四角形のプロットが試料No.55～57、白抜きの丸いプロットが試料No.58～61、白抜きの三角形のプロットが試料No.62～65である。

【0063】

表4

10

20

30

40

試料 No.	原子比 (Ca _{1-x} LaFe _{2n-y-z} Co _y Zn _z or Sr _{1-x} LaFe _{2n-y-z} Co _y Zn _z)						n
	Ca 1-x	Sr 1-x	La x	Co y	Zn z	Co+Zn y+z	
49*	0.40	—	0.60	0.27	0.08	0.35	5.30
50*	0.40	—	0.60	0.27	0.08	0.35	5.30
51*	0.40	—	0.60	0.27	0.08	0.35	5.20
52*	0.40	—	0.60	0.27	0.08	0.35	5.20
53*	0.40	—	0.60	0.27	0.08	0.35	5.20
54*	0.40	—	0.60	0.27	0.08	0.35	5.20
55*	0.40	—	0.60	0.27	0.08	0.35	5.10
56*	0.40	—	0.60	0.27	0.08	0.35	5.10
57*	0.40	—	0.60	0.27	0.08	0.35	5.10
58**	—	0.60	0.40	0.27	0.08	0.35	5.95
59**	—	0.60	0.40	0.27	0.08	0.35	5.95
60**	—	0.60	0.40	0.27	0.08	0.35	5.95
61**	—	0.60	0.40	0.27	0.08	0.35	5.95
62**	—	0.55	0.45	0.32	0.08	0.40	5.98
63**	—	0.55	0.45	0.32	0.08	0.40	5.98
64**	—	0.55	0.45	0.32	0.08	0.40	5.98
65**	—	0.55	0.45	0.32	0.08	0.40	5.98

*参考例の試料を示す。

**比較例の試料を示す。

【 0 0 6 4 】

表4（続き）

試料 No.	仮焼 温度 [°C]	SiO ₂ 添加量 [質量%]	CaCO ₃ 添加量 [質量%]	J _s [T]	B _r [T]	(BH) _{max} [kJ/m ³]	H _{coJ} [kA/m]
49*	1300	0.450	0.50	0.462	0.456	40.5	249.0
50*	1300	0.475	0.50	0.461	0.457	40.9	262.3
51*	1300	0.450	0.50	0.461	0.456	40.4	249.3
52*	1300	0.475	0.50	0.461	0.456	40.5	248.7
53*	1300	0.500	0.50	0.462	0.457	40.7	243.7
54*	1300	0.525	0.50	0.460	0.455	40.5	252.9
55*	1300	0.475	0.50	0.459	0.456	40.7	251.2
56*	1300	0.500	0.50	0.461	0.457	40.7	249.7
57*	1300	0.525	0.50	0.462	0.457	40.8	246.6
58**	1200	0.450	0.50	0.458	0.451	38.7	256.6
59**	1200	0.475	0.50	0.458	0.451	38.5	253.5
60**	1200	0.500	0.50	0.457	0.451	38.6	257.1
61**	1200	0.525	0.50	0.453	0.448	38.2	260.8
62**	1300	0.450	0.50	0.459	0.451	37.5	248.0
63**	1300	0.475	0.50	0.459	0.450	37.2	246.2
64**	1300	0.500	0.50	0.458	0.450	37.3	245.7
65**	1300	0.525	0.50	0.459	0.449	37.3	247.5

*参考例の試料を示す。

**比較例の試料を示す。

【0065】

表4及び図4に示すように、試料No.49～57（参考例）のフェライト焼結磁石は、高い B_r を有しかつ H_{cJ} の低下が少ない。また、試料No.49～57（参考例）のフェライト焼結磁石は、従来のSr-La-Co系焼結磁石においてCoの一部をZnで置換した試料No.58～65（比較例）に比べ、高い B_r を有し、 H_{cJ} も同等以上である。

【0066】

参考例5

各試料の原子比、n、仮焼温度、 SiO_2 及び $CaCO_3$ （添加量はCaO換算）の添加量を表5に示す値にする以外は参考例1と同様にして、特願2017-102245号の実施形態に基づく参考例の試料No.66～71（表5において試料No.の横に*印を付したもの）と、従来のSr-La-Co系焼結磁石においてCoの一部をZnで置換した比較例の試料No.72～75（表5において試料No.の横に**印を付したもの）を作製した。得られたフェライト焼結磁石の J_s 、 B_r 、 $(BH)_{max}$ 、 H_{cJ} の測定結果を表5に示す。また、参考例1と同様に、表5の H_{cJ} と B_r の関係をグラフにしたものを図5に示す。黒塗りの丸いプロットが試料No.66、黒塗りの三角形のプロットが試料No.67、68、黒塗りの四角形のプロットが試料No.69～71、白抜きの丸いプロットが試料No.72～75である。

【0067】

表5

試料 No.	原子比 ($Ca_{1-x}La_xFe_{2n-y-z}Co_yZn_z$ or $Sr_{1-x}La_xFe_{2n-y-z}Co_yZn_z$)						n
	Ca 1-x	Sr 1-x	La x	Co y	Zn z	Co+Zn y+z	
66*	0.55	—	0.45	0.11	0.10	0.21	5.21
67*	0.55	—	0.45	0.11	0.10	0.21	5.11
68*	0.55	—	0.45	0.11	0.10	0.21	5.11
69*	0.55	—	0.45	0.11	0.10	0.21	5.01
70*	0.55	—	0.45	0.11	0.10	0.21	5.01
71*	0.55	—	0.45	0.11	0.10	0.21	5.01
72**	—	0.80	0.20	0.13	0.10	0.23	5.92
73**	—	0.80	0.20	0.13	0.10	0.23	5.92
74**	—	0.80	0.20	0.13	0.10	0.23	5.92
75**	—	0.80	0.20	0.13	0.10	0.23	5.92

*参考例の試料を示す。

**比較例の試料を示す。

【0068】

表5（続き）

試料 No.	仮焼 温度 [°C]	SiO ₂ 添加量 [質量%]	CaCO ₃ 添加量 [質量%]	J _s [T]	B _r [T]	(BH) _{max} [kJ/m ³]	H _{cJ} [kA/m]
66*	1200	0.450	0.50	0.466	0.455	39.4	236.2
67*	1200	0.450	0.50	0.471	0.458	40.4	234.5
68*	1200	0.475	0.50	0.470	0.456	40.0	249.3
69*	1200	0.475	0.50	0.470	0.457	40.0	223.1
70*	1200	0.500	0.50	0.470	0.458	40.3	239.1
71*	1200	0.525	0.50	0.470	0.458	39.2	247.8
72**	1200	0.450	0.50	0.460	0.447	28.2	229.8
73**	1200	0.475	0.50	0.457	0.444	37.7	237.5
74**	1200	0.500	0.50	0.457	0.445	37.7	238.9
75**	1200	0.525	0.50	0.457	0.444	37.6	247.6

*参考例の試料を示す。

**比較例の試料を示す。

【0069】

表5及び図5に示すように、試料No.66～71（参考例）のフェライト焼結磁石は、高いB_rを有しかつH_{cJ}の低下が少ない。また、試料No.66～71（参考例）のフェライト焼結磁石は、従来のSr-La-Co系焼結磁石においてCoの一部をZnで置換した試料No.72～75（比較例）に比べ、高いB_rを有し、H_{cJ}も同等以上である。

【0070】

実験例1

各試料の原子比、n、仮焼温度、SiO₂及びCaCO₃（添加量はCaO換算）の添加量を表6に示す値とし、試料No.76～85については焼成温度を1170°Cのまま、試料No.86～96については焼成温度を1190°Cにした以外は参考例1と同様にして、本発明の実験例の試料No.79～84及び86～96、並びに特願2017-102245号の実施形態に基づく参考例の試料No.76～78及び85（表6において試料No.の横に*印を付したもの）を作製した。得られたフェライト焼結磁石のJ_s、B_r、(BH)_{max}、H_{cJ}の測定結果を表6に示す。

【0071】

表6

10

20

30

試料 No.	原子比 ($\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{2n-y-z}\text{Co}_y\text{Zn}_z$)					n
	Ca 1-x	La x	Co y	Zn z	Co+Zn y+z	
76*	0.45	0.55	0.24	0.10	0.34	5.27
77*	0.45	0.55	0.24	0.10	0.34	5.27
78*	0.45	0.55	0.24	0.10	0.34	5.27
79	0.45	0.55	0.24	0.15	0.39	5.28
80	0.45	0.55	0.24	0.15	0.39	5.28
81	0.45	0.55	0.24	0.15	0.39	5.28
82	0.45	0.55	0.21	0.14	0.35	5.23
83	0.45	0.55	0.21	0.14	0.35	5.23
84	0.45	0.55	0.21	0.14	0.35	5.23
85*	0.525	0.475	0.15	0.05	0.20	5.18
86	0.45	0.55	0.15	0.15	0.30	5.23
87	0.45	0.55	0.15	0.15	0.30	5.23
88	0.45	0.55	0.15	0.15	0.30	5.23
89	0.45	0.55	0.15	0.20	0.35	5.26
90	0.45	0.55	0.15	0.20	0.35	5.26
91	0.45	0.55	0.15	0.20	0.35	5.26
92	0.45	0.55	0.15	0.25	0.40	5.28
93	0.45	0.55	0.15	0.25	0.40	5.28
94	0.45	0.55	0.20	0.20	0.40	5.28
95	0.45	0.55	0.20	0.20	0.40	5.28
96	0.45	0.55	0.20	0.20	0.40	5.28

*参考例の試料を示す。

【0072】

表6（続き）

10

20

30

試料 No.	仮焼 温度 [°C]	SiO ₂ 添加量 [質量%]	CaCO ₃ 添加量 [質量%]	J _s [T]	B _r [T]	(BH) _{max} [kJ/m ³]	H _{cJ} [kA/m]
76*	1200	0	0	0.471	0.467	42.6	254.4
77*	1200	0.100	0	0.462	0.462	41.5	274.8
78*	1200	0.200	0	0.463	0.463	41.7	252.4
79	1200	0	0	0.468	0.468	41.5	198.8
80	1200	0.100	0	0.466	0.466	41.8	234.0
81	1200	0.200	0	0.466	0.466	42.1	255.3
82	1200	0	0	0.474	0.467	41.7	234.5
83	1200	0.100	0	0.470	0.462	41.6	243.3
84	1200	0.200	0	0.474	0.462	41.4	240.3
85*	1200	0	0	0.453	0.448	38.0	211.1
86	1250	0	0	0.469	0.461	39.2	177.5
87	1250	0.100	0	0.466	0.456	39.7	189.7
88	1250	0.200	0	0.466	0.457	39.5	171.6
89	1200	0.100	0	0.478	0.469	40.5	177.1
90	1200	0.200	0	0.478	0.467	41.5	183.1
91	1200	0.300	0	0.469	0.460	39.6	166.3
92	1250	0.200	0	0.481	0.470	36.2	165.1
93	1250	0.300	0	0.477	0.465	38.9	174.9
94	1300	0.100	0	0.473	0.464	38.8	193.8
95	1300	0.200	0	0.474	0.465	40.1	205.4
96	1300	0.300	0	0.470	0.460	39.5	216.7

*参考例の試料を示す。

【0073】

表6に示すように、本発明の実験例のフェライト焼結磁石（試料No.79～84及び86～96）は、高いB_rを有しかつH_{cJ}の低下が少なかった。

【0074】

実験例2

各試料の原子比、n、仮焼温度、SiO₂及びCaCO₃(添加量はCaO換算)の添加量を表7に示す値とし、微粉砕の平均粒径を0.65 μm、焼成温度を1190℃にした以外は、参考例1と同様にして、本発明の実験例の試料No.97～128を作製した。得られたフェライト焼結磁石のJ_s、B_r、(BH)_{max}、H_{cJ}の測定結果を表7に示す。

【0075】

表7

10

20

30

試料 No.	原子比 (Ca _{1-x} La _x Fe _{2n-y-z} Co _y Zn _z)					n
	Ca 1-x	La x	Co y	Zn z	Co+Zn y+z	
97	0.4	0.6	0.15	0.25	0.4	5.59
98	0.4	0.6	0.15	0.3	0.45	5.61
99	0.4	0.6	0.15	0.25	0.4	5.59
100	0.4	0.6	0.15	0.3	0.45	5.61
101	0.4	0.6	0.15	0.35	0.5	5.64
102	0.35	0.65	0.15	0.25	0.4	5.59
103	0.35	0.65	0.15	0.3	0.45	5.61
104	0.35	0.65	0.15	0.3	0.45	5.61
105	0.4	0.6	0.2	0.2	0.4	5.59
106	0.4	0.6	0.2	0.2	0.4	5.59
107	0.4	0.6	0.2	0.25	0.45	5.61
108	0.4	0.6	0.2	0.25	0.45	5.61
109	0.4	0.6	0.2	0.25	0.45	5.61
110	0.4	0.6	0.2	0.25	0.45	5.61
111	0.35	0.65	0.2	0.25	0.45	5.61
112	0.35	0.65	0.2	0.3	0.5	5.64
113	0.35	0.65	0.2	0.25	0.45	5.61
114	0.35	0.65	0.2	0.3	0.5	5.64
115	0.3	0.7	0.2	0.25	0.45	5.61
116	0.3	0.7	0.2	0.3	0.5	5.64
117	0.3	0.7	0.2	0.3	0.5	5.64
118	0.3	0.7	0.2	0.35	0.55	5.66
119	0.4	0.6	0.25	0.15	0.4	5.59
120	0.4	0.6	0.25	0.2	0.45	5.61
121	0.4	0.6	0.25	0.15	0.4	5.59
122	0.4	0.6	0.25	0.2	0.45	5.61
123	0.35	0.65	0.25	0.15	0.4	5.59
124	0.35	0.65	0.25	0.2	0.45	5.61
125	0.35	0.65	0.25	0.25	0.5	5.64
126	0.35	0.65	0.25	0.15	0.4	5.59
127	0.35	0.65	0.25	0.2	0.45	5.61
128	0.35	0.65	0.25	0.25	0.5	5.64

【0076】

表7 (続き)

10

20

30

40

試料 No.	仮焼 温度 [°C]	SiO ₂ 添加量 [質量%]	CaCO ₃ 添加量 [質量%]	J _s [T]	B _r [T]	(BH) _{max} [kJ/m ³]	H _{cJ} [kA/m]
97	1300	0.05	0.1	0.484	0.475	39.5	170.9
98	1300	0.1	0.1	0.486	0.473	39.1	168.4
99	1300	0.25	0.3	0.476	0.464	41.1	195.6
100	1300	0.3	0.3	0.476	0.463	38.5	177.5
101	1300	0.35	0.3	0.481	0.461	36.0	162.7
102	1300	0.05	0.1	0.477	0.467	33.2	161.8
103	1300	0	0.1	0.478	0.476	34.7	157.5
104	1300	0.3	0.3	0.475	0.467	38.3	151.3
105	1300	0	0.1	0.482	0.473	40.4	195.7
106	1300	0.25	0.3	0.477	0.465	41.5	223.9
107	1300	0	0.1	0.485	0.474	38.1	165.8
108	1300	0.1	0.1	0.483	0.469	40.0	184.3
109	1300	0.25	0.3	0.481	0.467	39.5	177.6
110	1300	0.3	0.3	0.480	0.464	39.1	195.6
111	1300	0	0.1	0.476	0.474	35.5	187.1
112	1300	0.05	0.1	0.475	0.471	38.8	169.5
113	1300	0.05	0.3	0.472	0.468	39.1	187.4
114	1300	0.05	0.3	0.471	0.466	37.0	164.4
115	1300	0.05	0.3	0.472	0.470	37.2	186.0
116	1300	0	0.1	0.477	0.474	34.2	162.0
117	1300	0.05	0.3	0.473	0.469	34.8	165.4
118	1300	0.05	0.3	0.472	0.466	33.2	154.5
119	1300	0	0.1	0.480	0.470	42.8	255.9
120	1300	0	0.1	0.482	0.472	40.7	202.9
121	1300	0.25	0.3	0.474	0.463	41.3	267.8
122	1300	0.3	0.3	0.474	0.461	39.2	233.1
123	1300	0	0.1	0.470	0.460	40.7	244.7
124	1300	0	0.1	0.483	0.475	41.8	224.5
125	1300	0	0.1	0.486	0.474	39.9	191.1
126	1300	0.05	0.3	0.477	0.467	42.3	246.7
127	1300	0.05	0.3	0.478	0.468	41.7	223.9
128	1300	0.05	0.3	0.482	0.466	38.7	188.4

【0077】

表7に示すように、本発明の実験例のフェライト焼結磁石(試料No.97~128)は、高いB_rを有しかつH_{cJ}の低下が少なく、特願2017-102245号の実施形態に基づく参考例に比べ同等以上の磁石特性を発現した。

【0078】

実験例3

各試料の原子比、n、仮焼温度、SiO₂及びCaCO₃(添加量はCaO換算)の添加量を表8に示す値とし、微粉砕の平均粒径を0.55μm、焼成温度を1190℃にした以外は、参考例1と同様にして、本発明の実験例の試料No.129~148を作製した。得られたフェライト焼結磁石のJ_s、B_r、(BH)_{max}、H_{cJ}の測定結果を表8に示す。

【0079】

10

20

30

40

50

表8

試料 No.	原子比 ($\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{2n-y-z}\text{Co}_y\text{Zn}_z$)					n
	Ca 1-x	La x	Co y	Zn z	Co+Zn y+z	
129	0.35	0.65	0.3	0.15	0.45	5.61
130	0.35	0.65	0.3	0.15	0.45	5.61
131	0.35	0.65	0.3	0.15	0.45	5.61
132	0.35	0.65	0.3	0.2	0.5	5.64
133	0.35	0.65	0.3	0.2	0.5	5.64
134	0.35	0.65	0.3	0.2	0.5	5.64
135	0.3	0.7	0.3	0.2	0.5	5.64
136	0.3	0.7	0.3	0.2	0.5	5.64
137	0.3	0.7	0.3	0.25	0.55	5.66
138	0.3	0.7	0.3	0.25	0.55	5.66
139	0.35	0.65	0.35	0.15	0.5	5.64
140	0.35	0.65	0.35	0.15	0.5	5.64
141	0.35	0.65	0.35	0.2	0.55	5.66
142	0.35	0.65	0.35	0.2	0.55	5.66
143	0.3	0.7	0.35	0.15	0.5	5.64
144	0.3	0.7	0.35	0.15	0.5	5.64
145	0.3	0.7	0.35	0.2	0.55	5.66
146	0.3	0.7	0.35	0.2	0.55	5.66
147	0.3	0.7	0.35	0.25	0.6	5.69
148	0.3	0.7	0.35	0.25	0.6	5.69

【0080】

表8（続き）

10

20

試料 No.	仮焼 温度 [°C]	SiO ₂ 添加量 [質量%]	CaCO ₃ 添加量 [質量%]	J _s [T]	B _r [T]	(BH) _{max} [kJ/m ³]	H _{cJ} [kA/m]
129	1300	0	0.1	0.472	0.463	41.2	272.7
130	1300	0	0.3	0.475	0.468	41.8	324.4
131	1300	0.4	0.5	0.471	0.460	40.4	275.4
132	1300	0	0.1	0.484	0.476	42.6	257.9
133	1300	0.05	0.3	0.481	0.470	41.3	244.9
134	1300	0.45	0.5	0.475	0.463	39.9	234.8
135	1300	0.1	0.1	0.475	0.466	37.3	235.2
136	1300	0.05	0.3	0.481	0.471	41.8	257.2
137	1300	0	0.1	0.489	0.478	37.5	205.0
138	1300	0.05	0.3	0.483	0.471	38.6	221.8
139	1300	0	0.1	0.483	0.474	43.0	288.9
140	1300	0.05	0.3	0.479	0.468	41.5	287.0
141	1300	0	0.1	0.483	0.472	41.0	253.3
142	1300	0	0.3	0.482	0.467	39.6	243.4
143	1300	0.05	0.1	0.477	0.464	40.4	288.0
144	1300	0	0.3	0.480	0.469	41.8	298.4
145	1300	0	0.1	0.485	0.475	40.6	254.7
146	1300	0.05	0.3	0.483	0.468	40.5	252.2
147	1300	0	0.1	0.486	0.472	38.6	216.0
148	1300	0.05	0.3	0.482	0.467	37.8	219.9

【0081】

表8に示すように、本発明の実験例のフェライト焼結磁石（試料No.129～148）は、高いB_rを有しかつH_{cJ}の低下が少なく、特願2017-102245号の実施形態に基づく参考例に比べ同等以上の磁石特性を発現した。

【0082】

実験例4

本発明の実験例に対する比較例として、一般式Sr_{1-x}La_xFe_{2n-y-z}Co_yZn_zにおいて、Sr、La、Co、Znの原子比及びnが表9-1の試料No.149～154に示す値になるようにSrCO₃粉末、La(OH)₃粉末、Fe₂O₃粉末、Co₃O₄粉末及びZnO粉末を配合、混合し、混合原料粉末を得た。混合原料粉末100質量%に対して0.1質量%のH₃BO₃粉末を添加し、混合した。

【0083】

また、本発明の実験例に対する比較例として、一般式Ca_{1-x-x'}La_xSr_{x'}Fe_{2n-y-z}Co_yZn_zにおいて、Sr、La、Sr、Co、Znの原子比及びnが表9-2の試料No.155に示す値になるようにCaCO₃粉末、La(OH)₃粉末、SrCO₃粉末、Fe₂O₃粉末、Co₃O₄粉末及びZnO粉末を配合、混合し、混合原料粉末を得た。混合原料粉末100質量%に対して0.1質量%のH₃BO₃粉末を添加し、混合した。

【0084】

得られた2種類の各混合原料粉末を湿式ボールミルで4時間混合し、乾燥して整粒した。次いで、大気中において表9-1及び表9-2に示す仮焼温度で3時間仮焼し、2種類の仮焼体を得た。前記各仮焼体をハンマーミルで粗粉碎して2種類の仮焼体の粗粉碎粉末を得た。得られた各仮焼体の粗粉碎粉末100質量%に対して、表9-1及び表9-2に示すSiO₂及びCaCO₃（添加量はCaO換算）を添加し、水を分散媒とした湿式ボールミルで、平均粒度が0.65 μm（粉体比表面積測定装置（島津製作所製SS-100）を用いて空気透過法により測定）になるまで微粉碎し、7種類の微粉碎スラリーを得た。粉碎工程により得られた各微粉碎スラリーを、分

10

20

30

40

50

散媒を除去しながら、加圧方向と磁界方向とが平行である平行磁界成形機(縦磁界成形機)を用い、約1 Tの磁界を印加しながら約50 MPaの圧力で成形し、7種類の成形体を得た。前記各成形体を1190℃で、大気中で1時間焼成し、7種類の比較例の試料No.149～155(表9-1及び表9-2において試料No.の横に**印を付したもの)を作製した。得られたフェライト焼結磁石の J_s 、 B_r 、 $(BH)_{max}$ 、 H_{cJ} の測定結果を表9-1及び表9-2に示す。試料No.149～154は従来のSr-La-Co系焼結磁石においてCoの一部をZnで置換した比較例であり、試料No.155はSrを含有する点で本発明と異なる比較例である。

【0085】

表9-1

試料 No.	原子比 ($Sr_{1-x}La_xFe_{2n-y-z}Co_yZn_z$)					n
	Sr 1-x	La x	Co y	Zn z	Co+Zn y+z	
149**	0.75	0.25	0.16	0.25	0.41	5.91
150**	0.75	0.25	0.16	0.25	0.41	5.91
151**	0.75	0.25	0.16	0.25	0.41	5.91
152**	0.75	0.25	0.16	0.25	0.41	5.91
153**	0.75	0.25	0.16	0.25	0.41	5.91
154**	0.75	0.25	0.16	0.25	0.41	5.91

**比較例の試料を示す。

【0086】

表9-1 (続き)

試料 No.	仮焼 温度 [℃]	SiO ₂ 添加量 [質量%]	CaCO ₃ 添加量 [質量%]	J_s [T]	B_r [T]	$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]	H_{cJ} [kA/m]
149**	1250	0.05	0.10	0.462	0.449	33.0	185.9
150**	1250	0.10	0.10	0.461	0.447	33.6	187.8
151**	1250	0.15	0.10	0.460	0.446	33.7	184.5
152**	1250	0.25	0.30	0.463	0.447	33.9	167.2
153**	1250	0.30	0.30	0.463	0.448	34.1	169.9
154**	1250	0.35	0.30	0.462	0.447	34.2	183.7

**比較例の試料を示す。

【0087】

表9-2

試料 No.	原子比 ($Ca_{1-x-x'}La_xSr_{x'}Fe_{2n-y-z}Co_yZn_z$)						n
	Ca 1-x-x'	Sr x'	La x	Co y	Zn z	Co+Zn y+z	
155**	0.474	0.064	0.462	0.196	0.119	0.315	4.83

**比較例の試料を示す。

【0088】

表9-2 (続き)

試料 No.	仮焼 温度 [℃]	SiO ₂ 添加量 [質量%]	CaCO ₃ 添加量 [質量%]	J_s [T]	B_r [T]	$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]	H_{cJ} [kA/m]
155**	1250	0.45	0.95	0.450	0.435	31.3	147.9

**比較例の試料を示す。

【0089】

表9-1に示すように、従来のSr-La-Co系焼結磁石においてCoの一部をZnで置換した比較例(試料No.149～154)のフェライト焼結磁石は、Coの含有量が同程度の本発明の実験例(試料No.97～104)に比べ B_r が著しく低下している。また、表9-2に示すように、Srを含有する点で本発明と異なる比較例(試料No.155)は、本発明の実験例に比べ磁石特性が著しく低下している。

【0090】

実験例5

各試料の原子比、 n 、仮焼温度、 SiO_2 及び CaCO_3 (添加量はCaO換算)の添加量を表10に示す値とし、微粉碎の平均粒径を $0.55\text{ }\mu\text{m}$ 及び焼成温度を 1210°C にした以外は参考例1と同様にして、本発明の実験例の試料No.156～160を作製した。得られたフェライト焼結磁石の J_s 、 B_r 、 $(BH)_{\max}$ 、 H_{cJ} の測定結果を表10に示す。

【0091】

表10

試料 No.	原子比 ($\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{2n-y-z}\text{Co}_y\text{Zn}_z$)					n
	Ca $1-x$	La x	Co y	Zn z	Co+Zn $y+z$	
156	0.35	0.65	0.3	0.2	0.5	5.64
157	0.35	0.65	0.3	0.2	0.5	5.64
158	0.35	0.65	0.3	0.2	0.5	5.64
159	0.3	0.7	0.3	0.25	0.55	5.66
160	0.3	0.7	0.3	0.25	0.55	5.66

【0092】

表10 (続き)

試料 No.	仮焼 温度 [$^\circ\text{C}$]	SiO_2 添加量 [質量%]	CaCO_3 添加量 [質量%]	J_s [T]	B_r [T]	$(BH)_{\max}$ [kJ/m^3]	H_{cJ} [kA/m]
156	1300	0	0.1	0.486	0.480	42.5	236.1
157	1300	0	0.3	0.482	0.474	39.1	211.1
158	1300	0.4	0.5	0.477	0.465	40.2	241.9
159	1300	0	0.1	0.488	0.479	34.0	174.2
160	1300	0	0.3	0.484	0.474	38.3	200.2

【0093】

表10に示すように、本発明の実験例のフェライト焼結磁石により、最高で 0.480 T の高い B_r が得られた。

【産業上の利用可能性】

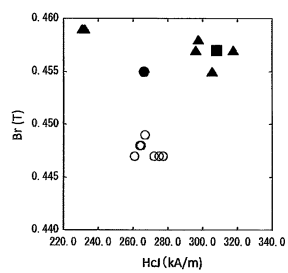
【0094】

本発明によれば、高い B_r を有しかつ H_{cJ} の低下が少ないフェライト焼結磁石の提供が可能となるので、家電用モータなどに好適に利用することができる。

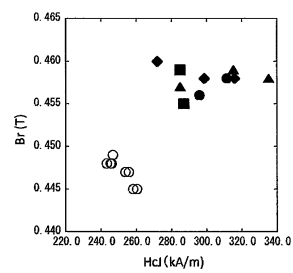
【要約】

Ca、La、Fe、Co及びZnの金属元素の原子比を示す一般式： $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{2n-y-z}\text{Co}_y\text{Zn}_z$ において、前記 x 、 y 及び z 、並びに n ($2n$ はモル比であって、 $2n = (\text{Fe} + \text{Co} + \text{Zn}) / (\text{Ca} + \text{La})$ で表される)が、 $0.4 < x < 0.75$ 、 $0.15 \leq y < 0.4$ 、 $0.11 \leq z < 0.4$ 、 $0.26 \leq (y+z) < 0.65$ 、及び $3 \leq n \leq 6$ を満足するフェライト焼結磁石。

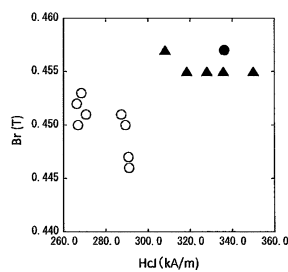
【図 1】



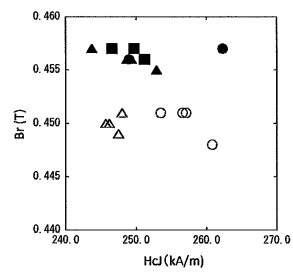
【図 3】



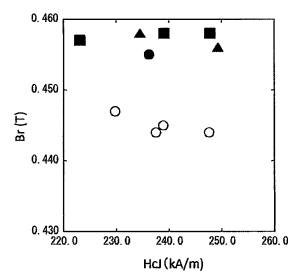
【図 2】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2010-1171 (JP, A)
特開2009-246243 (JP, A)
特開2017-69259 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01F 1/10
H01F 1/11
H01F 1/34
H01F 1/03
C01G49/00