

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4952957号
(P4952957)

(45) 発行日 平成24年6月13日(2012.6.13)

(24) 登録日 平成24年3月23日(2012.3.23)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 F	1/11	(2006.01)	HO 1 F	1/11	B
HO 1 F	1/113	(2006.01)	HO 1 F	1/113	
HO 1 F	7/02	(2006.01)	HO 1 F	7/02	H
HO 1 F	41/02	(2006.01)	HO 1 F	41/02	G
HO 2 K	15/03	(2006.01)	HO 2 K	15/03	A

請求項の数 12 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2008-505005 (P2008-505005)	(73) 特許権者	000005083
(86) (22) 出願日	平成19年2月13日(2007.2.13)		日立金属株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/052525		東京都港区芝浦一丁目2番1号
(87) 国際公開番号	W02007/105398	(74) 代理人	100080012
(87) 国際公開日	平成19年9月20日(2007.9.20)		弁理士 高石 橋馬
審査請求日	平成21年10月26日(2009.10.26)	(72) 発明者	高見 崇
(31) 優先権主張番号	特願2006-66758 (P2006-66758)		埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 株式会
(32) 優先日	平成18年3月10日(2006.3.10)		社NEOMAX内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	岩崎 洋
(31) 優先権主張番号	特願2006-167349 (P2006-167349)		埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 株式会
(32) 優先日	平成18年6月16日(2006.6.16)		社NEOMAX内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	小林 義徳
			埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 株式会
			社NEOMAX内

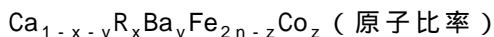
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 回転機、ボンド磁石、マグネットロール、及びフェライト焼結磁石の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

M型フェライト構造を有し、Ca、希土類元素の少なくとも1種であってLaを必須に含むR元素、Ba、Fe及びCoを必須金属元素とし、下記一般式：



[(1-x-y)、x、y及びzはそれぞれCa、R元素、Ba及びCoの含有量、nはモル比を表し、

0.3 ≤ 1-x-y ≤ 0.65、

0.2 ≤ x ≤ 0.65、

0.001 ≤ y ≤ 0.2、

0.03 ≤ z ≤ 0.65、

4 ≤ n ≤ 7、及び

1-x-y > y

を満たす数値である。ただし、x-y座標において、(0.47,0.2)、(0.5,0.2)、(0.6,0.1)、(0.546,0.0186)、(0.533,0.0197)及び(0.47,0.113)で囲まれた範囲に含まれるx及びyの組み合わせは除く。]により表わされる金属組成を有するフェライト焼結磁石を用いたことを特徴とする回転機。

【請求項2】

請求項1に記載の回転機において、前記フェライト焼結磁石は、293 Kにおける固有保磁力(HcJ₂₉₃) (kA/m)と、233~413 Kにおける固有保磁力HcJの温度係数()(%/K)が、次式：

$$0 < \frac{\text{HcJ}_{293}}{\text{HcJ}_{264}} - 0.0009 \times \text{HcJ}_{293} + 0.445、及び$$

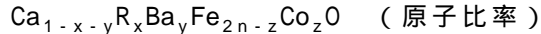
を満たすことを特徴とする回転機。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の回転機において、前記フェライト焼結磁石の組成は $1-x/z-3$ を満たし、異方性を有し、異方性の付与方向に沿うM型結晶粒の平均結晶粒径が $0.9\mu\text{m}$ 以上であり、アスペクト比(粒径/厚み)が3以下のものを30%以上含むことを特徴とする回転機。

【請求項4】

請求項1～3のいずれかに記載の回転機において、前記フェライト焼結磁石が、下記一般式：



[$(1-x-y)$ 、 x 、 y 及び z はそれぞれCa、R元素、Ba及びCoの含有量、 n はモル比、 z は0の含有量を表し、

$$0.3 < 1-x-y < 0.65、$$

$$0.2 < x < 0.65、$$

$$0.001 < y < 0.2、$$

$$0.03 < z < 0.65、$$

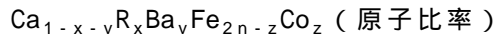
$$4 < n < 7、及び$$

$$1-x-y > y$$

を満たす数値である。ただし、 $x-y$ 座標において、 $(0.47, 0.2)$ 、 $(0.5, 0.2)$ 、 $(0.6, 0.1)$ 、 $(0.546, 0.0186)$ 、 $(0.533, 0.0197)$ 及び $(0.47, 0.113)$ で囲まれた範囲に含まれる x 及び y の組み合わせは除き、 $x=z$ でかつ $n=6$ のときの化学量論組成比を示した場合は $n=19$ である。]により表わされる組成を有することを特徴とする回転機。

【請求項5】

M型フェライト構造を有し、Ca、希土類元素の少なくとも1種であってLaを必須に含むR元素、Ba、Fe及びCoを必須金属元素とし、下記一般式：



[$(1-x-y)$ 、 x 、 y 及び z はそれぞれCa、R元素、Ba及びCoの含有量、 n はモル比を表し、

$$0.3 < 1-x-y < 0.65、$$

$$0.2 < x < 0.65、$$

$$0.001 < y < 0.2、$$

$$0.03 < z < 0.65、$$

$$4 < n < 7、及び$$

$$1-x-y > y$$

を満たす数値である。ただし、 $x-y$ 座標において、 $(0.47, 0.2)$ 、 $(0.5, 0.2)$ 、 $(0.6, 0.1)$ 、 $(0.546, 0.0186)$ 、 $(0.533, 0.0197)$ 及び $(0.47, 0.113)$ で囲まれた範囲に含まれる x 及び y の組み合わせは除く。]により表わされる金属組成を有するフェライト焼結磁石を製造する方法であって、

Ca化合物、R元素の化合物、Ba化合物、鉄化合物及びCo化合物を所定の組成に混合し、混合物を得る工程、

前記混合物を仮焼し仮焼体を得る工程、

M型フェライト構造を有し、Ca、希土類元素の少なくとも1種であってLaを必須に含むR元素、Ba、Fe及びCoを必須金属元素として含み、前記一般式で表される金属組成を有するリサイクル材を準備する工程、

前記仮焼体と前記リサイクル材とを含む成形用原料を得る工程、

前記成形用原料を成形し成形体を得る工程、及び

前記成形体を焼結しフェライト焼結磁石を得る工程を有し、

前記成形体原料中の、前記仮焼体と前記リサイクル材との混合比が、5～95質量部：95～5質量部であり、

10

20

30

40

50

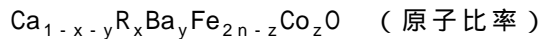
前記リサイクル材が、成形体の不良品、焼結体の不良品、及び焼結体の加工屑材の少なくとも1種からなることを特徴とするフェライト焼結磁石の製造方法。

【請求項6】

請求項5に記載のフェライト焼結磁石の製造方法において、前記フェライト焼結磁石の組成は $1-x-z$ を満たすことを特徴とするフェライト焼結磁石の製造方法。

【請求項7】

請求項5又は6に記載のフェライト焼結磁石の製造方法において、前記フェライト焼結磁石が、下記一般式：



[$(1-x-y)$ 、 x 、 y 及び z はそれぞれCa、R元素、Ba及びCoの含有量、 n はモル比、 z は0の含有量を表し、

$$0.3 < 1-x-y < 0.65、$$

$$0.2 < x < 0.65、$$

$$0.001 < y < 0.2、$$

$$0.03 < z < 0.65、$$

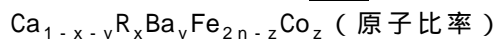
$$4 < n < 7、\text{及び}$$

$$1-x-y > y$$

を満たす数値である。ただし、 $x-y$ 座標において、 $(0.47, 0.2)$ 、 $(0.5, 0.2)$ 、 $(0.6, 0.1)$ 、 $(0.546, 0.0186)$ 、 $(0.533, 0.0197)$ 及び $(0.47, 0.113)$ で囲まれた範囲に含まれる x 及び y の組み合わせは除き、 $x=z$ でかつ $n=6$ のときの化学量論組成比を示した場合は $n=19$ である。]により表わされる組成を有することを特徴とするフェライト焼結磁石の製造方法。

【請求項8】

M型フェライト構造を有し、Ca、希土類元素の少なくとも1種であってLaを必須に含むR元素、Ba、Fe及びCoを必須金属元素とし、下記一般式：



[$(1-x-y)$ 、 x 、 y 及び z はそれぞれCa、R元素、Ba及びCoの含有量、 n はモル比を表し、

$$0.3 < 1-x-y < 0.65、$$

$$0.2 < x < 0.65、$$

$$0.001 < y < 0.2、$$

$$0.03 < z < 0.65、$$

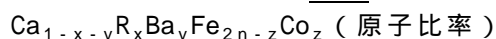
$$4 < n < 7、\text{及び}$$

$$1-x-y > y$$

を満たす数値である。ただし、 $x-y$ 座標において、 $(0.47, 0.2)$ 、 $(0.5, 0.2)$ 、 $(0.6, 0.1)$ 、 $(0.546, 0.0186)$ 、 $(0.533, 0.0197)$ 及び $(0.47, 0.113)$ で囲まれた範囲に含まれる x 及び y の組み合わせは除く。]により表わされる金属組成を有するフェライト粉末及びバインダーからなることを特徴とするボンド磁石。

【請求項9】

M型フェライト構造を有し、Ca、希土類元素の少なくとも1種であってLaを必須に含むR元素、Ba、Fe及びCoを必須金属元素とし、下記一般式：



[$(1-x-y)$ 、 x 、 y 及び z はそれぞれCa、R元素、Ba及びCoの含有量、 n はモル比を表し、

$$0.3 < 1-x-y < 0.65、$$

$$0.2 < x < 0.65、$$

$$0.001 < y < 0.2、$$

$$0.03 < z < 0.65、$$

$$4 < n < 7、\text{及び}$$

$$1-x-y > y$$

を満たす数値である。ただし、 $x-y$ 座標において、 $(0.47, 0.2)$ 、 $(0.5, 0.2)$ 、 $(0.6, 0.1)$ 、 $(0.546, 0.0186)$ 、 $(0.533, 0.0197)$ 及び $(0.47, 0.113)$ で囲まれた範囲に含まれる x 及び y の組み合わせは除く。]により表わされる金属組成を有するフェライト粉末及びバインダーか

10

20

30

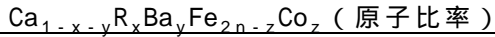
40

50

らなるボンド磁石により少なくとも1つの磁極部が構成されたことを特徴とするマグネットロール。

【請求項10】

M型フェライト構造を有し、Ca、希土類元素の少なくとも1種であってLaを必須に含むR元素、Ba、Fe及びCoを必須金属元素とし、下記一般式：



[(1-x-y)、x、y及びzはそれぞれCa、R元素、Ba及びCoの含有量、nはモル比を表し、

0.3 1-x-y 0.65、

0.2 x 0.65、

0.001 y 0.2、

0.03 z 0.65、

4 n 7、及び

1-x-y > y

を満たす数値である。ただし、x-y座標において、(0.47,0.2)、(0.5,0.2)、(0.6,0.1)、(0.546,0.0186)、(0.533,0.0197)及び(0.47,0.113)で囲まれた範囲に含まれるx及びyの組み合わせは除く。]により表わされる金属組成を有するフェライト焼結磁石を製造する方法であって、

M型フェライト構造を有し、Ca、希土類元素の少なくとも1種であってLaを必須に含むR元素、Ba、Fe及びCoを必須金属元素として含み、前記一般式で表される金属組成を有するリサイクル材を準備する工程、

前記リサイクル材を粉砕し成形用原料を得る工程、

前記成形用原料を成形し成形体を得る工程、及び

前記成形体を焼結しフェライト焼結磁石を得る工程を有し、

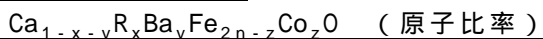
前記リサイクル材が、成形体の不良品、焼結体の不良品、及び焼結体の加工屑材の少なくとも1種からなることを特徴とするフェライト焼結磁石の製造方法。

【請求項11】

請求項10に記載のフェライト焼結磁石の製造方法において、前記フェライト焼結磁石の組成は1 x/z 3を満たすことを特徴とするフェライト焼結磁石の製造方法。

【請求項12】

請求項10又は11に記載のフェライト焼結磁石の製造方法において、前記フェライト焼結磁石が、下記一般式：



[(1-x-y)、x、y及びzはそれぞれCa、R元素、Ba及びCoの含有量、nはモル比、は0の含有量を表し、

0.3 1-x-y 0.65、

0.2 x 0.65、

0.001 y 0.2、

0.03 z 0.65、

4 n 7、及び

1-x-y > y

を満たす数値である。ただし、x-y座標において、(0.47,0.2)、(0.5,0.2)、(0.6,0.1)、(0.546,0.0186)、(0.533,0.0197)及び(0.47,0.113)で囲まれた範囲に含まれるx及びyの組み合わせは除き、x=zでかつn=6のときの化学量論組成比を示した場合は =19である。]により表わされる組成を有することを特徴とするフェライト焼結磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、従来のフェライト焼結磁石に比較して高い残留磁束密度Br、高い固有保磁力HcJ及び小さなHcJの温度依存性を有する新規で高性能なフェライト焼結磁石を用いた回転機、ボンド磁石及びマグネットロールに関する。また本発明は、前記の新規で高性能なフ

10

20

30

40

50

ェライト焼結磁石の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

マグネトプランバイト型(M型)構造のフェライト焼結磁石は、モータ、発電機等の回転機を含む種々の用途に使用されている。最近では、自動車用回転機では小型・軽量化を目的とし、電気機器用回転機では高効率化を目的として、さらに高い磁気特性を有するフェライト焼結磁石が求められている。特に自動車用の回転機には、小型・軽量化の観点から、高いBrを保持しながら薄型にしたときに発生する反磁界により減磁しない高いHcJを有するフェライト焼結磁石が求められている。

【0003】

Srフェライト、Baフェライト等のM型フェライト焼結磁石は、(a)酸化鉄とSr及びBaの炭酸塩等を混合する工程、(b)仮焼によりフェライト化反応を行い、仮焼クリンカーを得る工程、(c)仮焼クリンカーを粗粉碎し、焼結挙動の制御のためのSiO₂、SrCO₃、CaCO₃等必要に応じてHcJの制御のためのAl₂O₃又はCr₂O₃、及び水を添加し、平均粒径で0.5μm程度まで湿式微粉碎する工程、(d)フェライト微粒子のスラリーを磁場中成形し乾燥する工程、(e)焼成する工程、により製造される。フェライト焼結体は使用目的に応じた形状に加工される。

【0004】

前述の製造工程において、湿式微粉碎後のスラリー中の微粉末粒子の平均粒径が小さいと、磁場中成形工程における成形体からの水抜き時間が顕著に長くなるため、成形効率(単位時間あたりの成形個数)が大きく低下し、フェライト焼結磁石のコストアップを招く。特に平均粒径が0.7μm未満の場合に顕著である。平均粒径が比較的大きいと成形効率は向上するが、フェライト焼結磁石の磁気特性は低下する。乾式成形においても微粒子化により成形効率が悪化するため、ある程度大きな平均粒径を有する磁性体粉末が必要である。

【0005】

特許第3181559号は、六方晶フェライトを主相とし、一般式： $Ca_{1-x}R_x(Fe_{12-y}M_y)_zO_{19}$ (Rは、Yを含む希土類元素及びBiから選択される少なくとも1種の元素であって、Laを必ず含み、MはCo及び/又はNiであり、x、y及びzはそれぞれ0.2 ≤ x ≤ 0.8、0.2 ≤ y ≤ 1.0、及び0.5 ≤ z ≤ 1.2の条件を満たす。)により表される組成を有するフェライト焼結磁石を開示している。段落[0018]及び実施例6には、特許第3181559号に記載のフェライト焼結磁石はSrフェライト(SrM)に比べて、約2%高い飽和磁化(4 Is)及び約10%高い異方性磁場(H_A)を有すると記載されている。このような高い値を有するフェライト焼結磁石は、SrMでは実現できない高いポテンシャルが得られることが予測される。つまり4.6 kG(460 mT)以上のBrが得られ、HcJの最大値が約10%増加する可能性がある。しかし特許第3181559号の実施例2に記載されているサンプルNo.2の磁気特性(O₂ = 20%焼成時)は、Br = 4.4 kG(440 mT)及びHcJ = 3.93 kOe(313 kA/m)であることが図2に示されており、この値は予想される値に比べて低く、改善の余地が大きい。

【0006】

特開平11-97225号は、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、希土類元素(Yを含む)及びBiから選択される少なくとも1種の元素をRとし、Co又は(Co + Zn)をMとしたとき、Ba、R、Fe及びMの総計の構成比率が、下記一般式： $Ba_{1-x}R_x(Fe_{12-y}M_y)_zO_{19}$ (ただし、0.04 ≤ x ≤ 0.9、0.3 ≤ y ≤ 0.8、0.7 ≤ z ≤ 1.2)により表わされる異方性焼結磁石を開示している。特開平11-97225号の表1に示されている異方性焼結磁石に対応する各仮焼試料の組成は、本発明の基本組成に対して特にCa量が少なく範囲外である。また得られたフェライト焼結体の磁気特性(図1に示されているBr及びHcJ)は、高性能化の要求に対して十分に満足のものではない。

【0007】

国際公開第05/027153号は、M型フェライト構造を有し、Sr又はSr及びBaからなるA元素、Yを含む希土類元素の少なくとも1種であってLaを必須に含むR元素、Ca、Fe及びCoを必

10

20

30

40

50

須元素とし、酸化物磁性材料を粉碎、成形及び焼成する工程により製造されるフェライト焼結磁石を開示している。前記酸化物磁性材料は下記一般式(1)： $A_{1-x-y}Ca_xR_yFe_{2n-z}Co_zO_{19}$ (原子比率)、前記フェライト焼結磁石は下記一般式(2)： $A_{1-x-y+a}Ca_{x+b}R_{y+c}Fe_{2n-z}Co_{z+d}O_{19}$ (原子比率) [ただし、式(1)及び(2)において、 x 、 y 、 z 及び n はそれぞれCa、R元素及びCoの含有量及びモル比を表し、 a 、 b 、 c 及び d はそれぞれ前記粉碎工程で添加されたA元素、Ca、R元素及びCoの量を表し、 $0.03 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.6$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $4 \leq n \leq 10$ 、 $x+y < 1$ 、 $0.03 \leq x+b \leq 0.4$ 、 $0.1 \leq y+c \leq 0.6$ 、 $0.1 \leq z+d \leq 0.4$ 、 $0.50 \leq \{(1-x-y+a)/(1-y+a+b)\} \leq 0.97$ 、 $1.1 \leq (y+c)/(z+d) \leq 1.8$ 、 $1.0 \leq (y+c)/x \leq 20$ 、及び $0.1 \leq x/(z+d) \leq 1.2$ を満たす。]により表される。このフェライト焼結磁石はSrを必須に含み、かつSr又は(Sr + Ba)含有量がCa含有量より多い点で、本発明の基本組成の範囲からはずれず、国際公開第05/027153号に記載のフェライト焼結磁石は高い磁気特性を有するが、ユーザーからの高性能化の要求は益々厳しくなっており、十分に満足のものではなく、さらなる磁気特性の向上が求められている。

【0008】

国際公開第06/028185号は、式： $(1-x)CaO \cdot (x/2)R_2O_3 \cdot (n-y/2)Fe_2O_3 \cdot yMO$ (RはLa、Nd、Prから選択される少なくとも一種の元素であってLaを必ず含み、MはCo、Zn、Ni、Mnから選択される少なくとも一種の元素であってCoを必ず含み、 x 、 y 、 n はモル比を表わし、 $0.4 \leq x \leq 0.6$ 、 $0.2 \leq y \leq 0.35$ 、 $4 \leq n \leq 6$ 、 $1.4 \leq x/y \leq 2.5$ を満足する。)で表される組成を有する六方晶のM型マグネトプランバイト構造を有するフェライトを主相とする酸化物磁性材料を開示している。しかし国際公開第06/028185号に記載の酸化物磁性材料は、Baを有さないため本発明の基本組成の範囲からはずれ、磁気性能としても今日の高性能化の要求に対して十分に満足のものではない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

従って、本発明の目的は、従来に比べて高いBr、高いHcJ及び小さなHcJの温度依存性を有する新規で高性能なフェライト焼結磁石を用いた回転機、ポンド磁石及びマグネットローラを提供することにある。また本発明の目的は、前記高性能のフェライト焼結磁石の製造方法を提供することにある。

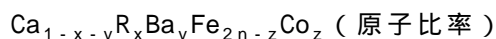
【課題を解決するための手段】

【0010】

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者等は、M型フェライト構造を有し、Ca、希土類元素の少なくとも1種であってLaを必須に含むR元素、Ba、Fe及びCoを必須元素とするフェライト焼結磁石が、高いBr、高いHcJ及び小さなHcJの温度依存性を有することを見出し、本発明に想到した。

【0011】

すなわち、本発明の回転機は、M型フェライト構造を有し、Ca、希土類元素の少なくとも1種であってLaを必須に含むR元素、Ba、Fe及びCoを必須元素とし、下記一般式：



[$(1-x-y)$ 、 x 、 y 、 z 及び n はそれぞれCa、R元素、Ba及びCoの含有量、及びモル比を表し、

$$0.3 \leq 1-x-y \leq 0.65、$$

$$0.2 \leq x \leq 0.65、$$

$$0.001 \leq y \leq 0.2、$$

$$0.03 \leq z \leq 0.65、$$

$$4 \leq n \leq 7、\text{及び}$$

$$1-x-y > y$$

を満たす数値である。]により表わされる組成を有するフェライト焼結磁石を用いたことを特徴とする。

【0012】

前記フェライト焼結磁石は、293 Kにおける固有保磁力 ($H_{cJ_{293}}$) (kA/m)と、233~413

10

20

30

40

50

Kにおける固有保磁力 H_cJ の温度係数()(%/K)が、次式：

$$0 < \frac{H_cJ_{293}}{264} - 0.0009 \times \frac{H_cJ_{293}}{264} + 0.445、及び$$

を満たすのが好ましい。

【0013】

良好な回転機性能を付与するために、前記フェライト焼結磁石は、 $1-x/z$ を3を満たす組成を有し、異方性を有し、異方性の付与方向に沿うM型結晶粒の平均結晶粒径が $0.9\mu\text{m}$ 以上であり、アスペクト比(粒径/厚み)が3以下のM型結晶粒を30%以上含むのが好ましい。アスペクト比が3以下のM型結晶粒はより好ましくは50%以上であり、さらに好ましくは60%以上である。

10

【0014】

前記フェライト焼結磁石を製造する本発明の方法は、原料の混合工程、仮焼工程、粉碎工程、成形工程及び焼成工程を有し、成形工程において発生した成形体の不良品、焼成工程において発生した焼結体の不良品及び焼結体を加工した際に発生した加工屑材の少なくとも1種を使用して成形用原料を作製し、前記成形用原料を成形し、焼成することを特徴とする。

【0015】

前記フェライト焼結磁石の製造方法において、前記フェライト焼結磁石は、 $1-x/z$ を3を満たす組成であるのが好ましい。

【0016】

前記フェライト焼結磁石の製造方法において、成形体の不良品、焼結体の不良品及び焼結体を加工した際に発生した加工屑材は、M型フェライト構造を主相とするフェライト組成物からなることが、高い磁気特性を得るために好ましい。

20

【0017】

前記フェライト焼結磁石の製造方法において、成形体の不良品、焼結体の不良品及び焼結体を加工した際に発生した加工屑材は、M型フェライト構造を有するフェライト組成物からなることが、M型フェライト構造の安定性及び高い磁気特性を得る点から好ましい。

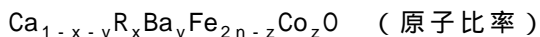
【0018】

前記フェライト焼結磁石は、混合工程及び/又は粉碎工程においてSr化合物を添加することにより、Baの50%以下をSrで置換してもよい。

30

【0019】

前記フェライト焼結磁石は、下記一般式：



[$(1-x-y)$ 、 x 、 y 、 z 、 n 及びはそれぞれCa、R元素、Ba及びCoの含有量、モル比及びOの含有量を表し、

$$0.3 < 1-x-y < 0.65、$$

$$0.2 < x < 0.65、$$

$$0.001 < y < 0.2、$$

$$0.03 < z < 0.65、$$

$$4 < n < 7、及び$$

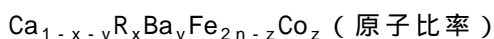
$$1-x-y > y$$

40

を満たす数値である。ただし、 $x=z$ でかつ $n=6$ のときの化学量論組成比を示した場合は $=19$ である。]により表わされる組成を有するのが好ましい。

【0020】

本発明のボンド磁石は、M型フェライト構造を有し、Ca、希土類元素の少なくとも1種であってLaを必須に含むR元素、Ba、Fe及びCoを必須元素とし、下記一般式：



[$(1-x-y)$ 、 x 、 y 、 z 及び n はそれぞれCa、R元素、Ba及びCoの含有量、及びモル比を表し、

$$0.3 < 1-x-y < 0.65、$$

$$0.2 < x < 0.65、$$

50

0.001 y 0.2、
 0.03 z 0.65、
 $4 < n \leq 7$ 、及び
 $1-x-y > y$

を満たす数値である。]により表わされる組成を有するフェライト粉末及びバインダーからなることを特徴とする。

【0021】

本発明のマグネットロールは、前記ボンド磁石により少なくとも1つの磁極部が構成されるのが好ましい。

【発明の効果】

10

【0022】

(1) 本発明の回転機に用いるフェライト焼結磁石は、高いBr及びHcJを有し、かつHcJの温度依存性[温度係数()]が小さく、このフェライト焼結磁石を組み込むことにより、低温減磁量が少ない回転機が得られる。

(2) 前記フェライト焼結磁石を製造する本発明の方法は、成形体の不良品、焼結体の不良品及び焼結体を加工した際に生じた加工屑材の少なくとも1種を成形用原料としてリサイクル使用するので、従来の高性能フェライト焼結磁石と同等以上の高い磁気特性を有するフェライト焼結磁石を安価に製造でき、環境保全に貢献できる。

(3) 本発明のフェライト粉末及びバインダーからなるボンド磁石は従来に比べて高いBr又は高いBr及び高いHcJを有するので、マグネットロール等に好適である。

20

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】本発明の実施例1の仮焼体の破面を示すSEM写真である。

【図2】従来例1の仮焼体の破面を示すSEM写真である。

【図3】本発明の実施例1の仮焼体の微粉碎粉を示すSEM写真である。

【図4】従来例1の仮焼体の微粉碎粉を示すSEM写真である。

【図5】本発明の実施例1のフェライト焼結磁石の破面を示すSEM写真である。

【図6】従来例1のフェライト焼結磁石の破面を示すSEM写真である。

【図7】本発明の実施例7のボンド磁石用フェライト粉末の原料である仮焼体の破面を示すSEM写真である。

30

【図8】比較例2のボンド磁石用フェライト粉末の原料である仮焼体の破面を示すSEM写真である。

【図9(a)】円筒状ボンド磁石を組み込んだマグネットロールを示す縦断面図である。

【図9(b)】図9(a)のマグネットロールを示す横断面図である。

【図9(c)】従来のボンド磁石と本発明のボンド磁石とを張り合わせてなる円筒状ボンド磁石を組み込んだマグネットロールを示す横断面図である。

【図10(a)】本発明に用いるリング磁石を示す平面図である。

【図10(b)】図10(a)のA-A断面図である。

【図11】アークセグメント磁石を配置した回転機の一例を示す、回転機の中心軸方向に垂直な断面図である。

40

【図12】実施例1、2及び比較例1のフェライト焼結磁石のHcJとHcJの温度係数()との関係を示すグラフである。各点の焼成温度及び補助線(破線)の式を図中に記載した。

【図13】実施例2のフェライト焼結磁石(1493K焼成品)の測定温度とHcJの関係を示すグラフである。

【図14】本発明の実施例8のマグネットロール用円筒状ボンド磁石の表面磁束密度の円周方向の分布を示すグラフである。

【図15】従来例2のマグネットロール用円筒状ボンド磁石の表面磁束密度の円周方向の分布を示すグラフである。

【図16】マグネットロール用ボンド磁石を成形する装置の一例を示す断面図である。

【図17】図16の成形装置の配向用金型の構成の一例を示す断面図である。

50

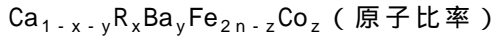
【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

[1] 組成

(A) 酸化物磁性材料の組成

本発明に用いるフェライト焼結磁石及びボンド磁石用フェライト粉末の原料は、六方晶構造を有するフェライトを主とし、Ca、希土類元素の少なくとも1種であってLaを必須に含むR元素、Ba、Fe及びCoを必須元素とする酸化物磁性材料であって、下記一般式：



[(1-x-y)、x、y、z及びnはそれぞれCa、R元素、Ba及びCoの含有量、及びモル比を表し、

$$0.3 \leq 1-x-y \leq 0.6、$$

$$0.2 \leq x \leq 0.65、$$

$$0.001 \leq y \leq 0.2、$$

$$0.03 \leq z \leq 0.65、\text{及び}$$

$$4 \leq n \leq 7$$

を満たす数値である。]により表わされる基本組成を有するものが好ましい。酸化物磁性材料は仮焼体であることが好ましい。

【0025】

Ca含有量(1-x-y)は、0.3~0.6であるのが好ましく、0.35~0.55であるのがさらに好ましい。(1-x-y)が0.3未満ではM相が安定して生成せず、余剰のR元素によりオルソフェライトが生成するため磁気特性が低下する。(1-x-y)が0.6を超えるとCaFeO_{3-x}等の好ましくない相が生成する。

【0026】

R元素とCoのモル比x/zの値は、0.31 ≤ x/z ≤ 21.7であるのが好ましく、1 ≤ x/z ≤ 3であるのがより好ましく、1.2 ≤ x/z ≤ 2であるのがさらに好ましい。x/zが0.31未満ではCoを多く含む異相の発生が顕著になり、角形比(Hk/HcJ)が著しく悪化する。x/zが21.7を超えるとオルソフェライト等の異相の発生が顕著になり、磁気特性が大きく低下する。

【0027】

RはLa、Ce、Nd及びPr等の希土類元素の少なくとも1種であってLaを必須に含む。高い磁気特性を付与するために、R元素中のLaの比率は50原子%以上であるのが好ましく、70原子%以上であるのがより好ましく、La単独(ただし、不可避的不純物は許容される。)であるのが特に好ましい。R元素の中でLaがM相に最も固溶し易いため、Laの比率が大きいほど磁気特性の向上効果大きい。R含有量(x)は、0.2~0.65であるのが好ましく、0.3~0.6であるのがより好ましく、0.35~0.55であるのがさらに好ましく、0.4~0.5であるのが特に好ましい。xが0.2未満ではM相へのCoの置換量が不十分なため、M型フェライト構造が不安定になり、CaO・Fe₂O₃、CaO・2Fe₂O₃等の異相を生成して磁気特性が大きく低下する。xが0.65を超えると未反応のR元素の酸化物が増加し、さらにオルソフェライト等の好ましくない相が生じる。

【0028】

Ba含有量(y)は、0.001~0.2であるのが好ましく、0.005~0.2であるのがより好ましく、0.01~0.2であるのがさらに好ましく、0.02~0.15であるのが特に好ましく、0.02~0.12であるのが最も好ましい。yが0.001未満ではBaの添加による磁気特性の向上効果が得られない。yが0.2を超えると逆に磁気特性が低下する。

【0029】

Co含有量(z)は、0.03~0.65であるのが好ましく、0.1~0.55であるのがより好ましく、0.2~0.4であるのが特に好ましい。zが0.03未満ではCoの添加による磁気特性の向上効果が得られない。また仮焼体に未反応の-Fe₂O₃が残存するので、湿式成形時に成型型のキャピティからスラリー漏れが発生する。zが0.65を超えるとCoを多く含む異相が生成して磁気特性が大きく低下する。

【0030】

モル比nは、(Ca+R+Ba)と(Fe+Co)のモル比を反映する値で、2n = (Fe+Co) / (

10

20

30

40

50

Ca + R + Ba) で表される。モル比nは4 ~ 7であるのが好ましく、4 ~ 6であるのがより好ましく、4.6 ~ 5.8であるのがさらに好ましく、4.9 ~ 5.6であるのが特に好ましい。nが4未満では非磁性部分の比率が多くなる。酸化物磁性材料が仮焼体である場合は、仮焼体粒子の形態が過度に扁平になりHcJが大きくなり低下してしまう。nが7を超えると仮焼体に未反応の $-Fe_2O_3$ が残存し、湿式成形時の成形型のキャビティからスラリー漏れが発生する。

【0031】

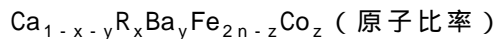
酸化物磁性材料が仮焼体である場合、磁気特性を高めるため B_2O_3 の換算値で0.05 ~ 0.2質量%のB又は SiO_2 の換算値で0.05 ~ 0.2質量%のSiを含有するのが好ましい。B又はSi含有量が0.05質量%未満では磁気特性の向上効果が得られず、0.2質量%超では逆に磁気特性が低下する。

10

【0032】

(B) フェライト焼結磁石及びフェライト粉末の組成

本発明に用いるフェライト焼結磁石及びボンド磁石用フェライト粉末は、M型フェライト構造を有し、Ca、希土類元素の少なくとも1種であってLaを必須に含むR元素、Ba、Fe及びCoを必須元素とし、下記一般式：



{ただし、(1-x-y)、x、y及びzはそれぞれCa、R元素、Ba及びCoの含有量、nはモル比を表し、

$$\begin{aligned} 0.3 & \leq 1-x-y \leq 0.65、 \\ 0.2 & \leq x \leq 0.65、 \\ 0.001 & \leq y \leq 0.2、 \\ 0.03 & \leq z \leq 0.65、 \\ 4 & \leq n \leq 7、 \text{ 及び} \\ 1-x-y & > y \end{aligned}$$

20

を満たす数値である。}により表わされる基本組成を有する。

【0033】

本発明の回転機に用いるフェライト焼結磁石及びボンド磁石用フェライト粉末は、M型結晶粒が六角板状になりにくいという従来のCa-R-Co系フェライト焼結磁石及びボンド磁石用フェライト粉末粒子の欠点を改良したものである。すなわち相対的に厚みのある(アスペクト比が小さい)M型結晶粒が得られ、4 I_s 及び H_A から予測される本来の磁気特性ポテンシャルに極めて近いBr及びHcJを有し、かつHcJの温度依存性[温度係数()]が小さい。

30

【0034】

Ca含有量(1-x-y)は、0.3 ~ 0.65であり、0.4 ~ 0.55であるのが好ましい。(1-x-y)が0.3未満ではM相が不安定になり、余剰のR元素によりオルソフェライトが生成して磁気特性が低下する。(1-x-y)が0.65を超えるとM相を生成しなくなり、 $CaFeO_{3-x}$ 等の好ましくない相が生成する。

【0035】

R元素はLa、Ce、Nd及びPr等の希土類元素の少なくとも1種であってLaを必須に含む。高い磁気特性を付与するために、R中のLaの比率は50原子%以上であるのが好ましく、70原子%以上であるのがさらに好ましく、La単独(ただし、不可避的不純物は許容される。)が特に好ましい。R含有量(x)は、0.2 ~ 0.65であり、0.3 ~ 0.55であるのが好ましく、0.35 ~ 0.5であるのがより好ましい。xが0.2未満では、M相へのCoの置換量が不十分になり、M型フェライト構造が不安定になる。xが0.65を超えると未反応のR元素の酸化物が増加し、オルソフェライト等の好ましくない相が生じる。

40

【0036】

Ba含有量(y)は、0.001 ~ 0.2であり、0.005 ~ 0.2であるのが好ましく、0.01 ~ 0.2であるのがより好ましく、0.02 ~ 0.15であるのがさらに好ましく、0.02 ~ 0.12であるのが特に好ましい。yが0.001未満ではBaの添加による磁気特性の向上効果が得られない。yが0.2を超えると磁気特性が低下する。

50

【 0 0 3 7 】

Co含有量 (z) は、0.03~0.65であり、0.1~0.55であるのが好ましく、0.2~0.4であるのがより好ましい。zが0.03未満ではCoの添加による磁気特性の向上効果が得られない。zが0.65を超えるとCoを多く含む異相が生成して磁気特性が大きく低下する。

【 0 0 3 8 】

モル比nは前述の酸化物磁性材料におけるモル比nと同じ意味であり、4~7であり、4~6であるのが好ましく、4.5~5.5であるのがより好ましく、4.6~5.4がさらに好ましい。nが4未満では非磁性部分の比率が多くなり、磁気特性が低下する。nが7を超えると、未反応の $-Fe_2O_3$ が増加して磁気特性が大きく低下する。

【 0 0 3 9 】

R元素とCoのモル比x/zの値は、0.73 x/z 15.62であるが、1 x/z 3であるのが好ましく、1.2 x/z 2であるのが特に好ましい。これらの値を満たす組成を選択することにより、磁気特性が顕著に向上する。

【 0 0 4 0 】

(R元素含有量) > (Co含有量) > (Ba含有量) であるとき、すなわち、 $x > z > y$ であるとき、磁気特性の向上効果が大きい。また (Ca含有量) > (Ba含有量) であるとき、すなわち、 $1-x-y > y$ であるとき、高い磁気特性を有する。

【 0 0 4 1 】

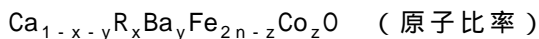
B_2O_3 の換算値で0.05~0.2質量%のBを含有することが好ましく、0.08~0.15質量%を含有することがさらに好ましい。これらの量のBを含有することにより高い磁気特性が得られる。0.05質量%未満ではBの含有効果が得られず、0.2質量%を超えると逆に磁気特性が低下する。

【 0 0 4 2 】

フェライト焼結磁石は、基本組成物全量に対して0.1~3質量%の Cr_2O_3 又は Al_2O_3 を粉碎工程で添加し、その後成形及び焼成することにより、さらに高いHcJが得られる。 Cr_2O_3 又は Al_2O_3 の添加量が0.1質量%未満ではHcJの向上効果が得られず、3質量%を超えるとBrが大きく低下する。

【 0 0 4 3 】

前記フェライト焼結磁石及びボンド磁石用フェライト粉末は、下記一般式：



[(1-x-y)、x、y、z、n及び はそれぞれCa、R元素、Ba及びCoの含有量、モル比及びOの含有量を表し、

$$0.3 \leq 1-x-y \leq 0.65、$$

$$0.2 \leq x \leq 0.65、$$

$$0.001 \leq y \leq 0.2、$$

$$0.03 \leq z \leq 0.65、$$

$$4 \leq n \leq 7、\text{及び}$$

$$1-x-y > y$$

を満たす数値である。ただし、 $x = z$ でかつ $n = 6$ のときの化学量論組成比を示した場合は = 19である。]により表わされる組成を有するのが好ましい。

【 0 0 4 4 】

R元素の含有量xとCo含有量zとの関係が $x = z$ でかつモル比 $n = 6$ のときに酸素のモル数は19となる。Fe及びCoの価数、n値、R元素の種類、仮焼又は焼成雰囲気によって酸素のモル数は異なる。還元性雰囲気で焼成した場合の酸素の欠損(ペイカンシー)、M型フェライト中における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は変化する。従って、実際の酸素のモル数は19からずれる場合がある。

【 0 0 4 5 】

[2] 製造方法

(1) フェライト焼結磁石

(A) 酸化物磁性材料の製造

10

20

30

40

50

酸化物磁性材料（仮焼体）は、固相反応法、共沈法、水熱合成法等の液相法、ガラス析出化法、噴霧熱分解法、気相法、又はそれらの組み合わせにより製造できる。これらのうち固相反応法が、実用性が高く好ましい。酸化物磁性材料として、仮焼条件及び/又は仮焼体組成の異なる2種以上の仮焼体をそれぞれ粗粉碎しブレンドして用いても良い。例えば $n=4$ 及び $n=7$ の組成を有する仮焼粉を混合して、本発明で使用する酸化物磁性材料として使用してもよい。さらに成形体又は焼結体の不良品や加工屑材等のリサイクル材を酸化物磁性材料として使用してもよい。

【0046】

固相反応法では、酸化物の粉末、仮焼により酸化物となる化合物（Ca化合物、R元素の化合物、Ba化合物、鉄化合物、Co化合物）の粉末、及び必要に応じてSr化合物の粉末を原料として使用する。これらの原料粉末を所定の組成に配合し、得られた混合物を仮焼（フェライト化）することにより仮焼体（通常顆粒状又はクリンカー）を製造する。

10

【0047】

仮焼は大気中（実質的に酸素分圧が0.05~0.2 atm程度に相当する。）で行うのが実用的であるが、酸素過剰雰囲気中（例えば酸素分圧が0.2 atm超1 atm以下）、特に酸素100%雰囲気中に行ってもよい。仮焼温度は1373~1623 Kが好ましく、1423~1573 Kがさらに好ましい。仮焼の時間は1秒間~10時間が好ましく、0.1~3時間がさらに好ましい。仮焼体は実質的にM相からなるものが好ましい。

【0048】

仮焼前の混合物100質量部に対し、0.05~0.2質量部のホウ素化合物又は SiO_2 を添加することにより高い磁気特性が得られる。ホウ素化合物又は SiO_2 の添加量が、0.05質量部未満では添加効果が得られず、0.2質量部超では逆に磁気特性が低下する。ホウ素化合物として、 H_3BO_3 、 B_2O_3 、メタホウ酸塩 $[\text{Ca}(\text{BO}_2)_2]$ 等が好ましい。

20

【0049】

Ca化合物としては、Caの炭酸塩、酸化物、塩化物等を使用する。

【0050】

R元素の化合物としては、 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、及び $\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 等の有機酸塩等を使用する。特に混合希土類（La、Nd、Pr、Ce等）の酸化物、水酸化物、炭酸塩、有機酸塩等は、安価なためコストを低減できる。

30

【0051】

Ba化合物としては、Baの炭酸塩、酸化物、塩化物等を使用する。

【0052】

鉄化合物としては、酸化鉄、水酸化鉄、塩化鉄等を使用する。圧延鋼板を製造する際に発生する安価な酸化鉄原料であるミルスケールは、通常グレードのフェライト焼結磁石用の酸化鉄に比べて低品質であるため、従来高性能フェライト焼結磁石用としては使用できなかった。しかし本発明の製造方法においては、ミルスケールを原料として使用した場合でも、従来の高性能フェライト焼結磁石と同等以上の磁気特性が得られる。使用可能なミルスケール粉末は、粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下〔走査型電子顕微鏡（SEM）観察により決定する。〕、酸化鉄 98質量%、Al含有量（ Al_2O_3 換算値） 0.2質量%、Si含有量（ SiO_2 換算値） 0.25質量%、Ca含有量（CaO換算値） 0.25質量%及びCr含有量（ Cr_2O_3 換算値） 0.05質量%である。好ましいミルスケール粉末は、粒径 $0.1\sim 1\ \mu\text{m}$ 、酸化鉄 98.0質量%、Al含有量（ Al_2O_3 換算値） 0.15質量%、Si含有量（ SiO_2 換算値） 0.20質量%、Ca含有量（CaO換算値） 0.20質量%及びCr含有量（ Cr_2O_3 換算値） 0.04質量%である。

40

【0053】

Co化合物としては、 CoO 、 Co_3O_4 等の酸化物、 CoOOH 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot m_1\text{H}_2\text{O}$ （ m_1 は正の数である。）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。）を使用するのが好ましい。

【0054】

(B) 仮焼体及び/又はリサイクル材の粉碎

50

仮焼体及び/又はリサイクル材（成形体の不良品、焼結体の不良品又は加工屑材）を、必要に応じてジョークラッシャ、ハンマーミル等で粗砕後、振動ミル、ローラーミル等で乾式粗粉碎する。後工程の湿式又は乾式微粉碎の負荷低減のため、粗粉碎粉の平均粒径は2～5 μmが好ましい。平均粒径は空気透過法（測定装置：Fischer Sub-Sieve Sizer、以後、F.S.S.S.と略す。）により嵩密度65%基準で測定できる。次に、湿式微粉碎又は乾式微粉碎を行う。成形体を粉碎する場合は、粗砕及び粗粉碎を省略し、湿式又は乾式の微粉碎を直接行うのが実用的であり好ましい。

【0055】

湿式微粉碎は、乾式粗粉碎後に水を加えてアトライタ、ボールミル等で行う。工業生産性（脱水特性等）及び磁気特性の向上のために、微粉碎粉の平均粒径は0.4～1.3 μm（F.S.S.S.により嵩密度65%基準で測定。）が好ましい。平均粒径が0.4 μm未満まで粉碎すると、焼成時の異常な結晶粒成長によるHcJの低下、湿式成形時の脱水特性の著しい悪化を招く。平均粒径が1.3 μmを超えるとフェライト焼結体中の粗大結晶粒の比率が増大するためHcJが大きく低下する。微粉碎粉の平均粒径は、0.7～1.3 μmがより好ましく、0.8～1.3 μmがさらに好ましく、0.8～1.2 μmが特に好ましい。

10

【0056】

湿式微粉碎時に、フェライト焼結磁石の組成物の総量に対し、SiO₂を0.1～1.5質量%添加するのが好ましく、0.2～1質量%添加するのがより好ましい。SiO₂の添加により、高いHcJを安定して得ることができる。SiO₂の添加量が0.1質量%未満では添加効果が得られず、1.5質量%を超えると粒成長の抑制効果が過大となりBrが低下する。

20

【0057】

湿式微粉碎時に、フェライト焼結磁石の組成物の総量に対し、CaCO₃を0.2～1.5質量%添加するのが好ましく、0.3～1.3質量%添加するのがより好ましい。CaCO₃を添加することにより、焼成時のM型フェライト粒子の粒成長が促進されてBrが向上する。CaCO₃の添加量が0.2質量%未満では添加効果が得られず、1.5質量%を超えると焼成時の粒成長が過度に進行してHcJが大きく低下する。

【0058】

湿式微粉碎時に、仮焼粉及び/又はリサイクル材（成形体の不良品、焼結体の不良品又は加工屑材）の粉末100質量部に対し0.05～10質量部の酸化鉄を添加することにより、磁気特性を劣化させないでフェライト焼結磁石のモル比nを調整することができる。

30

【0059】

湿式微粉碎後、得られたスラリーは必要に応じて濃縮し、成形を行う。濃縮は遠心分離、フィルタープレス等により行う。

【0060】

(C) 成形

成形は乾式又は湿式で行うことができる。磁場を印加せずに加圧成形した場合、等方性のフェライト焼結磁石用成形体が得られる。磁場を印加して加圧成形した場合、高い磁気特性を有する異方性フェライト焼結磁石用成形体が得られる。成形体の配向度を高めるには乾式磁場中成形よりも湿式磁場中成形が好ましい。

【0061】

湿式成形は、成形用スラリーを磁場中成形する方法によって行う。成形圧力は0.1～0.5 ton/cm²程度、印加磁場強度は398～1194 kA/m程度が好ましい。

40

【0062】

乾式成形は、(a)スラリーを室温又は加熱（323～373 K程度）して乾燥し、アトマイザー等で解砕した乾燥粉を成形する方法、(b)スラリーを磁場中成形して得られた成形体をクラッシャー等により砕いた後、平均粒径が100～700 μm程度にふるいにより分級して得られた磁場配向顆粒を乾式磁場中成形する方法、(c)乾式粗粉碎及び乾式微粉碎により得られた微粉末を乾式磁場中成形又は乾式無磁場成形する方法等により行う。乾式成形の圧力は0.1～0.5 ton/cm²程度が好ましく、磁場を印加する場合、印加磁場強度は398～1194 kA/m程度が好ましい。

50

【0063】

成形用原料として、成形体の不良品、焼結体の不良品及び加工屑材の少なくとも1種からなる粉末をリサイクル使用することにより、コストの低減及び環境保全に貢献できる。成形体の不良品としては、割れやクラック等が生じたもの、寸法不良となったもの等が挙げられる。焼結体の不良品としては、寸法不良品や磁気特性不良品、割れやクラック等が生じたもの等が挙げられる。加工屑材としては、焼結体を切断した際の端材や、焼結体を研削加工又は研磨加工する際に生じた研削粉及び研磨粉等が挙げられる。研削粉や研磨粉には砥粒や油分等の異物が含まれるので、仮焼したものを使用するのが好ましい。成形体の不良品、焼結体の不良品及び加工屑材等のリサイクル材を100%使用して成形用原料を作製してもよいが、リサイクル材でない仮焼粉とリサイクル材とを併用するのが好ましい。両者の配合比率は特に限定されないが、5~95質量部：95~5質量部であるのが好ましい。

10

【0064】

(D) 焼成

成形体は、大気中での自然乾燥、又は大気中若しくは窒素雰囲気中での加熱(373~773 K)乾燥により水分及び分散剤等を除去した後、焼成することによりフェライト焼結磁石となる。焼成は大気中(酸素分圧が0.05~0.2 atm程度)で行うのが実用的である。酸素過剰雰囲気中(例えば酸素分圧が0.2 atm超1 atm以下)、特に酸素100%雰囲気中で焼成してもよい。焼成は1423~1573 K、好ましくは1433~1543 Kの温度で、0.5~5時間、好ましくは1~3時間行う。本発明に用いるフェライト焼結磁石の密度は5.05~5.10 g/cm³であるのが好ましい。

20

【0065】

(2) ボンド磁石

ボンド磁石用フェライト粉末は、コンパウンド中の充填率を高めるため、アスペクト比(最大径/厚み)の高い板状粒子であるのが好ましい。粒子のアスペクト比は、1~10であるのが好ましく、1.5~5であるのがより好ましく、1.5~3であるのがさらに好ましい。アスペクト比が1~10の範囲を外れると、磁粉の充填率を高めることができず高いBrが得られなくなる。粒子の厚みは0.1~5 μmであるのが好ましく、0.2~4 μmであるのがより好ましく、0.2~3 μmであるのがさらに好ましい。粒子のアスペクト比(c面の最大径)/(c軸方向の厚み)は、SEM写真から求めることによって得られる。

30

【0066】

(A) 酸化物磁性材料の製造

ボンド磁石粉末用の酸化物磁性材料は、フェライト焼結磁石の場合と同様の方法で製造できる。固相反応法の場合は、アスペクト比の高い仮焼体粒子を得るために仮焼時に融剤(フラックス)を添加するのが好ましい。融剤の添加以外はフェライト焼結磁石用の酸化物磁性材料の製造方法と同様であるので説明を省略する。

【0067】

仮焼時に融剤(フラックス)を添加することにより粒子形態を制御し、アスペクト比の高い粒子を得ることができる。融剤として、SrCl₂·2H₂O、CaCl₂·2H₂O、MgCl₂、KCl、NaCl及びBaCl₂·2H₂O等の塩化物、及びNaBO₂·4H₂O又はNa₂B₄O₇等に代表される元素周期表のIa又はIIa元素を含む縮合ホウ酸塩からなる群から選ばれた少なくとも1種が好ましい。融剤の添加量は前記混合物100質量部に対して0.5~10質量部であるが好ましく、1~8質量部であるのがより好ましく、1.5~5質量部であるのがさらに好ましい。融剤の添加量が0.5質量部より少ない場合は板状化が十分ではなく、添加量が10質量部より多い場合は非磁性相の比率が増大してBrが大きく低下する。

40

【0068】

(B) 仮焼体の粉碎

フェライト焼結磁石の場合と同様の方法で、仮焼体を粉碎する。具体的な方法については、同様であるため説明を省略する。

【0069】

50

ボンド磁石用フェライト粉末用の微粉碎粉の平均粒径（F.S.S.S.により嵩密度65%基準で測定）は0.9~3 μm であるのが好ましく、0.9~2 μm であるのがより好ましく、1~2 μm であるのがさらに好ましい。微粉碎粉の平均粒径が0.9 μm 未満ではボンド磁石の成形体密度及びBrが大きく低下し、3 μm 超ではボンド磁石のHcJが低下する。

【0070】

仮焼時に融剤を添加した場合は、湿式微粉碎後のスラリーを水洗して融剤を除去する。乾式微粉碎の場合は、得られた微粉末を水洗して融剤を除去し、その後乾燥して微粉末とする。湿式微粉碎後のスラリーを水洗及び乾燥後、軽度乾式微粉碎しても良い。乾式微粉碎（ボールミル等による）により、仮焼体粒子の主に突起部分が摩滅し配向性が向上し、かつ得られた微粉末の粒径分布が広くなり充填性（圧縮密度）を高めることができる。

10

【0071】

(C) 熱処理

微粉碎後の粉末は大気中（酸素分圧が0.05~0.2 atm程度に相当する。）で熱処理することによりHcJを向上させることができる。さらに酸素分圧が0.2 atm超1 atm以下、特に酸素濃度を100%の雰囲気中で熱処理を行うとHcJがより向上する。またM型構造が安定な場合は、酸素過少雰囲気中（酸素分圧が0.05 atm未満の窒素ガス雰囲気中等）でも効果が得られる。熱処理の温度は973~1273 Kであるのが好ましく、973~1243 Kであるのがより好ましく、973~1223 Kであるのがさらに好ましい。温度が973K未満ではHcJの向上効果が得られず、1273 Kを超えるとフェライト粒子の凝集が顕著に起こり、ボンド磁石のBr及びHcJが大きく低下する。保持時間は、好ましくは0.1~10時間であり、より好ましくは1~

20

【0072】

熱処理後のフェライト粉末は凝集を解消するために、水中に浸漬後、乾燥し、必要に応じてミキサー等で解砕することが好ましい。

【0073】

熱処理後のフェライト粉末は、実質的にM相からなり（M型フェライト構造を有し）、平均粒径（F.S.S.S.）は0.9~3 μm であるのが好ましく、0.9~2 μm であるのがより好ましく、1~2 μm であるのがさらに好ましい。アスペクト比は1~10であるのが好ましく、1.5~5であるのがより好ましく、1.5~3であるのがさらに好ましい。この様なアスペクト比を有することにより、高い配向性が得られ、かつ高い充填率でコンパウンドの混練を行うことができる。熱処理後のフェライト粉末粒子のアスペクト比の測定は、仮焼体粒子の測定と同様に行うことができる。

30

【0074】

フェライト微粉末に対し、Bi化合物をBi₂O₃換算で0.2~0.6質量%添加して混合後、熱処理することにより、高いBr及び高いHcJが得られる。Bi化合物を添加すると、熱処理後のフェライト粒子のc軸方向の厚さが増して丸みを帯びた粒子形態になる。丸みを帯びた粒子形態によりバインダー中への分散性、充填性及び配向性が向上する。Bi化合物の添加量が0.2質量%未満では添加効果が得られず、0.6質量%を超えるとBr等が低下する。

【0075】

40

(D) コンパウンド及びボンド磁石の作製

フェライト粉末の表面処理及びフェライト粉末とバインダーとの混練を行うことによりコンパウンドを製造する。表面処理は省略しても良い。表面処理は、フェライト粉末に対し、0.1~1質量%のシラン系カップリング剤又はチタネート系カップリング剤等の表面処理剤を添加することによって行う。必要に応じて大気中において温度343~423 K及び0.5~5時間加熱してもよい。表面処理を行うことによりボンド磁石の強度及び/又はBrが向上する。

【0076】

混練は、フェライト粉末85~95質量部に対しバインダー15~5質量部を配合して行うのが好ましく、フェライト粉末90~95質量部とバインダー10~5質量部とを配合するのがよ

50

り好ましく、フェライト粉末91～94質量部とバインダー9～6質量部とを配合するのがさらに好ましい。バインダーとして熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ゴム材料等を用いるのが好ましい。熱硬化性樹脂を用いる場合は成形体に加熱硬化処理を行う。またフェライト粉末のキュリー温度未満の融点を有する低融点金属又は合金をバインダーとして用いることもできる。フェライト粉末の配合比率が85質量%未満では高いBrが得られず、95質量%を超えるとコンパウンド中のフェライト粉末の分散性及び充填の均一性が大きく低下する。もって、成形体に微小なポアが多数生じ、ボンド磁石の密度、Br及び最大エネルギー積(BH)maxが大きく低下する。コンパウンドに磁粉の分散剤(例えばフェノール系分散剤)、滑剤(例えばワックス又はシリコンオイル)、可塑剤(例えばDOP又はDBP)等を添加するのが好ましい。これらの添加剤の添加量は、コンパウンド全質量に対し、合計で3質量%以下であるのが好ましく、1～2質量%であるのがより好ましい。

10

【0077】

上記コンパウンドを所定の方法で成形することにより、本発明のボンド磁石が得られる。成形体は配向用磁場及び/又は機械的応力の有無に応じて異方性又は等方性になる。成形手段としては、射出成形、圧縮成形又は押出成形が実用的である。

【0078】

(E) マグネットロールの作製

本発明のボンド磁石を使用する好ましい態様はマグネットロールである。本発明のマグネットロールにおいて、少なくとも1つの磁極[例えば図9(c)におけるS1極]は本発明のボンド磁石により構成されるのが好ましい。ボンド磁石にラジアル異方性又は極異方性を付与するのが実用的である。マグネットロールは一体物のボンド磁石でも、貼り合わせた構造体でも良い。

20

【0079】

以下、図16及び図17によりラジアル異方性を有するマグネットロール用一体円筒状ボンド磁石を製造するための装置の構成を説明する。図16は成形装置の全体構成を示し、図17は図16の成形装置の要部(配向用金型70)の詳細な構成を示す。成形装置を構成する二軸混練タイプの押出機60は一端側にホッパー61を有する複数個に分割されたバレル62と、その内部に配設された2本のスクリュウ63(図では1本のみ示す)と、バレル62の先端に設置されたアダプタ64とを有する。アダプタ64の吐出口には、配向用金型70が接続されている。配向用金型70は、リング状スペーサ71とマンドレル72と両者の間に形成された円筒状の成形空間73とを有するとともに、リング状スペーサ71の周囲に配設された磁場発生部材74を有する。

30

【0080】

磁場発生部材74は、強磁性体からなる円筒状ヨーク75(第一のヨーク75aと第二のヨーク75bとからなる。)の内部に、成形空間73を取囲むように所定の間隔で配設された複数個のコイル76を有する。磁束Fは図示のようにヨーク75内を流れる。

【0081】

ラジアル異方性ボンド磁石は、押出機60を使用し以下のようにして製造する。ホッパー61を介してバレル62内に投入した成形原料(例えばエチレン共重合体樹脂をバインダーとするコンパウンド)を、一对のスクリュウ63の回転によりせん断力を加えるとともに、成形原料のバインダー分を423～503 Kの温度で加熱溶融しながら配向用金型70に搬送し、そこで磁場をかけながら所定の断面積に絞り込んだ成形空間内を通過させる。配向磁場強度は159～478 kA/mであるのが好ましい。この様な強度を有するラジアル異方性又は極異方性磁場中で成形することにより、高い磁気特性を有するラジアル異方性又は極異方性のボンド磁石を成形することができる。配向磁場強度が159 kA/m未満では有用な異方性の付与が困難であり、478 kA/m超としてもさらなる改良効果は小さい。

40

【0082】

金型から押出されたラジアル異方性化された成形体11を所定の長さ(L/D 5、L:切断後の押出物の長さ、D:押出物の外径)に切断し、冷却・固化及び脱磁する。図9(a)及び図9(b)に示すように、成形体11の中央中空部に軸81を固着し、スリーブ82にエアギャップ

50

83を介して組み込んで、マグネットロール80を作製する。マグネットロール80は、固定された成形体11のS1磁極を現像磁極とし、スリーブ82を回転させて現像剤（図示省略）を搬送させる方式の複写機等に使用される。

【0083】

本発明のマグネットロールは、一体的な円筒状（中空状）ボンド磁石を組み込んだ上記の例に限定されず、少なくとも1つの磁極部が本発明のボンド磁石により形成されるのが好ましい。例えば図9(c)に示すマグネットロール90において、スリーブ82にエアギャップ83を介して組み込まれた円筒状ボンド磁石15は、C字型の断面形状で極異方性を有する従来のSrフェライトボンド磁石13と、アークセグメントの断面形状で直径方向に沿ってラジアル異方性を有する本発明のボンド磁石12とが、接合面14a, 14bにおいて張り合わされた構造を有する。この構成においても現像磁極(S1)が本発明のボンド磁石からなるので、従来に比べて高性能のマグネットロール90を構成することができる。

10

【0084】

さらに他の例として、マグネットロール用の中空円筒状永久磁石（例えば従来の等方性フェライト焼結磁石又はフェライトボンド磁石）の表面に形成した軸方向溝部に、長尺物形状に形成した本発明の異方性ボンド磁石を固着し、マグネットロールの現像磁極を構成しても良い。

【0085】

[3] 特性

(1) フェライト焼結磁石

20

本発明に用いる異方性フェライト焼結磁石のc軸に平行な断面を、SEM観察し測定したc軸方向の平均結晶粒径（50個のM型結晶粒について測定。）は、好ましくは0.5~3 μ m、より好ましくは0.9~2 μ m、さらに好ましくは1.0~1.6 μ mである。本発明に用いるフェライト焼結磁石は平均結晶粒径が1 μ m以上でも高いHcJ及び低い α を有する。フェライト焼結磁石のc軸方向とは、異方性付与方向（磁場中成形における磁場印加方向に事実上一致する方向）を意味するものとする。

【0086】

本発明に用いるフェライト焼結磁石は、M型結晶粒のアスペクト比（粒径/厚み）が3以下のものを30%以上、好ましくは50%以上、さらに好ましくは60%以上含む場合に、高いBr及び高いHcJが得られる。

30

【0087】

本発明に用いるフェライト焼結磁石は、233~413 Kにおける固有保磁力HcJの温度係数(α)(%/K)が、次式： $0 < \alpha < -0.0009 \times \frac{HcJ_{293}}{HcJ_{293}} + 0.445$ [ただし $\frac{HcJ_{293}}{HcJ_{293}}$ は293 Kにおける固有保磁力(kA/m)]を満たし、大気中焼成品で、室温(20 $^{\circ}$ C)において、400~470mTのBr、264~478 kA/mのHcJ及び80%以上の角形比(Hk/HcJ)を有するのが好ましい。さらに420~470mTのBr、264~478 kA/mのHcJ及び80%以上の角形比(Hk/HcJ)を有するのが好ましく、特に450~470mTのBr、264~478 kA/mのHcJ及び80%以上の角形比(Hk/HcJ)を有するのが好ましい。ここで角形比(Hk/HcJ)を求めるのに測定するパラメータのHkは、 4μ l (磁化の強さ) - H (磁界の強さ) 曲線の第2象限において 4μ lが0.95Brの値になる位置のH軸の読み値である。

40

【0088】

限定されないが、回転機に好適で実用性の高いフェライト焼結磁石は、平行異方性、ラジアル異方性又は極異方性を有するアークセグメント磁石、又は極異方性（径2極異方性を含む）を有するリング磁石である。リング磁石は、外径が8~70 mm、（内径/外径）比が0.2~0.5、軸方向長さが5~100 mmの形状で、外周面又は内周面の軸方向に沿って2~48極の磁極を形成されたものが好ましい。また本発明の回転機は、回転機のエアギャップ（磁気空隙）に沿って形成される磁極数を、2~48極にするのが実用上好ましく、2~24極にするのがさらに好ましい。

【0089】

本発明の回転機は、自動車用のスタータ、パワーステアリング、電制スロットル等のモ

50

ータ又は発電機に好適である。またフェライト焼結磁石は複写機用の現像ロール用マグネットロールにも好適である。

【0090】

(2) ボンド磁石

本発明の異方性ボンド磁石は、室温(20)において、280 mT以上のBr及び159 kA/m以上のHcJを有し、好ましくは280~310 mTのBr及び159~398 kA/mのHcJを有し、さらに好ましくは290~310 mTのBr及び198~398 kA/mのHcJを有する。従って、本発明の異方性ボンド磁石は、特に高いBr用途に好適である。例えば、従来のボンド磁石と同一寸法の場合は磁石応用製品の性能を従来よりも向上でき、小寸法の場合にも、従来品と同等の性能を確保できる。特にマグネットロール用円筒状ボンド磁石の場合、外径D=10~60 mm、軸方向長さL=200~350 mm及びL/D 5の中空円筒状に形成したものが実用性に富む。さらに小型の複写機又はプリンターの用途には、D=10~30 mm、特にD=10~20 mmでL/D 5の小径とすることが好ましい。

10

【0091】

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

【0092】

実施例1

<径2極異方性フェライト焼結リング磁石の室温の磁気特性、及びHcJの温度係数() >
CaCO₃粉末(純度98.8%、不純物としてMgOを含む。)、La(OH)₃粉末(純度99.9%)、BaCO₃粉末(純度98.1%、不純物としてSrCO₃を1.45%含む。)、 α -Fe₂O₃粉末(工業用)及びCo₃O₄粉末(純度99%)を、Ca_{1-x-y}La_xBa_yFe_{2n-z}Co_zO₁₉(x=0.475、y=0.050、z=0.30、n=5.2)の組成になるように配合した。この配合物100質量部に対し、0.1質量部のH₃BO₃粉末を添加して湿式混合し、乾燥後、1473 Kで1時間、大気中で仮焼した。

20

【0093】

この仮焼体を粗砕後、振動ミルで乾式粗粉碎し、平均粒径5 μm(F.S.S.S.による)の粗粉を得た。45質量%の粗粉及び55質量%の水をボールミルに投入して、100質量部の粗粉に対し0.40質量部のSiO₂粉末(純度92.1%、残部はほぼ水)及び0.50質量部のCaCO₃粉末を焼結助剤として添加し湿式微粉碎を行い、平均粒径が0.9 μm(F.S.S.S.による)のフェライト微粒子を含むスラリーを得た。

30

【0094】

微粉碎後のスラリーを、成型型のリング状キャビティ(特定直径方向にほぼ磁場強度796 kA/mの平行磁場が印加されている)に充填し、成形圧力0.4 ton/cm²で磁場中圧縮成形した。得られた径2極異方性を有するリング状成形体(成形体密度2.87g/cm³)を大気中、1493 Kの温度で1時間焼成した。得られた焼結体を加工して、図10に示す外径19 mm×内径6 mm(配向方向Mにおける寸法)×軸方向長さ30 mmの径2極異方性フェライト焼結リング磁石20を得た。リング磁石20の内径面21は未加工状態であり、配向により楕円状になっている。くぼみ22は、ロータのシャフト等の構成部材(図示省略)とリング磁石20とを接着するとき、接着剤溜まりになる部位である。

40

【0095】

リング磁石20の異方性付与方向の磁気特性をB-Hトレーサーにより室温(293K)で測定した結果、Br=460mT、HcJ=354 kA/m及びHk/HcJ=87%という高い値が得られた。リング磁石20から縦3 mm×横3 mm×厚さ3 mmのサンプルを切出し、VSMにより233K~413KにおけるHcJの温度係数()を測定した結果、 $\alpha = 0.114\% / K$ という非常に小さな値が得られた。図12に α の値を 印で示す。温度係数()は、233K、253K、293K、333K、373K及び413KでVSMにより測定して得られたHcJ値から、測定温度とHcJの関係を最小二乗法により直線近似し、その傾きを室温(293K)におけるHcJ値で除して求めた。

【0096】

従来例1

<径2極異方性フェライト焼結リング磁石の室温の磁気特性 >

50

特許第3181559号のサンプルNo.2のトレース実験を行った。 $\text{Ca}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Ba}_y\text{Fe}_{2n-z}\text{Co}_z\text{O}_{19}$ ($x = 0.500$ 、 $y = 0$ 、 $z = 0.43$ 、 $n = 5.1$)の組成を有する配合物に、0.4質量%の SiO_2 を添加した混合物を作製し、1473 Kで3時間、大気中で仮焼した。この仮焼体を粗砕及び粗粉碎した後、粗粉に対して0.6質量%の SiO_2 及び1.0質量%の CaCO_3 を添加し、水を媒体としてボールミルで湿式微粉碎を行い、平均粒径 $0.9\ \mu\text{m}$ の微粉を分散したスラリーを得た(特許第3181559号のサンプルNo.2の微粉碎平均粒径が不明なので、実施例1の微粉碎粉の平均粒径 $0.9\ \mu\text{m}$ に合わせた。)。

【0097】

このスラリーを、以降は実施例1と同様に、磁場中成形して径2極異方性を有するリング状成形体(成形体密度 $2.71\text{g}/\text{cm}^3$)を得た。この成形体を焼成及び加工し、実施例1と同一形状の径2極異方性フェライト焼結リング磁石を得た。このリング磁石の異方性付与方向の室温(293K)での磁気特性は、 $B_r = 430\text{mT}$ 、 $H_cJ = 320\ \text{kA}/\text{m}$ 及び $H_k/H_cJ : 50\%$ 未満という低い値であった。

10

【0098】

実施例1及び従来例1で得られたリング磁石を、それぞれ界磁磁石として組込んだロータを使用しインナーロータ型モータを組立てた。この2種のモータのモータ効率を233Kで測定した結果、実施例1のリング磁石を使用したモータの場合、従来例1のリング磁石を使用したモータに比べて、モータ効率が約2%向上した。実施例1のリング磁石は従来例1のものよりも低温減磁量が小さいことがわかる。

【0099】

20

実施例1及び従来例1のリング磁石(焼結体)の分析値を表1及び表2に示す。

【0100】

【表1】

例番号	焼結体組成： $\text{Ca}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Ba}_y\text{Fe}_{2n-z}\text{Co}_z\text{O}_{19}$					
	モル比 n	Ca 1-x-y	La x	Ba y	Fe 2n-z	Co z
実施例1	4.958	0.499	0.453	0.048	9.630	0.286
従来例1	4.652	0.544	0.456	0.000	8.911	0.392

30

【0101】

【表 2】

元素	焼結体組成の分析値 (原子%)	
	実施例 1	従来例 1
Ca	4.440	5.085
La	4.121	4.367
Ba	0.425	0.000
Sr	0.008	0.000
Fe	87.084	84.804
Co	2.602	3.755
Si	0.546	1.354
B	0.142	0.000
Cr	0.018	0.017
Al	0.089	0.087
Mn	0.412	0.401
Ni	0.001	0.001
Mg	0.112	0.129

10

20

【 0 1 0 2 】

< 仮焼体の組織 >

実施例1の仮焼体 ($x=0.475$ 、 $y=0.050$ 、 $z=0.30$ 、 $n=5.2$) の破面のSEM写真を図1に示す。六角板状の一次粒子 (M型結晶粒) が多数存在しており、M型結晶粒の成長率が高いことがわかる。このSEM写真から、c面の最大径は3~9 μm 程度であり、厚みは1.3~4.3 μm 程度であり、アスペクト比 (前記最大径 / 前記厚み) は1.5~4.2程度であることがわかる。

30

【 0 1 0 3 】

従来例1の仮焼体 ($x=0.500$ 、 $y=0$ 、 $z=0.43$ 、 $n=5.1$) の破面のSEM写真を図2に示す。一次粒子は不定形状であり、六角板状のものは見られない。

【 0 1 0 4 】

図1及び図2の比較から、Baを所定量添加した実施例1の仮焼体は、一次粒子が六角板状でかつ厚みのある形状を有することがわかる。また実施例1の仮焼体はアスペクト比が5

40

以下のものを60%程度含んでいた。

【 0 1 0 5 】

< 微粉碎粉の組織 >

実施例1の仮焼体 ($x=0.475$ 、 $y=0.050$ 、 $z=0.30$ 、 $n=5.2$) の微粉碎スラリーを乾燥して得られた微粉 (平均粒径0.9 μm) のSEM写真を図3に示す。六角板状の粒子が多く観察されるのがわかる。最大径0.4 μm 未満の超微粒子及び最大径1.2 μm 超の粗大粒子は少なく、最大径0.4~1.2 μm の粒子が多く観察される。

【 0 1 0 6 】

従来例1の仮焼体 ($x=0.500$ 、 $y=0$ 、 $z=0.43$ 、 $n=5.1$) の微粉碎スラリーを乾燥して得られた微粉 (平均粒径0.9 μm) のSEM写真を図4に示す。粒子は不定形状であり、最大径0.

50

2 μm以下の超微粒子と最大径1.5 μm以上の粗大粒子が多く観察される。

【0107】

図3及び図4から、実施例1及び従来例1の成形体密度の差は、両者の粉体特性の差によることが明らかである。

【0108】

<焼結体の組織>

図5は、実施例1の焼結体の破面(a面)を示すSEM写真である。六角板状粒子(M型結晶粒)のアスペクト比は1.5~3.5程度であり、各粒子は厚みがあり、アスペクト比が3以下のものを60%程度含み、c軸方向の平均結晶粒径は1.1 μmであった。

【0109】

図6は、従来例1の焼結体の破面を示すSEM写真である。アスペクト比が3~6程度の粒子が多く観察される。

【0110】

実施例1のフェライト焼結磁石は、特定量のBaを含有し、図1、図3及び図5に示すように、ほぼ健全な(成長した)六角板状のM型フェライト結晶粒を有している。これに対し従来例1は、図2、図4及び図6に示すように、実施例1に比べてM型フェライト結晶粒の成長率が低く六角板状を呈しないM型フェライト結晶粒が多い。このようなマイクロ組織の差異に起因して、実施例1と従来例1のフェライト焼結磁石の磁気特性に差が生じているものと考えられる。

【0111】

実施例2

<アークセグメント異方性フェライト焼結磁石の室温の磁気特性、及びHcJの温度係数()>

実施例1と同じCaCO₃粉末、La(OH)₃粉末、BaCO₃粉末、 γ -Fe₂O₃粉末及びCo₃O₄粉末を、Ca_aLa_bBa_cFe_{2n-z}Co₂O₁₉(y=0.025, z=0.3, n=5.3)の組成になるように配合した。この配合物100質量部に対し、0.1質量部のH₃BO₃粉末を添加して湿式混合し、乾燥後、1473 Kで1時間、大気中で仮焼した。

【0112】

得られた仮焼体はほぼ図1と同様の形態を呈していた。この仮焼体を粗砕後、振動ミルで乾式粗粉碎し、得られた粗粉45質量%及び水55質量%をボールミルに投入し、粗粉100質量部に対し0.35質量部のSiO₂粉末及び0.5質量部のCaCO₃粉末を焼結助剤として添加して湿式微粉碎を行い、平均粒径0.8 μm(F.S.S.S.による)のフェライト微粒子を含むスラリーを得た。

【0113】

微粉碎後のスラリーを印加磁場強度796 kA/mのラジアル配向磁場中、成形圧力0.4 ton/cm²で圧縮成形し、ラジアル配向したアークセグメント状成形体(成形体密度2.81g/cm³)を得た。得られた成形体を大気中、1473K、1493K及び1508Kの温度でそれぞれ1時間焼成した後、外径26.5 mm×内径21 mm×軸方向長さ45 mm×アーク角度(中心角)150°に加工して、ラジアル異方性を有する、アークセグメントフェライト焼結磁石を得た。

【0114】

このアークセグメントフェライト磁石の磁気特性を実施例1と同様にしてB-Hトレーサーにより室温(293K)で測定した結果を表3に示す。また得られたアークセグメント磁石について、実施例1と同様にして、233K~413KにおけるHcJの温度係数()を測定した結果を図12に示す。図13は、実施例2の1493K焼成品について、各温度で測定して得られたHcJ値から、測定温度とHcJの関係を最小二乗法により直線近似して示したグラフである。この直線の傾きを室温(293K)におけるHcJ値で除して を求めた。また、このアークセグメント磁石の4 Is及びH_Aを測定したところ、4 Is=496 mT及びH_A=2101 kA/mという従来のM型フェライト焼結磁石では実現できなかった高い値が得られた。

【0115】

比較例1

10

20

30

40

50

< アークセグメント異方性フェライト焼結磁石の室温の磁気特性、及びHcJの温度係数 () >

$\text{Ca}_{0.5-y}\text{La}_{0.5}\text{Ba}_y\text{Fe}_{2n-z}\text{Co}_z\text{O}_{19}$ ($y=0$, $z=0.3$, $n=5.3$) の組成になるように配合した以外は実施例2と同様にして仮焼体を作製した。得られた仮焼体は図2とほぼ同様に不定形状であった。この仮焼体を粗粉碎後、湿式微粉碎を行って平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ (F.S.S.S.による) のフェライト微粒子を含むスラリーを得た。

【0116】

微粉碎後のスラリーを印加磁場強度 796 kA/m のラジアル配向磁場中、成形圧力 0.4 ton/cm^2 で圧縮成形し、ラジアル配向したアークセグメント状成形体 (成形体密度 2.69g/cm^3) を得た。この成形体を大気中、 1423 K 、 1443 K 及び 1463 K の温度で1時間焼成した後、外

10

径 26.5 mm ×内径 21 mm ×軸方向長さ 45 mm ×アーク角度 (中心角) 150° に加工し、ラジアル異方性を有する、アークセグメントフェライト焼結磁石を得た。

【0117】

このアークセグメントフェライト磁石の磁気特性をB-Hトレーサーにより室温 (293K) で測定した結果を表3に示す。また、 $233\sim 413\text{ K}$ における固有保磁力HcJの温度係数 () を測定した結果を図12に示す。

【0118】

【表3】

例番号	焼成温度 (K)	Br (mT)	HcJ (kA/m)
実施例 2	1473	462.7	339.4
	1493	465.0	320.7
	1508	465.5	264.2
比較例 1	1423	453.4	356.8
	1443	460.4	286.0
	1463	463.3	260.6

20

30

【0119】

図12において、同一のHcJ値で比較したとき、実施例1及び2のフェライト焼結磁石は、比較例1のフェライト焼結磁石に比べて、HcJの温度係数が小さいことがわかる。本発明の回転機に用いるフェライト焼結磁石は、特定量のBaを含有することにより、 293 K における固有保磁力 (HcJ_{293}) (kA/m) と、 $233\sim 413\text{ K}$ における固有保磁力HcJの温度係数 () ($\%/K$) が、式： $0 < \dots - 0.0009 \times \text{HcJ}_{293} + 0.445$ 、及び式： $\text{HcJ}_{293} > 264$ を満たすので、回転機に組込んだ場合、同一サイズの従来 of フェライト焼結磁石と比べて、高い有効磁束量が得られ、かつ低温減磁量を小さく抑制することができる。

40

【0120】

実施例2及び比較例1で得られたアークセグメント磁石をそれぞれ、図11に示す、電機子1及び界磁磁石2からなるモータ10の固定子側 (界磁磁石2) に組み込みモータ10を組立てた。この2種のモータ10のモータ効率を 243K で測定した結果、実施例2のアークセグメント磁石を組込んだモータ10は、比較例1のアークセグメント磁石を組込んだモータ10に比べて、モータ効率が約1%向上していた。このことから、実施例2のアークセグメント磁石は比較例1のものよりも低温減磁に対する抵抗力が大きいことがわかった。

【0121】

実施例3

< 成形体の不良品のリサイクル >

50

実施例1で得られた仮焼体の微粉碎スラリー [平均粒径0.9 μm (F.S.S.S)] に実施例1で発生した成形体の不良品 (M型フェライト構造のもの) を表4に示す比率で配合し、軽度に湿式微粉碎して得られた平均粒径0.8 μm (F.S.S.S.)の成形用スラリーを用いた以外は実施例1と同様にして径2極異方性フェライト焼結リング磁石を作製し、室温の磁気特性及び

を測定した。室温の磁気特性は表4に示すようにいずれも実施例1と同等であった。また

【0122】

例番号	成形用原料(質量部)		Br (mT)	HcJ (kA/m)
	成形体の 不良品	仮焼体		
実施例 3	5	95	461	354
	10	90	461	354
	50	50	460	355
	90	10	460	354
	95	5	459	354
	100	0	458	354
実施例 1	0	100	460	354

10

20

【0123】

実施例4

< 組成の異なる複数の成形体の不良品のリサイクル >

実施例1で発生した成形体の不良品 (M型フェライト構造のもの) 及び実施例2で発生した成形体の不良品 (M型フェライト構造のもの) を、表5の比率で配合後、軽度に湿式微粉碎して得られた平均粒径0.8 μm (F.S.S.S.)のフェライト微粒子を分散したスラリーを用いた以外は実施例1と同様にして、径2極異方性フェライト焼結リング磁石を作製し、室温の磁気特性及び を測定した。その結果、表5に示すように高い室温の磁気特性が得られた。また実施例1とほぼ同等の低い が得られた。

30

【0124】

本実施例では、異なるフェライト組成を有する2種の成形体の不良品を使用した。使用するフェライト組成の種類は2種に限定されず、3種以上の成形体の不良品を使用した場合にも高性能の異方性フェライト焼結磁石を製造することができる。

【0125】

【表 5】

例番号	成形用原料(質量部)		Br (mT)	HcJ (kA/m)
	成形体の不良品 (実施例 1)	成形体の不良品 (実施例 2)		
実施例 4	0	100	461	354
	5	95	461	354
	50	50	460	355
	95	5	459	354
実施例 3	100	0	458	354

10

【 0 1 2 6 】

実施例5

< 焼結体の不良品、加工屑材のリサイクル >

実施例1において発生した焼結体の不良品の粗粉(M型フェライト構造のもの)、及び実施例2の焼結体の研磨粉を実施例2と同じ条件で再度仮焼して得られたリサイクル仮焼体の粗粉(M型フェライト構造のもの)を、表6の比率で配合した。これらの粗粉を用いて実施例1と同様に湿式微粉碎し、粉碎時間を調整して、平均粒径 $0.75\mu\text{m}$ (F.S.S.S.)のフェライト微粒子を分散した成形用スラリーを得た。この成形用スラリーを用いた以外は実施例1と同様にして径2極異方性フェライト焼結リング磁石を作製し、室温の磁気特性及びを測定した。表6に示すように、高い室温の磁気特性が得られた。また実施例2よりも低い、良好な が得られた。

20

【 0 1 2 7 】

【表 6】

例番号	成形用原料(質量部)		Br (mT)	HcJ (kA/m)
	焼結体の不良品 (実施例 1)	リサイクル仮焼体		
実施例 5	0	100	458	348
	50	50	455	340
	100	0	454	330
実施例 1	—	—	460	354

30

【 0 1 2 8 】

実施例5では異なる組成の焼結体の不良品及び加工屑材を使用した。リサイクル材の組み合わせはこれらに限定されない。例えば、成形体の不良品、焼結体の不良品及び加工屑材のうちから選択される少なくとも1種のフェライト組成物からなる粉末を仮焼粉に配合したもの(但し、いずれもM型フェライト構造を有するものが好ましい。)を成形用原料としてもよい。これらのリサイクル材を使用した場合にも、 $4\text{ Is } 485\text{ mT}$ 、さらには $4\text{ Is } 490\text{ mT}$ 、及び $H_A 1830\text{ kA/m}$ 、さらには $H_A 1989\text{ kA/m}$ の磁気特性を有する高性能の異方性フェライト焼結磁石が得られる。

40

【 0 1 2 9 】

実施例6

実施例1と同じ CaCO_3 粉末、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 粉末、 BaCO_3 粉末、 $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粉末及び Co_3O_4 粉末を使

50

用し、 $\text{Ca}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Ba}_y\text{Fe}_{2n-z}\text{Co}_z\text{O}_{19}$ ($x = 0.475$ 、 $y = 0.050$ 、 $z = 0.300$ 、 $n = 5.3$) の組成になるように配合した。配合物を湿式混合後、乾燥し、1473 Kで1時間、大気中で仮焼した。得られた仮焼体はほぼ図1と同様の形態を呈していた。この仮焼体を粗砕後、乾式粗粉碎し、平均粒径 $4\ \mu\text{m}$ (F.S.S.S.) の粗粉を得た。45質量%の粗粉及び55質量%の水をボールミルに投入して湿式微粉碎を行い、平均粒径が $0.77\ \mu\text{m}$ (F.S.S.S.) のフェライト微粒子を含むスラリーを得た。湿式微粉碎時に、粗粉100質量部に対し0.4質量部の SiO_2 粉末及び0.5質量部の CaCO_3 粉末を添加した。得られた成形用スラリーにより、磁場中成形工程以降は実施例2と同様にしてラジアル異方性を有する、アークセグメントフェライト焼結磁石を作製した。なお、焼成条件は大気中、1493Kで1時間加熱であった。このアークセグメント磁石の室温(293K)の磁気特性は $B_r = 468\text{mT}$ 、 $H_cJ = 332\text{kA/m}$ であり、は比較例1より低い良好な値であった。このアークセグメント磁石を組み込んだモータ10の効率は、比較例1のアークセグメント磁石を組み込んだモータ10に比べて高いことが分かった。

10

【0130】

実施例7

CaCO_3 粉末(純度98.8%、不純物として MgO を含む。)、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 粉末(純度99.9%)、 BaCO_3 粉末(純度98.1%、不純物として SrCO_3 を1.45%含む。)、 Fe_2O_3 粉末(工業用)及び Co_3O_4 粉末(純度99%)を $\text{Ca}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Ba}_y\text{Fe}_{2n-z}\text{Co}_z\text{O}_{19}$ ($x = 0.475$ 、 $y = 0.050$ 、 $z = 0.30$ 、 $n = 5.3$) の組成になるように配合し湿式混合した。この混合物を乾燥後、大気中、1473 Kで1時間、仮焼した。得られた仮焼体はM型フェライト構造を有していた。図7にこの仮焼体の破面のSEM写真を示す。仮焼体の一次粒子は板状を呈していることが分かる。

20

【0131】

得られた仮焼体を粗砕後、振動ミルで乾式粗粉碎し、平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ (F.S.S.S.) の粗粉を得た。この粗粉100質量部に対し、粉碎助剤としてトリエタノールアミン0.06質量部及びエタノール0.1質量部を添加し、ボールミルにより乾式微粉碎して平均粒径 $1.05\ \mu\text{m}$ (F.S.S.S.による) のフェライト微粉末を得た。微粉碎後の粉末はほぼ不定形状粒子になっていた。この微粉末に対し、大気中、1153Kで3時間保持する熱処理を施した。熱処理後の微粉末を、水中に浸漬して熱処理による凝集を解消後、乾燥して平均粒径 $1.1\ \mu\text{m}$ (F.S.S.S.) のボンド磁石用フェライト粉末(M型フェライト構造のもの)を得た。

【0132】

このボンド磁石用フェライト粉末をヘンシェルミキサーに投入し、フェライト粉末100質量部に対し0.25質量部のアミノシラン(KBM-603、信越化学工業(株)製)を攪拌しながら添加し表面処理を行った。表面処理後のフェライト粉末89質量部と、12ナイロン(P-3014U、宇部興産(株)製)10.7質量部と、ステアリン酸アミド(AP-1、日本化成(株)製)0.3質量部とをミキサーで混合後、二軸混練押出装置により加熱混練してペレット状のコンパウンドを作製した。

30

【0133】

このコンパウンドを射出成形機に投入し、射出温度558 K、射出圧力98 MPa、ラジアル配向磁場強度318 kA/mの条件で射出成形を行い、外径20 mm×内径12 mm×厚さ10 mmの回転機のロータ用ラジアル異方性ボンド磁石を作製した。

【0134】

40

比較例2

実施例7で用いた CaCO_3 粉末、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 粉末、 Fe_2O_3 粉末及び Co_3O_4 粉末を $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{2n-z}\text{Co}_z\text{O}_{19}$ ($x = 0.475$ 、 $z = 0.30$ 、 $n = 5.3$) の組成になるように配合し、配合物100質量部に対し0.1質量部の H_3BO_3 粉末を添加して湿式混合した以外は実施例1と同様にして仮焼体を作製した。図8に得られた仮焼体の破面のSEM写真を示す。この仮焼体の一次粒子は不定形状を呈していることが分かる。

【0135】

この仮焼体を用いて、実施例1と同様にしてラジアル異方性を有するリング状ボンド磁石を作製した。

【0136】

50

実施例7及び比較例2のリング状ボンド磁石の磁気特性が飽和する条件で対称8極着磁を施し、20 で表面磁束密度を測定した。その結果、得られた各磁極の、表面磁束密度の最大値の平均値は、実施例7の方が4.8%高いことが分かった。

【0137】

実施例8

実施例7で用いたCaCO₃粉末、La(OH)₃粉末、BaCO₃粉末、 γ -Fe₂O₃粉末及びCo₃O₄粉末をCa_{a₁-x-y}La_xBa_yFe_{2n-z}Co₂O₁₉ (x = 0.475、y = 0.050、z = 0.30、n = 5.3) の組成になるように配合し、配合物100質量部に対し0.1質量部のH₃BO₃粉末を添加して湿式混合後、乾燥し乾燥物を得た。この乾燥物100質量部に対し、融剤としてNaBO₂・4H₂Oを2質量部及びKClを2質量部添加して乾式混合後、大気中、1473 Kで2時間、仮焼した。この仮焼体はM型フェライト構造を有していた。

【0138】

得られた仮焼体破面と実施例7の仮焼体破面とを比較した結果、実施例8の仮焼体は、一次粒子であるM型結晶粒の六角板状の形態が明瞭になっているのがわかった。

【0139】

この仮焼体を粗砕後、篩分して得た粗粉100質量部に対し、トリエタノールアミン0.08質量部及びエタノール0.15質量部を添加してボールミルにより軽度の乾式微粉碎を行った。乾式微粉碎後の微粉末を水中に浸漬して融剤を除去後、乾燥した。乾燥後の微粉末の平均粒径は1.25 μm (F.S.S.S.)であった。得られた微粉末を大気中1123 Kで2時間熱処理した。熱処理後の微粉末を水中に浸漬後、乾燥して、平均粒径1.3 μm (F.S.S.S.)、アスペクト比(最大径/厚み)が1.7のM型フェライト構造を有するボンド磁石用フェライト粉末を得た。SEM観察の結果、前記フェライト粉末は、角部が丸みを帯びた板状粒子を主体に構成されているのがわかった。

【0140】

このフェライト粉末92.0質量部と、6.8質量部のEEA樹脂(日本ユニカー(株)製、商品名:NUC6940)、0.9質量部の分散剤(アデカアーガス(株)製、商品名:DH-37)及び0.3質量部の滑剤(日本化成(株)製、商品名:スリパックスE)をミキサーで混合し、得られた混合物をニーダーにより混練してコンパウンドを作製した。

【0141】

このコンパウンドを図16に示す成形装置により押出成形し、外径16.7 mm×内径7 mm×軸方向長さ306 mmの非対称5極の極異方性円筒状ボンド磁石11を得た。ここで、配向用金型70として、図17に示すラジアル配向用の磁場発生部材74に替えて、非対称5極の極異方性配向用の磁場発生部材(図示省略)を配置したものを使用した。現像磁極S1の配向磁場強度は358 kA/mであった。

【0142】

押出成形後、図9(a)に示すように、切断して得られた円筒状成形体11の中央中空部に軸81(外径7 mm)を固着し、スリーブ82(アルミニウム合金製)に組み込んで、図9(b)に示す非対称5極の極異方性を有する、円筒状成形体11を配したマグネットロール80を組立てた。

【0143】

図14に円筒状成形体11の長手方向中央の外周面における表面磁束密度(B₀)を測定した結果を示す。S1磁極のB₀は、180mTという従来のフェライトボンド磁石では実現不可能な高い値であった。この高い磁気特性は、本発明のフェライト粉末の持つ良好な充填性、磁場配向性及び高い磁気特性ポテンシャルが反映されたものといえる。通常現像剤(図示省略)の搬送磁極として使用される他の磁極(N1、S2、S3、N2)でも、後述の図15(従来例2)との比較から明らかのように、高いB₀が得られている。従って、他の磁極におけるB₀の波形を着磁により調整する場合、B₀の許容範囲を広くできる。

【0144】

比較例3

10

20

30

40

50

実施例7で用いたCaCO₃粉末、La(OH)₃粉末、 γ -Fe₂O₃粉末及びCo₃O₄粉末をCa_{1-x}La_xFe_{2n}_{1-z}Co₂O₁₉ (x = 0.475、z = 0.30、n = 5.3)の組成になるように配合した。配合物100質量部に対し、0.1質量部のH₃BO₃粉末を添加して湿式混合後、乾燥した。この乾燥物100質量部に対し、融剤として2質量部のNaBO₂・4H₂O及び2質量部のKClを乾式混合した後、実施例8と同様にして仮焼を行った。この仮焼体の一次粒子は不定形状を呈しており、ボンド磁石用には不適であることがわかった。

【0145】

従来例2

実施例8で作製したフェライト粉末に替えて、市販されているボンド磁石用のSrフェライト粉末(平均粒径1.3 μm(F.S.S.S.)、アスペクト比1.6)を用いた以外は、実施例8と同様にしてEEA樹脂をバインダーとするコンパウンドを作製し、押出成形により中空円筒状成形体を成形した。図15にこの成形体のB₀を測定した結果を示す。S1極(現像磁極)のB₀ = 169 mTであり、実施例8(図14)のS1極のB₀ = 180 mTに比べて6.1%低いことがわかる。

10

【0146】

比較例4

実施例8で作製したフェライト粉末に替えて、比較例2で作製したフェライト粉末を用いた以外は、実施例8と同様にしてEEA樹脂をバインダーとするコンパウンドの混練を試みた。しかし、比較例2のボンド磁石用フェライト粉末は不定形状であり、比表面積が大きいことから、各フェライト粒子をEEAバインダーで十分に被覆することができず、混練物がコンパウンドにならなかった。

20

【0147】

実施例9

実施例8で作製したコンパウンドを射出成形機に投入し、温度483 K、圧力120 MPa及び配向磁場強度796 kA/mで射出成形を行い、縦20 mm×横20 mm×厚さ10 mmの異方性ボンド磁石を作製した。このボンド磁石の磁気特性をB-Hトレーサーにより293Kで測定した結果、Br = 308 mT及びHcJ = 241 kA/mであり、従来の実用化された異方性フェライトボンド磁石において実現できなかった著しく高いBrを有することが分かった。

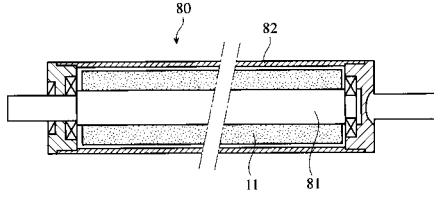
【0148】

従来例3

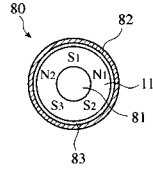
従来例2で作製したコンパウンドを成形原料とした以外は、実施例9と同様にして異方性ボンド磁石を成形した。このボンド磁石の磁気特性は、Br = 290 mT、HcJ = 215 kA/mであり、実施例9に比べて低い磁気特性であった。

30

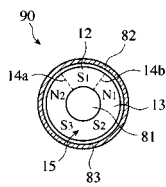
【図9(a)】



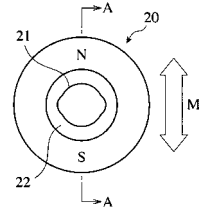
【図9(b)】



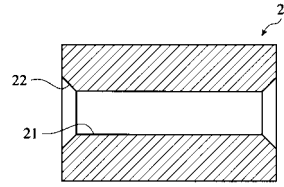
【図9(c)】



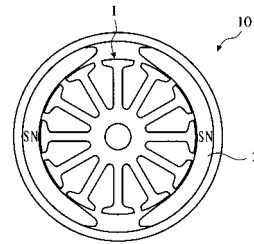
【図10(a)】



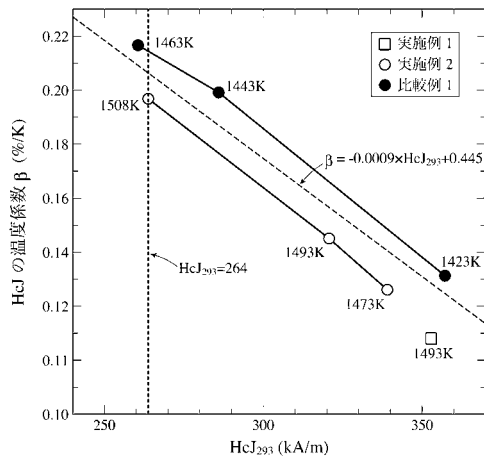
【図10(b)】



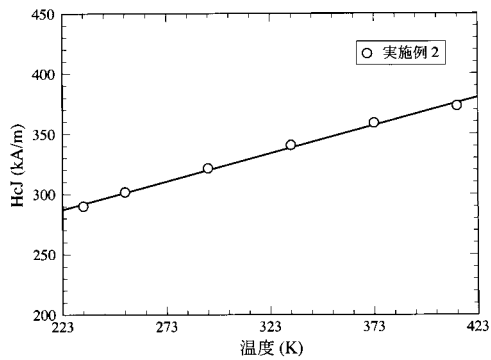
【図11】



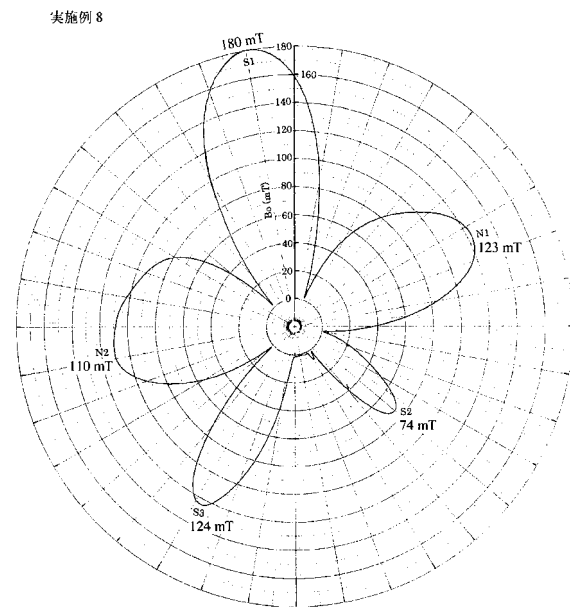
【図12】



【図13】

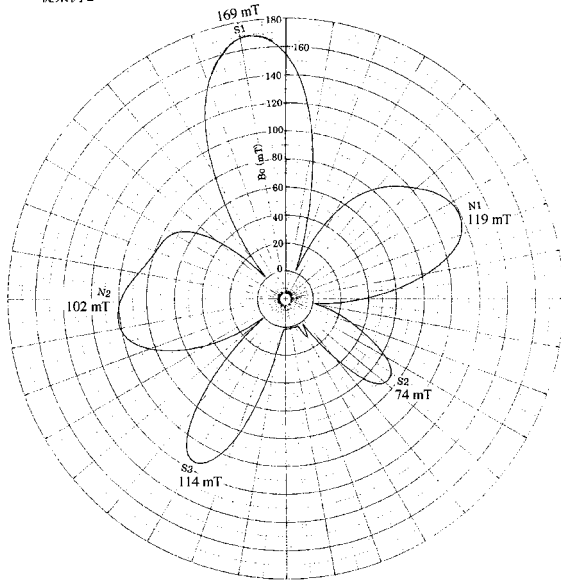


【図14】

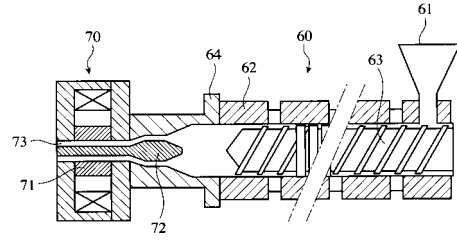


【 図 15 】

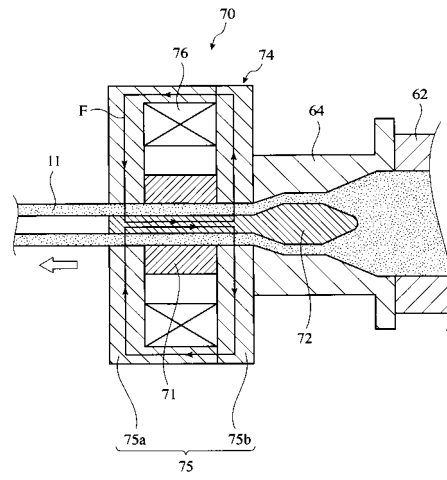
従来例 2



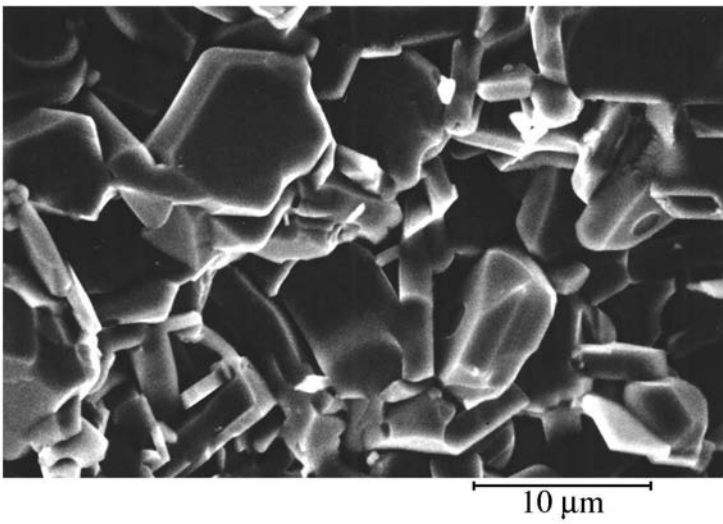
【 図 16 】



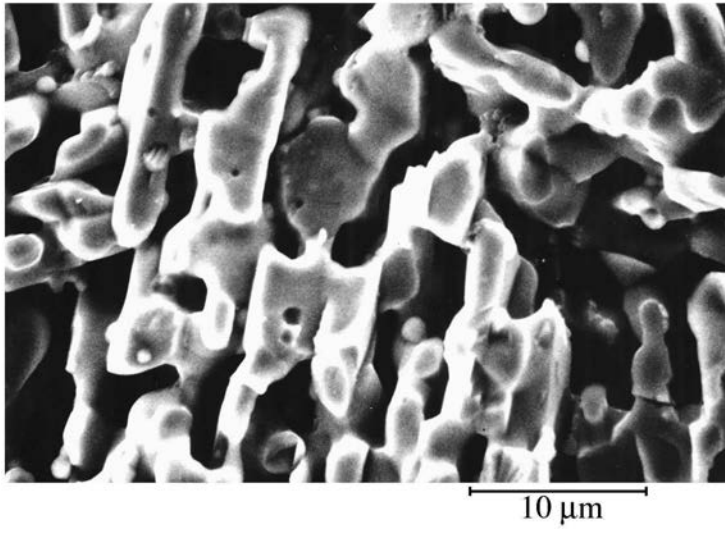
【 図 17 】



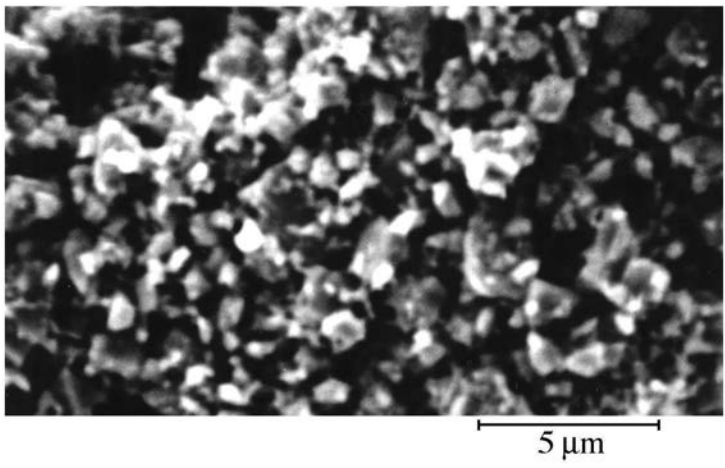
【 図 1 】



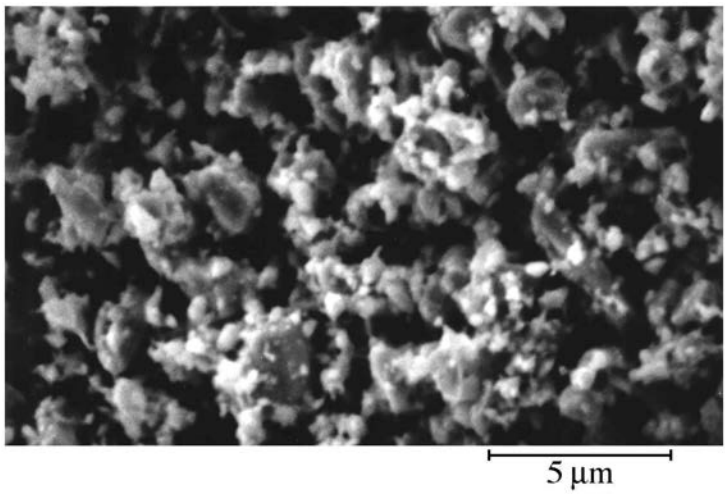
【 図 2 】



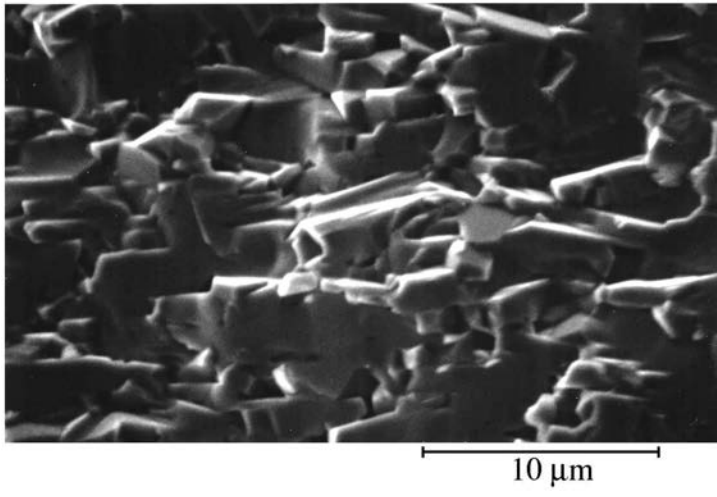
【 図 3 】



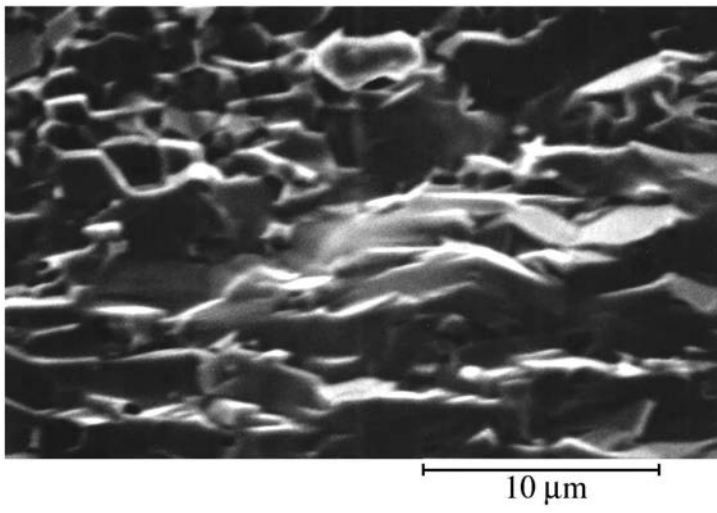
【 図 4 】



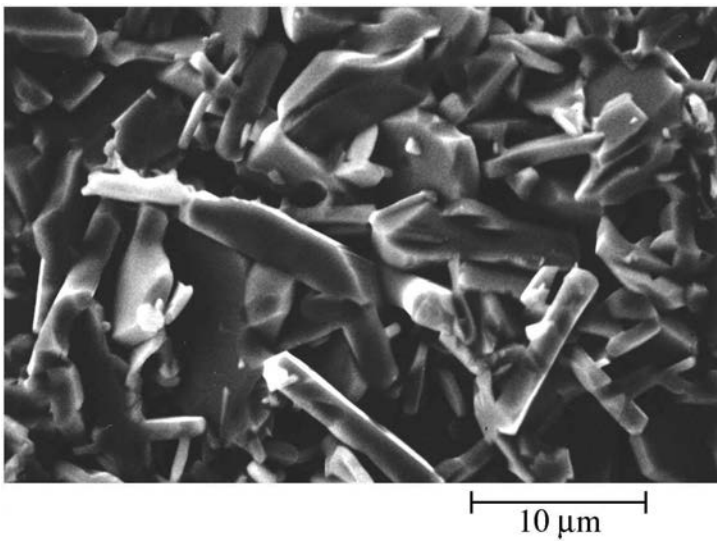
【 図 5 】



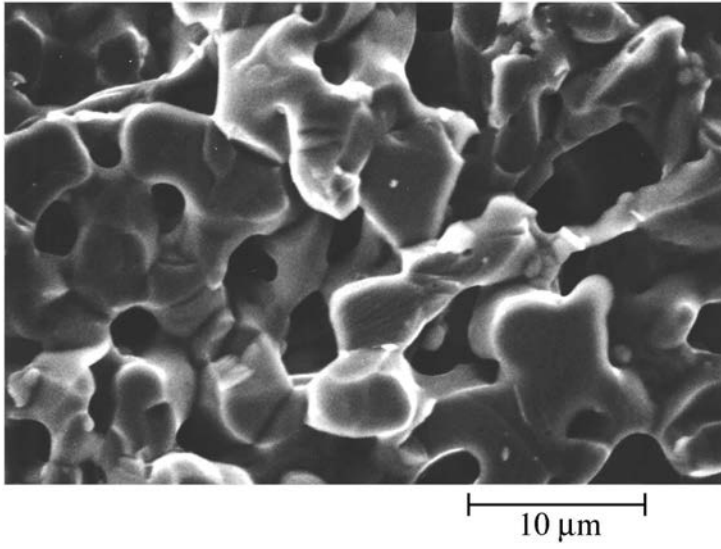
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(72)発明者 餅 直樹

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 株式会社NEOMAX内

(72)発明者 後藤 隆治

群馬県多野郡吉井町多比良2977番地 NEOMAX機工株式会社内

審査官 小池 秀介

(56)参考文献 特開2008-137879(JP,A)

特開2002-353021(JP,A)

特開平11-097225(JP,A)

特開2000-223307(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/26-35/40

35/622

H01F 1/00- 1/117

1/40

41/00-41/04

41/08-41/10