

明細書

フェライト磁石およびその製造方法

5 技術分野

本発明は、マグネトプランバイト型六方晶フェライト磁石と、その製造方法とに関する。

背景技術

- 10 酸化物永久磁石材料としては、マグネトプランバイト型（M型）の六方晶系のSrフェライトまたはBaフェライトが主に用いられており、これらは焼結磁石やボンディッド磁石として利用されている。

- 磁石特性のうち特に重要なものは、残留磁束密度（ B_r ）および固有保磁力（ H_{cJ} ）である。 B_r は、磁石の密度およびその配向度と、その結晶構造で決ま
15 る飽和磁化（ $4\pi I_s$ ）とで決定され、

$$B_r = 4\pi I_s \times \text{配向度} \times \text{密度}$$

- で表わされる。M型のSrフェライトやBaフェライトの $4\pi I_s$ は約4.65 kGである。密度と配向度とは、最も高い値が得られる焼結磁石の場合でもそれぞれ98%程度が限界である。したがって、これらの磁石の B_r は4.46 kG程度
20 が限界であり、4.5 kG以上の高い B_r を得ることは、従来、実質的に不可能であった。

- これに対し本発明者らは、例えば特開平11-154604号公報において、従来のM型フェライト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磁石を提案している。このフェライト磁石は、Sr、B
25 a、CaおよびPbから選択される少なくとも1種の元素であって、Srを必ず

含むものをAとし、希土類元素（Yを含む）およびBiから選択される少なくとも1種の元素であってLaを必ず含むものをRとし、CoであるかCoおよびZnを元素Mとしたとき、A、R、FeおよびMそれぞれの金属元素の総計の構成比率が、全金属元素量に対し、

- 5 A : 1 ~ 13 原子%、
 R : 0.05 ~ 10 原子%、
 Fe : 80 ~ 95 原子%、
 M : 0.1 ~ 5 原子%

である六方晶マグネトプランバイト型フェライトの主相を有するものである。

- 10 また、特開平10-149910号公報には、

$(\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x)\text{O} \cdot n [(\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y)_2\text{O}_3]$ （ここでRはLa、NdおよびPrの少なくとも1種、MはMn、Co、NiおよびZnの少なくとも1種）からなる基本組成を有するフェライト磁石において、

- $0.05 \leq x \leq 0.5$ 、
 15 $\{x / (2.2n)\} \leq y \leq \{x / (1.8n)\}$ 、
 $5.70 \leq n < 6.00$

- とする提案がなされている。同公報に記載された発明は、飽和磁化を向上させるために、反平行方向に向いた磁気モーメントに対応するFeイオンを、Feイオンよりも小さな磁気モーメントを有するか非磁性である別種の元素（上記M）で
 20 置換すると共に、異相の発生を抑えるために、Srサイトを別種の元素（上記R）で置換して電荷補償を行うものである。

発明の開示

- 本発明者らは、上記各公報に示されるフェライト磁石を製造する際の最適条件
 25 を検討する過程において、FeサイトをCo、Zn等により置換し、Srサイトを

を希土類元素により置換した場合に、磁気特性が焼成条件により大きく影響を受けることを見いだした。すなわち、Co、Zn等および希土類元素を含有しないフェライト磁石では、問題となるほど磁気特性が変動しない程度の焼成条件変動であっても、Co、Zn等および希土類元素を含有するフェライト磁石では、磁
5 気特性が著しく変動してしまうことがわかった。具体的には、図5に示すように、焼成雰囲気中の酸素分圧が変動すると、特に空気中よりも酸素分圧が低くなると、保磁力が著しく低下することがわかった。また、焼成温度が変動しても、保磁力が大きく変動してしまうことがわかった。

フェライト磁石を製造する際には、その焼成工程において、バインダや分散剤
10 等の分解・燃焼に伴う酸素の吸収、構成元素の価数の変化や構造の変化に伴う酸素の吸収・放出等により、焼成雰囲気中の酸素分圧が絶えず変動している。その変動の幅は、被焼成体の組成および焼成炉への投入量、添加物の種類および添加量など、各種条件に応じて大きく異なるため、酸素分圧が常に一定となるように制御することは難しい。焼成温度についても、被焼成体の熱源からの距離、被焼
15 成体の炉床からの高さ、また、被焼成体の積載状況によって変化する炉内の気流など、種々の要因によって変動する。そのため、温度遷移パターンが常に一定となるように制御することは困難である。したがって、焼成時の酸素分圧変動および温度変動により特性が影響されやすい組成のフェライト磁石では、本来の高保磁力を安定して実現することが難しい。

20 特に、量産時の生産性向上に有効である連続炉では、バッチ炉に比べ酸素分圧および温度遷移パターンの変動がより大きくなる。例えば、バッチ炉における温度遷移パターンは昇温、安定および降温の各過程が明瞭であるが、連続炉では安定部分が実質的になく、昇温過程から降温過程へ直接移行する場合もある。また、焼成に要するコストが低い炉、例えばガス燃焼炉など燃料の燃焼を利用して加熱
25 する方式の炉では、燃料の燃焼の際に酸素を消費するため、炉中の酸素分圧が激

しく変動する。したがって、連続炉および燃焼炉ならびに燃焼炉タイプの連続炉を利用する場合には、特に、焼成時の酸素分圧変動および温度変動に影響されにくいフェライト磁石が求められる。

本発明は、このような事情からなされたものであり、高い残留磁束密度と高い保磁力とを有するフェライト磁石を製造する際に、焼成条件の変動による磁気特性の変動を抑制することを目的とする。

このような目的は、下記(1)～(8)の本発明により達成される。

(1) Sr、Ba、CaおよびPbから選択される少なくとも1種の元素を含むものをAとし、希土類元素(Yを含む)およびBiから選択される少なくとも1種の元素をRとし、Co、Mn、Al、Cr、NiおよびZnから選択される少なくとも1種の元素をMとしたとき、金属元素としてA、R、Fe、MおよびSiを含有し、これら金属元素を酸化物に換算して各金属酸化物の含有量を求めたとき、SiO₂の含有量が1.3～2.0モル%であり、かつ、

$$\text{原子比} \{A+R-(Fe+M)/12\}/Si$$

が1.1～1.9であり、

六方晶フェライトを主相として有するフェライト磁石。

(2) 全金属元素量に対し、A、R、FeおよびMそれぞれの総計の比率が、

A: 1～13原子%、

R: 0.05～10原子%、

20 Fe: 80～95原子%、

M: 0.1～5原子%

である上記(1)のフェライト磁石。

(3) 少なくとも2つの異なるキュリー温度を有し、これらのキュリー温度が400℃～480℃の範囲に存在し、かつこれらのキュリー温度が互いに5℃

25 以上離れている上記(1)または(2)のフェライト磁石。

(4) 上記(1)～(3)のいずれかのフェライト磁石を製造する方法であって、

原料粉末の成形体を焼成して焼結磁石を得る焼成工程を有し、この焼成工程において、雰囲気中の酸素分圧が変動するフェライト磁石の製造方法。

5 (5) 焼成工程の少なくとも一部において、雰囲気中の酸素分圧が0.15気圧以下となる上記(4)のフェライト磁石の製造方法。

(6) 上記(1)～(3)のいずれかのフェライト磁石を製造する方法であって、

原料粉末の成形体を焼成して焼結磁石を得る焼成工程を有し、この焼成工程に
10 おいて、焼成温度が変動するフェライト磁石の製造方法。

(7) それぞれ六方晶フェライトを主相とする仮焼材または粒子に、磁石構成元素の少なくとも1種を含む化合物の少なくとも1種を添加し、その後、成形し、焼結する上記(4)～(6)のいずれかのフェライト磁石の製造方法。

(8) 前記磁石構成元素の一部は、前記元素Rおよび前記元素Mから選択される1種または2種以上の元素である上記(7)のフェライト磁石の製造方法。
15

作用および効果

本発明では、高い残留磁束密度と高い保磁力とを得るために、磁石に前記元素Rおよび前記元素Mを添加する。本発明者らは、図5に実験結果を示すように、
20 元素Rおよび元素Mを添加したフェライト磁石では、これらを含めない従来のフェライト磁石に比べ、焼成条件(雰囲気中の酸素分圧および焼成温度)の変動による磁気特性変動が著しく大きくなることを発見した。そして、この磁気特性変動を抑制するためには、Si量および原子比 $\{A+R-(Fe+M)/12\}/Si$ を最適化することが極めて有効であることを見いだした。

25 なお、前述したように、元素Rおよび元素Mを含有するフェライト磁石は知ら

れている。しかし、元素Rおよび元素Mを添加した場合に、焼成条件変動による磁気特性変動が著しく大きくなることは知られていない。そして、この磁気特性変動を抑制するために、 $S i$ 量および原子比 $\{A+R-(Fe+M)/12\}/Si$ を本発明で限定する範囲内となるように制御することも知られていない。

- 5 また、本発明者らは、まず、少なくとも元素Aを含有する六方晶フェライトを主相とする仮焼材を製造し、この仮焼材に、磁石構成元素の少なくとも1種、特に元素Rおよび元素Mから選択される元素の少なくとも1種を添加し、次いで、焼結して磁石を得る方法（本明細書では後添加法という）を用いる場合に、焼結時の焼成条件変動の影響が特に大きくなることを見いだした。そして、本発明に
- 10 における $S i$ 量および原子比 $\{A+R-(Fe+M)/12\}/Si$ の制御が、この場合に特に有効であることを見いだした。このように後添加法により製造されたフェライト磁石は、通常、2以上のキュリー温度をもつものとなる。元素MとしてCoを含有し、かつ、2以上のキュリー温度を有する磁石は、同組成でキュリー温度が1つだけの場合に比べ、磁気特性が向上する。

- 15 なお、後添加法については、本出願の基礎出願（特願平11-193348号）の出願後に公開された特開平11-195516号公報（平成11年7月21日公開）に記載されている。ただし同公報には、後添加法を用いた場合に、焼成条件変動による磁気特性変動がさらに大きくなることは記載されておらず、 $S i$ 量および原子比 $\{A+R-(Fe+M)/12\}/Si$ を本発明で限定する範
- 20 囲内となるように制御することも記載されていない。

図面の簡単な説明

図1は、焼成雰囲気中の酸素分圧と焼結磁石の磁気特性との関係を示すグラフである。

- 25 図2は、焼成温度と焼結磁石の磁気特性との関係を示すグラフである。

図3は、原子比 $\{A+R-(Fe+M)/12\}/Si$ と焼結磁石の磁気特性との関係を示すグラフである。

図4は、CaO含有量と焼結磁石の磁気特性との関係を示すグラフである。

図5は、焼成雰囲気中の酸素濃度と焼結磁石の保磁力HcJとの関係を示すグラフである。

図6は、2つのキュリー温度の求め方を説明するための参考グラフである。

発明を実施するための最良の形態

焼結磁石

- 10 本発明のフェライト磁石は、六方晶マグネトプランバイト型(M型)フェライトを主相として有し、金属元素としてA、R、Fe、MおよびSiを含有する。
- 元素Aは、Sr、Ba、Ca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(Yを含む)およびBiから選択される少なくとも1種の元素である。元素Mは、Co、Mn、Al、Cr、NiおよびZnから選
- 15 択される少なくとも1種の元素である。本発明の磁石において、含有される金属元素をそれぞれ一般的な酸化物に換算して各金属酸化物の含有量を求めたとき、 SiO_2 の含有量が1.3~2.0モル%、好ましくは1.4~1.9モル%であり、かつ、

$$\text{原子比 } \{A+R-(Fe+M)/12\}/Si$$

- 20 が1.1~1.9、好ましくは1.2~1.7である。

本発明ではこのように、一定以上のSiを含有させると共に、A+Rを $(Fe+M)/12$ に対し過剰とし、かつ、この過剰の度合いをSi量に対応させる。これにより、酸素分圧や温度の変動が生じた場合の磁気特性の変動率が小さくなり、特に、低酸素分圧下での保磁力減少を著しく抑制することができる。これに

25 対し、 SiO_2 の含有量が少なすぎると、焼成時に酸素分圧の変動および/また

は焼成温度の変動が生じたときに磁気特性が大きく変動してしまう。一方、 SiO_2 の含有量が多すぎると、磁石中に占めるガラス質等の非磁性成分の比率が高くなり、磁気特性、特に残留磁束密度が低くなってしまう。 $\{A+R-(Fe+M)/12\}/Si$ が小さすぎても大きすぎても、焼成時に酸素分圧の変動および/または焼成温度の変動が生じたときに磁気特性が大きく変動してしまう。

なお、磁石中に含有される金属元素をその一般的な酸化物に換算して含有量を求める際には、酸化鉄、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化カルシウム、希土類元素(RE)酸化物、酸化ビスマス、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化アルミニウム、酸化クロムおよび酸化ケイ素を、それぞれ Fe_2O_3 、 SrO 、 BaO 、 CaO 、 RE_2O_3 (ただし、Prは Pr_6O_{11} 、Ceは CeO_2 、Tbは Tb_4O_7)、 Bi_2O_3 、 CoO 、 MnO 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 および SiO_2 に換算する。

本発明の磁石中において原子比 R/M は、好ましくは0.7~1.5である。 M が2価の場合、後述するように価数平衡の点では $M=R$ とすることが好ましいが、 M に対して R を過剰とすることにより、本発明の効果が増強される。

本発明の効果は、本発明の磁石が少なくとも2つの異なるキュリー温度を有し、これらのキュリー温度が 400°C ~ 480°C の範囲に存在し、かつこれらの差の絶対値が 5°C 以上である場合に、特に有効である。このように複数のキュリー温度をもつ構造とすることで、角形性 H_k/H_cJ が著しく改善されると共に、高価なCoやRの含有量を少なくすることが可能になる。

キュリー温度(T_c)は、磁性材料が強磁性から常磁性に変化するときの温度である。 T_c を測定するにはいくつかの方法があるが、特に複数の T_c をもつ磁性材料の場合は、ヒータなどで測定サンプルの温度を変化させながら、磁化-温度曲線を描くことにより T_c を求める。ここで、磁化の測定には、振動式磁力計(VSM)が多く用いられる。これは、測定サンプルの周囲にヒータ等を設置する空間を確保しやすいためである。

測定サンプルは粉末でも焼結体でもよいが、粉末の場合は耐熱性の接着剤のようなもので固定する必要がある。測定の際にサンプル全体を均一に昇温できるように、磁化の測定精度が確保できる範囲でサンプルをなるべく小さくすることが好ましく、また、昇温速度を比較的遅くすることが好ましい。

- 5 サンプルは異方性でも等方性でもよいが、異方性サンプルの場合は磁化容易軸方向である c 軸方向に着磁後、 c 軸方向に測定することが好ましい。等方性サンプルの場合は、着磁方向と同一方向の磁化を測定する。サンプルの着磁は、1 T 以上の十分に大きな磁場を印加して行う。通常は常温で着磁した後、温度を上げながらサンプルの磁化を測定していくが、このとき磁場は全く印加しないか、印加しても 0.1 T 以下の弱い磁場下で測定することが好ましい。これは、大きな磁場を印加しながら測定すると、キュリー温度以上で常磁性成分も検出してしまい、キュリー温度が不明確になりやすいためである。
- 10

- 2つのキュリー温度が現れる例を、図6に示す。図6は、温度 T を横軸とし、磁化 σ を縦軸とする $\sigma-T$ 曲線のキュリー温度近傍を示したグラフである。磁化の急激な減少が始まる温度付近において、 $\sigma-T$ 曲線は上に凸である。ここから温度を上昇させていくと、磁化 σ は以下のように変化する。まず、温度上昇に伴って、急激に磁化が減少する。次いで、 $\sigma-T$ 曲線は下に凸へと変わり、磁化の減少が緩やかとなる。次いで、 $\sigma-T$ 曲線は再び上に凸へと変わり、急激に磁化が減少する。次いで、 $\sigma-T$ 曲線は再び下に凸へと変わって磁化の減少が緩やかになりながら、最終的に磁化がゼロとなる。この $\sigma-T$ 曲線において、変曲点、すなわち上に凸から下に凸へと変化する点または下に凸から上に凸へと変化する点、における3本の接線を、低温側から I、II、III とする。接線 I と接線 II との交点が低温側のキュリー温度 T_{c1} であり、接線 III と横軸との交点が高温側のキュリー温度 T_{c2} である。キュリー温度が3以上存在する場合も、この方法
- 15
- 20
- 25 に準じて、 $\sigma-T$ 曲線から各キュリー温度を求めることができる。

複数のキュリー温度が存在する場合、互いの差の絶対値は5℃以上、好ましくは10℃以上である。これらのキュリー温度は400～480℃の範囲に存在し、好ましくは400～470℃、より好ましくは430～460℃の範囲に存在することが望ましい。なお、純粋なM型S_rフェライトのキュリー温度は465℃

5 程度である。

ここで、最も低温側のキュリー温度における磁化(σ_1)の、25℃における磁化(σ_{RT})に対する比率(σ_1/σ_{RT})は、好ましくは0.5%～30%、より好ましくは1%～20%、さらに好ましくは2%～10%である。 σ_1/σ_{RT} が0.5%未満の場合、より高温側のキュリー温度を検出することが困難となる。

10 複数のキュリー温度は、フェライト結晶の組織構造が、磁氣的に異なるM型フェライトの多相構造となるために発現すると考えられる。ただし、キュリー温度が複数存在する場合でも、通常のX線回折法ではM相からなる単相構造が検出される。前記した後添加法を用いた場合、通常、複数のキュリー温度が存在するが、この場合、キュリー温度の数は2となることがほとんどである。

15 本発明の磁石中において、全金属元素量に対するA、R、FeおよびMそれぞれの総計の比率は、好ましくは

A : 1～13原子%、

R : 0.05～10原子%、

Fe : 80～95原子%、

20 M : 0.1～5原子%

であり、より好ましくは

A : 3～11原子%、

R : 0.2～6原子%、

Fe : 83～94原子%、

25 M : 0.3～4原子%

であり、さらに好ましくは

A : 3 ~ 9 原子%、

R : 0.5 ~ 4 原子%、

Fe : 86 ~ 93 原子%、

5 M : 0.5 ~ 3 原子%

である。元素Aの含有量が少なすぎると、M型フェライトが生成しないか、 α - Fe_2O_3 等の非磁性相が多くなる。元素Aの含有量が多すぎると、M型フェライトが生成しないか、 SrFeO_{3-x} 等の非磁性相が多くなる。A中のSrの比率は、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、飽和磁化向上と保磁力の著しい向上とを共に得ることができなくなる。元素Rの含有量が少なすぎると、元素Mの固溶量が少なくなってしまうので、磁気特性向上効果が不十分となる。元素Rの含有量が多すぎると、オルソフェライト等の非磁性の異相が多くなる。元素Mの含有量が少なすぎても多すぎても、磁気特性向上効果が不十分となる。

本発明の磁石中において、A、R、FeおよびMの原子比は、

$$\text{式I} \quad \text{A}_{1-x}\text{R}_x (\text{Fe}_{12-y}\text{M}_y)_z\text{O}_{19}$$

で表すことができる。上記式Iにおいて、x、yおよびzは、前記 $\{A+R-(\text{Fe}+M)/12\}/\text{Si}$ が前記限定範囲内となり、また、前記R/Mが前記

20 好ましい範囲内となるように決定すればよいが、

$$0.04 \leq x \leq 0.9、$$

$$0.04 \leq y \leq 1.0、特に 0.04 \leq y \leq 0.5、$$

$$0.8 \leq x/y \leq 5、$$

$$0.7 \leq z < 1$$

25 を外れないことが好ましい。

上記式 I において、 x が小さすぎると、すなわち元素 R の量が少なすぎると、六方晶フェライトに対する元素 M の固溶量を多くできなくなってきた、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が生成して飽和磁化が低くなってくる。 y が小さすぎると飽和磁化向上効果および/または異方性磁場向上効果が不十分となってくる。 y が大きすぎると六方晶フェライト中に元素 M が置換固溶できなくなってくる。また、元素 M が置換固溶できる範囲であっても、異方性定数 (K_1) や異方性磁場 (H_A) の劣化が大きくなってくる。 z が小さすぎると S_r および元素 R を含む非磁性相が増えるため、飽和磁化が低くなってくる。 z が大きすぎると α - Fe_2O_3 相または元素 M を含む非磁性スピネルフェライト相が増えるため、飽和磁化が低くなってくる。

上記式 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、前述したように R を過剰にすることが好ましい。なお、 x/y が 1 超の領域で許容範囲が大きい理由は、 y が小さくても $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ の還元によって価数の平衡がとれるためである。

組成を表わす上記式 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 も価数に変化する可能性があり、これ

らにより金属元素に対する酸素の比率は変化する。本明細書では、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。

磁石組成は、蛍光X線定量分析などにより測定することができる。また、上記

- 5 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。

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Ca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。A中においてSr+Ca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。

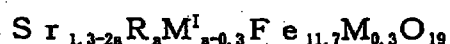
- 10 元素Rとしては、好ましくはランタノイドの少なくとも1種、より好ましくは軽希土類の少なくとも1種、さらに好ましくはLa、NdおよびPrの少なくとも1種を用い、特にLaを必ず用いることが好ましい。R中においてLaの占める割合は、好ましくは40原子%以上、より好ましくは70原子%以上であり、飽和磁化向上のためにはRとしてLaだけを用いることが最も好ましい。これは、
15 六方晶M型フェライトに対する固溶限界量を比較すると、Laが最も多いためである。したがって、R中のLaの割合が低すぎるとRの固溶量を多くすることができず、その結果、元素Mの固溶量も多くすることができなくなり、磁気特性向上効果が小さくなってしまう。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。

- 20 元素Mとしては、少なくともCoおよびZnの1種以上、特にCoを必ず用いることが好ましい。M中においてCoの占める割合は、好ましくは10原子%以上、より好ましくは20原子%以上である。M中におけるCoの割合が低すぎると、保磁力向上が不十分となる。

- 25 磁石には、 B_2O_3 が含まれていてもよい。 B_2O_3 を含むことにより仮焼温度および焼結温度を低くすることができるので、生産上有利である。 B_2O_3 の含有量

は、磁石粉末全体の0.5重量%以下であることが好ましい。B₂O₃含有量が多すぎると、飽和磁化が低くなってしまふ。

磁石粉末中には、Na、KおよびRbの少なくとも1種が含まれていてもよい。これらをそれぞれNa₂O、K₂OおよびRb₂Oに換算したとき、これらの含有量の合計は、磁石粉末全体の3重量%以下であることが好ましい。これらの含有量が多すぎると、飽和磁化が低くなってしまふ。これらの元素をM^Iで表わしたとき、フェライト中においてM^Iは例えば



の形で含有される。なお、この場合、 $0.3 < a \leq 0.5$ であることが好ましい。
aが大きすぎると、飽和磁化が低くなってしまふ他、焼成時に元素M^Iが多量に蒸発してしまうという問題が生じる。

また、これらのほか、例えばGa、In、Li、Mg、Cu、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5重量%以下、酸化インジウム3重量%以下、酸化リチウム1重量%以下、酸化マグネシウム3重量%以下、酸化銅3重量%以下、酸化チタン3重量%以下、酸化ジルコニウム3重量%以下、酸化ゲルマニウム3重量%以下、酸化スズ3重量%以下、酸化バナジウム3重量%以下、酸化ニオブ3重量%以下、酸化タンタル3重量%以下、酸化アンチモン3重量%以下、酸化砒素3重量%以下、酸化タングステン3重量%以下、酸化モリブデン3重量%以下であることが好ましい。

製造方法

次に、磁石の製造方法を説明する。

本発明の製造方法は、原料粉末の成形体を焼成して焼結磁石を得る焼成工程を有する。

原料粉末の製造方法は特に限定されず、例えば、いわゆる仮焼によって固相反応により製造してもよく、共沈法や水熱合成法などにより製造してもよい。以降では、主として仮焼工程を設ける場合について説明する。

まず、出発原料を混合した後、仮焼し、仮焼体を得る。この仮焼体を解砕ない
5 し粉碎して粉末化し、上記原料粉末を得る。そして、この原料粉末を成形した後、焼成する。

上記組成をもつ本発明の磁石は、上記焼成工程において、雰囲気中の酸素分圧が変動した場合および／または焼成温度（安定温度）が変動した場合でも、それに伴う磁気特性の変動、特に保磁力の変動が小さい。焼成雰囲気中の酸素分圧が
10 0.15気圧以下である場合、特に0.10気圧以下である場合に、本発明は著しく高い効果を発揮する。したがって、本発明は、炉中の酸素分圧が低くなるガス連続炉を用いる場合に好適である。また、本発明では、安定温度が例えば60℃以内の範囲で変動したとしても、磁気特性の変動、特に保磁力の変動を小さく抑えることができる。

15 次に、本発明の磁石を製造する際の好ましい条件等について説明する。

出発原料には、酸化物粉末、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、硝酸塩等の粉末を用いる。出発原料の平均粒径は特に限定されないが、通常、0.1～2μm程度とすることが好ましい。特に酸化鉄は微細粉末を用いることが好ましく、具体的には一次粒子の平均粒径が好ましくは1μm
20 以下、より好ましくは0.5μm以下のものを用いる。また、元素Aを含む出発原料には、ストック時の安定性が良好であることから、水酸化物または炭酸塩を用いることが好ましい。

仮焼は、通常、空気中等の酸化性雰囲気中に行えばよい。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
25 時間、より好ましくは1秒間～3時間とすればよい。仮焼体は、実質的にマグネ

トランバイト型のフェライト構造をもち、その一次粒子の平均粒径は、好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 、最も好ましくは $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ である。平均粒径は走査型電子顕微鏡により測定することができる。

- 5 本発明では、Siを供給するための出発原料として SiO_2 を用いることが好ましい。 SiO_2 は、仮焼前に他の出発原料と混合してもよく、仮焼後に混合してもよく、 SiO_2 の添加を仮焼前と仮焼後とに振り分けてもよい。少なくとも焼成前に SiO_2 が添加されていれば、本発明の効果は実現する。ただし、本発明の効果をより向上させるためには、 SiO_2 の少なくとも一部、好ましくは全部を、仮焼後に添加することが好ましい。

また、 SiO_2 以外の出発原料化合物も、仮焼前に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仮焼後に添加する構成としてよい。

- SiO_2 以外の出発原料化合物を仮焼後に添加する方法、すなわち後添加法では、まず、少なくとも前記元素Aを含有する六方晶フェライトを主相とする仮焼材を製造する。次いで、この仮焼材を粉碎した後、または粉碎時に、後添加する化合物（後添加物）を仮焼材に添加し、その後、成形し、焼結する。前記した複数のキュリー温度をもつ磁石を得るためには、後添加物に、前記元素Rおよび前記元素Mから選択される1種または2種以上の元素、好ましくは元素Rおよび元素Mの両方が少なくとも含有されるように、後添加する化合物を選択する。

- 20 後添加物の量は、仮焼材の好ましくは $1\sim 100$ 体積%、より好ましくは $5\sim 70$ 体積%、さらに好ましくは $10\sim 50$ 体積%である。元素Rを含有する化合物としてはR酸化物を用いることができるが、R酸化物は水に対する溶解度が比較的大きいため、湿式成形の際に流出してしまうなどの問題がある。また、吸湿性もあるため、秤量誤差の原因になりやすい。そのため、R化合物としては炭酸塩または水酸化物が好ましい。そのほかの元素の後添加物は、酸化物、または焼
- 25

成により酸化物となる化合物、例えば炭酸塩や水酸化物として添加すればよい。

後添加物の添加時期は、仮焼後かつ焼結前であればよいが、好ましくは、次に説明する粉碎時に添加する。ただし本発明では、仮焼材ではなく、共沈法や水熱合成法などにより製造され、少なくとも前記元素Aを含有する六方晶フェライト

5 を主相とする粒子に後添加物を添加してもよい。

元素Rまたは元素Mについては、磁石中に含まれる全量の好ましくは30%以上、より好ましくは50%以上が、後添加物として添加されることが望ましい。

そのほかの元素については、後添加物として添加される量は特に限定されない。

なお、後添加物の平均粒径は、0.1~2 μm 程度であることが好ましい。

10 ここで、後添加物の添加量について、具体的に説明する。例えば、

$$\text{Sr} : \text{La} : \text{Fe} : \text{Co} = 0.8 : 0.2 : 11.8 : 0.2$$

である焼結磁石の製造を目的とする場合、原料配合時には

$$\text{Sr} : \text{Fe} = 0.8 : 9.6 (= 1 : 12)$$

の割合で混合して仮焼し、得られた仮焼材に、

15 $\text{La} : \text{Fe} : \text{Co} = 0.2 : 2.2 : 0.2$

である後添加物を添加して焼成することにより、上記した目的組成の焼結磁石が得られる。また、例えば、

$$\text{Sr} : \text{Fe} = 0.8 : 11.8 (= 1 : 14.75)$$

の割合で混合して仮焼し（このとき仮焼材はM型Srフェライトと $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

20 との2相状態となる）、得られた仮焼材に

$$\text{La} : \text{Co} = 0.2 : 0.2$$

である後添加物を添加して焼成することによっても、上記した目的組成の焼結磁石が得られる。

後添加法により製造された焼結磁石が複数のキュリー温度をもつ理由は明確で
25 はないが、次のように考えられる。焼結時には、M型フェライト相を有する仮焼

材粒子と後添加物との反応が生じるが、その過程でLa濃度およびCo濃度が高いM型フェライト部分と、これらの濃度が低いM型フェライト部分とが生じると考えられる。すなわち、後添加物中のLaやCoが、焼結時に仮焼材粒子の中心に向かって拡散していくとすると、焼結後の結晶粒中におけるLaやCoの濃度は、中心部よりも表層部で高くなりやすいと考えられる。キュリー温度はLaやCoの置換量、特にLaの置換量に依存するため、複数のキュリー温度の存在は、結晶粒中におけるLaやCoの濃度分布の存在を反映していると考えられる。

次に、成形およびその前工程である粉碎について説明する。

- 原料粉末の成形には、湿式成形法を利用することが好ましい。湿式成形では、
10 原料粉末と、分散媒としての水と、分散剤とを含む成形用スラリーを用いることが好ましい。なお、分散剤の効果をより高くするためには、湿式成形工程の前に湿式粉碎工程を設けることが好ましい。また、原料粉末として仮焼体粉末を用いる場合、仮焼体粉末は一般に顆粒から構成されるので、仮焼体粉末の粗粉碎ないし解砕のために、湿式粉碎工程の前に乾式粗粉碎工程を設けることが好ましい。
- 15 なお、共沈法や水熱合成法などにより原料粉末を製造した場合には、通常、乾式粗粉碎工程は設けず、湿式粉碎工程も必須ではないが、配向度をより高くするためには湿式粉碎工程を設けることが好ましい。以下では、仮焼体粒子を原料粉末として用い、乾式粗粉碎工程および湿式粉碎工程を設ける場合について説明する。

- 乾式粗粉碎工程では、通常、BET比表面積が2～10倍程度となるまで粉碎
20 する。粉碎後において、平均粒径は好ましくは0.1～1 μ m程度、BET比表面積は好ましくは4～10m²/g程度である。粉碎手段は特に限定されず、例えば乾式振動ミル、乾式アトライター（媒体攪拌型ミル）、乾式ボールミル等が使用できるが、特に乾式振動ミルを用いることが好ましい。粉碎時間は、粉碎手段に応じて適宜決定すればよい。なお、仮焼後に一部の出発原料を添加する場合には、
25 この乾式粗粉碎工程において添加することが好ましい。例えば、SiO₂と、焼

成により CaO となる CaCO_3 とは、それぞれの少なくとも一部をこの乾式粗粉砕工程において添加することが好ましい。

- 乾式粗粉砕には、仮焼体粒子に結晶歪を導入して保磁力 H_cB を小さくする効果もある。保磁力の低下により粒子の凝集が抑制され、分散性が向上する。また、
- 5 軟磁性化することにより、配向度も向上する。軟磁性化された粒子は、後の焼結工程において本来の硬磁性に戻る。

- 乾式粗粉砕の後、粉砕された粒子と水とを含む粉砕用スラリーを調製し、これを用いて湿式粉砕を行う。粉砕用スラリー中の原料粉末の含有量は、10～70重量%程度であることが好ましい。湿式粉砕に用いる粉砕手段は特に限定されないが、通常、ボールミル、アトライター、振動ミル等を用いることが好ましい。
- 10 粉砕時間は、粉砕手段に応じて適宜決定すればよい。

湿式粉砕後、粉砕用スラリーを濃縮して成形用スラリーを調製する。濃縮は、遠心分離などによって行えばよい。成形用スラリー中の原料粉末の含有量は、60～90重量%程度であることが好ましい。

- 15 湿式成形工程では、成形用スラリーを用いて磁場中成形を行う。成形圧力は0.1～0.5 t/cm^2 程度、印加磁場は5～15 kOe 程度とすればよい。

- 成形用のスラリーに非水系の分散媒を用いると高配向度が得られるが、環境への負荷を軽減するためには水系分散媒を用いることが好ましい。そして、水系分散媒を用いることによる配向度の低下を補うために、成形用スラリー中に分散剤
- 20 を存在させることが好ましい。この場合に用いる分散剤は、水酸基およびカルボキシル基を有する有機化合物であるか、その中和塩であるか、そのラクトンであるか、ヒドロキシメチルカルボニル基を有する有機化合物であるか、酸として解離し得るエノール型水酸基を有する有機化合物であるか、その中和塩であることが好ましい。

- 25 なお、非水系の分散媒を用いる場合には、例えば特開平6-53064号公報

に記載されているように、トルエンやキシレンのような有機溶媒に、例えばオレイン酸のような界面活性剤を添加して、分散媒とする。このような分散媒を用いることにより、分散しにくいサブミクロンサイズのフェライト粒子を用いた場合でも最高で98%程度の高い磁氣的配向度を得ることが可能である。

- 5 上記各有機化合物は、炭素数が3～20、好ましくは4～12であり、かつ、酸素原子と二重結合した炭素原子以外の炭素原子の50%以上に水酸基が結合しているものである。炭素数が2以下であると、配向度向上効果が不十分となる。また、炭素数が3以上であっても、酸素原子と二重結合した炭素原子以外の炭素原子への水酸基の結合比率が50%未満であれば、やはり効果が不十分となる。
- 10 なお、水酸基の結合比率は、上記有機化合物について限定されるものであり、分散剤そのものについて限定されるものではない。例えば、分散剤として、水酸基およびカルボキシル基を有する有機化合物（ヒドロキシカルボン酸）のラクトンを用いるとき、水酸基の結合比率の限定は、ラクトンではなくヒドロキシカルボン酸自体に適用される。
- 15 上記有機化合物の基本骨格は、鎖式であっても環式であってもよく、また、飽和であっても不飽和結合を含んでいてもよい。

- 分散剤としては、具体的にはヒドロキシカルボン酸またはその中和塩もしくはそのラクトンが好ましく、特に、グルコン酸（ $C=6$ ； $OH=5$ ； $COOH=1$ ）またはその中和塩もしくはそのラクトン、ラクトビオン酸（ $C=12$ ； $OH=8$ ； $COOH=1$ ）、酒石酸（ $C=4$ ； $OH=2$ ； $COOH=2$ ）またはこれらの中和塩、グルコヘプトン酸 γ -ラクトン（ $C=7$ ； $OH=5$ ）が好ましい。
- 20 そして、これらのうちでは、配向度向上効果が高く、しかも安価であることから、グルコン酸またはその中和塩もしくはそのラクトンが好ましい。

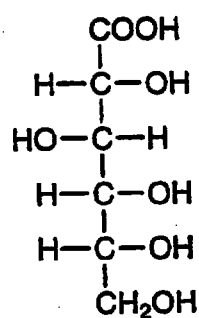
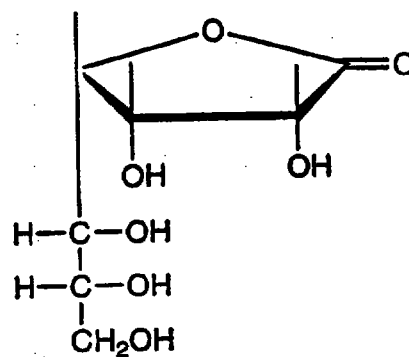
- ヒドロキシメチルカルボニル基を有する有機化合物としては、ソルボースが好
- 25 ましい。

酸として解離し得るエノール型水酸基を有する有機化合物としては、アスコルビン酸が好ましい。

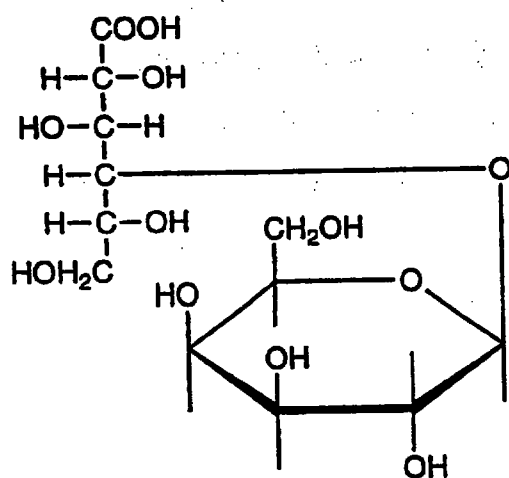
なお、本発明では、クエン酸またはその中和塩も分散剤として使用可能である。クエン酸は水酸基およびカルボキシル基を有するが、酸素原子と二重結合した炭素原子以外の炭素原子の50%以上に水酸基が結合しているという条件は満足しない。しかし、配向度向上効果は認められる。

上記した好ましい分散剤の一部について、構造を以下に示す。

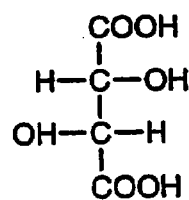
D-グルコン酸

 α -D-グルコヘプトン酸
 γ -ラクトン

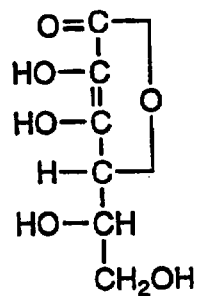
ラクトビオン酸



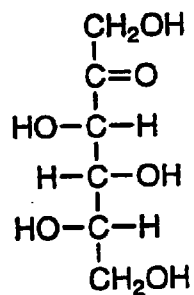
(R,R)-酒石酸



アスコルビン酸



L-(-)-ソルボース



- 磁場配向による配向度は、スラリーのpHの影響を受ける。具体的には、pHが低すぎると配向度は低下し、これにより焼結後の残留磁束密度が影響を受ける。分散剤として水溶液中で酸としての性質を示す化合物、例えばヒドロキシカルボン酸などを用いた場合には、スラリーのpHが低くなってしまう。したがって、
- 5 例えば、分散剤と共に塩基性化合物を添加するなどして、スラリーのpHを調整することが好ましい。上記塩基性化合物としては、アンモニアや水酸化ナトリウムが好ましい。アンモニアは、アンモニア水として添加すればよい。なお、ヒドロキシカルボン酸のナトリウム塩を用いることにより、pH低下を防ぐこともできる。
- 10 原料としてSiO₂およびCaCO₃を用いる場合、分散剤としてヒドロキシカルボン酸やそのラクトンを用いると、主として成形用スラリー調製の際にスラリーの上澄みと共にSiO₂およびCaCO₃が流出してしまい、HcJが低下するなど所望の性能が得られなくなる。また、上記塩基性化合物を添加するなどしてpHを高くしたときには、SiO₂およびCaCO₃の流出量がより多くなる。これ
- 15 に対し、ヒドロキシカルボン酸のカルシウム塩を分散剤として用いれば、SiO₂およびCaCO₃の流出が抑えられる。ただし、上記塩基性化合物を添加したり、分散剤としてナトリウム塩を用いたりした場合には、SiO₂およびCaCO₃を目標組成に対し過剰に添加すれば、磁石中のSiO₂量およびCaO量の不足を防ぐことができる。なお、アスコルビン酸を用いた場合には、SiO₂およびCaCO₃の流出はほとんど認められない。
- 20

上記理由により、スラリーのpHは、好ましくは7以上、より好ましくは8～11である。

- 分散剤として用いる中和塩の種類は特に限定されず、カルシウム塩やナトリウム塩等のいずれであってもよいが、上記理由から、好ましくはカルシウム塩を用
- 25 いる。分散剤にナトリウム塩を用いたり、アンモニア水を添加した場合には、副

成分の流出のほか、成形体や焼結体にクラックが発生しやすくなるという問題が生じる。

なお、分散剤は2種以上を併用してもよい。

分散剤の添加量は、原料粉末に対し好ましくは0.05～3.0重量%、より
5 好ましくは0.10～2.0重量%である。分散剤が少なすぎると配向度の向上が不十分となる。一方、分散剤が多すぎると、成形体や焼結体にクラックが発生しやすくなる。

なお、分散剤が水溶液中でイオン化し得るもの、例えば酸や金属塩などであるときには、分散剤の添加量はイオン換算値とする。すなわち、水素イオンや金属
10 イオンを除く有機成分に換算して添加量を求める。また、分散剤が水和物である場合には、結晶水を除外して添加量を求める。例えば、分散剤がグルコン酸カルシウム-水和物である場合の添加量は、グルコン酸イオンに換算して求める。

また、分散剤がラクトンからなるとき、あるいはラクトンを含むときには、ラク
15 トンがすべて開環してヒドロキシカルボン酸になるものとして、ヒドロキシカルボン酸イオン換算で添加量を求める。

分散剤の添加時期は特に限定されず、乾式粗粉碎時に添加してもよく、湿式粉
20 砕時の粉碎用スラリー調製の際に添加してもよく、一部を乾式粗粉碎の際に添加し、残部を湿式粉碎の際に添加してもよい。あるいは、湿式粉碎後に攪拌などによって添加してもよい。いずれの場合でも、成形用スラリー中に分散剤が存在することになるので、分散剤添加による効果は実現する。ただし、粉碎時に、特に
乾式粗粉碎時に添加するほうが、配向度向上効果は高くなる。乾式粗粉碎に用いる振動ミル等では、湿式粉碎に用いるボールミル等に比べて粒子に大きなエネルギーが与えられ、また、粒子の温度が上昇するため、化学反応が進行しやすい状態になると考えられる。したがって、乾式粗粉碎時に分散剤を添加すれば、粒子
25 表面への分散剤の吸着量がより多くなり、この結果、より高い配向度が得られる

- ものと考えられる。実際に、成形用スラリー中における分散剤の残留量（吸着量にほぼ等しいと考えられる）を測定すると、分散剤を乾式粗粉碎時に添加した場合のほうが、湿式粉碎時に添加した場合よりも添加量に対する残留量の比率が高くなる。なお、分散剤を複数回に分けて添加する場合には、合計添加量が前記した好ましい範囲となるように各回の添加量を設定すればよい。

- 湿式成形後、成形体を乾燥させ、次いで、大気中または窒素中において好ましくは100～500℃の温度で熱処理を加えることにより、添加した分散剤を十分に分解除去する。乾燥と上記熱処理とは連続して行えばよいが、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してしまうので、
- 10 室温から100℃程度まではゆっくりと昇温し、この温度範囲において十分に乾燥させることが好ましい。熱処理後、焼成することによりフェライト焼結磁石を得る。焼成時の安定温度は、好ましくは1150～1250℃、より好ましくは1160～1220℃であり、安定温度に保持する時間は、好ましくは0.5～3時間である。なお、前述したように、例えば連続炉などでは安定過程を設けな
- 15 いこともあるが、その場合でも本発明のフェライト磁石では十分な性能が得られる。

- 本発明の磁石の平均結晶粒径は、好ましくは2 μm 以下、より好ましくは1 μm 以下、さらに好ましくは0.5～1.0 μm であるが、本発明では平均結晶粒径が1 μm を超えていても、十分に高い保磁力が得られる。結晶粒径は走査型電子
- 20 顕微鏡によって測定することができる。なお、比抵抗は、通常、 $10^0 \Omega\text{m}$ 以上となる。

なお、前記成形体をクラッシャー等を用いて解砕し、ふるい等により平均粒径が100～700 μm 程度となるように分級して磁場配向顆粒を得、これを乾式磁場成形した後、焼結することにより磁石を得てもよい。

- 25 本発明のフェライト磁石では、元素Rおよび元素Mを含有することにより、高

- 保磁力かつ高飽和磁化が実現する。そのため、これらの元素を含有しない従来のフェライト磁石と同一形状であれば、発生する磁束密度を増やすことができるため、モータに適用した場合には高トルク化等を実現でき、スピーカーやヘッドホンに適用した場合には磁気回路の強化によりリニアリティのよい音質が得られるなど、応用製品の高性能化に寄与できる。また、従来のフェライト磁石と同じ機能でよいとすれば、磁石の大きさ（厚さ）を小さく（薄く）できるので、小型軽量化（薄型化）に寄与できる。また、従来は界磁用の磁石を巻線式の電磁石としていたようなモータにおいても、これをフェライト磁石で置き換えることが可能となり、軽量化、生産工程の短縮、低価格化に寄与できる。さらに、保磁力
- 5 (HcJ) の温度特性に優れているため、従来はフェライト磁石の低温減磁（永久減磁）の危険のあった低温環境でも使用可能となり、特に寒冷地、上空域などで使用される製品の信頼性を著しく高めることができる。そして、本発明では、焼成条件が不安定であっても、上述したような優れた特性をもつフェライト磁石を安定して量産できるので、例えばガス連続炉の使用が可能となるなど、低コスト
- 10 化に対する寄与が大きい。

本発明の磁石は所定の形状に加工され、下記に示すような幅広い用途に使用される。

- 例えば、フューエルポンプ用、パワーウインド用、ABS用、ファン用、ワイパ
用、パワーステアリング用、アクティブサスペンション用、スタータ用、ドアロ
ック用、電動ミラー用等の自動車用モータ；FDDスピンドル用、VTRキャプ
20 スタン用、VTR回転ヘッド用、VTRリール用、VTRローディング用、VT
R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
- 25 OA、AV機器用モータ；エアコンコンプレッサー用、冷蔵庫コンプレッサー用、

- 電動工具駆動用、扇風機用、電子レンジファン用、電子レンジプレート回転用、ミキサ駆動用、ドライヤーファン用、シェーバー駆動用、電動歯ブラシ用等の家電機器用モータ；ロボット軸、関節駆動用、ロボット主駆動用、工作機器テーブル駆動用、工作機器ベルト駆動用等のFA機器用モータ；その他、オートバイ用
- 5 発電器、スピーカ・ヘッドホン用マグネット、マグネトロン管、MRI用磁場発生装置、CD-ROM用クランプ、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、マグネットラッチ等に使用できる。

実施例

10 実施例 1

原料として SrCO_3 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 および CaCO_3 の各粉末を配合し、湿式アトライターによる混合および粉碎を2時間行った後、乾燥して整粒し、顆粒とした。

- この顆粒を、空气中において 1250°C で3時間仮焼して、仮焼材を得た。こ
- 15 の仮焼材の組成（蛍光X線分析による分析値）を表1-1に示す。

- 次いで、後添加物として、 SiO_2 、 CaCO_3 、炭酸ランタン $[\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ 、酸化コバルト（ Co_3O_4 と CoO との混合物）を仮焼材に添加し、さらにグルコン酸カルシウムを0.6重量%添加し、バッチの振動ロッドミルにより20分間乾式粉碎して、粗粉碎粉を得た。次いで、粗粉碎粉に Fe_2O_3
- 20 を加え、ボールミルにより40時間湿式粉碎を行った後、約78%の濃度となるまで脱水濃縮して成形用スラリーを得た。

次いで、成形用スラリーを脱水しながら圧縮成形し、直径30mm、高さ18mmの成形体を得た。なお、圧縮成形の際には、圧縮方向に約13kOeの磁場を印加した。また、成形圧力は 0.4t/cm^2 とした。

- 25 次いで、成形体を焼成して焼結磁石とし、上下面を加工した後、焼結磁石の磁

気特性および焼結体特性と、焼成雰囲気中の酸素分圧との関係を調べた。焼成は、酸素ガスと窒素ガスとの混合ガス雰囲気（1気圧）中で行い、両ガスの流量を制御することにより、焼成雰囲気中の酸素分圧を制御した。なお、焼成時の昇温速度および降温速度は5℃/分とし、焼成温度は1220℃とし、焼成温度に保持

5 する時間（安定時間）は1時間とした。

磁気特性を評価した焼結磁石の組成（蛍光X線による分析値）を、表1-2に示す。なお、表1-2に示す組成は、成形用スラリーを空気中において1000℃で1時間焼成して得た測定用サンプルでの値である。

表 1-1

	含有量 (モル%)									
	SrO	BaO	CaO	La ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CoO	MnO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SiO ₂
仮焼材	12.69	0.06	0.17	—	85.89	—	0.63	0.13	0.03	0.40

表 1-2

組成	含有量 (モル%)										{A+R-(Fe+M) /12} /Si
	SrO	BaO	CaO	La ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CoO	MnO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	
実施例 1-1	10.11	0.12	2.66	1.28	81.09	2.61	0.62	0.08	0.10	1.33	1.23
実施例 1-2	10.51	0.12	2.53	1.33	80.24	2.69	0.61	0.09	0.10	1.78	1.20
比較例 1-1	10.64	0.12	2.30	1.35	81.06	2.72	0.62	0.08	0.09	1.02*	1.91
比較例 1-2	11.21	0.11	1.47	1.42	81.05	2.88	0.60	0.09	0.10	1.07*	1.68
比較例 1-3	11.78	0.12	0.49	1.49	80.37	3.05	0.59	0.09	0.10	1.92	0.85*
比較例 1-4	10.52	0.12	3.02	1.33	80.12	2.72	0.61	0.09	0.09	1.38	1.93*

*: 限定範囲外

表1-2に示す組成の磁石について、図1に、焼成時の酸素分圧 p_{O_2} と磁気特性 {保磁力 (H_cJ)、残留磁束密度 (B_r) および角形比 (H_k/H_cJ)} との関係を示す。

図1に示されるように、本発明の実施例組成、すなわち原子比 { $A+R-(Fe+M)/12$ } / Si および SiO_2 含有量が前記限定範囲内にある組成では、
5 酸素分圧0.05気圧の雰囲気中で焼成した場合でも、空気中で焼成した場合と同等以上の磁気特性が得られており、酸素分圧0.01気圧の雰囲気下で焼成した場合でも磁気特性の低下はほとんど認められない。具体的には、酸素分圧が0.20気圧から0.01気圧に減少したとき、比較例組成、すなわち { $A+R-(Fe+M)/12$ } / Si および SiO_2 含有量のいずれか一方が前記限定範囲から外れる組成では、約4000e以上の低下が認められ、特に、酸素分圧0.20気圧のときに実施例組成を凌ぐ保磁力が得られている比較例組成では、酸素分圧の低下により約15000eもの保磁力減少が認められる。これに対し実施例組成では、保磁力減少が約1500e以下に収まっており、しかも、このとき残留
10 磁束密度の低下も認められない。この結果から、本発明の効果が明らかである。

実施例2

表2-1に示す組成の仮焼材を用いたほかは実施例1と同様にして、表2-2に示す組成(蛍光X線分析による分析値)をもつ焼結磁石を作製した。ただし、焼成に際しては、雰囲気中の酸素分圧を0.05気圧に固定し、焼成温度を様々なものとした。
20

表 2-1

	含有量 (モル%)									
	SrO	BaO	CaO	La ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CoO	MnO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SiO ₂
仮焼材	12.69	0.06	0.17	—	85.89	—	0.63	0.13	0.03	0.40

表 2-2

組成	含有量 (モル%)										{A+R-(Fe+M) /12} /Si
	SrO	BaO	CaO	La ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CoO	MnO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	
実施例 2	10.09	0.05	2.92	1.33	80.77	2.57	0.60	0.11	0.10	1.46	1.34
比較例 2-1	10.12	0.05	2.67	1.33	81.22	2.58	0.61	0.13	0.11	1.18*	1.40
比較例 2-2	10.09	0.05	2.60	1.33	81.06	2.59	0.60	0.13	0.09	1.46	1.09*

*:限定範囲外

表 2-2 に示す組成の磁石について、焼成温度と磁気特性との関係を図 2 に示す。

図 2 に示されるように、比較例組成では、焼成温度を変えたときの保磁力変動が大きいのに対し、実施例組成、すなわち原子比 $\{A+R-(Fe+M)/12\}/Si$ および SiO_2 含有量が前記限定範囲内にある組成では、比較例組成、すなわち $\{A+R-(Fe+M)/12\}/Si$ および SiO_2 含有量のいずれか一方が前記限定範囲から外れる組成に比べ、保磁力変動が小さい。

実施例 3

表 3-1 に示す組成の仮焼材を用いたほかは実施例 1 と同様にして、表 3-2 に示す組成（蛍光 X 線分析による分析値）をもつ焼結磁石を作製した。ただし、焼成に際しては、雰囲気中の酸素分圧を 0.05 気圧に固定し、また、焼成温度を 1220℃ に固定した。なお、

実施例 3 A-1、

実施例 3 A-2、

15 比較例 3 A

からなるグループ（以下、グループ A）、

実施例 3 B-1、

実施例 3 B-2、

比較例 3 B

20 からなるグループ（以下、グループ B）、および

実施例 3 C-1、

実施例 3 C-2、

比較例 3 C

からなるグループ（以下、グループ C）のそれぞれにおいて、Ca 以外の元素は
25 ほぼ同量とし、Ca 量を変更することにより A 量および $\{A+R-(Fe+M)$

／12)／Siを変更した。

表 3-1

	含有量 (モル%)									
	SrO	BaO	CaO	La ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CoO	MnO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SiO ₂
仮焼材	13.54	0.15	0.41	—	84.21	—	0.65	0.09	0.12	0.83

表 3-2

組成	含有量 (モル%)										{A+R-(Fe+M) /12} /Si
	SrO	BaO	CaO	La ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CoO	MnO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	
実施例 3A-1	9.99	0.12	3.25	1.26	80.35	2.56	0.61	0.08	0.12	1.66	1.32
実施例 3A-2	9.94	0.12	3.83	1.26	79.83	2.56	0.61	0.08	0.11	1.66	1.69
比較例 3A	9.89	0.11	4.40	1.26	79.36	2.56	0.60	0.08	0.10	1.64	2.07*
実施例 3B-1	11.10	0.11	1.71	1.40	80.17	2.87	0.59	0.09	0.10	1.86	1.10
実施例 3B-2	11.04	0.11	2.33	1.39	79.66	2.87	0.59	0.08	0.09	1.84	1.45
比較例 3B	11.16	0.11	1.06	1.41	80.73	2.88	0.60	0.09	0.11	1.85	0.74*
実施例 3C-1	10.58	0.12	2.07	1.35	80.94	2.73	0.62	0.09	0.10	1.40	1.19
実施例 3C-2	10.56	0.12	2.55	1.34	80.55	2.72	0.61	0.08	0.09	1.38	1.58
比較例 3C	10.52	0.12	3.02	1.33	80.12	2.72	0.61	0.09	0.09	1.38	1.93*

*: 限定範囲外

表3-2に示す組成の磁石について、原子比 $\{A+R-(Fe+M)/12\}/Si$ と磁気特性との関係を図3に、CaO含有量と磁気特性との関係を図4にそれぞれ示す。

- 図3において、上記A、BおよびCの各グループ内で磁気特性を比較すると、
- 5 上記原子比が本発明で限定する範囲内である場合に保磁力が著しく高くなることがわかる。すなわち、本発明により、低酸素分圧下において高保磁力が得られることがわかる。一方、図4の保磁力グラフに着目すると、比較例3CのCaO量が、グループAの実施例組成よりも少なく、グループB、Cの実施例組成よりも多いことがわかる。すなわち、比較例3CのCaO量は、他の実施例組成に比べて
- 10 て過多でもなく過少でもないことがわかる。

従来、Srフェライト磁石では、添加物であるCaO含有量が保磁力に大きな影響を与えると考えられてきたが、図3および図4から、低酸素分圧下においては、CaO含有量ではなく $\{A+R-(Fe+M)/12\}/Si$ に依存して保磁力が大きく変わることが明らかである。

- 15 なお、上記各実施例で作製したSrフェライトにおいてLaの一部をBiで置換したところ、Bi添加により仮焼温度を低くできることがわかった。すなわち、最良の特性が得られる仮焼温度が低温側に移動し、しかも、保磁力はほとんど劣化しなかった。また、Laの一部を他の希土類元素で置換した組成について焼結磁石を作製したところ、上記各実施例と同様な効果が認められた。

- 20 上記各実施例では、炭酸ランタンおよび酸化コバルトを後添加物として仮焼材に添加したが、これらを後添加せずに同量を出発原料に追加した場合でも、上記各実施例と同様な効果が認められた。ただし、後添加した場合に比べ、効果はやや低くなった。

- 上記各実施例で作製した焼結磁石について、以下の手順でキュリー温度を測定
- 25 した。まず、焼結磁石を、高さ方向がc軸方向となるように直径5mm、高さ6.

- 5 mmの円柱状に加工し、測定サンプルとした。次いで、25℃において、VSMによりサンプルのc軸方向に約20 kOeの磁場を印加することにより着磁した。次いで、VSMの磁場発生電流をゼロ（ただし、磁極の残留磁化により約500eの磁場が発生）とした状態で、サンプルのc軸方向における残留磁化とサンプル
- 5 温度とを同時に測定することにより、図6に示すような σ -T曲線を得た。サンプルの昇温は、サンプル周囲に配置したヒーターにより行った。昇温速度は約10℃/分とした。得られた σ -T曲線から、前述した方法によりキュリー温度を求めた。その結果、上記各実施例で作製した磁石は2つのキュリー温度をもち、低温側のキュリー温度は430～445℃の間にあり、高温側のキュリー温度は
- 10 450～460℃の間にあることがわかった。また、低温側のキュリー温度における磁化（ σ_1 ）の、25℃における磁化（ σ_{RT} ）に対する比率（ σ_1/σ_{RT} ）は、2～10%であった。なお、各サンプルをX線回折により解析したところ、いずれもM型フェライト単相であった。

参考例

- 15 下記表4に示す組成を有するフェライト焼結磁石を作製した。なお、LaおよびCoを含有するSrフェライト磁石は、前記した後添加法により作製した。焼成は、酸素ガスと窒素ガスとの混合ガス雰囲気（1気圧）中で行い、両ガスの流量を制御することにより、焼成雰囲気中の酸素濃度を制御した。焼成雰囲気中の酸素濃度を図5に示す。これらの焼結磁石について、保磁力（HcJ）を測定した。
- 20 結果を図5に示す。

表 4

	含有量 (モル%)									
	SrO	BaO	CaO	La ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CoO	MnO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SiO ₂
LaCo 含有 Sr フェライト	11.0	0.1	1.5	1.2	81.7	2.3	0.6	—	—	1.6
Sr フェライト	13.7	0.1	1.6	—	82.5	—	0.6	—	—	1.5

図5から、LaおよびCoを含有するSrフェライト磁石では、焼成雰囲気中の酸素濃度に依存して保磁力が著しく変化するのに対し、LaおよびCoのいずれも含有しない従来のSrフェライト磁石では、焼成雰囲気中の酸素濃度に対する保磁力の依存性が低いことがわかる。なお、図5に示すLaCo含有磁石は、
5 原子比 $\{A+R-(Fe+M)/12\}/Si$ が、本発明で限定する範囲を外れるものである。

図5に示される結果および上記各実施例の結果の両者から、Si量および原子比 $\{A+R-(Fe+M)/12\}/Si$ を制御することが、元素Rおよび元素Mを含有するフェライト磁石においてのみ特異的な効果を発揮することが明らか
10 である。

請求の範囲

1. Sr、Ba、CaおよびPbから選択される少なくとも1種の元素を含むものをAとし、希土類元素（Yを含む）およびBiから選択される少なくとも1種の元素をRとし、Co、Mn、Al、Cr、NiおよびZnから選択される少なくとも1種の元素をMとしたとき、金属元素としてA、R、Fe、MおよびSiを含有し、これら金属元素を酸化物に換算して各金属酸化物の含有量を求めたとき、SiO₂の含有量が1.3～2.0モル%であり、かつ、
- 原子比 {A+R-(Fe+M) / 12} / Si
- 10 が1.1～1.9であり、
- 六方晶フェライトを主相として有するフェライト磁石。
2. 全金属元素量に対し、A、R、FeおよびMそれぞれの総計の比率が、
- A：1～13原子%、
- R：0.05～10原子%、
- 15 Fe：80～95原子%、
- M：0.1～5原子%
- である請求の範囲第1項のフェライト磁石。
3. 少なくとも2つの異なるキュリー温度を有し、これらのキュリー温度が400℃～480℃の範囲に存在し、かつこれらのキュリー温度が互いに5℃以上離れている請求の範囲第1項または第2項のフェライト磁石。
- 20 4. 請求の範囲第1項～第3項のいずれかのフェライト磁石を製造する方法であって、
- 原料粉末の成形体を焼成して焼結磁石を得る焼成工程を有し、この焼成工程において、雰囲気中の酸素分圧が変動するフェライト磁石の製造方法。
- 25 5. 焼成工程の少なくとも一部において、雰囲気中の酸素分圧が0.15気



圧以下となる請求の範囲第4項のフェライト磁石の製造方法。

6. 請求の範囲第1項～第3項のいずれかのフェライト磁石を製造する方法であって、

原料粉末の成形体を焼成して焼結磁石を得る焼成工程を有し、この焼成工程に

5 おいて、焼成温度が変動するフェライト磁石の製造方法。

7. それぞれ六方晶フェライトを主相とする仮焼材または粒子に、磁石構成元素の少なくとも1種を含む化合物の少なくとも1種を添加し、その後、成形し、焼結する請求の範囲第4項～第6項のいずれかのフェライト磁石の製造方法。

8. 前記磁石構成元素の一部は、前記元素Rおよび前記元素Mから選択される1種または2種以上の元素である請求の範囲第7項のフェライト磁石の製造方法。

10

