



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110323025 A

(43)申请公布日 2019.10.11

(21)申请号 201910086245.3

(22)申请日 2019.01.29

(30)优先权数据

2018-062771 2018.03.28 JP

2018-062775 2018.03.28 JP

(71)申请人 TDK株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 森田启之 池田真规 村川喜堂

小野裕之 村瀬琢

(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

公司 11322

代理人 杨琦 沈央

(51)Int.Cl.

H01F 1/11(2006.01)

H01F 41/02(2006.01)

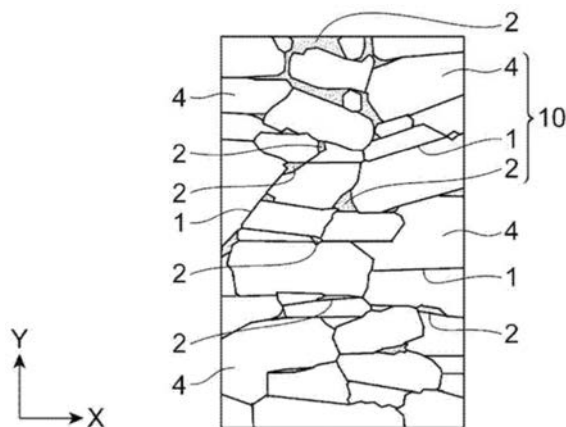
权利要求书1页 说明书11页 附图2页

(54)发明名称

铁氧体烧结磁铁

(57)摘要

本发明提供一种铁氧体烧结磁铁,其具备:包含具有六方晶结构的铁氧体的主相颗粒;在两个所述主相颗粒之间形成的二颗粒晶界;以及由三个以上所述主相颗粒包围的多颗粒晶界。所述铁氧体烧结磁铁包含Ca、R、Sr、Fe以及Co,R是选自稀土元素和Bi中的至少一种元素,并且至少含有La。在所述铁氧体烧结磁铁的包含易磁化轴方向的截面中,所述主相颗粒的个数Nm和所述多颗粒晶界的个数Ng满足下式(1A)。50%≤Nm/(Nm+Ng)≤65%(1A)。



1. 一种铁氧体烧结磁铁, 其中,

所述铁氧体烧结磁铁具备: 包含具有六方晶结构的铁氧体的主相颗粒; 在两个所述主相颗粒之间形成的二颗粒晶界; 以及由三个以上所述主相颗粒包围的多颗粒晶界,

所述铁氧体烧结磁铁包含Ca、R、Sr、Fe以及Co, 所述R是选自稀土元素和Bi中的至少一种元素且至少含有La,

在所述铁氧体烧结磁铁的包含易磁化轴的截面中, 所述主相颗粒的个数 $N_m$ 和所述多颗粒晶界的个数 $N_g$ 满足下式(1A):

$$50\% \leq N_m / (N_m + N_g) \leq 65\% \quad (1A)。$$

2. 根据权利要求1所述的铁氧体烧结磁铁, 其中,

所述铁氧体烧结磁铁还包含Al,

Al的含量以 $Al_2O_3$ 换算为0.03~0.3质量%。

3. 根据权利要求1或2所述的铁氧体烧结磁铁, 其中,

所述铁氧体烧结磁铁还包含B,

B的含量以 $H_3BO_3$ 换算为0.037~0.181质量%。

4. 一种铁氧体烧结磁铁, 其中,

具备: 包含具有六方晶结构的铁氧体的主相颗粒; 在两个所述主相颗粒之间形成的二颗粒晶界; 以及由三个以上所述主相颗粒包围的多颗粒晶界,

所述铁氧体烧结磁铁包含Ca、R、Sr、Fe以及Co,

所述R是选自稀土元素和Bi中的至少一种元素且至少含有La,

在所述铁氧体烧结磁铁的包含易磁化轴的截面中, 所述主相颗粒的总面积 $A_m$ 和所述多颗粒晶界的总面积 $A_g$ 满足下式(1B):

$$85\% \leq A_m / (A_m + A_g) \leq 98\% \quad (1B)。$$

5. 根据权利要求4所述的铁氧体烧结磁铁, 其中,

所述铁氧体烧结磁铁还包含Al,

Al的含量以 $Al_2O_3$ 换算为0.03~0.3质量%。

6. 根据权利要求4或5所述的铁氧体烧结磁铁, 其中,

所述铁氧体烧结磁铁还包含B,

B的含量以 $H_3BO_3$ 换算为0.037~0.181质量%。

## 铁氧体烧结磁铁

### 技术领域

[0001] 本发明涉及铁氧体烧结磁铁。

### 背景技术

[0002] 作为由氧化物形成的永久磁铁的材料,已知有六方晶类的M型(磁铅石 Magnetoplumbite型)Sr铁氧体或Ba铁氧体。由这些铁氧体构成的铁氧体磁铁作为永久磁铁以铁氧体烧结磁铁或粘结磁铁的形式提供。近年来,随着电子元件的小型化、高性能化,要求铁氧体磁铁不仅小型化而且具有高磁特性。

[0003] 作为永久磁铁的磁特性的指标,通常采用剩余磁通密度(Br)和矫顽力(HcJ),这些值越高,评价为具有越高的磁特性。一直以来,从提高永久磁铁的Br和HcJ的观点出发,对使铁氧体磁铁中包含规定的元素等改变组成进行了研究。

[0004] 例如,专利文献1示出了一种氧化物磁性材料和烧结磁铁,通过使M型Ca铁氧体中至少包含La和Co,从而提高Br和HcJ。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献1:日本特开2006-104050号公报

### 发明内容

[0007] 如上所述,为了使Br和HcJ两方面都良好,已经尝试了改变添加到主要组成中的元素的各种组合,但是对于添加元素怎样组合能够获得高特性,目前尚不清楚。另外,对于还考虑到主要组成和添加元素等构成元素以外的条件的铁氧体烧结磁铁的结构设计未得到充分研究。

[0008] 本发明正是鉴于上述情况而完成的,其目的在于提供一种平衡良好地具有优异Br和HcJ的铁氧体烧结磁铁。

[0009] 本发明的一个方面在于提供一种铁氧体烧结磁铁,该铁氧体烧结磁铁具备:包含具有六方晶结构的铁氧体的主相颗粒;在两个上述主相颗粒之间形成的二颗粒晶界;以及由三个以上上述主相颗粒包围的多颗粒晶界,

[0010] 上述铁氧体烧结磁铁包含Ca、R、Sr、Fe以及Co,上述R是选自稀土元素和Bi中的至少一种元素且至少含有La,在上述铁氧体烧结磁铁的包含易磁化轴的截面中,上述主相颗粒的个数Nm和上述多颗粒晶界的个数Ng满足下式(1A)。

[0011]  $50\% \leq Nm / (Nm + Ng) \leq 65\%$  (1A)

[0012] 在上述铁氧体烧结磁铁中,通过Nm和Ng满足上式(1A),能够获得主相颗粒的取向和粒度均匀且平衡良好地具有优异的Br和HcJ的铁氧体烧结磁铁。

[0013] 本发明的另一个方面是提供一种铁氧体烧结磁铁,该铁氧体烧结磁铁具备:包含具有六方晶结构的铁氧体的主相颗粒;在两个上述主相颗粒之间形成的二颗粒晶界;以及由三个以上上述主相颗粒包围的多颗粒晶界,

[0014] 上述铁氧体烧结磁铁包含Ca、R、Sr、Fe以及Co,上述R是选自稀土元素和Bi中的至

少一种元素且至少含有La,在上述铁氧体烧结磁铁的包含易磁化轴的截面中,上述主相颗粒的总面积 $A_m$ 和上述多颗粒晶界的总面积 $A_g$ 满足下式(1B)。

[0015]  $85\% \leq A_m / (A_m + A_g) \leq 98\%$  (1B)

[0016] 在上述铁氧体烧结磁铁中,通过 $A_m$ 和 $A_g$ 满足上式(1B),能够获得主相颗粒的取向和粒度均匀且平衡良好地具有优异的 $B_r$ 和 $H_cJ$ 的铁氧体烧结磁铁。

[0017] 上述两种铁氧体烧结磁铁优选进一步含有以 $Al_2O_3$ 换算为0.03~0.3质量%的Al。此外,上述两种铁氧体烧结磁铁优选进一步含有以 $H_3BO_3$ 换算为0.037~0.181质量%的B。上述铁氧体烧结磁铁通过含有上述范围的Al或B,能够平衡良好地进一步提高磁特性。

[0018] 根据本发明,可以提供平衡良好地具有优异的 $B_r$ 和 $H_cJ$ 的铁氧体烧结磁铁。

## 附图说明

[0019] 图1A~1B是显示本发明的一个实施方式涉及的铁氧体烧结磁铁的包含易磁化轴方向的截面的图,图1A是该截面的示意图,图1B是对应于图1A的示意图的实施例4中得到的铁氧体烧结磁铁的截面的TEM照片。

[0020] 图2A~2C是实施例和比较例中得到的铁氧体烧结磁铁的包含易磁化轴方向的截面的TEM照片,图2A~2C分别是实施例4、实施例2以及比较例1的TEM照片。

[0021] 符号说明

[0022] 1...二颗粒晶界,2...多颗粒晶界,4...主相颗粒,10...铁氧体烧结磁铁。

## 具体实施方式

[0023] 以下,针对本发明的优选实施方式进行说明。然而,本发明不限于以下实施方式。

[0024] (铁氧体烧结磁铁)

[0025] 图1A和图1B是示出本发明的一个实施方式涉及的铁氧体烧结磁铁的截面的图;图1A是该截面的示意图,图1B记载的基于后面描述的实施例4中得到的TEM照片的图。图1A和图1B所示的铁氧体烧结磁铁的截面包含易磁化轴(c轴)方向Y以及与其垂直的难磁化轴方向X。在图1A和图1B中,主相颗粒4具有在难磁化轴方向X上延伸(取向)的板状形状。在图1A和图1B中,铁氧体烧结磁铁10具备:包含具有六方晶结构的铁氧体的主相颗粒4、两个上述主相颗粒4之间形成的二颗粒晶界1、以及由三个以上上述主相颗粒4包围的多颗粒晶界2。具有上述六方晶结构的铁氧体优选为磁铅石型铁氧体(M型铁氧体)。

[0026] 在一个实施方式涉及的铁氧体烧结磁铁10中,包含易磁化轴方向Y的截面中的主相颗粒4的个数 $N_m$ 和多颗粒晶界2的个数 $N_g$ 满足下式(1A)。以下,有时将 $N_m / (N_m + N_g)$ 的值称为主相个数比(%)。 $N_m$ 和 $N_g$ 可以在例如 $4.7\mu m \times 7.6\mu m$ 的范围内计数。

[0027]  $50\% \leq N_m / (N_m + N_g) \leq 65\%$  (1A)

[0028] 根据本实施方式涉及的铁氧体烧结磁铁, $B_r$ 与 $H_cJ$ 的平衡优异。其原因尚不清楚,但可以认为如下。 $50\% \leq N_m / (N_m + N_g)$ 意味着主相颗粒的个数为多颗粒晶界的个数以上,被认为是对应于主相颗粒适当生长的同时抑制过度的颗粒生长的情况。由此,主相颗粒4的取向和粒度变得均匀,可以平衡良好地提高磁特性。在 $50\% > N_m / (N_m + N_g)$ 的情况下,这意味着主相颗粒的个数小于多颗粒晶界的个数,被认为是对应于取向和粒度变得不均匀的情况。另一方面, $N_m / (N_m + N_g) > 65\%$ 意味着主相颗粒的个数远大于多颗粒晶界的个数,由于多颗粒

晶界的个数太少,被认为是对应于主相颗粒的生长被过度促进的情况。

[0029] 从同样的观点出发,主相个数比优选为51%以上,更优选为52%以上,进一步优选为53%以上。从同样的观点出发,主相个数比优选为63%以下,更优选为60%以下,进一步优选为58%以下。

[0030] 在铁氧体烧结磁铁10中,上述主相颗粒4是结晶颗粒,相对于此,上述多颗粒晶界2包含玻璃相,并且玻璃相占大部分。玻璃相抑制预烧工序以及烧成工序等中的主相颗粒4之间的接触,并且可以抑制主相颗粒4的生长。另一方面,玻璃相在烧成工序中变成液相,可以促进元素的移动和主相颗粒4的生长。因此,在铁氧体烧结磁铁10中,通过满足上述式(1A),适度地产生玻璃相,由此可以控制主相颗粒4的生长并且主相颗粒4的取向和粒度成为均匀。结果,可以获得平衡良好地具有磁特性的铁氧体烧结磁铁。

[0031] 在本实施方式涉及的铁氧体烧结磁铁10中,优选包含易磁化轴方向Y的截面中的主相颗粒4的总面积 $A_m$ 和多颗粒晶界2的总面积 $A_g$ 满足下式(2A)。在下文中, $A_m/(A_m+A_g)$ 的值有时称为主相面积比(%)。 $A_m$ 和 $A_g$ 可以在例如 $4.7\mu\text{m}\times 7.6\mu\text{m}$ 的范围内计数。

[0032]  $85\% \leq A_m/(A_m+A_g) \leq 98\%$ 是指与多颗粒晶界的面积相比,主相颗粒的面积超出一定值以上,且存在一定值以上的多颗粒晶界,被认为是对应于主相颗粒适度生长的情况。由此,主相颗粒4的取向和粒度变得均匀,并且可以平衡良好地提高磁特性。在 $85\% > A_m/(A_m+A_g)$ 的情况下,这意味着主相颗粒的面积不是很大,被认为是对应于非磁性成分的面积的增加。另一方面,在 $A_m/(A_m+A_g) > 98\%$ 的情况下,主相颗粒的面积比相当大,被认为是对应于主相颗粒过于生长的情况。

[0033] 在本实施方式中,通过主相面积比为85%以上,非磁性成分的面积比降低,可以平衡良好地提高铁氧体烧结磁铁的磁特性。另外,在本实施方式中,由于主相面积比为98%以下,因此适度地促进主相颗粒4的生长,容易得到平衡良好的磁特性。

[0034] 从同样的观点出发,主相面积比优选为86%以上,更优选为88%以上,进一步优选为89%以上。从同样的观点出发,主相面积比优选为97%以下,更优选为96%以下,进一步优选为95%以下。

[0035] 在另一实施方式涉及的铁氧体烧结磁铁10中,在包含易磁化轴方向Y的截面中,主相颗粒4的总面积 $A_m$ 和多颗粒晶界2的总面积 $A_g$ 满足下式(1B)。在下文中, $A_m/(A_m+A_g)$ 的值有时称为主相面积比(%)。 $A_m$ 和 $A_g$ 可以在例如 $4.7\mu\text{m}\times 7.6\mu\text{m}$ 的范围内计数。

[0036]  $85\% \leq A_m/(A_m+A_g) \leq 98\%$  (1B)

[0037] 根据本实施方式涉及的铁氧体烧结磁铁, $B_r$ 与 $H_cJ$ 的平衡优异。虽然原因尚不清楚,但可以认为如下。 $85\% \leq A_m/(A_m+A_g) \leq 98\%$ 意味着与多颗粒晶界的面积相比,主相颗粒的面积比超出一定值,且存在一定值以上的多颗粒晶界,被认为是对应于主相颗粒适度生长的情况。由此,认为主相颗粒4的取向和粒度变得均匀,并且可以平衡良好地提高磁特性。 $85\% > A_m/(A_m+A_g)$ 的情况意味着主相颗粒的面积不是很大,被认为是对应于非磁性成分的面积增大的情况。另一方面, $A_m/(A_m+A_g) > 98\%$ 的情况表示主相颗粒的面积比变得相当大的情况,被认为是对应于主相颗粒过于生长的情况。

[0038] 在本实施方式中,通过主相面积比为85%以上,非磁性成分的面积比降低,并且可以平衡良好地提高铁氧体烧结磁铁的磁特性。另外,在本实施方式中,通过主相面积比为98%以下,因此能够适度地促进主相颗粒4的生长,容易得到平衡良好的磁特性。

[0039] 从同样的观点出发,主相面积比优选为86%以上,更优选为88%以上,进一步优选为89%以上。从同样的观点出发,主相面积比优选为97%以下,更优选为96%以下,进一步优选为95%以下。

[0040] 在铁氧体烧结磁铁10中,上述主相颗粒4是结晶颗粒,相对于此上述多颗粒晶界2包含玻璃相,并且玻璃相占大部分。玻璃相能够抑制预烧工序以及烧成工序等中的主相颗粒4之间的接触,并且可以抑制主相颗粒4的生长。另一方面,玻璃相在烧成工序中变成液相,并且可以促进元素的移动和主相颗粒4的生长。因此,在铁氧体烧结磁铁10中,满足上式(1B)并且适度地产生玻璃相,由此可以控制主相颗粒4的生长,并且主相颗粒4的取向和粒度成为均匀。结果,可以获得平衡良好地具有磁特性的铁氧体烧结磁铁。

[0041] 此外,在本实施方式涉及的铁氧体烧结磁铁10中,优选在包含易磁化轴方向Y的截面中的主相颗粒4的个数 $N_m$ 和多颗粒晶界2的个数 $N_g$ 满足下式(2B)。在下文中, $N_m/(N_m+N_g)$ 的值有时被称为主相个数比(%)。 $N_m$ 和 $N_g$ 可以在例如 $4.7\mu\text{m}\times 7.6\mu\text{m}$ 的范围内计数。

[0042]  $50\% \leq N_m/(N_m+N_g) \leq 65\%$  (2B)

[0043]  $50\% \leq N_m/(N_m+N_g)$  意味着主相颗粒的个数为多颗粒晶界的个数以上,被认为是对应于主相颗粒适当生长的同时过度的颗粒生长受到抑制的情况。由此,认为主相颗粒4的取向和粒度变得均匀,并且可以平衡良好地提高磁特性。在 $50\% > N_m/(N_m+N_g)$ 的情况下,这意味着主相颗粒的个数小于多颗粒晶界的个数,被认为是对应于取向和粒度不均匀的情况。另一方面, $N_m/(N_m+N_g) > 65\%$ 的情况意味着主相颗粒的个数远大于多颗粒晶界的个数,并且由于多颗粒晶界的个数过少,被认为是对应于主相颗粒的生长被过度促进的情况。

[0044] 从同样的观点出发,主相个数比优选为51%以上,更优选为52%以上,进一步优选为53%以上。从同样的观点出发,主相个数比优选为63%以下,更优选为60%以下,进一步优选为58%以下。

[0045] 这些实施方式涉及的铁氧体烧结磁铁10是含有Ca、R、Sr、Fe以及Co作为金属元素的氧化物。上述R是选自稀土元素和Bi中的至少一种元素,并且至少含有La。

[0046] 这些实施方式涉及的铁氧体烧结磁铁10优选以下式(3)表示的原子比而含有金属元素。

[0047]  $\text{Ca}_{1-w-x}\text{R}_w\text{Sr}_x\text{Fe}_z\text{Co}_m \cdots (3)$

[0048] 在式(3)中, $w$ 、 $x$ 、 $z$ 以及 $m$ 满足下式(4)~(7)。当 $w$ 、 $x$ 、 $z$ 以及 $m$ 满足下式(4)~(7)时,铁氧体烧结磁铁具有获得更优异的剩余磁通密度 $B_r$ 和矫顽力 $H_cJ$ 的倾向。

[0049]  $0.360 \leq w \leq 0.420 \cdots (4)$

[0050]  $0.110 \leq x \leq 0.173 \cdots (5)$

[0051]  $8.51 \leq z \leq 9.71 \cdots (6)$

[0052]  $0.208 \leq m \leq 0.269 \cdots (7)$

[0053] 这些实施方式涉及的铁氧体烧结磁铁10中的金属元素的原子比中的Ca的系数(1- $w-x$ )优选大于0.435且小于0.500。当Ca的系数(1- $w-x$ )大于0.435时,主相颗粒4可以容易地制成M型铁氧体。另外,除了有减少 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等非磁性相的比例的倾向,还有R过剩而抑制正铁氧体等非磁性异相的生成、抑制磁特性(特别是 $B_r$ 或 $H_cJ$ )劣化的倾向。从同样的观点出发,Ca的系数(1- $w-x$ )更优选为0.436以上,进一步优选大于0.445。另一方面,如果Ca的系数(1- $w-x$ )小于0.500,除了容易使主相颗粒4制成M型铁氧体以外,也容易降低 $\text{CaFeO}_{3-x}$ 等非磁性

相,容易获得优异的磁特性。从同样的观点出发,Ca的系数(1-w-x)更优选为0.491以下。

[0054] 这些实施方式涉及的铁氧体烧结磁铁中金属元素的原子比R是选自稀土元素和Bi中的至少一种元素,并且至少含有La。作为稀土元素,可以举出La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu以及Y。R优选为La。当R是La时,可以提高各向异性磁场。

[0055] 这些实施方式涉及的铁氧体烧结磁铁中金属元素的原子比中R的系数(w)优选为0.360以上且0.420以下。当R的系数(w)在上述范围内时,具有获得良好的Br、HcJ以及矩形比Hk/HcJ的倾向。当R的系数(w)为0.360以上时,Co在铁氧体烧结磁铁中的固溶量变得充分,变得容易抑制Br和HcJ的降低。从同样的观点出发,R的系数(w)更优选大于0.370,进一步优选为0.380以上。在另一方面,当R的系数(w)为0.420以下时,能够抑制正铁氧体等非磁性异相的发生,可以将铁氧体烧结磁铁制成Hk/HcJ高且更实用的铁氧体烧结磁铁。从同样的观点出发,更优选R的系数(w)小于0.410。

[0056] 这些实施方式涉及的铁氧体烧结磁铁中金属元素的原子比中Sr的系数(x)优选为0.110以上且0.173以下。当Sr的系数(x)在上述范围内时,可以获得更良好的Br、HcJ以及Hk/HcJ。当Sr的系数(x)为0.110以上时,Ca和/或La的比率降低,并且容易抑制HcJ的降低。另一方面,当Sr的系数(x)为0.173以下时,容易获得足够的Br和HcJ。从同样的观点出发,Sr的系数(x)更优选小于0.170,进一步优选小于0.165。

[0057] 这些实施方式涉及的铁氧体烧结磁铁中金属元素的原子比中Fe的系数(z)优选为8.51以上且9.71以下。当Fe的系数(z)在上述范围内时,可以获得更良好的Br、HcJ和Hk/HcJ。从获得更良好的HcJ的观点出发,Fe的系数(z)更优选大于8.70且小于9.40。从获得更良好的Hk/HcJ的观点出发,Fe的系数(z)更优选大于8.90且小于9.20。

[0058] 这些实施方式涉及的铁氧体烧结磁铁中金属元素的原子比中Co的系数(m)优选为0.208以上且0.269以下。当Co的系数(m)为0.208以上时,可以获得更优异的HcJ。从同样的观点出发,Co的系数(m)更优选大于0.210,进一步优选大于0.220,特别优选为0.250以上。另一方面,当Co的系数(m)为0.269以下时,可以获得更优异的Br。从同样的观点出发,Co的系数(m)更优选为0.250以下。另外,由于铁氧体烧结磁铁含有Co,因此可以进一步改善各向异性磁场。

[0059] 这些实施方式涉及的铁氧体烧结磁铁10优选含有B(硼)。铁氧体烧结磁铁10中的B含量以 $H_3BO_3$ 换算优选为0.037质量%以上且0.181质量%以下。铁氧体烧结磁铁10通过以 $H_3BO_3$ 换算包含0.037质量%以上的B,即使在预烧温度变化的情况下也容易获得稳定的HcJ,并且主相个数比和主相面积比提高,因此容易平衡良好地提高Br和HcJ。从同样的观点出发,以 $H_3BO_3$ 换算,B的含量更优选为0.050质量%以上,进一步优选为0.070质量%以上。另一方面,通过将铁氧体烧结磁铁10中的B含量设定为以 $H_3BO_3$ 换算的0.181质量%以下,可以容易地维持高HcJ。从同样的观点出发,B的含量以 $H_3BO_3$ 换算优选为0.165质量%以下,更优选为0.150质量%以下。

[0060] 这些实施方式涉及的铁氧体烧结磁铁10优选进一步包含Al(铝)。铁氧体烧结磁铁10中的Al含量以 $Al_2O_3$ 换算优选为0.03质量%以上且0.3质量%以下。铁氧体烧结磁铁10通过含有以 $Al_2O_3$ 换算为0.03质量%以上的Al,具有抑制预烧时的颗粒生长,并且主相个数比和主相面积比提高的倾向。结果,所获得的铁氧体烧结磁铁10的Br和HcJ容易平衡良好地提高。从同样的观点出发,Al的含量以 $Al_2O_3$ 换算,更优选为0.10质量%以上。另一方面,通过将

铁氧体烧结磁铁10中的Al含量设定为以 $Al_2O_3$ 换算为0.3质量%以下,可以得到优异的Br和HcJ。

[0061] 这些实施方式涉及的铁氧体烧结磁铁10还可以包括Si(硅)。铁氧体烧结磁铁10中的Si含量以 $SiO_2$ 换算为0.1~3质量%。当铁氧体烧结磁铁10含有在上述范围内的Si时,容易获得高HcJ。从同样的观点出发,Si含量以 $SiO_2$ 换算为0.5~1.0质量%。

[0062] 这些实施方式涉及的铁氧体烧结磁铁10可以进一步含有Ba(钡)。当铁氧体烧结磁铁10含有Ba时,铁氧体烧结磁铁中Ba的含量以BaO换算为0.001~1.0质量%,也可以为0.001~0.068质量%。即使铁氧体烧结磁铁含有上述范围内的Ba,铁氧体烧结磁铁的HcJ也可以保持在高值。然而,当含有以BaO换算大于1.0质量%的Ba时,有烧结温度依赖性降低并且矫顽力也降低的倾向。

[0063] 这些实施方式涉及的铁氧体烧结磁铁10可以进一步包含Cr、Ga、Mg、Cu、Mn、Ni、Zn、In、Li、Ti、Zr、Ge、Sn、V、Nb、Ta、Sb、As、W以及Mo等。各元素的含量以氧化物换算优选为3质量%以下,更优选为1质量%以下。此外,从避免磁特性劣化的观点出发,这些元素的总含量可以为2质量%以下。

[0064] 这些实施方式涉及的铁氧体烧结磁铁10优选不含碱金属元素(Na、K、Rb等)。碱金属元素倾向于降低铁氧体烧结磁铁10的饱和磁化强度。但是,碱金属元素可以有例如包含在用于获得铁氧体烧结磁铁10的原料中,并且只要是由此不可避免地包含的程度,也可以包含在铁氧体烧结磁铁10中。对磁特性没有大影响的碱金属元素的含量为3质量%以下。

[0065] 铁氧体烧结磁铁10的组成可以通过荧光X射线定量分析来测量。此外,主相的存在可以通过X射线衍射或电子束衍射来确认。

[0066] 这些实施方式涉及的铁氧体烧结磁铁10中的主相颗粒4的平均粒径优选为 $1.5\mu m$ 以下,更优选为 $1.0\mu m$ 以下,进一步优选为 $0.5\sim 1.0\mu m$ 。通过具有这样的平均结晶粒径而容易获得高HcJ。铁氧体烧结磁铁10的主相颗粒4的平均粒径例如可以是包含易磁化轴方向的上述截面中的费雷特直径( $n=10$ 个)。

[0067] (铁氧体烧结磁铁的制造方法)

[0068] 下面将描述这些实施方式涉及的铁氧体烧结磁铁10的制造方法的一个示例。上述制造方法包括:原料粉末制备工序、预烧工序、粉碎工序、成型工序以及烧成工序。此外,上述制造方法可以在上述粉碎工序和上述成型工序之间包括微粉碎浆料的干燥工序、以及混炼工序,也可以在上述成型工序和上述烧成工序之间包括脱脂工序。下面针对各工序进行说明。

[0069] <原料粉末制备工序>

[0070] 在原料粉末制备工序中,将铁氧体烧结磁铁的原料混合来获得原料混合物,根据需要通过将其粉碎来获得原料粉末。首先,作为铁氧体烧结磁铁的原料,可列举出含有构成其的元素中的一种或两种以上的化合物(原料化合物)。原料化合物优选例如粉末状的原料化合物。作为原料化合物,可以举出各元素的氧化物、或通过烧成变成氧化物的化合物(碳酸盐、氢氧化物、硝酸盐等)。例如,可以列举 $SrCO_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $Co_3O_4$ 、 $H_3BO_3$ 、 $Al_2O_3$ 以及 $SiO_2$ 等。

[0071] 例如,以得到所需的铁氧体烧结磁铁的组成的方式称量各原料,混合后,采用湿式磨机、球磨机等,混合并粉碎约0.1~20小时。原料化合物的粉末的平均粒径,例如,从能



够均匀混合的观点出发,优选为约0.1~2.0 $\mu\text{m}$ 。原料粉末至少含有Ca、R、Sr、Fe、Co以及B。特别是,通过原料粉末含有B,即使在预烧温度改变的情况下也容易获得稳定的HcJ,而且主相个数比和主相面积比提高,因此Br和HcJ容易平衡良好地提高。此外,当铁氧体烧结磁铁含有Al的情况下,原料粉末进一步包含Al。由此,具有既抑制预烧时的颗粒生长、又提高主相个数比和主相面积比的倾向。

[0072] 原料的一部分也可以在后述的粉碎工序中添加。但是,在本实施方式中,优选在粉碎工序中不添加原料的一部分。即,构成所得到的铁氧体烧结磁铁的全部Ca、R、Sr、Fe、Co以及B(不包含不可避免混入的元素)优选在原料粉末制备工序中由原料粉末供给。特别优选,构成铁氧体烧结磁铁的全部B在原料粉末制备工序中由原料粉末供给。此外,优选构成铁氧体烧结磁铁的全部Al在原料粉末制备工序中由原料粉末供给。由此,通过在原料粉末中含有B或Al,因此更容易进一步获得上述效果。

[0073] <预烧工序>

[0074] 在预烧工序中,将在原料粉末制备工序中获得的原料粉末预烧。预烧优选在空气(大气)中等氧化性气氛中进行。预烧温度优选在1100~1400 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内,更优选1100~1300 $^{\circ}\text{C}$ ,进一步优选1150~1300 $^{\circ}\text{C}$ 。预烧时间(预烧温度下的保持时间)可以是1秒~10小时,优选1秒~5小时。通过预烧获得的预烧体含有70%以上的如上所述的主相(M相)。预烧体的一次粒径优选为5 $\mu\text{m}$ 以下。

[0075] <粉碎工序>

[0076] 在粉碎工序中,将预烧工序中呈颗粒状或块状的预烧体粉碎并再次成为粉末状。由此,后面描述的成型工序中的成型变得容易。在该粉碎工序中,可以进一步添加在原料粉末制备工序中未混合的原料。但是,从提高主相个数比和主相面积比的观点出发,优选在原料粉末制备工序中混合全部原料。粉碎工序可以由例如将预烧体粉碎(粗粉碎)成粗粉末,然后进一步将其细微粉碎(微粉碎)的两个阶段的工序构成。

[0077] 粗粉碎例如使用振动磨等进行,直至平均粒径达到0.5~5.0 $\mu\text{m}$ 。在微粉碎中,对通过粗粉碎获得的粗粉碎材料,通过采用湿式磨机、球磨机、喷射研磨机等进一步粉碎。在微粉碎中,以所得到的微粉碎材料的平均粒径优选为约0.08~2.0 $\mu\text{m}$ ,更优选为约0.1~1.0 $\mu\text{m}$ ,进一步优选为约0.1~0.5 $\mu\text{m}$ 的方式进行微粉碎。微粉碎材料的比表面积(例如,通过BET法求得)优选为约4~12 $\text{m}^2/\text{g}$ 。合适的粉碎时间根据粉碎方法不同而不同,例如,在湿式磨机的情况下,优选约30分钟~20小时,并且在通过球磨机的湿式粉碎中,优选约10~50小时。

[0078] 在微粉碎工序中,在湿式法的情况下,作为分散介质,除了水之外,还可以使用甲苯、二甲苯等非水系分散介质。当使用非水系分散介质的情况下,在后面描述的湿式成型时趋于获得高取向性。另一方面,当使用水系分散介质时,从生产率的观点出发是有利的。

[0079] 此外,在微粉碎工序中,为了提高烧成后获得的烧结体的取向度,例如,作为分散剂,可以添加通式 $\text{C}_n(\text{OH})_n\text{H}_{n-2}$ 表示的多元醇。在此,作为多元醇,通式中,n优选为4~100,更优选为4~30,进一步优选为4~20,特别优选为4~12。作为多元醇,例如可以举出山梨糖醇。此外,也可以组合使用两种以上的多元醇。再者,除了多元醇之外,也可以并用其它公知的分散剂。

[0080] 在添加多元醇的情况下,其添加量相对于添加对象物(例如,粗粉碎材料)优选为

0.05~5.0质量%，更优选为0.1~3.0质量%，进一步优选为0.2~2.0质量%。在微粉碎工序中添加的多元醇在后面描述的烧成工序中热分解除去。

[0081] <成型工序>

[0082] 在成型工序中，在粉碎工序之后获得的粉碎材料(优选为微粉碎材料)在磁场中成型以获得成型体。成型可以通过干式成型或湿式成型的任意种方法进行。从提高磁取向度的观点出发，优选进行湿式成型。

[0083] 在通过湿式成型进行成型的情况下，优选例如通过湿式进行上述微粉碎工序获得浆料之后，浓缩该浆料至规定浓度，获得湿式成型用浆料，采用该浆料进行成型。浆料的浓缩可以通过离心分离或压滤等进行。湿式成型用浆料在其总量中，微粉碎材料优选占约30~80质量%。在这种情况下，可以将葡萄糖酸、葡萄糖酸盐、山梨糖醇等表面活性剂添加到浆料中。此外，作为分散介质，可以使用非水系分散介质。作为非水系分散介质，可以使用甲苯以及二甲苯等有机分散介质。在这种情况下，优选添加油酸等表面活性剂。另外，对于湿式成型用浆料，可以在微粉碎后的干燥状态下的微粉碎材料中，添加分散介质等来进行制备。

[0084] 在湿式成型中，接着，针对该湿式成型用浆料，在磁场中进行成型。在这种情况下，成型压力优选为约9.8~49MPa(0.1~0.5ton/cm<sup>2</sup>)，并且施加的磁场优选为约398~1194kA/m(5~15kOe)。

[0085] <烘烤工序>

[0086] 在烧成工序中，将在成型工序中获得的成型体烧成以获得烧结体。由此，获得铁氧体磁铁的烧结体，即，铁氧体烧结磁铁。烧成可在大气中等氧化性气氛中进行。烧成温度优选为1050~1270℃，更优选为1080~1240℃。此外，烧成时间优选为约0.5~3小时。

[0087] 通过如上所述的湿式成型得到成型体的情况下，如果没有完全干燥该成型体，而直接在烧成工序中急剧加热，有可能由于分散剂等的挥发剧烈发生而有在成型体上产生龟裂的可能性。因此，从避免这种麻烦的观点出发，在达到上述烧结温度之前，优选例如通过以约1℃/分钟的低升温速度从室温加热至约100℃，使成型体充分干燥，来抑制龟裂的发生。此外，在添加表面活性剂(分散剂)等的情况下，优选例如通过在约100~500℃的温度范围内，以约3℃/分钟的升温速度进行加热，将其充分除去(脱脂处理)。另外，这些处理可以在烧成工序开始时进行，也可以在烧成工序前另外进行。

[0088] 再者，加热至烧成温度时的升温速度优选为5℃/分钟以下，更优选为3℃/分钟以下，进一步优选为1℃/分钟以下，特别优选为0.5℃/分钟以下。通过升温速度在上述范围内，所得到的铁氧体烧结磁铁具有主相个数比和主相面积比得到改善的倾向。另一方面，从烧成温度冷却时的降温速度优选为5℃/分钟以上，更优选为10℃/分钟以上。当降温速度在上述范围内时，容易获得平衡良好地具有优异的Br和HcJ的铁氧体烧结磁铁。

[0089] 通过上述工序，能够制造铁氧体烧结磁铁10，其具备：主相颗粒4、位于两个上述主相颗粒4之间的二颗粒晶界1、以及由三个以上上述主相颗粒4包围的多颗粒晶界2，且上述主相个数比为50%以上。

[0090] 通过上述工序，能够制造铁氧体烧结磁铁10，其具备：主相颗粒4、位于两个上述主相颗粒4之间的二颗粒晶界1、以及由三个以上上述主相颗粒4包围的多颗粒晶界2，且上述主相面积比为85%以上。

[0091] 如上所述,对铁氧体烧结磁铁的优选制造方法进行了说明,但是,只要是制造本发明的铁氧体烧结磁铁,其的制造方法不限于上述说明的制造方法,并且条件等可以适当地改变。

[0092] 铁氧体烧结磁铁的形状没有特别限制。铁氧体烧结磁铁可以是圆盘那样的板状,也可以是圆柱或四棱柱那样的柱状,也可以是C形、弓形以及拱形等形状,也可以是环状。

[0093] 本实施方式涉及的铁氧体烧结磁铁可用于例如电动机和发电机等旋转电机、以及各种传感器等。

[0094] 实施例

[0095] 以下,通过实施例进一步详细说明本发明,但本发明不限于以下实施例。

[0096] (铁氧体烧结磁铁的制备)

[0097] [实施例1]

[0098] <原料粉末制备工序>

[0099] 作为构成铁氧体烧结磁铁的金属元素的原料,准备碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )、氧化镧( $\text{La}_2\text{O}_3$ )、碳酸锶( $\text{SrCO}_3$ )、氧化铁以及氧化钴( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )。在以下式(3a)表示的原子比而含有金属元素的铁氧体烧结磁铁中, $w=0.39$ , $x=0.14$ , $z=9.1$ , $m=0.25$ 的方式称量并混合这些原料。接着,作为铁氧体烧结磁铁的原料,进一步准备硼酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )、氧化硅( $\text{SiO}_2$ )和氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )。针对得到的整个铁氧体烧结磁铁,以硼的含量以 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 换算为0.16质量%、硅含量以 $\text{SiO}_2$ 换算为0.72质量%、铝含量以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 换算为0.05质量%的方式分别称量硼酸、氧化硅以及氧化铝,并加入至上述混合物中。将得到的原料混合物用湿式磨碎机混合、粉碎、干燥,得到原料粉末。

[0100]  $\text{Ca}_{1-w-x}\text{La}_w\text{Sr}_x\text{Fe}_z\text{Co}_m \cdots \cdots$  (3a)

[0101] <预烧·粉碎工序>

[0102] 对于原料粉末,进行在大气中 $1200^\circ\text{C}$ 下保持2小时的预烧,获得预烧体。将得到的预烧体用小型棒杆式振动研磨机粗粉碎,使得通过BET法求出的比表面积成为 $0.5\sim 2.5\text{m}^2/\text{g}$ 。使用湿式球磨机将得到的粗粉碎材料粉碎32小时,得到湿式成型用浆料,该湿式成型用浆料具有通过BET法求出的比表面积为 $7.0\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ 的微粉碎颗粒。通过离心分离机使微粉碎后的浆料脱水,将固形物含量浓度调节至 $70\sim 80$ 质量%,从而获得湿式成型用浆料。

[0103] <成型·烧成工序>

[0104] 使用具有带圆柱形腔的模具的湿式磁场成型机,从圆柱形腔的上方和下方对湿式成型用浆料施加压力,在与该压力方向的平行方向(施加磁场方向)的 $10\text{kOe}$ 的施加磁场中使湿式成型用浆料成型,得到直径 $30\text{mm}\times$ 厚度 $15\text{mm}$ 的圆柱状成型体。将得到的成型体在大气中室温下充分干燥。对干燥后的成型体,进行如下烧成:在大气中以 $1.0^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速度升温,在 $1205^\circ\text{C}$ 下保持1小时,然后以 $10.0^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速度降温,获得实施例1的铁氧体烧结磁铁。

[0105] [实施例2]

[0106] 在烧成工序中,对干燥后的成型体,进行如下烧成:在大气中以 $5.0^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速度升温,在 $1215^\circ\text{C}$ 下保持1小时,然后以 $5.0^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速度进行降温,除此之外,以与实施例1相同的方式获得实施例2的铁氧体烧结磁铁。

[0107] [实施例3]

[0108] 在烧成工序中,对干燥后的成型体,进行如下烧成:在大气中以 $1.0^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速度升温,在 $1190^{\circ}\text{C}$ 下保持4小时,然后以 $10.0^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速度进行降温,除此之外,以与实施例1相同的方式获得实施例3的铁氧体烧结磁铁。

[0109] [实施例4]

[0110] 在烧成工序中,对干燥后的成型体,进行如下烧成:在大气中以 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速度进行升温,在 $1205^{\circ}\text{C}$ 下保持1小时,然后以 $10.0^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速度进行降温,除此之外,以与实施例1相同的方式获得实施例4的铁氧体烧结磁铁。

[0111] [比较例1]

[0112] 在原料粉末制备工序中不添加硼酸和氧化铝,除此之外,以与实施例2中相同的方式获得比较例1的铁氧体烧结磁铁。

[0113] (评价方法)

[0114] [包含易磁化轴方向的截面中的主相个数比和主相面积比]

[0115] 对实施例和比较例中得到的圆柱形铁氧体烧结磁铁的上下表面进行研磨。之后,将铁氧体烧结磁铁在包含易磁化轴(成型中的施加磁场)方向的平面上进行切割,并用透射电子显微镜(TEM)观察切割面。在TEM图像中,选择10个 $4.7\mu\text{m}\times 7.6\mu\text{m}$ 的范围,计算各个范围中存在的颗粒状的主相颗粒的个数 $N_m$ 和多颗粒晶界的个数 $N_g$ ,求出主相个数比。另外,主相颗粒等即使是一部分包含在该范围内也设定为存在于该范围内。从所选择的10个范围中的个数比求出其平均值。另外,根据目测从TEM图像的色密度辨别TEM图像中的主相颗粒、二颗粒晶界以及多颗粒晶界。

[0116] 此外,在TEM图像中,选择10个 $4.7\mu\text{m}\times 7.6\mu\text{m}$ 的范围,求出各个范围中存在的主相颗粒所占的面积 $A_m$ 、多颗粒晶界所占的面积 $A_g$ ,计算主相面积比。从所选择的10个范围中的面积比求出平均值。将主相个数比和主相面积比(均为平均值)的计算结果示于表1中。

[0117] [磁特性]

[0118] 在对实施例和比较例中得到的圆柱状的铁氧体烧结磁铁的上下表面进行加工后,使用最大施加磁场为 $25\text{kOe}$ 的B-H示踪剂,求出剩余磁通密度 $B_r$  (mT)和矫顽力 $H_cJ$  (KA/m)。从所获得的 $B_r$ 和 $H_cJ$ 的值,计算“ $B_r+H_cJ/10$ ”的值。“ $B_r+H_cJ/10$ ”是表示铁氧体烧结磁铁的整体磁特性的指标,关于 $B_r$ 和 $H_cJ$ 的平衡,近年来要求“ $B_r+H_cJ/10$ ”的值变高。也就是说,“ $B_r+H_cJ/10$ ”高意味着铁氧体烧结磁铁平衡良好地具有优异的 $B_r$ 和 $H_cJ$ 。将 $B_r$ 、 $H_cJ$ 以及“ $B_r+H_cJ/10$ ”的值示于表1中。

[0119] [表1]

[0120]

|           | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 换算<br>Al 含量<br>(质量%) | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 换算<br>B 含量<br>(质量%) | 烧成工序条件              |                  |                  |                     | Br<br>(mT) | HcJ<br>(kA/m) | Br+HcJ/10 | 主相个<br>数比<br>(%) | 主相面积<br>比<br>(面积%) |
|-----------|---|--|---------------------|------------------|------------------|---------------------|------------|---------------|-----------|------------------|--------------------|
|           |   |  | 升温<br>速度<br>(°C/分钟) | 保持<br>温度<br>(°C) | 保持<br>时间<br>(小时) | 降温<br>速度<br>(°C/分钟) |            |               |           |                  |                    |
| 实施<br>例 1 | 0.05  | 0.16   | 1.0                 | 1205             | 1                | 10.0                | 465        | 404           | 506       | 53.04            | 88.72              |
| 实施<br>例 2 | 0.05  | 0.16   | 5.0                 | 1215             | 1                | 5.0                 | 472        | 305           | 503       | 51.72            | 94.51              |
| 实施<br>例 3 | 0.05  | 0.16   | 1.0                 | 1190             | 4                | 10.0                | 466        | 402           | 507       | 53.25            | 88.06              |
| 实施<br>例 4 | 0.05  | 0.16   | 0.5                 | 1205             | 1                | 10.0                | 468        | 399           | 508       | 57.89            | 96.73              |
| 比较<br>例 1 | -   | -  | 5.0                 | 1220             | 1                | 5.0                 | 457        | 392           | 497       | 45.28            | 84.47              |

[0121] 图1B是示出实施例4中得到的铁氧体烧结磁铁的包含易磁化轴方向的截面的TEM照片。图1B中的黑色部分是多颗粒晶界2,而除此之外的白色或灰色部分是主相颗粒4。在图1B中,铁氧体烧结磁铁10具有多个主相颗粒4、位于两个主相颗粒4之间的二颗粒晶界1、以及由三个以上主相颗粒4包围的多颗粒晶界2,作为分析的结果,已经确认主相个数比为50%以上,主相面积比为85%以上。

[0122] 图2A~2C是并列示出实施例和比较例中得到的铁氧体烧结磁铁的包含易磁化轴方向的截面的TEM照片。在图2A~2C中,图2A示出了(与图1B相同)实施例4的铁氧体烧结磁铁的截面,图2B示出了实施例2的铁氧体烧结磁铁的截面,图2C示出了比较例1的铁氧体烧结磁铁的截面。如图2A~2C所示,可以确认主相颗粒按照图2C、图2B、图2A的顺序变成致密的状态,并且主相个数比和主相面积比都增大。

[0123] 从表1清楚可知,主相个数比为50%以上的实施例的铁氧体烧结磁铁的“Br+HcJ/10”值高并且平衡良好地具有优异的Br和HcJ,因此确认具有综合性高的磁特性。

[0124] 从表1清楚可知,主相面积比为85%以上的实施例的铁氧体烧结磁铁的“Br+HcJ/10”值高并且平衡良好地具有优异的Br和HcJ,因此确认具有综合性高的磁特性。

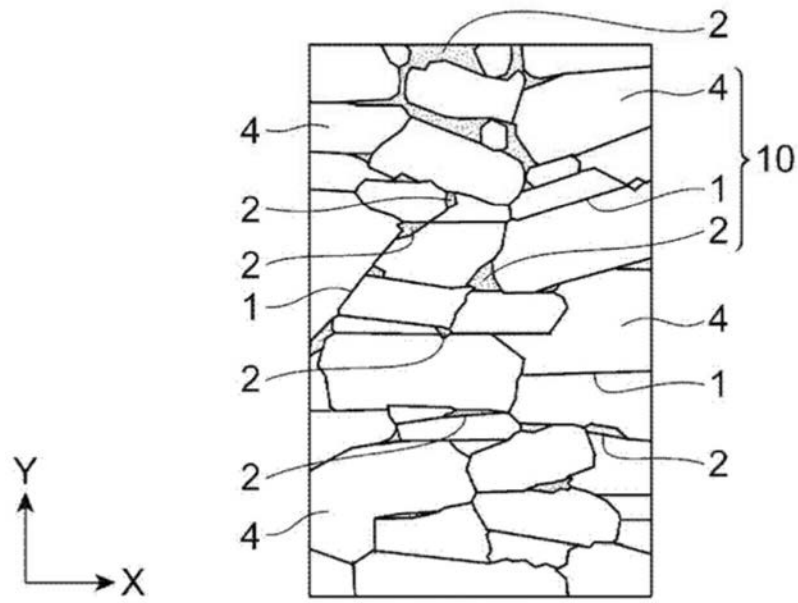


图1A

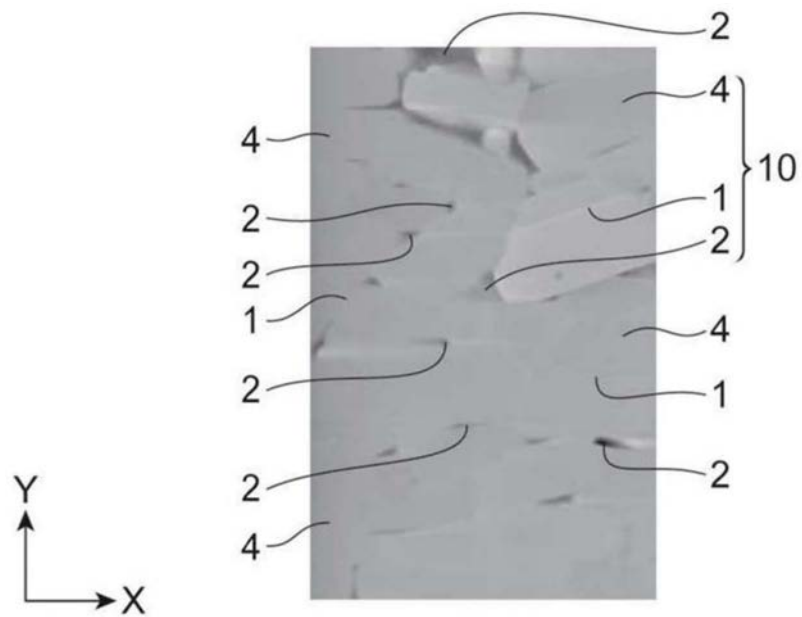


图1B



图2A



图2B

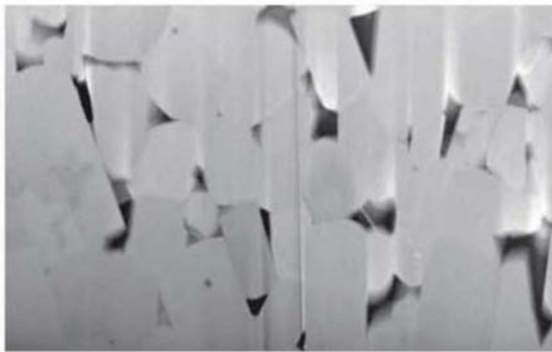


图2C