



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110663094 A

(43)申请公布日 2020.01.07

(21)申请号 201880033415.5

(22)申请日 2018.05.17

(30)优先权数据

2017-102245 2017.05.24 JP

2018-052106 2018.03.20 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.11.20

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/019104 2018.05.17

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/216594 JA 2018.11.29

(71)申请人 日立金属株式会社

地址 日本国东京都

(72)发明人 山本将贵 小林义德

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 陈平 牛海军

(51)Int.Cl.

H01F 1/10(2006.01)

C01G 49/00(2006.01)

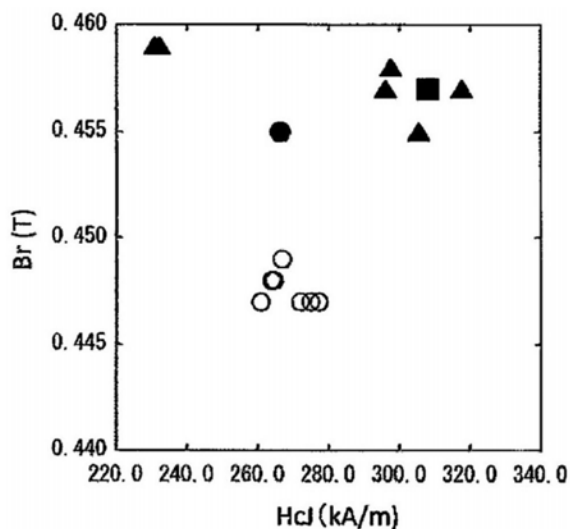
权利要求书1页 说明书21页 附图3页

(54)发明名称

烧结铁氧体磁体

(57)摘要

一种烧结铁氧体磁体,所述烧结铁氧体磁体由表示金属元素Ca、La、Fe、Co和Zn的原子比的通式 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{2n-y-z}\text{Co}_y\text{Zn}_z$ 表示,其中x、y、z和n[2n是由 $2n=(\text{Fe}+\text{Co}+\text{Zn})/(\text{Ca}+\text{La})$ 表示的摩尔比]满足 $0.4 < x < 0.75$, $0.15 \leq y < 0.4$, $0.11 \leq z < 0.4$, $0.26 \leq (y+z) < 0.65$,并且 $3 \leq n \leq 6$ 。



1. 一种烧结铁氧体磁体,所述烧结铁氧体磁体由表示金属元素Ca、La、Fe、Co和Zn的原子比的通式 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{2n-y-z}\text{Co}_y\text{Zn}_z$ 表示,其中x、y、z和n[2n是由 $2n = (\text{Fe} + \text{Co} + \text{Zn}) / (\text{Ca} + \text{La})$ 表示的摩尔比]满足

$$0.4 < x < 0.75,$$

$$0.15 \leq y < 0.4,$$

$$0.11 \leq z < 0.4,$$

$$0.26 \leq (y+z) < 0.65, \text{ 并且}$$

$$3 \leq n \leq 6。$$

2. 根据权利要求1所述的烧结铁氧体磁体,其中所述x和y满足 $0.15 \leq y \leq 0.35$,并且 $0.15 \leq z \leq 0.35$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的烧结铁氧体磁体,其中所述x满足 $0.475 \leq x \leq 0.7$ 。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的烧结铁氧体磁体,其中所述y和z满足 $0.26 \leq (y+z) \leq 0.6$ 。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的烧结铁氧体磁体,其中含有1.8质量%以下的 SiO_2 。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的烧结铁氧体磁体,其中在上述通式中,一部分La被除La以外的至少一种稀土元素替代。

7. 根据权利要求6所述的烧结铁氧体磁体,其中在上述通式中,50摩尔%以下的La被除La以外的至少一种稀土元素替代。

烧结铁氧体磁体

发明领域

[0001] 本发明涉及一种烧结铁氧体磁体。

[0002] 发明背景

[0003] 烧结铁氧体磁体极其化学稳定并且具有优异的价格比,因为它们的主要起始材料是廉价的氧化铁,尽管它们的最大能积仅为烧结稀土磁体(例如,烧结NdFeB磁体)的最大能积的1/10。因此,它们的全球产量在磁体材料中仍是最大的。

[0004] 在其中使用烧结铁氧体磁体的多种应用如电动机、扬声器等中,用于汽车、家用电器等的电动机强烈需要高性能材料。由于近期稀土材料已经变得更昂贵并且具有更多的采购风险的情况,已经对在其中到目前为止仅使用烧结稀土磁体的工业电动机、用于驱动电动汽车(EV、HV、PHV等)的电动机、发电机等中使用烧结铁氧体磁体进行了研究。

[0005] 典型的烧结铁氧体磁体是具有磁铅石结构的Sr铁氧体,其基本组成由 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 表示。在通过在 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 中用 La^{3+} 替代一部分 Sr^{2+} 并且用 Co^{2+} 替代一部分 Fe^{3+} 得到的烧结Sr-La-Co铁氧体磁体在1990年代后期投入实际使用的情况下,铁氧体磁体的磁性质显著改善。在2007年,具有进一步改善的磁性质的烧结Ca-La-Co铁氧体磁体投入实际使用。然而,为了在以上应用中使用,烧结Ca-La-Co铁氧体磁体需要具有较高的性能,并且在具体应用(例如,用于家用电器的电动机)中,需要提高剩余磁通密度(在下文中称为“ B_r ”)以提高电动机的功率。

[0006] 已知在烧结Sr-La-Co铁氧体磁体中通过用Zn替代一部分Co提高了 B_r (JP 11-154604A等)。

[0007] 然而,在烧结Sr-La-Co铁氧体磁体中用Zn替代一部分Co并未实际上实施,因为其几乎没有提高 B_r ,同时明显降低了矫顽力(在下文中称为“ H_{cJ} ”)。

[0008] 发明目的

[0009] 因此,本发明的一个目的是提供具有高 B_r 并且几乎没有 H_{cJ} 降低的烧结铁氧体磁体。

[0010] 发明概述

[0011] 发明人已经发现,在日本专利申请号2017-102245中的表示金属元素Ca、La、Fe、Co和Zn的原子比的通式 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{2n-y-z}\text{Co}_y\text{Zn}_z$ 中,满足以下x、y、z和n[2n是由 $2n = (\text{Fe} + \text{Co} + \text{Zn}) / (\text{Ca} + \text{La})$ 表示的摩尔比]的要求提供了具有高 B_r 并且几乎没有 H_{cJ} 降低的烧结铁氧体磁体:

[0012] $0.4 \leq x \leq 0.6$,

[0013] $0 < y \leq 0.35$,

[0014] $0 < z \leq 0.35$,

[0015] $0.2 \leq (y+z) \leq 0.4$,并且

[0016] $3 \leq n \leq 6$ 。

[0017] 作为进一步研究的结果,发明人已经发现,与日本专利申请号2017-102245的组成范围部分重叠的新组成范围提供了等同于或高于通过日本专利申请号2017-102245的组成范围得到的磁性质的磁性质,从而提出了本发明。另外,以下描述的烧结铁氧体磁体是本发

明的说明性实例,并且本发明不限于由以上通式表示的组成。

[0018] 因此,本发明的烧结铁氧体磁体由表示金属元素Ca、La、Fe、Co和Zn的原子比的通式 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{2n-y-z}\text{Co}_y\text{Zn}_z$ 表示,其中x、y、z和n[2n是由 $2n = (\text{Fe} + \text{Co} + \text{Zn}) / (\text{Ca} + \text{La})$ 表示的摩尔比]满足

[0019] $0.4 < x < 0.75$,

[0020] $0.15 \leq y < 0.4$,

[0021] $0.11 \leq z < 0.4$,

[0022] $0.26 \leq (y+z) < 0.65$,并且

[0023] $3 \leq n \leq 6$ 。

[0024] 以上x和y优选满足 $0.15 \leq y \leq 0.35$,并且 $0.15 \leq z \leq 0.35$ 。

[0025] 以上x优选满足 $0.475 \leq x \leq 0.7$ 。

[0026] 以上y和z优选满足 $0.26 \leq (y+z) \leq 0.6$ 。

[0027] 本发明的烧结铁氧体磁体优选含有1.8质量%以下的 SiO_2 。

[0028] 在以上通式中,一部分La可以被除La以外的至少一种稀土元素替代。

[0029] 在以上通式中,50摩尔%以下的La可以被除La以外的至少一种稀土元素替代。

[0030] 发明效果

[0031] 本发明可以提供具有高 B_r 并且几乎没有 H_{cJ} 降低的烧结铁氧体磁体。

[0032] 附图简述

[0033] 图1是示出在参考例1的烧结铁氧体磁体中的 H_{cJ} 和 B_r 之间的关系的图。

[0034] 图2是示出在参考例2的烧结铁氧体磁体中的 H_{cJ} 和 B_r 之间的关系的图。

[0035] 图3是示出在参考例3的烧结铁氧体磁体中的 H_{cJ} 和 B_r 之间的关系的图。

[0036] 图4是示出在参考例4的烧结铁氧体磁体中的 H_{cJ} 和 B_r 之间的关系的图。

[0037] 图5是示出在参考例5的烧结铁氧体磁体中的 H_{cJ} 和 B_r 之间的关系的图。

[0038] 优选实施方案描述

[0039] 在本发明的烧结铁氧体磁体中,原子比x(La含量)为 $0.4 < x < 0.75$ 。小于0.4或0.75以上的x无法提供高 B_r 。原子比x更优选为 $0.475 \leq x \leq 0.7$ 。一部分La可以被除La以外的至少一种稀土元素替代。被替代的La的量优选为La的原始量的50摩尔%以下。

[0040] 原子比y(Co含量)为 $0.15 \leq y < 0.4$ 。小于0.15的y倾向于提供较低的 H_{cJ} ,而0.4以上的y倾向于提供较低的 B_r 。原子比y更优选为 $0.15 \leq y \leq 0.35$ 。

[0041] 原子比z(Zn含量)为 $0.11 \leq z < 0.4$ 。小于0.11的z倾向于提供较低的 B_r ,而0.4以上的z倾向于提供较低的 H_{cJ} 。原子比z更优选为 $0.15 \leq z \leq 0.35$ 。

[0042] 原子比y和z满足 $0.26 \leq (y+z) < 0.65$ 的关系。当 $(y+z)$ 小于0.26或为0.65以上时,不能得到优异的磁性质。 $(y+z)$ 更优选为 $0.26 \leq (y+z) \leq 0.6$ 。

[0043] 在以上通式中,摩尔比2n由 $2n = (\text{Fe} + \text{Co} + \text{Zn}) / (\text{Ca} + \text{La})$ 表示,其中n为 $3 \leq n \leq 6$ 。小于3或大于6的n无法提供高 B_r 。

[0044] 在本发明的烧结铁氧体磁体的制备过程中,如稍后描述的,可以加入1.8质量%以下的 SiO_2 作为烧结助剂。作为烧结助剂加入的 SiO_2 在烧结期间变为液相组分,作为烧结铁氧体磁体的晶界中的一种组分仍然存在。因此,当加入 SiO_2 作为烧结助剂时,本发明的烧结铁氧体磁体含有1.8质量%以下的 SiO_2 。 SiO_2 含量是 SiO_2 的质量相对于 CaCO_3 、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 Fe_2O_3 、

Co_3O_4 、 ZnO 和 SiO_2 的总质量(100)的百分比(质量%),其通过将在例如借助ICP光学发射光谱仪的烧结铁氧体磁体的组分分析中的Ca、La、Fe、Co、Zn和Si的各自的量(质量%)换算为 CaCO_3 、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 Fe_2O_3 、 Co_3O_4 、 ZnO 和 SiO_2 的各自的质量来计算。

[0045] 尽管以上通式由金属元素的原子比表示,但是包含氧(O)的组成由通式 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{2n-y-z}\text{Co}_y\text{Zn}_z\text{O}_a$ 表示。氧的摩尔数 a 基本上为 $a=19$,尽管其根据Fe和Co的化合价以及 x 、 y 、 z 和 n 的值变化。此外,当在还原性气氛中烧结时,氧与金属元素的比率可以根据氧的空位、铁氧体相中的Fe的化合价的变化、Co的化合价的变化等而变化。因此,氧的实际摩尔数 a 可能会偏离19。因此,在本发明中使用金属元素的原子比作为表示组成的最简单的方式。

[0046] 构成本发明的烧结铁氧体磁体的主相是具有六方磁铅石(M型)结构的复合相(铁氧体相)。通常,磁性材料尤其是烧结磁体由多种化合物组成,并且决定磁性材料的特性(材料性质、磁性质等)的化合物被定义为“主相”。

[0047] “具有六方磁铅石(M型)结构”意指当在通常条件下测量烧结铁氧体磁体的X射线衍射时,在X射线衍射图中观察到六方磁铅石(M型)结构作为主要结构。

[0048] 本发明的烧结铁氧体磁体可以通过用于已知烧结Sr-La-Co铁氧体磁体和Ca-La-Co铁氧体磁体的方法制备。以下将说明制备方法的实例。

[0049] 可以使用用于起始材料粉末的金属的化合物如氧化物、碳酸盐、氢氧化物、硝酸盐、氯化物等,而与它们的化合价无关。也可以使用含有起始材料粉末的溶液。Ca的化合物包括Ca的碳酸盐、氧化物、氯化物等。La的化合物包括氧化物如 La_2O_3 等、氢氧化物如 $\text{La}(\text{OH})_3$ 等、碳酸盐如 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 等。Fe的化合物包括氧化铁、氢氧化铁、氯化铁、轧制氧化皮(mill scale)等。Co的化合物包括氧化物如 CoO 、 Co_3O_4 等,氢氧化物如 CoOOH 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 等,碳酸盐如 CoCO_3 等,和碱式碳酸盐如 $m_2\text{CoCO}_3 \cdot m_3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot m_4\text{H}_2\text{O}$ (m_2 、 m_3 和 m_4 是正数)等。Zn的化合物包括 ZnO 。

[0050] 为了在煅烧期间加速反应,如果需要,可以加入至多约1质量%的含有B(硼)的化合物,如 B_2O_3 、 H_3BO_3 等。具体地, H_3BO_3 的加入有效改善了磁性质。所加入的 H_3BO_3 的量优选为0.3质量%以下,最优选约0.1质量%。因为 H_3BO_3 具有控制在烧结中的晶粒的形状和尺寸的效果,其可以在煅烧之后(在细粉碎或烧结之前)加入,或者既在煅烧之前加入也在煅烧之后加入。

[0051] 配制并且混合所制备的起始材料粉末以提供起始材料粉末混合物。起始材料粉末的配制和混合可以以湿润或干燥状态进行。用介质如钢球等搅拌使起始材料粉末的混合更均匀。在湿式混合的情况中,优选使用水作为分散介质。为了改善起始材料粉末的分散,可以使用已知的分散剂如聚羧酸铵、葡萄糖酸钙等。可以在不进行进一步处理的情况下或在脱水之后煅烧混合的起始材料的浆料。

[0052] 将通过干式或湿式混合得到的起始材料粉末混合物在电炉、燃气炉等中加热以通过固相反应形成具有六方磁铅石(M型)结构的铁氧体化合物。该过程称为“煅烧”,并且所得化合物称为“煅烧体”。

[0053] 煅烧步骤优选在氧浓度为5体积%以上的气氛中进行。小于5体积%的氧浓度导致异常的晶粒生长,形成不希望的相,等等。氧浓度更优选为20体积%以上。

[0054] 随着在煅烧步骤中温度升高,进行形成铁氧体相的固相反应。当煅烧温度低于 1100°C 时,未反应的赤铁矿(氧化铁)残留,得到低的磁性质。另一方面,当煅烧温度超过

1450℃时,晶粒过度生长,在粉碎步骤中需要过长时间。因此,煅烧温度优选为1100至1450℃。煅烧时间优选为0.5至5小时。煅烧体优选通过锤式磨机等粗粉碎。

[0055] 之后通过振动磨机、喷射磨机、球磨机、超微磨碎机等将煅烧体粉碎(细粉碎)以形成粉末(细粉碎粉末)。粉末的平均粒度优选为约0.4至0.8 μm 。在本文中通过使用用于测量粉末的比表面积的装置(例如,可从岛津公司(Shimadzu Corporation)获得的SS-100)等的空气透过法测量粉末的平均粒度。粉碎步骤可以是干式粉碎和湿式粉碎中的任一种或二者。湿式粉碎使用水和/或非水性溶剂(有机溶剂如丙酮、乙醇、二甲苯等)作为分散介质进行。通常,形成含有水(分散介质)和煅烧体的浆料。浆料可以含有以固体成分计0.2质量%至2质量%的已知分散剂和/或表面活性剂。在湿式粉碎之后,可以将浆料浓缩。

[0056] 在粉碎步骤之后的成型步骤中,在移除分散介质的同时在磁场中或在没有磁场的情况下将浆料压制。在磁场中的压制可以使粉末粒子的结晶取向对齐,明显改善了磁性质。为了进一步改善取向,可以在成型之前向浆料中加入各自为0.1质量%至1质量%的分散剂和润滑剂。此外,在成型之前,如果需要,可以将浆料浓缩。优选通过离心分离、压滤等进行浓缩。

[0057] 在煅烧步骤之后并且在成型步骤之前,将煅烧助剂加入煅烧体或粉末(粗或细粉碎粉末)。烧结助剂优选为 SiO_2 和 CaCO_3 。如根据其组成清楚的,本发明的烧结铁氧体磁体属于烧结Ca-La-Co铁氧体磁体。因为烧结Ca-La-Co铁氧体磁体含有Ca作为主相组分,所以不同于常规烧结Sr-La-Co铁氧体磁体等,可以在不加入烧结助剂如 SiO_2 和 CaCO_3 等的情况下形成液相,而将其烧结。即,可以在不加入主要用于形成烧结铁氧体磁体中的晶界相的 SiO_2 或 CaCO_3 的情况下制备本发明的烧结铁氧体磁体。然而,为了抑制 H_{cJ} 降低,可以加入下述量的 SiO_2 和 CaCO_3 。

[0058] 相对于100质量%的煅烧体或粉末,所加入的 SiO_2 的量优选为1.8质量%以下。相对于100质量%的煅烧体或粉末,所加入的 CaCO_3 的量以CaO计优选为2质量%以下。烧结助剂可以在粉碎步骤之前、期间或之后的任何时间加入。例如,(a)在将烧结助剂加入煅烧体之后,进行粉碎步骤,(b)在粉碎步骤期间加入烧结助剂,或(c)在将烧结助剂加入粉碎粉末(细粉碎粉末)并且混合之后,进行成型步骤。作为烧结助剂,除了 SiO_2 和 CaCO_3 以外,还可以加入 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 等。它们中的每一种的量可以为1质量%以下。

[0059] 所加入的 CaCO_3 的量在本文中由以CaO计的值表示。可以根据以CaO计的量通过 $(\text{CaCO}_3\text{的分子量} \times \text{以CaO计的量}) / \text{CaO的分子量}$ 的公式确定所加入的 CaCO_3 的量。例如,当加入以CaO计0.5质量%的 CaCO_3 时, $[100.09(\text{CaCO}_3\text{的分子量}) \times 0.5\text{质量\% (以CaO计的量)}] / 56.08(\text{CaO的分子量}) = 0.892\text{质量\% (所加入的CaCO}_3\text{的量)}$ 。另外, $\text{CaCO}_3\text{的分子量} = 40.08(\text{Ca的原子量}) + 12.01(\text{C的原子量}) + 48.00(\text{O的原子量} \times 3) = 100.09$,并且 $\text{CaO的分子量} = 40.08(\text{Ca的原子量}) + 16.00(\text{O的原子量}) = 56.08$ 。

[0060] 在脱脂(如果需要)之后,将通过压制得到的生坯体烧结。烧结在电炉、燃气炉等中进行。烧结在氧浓度优选为10体积%以上、更优选20体积%以上、最优选100体积%的气氛中进行。烧结温度优选为1150℃至1250℃。烧结时间优选为0小时(在烧结温度无保持时间)至2小时。

[0061] 在烧结步骤之后,通过已知制备步骤如加工步骤、洗涤步骤、检查步骤等得到最终烧结铁氧体磁体。

实施例

[0062] 将会参照实施例更详细地说明本发明,而并非意欲使本发明限于此。

[0063] 参考例1

[0064] 作为根据在日本专利申请号2017-102245中所描述的实施方案的参考例(在下文中简称为“参考例”),配制并且混合 CaCO_3 粉末、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 粉末、 Fe_2O_3 粉末、 Co_3O_4 粉末和 ZnO 粉末,以使得在通式 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{2n-y-z}\text{Co}_y\text{Zn}_z$ 中,原子比 $1-x$ 、 x 、 y 和 z 以及 n 如在表1中的样品1-8中所示,得到三种类型的起始材料粉末混合物(样品1、2-7和8)。将0.1质量%的 H_3BO_3 粉末加入100质量%的每种起始材料粉末混合物并且与其混合。

[0065] 作为样品1-8(参考例)的比较例,配制并且混合 SrCO_3 粉末、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 粉末、 Fe_2O_3 粉末、 Co_3O_4 粉末和 ZnO 粉末,以使得在通式 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{2n-y-z}\text{Co}_y\text{Zn}_z$ 中, Sr 、 La 、 Co 和 Zn 的原子比以及 n 如在表1中的样品9-16中所示,以得到每种起始材料粉末混合物。将0.1质量%的 H_3BO_3 粉末加入100质量%的每种起始材料粉末混合物并且与其混合。

[0066] 将四种类型的所得起始材料粉末混合物中的每一种在湿式球磨机中混合4小时,干燥,并且粒化。之后将其在表1中所示的煅烧温度在空气中煅烧3小时,以得到6种类型的煅烧体。

[0067] 通过锤式磨机将以上煅烧体中的每一种粗粉碎,以得到6种类型的粗粉碎煅烧粉末。将在表1中所示的 SiO_2 和 CaCO_3 (以 CaO 计的量)加入100质量%的每种粗粉碎煅烧粉末,并且在含有水作为分散介质的湿式球磨机中细粉碎至 $0.6\mu\text{m}$ 的平均粒度[通过使用用于测量粉末的比表面积的装置(可从岛津公司获得的SS-100)的空气透过法测量],以得到16种类型的细粉碎浆料。

[0068] 使用其中磁场方向与压缩方向平行的平行磁场成型机(纵向磁场成型机),在移除分散介质的同时将通过粉碎步骤得到的每种细粉碎浆料在约50MPa的压力下在约1T的磁场中成型,以得到16种类型的生坯体。

[0069] 将以上生坯体中的每一种在 1170°C 在空气中烧结1小时,以得到16种类型的烧结铁氧体磁体。所得烧结铁氧体磁体的测量的 J_s 、 B_r 、 (BH) 最大和 H_{cJ} 在表1中示出。在表1中,带有*的样品1-8是根据日本专利申请号2017-102245的实施方案的参考例,并且带有**的样品9-16是其中一部分 Co 被 Zn 替代的常规烧结 Sr-La-Co 磁体的比较例。

[0070] 图1是示出在表1中的 H_{cJ} 和 B_r 之间的关系的图。在图1中,横坐标表示 H_{cJ} (kA/m),并且纵坐标表示 B_r (T)。黑色图形是参考例,其中圆形图形是样品1,三角形图形是样品2-7,并且正方形图形是样品8。白色圆形图形是比较例的样品9-16。

[0071] 在表1中的原子比表示配制的起始材料粉末的原子比(组成)。可以通过所配制的组分的原子比、在煅烧步骤之前加入的添加剂(H_3BO_3 等)的量和在煅烧步骤之后并且在成型步骤之前加入的烧结助剂的量来确定在烧结铁氧体磁体中的组分的原子比(烧结磁体的组成),并且计算值基本上等于通过借助ICP光学发射光谱仪(例如,可从岛津公司获得的ICPV-1017等)分析烧结铁氧体磁体得到的值。

[0072] 表1

[0073]

样品	原子比 ($\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{2n-y-z}\text{Co}_y\text{Zn}_z$ 或 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{2n-y-z}\text{Co}_y\text{Zn}_z$)						n
	Ca 1-x	Sr 1-x	La x	Co y	Zn z	Co + Zn y + z	
1 [*]	0.55	-	0.45	0.21	0.07	0.28	5.29
2 [*]	0.55	-	0.45	0.21	0.07	0.28	5.19
3 [*]	0.55	-	0.45	0.21	0.07	0.28	5.19
4 [*]	0.55	-	0.45	0.21	0.07	0.28	5.19
5 [*]	0.55	-	0.45	0.21	0.07	0.28	5.19
6 [*]	0.55	-	0.45	0.21	0.07	0.28	5.19
7 [*]	0.55	-	0.45	0.21	0.07	0.28	5.19
8 [*]	0.55	-	0.45	0.21	0.07	0.28	5.09
9 ^{**}	-	0.70	0.30	0.21	0.07	0.28	5.94
10 ^{**}	-	0.70	0.30	0.21	0.07	0.28	5.94
11 ^{**}	-	0.70	0.30	0.21	0.07	0.28	5.94
12 ^{**}	-	0.70	0.30	0.21	0.07	0.28	5.94
13 ^{**}	-	0.70	0.30	0.21	0.07	0.28	5.94
14 ^{**}	-	0.70	0.30	0.21	0.07	0.28	5.94
15 ^{**}	-	0.70	0.30	0.21	0.07	0.28	5.94
16 ^{**}	-	0.70	0.30	0.21	0.07	0.28	5.94

[0074] *参考例的样品。

[0075] **比较例的样品

[0076] 表1 (续)

[0077]

样品	煅烧温度 [°C]	SiO ₂ [质量%]	CaCO ₃ [质量%]	J _s [T]	B _r [T]	(BH) _{最大} [kJ/m ³]	H _{cJ} [kA/m]
1 [*]	1300	0.450	0.50	0.464	0.455	39.8	266.2
2 [*]	1200	0.450	0.50	0.464	0.459	41.0	232.2
3 [*]	1200	0.475	0.50	0.463	0.458	40.9	297.5
4 [*]	1200	0.500	0.50	0.464	0.457	40.4	317.6
5 [*]	1300	0.450	0.50	0.466	0.459	40.9	230.7
6 [*]	1300	0.475	0.50	0.468	0.457	40.4	296.0
7 [*]	1300	0.500	0.50	0.464	0.455	40.1	305.4
8 [*]	1200	0.525	0.50	0.463	0.457	40.7	308.1
9 ^{**}	1200	0.450	0.50	0.454	0.447	38.4	277.2
10 ^{**}	1200	0.475	0.50	0.458	0.448	38.3	264.5
11 ^{**}	1200	0.500	0.50	0.452	0.447	38.4	274.9
12 ^{**}	1200	0.525	0.50	0.457	0.447	38.1	272.0
13 ^{**}	1300	0.450	0.50	0.454	0.449	38.7	266.8
14 ^{**}	1300	0.475	0.50	0.453	0.448	38.4	263.9
15 ^{**}	1300	0.500	0.50	0.453	0.447	38.1	260.8
16 ^{**}	1300	0.525	0.50	0.454	0.448	38.3	264.1

[0078] *参考例的样品。

[0079] **比较例的样品。

[0080] 如在表1和图1中所示,样品1-8(参考例)的烧结铁氧体磁体具有高 B_r 而几乎没有 H_{cJ} 降低。此外,与其中一部分Co被Zn替代的常规烧结Sr-La-Co磁体的样品9-16(比较例)的那些相比,样品1-8(参考例)的烧结铁氧体磁体具有较高的 B_r 以及同等以上的 H_{cJ} 。

[0081] 参考例2

[0082] 以与在参考例1中相同的方式制备根据日本专利申请号2017-102245的实施方案的参考例的样品17-22(表2中带有*),不同之处在于在每种样品中将原子比、n的值、煅烧温度以及 SiO_2 和 $CaCO_3$ (以CaO计)的量改变为在表2中所示的那些。还制备了其中一部分Co被Zn替代的常规烧结Sr-La-Co磁体的样品23-30(表2中带有**)作为比较例。所得烧结铁氧体磁体的测量的 J_s 、 B_r 、(BH)最大和 H_{cJ} 在表2中示出。与在参考例1中类似,图2是示出在表2中的 H_{cJ} 和 B_r 之间的关系的图。黑色圆形图形是样品17,黑色三角形图形是样品18-22,并且白色圆形图形是样品23-30。

[0083] 表2

样品	原子比 ($Ca_{1-x}La_xFe_{2n-y-z}Co_yZn_z$ 或 $Sr_{1-x}La_xFe_{2n-y-z}Co_yZn_z$)						n
	Ca 1-x	Sr 1-x	La x	Co y	Zn z	Co + Zn y + z	
17 [*]	0.52	-	0.48	0.23	0.05	0.28	5.29
18 [*]	0.52	-	0.48	0.23	0.05	0.28	5.19
19 [*]	0.52	-	0.48	0.23	0.05	0.28	5.19
20 [*]	0.52	-	0.48	0.23	0.05	0.28	5.19
21 [*]	0.52	-	0.48	0.23	0.05	0.28	5.19
22 [*]	0.52	-	0.48	0.23	0.05	0.28	5.19
23 ^{**}	-	0.70	0.30	0.23	0.05	0.28	5.94
24 ^{**}	-	0.70	0.30	0.23	0.05	0.28	5.94
25 ^{**}	-	0.70	0.30	0.23	0.05	0.28	5.94
26 ^{**}	-	0.70	0.30	0.23	0.05	0.28	5.94
27 ^{**}	-	0.70	0.30	0.23	0.05	0.28	5.94
28 ^{**}	-	0.70	0.30	0.23	0.05	0.28	5.94
29 ^{**}	-	0.70	0.30	0.23	0.05	0.28	5.94
30 ^{**}	-	0.70	0.30	0.23	0.05	0.28	5.94

[0085] *参考例的样品。

[0086] **比较例的样品。

[0087] 表2(续)

[0088]

样品	煅烧温度 [°C]	SiO ₂ [质量%]	CaCO ₃ [质量%]	J _s [T]	B _r [T]	(BH) _{最大} [kJ/m ³]	H _{cJ} [kA/m]
17 [*]	1300	0.450	0.50	0.463	0.457	40.4	336.2
18 [*]	1200	0.450	0.50	0.458	0.455	40.6	318.4
19 [*]	1200	0.475	0.50	0.460	0.455	40.4	327.9
20 [*]	1300	0.450	0.50	0.462	0.457	40.7	308.1
21 [*]	1300	0.475	0.50	0.460	0.455	40.2	335.7
22 [*]	1300	0.500	0.50	0.460	0.455	40.5	349.9
23 ^{**}	1200	0.450	0.50	0.451	0.442	37.4	287.3
24 ^{**}	1200	0.475	0.50	0.450	0.441	37.2	289.3
25 ^{**}	1200	0.500	0.50	0.447	0.441	37.1	290.7
26 ^{**}	1200	0.525	0.50	0.446	0.439	36.7	291.0
27 ^{**}	1300	0.450	0.50	0.452	0.446	38.0	266.2
28 ^{**}	1300	0.475	0.50	0.450	0.445	37.8	266.8
29 ^{**}	1300	0.500	0.50	0.451	0.446	37.9	270.6
30 ^{**}	1300	0.525	0.50	0.453	0.446	38.0	268.4

[0089] *参考例的样品。

[0090] **比较例的样品。

[0091] 如在表2和图2中所示,样品17-22(参考例)的烧结铁氧体磁体具有高B_r而几乎没有H_{cJ}降低。此外,与其中一部分Co被Zn替代的常规烧结Sr-La-Co磁体的样品23-30(比较例)的那些相比,样品17-22(参考例)的烧结铁氧体磁体具有较高的B_r以及同等以上的H_{cJ}。

[0092] 参考例3

[0093] 以与在参考例1中相同的方式制备根据日本专利申请号2017-102245的实施方案的参考例的样品31-40(表3中带有*),不同之处在于在每种样品中将原子比、n的值、煅烧温度以及SiO₂和CaCO₃(以CaO计)的量改变为在表3中所示的那些。还制备了其中一部分Co被Zn替代的常规烧结Sr-La-Co磁体的样品41-48(表3中带有**)作为比较例。所得烧结铁氧体磁体的测量的J_s、B_r、(BH)_{最大}和H_{cJ}在表3中示出。与在参考例1中类似,图3是示出在表3中的H_{cJ}和B_r之间的关系的图。黑色圆形图形是样品31和32,黑色三角形图形是样品33-35,黑色正方形图形是样品36和37,黑色菱形图形是样品38-40,并且白色圆形图形是样品41-48。

[0094] 表3

[0095]

样品	原子比 ($\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{2n-y-z}\text{Co}_y\text{Zn}_z$ 或 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{2n-y-z}\text{Co}_y\text{Zn}_z$)						n
	Ca 1-x	Sr 1-x	La x	Co y	Zn z	Co + Zn y + z	
31 [*]	0.52	-	0.48	0.23	0.10	0.33	5.32
32 [*]	0.52	-	0.48	0.23	0.10	0.33	5.32
33 [*]	0.52	-	0.48	0.23	0.10	0.33	5.22
34 [*]	0.52	-	0.48	0.23	0.10	0.33	5.22
35 [*]	0.52	-	0.48	0.23	0.10	0.33	5.22
36 [*]	0.52	-	0.48	0.23	0.10	0.33	5.32
37 [*]	0.52	-	0.48	0.23	0.10	0.33	5.32
38 [*]	0.52	-	0.48	0.23	0.10	0.33	5.22
39 [*]	0.52	-	0.48	0.23	0.10	0.33	5.22
40 [*]	0.52	-	0.48	0.23	0.10	0.33	5.22
41 ^{**}	-	0.70	0.30	0.23	0.10	0.33	5.97
42 ^{**}	-	0.70	0.30	0.23	0.10	0.33	5.97
43 ^{**}	-	0.70	0.30	0.23	0.10	0.33	5.97
44 ^{**}	-	0.70	0.30	0.23	0.10	0.33	5.97
45 ^{**}	-	0.70	0.30	0.23	0.10	0.33	5.97
46 ^{**}	-	0.70	0.30	0.23	0.10	0.33	5.97
47 ^{**}	-	0.70	0.30	0.23	0.10	0.33	5.97
48 ^{**}	-	0.70	0.30	0.23	0.10	0.33	5.97

[0096] *参考例的样品。

[0097] **比较例的样品。

[0098] 表3 (续)

[0099]

样品	煅烧温度 [°C]	SiO ₂ [质量%]	CaCO ₃ [质量%]	J _s [T]	B _r [T]	(BH) _{最大} [kJ/m ³]	H _{cJ} [kA/m]
31 [*]	1200	0.450	0.50	0.465	0.458	40.4	311.5
32 [*]	1200	0.475	0.50	0.462	0.456	39.7	295.9
33 [*]	1200	0.475	0.50	0.464	0.457	40.4	284.9
34 [*]	1200	0.500	0.50	0.470	0.459	40.7	315.2
35 [*]	1200	0.525	0.50	0.466	0.458	40.5	335.3
36 [*]	1300	0.450	0.50	0.466	0.459	40.5	284.9
37 [*]	1300	0.475	0.50	0.462	0.455	39.9	287.0
38 [*]	1300	0.475	0.50	0.466	0.460	40.7	272.0
39 [*]	1300	0.500	0.50	0.463	0.458	40.5	298.7
40 [*]	1300	0.525	0.50	0.465	0.458	40.4	315.9
41 ^{**}	1200	0.450	0.50	0.458	0.447	37.3	255.7
42 ^{**}	1200	0.475	0.50	0.461	0.447	37.1	253.7
43 ^{**}	1200	0.500	0.50	0.455	0.445	36.7	258.2
44 ^{**}	1200	0.525	0.50	0.455	0.445	36.7	260.4
45 ^{**}	1300	0.450	0.50	0.458	0.448	37.0	245.4
46 ^{**}	1300	0.475	0.50	0.459	0.448	36.9	243.2
47 ^{**}	1300	0.500	0.50	0.458	0.449	37.0	246.7
48 ^{**}	1300	0.525	0.50	0.457	0.448	36.8	246.0

[0100] *参考例的样品。

[0101] **比较例的样品。

[0102] 如在表3和图3中所示,样品31-40(参考例)的烧结铁氧体磁体具有高B_r而几乎没有H_{cJ}降低。此外,与其中一部分Co被Zn替代的样品41-48(比较例)的常规烧结Sr-La-Co磁体的那些相比,样品31-40(参考例)的烧结铁氧体磁体具有较高的B_r以及同等以上的H_{cJ}。

[0103] 参考例4

[0104] 以与在参考例1中相同的方式制备根据日本专利申请号2017-102245的实施方案的参考例的样品49-57(表4中带有*),不同之处在于在每种样品中将原子比、n的值、煅烧温度以及SiO₂和CaCO₃(以CaO计)的量改变为在表4中所示的那些。还制备了其中一部分Co被Zn替代的常规烧结Sr-La-Co磁体的样品58-65(表4中带有**)作为比较例。所得烧结铁氧体磁体的测量的J_s、B_r、(BH)最大和H_{cJ}在表4中示出。与在参考例1中类似,图4是示出在表4中的H_{cJ}和B_r之间的关系的图。黑色圆形图形是样品49和50,黑色三角形图形是样品51-54,黑色正方形图形是样品55-57,白色圆形图形是样品58-61,并且白色三角形图形是样品62-65。

[0105] 表4

[0106]

样品	原子比 ($\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{2n-y-z}\text{Co}_y\text{Zn}_z$ 或 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{2n-y-z}\text{Co}_y\text{Zn}_z$)						n
	Ca 1-x	Sr 1-x	La x	Co y	Zn z	Co + Zn y + z	
49 [*]	0.40	-	0.60	0.27	0.08	0.35	5.30
50 [*]	0.40	-	0.60	0.27	0.08	0.35	5.30
51 [*]	0.40	-	0.60	0.27	0.08	0.35	5.20
52 [*]	0.40	-	0.60	0.27	0.08	0.35	5.20
53 [*]	0.40	-	0.60	0.27	0.08	0.35	5.20
54 [*]	0.40	-	0.60	0.27	0.08	0.35	5.20
55 [*]	0.40	-	0.60	0.27	0.08	0.35	5.10
56 [*]	0.40	-	0.60	0.27	0.08	0.35	5.10
57 [*]	0.40	-	0.60	0.27	0.08	0.35	5.10
58 ^{**}	-	0.60	0.40	0.27	0.08	0.35	5.95
59 ^{**}	-	0.60	0.40	0.27	0.08	0.35	5.95
60 ^{**}	-	0.60	0.40	0.27	0.08	0.35	5.95
61 ^{**}	-	0.60	0.40	0.27	0.08	0.35	5.95
62 ^{**}	-	0.55	0.45	0.32	0.08	0.40	5.98
63 ^{**}	-	0.55	0.45	0.32	0.08	0.40	5.98
64 ^{**}	-	0.55	0.45	0.32	0.08	0.40	5.98
65 ^{**}	-	0.55	0.45	0.32	0.08	0.40	5.98

[0107] *参考例的样品。

[0108] **比较例的样品。

[0109] 表4 (续)

[0110]

样品	煅烧温度 [°C]	SiO ₂ [质量%]	CaCO ₃ [质量%]	J _s [T]	B _r [T]	(BH) _{最大} [kJ/m ³]	H _{cJ} [kA/m]
49 [*]	1300	0.450	0.50	0.462	0.456	40.5	249.0
50 [*]	1300	0.475	0.50	0.461	0.457	40.9	262.3
51 [*]	1300	0.450	0.50	0.461	0.456	40.4	249.3
52 [*]	1300	0.475	0.50	0.461	0.456	40.5	248.7
53 [*]	1300	0.500	0.50	0.462	0.457	40.7	243.7
54 [*]	1300	0.525	0.50	0.460	0.455	40.5	252.9
55 [*]	1300	0.475	0.50	0.459	0.456	40.7	251.2
56 [*]	1300	0.500	0.50	0.461	0.457	40.7	249.7
57 [*]	1300	0.525	0.50	0.462	0.457	40.8	246.6
58 ^{**}	1200	0.450	0.50	0.458	0.451	38.7	256.6
59 ^{**}	1200	0.475	0.50	0.458	0.451	38.5	253.5
60 ^{**}	1200	0.500	0.50	0.457	0.451	38.6	257.1
61 ^{**}	1200	0.525	0.50	0.453	0.448	38.2	260.8
62 ^{**}	1300	0.450	0.50	0.459	0.451	37.5	248.0
63 ^{**}	1300	0.475	0.50	0.459	0.450	37.2	246.2
64 ^{**}	1300	0.500	0.50	0.458	0.450	37.3	245.7
65 ^{**}	1300	0.525	0.50	0.459	0.449	37.3	247.5

[0111] *参考例的样品。

[0112] **比较例的样品。

[0113] 如在表4和图4中所示,样品49-57(参考例)的烧结铁氧体磁体具有高 B_r 而几乎没有 H_{cJ} 降低。此外,与其中一部分Co被Zn替代的样品58-65(比较例)的常规烧结Sr-La-Co磁体的那些相比,样品49-57(参考例)的烧结铁氧体磁体具有较高的 B_r 以及同等以上的 H_{cJ} 。

[0114] 参考例5

[0115] 以与在参考例1中相同的方式制备根据日本专利申请号2017-102245的实施方案的参考例的样品66-71(表5中带有*),不同之处在于在每种样品中将原子比、n的值、煅烧温度以及 SiO_2 和 $CaCO_3$ (以CaO计)的量改变为在表5中所示的那些。还制备了其中一部分Co被Zn替代的常规烧结Sr-La-Co磁体的样品72-75(表5中带有**)作为比较例。所得烧结铁氧体磁体的测量的 J_s 、 B_r 、(BH)最大和 H_{cJ} 在表5中示出。与在参考例1中类似,图5是示出在表5中的 H_{cJ} 和 B_r 之间的关系的图。黑色圆形图形是样品66,黑色三角形图形是样品67和68,黑色正方形图形是样品69-71,并且白色圆形图形是样品72-75。

[0116] 表5

样品	原子比 ($Ca_{1-x}La_xFe_{2n-y-z}Co_yZn_z$ 或 $Sr_{1-x}La_xFe_{2n-y-z}Co_yZn_z$)						n
	Ca 1-x	Sr 1-x	La x	Co y	Zn z	Co + Zn y + z	
66 [*]	0.55	-	0.45	0.11	0.10	0.21	5.21
67 [*]	0.55	-	0.45	0.11	0.10	0.21	5.11
68 [*]	0.55	-	0.45	0.11	0.10	0.21	5.11
69 [*]	0.55	-	0.45	0.11	0.10	0.21	5.01
70 [*]	0.55	-	0.45	0.11	0.10	0.21	5.01
71 [*]	0.55	-	0.45	0.11	0.10	0.21	5.01
72 ^{**}	-	0.80	0.20	0.13	0.10	0.23	5.92
73 ^{**}	-	0.80	0.20	0.13	0.10	0.23	5.92
74 ^{**}	-	0.80	0.20	0.13	0.10	0.23	5.92
75 ^{**}	-	0.80	0.20	0.13	0.10	0.23	5.92

[0118] *参考例的样品。

[0119] **比较例的样品。

[0120] 表5(续)

[0121]

样品	煅烧温度 [°C]	SiO ₂ [质量%]	CaCO ₃ [质量%]	J _s [T]	B _r [T]	(BH) _{最大} [kJ/m ³]	H _{cJ} [kA/m]
66 [*]	1200	0.450	0.50	0.466	0.455	39.4	236.2
67 [*]	1200	0.450	0.50	0.471	0.458	40.4	234.5
68 [*]	1200	0.475	0.50	0.470	0.456	40.0	249.3
69 [*]	1200	0.475	0.50	0.470	0.457	40.0	223.1
70 [*]	1200	0.500	0.50	0.470	0.458	40.3	239.1
71 [*]	1200	0.525	0.50	0.470	0.458	39.2	247.8
72 ^{**}	1200	0.450	0.50	0.460	0.447	28.2	229.8
73 ^{**}	1200	0.475	0.50	0.457	0.444	37.7	237.5
74 ^{**}	1200	0.500	0.50	0.457	0.445	37.7	238.9
75 ^{**}	1200	0.525	0.50	0.457	0.444	37.6	247.6

[0122] *参考例的样品。

[0123] **比较例的样品。

[0124] 如在表5和图5中所示,样品66-71(参考例)的烧结铁氧体磁体具有高B_r而几乎没有H_{cJ}降低。此外,与其中一部分Co被Zn替代的样品72-75(比较例)的常规烧结Sr-La-Co磁体的那些相比,样品66-71(参考例)的烧结铁氧体磁体具有较高的B_r以及同等以上的H_{cJ}。

[0125] 实验1

[0126] 以与在参考例1中相同的方式制备本发明的实验的样品79-84和86-96以及根据日本专利申请号2017-102245的实施方案的参考例的样品76-78和85(表6中带有*),不同之处在于在样品76-85中在烧结温度保持在1170℃并且在样品86-96中将烧结温度改变为1190℃的情况下,在每种样品中将原子比、n的值、煅烧温度以及SiO₂和CaCO₃(以CaO计)的量改变为在表6中所示的那些。所得烧结铁氧体磁体的测量的J_s、B_r、(BH)最大和H_{cJ}在表6中示出。

[0127] 表6

[0128]

样品	原子比 ($\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{2n-y-z}\text{Co}_y\text{Zn}_z$)					n
	Ca 1-x	La x	Co y	Zn z	Co + Zn y + z	
76*	0.45	0.55	0.24	0.10	0.34	5.27
77*	0.45	0.55	0.24	0.10	0.34	5.27
78*	0.45	0.55	0.24	0.10	0.34	5.27
79	0.45	0.55	0.24	0.15	0.39	5.28
80	0.45	0.55	0.24	0.15	0.39	5.28
81	0.45	0.55	0.24	0.15	0.39	5.28
82	0.45	0.55	0.21	0.14	0.35	5.23
83	0.45	0.55	0.21	0.14	0.35	5.23
84	0.45	0.55	0.21	0.14	0.35	5.23
85*	0.525	0.475	0.15	0.05	0.20	5.18
86	0.45	0.55	0.15	0.15	0.30	5.23
87	0.45	0.55	0.15	0.15	0.30	5.23
88	0.45	0.55	0.15	0.15	0.30	5.23
89	0.45	0.55	0.15	0.20	0.35	5.26
90	0.45	0.55	0.15	0.20	0.35	5.26
91	0.45	0.55	0.15	0.20	0.35	5.26
92	0.45	0.55	0.15	0.25	0.40	5.28
93	0.45	0.55	0.15	0.25	0.40	5.28
94	0.45	0.55	0.20	0.20	0.40	5.28
95	0.45	0.55	0.20	0.20	0.40	5.28
96	0.45	0.55	0.20	0.20	0.40	5.28

[0129] *参考例的样品。

[0130] 表6 (续)

[0131]

样品	煅烧温度 [°C]	SiO ₂ [质量%]	CaCO ₃ [质量%]	J _s [T]	B _r [T]	(BH) _{最大} [kJ/m ³]	H _{cJ} [kA/m]
76*	1200	0	0	0.471	0.467	42.6	254.4
77*	1200	0.100	0	0.462	0.462	41.5	274.8
78*	1200	0.200	0	0.463	0.463	41.7	252.4
79	1200	0	0	0.468	0.468	41.5	198.8
80	1200	0.100	0	0.466	0.466	41.8	234.0
81	1200	0.200	0	0.466	0.466	42.1	255.3
82	1200	0	0	0.474	0.467	41.7	234.5
83	1200	0.100	0	0.470	0.462	41.6	243.3
84	1200	0.200	0	0.474	0.462	41.4	240.3
85*	1200	0	0	0.453	0.448	38.0	211.1
86	1250	0	0	0.469	0.461	39.2	177.5
87	1250	0.100	0	0.466	0.456	39.7	189.7
88	1250	0.200	0	0.466	0.457	39.5	171.6
89	1200	0.100	0	0.478	0.469	40.5	177.1
90	1200	0.200	0	0.478	0.467	41.5	183.1
91	1200	0.300	0	0.469	0.460	39.6	166.3
92	1250	0.200	0	0.481	0.470	36.2	165.1
93	1250	0.300	0	0.477	0.465	38.9	174.9
94	1300	0.100	0	0.473	0.464	38.8	193.8
95	1300	0.200	0	0.474	0.465	40.1	205.4
96	1300	0.300	0	0.470	0.460	39.5	216.7

[0132] *参考例的样品。

[0133] 如在表6中所示,本发明的实验的烧结铁氧体磁体(样品79-84和86-96)具有高B_r而几乎没有H_{cJ}降低。

[0134] 实验2

[0135] 以与在参考例1中相同的方式制备本发明的实验的样品97-128,不同之处在于在每种样品中将原子比、n的值、煅烧温度以及SiO₂和CaCO₃(以CaO计)的量改变为在表7中所示的那些,将细粉碎之后的平均粒度改变为0.65μm,并且将烧结温度改变为1190℃。所得烧结铁氧体磁体的测量的J_s、B_r、(BH)_{最大}和H_{cJ}在表7中示出。

[0136] 表7

[0137]

样品	原子比 ($\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{2n-y-z}\text{Co}_y\text{Zn}_z$)					n
	Ca 1-x	La x	Co y	Zn z	Co + Zn y + z	
97	0.4	0.6	0.15	0.25	0.4	5.59
98	0.4	0.6	0.15	0.3	0.45	5.61
99	0.4	0.6	0.15	0.25	0.4	5.59
100	0.4	0.6	0.15	0.3	0.45	5.61
101	0.4	0.6	0.15	0.35	0.5	5.64
102	0.35	0.65	0.15	0.25	0.4	5.59
103	0.35	0.65	0.15	0.3	0.45	5.61
104	0.35	0.65	0.15	0.3	0.45	5.61
105	0.4	0.6	0.2	0.2	0.4	5.59
106	0.4	0.6	0.2	0.2	0.4	5.59
107	0.4	0.6	0.2	0.25	0.45	5.61
108	0.4	0.6	0.2	0.25	0.45	5.61
109	0.4	0.6	0.2	0.25	0.45	5.61
110	0.4	0.6	0.2	0.25	0.45	5.61
111	0.35	0.65	0.2	0.25	0.45	5.61
112	0.35	0.65	0.2	0.3	0.5	5.64
113	0.35	0.65	0.2	0.25	0.45	5.61
114	0.35	0.65	0.2	0.3	0.5	5.64
115	0.3	0.7	0.2	0.25	0.45	5.61
116	0.3	0.7	0.2	0.3	0.5	5.64
117	0.3	0.7	0.2	0.3	0.5	5.64
118	0.3	0.7	0.2	0.35	0.55	5.66
119	0.4	0.6	0.25	0.15	0.4	5.59
120	0.4	0.6	0.25	0.2	0.45	5.61
121	0.4	0.6	0.25	0.15	0.4	5.59
122	0.4	0.6	0.25	0.2	0.45	5.61
123	0.35	0.65	0.25	0.15	0.4	5.59
124	0.35	0.65	0.25	0.2	0.45	5.61
125	0.35	0.65	0.25	0.25	0.5	5.64
126	0.35	0.65	0.25	0.15	0.4	5.59
127	0.35	0.65	0.25	0.2	0.45	5.61
128	0.35	0.65	0.25	0.25	0.5	5.64

[0138] 表7 (续)

[0139]

样品	煅烧温度 [°C]	SiO ₂ [质量%]	CaCO ₃ [质量%]	J _s [T]	B _r [T]	(BH) _{最大} [kJ/m ³]	H _{cJ} [kA/m]
97	1300	0.05	0.1	0.484	0.475	39.5	170.9
98	1300	0.1	0.1	0.486	0.473	39.1	168.4
99	1300	0.25	0.3	0.476	0.464	41.1	195.6
100	1300	0.3	0.3	0.476	0.463	38.5	177.5
101	1300	0.35	0.3	0.481	0.461	36.0	162.7
102	1300	0.05	0.1	0.477	0.467	33.2	161.8
103	1300	0	0.1	0.478	0.476	34.7	157.5
104	1300	0.3	0.3	0.475	0.467	38.3	151.3
105	1300	0	0.1	0.482	0.473	40.4	195.7
106	1300	0.25	0.3	0.477	0.465	41.5	223.9
107	1300	0	0.1	0.485	0.474	38.1	165.8
108	1300	0.1	0.1	0.483	0.469	40.0	184.3
109	1300	0.25	0.3	0.481	0.467	39.5	177.6
110	1300	0.3	0.3	0.480	0.464	39.1	195.6
111	1300	0	0.1	0.476	0.474	35.5	187.1
112	1300	0.05	0.1	0.475	0.471	38.8	169.5
113	1300	0.05	0.3	0.472	0.468	39.1	187.4
114	1300	0.05	0.3	0.471	0.466	37.0	164.4
115	1300	0.05	0.3	0.472	0.470	37.2	186.0
116	1300	0	0.1	0.477	0.474	34.2	162.0
117	1300	0.05	0.3	0.473	0.469	34.8	165.4
118	1300	0.05	0.3	0.472	0.466	33.2	154.5
119	1300	0	0.1	0.480	0.470	42.8	255.9
120	1300	0	0.1	0.482	0.472	40.7	202.9
121	1300	0.25	0.3	0.474	0.463	41.3	267.8
122	1300	0.3	0.3	0.474	0.461	39.2	233.1
123	1300	0	0.1	0.470	0.460	40.7	244.7
124	1300	0	0.1	0.483	0.475	41.8	224.5
125	1300	0	0.1	0.486	0.474	39.9	191.1
126	1300	0.05	0.3	0.477	0.467	42.3	246.7
127	1300	0.05	0.3	0.478	0.468	41.7	223.9
128	1300	0.05	0.3	0.482	0.466	38.7	188.4

[0140] 如在表7中所示,本发明的实验的烧结铁氧体磁体(样品97-128)具有高B_r而几乎没有H_{cJ}降低,展现出不比根据日本专利申请号2017-102245的实施方案的参考例的磁性质低的磁性质。

[0141] 实验3

[0142] 以与在参考例1中相同的方式制备本发明的实验的样品129-148,不同之处在于在每种样品中将原子比、n的值、煅烧温度以及SiO₂和CaCO₃(以CaO计)的量改变为在表8中所示的那些,将细粉碎之后的平均粒度改变为0.55μm,并且将烧结温度改变为1190℃。所得烧结

铁氧体磁体的测量的 J_s 、 B_r 、 (BH) 最大和 H_{cJ} 在表8中示出。

[0143] 表8

[0144]

样品	原子比 ($Ca_{1-x}La_xFe_{2n-y-z}Co_yZn_z$)					n
	Ca 1-x	La x	Co y	Zn z	Co + Zn y + z	
129	0.35	0.65	0.3	0.15	0.45	5.61
130	0.35	0.65	0.3	0.15	0.45	5.61
131	0.35	0.65	0.3	0.15	0.45	5.61
132	0.35	0.65	0.3	0.2	0.5	5.64
133	0.35	0.65	0.3	0.2	0.5	5.64
134	0.35	0.65	0.3	0.2	0.5	5.64
135	0.3	0.7	0.3	0.2	0.5	5.64
136	0.3	0.7	0.3	0.2	0.5	5.64
137	0.3	0.7	0.3	0.25	0.55	5.66
138	0.3	0.7	0.3	0.25	0.55	5.66
139	0.35	0.65	0.35	0.15	0.5	5.64
140	0.35	0.65	0.35	0.15	0.5	5.64
141	0.35	0.65	0.35	0.2	0.55	5.66
142	0.35	0.65	0.35	0.2	0.55	5.66
143	0.3	0.7	0.35	0.15	0.5	5.64
144	0.3	0.7	0.35	0.15	0.5	5.64
145	0.3	0.7	0.35	0.2	0.55	5.66
146	0.3	0.7	0.35	0.2	0.55	5.66
147	0.3	0.7	0.35	0.25	0.6	5.69
148	0.3	0.7	0.35	0.25	0.6	5.69

[0145] 表8 (续)

样品	煅烧温度 [°C]	SiO ₂ [质量%]	CaCO ₃ [质量%]	J _s [T]	B _r [T]	(BH) _{最大} [kJ/m ³]	H _{cJ} [kA/m]
129	1300	0	0.1	0.472	0.463	41.2	272.7
130	1300	0	0.3	0.475	0.468	41.8	324.4
131	1300	0.4	0.5	0.471	0.460	40.4	275.4
132	1300	0	0.1	0.484	0.476	42.6	257.9
133	1300	0.05	0.3	0.481	0.470	41.3	244.9
134	1300	0.45	0.5	0.475	0.463	39.9	234.8
135	1300	0.1	0.1	0.475	0.466	37.3	235.2
136	1300	0.05	0.3	0.481	0.471	41.8	257.2
137	1300	0	0.1	0.489	0.478	37.5	205.0
138	1300	0.05	0.3	0.483	0.471	38.6	221.8
139	1300	0	0.1	0.483	0.474	43.0	288.9
140	1300	0.05	0.3	0.479	0.468	41.5	287.0
141	1300	0	0.1	0.483	0.472	41.0	253.3
142	1300	0	0.3	0.482	0.467	39.6	243.4
143	1300	0.05	0.1	0.477	0.464	40.4	288.0
144	1300	0	0.3	0.480	0.469	41.8	298.4
145	1300	0	0.1	0.485	0.475	40.6	254.7
146	1300	0.05	0.3	0.483	0.468	40.5	252.2
147	1300	0	0.1	0.486	0.472	38.6	216.0
148	1300	0.05	0.3	0.482	0.467	37.8	219.9

[0147] 如在表8中所示,本发明的实验的烧结铁氧体磁体(样品129-148)具有高B_r而几乎没有H_{cJ}降低,展现出不比根据日本专利申请号2017-102245的实施方案的参考例的磁性质低的磁性质。

[0148] 实验4

[0149] 作为与本发明的实验进行比较的比较例,配制并且混合SrCO₃粉末、La(OH)₃粉末、Fe₂O₃粉末、Co₃O₄粉末和ZnO粉末,以使得在通式Sr_{1-x}La_xFe_{2n-y-z}Co_yZn_z中的Sr、La、Co和Zn的原子比以及n是在表9-1中的样品149-154中所示的那些,以得到起始材料粉末混合物。将0.1质量%的H₃BO₃粉末加入100质量%的每种起始材料粉末混合物并且与其混合。

[0150] 此外,作为与本发明的实验进行比较的比较例,配制并且混合CaCO₃粉末、La(OH)₃粉末、SrCO₃粉末、Fe₂O₃粉末、Co₃O₄粉末和ZnO粉末,以使得在通式Ca_{1-x-x'}La_xSr_{x'}Fe_{2n-y-z}Co_yZn_z中的Sr、La、Sr、Co和Zn的原子比以及n是在表9-2中的样品155中所示的那些,以得到起始材料粉末混合物。将0.1质量%的H₃BO₃粉末加入100质量%的起始材料粉末混合物并且与其混合。

[0151] 将所得两种类型的起始材料粉末混合物中的每一种在湿式球磨机中混合4小时,并且干燥以用于造粒。之后将它们在表9-1和9-2中所示的温度在空气中煅烧3小时,以得到两种类型的煅烧体。通过锤式磨机将每种煅烧体粗粉碎,以得到两种类型的粗粉碎煅烧粉末。将在表9-1和9-2中所示的SiO₂和CaCO₃(以CaO计)加入100质量%的每种粗粉碎煅烧粉末,并且在含有水作为分散介质的湿式球磨机中细粉碎至0.65μm的平均粒度[通过使用用

于测量粉末的比表面积的装置(可从岛津公司获得的SS-100)的空气透过法测量],以得到7种类型的细粉碎浆料。使用其中磁场方向与压缩方向平行的平行磁场成型机(纵向磁场成型机),在约1T的磁场中,在移除分散介质的同时将通过粉碎步骤得到的每种细粉碎浆料在约50MPa的压力下成型,以得到7种类型的生坯体。将每种生坯体在1190℃在空气中烧结1小时,以制备7种类型的比较例的样品149-155(表9-1和9-2中带有**)。所得烧结铁氧体磁体的测量的 J_s 、 B_r 、 (BH) 最大和 H_{cJ} 在表9-1和9-2中示出。样品149-154是其中一部分Co被Zn替代的比较例的常规烧结Sr-La-Co磁体,并且样品155是与本发明的区别在于含有Sr的比较例。

[0152] 表9-1

样品	原子比 ($Sr_{1-x}La_xFe_{2n-y-z}Co_yZn_z$)					n
	Sr 1-x	La x	Co y	Zn z	Co + Zn y + z	
149**	0.75	0.25	0.16	0.25	0.41	5.91
150**	0.75	0.25	0.16	0.25	0.41	5.91
151**	0.75	0.25	0.16	0.25	0.41	5.91
152**	0.75	0.25	0.16	0.25	0.41	5.91
153**	0.75	0.25	0.16	0.25	0.41	5.91
154**	0.75	0.25	0.16	0.25	0.41	5.91

[0154] **比较例的样品。

[0155] 表9-1 (续)

样品	煅烧温度[℃]	SiO ₂ [质量%]	CaCO ₃ [质量%]	J_s [T]	B_r [T]	$(BH)_{\text{最大}}$ [kJ/m ³]	H_{cJ} [kA/m]
149**	1250	0.05	0.10	0.462	0.449	33.0	185.9
150**	1250	0.10	0.10	0.461	0.447	33.6	187.8
151**	1250	0.15	0.10	0.460	0.446	33.7	184.5
152**	1250	0.25	0.30	0.463	0.447	33.9	167.2
153**	1250	0.30	0.30	0.463	0.448	34.1	169.9
154**	1250	0.35	0.30	0.462	0.447	34.2	183.7

[0157] **比较例的样品。

[0158] 表9-2

样品	原子比 ($Ca_{1-x-x'}La_xSr_{x'}Fe_{2n-y-z}Co_yZn_z$)						n
	Ca 1-x-x'	Sr x'	La x	Co y	Zn z	Co + Zn y + z	
155**	0.474	0.064	0.462	0.196	0.119	0.315	4.83

[0160] **比较例的样品。

[0161] 表9-2 (续)

样品	煅烧温度 [℃]	SiO ₂ [质量%]	CaCO ₃ [质量%]	J_s [T]	B_r [T]	$(BH)_{\text{最大}}$ [kJ/m ³]	H_{cJ} [kA/m]
155**	1250	0.45	0.95	0.450	0.435	31.3	147.9

[0163] **比较例的样品。

[0164] 如在表9-1中所示,与具有基本上相同Co含量的本发明的实验(样品97-104)的 B_r 相比,其中一部分Co被Zn替代的比较例(样品149-154)的常规烧结Sr-La-Co磁体具有低得多的 B_r 。此外,如在表9-2中所示,与本发明的实验的磁性质相比,与本发明的区别在于含有Sr的比较例(样品155)具有低得多的磁性质。

[0165] 实验5

[0166] 以与在参考例1中相同的方式制备本发明的实验的样品156-160,不同之处在于在每种样品中将原子比、n的值、煅烧温度以及 SiO_2 和 $CaCO_3$ (以CaO计)的量改变为在表10中所示的那些,将细粉碎之后的平均粒度改变为 $0.55\mu m$,并且将烧结温度改变为 $1210^\circ C$ 。所得烧结铁氧体磁体的测量的 J_s 、 B_r 、 (BH) 最大、 H_{cJ} 在表10中示出。

[0167] 表10

样品	原子比 ($Ca_{1-x}La_xFe_{2n-y-z}Co_yZn_z$)					n
	Ca 1-x	La x	Co y	Zn z	Co + Zn y + z	
156	0.35	0.65	0.3	0.2	0.5	5.64
157	0.35	0.65	0.3	0.2	0.5	5.64
158	0.35	0.65	0.3	0.2	0.5	5.64
159	0.3	0.7	0.3	0.25	0.55	5.66
160	0.3	0.7	0.3	0.25	0.55	5.66

[0169] 表10(续)

样品	煅烧温度 [$^\circ C$]	SiO_2 [质量%]	$CaCO_3$ [质量%]	J_s [T]	B_r [T]	$(BH)_{\text{最大}}$ [kJ/m^3]	H_{cJ} [kA/m]
156	1300	0	0.1	0.486	0.480	42.5	236.1
157	1300	0	0.3	0.482	0.474	39.1	211.1
158	1300	0.4	0.5	0.477	0.465	40.2	241.9
159	1300	0	0.1	0.488	0.479	34.0	174.2
160	1300	0	0.3	0.484	0.474	38.3	200.2

[0171] 如在表10中所示,本发明的实验的烧结铁氧体磁体展现出最大高达0.480T的 B_r 。

[0172] 工业适用性

[0173] 本发明可以提供具有高 B_r 而几乎没有 H_{cJ} 降低的烧结铁氧体磁体,其可以适用于家用电器用电动机等。

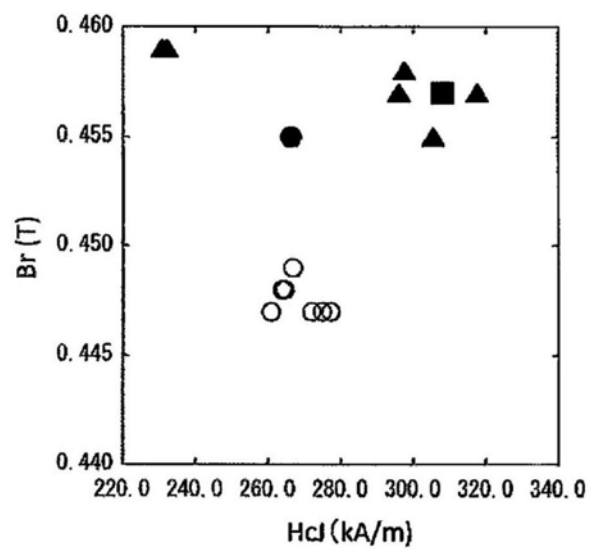


图1

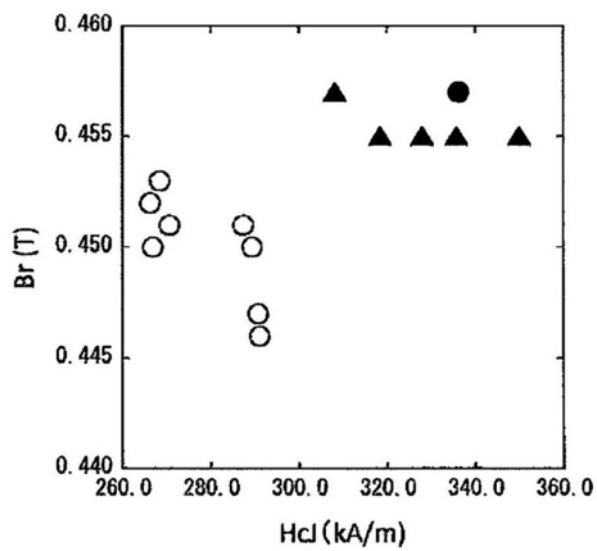


图2

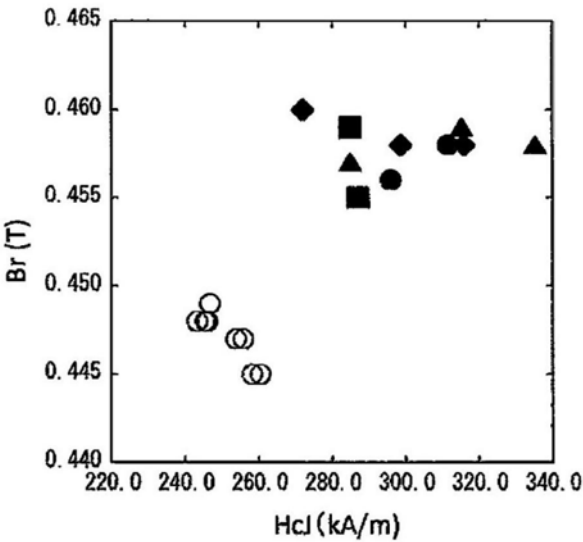


图3

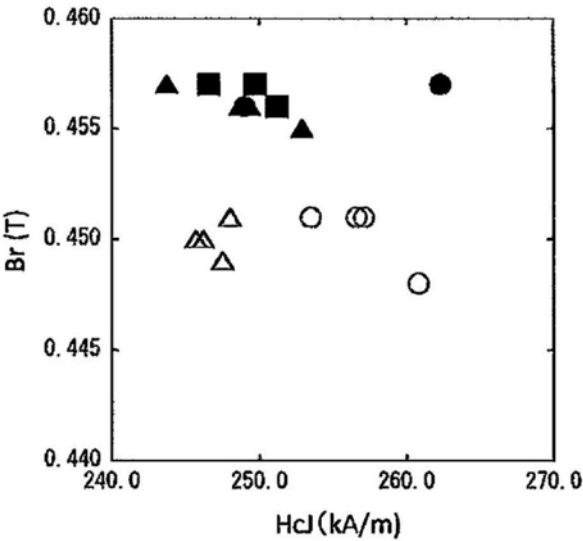


图4

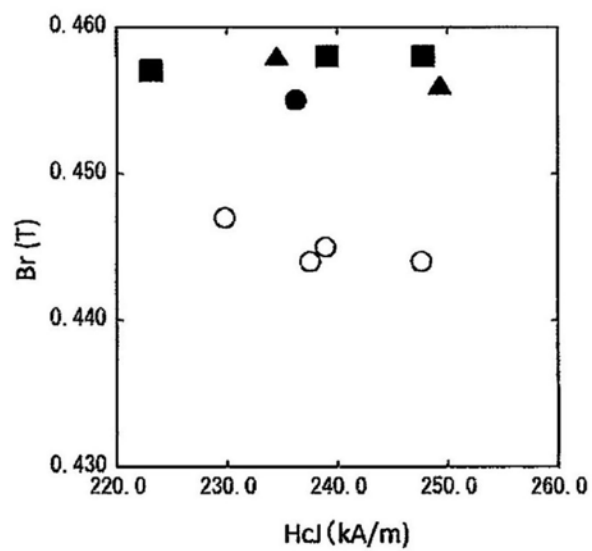


图5