



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98800162.4

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1155022C

[22] 申请日 1998.2.25 [21] 申请号 98800162.4

[30] 优先权

[32] 1997. 2. 25 [33] JP [31] 56856/1997

[32] 1997. 9. 19 [33] JP [31] 273931/1997

[86] 国际申请 PCT/JP1998/000764 1998. 2. 25

[87] 国际公布 WO1998/038654 日 1998. 9. 3

[85] 进入国家阶段日期 1998. 10. 20

[71] 专利权人 TDK 株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 田口仁 饭田和昌 增泽清幸

皆地良彦

审查员 韩 伟

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 龙传红

权利要求书 5 页 说明书 36 页 附图 24 页

[54] 发明名称 氧化物磁性材料、铁氧体颗粒、烧
结磁体、粘结磁体、磁记录介质和
电机

[57] 摘要

本发明的目的在于通过实现其饱和磁化强度和磁各向异性均高的六方铁氧体，来提供一种具有已有技术的六方铁氧体磁体无法实现的高剩磁和高矫顽力的铁氧体磁体；提供具有高剩磁和高矫顽力的铁氧体磁体，其矫顽力的温度相关性明显改善而且即使在低温范围内矫顽力的降低也很小；提供具有高剩磁和高矫顽力的铁氧体磁体，其使用颗粒直径超过 1 μ m 的相对粗的铁氧体颗粒；提供具有高剩磁和热稳定性好的磁记录介质。为了实现这些目的，采用如下材料构成铁氧体颗粒、烧结磁体、粘结磁体和磁记录介质，即包括具有六方结构的铁氧体主相的氧化物磁性材料，并且其组成包含 A、R、Fe 和 M，其中，A 是选自 Sr、Ba、Ca 和 Pb 中的至少一种元素，A 中必须包含锶，R 是选自 Bi 和

包括 Y 的稀土元素中的至少一种元素，R 中必须包含 La，M 是 Co 或者 Co 和 Zn，全部各个元素相对于全体金属元素的含量的比例是：A：1 ~ 13 原子%，R：0.05 ~ 10 原子%，Fe：80 ~ 95 原子%，M：0.1 ~ 5 原子%。

1. 一种氧化物磁性材料，包括具有六方结构的铁氧体主相，并且其组成包含 A、R、Fe 和 M，其中，

A 是选自锶、钡、钙和铅组成的集合中的至少一种元素，A 中必须包含锶，

R 是选自铋和包括钇的稀土元素组成的集合中的至少一种元素，R 中必须包含镧，

M 是钴，或者钴和锌，

全部各种元素相对于全体金属元素的含量的比例如下

A: 1.77 ~ 8.33 原子%

R: 0.29 ~ 6.26 原子%

Fe: 86.06 ~ 89.91 原子%

M: 0.31 ~ 3.57 原子%。

2. 根据权利要求 1 的氧化物磁性材料，其中钴在 M 中的比例至少是 10 原子%。

3. 一种铁氧体颗粒，包含以下的氧化物磁性材料，该氧化物磁性材料包括具有六方结构的铁氧体主相，并且其组成包含 A、R、Fe 和 M，其中，

A 是选自锶、钡、钙和铅组成的集合中的至少一种元素，A 中必须包含锶，

R 是选自铋和包括钇的稀土元素组成的集合中的至少一种元素，R 中必须包含镧，

M 是钴，或者钴和锌，

全部各种元素相对于全体金属元素的含量的比例如下

A: 1.77 ~ 8.33 原子%

R: 0.29 ~ 6.26 原子%

Fe: 86.06 ~ 89.91 原子%

M: 0.31 ~ 3.57 原子%。

4. 一种粘结磁体，包含铁氧体颗粒，该铁氧体颗粒包含以下的氧化物磁

性材料，该氧化物磁性材料包括具有六方结构的铁氧体主相，并且其组成包含 A、R、Fe 和 M，其中，

A 是选自锶、钡、钙和铅组成的集合中的至少一种元素，A 中必须包含锶，

R 是选自铋和包括钇的稀土元素组成的集合中的至少一种元素，R 中必须包含镧，

M 是钴，或者钴和锌，

全部各种元素相对于全体金属元素的含量的比例如下

A: 1.77 ~ 8.33 原子%

R: 0.29 ~ 6.26 原子%

Fe: 86.06 ~ 89.91 原子%

M: 0.31 ~ 3.57 原子%。

5. 一种烧结磁体，包含以下的氧化物磁性材料，该氧化物磁性材料包括具有六方结构的铁氧体主相，并且其组成包含 A、R、Fe 和 M，其中，

A 是选自锶、钡、钙和铅组成的集合中的至少一种元素，A 中必须包含锶，

R 是选自铋和包括钇的稀土元素组成的集合中的至少一种元素，R 中必须包含镧，

M 是钴，或者钴和锌，

全部各种元素相对于全体金属元素的含量的比例如下

A: 1.77 ~ 8.33 原子%

R: 0.29 ~ 6.26 原子%

Fe: 86.06 ~ 89.91 原子%

M: 0.31 ~ 3.57 原子%。

6. 根据权利要求 5 的烧结磁体，其在 25℃ 具有的内禀矫顽力 H_{cJ} ，单位 kOe，和剩磁 B_r ，单位 kG，当 $H_{cJ} \geq 4$ 时，满足下式 (IV)：

$$B_r + 1/3H_{cJ} \geq 5.75$$

当 $H_{cJ} < 4$ 时，满足下式 (V)：

$$B_r + 1/10H_{cJ} \geq 4.82.$$

7. 根据权利要求5的烧结磁体, 其在 -25°C 具有的矫顽力 H_{cJ} , 单位 kOe , 和剩磁 Br , 单位 kG , 满足下式(VI):

$$Br + 1/3H_{cJ} \geq 5.95.$$

8. 根据权利要求5的烧结磁体, 其中在 $-50^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 之间的矫顽力的温度系数的数值最高为 $0.25\%/^{\circ}\text{C}$.

9. 一种烧结磁体, 包括A、R、Fe和M, 其中,

A是选自铈、钡、钙和铅组成的集合中的至少一种元素, A中必须包含铈,

R是选自铋和包括钇的稀土元素组成的集合中的至少一种元素, R中必须包含镧,

M是钴, 或者钴和锌,

全部各种元素相对于全体金属元素的含量的比例如下

A: 1.77 ~ 8.33 原子%

R: 0.29 ~ 6.26 原子%

Fe: 86.06 ~ 89.91 原子%

M: 0.31 ~ 3.57 原子%;

所述烧结磁体具有的矫顽力 H_{cJ} , 单位 kOe , 和剩磁, 单位 kG , 当 $H_{cJ} \geq 4$ 时, 满足下式(IV):

$$Br + 1/3H_{cJ} \geq 5.75$$

当 $H_{cJ} < 4$ 时, 满足下式(V):

$$Br + 1/10H_{cJ} \geq 4.82.$$

10. 一种烧结磁体, 包括A、R、Fe和M, 其中,

A是选自铈、钡、钙和铅组成的集合中的至少一种元素, A中必须包含铈,

R是选自铋和包括钇的稀土元素组成的集合中的至少一种元素, R中必须包含镧,

M是钴, 或者钴和锌,

全部各种元素相对于全体金属元素的含量的比例如下

A: 1.77 ~ 8.33 原子%

R: 0.29 ~ 6.26 原子%

Fe: 86.06 ~ 89.91 原子%

M: 0.31 ~ 3.57 原子%;

所述烧结磁体在-25℃具有的矫顽力 H_cJ ，单位 kOe，和剩磁 Br ，单位 kG，满足下式 (VI)：

$$Br + 1/3H_cJ \geq 5.95.$$

11. 一种电机，包含烧结磁体，该烧结磁体包含以下的氧化物磁性材料，该氧化物磁性材料包括具有六方结构的铁氧体主相，并且其组成包含 A、R、Fe 和 M，其中，

A 是选自锶、钡、钙和铅组成的集合中的至少一种元素，A 中必须包含锶，

R 是选自铋和包括钇的稀土元素组成的集合中的至少一种元素，R 中必须包含镧，

M 是钴，或者钴和锌，

全部各种元素相对于全体金属元素的含量的比例如下

A: 1.77 ~ 8.33 原子%

R: 0.29 ~ 6.26 原子%

Fe: 86.06 ~ 89.91 原子%

M: 0.31 ~ 3.57 原子%。

12. 一种磁记录介质，包括含有以下的氧化物磁性材料的薄膜磁层，所述的氧化物磁性材料，包括具有六方结构的铁氧体主相，并且其组成包含 A、R、Fe 和 M，其中，

A 是选自锶、钡、钙和铅组成的集合中的至少一种元素，A 中必须包含锶，

R 是选自铋和包括钇的稀土元素组成的集合中的至少一种元素，R 中必须包含镧，

M 是钴，或者钴和锌，

全部各种元素相对于全体金属元素的含量的比例如下

A: 1.77 ~ 8.33 原子%

R: 0.29 ~ 6.26 原子%

Fe: 86.06 ~ 89.91 原子%

M: 0.31 ~ 3.57 原子%.

氧化物磁性材料、铁氧体颗粒、烧结磁体、
粘结磁体、磁记录介质和电机

技术领域

本发明涉及均包含铁氧体的磁体粉末和烧结磁体、均包含所述磁体粉末的粘结磁体和磁记录介质、具有含铁氧体相的薄膜磁层的磁记录介质和使用这些磁体的电机。

背景技术

氧化物永磁材料包括六方晶系的锶铁氧体和钡铁氧体。通常，主要使用磁铅石型（M型）的锶或钡铁氧体，制成烧结磁体和粘结磁体。

磁体性能中，剩余磁通密度（Br）和内禀矫顽力（HcJ）最为重要。

磁体的 Br 由磁体的密度和取向度决定，饱和磁化强度（ $4\pi I_s$ ）由其晶体结构决定，并由下式表达：

$$Br = 4\pi I_s \times \text{取向度} \times \text{密度}$$

M型锶和钡铁氧体具有约 4.65kG 的 $4\pi I_s$ 值。即使在具有的最高值的烧结磁体的情形，密度和取向度也存在约 98% 的上限。因此，这些磁体的 Br 限制在约 4.46kG。已有技术中实现大于 4.5kG 的 Br 值是基本不可能的。

本发明人在 JP-A 115715/1997 中发现，包含适量的 La 和 Zn，可以使 M 型铁氧体的 $4\pi I_s$ 最大提高约 200G，从而实现至少 4.5kG 的 Br 值。但是此时，由于以下将说明的各向异性场（ H_A ）降低了，难以同时获得至少 4.5kG 的 Br 值和至少 3.5kOe 的 HcJ。

HcJ 与各向异性场（ $H_A=2K_1/I_s$ ）乘以单畴晶粒分数（fc）的乘积（ $H_A \times fc$ ）成正比。这里， K_1 是与 I_s 一样由晶体结构决定的磁晶各向异性常数。M 型钡铁氧体具有的 $K_1=3.3 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ ，M 型锶铁氧体具有的 $K_1=3.5 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ 。已知 M 型锶铁氧体具有最大的 K_1 ，虽然其难以实现 K_1 的进一步改善。

另一方面，如果铁氧体颗粒为单畴状态，则可期望实现最大的 HcJ，

这是因为为了使磁化状态反向，必须抵抗各向异性场地旋转磁化状态。为了使铁氧体颗粒是单畴颗粒，铁氧体颗粒尺寸必须减小至由下式给出的临界直径（ d_c ）以下：

$$d_c = 2(k \cdot T_c \cdot K_1/a)^{1/2}/I_s^2$$

这里， k 是玻尔兹曼常数， T_c 是居里温度， a 是铁离子之间的距离。例如由于 M 型锶铁氧体具有约 $1\mu\text{m}$ 的 d_c ，所以对于制造烧结磁体而言，必须把烧结体的晶粒尺寸控制在 $1\mu\text{m}$ 以下。尽管已有技术中在提高密度和取向度以便实现较大的 B_r 的同时，难以实现这种细微晶粒，但本发明人在 JP-A 53064/1994 中提出了新的制备方法，并证明获得了已有技术中尚未发现的较好性能。但是即便按该方法， B_r 是 4.4kG 时的 H_{cJ} 大约是 4.0kOe ，难以在保持至少 4.4kG 的高 B_r 的同时，实现至少 4.5kOe 的高 H_{cJ} 。

为了把烧结体的晶粒尺寸控制在 $1\mu\text{m}$ 以下，当考虑了烧结阶段中的晶粒生长，模压阶段的颗粒尺寸应最好控制在 $0.5\mu\text{m}$ 以下。使用这种细微颗粒通常造成生产率的降低，这是因为模压时间延长，模压产生更多的裂缝。所以极难找到性能提高和高生产率之间的平衡。

而且，已知已有技术中添加 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 对实现高 H_{cJ} 是有效的。此时， Al^{3+} 和 Cr^{3+} 通过置换在 M 型结构中具有“向上”自旋的 Fe^{3+} 有利于提高 H_A 和抑制晶粒生长，从而实现至少 4.5kOe 的高 H_{cJ} 。但是，随着 I_s 的降低，烧结密度也同样降低，结果 B_r 明显降低。因此，就提供 4.5kOe 的 H_{cJ} 的组成而言，最高也只能获得约 4.2kG 的 B_r 。

同时，传统的 M 型铁氧体烧结磁体具有约 $+130\text{e}/^\circ\text{C}$ 的 H_{cJ} 温度相关性和约 $+0.3 \sim 0.5\%/^\circ\text{C}$ 的相当高的温度系数。这导致 H_{cJ} 在低温侧产生较大下降的退磁的可能性。为了避免这种退磁，室温的 H_{cJ} 必须大到例如约 5kOe ，但这样基本上不可能同时获得高 B_r 。M 型铁氧体磁体粉末的 H_{cJ} 的温度相关性优于各向异性烧结磁体，但仍旧是至少 $+80\text{e}/^\circ\text{C}$ 的数量级，其温度系数至少是 $+0.15\%/^\circ\text{C}$ ，这样则难以进一步改善温度特性。

本发明人在 JP-A 53064/1994 中提出通过粉碎铁氧体颗粒产生结晶应变，可以降低 H_{cJ} 的温度变化率。但是此时，颗粒的 H_{cJ} 同时也降低。这样，即使 M 型锶铁氧体的尺寸是亚微米，也难以同时获得高 H_{cJ} 和 H_{cJ} 优

异的温度特性。

由于铁氧体磁体对周围环境的适应性好而且也廉价，所以常常用于汽车各部位的电机。由于汽车可以在极冷或极热环境下使用，所以要求电机在这种恶劣环境下也能稳定工作。但是，传统的铁氧体磁体存在如下问题，如上所述在低温环境矫顽力发生实质性降低，会发生称为“低温退磁”的不可逆退磁。

发明内容

本发明的目的在于提供一种具有高剩磁和高矫顽力的铁氧体磁体，其性能在已有技术的六方晶系铁氧体磁体中是不可能实现的，这是通过饱和磁化强度和磁各向异性均较高的六方晶系铁氧体来实现的。本发明的另一目的在于提供一种高剩磁和高矫顽力的铁氧体磁体，同时其矫顽力的温度特性明显改善，即使在低温范围矫顽力也呈现最小的降低。本发明的再一目的在于提供一种高剩磁和高矫顽力的铁氧体磁体，其采用颗粒尺寸超过 $1\mu\text{m}$ 的相对粗大的铁氧体颗粒。本发明的又一目的在于提供一种具有高剩磁和热稳定性的磁记录介质。本发明的进一步目的在于提供一种尺寸和重量均可降低的高效率和大转矩的电机。

采用如下(1)~(16)所述构成之一实现这些和其它目的。

(1) 一种氧化物磁性材料，包括具有六方结构的铁氧体主相，并且其组成包含A、R、Fe和M，其中，

A是选自锶、钡、钙和铅组成的集合中的至少一种元素，A中必须包含锶，

R是选自铷和包括钇的稀土元素组成的集合中的至少一种元素，R中必须包含镧，

M是钴，或者钴和锌，

全部各个元素相对于全体金属元素的含量的比例如下

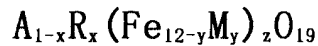
A: 1~13 原子%

R: 0.05~10 原子%

Fe: 80~95 原子%

M: 0.1~5 原子%

(2) 根据(1)的氧化物磁性材料,其由下式(I)表示:

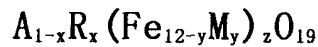


其中 $0.04 \leq x \leq 0.9$, $0.04 \leq y \leq 0.5$, $0.7 \leq z \leq 1.2$ 。

(3) 根据(1)的氧化物磁性材料,其中钴在M中的比例至少是10原子%。

(4) 包括(1)的氧化物磁性材料的铁氧体颗粒。

(5) 根据(4)的铁氧体颗粒,其中氧化物磁性材料由下式(I)表示:



其中 $0.04 \leq x \leq 0.9$, $0.04 \leq y \leq 0.5$, $0.8 \leq x/y \leq 20$, $0.7 \leq z \leq 1.2$ 。

(6) 一种铁氧体颗粒,包括A、R、Fe和M,其中,

A是选自锶、钡、钙和铅组成的集合中的至少一种元素,A中必须包含锶,

R是选自铈和包括钇的稀土元素组成的集合中的至少一种元素,R中必须包含镧,

M是钴,或者钴和锌,

所述铁氧体颗粒具有的内禀矫顽力(HcJ)和矫顽力的温度相关性(Oe/°C)满足下式(III):

$$|\Delta HcJ/\Delta T| \leq 5/3HcJ - 7/3$$

其中 $|\Delta HcJ/\Delta T|$ 代表-50°C~50°C之间的内禀矫顽力(HcJ)的温度相关性(Oe/°C)的数值,HcJ的单位是kOe。

(7) 包含根据(4)的铁氧体颗粒的粘结磁体。

(8) 包含根据(1)的氧化物磁性材料的烧结磁体。

(9) 根据(8)的烧结磁体,其中氧化物磁性材料由下式(II)代表:



其中 $0.04 \leq x \leq 0.9$, $0.04 \leq y \leq 0.5$, $0.4 \leq x/y \leq 4$, $0.7 \leq z \leq 1.2$ 。

(10) 根据(8)的烧结磁体,其在25°C具有的内禀矫顽力HcJ(单位kOe)和剩磁Br(单位kG),当 $HcJ \geq 4$ 时,满足下式(IV):

$$Br + 1/3HcJ \geq 5.75$$

当 $HcJ < 4$ 时, 满足下式 (V):

$$Br + 1/10HcJ \geq 4.82$$

(11) 根据(8)的烧结磁体, 其在 -25°C 具有的矫顽力 HcJ (单位 kOe) 和剩磁 Br (单位 kG) 满足下式 (VI):

$$Br + 1/3HcJ \geq 5.95$$

(12) 根据(8)的烧结磁体, 其中在 $-50^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 之间的矫顽力的温度系数的数值最高为 $0.25\%/^{\circ}\text{C}$ 。

(13) 一种烧结磁体, 包括 A、R、Fe 和 M, 其中,

A 是选自铈、钡、钙和铅组成的集合中的至少一种元素, A 中必须包含铈,

R 是选自铟和包括钇的稀土元素组成的集合中的至少一种元素, R 中必须包含镧,

M 是钴, 或者钴和锌,

所述烧结磁体具有的矫顽力 HcJ (单位 kOe) 和剩磁 (单位 kG), 当 $HcJ \geq 4$ 时, 满足下式 (IV):

$$Br + 1/3HcJ \geq 5.75$$

当 $HcJ < 4$ 时, 满足下式 (V):

$$Br + 1/10HcJ \geq 4.82$$

(14) 一种烧结磁体, 包括 A、R、Fe 和 M, 其中,

A 是选自铈、钡、钙和铅组成的集合中的至少一种元素, A 中必须包含铈,

R 是选自铟和包括钇的稀土元素组成的集合中的至少一种元素, R 中必须包含镧,

M 是钴, 或者钴和锌,

所述烧结磁体在 -25°C 具有的矫顽力 HcJ (单位 kOe) 和剩磁 Br (单位 kG) 满足下式 (VI):

$$Br + 1/3HcJ \geq 5.95$$

(15) 包含根据(8)的烧结磁体的电机。

(16) 一种磁记录介质, 包括含根据(1)的氧化物磁性材料的薄膜磁

层。

根据本发明，调整六方锶铁氧体的组成，以使至少镧和钴以最佳含量包含在内，如上述公式任意一项所示。结果，通过提高 I_s 而不是降低 I_s ，并通过同时提高 K_1 ，则可以提高 H_A ，从而实现高 Br 和高 HcJ。更具体地讲，本发明的烧结磁体容易获得在室温或 25℃ 以上满足上述公式 (IV) 或 (V) 的性能。对于已有技术的锶铁氧体烧结磁体，有报道实现了 4.4kG 的 Br 和 4.0kOe 的 HcJ，但是没有具有至少 4kOe 的 HcJ 并满足上述公式 (IV) 的磁体。这是因为提高 HcJ 会导致 Br 的降低。当向本发明烧结磁体混合添加钴和铈时，矫顽力变得低于单独添加钴时的矫顽力，甚至低于 4kOe，而剩磁则明显改善。这样获得满足上述公式 (V) 的磁性能。已有技术中，还不能获得 HcJ 低于 4kOe 并满足上述公式 (V) 的锶铁氧体烧结磁体。

根据本发明的铁氧体具有比已有技术大的各向异性常数 (K_1) 或各向异性场 (H_A)。这样，本发明的铁氧体如果颗粒尺寸不变则可提供较高的 HcJ，如果需要 HcJ 不变则可使颗粒尺寸较大。例如，当烧结磁体的平均颗粒尺寸为 0.3 ~ 1 μ m 时，可提供至少 4.5kOe 的 HcJ，即使当平均颗粒尺寸为 1 ~ 2 μ m 时，也可提供至少 3.5kOe 的 HcJ。这样可以减少粉碎时间和模压时间，也可以改善产品产量。

根据本发明的组成的 M 型铁氧体，其饱和磁化强度 ($4\pi I_s$) 提高了约 2%，磁晶各向异性常数 (K_1) 或各向异性场 (H_A) 最大值提高了 10 ~ 20%。磁晶各向异性常数 (K_1) 或各向异性场 (H_A) 的精确测量并不容易，尚无确定的方法。可列举的方法包括利用扭矩计通过测量和分析各向异性样品的扭矩曲线，计算磁晶各向异性常数 (K_1 , K_2 等) 的方法，在易磁化方向 (c 轴) 和难磁化方向 (a 轴) 分别测量各向异性样品的初始磁化曲线，由它们的交叉点确定各向异性场 (H_A) 的方法，和由难磁化方向 (a 轴) 的各向异性样品的初始磁化曲线的二阶微分计算的方法。

当根据本发明的磁体的各向异性场 (H_A) 的是由如下方法确定的时，即在易磁化方向 (c 轴) 和难磁化方向 (a 轴) 分别测量各向异性样品的初始磁化曲线，由它们的交叉点确定各向异性场 (H_A) 的方法，获得了至少 19kOe 的高 H_A 值，甚至最大值大于 20kOe，如表 6 所示。这与已有技术组成的锶

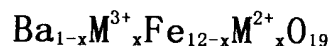
铁氧体相比最大值至少改善了 10%。

虽然根据本发明制备的铁氧体颗粒需要与粘结剂例如塑料和橡胶混合以便形成粘结磁体,但特别当本发明应用于烧结磁体时,HcJ 有较大的改善。

根据本发明的铁氧体颗粒和烧结磁体具有的 HcJ 的温度相关性得以降低,特别是,根据本发明的铁氧体颗粒具有最小的 HcJ 的温度相关性。更具体地讲,对于根据本发明的烧结磁体,在 $-50^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 之间的 HcJ 温度系数值是 $120\text{e}/^{\circ}\text{C}$ 以下 ($0.25\%/^{\circ}\text{C}$ 以下),并可以容易地降低到 $90\text{e}/^{\circ}\text{C}$ 以下 ($0.20\%/^{\circ}\text{C}$ 以下)。对于根据本发明的铁氧体颗粒,在 $-50^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 之间的 HcJ 温度系数值是 $70\text{e}/^{\circ}\text{C}$ 以下 ($0.1\%/^{\circ}\text{C}$ 以下),并可以容易地降低到 $50\text{e}/^{\circ}\text{C}$ 以下 ($0.05\%/^{\circ}\text{C}$ 以下),甚至温度系数可以降低为零。基于 HcJ 的温度特性的这种改善,获得在 -25°C 满足上式(VI)的磁性能。已有技术的锶铁氧体磁体不能实现这种在低温环境下的高磁性能。

本发明还涉及包括磁性层的涂敷型磁记录介质,该磁性层具有分散于粘结剂中的上述限定的铁氧体颗粒。本发明还涉及包括薄膜磁性层的磁记录介质,该磁性层具有与上述磁体相同的六方磁铅石型铁氧体相。在这两种情形中,通过利用铁氧体颗粒或相的高剩磁的优点,实现了以高输出和高信/噪比为特征的磁记录介质。而且,由于该磁记录介质可以作为垂直磁记录介质使用,所以可提高记录密度。此外,由于 HcJ 的温度系数值降低了,所以也可获得热稳定的磁记录介质。

同时,科学院科学通报 USSR,物理卷(English Transl.), Vol. 25, (1961) pp. 1405-1408 (以下称为参考文献 1)公开了一种由下式表示的钡铁氧体:

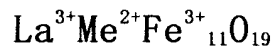


在此钡铁氧体中, M^{3+} 是 La^{3+} 、 Pr^{3+} 或 Bi^{3+} , M^{2+} 是 Co^{2+} 或 Ni^{2+} 。参考文献 1 的钡铁氧体是粉末还是烧结磁体不定,对于本发明的锶铁氧体而言,包含镧和钴这一点是相同的。参考文献 1 的图 1 展示了含有镧和钴的钡铁氧体的饱和磁化强度是如何随 x 的变化而变化的。由图 1 可见,饱和磁化强度随 x 的增加而下降。而且图 1 还展示了矫顽力提高了几倍,但缺少数值数据。

相反,通过使用在锶铁氧体烧结磁体中含有最佳含量的镧和钴的组成,

本发明实现了HcJ的实质性改善和Br的小量提高,达到了在HcJ的温度相关性上的实质性改善。此外,通过在锶铁氧体磁体粉末中含有最佳含量的镧和钴,本发明提高了HcJ并实质上降低了HcJ的温度相关性。由本发明人首先发现了对锶铁氧体组合添加镧和钴时,可以获得这些优点。

“印度纯物理和应用物理学报”, Vol. 8, July 1970, pp. 412-415 (以下称为参考文献2)公开了如下式的铁氧体:



其中, Me^{2+} 是 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 或 Mg^{2+} 。此铁氧体在同时含有镧和钴这一点上与本发明的铁氧体颗粒和烧结磁体是一样的。但是参考文献2中,当 Me^{2+} 是 Co^{2+} 时,铁氧体的饱和磁矩 σ_s 在室温下低至 42cgs 单位,在 0K 下低至 50cgs。而且,参考文献2中虽然缺少测量值,但其表明由于矫顽力低,所以该铁氧体不能用做磁体材料。这可能是因为参考文献2公开的铁氧体组成(过多含量的镧和钴)处于本发明的范围之外。

JP-A 100417/1987(参考文献3)公开了组成由下式表示的等轴六方铁氧体颜料:



其中 M(I)是具有—价正离子的 Sr、Ba 或稀土金属的混合物, M(II)是 Fe(II)、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Cd 或 Mg, M(IV)是 Ti 等。参考文献3中公开的六方铁氧体颜料在同时含有稀土金属和钴这一点上与本发明的铁氧体颗粒和烧结磁体相同。但是参考文献3没有任何一处说明同时添加镧和钴的实施例,并缺少共同添加这些元素有利于改善饱和磁化强度和矫顽力两者的说明。在添加钴的参考文献3的实施例中,同时添加钛作为元素 M(IV)。由于元素 M(IV)特别是钛可以降低饱和磁化强度和矫顽力两者,由此可见参考文献3没有给出本发明的构成和优点的指教。

JP-A 119760/1987(参考文献4)公开了一种磁铅石型钡铁氧体的磁光记录材料,其特征在于用 La 部分置换 Ba,用 Co 部分置换 Fe。该钡铁氧体在含有镧和钴这一点上似乎与本发明的锶铁氧体类似。但是,参考文献4的铁氧体是用于“磁光记录”的材料,其模式是通过使用光的热效应在磁性薄膜中把记录信息写入磁畴,通过使用磁光效应读出信息,属于不同于

本发明的磁体和“磁记录介质”的技术领域。而且，参考文献4仅公开了其中必须含有Ba、La和Co的组成式(I)和其中额外添加四价或更多价金属离子(尽管没有限定)的组成式(II)和(IV)。相反，本发明的铁氧体不同于参考文献4的组成，即本发明涉及必须含有铈并且添加适量镧和钴的铈铁氧体。亦即，正如前面结合参考文献1说明的，本发明的铈铁氧体实现了HcJ的实质性改善和Br的小量提高，通过使用其中含有最佳量的镧和钴的铈铁氧体组成达到了HcJ的温度相关性的实质性改善。由不同于参考文献4的本发明的组成首次实现了这些优点。

JP-B 41218/1993(参考文献5)公开了通过向M型钡、铈或铅铁氧体的煅烧体添加CaO、SiO₂、CoO或者Cr₂O₃和Al₂O₃中的一种或两种，可以制备具有高矫顽力的铁氧体烧结体。但是，没有涉及稀土元素例如镧。实施例中给出的磁性能较差。具有相等Br的实施例之间的对比表明HcJ仅改善了约1000e。这是因为与本发明相反没有含有稀土元素例如镧。参考文献5公开的铁氧体明显不同于本发明的铁氧体。

附图说明

图1是铈铁氧体烧结磁体的磁性能与La和Co置换量(x,y)的关系曲线图。

图2是铈铁氧体烧结磁体的磁性能与La和Co置换量(x,y)的关系曲线图。

图3是铈铁氧体烧结磁体的磁性能与La和Co置换量(x,y)的关系曲线图。

图4是铈铁氧体烧结磁体的居里温度(Tc)与La和Co置换量(x,y)的关系曲线图。

图5是铈铁氧体烧结磁体的磁性能与煅烧和烧结温度的关系曲线图。

图6是展示晶粒结构的图形替代照片，并且是铈铁氧体煅烧体的SEM显微照片。

图7是展示晶粒结构的图形替代照片，并且是铈铁氧体煅烧体的SEM显微照片。

图8是展示晶粒结构的图形替代照片，并且是铈铁氧体煅烧体的SEM显

微照片。

图 9 是展示晶粒结构的图形替代照片，并且是镨铁氧体烧结磁体剖面（平行于晶面）的 SEM 显微照片。

图 10 是展示晶粒结构的图形替代照片，并且是镨铁氧体烧结磁体剖面（平行于晶面）的 SEM 显微照片。

图 11 是展示晶粒结构的图形替代照片，并且是镨铁氧体烧结磁体剖面（平行于晶面）的 SEM 显微照片。

图 12 是展示晶粒结构的图形替代照片，并且是镨铁氧体烧结磁体剖面（平行于晶面）的 SEM 显微照片。

图 13 是镨铁氧体烧结磁体和钕铁氧体烧结磁体的 $(BH)_{max}$ 和 Br 与 H_{cJ} 的关系曲线图。

图 14 是镨铁氧体煅烧体的 H_{cJ} 的温度相关性的曲线图。

图 15 是镨铁氧体烧结磁体的 H_{cJ} 的温度相关性的曲线图。

图 16 是各向异性场 (H_A) 的测量中所用的立方镨铁氧体烧结磁体的透视图，展示了晶轴方向。

图 17 是展示镨铁氧体煅烧体的磁性能如何受相对于 La 置换的 Co 的置换影响的曲线图。

图 18 是展示镨铁氧体烧结磁体的磁性能如何受相对于 La 置换的 Co 的置换影响的曲线图。

图 19 是展示镨铁氧体烧结磁体的磁性能如何受相对于 Zn 置换的 Co 的置换影响的曲线图。

图 20 是用不同的 La 添加量实现的磁性能对比曲线图，展示了 1200℃ 的煅烧温度下的 $Br-H_{cJ}$ 曲线。

图 21 是用不同的 La 添加量实现的磁性能对比曲线图，展示了 1200℃ 的煅烧温度下的 σ_s 和 H_{cJ} 。

图 22 是用不同的 La 添加量实现的磁性能对比曲线图，展示了 1200℃ 的煅烧温度下的 H_k/H_{cJ} 和 $(BH)_{max}$ 。

图 23 是用不同的 La 添加量实现的磁性能对比曲线图，展示了 1300℃ 的煅烧温度下的 $Br-H_{cJ}$ 曲线。

图 24 是用不同的 La 添加量实现的磁性能对比曲线图，展示了 1300℃ 的煅烧温度下的 HcJ、Hk/HcJ 和 Br。

图 25 是用不同的 La 添加量实现的磁性能对比曲线图，展示了 1300℃ 的煅烧温度下的 Br 和 HcJ 与 x 的曲线。

图 26 图解展示了 1250℃ 的煅烧温度下的煅烧体的磁性能(σ_s 和 HcJ)。

图 27 图解展示了通过在空气中 1220℃ 下烧结图 26 的煅烧体 1 小时获得的烧结磁体的磁性能 (Br 和 HcJ)。

图 28 是用通过在 100% 氧浓度下烧结图 26 的煅烧体获得的烧结磁体的 HcJ 减去在 20% 氧浓度下烧结获得的烧结磁体的 HcJ 标绘的图。

本发明的氧化物磁性材料包括六方铁氧体主相，最好是六方磁铅石型(M 型)铁氧体。其组成包含 A、R、Fe 和 M，其中 A 是选自镧、钡、钙和铅组成的集合中的至少一种元素，A 中必须包含镧，R 是选自铋和包括钇的稀土元素组成的集合中的至少一种元素，R 中必须包含镧，M 是钴，或者钴和锌，全部各个元素相对于全体金属元素的含量的比例如下

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

优选组成是:

A: 3~11 原子%
 R: 0.2~6 原子%
 Fe: 83~94 原子%
 M: 0.3~4 原子%

更优选组成是:

A: 3~9 原子%
 R: 0.5~4 原子%
 Fe: 86~93 原子%
 M: 0.5~3 原子%

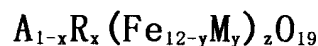
对于各组成元素，A 是选自镧、钡、钙和铅组成的集合中的至少一种元

素，而且必须包含铈。A 含量过少，则不能形成 M 型铁氧体或者形成较多的非磁性相例如 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。A 含量过多，则不能形成 M 型铁氧体或者形成较多的非磁性相例如 SrFeO_{3-x} 。A 中铈的比例应至少是 51 原子%，至少是 70 原子%更好，100 原子%最好。A 中 Sr 的比例过少，将不可能实现饱和磁化强度的改善和矫顽力的明显改善。

R 是选自铈和包括钇的稀土元素组成的集合中的至少一种元素。R 中必须包含镧。R 含量过低，则形成少量 M 的固溶体，无法实现本发明的优点。R 含量过高，则形成更多的非磁性杂相例如正铁氧体。R 中的 La 比例应至少是 40 原子%，至少是 70 原子%更好，为了改善饱和磁化强度最好只使用镧作为 R。这是因为比较在六方 M 型铁氧体中的可固溶性的限度，镧是最高的。因此，R 中的 La 比例过低，则不能提高 R 的固容量，结果也不能提高 M 的固容量，有损于本发明的优点。而且，铈的共同存在有利于生产率，因为可以降低煅烧和烧结温度。

元素 M 是钴，或者钴和锌的混合物。M 的含量过低，则不能实现本发明的优点，而 M 的含量过高，则反而降低 Br 和 HcJ，不能实现本发明的优点。M 中的 Co 比例应至少是 10 原子%，至少是 20 原子%更好。Co 比例过低，则矫顽力的改善不足。

而且，本发明的氧化物磁性材料最好是由下式 (I) 表示：



其中，x，y 和 z 代表摩尔数，其满足以下范围：

$$0.04 \leq x \leq 0.9, \text{ 特别是 } 0.04 \leq x \leq 0.6$$

$$0.04 \leq y \leq 0.5, \text{ 和}$$

$$0.7 \leq z \leq 1.2.$$

较好的范围是：

$$0.04 \leq x \leq 0.5,$$

$$0.04 \leq y \leq 0.5, \text{ 和}$$

$$0.7 \leq z \leq 1.2.$$

更好的范围是：

$$0.1 \leq x \leq 0.4,$$

$0.1 \leq y \leq 0.4$, 和

$0.8 \leq z \leq 1.1$, 特别是 $0.9 \leq z \leq 1.05$ 。

式 (I) 中, 如果 x 过小, 亦即如果元素 R 的含量过小, 则不能增加与六方铁氧体形成固溶体的元素 M 的量, 导致饱和磁化强度和/或各向异性场的改善不足。如果 x 过大, 则过量的元素 R 不能与六方铁氧体形成取代固溶体, 例如形成含元素 R 的正铁氧体, 有损于饱和磁化强度。如果 y 过小, 则会导致饱和磁化强度和/或各向异性场的改善不足。如果 y 过大, 则过量的元素 M 不能与六方铁氧体形成取代固溶体。即使在元素 M 可以形成取代固溶体的范围内, 也将导致各向异性常数 (K_1) 和各向异性场 (H_A) 的实质性的损失。如果 z 过小, 则含有锶和元素 R 的非磁性相的量增加, 导致饱和磁化强度降低。如果 z 过大, 则 α - Fe_2O_3 相或者含有元素 M 的非磁性尖晶石铁氧体相的量增加, 导致饱和磁化强度降低。应予注意上式 (I) 是在不含杂质的假设下确定的。

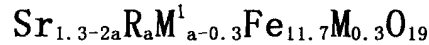
在上式 (I) 代表的组成中, 氧 (O) 的摩尔数是 19。该式表示的是化学计量组成比, 其中 R 全部是三价的, $x = y$, $z = 1$ 。氧的摩尔数随着 R 的类型和 x 、 y 和 z 的值而变化。而且, 烧结气氛是还原气氛时, 例如存在留下氧空位的可能性。此外, 在 M 型铁氧体中铁一般是以三价存在的但也可以变为二价的。也存在由 M 表示的元素例如钴改变其化合价的可能性。由于这些可能性, 氧与金属元素的比例变化。虽然在本发明的说明书中提到, 无论 R 的类型和 x 、 y 和 z 的值如何, 氧 (O) 的摩尔数是 19, 但是氧的实际摩尔数可以稍微偏离化学计量组成比。例如, 已经确信如果在锶铁氧体中形成二价铁, 则铁氧体的电阻率降低 ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$)。在多晶的情况下, 晶界电阻通常大于穿晶电阻, 据此可以改变烧结磁体的实际电阻。

可以利用荧光 x 射线定量分析测量氧化物磁性材料的组成。利用 x 射线可以证实主相的存在。

氧化物磁性材料可以含有 B_2O_3 。包含 B_2O_3 有利于降低煅烧和烧结温度, 因而从生产率的角度来看是有利的。以氧化物磁性材料为基, B_2O_3 的含量最好是最高为 0.5wt%。 B_2O_3 含量过高将导致降低饱和磁化强度。

氧化物磁性材料中, 可以含有钠、钾和铷中的至少一种。当这些元素以

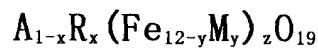
Na₂O、K₂O 和 Rb₂O 计算时，其含量总和最高应是氧化物磁性材料整体的 3wt%。如果其含量过高，饱和磁化强度会降低。由 M¹ 表示这些元素时，M¹ 包含在氧化物磁性材料中，例如按以下形式



此时，a 应在如下范围：0.3 < a ≤ 0.5。a 值过大将产生饱和磁化强度降低和烧结时更多的 M¹ 被挥发的问题。

除了这些杂质之外，可以氧化物的形式含有例如 Si、Al、Ga、In、Li、Mg、Mn、Ni、Cr、Cu、Ti、Zr、Ge、Sn、V、Nb、Ta、Sb、As、W、Mo 等，各含量最高分别是，1wt%的氧化硅、5wt%的氧化铝、5wt%的氧化镓、3wt%的氧化铟、1wt%的氧化锂、3wt%的氧化镁、3wt%的氧化锰、3wt%的氧化镍、3wt%的氧化铬、3wt%的氧化铜、3wt%的氧化钛、3wt%的氧化锆、3wt%的氧化锗、3wt%的氧化锡、3wt%的氧化钒、3wt%的氧化铌、3wt%的氧化钽、3wt%的氧化铍、3wt%的氧化砷、3wt%的氧化钨、和 3wt%的氧化钼。

而且，本发明的铁氧体颗粒由上述氧化物磁性材料组成。当氧化物磁性材料由下式 (I) 表示时：



其中，x，y 和 z 代表摩尔数，其满足以下范围：

$$0.04 \leq x \leq 0.9, \text{ 特别是 } 0.04 \leq x \leq 0.6$$

$$0.04 \leq y \leq 0.5,$$

$$0.8 \leq x/y \leq 20, \text{ 特别是 } 0.8 \leq x/y \leq 5, \text{ 和}$$

$$0.7 \leq z \leq 1.2.$$

较好的范围是：

$$0.04 \leq x \leq 0.5,$$

$$0.04 \leq y \leq 0.5,$$

$$0.8 \leq x/y \leq 5, \text{ 和}$$

$$0.7 \leq z \leq 1.2.$$

更好的范围是：

$$0.1 \leq x \leq 0.4,$$

$$0.1 \leq y \leq 0.4,$$

$$0.8 \leq x/y \leq 5, \text{ 和}$$

$$0.8 \leq z \leq 1.1, \text{ 特别是 } 0.9 \leq z \leq 1.05.$$

式(I)中, x/y 过小或过大时, 元素R与元素M之间不能建立化合价平衡, 容易形成杂相。由于元素M是二价的, 当元素R是四价离子时, 理论上 x/y 等于1。在 x/y 超过1的区域提供可允许的范围的原因是, 即使 y 较小时也可通过 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 的还原达到化合价的平衡。另外, 限制 x 、 y 和 z 的原因与前述相同。而且, 如果 x/y 稍大于1, 则可获得另外的效果, 即相对于煅烧气氛(氧分压)磁性能(HcJ)变得稳定。

包括氧化物磁性材料的本发明的铁氧体颗粒, 即使主颗粒的平均颗粒直径大于 $1\mu\text{m}$, 也可以提供高于已有技术的矫顽力。主颗粒的平均颗粒直径应最大为 $2\mu\text{m}$, 最大为 $1\mu\text{m}$ 更好, $0.1 \sim 1\mu\text{m}$ 最好。平均颗粒直径过大表明磁体粉末具有较多比例的多畴颗粒, 因而降低了HcJ。平均颗粒直径过小, 则将由于热扰动有损于磁性, 对磁场模压中的取向和模压性有不利影响。

在另一个实施方案中, 本发明提供一种铁氧体颗粒, 包括A、R、Fe和M, 其中,

A是选自锶、钡、钙和铅组成的集合中的至少一种元素, A中必须包含锶,

R是选自铋和包括钷的稀土元素组成的集合中的至少一种元素, R中必须包含钷,

M是钴, 或者钴和锌,

所述铁氧体颗粒具有的内禀矫顽力(HcJ)和矫顽力的温度相关性($0\text{e}/^\circ\text{C}$)满足下式(III):

$$\Delta \text{HcJ} \leq 5/3 \times \text{HcJ} - 7/3$$

其中 ΔHcJ 代表 $-50^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 之间的内禀矫顽力(HcJ)的温度相关性($0\text{e}/^\circ\text{C}$)的数值或绝对值, HcJ的单位是kOe。使用上述限定的组成的氧化物磁性材料或者通过以下将要说明的制备方法, 可以获得具有这样的性能的铁氧体颗粒。

铁氧体颗粒通常用于通过用粘结剂粘结颗粒来形成粘结磁体。作为粘结剂通常使用NBR橡胶、氯化聚乙烯、尼龙12(聚酰胺树脂)和尼龙6(聚

酰胺树脂)。

上述限定的组成的氧化物磁性材料通常具有 425 ~ 460℃ 的居里温度。

对于铁氧化物颗粒的制备, 存在各种可选用的方法, 包括固相反应法、液相法例如共沉淀和水热合成、玻璃沉淀法、雾化热解法、和气相法。这些方法中, 作为制备粘结磁体所用的铁氧化物颗粒的方法, 固相反应法最为广泛地应用于工业。用于涂敷型磁记录介质的铁氧化物颗粒主要通过液相法或玻璃沉淀法制备。

在固相反应法中, 使用氧化铁粉末和含有元素 A、R 和 M 的粉末, 并烧结(或煅烧)这些粉末的混合物, 制备铁氧化物颗粒。在煅烧体中, 铁氧化物的初步颗粒聚集成团并呈现所谓的“粒状”态。因此, 通常煅烧之后进行粉碎。粉碎可以是干式或湿式的。由于在铁氧化物颗粒中产生应力, 使磁性能(主要是 H_cJ)劣化, 所以粉碎之后通常进行退火。

此外, 生产片状橡胶磁体时, 必须通过机械加压使铁氧化物颗粒取向。在这方面, 为了提供高取向度, 铁氧化物颗粒的形状应是片状的。

利用固相反应法制备铁氧化物颗粒时, 以下各点是重要的。

- (1) 避免铁氧化物颗粒的聚集。
- (2) 从铁氧化物颗粒中去除应力。
- (3) 进行机械取向时铁氧化物颗粒应是片状的。
- (4) 铁氧化物颗粒的尺寸应在适当的范围。

为了实现这些要点, 可以采用如下方法, 向氧化铁粉末、含有元素 A 的粉末、含有元素 R 的粉末和含有元素 M 的粉末的混合物添加氯化钡或氯化铯, 烧结(或煅烧)所得混合物, 之后把添加的氯化物漂洗掉。另一可选择的方法涉及粉碎煅烧体, 添加氯化钡或氯化铯, 再次烧结(或煅烧)该混合物, 之后把氯化物漂洗掉(参见 JP-B 19046/1980)。

除了上述原材料粉末之外, 如果需要, 作为添加剂或附带的杂质, 还可以含有 B_2O_3 和其它化合物, 例如 Si、Al、Ga、In、Li、Mg、Mn、Ni、Cr、Cu、Ti、Zr、Ge、Sn、V、Nb、Ta、Sb、As、W、Mo 等的化合物。

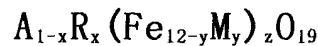
可以在空气中进行煅烧, 例如在 1000 ~ 1350℃ 煅烧约 1 秒 ~ 约 10 小时, 特别是约 1 秒 ~ 约 3 小时。

如此获得煅烧体具有基本是磁铅石型的铁氧体结构，其主颗粒应具有最大为 $2\mu\text{m}$ 的平均颗粒直径，最大为 $1\mu\text{m}$ 较好， $0.1 \sim 1\mu\text{m}$ 更好， $0.1 \sim 0.5\mu\text{m}$ 最好。可以利用扫描电镜测量平均颗粒直径。

接着，通常把煅烧体粉碎或者破碎成铁氧体颗粒粉末。铁氧体颗粒与各种粘结剂例如树脂、金属和橡胶混合，在有磁场或无磁场的条件下模压。之后，对模压部件进行可选择的固化，获得粘结磁体。

另外，通过铁氧体颗粒与粘结剂混合，形成涂敷组成，把涂敷组成涂敷于树脂等的基底，对涂敷进行可选择的固化形成磁性层，由此获得涂敷型磁记录介质。

本发明还提供一种烧结磁体，包括上述氧化物磁性材料，其中氧化物磁性材料的组成比例由下式 (II) 表示：



其满足以下范围：

$$0.04 \leq x \leq 0.9,$$

$$0.04 \leq y \leq 0.5,$$

$$0.4 \leq x/y \leq 4, \text{ 特别是 } 0.8 \leq x/y \leq 4, \text{ 和}$$

$$0.7 \leq z \leq 1.2.$$

较好的范围是：

$$0.04 \leq x \leq 0.9,$$

$$0.04 \leq y \leq 0.5,$$

$$0.8 \leq x/y \leq 2, \text{ 和}$$

$$0.7 \leq z \leq 1.2.$$

更好的范围是：

$$0.04 \leq x \leq 0.5,$$

$$0.04 \leq y \leq 0.5,$$

$$0.8 \leq x/y \leq 2, \text{ 特别是 } 0.8 \leq x/y \leq 1.7 \text{ 和}$$

$$0.7 \leq z \leq 1.2.$$

式 (II) 中的 A、R、M、x、y 和 z 的定义极其限制的原因与上述式 (I) 相同。x/y 的限制原因也与上述式 (I) 相同。这些元素之外可能含有的杂

质与上述氧化物磁性材料的相同。而且，如果 x/y 稍大于 1，则可获得磁性能 (H_cJ) 相对于烧结气氛 (氧分压) 变得稳定的附加效果。

对利用作为铁氧化物颗粒制备方法的上述各种方法已经制备的铁氧化物颗粒进行压制成型，烧结成型体，制备烧结磁体。作为制备烧结磁体的方法，虽然通过固相反应法制备的铁氧化物颗粒的使用在工业上得到最为广泛应用，但是也可以使用通过其它方法制备的铁氧化物颗粒。对铁氧化物颗粒的来源要求并不严格。

由于煅烧料通常是粒状的，最好首先进行干式粗磨，以便粉碎或破碎煅烧料。干式粗磨也会把结晶应力引入铁氧化物颗粒，从而降低其矫顽力 H_cB 。矫顽力的降低抑制了颗粒的聚集成团，因而改善了分散性。抑制颗粒的聚集成团也改善了取向度。在颗粒中引入的结晶应力在后续的烧结工序被释放，从而矫顽力被恢复，获得了永久磁体。应予注意在烧结时转换为 CaO 的 SiO_2 和 $CaCO_3$ 通常在干式粗磨时添加。部分 SiO_2 和 $CaCO_3$ 可以在煅烧之前添加。多数杂质和添加的 Si 和 Ca 在晶界和三相点位置偏析，同时其一部分位于颗粒内的铁氧化物部分 (主相) 中。具体地，钙易于占据铈的位置。

在干式粗磨后，应制备含有铁氧化物颗粒和水的粉碎浆料，对浆料进行湿式粉碎。

湿式粉碎之后，把粉碎浆料浓缩成模压浆料。可以通过离心或者使用压滤机进行浓缩。

模压可以是干式或湿式的，虽然湿式模压有利于提高取向度。

在湿式模压工序中，模压浆料在磁场中进行模压。模压压力约为 $0.1 \sim 0.5$ 吨/ cm^2 ，施加的磁场约为 $5 \sim 15kOe$ 。

对于湿式模压，可以使用无水分散介质或含水分散介质。使用无水分散介质时，可以通过向有机溶剂例如甲苯或二甲苯添加表面活性剂例如油酸来获得，如 JP-A 53064/1994 所述。使用这种分散介质可以实现最大约 98% 的磁取向度，即使使用难以分散的亚微米尺寸的铁氧化物颗粒也是如此。另一方面，这里使用的含水分散介质可以通过向水添加各种表面活性剂来获得。

在模压工序之后，在空气或氮气中于 $100 \sim 500^\circ C$ 对模压体加热，使添

加分散剂彻底地分解掉。在接着的烧结工序中，例如在空气中于1150~1270℃的温度烧结模压体，在1160~1240℃烧结约0.5~3小时更好，由此获得各向异性铁氧体烧结磁体。

本发明的烧结磁体应具有最大为2μm的平均晶粒直径，最大为1μm较好，0.5~1.0μm更好。本发明的烧结磁体呈现十分高的矫顽力，即使平均晶粒直径超过1μm也是如此。利用扫描电镜可以测量晶粒直径。电阻率约为 $10^9 \Omega \cdot m$ 以上。

应注意烧结磁体也可以通过如下方式获得，利用破碎机等粉碎模压体，通过筛网分选碎屑，收集平均颗粒直径约为100~700μm的可磁场取向的颗粒的粒度级，在磁场中干式模压颗粒，随后烧结。

本发明中，涉及具有薄膜磁层的磁记录介质。与上述本发明的铁氧体颗粒类似，此薄膜磁层含有具有由上式(I)代表的六方铁氧体相的氧化物磁性材料。杂质含量与上述氧化物磁性材料相同。

对于形成薄膜磁层，通常最好使用溅射。对于溅射，上述烧结磁体可以用做靶。利用两个或更多氧化物靶的多靶溅射也可以使用。形成溅射膜之后，进行一定时间的热处理，建立六方磁铅石结构。

应用本发明的氧化物磁性材料时，通常获得以下优点，以致可以获得优异的应用产品。更具体地讲，只要应用产品具有与传统铁氧体产品相同的形状，产生更大磁通密度的磁体有利于产品性能的改善，例如在电机中实现更高的转矩，在扬声器或耳机中，由于增强的磁路实现线性度改善的声音质量。而且，如果应用产品具有与已有技术的产品相同的功能，可以减少(减薄)磁体的尺寸(厚度)，有利于尺寸和重量的降低(扁平化)。而且，在使用卷绕电磁铁作为场磁体的电机情形中，可以用铁氧体磁体取代电磁铁，有利于减轻重量，缩短制造工艺和降低成本。由于矫顽力(H_cJ)的温度特性得以改善，所以在传统铁氧体磁体存在低温退磁(永久退磁)危险的低温环境中使用铁氧体磁体成为可能。明显改善了在寒冷地区和高海拔地带使用的产品可靠性。

使用本发明的氧化物磁性材料制备的粘结磁体和烧结磁体，加工成要求形状之后可以找到各种广泛的应用，如下所述。

本发明的磁体适合用于汽车电机，例如燃料泵、电动车窗、ABS、风扇、刮水器、动力转向装置、主动悬挂、启动装置、门锁和反光镜；商用机器和视听设备所用电机，例如 FDD 轴、VCR 驱动轮、VCR 旋转磁头、VCR 磁带盘、VCR 加载、VCR 摄象机驱动轮、VCR 摄象机旋转磁头、VCR 摄象机变焦装置、VCR 摄象机聚焦装置、带盒驱动轮、CD、LD 和 MD 驱动轴、CD、LD 和 MD 加载、CD 和 LD 光学拾取头；家用电器的电机，例如空调压缩机、电冰箱压缩机、电动工具、电风扇、微波炉风扇、微波炉旋转盘、搅拌器驱动器、干燥风扇、剃须刀驱动器、和电动牙刷；工厂自动设备的电机，例如机械手轴、连接驱动、机械手驱动、机床工作台驱动、和机床皮带驱动；以及各种组件，包括摩托车发动机、扬声器磁体、耳机磁体、磁控管、MRI 磁场发生系统、CD-ROM 支架、分布传感器、ABS 传感器、燃料/油位面传感器和磁体锁。

具体实施方式

实施例 1 (烧结磁体: 与 A-R-Fe-M 组成比较)

这里所用原材料如下。

Fe₂O₃ 粉末 (主颗粒直径 0.3 μm, 含有 Mn、Cr、Si 和 Cl 作为杂质)

SrCO₃ 粉末 (主颗粒直径 2 μm, 含有 Ba 和 Ca 作为杂质)

Co₃O₄ 和 CoO 粉末的混合物 (主颗粒直径 1 ~ 5 μm)

La₂O₃ 粉末 (纯度 99.9%)

混合这些原材料以便获得预定的组成。而且，向原材料添加

SiO₂ 粉末 (主颗粒直径 0.01 μm) 和

CaCO₃ 粉末 (主颗粒直径 1 μm)

添加量分别是原材料的 0.2wt% 和 0.15wt%。所得混合物在湿式碾磨机中粉碎 2 小时，干燥，过筛，在空气中于 1200℃ 煅烧 3 小时，获得粒状煅烧料 (磁体粉末)。

对在 1200℃ 煅烧获得的煅烧料添加 0.4wt% 的上述 SiO₂ 和 1.25wt% 的上述 CaCO₃。在干式棒磨机中粉碎直至达到 7m²/g 的比表面积。

接着，使用二甲苯作为无水溶剂和油酸作为表面活性剂，在球磨机中对煅烧料粉末进行湿式粉碎。油酸添加量是煅烧粉末的 1.3wt%。浆料中煅烧

料粉末的浓度是 33wt%。粉碎持续达到 $8 \sim 9\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

上述粉碎工序在煅烧粉末引入了粉碎应力，以致煅烧粉末的 HcJ 降低至粉碎前的 HcJ 的 15~60%。因粉碎机本身引入了某些 Fe 和 Cr。

利用离心分离机对粉碎后的浆料进行处理，以便把浆料中的煅烧粉末浓度调节到约为 85%。在从浆料中去除溶剂的同时，在纵向施加的约 13kG 的磁场中用浆料模压成为圆筒形状，直径是 30mm，高度是 15mm。模压压力是 $0.4\text{吨}/\text{cm}^2$ 。对部分浆料干燥和在 1000°C 烧结，以便在用荧光 x 射线定量分析确定成分含量之前使全部成分转换为氧化物。结果示于表 1。

表1
荧光x射线定量分析结果

样品 No.	组成 (原子%)								
	Fe	Sr	Ba	Ca	La	Co	Mn	Si	Cr
11	88.0	5.1	0.0	1.1	2.2	2.2	0.3	0.6	0.1
12	88.3	5.2	0.0	1.1	2.0	2.2	0.4	0.7	0.2
13	87.9	5.2	0.0	1.1	2.3	2.2	0.3	0.7	0.1
14	88.1	4.4	0.0	1.1	2.9	2.2	0.3	0.7	0.2
15*	88.1	7.2	0.1	1.1	0.0	2.3	0.3	0.7	0.1
16*	88.6	0.0	0.0	1.0	7.0	2.0	0.3	0.6	0.4
17*	90.1	5.4	0.0	1.1	2.3	0.0	0.3	0.7	0.1

*对比例

接着, 在 100 ~ 300 °C 对模压体进行热处理, 彻底去除油酸, 然后通过空气中以 5 °C/分的加热速率加热并在 1200 °C 保持 1 小时进行烧结。获得烧结产品。在其上下表面加工烧结产品之后, 检测其 $4\pi I_s$ 、剩磁 (Br)、矫顽力 (HcJ)、 Ir/I_s 、 Hk/HcJ 、最大磁能积 ($(BH)_{max}$)、和烧结密度。结果如表 2 所示。

表2
烧结产品的性能

样品 No.	$4\pi I_s$ (kG)	Br (kG)	HcJ (kOe)	Ir/I_s (%)	Hk/HcJ (%)	$(BH)_{max}$ (MGOe)	烧结密度 (g/cm ³)
11	4.50	4.39	4.55	97.6	83.1	4.7	5.04
12	4.53	4.41	4.59	97.4	77.6	4.8	5.03
13	4.59	4.48	4.38	97.7	83.5	4.9	5.06
14	4.50	4.42	4.72	98.3	84.1	4.8	5.03
15*	4.43	4.06	1.42	91.6	8.8	1.2	4.92
16*	0.96	0.68	1.73	71.5	12.7	0.1	4.91
17*	4.32	4.20	2.89	97.3	97.2	4.3	4.97

*对比例

从表 2 中可见, 本发明范围内的烧结磁芯, 指定的样品 No.11 ~ 14 呈现优异的性能。

实施例 2 (烧结磁体: 与 R-M 置换对比)

这里所用原材料如下。

Fe₂O₃ 粉末 (主颗粒直径 0.3μm, 含有 Mn、Cr、Si 和 Cl 作为杂质)

SrCO₃ 粉末 (主颗粒直径 2μm, 含有 Ba 和 Ca 作为杂质)

Co₃O₄ 和 CoO 粉末的混合物 (主颗粒直径 1 ~ 5μm)

La₂O₃ 粉末 (纯度 99.9%)

混合这些原材料以便获得组成: Sr_{1-x}La_xFe_{12-y}Co_yO₁₉。而且, 向原材料添加

SiO₂ 粉末 (主颗粒直径 0.01μm) 和

CaCO₃ 粉末 (主颗粒直径 1μm)

添加量分别是原材料的 0.2wt% 和 0.15wt%。在湿式碾磨机中粉碎所得混合物 2 小时, 干燥, 过筛, 在空气中于 1150 ~ 1300 °C 煅烧 3 小时, 获得煅烧料。接着按与实施例 1 相同的工序制备烧结产品。

在烧结产品的上下表面加工, 之后检测剩磁 (Br)、矫顽力 (HcJ 和 HcB)、和最大磁能积 ((BH) max) 与 La 和 Co 置换率 x 和 y (条件是 x=y) 的关系。结果与烧结温度一起如图 1 和 2 所示。

从图 1 和 2 可见, 当 x 和 y 处于本发明的范围内时, 通过优化烧结温度可以实现 HcJ 和 HcB 的明显改善, 同时保持 Br ≥ 4.4kG 和 (BH) max ≥ 4.6MGOe 的高磁性能。为了确实证明这一事实, 对煅烧和烧结温度均是 1200 °C 的那些烧结产品, 图 3 展示了 x 变化时产生的 Br 与 HcJ 的关系和 (BH) max 与 HcJ 的关系。出于对比的目的, 图 3 中也展示了标以“对比例 (LaZn 置换)”的在上述日本专利申请 145006/1996 所述烧结产品的性能。此对比例的烧结产品具有由下式表示的主相:



图 3 所示实施例的烧结产品 (其中 x 是 0.1 ~ 0.4) 具有至少 4kOe 的 HcJ 和满足下式 (IV) 的 Br:

$$\text{Br} + 1/3\text{HcJ} \geq 5.75$$

相反, 图 3 所示对比实施例的烧结产品具有小于 4kOe 的 HcJ 和不满足下

式 (V) 的 Br:

$$\text{Br} + 1/10\text{HcJ} \geq 4.82$$

对于烧结温度是 1220 °C 的那些烧结产品, 图 4 展示了居里温度 (T_c) 与置换率 x 和 y (条件是 x=y) 的关系。从图 4 可见随着 x 和 y 的增加 T_c 降低。

实施例 3 (烧结磁体: 对比于煅烧温度和烧结温度)

按实施例 1 一样制备烧结产品, 不同的是混合原材料以便给出以下组成:



其中 x=0.3 和 y=0.3, 煅烧温度和烧结温度如图 5 所示变化。从图 5 可见, 为了提供高 Br 和高 HcJ, 最好是煅烧温度低于 1300 °C 和烧结温度是 1180 ~ 1220 °C。应注意即使在 1300 °C 进行煅烧, 1240 °C 的烧结温度也可获得包括 4.4kG 的 Br 和 4.0kOe 的 HcJ 的高磁性能。

为了分析此特征现象, 利用扫描电镜 (SEM) 检测煅烧产品和烧结产品的晶构。图 6、7 和 8 分别是在 1200 °C、1250 °C 和 1300 °C 的煅烧温度 (T₁) 获得的煅烧产品的 SEM 显微照片。由其可见在 1300 °C 煅烧温度获得的煅烧产品, 主要是晶粒直径超过 10μm 的粗晶粒。

也利用 SEM 检测烧结产品的晶构。图 9 ~ 12 展示了 SEM 显微照片。所用的煅烧温度 (T₁) 和烧结温度 (T₂) 如下:

图 9: T₁ = 1200 °C, T₂ = 1200 °C

图 10: T₁ = 1200 °C, T₂ = 1240 °C

图 11: T₁ = 1300 °C, T₂ = 1200 °C

图 12: T₁ = 1300 °C, T₂ = 1240 °C

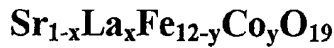
这些照片展示了平行于晶面的剖面。由其可见即使在具有 4.5kOe 以上的 HcJ 的烧结产品中, 存在相当多的晶粒直径超过 1μm 的晶粒。还可见在 1300 °C 的煅烧温度获得的烧结产品中, 大多数晶粒具有超过 1μm 的晶粒直径。尽管晶粒直径这么大, 仍可以获得最大高达约 4kOe 的 HcJ, 这表明本发明可有效地改善磁性能晶粒直径相关性特别是 HcJ。

当煅烧温度高达 1250 °C 时, 煅烧产品 (x=0.3, y=0.3) 具有高达 1μm 的平均主颗粒直径, 而在高达 1220 °C 温度通过烧结煅烧产品获得的烧结产

品具有高达 $1.5\mu\text{m}$ 的平均晶粒直径。相反，当煅烧温度是 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 时，煅烧产品具有至少 $3\mu\text{m}$ 的平均主颗粒直径，而通过粉碎煅烧产品、模压和在高达 $1220\text{ }^\circ\text{C}$ 温度烧结所获得的烧结产品具有高达 $3\mu\text{m}$ 的平均晶粒直径。

实施例 4 (烧结磁体: Sr 铁氧体磁体和 Ba 铁氧体磁体之间的对比)

按实施例 1 制备煅烧料，所不同的是混合原材料以便给出如下组成:



其中 $x=y$ 等于 0.2 或 0.3。煅烧温度是 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 。烧结煅烧产品，获得锶铁氧体烧结磁体。烧结温度选自 $1180\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $1260\text{ }^\circ\text{C}$ 的范围。

为了对比，通过混合原材料以便给出如下主相组成，制备钡铁氧体烧结磁体:



其中 $x=y$ 等于 0.2 或 0.3，煅烧温度设为 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ，烧结温度与锶铁氧体磁体一样选自 $1180\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $1260\text{ }^\circ\text{C}$ 的范围。利用扫描电镜 (SEM) 观察烧结产品的晶构，发现钡铁氧体的晶粒具有较大的长宽比而且扁平。在如此获得的钡铁氧体磁体中，表 3 展示了 $x=0.3$ 和 $y=0.3$ 的磁体的 H_cJ 、在 a 轴 (直径) 方向和 c 轴 (高度) 方向的收缩比、和烧结温度是 $1220\text{ }^\circ\text{C}$ 的磁体的烧结密度。当收缩比之比 ($shh/sh\phi$) 高时，存在晶粒扁平化的普遍趋势，利用实施例 7 的方法测量的 $x=0.3$ 的钡铁氧体的各向异性场 (H_A) 是 16.6 kOe 。

表 3

当 $x=0.3$ 和 $y=0.3$ 时的 H_cJ 、在 c 轴 (h) 方向和 a 轴 (ϕ) 方向的收缩比之比、和烧结密度

组成	H_cJ max (kOe)	$Shh/Sh\phi$ [$1220\text{ }^\circ\text{C}$]	烧结密度 (g/cm^3)
Sr	4.93($1180\text{ }^\circ\text{C}$)	1.89	5.06
Ba	3.51($1180\text{ }^\circ\text{C}$)	2.65	5.13

图 13 展示了这些烧结产品的磁性能。图 13 中展示了组成相同、但烧结温度不同的多个烧结产品的磁性能。可见在钡铁氧体的情形，由于各向异性场 (H_A) 低和晶粒扁平化容易，不可能获得较大的 H_cJ 。事实上，如

图 13 所示, HcJ 最大约为 3.5kOe, 此值大约等于传统的锶铁氧体磁体中可以获得的值。

图 13 中, 锶铁氧体烧结产品 (全部具有至少 4kOe 的 HcJ) 具有满足上式 (IV) 的 Br 和 HcJ。相反, 钡铁氧体烧结产品 (全部具有小于 4kOe 的 HcJ) 具有的 Br 和 HcJ 不满足上式 (V)。

实施例 5 (铁氧体颗粒: HcJ 的温度特性)

对于其组成和煅烧温度如表 4 所示的锶铁氧体煅烧料, 利用 VSM 在图 14 所示温度范围内测量 I-H 磁滞回线。从这些 I-H 磁滞回线确定 HcJ 的温度相关性。图 14 展示了代表 HcJ 的温度相关性的曲线。基于这些结果, 利用线性近似法计算在 -50 °C ~ +50 °C 范围内 HcJ 的温度系数。在 -50 °C ~ +50 °C 范围内的温度系数和相关系数也如表 4 所示。注意表 4 中的温度系数 $\Delta HcJ/HcJ/\Delta T$ 是 25 °C 的 HcJ 的变化百分比。

表 4

LaCo-置换的 Sr 铁氧体煅烧产品 ($Sr_{1-x}La_xFe_{12-y}Co_yO_{19}$) 的 HcJ 的温度特性与置换量 (x, y) 的关系 (-50 °C ~ +50 °C 之间)

煅烧 样品 No.	x,y	煅烧温度 (°C)	HcJ[25 °C] (kOe)	$\Delta HcJ/\Delta T$ (Oe/°C)	$\Delta HcJ/HcJ/\Delta T$ (%/°C)	相关 系数
101*	0	1200	5.24	8.0	0.15	0.999
102	0.2	1200	6.15	4.0	0.07	0.995
103	0.3	1200	5.14	-1.7	-0.03	0.994
104	0.3	1250	5.35	1.2	0.02	0.939

*对比例

从表 4 可知, 通过镧和钴的组合添加, 锶铁氧体煅烧产品的 HcJ 的温度系数明显降低。

实施例 6 (烧结磁体: HcJ 和 Br 的温度特性)

制备相组成中 x=y 为 0 ~ 1 而且 z=1 的锶铁氧体烧结产品。煅烧温度和烧结温度均是 1200 °C。把这些烧结产品加工成为直径为 5mm、高度为 6.5mm 的圆柱形状 (高度方向沿 c 轴), 按实施例 5 的方式检测 HcJ 的温

度相关性。结果如图 15 和表 5 所示。25 ℃的 Br 和 HcJ 以及-25 ℃的 Br 和 HcJ 也示于表 5。

表 5

LaCo-置换的 Sr 铁氧体烧结产品 ($\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$) 的 HcJ 的温度特性与置换量 (x, y) 的关系 (-50 ℃ ~ +50 ℃ 之间)

烧结 样品 No.	x,y	Br [25 ℃] (kG)	Br [-25 ℃] (kG)	HcJ [25 ℃] (kOe)	HcJ [-25 ℃] (kOe)	Δ HcJ / Δ T (Oe/℃)	Δ HcJ / Δ T (%/℃)	相关 系数
201*	0	4.40	4.83	3.80	3.17	12.5	0.33	0.999
202	0.3	4.40	4.85	5.01	4.76	5.1	0.10	0.997

从表 5 可见, 通过组合添加镧和钴明显改善了锶铁氧体烧结产品的 HcJ 的温度特性。

对于 25 ℃的磁性能, x = 0.3 和 y = 0.3 的烧结产品 (HcJ 大于 4kOe) 给出:

$$\text{Br} + 1/3\text{HcJ} = 6.07$$

因而满足上式 (IV), 而 x = 0 和 y = 0 的烧结产品 (HcJ 小于 4kOe) 给出:

$$\text{Br} + 1/10\text{HcJ} = 4.78$$

因而不满足上式 (V)。对于-25 ℃的磁性能, x = 0.3 的烧结产品给出:

$$\text{Br} + 1/3\text{HcJ} = 6.44$$

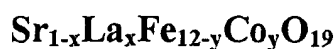
因而满足上式 (VI), 而 x = 0 和 y = 0 的烧结产品仅给出:

$$\text{Br} + 1/3\text{HcJ} = 5.89$$

因而不满足上式 (VI)。

实施例 7 (烧结磁体: 各向异性场)

按实施例 1 制备烧结产品, 所不同的是混合原材料以便给出如下组成:



其中 x 和 y (x=y) 如表 6 所示。从这些烧结产品中切割出各边均为 12mm 的立方体。如图 16 所示, 立方体的一个侧表面垂直于 c 轴。在立方体的 a

和 c 轴方向, 测量 4π Is-H 曲线的第一象限, 从其交叉点确定各向异性场 (H_A)。结果如表 6 所示。每个立方体的饱和磁化强度 4π Is 和密度也示于表 6。

表 6

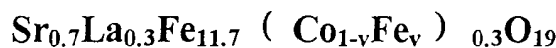
LaCo-置换的 Sr 铁氧化物烧结产品 ($Sr_{1-x}La_xFe_{12-y}Co_yO_{19}$) 的各向异性场(H_A)与置换量 (x, y) 的关系 (煅烧温度 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 和烧结温度 $1240\text{ }^\circ\text{C}$)

x, y	H_A (kOe)	4π Is (kG)	密度 (g/cm^3)
0.0	18.5	4.56	5.00
0.1	19.0	4.59	5.02
0.2	19.3	4.58	5.05
0.3	20.3	4.64	5.07
0.4	19.8	4.62	5.09
0.6	18.8	4.43	4.92

从表 6 可见, 在本发明的范围内, 当 x 为 $0.1 \sim 0.4$ 和 y 为 $0.1 \sim 0.4$ 时, 4π Is 和 H_A 均提高。在此范围内 $K_1 (= (H_A \cdot Is) / 2)$ 也提高。

实施例 8 (烧结磁体, 铁氧化物颗粒: $La \neq Co$)

按实施例 1 制备煅烧产品和烧结产品, 所不同的是混合原材料以便给出以下组成:



其对应于 $Sr_{1-x}La_xFe_{12-y}Co_yO_{19}$, 其中 $y = 0.3(1-v)$ 和 $v = 1-y/0.3$ 。图 17 展示了煅烧产品的磁性能如何随 v 以及随煅烧温度变化。图 18 展示了烧结产品的磁性能如何随 v 以及随煅烧和烧结温度变化。

从图 17 可见, 当在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧和在 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧时, 获得了具有已有技术从未实现过的至少 6kOe (最大 6.6kOe) 的高 H_cJ 的铁氧化物颗粒。

但是, 应注意对于 $Sr_{0.7}La_{0.3}Fe_{11.7} (Co_{1-v}Fe_v)_{0.3}O_{19}$ 在 $v > 0.8$ 的范围, 亦即对于 $Sr_{1-x}La_xFe_{12-y}Co_yO_{19}$ 在 $La/Co = x/y > 5$ 的范围, 磁性能的降低变得显著。

而且, 从图 18 可见, 对于 $Sr_{0.7}La_{0.3}Fe_{11.7} (Co_{1-v}Fe_v)_{0.3}O_{19}$ 在 $v > 0.5$ 的范围, 亦即对于 $Sr_{1-x}La_xFe_{12-y}Co_yO_{19}$ 在 $La/Co = x/y > 2$ 的范围, 磁性能

的降低变得显著。

实施例 9 (烧结磁体: 添加 Co + Zn)

按实施例 1 制备煅烧产品和烧结产品, 所不同的是混合原材料以便给出以下组成:

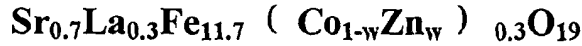


图 19 展示了煅烧温度为 1200 °C 的烧结产品的磁性能如何随 w 以及随烧结温度变化。

从图 19 可见, 通过改变钴与锌的比例可以选择地改善 4π Is 或者 HcJ。可见性能在高饱和磁化强度型与高矫顽力型之间可以连续变化。

实施例 10 (烧结磁体)

按实施例 1 制备烧结产品, 所不同的是混合原材料以便给出以下组成:



其中 M = Zn、Mg、Mn、Ni、Co 或 Li + Fe, 煅烧温度是 1200 °C, 烧结温度是 1220 °C。测量这些烧结产品的磁性能和密度。结果如表 7 所示。

表 7

$\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{M}_{0.3}\text{O}_{19}$ 烧结产品的磁性能

M	Br (kG)	HcJ (kOe)	(BH)max (MGOe)	密度 (g/cm ³)
Zn	4.61	2.62	5.14	5.06
Mg	4.35	2.45	4.57	4.99
Mn	4.11	3.35	4.15	5.02
Ni	4.33	3.11	4.46	5.02
Co	4.48	4.51	4.91	5.06
Li+Fe	4.14	2.80	4.19	4.99

从表 7 可见, 通过组合添加铜和钴改善了矫顽力。M 是 Zn 时, 获得高 Br 和高(BH)max, 但是 HcJ 较低。添加除锌之外的元素时, 全部性能均低于 M 是钴时获得的性能。

已经发现上述实施例中制备的锶铁氧体中, 部分铜被铋置换时, 通过添加铋可以降低煅烧温度。亦即, 可以获得最佳性能的煅烧温度能够移向低

温侧而矫顽力没有实质性损失。而且，制备铜被其他稀土元素部分置换的组成的煅烧产品和烧结产品，如同上述实施例一样，证实了组合添加稀土元素和钴可以改善 HcJ。

而且，在基底上形成包含按上述实施例制备的锶铁氧体颗粒的涂敷型磁层，制造磁卡。对于这些磁卡，与上述实施例一样获得了对应于置换率 x 和 y 的同样结果。当置换率 x 和 y 在本发明的范围内时获得了高输出和高信/噪。

此外，通过溅射在基底上形成薄膜并进行热处理，形成如同上述实施例的六方磁铅石型铁氧体相，以使薄膜用做薄膜磁层，制造磁记录介质。对于这些磁记录介质，如同上述实施例一样获得了对应于置换率 x 的相同结果。当置换率 x 和 y 在本发明的范围内时获得了高输出和高 S/N。

实施例 11 (烧结磁体: 电阻率的测量)

按实施例 2 制备其中 x 在 $0 \sim 1$ 变化和 y 在 $0 \sim 1$ 变化(条件是 $X = Y$) 的样品，所不同的是煅烧温度是 1200°C 和烧结温度是 1180°C 。电阻率随着 x 和 y 值的变化很大。虽然原因尚不清楚，但一个合适的起因是 Fe^{2+} 的形成。

在 a 和 c 轴方向测量所获得的样品的直流电阻率。结果如表 8 所示。正如从表 8 所见，电阻率低，但是处于可实用的范围内。

表 8

$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ 的电阻率 ($\Omega \text{ m}$)

x, y	a 轴方向	c 轴方向
0.0	1.9×10^3	1.3×10^3
0.1	1.5×10^3	5.4×10^3
0.2	3.6×10^2	8.3×10^2
0.3	9.7×10^1	4.9×10^2
0.4	3.5×10^0	2.3×10^1
0.6	7.9×10^3	4.2×10^4
0.8	2.0×10^3	1.2×10^5
1.0	8.9×10^2	1.7×10^5

实施例 12 (烧结磁体: 1200 ℃ 的煅烧温度下 La 的添加量的对比)

按实施例 1 制备烧结产品, 所不同的是混合原材料以便给出如下最终组成:



其中 x 在 0.0 ~ 1.0, 煅烧温度是 1200 ℃. 测量 Br-HcJ 特性、 ρ_s 、HcJ、Hk/HcJ、和 (BH) max. 结果如图 20 ~ 22 所示. 使用 B-H 曲线绘图仪, 对 1240 ℃ 的烧结产品确定难磁化轴方向的初始磁化曲线和易磁化轴方向的磁滞回线, 由此确定各向异性场 H_A . 结果如表 9 所示. 通过在空气中于 1200 ℃ 烧结获得的烧结产品, 测量其在 c 轴方向 (高度方向) 的电阻率. 结果如表 10 所示. 其中 x 等于 0.1 和 0.2 的样品展示了大于 10^6 的高电阻率, 超出了所用仪器的测量限度.

表 9

x	H_A (kOe)
0.0	3.4
0.1	14.3
0.2	18.3
0.3	20.9
0.4	21.3
0.6	20.7
0.8	20.5
1.0	16.3

表 10

Sr_{1-x}La_xFe_{11.7}Co_{0.3}O₁₉ 的电阻率 (Ω m)

x	c 轴方向
0.0	6.8×10^2
0.1	$>10^6$
0.2	$>10^6$
0.3	7.6×10^2
0.4	3.8×10^0
0.6	1.1×10^4
0.8	2.6×10^4
1.0	3.8×10^1

从图 20 ~ 22 可见, 当 x 等于 0.3 和 0.4 时, Br-HcJ 曲线变成基本相同的曲线, 在这种条件下获得最高的磁性能。这两者也具有大致相等的 Hk/HcJ。当 x 在 0 ~ 0.4 的范围内时, 单位重量的饱和磁化强度 (σ_s) 基本保持不变, 而当镧或铈的含量变小时, HcJ 呈现显著的剧烈下降。

表 9 中, 各向异性场的测量呈现单调升直至 x = 0.3, 当 x 在 0.3 ~ 0.8 时达到 20kOe 的基本恒定值, 在 x = 1.0 时再下降。

实施例 13 (烧结磁体: 1300 ℃ 的煅烧温度下 La 的添加的对比)

按实施例 1 制备烧结产品, 所不同的是混合原材料以便给出如下最终组成:

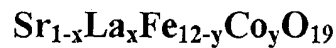


其中 x 在 0.0 ~ 1.0, 煅烧温度是 1300 ℃。测定 Br-HcJ 特性、Hk/HcJ 和 Br 与 HcJ 的关系、Br 和 HcJ 与 x 的关系。结果如图 23 ~ 25 所示。

从图 23 ~ 25 可见, 在 x = 0.4 的条件下获得最高磁性能, Br 和 HcJ 随着烧结温度而提高。但是, 在可使 Br 和 HcJ 提高至基本与在 1200 ℃ 的煅烧温度所达到的相同水平的 1240 ℃ 的烧结温度, Hk/HcJ 降低至 86.5%。在 1200 ℃ 的煅烧温度情况下, 在 x = 0.3 和 x = 0.4 之间获得基本相同的特性。在 1300 ℃ 的煅烧温度情况下, 在 x = 0.4 获得较高的特性。而且, 在 x = 0.8 获得至少 6kOe 的高 HcJ 值。

实施例 14 (烧结磁体: 就 x 和 y 而言的磁性能的评价)

按实施例 1 制备煅烧产品和烧结产品, 所不同的是混合原材料以便给出如下最终组成:



其中 x 和 y 是预定值, 煅烧温度是 1250 °C。测量其磁性能。象实施例 1 一样分析成分。

图 26 展示了煅烧产品的磁性能 (σ_s 和 HcJ)。表 11 展示了测试样品的分析值。从分析值计算的 x、y 和 z 值也展示于表 11。图 27 中, 通过在空气中于 1220 °C 烧结 1 小时所获得的烧结产品的磁性能 (Br 和 HcJ), 按表 11 中的 x 和 y 的函数标绘。图 28 中, 标绘了通过在 100% 的氧浓度中烧结所获得的烧结产品的 HcJ 减去通过在 20% 的氧浓度中烧结所获得的烧结产品的 HcJ 的值。

表 11
烧结产品的分析值 (原子%)

样品	Fe	Mn	Sr	Ba	Si	Ca	La	Co	Al	Cr	x	y	z
0*	90.27	0.33	7.19	0.07	0.70	1.07	0.04	0.03	0.11	0.19	0.00	0.00	1.04
5													
4004	89.91	0.35	7.01	0.07	0.70	1.10	0.30	0.31	0.11	0.14	0.04	0.04	1.03
401	89.48	0.35	6.96	0.07	0.70	1.10	0.29	0.75	0.10	0.18	0.04	0.10	1.04
402	88.79	0.35	6.86	0.07	0.68	1.04	0.34	1.53	0.10	0.23	0.05	0.20	1.05
1004	89.90	0.35	6.51	0.06	0.69	1.10	0.75	0.33	0.10	0.19	0.10	0.04	1.03
101	89.43	0.35	6.56	0.06	0.70	1.11	0.73	0.77	0.10	0.18	0.10	0.10	1.03
10													
102	88.86	0.35	6.44	0.06	0.69	1.05	0.73	1.47	0.10	0.22	0.10	0.20	1.05
2004	89.86	0.35	5.85	0.06	0.69	1.11	1.45	0.33	0.10	0.17	0.20	0.04	1.03
201	89.42	0.34	5.86	0.06	0.71	1.11	1.48	0.75	0.12	0.15	0.20	0.10	1.02
202	88.69	0.34	5.84	0.06	0.70	1.11	1.47	1.49	0.10	0.18	0.20	0.19	1.03
203	88.13	0.35	5.74	0.06	0.68	1.05	1.44	2.19	0.11	0.24	0.20	0.29	1.05
15													
204	87.37	0.34	5.73	0.06	0.68	1.04	1.44	2.92	0.16	0.24	0.20	0.39	1.05
205	86.71	0.34	5.72	0.06	0.69	1.04	1.44	3.64	0.11	0.25	0.20	0.43	1.05
301	89.37	0.34	5.11	0.05	0.70	1.11	2.18	0.81	0.11	0.19	0.30	0.11	1.03
302	88.65	0.34	5.14	0.05	0.69	1.11	2.22	1.50	0.10	0.17	0.30	0.20	1.03
303	87.97	0.34	5.16	0.05	0.68	1.10	2.22	2.27	0.10	0.15	0.30	0.30	1.03
20													
304	87.27	0.34	5.07	0.05	0.69	1.08	2.18	2.96	0.10	0.23	0.30	0.39	1.04
305	86.57	0.34	5.06	0.05	0.69	1.06	2.17	3.69	0.10	0.25	0.30	0.49	1.04
401	89.45	0.34	4.39	0.04	0.70	1.09	2.87	0.81	0.09	0.21	0.40	0.11	1.04
402	88.72	0.33	4.41	0.04	0.71	1.09	2.92	1.50	0.10	0.16	0.40	0.20	1.03
403	87.98	0.33	4.40	0.04	0.71	1.09	2.92	2.25	0.10	0.16	0.40	0.30	1.03
25													
404	87.20	0.33	4.40	0.04	0.73	1.10	2.92	3.00	0.12	0.15	0.40	0.40	1.03
405	86.06	0.34	4.40	0.04	0.69	1.09	2.92	3.71	0.10	0.16	0.42	0.50	1.10
502	88.71	0.34	3.66	0.04	0.69	1.09	3.61	1.49	0.16	0.19	0.50	0.20	1.03
503	87.99	0.33	3.62	0.04	0.69	1.09	3.61	2.23	0.22	0.17	0.50	0.30	1.04
504	87.13	0.33	3.60	0.04	0.69	1.11	3.66	2.99	0.27	0.17	0.50	0.40	1.03
30													
505	86.42	0.33	3.61	0.04	0.69	1.11	3.66	3.74	0.24	0.16	0.50	0.51	1.01
703	88.14	0.34	2.17	0.03	0.69	1.08	5.00	2.22	0.08	0.24	0.70	0.30	1.05
904	87.60	0.35	0.77	0.01	0.66	1.04	6.25	2.86	0.12	0.34	0.89	0.33	1.07
905	86.85	0.35	0.71	0.01	0.68	1.05	6.26	3.57	0.10	0.41	0.90	0.47	1.08
LF004*	90.29	0.35	6.87	0.07	0.70	1.10	0.32	0.01	0.08	0.20	0.04	0.00	1.05
35													
LF01*	90.29	0.35	6.46	0.07	0.70	1.10	0.74	0.01	0.09	0.19	0.10	0.10	1.05
LF02*	90.28	0.35	5.78	0.06	0.69	1.09	1.46	0.00	0.08	0.18	0.20	0.00	1.04
LF03*	90.84	0.35	5.08	0.05	0.71	1.11	2.19	0.00	0.09	0.20	0.30	0.00	1.04
LF04*	90.29	0.35	4.29	0.05	0.69	1.09	2.88	0.00	0.09	0.27	0.40	0.00	1.05
LF05*	90.31	0.35	3.55	0.04	0.69	1.09	3.57	0.00	0.09	0.29	0.50	0.00	1.06
40													
Co2*	89.97	0.35	7.19	0.07	0.68	1.10	0.03	0.32	0.08	0.19	0.00	0.04	1.04
Co3*	89.54	0.35	7.22	0.08	0.69	1.09	0.00	0.74	0.08	0.19	0.00	0.10	1.04
Co4*	88.80	0.36	7.15	0.07	0.67	1.07	0.01	1.47	0.09	0.30	0.00	0.20	1.05
Co5*	88.12	0.36	7.12	0.08	0.69	1.07	0.00	2.18	0.09	0.27	0.00	0.29	1.06
Co6*	87.44	0.35	7.12	0.07	0.67	1.08	0.00	2.85	0.09	0.30	0.00	0.33	1.06
45													
Co7*	86.66	0.35	7.16	0.07	0.69	1.10	0.00	3.56	0.09	0.30	0.00	0.47	1.05

*对比例

从这些图可见，在本发明的范围内获得了高磁性能。当利用 x 射线衍射分析时，证实所有点存在磁铅石相（M 相）。

从图 27 和 28 可见，当 x/y 是 1.3 ~ 2 时获得了高 HcJ。而且，在此范围内，HcJ 对烧结气氛的相关性降低。

实施例 15（用于粘结磁体的铁氧体颗粒）

在实施例 14 中获得的其中 $x=y=0$ （对比例）和 $x=y=0.3$ （本发明）的煅烧产品，在干式振动球磨机中粉碎，然后在空气中于 1000 °C 退火 5 分钟。在此，测量铁氧体的 HcJ 和 HcJ 的温度特性。使用 VSM，同样测量市售塑性磁体的 HcJ 和 HcJ 的温度特性。结果如以下所示。

表 12

样品	HcJ (HcJ)	Δ HcJ/HcJ (Oe/°C)
作为粉碎的实施例	2.10	0.8
作为退火的实施例	4.31	-1.6
作为粉碎的对比例	1.75	1.5
作为退火的对比例	3.96	3.9
对比例（市售塑性磁体）	3.18	4.4

从上述表可见，本发明的样品在 HcJ 和 HcJ 的温度特性方面得以改善。

通过添加硅烷偶联剂对上述制备的用于粘结磁体的铁氧体颗粒进行表面处理，90 重量份的处理后的铁氧体颗粒与 10 重量份的尼龙 12 混合，捏合并造粒。之后，利用注射成型机在磁场中对该混合物进行成型成型，测量模制件的磁性能。结果，发现 HcJ 的温度特性与上述实施例一样得以改善。

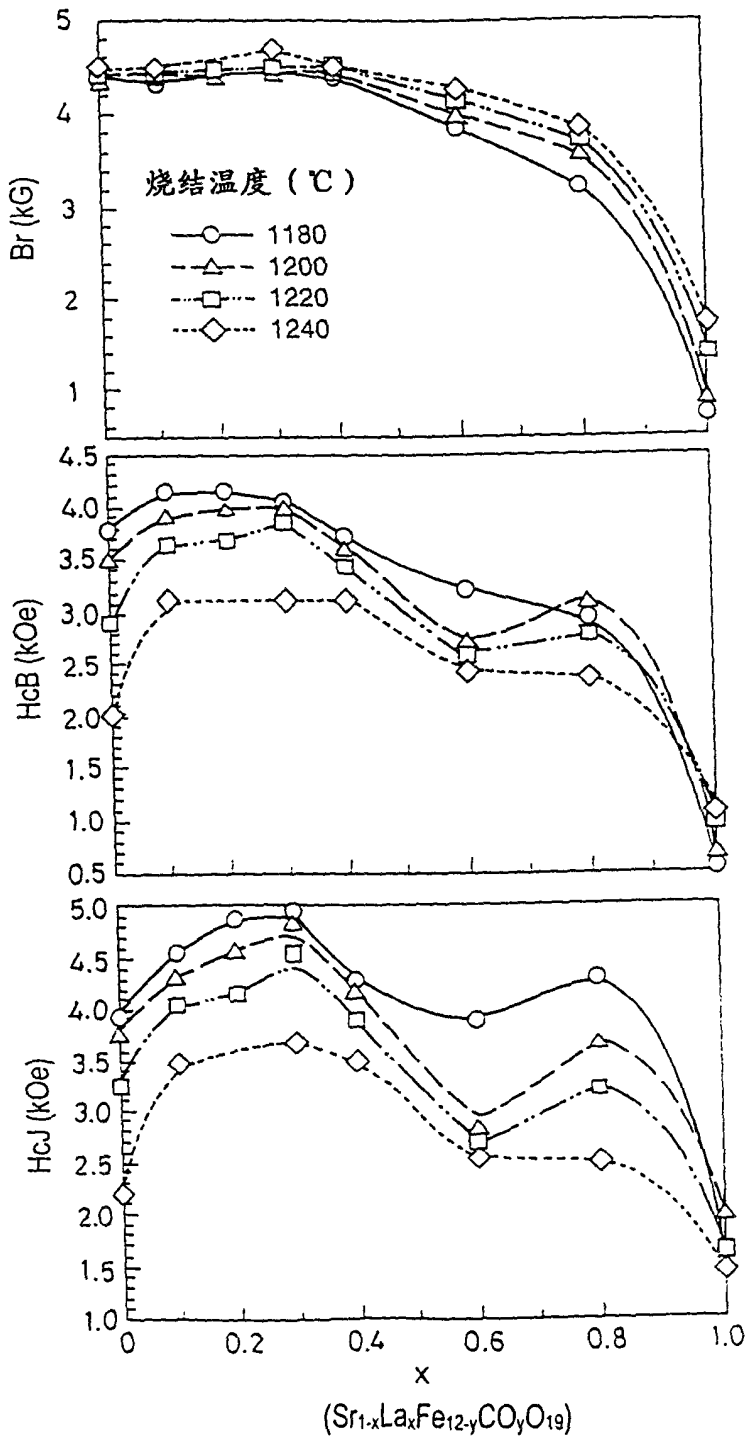
实施例 16（烧结磁体的应用）

按实施例 1 的方式获得用于电机的 C 状烧结磁体，但不同的是本发明的样品形状从测量用的圆筒形状改为用于 C 状电机的磁场磁体的形状。如此获得的磁芯装入电机代替传统材料的烧结磁体，电机在额定条件下工作，发现性能令人满意。根据转矩测量，发现转矩大于使用传统材料磁芯的电机。

通过上述实施例证实了本发明的效果。

通过提高六方铁氧体的饱和磁化强度和各向异性场，本发明提供了已有技术的六方铁氧体磁体无法实现的高剩磁和高矫顽力。本发明的另一个目的是提供具有高剩磁和高矫顽力的铁氧体磁体，其矫顽力的温度相关性明显改善而且即使在低温范围矫顽力的降低也很小。本发明的再一目的是提供具有高剩磁和高矫顽力的铁氧体磁体，其使用颗粒直径超过 $1\mu\text{m}$ 的相对粗的铁氧体颗粒。本发明的又一目的是提供具有高剩磁的磁记录介质。本发明的进一步目的是提供效率高且转矩大的电机，可以降低尺寸和重量。

图 1



(图中 $x=y$)

图 2

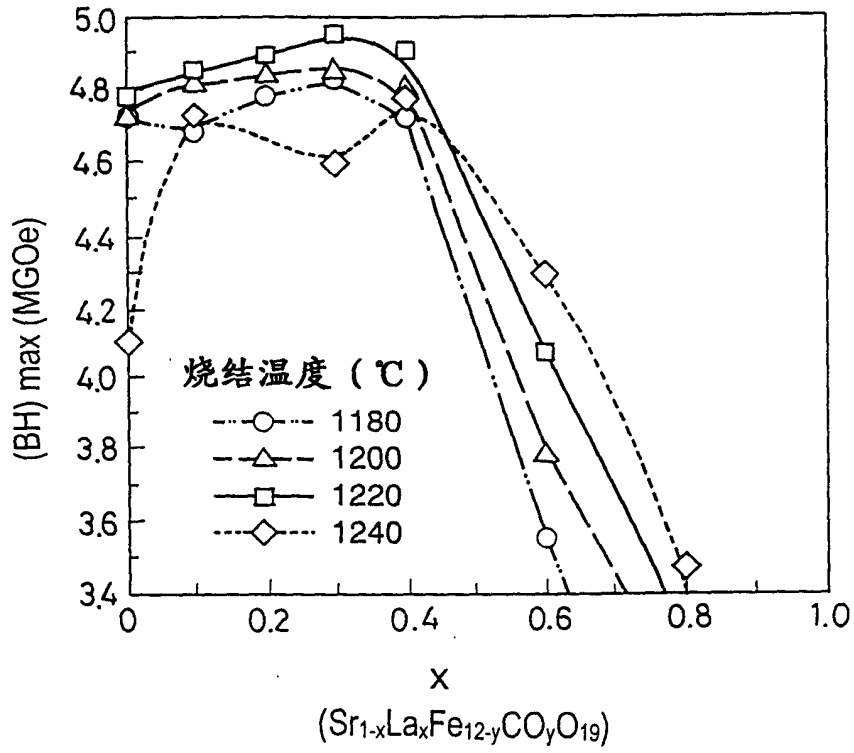
(图中 $x=y$)

图 3

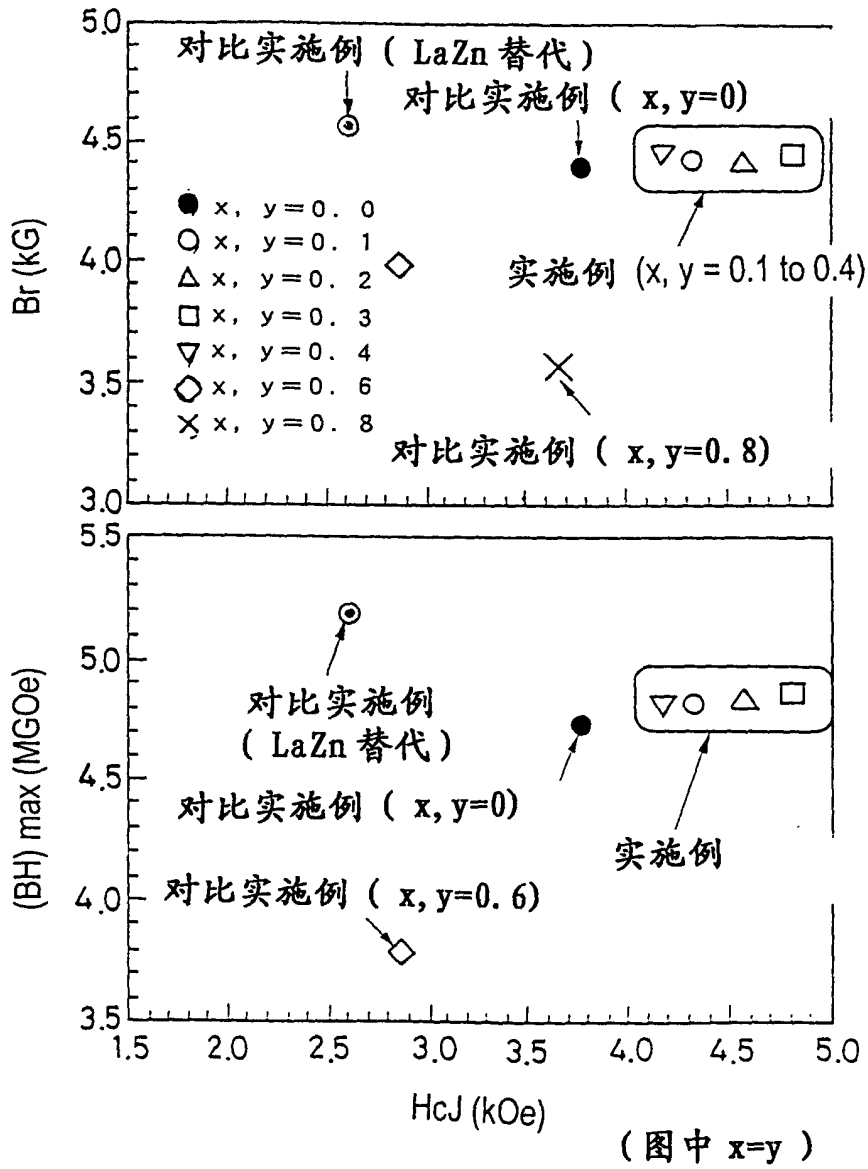
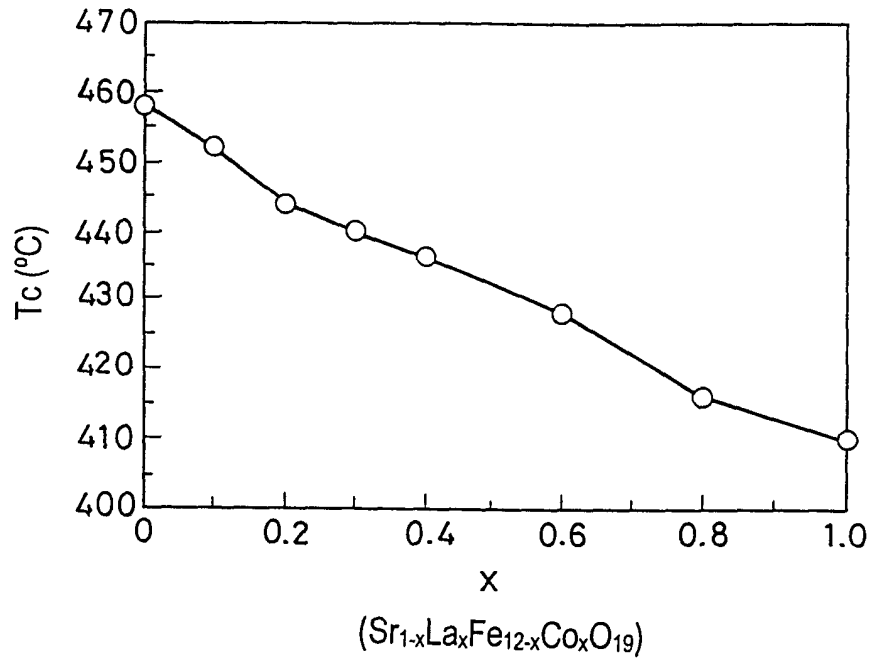


图 4



(图中 $x=y$)

图 5

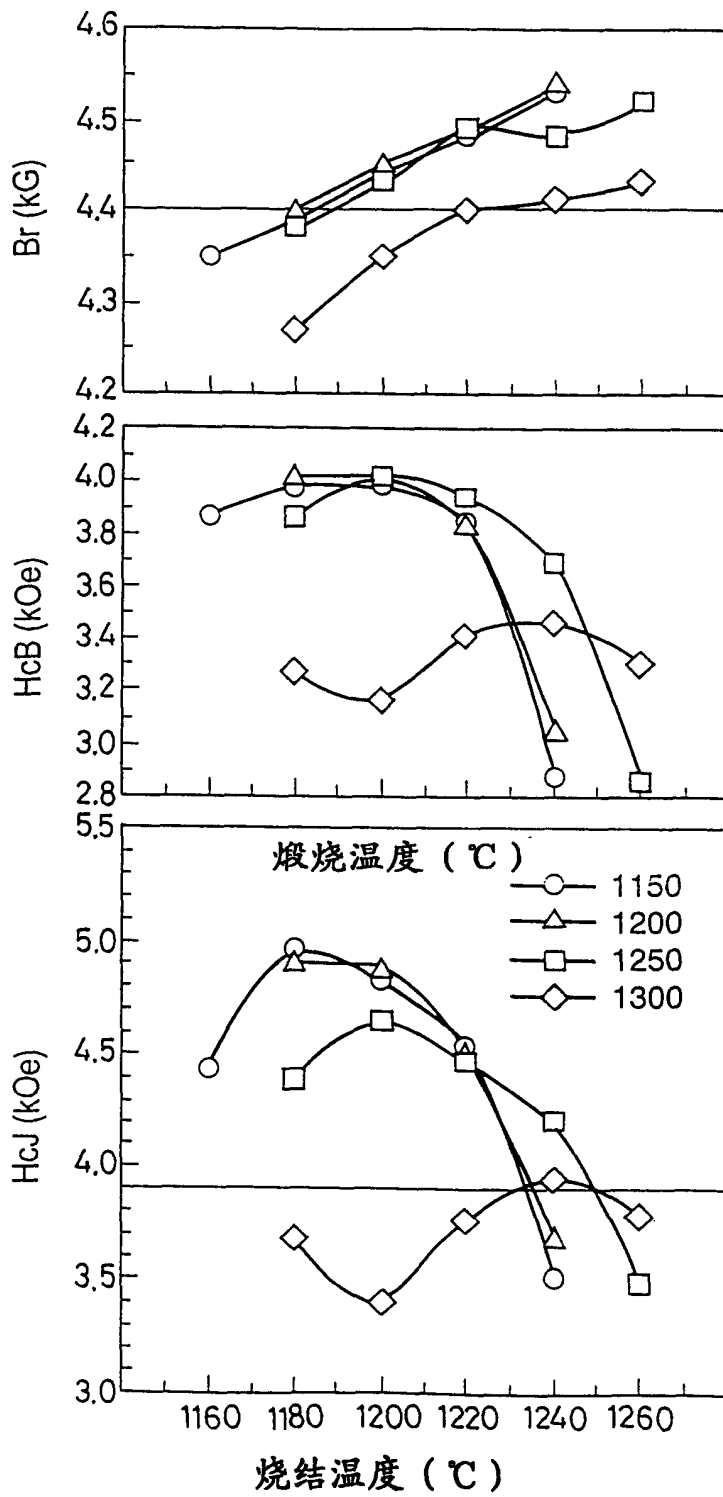


图 6

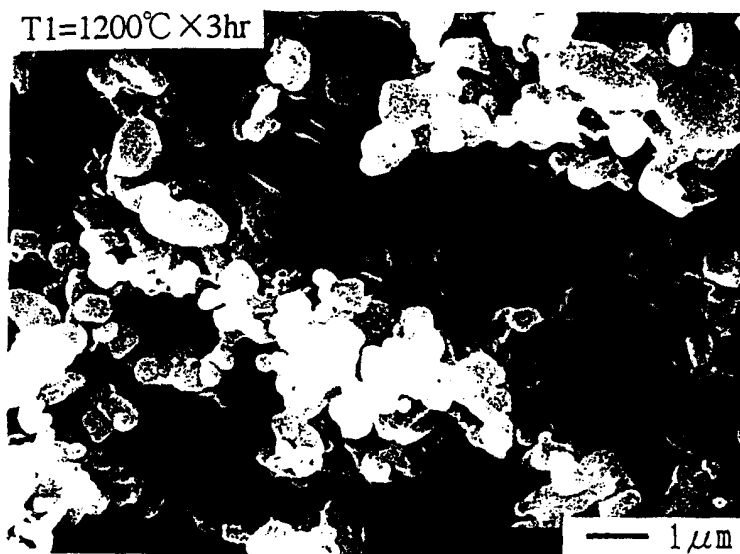


图 7

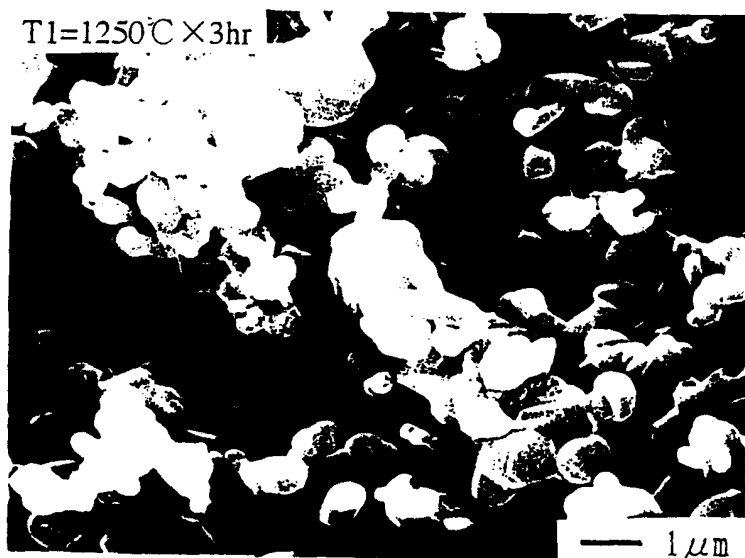


图 8

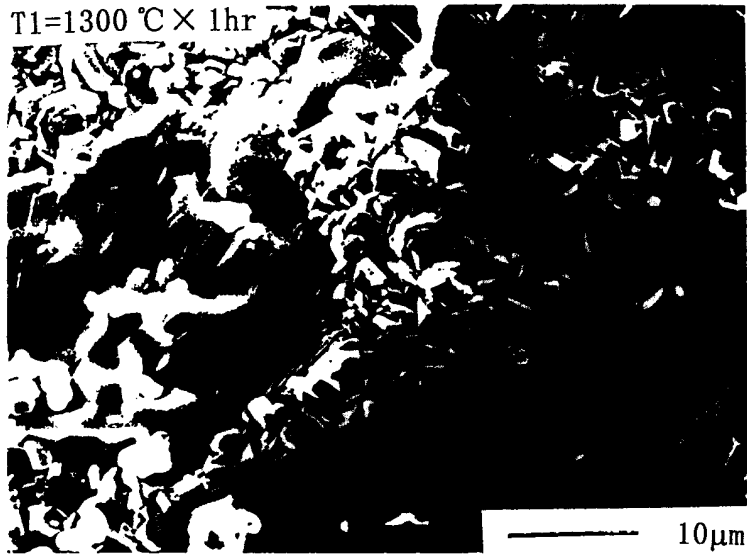


图 9

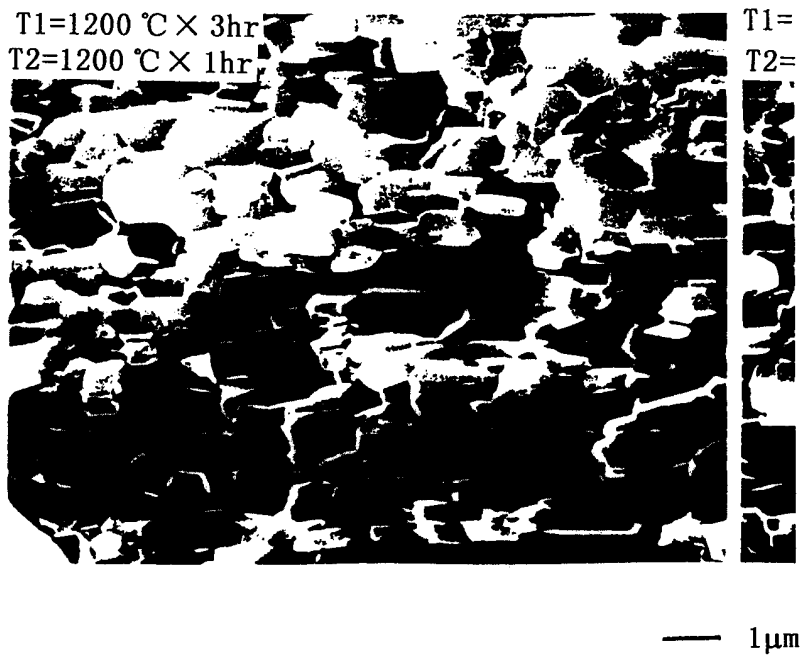


图 10

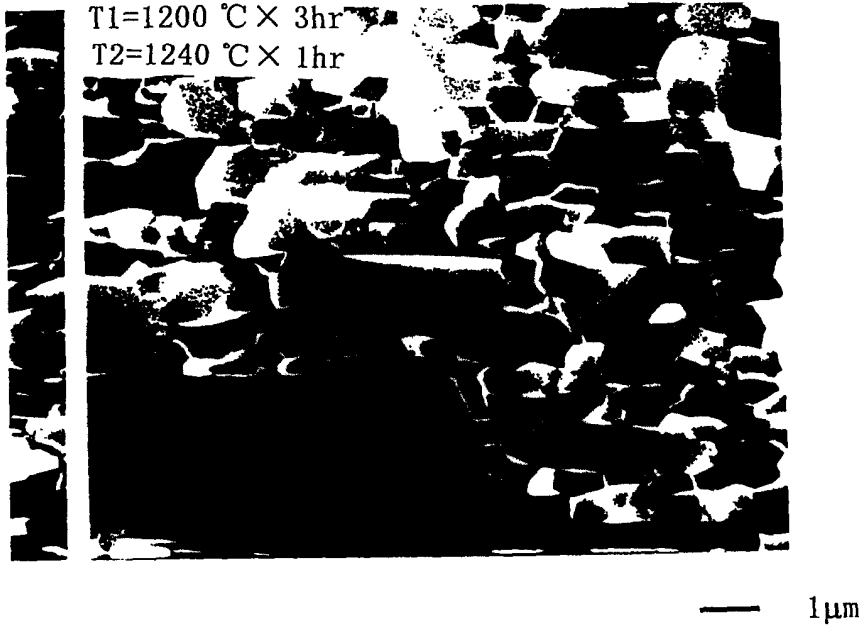


图 11

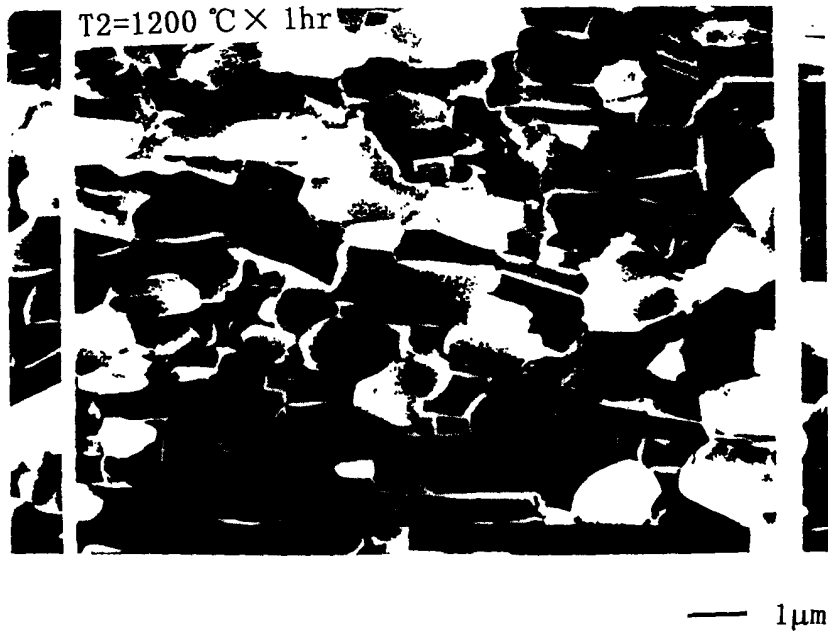


图 12

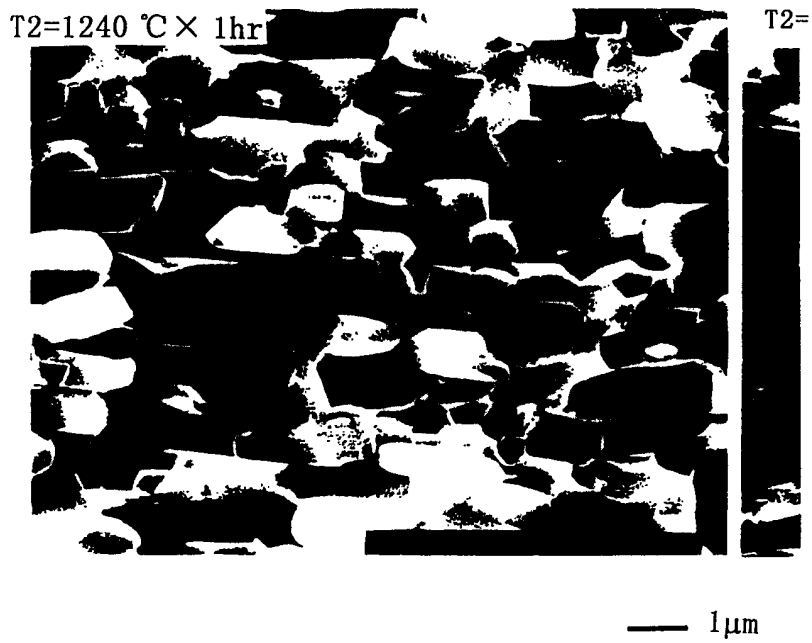
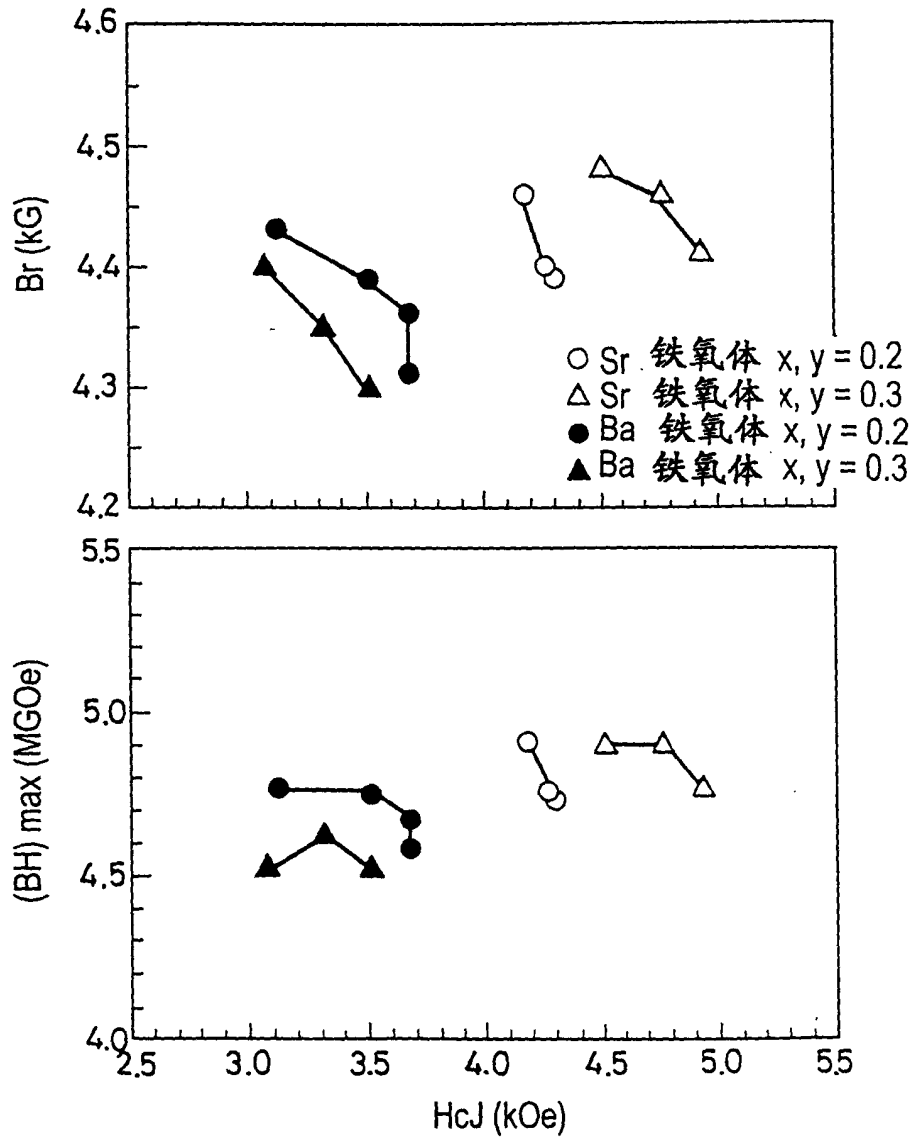


图 13



(图中 $x=y$)

图 14

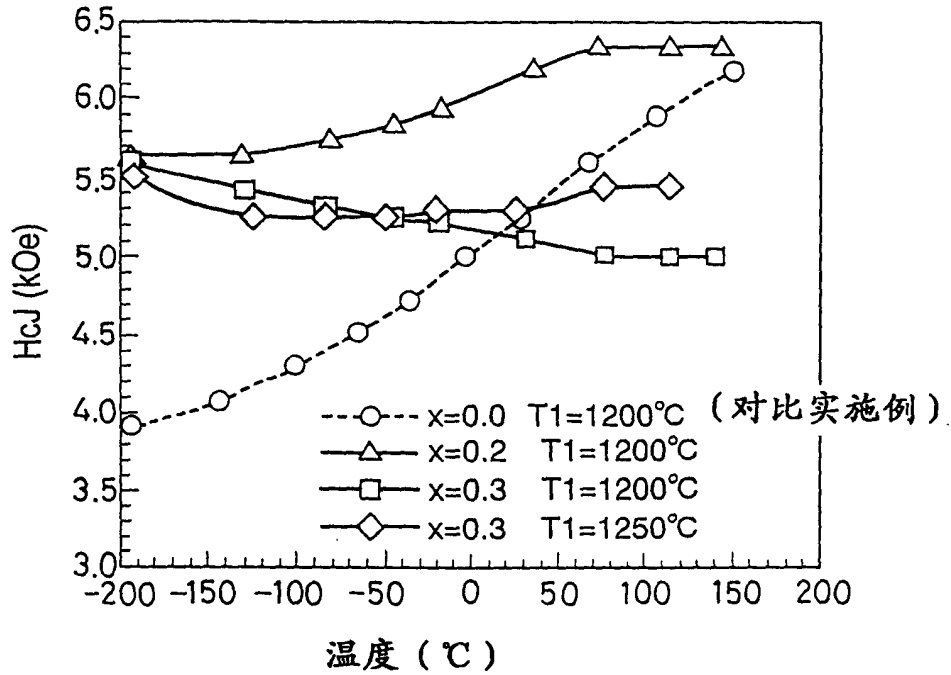


图 15

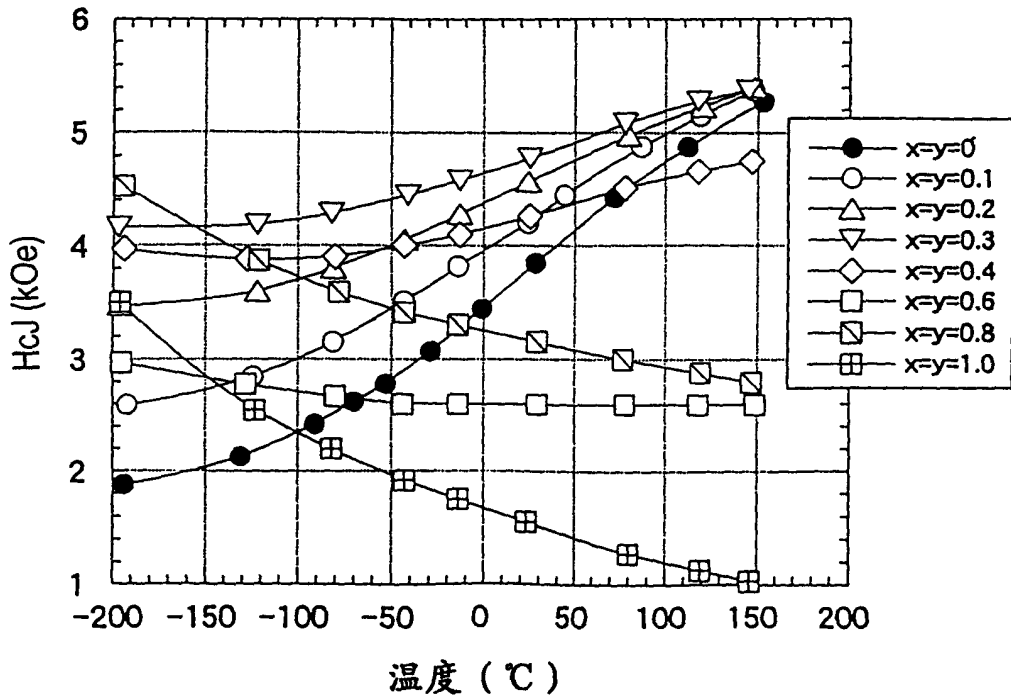


图 16

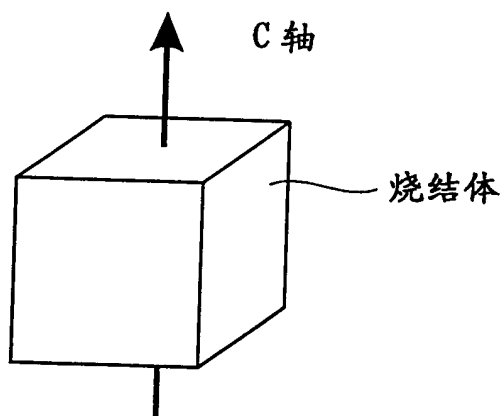


图 17

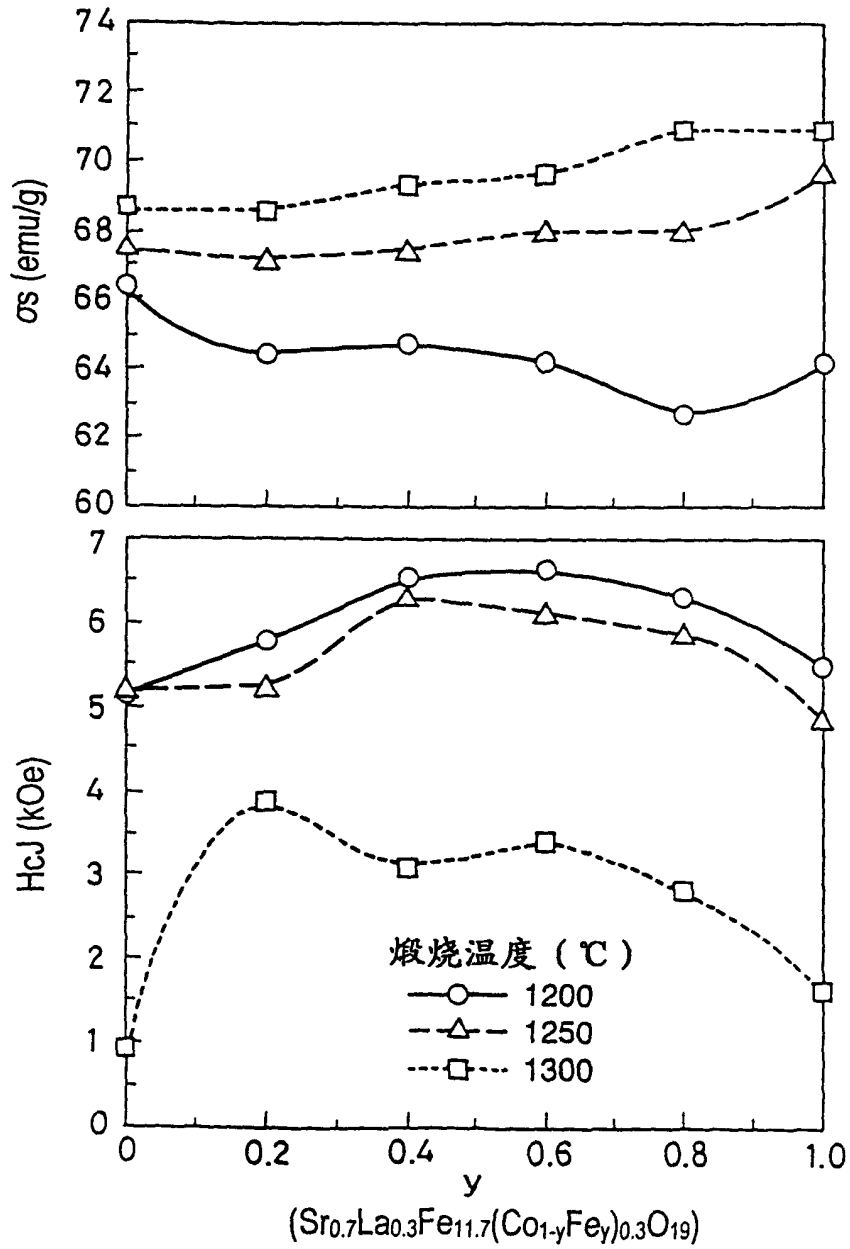


图 18

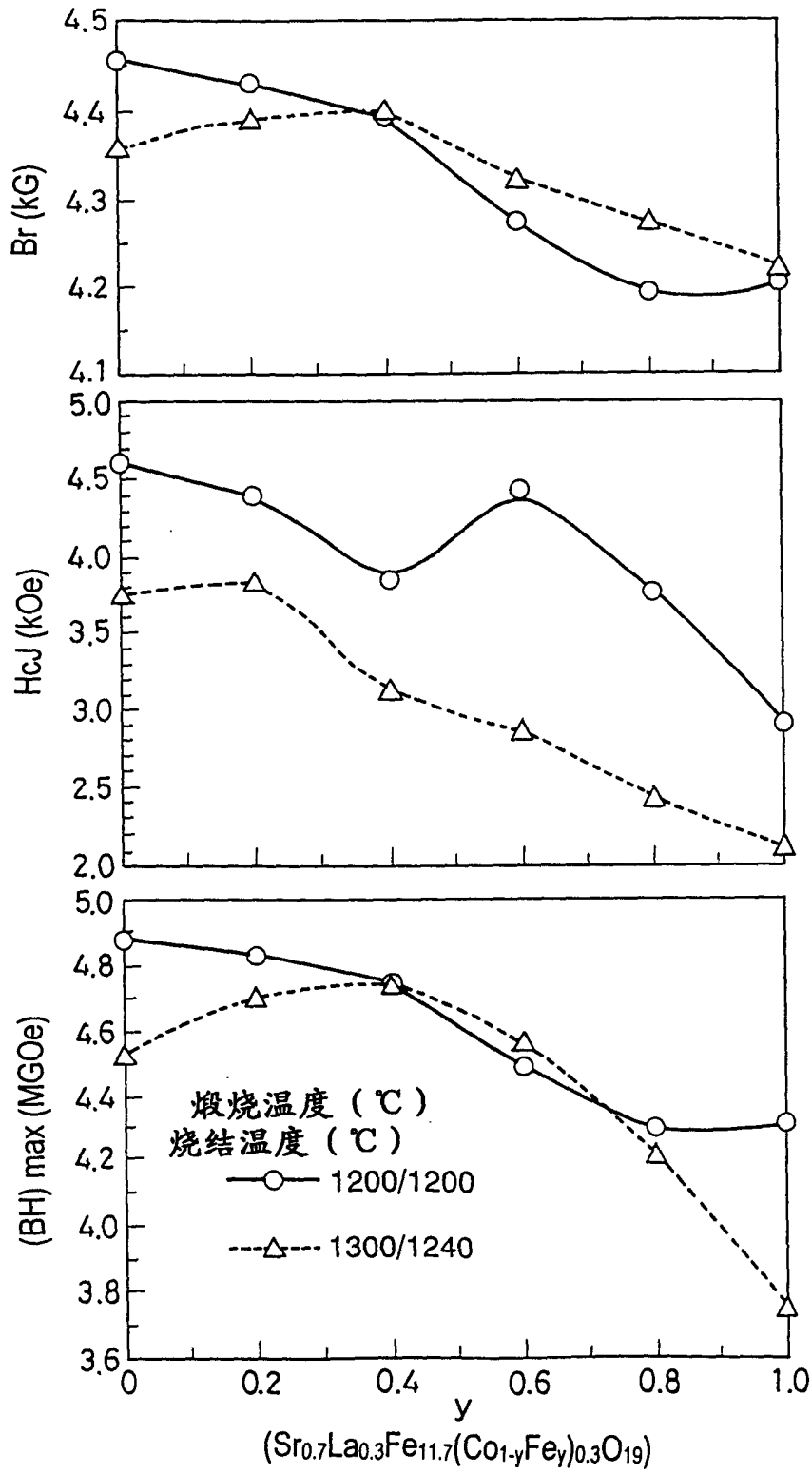


图 19

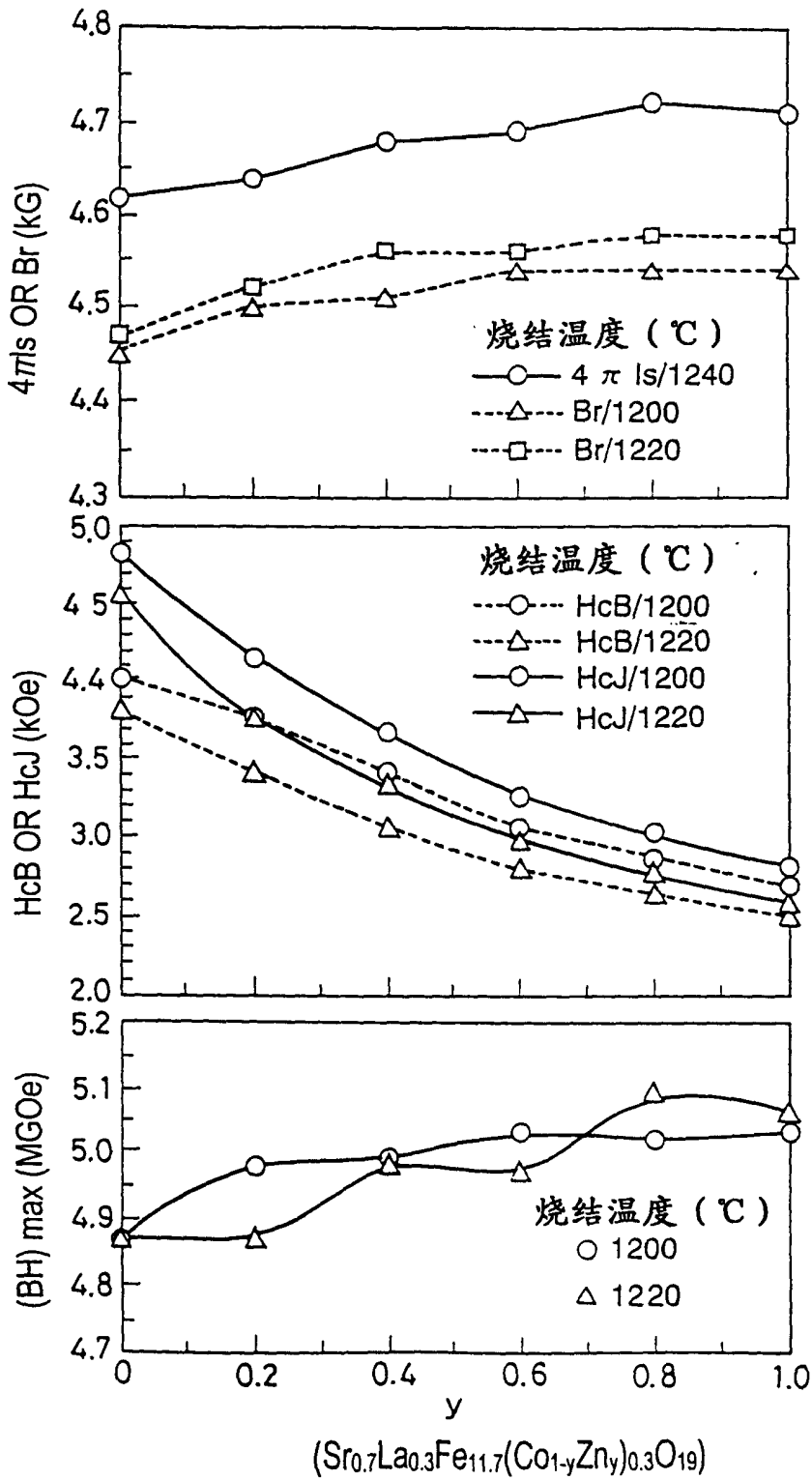


图 20

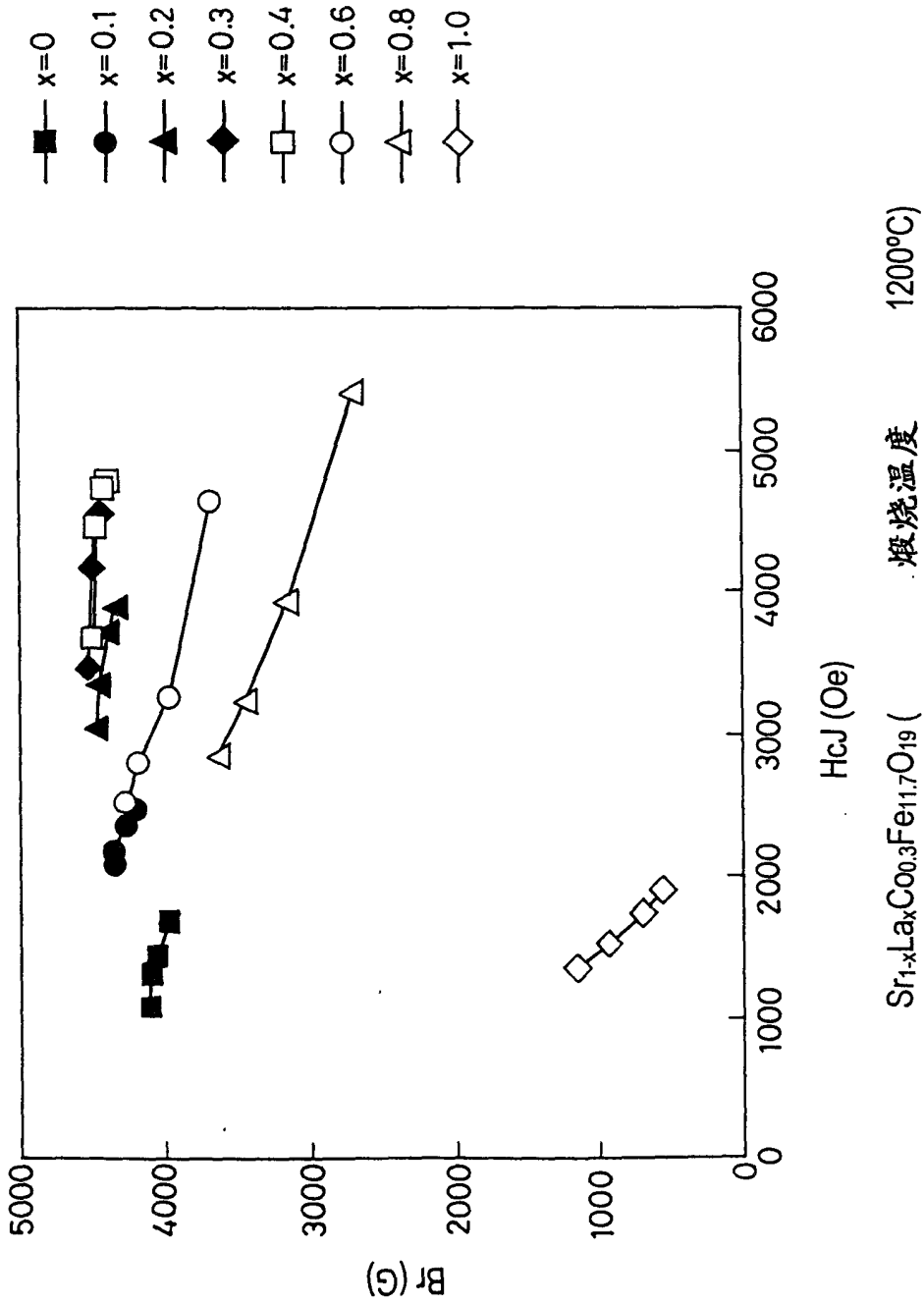


图 21

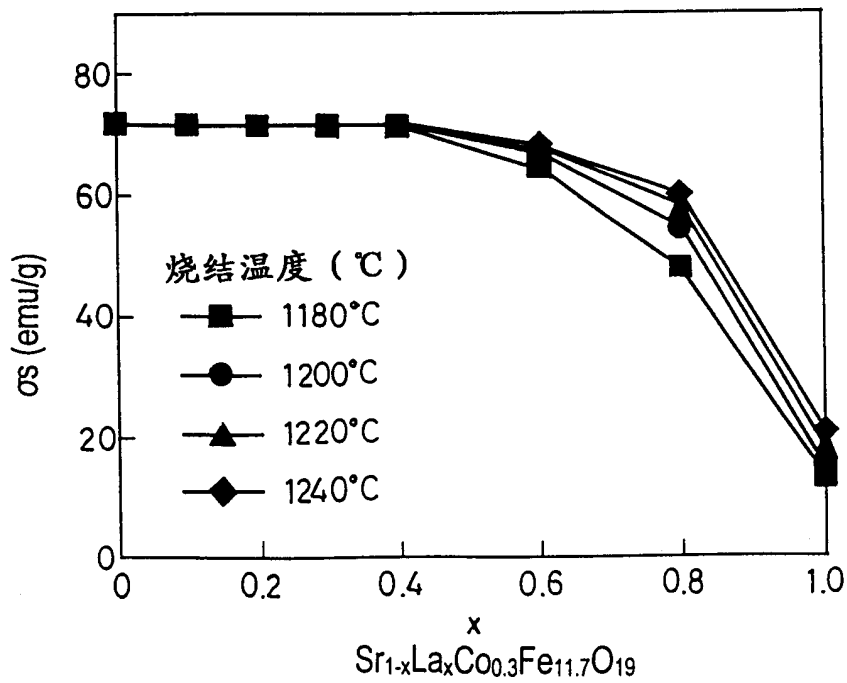
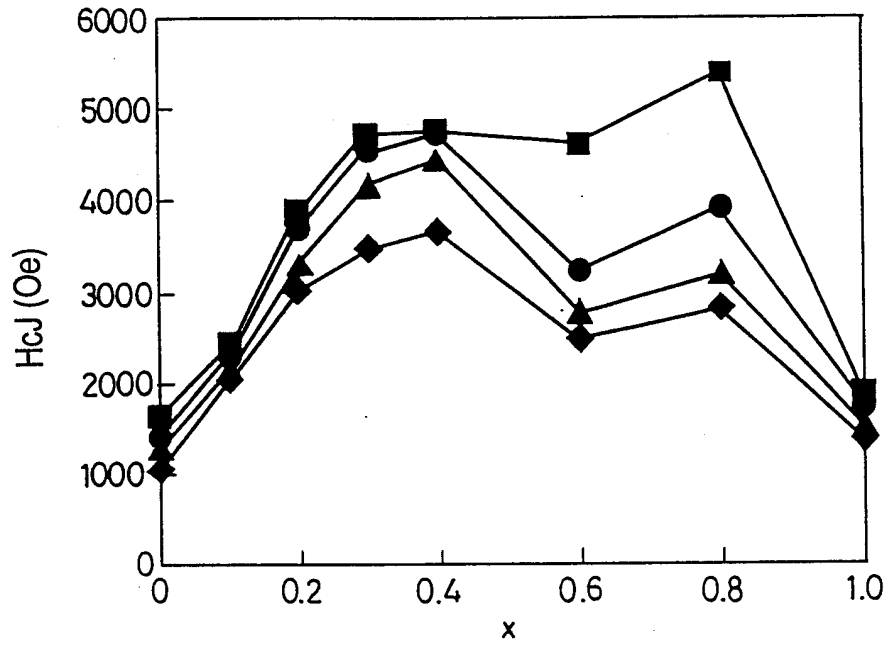


图 22

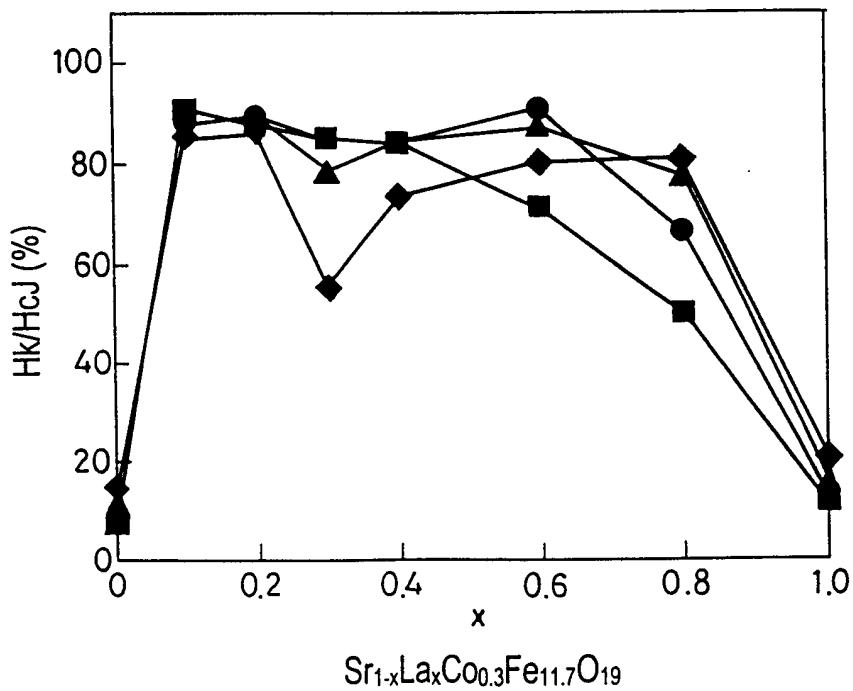
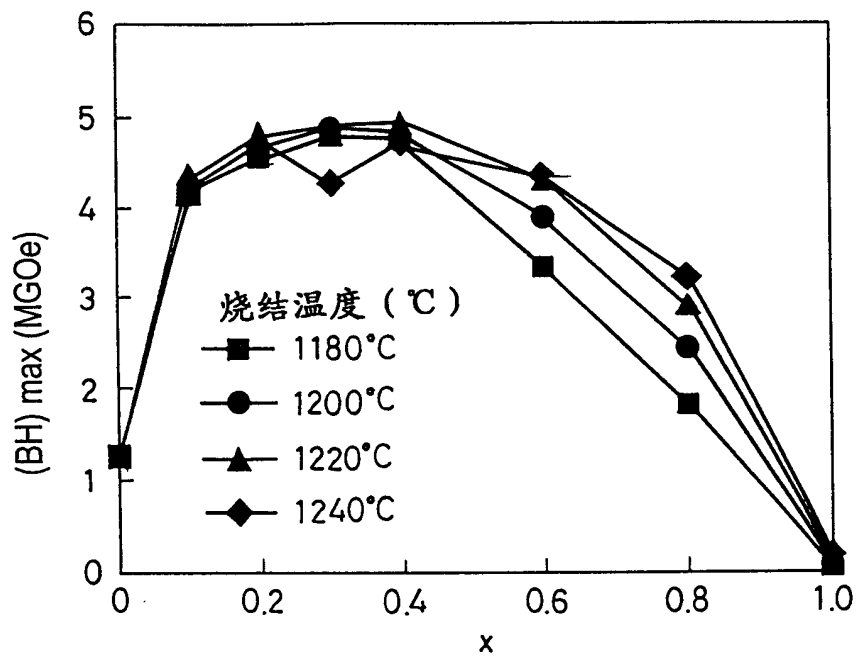


图 23

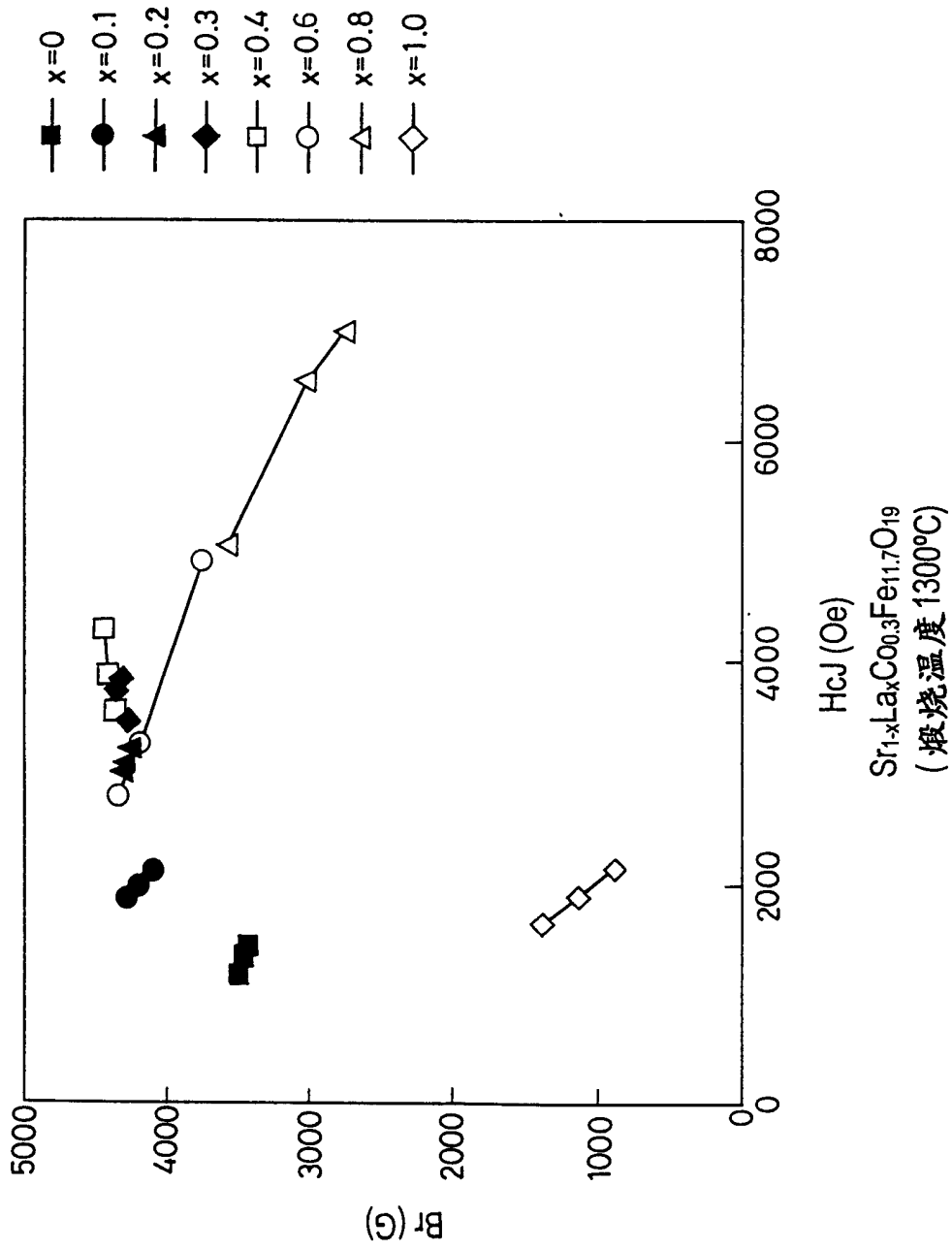


图 24

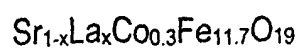
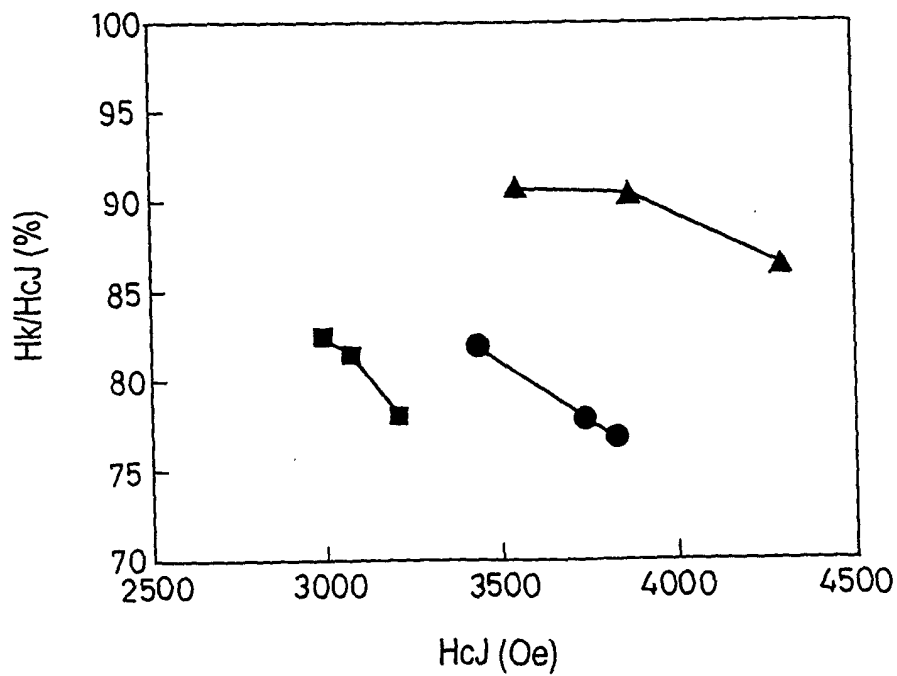
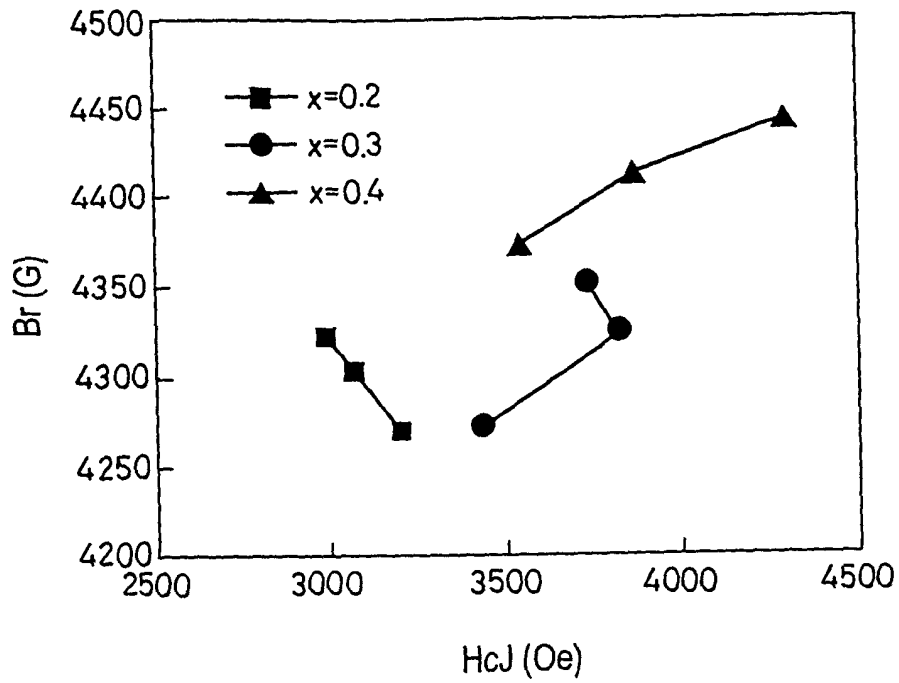


图 25

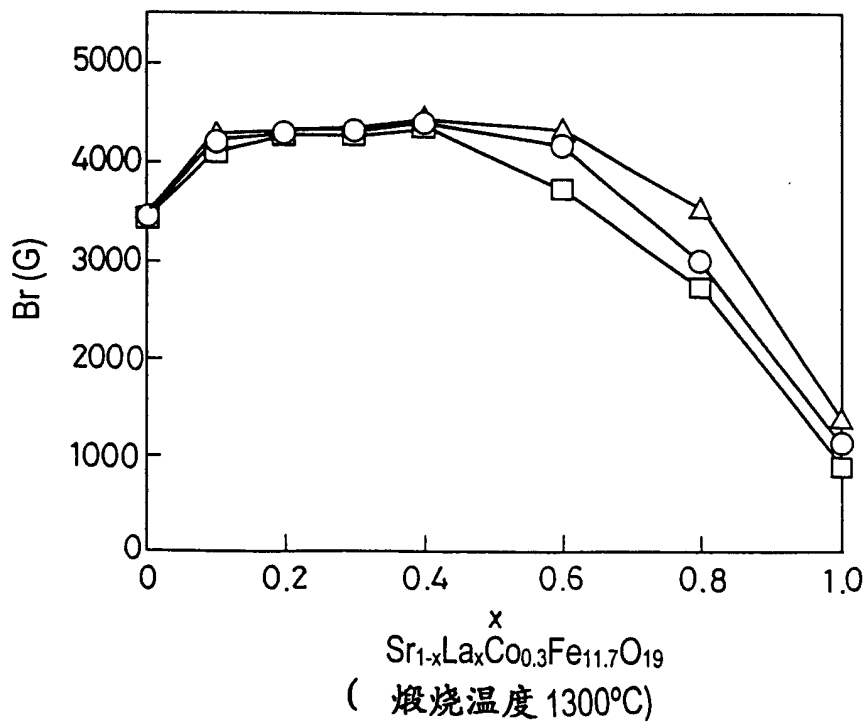
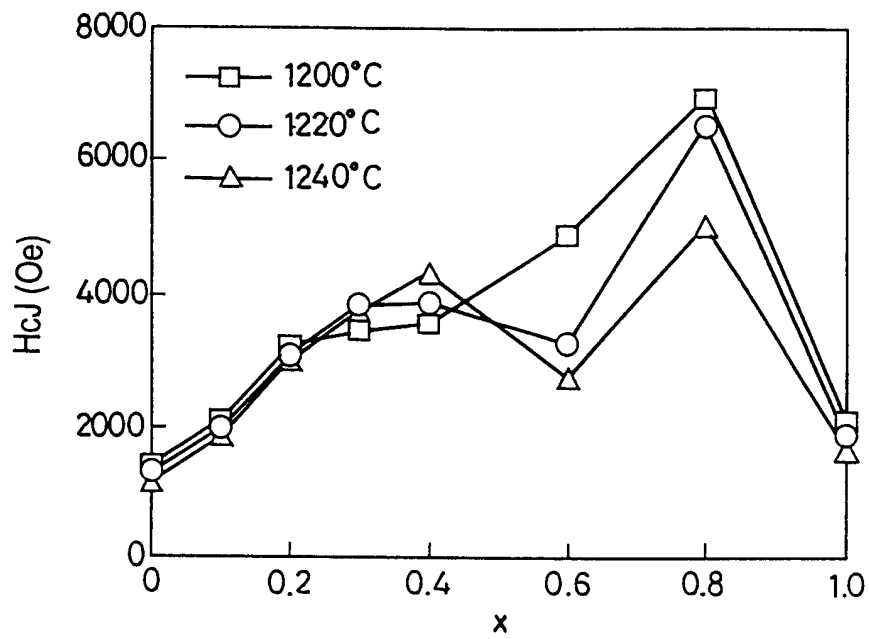


图 26

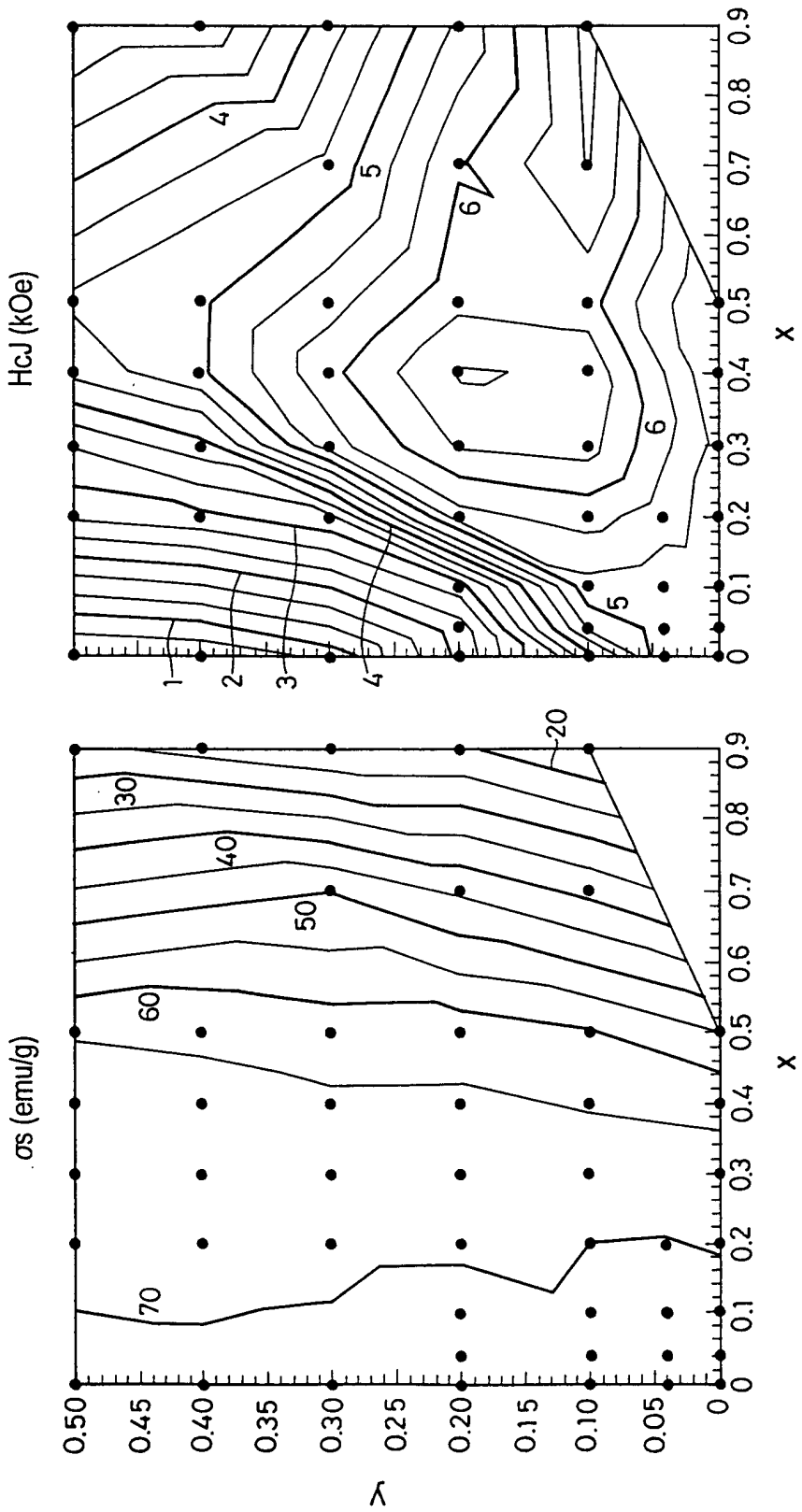


图 27

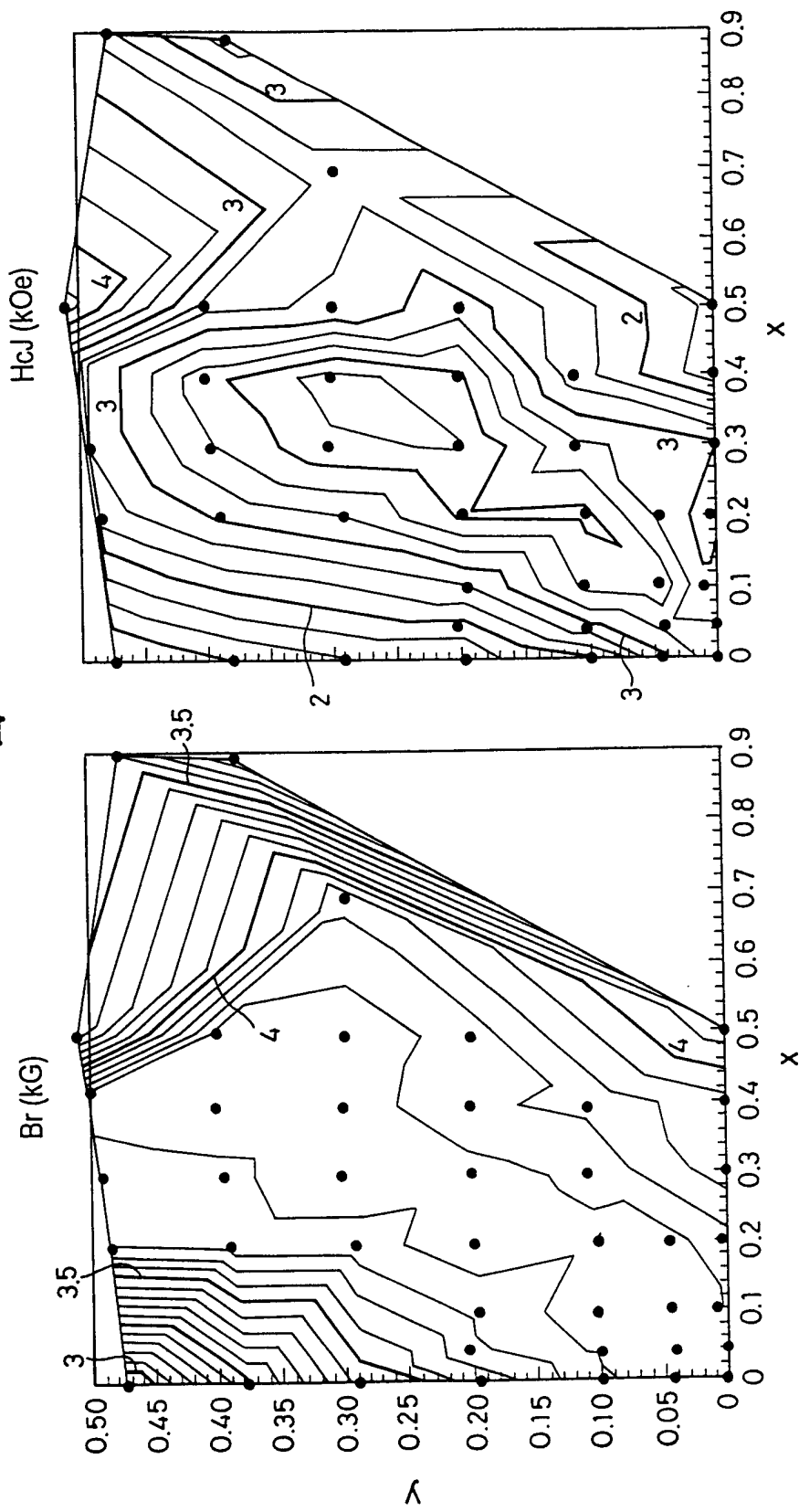


图 28

