(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 11 2021 006 027 T5** 2023.08.31

(12) # Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2022/107462**
in der deutschen Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜbkG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2021 006 027.9**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2021/036189**
(86) PCT-Anmeldetag: **30.09.2021**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **27.05.2022**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung in deutscher Übersetzung: **31.08.2023**

(51) Int Cl.: ***B22F 1/16*** (2022.01)
H01F 1/20 (2006.01)
H01F 7/02 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
2020-192545 **19.11.2020** **JP**

(71) Anmelder:
Nichia Corporation, Anan-shi, Tokushima, JP

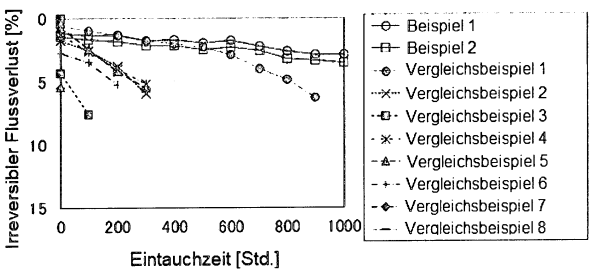
(74) Vertreter:
VOSSIUS & PARTNER Patentanwälte Rechtsanwälte mbB, 81675 München, DE

(72) Erfinder:
Abe, Masahiro, Anan-shi, Tokushima, JP; Yamanaka, Satoshi, Anan-shi, Tokushima, JP; Tada, Shuichi, Anan-shi, Tokushima, JP; Iwai, Kenta, Anan-shi, Tokushima, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis und Verbundmagnet**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung eines anisotropen magnetischen Pulvers mit guter Beständigkeit gegen heißes Wasser bereit und stellt auch einen Verbundmagneten bereit.
Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung eines phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis bereit. Das Verfahren schließt ein: einen Phosphatbehandlungsschritt der Zugabe einer anorganischen Säure zu einer Aufschlämmung, die ein anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis, Wasser und eine Phosphatverbindung enthält, um einen pH-Wert der Aufschlämmung auf einen Bereich von 1 bis 4,5 einzustellen, wobei ein phosphatbeschichtetes anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis gebildet wird, das eine mit einem Phosphat beschichtete Oberfläche aufweist; und einen Oxidationsschritt der Wärmebehandlung des phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis in einer Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre bei einer Temperatur in einem Bereich von 200°C bis 330°C.



Beschreibung

Technisches Fachgebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betriff ein Verfahren zur Herstellung eines phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis und einen Verbundmagneten.

Stand der Technik

[0002] Ein Verbundmagnet, in dem ein anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis verwendet wird, ist als ein Verbundteil zur Verwendung in einem Motor bekannt, der in einer Wasser enthaltenden Umgebung, wie einer Wasserpumpe, verwendet wird. Es besteht der Bedarf an einem Verbundmagneten, der nicht nur Wasserbeständigkeit und Korrosionsbeständigkeit (Oxidationsbeständigkeit), sondern auch Beständigkeit gegen heißes Wasser, insbesondere für Anwendungen in Fahrzeugen, zeigt. Zum Beispiel zeigt die Patentdruckschrift 1, dass die Beständigkeit gegen heißes Wasser durch Oberflächenbehandlung eines anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis mit einem plasmabehandelten Gas und dann Bilden einer Beschichtungsschicht verbessert werden kann.

[0003] Es ist auch bekannt, dass die Koerzitivkraft durch Bilden einer Phosphatbeschichtung auf der Oberfläche eines anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis verbessert wird. Zum Beispiel offenbart die Patentdruckschrift 2 ein Verfahren zum Bilden einer Phosphatbeschichtung auf der Oberfläche eines anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis durch Zugabe einer Phosphatbehandlungslösung, die eine Orthophosphorsäure mit eingestelltem pH-Wert enthält, zu einer Aufschlämmung, die ein anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis enthält, in der Wasser als ein Lösungsmittel verwendet wird.

[0004] Die Patentdruckschrift 3 offenbart ein Verfahren der Zugabe einer Phosphatbehandlungslösung mit eingestelltem pH-Wert zu einer Aufschlämmung, die ein anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis mit großer Teilchengröße enthält, in der ein organisches Lösungsmittel als das Lösungsmittel verwendet wird, und anschließend das anisotrope magnetische Pulver auf SmFeN-Basis gemahlen wird, um dabei kleine Teilchen zu bilden und eine Phosphatbeschichtung auf der Oberfläche des anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis zu bilden.

[0005] Die Patentdruckschrift 4 gibt an, dass die Koerzitivkraft eines magnetischen Pulvers erhöht wird, indem das anisotrope magnetische Pulver auf SmFeN-Basis, auf dem eine Phosphatbeschichtung gebildet ist, einer allmählichen Oxidationsbehandlung unterzogen wird.

Liste der Zitate

Patentliteratur

Patentdruckschrift 1: JP 2020-050904 A

Patentdruckschrift 2: JP 2020-056101 A

Patentdruckschrift 3: JP 2017-210662 A

Patentdruckschrift 4: JP 2014-160794 A

Zusammenfassung der Erfindung

Technisches Problem

[0006] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, ein Verfahren zur Herstellung eines anisotropen magnetischen Pulvers mit guter Beständigkeit gegen heißes Wasser und einen Verbundmagneten bereitzustellen.

Lösung des Problems

[0007] Ein Verfahren zur Herstellung eines phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis gemäß einem Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung schließt ein: eine Phosphatbehandlung der Zugabe einer anorganischen Säure zu einer Aufschlämmung, die ein anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis, Wasser und Phosphatverbindungen enthält, um den pH-Wert der Aufschlämmung auf

einen Bereich von 1 bis 4,5 einzustellen, wobei ein phosphatbeschichtetes anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis erhalten wird, das eine Oberfläche aufweist, die mit einem Phosphat beschichtet ist; und
Oxidieren des phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis in einer Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre durch Wärmebehandlung bei einer Temperatur in einem Bereich von 200°C bis 330°C.

[0008] Außerdem enthält ein Verbundmagnet gemäß einem Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung Polypropylen und ein phosphatbeschichtetes anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis mit einem Phosphatgehalt von mehr als 0,5 Massen-%, und eine Beibehaltungsrate des Gesamtflusses nach einem Test des Eintauchens des Verbundmagneten in 120°C heißes Wasser und Aufrechterhalten dieses Zustandes für 1000 Stunden beträgt 95 % oder mehr des Gesamtflusses vor dem Test.

[0009] Ein magnetisches Pulver gemäß einem Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung ist ein phosphatbeschichtetes anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis, wobei der Gehalt des Phosphats größer als 0,5 Massen-% ist, eine auf einer Oberfläche des anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis vorhandene Phosphatbeschichtung einen ersten Bereich und einen zweiten Bereich einschließt,
die Sm-Atomkonzentration in dem ersten Bereich höher als die Sm-Atomkonzentration in dem anisotropen magnetischen Pulver auf SmFeN-Basis ist,
die Sm-Atomkonzentration des ersten Bereichs in einem Bereich vom 0,5-fachen bis 4-fachen einer Fe-Atomkonzentration in dem ersten Bereich liegt, und der zweite Bereich auf dem ersten Bereich vorhanden ist, und die Sm-Atomkonzentration des zweiten Bereichs nicht mehr als das 1/3-fache der Fe-Atomkonzentration in dem zweiten Bereich beträgt.

Vorteilhafte Wirkungen der Erfindung

[0010] Gemäß den vorstehend beschriebenen Gesichtspunkten können ein Verfahren zur Herstellung eines anisotropen magnetischen Pulvers mit guter Beständigkeit gegen heißes Wasser und ein Verbundmagnet bereitgestellt werden.

Figurenliste

Fig. 1 ist ein Schaubild, das die Beziehung zwischen der Eintauchdauer und dem irreversiblen Flussverlust eines Verbundmagneten unter Bedingungen des Eintauchens in heißes Wasser zeigt.

Fig. 2 ist eine Tabelle, die die Ergebnisse der STEM-EDX Mappinganalyse von magnetischen Pulvern von Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 2 veranschaulicht.

Fig. 3 ist ein Schaubild, das die Ergebnisse der Analyse der EDX-Linie des magnetischen Pulvers von Beispiel 1 zeigt.

Fig. 4 ist ein Schaubild, das die Ergebnisse der Analyse der EDX-Linie des magnetischen Pulvers von Vergleichsbeispiel 2 zeigt.

Fig. 5 ist eine schematische Ansicht einer Ausführungsform der Phosphatbeschichtung.

Beschreibung von Ausführungsformen

[0011] Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden nachstehend beschrieben. Die folgenden Ausführungsformen sind Beispiele zum Ausdruck des technischen Konzepts der vorliegenden Erfindung und sind nicht als Einschränkung der vorliegenden Erfindung gedacht. Es ist anzumerken, dass hier der Begriff „Schritt“ in der vorliegenden Terminologie eingeschlossen ist, wenn der angenommene Zweck des Schritts im Fall erreicht wird, wenn es nicht nur ein unabhängiger Schritt ist, aber auch wenn ein Schritt nicht deutlich von einem anderen Schritt unterschieden werden kann. Ebenfalls gibt ein Zahlenbereich, der durch „von x bis y“ angegeben wird, einen Bereich an, der die durch x und y angegebenen Zahlenwerte als den Minimalwert bzw. den Maximalwert einschließt.

Verfahren zur Herstellung des phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis

[0012] Das Verfahren zur Herstellung eines phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis gemäß der vorliegenden Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass es einschließt:

einen Phosphatbehandlungsschritt der Zugabe einer anorganischen Säure zu einer Aufschlämmung, die ein anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis, Wasser und eine Phosphatverbindung enthält,

um den pH-Wert der Aufschlämmung auf einen Bereich von 1 bis 4,5 einzustellen, wobei ein phosphatbeschichtetes anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis gebildet wird, das eine Oberfläche aufweist, die mit einem Phosphat beschichtet ist; und

einen Oxidationsschritt der Wärmebehandlung des phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis in einer Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre bei einer Temperatur in einem Bereich von 200°C bis 330°C.

[0013] In dem Phosphatbehandlungsschritt wird eine anorganische Säure zu einer Aufschlämmung gegeben, die ein anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis, Wasser und eine Phosphatverbindung enthält, und der pH-Wert der Aufschlämmung wird auf einen Bereich von 1 bis 4,5 eingestellt, um dabei ein anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis zu bilden, das eine mit einem Phosphat beschichtete Oberfläche aufweist. Das phosphatbeschichtete anisotrope magnetische Pulver auf SmFeN-Basis wird durch Umsetzung eines Metallbestandteils (zum Beispiel Eisen oder Samarium), der in dem anisotropen magnetischen Pulver auf SmFeN-Basis enthalten ist, und eines Phosphatbestandteils, der in der Phosphatverbindung enthalten ist, und dabei Abscheiden eines Phosphats (zum Beispiel Eisenphosphat oder Samariumphosphat) auf der Oberfläche des anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis gebildet. Gemäß der vorliegenden Ausführungsform kann, im Vergleich zu dem Fall, bei dem eine anorganische Säure nicht zugegeben wird, die Menge der Abscheidung des Phosphats durch Zugabe einer anorganischen Säure, um den pH-Wert auf einen Bereich von 1 bis 4,5 einzustellen, erhöht werden, und daher kann eine phosphatbeschichtetes anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis gebildet werden, in dem die Dicke der Beschichtung hoch ist. Außerdem wird gemäß der vorliegenden Ausführungsform, verglichen mit dem Fall, bei dem ein organisches Lösungsmittel als das Lösungsmittel verwendet wird, ein Phosphat mit kleiner Teilchengröße unter Verwendung von Wasser als das Lösungsmittel abgeschieden, und daher kann ein phosphatbeschichtetes anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis, in dem die Beschichtung dicht ist, gebildet werden.

[0014] Anschließend wird in dem Oxidationsschritt das gebildete phosphatbeschichtete anisotrope magnetische Pulver auf SmFeN-Basis bei hoher Temperatur in einem Bereich von 200°C bis 330°C in einer Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre wärmebehandelt. Es ist annehmbar, dass als Ergebnis die Beständigkeit gegen heißes Wasser des phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis verbessert ist, da die durch das Phosphat beschichtete Oberfläche des anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis, das die Basis ist, oxidiert wird, und dann eine dicke Eisenoxidschicht gebildet wird.

Phosphatbehandlungsschritt

[0015] Das Verfahren zur Herstellung einer Aufschlämmung, die ein anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis, Wasser und eine Phosphatverbindung enthält, ist nicht besonders beschränkt, aber zum Beispiel kann die Aufschlämmung unter Verwendung von Wasser als ein Lösungsmittel und Mischen des anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis mit einer wässrigen Phosphatlösung, die eine Phosphatverbindung enthält, gebildet werden. Der Gehalt des anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis in der Aufschlämmung liegt zum Beispiel in einem Bereich von 1 Massen-% bis 50 Massen-% und im Hinblick auf die Produktivität liegt der Gehalt davon vorzugsweise in einem Bereich von 5 Massen% bis 20 Massen-%. Der Gehalt des Phosphatbestandteils (PO_4) in der Aufschlämmung im Hinblick auf die Menge an PO_4 liegt zum Beispiel in einem Bereich von 0,01 Massen-% bis 10 Massen-%, und im Hinblick auf die Produktivität und Reaktivität des Phosphatbestandteils liegt der Gehalt davon vorzugsweise in einem Bereich von 0,05 Massen-% bis 5 Massen-%.

[0016] Die wässrige Phosphatlösung wird durch Mischen einer Phosphatverbindung und Wasser gebildet. Beispiele der Phosphatverbindung schließen Verbindungen auf Phosphatbasis, wie Orthophosphorsäure, Natriumdihydrogenphosphat, Natriumhydrogenphosphat, Ammoniumdihydrogenphosphat, Ammoniumhydrogenphosphat, Zinkphosphat und Calciumphosphat, Verbindungen auf Basis einer hypophosphorigen Säure, Verbindungen auf Hypophosphitbasis, Verbindungen auf Pyrophosphatbasis, Verbindungen auf Polypphosphatbasis und andere, wie anorganische Phosphate und organische Phosphate, ein. Eine einzelne Art dieser Phosphatverbindungen kann allein verwendet werden, oder eine Kombination von zwei oder mehreren kann verwendet werden. Zusätzlich kann ein Oxosäuresalz, wie Molybdat, Wolframat, Vanadat und Chromat, ein Oxidationsmittel, wie Natriumnitrat und Natriumnitrit, und ein Chelatbildner, wie EDTA, weiter zur Verbesserung der Wasserbeständigkeit und Korrosionsbeständigkeit durch die Beschichtung und der magnetischen Eigenschaften des magnetischen Pulvers zugegeben werden.

[0017] Die Konzentration (ausgedrückt als PO_4) des Phosphats in der wässrigen Phosphatlösung liegt zum Beispiel in einem Bereich von 5 Massen-% bis 50 Massen-% und im Hinblick auf die Löslichkeit der Phosphatverbindung, Lagerstabilität und leichten Oxidationsbehandlung liegt die Konzentration davon vorzugsweise in einem Bereich von 10 Massen-% bis 30 Massen-%. Der pH-Wert der wässrigen Phosphatlösung liegt zum Beispiel in einem Bereich von 1 bis 4,5 und im Hinblick auf die Erleichterung der Einstellung des Abscheidungsverhältnisses des Phosphats liegt der pH-Wert davon vorzugsweise in einem Bereich von 1,5 bis 4. Der pH-Wert kann unter Verwendung von verdünnter Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure oder dgl. eingestellt werden.

[0018] In dem Phosphatbehandlungsschritt wird eine anorganische Säure zum Einstellen des pH-Werts der Aufschlämmung auf einen Bereich von 1 bis 4,5, vorzugsweise auf einen Bereich von 1,6 bis 3,9 und stärker bevorzugt auf einen Bereich von 2 bis 3 zugegeben. Wenn der pH-Wert geringer als 1 ist, kann die Koerzitivkraft abnehmen, da Phosphat auf lokalisierte Weise in großen Mengen abgeschieden wird, was die Aggregation des phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis auslöst. Wenn der pH-Wert 4,5 übersteigt, kann die Koerzitivkraft abnehmen, da die abgeschiedene Menge an Phosphat abnimmt und dabei die Beschichtung nicht ausreichend wird. Beispiele der anorganischen Säure, die zugegeben wird, schließen Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Borsäure und Fluorwasserstoffsäure ein. Während des Phosphatbehandlungsschritts wird die anorganische Säure nach Bedarf zugegeben, so dass der pH-Wert im vorstehend beschriebenen Bereich liegt. Eine anorganische Säure wird im Hinblick auf die Behandlung des Flüssigabfalls verwendet, aber eine organische Säure kann je nach Zweck in Kombination verwendet werden. Beispiele der organischen Säure schließen Essigsäure, Ameisensäure und Weinsäure ein. Eine gemischte Lösung einer anorganischen Säure und einer organischen Säure kann verwendet werden.

[0019] Der Phosphatbehandlungsschritt kann so implementiert werden, dass die Untergrenze des Phosphatgehalts in dem erhaltenen phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulver auf SmFeN-Basis größer als 0,5 Massen-% ist. Die Untergrenze des Phosphatgehalts des phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis, das in dem Phosphatbehandlungsschritt gebildet wird, beträgt vorzugsweise 0,55 Massen-% oder mehr und insbesondere bevorzugt 0,75 Massen-% oder mehr, und die Obergrenze des Phosphatgehalts beträgt 4,5 Massen-% oder weniger, vorzugsweise 2,5 Massen-% oder weniger und insbesondere bevorzugt 2 Massen-% oder weniger. Wenn der Phosphatgehalt nicht größer als 0,5 Massen-% ist, kann der Effekt der Beschichtung mit dem Phosphat verringert sein, und wenn der Phosphatgehalt 4,5 Massen-% übersteigt, kann das phosphatbeschichtete anisotrope magnetische Pulver auf SmFeN-Basis aggregieren und die Koerzitivkraft kann abnehmen. Es ist anzumerken, dass der Phosphatgehalt in dem magnetischen Pulver als die Menge der PO_4-Moleküle, gemessen unter Verwendung von Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES), ausgedrückt wird.

[0020] Das Einstellen des pH-Werts der Aufschlämmung, die ein anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis, Wasser und eine Phosphatverbindung enthält, auf einen Bereich von 1 bis 4,5 kann über einen Zeitraum von 10 Minuten oder länger durchgeführt werden, und im Hinblick auf die Verringerung von Teilen der Beschichtung, in denen die Dicke gering ist, wird das Einstellen des pH-Werts vorzugsweise über einen Zeitraum von 30 Minuten oder länger durchgeführt. Im anfänglichen Stadium des Haltens des pH-Werts steigt der pH-Wert rasch an, und daher ist das Intervall zwischen jedem Einbringen der anorganischen Säure zur Kontrolle des pH-Werts kurz. Jedoch verlangsamen sich, wenn die Beschichtung fortschreitet, die Änderungen des pH-Werts allmählich, und das Intervall zwischen jedem Einbringen der anorganischen Säure wird länger, und daher kann der Endpunkt der Reaktion bestimmt werden.

Oxidationsschritt nach Phosphatbehandlung.

[0021] In dem Oxidationsschritt nach der Phosphatbehandlung wird das phosphatbeschichtete anisotrope magnetische Pulver auf SmFeN-Basis, das im Phosphatbehandlungsschritt gebildet wird, einer Oxidationsbehandlung durch Wärmebehandlung in einem Temperaturbereich von 200°C bis 330°C in einer Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre unterzogen. Durch Wärmebehandlung des phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis bei hoher Temperatur in einem Bereich von 200°C bis 330°C in einer Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre wird die mit dem Phosphat des anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis beschichtete Oberfläche, die die Basis ist, oxidiert und eine dicke Eisenoxidschicht wird gebildet, und dabei wird die Beständigkeit gegen heißes Wasser des phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis verbessert.

[0022] Der Oxidationsschritt nach der Phosphatbehandlung wird durch Wärmebehandlung des phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis in einer Sauerstoff enthaltenden Atmo-

sphäre durchgeführt. Die Reaktionsatmosphäre enthält vorzugsweise Sauerstoff in einem inerten Gas, wie Stickstoff oder Argon. Die Sauerstoffkonzentration liegt vorzugsweise in einem Bereich von 3 % bis 21 % und stärker bevorzugt in einem Bereich von 3,5 % bis 10 %. Während der Oxidationsreaktion wird Gas vorzugsweise bei einer Fließgeschwindigkeit in einem Bereich von 2 l/min bis 10 l/min in Bezug auf 1 kg des magnetischen Pulvers ausgetauscht.

[0023] Die Temperatur der Wärmebehandlung im Oxidationsschritt nach der Phosphatbehandlung liegt in einem Bereich von 200°C bis 330°C, vorzugsweise in einem Bereich von 200°C bis 250°C und stärker bevorzugt in einem Bereich von 210°C bis 230°C. Bei einer Temperatur von weniger als 200°C ist die Bildung der Eisenoxidschicht nicht ausreichend, und die Beständigkeit gegen heißes Wasser kann abnehmen. Wenn die Temperatur 330°C übersteigt, wird die Eisenoxidschicht übermäßig gebildet, und die Koerzitivkraft kann abnehmen. Die Dauer der Wärmebehandlung liegt vorzugsweise in einem Bereich von 3 Stunden bis 10 Stunden.

[0024] Der Oxidationsschritt nach der Phosphatbehandlung wird vorzugsweise implementiert, so dass die auf der Oberfläche des anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis vorhandene Phosphatbeschichtung einen ersten Bereich aufweist, die Sm-Atomkonzentration in dem ersten Bereich höher als die Sm-Atomkonzentration in dem anisotropen magnetischen Pulver auf SmFeN-Basis ist, und die Sm-Atomkonzentration in dem ersten Bereich in einem Bereich von 0,5-fach bis 4-fach eine Fe-Atomkonzentration im ersten Bereich ist. Die Sm-Atomkonzentration in dem ersten Bereich kann in Bezug auf die Sm-Atomkonzentration in dem anisotropen magnetischen Pulver auf SmFeN-Basis 1,02-fach oder mehr, vorzugsweise 1,05-fach oder mehr, stärker bevorzugt 1,1-fach oder mehr und noch stärker bevorzugt 1,2-fach oder mehr sein. Zusätzlich kann die Sm-Atomkonzentration in dem ersten Bereich nicht mehr als dreifach die Sm-Atomkonzentration in dem anisotropen magnetischen Pulver auf SmFeN-Basis sein. Die Sm-Atomkonzentration in dem ersten Bereich liegt vorzugsweise, in Bezug auf die Fe-Atomkonzentration in dem ersten Bereich, in einem Bereich von 0,6-fach bis 3,5-fach und stärker bevorzugt in einem Bereich von 0,7-fach bis 3-fach. Die Atomkonzentrationen (Atm-%) in dem anisotropen magnetischen Pulver auf SmFeN-Basis und in dem ersten Bereich werden durch Mittelwertbildung des lokalen Ergebnisses der Atomkonzentrationen (Atm-%) aus der STEM-EDX Linienanalyse bestimmt.

Phosphatbeschichtetes anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis

[0025] Das phosphatbeschichtete anisotrope magnetische Pulver auf SmFeN-Basis gemäß der vorliegenden Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass es einen Phosphatgehalt von mehr als 0,5 Massen-% aufweist. Es ist anzumerken, dass das phosphatbeschichtete anisotrope magnetische Pulver auf SmFeN-Basis mit dem vorstehend beschriebenen Verfahren gebildet wird.

[0026] Die exotherme Onset-Temperatur des phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis gemäß DSC ist vorzugsweise 170°C oder höher, stärker bevorzugt 200°C oder höher und insbesondere bevorzugt 260°C oder höher. Die exotherme Onset-Temperatur gemäß DSC ist eine umfassende Beurteilung der Eigenschaften, wie die Dichte, Dicke und Oxidationsbeständigkeit der Phosphatbeschichtung, und hohe Koerzitivkraft tritt auf, wenn die exotherme Onset-Temperatur 170°C oder höher ist. Es ist anzumerken, dass die exotherme Onset-Temperatur gemäß DSC unter den in den Beispielen beschriebenen Bedingungen gemessen werden kann.

[0027] Das phosphatbeschichtete anisotrope magnetische Pulver auf SmFeN-Basis ist vorzugsweise derart, dass in einem XRD-Streumuster ein Verhältnis (I)/(II) einer Peakintensität (I) der Streuung einer (110)-Ebene von αFe zu einer Peakintensität (II) einer (300)-Ebene des magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis $2,0 \times 10^{-2}$ oder weniger und stärker bevorzugt $1,0 \times 10^{-2}$ oder weniger beträgt. Die Peakintensität der Streuung (I) der αFe (110)-Ebene stellt die vorhandene Menge der Verunreinigung an αFe dar, und wenn das vorstehend beschriebene Verhältnis (I)/(II) $2,0 \times 10^{-2}$ oder weniger ist, tritt hohe Koerzitivkraft auf. Die Peakintensität der Streuung in dem XRD-Streumuster wird mit einem Pulverkristall-Röntgen-Diffraktometer (erhältlich von Rigaku Corporation, Röntgenwellenlänge: CuKa1) gemessen, und das Höhenverhältnis des αFe-Peaks kann durch Teilen der gemessenen Peakintensität der Streuung der (110)-Ebene von αFe durch die Peakintensität der (300)-Ebene von $Sm_2Fe_{17}N_3$ und dann Multiplizieren mit 10000 bestimmt werden. Ein geringes Höhenverhältnis des αFe-Peaks bedeutet, dass der Gehalt an αFe, das eine Verunreinigung ist, gering ist.

[0028] Der Kohlenstoffgehalt des phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis beträgt vorzugsweise 1000 ppm oder weniger und stärker bevorzugt 800 ppm oder weniger. Der Kohlenstoffgehalt gibt die Menge der organischen Verunreinigungen in dem Phosphat an, und wenn der Kohlen-

stoffgehalt 1000 ppm übersteigt, zersetzen sich die organischen Verunreinigungen und bilden Defekte in der Beschichtung, wenn das phosphatbeschichtete anisotrope magnetische Pulver auf SmFeN-Basis im Verfahren der Herstellung eines Verbundmagneten hohen Temperaturen ausgesetzt wird, und als Ergebnis kann die Koerzitivkraft abnehmen. Hier kann der Kohlenstoffgehalt mit dem TOC-Verfahren gemessen werden.

[0029] Im Hinblick auf die Koerzitivkraft des phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis liegt die Dicke der Phosphatbeschichtung des phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis vorzugsweise in einem Bereich von 10 nm bis 200 nm. Es ist anzumerken, dass die Dicke der Phosphatbeschichtung unter Durchführen einer Zusammensetzungsanalyse durch Linienanalyse mit EDX in einem Querschnitt des phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis gemessen werden kann.

[0030] Die Phosphatbeschichtung, die auf der Oberfläche des anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis vorhanden ist, weist einen ersten Bereich auf, die Sm-Atomkonzentration in dem ersten Bereich ist höher als die Sm-Atomkonzentration in dem phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis, und die Sm-Atomkonzentration in dem ersten Bereich liegt vorzugsweise in einem Bereich von 0,5-fach bis 4-fach die Fe-Atomkonzentration in dem ersten Bereich.

[0031] Die Sm-Atomkonzentration in dem ersten Bereich kann in Bezug auf die Sm-Atomkonzentration in dem anisotropen magnetischen Pulver auf SmFeN-Basis 1,02-fach oder mehr, vorzugsweise 1,05-fach oder mehr, stärker bevorzugt 1,1-fach oder mehr und noch stärker bevorzugt 1,2-fach oder mehr sein. Zusätzlich kann die Sm-Atomkonzentration in dem ersten Bereich nicht mehr als dreimal die Sm-Atomkonzentration in dem anisotropen magnetischen Pulver auf SmFeN-Basis sein. Die Sm-Atomkonzentration in dem ersten Bereich liegt vorzugsweise in Bezug auf die Fe-Atomkonzentration in dem ersten Bereich in einem Bereich von 0,6-fach bis 3,5-fach und stärker bevorzugt in einem Bereich von 0,7-fach bis 3-fach. Wenn die Beziehung zwischen der Sm-Atomkonzentration und der Fe-Atomkonzentration in dem ersten Bereich im vorstehend beschriebenen Bereich liegt, wird die Fe-Atomkonzentration in Nähe der Oberfläche des anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis gering, und der Gehalt an Samariumphosphat mit geringer Löslichkeit in Wasser wird erhöht, und dabei kann die Wasserbeständigkeit weiter verbessert werden.

[0032] Hier ist der erste Bereich ein Bereich, der eine Schicht einschließt, die einen Maximalpeak von Phosphor (P) in einer STEM-EDX-Linienanalyse des phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis zeigt. Die Dicke des ersten Bereichs kann in einem Bereich von 1 nm bis 200 nm liegen und liegt vorzugsweise in einem Bereich von 3 nm bis 100 nm. Die Atomkonzentration (Atm-%) jedes Elements in dem ersten Bereich, dem nachstehend beschriebenen zweiten Bereich und einer Schicht mit hoher Mo-Konzentration wird durch Mittelwertbildung des Ergebnisses der regionalen Atomkonzentrationen (Atm-%) aus der Analyse der STEM-EDX-Linie bestimmt.

[0033] Die Phosphatbeschichtung schließt weiter einen zweiten Bereich auf dem ersten Bereich ein, und die Sm-Atomkonzentration in dem zweiten Bereich ist vorzugsweise nicht größer als 1/3-fach die Fe-Atomkonzentration in dem zweiten Bereich. Die Sm-Atomkonzentration in dem zweiten Bereich beträgt in Bezug auf die Fe-Atomkonzentration in dem zweiten Bereich stärker bevorzugt 1/5-fach oder weniger und noch stärker bevorzugt 1/10-fach oder weniger. Die Sm-Atomkonzentration des zweiten Bereichs kann auf 0-fach oder mehr der Fe-Atomkonzentration des zweiten Bereichs festgelegt werden. Hier ist der zweite Bereich ein Bereich, der eine Schicht enthält, die einen Maximalpeak von Eisen (Fe) in der Phosphatbeschichtung, bestimmt mit Proanalyse der STEM-EDX-Linie des phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis zeigt. Die Dicke des zweiten Bereichs kann in einem Bereich von 1 nm bis 200 nm liegen und liegt vorzugsweise in einem Bereich von 5 nm bis 100 nm. Wenn der zweite Bereich auf dem ersten Bereich wie vorstehend beschrieben bereitgestellt wird, wird ein Eisen enthaltender Bereich zusätzlich zu der Phosphatbeschichtung bereitgestellt, und daher wird, auch wenn Stellen vorhanden sind, an denen die Filmdicke der Phosphatbeschichtung relativ dünn ist, eine Verstärkung durch den Eisen enthaltenden Bereich erreicht, und die Wasserbeständigkeit kann weiter verbessert werden.

[0034] Die Fe-Atomkonzentration in dem zweiten Bereich ist in Bezug auf die Fe-Atomkonzentration in dem ersten Bereich vorzugsweise 2-fach oder größer und stärker bevorzugt 3-fach oder größer. Die Fe-Atomkonzentration in dem zweiten Bereich ist vorzugsweise nicht mehr als 10-fach die Fe-Atomkonzentration in dem ersten Bereich. Zusätzlich ist die Fe-Atomkonzentration in dem zweiten Bereich in Bezug auf die Fe-Atomkonzentration in dem anisotropen magnetischen Pulver auf SmFeN-Basis, das als die Basis dient, vorzugsweise in einem Bereich von 0,25-fach bis 1-fach und stärker bevorzugt in einem Bereich von 0,5-fach bis 0,8-fach. Die Phosphor (P)-Atomkonzentration in dem zweiten Bereich ist vorzugsweise geringer als die P-

Atomkonzentration in dem ersten Bereich. Die P-Atomkonzentration in dem zweiten Bereich ist in Bezug auf die P-Atomkonzentration in dem ersten Bereich vorzugsweise 1/5-fach oder weniger und stärker bevorzugt 1/10-fach oder weniger. Durch Einstellen der P-Atomkonzentration in dem zweiten Bereich auf vorstehend beschriebene Weise kann die Wasserbeständigkeit weiter verbessert werden.

[0035] Wenn Molybdat in der Reaktionsaufschlämmung im Schritt der Phosphatbehandlung vermischt wird, kann eine Schicht mit hoher Mo-Konzentration in dem ersten Bereich und dem zweiten Bereich der Phosphatbeschichtung vorhanden sein. Drei Schichten mit hoher Mo-Konzentration sind vorzugsweise in der Phosphatbeschichtung vorhanden, das heißt, drei Peaks von Molybdän (Mo) sind vorzugsweise bei einer STEM-EDX Linienanalyse des phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis vorhanden. Die Schicht mit hoher Mo-Konzentration kann auch durch Mappinganalyse der STEM-EDX-Linie bestimmt werden. **Fig. 5** ist eine schematische Ansicht der Phosphatbeschichtung, wenn eine Schicht mit hoher Mo-Konzentration an der äußersten Oberfläche des phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis, das als die Basis dient, und auch in dem ersten Bereich und auf der äußersten Oberfläche des zweiten Bereichs vorhanden ist. Hier ist der Bereich mit hoher Mo-Konzentration ein Bereich, der eine Schicht einschließt, die einen Peak von Molybdän (Mo) in einer STEM-EDX Linienanalyse des phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis zeigt. Die Dicke der Schicht mit hoher Mo-Konzentration liegt vorzugsweise in einem Bereich von 1 nm bis 40 nm. Wenn drei Schichten mit hoher Mo-Konzentration wie vorstehend beschrieben bereitgestellt werden, wird die Phosphatbeschichtung mit stärker geschichteter Struktur gebildet und dabei kann die Wasserbeständigkeit verbessert werden.

[0036] Die Mo-Atomkonzentration in der Schicht mit hoher Mo-Konzentration liegt in Bezug auf die Mo-Atomkonzentration des ersten Bereichs, verschieden zu der Schicht mit hoher Mo-Konzentration, vorzugsweise in einem Bereich von 1,1-fach bis 40-fach und stärker bevorzugt in einem Bereich von 2-fach bis 20-fach. Die Mo-Atomkonzentration in der Schicht mit hoher Mo-Konzentration liegt in Bezug auf die Mo-Atomkonzentration des zweiten Bereichs, verschieden zu der Schicht mit hoher Mo-Konzentration, vorzugsweise in einem Bereich von 1,1-fach bis 20-fach und stärker bevorzugt in einem Bereich von 2-fach bis 10-fach. Es ist anzumerken, dass die Sm-Atomkonzentration, die Fe-Atomkonzentration und die Mo-Atomkonzentration durch Unterziehen des phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis einer Zusammensetzungsanalyse durch Linienanalyse mit EDX gemessen werden kann.

Schritt der Silicabehandlung

[0037] Nach der Phosphatbehandlung kann das anisotrope magnetische Pulver auf SmFeN-Basis soweit erforderlich einer Silicabehandlung unterzogen werden. Die Oxidationsbeständigkeit kann durch Bilden eines dünnen Silicafilms auf dem magnetischen Pulver verbessert werden. Der dünne Silicafilm kann zum Beispiel durch Mischen eines Alkylsilikats, des phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis und einer alkalischen Lösung gebildet werden.

Schritt der Silankupplungsbehandlung

[0038] Das magnetische Pulver nach der Silicabehandlung kann weiter mit einem Silankupplungsmittel behandelt werden. Ein Film eines Kupplungsmittels wird auf dem dünnen Silicafilm gebildet, indem man das magnetische Pulver auf dem der dünne Silicafilm gebildet ist, einer Silankupplungsbehandlung unterzieht, und dabei werden die magnetischen Eigenschaften des magnetischen Pulvers verbessert, und die Benetzbarkeit mit einem Harz und die Festigkeit des Magneten können verbessert werden. Das Silankupplungsmittel ist nicht besonders beschränkt sofern es gemäß der Art des Harzes ausgewählt ist, und Beispiele des Silankupplungsmittels schließen 3-Aminopropyltriethoxysilan, γ-(2-Aminoethyl)aminopropyl-trimethoxysilan, γ-(2-Aminoethyl)aminopropylmethyldimethoxysilan, γ-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, γ-Methacryloxypropyldimethoxysilan, N-(3-(N-Vinylbenzylaminoethyl)-γ-aminopropyltrimethoxysilan-Hydrochlorid, γ-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, γ-Mercaptopropyltrimethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, γ-Chlorpropyltrimethoxysilan, Hexamethylendisilazan, γ-Anilinopropyltrimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Octadecyl[3-(trimethoxysilyl)propyl]ammoniumchlorid, γ-Chlorpropylmethyldimethoxysilan, γ-Mercaptopropylmethyldimethoxysilan, Methyltrichlorsilan, Dimethyldichlorsilan, Trimethylchlorsilan, Vinyltrichlorsilan, Vinyltris(β-methoxyethoxy)silan, Vinyltriethoxysilan, β-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilan, γ-Glycidoxypropylmethyldiethoxysilan, N-β-(Aminoethyl)-γ-aminopropyltrimethoxysilan, N-β-(Aminoethyl)-γ-aminopropylmethyldimethoxysilan, γ-Aminopropyltriethoxysilan, N-Phenyl-γ-aminopropyltrimethoxysilan, Oleidopropyltriethoxysilan, γ-Isocyanatopropyltriethoxysilan, Polyethoxydimethylsiloxan, Polyethoxymethylsiloxan, Bis(trimethoxysilylpropyl)amin, Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfan, γ-Isocyanatopropyltrimethoxysilan, Vinylmethyldimethoxysilan, 1,3,5-N-Tris(3-trimethoxysilylpropyl)isocyanurat, t-Butylcar-

bamattrialkoxysilan, N-(1,3-Dimethylbutyliden)-3-(triethoxysilyl)-1-propanamin ein. Eine einzelne Art dieser Silankupplungsmittel kann allein verwendet werden oder zwei oder mehrere können kombiniert und verwendet werden. Die Zugabemenge des Silankupplungsmittels liegt vorzugsweise in einem Bereich von 0,2 Gewichtsteilen bis 0,8 Gewichtsteilen und stärker bevorzugt in einem Bereich von 0,25 Gewichtsteilen bis 0,6 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des magnetischen Pulvers. Wenn die Zugabemenge des Silankupplungsmittels geringer als 0,2 Gewichtsteile ist, ist der Effekt des Silankupplungsmittels gering, und wenn die Zugabemenge 0,8 Gewichtsteile übersteigt, neigen die magnetischen Eigenschaften des magnetischen Pulvers und Magneten dazu, durch Aggregation des magnetischen Pulvers verringert zu sein.

[0039] Nach dem Phosphatbehandlungsschritt, nach dem Oxidationsschritt und nach der Silanbehandlung oder Behandlung mit Silankupplungsmittel kann das anisotrope magnetische Pulver auf SmFeN-Basis mit normalen Verfahren filtriert, entwässert und getrocknet werden.

Verfahren zur Herstellung eines anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis

[0040] Das in dem Phosphatbehandlungsschritt verwendete anisotrope magnetische Pulver auf SmFeN-Basis ist nicht besonders beschränkt, aber zum Beispiel kann ein mit dem folgenden Verfahren hergestelltes anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis bevorzugt verwendet werden. Genauer kann ein anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis mit einem Verfahren hergestellt werden, das einschließt:

einen Schritt (Ausfällungsschritt) des Mischens einer Lösung, die Sm und Fe enthält, und eines Ausfällmittels, wobei ein Niederschlag gebildet wird, der Sm und Fe enthält;

einen Schritt (Oxidationsschritt) des Brennens des Niederschlags, wobei ein Oxid gebildet wird, das Sm und Fe enthält;

einen Schritt (Vorbehandlungsschritt) der Wärmebehandlung des Oxids in einer Umgebung, die ein reduzierendes Gas enthält, wobei ein Teiloxid gebildet wird;

einen Schritt (Reduktionsschritt) des Reduzierens des Teiloxids; und

einen Schritt (Nitridierungsschritt) des Unterziehens der in dem Reduktionsschritt gebildeten Legierungsteilchen einer Nitridierungsbehandlung.

Ausfällungsschritt

[0041] In dem Ausfällungsschritt wird eine Lösung, die Sm und Fe enthält, durch Lösen einer Sm-Ausgangssubstanz und einer Fe-Ausgangssubstanz in einer stark sauren Lösung hergestellt. Wenn $Sm_2Fe_{17}N_3$ als die Hauptphase gebildet wird, liegt das Molverhältnis von Sm und Fe (Sm:Fe) vorzugsweise in einem Bereich von 1,5:17 bis 3,0:17 und stärker bevorzugt in einem Bereich von 2,0:17 bis 2,5:17. Ausgangssubstanzen, wie La, W, Co, Ti, Sc, Y, Pr, Nd, Pm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm und Lu können zu der vorstehend aufgeführten Lösung gegeben werden.

[0042] Die Sm-Ausgangssubstanz und die Fe-Ausgangssubstanz sind nicht beschränkt, sofern sie in der stark sauren Lösung gelöst werden können. Zum Beispiel schließt im Hinblick auf leichte Verfügbarkeit ein Beispiel der Sm-Ausgangssubstanz Samariumoxid ein, und ein Beispiel der Fe-Ausgangssubstanz schließt $FeSO_4$ ein. Die Konzentration der Lösung, die Sm und Fe enthält, kann wie geeignet, in einem Bereich angepasst werden, in dem die Sm-Ausgangssubstanz und die Fe-Ausgangssubstanz im Wesentlichen in der sauren Lösung gelöst sind. Im Hinblick auf die Löslichkeit schließt ein Beispiel der sauren Lösung Schwefelsäure ein.

[0043] Ein unlöslicher Niederschlag, der Sm und Fe enthält, wird durch Umsetzung der Lösung, die Sm und Fe enthält, mit einem Ausfällungsmittel gebildet. Hier muss die Lösung, die Sm und Fe enthält, nur eine Sm und Fe enthaltende Lösung bei Umsetzung mit dem Ausfällungsmittel sein, und zum Beispiel können die Sm und Fe enthaltenden Ausgangssubstanzen als getrennte Lösungen hergestellt werden, und jede Lösung kann zur Umsetzung mit dem Ausfällungsmittel zugetropft werden. Auch bei Herstellung als getrennte Lösungen wird eine geeignete Anpassung in einem Bereich durchgeführt, in dem jede Ausgangssubstanz im Wesentlichen in der sauren Lösung gelöst ist. Das Ausfällungsmittel ist nicht beschränkt, sofern es eine alkalische Lösung ist, die mit der Sm und Fe enthaltenden Lösung reagiert, um einen Niederschlag zu bilden. Beispiele des Ausfällungsmittels schließen Ammoniakwasser und Natronlauge ein, und Natronlauge ist bevorzugt.

[0044] Bezüglich der Ausfällungsreaktion ist ein Verfahren, wobei das Ausfällungsmittel und die Sm und Fe enthaltende Lösung jeweils zu einem Lösungsmittel, wie Wasser, getropft werden, bevorzugt, da die Einstellung leicht gemäß den Eigenschaften der ausgefällten Teilchen durchgeführt werden kann. Einzelheiten, wie die Zufuhrgeschwindigkeiten des Ausfällungsmittels und der Sm und Fe enthaltenden Lösung, die Reaktionstemperatur, die Konzentration der Reaktionslösung und der pH-Wert während der Umsetzung werden geeignet eingestellt, und dabei wird ein Niederschlag mit gleichförmiger Verteilung der aufbauenden Elemente, einer scharfen Teilchengrößenverteilung und einer eingestellten Pulverform gebildet. Die magnetischen Eigenschaften des magnetischen Pulvers, das das Endprodukt ist, werden unter Verwendung eines solchen Niederschlags verbessert. Die Umsetzungstemperatur kann in einem Bereich von 0°C bis 50°C festgelegt werden und liegt vorzugsweise in einem Bereich von 35°C bis 45°C. Als eine Gesamtkonzentration der Metallionen liegt die Konzentration der Reaktionslösung vorzugsweise in einem Bereich von 0,65 mol/l bis 0,85 mol/l und stärker bevorzugt in einem Bereich von 0,7 mol/l bis 0,84 mol/l. Der pH-Wert der Umsetzung liegt vorzugsweise in einem Bereich von 5 bis 9 und stärker bevorzugt in einem Bereich von 6,5 bis 8.

[0045] Die Teilchengröße des Pulvers, Pulverform und Teilchengrößenverteilung des magnetischen Pulvers, das letztendlich gebildet wird, werden allgemein durch die anisotropen Teilchen des magnetischen Pulvers bestimmt, die im Ausfällungsschritt gebildet werden. Das Pulver weist vorzugsweise eine Größe und Verteilung auf, so dass, wenn die Teilchengröße der gebildeten Teilchen unter Verwendung einer Messvorrichtung der nassen Teilchengrößenverteilung vom Laserstreutyp gemessen wird, die Teilchengröße des gesamten Pulvers im Wesentlichen in einem Bereich von 0,05 µm bis 20 µm und vorzugsweise in einem Bereich von 0,1 µm bis 10 µm liegt. Zusätzlich wird die mittlere Teilchengröße der Teilchen des anisotropen magnetischen Pulvers als eine Teilchengröße gemessen, die einem kumulativen Volumen von 50 % von der Seite der kleinen Teilchengröße in der Teilchengrößenverteilung entspricht, und liegt vorzugsweise in einem Bereich von 0,1 µm bis 10 µm.

[0046] Nachdem der Niederschlag abgetrennt ist, wird das Lösungsmittel vorzugsweise vom abgetrennten Produkt entfernt, um eine Aggregation des Niederschlags und Änderungen in der Teilchengrößenverteilung, der Teilchengröße des Pulvers oder dgl. zu unterdrücken, wenn der Niederschlag wieder im verbleibenden Lösungsmittel gelöst wird, und das Lösungsmittel bei der Wärmebehandlung des anschließenden Oxidationsschritts verdampft. Wenn zum Beispiel Wasser als das Lösungsmittel verwendet wird, schließt ein bestimmtes Beispiel des Verfahrens zum Entfernen des Lösungsmittels Trocknen in einem Ofen bei einer Temperatur in einem Bereich von 70°C bis 200°C für einen Zeitraum von 5 Stunden bis 12 Stunden ein.

[0047] Nach dem Ausfällungsschritt können Schritte des Abtrennens und Waschens des erhaltenen Niederschlags eingeschlossen sein. Der Waschschritt wird geeignet durchgeführt bis die Leitfähigkeit der überstehenden Lösung 5 mS/m^2 oder weniger beträgt. Als Schritt der Abtrennung des Niederschlags kann zum Beispiel ein Filtrationsverfahren, ein Dekantierverfahren oder dgl. verwendet werden, nachdem ein Lösungsmittel (vorzugsweise Wasser) zum gebildeten Niederschlag gegeben und gemischt wird.

Oxidationsschritt

[0048] Der Oxidationsschritt ist ein Schritt des Brennens des in dem Ausfällungsschritt gebildeten Niederschlags, wobei ein Oxid gebildet wird, das Sm und Fe enthält. Zum Beispiel kann der Niederschlag durch Wärmebehandlung in ein Oxid umgewandelt werden. Wenn der Niederschlag wärmebehandelt wird, muss die Wärmebehandlung in Gegenwart von Sauerstoff implementiert werden, und zum Beispiel kann die Wärmebehandlung in einer Luftatmosphäre durchgeführt werden. Ebenfalls sind, da die Wärmebehandlung in Gegenwart von Sauerstoff durchgeführt werden muss, Sauerstoffatome vorzugsweise in einem Nicht-Metallteil im Niederschlag eingeschlossen.

[0049] Die Temperatur der Wärmebehandlung (nachstehend die Oxidationstemperatur) in dem Oxidationsschritt ist nicht besonders beschränkt, liegt aber vorzugsweise in einem Bereich von 700°C bis 1300°C und stärker bevorzugt in einem Bereich von 900°C bis 1200°C. Bei einer Temperatur von weniger als 700°C ist die Oxidation nicht ausreichend, und wenn die Temperatur 1300°C übersteigt, neigen die beabsichtigte Form, die mittlere Teilchengröße und die Teilchengrößenverteilung des magnetischen Pulvers dazu, nicht erhalten zu werden. Die Dauer der Wärmebehandlung ist ebenfalls nicht besonders beschränkt, liegt aber vorzugsweise in einem Bereich von 1 Stunde bis 3 Stunden.

[0050] Das gebildete Oxid ist ein Oxidteilchen, in dem Sm und Fe mikroskopisch ausreichend gemischt sind, und die Form des Niederschlags, die Teilchengrößenverteilung und dgl. sind widergespiegelt.

Vorbehandlungsschritt

[0051] Der Vorbehandlungsschritt ist ein Schritt der Wärmebehandlung eines Oxids, das Sm und Fe enthält, in einer Atmosphäre eines reduzierenden Gases, wobei ein Teiloxid gebildet wird, in dem ein Teil des Oxids reduziert ist.

[0052] Hier bezieht sich das Teiloxid auf ein Oxid, in dem ein Teil des Oxids reduziert ist. Die Sauerstoffkonzentration in dem Oxid ist nicht besonders beschränkt, beträgt aber vorzugsweise 10 Massen-% oder weniger und stärker bevorzugt 8 Massen-% oder weniger. Wenn die Konzentration 10 Massen-% übersteigt, wird die Wärmebildung bei Reduktion mit Ca im Reduktionsschritt groß, und die Brenntemperatur nimmt zu, und dabei können Teilchen mit abnormen Teilchenwachstum gebildet werden. Hier kann die Sauerstoffkonzentration des Teiloxids durch ein nicht-dispersives Infrarotabsorptionsverfahren (ND-IR) gemessen werden.

[0053] Das reduzierende Gas wird, in geeigneter Weise, aus Wasserstoff (H_2), Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffgasen, wie Methan (CH_4) und dgl., gewählt, aber in Bezug auf die Kosten ist Wasserstoffgas bevorzugt. Die Fließgeschwindigkeit des Gases wird, in geeigneter Weise in einem Bereich angepasst in dem das Oxid nicht streut. Die Temperatur der Wärmebehandlung (nachstehend Vorbehandlungstemperatur) in dem Vorbehandlungsschritt liegt in einem Bereich von 300°C bis 950°C, vorzugsweise 400°C oder höher und stärker bevorzugt 750°C oder höher und auch vorzugsweise niedriger als 900°C. Wenn die Vorbehandlungstemperatur 300°C oder höher ist, geht die Reduktion des Sm und Fe enthaltenden Oxids effizient vonstatten. Wenn die Vorbehandlungstemperatur 950°C oder niedriger ist, können Teilchenwachstum und Abscheidung der Oxidteilchen unterdrückt werden und die gewünschte Teilchengröße kann beibehalten werden. Zusätzlich wird, wenn Wasserstoff als das reduzierende Gas verwendet wird, vorzugsweise die Dicke der Oxidschicht auf 20 mm oder weniger eingestellt, und der Taupunkt im Reaktionsofen wird auf -10°C oder weniger eingestellt.

Reduktionsschritt

[0054] Der Reduktionsschritt ist ein Schritt der Wärmebehandlung des Teiloxids in Gegenwart eines Reduktionsmittels bei einer Temperatur in einem Bereich von 920°C bis 1200°C, wobei Legierungsteilchen gebildet werden, und zum Beispiel wird die Reduktion durchgeführt, indem man das Teiloxid mit einer Calciumschmelze oder Calciumdampf in Kontakt kommen lässt. Im Hinblick auf die magnetischen Eigenschaften liegt die Temperatur der Wärmebehandlung vorzugsweise in einem Bereich von 950°C bis 1150°C und stärker bevorzugt in einem Bereich von 980°C bis 1100°C. Im Hinblick auf die gleichförmigere Durchführung der Reduktionsreaktion ist die Dauer der Wärmebehandlung vorzugsweise kürzer als 120 Minuten und stärker bevorzugt kürzer als 90 Minuten, und die Untergrenze der Dauer der Wärmebehandlung beträgt vorzugsweise 10 Minuten oder länger und stärker bevorzugt 30 Minuten oder länger.

[0055] Metallisches Calcium wird in granularer Form oder Pulverform verwendet, und die Teilchengröße des metallischen Calciums beträgt vorzugsweise 10 mm oder weniger. Das kann eine Aggregation während der Reduktionsreaktion effizienter unterdrücken. Außerdem kann das metallische Calcium in einem Verhältnis in einem Bereich von 1,1-fach bis 3,0-fach die Menge der Reaktionsäquivalente zugegeben werden (die erforderliche stöchiometrische Menge, um das Sm-Oxid zu reduzieren, und wenn Fe in der Form eines Oxids ist, schließt das Reaktionsäquivalent die erforderliche Menge ein, um das Fe-Oxid zu reduzieren) und wird vorzugsweise in einem Verhältnis in einem Bereich von 1,5-fach bis 2,0-fach das Reaktionsäquivalent zugegeben.

[0056] In dem Reduktionsschritt kann ein Auflösungsbeschleuniger soweit erforderlich zusammen mit metallischem Calcium, das ein Reduktionsmittel ist, verwendet werden. Der Auflösungsbeschleuniger wird, in geeigneter Weise, zum Fördern der Auflösung und Granulieren der Produkte während eines nachstehend beschriebenen Spülschritts verwendet, und Beispiele des Auflösungsbeschleunigers schließen Erdalkalimetallsalze, wie Calciumchlorid, und Erdalkalioxide, wie Calciumoxid, ein. Diese Auflösungsbeschleuniger werden in einem Anteil in einem Bereich von 1 Massen-% bis 30 Massen-% und vorzugsweise in einem Bereich von 5 Massen-% bis 28 Massen-%, bezogen auf das als Sm-Quelle verwendete Sm-Oxid verwendet.

Nitridierungsschritt

[0057] Der Nitridierungsschritt ist ein Schritt der Nitridierung der im Reduktionsschritt gebildeten Legierungsteilchen, wobei anisotrope magnetische Teilchen gebildet werden. Da der im vorstehend aufgeführten Ausfällungsschritt gebildete teilchenförmige Niederschlag verwendet wird, werden im Reduktionsschritt poröse

klumpenförmige Legierungsteilchen gebildet. Als Ergebnis können diese Teilchen wärmebehandelt und unmittelbar in einer Stickstoffatmosphäre nitridiert werden, ohne dass sie einem Mahlen unterzogen werden, und so kann die Nitridierung gleichförmig implementiert werden.

[0058] Die Wärmebehandlungstemperatur (nachstehend die Nitridierungstemperatur) bei der Nitridierungsbehandlung der Legierungsteilchen liegt vorzugsweise in einem Bereich von 300°C bis 600°C und insbesondere bevorzugt in einem Bereich von 400°C bis 550°C, und die Nitridierungsbehandlung wird durch Ersetzen atmosphärischer Luft durch eine Stickstoffatmosphäre in diesem Temperaturbereich durchgeführt. Die Dauer der Wärmebehandlung muss nur auf einen Zeitraum festgelegt werden, der ermöglicht, dass die Legierungsteilchen ausreichend und gleichförmig nitridiert werden.

[0059] Das nach dem Nitridierungsschritt gebildete Produkt schließt zusätzlich zu den magnetischen Teilchen ein Nebenprodukt von CaO, nicht umgesetztem metallischem Calcium und dgl. ein, und diese Produkte können im Zustand einer gesinterten Masse kombiniert werden. So kann in diesem Fall das Produkt in Kühlwasser gegeben werden, um das CaO und metallisches Calcium als Calciumhydroxid ($Ca(OH)_2$)-Suspension von den magnetischen Teilchen abzutrennen. Außerdem kann das verbleibende Calciumhydroxid durch Waschen der magnetischen Teilchen mit Essigsäure oder dgl. ausreichend entfernt werden.

[0060] Das anisotrope magnetische Pulver auf SmFeN-Basis weist eine Kristallstruktur vom Th_2Zn_{17}-Typ auf und ist ein Nitrid, das durch die allgemeine Formel $Sm_xFe_{100-x-y}N_y$ dargestellt wird und das Seltenerdmetall Samarium (Sm), Eisen (Fe) und Stickstoff (N) enthält. Hier liegt vorzugsweise x in einem Bereich von 8,1 Atom-% bis 10 Atom-%, y liegt in einem Bereich von 13,5 Atom-% bis 13,9 Atom-% und der Rest besteht hauptsächlich aus Fe.

[0061] Die mittlere Teilchengröße des anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis liegt in einem Bereich von 2 µm bis 5 µm und vorzugsweise in einem Bereich von 2,5 µm bis 4,8 µm. Wenn die mittlere Teilchengröße geringer als 2 µm ist, nimmt die Füllmenge des magnetischen Pulvers im Verbundmagneten ab, und so wird die Magnetisierung verringert, und wenn die mittlere Teilchengröße 5 µm übersteigt, kann die Koerzitivkraft des Verbundmagneten abnehmen. Hier ist die mittlere Teilchengröße eine Teilchengröße, gemessen unter trockenen Bedingungen unter Verwendung einer Messvorrichtung der Teilchengrößenverteilung vom Laserstreutyp.

[0062] Die Teilchengröße D10 des anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis liegt in einem Bereich von 1 µm bis 3 µm und vorzugsweise in einem Bereich von 1,5 µm bis 2,5 µm. Wenn die Teilchengröße D10 geringer als 1 µm ist, nimmt die Füllmenge des magnetischen Pulvers im Verbundmagneten ab, und so wird die Magnetisierung verringert, und wenn die Teilchengröße D10 3 µm übersteigt, kann die Koerzitivkraft des Verbundmagneten abnehmen. Hier ist D10 eine Teilchengröße, bei der der integrierte Wert der Teilchengrößenverteilung auf Volumenbasis des anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis 10 % entspricht.

[0063] Die Teilchengröße D50 des anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis liegt in einem Bereich von 2,5 µm bis 5 µm und liegt vorzugsweise in einem Bereich von 2,7 µm bis 4,8 µm. Wenn die Teilchengröße D50 geringer als 2,5 µm ist, nimmt die Füllmenge des magnetischen Pulvers im Verbundmagneten ab, und so wird die Magnetisierung verringert, und wenn die Teilchengröße D50 5 µm übersteigt, kann die Koerzitivkraft des Verbundmagneten abnehmen. Hier ist D50 eine Teilchengröße, bei der der integrierte Wert der Teilchengrößenverteilung auf Volumenbasis des anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis 50 % entspricht.

[0064] Die Teilchengröße D90 des anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis liegt in einem Bereich von 3 µm bis 7 µm und vorzugsweise in einem Bereich von 4 µm bis 6 µm. Wenn die Teilchengröße D90 geringer als 3 µm ist, nimmt die Füllmenge des magnetischen Pulvers im Verbundmagneten ab, und so wird die Magnetisierung verringert, und wenn die Teilchengröße D90 7 µm übersteigt, kann die Koerzitivkraft des Verbundmagneten abnehmen. Hier ist D90 eine Teilchengröße, bei der der integrierte Wert der Teilchengrößenverteilung auf Volumenbasis des anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis 90 % entspricht.

[0065] Eine Spanne, definiert als Spanne = (D90-D10)/D50 des anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis beträgt 2 oder weniger und vorzugsweise 1,5 oder weniger im Hinblick auf die Koerzitivkraft.

[0066] Die Kreisförmigkeit des anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis ist nicht besonders beschränkt, ist aber vorzugsweise 0,5 oder höher und stärker bevorzugt 0,6 oder höher. Wenn die Kreisförmigkeit geringer als 0,5 ist, verschlechtert sich die Fluidität und dabei wird während des Formens zwischen den Teilchen Beanspruchung ausgeübt, und so werden die magnetischen Eigenschaften verschlechtert. Hier wird zum Messen der Kreisförmigkeit ein REM-Bild, aufgenommen bei 3000-facher Vergrößerung durch Bildverarbeitung in binärisiert, und die Kreisförmigkeit eines Teilchens wird bestimmt. Die in der vorliegenden Erfindung festgelegte Kreisförmigkeit bezieht sich auf einen Mittelwert der Kreisförmigkeit, bestimmt durch Messen der Teilchen mit einer ungefähren Menge in einem Bereich von 1000 bis 10000. Im Allgemeinen nimmt die Kreisförmigkeit zu, wenn die Zahl der Teilchen mit kleiner Teilchengröße zunimmt, und daher wird die Kreisförmigkeit für Teilchen mit einer Teilchengröße von 1 μm oder größer gemessen. Bei der Messung der Kreisförmigkeit wird eine definierte Gleichung der Kreisförmigkeit = $(4\pi S/L^2)$ verwendet. Hier ist 5 die zweidimensionale projizierte Fläche des Teilchens, und L ist die zweidimensionale projizierte Länge des Umfangs.

Verfahren zur Herstellung der Verbundmagnetverbindung

[0067] Das Verfahren zur Herstellung der Verbundmagnetverbindung der vorliegenden Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass es einen Schritt des Bildens eines phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis und einen Schritt des Knetens des magnetischen Pulvers und Polypropylen einschließt. Die Beständigkeit gegen heißes Wasser wird durch Verwendung von Polypropylen verbessert. Das phosphatbeschichtete anisotrope magnetische Pulver auf SmFeN-Basis der Verbundmagnetverbindung wird mit dem vorstehend beschriebenen Verfahren gebildet.

Knetschritt

[0068] Im Schritt des Knetens des phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis und des Polypropylens wird das Gemisch des phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis und des Polypropylens bei einer Temperatur in einem Bereich von 180°C bis 300°C unter Verwendung einer Knetvorrichtung, wie einem Einschneckenknetwerk oder einem Doppelschneckenknetwerk, geknetet. Zum Beispiel wird nachdem das magnetische Pulver und das Harzpulver in einem Mischer gemischt sind, ein Strang mit einem Doppelschneckenextruder extrudiert, luftgekühlt und dann zu einer Größe von mehreren mm mit einer Pelletiervorrichtung geschnitten, und dabei kann eine Verbundmagnetverbindung in der Form von Pellets gebildet werden.

[0069] Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts des zu verwendenden Polypropylens liegt vorzugsweise in einem Bereich von 20000 bis 200000. Wenn das Gewichtsmittel des Molekulargewichts geringer als 20000 ist, kann die mechanische Festigkeit des Verbundmagneten nach Formen abnehmen, und wenn das Gewichtsmittel des Molekulargewichts 200000 übersteigt, kann die Viskosität der Verbundmagnetverbindung zunehmen. Ferner wird zum Verbessern der Bindungseigenschaft mit dem magnetischen Pulver, das der Kupplungsbehandlung unterzogen wird, das Polypropylen vorzugsweise säuremodifiziert, und zum Beispiel ein Polypropylen, das unter Verwendung von Maleinsäureanhydrid säuremodifiziert wurde, wird geeigneterweise verwendet. Das Modifizierungsverhältnis der Säure zu dem Polypropylen liegt vorzugsweise in einem Bereich von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%. Wenn das Modifizierungsverhältnis weniger als 0,1 Gew.-% beträgt, wird die Haftung mit dem magnetischen Pulver nicht ausreichend, und die mechanische Festigkeit und Wasserbeständigkeit des Verbundmagneten nehmen ab. Wenn das Modifizierungsverhältnis 10 Gew.-% übersteigt, wird das Wasserabsorptionsverhältnis des Harzes hoch, und daher wird die Wasserbeständigkeit des Verbundmagneten verringert.

[0070] Der Gehalt des phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis in der Verbundmagnetverbindung liegt vorzugsweise in einem Bereich von 80 Massen-% bis 95 Massen-% und liegt stärker bevorzugt in einem Bereich von 90 Massen-% bis 95 Massen-% im Hinblick auf das Erreichen starker magnetischer Eigenschaften. Der Gehalt des Polypropylens in der Verbundmagnetverbindung liegt vorzugsweise in einem Bereich von 3 Massen-% bis 20 Massen-% und liegt stärker bevorzugt in einem Bereich von 5 Massen-% bis 15 Massen-% im Hinblick auf das Sicherstellen der Fluidität.

[0071] Zusätzlich zu dem phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulver auf SmFeN-Basis und dem Polypropylen können ein thermoplastisches Elastomer und ein Antioxidationsmittel, wie ein Antioxidationsmittel auf Phosphorbasis, gleichzeitig geknetet werden. Wenn ein thermoplastisches Elastomer enthalten ist, liegt das Massenverhältnis von Polypropylen zu dem thermoplastischen Elastomer vorzugsweise in einem Bereich von 90:10 bis 50:50 und liegt stärker bevorzugt in einem Bereich von 89:11 bis 70:30 im Hin-

blick auf die Schlagbeständigkeit. Wenn ein Antioxidationsmittel auf Phosphorbasis weiter enthalten ist, liegt der Gehalt des Antioxidationsmittels auf Phosphorbasis in der Verbundmagnetverbindung vorzugsweise in einem Bereich von 0,1 Massen-% bis 2 Massen-%.

[0072] Beispiele des Harzes in der wasserbeständigen Verbundmagnetverbindung schließen zusätzlich zu dem vorstehend aufgeführten Polypropylen (PP) kristalline Harze mit geringem Wasserabsorptionsverhältnis, wie Polyphenylensulfid (PPS), Polyetheretherketon (PEEK), flüssigkristallines Polymer (LCP), Polyamid (PA) und Polyethylen (PE), ein.

[0073] Eine Polymerlegierung oder ein Gemisch, gebildet durch Mischen des vorstehend beschriebenen kristallinen Harzes mit einem amorphen Harz mit einer Glasübergangstemperatur (Tg) von 100°C oder mehr, wie modifiziertem Polyphenylenether (m-PPE), Cycloolefinpolymer (COP) oder Cycloolefincopolymer (COC), können zum Verbessern der Beständigkeit gegen heißes Wasser verwendet werden. In der vorliegenden Erfindung kann zum Beispiel eine Polymerlegierung von modifiziertem Polyphenylenether (m-PPE) und Polypropylen geeigneterweise verwendet werden.

Verbundmagnetverbindung

[0074] Die Verbundmagnetverbindung der vorliegenden Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass sie ein phosphatbeschichtetes anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis und Polypropylen einschließt. Indem das phosphatbeschichtete anisotrope magnetische Pulver auf SmFeN-Basis und Polypropylen einschließt, wird die Beständigkeit gegen heißes Wasser des Verbundmagneten, der unter Verwendung dieser Verbundmagnetverbindungen hergestellt wird, verbessert. Die Verbundmagnetverbindung wird mit dem vorstehend beschriebenen Verfahren gebildet.

Verfahren zur Herstellung des Verbundmagneten

[0075] Ein Verbundmagnet kann unter Verwendung der Verbundmagnetverbindung und einer geeigneten Formvorrichtung hergestellt werden. Insbesondere kann zum Beispiel ein Verbundmagnet durch Schmelzen der Verbundmagnetverbindung in einer Trommel einer Formvorrichtung, Spritzformen der geschmolzenen Verbundmagnetverbindung in eine Form an die ein Magnetfeld angelegt ist, Orientieren der leicht magnetisierten Achsen (Orientierungsschritt), Kühlen und Verfestigen des Materials und anschließend Magnetisieren mit einer Luftkernspule oder einem Jochmagneten (Magnetisierungsschritt) gebildet werden.

[0076] Die Temperatur des Spritzgehäuses wird gemäß der Art des zu verwendenden Harzes gewählt, und kann auf einen Bereich von 160°C bis 320°C festgelegt werden und ähnlich kann die Formtemperatur zum Beispiel auf einen Bereich von 30°C bis 150°C festgelegt werden. Ein orientiertes Magnetfeld im Orientierungsschritt wird unter Verwendung eines Elektromagneten oder eines Permanentmagneten erzeugt, und die Stärke des Magnetfelds beträgt vorzugsweise 4 kOe oder mehr und stärker bevorzugt 6 kOe oder mehr. Außerdem beträgt die Stärke des Magnetfelds im Magnetisierungsschritt vorzugsweise 20 kOe oder mehr und stärker bevorzugt 30 kOe oder mehr.

Verbundmagnet

[0077] Ein Verbundmagnet gemäß der vorliegenden Ausführungsform schließt Polypropylen und ein phosphatbeschichtetes anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis mit einem Phosphatgehalt von mehr als 0,5 Massen-% ein und ist dadurch gekennzeichnet, dass eine Beibehaltungsrate des Gesamtflusses nach einem Test des Eintauchens des Verbundmagneten in 120°C heißes Wasser und Aufrechterhalten dieses Zustandes für 1000 Stunden 95 % oder mehr des Gesamtflusses vor dem Test beträgt. Wenn der Gesamtfluss des Verbundmagneten nach dem Test der Beständigkeit gegen heißes Wasser, in dem der Verbundmagnet in 120°C heißes Wasser getaucht und in dem Zustand für 1000 Stunden gehalten wird, 95 % oder mehr des Gesamtflusses vor dem Test beträgt, bedeutet ein solches Ergebnis, dass die Beständigkeit gegen heißes Wasser hoch ist. Die Beibehaltungsrate des Gesamtflusses davon beträgt vorzugsweise 96 % oder mehr und stärker bevorzugt 97 % oder mehr. Die Beibehaltungsrate des Gesamtflusses kann unter den in den Beispielen beschriebenen Bedingungen gemessen werden. Außerdem wird der Verbundmagnet mit dem vorstehend beschriebenen Verfahren gebildet.

[0078] Da der Verbundmagnet der vorliegenden Ausführungsform Beständigkeit gegen heißes Wasser aufweist, kann ein solcher Verbundmagnet geeigneterweise zum Beispiel in einer Wasserpumpe oder einer Antriebseinheit für eine Kraftstoffpumpe in einem Kraftfahrzeug, einem Motorrad oder dgl. verwendet werden.

Beispiele

Beispiel 1

[0079] 5,0 kg $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ wurden in 2,0 kg reinem Wasser gemischt und gelöst. Zusätzlich wurden 0,49 kg Sm_2O_3 und 0,74 kg 70 %ige Schwefelsäure zugegeben, und das Gemisch wurde gründlich gemischt, um die Substanz vollständig zu lösen. Anschließend wurde reines Wasser zu der erhaltenen Lösung gegeben, um die Lösung einzustellen, so dass die endgültige Fe-Konzentration 0,726 mol/l betrug und die endgültige Sm-Konzentration 0,112 mol/l betrug, und dabei wurde eine SmFe-Schwefelsäurelösung hergestellt.

Ausfällungsschritt

[0080] In 20 kg reines Wasser, gehalten bei einer Temperatur von 40°C, wurde die gesamte Menge der hergestellten SmFe-Schwefelsäurelösung unter Rühren während eines Zeitraums von 70 Minuten vom Beginn der Reaktion zugetropft, und gleichzeitig wurde eine 15 %ige Ammoniaklösung zugetropft, um den pH-Wert auf einen Bereich von 7 bis 8 einzustellen. Als Ergebnis wurde eine Aufschlämmung, die SmFe-Hydroxid enthält, gebildet. Die gebildete Aufschlämmung wurde mit reinem Wasser durch Dekantieren gewaschen, wonach das Hydroxid Fest-Flüssig getrennt wurde. Das abgetrennte Hydroxid wurde in einem Ofen bei 100°C für 10 Stunden getrocknet.

Oxidationsschritt

[0081] Das im Ausfällungsschritt gebildete Hydroxid wurde bei 1000°C für 1 Stunde an Luft gebrannt. Das gebrannte Hydroxid wurde abgekühlt, wonach ein rotes SmFe-Oxid in Form eines Pulvers der Ausgangssubstanz gebildet wurde.

Vorbehandlungsschritt

[0082] 100 g des SmFe-Oxids wurden in einen Stahlbehälter gegeben, so dass die Dicke der Masse 10 mm betrug. Der Behälter wurde in einen Ofen eingebracht, und der Druck wurde auf 100 Pa verringert, wonach die Temperatur auf die Vorbehandlungstemperatur von 850°C erhöht wurde, während Wasserstoffgas eingebracht wurde, und dieser Zustand wurde 15 Stunden gehalten. Die Sauerstoffkonzentration wurde mit dem nicht-dispersiven Infrarotabsorptionsverfahren (ND-IR) (unter Verwendung von EMGA-820, erhältlich von HORIBA, Ltd.) gemessen, und es wurde festgestellt, dass sie 5 Massen-% betrug. Dadurch wurde festgestellt, dass der an Sm gebundene Sauerstoff nicht reduziert wurde, und ein schwarzes Teiloxid, in dem 95 % des an Fe gebundenen Sauerstoffs reduziert war, wurde gebildet.

Reduktionsschritt

[0083] 60 g des im Vorbehandlungsschritt gebildeten Teiloxids und 19,2 g metallisches Calcium mit einer mittleren Teilchengröße von etwa 6 mm wurden gemischt und in einen Ofen eingebracht. Das Innere des Ofens wurde evakuiert, um einen Vakuumzustand zu bilden, wonach Argongas (Ar-Gas) eingebracht wurde. Die Fe-Sm-Legierungsteilchen wurden durch Erhöhen der Temperatur auf 1045°C und Halten der Temperatur für 45 Minuten gebildet.

Nitridierungsschritt

[0084] Anschließend wurde die Temperatur im Ofen auf 100°C abgekühlt, wonach der Ofen auf einen Vakuumzustand evakuiert wurde, die Temperatur wurde auf 450°C erhöht, während Stickstoffgas eingebracht wurde, und der Zustand wurde 23 Stunden gehalten, und als Ergebnis wurde ein klumpenförmiges Produkt, das magnetische Teilchen enthielt, gebildet.

Spülschritt

[0085] Das in dem Nitridierungsschritt gebildete klumpenförmige Produkt wurde in 3 kg reines Wasser gegeben, und das Gemisch wurde 30 Minuten gerührt. Die gebildete Lösung wurde stehengelassen, wonach man den Überstand durch Dekantieren ablaufen ließ. Das Verfahren von Geben in reines Wasser, Rühren und Dekantieren wurde 10mal wiederholt. Anschließend wurden 2,5 g 99,9 %ige Essigsäure zugegeben, und das Gemisch wurde 15 Minuten gerührt. Die gebildete Lösung wurde stehengelassen, wonach man den Überstand durch Dekantieren ablaufen ließ. Das Verfahren von Geben in reines Wasser, Rühren und Dekan-

tieren wurde zweimal wiederholt, wonach das gebildete Produkt entwässert und getrocknet und dann einem mechanischen Zerkleinern unterzogen wurde, und dabei wurde ein anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis (mittlere Teilchengröße 3 µm) gebildet.

Phosphatbehandlungsschritt

[0086] Eine Phosphatbehandlungslösung wurde durch Mischen von 85 % Orthophosphorsäure, Natriumdihydrogenphosphat und Natriummolybdat-Dihydrat in einem Gewichtsverhältnis von 1:6:1 (85 % Orthophosphorsäure : Natriumdihydrogenphosphat : Natriummolybdat-Dihydrat) und dann Einstellen des pH-Werts auf 2 und der PO_4-Konzentration auf 20 Massen-% unter Verwendung von reinem Wasser und verdünnter Salzsäure hergestellt. Anschließend wurde Chlorwasserstoff, d.h. 70 g verdünnte Salzsäure, zu einer Aufschlämmung gegeben, die 1000 g des anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis, das im Spülschritt gebildet wurde, enthielt, und das Gemisch wurde 1 Minute gerührt, um den Oberflächenoxidfilm und Verunreinigungen zu entfernen, wonach Ablaufen und Einspritzen von Wasser wiederholt wurden, bis die Leitfähigkeit des Überstands 100 µS/cm betrug, und eine Aufschlämmung, die 10 Massen-% des anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis enthielt, wurde gebildet. Während die gebildete Aufschlämmung gerührt wurde, wurde eine Gesamtmenge von 100 g der hergestellten Phosphatbehandlungslösung in den Behandlungsbehälter gegeben, wonach der pH-Wert der Aufschlämmung der Phosphatbehandlungsreaktion in einem Bereich von 2,5 ± 0,1 durch Zugabe von 6 Gew.-% Salzsäure soweit erforderlich eingestellt wurde, und dieser Zustand wurde 30 Minuten gehalten. Anschließend wurden eine Saugfiltration, Entwässerung und Vakuumtrocknen durchgeführt, wobei ein phosphatbeschichtetes anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis gebildet wurde.

Oxidationsbehandlungsschritt nach Phosphatbehandlungsschritt

[0087] Eine Menge von 1000 g des phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis wurde allmählich von Raumtemperatur in einer gemischten Gasatmosphäre (Sauerstoffkonzentration 4 %, 5 l/min) von Stickstoff und Luft erwärmt und dann bei einer Maximaltemperatur von 230°C 8 Stunden wärmebehandelt, und ein oxidationsbehandeltes phosphatbeschichtetes anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis wurde gebildet.

Beispiel 2

[0088] Ein oxidationsbehandeltes phosphatbeschichtetes anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis wurde auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 gebildet, mit der Ausnahme, dass die Temperatur der Wärmebehandlung in dem Schritt der Oxidationsbehandlung von 230°C auf 200°C geändert wurde.

Vergleichsbeispiel 1

[0089] Ein oxidationsbehandeltes phosphatbeschichtetes anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis wurde auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 gebildet, mit der Ausnahme, dass die Temperatur der Wärmebehandlung im Schritt der Oxidationsbehandlung von 230°C auf 170°C geändert wurde.

Vergleichsbeispiel 2

[0090] Das phosphatbeschichtete anisotrope magnetische Pulver auf SmFeN-Basis in Beispiel 1 wurde verwendet, und die Oxidationsbehandlung nach dem Phosphatbehandlungsschritt wurde nicht implementiert.

Vergleichsbeispiel 3

Phosphatbehandlungsschritt

[0091] Schritte bis zum Spülschritt wurden auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 implementiert, wobei ein magnetisches Pulver gebildet wurde. Eine Phosphatbehandlungslösung wurde durch Mischen von 85 % Orthophosphorsäure, Natriumdihydrogenphosphat und Natriummolybdat-Dihydrat in einem Gewichtsverhältnis von 1:6:1 (85 % Orthophosphorsäure : Natriumdihydrogenphosphat : Natriummolybdat-Dihydrat) und dann Einstellen des pH-Werts auf 2,5 und der PO_4-Konzentration auf 20 Massen-% unter Verwendung von reinem Wasser und verdünnter Salzsäure hergestellt. Anschließend wurde Chlorwasserstoff, d.h. 70 g verdünnte Salzsäure, zu einer Aufschlämmung gegeben, die 1000 g des anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis, das im Spülschritt gebildet wurde, enthielt, und 1 Minute gerührt, um den Oberflächenoxidfilm

und Verunreinigungen zu entfernen, wonach Ablaufen und Einspritzen von Wasser wiederholt wurden bis die Leitfähigkeit des Überstands 100 µS/cm betrug und eine Aufschlämmung, die 10 Massen-% des anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis enthielt, gebildet wurde. Während die gebildete Aufschlämmung gerührt wurde, wurde eine Gesamtmenge von 100 g der hergestellten Phosphatbehandlungslösung in den Behandlungsbehälter gegeben. Der pH-Wert der Reaktionsaufschlämmung wurde während 5 Minuten von 2,5 auf 6 erhöht. Nach 15 Minuten Rühren wurden Saugfiltration, Entwässerung und Trocknen im Vakuum durchgeführt, wobei ein phosphatbeschichtetes anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis gebildet wurde.

Oxidationsbehandlungschritt nach Phosphatbehandlungsschritt

[0092] 1000 g des phosphatbehandelten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis wurden allmählich von Raumtemperatur in einer gemischten Gasatmosphäre (Sauerstoffkonzentration 4 %, 5 l/min) von Stickstoff und Luft erwärmt und bei einer Maximaltemperatur von 230°C für 8 Stunden wärmebehandelt, und ein oxidationsbehandeltes phosphatbeschichtetes anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis wurde gebildet.

Vergleichsbeispiel 4

[0093] Ein oxidationsbehandeltes phosphatbeschichtetes anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis wurde auf gleiche Weise wie in Vergleichsbeispiel 3 gebildet, mit der Ausnahme, dass die Temperatur der Wärmebehandlung im Schritt der Oxidationsbehandlung von 230°C auf 200°C geändert wurde.

Vergleichsbeispiel 5

[0094] Ein oxidationsbehandeltes phosphatbeschichtetes anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis wurde auf gleiche Weise wie in Vergleichsbeispiel 3 gebildet, mit der Ausnahme, dass die Temperatur der Wärmebehandlung im Schritt der Oxidationsbehandlung von 230°C auf 170°C geändert wurde.

Vergleichsbeispiel 6

[0095] Das in Vergleichsbeispiel 3 gebildete phosphatbeschichtete anisotrope magnetische Pulver auf SmFeN-Basis wurde verwendet, und die Oxidationsbehandlung nach dem Schritt der Phosphatbehandlung wurde nicht implementiert.

Vergleichsbeispiel 7

Reduktionsschritt 2

[0096] Ein Tiegel, der mit einem gemischten Pulver von 52,5 g Eisenpulver mit einer mittleren Teilchengröße (D50) von etwa 50 µm, 21,3 g Samariumoxidpulver mit einer mittleren Teilchengröße (D50) von 3 µm und 10,5 g metallischem Calcium gefüllt war, wurde in einen Ofen eingebracht. Das Innere des Ofens wurde evakuiert, um einen Vakuumzustand zu bilden, wonach Argongas (Ar-Gas) eingebracht wurde. Fe-Sm Legierungsteilchen wurden durch Erhöhen der Temperatur auf 1150°C und Halten der Temperatur für 5 Stunden gebildet.

Nitridierungsschritt 2

[0097] Anschließend wurden die Fe-Sm Legierungsteilchen bei 420°C für 23 Stunden in einem gemischten Gas von Ammoniak-Wasserstoff wärmebehandelt, und ein klumpenförmiges Produkt, das die magnetischen Teilchen enthielt, wurde gebildet.

Spülschritt 2

[0098] Das im Nitridierungsschritt gebildete klumpenförmige Produkt wurde in 3 kg reines Wasser gegeben, und das Gemisch wurde 30 Minuten gerührt. Die gebildete Lösung wurde stehengelassen, wonach man den Überstand durch Dekantieren ablaufen ließ. Das Verfahren von Geben in reines Wasser, Rühren und Dekantieren wurde 10mal wiederholt. Anschließend wurden 2,5 g 99,9 % Essigsäure zugegeben, und das Gemisch wurde 15 Minuten gerührt. Die gebildete Lösung wurde stehengelassen, wonach man den Überstand durch Dekantieren ablaufen ließ. Das Verfahren von Geben in reines Wasser, Rühren und Dekantieren wurde zwei-

mal wiederholt. Anschließend wurde das gebildete Produkt entwässert und getrocknet, und dabei wurde ein anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis (mittlere Teilchengröße 30 µm) gebildet.

Phosphatbehandlungsschritt 2

[0099] 15 g des gebildeten magnetischen Pulvers, 0,44 g einer 85 %igen wässrigen Orthophosphorsäurelösung, 100 ml Isopropanol (IPA) und 200 g Aluminiumoxidkügelchen mit einem Durchmesser von 10 mm wurden in einem Glasgefäß gelagert, das Glasgefäß wurde versiegelt, und der Inhalt wurde 120 Minuten unter Verwendung einer vibrierenden Kugelmühle gemahlen. Anschließend wurde die Aufschlämmung filtriert und dann bei 100°C vakuumgetrocknet, und ein phosphatbeschichtetes anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis (mittlere Teilchengröße 1,5 µm) wurde gebildet.

Oxidationsbehandlungsschritt 2 nach Phosphatbehandlungsschritt

[0100] 15 g des phosphatbehandelten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis wurde von Raumtemperatur in einer gemischten Gasatmosphäre (Sauerstoffkonzentration 4 %, 5 l/min) von Stickstoff und Luft allmählich erwärmt und bei einer Maximaltemperatur von 150°C 8 Stunden wärmebehandelt, und ein oxidationsbehandeltes phosphatbeschichtetes anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis wurde gebildet.

Vergleichsbeispiel 8

[0101] Ein oxidationsbehandeltes phosphatbeschichtetes anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis wurde auf gleiche Weise wie in Vergleichsbeispiel 7 gebildet, mit der Ausnahme, dass die Temperatur der Wärmebehandlung im Oxidationsbehandlungsschritt von 150°C auf 200°C geändert wurde.

Beurteilung des magnetischen Pulvers

Magnetisches Pulver Br, iHc

[0102] Die magnetischen Eigenschaften (verbleibende Magnetisierung σr, intrinsische Koerzitivkraft iHc) der in den Beispielen 1 und 2 und Vergleichsbeispielen 1 bis 8 gebildeten magnetischen Pulver auf SmFeN-Basis wurden unter Verwendung eines Magnetometers mit vibrierender Probe (VSM) (erhältlich von Riken Denshi Co., Ltd., Modell: BHV-55) gemessen. Zusätzlich wurde die verbleibende magnetische Flussdichte Br (Einheit: kG) aus der verbleibenden Magnetisierung σr (Einheit: emu/g) unter Verwendung der Gleichung ($Br = 4 \times \pi \times \rho \times \sigma r$, ρ: Dichte = 7,66 g/cm^3) berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Menge der Anhaftung von PO_4

[0103] Die Phosphorkonzentration in jedem magnetischen Pulver, gebildet in den Beispielen 1 und 2 und Vergleichsbeispielen 1 bis 8, wurde durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektroskopie (ICP-AES) gemessen, und die Phosphorkonzentration wurde in das Molekulargewicht von PO_4 umgerechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Exotherme Onset-Temperatur DSC

[0104] Die exotherme Onset-Temperatur jedes der magnetischen Pulver, gebildet in den Beispielen 1 und 2 und Vergleichsbeispielen 1 bis 8, wurde durch Abwiegen von 20 mg des magnetischen Pulvers und Unterziehen des magnetischen Pulvers einer Differentialscanningkalorimeterie (DSC)-Analyse unter Verwendung eines Hochtemperatur-Differentialscanning-Kalorimeters (DSC6300, erhältlich von Hitachi High-Tech Science Corporation) unter Messbedingungen, die eine Luftatmosphäre (200 ml/min), eine Temperatur von Raumtemperatur bis 400°C (Erwärmungsgeschwindigkeit: 20°C/min) und eine Referenz von Aluminiumoxid (20 mg) einschlossen, unterzogen. Die DSC-Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt. Eine hohe exotherme Onset-Temperatur bedeutet, dass die Phosphatbeschichtung dichter gebildet ist, da eine Wärmebildung durch Oxidation nicht leicht auftritt.

STEM-EDX Mapping

[0105] Die in Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 2 gebildeten magnetischen Pulver wurden jeweils in einem Epoxyharz dispergiert und verfestigt, und dann mit einer Querschnitt-Poliervorrichtung ein Querschnitt ange-

fertigt, wobei eine Querschnittprobe zur Messung gebildet wurde. Ein STEM-Bild (Beschleunigungsspannung 200 kV) jeder der gebildeten Proben wurde unter Verwendung eines Rastertransmissionselektronenmikroskops (STEM; erhältlich von JEOL. Ltd.) und einer energiedispersiven Röntgenanalysevorrichtung (EDX; erhältlich von JEOL, Ltd.) gemessen. **Fig. 2** zeigt die Analyseergebnisse der STEM-EDX Mapping (Elemente: O, P, Fe, Sm, Mo). In **Fig. 2** kann bestätigt werden, dass Beispiel 1, in dem die Oxidationsbehandlung implementiert war, mehrere Schichten nach der Oxidationsbehandlung aufweist, im Gegensatz zu Vergleichsbeispiel 2, bei dem die Oxidationsbehandlung nicht implementiert war. Das heißt, in Beispiel 1 können fünf Bereiche in einer Richtung von der äußersten Oberfläche des anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis, das als die Basis dient, zur Außenseite der Phosphatbeschichtung bestätigt werden, genauer (1) eine Oxidschicht, in der Mo konzentriert ist, (2) eine Phosphatbeschichtung, in der Sm konzentriert ist, (3) eine Phosphatschicht, in der Mo und Fe konzentriert sind, (4) eine Oxidschicht, in der Fe konzentriert ist, und (5) eine Oxidschicht, in der Mo und Fe konzentriert sind. Andererseits ist in Vergleichsbeispiel 2, während eine Schicht, die (2) entspricht, an der äußersten Oberfläche des anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis, das als die Basis dient, bestätigt werden kann, ein großer Teil dieser Schicht eine Phosphatbeschichtung, die Fe, Sm und Mo enthält, und eine signifikante Änderung in den (1) und (3) bis (5) entsprechenden Schichten in Beispiel 1 kann nicht bestätigt werden.

Linienanalyse im STEM-EDX

[0106] Die **Fig. 3** und **Fig. 4** veranschaulichen Analysen der EDX-Linien, die dem Pfeil an der Grenzfläche zwischen der Phosphatbeschichtung und dem anisotropen magnetischen Pulver auf SmFeN-Basis von Beispiel 1 bzw. Vergleichsbeispiel 2 entsprechen. In Beispiel 1 von **Fig. 3** werden jeweils drei aufgeteilte Mo-Peaks (an Positionen von etwa 21 nm, 13 nm und 7 nm) und Peaks, bei denen Sm und Fe jeweils in hohen Konzentrationen enthalten sind, beobachtet und stimmen mit den Ergebnissen von **Fig. 2** überein. Andererseits weist in Vergleichsbeispiel 2 von **Fig. 4** Mo einen Peak an einer Position nahe 65 nm auf, die der äußersten Oberfläche des anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis entspricht und weist eine charakteristische Neigung der allmählichen Zunahme in Richtung der Außenseite der Phosphatbeschichtung auf, aber bei einem großen Teil wird angenommen, dass es ein Verbundphosphat ist, das Samariumphosphat als einen Hauptbestandteil enthält.

[0107] Aus Vorstehendem ist annehmbar, dass, wenn die Phosphatbeschichtung von Vergleichsbeispiel 2 einer Oxidationsbehandlung bei hoher Temperatur von 200°C oder höher unterzogen wurde, jedes Metallelement (Fe, Sm und Mo) wechselseitig mit Sauerstoff diffundierte, und die Phosphatbeschichtung thermodynamisch in mehrere stabile Schichten geändert wurde, und als ein Ergebnis die Beschichtung von Beispiel 1 gebildet wurde. Das magnetische Pulver, das die Beschichtung aufweist, die auf diese Weise einer Oxidationsbehandlung unterzogen wurde, zeigt als ein Verbundmagnet bessere Wasserbeständigkeit.

Behandlungsschritt mit Silica

[0108] Jedes der in Beispiel 1 und 2 und Vergleichsbeispielen 1 bis 8 gebildeten magnetischen Pulver wurde mit Ethylsilicat 40 und 12,5 Gew.-% Ammoniakwasser bei einem Gewichtsverhältnis von 97,8 : 1,8 : 0,4 (magnetisches Pulver: Ethylsilicat 40 : Ammoniakwasser) unter Verwendung eines Mischers gemischt. Das Gemisch wurde in einem Vakuumzustand auf 200°C erwärmt, und ein anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis, das einen dünnen Silicafilm gebildet auf der Teilchenoberfläche aufwies, wurde gebildet.

Silankupplungsbehandlung

[0109] Das anisotrope magnetische Pulver auf SmFeN-Basis, das wie vorstehend beschrieben gebildet wurde und auf dem ein dünner Silicafilm gebildet war, und 12,5 Gew.-% Ammoniakwasser wurden in einem Mischer gemischt, wonach eine Ethanollösung von 50 Gew.-% 3-Aminopropyltriethoxysilan unter Verwendung eines Mischers damit gemischt wurde. Das Gewichtsverhältnis des anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis, auf dem der dünne Silicafilm gebildet war, des 12,5 gew.-%igen Ammoniakwassers und der Ethanollösung von 3-Aminopropyltriethoxysilan betrug 99:0,2:0,8. Das Gemisch wurde 10 Stunden in einer Stickstoffatmosphäre bei 100°C getrocknet, und ein silangekuppeltes anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis wurde gebildet.

Knet- und Formschritt

[0110] Das magnetische SmFeN-Pulver mit Silankupplung, Polypropylen (Modifizierungsverhältnis mit Maleinsäureanhydrid: 1 Gew.-%, Gewichtsmittel des Molekulargewichts: 90000) und ein Antioxidationsmittel

wurden in einem Gewichtsverhältnis von 91,5:8:0,5 gemischt und mit einem Doppelschneckenextruder geknetet, und eine Verbundmagnetverbindung wurde gebildet. Die Knettemperatur betrug zu diesem Zeitpunkt 210°C.

Formschritt

[0111] Die Verbindung wurde in der Trommel der Spritzformvorrichtung auf 240°C erwärmt, und während ein Magnetfeld von 9 kOe angelegt wurde, wurde die geschmolzene Verbundmagnetverbindung in eine Form, bei der die Temperatur auf 90°C eingestellt war, spritzgeformt, und ein zylindrischer Verbundmagnetformkörper mit einem Durchmesser (Φ) von 10 mm und einer Höhe (t) von 7 mm wurde zur Verwendung bei der Beurteilung der Wasserbeständigkeit gebildet.

Beurteilung des Magneten

Magnet iHc

[0112] Der Formkörper des Verbundmagneten zur Beurteilung der Wasserbeständigkeit wurde in eine Luftkernspule gegeben und dann mit einem magnetisierenden Magnetfeld von 60 kOe magnetisiert, wonach die magnetischen Eigenschaften (dem Magneten inhärente Koerzitivkraft iHc nach Formen) unter Verwendung eines BH-Indikators gemessen wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Beständigkeit des Magneten gegen heißes Wasser

[0113] Der Verbundmagnetformkörper zur Beurteilung der Wasserbeständigkeit wurde mit einem magnetisierenden Magnetfeld von 60 kOe in einer Luftkernspule magnetisiert, und dann wurden Schmutz und Öl auf der Oberfläche des Magneten abgewischt. Anschließend wurden der Magnet und Wasser in ausreichender Menge zugeführt, um den gesamten Magneten in einem druckbeständigen Behälter einzutauchen, der Behälter wurde für einen festgelegten Zeitraum in einem Ofen auf 120°C gehalten, und nach 1000 Stunden wurde der irreversible Flussverlust auf der Basis einer Änderung des Gesamtflusses des Magneten vor und nach dem Test bestimmt. Es ist anzumerken, dass für den Gesamtfluss der Verbundmagnetformkörper in eine Prüfspule gegeben wurde, der Umfang der Änderung des magnetischen Flusses in der Prüfspule wurde durch Herausziehen des Verbundmagnetkörpers aus der Prüfspule gemessen, wobei eine Messvorrichtung der Flussstärke (erhältlich von Nihon Denji Sokki Co., Ltd.; Modell: NFX-1000) verwendet wurde, und der irreversible Flussverlust wurde mit der folgenden Gleichung bestimmt.

$$\text{Irreversibler Flussverlust}(\%) = \left(\text{Gesamtfluss}(\text{Wert bei 0 Std.}) - \text{Gesamtfluss}(\text{Wert nach festgelegtem Zeitraum})\right) / \text{Gesamtfluss}(\text{Wert bei 0 Std.}) \times 100$$

[0114] Der Zeitpunkt, bei dem der irreversible Flussverlust 5 % erreicht hatte, ist in Tabelle 1 gezeigt, und die Beziehung zwischen der Behandlungsdauer und dem irreversiblen Flussverlust ist in **Fig. 1** veranschaulicht.

[Tabelle 1]

	Bedingungen			Ergebnisse der Beurteilung des magnetischen Pulvers				Ergebnisse der Beurteilung des Magnets	
	Behandlungsmedium	pH-Einstellung während Phosphorsäurebehandlung	Allmähliche Oxidationstemperatur °C	Br kG	iHc kOe	Haftmenge PO_4 Gew.-%	DSC Exotherme Onset-Temperatur °C	iHc kOe	Zeit (Std.) bis zum Erreichen der Wasserresistenzdemagnetisierung von 5%
Beispiel 1	Wasser	2,5	230	12,6	18,1	1,4	288	16,9	>1000
Beispiel 2	Wasser	2,5	200	12,6	20,2	1,1	261	18,7	>1000
Vergleichsbeispiel 1	Wasser	2,5	170	12,7	20,2	1,1	222	18,9	810
Vergleichsbeispiel 2	Wasser	2,5	Keine	13,0	19,8	1,1	210	16,1	255

	Bedingungen			Ergebnisse der Beurteilung des magnetischen Pulvers				Ergebnisse der Beurteilung des Magnets	
	Behandlungsmedium	pH-Einstellung während Phosphorsäurebehandlung	Allmähliche Oxidationstemperatur °C	Br kG	iHc kOe	Haftmenge PO_4 Gew.-%	DSC Exotherme Onset-Temperatur °C	iHc kOe	Zeit (Std.) bis zum Erreichen der Wasserresistenzdemagnetisierung von 5%
Vergleichsbeispiel 3	Wasser	Keine pH-Wert Einstellung (2, 5→6)	230	12,5	13,1	0,5	259	12,4	20
Vergleichsbeispiel 4	Wasser	Keine pH-Wert Einstellung (2, 5→6)	200	12,6	15,8	0,5	247	14,5	280
Vergleichsbeispiel 5	Wasser	Keine pH-Wert Einstellung (2, 5→6)	170	12,9	15,8	0,5	215	14,8	265
Vergleichsbeispiel 6	Wasser	Keine pH-Wert Einstellung (2, 5→6)	Keine	13,1	15,2	0,5	165	14,2	180
Vergleichsbeispiel 7	IPA	Keine pH-Wert Einstellung	150	11,5	12,4	1,7	165	11,4	1
Vergleichsbeispiel 8	IPA	Keine pH-Wert Einstellung	200	10,4	12,5	1,7	245	11,1	1

[0115] Aus Tabelle 1 wurde bestätigt, dass die in den Beispielen 1 und 2 gebildeten magnetischen Pulver höhere exotherme DSC-Onset-Temperaturen als jene der Vergleichsbeispiele 1 bis 8 aufwiesen und gute Dichte, Dicke und Oxidationsbeständigkeit der Phosphatbeschichtung zeigten. Ferner wurde aus Tabelle 1 und **Fig. 1** bestätigt, dass die Verbundmagnete der Beispiele 1 und 2 einen irreversiblen Flussverlust von 5 % oder weniger auch nach Eintauchen in heißes Wasser für 1000 Stunden aufwiesen und gute Beständigkeit gegen heißes Wasser zeigten.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- JP 2020050904 A [0005]
- JP 2020056101 A [0005]
- JP 2017210662 A [0005]
- JP 2014160794 A [0005]

Patentansprüche

1. Ein Verfahren zur Herstellung eines phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis, wobei das Verfahren umfasst:
eine Phosphatbehandlung durch Zugabe einer anorganischen Säure zu einer Aufschlämmung, die ein anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis, Wasser und eine Phosphatverbindung enthält, um den pH-Wert der Aufschlämmung auf einen Bereich von 1 bis 4,5 einzustellen, um ein anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis zu bilden, das eine Oberfläche aufweist, auf der eine Phosphatbeschichtung gebildet ist; und
Oxidieren durch Wärmebehandlung des phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei einer Temperatur in einem Bereich von 200°C bis 330°C.

2. Das Verfahren zur Herstellung eines phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis nach Anspruch 1, wobei beim Oxidieren die Wärmebehandlung bei einer Temperatur in einem Bereich von 200°C bis 250°C durchgeführt wird.

3. Das Verfahren zur Herstellung eines phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis nach Anspruch 1 oder 2, wobei ein Gehalt eines Phosphats in dem phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulver auf SmFeN-Basis größer als 0,5 Massen-% ist.

4.
Das Verfahren zur Herstellung eines phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei
eine Phosphatbeschichtung, die in der Oberfläche des phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis vorhanden ist, einen ersten Bereich umfasst,
eine Sm-Atomkonzentration in dem ersten Bereich höher ist als eine Sm-Atomkonzentration in dem phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulver auf SmFeN-Basis, und
die Sm-Atomkonzentration in dem ersten Bereich in einem Bereich von 0,5 mal bis 4 mal einer Fe-Atomkonzentration in dem ersten Bereich liegt.

5. Das Verfahren zur Herstellung eines phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis nach Anspruch 4, wobei
die Phosphatbeschichtung ferner einen zweiten Bereich auf dem ersten Bereich umfasst und
eine Sm-Atomkonzentration in dem zweiten Bereich nicht größer ist als das 1/3-fache einer Fe-Atomkonzentration in dem zweiten Bereich.

6. Das Verfahren zur Herstellung eines phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei bei der Phosphatbehandlung der pH-Wert über einen Zeitraum von 10 Minuten oder länger eingestellt wird.

7. Das Verfahren zur Herstellung eines phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei bei der Phosphatbehandlung der pH-Wert auf einen Bereich von 1,6 bis 3,9 eingestellt wird.

8. Ein Verfahren zur Herstellung einer Verbundmagnetverbindung, wobei das Verfahren das Kneten von Polypropylen mit dem phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulver auf SmFeN-Basis, gebildet durch das Herstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, umfasst.

9. Ein Verbundmagnet, umfassend
Polypropylen; und
ein phosphatbeschichtetes anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis mit einem Phosphatgehalt von mehr als 0,5 Massen-%,
wobei eine Beibehaltungsrate eines Gesamtflusses nach einem Test des Eintauchens des Verbundmagneten in 120°C heißes Wasser und des Aufrechterhaltens dieses Zustandes für 1000 Stunden 95% oder mehr des Gesamtflusses vor dem Test beträgt.

10. Der Verbundmagnet nach Anspruch 9, wobei die exotherme Onset-Temperatur des phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis gemäß Differentialscanningkalorimetrie (DSC) 170°C oder höher ist.

11. Ein phosphatbeschichtetes anisotropes magnetisches Pulver auf SmFeN-Basis, wobei ein Gehalt an Phosphat größer als 0,5 Massen-% ist,
eine Phosphatbeschichtung, welche in einer Oberfläche eines phosphatbeschichteten anisotropen magnetischen Pulvers auf SmFeN-Basis vorhanden ist, einen ersten Bereich und einen zweiten Bereich umfasst, und eine Sm-Atomkonzentration in dem ersten Bereich höher ist als eine Sm-Atomkonzentration in dem anisotropen magnetischen Pulver auf SmFeN-Basis,
die Sm-Atomkonzentration des ersten Bereichs in einem Bereich vom 0,5-fachen bis zum 4-fachen einer Fe-Atomkonzentration in dem ersten Bereich liegt, und
der zweite Bereich auf dem ersten Bereich vorhanden ist und eine Sm-Atomkonzentration des zweiten Bereichs nicht mehr als das 1/3-fache einer Fe-Atomkonzentration in dem zweiten Bereich beträgt.

12. Das phosphatbeschichtete anisotrope magnetische Pulver auf SmFeN-Basis nach Anspruch 11, wobei eine exotherme Onset-Temperatur gemäß DSC 170°C oder höher ist.

13. Das phosphatbeschichtete anisotrope magnetische Pulver auf SmFeN-Basis nach Anspruch 11 oder 12, wobei das phosphatbeschichtete anisotrope magnetische Pulver auf SmFeN-Basis durch das in einem der Ansprüche 1 bis 7 beschriebene Herstellungsverfahren gebildet wird.

14. Ein Verbundmagnet, umfassend das in einem der Ansprüche 11 bis 13 beschriebene phosphatbeschichtete anisotrope magnetische Pulver auf SmFeN-Basis.

Es folgen 4 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

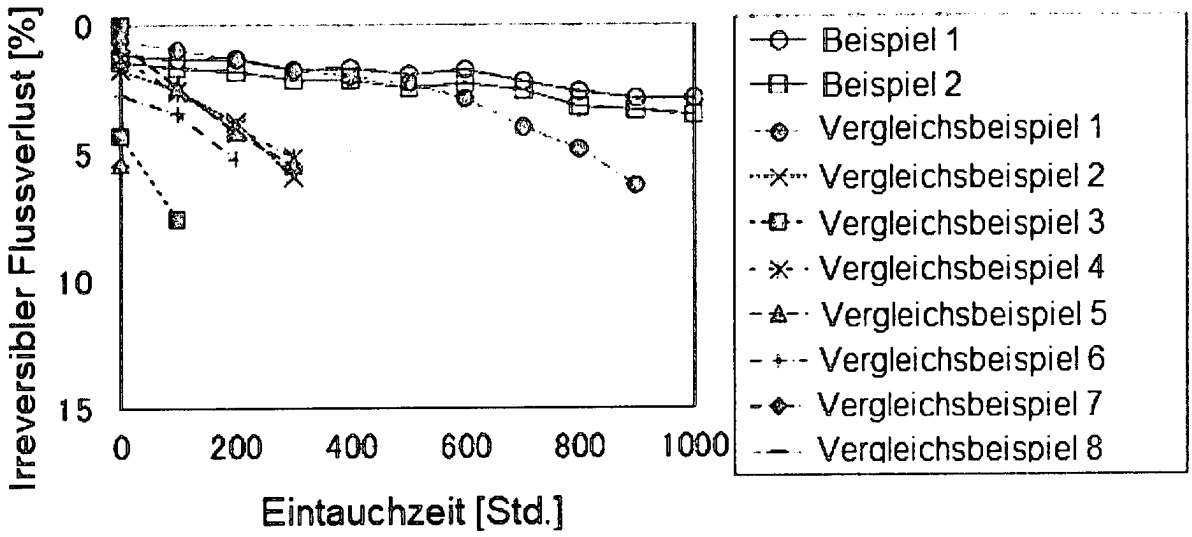


FIG. 2

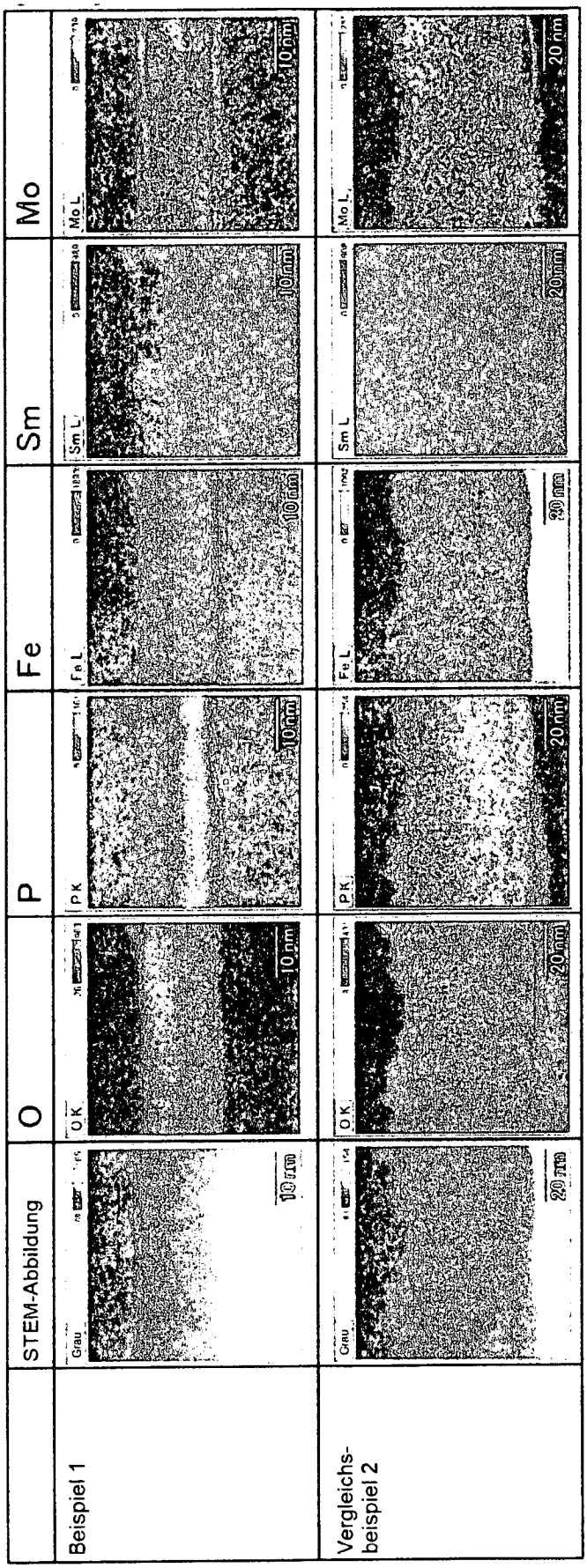

STEM-Abbildung
O
P
Fe
Sm
Mo
Beispiel 1
Vergleichs-beispiel 2
10 nm
20 nm

FIG. 3

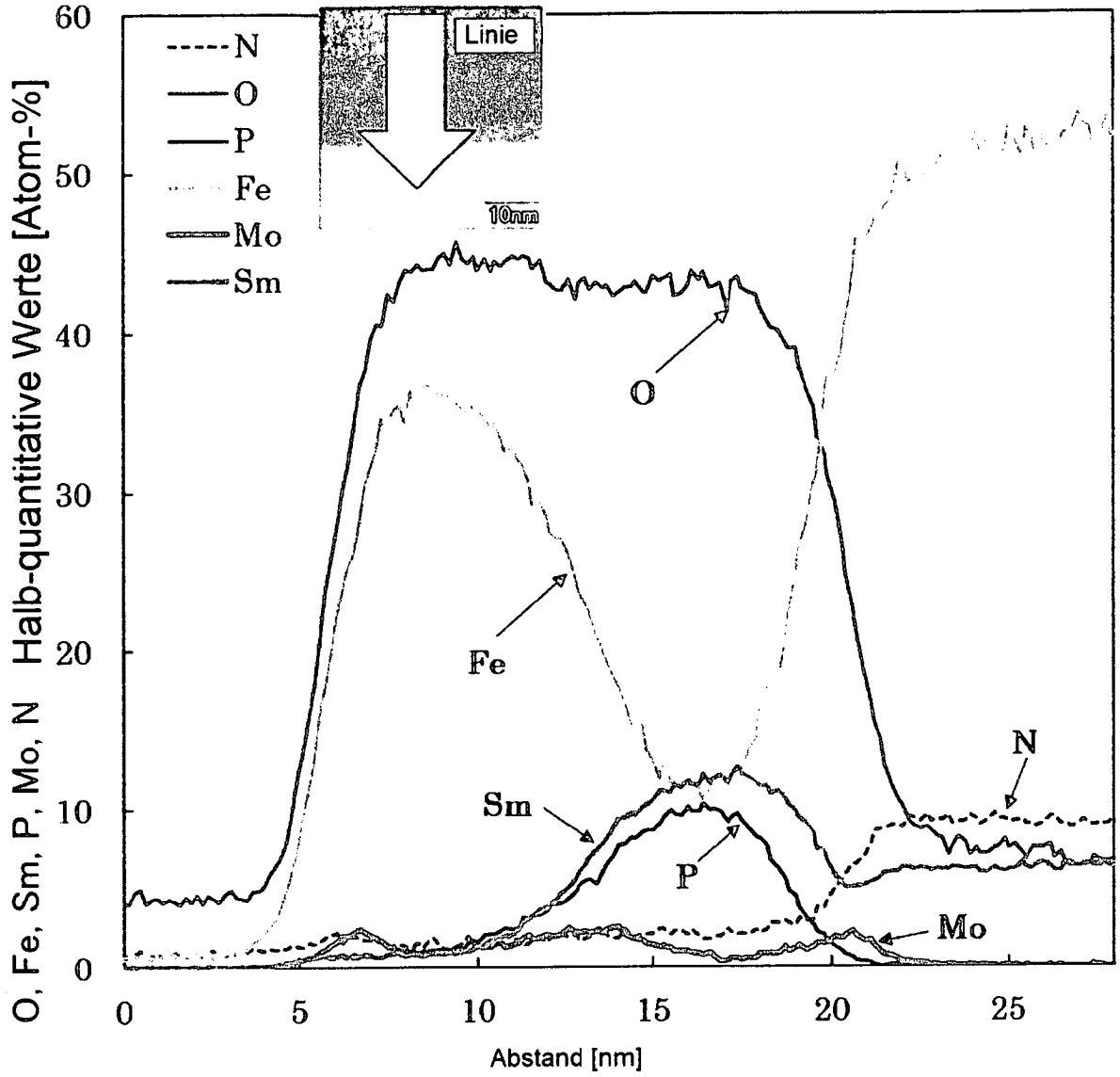

Linie
10nm
N
O
P
Fe
Mo
Sm
O
Fe
Sm
P
N
Mo
O, Fe, Sm, P, Mo, N Halb-quantitative Werte [Atom-%]
Abstand [nm]
0
10
20
30
40
50
60
0
5
10
15
20
25

FIG. 4

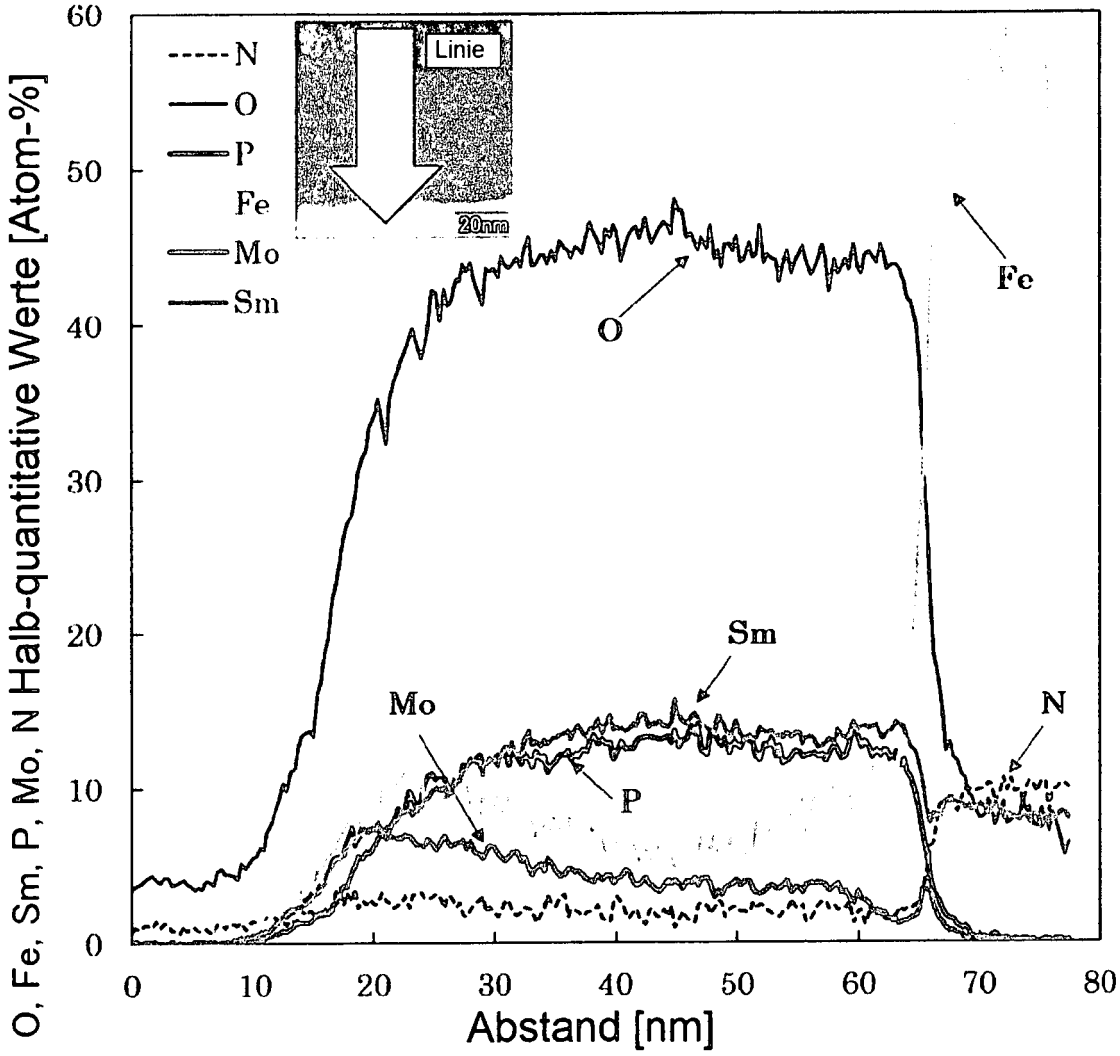
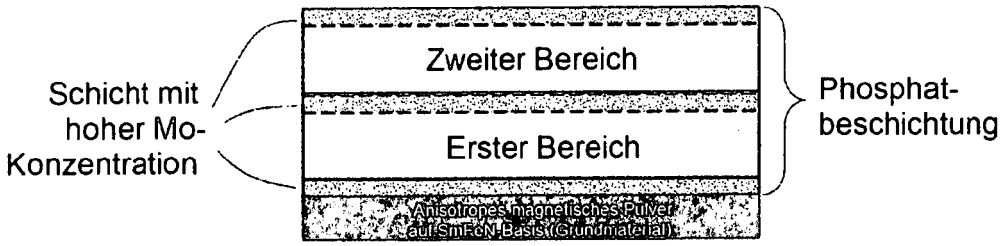


FIG. 5



 Das Dokument wurde durch die Firma Luminess hergestellt.