(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116685424 A
(43)申请公布日 2023.09.01

(21)申请号 202180077696.6
(22)申请日 2021.09.30
(30)优先权数据
2020-192545 2020.11.19 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.05.18
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/036189 2021.09.30
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/107462 JA 2022.05.27
(71)申请人 日亚化学工业株式会社
地址 日本德岛县
(72)发明人 阿部将裕 山中智词 多田秀一 岩井健太
(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
专利代理师 王利波
(51)Int.Cl.
*B22F 1/16*(2022.01)
*B22F 1/142*(2022.01)
*B22F 1/145*(2022.01)

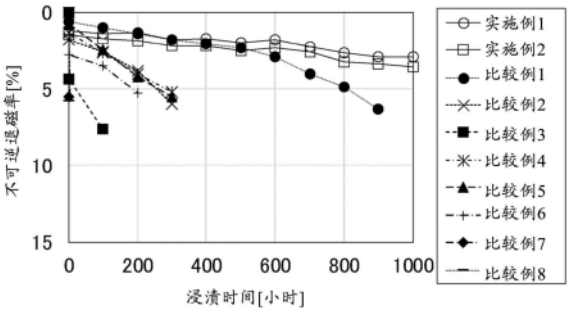
权利要求书2页 说明书18页 附图4页

(54)发明名称

# 磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末的制造方法及粘结磁体

(57)摘要

本发明提供具有优异的耐热水性的各向异性磁性粉末的制造方法及粘结磁体。本发明涉及一种磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末的制造方法，该方法包括：磷酸处理工序，对包含SmFeN系各向异性磁性粉末、水及磷酸化合物的浆料添加无机酸，将浆料的pH调整为1以上且4.5以下，由此得到表面包覆有磷酸盐的SmFeN系各向异性磁性粉末；以及氧化工序，在含氧气体氛围中以200℃以上且330℃以下对磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末进行热处理。




CN 116685424 A

1.一种磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末的制造方法,该方法包括:

磷酸处理工序,对包含SmFeN系各向异性磁性粉末、水及磷酸化合物的浆料添加无机酸,将浆料的pH调整为1以上且4.5以下,由此得到表面包覆有磷酸盐的SmFeN系各向异性磁性粉末;以及

氧化工序,在含氧气体氛围中以200℃以上且330℃以下对磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末进行热处理。

2.根据权利要求1所述的磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末的制造方法,其中,

在所述氧化工序中,以200℃以上且250℃以下进行热处理。

3.根据权利要求1或2所述的磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末的制造方法,其中,

磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末中的磷酸盐的含量大于0.5质量%。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末的制造方法,其中,

存在于SmFeN系各向异性磁性粉末的表面的磷酸盐包覆部具有第一区域,

第一区域的Sm原子浓度高于所述SmFeN系各向异性磁性粉末中的Sm原子浓度,并且

所述第一区域的Sm原子浓度为该第一区域的Fe原子浓度的0.5倍以上且4倍以下。

5.根据权利要求4所述的磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末的制造方法,其中,

所述磷酸盐包覆部在所述第一区域上进一步具有第二区域,

所述第二区域的Sm原子浓度为该第二区域的Fe原子浓度的1/3倍以下。

6.根据权利要求1～5中任一项所述的磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末的制造方法,其包括在磷酸处理工序中进行所述调整10分钟以上。

7.根据权利要求1～6中任一项所述的磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末的制造方法,其中,

在磷酸处理工序中,将pH调整为1.6以上且3.9以下。

8.一种粘结磁体用复合物的制造方法,该方法包括:

将通过权利要求1～7中任一项所述的制造方法得到的磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末、和聚丙烯进行混炼的工序。

9.一种粘结磁体,其包含:

磷酸盐的含量大于0.5质量%的磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末、以及

聚丙烯,

所述粘结磁体在120℃的热水浸渍条件下保持1000小时后的总通量的保持率为试验前的95%以上。

10.根据权利要求9所述的粘结磁体,其中,

磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末在DSC中的放热开始温度为170℃以上。

11.一种磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末,其中,

磷酸盐的含量大于0.5质量%,

存在于SmFeN系各向异性磁性粉末的表面的磷酸盐包覆部具有第一区域及第二区域,所述第一区域的Sm原子浓度高于所述SmFeN系各向异性磁性粉末中的Sm原子浓度,

所述第一区域的Sm原子浓度为该第一区域的Fe原子浓度的0.5倍以上且4倍以下,并且

所述第二区域存在于所述第一区域上,所述第二区域的Sm原子浓度为该第二区域的Fe

原子浓度的1/3倍以下。

12.根据权利要求11所述的磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末,其在DSC中的放热开始温度为170℃以上。

13.根据权利要求11或12所述的磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末,其通过权利要求1～7中任一项所述的制造方法而得到。

14.一种粘结磁体,其包含权利要求11～13中任一项所述的磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末。

# 磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末的制造方法及粘结磁体

## 技术领域

[0001] 本发明涉及磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末的制造方法及粘结磁体。

## 背景技术

[0002] 作为在水泵等含水环境中使用的发动机所使用的复合构件，已知有使用了SmFeN系各向异性磁性粉末的粘结磁体。特别是在车载用途中，要求不仅耐水性、耐腐蚀性(耐氧化性)优异、而且耐热水性也优异的粘结磁体。例如专利文献1中公开了可以通过在利用经等离子体处理的气体对SmFeN系各向异性磁性粉末进行了表面处理后、形成包覆层，从而改善耐热水性。

[0003] 另一方面，已知通过在SmFeN系各向异性磁性粉末的表面形成磷酸盐包覆，从而提高矫顽力。例如，专利文献2中公开了通过对包含SmFeN系各向异性磁性粉末且以水作为溶剂的浆料添加经pH调整的包含正磷酸的磷酸处理液，从而在SmFeN系各向异性磁性粉末的表面形成磷酸盐包覆的方法。

[0004] 专利文献3中公开了通过对包含粒径大的SmFeN系各向异性磁性粉末且以有机溶剂作为溶剂的浆料添加经pH调整的磷酸处理液后，将SmFeN系各向异性磁性粉末粉碎，从而进行小粒子化，并且在SmFeN系各向异性磁性粉末的表面形成磷酸盐包覆的方法。

[0005] 专利文献4中公开了通过对形成有磷酸盐包覆的SmFeN系各向异性磁性粉末进行缓慢氧化处理，从而提高磁性粉末的矫顽力。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2020-050904号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2020-056101号公报

[0010] 专利文献3:日本特开2017-210662号公报

[0011] 专利文献4:日本特开2014-160794号公报

## 发明内容

[0012] 发明所要解决的问题

[0013] 本发明的目的在于提供具有优异的耐热水性的各向异性磁性粉末的制造方法及粘结磁体。

[0014] 解决问题的方法

[0015] 本发明的一个方式的磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末的制造方法包括:磷酸处理工序，对包含SmFeN系各向异性磁性粉末、水及磷酸化合物的浆料添加无机酸，将浆料的pH调整为1以上且4.5以下，由此得到表面包覆有磷酸盐的SmFeN系各向异性磁性粉末;以及氧化工序，在含氧气体氛围中以200℃以上且330℃以下对磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末进行热处理。

[0016] 另外,本发明的一个方式的粘结磁体包含:磷酸盐的含量大于0.5质量%的磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末、和聚丙烯,上述粘结磁体在120℃的热水浸渍条件下保持1000小时后的总通量(total flux)的保持率为试验前的95%以上。

[0017] 另外,本发明的一个方式的磁性粉末是磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末,其中,磷酸盐的含量大于0.5质量%,存在于SmFeN系各向异性磁性粉末的表面的磷酸盐包覆部具有第一区域及第二区域,上述第一区域的Sm原子浓度高于上述SmFeN系各向异性磁性粉末中的Sm原子浓度,上述第一区域的Sm原子浓度为该第一区域的Fe原子浓度的0.5倍以上且4倍以下,并且上述第二区域存在于上述第一区域上,上述第二区域的Sm原子浓度为该第二区域的Fe原子浓度的1/3倍以下。

[0018] 发明的效果

[0019] 根据上述方式,可以提供具有优异的耐热水性的各向异性磁性粉末的制造方法及粘结磁体。

## 附图说明

[0020] 图1示出了粘结磁体在热水浸渍条件下的浸渍时间与不可逆退磁率(irreversible flux loss)的关系。

[0021] 图2示出了实施例1及比较例2的磁性粉末的STEM-EDX映射分析结果。

[0022] 图3示出了实施例1的磁性粉末的EDX线分析的结果。

[0023] 图4示出了比较例2的磁性粉末的EDX线分析的结果。

[0024] 图5示出了磷酸盐包覆部的一个方式的示意图。

## 具体实施方式

[0025] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明。但是,以下所示的实施方式是用于将本发明的技术思想具体化的一例,本发明并不限定于此。需要说明的是,本说明书中“工序”这一用语不仅是独立的工序,在不能与其它工序明确区分的情况下,只要可实现该工序的预期目的,就包含于本用语中。另外,使用“～”示出的数值范围表示包含“～”的前后所记载的数值分别作为最小值和最大值的范围。

[0026] ＜磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末的制造方法＞

[0027] 本实施方式的磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末的制造方法包括:磷酸处理工序,对包含SmFeN系各向异性磁性粉末、水及磷酸化合物的浆料添加无机酸,将浆料的pH调整为1以上且4.5以下,由此得到表面包覆有磷酸盐的SmFeN系各向异性磁性粉末;以及

[0028] 氧化工序,在含氧气体氛围中以200℃以上且330℃以下对磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末进行热处理。

[0029] 在磷酸处理工序中,对包含SmFeN系各向异性磁性粉末、水及磷酸化合物的浆料添加无机酸,将浆料的pH调整为1以上且4.5以下,由此得到在表面包覆有磷酸盐的SmFeN系各向异性磁性粉末。磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末如下所述地形成:通过使SmFeN系各向异性磁性粉末中包含的金属成分(例如铁、钐)与磷酸化合物中包含的磷酸成分进行反应,磷酸盐(例如磷酸铁、磷酸钐)在SmFeN系各向异性磁性粉末的表面析出,从而形成。根据本实施方式,通过添加无机酸,将浆料的pH调整为1以上且4.5以下,从而与不添加无机酸的

情况相比，能够增多磷酸盐的析出量，可以得到包覆部的厚度厚的磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末。另外，根据本实施方式，通过将溶剂设为水，从而与将溶剂设为有机溶剂的情况相比，粒径小的磷酸盐析出，因此，可以得到包覆部致密的磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末。

[0030] 接下来，在氧化工序中，在含氧气体氛围中以200℃以上且330℃以下的高温对所得到的磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末进行热处理。由此，被磷酸盐包覆的母材的SmFeN系各向异性磁性粉末的表面被氧化而形成厚的氧化铁层，因此，可以认为磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末的耐热水性提高。

[0031] [磷酸处理工序]

[0032] 制作包含SmFeN系各向异性磁性粉末、水及磷酸化合物的浆料的方法没有特别限定，例如，通过以水作为溶剂将SmFeN系各向异性磁性粉末与包含磷酸化合物的磷酸水溶液混合而得到。浆料中的SmFeN系各向异性磁性粉末的含量例如为1质量％以上且50质量％以下，从生产性的方面考虑，优选为5质量％以上且20质量％以下。浆料中的磷酸成分($PO_4$)的含量以$PO_4$换算量计例如为0.01质量％以上且10质量％以下，从磷酸成分的反应性、生产性的方面考虑，优选为0.05质量％以上且5质量％以下。

[0033] 磷酸水溶液可通过将磷酸化合物与水混合而得到。作为磷酸化合物，例如可举出正磷酸、磷酸二氢钠、磷酸一氢钠、磷酸二氢铵、磷酸一氢铵、磷酸锌、磷酸钙等磷酸盐类、次磷酸类、次磷酸盐类、焦磷酸类、多磷酸类等无机磷酸等、有机磷酸。这些磷酸化合物可以仅使用1种，也可以组合使用2种以上。另外，出于提高基于包覆的耐水性、耐腐蚀性、磁性粉末的磁特性的目的，可以进一步添加钼酸盐、钨酸盐、钒酸盐、铬酸盐等含氧酸盐等、硝酸钠、亚硝酸钠等氧化剂等、EDTA等螯合剂等。

[0034] 磷酸水溶液中的磷酸的浓度($PO_4$换算量)例如为5质量％以上且50质量％以下，从磷酸化合物的溶解度、保存稳定性、化学转化处理的容易性的方面考虑，优选为10质量％以上且30质量％以下。磷酸水溶液的pH例如为1以上且4.5以下，从容易控制磷酸盐的析出速度的方面考虑，优选为1.5以上且4以下。pH可以通过稀盐酸、稀硫酸等来调整。

[0035] 在磷酸处理工序中，通过添加无机酸而将浆料的pH调整为1以上且4.5以下，优选调整为1.6以上且3.9以下，更优选调整为2以上且3以下。小于pH1时，以局部大量析出的磷酸盐作为起点，磷酸盐包覆的SmFeN系各向异性磁性粉末彼此之间发生凝聚，存在矫顽力降低的倾向。如果超过pH4.5，则由于磷酸盐的析出量减少而使包覆变得不充分，存在矫顽力降低的倾向。作为添加的无机酸，可举出盐酸、硝酸、硫酸、硼酸、氢氟酸。在磷酸处理工序中，可随时添加无机酸，以便达到上述pH的范围。从废液处理的观点考虑，使用无机酸，但也可以根据目的而组合使用有机酸。作为有机酸，可举出乙酸、甲酸、酒石酸等。可以将无机酸和有机酸以混合液的形式使用。

[0036] 磷酸处理工序可以以使所得到的磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末中的磷酸盐含量的下限大于0.5质量％的方式进行。在磷酸处理工序中得到的磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末的磷酸盐含量的下限优选为0.55质量％以上，特别优选为0.75质量％以上，磷酸盐含量的上限为4.5质量％以下，优选为2.5质量％以下，特别优选为2质量％以下。在磷酸盐含量为0.5质量％以下的情况下，存在基于磷酸盐的包覆的效果变小的倾向，如果超过4.5质量％，则存在磷酸盐包覆的SmFeN系各向异性磁性粉末彼此之间发生凝聚而矫顽

力降低的倾向。需要说明的是，磁性粉末的磷酸盐含量以使用ICP发光分光分析法(ICP-AES)测定的$PO_4$分子换算量来表示。

[0037] 可以进行将包含SmFeN系各向异性磁性粉末、水及磷酸化合物的浆料调整为pH1以上且4.5以下的范围的操作10分钟以上，从减少包覆部的厚度薄的部分的方面考虑，优选进行30分钟以上。由于pH保持的初期的pH上升快，因此，用于控制pH的无机酸的投入间隔短，但随着包覆进行，pH变动逐渐变得缓慢，无机酸的投入间隔变长，由此能够判断反应终点。

[0038] [磷酸处理后的氧化工序]

[0039] 在磷酸处理后的氧化工序中，通过在含氧气体氛围中以200℃以上且330℃以下对磷酸处理工序中得到的包覆有磷酸盐的SmFeN系各向异性磁性粉末进行热处理，从而实施氧化处理。通过在含氧气体氛围中以200℃以上且330℃以下的高温对包覆有磷酸盐的SmFeN系各向异性磁性粉末进行热处理，被磷酸盐包覆的母材的SmFeN系各向异性磁性粉末的表面被氧化而形成厚的氧化铁层，磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末的耐热水性提高。

[0040] 磷酸处理后的氧化工序通过在含氧气体氛围中对磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末进行热处理而进行。反应气体氛围优选在氮、氩等非活性气体中包含氧。氧浓度优选为3％以上且21％以下，更优选为3.5％以上且10％以下。在氧化反应中，优选相对于磁性粉末1kg以2L/分以上且10L/分以下的流速对气体进行交换。

[0041] 磷酸处理后的氧化工序中的热处理温度为200℃以上且330℃以下，优选为200℃以上且250℃以下，更优选为210℃以上且230℃以下。低于200℃时，氧化铁层的生成不足，存在耐热水性变小的倾向。如果超过330℃，则过量形成氧化铁层，存在矫顽力降低的倾向。反应时间优选为3小时以上且10小时以下。

[0042] 磷酸处理后的氧化工序优选以如下方式进行：存在于SmFeN系各向异性磁性粉末的表面的磷酸盐包覆部具有第一区域，第一区域的Sm原子浓度高于SmFeN系各向异性磁性粉末中的Sm原子浓度，并且第一区域的Sm原子浓度达到第一区域的Fe原子浓度的0.5倍以上且4倍以下。可以将第一区域的Sm原子浓度设为SmFeN系各向异性磁性粉末中的Sm原子浓度的1.02倍以上，优选为1.05倍以上，更优选为1.1倍以上，进一步优选为1.2倍以上。可以将第一区域的Sm原子浓度设为SmFeN系各向异性磁性粉末中的Sm原子浓度的3倍以下。第一区域的Sm原子浓度优选为第一区域的Fe原子浓度的0.6倍以上且3.5倍以下，更优选为0.7倍以上且3倍以下。需要说明的是，SmFeN系各向异性磁性粉末及第一区域的原子浓度(atm％)通过对STEM-EDX线分析中的各区域中的原子浓度(atm％)进行平均而求出。

[0043] ＜磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末＞

[0044] 本实施方式的磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末的特征在于，磷酸盐的含量大于0.5质量％。需要说明的是，磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末通过上述的方法而得到。

[0045] 磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末在DSC中的放热开始温度优选为170℃以上，更优选为200℃以上，特别优选为260℃以上。DSC中的放热开始温度是磷酸盐包覆的致密程度、厚度及耐氧化性等的综合评价，为170℃以上时，可得到高的矫顽力。需要说明的是，DSC中的放热开始温度可以在实施例中记载的条件下进行测定。

[0046] 对于磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末而言，在XRD衍射图案中，αFe的(110)

面的衍射峰强度(I)与SmFeN系磁性粉末的(300)面的峰强度(II)之比(I)/(II)优选为$2.0\times10^{-2}$以下,更优选为$1.0\times10^{-2}$以下。αFe的(110)面的衍射峰强度(I)表示作为杂质的αFe的存在量,上述的比值(I)/(II)为$2.0\times10^{-2}$以下时,可得到高的矫顽力。需要说明的是,对于XRD衍射图案中的衍射峰强度,通过粉末X射线晶体衍射装置(Rigaku公司制、X射线波长:CuKa1)进行测定,用测得的αFe的(110)面的衍射峰强度除以$Sm_2Fe_{17}N_3$的(300)面的峰强度后乘以10000倍,将求出得到的值作为αFe峰高比。αFe峰高比低意味着作为杂质的αFe的含量低。

[0047] 磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末的碳含量优选为1000ppm以下,更优选为800ppm以下。碳含量表示磷酸盐中的有机杂质量,如果碳含量超过1000ppm,则在制作粘结磁体的过程中,由于磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末暴露于高温而有机杂质发生分解,在包覆部产生缺陷,因此,存在矫顽力降低的倾向。这里,碳含量可以通过TOC法进行测定。

[0048] 从磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末的矫顽力的方面考虑,磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末的磷酸盐包覆部的厚度优选为10nm以上且200nm以下。需要说明的是,可以通过在磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末的截面通过基于EDX的线分析进行组成分析,从而对磷酸盐包覆部的厚度进行测定。

[0049] 优选存在于SmFeN系各向异性磁性粉末的表面的磷酸盐包覆部具有第一区域,第一区域的Sm原子浓度高于SmFeN系各向异性磁性粉末中的Sm原子浓度,并且第一区域的Sm原子浓度为第一区域的Fe原子浓度的0.5倍以上且4倍以下。

[0050] 第一区域的Sm原子浓度可以设为SmFeN系各向异性磁性粉末中的Sm原子浓度的1.02倍以上,优选为1.05倍以上,更优选为1.1倍以上,进一步优选为1.2倍以上。可以将第一区域的Sm原子浓度设为SmFeN系各向异性磁性粉末中的Sm原子浓度的3倍以下。第一区域的Sm原子浓度优选为第一区域的Fe原子浓度的0.6倍以上且3.5倍以下,更优选为0.7倍以上且3倍以下。通过使第一区域的Sm原子浓度与Fe原子浓度的关系为上述的范围,SmFeN系各向异性磁性粉末的表面附近的Fe原子浓度降低,在水中的溶解度低的磷酸钐的含量增加,由此,存在耐水性进一步提高的倾向。

[0051] 这里,第一区域是在磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末的STEM-EDX线分析中显示出P(磷)的最大峰值的层的区域。可以将第一区域的厚度设为1nm以上且200nm以下,优选为3nm以上且100nm以下。需要说明的是,第一区域及后述的第二区域、Mo高浓度层的各元素的原子浓度(atm%)可以通过对STEM-EDX线分析中的各区域中的原子浓度(atm%)进行平均而求出。

[0052] 优选磷酸盐包覆部在第一区域上进一步具有第二区域,第二区域的Sm原子浓度为第二区域的Fe原子浓度的1/3倍以下。第二区域的Sm原子浓度更优选为第二区域的Fe原子浓度的1/5倍以下,进一步优选为1/10倍以下。可以将第二区域的Sm原子浓度设为第二区域的Fe原子浓度的0倍以上。这里,第二区域是包含在磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末的STEM-EDX线专业分析(pro-analysis)中在磷酸盐包覆中显示出Fe(铁)的最大峰值的层的区域。可以将第二区域的厚度设为1nm以上且200nm以下,优选为5nm以上且100nm以下。如上所述,在第一区域上具有第二区域的情况下,通过除磷酸包覆部以外还包含含有铁的区域,即使在存在磷酸包覆部的膜厚比较薄的部位的情况下,也可通过含有铁的区域进行加

强,存在耐水性进一步提高的倾向。

[0053] 第二区域的Fe原子浓度优选为第一区域的Fe原子浓度的2倍以上,更优选为3倍以上。第二区域的Fe原子浓度优选为第一区域的Fe原子浓度的10倍以下。另外,第二区域的Fe原子浓度优选为作为母材的SmFeN系各向异性磁性粉末中的Fe原子浓度的0.25倍以上且1以下,更优选为0.5倍以上且0.8倍以下。需要说明的是,优选第二区域中的P(磷)原子浓度低于第一区域中的P原子浓度。第二区域中的P原子浓度优选为第一区域中的P原子浓度的1/5倍以下,更优选为1/10倍以下。通过设为如上所述的第二区域的P原子浓度,存在耐水性进一步提高的倾向。

[0054] 在磷酸处理工序中,在反应浆料中配合有钼酸盐的情况下,磷酸盐包覆部可以在上述第一区域及第二区域中具有Mo高浓度层。Mo高浓度层优选在磷酸盐包覆部中存在3层,即,优选在磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末的STEM-EDX线分析中存在3个Mo(钼)的峰。另外,Mo高浓度层也可以在STEM-EDX的映射分析中得到确认。将Mo高浓度层存在于作为母材的磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末的最表面、第一区域中及第二区域的最表面的情况的磷酸盐包覆部的示意图示于图5。Mo高浓度层是包含在磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末的STEM-EDX线分析中显示出Mo(钼)的峰值的层的区域。Mo高浓度层的厚度优选为1nm以上且40nm以下。如上所述,在具有3层Mo高浓度层的情况下,通过成为更多层的层结构的磷酸盐包覆部,存在耐水性提高的倾向。

[0055] Mo高浓度层的Mo原子浓度优选为除Mo高浓度层以外的第一区域的Mo原子浓度的1.1倍以上且40倍以下,更优选为2倍以上且20倍以下。另外,Mo高浓度层的Mo原子浓度优选为除Mo高浓度层以外的第二区域的Mo原子浓度的1.1倍以上且20倍以下,更优选为2倍以上且10倍以下。Sm原子浓度、Fe原子浓度、Mo原子浓度可以通过利用基于EDX的线分析对磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末进行组成分析来测定。

[0056] [二氧化硅处理工序]

[0057] 根据需要,可以对磷酸处理后的SmFeN系各向异性磁性粉末进行二氧化硅处理。通过在磁性粉末形成二氧化硅薄膜,能够提高耐氧化性。二氧化硅薄膜例如可以通过将硅酸烷基酯、磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末及碱溶液进行混合而形成。

[0058] [硅烷偶联处理工序]

[0059] 可以进一步利用硅烷偶联剂对二氧化硅处理后的磁性粉末进行处理。通过对形成了二氧化硅薄膜的磁性粉末进行硅烷偶联处理,可以在二氧化硅薄膜上形成偶联剂膜,磁性粉末的磁特性提高,并且能够改善与树脂的润湿性、磁体的强度。硅烷偶联剂只要与树脂的种类相应地进行选择即可,没有特别限定,例如可举出:3-氨基丙基三乙氧基硅烷、γ-(2-氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷、γ-(2-氨基乙基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-β-(N-乙烯基苄基氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷/盐酸盐、γ-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-巯基丙基三甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、γ-氯丙基三甲氧基硅烷、六亚甲基二硅氮烷、γ-苯胺基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、十八烷基[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]氯化铵、γ-氯丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、三甲基氯硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三(β甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、β-(3,4环氧环己基)

乙基三甲氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、N-β(氨基乙基)γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-β(氨基乙基)γ-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、脲基丙基三乙氧基硅烷、γ-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷、聚乙氧基二甲基硅氧烷、聚乙氧基甲基硅氧烷、双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、γ-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷、1,3,5-N-三(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、叔丁基氨基甲酸酯三烷氧基硅烷、N-(1,3-二甲基丁叉基)-3-(三乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺等硅烷偶联剂。这些硅烷偶联剂可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。相对于磁性粉末100重量份,硅烷偶联剂的添加量优选为0.2重量份以上且0.8重量份以下,更优选为0.25重量份以上且0.6重量份以下。小于0.2重量份时,硅烷偶联剂的效果小,如果超过0.8重量份,则存在由磁性粉末的凝聚而导致磁性粉末、磁体的磁特性降低的倾向。

[0060] 可以通过常规方法对磷酸处理工序后、氧化工序后、二氧化硅处理、或硅烷偶联处理后的SmFeN系各向异性磁性粉末进行过滤、脱水、干燥。

[0061] <SmFeN系各向异性磁性粉末的制造方法>

[0062] 磷酸处理工序中使用的SmFeN系各向异性磁性粉末没有特别限定,例如可以适当地使用通过包含如下工序的方法而制造的SmFeN系各向异性磁性粉末:

[0063] 将包含Sm和Fe的溶液与沉淀剂混合,得到包含Sm和Fe的沉淀物的工序(沉淀工序);

[0064] 将上述沉淀物进行烧成而得到包含Sm和Fe的氧化物的工序(氧化工序);

[0065] 在含有还原性气体的气体氛围中对上述氧化物进行热处理而得到部分氧化物的工序(前处理工序);

[0066] 将上述部分氧化物进行还原的工序(还原工序);以及

[0067] 对通过还原工序得到的合金粒子进行氮化处理的工序(氮化工序)。

[0068] [沉淀工序]

[0069] 在沉淀工序中,在强酸性的溶液中溶解Sm原料、Fe原料,制备包含Sm和Fe的溶液。在得到$Sm_2Fe_{17}N_3$作为主相的情况下,Sm及Fe的摩尔比(Sm:Fe)优选为1.5:17～3.0:17,更优选为2.0:17～2.5:17。可以将La、W、Co、Ti、Sc、Y、Pr、Nd、Pm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Lu等原料添加于上述的溶液中。

[0070] 作为Sm原料、Fe原料,只要能够溶解于强酸性的溶液即可,没有限定。例如,从获取的容易程度的方面考虑,作为Sm原料,可举出氧化钐,作为Fe原料,可举出$FeSO_4$。包含Sm和Fe的溶液的浓度可以在Sm原料和Fe原料实质上溶解于酸性溶液的范围内适当调整。作为酸性溶液,从溶解性的方面考虑,可举出硫酸。

[0071] 通过使包含Sm和Fe的溶液与沉淀剂进行反应,从而得到包含Sm和Fe的不溶性的沉淀物。这里,包含Sm和Fe的溶液只要在与沉淀剂的反应时成为包含Sm和Fe的溶液即可,例如,可以将包含Sm和Fe的原料制备成各自的溶液,滴加各溶液而与沉淀剂进行反应。在制备成各自的溶液的情况下,也在各原料实质上溶解于酸性溶液的范围内适当调整。作为沉淀剂,只要在碱性的溶液中与包含Sm和Fe的溶液进行反应而得到沉淀物即可,没有特别限定,可举出氨水、氢氧化钠等,优选为氢氧化钠。

[0072] 从能够容易地调整沉淀物的粒子的性状的方面考虑,沉淀反应优选为将包含Sm和

Fe的溶液和沉淀剂分别滴加于水等溶剂的方法。通过适当控制包含Sm和Fe的溶液与沉淀剂的供给速度、反应温度、反应液浓度、反应时的pH等，可以得到构成元素的分布均匀、粒度分布尖锐且粉末形状整齐的沉淀物。通过使用这样的沉淀物，作为最终产品的磁性粉末的磁特性提高。反应温度可以设为0～50℃，优选为35～45℃。反应液浓度以金属离子的总浓度计优选设为0.65mol/L～0.85mol/L，更优选设为0.7mol/L～0.84mol/L。反应pH优选设为5～9，更优选设为6.5～8。

[0073] 根据通过沉淀工序得到的各向异性磁性粉末粒子，可以大致确定最终得到的磁性粉末的粉末粒径、粉末形状、粒度分布。在通过激光衍射式湿式粒度分布计来测定得到的粒子的粒径的情况下，优选全部粉末为基本进入0.05～20μm、优选为0.1～10μm的范围的大小和分布。另外，各向异性磁性粉末粒子的平均粒径以相当于粒度分布中的从小粒径侧起体积累积50％的粒径的形式进行测定，优选为0.1～10μm的范围内。

[0074] 在将沉淀物分离后，在接下来的氧化工序的热处理中沉淀物再溶解于残留的溶剂中，为了抑制在溶剂蒸发时沉淀物发生凝聚、或粒度分布、粉末粒径等发生变化，优选预先将分离物脱溶剂。作为脱溶剂的方法，具体而言，例如在使用水作为溶剂的情况下，可举出在70～200℃的烘箱中干燥5～12小时的方法。

[0075] 在沉淀工序之后，可以包括将得到的沉淀物进行分离清洗的工序。进行清洗的工序适当进行至上清溶液的电导率达到5mS/$m^2$以下为止。作为将沉淀物分离的工序，例如可以在得到的沉淀物中添加溶剂(优选为水)并混合后使用过滤法、倾析法等。

[0076] [氧化工序]

[0077] 氧化工序是指，通过对在沉淀工序中形成的沉淀物进行烧成，从而得到包含Sm和Fe的氧化物的工序。例如，可以通过热处理将沉淀物转变成氧化物。在对沉淀物进行热处理的情况下，需要在氧的存在下进行，例如可以在大气氛围中进行。另外，由于需要在氧存在下进行，因此优选在沉淀物中的非金属部分包含氧原子。

[0078] 氧化工序中的热处理温度(以下称为氧化温度)没有特别限定，优选为700～1300℃，更优选为900～1200℃。如果小于700℃，则氧化变得不充分，如果超过1300℃，则存在无法得到目标的磁性粉末的形状、平均粒径及粒度分布的倾向。热处理时间也没有特别限定，优选为1～3小时。

[0079] 得到的氧化物是在氧化物粒子内充分进行Sm、Fe的微观混合、反映了沉淀物的形状、粒度分布等的氧化物粒子。

[0080] [前处理工序]

[0081] 前处理工序是指，通过在还原性气体氛围中对包含Sm和Fe的氧化物进行热处理，从而得到氧化物的一部分被还原的部分氧化物的工序。

[0082] 这里，部分氧化物是指氧化物的一部分被还原的氧化物。氧化物的氧浓度没有特别限定，优选为10质量％以下，更优选为8质量％以下。如果超过10质量％，则在还原工序中与Ca的还原放热增大，烧成温度变高，因此存在形成发生了异常的粒子生长的粒子的倾向。这里，部分氧化物的氧浓度可以通过非分散红外吸收法(ND-IR)来测定。

[0083] 还原性气体可以从氢气($H_2$)、一氧化碳(CO)、甲烷($CH_4$)等烃类气体等中适当选择，从成本的方面考虑，优选为氢气，气体的流量可以在氧化物不飞散的范围内适当调整。前处理工序中的热处理温度(以下称为前处理温度)设为300℃以上且950℃以下的范围，优选为

400℃以上，更优选为750℃以上，优选低于900℃。前处理温度为300℃以上时，可高效地进行包含Sm和Fe的氧化物的还原。另外，如果为950℃以下，则可以抑制氧化物粒子发生粒子生长、偏析，能够保持期望的粒径。另外，在使用氢气作为还原性气体的情况下，优选将使用的氧化物层的厚度调整为20mm以下，进一步将反应炉内的露点调整为-10℃以下。

[0084] [还原工序]

[0085] 还原工序是指，通过在还原剂的存在下以920℃以上且1200℃以下对上述部分氧化物进行热处理，从而得到合金粒子的工序，例如通过使部分氧化物与钙熔体或钙的蒸气接触而进行还原。从磁特性的方面考虑，热处理温度优选为950℃以上且1150℃以下，更优选为980℃以上且1100℃以下。从使还原反应更均匀地进行的观点考虑，热处理时间优选小于120分钟，更优选小于90分钟，热处理时间的下限优选为10分钟以上，更优选为30分钟以上。

[0086] 金属钙以粒状或粉末状的形式使用，其粒径优选为10mm以下。由此，能够更有效地抑制还原反应时的凝聚。另外，金属钙可以以反应当量(将Sm氧化物还原所需的化学计量，在Fe为氧化物的形式的情况下，包括将其还原所需的量)的1.1～3.0倍量的比例添加，优选为1.5～2.0倍量。

[0087] 在还原工序中，可以根据需要与作为还原剂的金属钙一起使用崩解促进剂。该崩解促进剂是在后述的水洗工序时为了促进产物的崩解、粒状化而适当使用的物质，例如可举出：氯化钙等碱土金属盐、氧化钙等碱土类氧化物等。这些崩解促进剂按照相对于每单位作为Sm源使用的Sm氧化物为1～30质量％、优选为5～28质量％的比例使用。

[0088] [氮化工序]

[0089] 氮化工序是指，通过对还原工序中得到的合金粒子进行氮化处理，从而得到各向异性的磁性粒子的工序。由于使用了通过上述的沉淀工序得到的粒子状的沉淀物，因此可通过还原工序得到多孔块状的合金粒子。由此，能够在不进行粉碎处理的情况下立即在氮气氛围中进行热处理并进行氮化，因此能够均匀地进行氮化。

[0090] 合金粒子的氮化处理中的热处理温度(以下称为氮化温度)优选设为300～600℃，特别优选设为400～550℃的温度，通过在该温度范围内将气体氛围置换为氮气氛围而进行。热处理时间只要设定为充分均匀地进行合金粒子的氮化的程度即可。

[0091] 氮化工序后得到的产物中，除了磁性粒子以外，还包含作为副产物生成的CaO、未反应的金属钙等，有时成为它们复合而成的烧结块状态。因此，在该情况下，可以将该产物投入冷却水中，将CaO及金属钙以氢氧化钙($Ca(OH)_2$)悬浮物的形式从磁性粒子中分离。进一步，残留的氢氧化钙可以用乙酸等清洗磁性粒子而充分地除去。

[0092] SmFeN系各向异性磁性粉末具有$Th_2Zn_{17}$型的晶体结构，是通式以$Sm_xFe_{100-x-y}N_y$表示的包含稀土类金属钐Sm、铁Fe及氮N的氮化物。其中，优选x为8.1原子％以上且10原子％以下，y为13.5原子％以上且13.9原子％以下，剩余部分主要为Fe。

[0093] SmFeN系各向异性磁性粉末的平均粒径为2μm以上且5μm以下，优选为2.5μm以上且4.8μm以下。如果小于2μm，则粘结磁体中的磁性粉末的填充量减少，因此磁化降低，如果超过5μm，则存在粘结磁体的矫顽力降低的倾向。这里，平均粒径是使用激光衍射式粒径分布测定装置在干式条件下进行测定而得到的粒径。

[0094] SmFeN系各向异性磁性粉末的粒径D10为1μm以上且3μm以下，优选为1.5μm以上且

2.5μm以下。如果小于1μm，则粘结磁体中的磁性粉末的填充量减少，因此磁化降低，另一方面，如果超过3μm，则存在粘结磁体的矫顽力降低的倾向。这里，D10是指，SmFeN系各向异性磁性粉末的基于体积基准的粒度分布的累积值相当于10％的粒径。

[0095] SmFeN系各向异性磁性粉末的粒径D50为2.5μm以上且5μm以下，优选为2.7μm以上且4.8μm以下。如果小于2.5μm，则粘结磁体中的磁性粉末的填充量减少，因此磁化降低，如果超过5μm，则存在粘结磁体的矫顽力降低的倾向。这里，D50是指，SmFeN系各向异性磁性粉末的基于体积基准的粒度分布的累积值相当于50％的粒径。

[0096] SmFeN系各向异性磁性粉末的粒径D90为3μm以上且7μm以下，优选为4μm以上且6μm以下。如果小于3μm，则粘结磁体中的磁性粉末的填充量减少，因此磁化降低，如果超过7μm，则存在粘结磁体的矫顽力降低的倾向。这里，D90是指，SmFeN系各向异性磁性粉末的基于体积基准的粒度分布的累积值相当于90％的粒径。

[0097] 从矫顽力的方面考虑，SmFeN系各向异性磁性粉末的下述定义的跨度(span)为2以下，优选为1.5以下。

[0098] 跨度＝(D90-D10)/D50

[0099] SmFeN系各向异性磁性粉末的圆形度没有特别限定，优选为0.5以上，更优选为0.6以上。如果小于0.5，则流动性变差，因此会在成型时在粒子间施加应力，因此磁特性降低。这里，在圆形度的测定中，通过图像处理将以3000倍拍摄到的SEM图像二值化，对1个粒子求出圆形度。本发明中规定的圆形度是指，测量1000个～10000个左右的粒子而求出的圆形度的平均值。一般而言，粒径小的粒子越多，圆形度越高，因此，对于1μm以上的粒子进行圆形度的测定。在圆形度的测定中使用定义式：圆形度＝$(4\pi S/L^2)$。其中，S为粒子的二维投影面积，L为二维投影周长。

[0100] ＜粘结磁体用复合物的制造方法＞

[0101] 本实施方式的粘结磁体用复合物的制造方法的特征在于包括：得到磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末的工序、以及将上述磁性粉末和聚丙烯进行混炼的工序，通过使用聚丙烯，耐热水性提高。其中，磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末通过上述的方法而得到。

[0102] [混炼工序]

[0103] 在将磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末和聚丙烯进行混炼的工序中，使用单螺杆混炼机、双螺杆混炼机等混炼机以180～300℃将磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末与聚丙烯的混合物进行混炼。例如，可以通过用混合器将磁性粉末和树脂粉末混合后，用双螺杆挤出机将线料挤出，进行空气冷却后，用造粒机切断成数mm的尺寸，从而得到颗粒形状的粘结磁体用复合物。

[0104] 使用的聚丙烯的重均分子量优选为20000以上且200000以下的范围。重均分子量小于20000时，成型后的粘结磁体的机械强度降低，大于200000时，存在粘结磁体用复合物的粘度增高的倾向。另外，出于使与经偶联处理的磁性粉末的结合性变得良好的目的，优选对聚丙烯进行了酸改性，例如，可以适当地使用通过马来酸酐进行了酸改性的聚丙烯。酸相对于聚丙烯的改性率优选为0.1重量％以上且10重量％以下。低于0.1重量％时，与磁性粉末的密合性变得不足，粘结磁体的机械强度、耐水性降低。超过10重量％时，树脂的吸水率增高，因此粘结磁体的耐水性降低。

[0105] 粘结磁体用复合物中的磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末的含量优选为80质量%以上且95质量%以下，从得到高磁特性的方面考虑，更优选为90质量%以上且95质量%以下。另一方面，粘结磁体用复合物中的聚丙烯的含量优选为3质量%以上且20质量%以下，从确保流动性的观点考虑，更优选为5质量%以上且15质量%以下。

[0106] 除了磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末和聚丙烯以外，还可以同时将热塑性弹性体、磷类抗氧剂等抗氧剂进行混炼。在包含热塑性弹性体的情况下，聚丙烯与热塑性弹性体的质量比率优选为90:10～50:50的范围，从耐冲击性的方面考虑，更优选为89:11～70:30的范围。在进一步包含磷类抗氧剂的情况下，粘结磁体用复合物中的磷类抗氧剂的含量优选为0.1质量%以上且2质量%以下。

[0107] 作为耐水性粘结磁体用复合物中的树脂，除了上述的聚丙烯(PP)以外，还可以举出聚苯硫醚(PPS)、聚醚醚酮(PEEK)、液晶聚合物(LCP)、聚酰胺(PA)、聚乙烯(PE)等吸水率低的结晶性树脂。

[0108] 出于改善耐热水性的目的，可以使用将上述的结晶性树脂与改性聚苯醚(m-PPE)、环烯烃聚合物(COP)、环烯烃共聚物(COC)等玻璃化转变温度(Tg)为100℃以上的非晶性树脂混合而成的混合物、聚合物合金。在本发明中，例如可以适当地使用改性聚苯醚(m-PPE)与聚丙烯的聚合物合金。

[0109] ＜粘结磁体用复合物＞

[0110] 本实施方式的粘结磁体用复合物的特征在于包含磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末和聚丙烯。通过包含磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末和聚丙烯，使用这些粘结磁体用复合物而制作的粘结磁体的耐热水性提高。需要说明的是，粘结磁体用复合物可通过上述的方法而得到。

[0111] [粘结磁体的制造方法]

[0112] 通过使用粘结磁体用复合物和适当的成型机，可以制造粘结磁体。具体而言，例如可以通过将在成型机机筒内熔融的粘结磁体用复合物在施加了磁场的模具内进行注塑成型，使易磁化轴一致(取向工序)，在冷却固化后，通过空心线圈或磁化磁轭进行磁化(磁化工序)，从而得到粘结磁体。

[0113] 机筒温度根据所使用的树脂的种类来选择，可以设为160℃～320℃，同样地，模具温度例如可以设为30～150℃。取向工序中的取向磁场使用电磁体、永磁体而产生，磁场的大小优选为4kOe以上，更优选为6kOe以上。另外，磁化工序中的磁化磁场的大小优选为20kOe以上，更优选为30kOe以上。

[0114] [粘结磁体]

[0115] 本实施方式的粘结磁体的特征在于包含磷酸盐的含量大于0.5质量%的磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末、和聚丙烯，该粘结磁体在120℃的热水浸渍条件下保持1000小时后的总通量的保持率为试验前的95%以上。在120℃的热水浸渍条件下保持1000小时的耐热水试验后的粘结磁体的总通量为试验前的总通量的95%以上意味着耐热水性高，优选为96%以上，更优选为97%以上。需要说明的是，总通量的保持率可以在实施例中记载的条件下进行测定。另外，粘结磁体可通过上述的方法而得到。

[0116] 本实施方式的粘结磁体对热水具有耐受性，因此，可以适当地用于汽车、两轮机动车等中的燃料泵的驱动源、水泵等。

[0117] 实施例

[0118] (实施例1)

[0119] 在纯水2.0kg中混合溶解$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 5.0kg。进一步添加$Sm_2O_3$ 0.49kg和70％硫酸0.74kg，充分搅拌，使其完全溶解。接下来，在得到的溶液中添加纯水，最终调整至Fe浓度达到0.726mol/L、Sm浓度达到0.112mol/L，制成了SmFe硫酸溶液。

[0120] [沉淀工序]

[0121] 从反应开始起用70分钟在温度保持为40℃的纯水20kg中边搅拌边滴加制备的SmFe硫酸溶液的全部量，同时滴加15％氨液，将pH调整为7～8。由此，得到了包含SmFe氢氧化物的浆料。通过倾析用纯水清洗得到的浆料后，将氢氧化物进行固液分离。在100℃的烘箱中将分离后的氢氧化物干燥了10小时。

[0122] [氧化工序]

[0123] 将通过沉淀工序得到的氢氧化物在大气中以1000℃进行1小时的烧成处理。冷却后，得到了红色的SmFe氧化物作为原料粉末。

[0124] [前处理工序]

[0125] 将SmFe氧化物100g放入钢制容器，使得堆积厚度达到10mm。将容器放入炉内，减压至100Pa后，导入氢气，并且升温至前处理温度的850℃，在该状态下保持15小时。通过非分散红外吸收法(ND-IR)(株式会社堀场制作所制EMGA-820)测定了氧浓度，结果为5质量％。由此可知，得到了与Sm结合的氧未被还原而与Fe结合的氧中95％被还原的黑色的部分氧化物。

[0126] [还原工序]

[0127] 将通过前处理工序得到的部分氧化物60g与平均粒径约6mm的金属钙19.2g混合并放入炉内。在将炉内真空排气之后，导入氩气(Ar气)。通过使其上升至1045℃并保持45分钟，得到了Fe-Sm合金粒子。

[0128] [氮化工序]

[0129] 接下来，将炉内温度冷却至100℃后，进行真空排气，导入氮气，并使温度上升至450℃，在该状态下保持23小时，得到了包含磁性粒子的块状产物。

[0130] [水洗工序]

[0131] 将通过氮化工序得到的块状的产物投入纯水3kg中，搅拌30分钟。在静置后，通过倾析将上清排出。重复10次向纯水的投入、搅拌及倾析。接着，投入99.9％乙酸2.5g并搅拌15分钟。在静置后，通过倾析将上清排出。重复进行2次向纯水的投入、搅拌及倾析，接着，在进行脱水和干燥后，进行机械破碎处理，由此得到了SmFeN系各向异性磁性粉末(平均粒径3μm)。

[0132] [磷酸处理工序]

[0133] 作为磷酸处理液，准备了以85％正磷酸:磷酸二氢钠:钼酸钠二水合物＝1:6:1的重量比进行混合、用纯水和稀盐酸将pH调整为2、并将$PO_4$浓度调整为20质量％而得到的磷酸处理液。对包含通过水洗工序得到的SmFeN系各向异性磁性粉末1000g的浆料添加氯化氢:70g的稀盐酸，搅拌1分钟，将表面氧化膜、污垢成分除去后，重复进行排水和注水，直到上清液的电导率达到100μS/cm以下，得到了包含SmFeN系各向异性磁性粉末10质量％的浆料。一边对得到的浆料进行搅拌，一边将准备的磷酸处理液100g的全部量投入处理槽中，然

后，随时投入6重量％的盐酸，由此将磷酸处理反应浆料的pH控制为2.5±0.1的范围，并保持30分钟。接着进行抽滤、脱水、真空干燥，由此得到了磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末。

[0134] [磷酸处理工序后的氧化处理工序]

[0135] 将磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末1000g在氮气与空气的混合气体(氧浓度4％、5L/min)氛围中从室温缓慢地升温，以最高温度230℃实施8小时的热处理，得到了经氧化处理的磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末。

[0136] (实施例2)

[0137] 将氧化处理工序的热处理温度从230℃变更至200℃，除此以外，与实施例1同样地进行，得到了经氧化处理的磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末。

[0138] (比较例1)

[0139] 将氧化处理工序的热处理温度从230℃变更至170℃，除此以外，与实施例1同样地进行，得到了经氧化处理的磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末。

[0140] (比较例2)

[0141] 使用实施例1中的磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末，未进行磷酸处理工序后的氧化处理。

[0142] (比较例3)

[0143] [磷酸处理工序]

[0144] 通过与实施例1同样的方法实施至水洗工序，得到了磁性粉末。作为磷酸处理液，准备了以85％正磷酸:磷酸二氢钠:钼酸钠二水合物＝1:6:1的重量比进行混合、用纯水和稀盐酸将pH调整为2.5、将$PO_4$浓度调整为20质量％而得到的磷酸处理液。对包含通过水洗工序得到的SmFeN系各向异性磁性粉末1000g的浆料添加氯化氢:70g的稀盐酸，搅拌1分钟，将表面氧化膜、污垢成分除去后，重复进行排水和注水直到上清液的电导率达到100μS/cm以下，得到了包含SmFeN系各向异性磁性粉末10质量％的浆料。一边对得到的浆料进行搅拌，一边将准备的磷酸处理液100g的全部量投入处理槽中。用5分钟使反应浆料的pH从2.5上升至6。搅拌15分钟后，进行抽滤、脱水、真空干燥，由此得到了磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末。

[0145] [磷酸处理工序后的氧化处理工序]

[0146] 将经磷酸处理的SmFeN系各向异性磁性粉末1000g在氮气与空气的混合气体(氧浓度4％、5L/min)氛围中从室温缓慢地升温，以最高温度230℃实施8小时的热处理，得到了经氧化处理的磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末。

[0147] (比较例4)

[0148] 将氧化处理工序的热处理温度从230℃变更至200℃，除此以外，与比较例3同样地进行，得到了经氧化处理的磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末。

[0149] (比较例5)

[0150] 将氧化处理工序的热处理温度从230℃变更至170℃，除此以外，与比较例3同样地进行，得到了经氧化处理的磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末。

[0151] (比较例6)

[0152] 使用比较例3中的磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末，未进行磷酸处理工序后

的氧化处理。

[0153] (比较例7)

[0154] [还原工序2]

[0155] 将填充有平均粒径(D50)约50μm的铁粉末52.5g、平均粒径(D50)3μm的氧化钐粉末21.3g以及金属钙10.5g的混合粉末的坩埚放入炉内。对炉内进行了真空排气后,导入氩气(Ar气)。上升至1150℃并保持5小时,由此得到了Fe-Sm合金粒子。

[0156] [氮化工序2]

[0157] 接着,将上述Fe-Sm合金粒子在氨气-氢气混合气体中以420℃实施23小时的热处理,得到了包含磁性粒子的块状产物。

[0158] [水洗工序2]

[0159] 将通过氮化工序得到的块状的产物投入纯水3kg中,搅拌30分钟。在静置后,通过倾析将上清排出。重复10次向纯水的投入、搅拌及倾析。接着,投入99.9%乙酸2.5g并搅拌15分钟。在静置后,通过倾析将上清排出。重复2次向纯水的投入、搅拌及倾析。接着进行脱水和干燥处理,由此得到了SmFeN系各向异性磁性粉末(平均粒径30μm)。

[0160] [磷酸处理工序2]

[0161] 将得到的磁性粉末15g、85%正磷酸水溶液0.44g、异丙醇(IPA)100ml、直径10mm的氧化铝珠200g封入玻璃瓶,通过振动式球磨机实施120分钟的粉碎处理。然后,将浆料过滤后,实施100℃的真空干燥,得到了磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末(平均粒径1.5μm)。

[0162] [磷酸处理工序后的氧化处理工序2]

[0163] 将经磷酸处理的SmFeN系各向异性磁性粉末15g在氮气与空气的混合气体(氧浓度4%、5L/min)氛围中从室温缓慢地升温,以最高温度150℃实施8小时的热处理,得到了经氧化处理的磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末。

[0164] (比较例8)

[0165] 将氧化处理工序的热处理温度从150℃变更至200℃,除此以外,与比较例7同样地进行,得到了经氧化处理的磷酸盐包覆SmFeN系各向异性磁性粉末。

[0166] [磁粉评价]

[0167] (磁粉Br、iHc)

[0168] 对于实施例1～2及比较例1～8中得到的磁性粉末,使用VSM(振动样品磁强计理研电子制;类型:BHV-55)测定了磁特性(剩余磁化强度σr、本征矫顽力iHc)。另外,使用计算式(Br＝4×π×ρ×σr、ρ:密度＝7.66g/$cm^3$)根据剩余磁化强度σr(单位:emu/g)计算出剩余磁通密度Br(单位:kG)。将结果示于表1。

[0169] ($PO_4$附着量)

[0170] 使用ICP发光分光分析法(ICP-AES)测定实施例1～2及比较例1～8中得到的各磁性粉末中的磷浓度,换算成$PO_4$分子量。将结果示于表1。

[0171] (DCS放热开始温度)

[0172] 计量实施例1～2及比较例1～8中得到的各磁性粉末20mg,使用高温型差示扫描热分析装置(DSC6300、Hitachi High-Tech Science公司制),在空气氛围(200mL/min)、室温～400℃(升温速度:20℃/min)、参照物:氧化铝(20mg)的测定条件下进行DSC分析,测定了

放热开始温度。将DSC结果示于表1。放热开始温度高意味着不易发生由氧化导致的放热，因此可更致密的地形成磷酸包覆。

[0173] (STEM-EDX映射)

[0174] 使实施例1及比较例2中得到的磁性粉末分散于环氧树脂并固化后，通过横截面抛光机进行截面露出，得到了测定用截面样品。对于得到的样品，通过扫描透射电子显微镜(STEM;JEOL公司制)/能量色散型X射线分析装置(EDX;JEOL公司制)测定了STEM图像(加速电压200kV)。在图2中示出STEM-EDX映射分析结果(元素:O、P、Fe、Sm、Mo)。在图2中确认了相对于未进行氧化处理的比较例2，在进行了氧化处理的实施例1中，在氧化处理后具有多个层。即，在实施例1中，从作为母材的SmFeN系各向异性磁性粉末的最表面向磷酸盐包覆部外侧方向可以确认到(1)Mo富集的氧化物层、(2)Sm富集的磷酸盐包覆、(3)Mo和Fe富集的磷酸盐层、(4)Fe富集的氧化物层、(5)Mo和Fe富集的氧化物层这5个区域。另一方面，在比较例2中，虽然可以在作为母材的SmFeN系各向异性磁性粉末的最表面确认到与(2)相当的层，但大部分是包含Fe、Sm、Mo的磷酸盐包覆，无法确认到与实施例1的(1)及(3)～(5)相当的显著的层变化。

[0175] (STEM-EDX线分析)

[0176] 在图3、图4中分别示出了与实施例1、比较例2的磷酸盐包覆部/SmFeN系各向异性磁性粉末界面的箭头部相对应的EDX线分析。在图3的实施例1中，观察到分裂成3个的Mo峰(约21nm、13nm、7nm的位置)、分别以高浓度包含Sm、Fe的峰，与图2的结果一致。另一方面，在图4的比较例2中，Mo在对应于SmFeN系各向异性磁性粉末的最表面的65nm附近的位置具有峰，可观察到朝向磷酸盐包覆部外侧缓慢增大的特征性倾向，可以推定大部分为以磷酸钐作为主成分的复合磷酸盐。

[0177] 根据以上所述可以认为，通过以200℃以上的高温对比较例2的磷酸盐包覆部进行氧化处理，各金属元素(Fe、Sm、Mo)与氧相互扩散而变化为热力学上更稳定的多个层，其结果是，形成了实施例1的包覆。具有这样经氧化处理的包覆的磁性粉末作为粘结磁体具有更优异的耐水性。

[0178] [二氧化硅处理工序]

[0179] 通过混合器以97.8:1.8:0.4的重量比分别将实施例1～2及比较例1～8中得到的磁性粉末、硅酸乙酯40、以及12.5重量%的氨水混合。将混合物在真空中以200℃加热，得到了在粒子表面形成有二氧化硅薄膜的SmFeN系各向异性磁性粉末。

[0180] [硅烷偶联处理]

[0181] 将形成有通过上述操作得到的二氧化硅薄膜的SmFeN系各向异性磁性粉末和12.5重量%的氨水在混合器内混合后，通过混合器将50重量%的3-氨基丙基三乙氧基硅烷的乙醇溶液进行混合。形成有二氧化硅薄膜的SmFeN系各向异性磁性粉末、12.5重量%的氨水以及3-氨基丙基三乙氧基硅烷的乙醇溶液的重量比分别为99:0.2:0.8。将该混合物在100℃的氮气氛围中干燥10小时，得到了经硅烷偶联处理的SmFeN系各向异性磁性粉末。

[0182] [混炼/成型工序]

[0183] 以重量比计91.5:8:0.5的重量比分别将经硅烷偶联处理的SmFeN磁性粉末、聚丙烯(马来酸酐改性率:1重量%、重均分子量:90000)及抗氧剂进行混合，通过双螺杆挤出机进行混炼，得到了粘结磁体用复合物。此时的混炼温度为210℃。

[0184] [成型工序]

[0185] 在注塑成型机的机筒内以240℃对该复合物进行加热,对熔融的复合物施加9kOe的磁场,并在温度调节至90℃的模具内进行注塑成型,得到了直径(Φ)10mm-高度(t)7mm的耐水性评价用的圆筒状粘结磁体成型品。

[0186] [磁体评价]

[0187] (磁体iHc)

[0188] 将耐水性评价用粘结磁体成型品配置于空心线圈内,通过60kOe的磁化磁场进行了磁化后,使用BH追踪仪测定了磁特性(成型后磁体本征矫顽力iHc)。将结果示于表1。

[0189] (磁体的耐热水性)

[0190] 利用空芯线圈以60kOe的磁化磁场将耐水性评价用粘结磁体成型品进行了磁化后,将磁体表面的污垢、油分擦除。然后,与足以浸渍整个磁体的量的水一起加入耐压容器中,在120℃的烘箱中保持给定时间,基于1000小时后的试验前后的磁体的总磁通量(total flux)变化而求出不可逆退磁率。需要说明的是,对于总通量而言,对于放置于探测线圈内部的粘结磁体成型品,通过通量计(日本电磁测器株式会社制;类型:NFX-1000)测定通过将其抽出至探测线圈外部而产生的探测线圈内的磁通量变化量,不可逆退磁率通过以下的计算式求出。

[0191] 不可逆退磁率(%)=(总通量(0小时的值)-总通量(给定时间后的值))/总通量(0小时的值)×100

[0192] 将不可逆退磁率达到5%的时间示于表1,将处理时间与不可逆退磁率的关系示于图1。

[0193]

[表1]

| | 条件 | | | 磁粉评价结果 | | | | 磁体评价结果 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 处理介质 | 磷酸处理中pH调整 | 缓慢氧化温度℃ | Br kG | iHc kOe | $PO_4$附着量 wt% | DSC放热开始温度℃ | iHc kOe | 耐水性退磁5%达到时间 hr |
| 实施例1 | 水 | 2.5 | 230 | 12.6 | 18.1 | 1.4 | 288 | 16.9 | >1000 |
| 实施例2 | 水 | 2.5 | 200 | 12.6 | 20.2 | 1.1 | 261 | 18.7 | >1000 |
| 比较例1 | 水 | 2.5 | 170 | 12.7 | 20.2 | 1.1 | 222 | 18.9 | 810 |
| 比较例2 | 水 | 2.5 | 无 | 13.0 | 19.8 | 1.1 | 210 | 16.1 | 255 |
| 比较例3 | 水 | 无pH调整(2.5→6) | 230 | 12.5 | 13.1 | 0.5 | 259 | 12.4 | 20 |
| 比较例4 | 水 | 无pH调整(2.5→6) | 200 | 12.6 | 15.8 | 0.5 | 247 | 14.5 | 280 |
| 比较例5 | 水 | 无pH调整(2.5→6) | 170 | 12.9 | 15.8 | 0.5 | 215 | 14.8 | 265 |
| 比较例6 | 水 | 无pH调整(2.5→6) | 无 | 13.1 | 15.2 | 0.5 | 165 | 14.2 | 180 |
| 比较例7 | IPA | 无pH调整 | 150 | 11.5 | 12.4 | 1.7 | 165 | 11.4 | 1 |
| 比较例8 | IPA | 无pH调整 | 200 | 10.4 | 12.5 | 1.7 | 245 | 11.1 | 1 |

[0194] 根据表1确认了实施例1～2中得到的磁性粉末的DSC放热开始温度高于比较例1～8，磷酸盐包覆的致密程度、厚度及耐氧化性优异。另外，根据表1及图1确认了实施例1～2的

粘结磁体即使在浸渍在热水中1000小时后,不可逆退磁率也为5%以下,耐热水性优异。

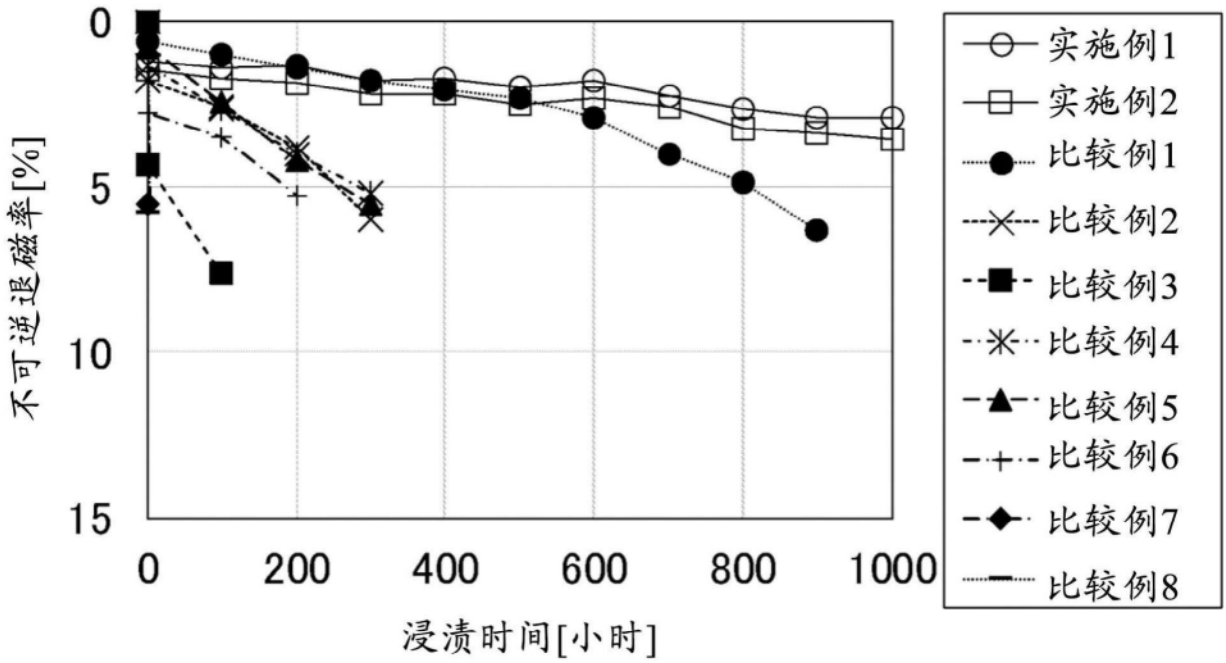

0
5
10
15
不可逆退磁率[%]
0
200
400
600
800
1000
浸渍时间[小时]
实施例1
实施例2
比较例1
比较例2
比较例3
比较例4
比较例5
比较例6
比较例7
比较例8

图1

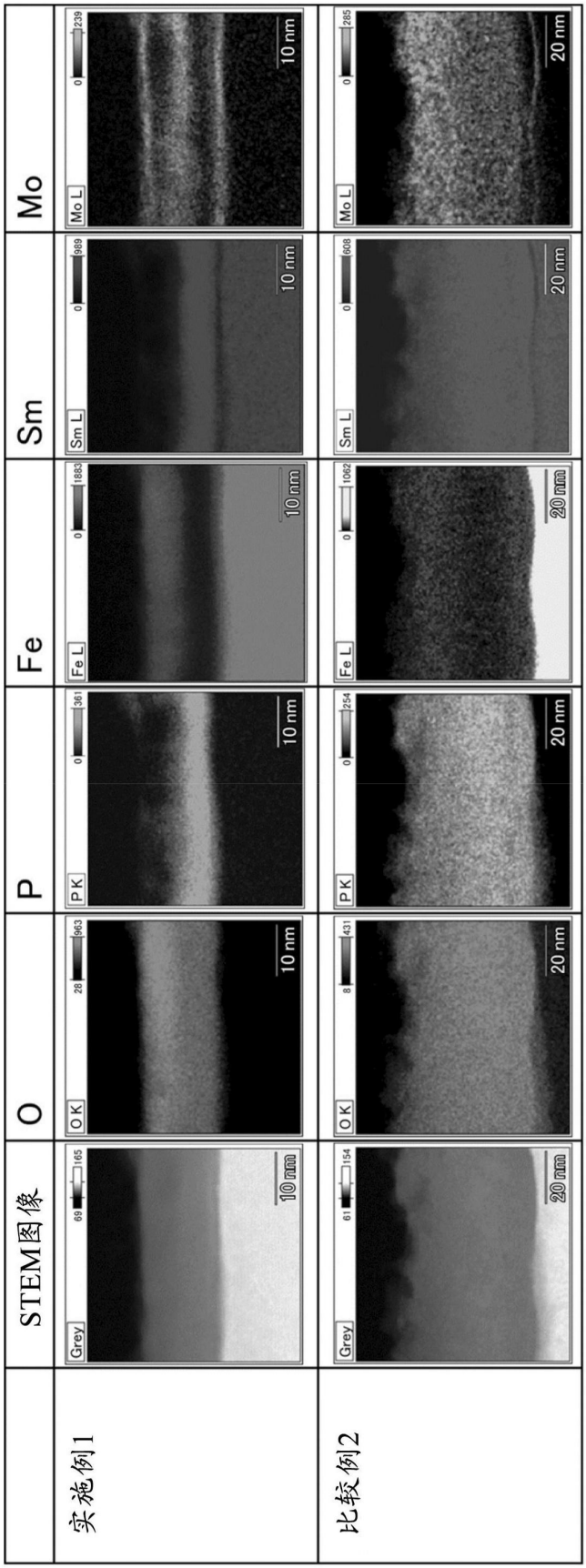



图2

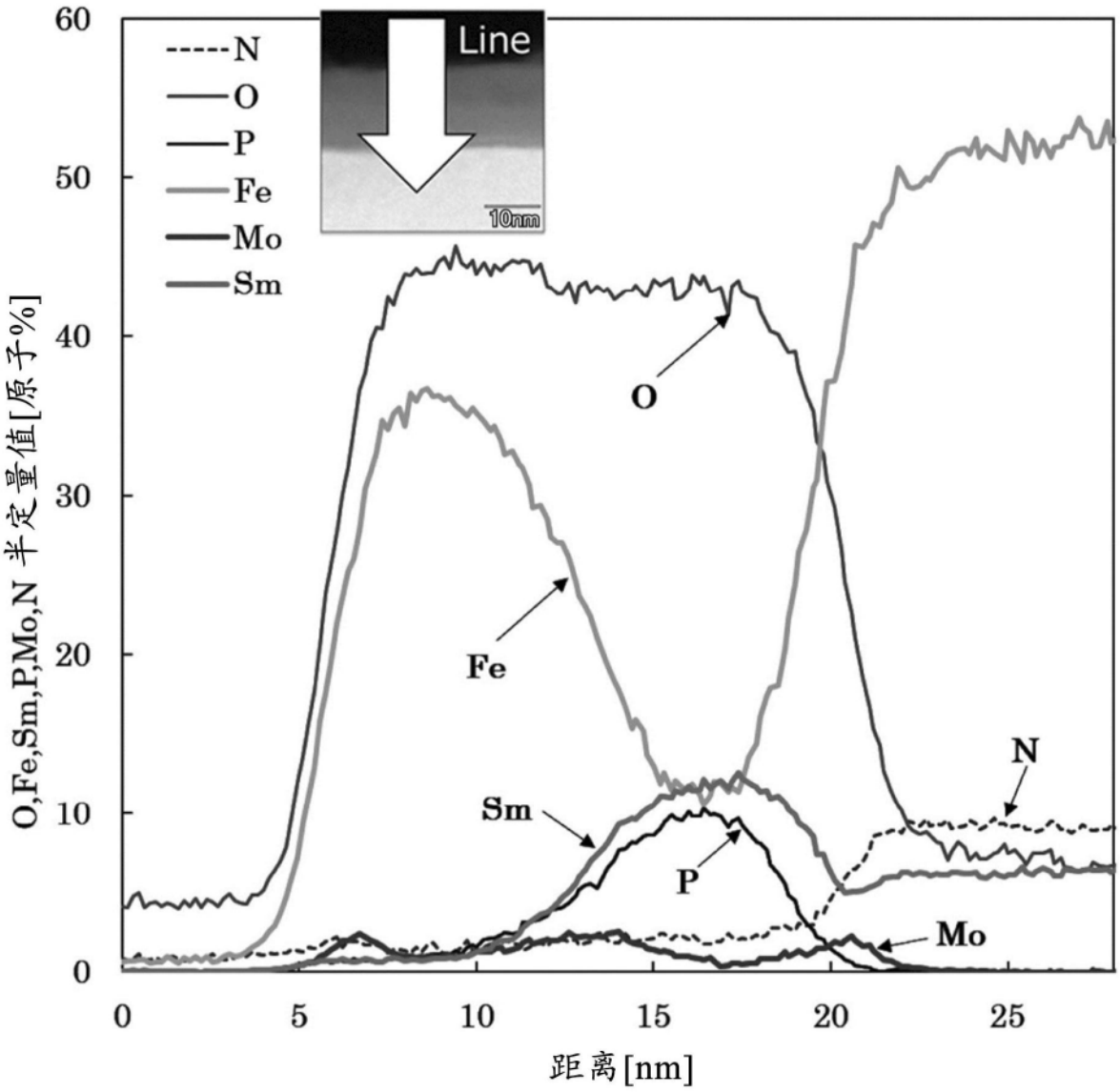

N
O
P
Fe
Mo
Sm
Line
10nm
O,Fe,Sm,P,Mo,N 半定量值[原子%]
距离[nm]
0
5
10
15
20
25
0
10
20
30
40
50
60
O
Fe
Sm
P
N
Mo

图3

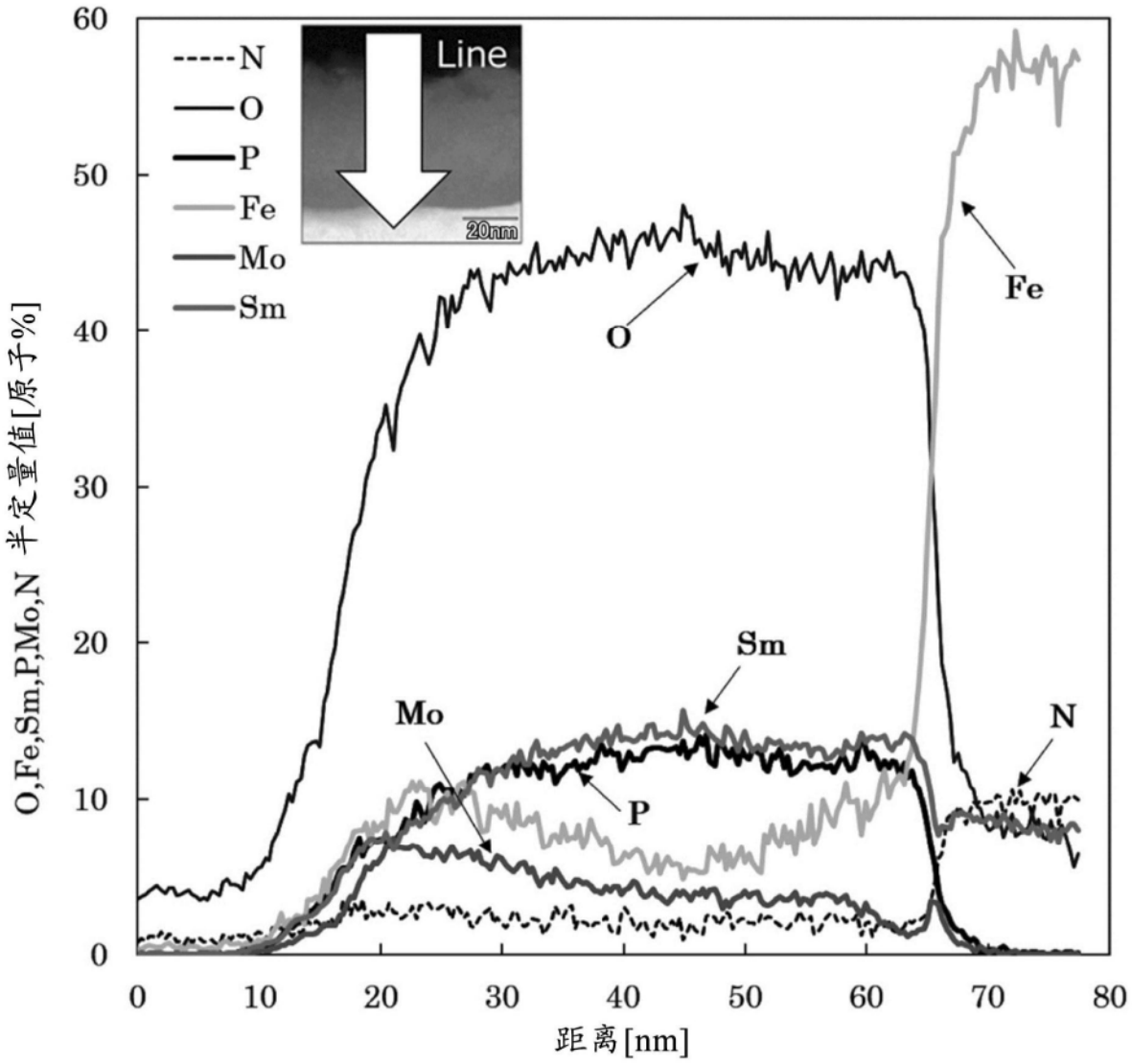

N
O
P
Fe
Mo
Sm
Line
20nm
O,Fe,Sm,P,Mo,N 半定量值[原子%]
距离[nm]
O
Fe
Sm
Mo
P
N
0
10
20
30
40
50
60
70
80

图4

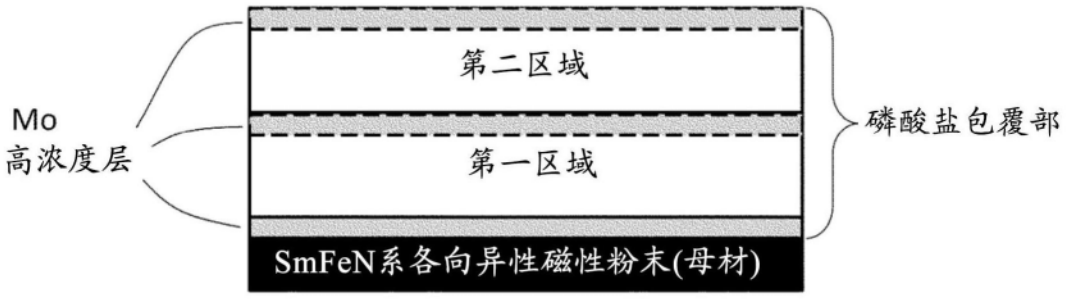

Mo
高浓度层
第二区域
第一区域
SmFeN系各向异性磁性粉末(母材)
磷酸盐包覆部

图5