(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 115699228 A
(43)申请公布日 2023.02.03

(21)申请号 202180042448.8
(22)申请日 2021.06.16
(30)优先权数据
2020-106311 2020.06.19 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.12.13
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/022875 2021.06.16
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/256509 JA 2021.12.23
(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 前原永
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
专利代理师 张毅群
(51)Int.Cl.
H01F 1/059(2006.01)
B22F 1/145(2022.01)
B22F 9/20(2006.01)
C22C 38/00(2006.01)
H01F 41/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书13页

(54)发明名称

各向异性磁性粉末的制造方法及各向异性磁性粉末

(57)摘要

本发明提供氧浓度低、平均粒径小、粒度分布窄、剩余磁通密度高的各向异性磁性粉末、及其制造方法。本发明涉及一种各向异性磁性粉末的制造方法，其包括：通过在还原性气体气氛中对包含Sm和Fe的氧化物进行热处理，从而得到部分氧化物的前处理工序；通过在还原剂的存在下对所述部分氧化物进行热处理，从而得到合金粒子的工序；对所述合金粒子进行氮化而得到氮化物的工序；以及对所述氮化物进行碱处理而得到磁性粉末的工序。

CN 115699228 A

1.一种各向异性磁性粉末的制造方法,包括以下工序:

通过在还原性气体气氛中对包含Sm和Fe的氧化物进行热处理,从而得到部分氧化物的前处理工序;

通过在还原剂的存在下对所述部分氧化物进行热处理,从而得到合金粒子的工序;

对所述合金粒子进行氮化而得到氮化物的工序;以及

对所述氮化物进行碱处理而得到磁性粉末的工序。

2.根据权利要求1所述的各向异性磁性粉末的制造方法,其中,

在所述碱处理后,包括对磁性粉末进行酸处理的工序。

3.根据权利要求2所述的各向异性磁性粉末的制造方法,其中,

用于所述酸处理的酸为氯化氢或硝酸。

4.根据权利要求2或3所述的各向异性磁性粉末的制造方法,其中,

在所述进行酸处理的工序后,包括进行脱水处理的工序。

5.一种各向异性磁性粉末,其使用激光衍射式粒径分布测定装置在干式条件下测定的平均粒径为1.5μm以上且7μm以下,由下述式定义的跨度为1.6以下,

跨度＝(D90-D10)/D50

其中,D10、D50、D90是基于体积基准的粒度分布的累积值分别相当于10％、50％、90％的粒径,

所述各向异性磁性粉末包含Sm、Fe、N、O,O的量为0.05质量％以上且0.65质量％以下。

各向异性磁性粉末的制造方法及各向异性磁性粉末

技术领域

[0001] 本发明涉及各向异性磁性粉末的制造方法及各向异性磁性粉末。

背景技术

[0002] 在专利文献1中公开了一种SmFeN系烧结磁体，作为在烧结中使用的磁性粉末，公开了一种平均粒径小、氧含量少的磁性粉末。然而，用喷磨机将平均粒径为20μm以上的磁性粉末粉碎而制作磁性粉末，只能制作出粒度分布的宽度宽的粉末。

[0003] 另外，专利文献2中公开了如下方法：为了将在还原扩散工序中使用的钙除去，用酸对进行氮化处理而得到的磁性粉末进行清洗。然而，出于钙除去的目的，至少实施例中仅公开了氧含量高的磁性粉末。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1：日本特开2017-55072号公报

[0007] 专利文献2：日本特开2015-70102号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的问题

[0009] 本发明的目的在于，提供氧浓度低、平均粒径小、粒度分布窄、剩余磁通密度高的各向异性磁性粉末、及其制造方法。

[0010] 用于解决问题的手段

[0011] 本发明的一个方式的各向异性磁性粉末的制造方法包括：

[0012] 通过在还原性气体气氛中对包含Sm和Fe的氧化物进行热处理，从而得到部分氧化物的前处理工序；

[0013] 通过在还原剂的存在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；

[0014] 对上述合金粒子进行氮化而得到氮化物的工序；以及

[0015] 对上述氮化物进行碱处理而得到磁性粉末的工序。

[0016] 另外，本发明的一个方式的各向异性磁性粉末使用激光衍射式粒径分布测定装置在干式条件下测定的平均粒径为1.5μm以上且7μm以下，由下述式定义的跨度为1.6以下，

[0017] 跨度＝(D90-D10)/D50

[0018] (其中，D10、D50、D90为基于体积基准的粒度分布的累积值分别相当于10％、50％、90％的粒径。)

[0019] 上述各向异性磁性粉末包含Sm、Fe、N、O，O的量为0.05质量％以上且0.65质量％以下。

[0020] 发明效果

[0021] 对于本发明的各向异性磁性粉末的制造方法而言，由于对氮化物进行碱处理，所

以能够制造氧浓度低、平均粒径小、粒度分布窄、剩余磁通密度高的各向异性磁性粉末。

具体实施方式

[0022] 以下,对本发明的实施方式进行详细叙述。然而,以下示出的实施方式是用于将本发明的技术思想具体化的一例,本发明不限定于以下内容。需要说明的是,在本说明书中,“工序”这一用语不仅包括独立的工序,即使是在无法与其他工序明确地区分的情况下,只要能够实现该工序的期望目的,则也包括在本用语中。另外,使用“～”表示的数值范围表示将“～”的前后记载的数值分别作为最小值及最大值而包含的范围。

[0023] 本实施方式的各向异性磁性粉末的第一制造方法的特征在于,包括:通过在还原性气体气氛中对包含Sm和Fe的氧化物进行热处理,从而得到部分氧化物的前处理工序;通过在还原剂的存在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;对上述合金粒子进行氮化而得到氮化物的工序;以及对上述氮化物进行碱处理而得到磁性粉末的工序。如果利用水对氮化物中所含的未反应的金属钙、作为副产物生成的氮化钙进行处理,则会发生放热和伴随着放热的氧化,但是通过利用碱溶液来代替水进行处理,则能够抑制放热和伴随着放热的氧化,因此,能够得到氧浓度低、平均粒径小、粒度分布窄、剩余磁通密度高的磁性粉末。

[0024] [前处理工序]

[0025] 前处理工序中使用的包含Sm和Fe的氧化物例如可以通过将Sm氧化物与Fe氧化物混合而得到,也可以通过将包含Sm和Fe的溶液与沉淀剂混合而得到包含Sm和Fe的沉淀物的工序(沉淀工序);以及通过对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)来制造。

[0026] [沉淀工序]

[0027] 在沉淀工序中,将Sm原料、Fe原料溶解于强酸性的溶液中,制备包含Sm和Fe的溶液。在可以以$Sm_2Fe_{17}N_3$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。也可以将La、W、Co、Ti、Sc、Y、Pr、Nd、Pm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Lu等的原料添加于上述的溶液中。从剩余磁通密度的方面考虑,优选包含La。从矫顽力和矩形比的方面考虑,优选包含W。从温度特性的方面考虑,优选包含Co、Ti。

[0028] 作为Sm原料、Fe原料,只要能够溶解于强酸性的溶液,就没有限定。例如,从获取容易性的方面考虑,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原料与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,可举出硫酸等。

[0029] 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。其中,包含Sm和Fe的溶液只要在与沉淀剂进行反应时能够成为包含Sm和Fe的溶液即可,例如可以以各自的溶液的形式分别制备包含Sm和Fe的原料,添加各个溶液,与沉淀剂进行反应。即使在以各自的溶液的形式分别制备的情况下,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,只要是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的沉淀剂,就没有限定,可举出氨水、苛性钠等,优选为苛性钠。

[0030] 从能够容易地调整沉淀物的粒子的性状的方面考虑,沉淀反应优选将包含Sm和Fe的溶液、以及沉淀剂分别滴加至水等溶剂中的方法。通过适当控制包含Sm和Fe的溶液和沉

淀剂的供给速度、反应温度、反应液浓度、反应时的pH等，可得到构成元素的分布均匀、粒度分布窄、粉末形状规整的沉淀物。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为0.65mol/L～0.85mol/L，更优选为0.7mol/L～0.85mol/L。反应pH优选为5～9，更优选为6.5～8。

[0031] 从磁特性的方面考虑，包含Sm和Fe的溶液优选还包含选自La、W、Co及Ti中的一种以上金属。例如，从剩余磁通密度的方面考虑，优选包含La，从矫顽力和矩形比的方面考虑，优选包含W，从温度特性的方面考虑，优选包含Co、Ti。作为La原料，只要能够溶解于强酸性的溶液，就没有限定，例如，从获取容易性的方面考虑，可举出La_2O_3、$LaCl_3$等。La原料、W原料、Co原料、Ti原料与Sm原料和Fe原料一起在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。作为W原料，可举出钨酸铵，作为Co原料，可举出硫酸钴，作为钛原料，可举出硫酸氧化钛。优选与包含Sm和Fe的溶液分别地在实质上溶解于水的范围内调整。

[0032] 在包含Sm和Fe的溶液还包含选自La、W、Co及Ti中的一种以上金属的情况下，得到包含Sm、Fe、和选自La、W、Co及Ti中的一种以上的不溶性的沉淀物。其中，该溶液只要在与沉淀剂进行反应时成为选自La、W、Co及Ti中的一种以上即可，例如，可以以各自的溶液的形式分别制备各原料，滴加各个溶液，与沉淀剂进行反应，也可以与包含Sm和Fe的溶液一起调整。

[0033] 根据通过沉淀工序得到的各向异性磁性粉末粒子，大致决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对所得到的粒子的粒径进行测定的情况下，优选全部粉末大致进入0.05～20μm、优选进入0.1～10μm的范围那样的大小和分布。另外，各向异性磁性粉末粒子的平均粒径以相当于从粒度分布中的小粒径侧起体积累积50％的粒径的形式测定，优选在0.1～10μm的范围内。

[0034] 将沉淀物分离后，在接下来的氧化工序的热处理中，沉淀物在残存的溶剂中再溶解，为了抑制在溶剂蒸发时沉淀物凝聚、或者粒度分布、粉末直径等变化，优选预先对分离物进行脱溶剂。作为进行脱溶剂的方法，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。

[0035] 可以在沉淀工序之后，包括对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导电率成为5mS/m^2以下。作为将沉淀物分离的工序，例如可以在所得到的沉淀物中添加溶剂(优选为水)并混合后，利用过滤法、倾析法等。

[0036] [氧化工序]

[0037] 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化成氧化物。在对沉淀物进行热处理的情况下，必须在氧的存在下进行，例如可以在大气气氛中进行。另外，由于必须在氧存在下进行，所以优选在沉淀物中的非金属部分中包含氧原子。

[0038] 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℃。小于700℃时，氧化变得不充分，超过1300℃时，存在无法得到目标磁性粉末的形状、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。

[0039] 得到的氧化物是在氧化物粒子内充分地进行R、铁的微观混合并反映沉淀物的形状、粒度分布等的氧化物粒子。

[0040] [前处理工序]

[0041] 前处理工序是指,通过在还原性气体气氛中对上述的包含Sm和Fe的氧化物进行热处理,得到氧化物的一部分被还原的部分氧化物的工序。

[0042] 其中,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。超过10质量%时,在还原工序中,与Ca的还原放热变大,烧成温度变高,由此,有生成发生了异常的粒子生长的粒子的倾向。其中,部分氧化物的氧浓度可以通过非色散红外吸收法(ND-IR)进行测定。

[0043] 还原性气体从氢(H_2)、一氧化碳(CO)、甲烷(CH_4)等烃气体等中适当选择,从成本的方面考虑,优选为氢气,气体的流量在氧化物不会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)优选为300℃以上且950℃以下,下限更优选为400℃以上,进一步优选为750℃以上。上限更优选小于900℃。前处理温度为300℃以上时,包含Sm和Fe的氧化物的还原高效地进行。另外,为950℃以下时,能够抑制氧化物粒子进行粒子生长、偏析,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,优选将所使用的氧化物层的厚度调整为20mm以下,进而将反应炉内的露点调整为-10℃以下。

[0044] [还原工序]

[0045] 还原工序是指,通过在还原剂的存在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920℃以上且1200℃以下,更优选为950℃以上且1150℃以下,进一步优选为980℃以上且1100℃以下。

[0046] 作为还原工序中的与上述的热处理不同的热处理,可以在1000℃以上且1090℃以下的第一温度下进行热处理,然后在比第一温度低的980℃以上且1070℃以下的第二温度下进行热处理。第一温度优选为1010℃以上且1080℃以下,第二温度优选为990℃以上且1060℃以下。第一温度与第二温度的温度差优选为第二温度比第一温度低15℃以上且60℃以下的范围,更优选低15℃以上且30℃以下的范围。第一温度下的热处理与第二温度下的热处理可以连续进行,在这些热处理之间,还可以包括在低于第二温度的温度范围的热处理温度下的热处理,但是从生产性的方面考虑,优选连续进行。从使还原反应更均匀地进行的观点考虑,各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。

[0047] 金属钙以粒状或粉末状的形态使用,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,金属钙优选以反应当量(将稀土类氧化物还原所需的化学计量的量,在Fe为氧化物的形态的情况下,包含将其还原所需的部分)的1.1～3.0倍量的比例添加,更优选为1.5～2.5倍量。

[0048] 在还原工序中,可以在使用作为还原剂的金属钙的同时,还根据需要使用崩解促进剂。该崩解促进剂为了在后述的碱处理工序时促进产物的崩解、粒状化而适当使用,例如可举出:氯化钙等碱土金属盐、氧化钙等碱土氧化物等。相对于作为稀土源使用的稀土氧化物,这些崩解促进剂以1～30质量%、优选以5～30质量%的比例使用。

[0049] [氮化工序]

[0050] 氮化工序是指，通过对通过还原工序得到的合金粒子进行氮化处理而得到各向异性的磁性粒子的工序。由于使用通过上述的沉淀工序得到的粒子状的沉淀物，所以通过还原工序得到多孔质块状的合金粒子。由此，可以不进行粉碎处理而直接在氮气氛中进行热处理并进行氮化，因此，能够均匀地进行氮化。

[0051] 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，通过在该温度范围中将气氛置换成氮气气氛而进行。热处理时间设定为合金粒子的氮化充分且均匀地进行的程度即可。

[0052] [碱处理工序]

[0053] 在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Ca_3N_2、CaO、未反应的金属钙等，有时会成为它们复合而成的烧结块状态。因此，可以将该产物投入碱溶液中，并将Ca_3N_2、CaO及金属钙以氢氧化钙($Ca(OH)_2$)悬浊物的形式而从磁性粒子中分离。此外，残留的氢氧化钙可以通过用乙酸等对磁性粒子进行清洗而充分地除去。

[0054] 作为用于碱处理工序的碱溶液，例如可举出：氢氧化钙水溶液、氢氧化钠水溶液、氨水溶液等。其中，从排水处理、高pH的方面考虑，优选为氢氧化钙水溶液、氢氧化钠水溶液。

[0055] 用于碱处理工序的碱溶液的pH没有特别限定，优选为9以上，更优选为10以上。pH小于9时，成为氢氧化钙时的反应速度快，放热变大，因此存在氧浓度变高的倾向。

[0056] 在碱处理工序中，对于用碱进行处理后得到的磁性粉末，也可以根据需要而通过倾析等方法降低水分。

[0057] [酸处理工序]

[0058] 优选在碱处理工序之后，还包括用酸进行处理的酸处理工序。通过上述的氮化物的碱处理将钙成分除去，由于以某种程度含有氧的富Sm层残存并作为保护层发挥功能，因此抑制了被氧化而氧浓度增大。在该酸处理工序中，将该富Sm层除去，减少磁性粉末整体中的氧浓度。另外，在本发明的实施方式的制造方法中不进行粉碎等，因此，各向异性磁性粉末的平均粒径小、粒度分布窄、不含微粉，因而能够抑制氧浓度的增加。

[0059] 作为用于酸处理工序的酸，没有特别限定，例如可举出氯化氢、硝酸、硫酸、乙酸等。其中，从杂质不残留的方面考虑，优选氯化氢、硝酸。

[0060] 相对于磁性粉末100质量份，用于酸处理工序的酸的用量优选为3.5质量份以上且13.5质量份以下，更优选为4质量份以上且10质量份以下。小于3.5质量份时，磁性粉末表面的氧化物残留，氧浓度变高，超过13.5质量份时，与大气接触时容易发生氧化，而且将磁性粉末溶解，因此存在成本也变高的倾向。

[0061] 在酸处理工序中，对于用酸进行了处理后得到的磁性粉末，也可以根据需要而通过倾析等方法降低水分。

[0062] [脱水工序]

[0063] 优选在酸处理工序之后，包括进行脱水处理的工序。通过脱水处理，能够将真空干燥前的固体成分中的水分减少，抑制由于真空干燥前的固体成分包含更多水分而发生的干燥时进行的氧化。其中，脱水处理是指，通过施加压力、离心力而减少这些处理前后的固体成分中所含的水分值的处理，不包含单纯的倾析、过滤、干燥。脱水处理方法没有特别限定，可举出压榨、离心分离等。

[0064] 脱水处理后的磁性粉末中所含的水分量没有特别限定，从抑制氧化的进行的方面考虑，优选为13质量％以下，更优选为10质量％以下。

[0065] 进行酸处理而得到的磁性粉末、或者在酸处理后进行脱水处理而得到的磁性粉末优选进行真空干燥。干燥温度没有特别限定，优选为70℃以上，更优选为80℃。干燥时间也没有特别限定，优选为1小时以上，更优选为3小时以上。

[0066] 本发明的一个方式的各向异性磁性粉末的制造方法包括：

[0067] 通过在还原性气体气氛中对包含Sm和Fe的氧化物进行热处理，从而得到部分氧化物的前处理工序；

[0068] 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；

[0069] 对上述合金粒子进行氮化而得到氮化物的工序；

[0070] 对上述氮化物进行清洗而得到磁性粉末的工序；以及

[0071] 对上述磁性粉末进行酸处理的工序，

[0072] 在上述进行酸处理的工序中，酸相对于磁性粉末100质量份的量为3.5质量份以上且13.5质量份以下。

[0073] 本实施方式的各向异性磁性粉末的第二制造方法的特征在于，包括：通过在还原性气体气氛中对包含Sm和Fe的氧化物进行热处理，从而得到部分氧化物的前处理工序；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；对上述合金粒子进行氮化而得到氮化物的工序；对上述氮化物进行清洗而得到磁性粉末的工序；以及对上述磁性粉末进行酸处理的工序，在上述进行酸处理的工序中，酸相对于磁性粉末100质量份的量为3.5质量份以上且13.5质量份以下。在酸处理工序中，通过将酸的量设为相对于磁性粉末100质量份为3.5质量份以上且13.5质量份以下，从而能够使以在酸处理后暴露于大气时不易发生再氧化的程度被氧化的富Sm层覆盖磁性粉末表面。由此，可得到氧浓度低、平均粒径小、粒度分布窄的各向异性磁性粉末。需要说明的是，这里所述的前处理工序、得到合金粒子的工序、得到氮化物的工序及进行酸处理的工序如上所述。可以与第一制造方法同样地进行脱水处理及分散处理。

[0074] 本实施方式中的各向异性磁性粉末的特征在于，使用激光衍射式粒径分布测定装置在干式条件下测定的平均粒径为1.5μm以上且7μm以下，由下述式定义的跨度为1.6以下，

[0075] 跨度＝(D90-D10)/D50

[0076] (其中，D10、D50、D90为基于体积基准的粒度分布的累积值分别相当于10％、50％、90％的粒径。)

[0077] 上述各向异性磁性粉末包含Sm、Fe、N、O，O的量为0.05质量％以上且0.65质量％以下。

[0078] 本实施方式中的各向异性磁性粉末例如可以通过上述的制造方法来制作，由于不对磁性粉末进行基于粉碎等的机械性的破碎，所以成为氧浓度低、平均粒径小、粒度分布窄(跨度小)、剩余磁通密度高的各向异性磁性粉末。

[0079] 本实施方式中的各向异性磁性粉末典型而言由下述通式表示。

[0080] $Sm_vFe_{(100-v-w-x-y-z-u)}N_wLa_xW_yCo_zTi_u$

[0081] (式中，$3\leqslant v\leqslant 30$，$5\leqslant w\leqslant 15$，$0\leqslant x\leqslant 0.3$，$0\leqslant y\leqslant 2.5$，$0\leqslant z\leqslant 2.5$，$0\leqslant u\leqslant 2.5$。)

[0082] 通式中，将v规定为3以上且30以下是因为：小于3时，铁成分的未反应部分(α-Fe相)分离，氮化物的矫顽力降低，不再是实用的磁体，超过30时，Sm元素析出，磁性粉末在大气中变得不稳定，剩余磁通密度降低。另外，将w规定为5以上且15以下是因为：小于5时，几乎无法展现出矫顽力，超过15时，生成Sm元素、铁本身的氮化物。

[0083] 各向异性磁性粉末的平均粒径为1.5μm以上且7μm以下，优选为3μm以上且7μm以下，更优选为4μm以上且6.5μm以下。小于1.5μm时，表面积多，因此，容易发生氧化，超过7μm时，磁性粉末成为多磁畴结构，因此存在磁特性降低的倾向。其中，平均粒径是指使用激光衍射式粒径分布测定装置在干式条件下测定的粒径。

[0084] 各向异性磁性粉末的通过下述式计算出的跨度为1.6以下，优选为1.3以下。超过1.6时，存在大的粒子，存在磁特性降低的倾向。

[0085] 跨度＝(D90-D10)/D50

[0086] (其中，D10、D50、D90为基于体积基准的粒度分布的累积值分别相当于10％、50％、90％的粒径。)

[0087] 各向异性磁性粉末包含氧，其含量为0.05质量％以上且0.65质量％以下即可，优选为0.3质量％以下。小于0.05质量％时，如果暴露于大气，则容易发生氧化，超过0.65质量％时，存在磁特性降低的倾向。其中，氧含量可以通过非色散红外吸收法(ND-IR)进行测定。

[0088] 磁性粉末的圆形度的平均值优选为0.50以上，更优选为0.70以上，特别优选为0.75以上。圆形度低于0.50时，流动性变差，由此在磁场成形时，在粒子间施加应力，因此磁特性降低。圆形度的测定使用扫描电子显微镜，使用Sumitomo Metal Technology的粒子解析Ver.3作为图像解析软件。通过图像处理将以3000倍拍摄的SEM图像二值化，对一个粒子求出圆形度。本发明中规定的圆形度是指，对1000个～10000个左右的粒子进行计测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＝(4πS/L2)。其中，S为粒子的二维投影面积，L为二维投影周围长。

[0089] 本实施方式的各向异性磁性粉末的氧浓度低，因此，可以作为例如烧结磁体、粘结磁体使用。

[0090] 粘结磁体通过本实施方式的各向异性磁性粉末和树脂而制作。通过包含该各向异性磁性粉末，能够构成具有高磁特性的复合材料。

[0091] 复合材料中所含的树脂可以为热固性树脂，也可以为热塑性树脂，但优选为热塑性树脂。作为热塑性树脂，具体可举出：聚苯硫醚树脂(PPS)、聚醚醚酮(PEEK)、液晶聚合物(LCP)、聚酰胺(PA)、聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)等。

[0092] 得到复合材料时的各向异性磁性粉末与树脂的重量比(树脂/磁性粉末)优选为0.10～0.15，更优选为0.11～0.14。

[0093] 复合材料例如可以通过使用混炼机在280～330℃下将各向异性磁性粉末与树脂混合而得到。

[0094] 通过使用复合材料，能够制造粘结磁体。具体而言，例如可以通过一边对复合材料进行热处理，一边利用取向磁场使易磁化磁畴一致(取向工序)、接着利用磁化磁场进行脉冲磁化(磁化工序)，从而得到粘结磁体。

[0095] 取向工序中的热处理温度例如优选为90～200℃，更优选为100～150℃。取向工序中的取向磁场的大小例如可以设为720kA/m。另外，磁化工序中的磁化磁场的大小例如可以设为1500～2500kA/m。

[0096] 烧结磁体通过将本实施方式的各向异性磁性粉末成形并进行烧结而制作。

[0097] 本实施方式的各向异性磁性粉末由于氧浓度低、平均粒径小、粒度分布窄、剩余磁通密度高，所以适于烧结磁体。

[0098] 例如，如日本特开2017-055072所示，烧结磁体通过将磁性粉末在氧浓度为0.5体积ppm以下的气氛中、在高于300℃且低于600℃的温度、及1000MPa以上且1500MPa以下的压力下进行烧结而制作。

[0099] 例如，如国际公开2015/199096所示，烧结磁体通过将磁性粉末在6kOe以上的磁场中进行预压缩后、以600℃以下的温度、1～5GPa的成形面压进行温压成形而制作。

[0100] 例如，如日本特开2016-082175所示，烧结磁体通过将包含磁性粉末和金属粘合剂的混合物以1～5GPa的成形面压进行冷压密成形后、以350～600℃的温度加热1～120分钟而制作。

[0101] 实施例

[0102] 以下，对实施例进行说明。需要说明的是，只要没有特别说明，则“%”为质量基准。

[0103] [评价]

[0104] 氧含量、氮含量、粒度分布通过以下的方法进行评价。

[0105] <氧含量>

[0106] 氧含量通过非色散型红外线吸收法(株式会社堀场制作所制造的EMGA-820)进行测定。

[0107] <氮含量>

[0108] 氮含量通过导热系数法(株式会社堀场制作所制造的EMGA-820)进行测定。

[0109] <粒度分布>

[0110] 粒度分布通过激光衍射式粒度分布测定装置(日本激光株式会社制造的HELOS&RODOS)进行测定。

[0111] <水分量>

[0112] 水分量通过真空干燥前后的重量之差进行测定。

[0113] 制造例1(中粒径的SmFe氧化物的制作)

[0114] 使$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 5.0kg混合溶解于纯水2.0kg中。进一步添加Sm_2O_3 0.49kg、La_2O_3 0.035kg、以及70％硫酸0.74kg，充分地进行搅拌，使其完全溶解。接下来，在所得到的溶液中添加纯水，最终以使Fe浓度成为0.726mol/l、Sm浓度成为0.112mol/l的方式进行调整，制成SmFeLa硫酸溶液。

[0115] [沉淀工序]

[0116] 在温度保持为40℃的纯水20kg中，从反应开始起70分钟，一边搅拌一边滴加所制备的SmFeLa硫酸溶液总量，同时滴加15％氨液，将pH调整为7～8。由此，得到包含SmFeLa氢氧化物的浆料。通过倾析用纯水对所得到的浆料进行清洗后，将氢氧化物固液分离。将分离后的氢氧化物在100℃的烘箱中干燥10小时。

[0117] [氧化工序]

[0118] 在大气中以1000℃对通过沉淀工序得到的氢氧化物进行1小时的烧成处理。冷却后,得到作为原料粉末的红色的SmFeLa氧化物。

[0119] 制造例2(大粒径的SmFe氧化物的制作)

[0120] 在制造例1中,添加La_2O_3 0.035kg,并且将在氧化工序中的大气中温度变更为900℃,除此以外,与制造例1同样地进行操作,得到中粒径的SmFe氧化物。

[0121] 制造例3(小粒径的SmFe氧化物的制作)

[0122] 在制造例1中,与15%氨液同时滴加18%的钨酸铵0.14kg,并将在氧化工序中的烧成温度变更为900℃,除此以外,与制造例1同样地进行操作,得到小粒径的SmFe氧化物。

[0123] 实施例1(中粒径的磁性粉末)

[0124] [前处理工序]

[0125] 以使厚度成为10mm的方式将在制造例1中得到的SmFeLa氧化物100g放入钢制容器。将容器放入炉内,减压至100Pa后,一边导入氢气,一边升温至前处理温度的850℃,在该状态下保持15小时。通过非色散红外吸收法(ND-IR)(株式会社堀场制作所制造的EMGA-820)对氧浓度进行测定,结果为5质量%。由此可知,得到与Sm键合的氧未被还原、且与Fe键合的氧中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和平均粒径约6mm的金属钙19.2g混合并放入炉内。将炉内真空排气后,导入氩气(Ar气)。提高至1045℃的第一温度,保持45分钟,然后冷却至1000℃的第二温度,保持30分钟,由此得到SmFeLa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,一边导入氮气,一边使温度上升至450℃,在该状态下保持23小时,得到包含磁性粒子的块状产物。

[0130] [碱处理工序]

[0131] 将通过氮化工序得到的块状的产物投入至10重量%氢氧化钙水溶液(pH12.3)3kg中,搅拌30分钟。静置后,通过倾析对上清进行排水。重复向纯水的投入、搅拌及倾析10次。接下来,投入99.9%乙酸2.5g,搅拌15分钟。静置后,通过倾析对上清进行排水。重复向纯水的投入、搅拌及倾析2次。固液分离后,在80℃下进行真空干燥3小时,得到磁性粉末。

[0132] 实施例2(中粒径的磁性粉末)

[0133] 在实施例1的水洗工序中,将10重量%氢氧化钙水溶液变更为10重量%氢氧化钠水溶液(pH13.0),除此以外,与实施例1同样地进行操作,制作磁性粉末。

[0134] 实施例3(中粒径的磁性粉末)

[0135] 与实施例1同样地进行操作直到氮化工序为止,得到作为氮化物的块状的产物。

[0136] [碱处理工序]

[0137] 将所得到的块状的产物投入至10重量%氢氧化钙溶液(pH12.3)3kg中,搅拌30分钟。静置后,通过倾析对上清进行排水。重复向纯水的投入、搅拌及倾析10次。接下来,投入99.9%乙酸2.5g,搅拌15分钟。静置后、通过倾析对上清进行排水。重复向纯水的投入、搅拌及倾析2次。

[0138] [酸处理工序]

[0139] 相对于通过上述工序得到的磁性粉末100质量份,添加6%盐酸水溶液,以使得作

为氯化氢成为10质量份，搅拌1分钟。静置后，通过倾析对上清进行排水。重复向纯水的投入、搅拌及倾析2次。进行固液分离后，在80℃下进行真空干燥3小时，得到磁性粉末。

[0140] 实施例4(中粒径的磁性粉末)

[0141] 在实施例3的水洗工序中，将氢氧化钙水溶液变更为10重量％氢氧化钠水溶液(pH13.0)，除此以外，与实施例1同样地进行操作，制作磁性粉末。

[0142] 比较例1(中粒径的磁性粉末)

[0143] 在实施例1的水洗工序中，将氢氧化钙溶液变更为纯水，除此以外，与实施例1同样地进行操作，制作磁性粉末。

[0144] 使用在各实施例及比较例中得到的磁性粉末，通过上述的方法测定氧含量、氮含量及粒度分布。将评价结果示于表1及2。

[0145] [表1]

[0146]

实施例编号	碱接触	酸处理	含量(质量%)					组成式				
			Sm	Fe	La	O	N	Sm	Fe	La	O	N
实施例1	有	无	23.2	75.3	0.54	0.76	3.65	8.5	74.3	0.21	2.6	14.4
实施例2	有	无	23.2	74.7	0.54	0.78	3.71	8.5	73.9	0.21	2.7	14.7
实施例3	有	有	23.8	74.7	0.28	0.36	3.25	9.0	76.3	0.12	1.3	13.3
实施例4	有	有	23.4	74.6	0.29	0.37	3.39	8.8	75.9	0.12	1.3	13.8
比较例1	无	无	22.6	75.1	0.44	0.87	3.76	8.3	73.8	0.17	3.0	14.7

[0147] [表2]

[0148]

实施例编号	平均粒径(μm)	粒度分布				圆形度	σr(emu/g)
		D10	D50	D90	跨度(D90－D10)／D50		
实施例1	3.27	2.31	4.18	6.88	1.09	0.79	121.2
实施例2	3.32	2.22	3.96	6.75	1.14	0.77	121.5
实施例3	3.06	2.12	3.95	6.24	1.04	0.78	141.1
实施例4	3.04	2.22	3.84	6.22	1.04	0.76	140.8
比较例1	3.30	2.31	4.00	6.72	1.10	0.77	119.5

[0149] 根据表1及2的结果确认了：在使氮化物与碱溶液接触的实施例1及2中，相较于与纯水接触的比较例1，氧浓度降低，剩余磁通密度变高。另外确认了：在实施例3及4中，通过对使氮化物与碱溶液接触而得到的磁性粉末进一步进行酸处理，从而与实施例1及2相比，氧浓度进一步降低，剩余磁通密度进一步变高。而且，跨度也仅为1.04左右，是粒度分布窄的各向异性磁性粉末。另外可确认：相较于比较例1与实施例1的氧浓度之差(0.87-0.76＝0.11)，实施例1与实施例3的氧浓度之差(0.76-0.36＝0.4)大，因此，在降低氧浓度方面，与碱处理相比，酸处理降低氧浓度的效果更大。

[0150] 实施例5(中粒径的磁性粉末)

[0151] [前处理工序]

[0152] 以使厚度成为10mm的方式将在制造例1中得到的SmFe氧化物100g放入钢制容器。将容器放入炉内，减压至100Pa后，一边导入氢气，一边升温至前处理温度的850℃，在该状态下保持15小时。通过非色散红外吸收法(ND-IR)(株式会社堀场制作所制造的EMGA-820)对氧浓度进行测定，结果为5质量％。由此可知，得到与Sm键合的氧未被还原、且与Fe键合的氧中95％被还原的黑色的部分氧化物。

[0153] [还原工序]

[0154] 将通过前处理工序得到的部分氧化物60g和平均粒径约6mm的金属钙19.2g混合并放入炉内。将炉内真空排气后，导入氩气(Ar气)。提高至1045℃的第一温度，保持45分钟，然后冷却至1000℃的第二温度，保持30分钟，由此得到Fe-Sm合金粒子。

[0155] [氮化工序]

[0156] 接下来，将炉内温度冷却至100℃后，进行真空排气，一边导入氮气，一边使温度上升至450℃，在该状态下保持23小时，得到包含磁性粒子的块状产物。

[0157] [水洗工序]

[0158] 将通过氮化工序得到的块状的产物投入至纯水3kg中，搅拌30分钟。静置后，通过倾析对上清进行排水。重复向纯水的投入、搅拌及倾析10次。接下来，投入99.9％乙酸2.5g，搅拌15分钟。静置后，通过倾析对上清进行排水。重复向纯水的投入、搅拌及倾析2次。

[0159] [酸处理工序]

[0160] 相对于通过上述氮化工序得到的粉末100质量份，添加6％盐酸水溶液，以使得作为氯化氢成为4.3质量份，搅拌1分钟。静置后，通过倾析对上清进行排水。重复向纯水的投入、搅拌及倾析2次。进行固液分离后，在80℃下进行真空干燥3小时，得到磁性粉末。

[0161] 实施例6～8及比较例2～5(中粒径的磁性粉末)

[0162] 变更为表3中记载的酸用量，除此以外，与实施例5同样地进行操作，制作磁性粉末。

[0163] 使用在各实施例及比较例中得到的磁性粉末，并通过上述的方法测定氧含量、氮含量及粒度分布。将评价结果示于表3。

[0164] [表3]

[0165]

实施例编号	酸用量(份)	O含量(质量%)	N含量(质量%)	粒度分布				跨度(D90-D10)/D50
				平均粒径(μm)	D10	D50	D90	
比较例2	0	0.98	3.41	4.37	2.26	6.77	4.17	1.08
比较例3	2.3	0.75	3.20	3.56	1.60	3.26	5.72	1.26
比较例4	3.3	0.75	3.20	3.49	1.77	3.28	5.46	1.13
实施例5	4.3	0.61	3.30	3.44	1.75	3.22	5.40	1.13
实施例6	5.3	0.40	3.36	3.49	1.76	3.25	5.51	1.15
实施例7	10.3	0.35	3.16	3.63	1.80	3.33	5.74	1.18
实施例8	13.3	0.33	3.17	3.65	1.75	3.36	5.77	1.20
比较例5	15.3	0.73	3.30	3.63	1.72	3.24	5.70	1.23

[0166] 根据表3的结果，在中粒径的磁性粉末的情况下，如果用3.5质量份以上且13.5质量份以下的酸进行清洗，则得到氧含量非常少、为0.61质量％以下的磁性粉末。跨度也仅为1.2左右，是粒度分布窄的各向异性磁性粉末。

[0167] 实施例9～10(大粒径的磁性粉末)

[0168] 使用在制造例2中制作的SmFe氧化物，并且变更为表4中记载的酸用量，除此以外，与实施例5同样地进行操作，制作大粒径的磁性粉末。使用在各实施例中得到的磁性粉末，并通过上述的方法测定氧含量、氮含量、粒度分布。将评价结果示于表4。

[0169] [表4]

[0170]

实施例编号	酸用量(份)	O含量(质量%)	N含量(质量%)	粒度分布				跨度(D90-D10)/D50
				平均粒径(μm)	D10	D50	D90	
实施例9	5	0.20	3.10	5.16	2.60	4.57	7.86	1.15
实施例10	7	0.19	3.10	5.34	2.60	4.60	8.20	1.22

[0171] 根据表4的结果，在大粒径的磁性粉末的情况下，如果用5质量份或7质量份的酸进行清洗，则得到氧含量非常少、为0.20质量%以下的磁性粉末。跨度也仅为1.2左右，粒度分布窄的各向异性磁性粉末。

[0172] 实施例11～13、比较例6(小粒径的磁性粉末)

[0173] 使用在制造例3中制作的SmFe氧化物，并且变更为表5中记载的酸用量，除此以外，与实施例5同样地进行操作，制作小粒径的磁性粉末。使用在各实施例及比较例中得到的磁性粉末，并通过上述的方法测定氧含量、氮含量、粒度分布。将评价结果示于表5。

[0174] [表5]

[0175]

实施例编号	酸用量(份)	O含量(质量%)	N含量(质量%)	粒度分布				跨度(D90-D10)/D50
				平均粒径(μm)	D10	D50	D90	
实施例11	4.3	0.54	3.30	2.47	0.90	2.18	4.17	1.50
实施例12	10.3	0.45	3.27	2.50	0.91	2.22	4.19	1.48
实施例13	13.3	0.41	3.25	2.61	1.04	2.37	4.37	1.41
比较例6	15.3	0.74	3.27	2.72	1.06	2.45	4.63	1.46

[0176] 根据表5的结果，即使在小粒径的磁性粉末的情况下，如果用3.5质量份以上且13.5质量份以下的酸进行清洗，则得到氧含量非常少、为0.54质量%以下的磁性粉末。跨度也仅为1.5左右，粒度分布窄的各向异性磁性粉末。

[0177] 实施例14～15

[0178] 在实施例9及11中，通过对利用酸处理工序得到的固液分离后的固体成分进行压榨，从而进行了脱水处理后，在80℃下进行3小时的真空干燥，除此以外，分别与实施例9及11同样地进行操作，制作磁性粉末。使用在各实施例中得到的磁性粉末，并通过上述的方法测定脱水处理后的固体成分的水分量、所得到的磁性粉末的氧含量、氮含量、粒度分布。将评价结果与在实施例9及11中制作的磁性粉末的评价结果一起示于表6。

[0179] [表6]

[0180]

实施例编号	水分值(质量%)	O含量(质量%)	N含量(质量%)	粒度分布				跨度(D90-D10)/D50
				平均粒径(μm)	D10	D50	D90	
实施例9	13.4	0.20	3.10	5.16	2.60	4.57	7.86	1.15
实施例14	7.9	0.15	3.27	5.11	2.58	4.51	7.77	1.15
实施例11	14.2	0.54	3.30	2.47	0.90	2.18	4.17	1.50
实施例15	9.1	0.43	3.41	2.53	1.00	2.17	4.19	1.47

[0181] 根据表6的结果，在实施例14中，通过进行脱水处理，能够大幅减少水分量，与实施例9相比，能够进一步减少所得到的磁性粉末中的氧含量。另外，在实施例15中，也能够大幅减少水分量，与实施例11相比，能够进一步减少所得到的磁性粉末中的氧含量。

[0182] 产业上的可利用性

[0183] 通过本发明的制造方法得到的各向异性磁性粉末是氧浓度低、平均粒径小、粒度分布窄、剩余磁通密度高的各向异性磁性粉末,因此,特别适合用于烧结磁体。