

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年9月28日(28.09.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/181547 A1

(51) 国際特許分類:

H01F 1/059 (2006.01) **B22F 3/00** (2021.01)
B22F 1/00 (2022.01) **C22C 38/00** (2006.01)
B22F 1/17 (2022.01) **H01F 1/06** (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/047146

(22) 国際出願日: 2022年12月21日(21.12.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2022-050743 2022年3月25日(25.03.2022) JP

(71) 出願人(USを除く全ての指定国について): T D K 株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP). 国立研究開発法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(71) 出願人 (US についてのみ): 橋本 龍司 (HASHIMOTO, Ryuji) [JP/JP]; 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP). 岡田 周祐(OKADA, Shusuke) [JP/JP]; 〒4630018 愛知県名古屋市守山区桜坂四丁目205番地 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 伊東 忠重, 外(ITO, Tadashige et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1

番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 16階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SAMARIUM-IRON-NITROGEN BASED MAGNET POWDER AND SAMARIUM-IRON-NITROGEN BASED MAGNET

(54) 発明の名称: サマリウム-鉄-窒素系磁石粉末およびサマリウム-鉄-窒素系磁石

(57) Abstract: A samarium-iron-nitrogen based magnet powder, including a lanthanoid (Ln), iron (Fe), bismuth (Bi), tungsten (W), and nitrogen (N), wherein: the lanthanoid includes samarium (Sm); by atom ratio, the ratio ((Bi/(Ln+Fe+Bi+W)) of bismuth relative to the sum of the lanthanoid+iron+bismuth+tungsten is 1.00 at% or less; by atom ratio, the ratio ((W/(Ln+Fe+Bi+W)) of tungsten relative to the sum of the lanthanoid+iron+bismuth+tungsten is 0.05-0.60 at%; and by atom ratio, the ratio (W/Bi) of tungsten relative to bismuth is 1.0-30.0.

(57) 要約: サマリウム-鉄-窒素系磁石粉末であって、ランタノイド (Ln)、鉄 (Fe)、ビスマス (Bi)、タングステン (W)、および窒素 (N) を含み、前記ランタノイドは、サマリウム (Sm) を含み、原子比で、ランタノイド+鉄+ビスマス+タングステンの和に対するビスマスの比 ((Bi/(Ln+Fe+Bi+W))) は、1.00 at%以下であり、原子比で、ランタノイド+鉄+ビスマス+タングステンの和に対するタングステンの比 ((W/(Ln+Fe+Bi+W))) は、0.05 at%以上、0.60 at%以下であり、原子比で、ビスマスに対するタングステンの比 (W/Bi) は、1.0以上、30.0以下である、サマリウム-鉄-窒素系磁石粉末。

WO 2023/181547 A1

明 細 書

発明の名称：

サマリウム－鉄－窒素系磁石粉末およびサマリウム－鉄－窒素系磁石

技術分野

[0001] 本発明は、サマリウム－鉄－窒素系磁石粉末およびサマリウム－鉄－窒素系磁石に関する。

背景技術

[0002] サマリウム－鉄－窒素系磁石は、キュリー温度が477℃という高い値であること、磁気特性の温度変化が小さいこと、および保磁力の理論値とされる異方性磁界が260 kOeという高い値であることから、高性能磁石として期待されている。

[0003] 高性能磁石を製造するためには、サマリウム－鉄－窒素系磁石粉末を焼結させる必要がある。

[0004] しかしながら、サマリウム－鉄－窒素系磁石粉末は、高温で焼結させると、磁気特性が低下するという問題がある。特に、焼結処理により、サマリウム－鉄－窒素系磁石の保磁力は、大きく低下してしまう。

[0005] このような問題に対処するため、特許文献1には、サマリウム－鉄－窒素系磁石粉末にビスマスを追加することが記載されている。すなわち、サマリウム－鉄－ビスマス－窒素系磁石粉末とすることにより、磁石粉末の保磁力を高めることが可能であることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2020-57779号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 一般に、保磁力と磁化は、トレードオフの関係にあり、両者を高めることは難しいと言われている。例えば、本願発明者らによれば、特許文献1に記

載のサマリウム－鉄－ビスマス－窒素系磁石粉末は、高い保磁力を示すものの、磁化が十分であるとは言い難いことが把握されている。

[0008] このような現状の下、高い磁化と高い保磁力を兼ね備えたサマリウム－鉄－窒素系磁石粉末に対してニーズがある。

[0009] 本発明は、このような背景に鑑みなされたものであり、本発明では、高い磁化と高い保磁力を兼ね備えたサマリウム－鉄－窒素系磁石粉末を提供することを目的とする。また、本発明では、高い磁化と高い保磁力を兼ね備えたサマリウム－鉄－窒素系磁石を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明では、サマリウム－鉄－窒素系磁石粉末であって、
ランタノイド (L n)、鉄 (F e)、ビスマス (B i)、タングステン (W)、および窒素 (N) を含み、

前記ランタノイドは、サマリウム (S m) を含み、

原子比で、ランタノイド＋鉄＋ビスマス＋タングステンの和に対するビスマスの比 ($(B i / (L n + F e + B i + W))$) は、1. 00 at %以下であり、

原子比で、ランタノイド＋鉄＋ビスマス＋タングステンの和に対するタングステンの比 ($(W / (L n + F e + B i + W))$) は、0. 05 at %以上、0. 60 at %以下であり、

原子比で、ビスマスに対するタングステンの比 ($(W / B i)$) は、1. 0以上、30. 0以下である、サマリウム－鉄－窒素系磁石粉末が提供される。

発明の効果

[0011] 本発明では、高い磁化と高い保磁力を兼ね備えたサマリウム－鉄－窒素系磁石粉末を提供することができる。また、本発明では、高い磁化と高い保磁力を兼ね備えたサマリウム－鉄－窒素系磁石を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の一実施形態によるサマリウム－鉄－窒素系磁石粉末の製造方法の一例を概略的に示したフロー図である。

[図2]本発明の一実施形態によるサマリウム－鉄－窒素系磁石粉末を用いて、サマリウム－鉄－ビスマス－タングステン－窒素系焼結磁石を製造する方法の一例を概略的に示したフロー図である。

[図3]本発明の一実施形態によるサマリウム－鉄－窒素系磁石粉末を用いて、サマリウム－鉄－ビスマス－タングステン－窒素系非焼結磁石を製造する方法の一例を概略的に示したフロー図である。

[図4]各例において得られた保磁力と磁化の関係を示したグラフである。

[図5]窒素放出温度の測定の際に得られるグラフを模式的に示した図である。

[図6]分解温度の測定の際に得られるグラフを模式的に示した図である。

[図7]各磁石粉末における a 軸方向の格子定数の変化率 $\Delta P a$ (%) および c 軸方向の格子定数の変化率 $\Delta P c$ (%) を示したグラフである。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の一実施形態について説明する。

[0014] 前述のように、本願発明者らによれば、特許文献 1 に記載のサマリウム－鉄－ビスマス－窒素系磁石粉末は、高い保磁力を示すものの、磁化があまり高くないという問題がある。

[0015] 本願発明者らは、このような問題に対処するため、高い磁化と高い保磁力を兼ね備えたサマリウム－鉄－窒素系磁石粉末について鋭意研究開発を実施してきた。その結果、本願発明者らは、サマリウム－鉄－窒素系磁石粉末に所定量のビスマスおよびタングステンを共添加し、サマリウム－鉄－ビスマス－タングステン－窒素系磁石粉末とした場合、磁石粉末の磁化および保磁力を有意に高めることができることを見出し、本願発明に至った。

[0016] すなわち、本発明の一実施形態では、サマリウム－鉄－窒素系磁石粉末であって、

ランタノイド (L n)、鉄 (F e)、ビスマス (B i)、タングステン (W)、および窒素 (N) を含み、

前記ランタノイドは、サマリウム (S m) を含み、

原子比で、ランタノイド＋鉄＋ビスマス＋タングステンの和に対するビス

マスの比 ($(Bi / (Ln + Fe + Bi + W))$) は、1.00 at %以下であり、

原子比で、ランタノイド+鉄+ビスマス+タングステンの和に対するタングステンの比 ($(W / (Ln + Fe + Bi + W))$) は、0.05 at %以上、0.60 at %以下であり、

原子比で、ビスマスに対するタングステンの比 ((W / Bi)) は、1.0以上、30.0以下である、サマリウム-鉄-窒素系磁石粉末が提供される。

[0017] なお、本願では、本発明の一実施形態によるサマリウム-鉄-ビスマス-タングステン-窒素系磁石粉末を「サマリウム-鉄-窒素系磁石粉末」とも称する。

[0018] 本発明の一実施形態によるサマリウム-鉄-窒素系磁石粉末では、ランタノイド (Ln) +鉄+ビスマス+タングステンの和に対するビスマスの比 ($(Bi / (Ln + Fe + Bi + W))$) が1.00 at %以下となるように、ビスマスが添加される。また、本発明の一実施形態によるサマリウム-鉄-窒素系磁石粉末では、ランタノイド+鉄+ビスマス+タングステンの和に対するタングステンの比 ($(W / (Ln + Fe + Bi + W))$) が、0.05 at %以上、0.60 at %以下となるように、タングステンが添加される。また、ビスマスに対するタングステンの比 ((W / Bi)) は、1.0以上、30.0以下である。

[0019] このような割合でビスマスおよびタングステンを添加することにより、本発明の一実施形態では、高い磁化と高い保磁力を有する磁石粉末が得られる。

[0020] なお、ビスマスおよびタングステンを共添加することにより、高い磁化および高い保磁力を有する磁石粉末が得られる理由については、今のところ十分に解明されていない。ただし、後述するように、本発明の一実施形態によるサマリウム-鉄-窒素系磁石粉末では、ベーシックなサマリウム-鉄-窒素系磁石粉末に比べて、 a 軸方向の格子定数 P_a および c 軸方向の格子定数 P_c がいずれも大きくなることが認められている。従って、ビスマスおよびタ

ングステンを共添加することにより、サマリウムおよび／またはFeの少なくとも一部がBiおよび／またはWで置換され、磁石粉末を構成する粒子の結晶構造の安定性が向上し、その結果、磁化を低下させることなく保磁力を高めることができた可能性が考えられる。本発明の一実施形態によるサマリウム－鉄－窒素系磁石粉末において、 $(Bi / (Ln + Fe + Bi + W))$ は、0.1 at %以下であることが好ましく、0.05 at %以下であることがより好ましい。

[0021] また、本発明の一実施形態によるサマリウム－鉄－窒素系磁石粉末において、 $W / (Ln + Fe + Bi + W)$ は、0.41 at %以下であることが好ましい。

[0022] さらに、本発明の一実施形態によるサマリウム－鉄－窒素系磁石粉末において、原子比 W / Bi は、20.5以下であることが好ましい。

[0023] なお、 $(W / (Ln + Fe + Bi + W))$ が0.05 at %未満、または0.60 at %よりも大きい場合、磁化の改善傾向が認められなくなる。同様に、原子比 W / Bi が1.0未満の場合、または30.0超の場合、磁化の改善傾向が認められなくなる。

[0024] (本発明の一実施形態によるサマリウム－鉄－窒素系磁石粉末)

以下、本発明の一実施形態によるサマリウム－鉄－窒素系磁石粉末のその他の特徴について説明する。

[0025] (組成)

本発明の一実施形態によるサマリウム－鉄－窒素系磁石粉末（以下、単に「本発明の磁石粉末」とも称する）は、ランタノイドを含む。ランタノイドは、サマリウムのみを含んでもよいが、さらに、ランタン(La)、セリウム(Ce)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、およびイッテルビウム(Yb)からなる群から選定された少なくとも1つの追加元素を有してもよい。

[0026] また、本発明の磁石粉末において、ランタノイド＋鉄＋ビスマス＋タングステンの和に対するランタノイドの比 $(Ln / (Ln + Fe + Bi + W))$ は

、例えば、 $10.0 \text{ at} \% \sim 15.0 \text{ at} \%$ の範囲である。

[0027] 一方、本発明の磁石粉末において、ランタノイド+鉄+ビスマス+タングステンの和に対する鉄の比 ($\text{Fe} / (\text{Ln} + \text{Fe} + \text{Bi} + \text{W})$) は、例えば、 $85.0 \text{ at} \% \sim 90.0 \text{ at} \%$ の範囲である。

[0028] (形態)

本発明の磁石粉末は、多数の粒子を含む。粒子は、コア部を有し、該コア部の少なくとも一部には、被覆層が設置されていてもよい。被覆層は、コア部全体を被覆してもよい。ただし、被覆層を含まない粒子、コア部のみで構成された粒子も存在し得る。

[0029] 通常、粒子のコア部は、ランタノイド、鉄、ビスマス、タングステン、および窒素を含む。

[0030] また、粒子のコア部は、通常、 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 結晶構造を有する。

[0031] 例えば、粒子のコア部は、ランタノイド-鉄-窒素系化合物相を有し、例えば、 $\text{Ln}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 相を有してもよい。なお、 $\text{Ln}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 相のLnの少なくとも一部は、Biおよび/またはWで置換されてもよい。同様に、 $\text{Ln}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 相のFeの少なくとも一部は、Biおよび/またはWで置換されてもよい。

[0032] 一方、被覆層は、ランタノイドおよび/または鉄を含むが、コア部とは異なる結晶構造を有する。

[0033] 被覆層は、コア部に比べて、より多くのランタノイドを含んでもよい。すなわち、被覆層における鉄に対するランタノイドの原子比 (Ln / Fe) は、コア部における鉄に対するランタノイドの原子比 (Ln / Fe) よりも大きくてもよい。

[0034] 粒子の平均粒子径は、特に限られないが、例えば、 $1.5 \mu\text{m}$ 未満であってもよい。この場合、本発明の磁石粉末の保磁力をより高めることができる。

[0035] また、本発明の磁石粉末に含まれる粒子において、アスペクト比が2.0以上である粒子の数は、10%以下であり、8%以下であることが好ましい

。アスペクト比が2.0以上である粒子の数を10%以下とした場合、本発明の磁石粉末の保磁力をより高めることができる。

[0036] さらに、本発明の磁石粉末は、分解温度が高いという特徴を有する。例えば、本発明の磁石粉末の窒素放出温度は、610℃以上である。

[0037] 本発明の磁石粉末の熱処理前の保磁力は、例えば、17kOe以上である。また、本発明の磁石粉末の磁化は、例えば、140emu/g以上である。従って、本発明の磁石粉末は、高い磁化と高い保磁力を兼ね備えた磁石粉末として使用することができる。なお、本願において、磁化とは、90kOeの磁場を印加した際の磁化の値を意味する。

[0038] 上記のような特徴を有する本発明の磁石粉末は、高性能サマリウム－鉄－窒素系磁石の製造に用いられてもよい。

[0039] (サマリウム－鉄－窒素系磁石)

本発明の一実施形態によるサマリウム－鉄－窒素系磁石（以下、単に「本発明の磁石」とも称する）は、本発明の磁石粉末を含有する。

[0040] 本発明の磁石は、サマリウム－鉄－窒素系焼結磁石またはサマリウム－鉄－窒素系ボンド磁石であってよい。

[0041] 本発明の磁石は、本実施形態に係る希土類磁石は、Sm－Fe－N系磁石粉末以外の金属相を有してよい。このような金属相は、例えば、Fe相等であってよい。

[0042] 本実施形態に係る希土類磁石は、Sm、Fe及びN以外に、例えば、C、Al、Si、P、Ti、Cr、Mn、Co、Cu、Zn、Y、Zr、およびSn等の元素の少なくとも1種の元素を更に含有してもよい。Sm、Fe、及び、N以外の元素の含有量は10質量%以下とすることが好ましく、5質量%以下とすることがより好ましい。

[0043] (本発明の一実施形態によるサマリウム－鉄－窒素系磁石粉末の製造方法)

次に、図1を参照して、本発明の一実施形態によるサマリウム－鉄－窒素系磁石粉末の製造方法の一例（以下、「第1の方法」と称する）について説

明する。

[0044] なお、以下の記載では、ランタノイド (L_n) として、サマリウムのみを含む場合を例に、第1の方法について説明する。ただし、ランタノイド (L_n) がサマリウムに加えて別のランタノイド元素 (La 、 Ce 、 Er 、 Tm 、および Yb の少なくとも1つ) を含む場合も、同様の方法が適用できることは当業者には明らかである。

[0045] 図1には、第1の方法のフローの一例を概略的に示す。

[0046] 図1に示すように、第1の方法は、

前駆体粉末を調製する工程 ($S110$) と、

前記前駆体粉末を不活性ガス雰囲気下で還元拡散して、サマリウム-鉄-ビスマースタンングステン系合金粉末を調製する工程 ($S120$) と、

前記サマリウム-鉄-ビスマースタンングステン系合金粉末を窒化して、サマリウム-鉄-ビスマースタンングステン-窒素系合金粉末を調製する工程 ($S130$) と、

前記サマリウム-鉄-ビスマースタンングステン-窒素系合金粉末を洗浄する工程 ($S140$) と、

を有する。

[0047] 以下、各工程について説明する。

[0048] (工程 $S110$)

まず、前駆体粉末が作製される。

[0049] 前駆体粉末は、例えば、サマリウム-鉄-ビスマースタンングステン系酸化物粉末、またはサマリウム-鉄-ビスマースタンングステン系水酸化物粉末であってもよい。なお、以下、サマリウム-鉄-ビスマースタンングステン系酸化物粉末およびサマリウム-鉄-ビスマースタンングステン系水酸化物粉末を、まとめてサマリウム-鉄-ビスマースタンングステン系(水)酸化物粉末とも称する。

[0050] サマリウム-鉄-ビスマースタンングステン系(水)酸化物粉末は、噴霧熱分解法により調製することができる。

- [0051] この方法では、まず、サマリウム塩、鉄塩、ビスマス塩、およびタングステン塩を含む溶液が準備される。サマリウム塩、鉄塩、ビスマス塩、およびタングステン塩の添加量によって、サマリウム－鉄－窒素系磁石粉末の組成を所望の値に制御することができる。
- [0052] 溶液に含まれる溶媒としては、水を用いることができるが、エタノール等の有機溶媒を用いてもよい。
- [0053] また、サマリウム塩、鉄塩、ビスマス塩、およびタングステン塩における対イオンは、塩化物イオン、硫酸イオン、または硝酸イオン等の無機イオンであってもよい。あるいは、対イオンは、アルコキシド等の有機イオンであってもよい。
- [0054] なお、ビスマス塩およびタングステン塩を溶液に添加する際には、これらを適正に溶解させるため、pHを酸性側に調整することが好ましい。そのようなpH調整には、硝酸等を用いることが好ましい。溶液のpHが中性またはアルカリ性であると、ビスマス塩およびタングステン塩が溶け残りやすい。そのため、得られるサマリウム－鉄－窒素系磁石粉末のビスマスおよびタングステンの比が所望の範囲から外れやすくなる。ビスマス塩およびタングステン塩を溶液に適正に溶解させることで、得られるサマリウム－鉄－窒素系磁石粉末のビスマスおよびタングステン含有量が所望の範囲に制御される。
- [0055] 次に、加熱された反応管内に、調製された溶液が供給され、溶液が熱分解される。溶液の供給の際には、超音波方式または二流体ノズル方式等の噴霧器を用いてもよい。この場合、溶液から微細な液滴が形成され、この液滴がキャリアガスとともに反応管内に導入される。供給された溶液または液滴は、反応管内で熱分解される。反応管内の温度は、例えば、400℃～1000℃の範囲である。
- [0056] 溶液または液滴の熱分解により生成した粒子は、その後、反応管の出口でフィルターにより捕集される。これにより、サマリウム－鉄－ビスマス－タングステン系（水）酸化物粉末が得られる。

[0057] 得られた前駆体粉末は、その後、サマリウム－鉄－窒素系磁石粉末が製造されるまで、グローブボックスのような、非酸化性雰囲気中で取り扱われてもよい。非酸化性雰囲気として不活性ガス雰囲気を使用する場合、酸素濃度は、1 ppm以下にすることが好ましい。

[0058] 得られた前駆体粉末は、還元性雰囲気中で予還元することが好ましい。これにより、後の還元拡散工程（工程S120）で使用されるカルシウムの量を低減することができるとともに、粗大なサマリウム－鉄－ビスマースタンングステン系合金粒子の発生を抑制することができる。

[0059] 前駆体粉末の予還元は、例えば、水素雰囲気中で前駆体粉末を400℃以上に加熱することにより、実施されてもよい。処理温度は、500℃～800℃の範囲が好ましい。この温度範囲で予還元を実施した場合、後の工程において、粒径が揃ったサマリウム－鉄－ビスマースタンングステン系合金粒子を得ることができる。

[0060] （工程S120）

次に、前駆体粉末が不活性ガス雰囲気下で還元拡散処理され、サマリウム－鉄－ビスマースタンングステン系合金粉末（以下、単に「合金粉末I」と称する）が形成される。

[0061] 前駆体粉末を還元拡散する方法としては、例えば、前駆体粉末をカルシウム（Ca）または水素化カルシウム（CaH₂）と混合した後、Caの融点以上の温度（約850℃）に加熱する方法等が挙げられる。

[0062] この処理の際に、カルシウムにより還元されたサマリウムがカルシウム融液中を拡散し、鉄、ビスマス、およびタンングステンと反応することにより、合金粉末Iが形成される。

[0063] 還元拡散処理の温度と、合金粉末Iに含まれる粒子の粒径との間には相関があり、還元拡散の温度が高い程、合金粉末Iに含まれる粒子の粒子径が大きくなる。

[0064] 合金粉末Iに含まれる粒子の平均粒子径は、3.0 μm以下であることが好ましい。平均粒子径が3.0 μm以下であると、最終的に得られる磁石粉

末の保磁力がさらに高くなる。

[0065] なお、粒径の揃った粒子を含む合金粉末Ⅰを得るためには、前駆体粉末を、不活性ガス雰囲気下、 $850^{\circ}\text{C}\sim 1050^{\circ}\text{C}$ で1分間～2時間程度還元拡散処理することが好ましい。

[0066] 合金粉末Ⅰの各粒子は、還元拡散の進行に伴って結晶化が進行し、例えば、 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 構造を有するコア部が形成される。このとき、コア部の表面の少なくとも一部に、被覆層が形成される。

[0067] (工程S130)

次に、得られた合金粉末Ⅰが窒化処理され、サマリウム－鉄－ビスマース－タングステン－窒素系合金粉末（以下、単に「合金粉末ⅠⅠ」と称する）が形成される。

[0068] 合金粉末Ⅰを窒化する方法としては、アンモニア、アンモニアと水素の混合ガス、窒素、または窒素と水素の混合ガス等の雰囲気下、 $300^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ で合金粉末Ⅰを熱処理する方法等が挙げられる。

[0069] アンモニアを用いた場合、合金粉末Ⅰを短時間で窒化することが可能である。ただし、合金粉末ⅠⅠ中の窒素含有量が最適値よりも高くなる可能性がある。この場合、窒化処理後に、合金粉末ⅠⅠを水素中でアニールすることが好ましい。これにより、過剰な窒素を結晶格子から排出させることができる。

[0070] 合金粉末ⅠⅠに含まれる粒子の組成は、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ であることが好ましい。

[0071] 例えば、アンモニア－水素混合雰囲気下、合金粉末Ⅰを $350^{\circ}\text{C}\sim 450^{\circ}\text{C}$ で10分～2時間熱処理した後、水素雰囲気下、 $350^{\circ}\text{C}\sim 450^{\circ}\text{C}$ で30分～2時間アニールする。これにより、合金粉末ⅠⅠ中の窒素含有量を適正化することができる。

[0072] (工程S140)

次に、工程S130で形成された合金粉末ⅠⅠが洗浄される。

[0073] 工程S130で形成された合金粉末ⅠⅠは、カルシウム化合物を含む。洗

浄処理は、そのようなカルシウム化合物を除去するために実施される。

[0074] 洗浄処理は、例えば、水、および／またはアルコールのような洗浄液を用いて実施される。例えば、合金粉末ⅠⅠに水を加えた後、攪拌およびデカンテーションを実施する操作を繰り返すことにより、合金粉末ⅠⅠに含まれる大部分のカルシウム化合物を除去することができる。

[0075] なお、洗浄工程は、窒化処理の前に実施してもよい。

[0076] 以上の工程により、サマリウム－鉄－ビスマス－タングステン－窒素系磁石粉末を製造することができる。

[0077] ただし、工程 S 1 4 0 で得られたサマリウム－鉄－ビスマス－タングステン－窒素系磁石粉末（以下、単に「製造粉末」と称する）に対して、以下の追加工程（工程 S 1 5 0）が実施されてもよい。

[0078] （工程 S 1 5 0）

工程 S 1 4 0 で得られた製造粉末は、真空乾燥処理することが好ましい。

[0079] 乾燥温度は、特に限られないが、常温～100℃の範囲であることが好ましい。乾燥温度を100℃以下とすることにより、製造粉末の酸化を抑制することができる。

[0080] また、製造粉末に対して、脱水素処理を実施してもよい。脱水素処理により、洗浄処理の際に結晶格子間に進入した水素を除去することができる。

[0081] 脱水素処理の方法は、特に限定されない。例えば、真空下または不活性ガス雰囲気下で、製造粉末を加熱することにより、脱水素処理を行ってもよい。例えば、アルゴン雰囲気下において、150℃～450℃で製造粉末を1時間熱処理することにより、脱水素処理を行ってもよい。

[0082] また、製造粉末は、その後解砕されてもよい。これにより、製造粉末の残留磁化および最大エネルギー積が向上する。

[0083] なお、本願において、「解砕」は、「粉碎」とは別の用語として使用される。

[0084] すなわち、「解砕」は、複数の粒子が集合体として凝集している際に、これらの集合体から、一つ以上の粒子を分離することを意味する。一方、「粉

砕」は、一つの粒子を、より小さな複数の小片に分割することを意味する。

[0085] 製造粉末を解砕する際には、ジェットミル、乾式および湿式のボールミル、振動ミル、媒体攪拌ミル等を用いることができる。

[0086] なお、解砕工程は、必ずしもこの段階で実施される必要はない。例えば、解砕工程は、工程 S 1 2 0 で得られた合金粉末 I に対して実施されてもよい。

[0087] (サマリウム－鉄－ビスマースタングステン－窒素系焼結磁石の製造方法)

次に、図 2 を参照して、本発明の磁石粉末を用いて、サマリウム－鉄－ビスマースタングステン－窒素系焼結磁石を製造する方法の一例（以下、「第 2 の方法」と称する）について説明する。

[0088] なお、以下の記載では、ランタノイド (L n) として、サマリウムのみを含む場合を例に、第 2 の方法について説明する。ただし、ランタノイド (L n) がサマリウムに加えて別のランタノイド元素 (L a、C e、E r、T m、および Y b の少なくとも 1 つ) を含む場合も、同様の方法が適用できることは当業者には明らかである。

[0089] 図 2 には、第 2 の方法のフローの一例を概略的に示す。

[0090] 図 2 に示すように、第 2 の方法は、

サマリウム－鉄－ビスマースタングステン－窒素系磁石粉末を成形して、成形体を形成する工程（工程 S 2 1 0）と、

前記成形体を焼結させる工程（工程 S 2 2 0）と、

を有する。

[0091] 以下、各工程について説明する。

[0092] (工程 S 2 1 0)

まず、前述のような特徴を有するサマリウム－鉄－ビスマースタングステン－窒素系磁石粉末が準備される。また、この磁石粉末が成形され、成形体が形成される。

[0093] 成形の方法は、特に限られず、一般的な磁石粉末の成形方法が利用されて

もよい。成形の際の印加圧力は、例えば、 $10\text{ MPa} \sim 3000\text{ MPa}$ の範囲である。

[0094] なお、成形の際には、磁石粉末に磁場を印加した状態で、磁石粉末が成形されてもよい。この場合、成形体に含まれる磁石粉末が特定の方向に配向されるため、磁気特性の高い異方性磁石が得られる。

[0095] (工程 S 2 2 0)

次に、成形体が焼結処理される。

[0096] 焼結処理の方法は、特に限られず、放電プラズマ法およびホットプレス法のような、一般的な焼結処理方法が用いられてもよい。

[0097] 焼結温度は、例えば、 $300^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$ の範囲であってもよい。

[0098] なお、工程 S 2 1 0 と工程 S 2 2 0 とは、同一の装置を用いて実施されてもよい。

[0099] 以上の工程により、サマリウム－鉄－ビスマス－タングステン－窒素系焼結磁石を製造することができる。

[0100] (サマリウム－鉄－ビスマス－タングステン－窒素系非焼結磁石の製造方法)

次に、図 3 を参照して、サマリウム－鉄－ビスマス－タングステン－窒素系非焼結磁石を製造する方法の一例（以下、「第 3 の方法」と称する）について説明する。

[0101] なお、以下の記載では、ランタノイド (Ln) として、サマリウムのみを含む場合を例に、第 3 の方法について説明する。ただし、ランタノイド (Ln) がサマリウムに加えて別のランタノイド元素 (La 、 Ce 、 Er 、 Tm 、および Yb の少なくとも 1 つ) を含む場合も、同様の方法が適用できることは当業者には明らかである。

[0102] 図 3 には、第 3 の方法のフローの一例を概略的に示す。

[0103] 図 3 に示すように、第 3 の方法は、

サマリウム－鉄－ビスマス－タングステン－窒素系磁石粉末からペレットを作製する工程（工程 S 3 1 0）と、

前記ペレットを成形する工程（工程 S 3 2 0）と、
を有する。

[0104] 以下、各工程について説明する。

[0105] （工程 S 3 1 0）

まず、サマリウム－鉄－ビスマース－タングステン－窒素系磁石粉末からペレットが作製される。

[0106] このため、磁石粉末と樹脂が混合される。使用樹脂は、熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂であってもよい。特に、熱可塑性樹脂が好ましい。好適な熱可塑性樹脂には、ポリアミド（P A）およびポリフェニレンサルファイド（P P S）等が含まれる。

[0107] 次に、この混合物が加熱、混練され、ペレタイザ等を用いて、混練物をペレット状とする。加熱温度は、例えば、1 5 0℃～3 3 0℃の範囲であってもよい。

[0108] （工程 S 3 2 0）

次に、工程 S 3 1 0 で作製されたペレットが成形される。

[0109] 成形処理には、射出成形法が使用されてもよい。この場合、射出成形装置に導入されたペレットから、所定の形状に射出成形された成形体を得ることができる。

[0110] これにより、成形されたボンド磁石を得ることができる。

[0111] なお、金型に磁場を印加した状態で、ペレットを成形することにより、異方性ボンド磁石が得られてもよい。

[0112] 以上の工程により、サマリウム－鉄－ビスマース－タングステン－窒素系非焼結磁石を製造することができる。

実施例

[0113] 以下、本発明の実施例について説明する。なお、以下の記載において、例 1 ～例 9 は、実施例であり、例 1 1 ～例 1 6 は、比較例である。

[0114] （例 1）

以下の方法により、磁石粉末を作製した。

[0115] (前駆体粉末の作製)

硝酸鉄九水和物 63.10 g、硝酸サマリウム六水和物 12.63 g、硝酸ランタン六水和物 0.62 g、硝酸ビスマス五水和物 0.77 g、およびタングステン酸アンモニウムパラ五水和物 0.20 g を水 1800 ml に加えた後、攪拌しながら、硝酸 10.50 ml を加え、各塩を溶解させた。

[0116] 次に、噴霧熱分解装置を用いて、調製された溶液を液滴化し、液滴を熱分解させた。この装置は、入口側に超音波噴霧器および加熱された反応管を有し、反応管の出口には、フィルターが設置されている。

[0117] 装置に導入された溶液は、超音波噴霧器により、微細な液滴に変化する。この液滴は、キャリアガス（大気）とともに反応管内に供給される。反応管は、予め加熱されており、液滴は、反応管内で熱分解される。その後、熱分解生成物は、フィルターで捕集される。反応管の温度は、900℃とした。

[0118] 反応管の出口のフィルターで、熱分解生成物を捕集した。

[0119] 次に、得られた熱分解生成物を水素雰囲気下で予還元処理した。処理温度は、600℃とし、処理時間は、6時間とした。これにより、ランタノイドとして、サマリウムおよびランタンを含む前駆体粉末が得られた。

[0120] (還元拡散処理)

次に、前駆体粉末 5 g と、金属カルシウム 2.5 g とを鉄製のつぼに入れた後、975℃で1時間加熱することにより、前駆体粉末を還元拡散した。

[0121] これにより、合金粉末（以下、「合金粉末A」と称する）が調製された。

[0122] (窒化処理)

次に、合金粉末Aを常温まで冷却した後、体積比が1：2のアンモニア＋水素混合雰囲気下において、合金粉末Aを420℃まで昇温し、この温度に1時間保持し、窒化処理を実施した。

[0123] これにより、合金粉末Bが作製された。

[0124] 次に、合金粉末Bに含まれる窒素含有量を適正化するため、合金粉末Bに対してさらに熱処理を実施した。熱処理は、水素雰囲気下、420℃で1時間、合金粉末Bをアニールした後、さらに、アルゴン雰囲気下、420℃で

0. 5時間、合金粉末Bをアニールすることにより実施した。

[0125] (洗浄処理)

次に、窒素含有量が適正化された合金粉末Bを純水で5回洗浄し、カルシウム化合物等を除去した。これにより、合金粉末Cが得られた。

[0126] (真空乾燥処理)

次に、合金粉末Cに残留した水を除去するため、合金粉末Cを2-プロパノール液に浸漬した後、合金Cを常温で真空乾燥処理した。

[0127] さらに、真空乾燥処理の後、合金粉末Cを真空下、200℃で3時間、脱水素処理した。

[0128] これにより、磁石粉末が作製された。

[0129] なお、上記方法において、予還元処理以降の各工程は、アルゴン雰囲気になされたグローブボックスの中で実施した。

[0130] (例2～例6)

例1と同様の方法により、磁石粉末を作製した。ただし、これらの例2～例6では、前駆体粉末の組成を例1の場合とは変化させて、磁石粉末を作製した。その他の製造条件は、例1の場合と同様である。

[0131] (例7)

例1と同様の方法により、磁石粉末を作製した。ただし、この例7では、前駆体粉末を調製する際に、ランタン化合物を添加しなかった。すなわち、ランタノイドLnとして、サマリウムのみを含む前駆体粉末を調製した。なお、還元拡散処理温度は、1025℃とした。

その他の製造条件は、例1の場合と同様である。

[0132] (例8～例9)

例1と同様の方法により、磁石粉末を作製した。ただし、これらの例8～例9では、前駆体粉末の組成を例1の場合とは変化させて、磁石粉末を作製した。その他の製造条件は、例1の場合と同様である。

[0133] (例11～例13)

例1と同様の方法により、磁石粉末を作製した。ただし、この例11～例

13では、前駆体粉末を調製する際に、ランタン化合物、ビスマス化合物およびタングステン化合物を添加しなかった。すなわち、例11～例13では、サマリウム-鉄系の前駆体粉末を作製した。その他の製造条件は、例1の場合と同様である。

[0134] (例14)

例1と同様の方法により、磁石粉末を作製した。ただし、この例14では、前駆体粉末を調製する際に、ランタン化合物およびタングステン化合物を添加しなかった。すなわち、例14では、サマリウム-鉄-ビスマス系の前駆体粉末を作製した。なお、還元拡散処理温度は、920℃とした。その他の製造条件は、例1の場合と同様である。

[0135] (例15～例16)

例1と同様の方法により、磁石粉末を作製した。ただし、これらの例15～例16では、前駆体粉末に含まれる各成分の添加量を例1の場合とは変化させて、磁石粉末を作製した。なお、還元拡散温度は、例15では930℃、例16では975℃とした。その他の製造条件は、例1の場合と同様である。

[0136] (評価)

各例で得られた磁石粉末を用いて、以下の評価を実施した。

[0137] (X線回折測定)

各例における磁石粉末を用いて、X線回折(XRD)スペクトルを測定した。その結果、いずれの磁石粉末においても、主相は、 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 構造を有することがわかった。

[0138] また、不活性ガス融解-熱伝導度法により、各磁石粉末の窒素含有量を測定した。その結果、各磁石粉末の窒素含有量は、いずれも3.3質量%程度であった。

[0139] (組成分析)

高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法により、各磁石粉末の組成を分析した。その結果、例1～例6に係る磁石粉末は、サマリウム-ランタン-鉄

ービスマスータングステンー窒素系磁石粉末であり、例 7 に係る磁石粉末は、サマリウムー鉄ービスマスータングステンー窒素系磁石粉末であり、例 8 ～例 9 に係る磁石粉末は、サマリウムーランタンー鉄ービスマスータングステンー窒素系磁石粉末であることが確認された。

[0140] また、例 1 1 ～例 1 3 に係る磁石粉末は、サマリウムー鉄ー窒素系磁石粉末であり、例 1 4 に係る磁石粉末は、サマリウムー鉄ービスマスー窒素系磁石粉末であり、例 1 5 ～例 1 6 に係る磁石粉末は、サマリウムーランタンー鉄ービスマスータングステンー窒素系磁石粉末であることが確認された。

[0141] 以下の表 1 には、各磁石粉末の組成等をまとめて示した。

[0142]

[表1]

例	磁石粉末の種類	Sm/ (Ln+Fe+Bi+W) (at%)	La/ (Ln+Fe+Bi+W) (at%)	Fe/ (Ln+Fe+Bi+W) (at%)	Bi/ (Ln+Fe+Bi+W) (at%)	W/ (Ln+Fe+Bi+W) (at%)	W/Bi (原子比)
1	Sm-La-Fe-Bi-W-N系	10.58	0.15	89.12	0.03	0.12	4.0
2	Sm-La-Fe-Bi-W-N系	10.51	0.13	89.22	0.02	0.11	5.5
3	Sm-La-Fe-Bi-W-N系	10.71	0.13	89.02	0.01	0.13	13.0
4	Sm-La-Fe-Bi-W-N系	10.46	0.15	89.29	0.04	0.06	1.3
5	Sm-La-Fe-Bi-W-N系	10.81	0.14	88.43	0.02	0.60	30.0
6	Sm-La-Fe-Bi-W-N系	10.72	0.14	88.71	0.02	0.41	20.5
7	Sm-Fe-Bi-W-N系	10.75	-	89.10	0.03	0.12	4.0
8	Sm-La-Fe-Bi-W-N系	10.43	0.30	89.12	0.03	0.12	4.0
9	Sm-La-Fe-Bi-W-N系	10.50	0.23	89.12	0.03	0.12	4.0
11	Sm-Fe-N系	10.78	-	89.22	-	-	-
12	Sm-Fe-N系	10.78	-	89.22	-	-	-
13	Sm-Fe-N系	10.78	-	89.22	-	-	-
14	Sm-Fe-Bi-N系	10.77	-	89.22	0.01	-	-
15	Sm-La-Fe-Bi-W-N系	10.63	0.14	89.18	0.03	0.02	0.7
16	Sm-La-Fe-Bi-W-N系	10.81	0.14	88.35	0.02	0.68	34.0

なお、表1において、「W/Bi」とは、磁石粉末に含まれるビスマスの量に対するタングステンの量の比（原子比）を意味する。

[0143] （平均粒子径およびアスペクト比の測定）

走査型電子顕微鏡（F E - S E M）を用いて、各磁石粉末の平均粒子径を測定した。

[0144] 測定にあたり、200個以上の粒子を無作為に選択し、それぞれの選択粒子において、輪郭線を求めた。この輪郭線で囲まれている領域と同一の面積の円の直径を、その粒子の粒子径と定めた。各選択粒子において得られた粒子径を算術平均した値を、各磁石粉末に含まれる粒子の平均粒径とした。

[0145] 同様に、選択粒子のそれぞれを用いて、アスペクト比を算出した。その結果から、アスペクト比が2.0以上である粒子の割合を求めた。なお、アスペクト比は、粒子の輪郭線に外接し、面積が最小となる四角形において、長辺の長さを短辺の長さで割った値として定めた。

[0146] （被覆層の観察）

以下の方法により、例1～例9に係る磁石粉末において、粒子のコア部の表面に被覆層が形成されているかどうかを評価した。

[0147] まず、各磁石粉末の一部を採取し、これを熱硬化性エポキシ樹脂と混練し、熱硬化させることにより、試料を作製した。また、この試料に集束イオンビーム（F I B）を照射して、エッチング加工することにより、試料の断面を露出させた。

[0148] 走査型透過電子顕微鏡（S T E M）およびエネルギー分散型X線分光法（E D S）を用いて、試料の断面を観察し、被覆層の有無を確認した。

[0149] 観察の結果、例1～例9に係る磁石粉末において、粒子のコア部の表面に被覆層が存在することがわかった。

[0150] エネルギー分散型X線分光法（E D S）により、コア部および被覆層の組成を分析した。その結果、被覆層における鉄に対するランタノイドの原子比（ $L n / F e$ ）は、コア部における鉄に対するランタノイドの原子比（ $L n / F e$ ）よりも大きかった。

[0151] （保磁力および磁化の測定）

各例に係る磁石粉末を用いて、保磁力および磁化を測定した。

[0152] まず、磁石粉末と、熱可塑性樹脂とを混合した後、これを20kOeの磁

場中で配向させ、測定用の試料を作製した。

[0153] 次に、振動試料型磁力計（VSM）を用いて、試料の保磁力および磁化を測定した。測定温度は、27℃とし、最大印加磁場は、90kOeとした。

なお、印加磁場は、試料の磁化容易軸方向に沿って印加した。

[0154] ここで、磁化は、90kOeの磁場を印加した際に得られる磁化の値を意味する。

[0155] 以下の表2には、各磁石粉末において得られた評価結果をまとめて示す。

[0156] [表2]

	保磁力 (kOe)	磁化 (emu/g)	平均粒径 (nm)	アスペクト比が2.0以上 である粒子の割合 (%)
1	21.1	147	889	6
2	19.1	149	975	6
3	22.5	145	812	—
4	17.0	151	928	—
5	26.0	142	750	—
6	25.5	143	819	—
7	21.0	147	924	—
8	23.9	147	836	—
9	22.2	147	850	—
11	18.1	145	1145	—
12	19.2	144	1061	—
13	20.2	143	983	—
14	23.6	139	750	—
15	26.8	135	652	—
16	21.6	133	566	—

また、図4には、各磁石粉末において得られた保磁力と磁化の関係を示す。

[0157] 図4から、例1～例9に係る磁石粉末は、例11～例16に係る磁石粉末に比べて、保磁力と磁化の双方が高められていることが確認された。

[0158] (窒素放出温度および分解温度の測定)

質量分析計が接続されている熱重量測定装置により、各磁石粉末の窒素放出温度および分解温度を測定した。測定条件は、アルゴン雰囲気下、 20°C /分の昇温速度とした。

[0159] 図5には、窒素放出温度の測定の際に得られるグラフを模式的に示す。図5において、横軸は温度であり、縦軸は、質量電荷比 (m/z) が28の N_2^+ に由来するイオン電流である。

[0160] 窒素放出温度は、以下のように定められる：

まず、図5に示すように、 500°C ～ 550°C の温度範囲におけるイオン電流の変化に対応するように、第1の近似直線 LP_1 を描く。次に、イオン電流の変化（図5における曲線の正の傾き）が最大となる温度 $T_{1\text{max}}$ を求め、該温度 $T_{1\text{max}}$ 中心とする $T_{1\text{max}} \pm 10^{\circ}\text{C}$ の領域において、第2の近似直線 LP_2 を描く。

[0161] 2本の近似直線 LP_1 および LP_2 の延長線上の交点から、窒素放出温度 T_N を求める。なお、第1の近似直線が実際のイオン電流の変化から大きく逸脱する場合、 400°C ～ 600°C の温度範囲のうち、比較的変動の少ない温度領域を求め、該領域（温度幅は 50°C とする。例えば、 450°C ～ 500°C など）で第1の近似直線 LP_1 を引いた。

[0162] 測定の結果、例1～例9に係る磁石粉末の窒素放出温度は、いずれも 610°C 以上であった。

[0163] 図6には、分解温度の測定の際に得られるグラフを模式的に示す。図6において、横軸は温度であり、縦軸は、重量変化である。

[0164] 分解温度は、以下のように定められる：

まず、図6において、 500°C ～ 550°C の温度範囲における重量変化に

対応するように、第1の近似直線 LQ_1 を描く。次に、重量変化曲線の負の変化（図6における曲線の負の傾き）が最大となる温度 T_{2max} を求め、該温度 T_{2max} 中心とする $T_{2max} \pm 10^\circ\text{C}$ の領域において、第2の近似直線 LQ_2 を描く。

[0165] 2本の近似直線 LQ_1 および LQ_2 の交点から、分解温度 T_d を求める。なお、第1の近似直線が実際の分解温度の変化から大きく逸脱する場合、 $400^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ の温度範囲のうち、比較的変動の少ない温度領域を求め、該領域（温度幅は 50°C とする。例えば、 $450^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ など）で第1の近似直線 LQ_1 を引いた。

[0166] 測定の結果、例1～例9に係る磁石粉末の分解温度は、いずれも 630°C 以上であった。

[0167] （格子定数）

以下の方法により、各磁石粉末の格子定数を測定した。

[0168] 内径が 0.3 mm のボロシリケートガラスキャピラリーに、磁石粉末を充填した。

[0169] 次に、SPRING-8（高輝度光科学研究センター（JASRI）製）のビームラインBL19B2において、大型デバイ・シェラカメラを用いて、放射光X線回折法（透過法）により、回折ピークを測定した。X線の波長は、 $0.496103\text{ \AA}$ とし、検出器には、半導体検出器を用いた。また、1回の露光時間は、 60 秒 とし、4回分の露光結果を積算した。測定は、室温で実施した。

[0170] 得られた測定結果からリートベルト解析により、磁石粉末の格子定数を算出した。

[0171] 図7には、各磁石粉末において得られた格子定数の測定結果を示す。

[0172] 図7において、横軸は、磁石粉末のa軸方向の格子定数の変化率 ΔPa （％）であり、縦軸は、磁石粉末のc軸方向の格子定数の変化率 ΔPc （％）である。

[0173] ΔPa および ΔPc は、以下のように求められる。

[0174] まず、評価対象となる磁石粉末（例えば、例 1 に係る磁石粉末）を決定する。係る磁石粉末を、以下、「ターゲット粉末」と称する。

[0175] 次に、ターゲット粉末に対応するベース粉末を作製する。ベース粉末は、サマリウム－鉄－窒素磁石粉末であり、従って、サマリウム以外のランタノイド（ L_n ）、ビスマス、およびタングステンを含まない。なお、ベース粉末におけるサマリウム、鉄、および窒素は、ターゲット粉末と同じ組成比を有する。

[0176] 次に、ベース粉末の a 軸方向の格子定数 $P_a (ref)$ 、および c 軸方向の格子定数 $P_c (ref)$ を測定する。また、ターゲット粉末の a 軸方向の格子定数 P_a 、および c 軸方向の格子定数 P_c を測定する。

[0177] 得られた結果から、

$$\Delta P_a = \{P_a / P_a (ref)\} \times 100、および$$

$$\Delta P_c = \{P_c / P_c (ref)\} \times 100$$

として、格子定数変化率 ΔP_a および ΔP_c を評価した。

[0178] 従って、格子定数変化率 ΔP_a が 100% を超える場合、ターゲット粉末の a 軸方向が、ベース粉末の a 軸方向に比べて膨張していることを意味する。逆に、格子定数変化率 ΔP_a が 100% 未満の場合、ターゲット粉末の a 軸方向が、ベース粉末の a 軸方向に比べて収縮していることを意味する。

[0179] 格子定数変化率 ΔP_c についても、同様のことが言える。

[0180] 図 7 から、例 11 に係る磁石粉末では、格子定数変化率 ΔP_a および ΔP_c は、いずれも 100% となっていることがわかる。従って、例 11 に係る磁石粉末は、ベース粉末と同様の結晶格子構造を有すると想定される。

[0181] 一方、例 1 ～例 4 に係る磁石粉末では、格子定数変化率 ΔP_a および ΔP_c がいずれも、100% より大きくなっていることがわかる。すなわち、例 1 ～例 4 に係る磁石粉末では、 a 軸方向および c 軸方向のいずれにおいても、それぞれのベース粉末に比べて格子が膨張していることがわかった。

[0182] この結果から、本発明の一実施形態による磁石粉末では、結晶格子が a 軸および c 軸の両方において膨張し、粒子の結晶構造の安定性が向上したため、磁化および保磁力の両方が向上したものと考えられる。

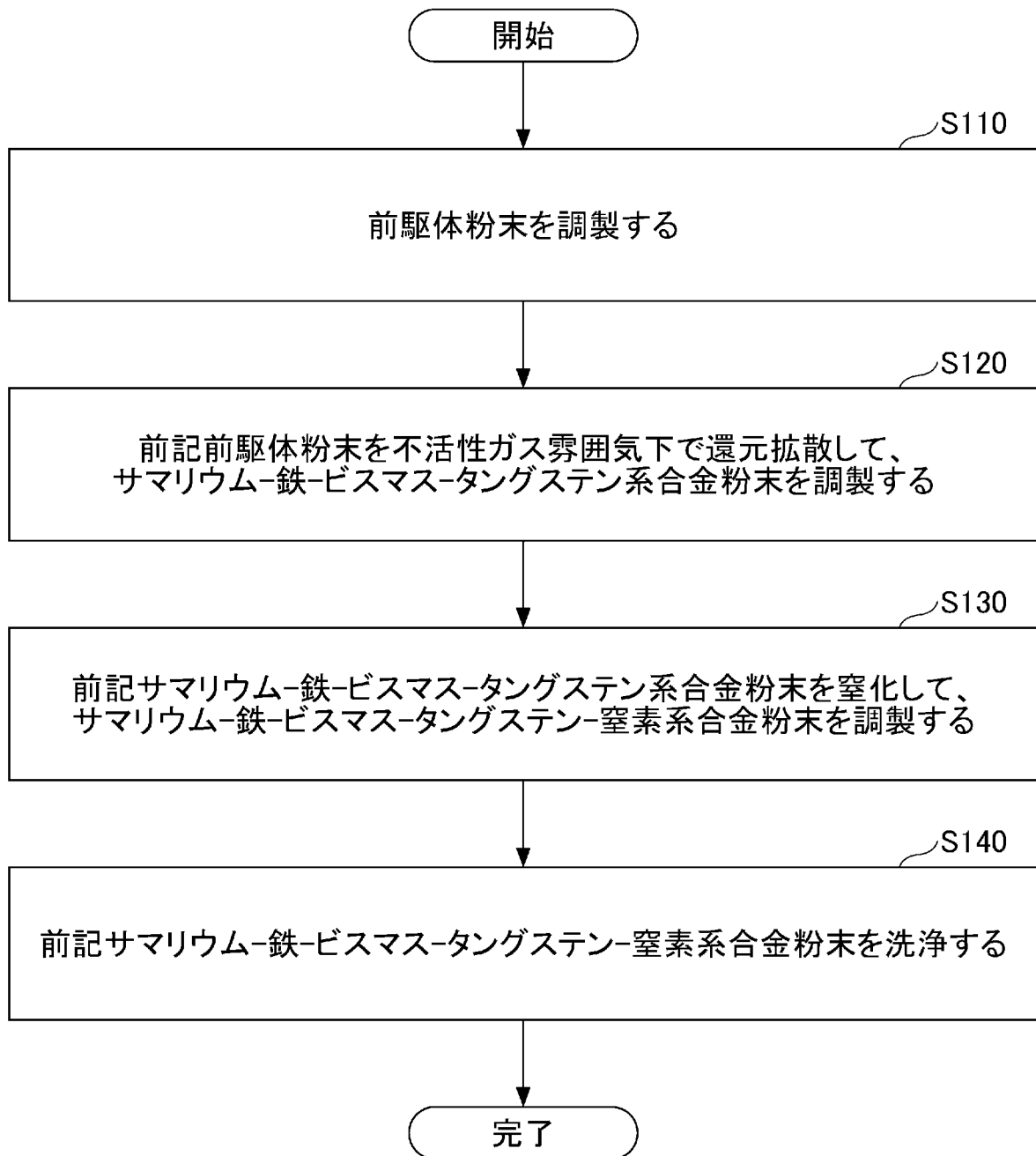
[0183] 本願は、2022年3月25日に出願した日本国特許出願第2022-050743号に基づく優先権を主張するものであり、同日本国出願の全内容を本願に参照により援用する。

請求の範囲

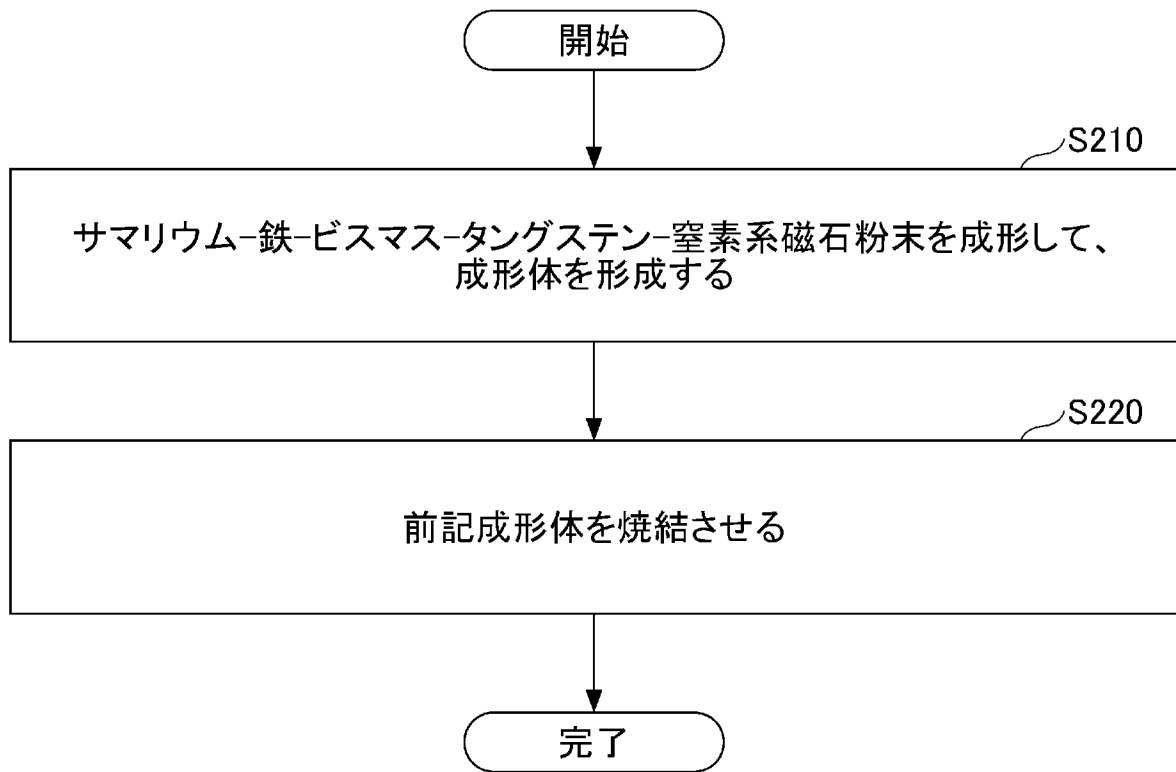
- [請求項1] サマリウム－鉄－窒素系磁石粉末であって、
 ランタノイド (L_n)、鉄 (Fe)、ビスマス (Bi)、タングステン (W)、および窒素 (N) を含み、
 前記ランタノイドは、サマリウム (Sm) を含み、
 原子比で、ランタノイド＋鉄＋ビスマス＋タングステンの和に対するビスマスの比 ($(Bi / (Ln + Fe + Bi + W))$) は、1.00 at %以下であり、
 原子比で、ランタノイド＋鉄＋ビスマス＋タングステンの和に対するタングステンの比 ($(W / (Ln + Fe + Bi + W))$) は、0.05 at %以上、0.60 at %以下であり、
 原子比で、ビスマスに対するタングステンの比 (W / Bi) は、1.0以上、30.0以下である、サマリウム－鉄－窒素系磁石粉末。
- [請求項2] 前記ランタノイドは、さらに、ランタン、セリウム、エルビウム、ツリウム、およびイットルビウムからなる群から選定された少なくとも1つの追加元素を有する、請求項1に記載のサマリウム－鉄－窒素系磁石粉末。
- [請求項3] 当該サマリウム－鉄－窒素系磁石粉末は、コア部と、該コア部の少なくとも一部を被覆する被覆層とを有する粒子を有し、
 前記粒子の前記コア部は、 Th_2Zn_{17} 結晶構造を有し、
 前記粒子の被覆層は、前記コア部とは異なる結晶構造を有する、請求項1または2に記載のサマリウム－鉄－窒素系磁石粉末。
- [請求項4] 前記粒子の前記コア部は、 $Ln_2Fe_{17}N_3$ 相を有し、
 ただし、該相において、 Ln および／または Fe の少なくとも一部は、 Bi および／または W で置換される、請求項3に記載のサマリウム－鉄－窒素系磁石粉末。
- [請求項5] 前記粒子の前記被覆層は、ランタノイドおよび鉄を含む、請求項3または4に記載のサマリウム－鉄－窒素系磁石粉末。

- [請求項6] 前記被覆層における鉄に対するランタノイドの原子比 (L_n / Fe) は、前記コア部における鉄に対するランタノイドの原子比 (L_n / Fe) よりも大きい、請求項5に記載のサマリウム－鉄－窒素系磁石粉末。
- [請求項7] 前記粒子は、平均粒子径が $1.5 \mu m$ 未満であり、
アスペクト比が 2.0 以上である前記粒子の数は、 10% 以下である、請求項3乃至6のいずれか一項に記載のサマリウム－鉄－窒素系磁石粉末。
- [請求項8] 当該サマリウム－鉄－窒素系磁石粉末の窒素放出温度は、 $610^\circ C$ 以上である、請求項1乃至7のいずれか一項に記載のサマリウム－鉄－窒素系磁石粉末。
- [請求項9] サマリウム－鉄－窒素系磁石であって、
請求項1乃至8のいずれか一項に記載のサマリウム－鉄－窒素系磁石粉末を含有する、サマリウム－鉄－窒素系磁石。

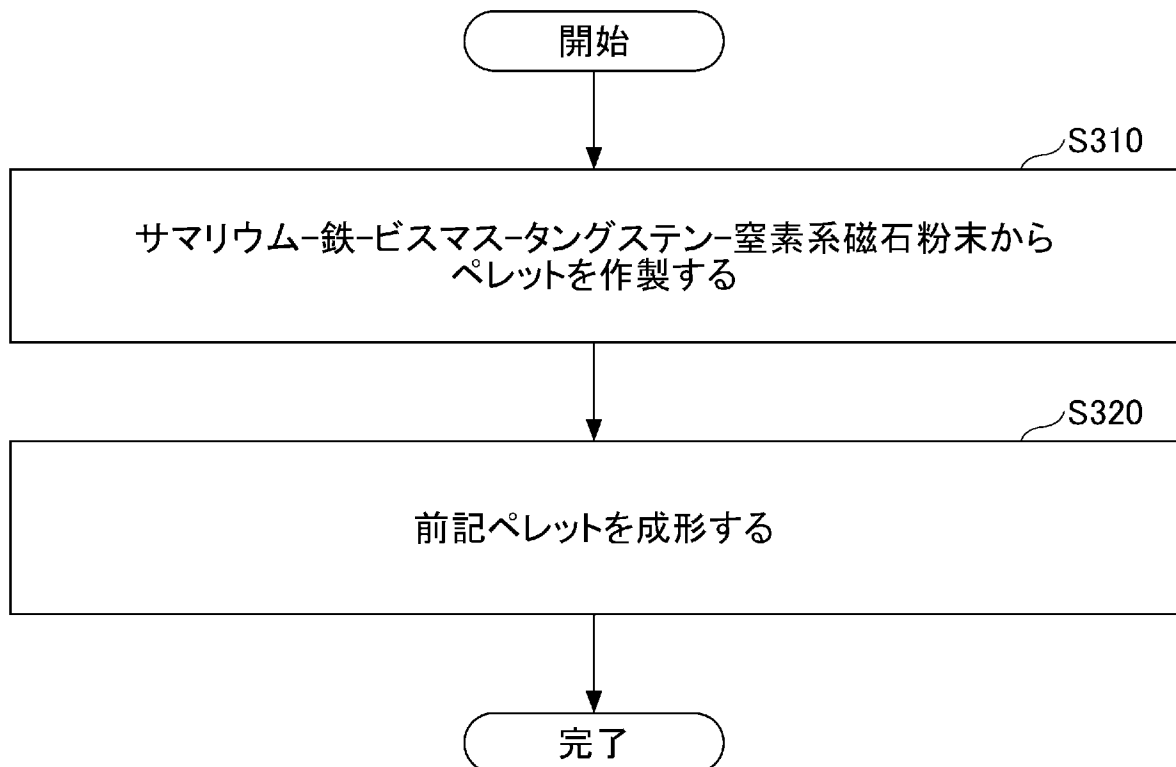
[図1]



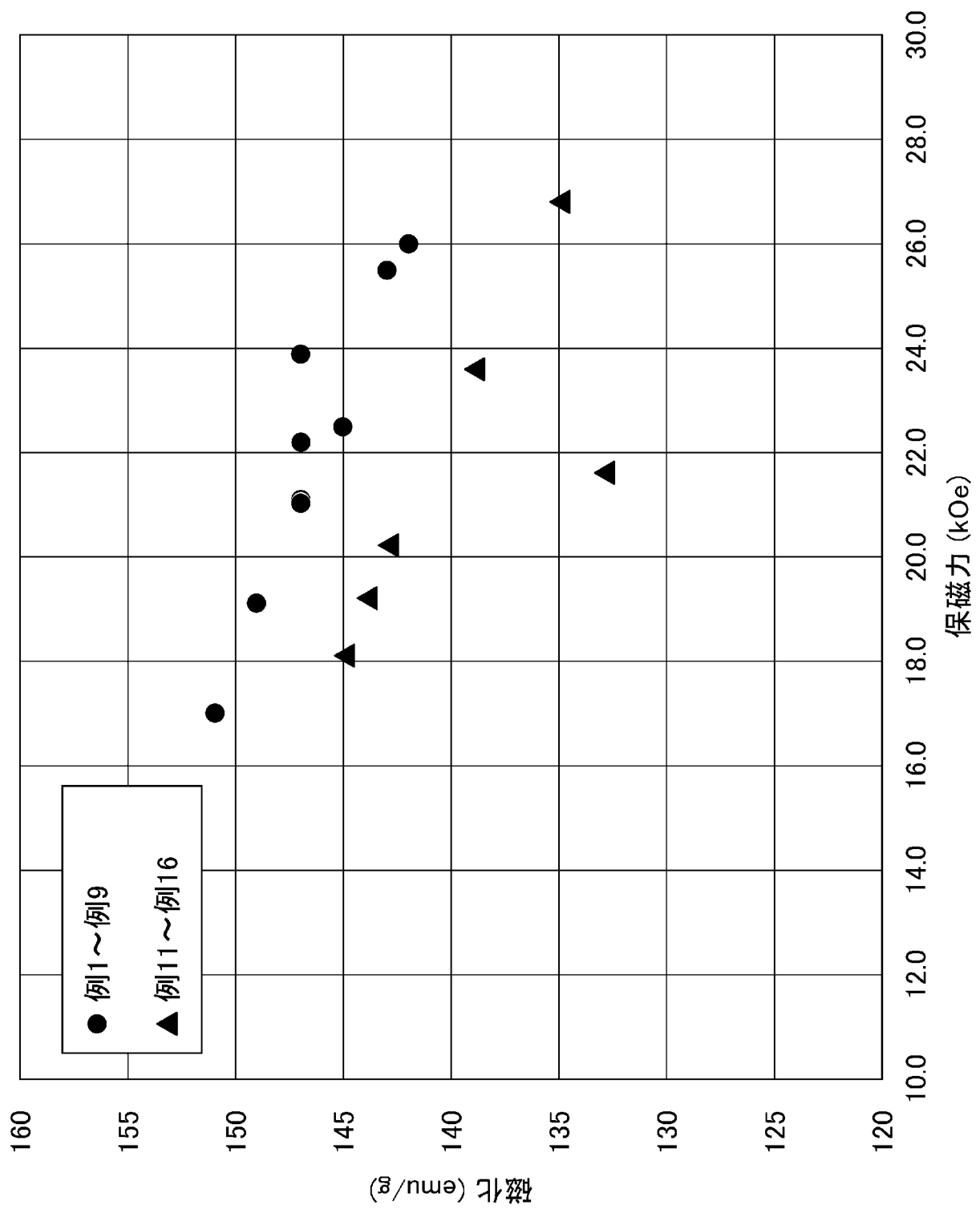
[図2]



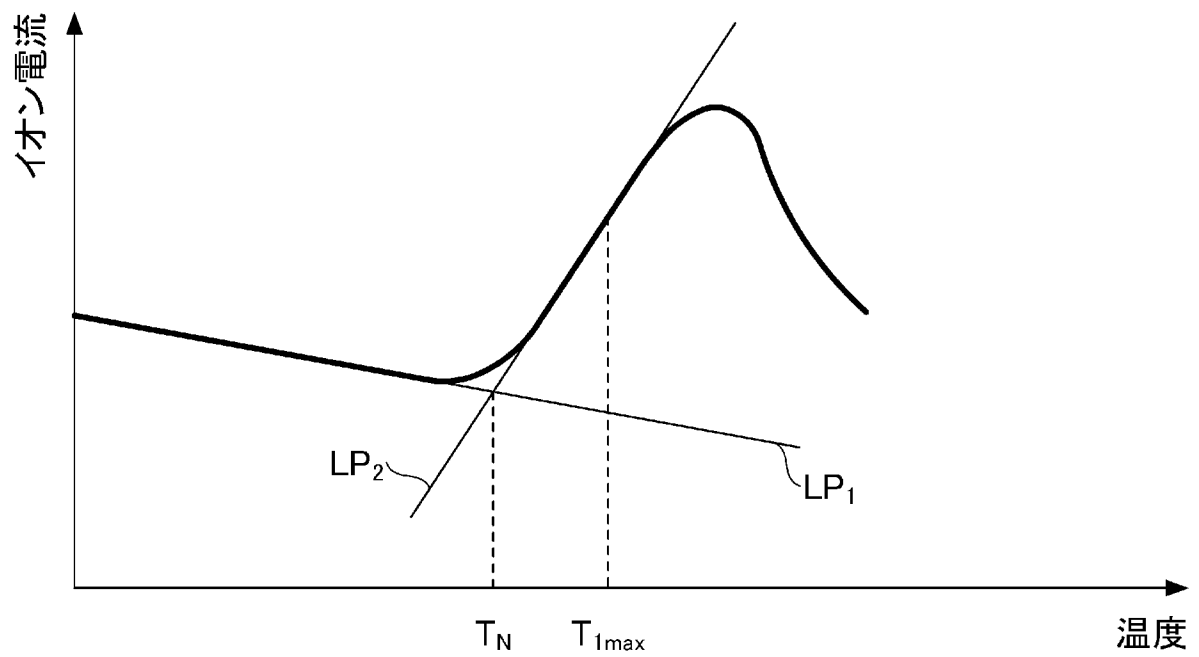
[図3]



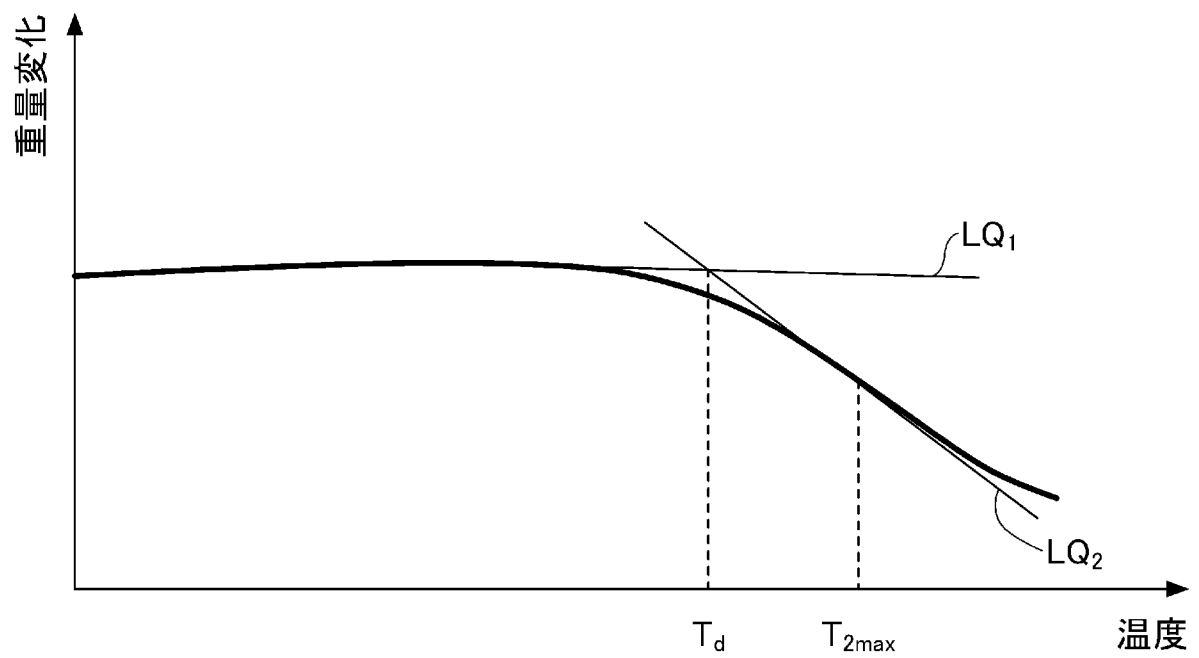
[図4]



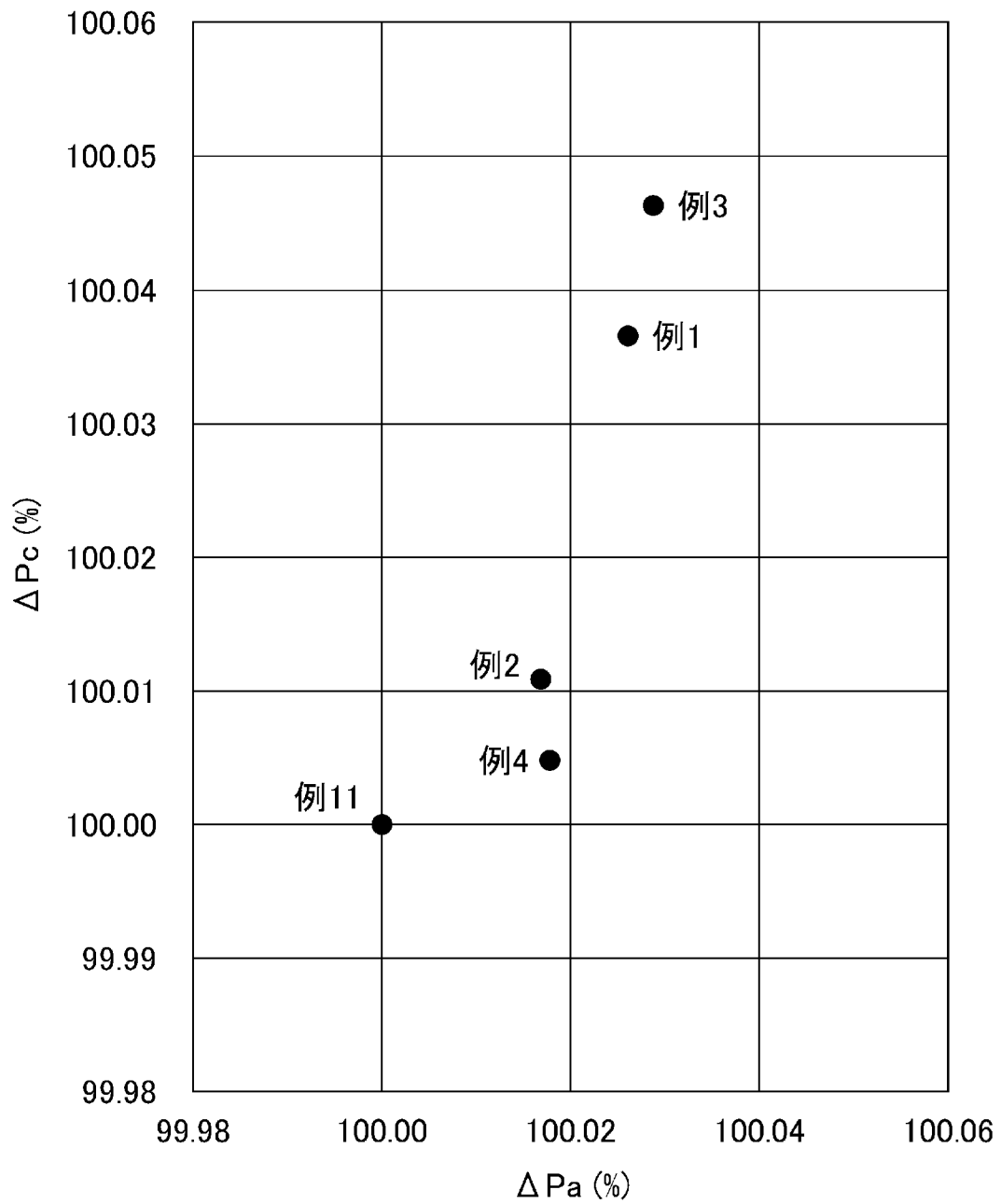
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/047146

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01F 1/059(2006.01)i; **B22F 1/00**(2022.01)i; **B22F 1/17**(2022.01)i; **B22F 3/00**(2021.01)i; **C22C 38/00**(2006.01)i;
H01F 1/06(2006.01)i

FI: H01F1/059 160; B22F1/00 Y; B22F1/17 100; B22F3/00 F; C22C38/00 303D; H01F1/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01F1/059; B22F1/00; B22F1/17; B22F3/00; C22C38/00; H01F1/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2705985 B2 (ASAHI CHEM IND CO LTD) 28 January 1998 (1998-01-28) column 5, lines 5-31, column 26, line 46 to column 28, line 4, table 9	1-9
A	JP 9-13151 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 14 January 1997 (1997-01-14) paragraphs [0019]-[0022], [0038]-[0040], table 9	1-9
A	JP 2000-49006 A (HITACHI METALS LTD) 18 February 2000 (2000-02-18) paragraphs [0001], [0036]-[0038], table 7	1-9
A	JP 8-316018 A (TDK CORP) 29 November 1996 (1996-11-29) paragraphs [0038]-[0042], [0106]-[0110], table 9	1-9
A	JP 2020-57779 A (TDK CORP) 09 April 2020 (2020-04-09) paragraphs [0013]-[0031], [0120]-[0121], table 1	1-9
A	JP 2004-6767 A (TDK CORP) 08 January 2004 (2004-01-08) paragraphs [0010]-[0012], [0022]-[0028], table 1	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 March 2023

Date of mailing of the international search report

04 April 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/047146

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2705985	B2	28 January 1998	US 5186766 A	
				column 2, lines 5-53	
				EP 369097 A1	
				CN 1042794 A	
				DE 68916184 T2	
JP	9-13151	A	14 January 1997	AU 593183 B1	
				US 5684076 A	
				column 4, line 29 to column	
				5, line 17, column 11, lines	
				14-33, table 9	
JP	2000-49006	A	18 February 2000	US 6413327 B1	
				column 1, lines 5-12, column	
				19, line 20 to column 20, line	
				18, table 7	
				WO 1999/062081 A1	
JP	8-316018	A	29 November 1996	DE 19981167 T1	
				CN 1272213 A	
				KR 2001-0022276 A	
				US 5750044 A	
				column 8, line 53 to column 9,	
JP	2020-57779	A	09 April 2020	line 42, column 22, line 34 to	
				column 23, line 36, table 9	
				US 2020/0105446 A1	
				paragraphs [0015]-[0034],	
				[0151]-[0152], table 1	
JP	2004-6767	A	08 January 2004	DE 102019126030 A1	
				CN 110970187 A	
				(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01F 1/059(2006.01)i; B22F 1/00(2022.01)i; B22F 1/17(2022.01)i; B22F 3/00(2021.01)i; C22C 38/00(2006.01)i; H01F 1/06(2006.01)i FI: H01F1/059 160; B22F1/00 Y; B22F1/17 100; B22F3/00 F; C22C38/00 303D; H01F1/06		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01F1/059; B22F1/00; B22F1/17; B22F3/00; C22C38/00; H01F1/06 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2705985 B2 (旭化成工業株式会社) 28.01.1998 (1998-01-28) 第5欄第5-31行, 第26欄第46行-第28欄第4行, 第9表	1-9
A	JP 9-13151 A (松下電器産業株式会社) 14.01.1997 (1997-01-14) 段落[0019]-[0022], [0038]-[0040], 表9	1-9
A	JP 2000-49006 A (日立金属株式会社) 18.02.2000 (2000-02-18) 段落[0001], [0036]-[0038], 表7	1-9
A	JP 8-316018 A (ティーディーケイ株式会社) 29.11.1996 (1996-11-29) 段落[0038]-[0042], [0106]-[0110], 表9	1-9
A	JP 2020-57779 A (TDK株式会社) 09.04.2020 (2020-04-09) 段落[0013]-[0031], [0120]-[0121], 表1	1-9
A	JP 2004-6767 A (TDK株式会社) 08.01.2004 (2004-01-08) 段落[0010]-[0012], [0022]-[0028], 表1	1-9
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 17.03.2023		国際調査報告の発送日 04.04.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 久保田 昌晴 5D 4230 電話番号 03-3581-1101 内線 3551

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/047146

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2705985	B2	28.01.1998	US 5186766 A 第2欄第5-53行 EP 369097 A1 CN 1042794 A DE 68916184 T2 AU 593183 B1	
JP	9-13151	A	14.01.1997	US 5684076 A 第4欄第29行-第5欄第17行, 第11欄第14-33行,表9	
JP	2000-49006	A	18.02.2000	US 6413327 B1 第1欄第5-12行,第19欄第20 行-第20欄第18行,表7 WO 1999/062081 A1 DE 19981167 T1 CN 1272213 A KR 2001-0022276 A	
JP	8-316018	A	29.11.1996	US 5750044 A 第8欄第53行-第9欄第42行, 第22欄第34行-第23欄第36 行,表9	
JP	2020-57779	A	09.04.2020	US 2020/0105446 A1 段落[0015]-[0034], [0151]- [0152],表1 DE 102019126030 A1 CN 110970187 A	
JP	2004-6767	A	08.01.2004	(ファミリーなし)	