

(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
2017年9月8日(08.09.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/150557 A1

- (51) 国際特許分類:
H01F 1/059 (2006.01) C22C 38/00 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) H01F 41/02 (2006.01)
B22F 9/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/007905
- (22) 国際出願日: 2017年2月28日(28.02.2017)
- (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 2016-041692 2016年3月4日(04.03.2016) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 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). TDK株式会社(TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080023 東京都港区芝浦三丁目9番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (71) 出願人(米国についてのみ): 岡田 周祐(OKADA, Shusuke) [JP/JP]; 〒4638560 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98 国立研究開発法人産業技術総合研究所

中部センター内 Aichi (JP). 鈴木 一行(SUZUKI, Kazuyuki) [JP/JP]; 〒4638560 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98 国立研究開発法人産業技術総合研究所 中部センター内 Aichi (JP). 高木 健太(TAKAGI, Kenta) [JP/JP]; 〒4638560 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98 国立研究開発法人産業技術総合研究所 中部センター内 Aichi (JP). 尾崎 公洋(OZAKI, Kimihiro) [JP/JP]; 〒4638560 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98 国立研究開発法人産業技術総合研究所 中部センター内 Aichi (JP). 榎戸 靖(ENOKIDO, Yasushi) [JP/JP]; 〒1080023 東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP).

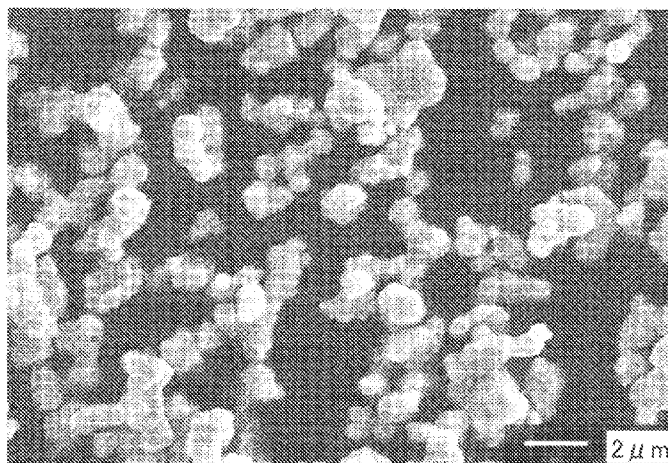
- (74) 代理人: 伊東 忠重, 外(ITO, Tadashige et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号 丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 16階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,

[続葉有]

(54) Title: SAMARIUM-IRON-NITROGEN ALLOY POWDER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: サマリウム-鉄-窒素合金粉末及びその製造方法

[図1]



(57) Abstract: A samarium-iron-nitrogen alloy powder according to one embodiment of the present invention is characterized in that: the value obtained by dividing the hydrogen content thereof by the BET specific surface area thereof is 400 ppm/(m²/g) or less; and the value obtained by dividing the oxygen content thereof by the BET specific surface area thereof is 11,000 ppm/(m²/g) or less.

(57) 要約: 本発明の一態様に係るサマリウム-鉄-窒素合金粉末は、水素含有量をBET比表面積で除した値が400ppm/(m²/g)以下であり、酸素含有量をBET比表面積で除した値が11000ppm/(m²/g)以下である。

WO 2017/150557 A1



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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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))

明 細 書

発明の名称：サマリウム－鉄－窒素合金粉末及びその製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、サマリウム－鉄－窒素合金粉末及びサマリウム－鉄－窒素合金粉末の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 現在、高性能な磁石として、ネオジム－鉄－ボロン磁石が様々な用途で利用されている。

[0003] しかしながら、ネオジム－鉄－ボロン磁石は、キュリー温度が 312°C という低い値であり、耐熱性が低いため、モーター等、熱に曝される環境下で使用するためには、ディスプロシウムを添加する必要がある。ここで、ディスプロシウムは、産出量が少ない上、産地が限定されており、供給上の懸念があるため、ディスプロシウムが添加されておらず、耐熱性が高く、高性能な磁石が開発されている。

[0004] サマリウム－鉄－窒素合金磁石は、ネオジム－鉄－ボロン合金磁石と同等の飽和磁化を有すること、キュリー温度が 477°C という高い値であること、磁石特性の温度変化が小さいこと、保磁力の理論値とされる異方性磁界がネオジム－鉄－ボロン磁石の約3倍となる 260 kOe という非常に高い値であることから、耐熱性が高い磁石として期待されている。

[0005] サマリウム－鉄－窒素合金粉末の製造方法として、共沈法等により作製されたサマリウム－鉄酸化物粒子を還元拡散して、サマリウム－鉄合金粒子とし、これを窒化した後、未反応のカルシウム及び副生成物である酸化カルシウムを洗浄除去する方法がある。

[0006] この方法では、微細なサマリウム－鉄－窒素合金粉末を、粉碎処理せずに、直接製造することが可能である。これにより、サマリウム－鉄－窒素合金粉末内の歪や逆磁区発生源となりうるエッジが少ないことから、平均粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 程度であるサマリウム－鉄－窒素合金粉末は、 $15\sim 16\text{ kOe}$ とい

う高い保磁力を発現している（例えば、特許文献1参照）。

[0007] 特許文献1では、平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ のサマリウム－鉄－窒素合金粉末を用いて作製したボンド磁石は、 20.3kOe という高い保磁力を発現している（特許文献1の表1参照）。

[0008] しかしながら、特許文献1の実施例1の平均粒径 $2.0\mu\text{m}$ のサマリウム－鉄－窒素合金粉末の保磁力が 15.2kOe であり、そのボンド磁石の保磁力が 17.3kOe である（特許文献1の表1参照）。

[0009] このことから、平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ のサマリウム－鉄－窒素合金粉末を用いて作製したボンド磁石の保磁力の 20.3kOe には、ボンド磁石化による保磁力の向上が含まれていると考えられ、サマリウム－鉄－窒素合金粉末の保磁力は $17\sim 18\text{kOe}$ 程度であると予測される。

[0010] このため、電気自動車等に使用される高い耐熱性が求められるモーターの用途には、サマリウム－鉄－窒素合金粉末の保磁力を一層高くすることが必要とされている。

[0011] サマリウム－鉄－窒素合金粉末の保磁力を高くする方法として、サマリウム－鉄－窒素合金粉末を微細化する方法が挙げられる。サマリウム－鉄－窒素合金粉末は、平均粒径（ D_a ）が小さい程、高い保磁力を示すことが知られている（例えば、特許文献2の図3参照）。

[0012] しかしながら、サマリウム－鉄－窒素合金粉末は、平均粒径（ D_a ）が $1\mu\text{m}$ 以下になると、保磁力が急激に低下する。

[0013] このことから、サマリウム－鉄－窒素合金粉末を微細化しても、保磁力が高いサマリウム－鉄－窒素合金粉末、特に、保磁力が 20kOe を超えるサマリウム－鉄－窒素合金粉末を作製することは困難であると考えられてきた。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：特開平11-214207号公報

特許文献2：特開平11-241104号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0015] 本発明の一態様は、保磁力が高いサマリウム－鉄－窒素合金粉末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

[0016] 本発明の一態様に係るサマリウム－鉄－窒素合金粉末は、水素含有量をBET比表面積で除した値が $400\text{ ppm}/(\text{m}^2/\text{g})$ 以下であり、酸素含有量をBET比表面積で除した値が $11000\text{ ppm}/(\text{m}^2/\text{g})$ 以下である。

[0017] 本発明の一態様に係るサマリウム－鉄－窒素合金粉末の製造方法は、サマリウム－鉄合金の前駆体粉末を還元拡散して、サマリウム－鉄合金粉末を作製する工程と、該サマリウム－鉄合金粉末を窒化する工程と、該窒化されたサマリウム－鉄合金粉末をカルシウムを溶解させることが可能な溶媒で洗浄する工程と、該洗浄された粉末を脱水素する工程を含み、前記工程は、非酸化性雰囲気中で実施される。

発明の効果

[0018] 本発明の一態様によれば、保磁力が高いサマリウム－鉄－窒素合金粉末を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]実施例1のサマリウム－鉄－窒素合金粉末のSEM観察像である。

[図2]実施例5のサマリウム－鉄－窒素合金粉末のSEM観察像である。

[図3]実施例7のサマリウム－鉄－窒素合金粉末のSEM観察像である。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明者らは、平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるサマリウム－鉄－窒素合金粉末が高い保磁力を発現することができなかった原因を究明し、その解決を行うことで本発明に至った。

[0021] 平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるサマリウム－鉄－窒素合金粉末を作製するた

め、本実施形態では、サマリウム－鉄合金の前駆体粉末を還元拡散する。これにより、平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のサマリウム－鉄合金粉末を作製することができ、これを窒化した後、カルシウムを溶解させることが可能な溶媒で洗浄することで、平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のサマリウム－鉄－窒素合金粉末を作製することができる。

[0022] サマリウム－鉄－窒素合金粉末は、平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下になるまで微細化しただけでは、従来技術と同様に、期待していたような高い保磁力を発現しなかった。この原因を究明したところ、カルシウムを溶解させることが可能な溶媒でサマリウム－鉄－窒素合金粉末を洗浄する過程で生じる水素が、サマリウム－鉄－窒素合金粉末の結晶格子中に侵入し、格子間隔を c 軸方向に広げていることを突き止めた。そこで、カルシウムを溶解させることが可能な溶媒でサマリウム－鉄－窒素合金粉末を洗浄した後に、脱水素した結果、サマリウム－鉄－窒素合金粉末は、格子間隔の c 軸方向への伸びが緩和され、高い保磁力を発現することを見出した。

[0023] 本実施形態において、脱水素は、真空下、又は、不活性ガス雰囲気下、 200°C 程度で数時間熱処理することで完了する。これにより、サマリウム－鉄－窒素合金粉末中の水素含有量を大幅に低減させることができ、 c 軸方向への格子の伸びが解消される。その結果、例えば、平均粒径 $0.93\text{ }\mu\text{m}$ 、保磁力 18.1 kOe のサマリウム－鉄－窒素合金粉末、平均粒径 $0.63\text{ }\mu\text{m}$ 、保磁力 22.8 kOe のサマリウム－鉄－窒素合金粉末を得ることができる。

[0024] 平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるサマリウム－鉄－窒素合金粉末は、わずかな表面状態の違い、特に、わずかな酸素含有量の違いで、磁性特性が大きく変化する。よって、一連の工程は、グローブボックス等の中で、大気に曝すことなく、実施される必要がある。

[0025] 以下、本実施形態のサマリウム－鉄－窒素合金粉末及びその製造方法について、詳細に説明する。なお、重複する説明は、適宜省略する。また、2つの数値の間に「～」を記載して数値範囲を表す場合には、この2つの数値も

数値範囲に含まれるものとする。

[0026] 〔サマリウム－鉄－窒素合金粉末〕

サマリウム－鉄－窒素合金粉末は、水素含有量 H を BET 比表面積 S で除した値 H/S が $400\text{ ppm}/(\text{m}^2/\text{g})$ 以下であり、酸素含有量 O を BET 比表面積 S で除した値 O/S が $11000\text{ ppm}/(\text{m}^2/\text{g})$ 以下である。 H/S が $400\text{ ppm}/(\text{m}^2/\text{g})$ を超える場合又は O/S が $11000\text{ ppm}/(\text{m}^2/\text{g})$ を超える場合は、サマリウム－鉄－窒素合金粉末の保磁力が低下する。

[0027] サマリウム－鉄－窒素合金粉末の c 軸方向の格子定数 c を a 軸方向の格子定数 a で除した値 c/a が $1.447\sim 1.450$ であることが好ましく、 $1.448\sim 1.449$ であることがさらに好ましい。これにより、サマリウム－鉄－窒素合金粉末の保磁力を向上させることができる。

[0028] サマリウム－鉄－窒素合金粉末は、平均粒径が $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であると共に、保磁力が 17 kOe 以上であることが好ましい。このとき、サマリウム－鉄－窒素合金粉末の保磁力は、 20 kOe 以上であることがさらに好ましい。

[0029] サマリウム－鉄－窒素合金粉末の最大エネルギー積は、 35 MG Oe 以上であることが好ましく、 40 MG Oe 以上であることがさらに好ましい。

[0030] なお、本願明細書及び特許請求の範囲において、サマリウム－鉄－窒素合金粉末とは、サマリウム、鉄及び窒素を含む合金粉末を意味する。

[0031] 本実施形態のサマリウム－鉄－窒素合金粉末は、ネオジム、プラセオジム等の希土類元素、鉄以外の鉄族元素をさらに含んでもよい。

[0032] 〔サマリウム－鉄－窒素合金粉末の製造方法〕

サマリウム－鉄－窒素合金粉末の製造方法は、サマリウム－鉄合金の前駆体粉末を還元拡散して、サマリウム－鉄合金粉末を作製する工程と、サマリウム－鉄合金粉末を窒化する工程と、窒化されたサマリウム－鉄合金粉末をカルシウムを溶解させることが可能な溶媒で洗浄する工程と、洗浄された粉末を脱水素する工程を含む。このとき、上記工程は、非酸化性雰囲気中で実施される。これにより、保磁力が高いサマリウム－鉄－窒素合金粉末を製造

することができる。

[0033] 本願明細書及び特許請求の範囲において、非酸化性雰囲気とは、酸素、オゾン、二酸化窒素等の酸化性ガスを含まないガス雰囲気を意味する。

[0034] [サマリウム－鉄合金の前駆体粉末の作製]

サマリウム－鉄合金の前駆体粉末としては、還元拡散によりサマリウム－鉄合金粉末を生成することが可能であれば、特に限定されないが、サマリウム－鉄（水）酸化物粉末が好ましい。

[0035] なお、本願明細書及び特許請求の範囲において、サマリウム－鉄合金粉末とは、サマリウム及び鉄を含む合金粉末を意味する。

[0036] 本実施形態のサマリウム－鉄合金粉末は、ネオジム、プラセオジム等の希土類元素、鉄以外の鉄族元素をさらに含んでもよい。

[0037] サマリウム－鉄（水）酸化物粉末は、共沈法により作製することができる。具体的には、まず、サマリウム塩と鉄塩とを含む酸性溶液にアルカリ等の沈澱剤を添加することで、サマリウムと鉄の化合物（主に水酸化物）からなる沈澱を析出させた後、ろ過、遠心分離等で沈殿を回収する。次に、沈殿を洗浄した後、熱風オーブンで乾燥させることで、サマリウム－鉄（水）酸化物が得られる。さらに、サマリウム－鉄（水）酸化物をブレードミル等で粗粉碎した後に、ビーズミル等で微粉碎することで、サマリウム－鉄（水）酸化物粉末を作製する。

[0038] なお、サマリウム塩及び鉄塩における対イオンは、塩化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオン等の無機イオンに限定されず、アルコキシド等の有機イオンであってもよい。

[0039] 酸性溶液に含まれる溶媒としては、水の他に、エタノール等の有機溶媒を用いてもよい。

[0040] アルカリとしては、水酸化物やアンモニアの他に、尿素のような熱等の外的作用で分解して沈澱剤としての作用を示すものも使用することができる。

[0041] 熱風オーブンで乾燥させる代わりに、真空乾燥させてもよい。この場合は、主にサマリウム－鉄水酸化物が得られる。

[0042] サマリウム－鉄（水）酸化物粉末の他に、粒径が制御された水酸化鉄粒子又は酸化鉄粒子を含む懸濁液にサマリウム塩を加え、蒸発乾固させる、又は、沈澱剤を加えることで作製した（水）酸化鉄－サマリウム化合物の複合体を、サマリウム－鉄合金の前駆体粉末として、用いてもよい。

[0043] また、アトマイズ法等で製造された鉄粒子を、サマリウム化合物と複合化したもの、又は、酸化サマリウム粒子と混合したものを、ボールミル等で混合し、微粉化したものを、サマリウム－鉄合金の前駆体粉末として、用いてもよい。

[0044] その他、粒径が制御されたサマリウム化合物粒子を含む懸濁液に鉄塩を加え、蒸発乾固させる、又は、沈澱剤を加えることで作製した（水）酸化鉄－サマリウム化合物複合体を、サマリウム－鉄合金の前駆体粉末として、用いてもよい。

[0045] 〔還元拡散〕

サマリウム－鉄合金の前駆体粉末を還元拡散する方法としては、特に限定されないが、カルシウム又は水素化カルシウムを用いて、不活性ガス雰囲気中でカルシウムの融点以上の温度（約 850℃）まで加熱する方法等が挙げられる。このとき、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、鉄と反応することで、サマリウム－鉄合金粉末が生成する。

[0046] 還元拡散の温度とサマリウム－鉄合金粉末の粒径は相関があり、還元拡散の温度が高い程、サマリウム－鉄合金粉末の粒径が増大する。例えば、平均粒径が 1 μm 以下であり、不純物相の少ない $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粉末を得るためには、不活性ガス雰囲気下、880℃～950℃で30分～2時間程度還元拡散する。

[0047] 〔予還元〕

サマリウム－鉄合金の前駆体粉末が酸化鉄又は鉄化合物を含む場合は、還元拡散する前に予還元し、鉄粒子に還元することが好ましい。これにより、サマリウム－鉄合金粉末の粒径を小さくすることができる。

[0048] サマリウム－鉄合金の前駆体粉末を予還元する方法としては、特に限定さ

れないが、水素等の還元性雰囲気中、400℃以上の温度で熱処理する方法等が挙げられる。例えば、固定床の熱処理炉を用いて、平均粒径が1 μm以下である鉄粒子、サマリウム－鉄酸化物粒子及びサマリウム酸化物粒子からなる複合粉末を得るためには、水素雰囲気中、500℃～800℃で予還元する。

[0049] 〔窒化〕

サマリウム－鉄合金粉末を窒化する方法としては、特に限定されないが、アンモニア、アンモニアと水素の混合ガス、窒素、窒素と水素の混合ガス等の雰囲気下、300～500℃で熱処理する方法等が挙げられる。

[0050] サマリウム－鉄－窒素合金粉末において、高い保磁力を発現する上で、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の組成が最適であることが知られており、サマリウム－鉄－窒素合金粉末中の窒素含有量を制御することが重要である。なお、アンモニアを用いて窒化する場合、短時間で窒化することが可能であるが、サマリウム－鉄－窒素合金粉末中の窒素含有量が最適値よりも高くなる可能性がある。この場合は、サマリウム－鉄合金粉末を窒化した後に、水素中でアニールすることで過剰な窒素を $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 格子中から排出させることが可能であることが知られている。このため、短時間で単相の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粒子を得るには、アンモニアを用いて窒化する方法が好適である。

[0051] 例えば、以下の窒化プロセスが好適である。まず、アンモニア－水素混合気流下、350℃～450℃で10分～2時間窒化した後、引き続き同一の温度で水素気流下に切り替え、30分～2時間熱処理することにより、サマリウム－鉄－窒素合金粉末中の窒素含有量を適正化する。最後に、アルゴン気流下に切り替え、同一の温度で0～1時間熱処理することで水素を除去する。

[0052] 〔洗浄〕

窒化されたサマリウム－鉄合金粉末には、酸化カルシウム及び未反応の金属カルシウム、金属カルシウムが窒化した窒化カルシウム、水素化カルシウム等の不純物が含まれている。このため、磁石原料粉末、即ち、サマリウム

一鉄一窒素合金粉末として用いるためには、窒化されたサマリウム－鉄合金粉末をカルシウムを溶解させることが可能な溶媒で洗浄して、不純物を除去する必要がある。

[0053] カルシウムを溶解させることが可能な溶媒としては、特に限定されないが、水、アルコール等が挙げられるが、一般的には、コスト面や安全性から、水が用いられる。

[0054] 例えば、窒化されたサマリウム－鉄合金粉末を水に加え、攪拌及びデカンテーションを繰り返すことで、大部分の不純物を除去することができる。さらに、pHが4～6の酢酸等の弱酸性水溶液で窒化されたサマリウム－鉄合金を洗浄することにより、一部溶け残ったカルシウム化合物や、磁石特性の低いサマリウムリッチ相を除去することができる。

[0055] 〔真空乾燥〕

洗浄された粉末は、カルシウムを溶解させることが可能な溶媒を除去するために、真空乾燥させることが好ましい。

[0056] 洗浄された粉末を真空乾燥させる温度は、常温～100℃であることが好ましい。これにより、洗浄された粉末の酸化を抑制することができる。

[0057] なお、洗浄された粉末をアルコール類等の揮発性が高く、水と混和することが可能な有機溶媒で置換した後、真空乾燥させてもよい。

[0058] 〔脱水素〕

洗浄された粉末を脱水素する方法としては、特に限定されないが、真空中又は不活性ガス雰囲気中で熱処理する方法等が挙げられる。これにより、窒化されたサマリウム－鉄合金粉末を洗浄する際に、結晶格子間に侵入した水素を除くことができ、その結果、脱水素された粉末は、高い保磁力を発現することができる。

[0059] 熱処理条件は、150℃～250℃で0.5～5時間であることが好ましく、170℃～230℃で2時間～4時間であることが更に好ましい。

[0060] 〔解砕〕

脱水素された粉末を解砕することで、サマリウム－鉄－窒素合金粉末の残

留磁化及び最大エネルギー積を向上させることができる。

[0061] 脱水素された粉末を解砕する方法としては、特に限定されないが、不活性ガス雰囲気下で、ジェットミル、乾式及び湿式のボールミル、振動ミル、媒体攪拌ミル等を用いる各種解砕・粉砕方法が挙げられる。

実施例

[0062] 以下、実施例により、本発明の実施形態を説明するが、本発明は、実施例に限定されない。

[0063] [サマリウム－鉄（水）酸化物粉末の作製]

硝酸鉄九水和物 65 g、硝酸サマリウム 13 g を水 800 mL に溶解させた後、攪拌しながら 2 mol/L 水酸化カリウム水溶液 120 mL を滴下し、室温下で一晩攪拌し、懸濁液を得た。懸濁液をろ過により回収し、洗浄した後、熱風乾燥オーブンで、空气中、120℃で一晩乾燥させ、サンプルを得た。得られたサンプルをブレードミルで粗粉砕した後、ステンレスボールを用いた回転ミルで、エタノール中、微粉砕した。次に、遠心分離した後、真空乾燥させ、サマリウム－鉄（水）酸化物粉末を作製した。

[0064] [実施例 1]

以下の工程は、グローブボックスの中で、大気に曝すことなく、実施した。

[0065] サマリウム－鉄（水）酸化物粉末を、水素気流中、700℃で4時間予還元し、粉末を得た。次に、得られた粉末 5 g と金属カルシウム 2.5 g を鉄製のつぼに入れ、アルゴン雰囲気中、900℃で1時間還元拡散し、サマリウム－鉄合金粉末を得た。

[0066] 得られたサマリウム－鉄合金粉末を一旦常温まで冷却した後、水素雰囲気に置換し、380℃まで昇温した。次に、体積比が 1 : 2 のアンモニア－水素混合気流に切り替え、420℃まで昇温し、1時間保持することでサマリウム－鉄合金粉末を窒化して、サマリウム－鉄－窒素合金粉末を得た。さらに、水素中、420℃で1時間アニールした後、アルゴン中、420℃で0.5時間アニールすることで、サマリウム－鉄－窒素合金粉末の窒素量を適

正化した。

[0067] 得られたサマリウム－鉄－窒素合金粉末を純水で洗浄した後、pHが5の希薄酢酸水溶液で洗浄し、還元拡散で生成した酸化カルシウムと未反応の金属カルシウム及びサマリウムリッチ相を除去した。次に、純水で洗浄した後、イソプロパノールで水を置換し、常温で真空乾燥させた。

[0068] 最後に、サマリウム－鉄－窒素合金粉末を、真空中、180℃で3時間脱水素した。

[0069] [実施例2]

サマリウム－鉄－窒素合金粉末を脱水素する温度を200℃に変更した以外は、実施例1と同じ条件で、サマリウム－鉄－窒素合金粉末を作製した。

[0070] [実施例3]

サマリウム－鉄－窒素合金粉末を脱水素する温度を220℃に変更した以外は、実施例1と同じ条件で、サマリウム－鉄－窒素合金粉末を作製した。

[0071] [実施例4]

サマリウム－鉄－窒素合金粉末を脱水素する雰囲気をアルゴンガスに変更した以外は、実施例2と同じ条件で、サマリウム－鉄－窒素合金粉末を作製した。

[0072] [実施例5]

予還元されたサマリウム－鉄（水）酸化物粉末を還元拡散する温度を950℃に変更すると共に、サマリウム－鉄－窒素合金粉末を脱水素する時間を1時間に変更した以外は、実施例2と同じ条件で、サマリウム－鉄－窒素合金粉末を作製した。

[0073] [実施例6]

予還元されたサマリウム－鉄（水）酸化物粉末を還元拡散する温度を950℃に変更した以外は、実施例2と同じ条件で、サマリウム－鉄－窒素合金粉末を作製した。

[0074] [実施例7]

予還元されたサマリウム－鉄（水）酸化物粉末を還元拡散する温度を98

0℃に変更した以外は、実施例2と同じ条件で、サマリウム－鉄－窒素合金粉末を作製した。

[0075] 〔比較例1〕

サマリウム－鉄－窒素合金粉末を脱水素しなかった以外は、実施例1と同じ条件で、サマリウム－鉄－窒素合金粉末を作製した。

[0076] 〔比較例2〕

サマリウム－鉄－窒素合金粉末を脱水素しなかった以外は、実施例5と同じ条件で、サマリウム－鉄－窒素合金粉末を作製した。

[0077] 〔比較例3〕

サマリウム－鉄－窒素合金粉末を脱水素する時間を5時間に変更した以外は、実施例5と同じ条件で、サマリウム－鉄－窒素合金粉末を作製した。

[0078] 〔比較例4〕

サマリウム－鉄－窒素合金粉末を脱水素する前に一度大気に曝した以外は、実施例6と同じ条件で、サマリウム－鉄－窒素合金粉末を作製した。

[0079] 〔比較例5〕

サマリウム－鉄－窒素合金粉末を脱水素しなかった以外は、実施例7と同じ条件で、サマリウム－鉄－窒素合金粉末を作製した。

[0080] 表1に、サマリウム－鉄－窒素合金粉末の製造条件を示す。

[0081]

[表1]

	還元拡散			脱水素		
	雰囲気	温度 [°C]	時間 [h]	雰囲気	温度 [°C]	時間 [h]
実施例1	Ar	900	1	真空	180	3
実施例2	Ar	900	1	真空	200	3
実施例3	Ar	900	1	真空	220	3
実施例4	Ar	900	1	Ar	200	3
実施例5	Ar	950	1	真空	200	1
実施例6	Ar	950	1	真空	200	3
実施例7	Ar	980	1	真空	200	3
比較例1	Ar	900	1	-	-	-
比較例2	Ar	950	1	-	-	-
比較例3	Ar	950	1	真空	200	5
比較例4	Ar	950	1	真空	200	3
比較例5	Ar	980	1	-	-	-

次に、サマリウム－鉄－窒素合金粉末の平均粒径、BET比表面積、組成、格子定数、磁性特性を測定した。

[0082] 〔平均粒径〕

サマリウム－鉄－窒素合金粉末のSEM観察像（図1～3参照）から無作為に選択した200個以上の粒子を測長し、算術平均により、サマリウム－鉄－窒素合金粉末の平均粒径を求めた。

[0083] 〔BET比表面積〕

窒素ガス吸着法により、サマリウム－鉄－窒素合金粉末のBET比表面積を測定した。

[0084] 〔組成〕

不活性ガス融解－熱伝導度法により、サマリウム－鉄－窒素合金粉末の窒素含有量を測定した。

[0085] なお、サマリウム－鉄－窒素合金粉末の窒素含有量は、脱水素の有無、BET比表面積に関わらず、いずれも3.3質量％程度であり、高い磁性特性を発現するために適当な窒素含有量であることを確認した。

[0086] 不活性ガス融解－非分散型赤外線吸収法により、サマリウム－鉄－窒素合金粉末の酸素含有量と水素含有量を測定した。

[0087] 〔格子定数〕

Co管球を用いて、管電圧45kV、管電流40Aの条件で、サマリウム－鉄－窒素合金粉末のX線回折（XRD）を測定した。このとき、シリコン粉末を標準物質として使用し、測定誤差を補正した上で、格子定数a及びcを算出した。

[0088] なお、サマリウム－鉄－窒素合金粉末のいずれの試料においても、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 相以外の不純物相に由来するピークは確認されず、純度が高い $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末が得られていることを確認した。

[0089] 〔磁性特性〕

サマリウム－鉄－窒素合金粉末を樹脂と混合した後、2Tの磁場中で配向させ、試料を作製した。次に、振動試料型磁力計（VSM）を用いて、温度

27℃、最大印加磁場9Tの条件で、磁化容易方向に試料を設置し、サマリウム－鉄－窒素合金粉末の磁性特性を測定した。

[0090] 表2、3に、サマリウム－鉄－窒素合金粉末の平均粒径、BET比表面積、組成、格子定数、磁性特性を示す。なお、 M_r 、 M_s 、 H_{c_j} 及び BH_{max} は、それぞれ残留磁化、飽和磁化、保磁力及び最大エネルギー積を意味する。

[0091]

[表2]

	平均粒径 [nm]	BET 比表面積 S [m ² /g]	組成			O/S [ppm/ (m ² /g)]	H/S [ppm/ (m ² /g)]
			窒素 含有量 [質量%]	酸素 含有量O [ppm]	水素 含有量H [ppm]		
実施例1	630	1.4	3.38	12533	308	8952	220
実施例2	630	1.4	3.40	13191	294	9422	210
実施例3	630	1.4	3.36	13780	280	9843	200
実施例4	630	1.4	3.35	12651	301	9036	215
実施例5	930	0.9	3.40	7820	191	8689	212
実施例6	930	0.9	3.37	8110	197	9011	219
実施例7	1220	0.6	3.39	4478	120	7463	200
比較例1	630	1.4	3.31	11830	1266	8450	904
比較例2	930	0.9	3.39	7940	763	8822	848
比較例3	930	0.9	3.41	12200	189	13500	210
比較例4	930	0.9	3.34	11670	201	12967	223
比較例5	1220	0.6	3.41	6376	492	10627	820

[0092] [表3]

	格子定数			磁性特性			
	a [Å]	c [Å]	a/c	M _r [emu/g]	M _s [emu/g]	H _{cj} [kOe]	BH _{max} [MGOe]
実施例1	8.747	12.673	1.4488	102	133	22.2	19.2
実施例2	8.742	12.661	1.4483	100	134	22.8	19.9
実施例3	8.743	12.663	1.4483	101	134	22.7	18.7
実施例4	8.745	12.666	1.4484	101	133	22.4	18.1
実施例5	8.743	12.665	1.4486	111	143	17.0	21.9
実施例6	8.743	12.665	1.4487	110	142	18.1	22.2
実施例7	8.736	12.655	1.4488	120	145	18.0	28.5
比較例1	8.725	12.696	1.4552	105	146	15.6	20.5
比較例2	8.747	12.709	1.4530	113	149	13.5	21.7
比較例3	8.742	12.666	1.4488	109	143	15.6	21.5
比較例4	8.744	12.674	1.4495	107	140	16.2	20.7
比較例5	8.743	12.690	1.4514	125	152	13.2	22.7

表2、3から、実施例1～7のサマリウム－鉄－窒素合金粉末は、保磁力が高いことがわかる。

[0093] 一方、比較例1のサマリウム－鉄－窒素合金粉末は、脱水素されておらず、 H/S が $904 \text{ ppm} / (\text{m}^2 / \text{g})$ であるため、平均粒径が同一である実施例1～4のサマリウム－鉄－窒素合金粉末と対比すると、保磁力が低い。

[0094] 比較例2のサマリウム－鉄－窒素合金粉末は、脱水素されておらず、 H/S が $848 \text{ ppm} / (\text{m}^2 / \text{g})$ であるため、平均粒径が同一である実施例5、6のサマリウム－鉄－窒素合金粉末と対比すると、保磁力が低い。

[0095] 比較例3のサマリウム－鉄－窒素合金粉末は、5時間脱水素することにより、酸素含有量が増加し、 O/S が $13500 \text{ ppm} / (\text{m}^2 / \text{g})$ であるため、平均粒径が同一である実施例5、6のサマリウム－鉄－窒素合金粉末と対比すると、保磁力が低い。

[0096] 比較例4のサマリウム－鉄－窒素合金粉末は、脱水素される前に一度大気に曝されており、 O/S が $12967 \text{ ppm} / (\text{m}^2 / \text{g})$ であるため、平均粒径が同一である実施例5、6のサマリウム－鉄－窒素合金粉末と対比すると、保磁力が低い。

[0097] 比較例5のサマリウム－鉄－窒素合金粉末は、脱水素されておらず、 H/S が $820 \text{ ppm} / (\text{m}^2 / \text{g})$ であるため、平均粒径が同一である実施例7のサマリウム－鉄－窒素合金粉末と対比すると、保磁力が低い。

[0098] ここで、実施例1～7のサマリウム－鉄－窒素合金粉末は、比較例1、2、5のサマリウム－鉄－窒素合金粉末と対比すると、 c/a が理論値（1.4485）に近いことがわかる。このことより、比較例1、2、5のサマリウム－鉄－窒素合金粉末は、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 結晶格子間に水素が侵入し、結晶格子が c 軸方向に伸びていたと考えられる。一方、実施例1～7のサマリウム－鉄－窒素合金粉末は、脱水素されているため、結晶格子の c 軸方向への伸びが緩和されることにより、高い保磁力を発現したと考えられる。

[0099] なお、非磁性元素を含まず、保磁力が 20 kOe を超えるサマリウム－鉄－窒素合金粉末は、これまでに存在しなかったものである。

- [0100] 磁石粉末の保磁力は、単磁区臨界径付近で最大となること及びサマリウム－鉄－窒素合金は、単磁区臨界径が $0.3\ \mu\text{m}$ であることから、サマリウム－鉄－窒素合金粉末の粒径をさらに微細化することにより、一層高い保磁力を有するサマリウム－鉄－窒素合金粉末を作製することも可能であると考えられる。
- [0101] また、実施例7から、脱水素による保磁力の向上は、サマリウム－鉄－窒素合金粉末の平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下である場合に限定されないことが確認された。ここで、サマリウム－鉄－窒素合金粉末は、平均粒径（ D_a ）が $3\ \mu\text{m}$ 以下であると、特に高い保磁力を発現する（例えば、特許文献2の図3参照）。このため、脱水素による保磁力の向上は、サマリウム－鉄－窒素合金粉末の平均粒径が $3\ \mu\text{m}$ 以下である範囲で、特に有効に作用するものと考えられる。
- [0102] さらに、実施例1～3から、 900°C で還元拡散した場合に、脱水素する温度を 180°C ～ 220°C の範囲で検討した結果、いずれのサマリウム－鉄－窒素合金粉末も同等の保磁力を示すことが確認された。この際、脱水素する温度が高温である程、サマリウム－鉄－窒素合金粉末の酸素含有量が増加し、水素含有量が減少することが確認された。
- [0103] 一般に、希土類磁石粉末は、酸素含有量が増加すると、保磁力が低下することから、水素含有量が低減することによる保磁力の向上が酸素含有量が増加することによる保磁力の低下と相殺されることにより、いずれのサマリウム－鉄－窒素合金粉末も同等の保磁力を示したものと考えられる。
- [0104] このため、酸素含有量の増加を抑えつつ、さらに脱水素することで、サマリウム－鉄－窒素合金粉末の保磁力を一層向上させることも可能であると考えられる。
- [0105] また、実施例2、4から、脱水素する雰囲気は、真空中に限定されず、アルゴンガス等の不活性ガスでも同様の効果が得られることが確認された。
- [0106] さらに、実施例5、6から、脱水素する時間の影響を検討した結果、いずれにおいても、脱水素による保磁力の向上が確認された。この場合、酸素含

有量や水素含有量に大きな差異は無いが、保磁力に多少の差異が認められた。これは、格子中に残留する水素の位置の変化等による微小な結晶構造の差異が原因であると考えられる。

[0107] しかしながら、比較例3のように、脱水素する時間が長過ぎる場合には、サマリウム－鉄－窒素合金粉末の酸素含有量が増加し、脱水素による保磁力の向上の効果が低下した。

[0108] また、比較例4のように、脱水素する前に一度大気に曝すと、酸素含有量が増加し、サマリウム－鉄－窒素合金粉末の保磁力もあまり高くならなかった。このことから、一連の製造プロセスを大気に曝すことなく、実施することで、酸化の影響が少なく、保磁力が高いサマリウム－鉄－窒素合金粉末を作製できることが確認された。

[0109] 本実施例において、酸素含有量を一層抑制することで、サマリウム－鉄－窒素合金粉末の保磁力をさらに高くすることも可能であると考えられる。

[0110] 図1～3より、それぞれのサマリウム－鉄－窒素合金粉末には、ネッキングが多く見られ、表1に示すように残留磁化が若干低い値となっている。このネッキングは、解砕することにより解くことができる。

[0111] [実施例8、9]

実施例6、7で製造されたサマリウム－鉄－窒素合金粉末を、窒素ガス雰囲気下、ボルテックスミキサー及び外径が1mmのステンレスボールを用いて、ヘキサン中、常温で2時間振とうすることにより、解砕した。

[0112] 表4に、サマリウム－鉄－窒素合金粉末の磁性特性を示す。なお、 M_r 、 M_s 、 H_{c_j} 及び BH_{max} は、それぞれ残留磁化、飽和磁化、保磁力及び最大エネルギー積を意味する。

[0113]

[表4]

	磁性特性			
	M_r [emu/g]	M_s [emu/g]	H_{cj} [kOe]	BH_{max} [MG Oe]
実施例8	141	156	14.3	42.8
実施例9	137	152	14.7	38.2

表4から、サマリウム－鉄－窒素合金粉末を解砕することにより、本来の高い残留磁化が発現され、最大エネルギー積が35 MG Oeを超えるサマリウム－鉄－窒素合金粉末が得られることがわかる。

[0114] 以上のように、共沈法により作製したサマリウム－鉄（水）酸化物粉末を還元拡散して、サマリウム－鉄合金粉末とし、これを窒化した後、水及び弱酸性水溶液で洗浄し、脱水素することにより、これまでにない高い保磁力を有するサマリウム－鉄－窒素合金粉末を製造できることが確認された。さらには、サマリウム－鉄－窒素合金粉末を解砕することで、高いエネルギー積を有するサマリウム－鉄－窒素合金粉末を製造できることが確認された。サマリウム－鉄－窒素合金粉末の酸素含有量及び水素含有量を低減することにより、保磁力及びエネルギー積が一層高いサマリウム－鉄－窒素合金粉末を製造することも可能であると考えられる。

産業上の利用可能性

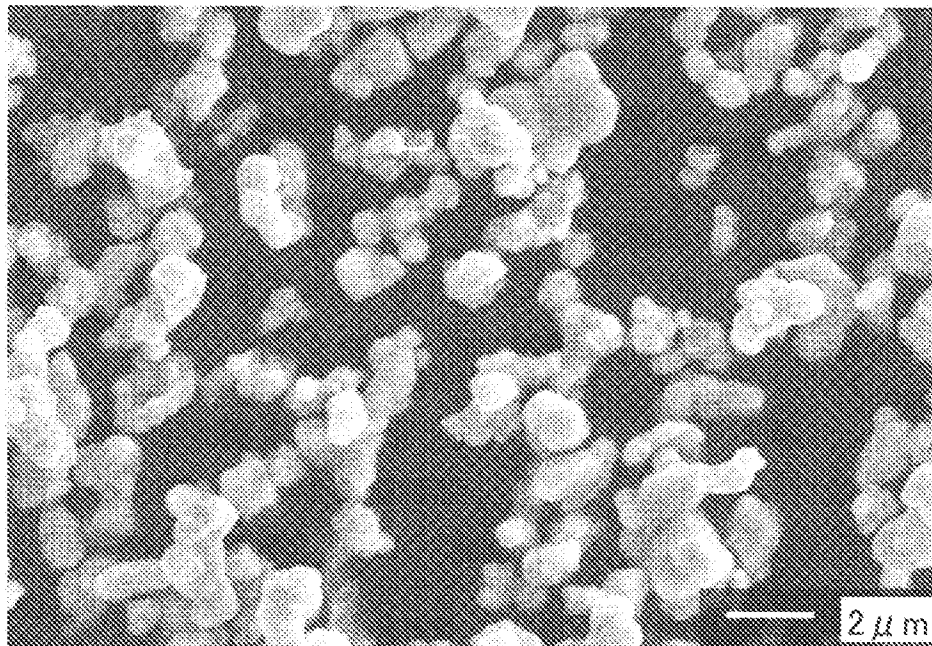
[0115] サマリウム－鉄－窒素合金粉末は、耐熱性に優れるため、高い磁気特性と耐熱性を併せ持った磁石を製造することが可能であり、例えば、エアコン等の家電製品、生産ロボット、自動車等に搭載され、高い磁性特性と耐熱性が求められるモーター、センサー等に使用する焼結磁石及びボンド磁石の原料として利用することができる。

[0116] 本国際出願は、2016年3月4日に出願された日本国特許出願2016-041692号に基づく優先権を主張するものであり、日本国特許出願2016-041692号の全内容を本国際出願に援用する。

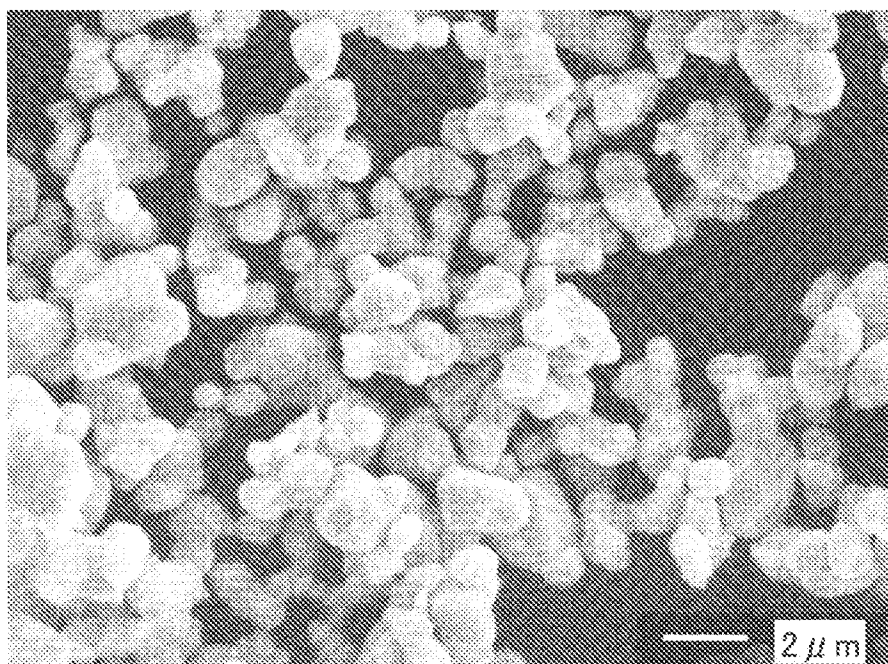
請求の範囲

- [請求項1] 水素含有量をBET比表面積で除した値が $400\text{ ppm}/(\text{m}^2/\text{g})$ 以下であり、
酸素含有量をBET比表面積で除した値が $11000\text{ ppm}/(\text{m}^2/\text{g})$ 以下であることを特徴とするサマリウム－鉄－窒素合金粉末。
- [請求項2] c 軸方向の格子定数 c を a 軸方向の格子定数 a で除した値 c/a が 1.447 以上 1.450 以下であることを特徴とする請求項1に記載のサマリウム－鉄－窒素合金粉末。
- [請求項3] 平均粒径が $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、
保磁力が 17 kOe 以上であることを特徴とする請求項1に記載のサマリウム－鉄－窒素合金粉末。
- [請求項4] 最大エネルギー積が 35 MGOe 以上であることを特徴とする請求項1に記載のサマリウム－鉄－窒素合金粉末。
- [請求項5] サマリウム－鉄合金の前駆体粉末を還元拡散して、サマリウム－鉄合金粉末を作製する工程と、
該サマリウム－鉄合金粉末を窒化する工程と、
該窒化されたサマリウム－鉄合金粉末をカルシウムを溶解させることが可能な溶媒で洗浄する工程と、
該洗浄された粉末を、水素含有量をBET比表面積で除した値及び酸素含有量をBET比表面積で除した値が、それぞれ $400\text{ ppm}/(\text{m}^2/\text{g})$ 以下及び $11000\text{ ppm}/(\text{m}^2/\text{g})$ 以下になるように脱水素する工程を含み、
前記工程は、非酸化性雰囲気中で実施されることを特徴とするサマリウム－鉄－窒素合金粉末の製造方法。
- [請求項6] 脱水素された粉末を解砕する工程をさらに含むことを特徴とする請求項5に記載のサマリウム－鉄－窒素合金粉末の製造方法。

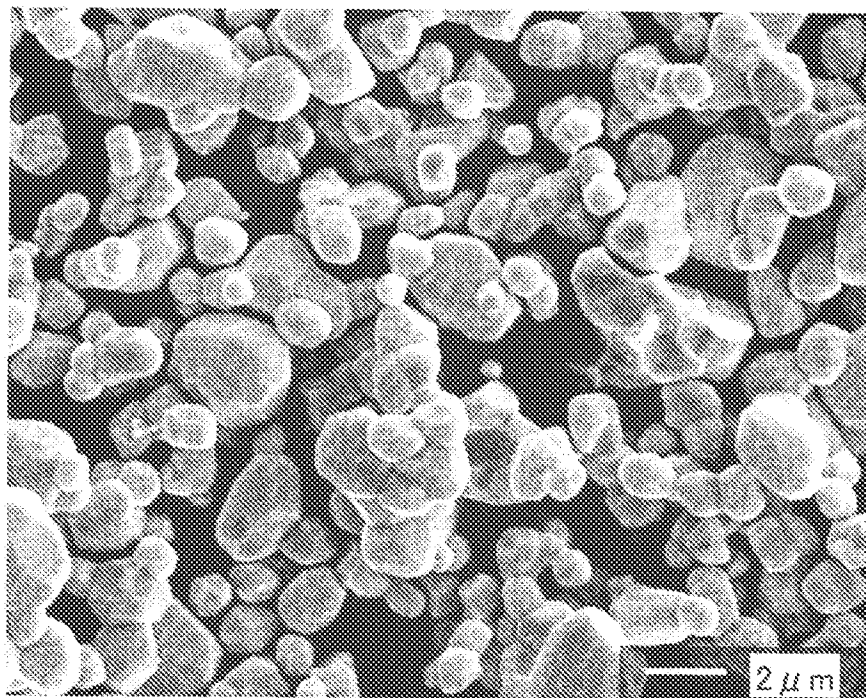
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/007905

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01F1/059(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F9/20(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, H01F41/02(2006.01)i

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, B22F9/20, C22C38/00, H01F41/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
X	JP 2004-111515 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 08 April 2004 (08.04.2004), paragraph [0025]; table 3 (Family: none)	1, 2
A	O. Isnard, S. Miraglia, M. Guillot, D. Fruchart, K. H. J. Buschow, High field magnetization measurements of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$, and $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x\text{H}_{5-x}$, Journal of Applied Physics, 1994.11.15, vol.76, no.10, pages 6035 to 6037	2
Y	JP 2007-119909 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 17 May 2007 (17.05.2007), paragraphs [0044] to [0047], [0059] (Family: none)	1-6

☒ 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
19 April 2017 (19.04.17)

Date of mailing of the international search report
09 May 2017 (09.05.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/007905

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-220628 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 14 August 2001 (14.08.2001), paragraphs [0024], [0031] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01F1/059(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F9/20(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, H01F41/02(2006.01)i

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))

Int.Cl. H01F1/059, B22F1/00, B22F9/20, C22C38/00, H01F41/02

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
X	JP 2004-111515 A (住友金属鉱山株式会社) 2004.04.08, 段落[0025], 表3 (ファミリーなし)	1, 2
A	O. Isnard, S. Miraglia, M. Guillot, D. Fruchart, K. H. J. Buschow, High field magnetization measurements of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$, and $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x\text{H}_{5-x}$, Journal of Applied Physics, 1994.11.15, 76 巻 10 号, 6035-6037 ページ	2

☑ 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矛盾するものではなく、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

19.04.2017

国際調査報告の発送日

09.05.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

堀 拓也

5 D

7 8 9 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3551

C (続き) . 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
Y	JP 2007-119909 A (住友金属鉱山株式会社) 2007. 05. 17, 段落[0044]-[0047], [0059] (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2001-220628 A (日亜化学工業株式会社) 2001. 08. 14, 段落[0024], [0031] (ファミリーなし)	1-6