

(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3月2日(02.03.2017)



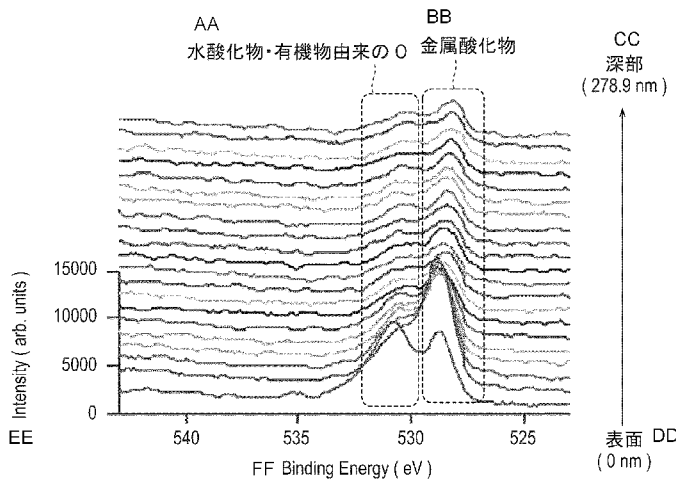
(10) 国際公開番号  
WO 2017/033266 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01F 1/09 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/073762
- (22) 国際出願日: 2015年8月24日(24.08.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 日産自動車株式会社(NISSAN MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2210023 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 川下 宜郎(KAWASHITA, Yoshio); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP). 荒井 誠也(ARAI, Masaya); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP). 村上 亮(MURAKAMI, Ryou); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP). 藤川 真一郎(FUJIKAWA, Shinichirou); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 八田国際特許業務法人(HATTA & ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町1-1番地9 ダイアパレス二番町 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, 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, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, 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, 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).

[続葉有]

(54) Title: MAGNET PARTICLES AND MAGNET MOLDING USING SAME

(54) 発明の名称: 磁石粒子およびそれを用いた磁石成形体



(57) Abstract: [Problem] To provide a bond magnet molding which has such a large electric resistance that an induced current can be reduced even when used in a usage environment subject to magnetic field variation. [Solution] The problem is solved by means of a bond magnet molding characterized by containing, as a binder, a Zn alloy having a strain rate sensitivity exponent (m value) of not less than 0.3 and a breaking elongation of not less than 50%, wherein magnet particles of a nitrogen compound containing Sm and Fe are solidified using the binder at a temperature not higher than a molding temperature.

(57) 要約: 【課題】磁場変動を受ける使用環境で用いられた場合であっても、誘起電流を低減するような電気抵抗が大きいボンド磁石成形体を提供する。【解決手段】成形温度以下で、ひずみ速度感受性指数(m値)が0.3以上で破断伸びが50%以上のZn合金をバインダとして含有し、SmとFeを含有する窒素化合物の磁石粒子が前記バインダで固化されてなることを特徴とするボンド磁石成形体により達成される。



WO 2017/033266 A1

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：磁石粒子およびそれを用いた磁石成形体

### 技術分野

[0001] 本発明は、磁石粒子およびそれを用いた磁石成形体に関する。

### 背景技術

[0002] 希土類元素と遷移金属とを含む希土類磁石は、結晶磁気異方性、飽和磁化ともに大きいため、永久磁石として多様な用途に有望である。なかでもSm-Fe-N系磁石に代表される希土類-遷移金属-窒素系磁石は、高価な原料を使用しなくとも優れた磁気特性を示すことが知られている。

[0003] また、現在、用いられている希土類磁石には、主に焼結磁石とボンド磁石の2種類がある。このうち、ボンド磁石は、室温で、優れた磁気特性を有する磁石粉末を樹脂で固化成形して用いられている。

[0004] Sm-Fe-N系磁石に代表される希土類-遷移金属-窒素系磁石は永久磁石として有望である一方、熱的安定性に欠けるという欠点がある。希土類-遷移金属-窒素系磁石を600℃以上に加熱すると希土類窒化物と遷移金属に分解するため、従来の粉末冶金法のように焼結法で磁石成形体を作製することができない。そのため、ボンド磁石として用いられてきたが、この場合、バインダとして有機物（樹脂）の体積が全体の約3割を占めるため、十分な磁力を得ることができない。

[0005] そこで、希土類元素と遷移金属を含む希土類磁石のうち、ボンド磁石の作製においては、有機物（バインダ）で固化成形しないで、磁石粉末以外の物質をできるだけ含有させない磁石成形体を得られるような、固化成形方法が求められている。このような固化成形法としては、火薬の爆発による爆着やHIP（熱間静水圧プレス）のような成形プロセスが知られている。このうち、HIP（熱間静水圧プレス）は、生産性が悪いという問題があった。

[0006] そのため、このような固化成形法として、現在までに、特許文献1に記載されている、爆薬を用いた粉末衝撃成形法が検討されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：特開平6－77027号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献1等の粉末衝撃成形法のような固化成形法では、高密度に固化成形することで残留磁化（ $B_r$ ）が向上するが、一方で保磁力（ $H_c$ ）が低下する問題があった。保磁力は磁石粒子の粒径が小さく、独立粒子として振舞う場合に、良好な性能を発揮するが、高密度化することで、粒子同士が短絡して粗大粒子のような挙動に近づいたり、近接粒子の磁力の干渉を受けて十分な特性を発揮できなくなるためである。

[0009] 本発明の目的は、上記の従来技術の問題を解決するためになされたものであり、有機物（バインダ）で固化成形しないで、高密度に成形しても、磁石粒子同士の結着を抑制することができる磁石粒子及びこれを用いたボンド磁石成形体を提供することにある。

#### 課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記の問題を解決すべく鋭意研究を行った。その結果、本発明の目的は、粒子表面に1～20nmの酸化層と、前記酸化層の外側に1～100nmの有機層の2層以上の被膜を有してなることを特徴とする磁石粒子により達成できる。

[0011] また、本発明の他の目的は、上記磁石粒子が用いて成形して製造されてなることを特徴とするメタルボンド磁石成形体により達成できる。

#### 図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1（a）は成形型の好ましい一例を示す模式図であり、図1（b）は、図1（a）の成形型の断面図である。

[図2]図2（a）は、表面磁石型同期モータ（SMPまたはSPMSM）のロータ構造を模式的に表す断面概略面である。図2（b）は、埋込磁石型同

期モータ（IMPまたはIPMSM）のロータ構造を模式的に表す断面概略面である。

[図3]実験例1の被膜付磁石粒子の表面状態をTEM観察して得られた結果を示す図面（電顕写真）である。

[図4]図4（A）は、実験例1の被膜付磁石粒子の表面状態のTEM（詳しくはHAADF-STEM像）観察を行った結果を示す図面である（左側の電顕写真）。図4（B）は、図4（A）のTEM観察を行った被膜付磁石粒子の表面部分につき、STEM-EDXライン分析を行った結果を示す図面である（右側のグラフ図面）。

[図5]実験例1の微粉碎した被膜付磁石粒子の表面状態をXPSで解析した結果を示す図面である。

[図6]実験例1で得られた磁石成形体の断面SEM観察を行った結果を示す図面（電顕写真）である。

[図7]図7（A）は、実験例1で得られた磁石成形体のTEM（詳しくはHAADF-STEM像）観察を行った結果を示す図面（左側の電顕写真）である。図7（B）は、図7（A）のTEM観察に用いた磁石成形体内の磁石粒子間の境界層の部分につき、断面STEM-EDXライン分析を行った結果を示す図面である（右側のグラフ図面）。

[図8]比較例1の磁石成形体の形成に用いた被膜付磁石粒子の表面状態をTEM観察して得られた結果を示す図面（電顕写真）である。

[図9]比較例1の磁石成形体の形成に用いた被膜付磁石粒子の表面状態をXPSで解析した結果を示す図面である。

[図10]比較例1の磁石成形体の断面SEM観察を行った結果を示す図面（電顕写真）である。

[図11]図11（A）は、実験例4、7の被膜付磁石粒子の平均粒子径と、保磁力の関係を示すグラフ図面である。図11（B）は、実験例12、実験例20、実験例21の被膜付磁石粒子の平均粒子径と、保磁力の関係を示すグラフ図面である。

[図12]図12(A)は、実験例7で得られた磁石成形体のSEM観察(3000倍)を行った結果を示す図面(電顕写真)である。図12(B)は、実験例12で得られた磁石成形体のSEM観察(3000倍)を行った結果を示す図面(電顕写真)である。

[図13]実験例7で得られた磁石成形体(図12(A)とは別の視野のもの)のSEM観察(3000倍)を行った結果を示す図面(電顕写真)である。

[図14]図14(A)は、実験例1の磁石成形体を実験例4と同様にして熱処理して得られた磁石成形体のSEM観察(10万倍)を行った結果を示す図面(電顕写真)である。図14(B)は、図14(A)の矢印Aが示す箇所のEDX(エネルギー分散型X線分光法)による元素分析の結果を表すグラフ図面である。図14(C)は、図14(A)の矢印Aが示す箇所のEDX(エネルギー分散型X線分光法)による元素分析の結果を表すグラフ図面である。

### 発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。以下では、磁石粒子と該磁石粒子表面の酸化層及び有機層の被膜を含めたものを「被膜付磁石粒子」とし、表面の酸化層及び有機層の被膜を除いた粒子を「磁石粒子」(コア粒子またはコア部とも称する)として、両者が混同されないように区別する。但し、前後の文章(意味内容)などから、被膜付磁石粒子または磁石粒子のいずれの意味で用いているのかが理解できる場合には、特に両者を区別することなく、単に「磁石粒子」と称する場合もある。以下、本形態の被膜付磁石粒子につき、説明する。

[0014] (1) 被膜付磁石粒子(第1実施形態)

本発明の第1実施形態は、(単結晶の磁石粒子)表面に膜厚1~20nmの酸化層と、前記酸化層の外側に膜厚1~100nmの有機層の2層以上の被膜を有してなることを特徴とする被膜付磁石粒子である。本実施形態では、原料粉末(磁石粒子)が表面に1~20nm以下の酸化層と、その外側に1~100nmの有機層の2層以上の被膜を形成した被膜付磁石粒子である

ため、高密度に成形しても、磁石粒子（コア部）同士の結着を抑制することができる。なお、2層以上としたのは、有機層を2層以上設け、下層側を潤滑剤成分の有機層とし、最外層に流動性を上げたり、酸化を抑制したり、摩擦抵抗を下げたり、配向性を上げたりする目的で、適当な有機層を設けてもよいためである。

[0015] (1) 磁石粒子（コア粒子またはコア部）

磁石粒子としては、希土類元素と遷移金属を含む希土類磁石のうち、ボンド磁石成形体の原料粉末として用いられているものであれば特に制限されるものではない。磁石粒子の組成（磁石粒子を構成する化合物）としては、R-M-X系合金の組成（R-M-X化合物）を有するものが好ましい。ここで、前記Rは、希土類元素であって、Sm、Ndの少なくとも一つを含み、前記Mは、遷移金属元素であって、Fe、Coの少なくとも一つを含み、前記Xは、非金属元素であって、N、Bの少なくとも一つを含むものである。すなわち、磁石粒子の組成（磁石粒子を構成する化合物）としては、例えば、Sm-Fe-N系合金、Sm-Fe-B系合金、Sm-Co-N系合金、Sm-Co-B系合金、Nd-Fe-N系合金、Nd-Fe-B系合金、Nd-Co-N系合金、Nd-Co-B系合金などの組成を含有するものが挙げられる。具体的には、例えば、 $Sm_2Fe_{14}B$ 、 $Sm_2Co_{14}B$ 、 $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ （ここで、xは好ましくは $0 \leq x \leq 0.5$ である）、 $Sm_{15}Fe_{77}B_5$ 、 $Sm_{15}Co_{77}B_5$ 、 $Sm_{11.77}Fe_{82.35}B_{5.88}$ 、 $Sm_{11.77}Co_{82.35}B_{5.88}$ 、 $Sm_{1.1}Fe_4B_4$ 、 $Sm_{1.1}Co_4B_4$ 、 $Sm_7Fe_3B_{10}$ 、 $Sm_7Co_3B_{10}$ 、 $(Sm_{1-x}Dy_x)_{15}Fe_{77}B_8$ （ここで、xは、好ましくは $0 \leq x \leq 0.4$ である）、 $(Sm_{1-x}Dy_x)_{15}Co_{77}B_8$ （ここで、xは、好ましくは $0 \leq x \leq 0.4$ である）、 $Sm_2Fe_{17}N_x$ （ここで、xは、好ましくは1~6、より好ましくは1.1~5、より好ましくは1.2~3.8、特に好ましくは1.7~3.3、なかでも2.2~3.1である）、 $Sm_2Fe_{17}N_3$ 、 $Sm_2Co_{17}N_x$ （ここで、xは好ましくは1~6である）、 $(Sm_{0.75}Zr_{0.25})(Fe_{0.7}Co_{0.3})N_x$ （ここで、xは好ましく

は1~6である)、 $\text{Sm}_{15}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{77}\text{B}_7\text{Al}_1$ 、 $\text{Sm}_{15}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{77-y}\text{B}_8\text{Al}_y$  (ここで、 $y$ は、好ましくは $0 \leq y \leq 5$ である)、 $(\text{Sm}_{0.95}\text{Dy}_{0.05})_{15}\text{Fe}_{77.5}\text{B}_7\text{Al}_{0.5}$ 、 $(\text{Sm}_{0.95}\text{Dy}_{0.05})_{15}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{77.5}\text{B}_{6.5}\text{Al}_{0.5}\text{Cu}_{0.2}$ 、 $\text{SmFe}_{11}\text{TiN}_x$  (ここで、 $x$ は好ましくは1~6である)、 $(\text{Sm}_8\text{Zr}_3\text{Fe}_{84})_{85}\text{N}_{15}$ 、 $\text{Sm}_4\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 、 $\text{Sm}_{4.5}\text{Fe}_{73}\text{Co}_3\text{GaB}_{18.5}$ 、 $\text{Sm}_{5.5}\text{Fe}_{66}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Sm}_{10}\text{Fe}_{74}\text{Co}_{10}\text{SiB}_5$ 、 $\text{Sm}_7\text{Fe}_{93}\text{N}_x$  (ここで、 $x$ は、好ましくは1~20である)、 $\text{Sm}_{3.5}\text{Fe}_{78}\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Sm}_4\text{Fe}_{76.5}\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Sm}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Sm}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Sm}_{3.5}\text{DyFe}_{73}\text{Co}_3\text{GaB}_{18.5}$ 、 $\text{Sm}_{4.5}\text{Fe}_{72}\text{Cr}_2\text{Co}_3\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Sm}_{4.5}\text{Fe}_{73}\text{V}_3\text{SiB}_{18.5}$ 、 $\text{Sm}_{4.5}\text{Fe}_{71}\text{Cr}_3\text{Co}_3\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Sm}_{5.5}\text{Fe}_{66}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Nd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$  (ここで、 $x$ は好ましくは $0 \leq x \leq 0.5$ である)、 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_5$ 、 $\text{Nd}_{15}\text{Co}_{77}\text{B}_5$ 、 $\text{Nd}_{11.77}\text{Fe}_{82.35}\text{B}_{5.88}$ 、 $\text{Nd}_{11.77}\text{Co}_{82.35}\text{B}_{5.88}$ 、 $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 、 $\text{Nd}_{1.1}\text{Co}_4\text{B}_4$ 、 $\text{Nd}_7\text{Fe}_3\text{B}_{10}$ 、 $\text{Nd}_7\text{Co}_3\text{B}_{10}$ 、 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x)_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  (ここで、 $x$ は、好ましくは $0 \leq y \leq 0.4$ である)、 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x)_{15}\text{Co}_{77}\text{B}_8$  (ここで、 $x$ は、好ましくは $0 \leq y \leq 0.4$ である)、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  (ここで、 $x$ は、好ましくは1~6、より好ましくは1.1~5、より好ましくは1.2~3.8、特に好ましくは1.7~3.3、なかでも2.2~3.1である)、 $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}\text{N}_x$  (ここで、 $x$ は好ましくは1~6である)、 $(\text{Nd}_{0.75}\text{Zr}_{0.25})(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})\text{N}_x$  (ここで、 $x$ は好ましくは1~6である)、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 、 $\text{Nd}_{15}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{77}\text{B}_7\text{Al}_1$ 、 $\text{Nd}_{15}(\text{Fe}_{0.80}\text{Co}_{0.20})_{77-y}\text{B}_8\text{Al}_y$  (ここで、 $y$ は好ましくは $0 \leq y \leq 5$ である)、 $(\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05})_{15}\text{Fe}_{77.5}\text{B}_7\text{Al}_{0.5}$ 、 $(\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05})_{15}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{77.5}\text{B}_{6.5}\text{Al}_{0.5}\text{Cu}_{0.2}$ 、 $\text{NdFe}_{11}\text{TiN}_x$  (ここで、 $x$ は好ましくは1~6である)、 $(\text{Nd}_8\text{Zr}_3\text{Fe}_{84})_{85}\text{N}_{15}$ 、 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 、 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{73}\text{Co}_3\text{GaB}_{18.5}$ 、 $\text{Nd}_{5.5}\text{Fe}_{66}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{74}$



$\text{Co}_{10}\text{SiB}_5$ 、 $\text{Nd}_7\text{Fe}_{93}\text{N}_x$ （ここで、 $x$ は、好ましくは1～20である）、 $\text{Nd}_{3.5}\text{Fe}_{78}\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{76.5}\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Nd}_{3.5}\text{DyFe}_{73}\text{Co}_3\text{GaB}_{18.5}$ 、 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{72}\text{Cr}_2\text{Co}_3\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{73}\text{V}_3\text{SiB}_{18.5}$ 、 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{71}\text{Cr}_3\text{Co}_3\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Nd}_{5.5}\text{Fe}_{66}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{B}_{18.5}$ 等の化合物が挙げられるが、これらに何ら制限されるものではない。磁石粒子の組成（磁石粒子を構成する化合物）としては、上記R-M-X系合金（R-M-X化合物）などを1種単独で含有していてもよいし、2種以上を含有していてもよい。また、R-M-X系合金（R-M-X化合物）の中には、RがSm、Ndの少なくとも一つを含み、MがFe、Coの少なくとも一つを含み、XがN、Bの少なくとも一つを含むものであればよく、他の元素を含有したのも本発明の技術範囲に含まれるものである。含有してよい他の元素としては、例えば、Ga、Al、Zr、Ti、Cr、V、Mo、W、Si、Re、Cu、Zn、Ca、Mn、Ni、C、La、Ce、Pr、Pm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、Th、MMなどが挙げられるが、これらに何ら制限されるものではない。これらは1種単独又は2種以上を併用して添加してもよい。これらの元素は、主にR-M-Xで表記される磁石粒子（の希土類磁石相）の相構造の一部と置換されるか、挿入されるなどして導入されるものである。

[0016] 磁石粒子の組成（磁石粒子を構成する化合物）として、より好ましくはSmとFeを含有する窒素化合物（Sm-Fe-N系合金、またはSm-Fe-N化合物とも称する）を主成分とするものであり、さらに好ましくはSmとFeを含有する窒素化合物（Sm-Fe-N化合物）である。磁石粒子にSm-Fe-N系合金（Sm-Fe-N化合物）を用いることにより、当該磁石粒子（コア部）を有する被膜付磁石粒子を用いて磁石成形体を形成する際に、600℃以上の高温に温度を上げなくても優れた磁気特性を発現することができる。そのため、既存の超硬やダイス鋼の成形型での型成形が可能であるとともに、粒径の小さい原料粉末を用いることで、効果的に、高保磁

力な磁石成形体を得ることができる。また、従来のプロセスでは得られなかった高密度なボンド磁石成形体（相対密度50%以上）を得ることができ、モータ等のシステムの小型化ができる点で優れている。SmとFeを含有する窒素化合物を主成分とする磁石粒子は、通常、Sm-Fe-N系合金を主成分とする希土類磁石相を含有する。Sm-Fe-N系合金を主成分とする磁石粒子（コア部）を有する被膜付磁石粒子は、磁気特性に優れるため、永久磁石として有望である。

[0017] SmとFeを含有する窒素化合物を主成分とする磁石粒子としては、より具体的には、以下のように例えば、 $Sm_2Fe_{17}N_x$ （ここで、 $x$ は、好ましくは1~6、より好ましくは1.1~5、更に好ましくは1.2~3.8、より好ましくは1.7~3.3、特に好ましくは2.0~3.0）、 $Sm_2Fe_{17}N_3$ 、 $(Sm_{0.75}Zr_{0.25})(Fe_{0.7}Co_{0.3})N_x$ （ここで、 $x$ は、好ましくは1~6である）、 $SmFe_{11}TiN_x$ （ここで、 $x$ は好ましくは1~6である）、 $(Sm_8Zr_3Fe_{84})_{85}N_{15}$ 、 $Sm_7Fe_{93}N_x$ （ここで、 $x$ は、好ましくは1~20である）などが挙げられるが、これらに何ら制限されるものではない。より好ましくは、 $Sm_2Fe_{17}N_x$ （ $x=1.7~3.3$ ）、より好ましくは $Sm_2Fe_{17}N_x$ （ $x=3.0$ ）の磁石部分を有する磁石粒子が望ましい。これは、異方性磁界と飽和磁化が大きく、磁気特性に優れるためである。これらSm-Fe-N系合金を主成分とする磁石粒子は1種単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

[0018] 本実施形態のSm-Fe-N系合金の磁石粒子の主成分（Sm-Fe-N）の含有量としては、Sm-Fe-Nを主成分とするものであればよく、Sm-Fe-Nを磁石粒子全体に対して50質量%以上、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは90~99質量%である。なお、さらに好ましくは範囲の上限値を99質量%とし、100質量%としていないのは、不可避的不純物が含まれている為である。すなわち、本実施形態では50質量%以上であればよく、100質量%のものを使用することも可能であるが、實際上、不可避的不純物を取り除くことは困難

かつ複雑ないし高度な精製（精錬）技術を用いる必要があり、高価である。

[0019] さらに、Sm-Fe-N系合金を主成分とする磁石粒子（の希土類磁石相）にも、主成分のSm-Fe-N以外に他の元素を含有したのも本実施形態の技術範囲に含まれるものである。Sm-Fe-N以外に含有してよい他の元素としては、例えば、Ga、Nd、Zr、Ti、Cr、Co、Zn、Mn、V、Mo、W、Si、Re、Cu、Al、Ca、B、Ni、C、La、Ce、Pr、Pm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、Th、MM、好ましくは、Feを置換するCo、Ni、Nを置換するB、Cなどが挙げられるが、これらに何ら制限されるものではない。これらは1種単独又は2種以上を含有してもよい。これらの元素は主にSm-Fe-Nを主成分とする磁石粒子（の希土類磁石相）の相構造の一部と置換されるか、挿入されるなどして導入されるものである。

[0020] 同様に、Sm-Fe-N系合金を主成分とする磁石粒子は、Sm-Fe-N以外の他の希土類磁石相（磁石合金組成）を含んでいてもよい。こうした他の希土類磁石相としては、Sm-Fe-N以外の他の既存の希土類磁石相が挙げられる。かかる他の既存の希土類磁石相としては、例えば、 $Sm_2Fe_{14}B$ 、 $Sm_2Co_{14}B$ 、 $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ （ここで、 $x$ は好ましくは $0 \leq x \leq 0.5$ である）、 $Sm_{15}Fe_{77}B_5$ 、 $Sm_{15}Co_{77}B_5$ 、 $Sm_{11.77}Fe_{82.35}B_{5.88}$ 、 $Sm_{11.77}Co_{82.35}B_{5.88}$ 、 $Sm_{1.1}Fe_4B_4$ 、 $Sm_{1.1}Co_4B_4$ 、 $Sm_7Fe_3B_{10}$ 、 $Sm_7Co_3B_{10}$ 、 $(Sm_{1-x}Dy_x)_{15}Fe_{77}B_8$ （ここで、 $x$ は、好ましくは $0 \leq x \leq 0.4$ である）、 $(Sm_{1-x}Dy_x)_{15}Co_{77}B_8$ （ここで、 $x$ は、好ましくは $0 \leq x \leq 0.4$ である）、 $Sm_2Co_{17}N_x$ （ここで、 $x$ は好ましくは1～6である）、 $Sm_{15}(Fe_{1-x}Co_x)_{77}B_7Al_1$ 、 $Sm_{15}(Fe_{0.80}Co_{0.20})_{77-y}B_8Al_y$ （ここで、 $y$ は、好ましくは $0 \leq y \leq 5$ である）、 $(Sm_{0.95}Dy_{0.05})_{15}Fe_{77.5}B_7Al_{0.5}$ 、 $(Sm_{0.95}Dy_{0.05})_{15}(Fe_{0.95}Co_{0.05})_{77.5}B_{6.5}Al_{0.5}Cu_{0.2}$ 、 $Sm_4Fe_{80}B_{20}$ 、 $Sm_{4.5}Fe_{73}Co_3GaB_{18.5}$ 、 $Sm_{5.5}Fe_{66}Cr_5Co_5B_{18.5}$ 、 $Sm_{10}Fe_{74}Co_{10}SiB_5$ 、 $Sm_3$ 、

$5\text{Fe}_{78}\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Sm}_4\text{Fe}_{76.5}\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Sm}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Sm}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Sm}_{3.5}\text{DyFe}_{73}\text{Co}_3\text{GaB}_{18.5}$ 、 $\text{Sm}_{4.5}\text{Fe}_{72}\text{Cr}_2\text{Co}_3\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Sm}_{4.5}\text{Fe}_{73}\text{V}_3\text{SiB}_{18.5}$ 、 $\text{Sm}_{4.5}\text{Fe}_{71}\text{Cr}_3\text{Co}_3\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Sm}_{5.5}\text{Fe}_{66}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{SmCo}_5$ 、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 、 $\text{Sm}_3\text{Co}$ 、 $\text{Sm}_3\text{Co}_9$ 、 $\text{SmCo}_2$ 、 $\text{SmCo}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ 等のSm-Co合金系、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 、 $\text{SmFe}_2$ 、 $\text{SmFe}_3$ 等のSm-Fe合金系、 $\text{CeCo}_5$ 、 $\text{Ce}_2\text{Co}_{17}$ 、 $\text{Ce}_{24}\text{Co}_{11}$ 、 $\text{CeCo}_2$ 、 $\text{CeCo}_3$ 、 $\text{Ce}_2\text{Co}_7$ 、 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 等のCe-Co合金系、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 等のNd-Fe合金系、 $\text{CaCu}_5$ 等のCa-Cu合金系、 $\text{TbCu}_7$ 等のTb-Cu合金系、 $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ 等のSm-Fe-Ti合金系、 $\text{ThMn}_{12}$ 等のTh-Mn合金系、 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 等のTh-Zn合金系、 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 等のTh-Ni合金系、 $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{CeFe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Tb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Tm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Yb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Th}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{La}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ 、 $\text{CeCo}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Pr}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Gd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Tb}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Dy}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Ho}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Er}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Tm}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Yb}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Y}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Th}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ 、 $\text{YCo}_5$ 、 $\text{LaCo}_5$ 、 $\text{PrCo}_5$ 、 $\text{NdCo}_5$ 、 $\text{GdCo}_5$ 、 $\text{TbCo}_5$ 、 $\text{DyCo}_5$ 、 $\text{HoCo}_5$ 、 $\text{ErCo}_5$ 、 $\text{TmCo}_5$ 、 $\text{MMCo}_5$ 、 $\text{MM}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Co}_5$ 、 $\text{Sm}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{Co}_5$ 、 $\text{YFe}_{11}\text{Ti}$ 、 $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ 、 $\text{GdFe}_{11}\text{Ti}$ 、 $\text{TbFe}_{11}\text{Ti}$ 、 $\text{DyFe}_{11}\text{Ti}$ 、 $\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$ 、 $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$ 、 $\text{TmFe}_{11}\text{Ti}$ 、 $\text{LuFe}_{11}\text{Ti}$ 、 $\text{Pr}_{0.6}\text{Sm}_{0.4}\text{Co}$ 、 $\text{Sm}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{Co}_5$ 、 $\text{Ce}(\text{Co}_{0.72}\text{Fe}_{0.14}\text{Cu}_{0.14})_{5.2}$ 、 $\text{Ce}(\text{Co}_{0.73}\text{Fe}_{0.12}\text{Cu}_{0.14}\text{Ti}_{0.01})_{6.5}$ 、 $(\text{Sm}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})(\text{Co}_{0.72}\text{Fe}_{0.16}\text{Cu}_{0.12})_7$ 、 $\text{Sm}(\text{Co}_{0.69}\text{Fe}_{0.20}\text{Cu}_{0.10}\text{Zr}_{0.01})_{7.4}$ 、 $\text{Sm}(\text{Co}_{0.65}\text{Fe}_{0.21}\text{Cu}_{0.05}\text{Zr}_{0.02})_{7.67}$ などが挙げられるが、これらに何ら制限されるものではない。これらは1種単独でもよいし、2種以上を有していてもよい。その他、本形態の（好ましくはSm-Fe-N系合金を主成分とする）磁石粒子は、不可避免的な成分として、Fe・希土類の

不純物、F e リッチ相、F e プアー相や他の不可避的不純物等を含み得る。

[0021] 磁石粒子の形状としては、如何なる形状であってもよい。例えば、球形形状、楕円形状（長軸方向に平行な中央部断面の縦横比（アスペクト比）が1.0を超えて10以下の範囲が望ましい）、円柱形状、多角柱（例えば、三角柱、四角柱、五角柱、六角柱、 $\dots$  n角柱（ここで、nは7以上の整数である））形状、針状ないし棒状形状（長軸方向に平行な中央部断面の縦横比（アスペクト比）が1.0を超えて10以下の範囲が望ましい。）、板状形状、円板（円盤）形状、薄片形状、鱗片形状、不定形状などが挙げられるが、これらに何ら制限されるものではない。なお、磁石粒子を構成するR-M-X（S m - F e - Nなど）の希土類磁石相は結晶構造（単結晶構造）を有しており、結晶成長により所定の結晶形状（単結晶の磁石粒子）とすることもできる。

[0022] 磁石粒子の大きさ（平均粒子径）は、本実施形態の作用効果を有効に発現し得る範囲内であればよいが、小さい程保磁力が高くなるため、0.1~10  $\mu$ mが好ましい。より好ましくは0.5~10  $\mu$ m、さらに好ましくは1~5  $\mu$ mの範囲である。上記磁石粒子の平均粒子径が0.1  $\mu$ m以上であれば、スラリー状態での保存および溶媒との分離が比較的容易に実施が可能で取り扱いが容易であり、粉じん爆発等の危険性も低減することができるほか、当該磁石部分を有する磁石粒子を用いることにより、高密度に成形しても、磁石粒子同士の結着を抑制することができ、正味の磁石粒子が減ることもなく高密度で磁石特性（特に残留磁束密度）に優れた磁石成形体とすることができる。また、上記磁石粒子の平均粒子径が10  $\mu$ m以下であれば、保磁力に優れた特性を有するほか、当該磁石粒子（コア部）を有する被膜付磁石粒子を用いることにより、高密度に成形しても、磁石粒子（コア部）同士の結着を抑制することができ、高密度で磁石特性（特に保磁力）に優れた磁石成形体とすることができる。

[0023] ここで、磁石粒子の平均粒子径は、SEM（走査型電子顕微鏡）観察、TEM（透過型電子顕微鏡）観察などにより粒度分析（測定）することができる。

る。なお、磁石粒子またはその断面の中には、球状ないし円形状（断面形状）ではなく、縦横比（アスペクト比）が違う不定形状の粒子（粉末）が含まれている場合もある。したがって、上記でいう平均粒子径は、磁石粒子の形状（ないしその断面形状）が一様でないことから、観察画像（数～数十視野）内の各磁石粒子の切断面形状の絶対最大長の平均値で表すものとする。絶対最大長とは、磁石粒子（ないしその断面形状）の輪郭線上の任意の2点間の距離のうち、最大の長さをいう。なお、他の平均粒子径の測定方法についても、同様にして求めることができる。この他にも、粒子同士の凝集の影響が小さい場合は、例えば、X線回折における希土類磁石相の回折ピークの半値幅より求められる結晶子径、または透過型電子顕微鏡像より得られる磁石粒子の粒子径の平均値を求めることにより得ることもできる。

[0024] (2) 酸化層

本実施形態の被膜付磁石粒子は、前記磁石粒子の表面に膜厚1～20nmの酸化層の被膜を有してなるものである（図3、4参照）。当該酸化層は、1層構成とするのが好ましいが、2層以上の層構成であってもよい。CVD、PVD、不動態化処理等により2層以上の層構成とすることができる。当該酸化層は、極度に厚いと正味の磁石（被膜付磁石粒子に占めるコア部）の体積率が低下するため、できるだけ薄いことが好ましいが、薄すぎると成形加工時に、新生面が生成して粒子同士が結着しやすくなる。そのため、酸化層の膜厚（厚さ）は、1～20nmの範囲が必要であり、好ましくは1～15nm、より好ましくは3～15nmの範囲である。ここで、酸化層（酸化被膜）を構成する酸化物としては、磁石粒子を構成する磁石合金成分、好ましくはR-M-X系合金（R-M-X化合物）の酸化物、例えば、希土類酸化物（酸化サマリウム等）、遷移金属酸化物（酸化鉄など）、非金属酸化物（例えば窒素酸化物等）などで、非磁性、反強磁性の酸化物が挙げられるがこれらに制限されるものではない。

[0025] 酸化層（酸化被膜）の膜厚は、上記した磁石粒子の平均粒子径と同様にして、（磁石粒子+酸化層）の平均粒子径を求め、（磁石粒子+酸化層の平均

平均粒子径) - (磁石粒子の平均粒子径) = 酸化層 (酸化被膜) の膜厚として算出すればよい。

[0026] 酸化層 (酸化被膜) は、磁石粒子 (表面) を酸化処理することで形成することができるものである。例えば、(1) 磁石粒子の原料粗粉を微粉碎工程において、ボールミルやビーズミル等を用いて (湿式) 粉碎する際に、溶媒中の水分量と乾燥時の不活性ガス雰囲気中の酸素濃度を制御する方法を好適に用いることができる。また、(2) カッターミル、ジェットミルなど等を用いた (乾式) 粉碎による微粉碎工程後に磁石粒子を酸素含有雰囲気ガス中で熱処理 (酸化処理) する方法を用いてもよい。この他にも、PVD、CVD、メッキ法、不動態化処理、ゾルゲル等の方法を用いてもよいなど、特に制限されるものではない。これらの方法により、磁石粒子表面に適度な厚さ (1~20 nm) の酸化皮膜 (酸化層) を形成することができる。なかでも上記 (1) の方法が、磁石粒子の原料粗粉を微粉碎する工程 (乾燥工程) 中に酸化層 (有機層) を形成できるため、生産効率の点で優れている。

[0027] 上記 (1) の方法において、溶媒中の水分量は、所望の厚さの酸化層 (酸化被膜) を形成できれば特に制限されないが、好ましくは0.01~3.0体積%、より好ましくは0.01~1.0体積%の範囲である。溶媒中の水分量が0.01体積%以上、好ましくは0.1体積%以上であれば粒子表面の全体を均一酸化させる点で好ましく、3.0体積%以下であれば急激な酸化反応や過剰な酸化反応を抑制する点で好ましい。また、乾燥時の不活性ガス雰囲気中の酸素濃度は、所望の厚さの酸化層 (酸化被膜) を形成できれば特に制限されないが、好ましくは0.005~2体積%、より好ましくは0.005~1.0体積%の範囲である。不活性ガス雰囲気中の酸素濃度が0.005体積%以上であれば粒子表面の全体を均一酸化させる点で好ましく、2体積%以下、好ましくは1.0体積%以下であれば急激な酸化反応や過剰な酸化反応を抑制する点で好ましい。

[0028] 上記 (2) 微粉碎工程後に磁石粒子を酸素含有不活性ガス雰囲気ガス中で熱処理 (酸化処理) することで、磁石粒子表面に適度な厚さ (1~20 nm

)に酸化層(酸化皮膜)を成長させることができる。酸化層を成長する手法としては、特に熱処理に制限されるものではない。

[0029] 上記(2)の方法において、不活性ガス雰囲気中の酸素濃度は、所望の厚さの酸化層(酸化被膜)を形成できれば特に制限されないが、好ましくは0.005~2.0体積%、より好ましくは0.05~1.0体積%の範囲である。不活性ガス雰囲気中の酸素濃度が0.005体積%以上であれば粒子表面の全体を均一酸化させる点で好ましく、2.0体積%以下であれば急激な酸化反応や過剰な酸化反応を抑制する点で好ましい。また、熱処理温度も所望の厚さの酸化層(酸化被膜)を形成できれば特に制限されないが、好ましくは80~450℃、より好ましくは80~200℃の範囲である。熱処理温度が80℃以上であれば酸化反応が進行するため、時間短縮の点で好ましく、450℃以下であれば磁石の劣化が抑制される点で好ましい。熱処理時間も所望の厚さの酸化層(酸化被膜)を形成できれば特に制限されないが、好ましくは3~100分、より好ましくは5~30分の範囲である。熱処理時間が3分以上であれば酸化被膜が全体に成長する点で好ましく、100分以下であれば過剰な磁石性能の低下を抑制できる点で好ましい。

[0030] (3)有機層

本実施形態の被膜付磁石粒子は、前記酸化層の外側に膜厚1~100nmの有機層の被膜を有してなるものである(図3、4参照)。当該有機層は、1層構成とするのが好ましいが、2層以上の層構成であってもよい。組成の異なる有機膜を重ねる、あるいは同じ組成の有機膜(薄膜)を重ねるなどして、2層以上の層構成とすることができる。磁石粒子の最表面に形成された有機層は、ボンド磁石成形体の成形加工時には、潤滑効果により、有機層より内側の酸化層を保護すると同時に、炭化物の形成や該有機層の残留で磁石粒子間の結着を抑制する効果を発現していると考えられる。そのため、有機層が薄すぎると上記効果が得られず、厚すぎると高密度化の障害になるため、有機層の膜厚(厚さ)は、1~100nmの範囲が必要であり、好ましくは1~50nm、より好ましくは1~20nmの範囲である。



[0031] 有機層の膜厚は、上記した磁石粒子の平均粒子径と同様にして、（磁石粒子＋酸化層＋有機層）の平均粒子径を求め、（被膜付磁石粒子の平均平均粒子径）－（磁石粒子＋酸化層の平均粒子径）＝有機層の膜厚の膜厚として算出すればよい。

[0032] 上記有機層を構成する有機物としては、上記膜厚とした際に上記効果を有効に発現することができるものであれば、特に制限されるものではない。具体的には、例えば、カプロン酸（炭素数6）、カプロン酸メチル、カプロン酸エチル、カプロン酸ブチル、エナント酸（ヘプチル酸）（炭素数7）、エナント酸メチル、エナント酸エチル、エナント酸ブチル、オクタン酸（カプリル酸）（炭素数8）、オクタン酸エチル、オクタン酸メチル、オクタン酸ブチル、ペラルゴン酸（炭素数9）、ペラルゴン酸メチル、ペラルゴン酸エチル、ペラルゴン酸ブチル、カプリン酸（炭素数10）、カプリン酸メチル、カプリン酸エチル、カプリン酸ブチル、ラウリン酸（炭素数12）、ラウリン酸メチル、ラウリン酸エチル、ラウリン酸ブチル、ミリスチン酸（炭素数14）、ミリスチン酸メチル、ミリスチン酸エチル、ミリスチン酸ブチル、パルミチン酸（炭素数16）、パルミチン酸メチル、パルミチン酸エチル、パルミチン酸ブチル、ステアリン酸（炭素数18）、ステアリン酸メチル、ステアリン酸エチル、ステアリン酸ブチル、アラキジン酸（炭素数20）、アラキジン酸メチル、アラキジン酸エチル、アラキジン酸ブチル（炭素数24）等の炭素数6～24の脂肪酸や脂肪酸エステルが挙げられる。これらは1種単独であってもよいし、2種以上を併用していてもよい。特に、カプロン酸メチル、カプロン酸エチル、カプロン酸ブチル、エナント酸メチル、エナント酸エチル、エナント酸ブチル、オクタン酸エチル、オクタン酸メチル、オクタン酸ブチル、ペラルゴン酸メチル、ペラルゴン酸エチル、ペラルゴン酸ブチル、カプリン酸メチル、カプリン酸エチル、カプリン酸ブチル、ラウリン酸メチル、ラウリン酸エチル、ラウリン酸ブチル、ミリスチン酸メチル、ミリスチン酸エチル、ミリスチン酸ブチル、パルミチン酸メチル、パルミチン酸エチル、パルミチン酸ブチル、ステアリン酸メチル、ステアリン

酸エチル、ステアリン酸ブチル、アラキジン酸メチル、アラキジン酸エチル、アラキジン酸ブチル等の炭素数6～24の脂肪酸エステルを用いることで、潤滑作用と酸化防止作用と固化成形時の結着抑制効果が得られるため好適である。さらに上記した作用効果に優れる点から、カプリン酸メチル、カプリン酸エチル、カプリン酸ブチル、ラウリン酸メチル、ラウリン酸エチル、ラウリン酸ブチル、ミリスチン酸メチル、ミリスチン酸エチル、ミリスチン酸ブチル、等の炭素数6～16の脂肪酸エステルが好ましい。特にラウリン酸メチル、ラウリン酸エチル、ラウリン酸ブチル等のラウリン酸エステルが好ましく、なかでもラウリン酸メチルが好適である。

[0033] 被膜付磁石粒子の大きさ（平均粒子径）は、本実施形態の作用効果を有効に発現し得る範囲内であればよいが、小さい程保磁力が高くなるため、0.1～10 $\mu\text{m}$ が好ましい。より好ましくは0.5～10 $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは1～5 $\mu\text{m}$ の範囲である。上記被膜付磁石粒子の平均粒子径が0.1 $\mu\text{m}$ 以上であれば、静電気等の影響を受けにくく、凝集や付着対策が簡便に実施できるため、比較的取り扱いが容易であるほか、当該被膜付磁石粒子を用いることにより、高密度に成形しても、磁石粒子（コア部）同士の結着を抑制することができ、高密度で磁石特性（残留磁束密度や保磁力）に優れた磁石成形体とすることができる。また、上記被膜付磁石粒子の平均粒子径が10 $\mu\text{m}$ 以下であれば、保磁力に優れた特性を有するほか、当該被膜付磁石粒子を用いることにより、高密度に成形しても、磁石粒子（コア部）同士の結着を抑制することができ、高密度で磁石特性（残留磁束密度や保磁力）に優れた磁石成形体とすることができる。

[0034] 被膜付磁石粒子の形状としては、如何なる形状であってもよい。例えば、球形状、楕円形状（長軸方向に平行な中央部断面の縦横比（アスペクト比）が1.0を超えて10以下の範囲が望ましい）、円柱形状、多角柱（例えば、三角柱、四角柱、五角柱、六角柱、 $\dots$  n角柱（ここで、nは7以上の整数である））形状、針状ないし棒状形状（長軸方向に平行な中央部断面の縦横比（アスペクト比）が1.0を超えて10以下の範囲が望ましい。）、板

形状、円板（円盤）形状、薄片形状、鱗片形状、不定形状などが挙げられるが、これらに何ら制限されるものではない。なお、被膜付磁石粒子の希土類磁石相は結晶構造（単結晶構造）を有しており、結晶成長により所定の結晶形状とすることもできる。

[0035] (11) メタルボンド磁石成形体（第2実施形態）

本発明の第2実施形態は、上記した被膜付磁石粒子を用いて成形して製造されてなることを特徴とするメタルボンド磁石成形体である。かかる構成により、既存のボンド磁石のように大量の樹脂（バインダ）を含有することなく、かつ磁石粒子（コア部）同士の結着が抑制されているため、微粉碎した磁石粒子の優れた保磁力を維持した磁石成形体を得ることができる。

[0036] 本実施形態のメタルボンド磁石成形体は、上記した第1実施形態の被膜付磁石粒子が、適当な金属バインダ（メタルボンド）で（固化）成形されてなるものであればよいといえる。そのため、本実施形態においては、有機物、特に有機高分子のバインダ（樹脂バインダ）を含まないことが好ましい。かかる構成により、上記被膜付磁石粒子のコア部（磁石粒子）の体積率が高く、磁力が強い磁石成形体を得られるだけでなく、使用温度が高温にできる利点がある。更に、有機物（有機高分子）のバインダは、ボンド磁石成形体に占める割合が3割程度と大きいのが、磁石としては機能しないため、磁石成形体の磁気特性は低下してしまうためである。本実施形態は、有機物（有機高分子）のバインダを含まなくとも（固化）成形によってメタルボンド磁石成形体を得られるため、有機物（有機高分子）のバインダによる磁気特性の低下を防止できる点で優れている。また、融点の低い有機物（有機高分子）のバインダを使用しないことにより、より高温の環境においても使用可能な磁石成形体を得ることができる。但し、本実施形態においては、有機物（有機高分子）のバインダを磁気特性の低下がない程度に微量に含む場合も包含されるものとする。

[0037] 本実施形態のメタルボンド磁石成形体は、前記成形の手法が、型成形であるのが好ましい。かかる構成により、上記被膜付磁石粒子のコア部（磁石粒

子)の体積率が高く、磁力が強い磁石成形体を得られる。型成形としては、特に制限されるものではない。例えば、成型金型を用いた温間又は冷間圧密成形、更にこれらの成形を磁場中で行ってもよいし、事前に磁場中で成型金型を用いて予備成形し、当該成形金型をそのまま用いて上記温間又は冷間圧密成形を行う手法などが挙げられる。これら成形手法の詳細(具体的な成形条件等)については、第4実施形態の磁石成形体の製造方法において説明する。

[0038] 本実施形態の磁石成形体は、相対密度が50%以上であるのが好ましい。相対密度が50%以上であると、車載モータまたは車載センサ、アクチュエータ、電圧変換装置等の電磁機器の用途に十分な抗折強度の磁石成形体となるためである。相対密度は、磁石成形体の組成と製造段階、特に加圧(圧密)成形時の圧力とに影響される。磁石成形体の相対密度は、より好ましくは80%以上であり、さらに好ましくは85%以上である。相対密度の上限は特に制限されるものではないが、酸化層と有機層として4%程度は有した状態が好ましく、96%以下が好ましい。相対密度は、計算により求めた真密度と、磁石成形体の寸法および重量測定から求めた実測密度とを用いて求める。相対密度は真密度に対する実測密度の割合(%)であり、実測密度の値を理論密度の値で除し、100をかけて計算したものである。

[0039] 本実施形態の磁石成形体は、当該成形体内部の磁石粒子(磁石粒子間)の境界層が、厚さ1~20nmの断続的な酸化物または炭化物または有機物または空隙のいずれか、あるいはそれらの複合物であるのが好ましい。かかる構成により、磁石粒子(コア部)同士の間隙に非磁性の物質が介在して微小な粒径の磁石粒子(コア部)が有する高い保磁力を維持することが可能である。即ち、本実施形態の磁石成形体は、被膜付磁石粒子を(固化)成形して製造されてなるものである。かかる成形時(更にはその後の熱処理時)に、600℃以下、1~5GPaで加熱加圧成形される(更に600℃以下で熱処理される)。そのため、被膜付磁石粒子の酸化層と有機層の一部は炭化されて炭化物や空隙を生じ、更に複合物(酸窒化物等)を生ずる場合もあり、

これら酸化物や炭化物や複合物や残留有機物や空隙が押しつぶされ、1～20 nm程度まで薄膜化された境界層を形成することになる。ここで、「断続的な」としたのは、磁石粒子（コア部）表面全体に連続的に酸化物で形成された境界層を存在するわけではなく、継はぎ（パッチワーク）のように、酸化物の部分や炭化物の部分や有機物の部分や空隙の部分が断続的に存在（混在）して境界層を形成しているためである。更に磁石粒子（コア部）表面全体に当該境界層を有していなくてもよく、例えば、金属バインダが磁石粒子（コア部）間の隙間に展伸して、磁石粒子（コア部）表面の一部を金属バインダが占めていてもよい。更に磁石粒子表面のごく一部は、磁石粒子（コア部）同士が接している部分が存在していてもよい。境界層の成分分析は、XPSとEDX（エネルギー分散型X線分光法）、WDS（波長分散型X線分析装置）、AES（オージェ分析）、GDS等による元素分析からも算出することができる。境界層の膜厚は、SEM観察及びTEM観察から算出することができる（粒子の平均粒子径と同様にして、算出可能である。）。

[0040] 本実施形態の磁石成形体は、コア部がSmFeN系磁石粒子である被膜付磁石粒子と、金属バインダとして配合したZn粒子を混合して型成形により固化成形（圧密成形）し、さらに熱処理して製造されてなることが好ましい。かかる構成により、被膜付磁石粒子に亜鉛粒子を混合して型成形することで、SmFeN系の高密度圧密体（磁石成形体）を作製することができる。このSmFeN系の高密度圧密体（磁石成形体）を熱処理することにより、金属バインダの亜鉛と磁石粒子のSmFeNが反応し、高保磁力なSmFeN系磁石成形体（亜鉛添加Sm-Fe-N系磁石成形体の熱処理品）とすることができる点で優れている。また、Znの混合状態は、熱処理時に、ZnとFeの反応生成物による緻密化領域を低減し、残らないようにすることで、磁石粒子（磁石粒子間）の境界層を通じた亜鉛の拡散が容易になり、亜鉛がSmFeN系磁石粒子を取り囲むように拡散することができるため保磁力が向上する。これら型成形の手法及び熱処理（具体的な成形条件や熱処理条件等）については、第4実施形態の磁石成形体の製造方法において説明する。

[0041] 本実施形態の磁石成形体は、上記磁石成形体（亜鉛添加Sm-Fe-N系磁石成形体の熱処理品）の場合には、以下の構成を有するのが更に好ましい。すなわち、上記磁石成形体（熱処理品）において、前記Znバイндаの周辺に生成するZnとFeの反応生成物による緻密化領域の厚さが5 $\mu$ m以下であるのが好ましく、より好ましくは1 $\mu$ m以下である。これは、熱処理により、ZnとFeの反応生成物による緻密化領域を低減し、残らないようにすることで、磁石粒子（磁石粒子間）の境界層を通じた亜鉛の拡散が容易になり、亜鉛がSmFeN系磁石粒子を取り囲むように拡散することができるため保磁力が向上する。これにより高保磁力なSmFeN系のメタルボンド磁石成形体を提供できるものである。

[0042] ここで、上記緻密化領域の厚さは、SEM観察より緻密化領域（Znの反応相）を特定し（図13参照）、上記した粒子の平均粒子径の絶対最大長と同様にして計測した緻密化領域（Znの反応相）の長さを、緻密化領域の厚さとすることができる。具体的には、緻密化領域（Znの反応相）の厚さは、（もとのZn領域+Znの反応相）の平均粒子径を求め、（もとのZn領域+Znの反応相の平均厚さ）-（もとのZn領域の平均厚さ）=緻密化領域（Znの反応相）の厚さとして算出すればよい。ここで、平均厚さとは、（もとのZn領域+Znの反応相（の厚さ））、或いは（もとのZn領域（の厚さ））の最大長さ最短長さの平均値で定義した。この場合にも、緻密化領域の厚さは、観察画像（数～数十視野）内の各緻密化領域の切断面形状の絶対最大長の平均値で表すものとする。

[0043] 本実施形態の磁石成形体は、上記磁石成形体（亜鉛添加Sm-Fe-N系磁石成形体の熱処理品）の場合には、以下の構成を有するのが更に好ましい。すなわち、上記磁石成形体（熱処理品）において、Zn粒子の添加量は1～15質量%、好ましくは3～10質量%であるのが好ましい。Zn粒子の添加量が1質量%以上であれば、亜鉛がSmFeN系磁石粒子を取り囲むように拡散するのに十分な亜鉛量を確保することができ、保磁力を向上させ、高保磁力なSmFeN系のメタルボンド磁石成形体を提供できる点で優れて

いる。Zn粒子の添加量が20質量%以下であれば、亜鉛を大量に添加することによる残留磁束密度Brが低下することもなく、磁石粒子間の境界層を通じて亜鉛の拡散が容易になり、亜鉛がSmFeN系磁石粒子を取り囲むように拡散するのに十分な亜鉛量を提供できる。これにより、保磁力を向上させることができ、高保磁力なSmFeN系のメタルボンド磁石成形体を提供することができる。

[0044] 本実施形態の磁石成形体は、上記磁石成形体（亜鉛添加Sm-Fe-N系磁石成形体の熱処理品）の場合には、以下の構成を有するのが更に好ましい。すなわち、上記磁石成形体（熱処理品）の場合、磁石成形体の相対密度は80%以上であるのが好ましい。相対密度が上記範囲内であれば、高保磁力で、なお且つ高密度化してなるSmFeN系のメタルボンド磁石成形体を提供することができ、とすることができる点で優れている。

[0045] 本実施形態の磁石成形体は、上記した第1実施形態の被膜付磁石粒子が、適当な金属バインダ（メタルボンド）で（固化）成形されてなるのが好ましいといえる。以下、各構成要件につき、説明する。

[0046] （1）被膜付磁石粒子

本実施形態の磁石成形体に用いられる被膜付磁石粒子に関しては、上記した第1実施形態の被膜付磁石粒子を用いるものであり、上記した第1実施形態において説明した通りである。

[0047] 上記した被膜付磁石粒子の配合量は、磁石成形体の全質量に対して70質量%以上含まれることが好ましく、より好ましくは、80~99.9質量%、さらに好ましくは85~99質量%、特に好ましくは90~97質量%の範囲である。被膜付磁石粒子の配合量が70質量%以上であれば、高密度に成形しても、磁石粒子（コア部）同士の結着を抑制することができ、磁石成形体の磁気特性を損なう恐れがない。更に被膜付磁石粒子の配合量が85質量%以上、特に90質量%以上であれば、保磁力を向上させ、高保磁力なSmFeN系のメタルボンド磁石成形体とすることができる点で特に優れている。また、被膜付磁石粒子の配合量の上限については特に制限されるもので

はなく100質量%であってもよい。被膜付磁石粒子の配合量が99.9質量%以下であれば、金属バインダを一定量配合できるため、金属バインダとして優れた効果を発揮できる。被膜付磁石粒子の配合量が99質量%以下、特に97質量%以下であれば、保磁力を向上させ、高保磁力なSmFeN系のメタルボンド磁石成形体とすることができる点で特に優れている。

[0048] (2) 金属バインダ (金属粒子)

本実施形態の磁石成形体では、金属バインダ (メタルボンド) で (固化) 成形されてなるのが好ましい。即ち、金属バインダは任意成分である (実施例3参照)。金属バインダを用いることにより、温間又は冷間圧密成形の際に、金属バインダ成分同士の結合により、成形性が向上する。したがって、金属バインダ (メタルボンド) を用いた本実施形態の磁石成形体では機械的強度に優れる。さらに、金属バインダが成形時に発生する内部応力を緩和することができるため、欠陥の少ない磁石成形体を得ることができる。さらに、温間又は冷間圧密成形の際にバインダ材料として金属粒子を使用することにより、高温の環境においても使用可能な磁石成形体を得ることができる。金属バインダを用いる際には、磁石粒子と金属粒子 (バインダ材料) とが、均一になるまで混合機等で混合して、圧密成形すればよい。なお、金属バインダは、既存のボンド磁石における有機物 (有機高分子) バインダと比較して相当程度の少量を使用すればよい。そのため、磁気特性に影響しその低下をもたらす恐れはない。

[0049] 金属バインダの配合量は、磁石成形体の全質量に対して30質量%が好ましく、より好ましくは0.1~20質量%、更に好ましくは1~15質量%、特に好ましくは3~10質量%の範囲である。金属バインダの配合量が30質量%以下であれば、磁石成形体の磁気特性を損なう恐れがない。更に金属バインダの配合量が15質量%以下、特に10質量%以下であれば、保磁力を向上させ、高保磁力なSmFeN系のメタルボンド磁石成形体とすることができる点で優れている。また、金属バインダは任意成分であることから、配合量の下限は特に制限されるものではない。金属バインダを用いる場合



、金属バインダの配合量が0.1質量%以上であれば、金属バインダとしての効果が十分に発揮される。金属バインダの配合量が1質量%以上、特に3質量%以上であれば、保磁力を向上させ、高保磁力なSmFeN系のメタルボンド磁石成形体とすることができる点で優れている。

[0050] 金属バインダとして製造時に配合する金属粒子の平均粒子径としては、本実施形態の作用効果を有効に発現し得る範囲内であればよく、通常0.01~10 $\mu$ m、好ましくは0.05~8 $\mu$ m、より好ましくは0.1~7 $\mu$ mの範囲である。バインダ材料である金属粒子の平均粒子径が0.01~10 $\mu$ mであれば、磁石特性（保磁力、残留磁束密度、密着性）に優れた所望の磁石成形体とすることができる。なお、バインダ材料である金属粒子は、成形時に磁石粒子間に展伸して、その粒子形状をとどめない状態で磁石成形体中に存在することから、ここで規定する金属粒子の大きさ（平均粒子径）は、製造段階（特に固化成形する前の段階）ものである。金属粒子の平均粒子径は、レーザ回折法により計測することができ、D<sub>50</sub>を指標とする。

[0051] 金属バインダとして製造時に配合する金属粒子の形状としては、本発明の作用効果を損なわない範囲内であれば如何なる形状であってもよい。例えば、球形状、楕円形状（長軸方向に平行な中央部断面の縦横比（アスペクト比）が1.0を超えて10以下の範囲が望ましい）、円柱形状、多角柱（例えば、三角柱、四角柱、五角柱、六角柱、 $\dots$ N角柱（ここで、Nは7以上の整数である。））形状、針状ないし棒状形状（長軸方向に平行な中央部断面の縦横比が1.0を超えて10以下の範囲が望ましい。）、板状形状、円板（円盤）形状、薄片形状、鱗片形状、不定形状などが挙げられるが、これらに何ら制限されるものではない。

[0052] 金属バインダとして製造時に配合する金属粒子としては、塑性変形に伴うエネルギーの弾塑性比が50%以下の非磁性の金属粒子（以下、弾塑性比が50%以下の非磁性金属粒子とも略記する）が好ましい。弾塑性比が50%以下の変形しやすい粒子が、磁石成形体中の応力を緩和し、金属バインダとして有効に機能するためである。金属バインダが軟質過ぎると付着強度が小

さくなりすぎるので、軟質金属でも2.5%程度の弾塑性比があった方が好ましい。弾塑性比としては、好ましくは2.5~50%、より好ましくは2.5~45%、特に好ましくは2.5~40%の範囲である。金属バインダの塑性変形に伴うエネルギーの弾塑性比は、ナノインデンテーション法を用いて、変形のし易さの指標として定義した。

[0053] ナノインデンテーション法は、実験装置の基盤上に載置した試料の表面にダイヤモンド製の三角錐の圧子をおある荷重まで押し込んだ（圧入）後、その圧子を取り除く（除荷）までの荷重（P）と変位（圧入深さh）の関係（圧入（負荷）-除荷曲線）を測定する方法である。圧入（負荷）曲線は材料の弾塑性的な変形挙動を反映し、除荷曲線は弾性的な回復挙動により得られる。そして、負荷曲線と除荷曲線と横軸で囲まれた面積が、塑性変形に消費したエネルギー $E_p$ である。また負荷曲線の最大荷重点から横軸（圧入深さh）に下ろした垂線と除荷曲線とで囲まれた面積が、弾性変形で吸収されたエネルギー $E_e$ である。以上から、粒子の塑性変形に伴うエネルギーの弾塑性比 $=E_e/E_p \times 100$ （%）として求められる。弾塑性比は、圧入深さを50~100nmで評価したときの数値を用いた。例えば、実施例で用いたZn粒子は弾塑性比50%以下である。

[0054] 金属バインダは、上記したように（弾塑性比が50%以下の変形しやすい）非磁性の金属元素が好ましく、具体的には、Ni、Co、Fe以外の金属元素である。特に金属粉末として得られるものであれば、金属バインダに用いるバインダ材料である金属粒子として使用することができる。金属バインダとしては、具体的には、Zn、Cu、Sn、Bi、In、GaおよびAlの少なくとも一種の軟質の金属または合金などが好適に用いられる。このうち、特にZnが好ましい。ただし、本実施形態では、これらに何ら制限されるものではない。バインダ材料である金属粒子としても、同様に、Zn、Cu、Sn、Bi、In、GaおよびAlの少なくとも一種の軟質の金属粒子または合金粒子などが好適に用いられる。このうち、特にZn粒子が好ましい。これは、Sm-Fe-N系のメタルボンド磁石成形体は作製が難しい

ためである。特に高保磁力のSm-Fe-N系のメタルボンド磁石成形体の作製は難しいが、上記した被膜付磁石粒子にZn粒子を加えて圧密成形することで、Sm-Fe-N系の高密度の磁石成形体を作製できるためである。好ましくは、更に、この磁石成形体を熱処理することにより、磁石成形体中のZnバインダとSmFeN（磁石粒子）が反応し、高保磁力なSm-Fe-N系のメタルボンド磁石成形体を作製することができるためである。上記成形条件及び熱処理条件は第4実施例で説明する。

[0055] (111) 被膜付磁石粒子の製造方法（第3実施形態）

本発明の第3実施形態は、前記被膜付磁石粒子（第1実施形態）を製造する方法である。本実施形態の被膜付磁石粒子の製造方法は、微粉碎により磁石粒子を調製する間に、該磁石粒子表面への膜厚1~20nmの酸化層被膜の成形と、該酸化層の外側への膜厚1~100nmの有機層被膜の形成を行うものである。このようにして、製品（又は原料）である被膜付磁石粒子が得られる。以下、好適なSm-Fe-Nの磁石粒子（コア部）の被膜付磁石粒子の作製方法を例により説明する。但し、他の合金組成の磁石粒子（コア部）の被膜付磁石粒子についても、希土類元素と遷移金属元素と非金属元素を適宜入れ替えることで、同様にして実施することができる。

[0056] (1) 母合金の合成段階（S1）

母合金の合成段階（S1）において、目的とする原料合金は、不活性ガス雰囲気中、高周波炉、アーク溶解炉、または液体超急冷法によっても作製できる。Sm-Fe原料合金の組成はSmが20~30mass%、Feが80~70mass%の範囲にあることが好ましい。Sm-Fe原料合金におけるSmが20mass%以上であれば合金中に $\alpha$ -Fe相が存在するのを抑制することができ、高保磁力が得られる点で優れている。また、Smが30mass%以下であれば、高い残留磁束密度が得られる点で優れている。

[0057] 高周波炉及びアーク溶解炉を用いた場合、溶融状態から合金が凝固する際にFeが析出し易く、このことは磁気特性、とくに保磁力の低下をひき起こす。そこでFe単体での相を消失させ、合金の組成の均一化および結晶性の

向上を目的として焼鈍を行うことが有効である。この焼鈍は800℃～1300℃で行う場合に効果が顕著である。この方法で作製した合金は液体超急冷法などと比較して結晶性が良好であり、高い残留磁束密度を有している。

[0058] 液体超急冷法、ロール回転法などの合金作製法でも、目的組成の合金を作製できる。ただし、冷却速度が大きい場合には合金の非晶質化が起こり、残留磁束密度、保磁力が他の方法ほど上昇しない場合がある。この場合にも焼鈍等（焼鈍は800℃～1300℃で行う場合に効果が顕著である。）の後処理が必要である。

[0059] 得られた合金（母合金）の組織観察を行うことで、熱処理（焼鈍）後の結晶粒の大きさを同定することができる。通常の5kgのインゴットを溶製し、熱処理（焼鈍）した場合、50μm～5mm程度の幅を有する柱状組織の結晶粒が得られる。

[0060] （2）粗粉碎段階（S2）

この段階（S2）の粉碎は、不活性ガス雰囲気中、ジョークラッシャー、スタンプミル、ブラウンミル、コーヒーマイル等のような粗粉のみを調製するような方法でもよいし、ボールミル、ジェットミルによっても条件次第で可能である。

[0061] ただし、この段階（S2）の粉碎は、次の段階（S3）における窒化を均一に行うためのものであり、その条件とあわせて十分な反応性を有し、かつ酸化が顕著に進行しない粉体状態に調製することが重要である。本段階では、粗粉碎した合金の平均粒子径が20～500μm程度にまで粗粉碎すればよい。

[0062] またこの段階（S2）で、水素吸蔵と水素放出処理を行うことで、その体積変化により粉碎を促進することができる。

[0063] （3）窒化段階（S3）

窒化段階（S3）において、粉碎された原料母合金を窒化させる方法としては原料合金粉末をアンモニア分解ガスまたは、窒素と水素の混合ガス中で加熱処理する方法が有効である。合金中に含まれる窒素量は加熱温度と処理

時間によって制御し得る。

[0064] 窒素、水素、アンモニアガスの混合比は処理条件との関連で変化させ得るが、アンモニアガス分圧としては、特に0.02~0.75 atmが有効であり、処理温度は200~650℃の範囲が好ましい。200℃以上であれば合金中への十分な窒素侵入速度を確保することができ、650℃以下であれば、鉄の窒化物が生成することなく、高い磁気特性を発現することができる点で優れている。また、可能な限り、酸素分圧と露点を低下させる方が望ましい。窒素と水素の混合ガス中で加熱処理する方法でも、処理温度は200~650℃の範囲が好ましい。窒素と水素の混合ガスは、任意の混合比であればよく、 $N_2$ -1~99体積% $H_2$ 混合ガスなどを用いることができるが、 $N_2$ -20~90体積% $H_2$ 混合ガスが好ましい。本段階で得られる磁石粗粉の平均粒子径は25~30  $\mu m$ 程度まで粗粉碎すればよい。これは、ビーズミルの場合、例えば、流動性を確保するために溶媒との組み合わせでIPAの場合、磁石粗粉の平均粒子径は25~30  $\mu m$ 程度が適当といえる。

[0065] なお、上記(1)~(3)の段階は任意であり、上記(1)~(3)の段階により得られた酸素濃度が低い粗大なSmFeN系合金粉末(磁石粗粉)に代えて、市販品を用いてもよいし、他の方法により調製してもよい。例えば、好適な磁石粗粉であるSm-Fe-N系磁石粗粉は、例えば、サマリウム酸化物、鉄粉から還元拡散法によりSmFe合金粉末を製造して、 $N_2$ ガス、 $NH_3$ ガス、 $N_2$ と $H_2$ ガスの混合ガス等の雰囲気中で600℃以下の加熱処理を施すことでSmFeNとしたものを用いることができる。また、SmFe合金を、溶解法で製造し、粗粉碎して得られた粉末に窒化処理を施したものをを用いてもよい。

[0066] (4) 微粉碎段階(S4) = 酸素層及び有機層の形成段階

微粉碎段階(S4)では、上記(1)~(3)の段階により得られた酸素濃度が低い粗大なSmFeN系合金粉末(磁石粗粉)(或いは市販品や上記した他の方法により得られた磁石粗粉)を、不活性ガス雰囲気中で、所定の平均粒子径になるまで粉碎加工(微粉碎処理)を施し、乾燥する。なお、溶

融拡散法で得られる $20\ \mu\text{m}$ 程度の低酸素なSmFeN系合金粉末を用いても全く、同様の結果を得ることができる。

[0067] 本段階（S4）で、磁石粗粉を所望の大きさになるまで微粉砕方法としては、ボールミルやビーズミルで湿式粉砕することが最も有効であるが、カッターミル、ジェットミルなどの方法で乾式粉砕することも可能である。乾式粉砕は、微粉砕した磁石粒子が不純物を含みにくいという点で、有利である。湿式粉砕は、磁石粒子を平均粒子径 $2\ \mu\text{m}$ 以下にまで微細に粉砕できるため、得られる磁石成形体の保磁力が高くなり好ましい。微粉砕により磁石粒子を調製する間に、該磁石粒子表面への酸化層被膜の成形と、該酸化層の外側への有機層の形成を行う観点からは、上記湿式粉砕が望ましい。さらに必要に応じて、微粉砕した被膜付磁石粒子（又は磁石粒子）を、メッシュ等で分級してもよい。分級した被膜付磁石粒子（又は磁石粒子）の粒子径はレーザー回折法により計測し、必要があれば更に分級を行えばよい。これらにより、所望の大きさ（平均粒子径）の被膜付磁石粒子（又は磁石粒子）を得ることができる。以下（次段階以降を含む）、湿式粉砕しつつ、酸素層及び有機層被膜を形成する方法を例に取り説明する。但し、本段階（S4）では、乾式粉砕を行って、磁石粒子（コア部）を形成し、その後、別途、所望の酸素濃度を有する不活性ガス雰囲気中で酸化処理して、磁石粒子表面（内側）に酸化層を形成してもよい。更に、その後、有機物を含む溶液を用いて、酸化層の外側に有機層を形成してもよい。

[0068] 本段階（S4）において湿式粉砕する場合、溶媒中の水分量と（次段階の）乾燥時の雰囲気中の酸素濃度を制御することで、表面に適度な膜厚（ $1\sim 20\ \text{nm}$ ）の酸化膜（酸化層）が形成されたSmFeN系磁石粒子を得ることができる。膜厚 $1\sim 20\ \text{nm}$ の酸化層を形成する観点からは、湿式粉砕に用いる溶媒中の水分を脱水することで、粉砕中の酸化抑制効果を極めて高く維持することができるため、酸化層を薄く抑制することが可能である。かかる観点から、溶媒中の水分量は、溶媒全量に対して、 $0.01\sim 3.0$ 質量%が好ましく、より好ましくは $0.01\sim 1.0$ 質量%の範囲である。湿式

粉碎に用いる溶媒中の水分量が0.01質量%以上であれば、粒子表面の全体を均一酸化させる点で好ましいほか、磁石粒子表面（内側）に形成される酸化層の膜厚を1nm以上に制御するのが容易である点で優れている。湿式粉碎に用いる溶媒中の水分量が3.0質量%以下であれば、急激な酸化反応や過剰な酸化反応を抑制する点で好ましいほか、磁石粒子表面（内側）に形成される酸化層の膜厚を20nm以下に制限するのが容易である点で優れている。さらに（次段階の）乾燥時の雰囲気ガス中の酸素濃度に関しては、次段階で説明する。

[0069] 湿式粉碎に用いる溶媒は、無水の有機溶媒が好ましいが、酸化層の膜厚を制御する観点からは、（有機）溶媒中の水分量を上記に規定する範囲とするのが望ましいといえる。更には、脱水したアルコール類（有機溶媒）が好ましい。ここでもまた脱水したアルコール類（有機溶媒）が好ましいとしているが、酸化層の膜厚を制御する観点からは、アルコール類（有機溶媒）中の水分量を上記に規定する範囲とするのが望ましいといえる。また、磁石粒子の比重に対して、著しく比重が異なる溶媒では、遠心力によりスラリーの流動性が損なわれるため、流動性を確保できるような適度な比重を有する溶媒を選択する必要がある。かかる観点から溶媒の比重は、磁石粒子の比重の0.05～1.5倍が好ましく、より好ましくは0.1～0.3倍であり、例えば、炭素数1～10のアルコール（有機溶媒）が好適に利用できる。湿式粉碎する場合に用いることのできる溶媒としては、上記した要件（条件）を満足するものが好ましく、より好ましくは、炭素数1～6のアルコール類（有機溶媒）である。具体的には、例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノール、イソプロピルアルコール（IPA）、1-ブタノールなどのアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどのエステル類、ジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテル類、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド類、アセトン、メチルエ

チルケトン、アセチルアセトン、シクロヘキサノンなどのケトン類などが挙げられる。これら有機溶媒は、単独でもまたは2種以上混合して用いてもよい。環境面、操作の簡便性などからも、上記溶媒としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、イソプロピルアルコール、1-ブタノールなどのアルコール類、もしくはアルコール類と酢酸エチルとの混合溶媒等が好ましい。

[0070] また、本段階（S4）において、ビーズミル等で湿式粉碎する場合、スラリーの溶媒中に潤滑剤を添加すると磁石粒子表面の酸化層の外側に膜厚1～100nmの有機層を効率的に成膜することができる。潤滑剤の添加量は、目標とする磁石粒子の粒径に応じて、粒径が細くなるほど多く添加する必要があるが、通常は0.1～20質量%の添加が好適であり、より好ましくは1～10質量%の範囲である。潤滑剤の添加量が0.1質量%以上であれば、酸化層の外側に形成される有機層の膜厚を1nm以上に制御するのが容易である。その結果、潤滑作用と酸化防止作用と固化成形時の磁石粒子（コア部）同士の結着抑制効果が得られる点で優れている。潤滑剤の添加量が20質量%以下であれば、過剰な酸素源を抑制できるほか、酸化層の外側に形成される有機層の膜厚を100nm以下に制御するのが容易である。その結果、潤滑作用と酸化防止作用と固化成形時の磁石粒子（コア部）同士の結着抑制効果が得られる点で優れている。

[0071] 上記潤滑剤としては、粘度が10mPa・s（10cP）以下、好ましくは0.1～8.0mPa・sで、発火性がなく乾燥も行いやすい有機液体を用いるのが好ましい。例えば、オクタン酸、オクタン酸エチル、オクタン酸メチル、ラウリン酸エチル、ラウリン酸ブチル、ラウリン酸メチル等がある。特に、脂肪酸エステルを用いることができる。これらの潤滑剤を用いることで、潤滑作用と酸化防止作用と固化成形時の磁石粒子（コア部）同士の結着抑制効果が得られるため好適である。潤滑剤としては、上記に例示したほかに、第1実施形態の有機層を構成する有機物として具体的に例示した化合物を用いることができる。



[0072] また、本段階（S4）において、ビーズミル等で湿式粉砕する場合、スラリーの溶媒中に潤滑剤を添加すると磁石粒子表面の酸化層の外側に膜厚1～100nmの有機層を効率的に成膜することができる。スラリー中の磁石粗粉の含有量は、粉砕メディアの添加量を確保しつつ、スラリーの流動性を確保する観点から、通常は20～60質量%が好適であり、より好ましくは30～50質量%の範囲である。磁石粗粉の含有量が20質量%以上であれば、磁石粉末の投入量を増大することができる利点がある。磁石粗粉の含有量が60質量%以下であれば、粉砕メディアの添加量が増大し、粉砕速度が向上する点で優れている。

[0073] 以上のことから、上記有機層は、脂肪酸エステルとアルコールの混合溶液中で製膜するのが好ましい。磁石粒子の微細化のための湿式粉砕工程で、磁石粒子のスラリー化のため、潤滑剤として好適な脂肪酸エステルと溶媒（有機溶液）として好適なアルコールを活用することで、粉砕工程と（酸化層及び）有機層の形成工程を同一工程で実施することができ省工程が可能である。また、溶媒中の水分を脱水することで、粉砕中の酸化抑制効果を極めて高く維持することができるため、酸化層を薄く抑制することが可能である。脂肪酸エステルとアルコールの混合比率としては、混合溶液中の脂肪酸エステル（潤滑剤）の含有量を0.1～10質量%とするのが、上記効果を有効に発現し得る点で優れている。

[0074] （5）乾燥段階（S5）

乾燥段階（S5）では、IPAやヘキサン、アセトンを用いて、湿式粉砕により得られた被膜付磁石粒子の表面の有機溶液を洗い流すとともに、揮発性の高いものに置換し、不活性ガス雰囲気グローブボックス中で、室温で放置して、乾燥させればよい。このとき、不活性ガス雰囲気中の露点は-10℃以下、酸素濃度は0.001～1体積%に抑制することが望ましい。これは、前段階（S4）の湿式粉砕における溶媒中の水分量と本段階（S5）の乾燥時の雰囲気中の酸素濃度を制御することで、表面に適度な膜厚（1～20nm）の酸化膜（酸化層）が形成された磁石粒子を得ることができるた

めである。このことから、本段階（S5）の乾燥時の不活性雰囲気ガス中の酸素濃度は、雰囲気ガス全量に対して、0.001～1体積%が好ましく、より好ましくは0.005～0.02体積%の範囲である。乾燥時の雰囲気ガス中の酸素濃度が0.001体積%以上であれば、比較的安価なガスや装置を活用しつつ、酸化反応を進めることができ、磁石粒子表面（内側）に形成される酸化層の膜厚を1nm以上に制御するのが容易である点で優れている。乾燥時の雰囲気ガス中の酸素濃度が1体積%以下であれば、酸化速度を抑制しつつ均一に酸化反応を進めることができるほか、磁石粒子表面（内側）に形成される酸化層の膜厚を20nm以下に制御するのが容易である点で優れている。

[0075] 本段階（S5）では、乾燥中に気化熱により温度が低下しすぎることを避けるため、ホットプレートで加温しながら乾燥させてもよいが、温度が高くなりすぎると酸化が進行するため、60℃以下に保つことが望ましい。

[0076] 以上の段階（S1）～（S5）により、被膜付磁石粒子を製造することができる。調製された被膜付磁石粒子の大きさ（平均粒子径）は、第1実施形態の被膜付磁石粒子の大きさ（平均粒子径）と同様である。被膜付磁石粒子の平均粒子径の測定方法について、第1実施形態で説明した方法と同様にして求めることができる。

[0077] （6）被膜付磁石粒子等の検査

以上の段階（S1）～（S5）により本実施形態の被膜付磁石粒子が製造できたことの確認などは、以下により検査により行った。

[0078] （6-1）平均粒子径の測定（検査）

ここで、被膜付磁石粒子の平均粒子径は、例えば、SEM（走査型電子顕微鏡）観察、TEM（透過型電子顕微鏡）観察などにより粒度分析（測定）することができる。なお、被膜付磁石粒子またはその断面の中には、球状ないし円形状（断面形状）ではなく、縦横比（アスペクト比）が違う不定形状の粉末が含まれている場合もある。したがって、上記でいう平均粒子径は、被膜付磁石粒子の形状（ないしその断面形状）が一様でないことから、観察

画像（数～数十視野）内の各磁石粒子の切断面形状の絶対最大長の平均値で表すものとする。絶対最大長とは、被膜付磁石粒子（ないしその断面形状）の輪郭線上の任意の2点間の距離のうち、最大の長さをいう。

[0079] （6-2）酸素濃度の測定（検査）

被膜付磁石粒子の酸素濃度は、赤外線吸収法による酸素窒素分析装置を用いて計測が可能である。当該検査は、段階（S3）の窒化後の合金粉末（磁石粗粉）の酸素濃度を検査することで、磁石粗粉の合金組成を確認することができる。さらに酸素濃度は、酸化層の大まかな生成量を把握する目的で測定（検査）することもできる。

[0080] （6-3）表面被膜状態の測定（検査）

被膜付磁石粒子の表面状態は、樹脂包埋した被膜付磁石粒子をFIB法（集束イオンビーム加工法）で断面を切り出し、TEM観察を実施することで同定できる。これにより、被膜付磁石粒子の磁石粒子（コア部）の平均粒子径、酸化層の膜厚、有機層の膜厚を求めることができる。また被膜付磁石粒子の表面に予め、Au等で蒸着膜を形成することで試料加工後も、被膜付磁石粒子の最表面（樹脂包埋後にも有機層の最表面）を特定することが可能である。更に、被膜付磁石粒子表面の深さ方向（粒子中心に向けた半径方向）の状態はXPS（X線光電子分光法）にて解析が可能である。これらから、被膜付磁石粒子の磁石粒子（コア部）の平均粒子径、酸化層の膜厚、有機層の膜厚を求めることができる。これらコア部の平均粒子径、酸化層の膜厚、有機層の膜厚も、（コア部）の平均粒子径、酸化層の膜厚、有機層の膜厚についても、透過型電子顕微鏡（TEM）などの観察手段を用い、数～数十視野中に観察されるコア粒子の粒子径、酸化層の膜厚、有機層の膜厚の平均値として算出される値を採用するものとする。なお、平均値を求めるため、観察視野は、20以上を確保した。

[0081] （1V）磁石成形体の製造方法（第4実施形態）

上記した第2実施形態のメタルボンド磁石成形体を製造する方法につき説明する。

[0082] 本実施形態は、第1実施形態の被膜付磁石粒子を、有機物のバインダ（樹脂バインダ）を用いずに、金属バインダ材料である金属粒子、好ましくはZn粒子を用いて、型成形にて固化成形するメタルボンド磁石成形体の製造方法である。好ましくは600℃以下の温度の被膜付磁石粒子と前記Zn粒子の混合物を、1～5GPaで加圧成形するのが望ましい。かかる構成を有することにより、上記した第2実施形態の効果を有する磁石成形体が得られる。更に磁石粒子間の境界層を通じて、金属バインダであるZn等の拡散が容易になり、Zn等が磁石粒子（特にSmFeN系磁石粒子）を取り囲むように拡散することができるため保磁力が向上する。これにより高保磁力なメタルボンド磁石成形体を提供できるものである。以下、本実施形態のボンド磁石成形体の製造方法につき、バインダにZn（粒子）を用い、磁石粒子（コア部）にSmFeN系磁石粒子を用いた場合を中心に説明する。

[0083] 本実施形態のボンド磁石成形体の製造方法は、準備工程（S11）と、温間又は冷間圧密成形工程（S12）と、熱処理工程（S13）と、を有する。準備工程（S11）は、上記した第1実施形態の被膜付磁石粒子と、任意成分の金属バインダである金属粒子との混合物を用意する工程である。温間又は冷間圧密成形工程（S12）では、適当な温度（好ましくは600℃以下の温度）の前記被膜付磁石粒子と前記金属粒子の混合物を、成形型中で、適当な圧力（好ましくは1～5GPaの成形面圧）で加圧（圧密）成形し、第2実施形態の磁石成形体を得る。或いは、更に熱処理工程（S13）を行い第2実施形態のメタルボンド磁石成形体を得てもよい。熱処理工程（S13）では、温間又は冷間圧密成形工程（S12）で得られた磁石成形体を、350～600℃の温度で1～120分加熱し、第2実施形態の磁石成形体を得る。なお、熱処理工程（S13）は任意の工程である。このようにして、製品であるメタルボンド磁石成形体を得られる。

[0084] （1）準備工程（S11）

準備工程（S11）では、原料となる第1実施形態の被膜付磁石粒子と、有機物のバインダ（樹脂バインダ）を用いずに、金属バインダである金属粒

子とをブレンドした混合物を用意し、次工程（S12）に供するのが好ましい。原料となる第1実施形態の被膜付磁石粒子は、第3実施形態の製造方法により用意（調製）することができる。また金属バインダである金属粒子は、任意成分であり、市販品（特注品を含む）を用いてもよく、調製してもよい。また金属バインダは、第2実施形態で説明した金属バインダと同様のものを用いることができる。

[0085] 本工程では、第3実施形態の製造方法により調製した被膜付磁石粒子に、任意成分の金属バインダ材料である金属粒子をブレンドした混合物を用意するのが好ましい。上記被膜付磁石粒子に、金属粒子をブレンドすることにより、次工程での温間又は冷間圧密成形の際に、高密度に成形しても、磁石粒子同士の結着を抑制することができる。そのため高密度化することができ、残留磁束密度を（ $B_r$ ）が向上し、尚且つ保磁力の高い磁石成形体を得ることができる。また、金属粒子（金属バインダ）をブレンドすることにより、次工程で高面圧成形する際に、金属バインダ成分同士の結合により、成形性が向上する。したがって、得られた磁石成形体は機械的強度に優れる。さらに、金属粒子（金属バインダ）が成形時に発生する内部応力を緩和することができるため、欠陥の少ない磁石成形体を得ることができる。さらに、金属（粒子）バインダを使用することにより、高温の環境においても使用可能な磁石成形体を得ることができる。上記被膜付磁石粒子に、金属バインダ材料である金属粒子をブレンドして混合物を調製（用意）する際には、被膜付磁石粒子と金属粒子とが、均一になるまで混合機等で混合すればよい。なお、金属粒子（金属バインダ材料）は、樹脂製ボンド磁石における有機物のバインダ（樹脂バインダ）と比較して相当程度の少量を使用すればよい。そのため、磁気特性に影響しその低下をもたらす恐れはない点でも優れている。

[0086] 上記被膜付磁石粒子に関しては、第1実施形態の被膜付磁石粒子で説明したのと同様である。また、上記金属粒子に関しては、第2実施形態の金属バインダ（金属粒子）で説明したのと同様である。

[0087] 準備工程以後の工程、すなわち、準備工程から温間又は冷間圧密成形工程

(更に熱処理工程)までを不活性雰囲気下で実施することが好ましい。不活性雰囲気下とは、実質的に酸素を含まない雰囲気下を意味する。不活性雰囲気下であれば、磁石の性能は不純物量と関連があるため、酸化物などの不純物量が多くなり磁気特性が低下することを防止できる。さらに、微粉碎した被膜付磁石粒子を成形工程や熱処理工程で加熱する際、酸化により磁気特性が激しく劣化し、粒子が燃焼することを防止しうる。

[0088] 不活性雰囲気としては、窒素、希ガスなどの不活性ガス雰囲気とすることができる。不活性雰囲気下では、酸素濃度が100ppm以下であることが好ましく、より好ましくは50ppm以下、さらに好ましくは10ppm以下である。

[0089] (2) 温間又は冷間圧密成形工程(S12)

本工程(S12)は、適当な温度(好ましくは600℃以下の温度)の被膜付磁石粒子と任意成分の金属粒子の混合物を、成形型中で、適当な圧力(好ましくは1~5GPaの成形面圧)で加圧(圧密)成形し、第2実施形態のボンド磁石成形体を得る工程である。本実施形態では、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 合金を被膜付磁石粒子のコア部として用いた場合にも、600℃以下の温度で成形することで、磁石粒子の熱分解を抑制することができる利点がある。また、600℃以下の温度の被膜付磁石粒子と任意成分の金属粒子(以下、磁石粒子等混合物ともいう)を、1~5GPaの高面圧で加圧(圧密)成形することにより、磁石粉末を高温焼結してバルク磁石を形成する場合に生じていた磁気特性の劣化は生じない。したがって、磁石粒子、とりわけSm-Fe-N系磁石粒子の優れた磁気特性を維持したまま、上記した第2実施形態の効果の有する磁石成形体を得ることができる。すなわち、有機物(バインダ)で固化成形しないで、高密度に成形しても、磁石粒子同士の結着を抑制することができる。これにより、残留時磁化( $B_r$ )と保磁力( $H_c$ )の双方が向上した磁石成形体を得ることができる。ここで、上記磁石粒子等混合物には、任意成分の金属粒子を含まない形態(被膜付磁石粒子からなる形態)も包含するものとする。

[0090] また、本成形工程（S12）では、上記磁石粒子等混合物は、600℃以下の磁気特性が大きく変化しない温度に加熱された状態または加熱しない状態で加圧（圧密）成形するのが好ましい。なお、高密度（例えば、相対密度50%以上、好ましくは80%以上）の磁石成形体を得る場合、成形の手法は型成形が好ましい。具体的には、常温（加熱しない状態）で加圧（圧密）成形する冷間圧密成形法でも十分に成形可能であるが、加熱された状態で加圧（圧密）成形する温間圧密成形法の方が、より低減された成形面圧で磁石成形体を得ることができる点で優れている。したがって、本成形工程では、上記温間圧密成形法を用いた方が、金型（成形型）の寿命を飛躍的に伸ばすことができ、より生産性が高く工業生産に適している点で優れている。さらに、本成形工程では、上記温間圧密成形法を用いた方が、冷間圧密成形法で（常温で）同じ成形面圧で圧密成形した場合に比較して、得られる磁石成形体の密度を向上させることができる。かかる観点から、本成形工程で上記温間圧密成形法を用いる場合、加圧（圧密）成形時の磁石粒子等混合物の温度は、より好ましくは50～500℃、さらに好ましくは100～450℃の範囲である。特に好ましくは100～250℃の範囲である。

[0091] 本成形工程（S12）では、高密度（好ましくは相対密度50%以上、より好ましくは80%以上）の磁石成形体を得るのが好ましい。本成形工程で得られる磁石成形体の相対密度に関しては、第2実施形態で説明した磁石成形体の相対密度に関する事項（内容）と同様である。

[0092] また、本成形工程（S12）では、用途に適した成形型を選択することができる。そのため、成形型として所望の磁石成形体の形状のものを用いれば、ほぼそのまま製品または次工程に使用でき、加工しろの非常に少ない、いわゆるニアネットシェイプ成形が可能となる。したがって、加工歩留まりがよく、製造工程が簡便になり、本実施形態はこれらの点から量産に適している。さらに、本実施形態で得られるのは、加圧（圧密）成形のみで作製された磁石成形体であり、従来の製造方法よりも磁気特性のばらつきが少なく、したがって品質安定性に優れている。

[0093] 本成形工程（S12）において、上記温間圧密成形法を用いる場合、磁石粒子等混合物を600℃以下に加熱するには、特に制限はない。成形型に投入する前に磁石粒子等混合物を加熱しておいてもよいし、磁石粒子等混合物を成形型に投入した後に成形型と共に加熱してもよい。本成形工程では、上記温間圧密成形法を用いる場合、磁石粒子等混合物が600℃以下に加熱された状態で、加圧（圧密）成形が実施されればよい。好ましくは、成形型にカートリッジヒータを差し込んで設置しておき、これにより、磁石粒子等混合物を成形型に投入した後、成形型ごと磁石粒子等混合物を加熱することができる。磁石粒子等混合物の温度の測定方法としては、成形型に温度センサを設置しておき、以下の方法を実施することができる。すなわち、成形型が所定の温度に達した後、磁石粒子等混合物全体が同じ温度に達するまで10分程度の時間、成形型温度を維持し、成形型の温度を磁石粒子等混合物の温度とみなす。その他、高周波等による加熱も可能である。成形型と共に磁石粒子等混合物を加熱する場合には、磁石粒子等混合物が冷却される恐れがなく、製造工程も簡便となるため好ましい。また、磁石粒子等混合物のみを予め加熱する場合には、磁石粒子等混合物をオープン等で所定の温度に加熱し、成形型に投入する。この場合には、生産リードタイムが削減されるため好ましい。成形型に投入された状態で、磁石粒子等混合物が600℃以下の温度に加熱されていればよい。

[0094] なお、本成形工程（S12）において、上記冷間圧密成形法を用いる場合、磁石粒子等混合物を加熱することなく、磁石粒子等混合物を成形型に投入し、以下の加圧（圧密）成形を行えばよい。

[0095] 加圧（圧密）成形は、磁石粒子等混合物を1～5 GPaの圧力（成形面圧）で行う（固化成形する）のが好ましい。加圧（圧密）成形時の圧力（成形面圧）が1 GPa以上であれば、磁石成形体を十分に形成することができる。加圧（圧密）成形時の圧力（成形面圧）が5 GPa以下であれば、成形型の寿命を延ばせる（高寿命化が図れる）点で優れている。加圧（圧密）成形時の圧力（成形面圧）は、所望の磁気特性（更に高密度、例えば相対密度5



0%以上、好ましくは80%以上)の磁石成形体を得つつも金型寿命をより延ばせるとの観点から、より好ましくは1.5~3.5 GPaの範囲である。加圧(圧密)成形する方法としては特に制限はなく、所望の大きさの磁石成形体の金型を覆う広い面積に上記の高面圧をかけられる方法であればよい。好ましくは、鍛造に用いる高出力のプレス機を使用することができ、油圧プレス機、電動プレス機、インパクトプレス機等を使用することができる。

[0096] 本成形工程で得られる磁石成形体では、相対密度が50%以上であるのが好ましい。相対密度が50%以上であると、車載モータまたは車載センサ、アクチュエータ、電圧変換装置等の電磁機器の用途に十分な抗折強度の磁石成形体となるためである。

[0097] 本成形工程で得られる磁石成形体では、当該成形体内部の磁石粒子(磁石粒子間)の境界層が、厚さ1~20 nmの断続的な酸化物または炭化物または有機物または空隙のいずれか、あるいはそれらの複合物であるのが好ましい。かかる構成により、磁石粒子(コア部)同士の間隙に非磁性の物質が介在して微小な粒径の磁石粒子(コア部)が有する高い保磁力を維持することが可能である。

[0098] 成形型は、600℃以下の温度および1~5 GPaの高面圧に耐えうるものであれば、特に制限はなく、どのようなものも使用できる。図1(a)は、好ましい成形型の例を模式的に示した上面図であり、図1(b)は図1(a)のA-A方向の断面図である。図1(a)に示すように、成形型10は、外形が円筒形(上面環形状)円形の内側金型11が高面圧に耐えうる超硬合金で形成され、円筒形の外側金型12がより柔らかい金属で形成されている。また、図1(b)に示すように、内側金型11の中央の空間には四角柱形状の下部金型15上に、磁石粒子等混合物14が投入され、その上部には、四角柱形状の上部金型16が挿入されている。上部金型16の上部は、金型11、12の上面から突出しており、成形型10を上部から油圧プレスで加圧(押圧)する際に、上部金型16の突出部が押圧され、その下部の磁石粒子等混合物を加圧(圧密)成形することにより、四角柱形状の磁石成形体

を形成できるようになっている。すなわち内側金型 11 の空間形状を変えることで、円柱形状、多角柱形状等の磁石成形体を形成（固化成形）することができる。また、図 1 (a) (b) に示すように、成形型にはカートリッジヒータを通すための貫通孔 13 a、13 b が設けられている。貫通孔 13 a、13 b 内のカートリッジヒータ（不図示）により、成形型全体が加熱され（または加熱することなく）、成形空間内の磁石粒子等混合物 14 が 600 °C 以下に維持された状態で、上方から油圧プレス等で加圧する。また、図 1 (a) に示すように、温間圧密成形法を用いる場合に加熱温度をモニタできるように、外側金型 12 には温度センサ用孔 17 が設けられており、温度センサ用孔 17 内の温度センサ（不図示）によって、外側金型 12 の温度を計測する。図 1 (b) に示すように、温度センサ用孔 17 は、磁石粒子等混合物 14 の上面に近い高さに設けられている。したがって、加熱された外側金型 12 と、内側金型 11、下部金型 15、上部金型 16 および磁石粒子等混合物 14 とが熱的に平衡な状態になるまで所定の時間静置した後は、温度センサ用孔 17 内の温度センサの示す温度を、磁石粒子等混合物 14 の温度とみなすことができる。

[0099] (3) 熱処理工程 (S13)

本熱処理工程 (S13) は、上記した温間又は冷間圧密成形工程 (S12) の後、形成（固化成形）された磁石成形体を熱処理することが好ましい。当該熱処理は、第 2 実施形態で説明した亜鉛添加 Sm-Fe-N 系磁石成形体を熱処理する場合に特に効果的である。これは、被膜付磁石粒子に亜鉛粒子を混合して型成形することで、SmFeN 系の高密度圧密体（磁石成形体）を作製することができる。この SmFeN 系の高密度圧密体（磁石成形体）を熱処理することにより、金属バインダの亜鉛と磁石粒子の SmFeN が反応し、高保磁力な SmFeN 系磁石成形体（亜鉛添加 Sm-Fe-N 系磁石成形体の熱処理品）とすることができる点で優れている。また、熱処理により、Zn と Fe の反応生成物による緻密化領域を低減し、残らないようにすることで、磁石粒子（磁石粒子間）の境界層を通じた亜鉛の拡散が容易にな

り、亜鉛がSmFeN系磁石粒子を取り囲むように拡散することができるため保磁力が向上する。

[0100] 本熱処理工程（S13）は、上記した温間又は冷間圧密成形工程（S12）の後、形成（固化成形）された磁石成形体を、Znの融点（417℃）以上、磁石粒子（コア部）分解温度以下の温度で30～60分加熱するのが好ましい。より好ましくは420～500℃の温度で15～120分、さらに好ましくは430～460℃で30～60分加熱するのが好ましい。熱処理工程は必須ではないが、最大に近い磁気特性を引き出すことができるため、実施することが好ましい。また、第2実施形態で説明した亜鉛添加Sm-Fe-N系磁石成形体の熱処理品の場合には、熱処理により、ZnとFeの反応生成物による緻密化領域を低減し、残らないようにすることで、磁石粒子（磁石粒子間）の境界層を通じた亜鉛の拡散が容易になる。これにより、亜鉛がSmFeN系磁石粒子を取り囲むように拡散することができるため保磁力が向上する。これにより高保磁力なSmFeN系のメタルボンド磁石成形体を提供できるものである。このことから、第2実施形態で説明した亜鉛添加Sm-Fe-N系磁石成形体を熱処理して得られる磁石成形体内部のZnバインダの周辺に生成するZnとFeの反応生成物による緻密化領域の厚さは、5μm以下であるのが好ましい。より好ましくは1μm以下である。

[0101] 磁石成形体を熱処理するには、特に制限はなく、上記の温度で加熱できればどのような方法を用いてもよい。好ましくは、温間又は冷間圧密成形工程（S12）の温間圧密成形法と同様の方法で磁石成形体を加熱することができる。例えば、成形工程（S12）の温間圧密成形法において、成型型中に設置したヒータで成型型と磁石粒子等混合物とを共に加熱した場合には、加圧（圧密）成形の後に同じヒータで加熱することができる。また、成形工程（S12）で得られた磁石成形体を成型型から取り出して、別途オーブンに入れて、本工程（S13）の熱処理を施すこともできる。本熱処理工程では、磁石成形体を、より好ましくは380～480℃で、10～60分加熱することのものである。なお、本熱処理工程の高い効果を得るためには、加圧（

圧密)成形時の(加熱)温度よりも、本工程での熱処理温度を高くすることが好ましい。

[0102] 本熱処理工程において、第2実施形態で説明した亜鉛添加Sm-Fe-N系磁石成形体を熱処理して得られた磁石成形体は、相対密度が80%以上であるのが好ましい。相対密度が80%以上に高密度化することで残留磁化( $B_r$ )に優れると共に、磁石粒子(磁石粒子間)の境界層を通じた亜鉛の拡散が容易になり、亜鉛がSmFeN系磁石粒子を取り囲むように拡散することができるため保磁力が向上する。これにより高い保磁力と高い残留磁束密度を有する高性能なSmFeN系のメタルボンド磁石成形体を提供することができる。であると、このように、相対密度が80%以上であれば、車載モータまたは車載センサ、アクチュエータ、電圧変換装置等の電磁機器の用途に十分な抗折強度の磁石成形体となる。

[0103] 本実施形態によれば、上記した製造方法(各工程の実施)により得られた、第1実施形態の要件を満足する磁石成形体は、残留磁束密度 $B_r$ が0.9 T以上、保磁力 $H_c$ が550 kA/m以上、最大エネルギー積( $BH$ ) $_{max}$ が171 kJ/m<sup>3</sup>であるものを得ることができる。より好ましくは、残留磁束密度が0.80 T以上、保磁力が1100 kA/m以上、最大エネルギー積が173 kJ/m<sup>3</sup>以上であるのが望ましい。残留磁束密度、保磁力及び最大エネルギー積の測定方法は実施例に記載の方法に従って測定したものである。

[0104] <第4実施形態の他の態様A>

第4実施形態のメタルボンド磁石成形体の製造方法の第4実施形態の他の態様Aとしては、第4実施形態の温間又は冷間圧密成形工程(S12)の代わりに、磁場中での温間又は冷間圧密成形工程(S22)を有する。すなわち、準備工程(S21)、磁場中温間圧密成形工程(S22)、および熱処理工程(S23)により、製品であるメタルボンド磁石成形体を得る。準備工程(S21)および熱処理工程(S23)は、それぞれ第4実施形態の準備工程(S11)および(S13)と同様であり、また、熱処理工程(S2

3) は任意の工程である。よって、以下では、磁場中での温間又は冷間圧密成形工程 (S 2 2) につき説明する。

[0105] (2') 磁場中温間圧密成形工程 (S 2 2)

本成形工程 (S 2 2) は、適当な磁場中 (好ましくは  $6 \text{ k O e}$  以上の磁場中) で、適当な温度 (好ましくは  $600^\circ\text{C}$  以下の温度) の磁石粒子等混合物を、成形型中で、適当な圧力 (好ましくは  $1 \sim 5 \text{ G P a}$  以上の成形面圧) で加圧 (圧密) 成形する工程である、これにより、第3実施形態のボンド磁石成形体を得ることができる。本成形工程 (S 2 2) は、温間又は冷間圧密成形工程を磁場中で実施する以外は、第4実施形態の温間又は冷間圧密成形工程 (S 1 2) と同様である。

[0106] 本態様 A において、磁石粒子等混合物に用いる被膜付磁石粒子のコア部 (特に  $\text{S m} - \text{F e} - \text{N}$  系磁石粒子) は、異方性であることが好ましい。異方性の磁石粒子 (特に  $\text{S m} - \text{F e} - \text{N}$  系磁石粒子) を有する被膜付磁石粒子を用いて磁場中で温間又は冷間圧密成形を行うことにより、磁石粒子の磁化容易軸が磁場方向に揃った状態で成形される。したがって、得られた磁石成形体は、さらに高い残留磁束密度を有する、異方性の磁石成形体となる。印加する磁場は、より好ましくは  $17 \text{ k O e}$  以上である。上限は特に制限はないが、磁化容易軸を揃えるという効果が飽和してしまうため、 $25 \text{ k O e}$  以下が好ましい。

[0107] 磁場中で温間又は冷間圧密成形工程 (S 2 2) を実施するには、好適な  $6 \text{ k O e}$  以上の磁場を設けることができれば、特に制限はない。例えば、成形型の周囲に公知の磁場配向装置を設置し、磁場を印加した状態で加圧 (圧密) 成形を行うことができる。磁場配向装置としては、所望の磁石成形体の形状、寸法などから、公知の磁場配向装置から適したものを選択することができる。磁場の印加方法としては、通常の磁場成形装置に配置されている電磁石のように静磁場を印加する方法や、交流を用いたパルス磁場を印加する方法のどちらを採用してもよい。

[0108] 上記のようにして、所望のメタルボンド磁石成形体を得る。または、さら

に、必要に応じて熱処理工程（S 2 3）を実施することにより、所望のメタルボンド磁石成形体を得ることができる。

[0109] <第4実施形態のさらに他の態様B>

第4実施形態のメタルボンド磁石成形体の製造方法の第4実施形態のさらに他の態様Bとしては、第4実施形態の温間又は冷間圧密成形工程（S 1 2）の代わりに、磁場中での予備圧縮成形工程（S 3 2）および温間又は冷間圧密成形工程（S 3 3）を有する。準備工程（S 3 1）および熱処理工程（S 3 4）は、それぞれ第4実施形態の準備工程（S 1 1）および（S 1 3）と同様であり、また、熱処理工程（S 3 4）は任意の工程である。すなわち、準備工程（S 3 1）、磁場中予備圧縮成形工程（S 3 2）、温間圧密成形工程（S 3 3）、および熱処理工程（S 3 4）により、製品であるメタルボンド磁石成形体を得る。よって、以下では、主に磁場中での予備圧縮成形工程（S 3 2）につき説明する。

[0110] （2 a''）磁場中予備圧縮成形工程（S 3 2）

本態様Bでは、温間又は冷間圧密成形工程（S 3 3）の前に、磁石粒子等混合物を適当な磁場中（好ましくは6 k O e以上の磁場中）で圧縮成形し、適度な相対密度（好ましくは相対密度30%以上）の磁石成形体を得る予備圧縮成形工程（S 3 2）をさらに有する。本態様Bでは、磁石粒子等混合物を、例えば、次工程で用いる金型に挿入し、金型外部から、磁場を印加して、被膜付磁石粒子中の磁石粒子（特にSm-F e-N系磁石粒子）の結晶方位をそろえる操作を行うものである。次工程の温間又は冷間圧密成形は、高面圧のプレス機を用いる。したがって、このような大型装置に磁場配向装置を取り付けるのは、広いスペースを必要とするため、実使用上は難しい場合がある。そこで、低面圧プレス機に磁場配向機を取り付け、相対密度30%程度の予備圧縮成形体を予め作製する。その後、その予備圧縮成形体を加熱し又は非加熱のまま、高面圧プレス機で温間又は冷間圧密成形する。工程数が増えるものの、量産を考慮すると、予備圧縮成形工程を設けることが好ましい場合があるためである。予備圧縮成形工程を実施することにより、予

備圧縮成形体において、被膜付磁石粒子の異方性を有する磁石粒子（特に  $\text{Sm}-\text{Fe}-\text{N}$ 系磁石粒子）は、磁化容易軸が揃った状態となる。そのため、その後の温間又は冷間圧密成形工程（S33）を経て得られる磁石成形体も、磁化容易軸が揃い、より高い残留磁束密度を有する磁石成形体となる。

[0111] 本予備圧縮成形工程（S32）では、搬送、運搬中に成形体が破損しない程度の相対密度の成形体を得られればよいため、相対密度30%以上の予備圧縮成形体を形成する。相対密度30%以上の予備圧縮成形体であれば、被膜付磁石粒子中の磁場方向に磁化容易軸が揃った磁石粒子（特に  $\text{Sm}-\text{Fe}-\text{N}$ 系磁石粒子）は、移動することがなく、磁化容易軸はそろった状態で維持される。磁石成形体の相対密度の上限値は、特に制限はないが、50%以下である。すなわち、本工程（S32）での成形は、仮成形（予備圧縮成形）であるため、本工程での仮成形圧力は、49~490MPa程度が好ましい。これにより、上記した相対密度の成形体を得られる。本工程での仮成形温度は特に限定されないが、作業の容易性、コストを考慮すると、作業環境の温度下で圧縮することが好ましい。また、作業環境としては、酸化により劣化することを防ぐため、湿度などの環境に配慮する必要がある。加える配向磁場は大きいほど良いが、通常は0.5MA/m（ $\cong 6\text{kOe}$ ）以上、好ましくは1.2~2.2MA/mである。

[0112] 磁場を印加するには特に制限はなく、磁場配向機中にプレス機を設置することができる。磁場配向機としては、上記した第4実施形態の他の態様Aと同様の磁場配向機を使用することができる。また、プレス機としても、特に制限はなく、相対密度30%以上の磁石粒子等混合物の予備圧縮成形体を得られるプレス機であれば、どのようなものも使用できる。例えば、油圧プレス機、電動プレス機を使用できるが、温間又は冷間圧密成形工程に用いるプレス機よりも、低面圧のプレス機を使用することができる。

[0113] 得られた予備圧縮成形体は、次の温間又は冷間圧密成形工程（S33）において、第4実施形態の温間又は冷間圧密成形工程（S12）と同様にして、加圧（圧密）成形する。さらに、必要に応じて第4実施形態の熱処理工程

(S 1 3)と同様にして熱処理工程(S 3 4)を実施することにより、メタルボンド磁石成形体を得ることができる。

[0114] (磁気特性の評価)

第3実施形態の磁石成形体及び第4本実施形態(態様A, Bを含む)で得られた磁石成形体の物性評価は、次の手法により行うことができる。磁石密度は、磁石成形体の寸法および質量から算出することができる。磁石特性(保磁力、残留磁束密度及び最大エネルギー積)は、東英工業株式会社製パルス励磁型着磁器MPM-15を用い、着磁磁界10Tにてあらかじめ磁石成形体の試験片を着磁後、東英工業株式会社製BH測定器TRF-5AH-25Autoを用いて測定することができる。

[0115] (V)メタルボンド磁石成形体の用途(第5実施形態)

本実施形態のメタルボンド磁石成形体の用途としては、第3実施形態の磁石成形体を用いた電磁機器が挙げられる。上記磁石成形体によれば、有機物のバイнда(樹脂バイнда)を含有しないため高温でも使用可能な磁石成形体であり、かつ、高密度に成形しても、磁石粒子同士の結着を抑制することができる。そのため、残留磁化( $B_r$ )及び保磁力( $H_c$ )の両方が向上した磁石成形体を得ることができ、電磁機器に用いた場合、小型で高性能な電磁機器が得られる。かかる観点から、本実施形態のメタルボンド磁石成形体を用いた電磁機器としては、車載用モータ、車載用センサ、アクチュエータ、電圧変換装置などが挙げられるが、これらに制限されるものではない。これら車載用モータ等についても、残留磁化( $B_r$ )及び保磁力( $H_c$ )の両方が向上した高密度の磁石成形体を得ることができ、小型で高性能な車載用モータ等が得られる。即ち、これら車載用モータ等であれば、性能に優れた磁石成形体を用いたシステムであるため、システムの小型化、高性能化が可能である。以下、本実施形態のメタルボンド磁石成形体を用いた電磁機器として、磁石モータ(車載用モータ等)を例に挙げて説明する。

[0116] 図2(a)は、表面磁石型同期モータ(SMPまたはSPMSM)のロータ構造を模式的に表す断面概略面である。図2(b)は、埋込磁石型同期



モータ（IMPまたはIPMSM）のロータ構造を模式的に表す断面概略面である。図2（a）に示す表面磁石型同期モータ40aでは、本実施形態のメタルボンド磁石成形体（単に磁石という）41を表面磁石型同期モータ用のロータ43に直接組み付けた（貼り付けた）ものである。表面磁石型同期モータ40aでは、所望のサイズに成形固化（更に必要に応じて切断）した磁石41を表面磁石型同期モータ40aに組み付ける（貼り付ける）。この磁石41を着磁することで面磁石型同期モータ40aを得ることができる。この点が埋込磁石型同期モータ40bに比して優れているともいえる。特に遠心力で高速回転させた場合でも、ロータ43から磁石41が剥離せずに使いやすくなる点で優れている。一方、図2（b）に示す埋込磁石型同期モータ40bでは、本実施形態のメタルボンド磁石成形体（単に磁石という）45を埋込磁石型同期モータ用のロータ47に形成した埋込溝に圧入（挿入）して固定化したものである。埋込磁石型同期モータ40bでは、まず、埋込溝（図示図）と同じ形状、厚さに成形固化（更に必要に応じて切断）したものを用いる。この場合には、磁石45の形状が平板状であり、磁石45の固化成形ないし切断が、曲面上に磁石41製造時の成形体を成形する、或いは磁石41自体を切削加工する必要がある表面磁石型同期モータ40aに比して比較的容易である点で優れている。

[0117] なお、本実施形態は、上記に説明した特定のモータだけに何ら制限されるものではなく、幅広い分野の電磁機器に適用することができるものである。即ち、Sm-Fe-N系のボンド磁石成形体を用いられる、オーディオ機器のキャプスタンモータ、スピーカ、ヘッドホン、CDのピックアップ、カメラの巻上げ用モータ、フォーカス用アクチュエータ、ビデオ機器等の回転ヘッド駆動モータ、ズーム用モータ、フォーカス用モータ、キャプスタンモータ、DVDやブルーレイの光ピックアップ、空調用コンプレッサ、室外機ファンモータ、電気かみそり用モータなどの民生用電子機器分野；ボイスコイルモータ、スピンドルモータ、CD-ROM、CD-Rの光ピックアップ、ステッピングモータ、プロッタ、プリンタ用アクチュエータ、ドットプリン

タ用印字ヘッド、複写機用回転センサなどのコンピュータ周辺機器・OA機器；時計用ステッピングモータ、各種メータ、ペジャー、携帯電話用（携帯情報端末を含む）振動モータ、レコーダーペン駆動用モータ、加速器、放射光用アンジュレータ、偏光磁石、イオン源、半導体製造機器の各種プラズマ源、電子偏光用、磁気探傷バイアス用などの計測、通信、その他の精密機器分野；永久磁石型MRI、心電図計、脳波計、歯科用ドリルモータ、歯固定用マグネット、磁気ネックレスなどの医療用分野；ACサーボモータ、同期モータ、ブレーキ、クラッチ、トルクカップラ、搬送用リニアモータ、リードスイッチ等のFA分野；リターダ、イグニッションコイルトランス、ABSセンサ、回転、位置検出センサ、サスペンション制御用センサ、ドアロックアクチュエータ、ISCVAクチュエータ、電気自動車駆動用モータ、ハイブリッド自動車駆動用モータ、燃料電池自動車駆動用モータ、ブラシレスDCモータ、ACサーボモータ、ACインダクション（誘導）モータ、パワーステアリング、カーエアコン、カーナビゲーションの光ピックアップなど自動車電装分野など極めて幅広い分野の各種用途に応じた形状を持っていればよい。但し、本実施形態のメタルボンド磁石成形体が用いられる用途は、上記したほんの一部の製品（部品）に何ら制限されるものではなく、現在、既存のボンド磁石成形体が用いられる用途全般に適用し得るものである。

## 実施例

[0118] 以下、実験例および比較例を用いてさらに詳細に説明する。ただし、本発明の技術的範囲は、以下の実験例のみに何ら限定されるわけではない。

[0119] （実験例1）

（1）被膜付磁石粒子の作製

（1）母合金の合成

純度99.9%のSmおよび純度99.9%のFeを用いてアルゴン雰囲気中、高周波炉で溶解混合し、次いで溶湯を鋳型中に流し込んで冷却し、さらにアルゴン雰囲気中において1250℃で3時間焼鈍することにより、Sm25mass%およびFe75mass%からなるSm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>組成の結晶

構造を有する合金を調製した。

[0120] (2) 粗粉碎

調製した合金を窒素雰囲気中、ジョークラッシャーで粉碎した後、さらにコーヒーミルによって平均粒子径  $100\ \mu\text{m}$  にまで粗粉碎した。

[0121] (3) 粗粉碎の一部（水素吸蔵と水素放出処理）＋窒化

得られた合金粉末を管状炉中に入れ、 $450^\circ\text{C}$ において、 $1.0\ \text{atm}$ の水素ガス流を該管状炉中に流して、30分間該合金粉末中に水素を侵入せしめた。その後、 $450^\circ\text{C}$ において、30分間Arガス気流に切り替えて脱水素を行ったのち、 $450^\circ\text{C}$ において、 $\text{N}_2$ -3体積% $\text{H}_2$ 混合ガス気流に切り替えて、30分間窒化処理を行った。続いて上記混合ガス雰囲気中で室温まで徐冷することにより $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 組成の合金粉末を得た。

[0122] これにより、平均粒子径  $25\ \mu\text{m}$  の $\text{SmFeN}$ 合金粉末（磁石粗粉）を得た。酸素濃度を計測したところ、 $0.14\ \text{mass}\%$ であった。

[0123] (4) 微粉碎＋酸素層及び有機層の形成＋検査

得られた粗粉末（磁石粗粉）を、アシザワ・ファインテック株式会社製の湿式ビーズミルLMZ2で平均粒径が $2\ \mu\text{m}$ 以下になるまで微粉碎した。微粉碎に供した磁石粗粉 $2.5\ \text{kg}$ は、溶媒であるIPA $3.75\ \text{kg}$ と、潤滑剤であるラウリン酸メチル $0.125\ \text{kg}$ とで磁石粗粉が約40質量%のスラリーに調製して微粉碎に供した。粉碎に用いたメディアの直径は $1\ \text{mm}$ であり、材質はPSZ（部分安定化ジルコニア）であり、充填率はスラリーに対して75%の重量になるように投入した。スラリーの容器タンクの空間部は、Ar気流を流して大気を巻き込まないようにした。粉碎は、15分おきに、サンプリングを行いSEMで粒子径を観察しながら進めた。なお、溶媒中の水分を脱水することで、粉碎中の酸化抑制効果を極めて高く維持することができるため、酸化層を薄く抑制することが可能であることから、溶媒であるイソプロピルアルコール（IPA）中の水分量は、脱水することで、溶媒全量に対して、1質量%以下に調整した。

[0124] (5) 乾燥

平均粒子径が $2\ \mu\text{m}$ 以下になるまで粉碎した後、アセトンを用いて、ビーズミルでの湿式粉碎により得られた被膜付磁石粒子の表面の有機溶液を洗い流すとともに、揮発性の高いものに置換した。その後、被膜付磁石粒子を不活性ガス雰囲気グローブボックス中で、室温で放置して、乾燥させた。これにより、(Sm-Fe-N磁石粒子表面に酸化層と有機層の2層を被膜した)被膜付磁石粒子を調製した。被膜付磁石粒子の平均粒子径は、 $1.7\ \mu\text{m}$ であった。なお、上記不活性ガス雰囲気中の露点は $-65\ ^\circ\text{C}$ 、酸素濃度は $0.002$ 体積%に調整した。

[0125] 微粉碎し、乾燥した粉末(被膜付磁石粒子)の表面状態をTEM観察およびXPS解析を実施した。図3は、粉末(被膜付磁石粒子)の表面状態をTEM観察して得られた結果を示す図面(電顕写真)である。図4(A)は、粉末(被膜付磁石粒子)の表面状態のTEM(詳しくはHAADF-STEM像)観察を行った結果を示す図面である(左側の電顕写真)。図4(B)は、図4(A)のTEM観察を行った粉末(被膜付磁石粒子)の表面部分につき、STEM-EDXライン分析を行った結果を示す図面である(右側のグラフ図面)。図5は、微粉碎した粉末(被膜付磁石粒子)の表面状態をXPSで解析した結果を示す図面である。図5に示すXPSの結果では、最表面の層には金属酸化物由来の酸素よりも、金属の水酸化物または有機物に由来する酸素を多く含有していることが確認された。中間層には金属酸化物由来の酸素が確認された。図5の観察結果と図3に示すTEM観察の結果から、磁石粒子表面には、異なる2層の被膜が形成されており、磁石粒子表面側から順に酸化層(金属酸化層)、有機層(潤滑剤として用いた有機物の層)の2層の被膜が形成されていることが確認できた。更に図3、5の結果と図4に示すSTEM-EDXライン分析結果から、酸化層の膜厚は $4.7\ \text{nm}$ であり、有機層の膜厚は $1.9\ \text{nm}$ であることが確認できた。

[0126] (11) 磁石成形体の作製

(1) 準備工程

上記で得られた(Sm-Fe-N磁石粒子表面に酸化層と有機層の2層を

被膜した)被膜付磁石粒子を用意した。この被膜付磁石粒子に、金属バインダ粒子として亜鉛(Zn)粒子(株式会社高純度化学研究所)を混合した。Zn粒子の平均粒子径 $D_{50}$ は $3\mu\text{m}$ であった。被膜付磁石粒子:Zn粒子を=95:5の割合(質量比)で混合し、磁石粒子等混合物(ブレンド粉末)を調製した。

[0127] (2) 磁場中予備圧縮成形工程

磁石粒子等混合物(ブレンド粉末)を2.5g秤量し、 $7\text{mm}\times 7\text{mm}$ のダイセット(角型金型)に充填し、 $2\text{MA}/\text{m}$ ( $\approx 25\text{kOe}$ )の磁場中で $490\text{MPa}$ の圧力を印加して予備圧縮成形体を作製した。予備圧縮成形体の相対密度は65%であった。

[0128] (3) 温間圧密成形工程

得られた予備圧縮成形体を $200^\circ\text{C}$ で、10分間保持した後、成形面圧 $3\text{GPa}$ ( $\approx 30\text{トン}/\text{cm}^2$ )のプレス圧を負荷し、30秒間(下死点)保持して温間圧密成形して磁石成形体を得た。得られた磁石成形体の相対密度は85%であった。また、BHトレーサにて磁石成形体の磁気特性を計測した。詳しくは、磁石特性(保磁力、残留磁束密度及び最大エネルギー積)は、東英工業株式会社製パルス励磁型着磁器MPM-15を用い、着磁磁界 $10\text{T}$ にてあらかじめ磁石成形体の試験片を着磁後、東英工業株式会社製BH測定器TRF-5AH-25Autoを用いて計測した。結果を表1に示す。

[0129] 図6は、得られた磁石成形体の断面SEM観察を行った結果を示す図面(電顕写真)である。図7(A)は、得られた磁石成形体のTEM(詳しくはHAADF-STEM像)観察を行った結果を示す図面(左側の電顕写真)である。図7(B)は、図7(A)のTEM観察に用いた磁石成形体内の磁石粒子間の境界層の部分につき、断面STEM-EDXライン分析を行った結果を示す図面である(右側のグラフ図面)。図6に示す断面SEM観察結果から、磁石粒子の粒子間に、厚さ $1\sim 20\text{nm}$ の断続的な境界層が明瞭に存在する。図7(A)(B)に示すTEM観察結果及び断面STEM-EDXライン分析結果から、境界層には、酸化物が認められた。なお、図6中の

大きな空隙部分（三重点の空孔；主に2か所）は、ここでいう磁石粒子の境界層には含まれない。即ち、図中の白い塊状部分が磁石粒子であり、この白い塊状（磁石粒子）の間の黒い筋状の部分（ひび割れたような黒い線状に見える部分）が境界層に相当するものである。

[0130] （実験例2）

微粉碎のスラリーの組成を、磁石粗粉2.5kg、IPA3.6kg、ラウリン酸メチル0.25kgに変更した以外は、実験例1と同様の操作を行って、磁石成形体を得た。BHトレーサにて得られた磁石成形体の磁気特性を実験例1と同様にして計測した。結果を表1に示す。

[0131] （実験例3）

金属バインダとしてZn粒子を添加しない以外は、実験例1と同様の操作を行って、磁石成形体を得た。BHトレーサにて得られた磁石成形体の磁気特性を実験例1と同様にして計測した。結果を表1に示す。

[0132] （比較例1）

粉碎時に潤滑剤を添加しない以外は、実験例1と同様の操作を行って、磁石成形体を得た。

[0133] 図8は、比較例1の磁石成形体の形成に用いた被膜付磁石粒子の表面状態をTEM観察して得られた結果を示す図面（電顕写真）である。図8に示すTEM観察結果から、比較例1の被膜付磁石粒子は、磁石粒子の表面に酸化層が形成されているが、有機層は認められないことが確認できた。

[0134] 図9は、比較例1の磁石成形体の形成に用いた被膜付磁石粒子の表面状態をXPSで解析した結果を示す図面である。図9に示すXPSの結果では、表面の酸素の形態は有機物ではなく金属酸化物として存在しているものが支配的であることがわかる。

[0135] 図10に、比較例1の磁石成形体の断面SEM観察を行った結果を示す図面（電顕写真）である。図10に示す断面SEM観察結果から、磁石粒子の粒子間では境界層が結着して磁石粒子同士の境界に明瞭な境界層が消失していることがわかる。なお、図10中の大きな空隙部分（三重点の空孔；主に

3か所)は、ここでいう磁石粒子の境界層には含まれない。即ち、図中の白い塊状部分が磁石粒子であるが、図10には、図6に示すような白い塊状(磁石粒子)の間の黒い筋状の部分(ひび割れたような黒い線状に見える部分)は見当たらず、境界層が消失していることが、図6との対比からわかる。

[0136] BHトレーサにて得られた磁石成形体の磁気特性を実験例1と同様にして計測した。結果を表1に示す。

[0137] (比較例2)

粉碎時の溶媒をヘキサンに変えて、潤滑剤を無添加とした以外は、実験例1と同様の操作を行って、磁石成形体を得た。BHトレーサにて得られた磁石成形体の磁気特性を実験例1と同様にして計測した。結果を表1に示す。

[0138]

[表1]

	溶媒	潤滑剤	酸化層の膜厚	有機層の膜厚	表面酸素形態	金属ハインダの種類 含量	Br (T)	Hc (kA/m)	BHmax (kJ/m <sup>3</sup> )
実験例 1	IPA	ラウリン酸メチル	5nm	2nm	有機物	Zn 5 質量%	1.02	950	185
実験例 2	IPA	ラウリン酸メチル	12nm	10nm	有機物	Zn 5 質量%	0.95	1020	178
実験例 3	IPA	ラウリン酸メチル	5nm	2nm	有機物	なし	0.98	890	173
比較例 1	IPA	なし	7nm	なし	酸化物	Zn 5 質量%	0.87	465	170
比較例 2	ヘキサン	なし	10nm	なし	酸化物	Zn 5 質量%	0.82	520	160

[0139] 表1の「表面酸素形態」は、各実験例及び各比較例の被膜付磁石粒子の表面状態をXPSで解析した結果、表面の酸素の形態が、有機物ではなく金属酸化物として存在している場合には「酸化物」（酸化層）とし、表面の酸素の形態が、金属酸化物由来の酸素よりも、金属の水酸化物または有機物に由来する酸素を多く含有しているものを「有機物」（有機層）としている。

[0140] (実験例4～16) 冷間圧密成形

(1) 被膜付磁石粒子の作製



## (1) 磁石粗粉の準備

S m - F e - N系磁石粗粉には、市販の平均粒子径  $D_{50}$  が  $20 \mu\text{m}$  の異方性  $S m_2 F e_{17} N_x$  粉 ( $x \div 3$ ) (住友金属鉱山株式会社製) を用意した。

## [0141] (2) 微粉碎+酸素層及び有機層の形成+乾燥+検査

S m - F e - N系磁石粗粉をアシザワ・ファインテック株式会社製の湿式ビーズミルLMZ2を用いて微粉碎して、用いた潤滑剤の種類、添加量を表2のように変更した以外は、実験例1と同様にして(S m - F e - N磁石粒子表面に酸化層と有機層の2層を被膜した)被膜付磁石粒子を調製した。用いた潤滑剤の種類、添加量及び被膜付磁石粒子の平均粒子径は、下記表2の通りである。また、実験例1と同様にして、被膜付磁石粒子の表面状態をTEM観察およびXPS解析を実施し、酸化層の膜厚、有機層の膜厚を計測した(図3~5参照)。

## [0142] (1) 磁石成形体の作製

## (1) 準備工程

上記で得られた被膜付磁石粒子を用意した。この被膜付磁石粒子と、金属バインダ粒子として亜鉛(Zn)粒子(株式会社高純度化学研究所製)を表2に示すように5~10質量%の割合(質量比)で混合し、磁石粒子等混合物(ブレンド粉末)を調製した。Zn粒子の平均粒子径  $D_{50}$  は  $3 \mu\text{m}$  であった。

## [0143] (2) 冷間圧密成形工程

上記工程で得られた磁石粒子等混合物(ブレンド粉末)をそれぞれ2.56g秤量し、 $7 \times 7 \text{mm}$ サイズの超硬合金製ダイセット(角型金型)に投入、充填し、成形面圧3GPaのプレス圧を負荷し、30秒間(下死点)保持して冷間(室温; おおむね  $25^\circ\text{C}$ )で圧密成形して磁石成形体を得た。得られた磁石成形体の相対密度は下記表2に示す通りであった。BHトレサにて冷間圧密成形工程で得られた磁石成形体の磁気特性(保磁力)を実験例1と同様にして計測した。結果を表2に示す。

## [0144] (3) 熱処理工程

上記冷間圧密成形工程で得られた磁石成形体を430℃の温度で、30分加熱する熱処理を施した。以上のような工程で実施例4～16の磁石成形体をそれぞれ得た。なお、微粉碎以降の工程はすべて、100ppm以下の低酸素（雰囲気）の不活性（Arガス）雰囲気下で行った。

[0145] BHトレーサにて熱処理工程後に得られた磁石成形体の磁気特性（保磁力）を実験例1と同様にして計測した。結果を表2に示す。

[0146] （実験例17） 温間圧密成形

成形面圧を3.5GPaとし、成形温度200℃として温間圧密成形した以外は、実験例7と同様にして磁石成形体を得た。温間圧密成形工程で得られた磁石成形体の相対密度は下記表3に示す通りであった。また、BHトレーサにて温間圧密成形工程後及び熱処理工程後の磁石成形体の磁気特性（保磁力）を実験例1と同様にして計測した。結果を表3に示す。

[0147] （実験例18） 温間圧密成形

成形面圧を3.5GPaとし、成形温度200℃として温間圧密成形した以外は、実験例8と同様にして磁石成形体を得た。温間圧密成形工程で得られた磁石成形体の相対密度は下記表3に示す通りであった。また、BHトレーサにて温間圧密成形工程後及び熱処理工程後の磁石成形体の磁気特性（保磁力）を実験例1と同様にして計測した。結果を表3に示す。

[0148] （実験例19） 温間圧密成形

成形面圧を3.5GPaとし、成形温度200℃として温間圧密成形した以外は、実験例12と同様にして磁石成形体を得た。温間圧密成形工程で得られた磁石成形体の相対密度は下記表3に示す通りであった。また、BHトレーサにて温間圧密成形工程後及び熱処理工程後の磁石成形体の磁気特性（保磁力）を実験例1と同様にして計測した。結果を表3に示す。

[0149]

[表2]

	微粉砕					磁石成形体 (熱処理なし)			磁石成形体 (熱処理あり)	
	潤滑剤	潤滑剤 添加量 (質量%)	平均粒子径 D <sub>50</sub> (μm)	酸化層 (nm)	有機層 (nm)	Zn量 (質量%)	相対 密度 (%)	保磁力 (kA/m)	保磁力 (kA/m)	保磁力 (kA/m)
実験例4	ラウリン酸メチル	5	2	4.4	1.9	5	81.6	1010	1259	
実験例5	ラウリン酸メチル	5	2	4.4	1.9	7	83.7	887	1182	
実験例6	ラウリン酸メチル	5	2	4.4	1.9	10	85	1033	1604	
実験例7	ラウリン酸メチル	5	1.7	4.7	1.9	5	82.7	1081	1390	
実験例8	ラウリン酸メチル	5	1.7	4.7	1.9	7	83.5	969	1447	
実験例9	ラウリン酸メチル	5	1.7	4.7	1.9	10	83.5	1083	1786	
実験例10	ラウリン酸メチル	10	2	4.1	2.1	7	84.1	926	1312	
実験例11	ラウリン酸メチル	10	1.7	4.1	2.1	7	84.0	1004	1359	
実験例12	カプロン酸メチル	0.5	1.7	6.5	1.0	5	81.6	650	481	
実験例13	カプロン酸メチル	5	1.7	5.5	1.3	5	81.5	809	615	
実験例14	ラウリン酸メチル	0.5	1.7	5.4	1.3	5	81.6	813	624	
実験例15	ステアリン酸メチル	0.5	1.6	5.4	1.3	5	81.5	828	588	
実験例16	ステアリン酸メチル	5	1.8	7.0	1.3	5	82.5	832	662	

[0150]

[表3]

	微粉砕					磁石成形体 (熱処理なし)			磁石成形体 (熱処理あり)
	潤滑剤	潤滑剤 添加量 (質量%)	平均粒子径 D <sub>50</sub> (μm)	酸化層 (nm)	有機層 (nm)	Zn量 (質量%)	相対 密度 (%)	保磁力 (kA/m)	保磁力 (kA/m)
実験例17	ラウリン酸メチル	5	1.7	4.7	1.9	5	88.8	783	1112
実験例18	ラウリン酸メチル	5	1.7	4.7	1.9	7	88.8	820	1339
実験例19	カプロン酸メチル	0.5	1.7	6.5	1.0	5	89.6	646	550

[0151] 表2、3の「平均粒子径」は、被膜付磁石粒子の平均粒子径である。

[0152] 表2、3の結果から、実験例4～19のうち、潤滑剤にラウリン酸メチルを用い、その添加量を5質量%以上用いた実験例4～11、17～18では、磁石粒子（コア部）表面に酸化層と有機層の2層の連続被膜が形成されて

いるため、熱処理により、保磁力が向上することがわかった。

[0153] 一方、潤滑剤にラウリン酸メチル以外の脂肪酸エステルを用いた実験例 12～13、15～16、19 及びラウリン酸メチルの添加量を 0.5 質量%とした実験例 14 では、熱処理により、保磁力が低下することから、これらの実験例 12～16、19 では、熱処理せずに、冷間圧密成形工程後の磁石成形体を製品とすればよいことがわかった。

[0154] 実験例 4、7 の被膜付磁石粒子の平均粒子径と、保磁力の関係を図 11 (A) に示す。また、実験例 12、実験例 20 (実験例 12 で平均粒子径 1.9  $\mu\text{m}$  としたもの)、実験例 21 (実験例 12 で平均粒子径 2.5  $\mu\text{m}$  としたもの) の被膜付磁石粒子の平均粒子径と、保磁力の関係を図 11 (B) に示す。図 11 (A) より、潤滑剤にラウリン酸メチル (添加量 5%) を用いると、熱処理により保磁力が向上し、1200 kA/m 以上の保磁力を有する磁石を作製できる (Zn 添加量 5 質量% のとき) ことが確認できた。一方、図 11 (B) より、潤滑剤にカプロン酸メチルを用いると、熱処理により保磁力が向上しない (逆に低下してしまう) ことがわかった。

[0155] 図 12 (A) は、実験例 7 で得られた磁石成形体の SEM 観察 (3000 倍) を行った結果を示す図面 (電顕写真) である。図 12 (B) は、実験例 12 で得られた磁石成形体の SEM 観察 (3000 倍) を行った結果を示す図面 (電顕写真) である。図 13 も、実験例 7 で得られた磁石成形体 (図 12 (A) とは別の視野のもの) の SEM 観察 (3000 倍) を行った結果を示す図面 (電顕写真) である。図 12 (A) 及び図 13 の SEM 観察結果より、緻密化領域 (図 12 (B) のような大きな黒い領域 (Zn) を取り囲むように分布している周辺の白い部分) は存在しないことが確認できた。このように実験例 7 の潤滑剤にラウリン酸メチルを用いた場合では、熱処理により亜鉛が SmFeN 磁石粒子を取り囲むように全体に拡散している。そのため、保磁力が向上すると考えられる。図 12 (B) の SEM 観察結果より、実験例 12 の潤滑剤にカプロン酸メチルを用いた場合では、熱処理しても亜鉛の緻密化領域 (Zn の反応相: 図中の大きな黒い領域 (Zn) を取り囲む

ように分布している周辺の白い部分)がZnの周辺に残っており、熱処理により亜鉛(粒子)が均一に拡散しにくいことが確認できた。図12(B)では、図12(A)で観察されない亜鉛の緻密化領域(Znの反応相)が残っていることで、保磁力が向上しないと考えられる。

[0156] また、図6、図10の磁石成形体の断面SEM観察結果より、比較例1の潤滑剤を用いない場合には、成形工程で高密度に成形した磁石成形体(高密度圧密体)を作製時に粒子同士が結着している。そのため、さらに熱処理を行っても亜鉛の拡散が困難であるため、保磁力が向上しないと推察される。一方、実験例1の潤滑剤にラウリン酸メチルを用いた場合には、成形工程で高密度で成形した磁石成形体(高密度圧密体)でも、粒子同士が結着しておらず、磁石粒子間の境界層が維持されている。図14(A)は、実験例1の磁石成形体を実験例4と同様にして熱処理して得られた磁石成形体のSEM観察(10万倍)を行った結果を示す図面(電顕写真)である。図14(B)は、図14(A)の矢印Aが示す箇所のEDX(エネルギー分散型X線分光法)による元素分析の結果を表すグラフ図面である。図14(C)は、図14(A)の矢印Aが示す箇所のEDX(エネルギー分散型X線分光法)による元素分析の結果を表すグラフ図面である。図14(A)~(C)のSEM観察(10万倍)及びEDX分析結果から、熱処理により亜鉛の拡散が容易になり(図中の黒色部分(Zn)が全体に拡散して(広がって)いっている様子が確認できる)、保磁力が向上すると考えられる。

[0157] 図14(A)で粒子状に見える領域Bは、図14(C)に示したように、SmFeN磁石粒子であることがわかる。一方、磁石粒子の間隙の濃い灰色の領域Aは、図14(B)に示したように、Znとの反応相であることがわかる。即ち、Znが磁石粒子間に拡散して、反応相を形成して空隙を充填しながら浸透していくものと考えられる。

### 符号の説明

[0158] 10 成形型、  
11 内側金型、

- 1 2 外側金型、
- 1 3 a、1 3 b 貫通孔、
- 1 4 磁石粒子等混合物、
- 1 5 下部金型、
- 1 6 上部金型、
- 1 7 温度センサ用孔、
- 4 0 a 表面磁石型同期モータ、
- 4 0 b 埋込磁石型同期モータ、
- 4 1 表面磁石型同期モータ用のロータの磁石、
- 4 3 表面磁石型同期モータ用のロータ、
- 4 5 埋込磁石型同期モータ用の磁石、
- 4 7 埋込磁石型同期モータのロータ、
- d 埋込磁石型同期モータのロータに設けられた埋込溝の厚さ。

## 請求の範囲

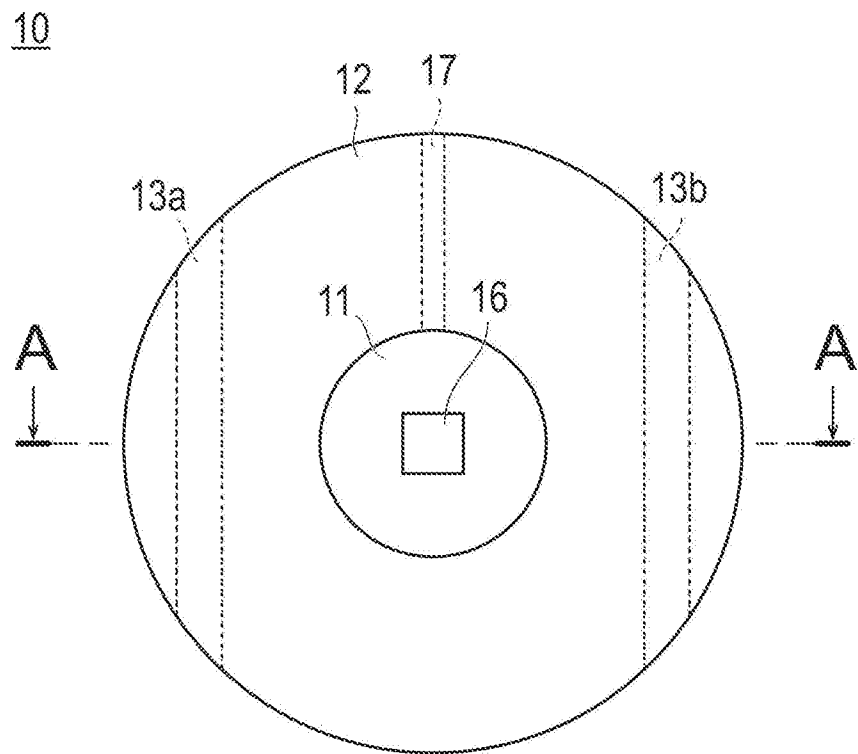
- [請求項1] 磁石粒子表面に膜厚 1 ～ 20 nm の酸化層と、前記酸化層の外側に膜厚 1 ～ 100 nm の有機層の 2 層以上の被膜を有してなることを特徴とする被膜付磁石粒子。
- [請求項2] 請求項 1 に記載の被膜付磁石粒子を用いて成形して製造されてなることを特徴とするメタルボンド磁石成形体。
- [請求項3] 前記成形の手法が、型成形であることを特徴とする請求項 2 に記載のメタルボンド磁石成形体。
- [請求項4] 相対密度が、50%以上であることを特徴とする請求項 2 または 3 項に記載のメタルボンド磁石成形体。
- [請求項5] 前記成形体内部の磁石粒子の境界層が、1 ～ 20 nm の断続的な酸化物または炭化物または有機物または空隙のいずれか、あるいはそれらの複合物であることを特徴とする請求項 2 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のメタルボンド磁石成形体。
- [請求項6] 前記磁石粒子が、Sm-Fe-N 化合物であることを特徴とする請求項 2 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のメタルボンド磁石成形体。
- [請求項7] 前記被膜付磁石粒子と、金属バインダとして配合した Zn 粒子を混合して型成形により固化成形し、さらに熱処理して製造されてなることを特徴とする請求項 6 に記載のメタルボンド磁石成形体。
- [請求項8] 前記磁石成形体において、Zn バインダの周辺に生成する Zn と Fe の反応生成物による緻密化領域の厚さが、5 μm 以下であることを特徴とする請求項 7 に記載のメタルボンド磁石成形体。
- [請求項9] 前記 Zn 粒子の添加量が、1 ～ 15 質量%であることを特徴とする請求項 7 または 8 に記載のメタルボンド磁石成形体。
- [請求項10] 相対密度が 80%以上であることを特徴とする請求項 2 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のメタルボンド磁石成形体。
- [請求項11] 前記有機層を脂肪酸エステルとアルコールの混合溶液中で製膜することを特徴とする請求項 1 に記載の磁石粒子の製造方法。



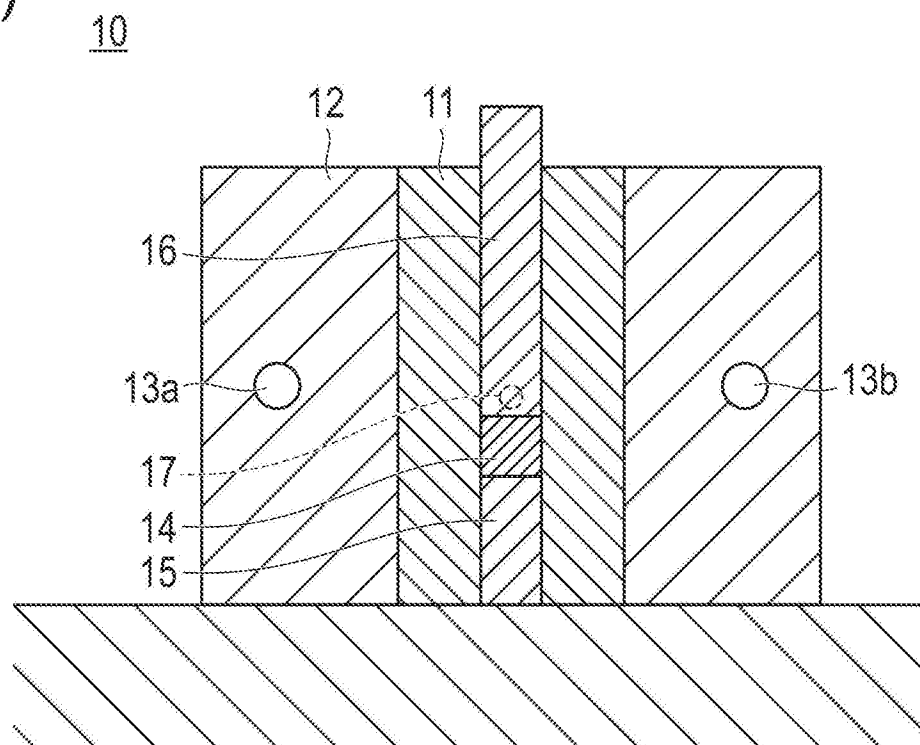
- [請求項12] 請求項2～10に記載のメタルボンド磁石成形体を用いた電磁機器
- 。
- [請求項13] 電磁機器が、車載用センサ、車載用モータ、アクチュエータ、または電圧変換装置である請求項12に記載の電磁機器。

[図1]

(a)

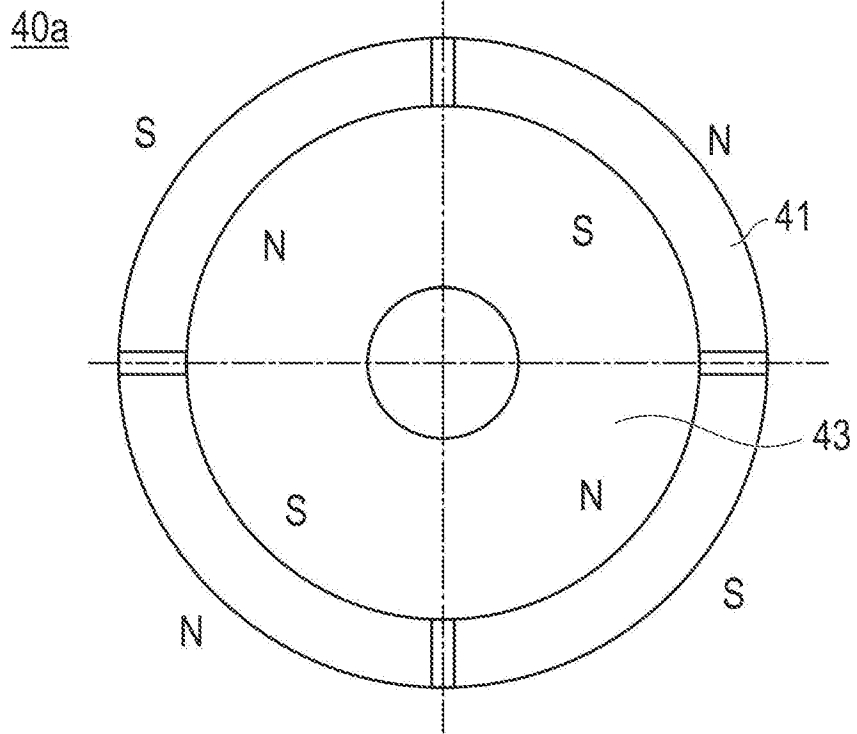


(b)

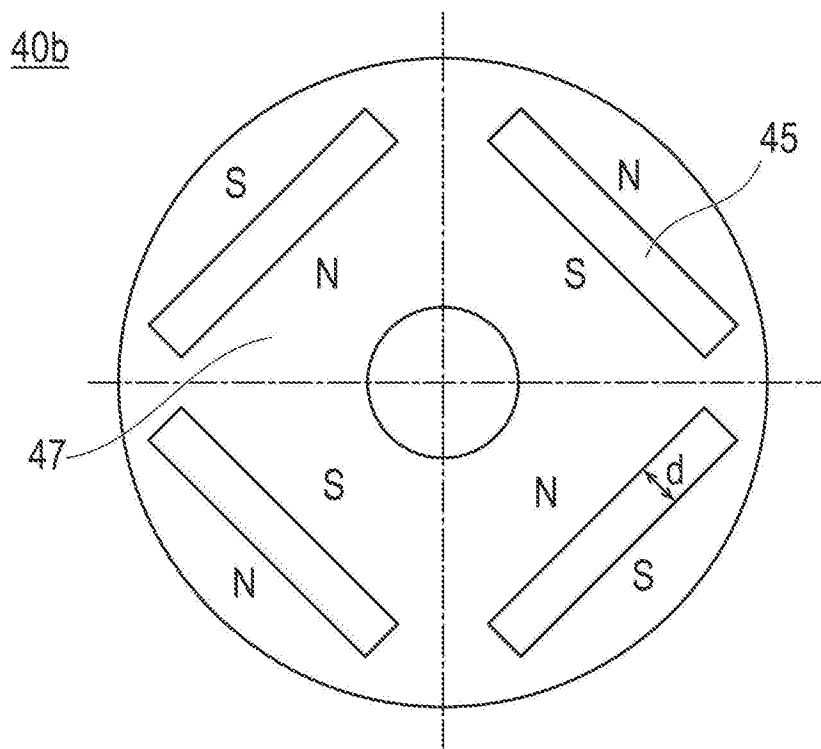


[図2]

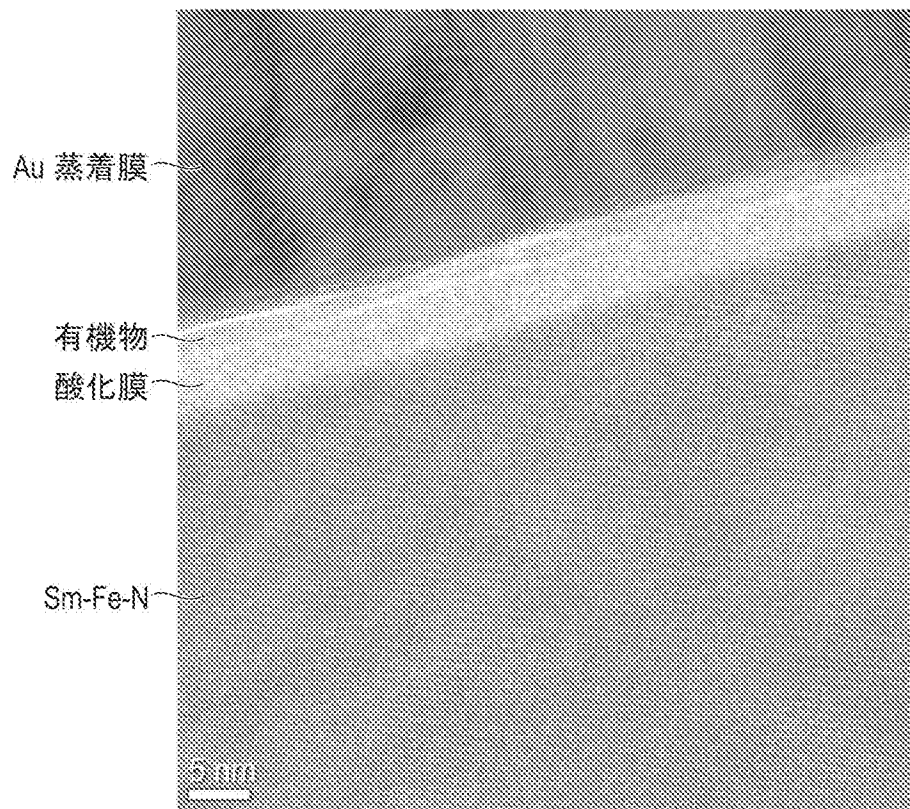
(a)



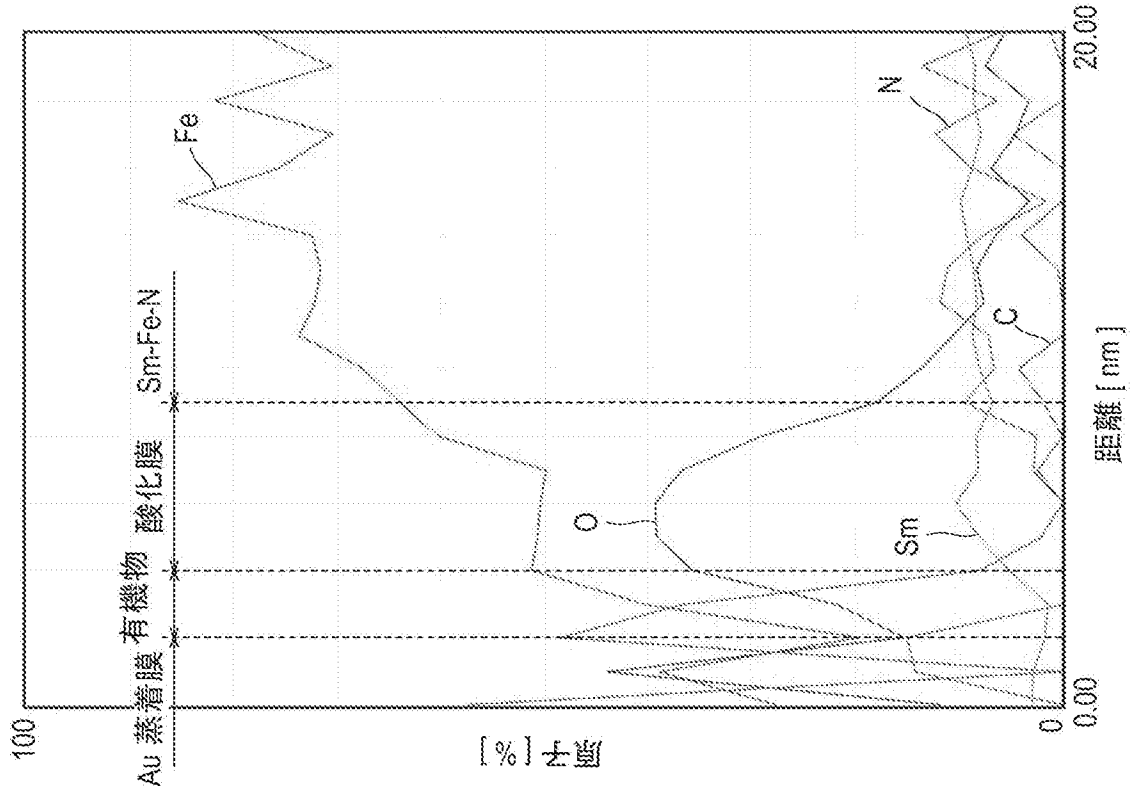
(b)



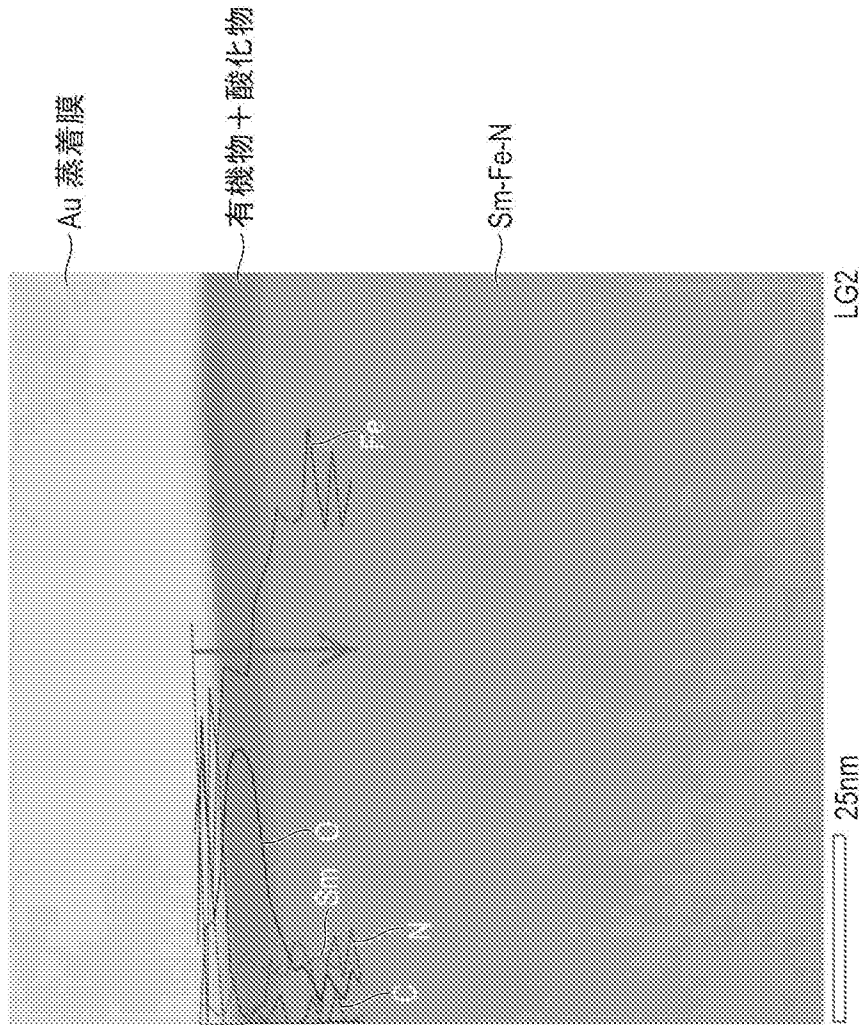
[図3]



[図4]



(B)

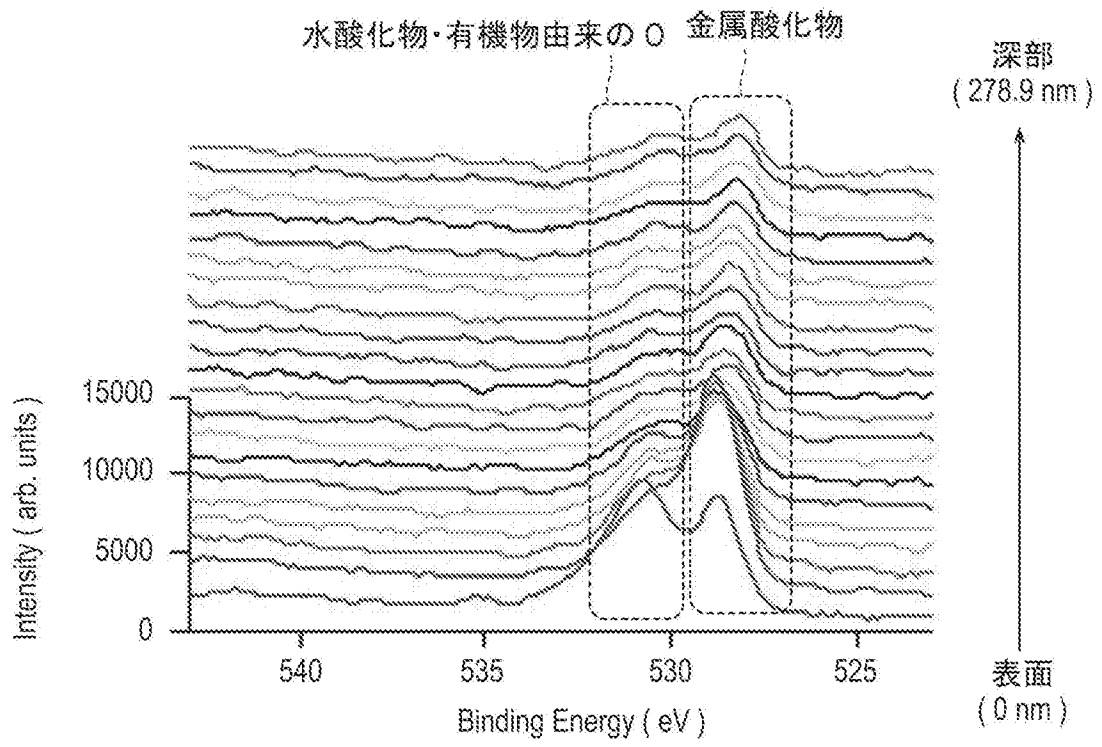


(A)

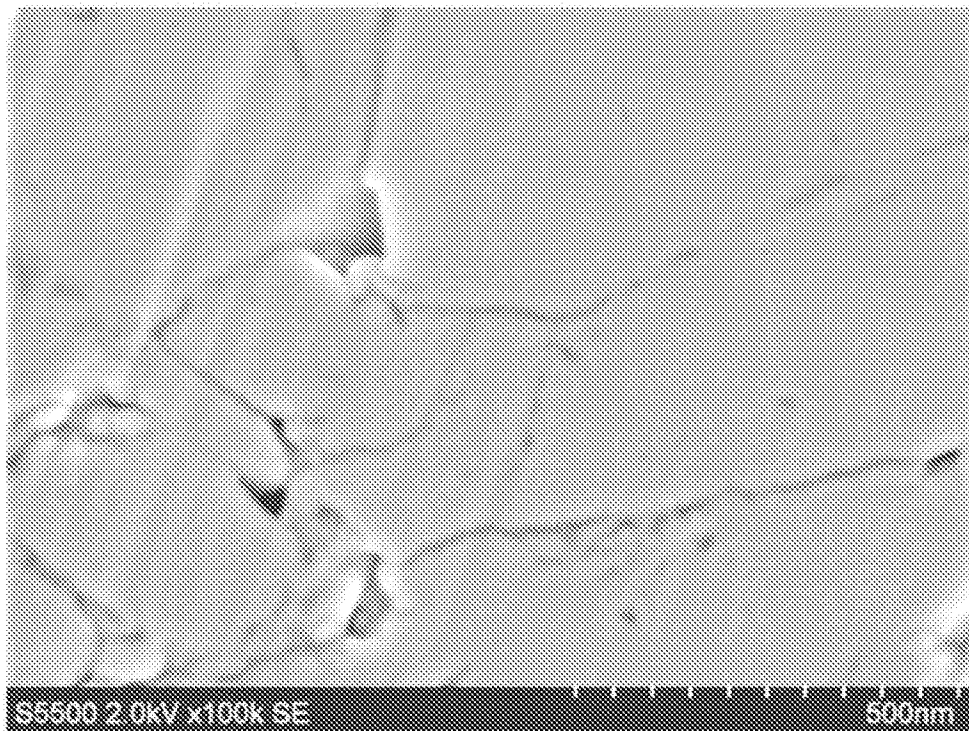
LG2

25nm

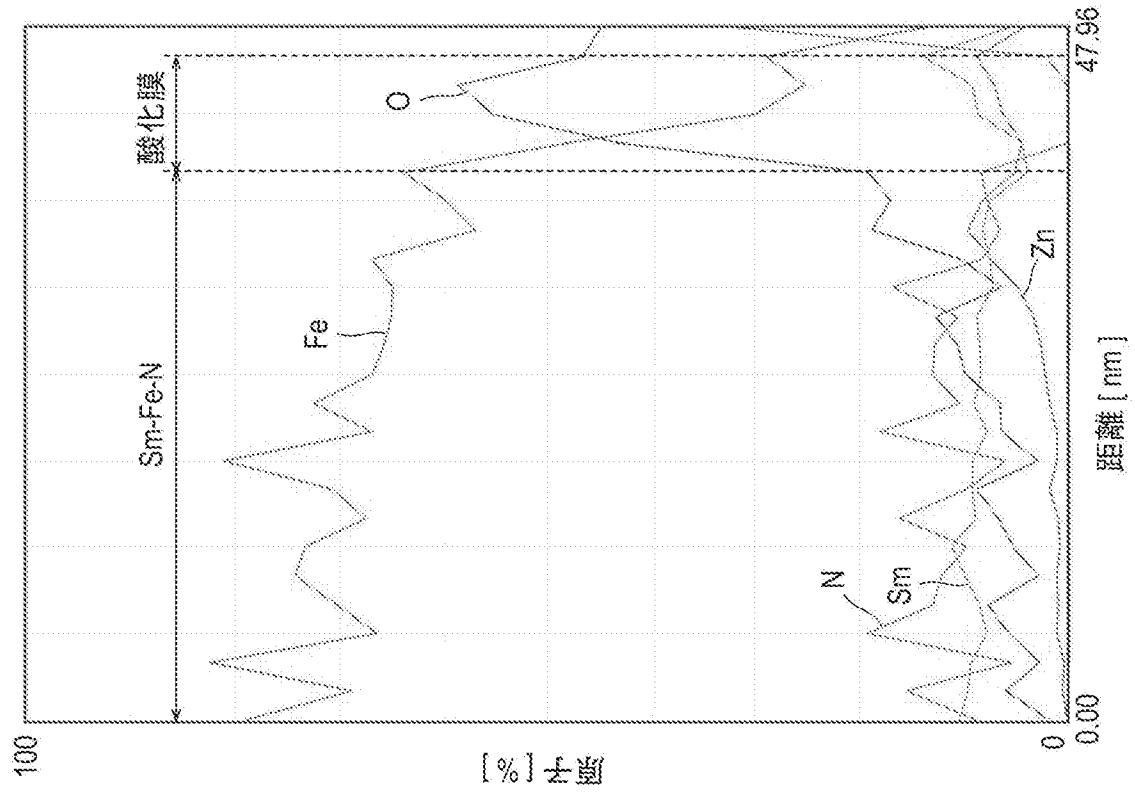
[図5]



[図6]

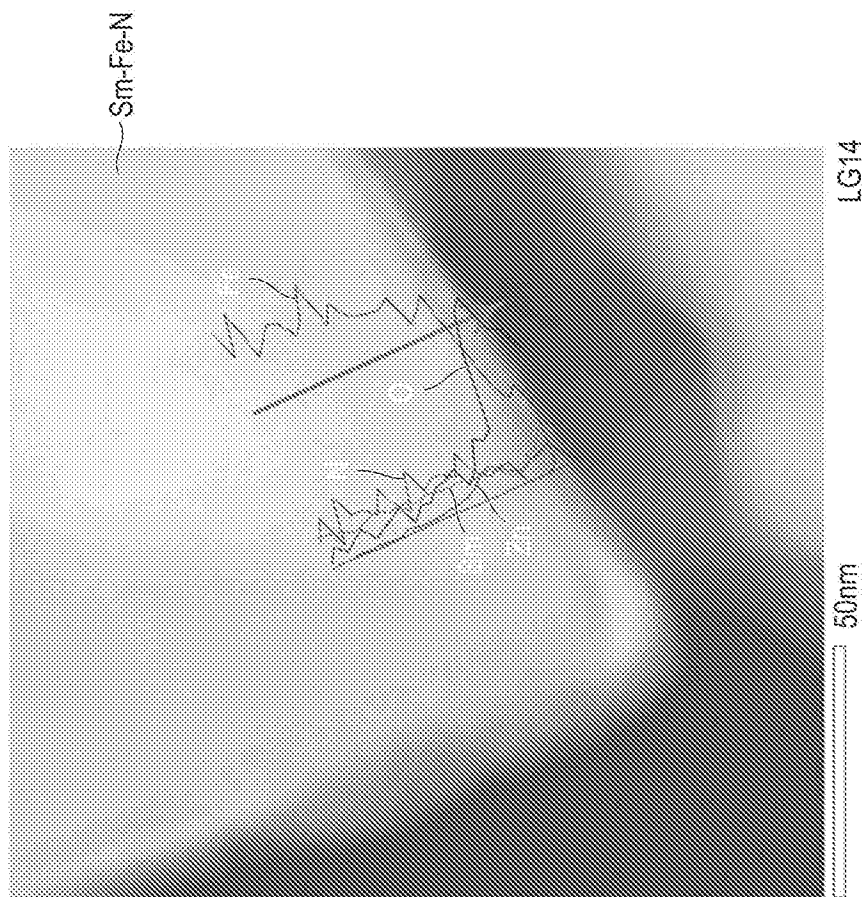


[図7]

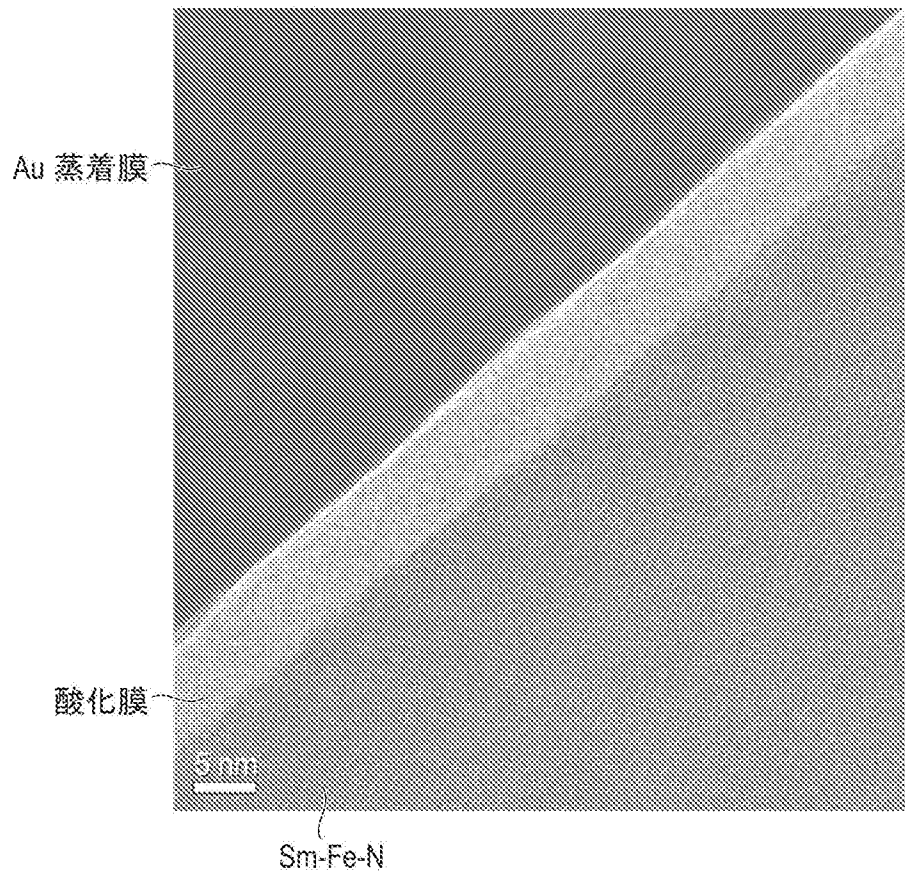


(B)

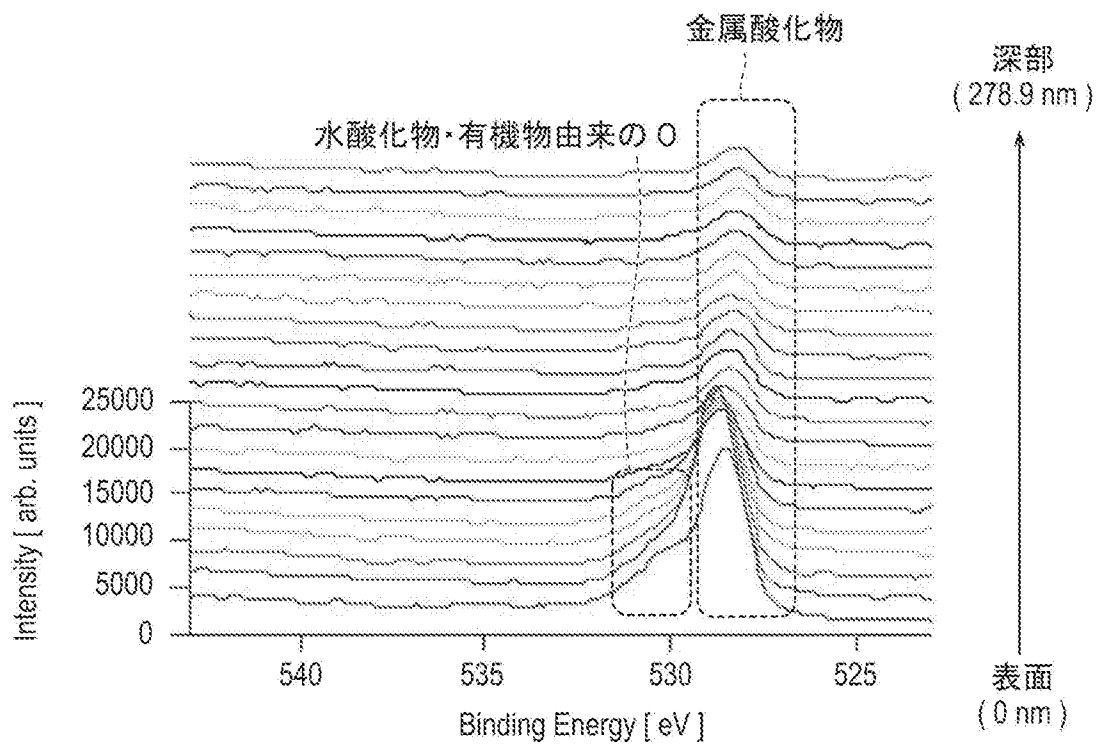
(A)



[図8]

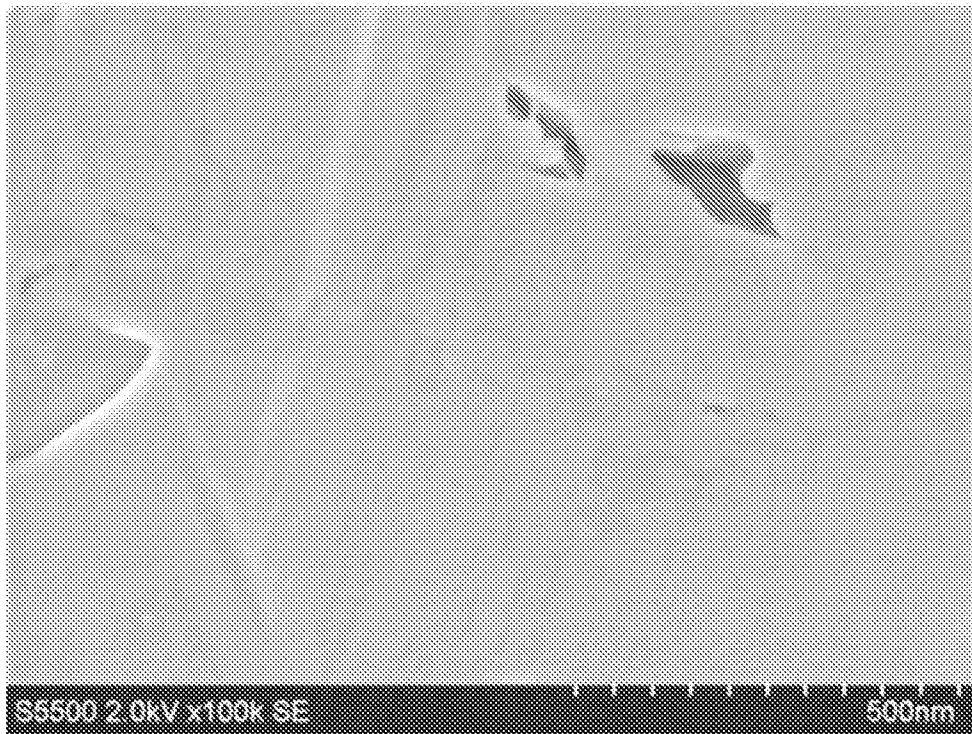


[図9]

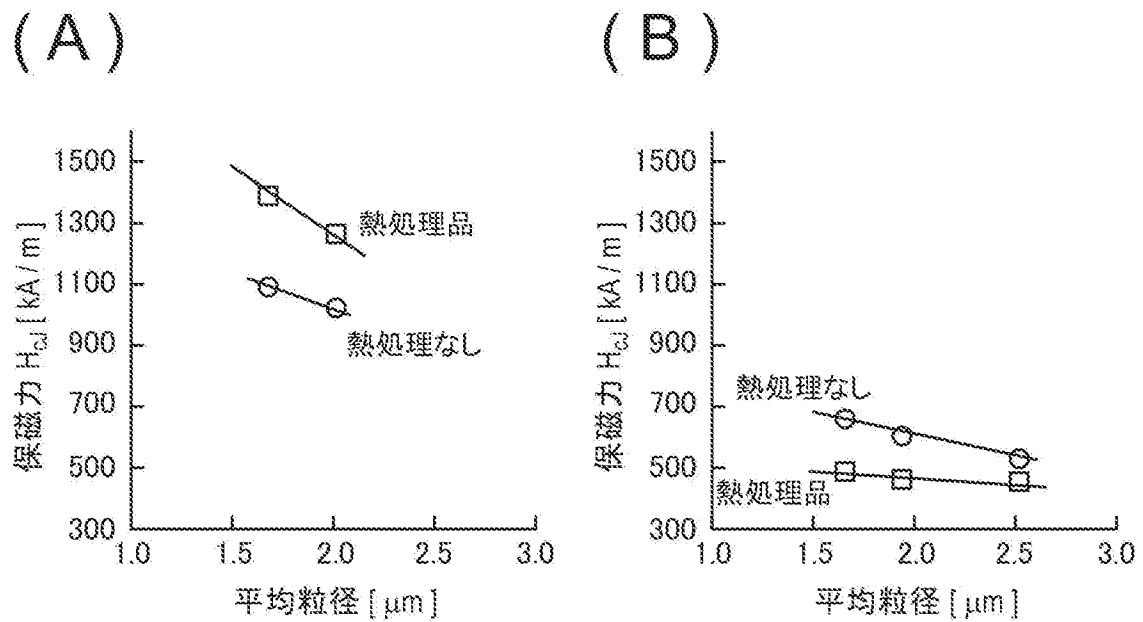




[図10]

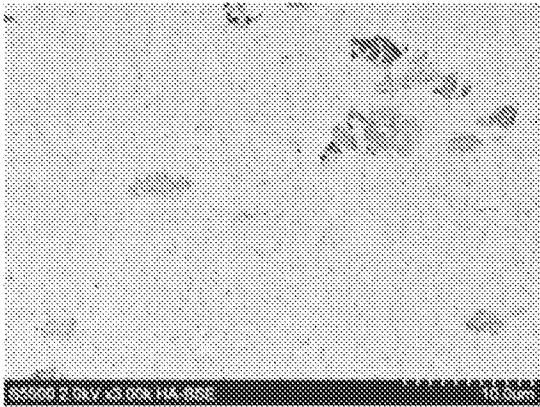


[図11]

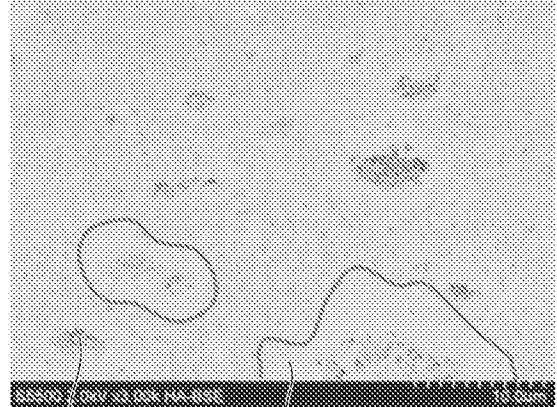


[図12]

(A)



(B)



元の Zn 領域      緻密化領域 (Zn 反応相)

[図13]

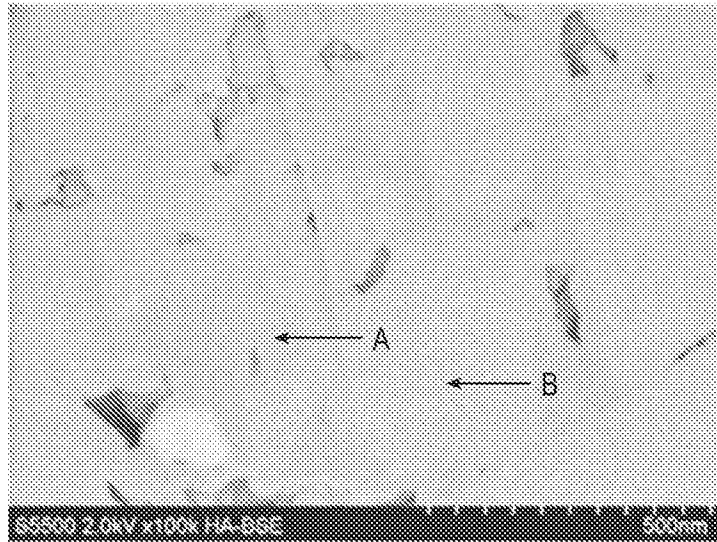


反射電子像

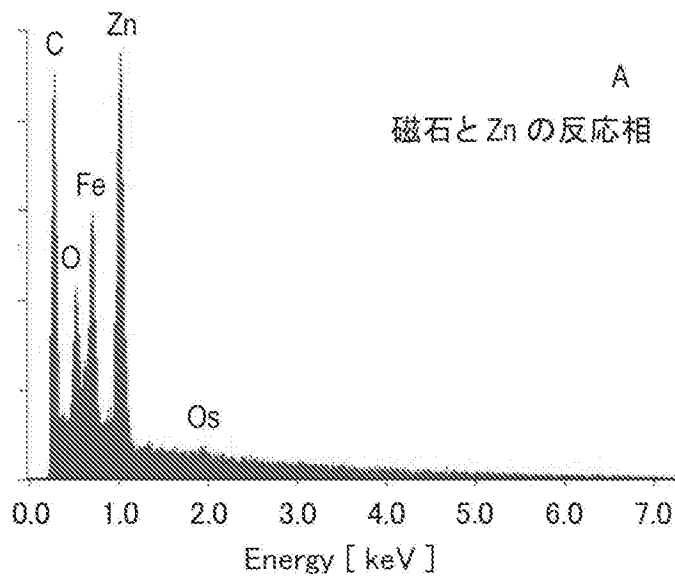
[図14]

(A)

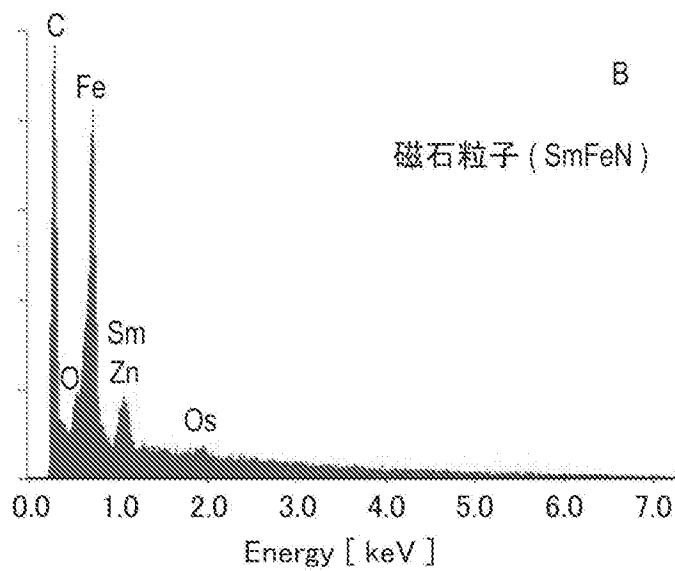
緻密化領域 (Zn 反応相)



(B)



(C)



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2015/073762

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
H01F1/09(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)  
H01F1/09

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 2001-160508 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 12 June 2001 (12.06.2001), entire text (Family: none)	1-13
A	JP 2001-176711 A (Ishizuka Glass Co., Ltd.), 29 June 2001 (29.06.2001), entire text; fig. 1 to 7 (Family: none)	1-13
A	WO 2010/071111 A1 (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 24 June 2010 (24.06.2010), entire text; fig. 1 & CN 102076448 A	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 16 November 2015 (16.11.15)	Date of mailing of the international search report 24 November 2015 (24.11.15)
--	---

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/JP2015/073762

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-8231 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 15 January 2015 (15.01.2015), entire text; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01F1/09(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. H01F1/09		
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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015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	J P 2 0 0 1 - 1 6 0 5 0 8 A（住友特殊金属株式会社） 2 0 0 1 . 0 6 . 1 2 全文 （ファミリーなし）	1 - 1 3
A	J P 2 0 0 1 - 1 7 6 7 1 1 A（石塚硝子株式会社） 2 0 0 1 . 0 6 . 2 9 全文，第1-7図 （ファミリーなし）	1 - 1 3
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>		
* 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 <p style="text-align:center;">1 6 . 1 1 . 2 0 1 5</p>	国際調査報告の発送日 <p style="text-align:center;">2 4 . 1 1 . 2 0 1 5</p>	
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） <p style="text-align:center;">五貫 昭一</p> 電話番号 03-3581-1101 内線 3551	5 D   9 3 6 8

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
A	WO 2010/071111 A1 (住友金属鉱山株式会社) 2010.06.24 全文, 第1図 & CN 102076448 A	1-13
A	JP 2015-8231 A (住友電気工業株式会社) 2015.01.15 全文, 第1-4図 (ファミリーなし)	1-13