

(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
2024年3月21日(21.03.2024)



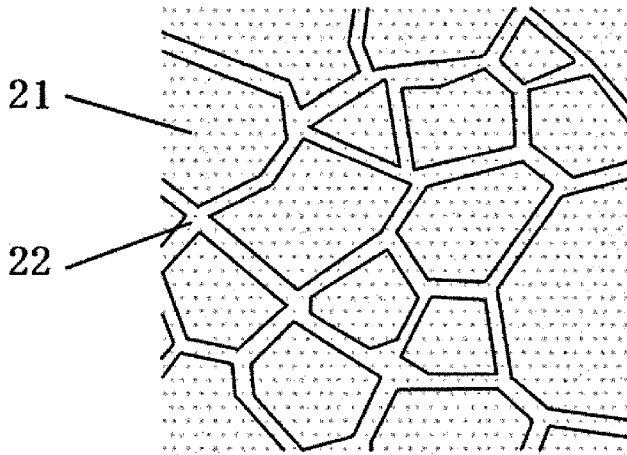
(10) 国際公開番号

WO 2024/057653 A1

- (51) 国際特許分類:
H01F 1/057 (2006.01) *B22F 9/04* (2006.01)
B22F 1/00 (2022.01) *C22C 38/00* (2006.01)
B22F 3/00 (2021.01) *H01F 41/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/023185
- (22) 国際出願日: 2023年6月22日(22.06.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-146615 2022年9月14日(14.09.2022) JP
- (71) 出願人: 株式会社村田製作所
(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/
- JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 金清 裕和 (KANEKIYO Hirokazu); 〒6008813 京都府京都市下京区中堂寺南町134 KRP ASTEMビル 8E04 B I Z Y M E 株式会社内 Kyoto (JP). 山▲崎▼貴司(YAMAZAKI Takashi); 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). ▲高▼山和宏(TAKAYAMA Kazuhiro); 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人 楓国際特許事務所 (KAEDE PATENT ATTORNEYS' OFFICE);

(54) Title: IRON BASE RARE EARTH BORON-BASED ISOTROPIC NANOCOMPOSITE MAGNET ALLOY, METHOD FOR PRODUCING IRON BASE RARE EARTH BORON-BASED ISOTROPIC NANOCOMPOSITE MAGNET ALLOY, AND METHOD FOR PRODUCING RESIN-BONDED PERMANENT MAGNET

(54) 発明の名称: 鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金、鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法、及び、樹脂結合型永久磁石の製造方法



(57) Abstract: The present invention provides an iron base rare earth boron-based isotropic nanocomposite magnet alloy which has an alloy composition that has a composition which is represented by the composition formula $T_{100-x-y-z}(B_{1-n}C_n)_xRE_yZr_zM_m$ (wherein: T represents one or more transition metal elements that are selected from the group consisting of Fe, Co and Ni, and necessarily includes Fe; RE represents one or more rare earth elements that are selected from among Nd and Pr, and necessarily includes Nd; and M represents one or more metal elements that are selected from the group consisting of Al, Si, V, Cr, Ti, Mn, Cu, Zn, Ga, Nb, Mo, Ag, Hf, Ta, W, Pt, Au and Pb), wherein the compositional ratios x, y, and z respectively satisfy $4.2\% \text{ by atom} \leq x \leq 5.0\% \text{ by atom}$, $12.5\% \text{ by atom} \leq y \leq 14.0\% \text{ by atom}$, $0\% \text{ by atom} < z \leq 2.0\% \text{ by atom}$, $0.0\% \text{ by atom} \leq m \leq 5.0\% \text{ by atom}$, and $0.0 \leq n \leq 0.5$. This iron base rare earth boron-based isotropic nanocomposite magnet alloy has a metal structure which has, as a main phase, an RE₂Fe₁₄B-type tetragonal compound that has a lower B concentration than the stoichiometric composition of an RE₂Fe₁₄B-type tetragonal compound, while having an average crystal grain size of not less than 10 nm but less than

〒5400011 大阪府大阪市中央区農人橋 1
丁目4番34号 Osaka (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

70 nm, the average crystal grain size being smaller than the single domain critical diameter, and which comprises a phase that is richer in Fe than the main phase in the grain boundary phase that surrounds the main phase.

(57) 要約：本発明は、組成式 $T_{100-x-y-z} (B_{1-n} C_n)_x R E_y Z r_z M_m$ (TはFe、Co及びNiからなる群から選択された少なくとも1種の元素であって、Feを必ず含む遷移金属元素、REはNd及びPrのうち少なくともNdを必ず含む少なくとも1種の希土類元素、MはAl、Si、V、Cr、Ti、Mn、Cu、Zn、Ga、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、Au及びPbからなる群から選択された1種以上の金属元素) で表現され、組成比率x、y及びzがそれぞれ、 $4.2 \text{ 原子}\% \leq x \leq 5.0 \text{ 原子}\%$ 、 $12.5 \text{ 原子}\% \leq y \leq 14.0 \text{ 原子}\%$ 、 $0 \text{ 原子}\% < z \leq 2.0 \text{ 原子}\%$ 、 $0.0 \text{ 原子}\% \leq m \leq 5.0 \text{ 原子}\%$ 、及び、 $0.0 \leq n \leq 0.5$ を満足する組成を有する合金組成を有し、RE₂Fe₁₄B型正方晶化合物の化学量論組成よりも低いB含有濃度でありながら、平均結晶粒径が10nm以上、70nm未満である単磁区臨界径よりも微細なRE₂Fe₁₄B型正方晶化合物を主相とし、前記主相を取り囲む粒界相に主相よりもFeに富む相を含む金属組織を有する鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金。

明 細 書

発明の名称：

鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金、鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法、及び、樹脂結合型永久磁石の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金、鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法、及び、樹脂結合型永久磁石の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、ナノメートルからサブミクロンメートルオーダーサイズを有する微細結晶粒からなるNd-Fe-B、Sm-Fe-N等の硬磁性相にて構成される微細結晶型等方性磁石や、微細結晶粒からなるNd-Fe-B、Sm-Fe-N等の硬磁性相とFe-B相や α -Fe相等の軟磁性相とが同一金属組織内に存在するナノコンポジット型等方性磁石（以下、「ナノコンポジット磁石」と称する）が開発されているが、これらナノメートルからサブミクロンメートルオーダーサイズの結晶粒から構成される希土類鉄基等方性磁石は、微細結晶粒であるが故に静磁気相互作用に加え、交換相互作用により各結晶粒が磁氣的に結合して、優れた磁石特性を発現することがマイクロマグネティクスを応用した計算機シミュレーション等にて明らかにされ、高性能永久磁石材料として実用化されている。

[0003] これまで、微細結晶型希土類鉄基等方性磁石は、等方性という特質を生かし、平均粒径が $50\mu\text{m}$ 以上、 $200\mu\text{m}$ 以下程度に粉碎された後、エポキシ樹脂系の熱硬化性樹脂又はナイロン系及びポリフェニレンサルファイド（PPS）等の熱可塑性樹脂と混合された樹脂結着タイプの磁石（通称、ボンド磁石）で形状自由度の高いネットシェイプ磁石として、光学式ドライブ、ハードディスク向けスピンドルモータ、携帯電話の振動モータ（ページャモ

ータ)、各種センサ等向けを代表として、主に電子部品業界にて活用されてきた。近年では、微細結晶型希土類鉄基等方性磁石の高磁気特性化により、1馬力(750W)以下程度のブラシレスDCモータとして、自動車(電気自動車、ハイブリッド車も含む)向け及び白物家電向けへの展開が期待されている。

[0004] 特に、数100Wクラスの小型モータの高性能・高効率化においては、従来のフェライト磁石を用いたブラシ付きモータから、ボンド磁石を用いたブラシレスDCモータへの移行が進んでおり、スピンドルモータ、振動モータ等に適用されてきた微細結晶型希土類鉄基等方性磁石材料を用いたボンド磁石に対して、残留磁束密度 B_r 、固有保磁力 $H_c J$ 及び最大エネルギー積(BH) $_{max}$ がより優れたボンド磁石用磁石材料が要求されている。

[0005] この磁気特性要求に対応するには、磁気特性を担う硬磁性又は軟磁性を示す強磁性相の体積比率を最大限増し、硬磁性相の粒界を形成する非磁性相の体積比率を最小にする必要がある。例えば、等方性希土類鉄硼素系磁石材料では、硬磁性相である $RE_2Fe_{14}B$ 型(RE は希土類元素)化合物を主相とし、その主相を取り囲む硼素を含む非磁性の粒界相が存在することで主相粒子間の磁氣的相互採用が調整され、各種高性能モータへ適用可能な700kA/m以上の固有保磁力 $H_c J$ の発現が得られている。このような状態で、硬磁性相である $RE_2Fe_{14}B$ 型化合物の体積比率を増すには硼素の含有比率を低減する必要があるが、硼素の含有比率を下げ過ぎると、減磁曲線の角形性の低下による残留磁束密度 B_r 及び最大エネルギー積(BH) $_{max}$ の低下を招くため、硼素の含有比率を0.9質量%以下とした実用材料はなく、硼素の含有濃度を下げ、優れた磁気特性を実現可能な等方性希土類鉄硼素系磁石材料が期待されている。特にEVやHEV等の各種電装モータへ適用可能な等方性希土類鉄硼素系磁石材料では、耐熱性向上及びモータの小型化等の顧客要求に対応するため、これまで等方性希土類鉄硼素系磁石材料では得ることが困難であった固有保磁力 $H_c J \geq 1200kA/m$ が求められている。

[0006] 高磁気特性が期待される微細結晶粒からなる $Nd_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物を

主相とする等方性磁石は、 $Nd : Fe : B = 11.76 : 残部 : 5.88$ である化学量論組成を基本構成とするものの、前記のEVやHEV等の各種電装モータ等へ適用可能な固有保磁力 $H_c J \geq 1200 kA/m$ を実現するためには、 $RE_2Fe_{14}B$ の主相比率を上げる必要があり、 $RE_2Fe_{14}B$ の化学量論組成よりRE濃度を高くした $Nd \geq 12.5$ 原子%が必要となるが、主相比率を上げるだけでは前記電装モータにおけるマグネットトルクの発現に必要な残留磁束密度 $B_r \geq 0.8 T$ を得る必要があるも、 $Nd \geq 12.5$ 原子%では、Fe及びBが合金組成的に余剰成分となることから、磁石合金における磁化の低下を招来するため、高いマグネットトルクを得るに必要な実用に耐える減磁極性の角形性を有する最大エネルギー積 $(BH)_{max} \geq 110 kJ/m^3$ を発現すると共に $H_c J \geq 1200 kA/m$ と $B_r \geq 0.81 T$ を同時に得ることが出来ない。

[0007] また、同じく $Nd_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物を主相とする等方性鉄基希土類系ナノコンポジット磁石合金においては、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相と $\alpha-Fe$ 相又は $Fe-B$ 相とが同一金属組織内にナノメートルオーダーの結晶粒径で混在していることで、各結晶粒間に働く交換相互作用によりあたかも一体の磁石の様に振る舞うため、優れた永久磁石特性が得られる。しかしながら、固有保磁力を担う $RE_2Fe_{14}B$ 型化合物の存在比率を向上できないために、十分な磁気特性を発現する $RE-Fe-B$ 系等方性永久磁石材料は見出されていない。

[0008] 特許文献1は、 $RE_2Fe_{14}B$ 正方晶型結晶構造を主相とする異方性焼結磁石を開示しているが、当該磁石は、ミクロンメートルオーダーの $RE_2Fe_{14}B$ 正方晶型結晶粒にて構成される金属組織を有しており、磁気配向することで磁気モーメントを $RE_2Fe_{14}B$ 正方晶型結晶のC軸方向に揃えることで良好な磁気特性を発現する磁石であるが、磁気モーメントがランダムに配置される等方性磁石としては良好な磁気特性が得られず、実用磁石としては利用できない。

[0009] 特許文献2は、少なくとも10原子%の希土類元素と、約0.5原子%以上、約10原子%以下の硼素と、残部鉄とからなる $RE_2Fe_{14}B$ 正方晶型結晶

構造を有する硬磁性相を主相とする等方性永久磁石を開示しており、最大で 1460 kA/m の高い固有保磁力 $H_c J$ が得られているものの、 $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型結晶粒の粒径は 20 nm 以上、 400 nm 以下と、 $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型結晶粒の単磁区結晶粒径サイズを超える結晶粒まで含んでいる。その結果、磁化の低下を招き、最も良好な磁気特性を得ている実施例でも、残留磁束密度 B_r は最大 0.83 T 、最大エネルギー積 $(BH)_{\text{max}}$ は最大 103 kJ/m^3 に留まっている。よって、EV や HEV 等の各種電装モータ等へ適用可能な磁気特性は実現されていない。

[0010] 特許文献3及び特許文献4は、鉄基希土類系等方性ナノコンポジット磁石を開示している。これらの鉄基希土類系等方性ナノコンポジット磁石は、軟磁性相として主に $\alpha\text{-Fe}$ 相を含有するため、 0.9 T 以上の高い残留磁束密度 B_r が得られる可能性があるものの、減磁曲線の角形性が悪く、減磁耐力や耐熱性に劣ることから、自動車及び白物家電に用いられる永久磁石材料としては適切ではない。

[0011] 一方、特許文献5は、軟磁性相として主に鉄基硼化物相を含有する鉄基希土類系等方性ナノコンポジット磁石では、Tiの添加により、合金溶湯の冷却過程で $\alpha\text{-Fe}$ 相の析出・成長を抑制し、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の析出・成長を優先的に進行させることができることを開示している。しかしながら、Tiは硼素(B)と結合しやすく、結晶化の過程で TiB_2 相を晶出することから、主相である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の生成に必要な硼素の絶対量が減少し、希土類元素の含有濃度から期待される固有保磁力 $H_c J$ が得られないという問題がある。

[0012] 特許文献6は、軟磁性相として主に鉄基硼化物相を含有する鉄基希土類系等方性ナノコンポジット磁石を開示しており、Ti及び炭素(C)を添加すれば、以下に示す効果が得られることを教示している。

[0013] 1. 合金溶湯の液相線温度が 5°C 以上（例えば、約 10°C 以上、約 40°C 以下）低下する。炭素の添加によって合金溶湯の液相線温度が下がると、その分、溶湯温度を低下させても、粗大な TiB_2 相等の晶出が抑制されるため

、溶湯粘度はほとんど増加しない。その結果、合金溶湯の急冷工程時において、安定した溶湯流れの形成を継続的行なうことが可能になる。

[0014] 2. 溶湯温度が低くなると、冷却ロールの表面で十分な冷却を達成することができるため、冷却ロールでの巻きつきを防止するとともに、急冷凝固合金組織を均一微細化することが可能になる。

[0015] 3. (B+C)濃度が高く、アモルファス生成能が高いことから、溶湯冷却速度を100℃/秒以上、10000℃/秒以下程度と比較的低くしても微細金属組織が得られやすい。そのため、粗大な α -Fe相を析出させることなく、Nd₂Fe₁₄B相を体積比率で60%以上含む急冷合金を作製することが可能となる。

[0016] 以上のように、特許文献6に記載のTi添加を必須とする鉄基希土類系等方性ナノコンポジット磁石では、均一微細なNd₂Fe₁₄B型結晶構造を有する硬磁性相とFe相及びFe-B相からなる軟磁性相とが同一金属組織内で共存することにより、優れた永久磁石特性が得られる、とされている。しかしながら、必須元素であるTiは非磁性元素であり、加えてNd₂Fe₁₄B相にも、Fe相及びFe-B相にも化合物として入らず粒界に点在するため、結果的に磁化の低下を招き、EVやHEV等の各種電装モータ等へ適用可能な磁気特性を実現できていない。

先行技術文献

特許文献

- [0017] 特許文献1：特開昭59-46008号公報
特許文献2：特開昭60-9852号公報
特許文献3：特開平8-162312号公報
特許文献4：特開平10-53844号公報
特許文献5：特開2002-175908号公報
特許文献6：特開2003-178908号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0018] EVやHEV等の各種電装モータ等へ適用を可能にするには、固有保磁力 $H_c J \geq 1200 \text{ k A/m}$ が求められており、必要最低限のマグネットトルクに必要な優れた減磁曲線の角形性が得られる最大エネルギー積 $(BH)_{max} \geq 110 \text{ k J/m}^3$ 及び残留磁束密度 $B_r \geq 0.81 \text{ T}$ を得るには、Ti等の化合物を形成しない非磁性添加元素を極力抑えながら、各粒子間相互作用を最大限活用するため、交換相互作用が有効に働くよう結晶粒のサイズを平均結晶粒径 10 nm 以上、 70 nm 未満まで微細化すると同時に粒子間相互作用を調整し、保磁力を最大化するという課題がある。
- [0019] 加えて、固有保磁力 $H_c J$ と残留磁束密度 B_r とはトレードオフの関係にあり、固有保磁力 $H_c J$ を向上するために $RE_2Fe_{14}B$ 型硬磁性化合物からなる主相の体積比率を増すと、残留磁束密度 B_r の低下を招く。そのため、残留磁束密度 B_r の低下を抑制するためには、上記の均一微細な金属組織化による各粒子間に働く交換相互作用の増加に加えて、主相に隣接する粒界相を高磁化でかつある程度の異方性磁界を有する硬磁性又は半硬磁性相とすることが必要となる。
- [0020] 本発明者らは、 $RE_2Fe_{14}B$ 型硬磁性化合物からなる主相に隣接する粒界相を硬磁性又は半硬磁性とすることで、従来にない優れた磁石特性を有する永久磁石材料を得ることができるのではないかと考えたが、上述のようにTi等の添加元素では、高い固有保磁力 $H_c J$ を維持しながら残留磁束密度 B_r の低下を抑制することは困難であることが分かった。
- [0021] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、その主たる目的は、EVやHEV等の各種電装モータ等へ適用するために必要な磁石合金特性を確保することであり、残留磁束密度、固有保磁力 $H_c J$ 、及び最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ を既存の鉄基希土類硼素系等方性磁石合金に対して改善し得る鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金と、上記鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法と、上記鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金を含む樹脂結合型永久磁石の製造方法を

提供することにある。

課題を解決するための手段

[0022] 本発明の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金は、組成式 $T_{100-x-y-z} (B_{1-n}C_n)_x RE_y Zr_z M_m$ (TはFe、Co及びNiからなる群から選択された少なくとも1種の元素であって、Feを必ず含む遷移金属元素、REはNd及びPrのうち少なくともNdを必ず含む少なくとも1種の希土類元素、MはAl、Si、V、Cr、Ti、Mn、Cu、Zn、Ga、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、Au及びPbからなる群から選択された1種以上の金属元素) で表現され、組成比率 x 、 y 及び z がそれぞれ、 $4.2 \text{ 原子}\% \leq x \leq 5.0 \text{ 原子}\%$ 、 $12.5 \text{ 原子}\% \leq y \leq 14.0 \text{ 原子}\%$ 、 $0 \text{ 原子}\% < z \leq 2.0 \text{ 原子}\%$ 、 $0.0 \text{ 原子}\% \leq m \leq 5.0 \text{ 原子}\%$ 、及び、 $0.0 \leq n \leq 0.5$ を満足する組成を有する合金組成を有し、 $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物の化学量論組成よりも低いB含有濃度でありながら、平均結晶粒径が 10 nm 以上、 70 nm 未満である単磁区臨界径よりも微細な $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物を主相とし、前記主相を取り囲む粒界相に $Fe_{17}RE_2$ 相や $\alpha-Fe$ 相等の主相よりもFeに富む相を含む金属組織を有する。

[0023] 鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金において、前記粒界相の最も厚い部分の幅は 1 nm 以上、 150 nm 未満とすることができる。また、前記主相と前記粒界相の構成比において、主相の比率が $70 \text{ 体積}\%$ 以上、 $99 \text{ 体積}\%$ 未満、粒界相の比率が $1 \text{ 体積}\%$ 以上、 $30 \text{ 体積}\%$ 未満である金属組織を有することができる。

[0024] 本発明の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法は、組成式 $T_{100-x-y-z} (B_{1-n}C_n)_x RE_y Zr_z M_m$ (TはFe、Co及びNiからなる群から選択された少なくとも1種の元素であって、Feを必ず含む遷移金属元素、REはNd及びPrのうち少なくともNdを必ず含む少なくとも1種の希土類元素、MはAl、Si、V、Cr、Ti、Mn、Cu、Zn、Ga、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、Au及びPbからなる群から選択された1種以上の金属元素) で表現され、組成比率 x 、 y 及び z がそれ

ぞれ、 $4.2 \text{ 原子}\% \leq x \leq 5.0 \text{ 原子}\%$ 、 $12.5 \text{ 原子}\% \leq y \leq 14.0 \text{ 原子}\%$ 、 $0 \text{ 原子}\% < z \leq 2.0 \text{ 原子}\%$ 、 $0.0 \text{ 原子}\% \leq m \leq 5.0 \text{ 原子}\%$ 、及び、 $0.0 \leq n \leq 0.5$ を満足する組成を有する合金溶湯を用意する工程と、上記合金溶湯を、ノズル先端に配したオリフィス1孔当たり $200 \text{ g}/\text{min}$ 以上、 $2000 \text{ g}/\text{min}$ 未満の平均出湯レートにて、Cu、Mo、W又はこれらの金属の少なくとも1種を含む合金を主成分とする回転ロールの表面上に噴射することで、 $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相を含む結晶相と非晶質相とのいずれかを1体積%以上有する急凝固合金を作製する工程と、を備える。

[0025] 上記樹脂結合型永久磁石の製造方法においては、上記鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法で製造された鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金粉末を用意する工程と、上記鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金粉末に熱硬化性樹脂を加えた後、成形金型へ充填の上、圧縮成形により圧縮成形体とした後、前記熱硬化性樹脂の重合温度以上で熱処理する工程とを備えることができる。

[0026] 上記樹脂結合型永久磁石の製造方法においては、上記鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法で製造された鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金粉末を用意する工程と、上記鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金粉末に熱可塑性樹脂を加えて、射出成形用コンパウンドを作製した後、射出成形する工程とを備えることができる。

発明の効果

[0027] 本発明によれば、EVやHEV等の各種電装モータ等向け永久磁石として必要な残留磁束密度 B_r 、固有保磁力 $H_c J$ 、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ などの磁気特性を確保し得る希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金を提供できる。また、本発明によれば、上記希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法を提供できる。更に、本発明によれば、上記希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金を含む樹脂結合型永久磁石の製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]本発明の鉄基希土類硼素系等方性磁石合金の一例を模式的に示す断面図である。

[図2] (a) はフラッシュアニールを実現する熱処理炉の装置構成図であり、(b) は炉心管内部を移動する急凝固合金の状態を示す図である。

[図3]本発明にて実施するフラッシュアニールによる熱履歴の概念図である。

[図4]実施例9で得られた急凝固合金の粉末X線回折プロファイルである。

[図5]実施例9で得られたフラッシュアニール（結晶化熱処理）後の急凝固合金の粉末X線回折プロファイルである。

[図6]実施例24で得られた元素マッピング像である。

[図7]比較例7で得られたフラッシュアニール（結晶化熱処理）後の急凝固合金の粉末X線回折プロファイルである。

発明を実施するための形態

[0029] 以下、本発明の希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金と、本発明の希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法と、本発明の希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金からなる粉末の製造方法と、本発明の樹脂結合型永久磁石の製造方法とについて説明する。なお、本発明は、以下の構成に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において適宜変更されてもよい。また、以下において記載する個々の好ましい構成を複数組み合わせたものもまた本発明である。

[0030] 本発明の希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金は、組成式 $T_{100-x-y-z}$ $(B_{1-n}C_n)_xRE_yZ_rM_m$ (TはFe、Co及びNiからなる群から選択された少なくとも1種の元素であって、Feを必ず含む遷移金属元素、REはNd及びPrのうち少なくともNdを必ず含む少なくとも1種の希土類元素、MはAl、Si、V、Cr、Ti、Mn、Cu、Zn、Ga、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、Au及びPbからなる群から選択された1種以上の金属元素) で表現され、組成比率 x、y 及び z がそれぞれ、 4.2 原子% $\leq x \leq 5.0$ 原子%、 12.5 原子% $\leq y \leq 14.0$ 原子%、 0 原子% $< z \leq 2.0$ 原子%、 0.0 原子% $\leq m \leq 5.0$ 原子%、及び $0.0 \leq n \leq$

0.5を満足する組成を有する合金組成を有し、 $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物の化学量論組成よりも低いB含有濃度でありながら、平均結晶粒径が10nm以上、70nm未満である単磁区臨界径よりも微細な $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物を主相とし、前記主相を取り囲む粒界相に $Fe_{17}RE_2$ 相や $\alpha-Fe$ 相等の主相よりもFeに富む相を含む金属組織を有することを特徴とする。

[0031] 粒界相の最も厚い部分の幅は、1nm以上、150nm未満であることが好ましい。このような本発明の鉄基希土類硼素系等方性磁石合金の一例を図1に示す。

[0032] 主相と粒界相の構成比においては、必ずしも限定されないが、主相の比率が70体積%以上、99体積%未満、粒界相の比率が1体積%以上、30体積%未満であることが好ましい。

[0033] 本発明の希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金は、低硼素含有濃度を特徴としており、 $RE_2Fe_{14}B$ 相を主相とする磁石合金が得られる合金組成域における硼素(B)含有濃度を、 $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物の化学量論組成よりも低い4.2原子%以上、5.0原子%未満の範囲としていると同時にZrを2.0原子%以下の範囲で含むことを必須としており、更に、本発明の希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金において、同一合金組織において希土類元素(RE)及び鉄(Fe)を余剰状態とすることで、主相である $RE_2Fe_{14}B$ 相の生成に必要としない余剰分のRE及びFeからなる粒界相が形成される。これにより、本発明の鉄基希土類硼素系等方性磁石合金は、例えば、平均結晶粒径が10nm以上、70nm未満である $RE_2Fe_{14}B$ 相を取り囲む、 $Fe_{17}RE_2$ 相や $\alpha-Fe$ 相等の主相よりもFeに富む相を含む最も厚い部分の幅が1nm以上、150nm未満の粒界相が存在する、特異な微細金属組織を有することができる。

[0034] 本発明者らは、上記の様な特異な均一微細な金属組織を実現することにより、主相である $RE_2Fe_{14}B$ 相と、主相周囲に均一に存在する、RE及びFeを主成分とする粒界相とは、静磁気相互作用に加えて強い交換相互作用で結び付くが、交換相互作用の結び付き(交換結合)が強くなると磁石合金の固

有保磁力 $H_c J$ の低下を招来する。然しながら、 $RE-Fe-B$ の配合及び Zr の添加濃度を調整することにより、 $Fe_{17}RE_2$ 相や $\alpha-Fe$ 相等の主相よりも Fe に富む相を含む粒界相となる特異な金属組織とすることによって、 $RE_2Fe_{14}B$ 相の $H_c J$ 低下を抑制し、 EV や HEV 等の各種電装モータ等へ適用可能な残留磁束密度 B_r と減磁曲線の角形性向上による高い最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ が得られることを見出した。特に、上記のような金属組織構成とすることによって、従来の希土類鉄硼素系等方性磁石では実現し得なかった高い $H_c J$ を Dy 、 Tb といった極めて希少で効果な重希土類元素を添加することなく得ることができると考えられる。

[0035] 硼素含有濃度が4.2原子%未満の場合は、主相である $RE_2Fe_{14}B$ 相の生成が阻害されるため、固有保磁力 $H_c J$ 及び残留磁束密度 B_r がともに著しく低下する。また、硼素含有濃度が5.0原子%を超える場合は、粒界相に $Fe_{17}RE_2$ 相や $\alpha-Fe$ 相等の主相よりも Fe に富む相が析出しないため、残留磁束密度 $B_r: 0.81T$ 以上は達成できるものの、最大エネルギー積 $(BH)_{max}: 110kJ/m^3$ 以上を維持しながら、固有保磁力 $H_c J: 1200kA/m$ 以上を得ることができない。

[0036] これに対して、硼素含有濃度を4.2原子%以上、5.0原子%以下にした場合、固有保磁力 $H_c J \geq 1200kA/m$ 以上を得るために必要な $RE_2Fe_{14}B$ 相の生成を損なうことなく、 $Fe_{17}RE_2$ 相や $\alpha-Fe$ 相等の主相よりも Fe に富む相を含む RE 及び Fe を主成分とする粒界相が均一に生成するため、上記の磁気特性が得られると考えられる。

[0037] 特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5及び特許文献6は、いずれも固有保磁力 $H_c J$ を $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物が担う微結晶型の等方性永久磁石材料を開示しているが、固有保磁力 $H_c J$ の大小は、主に $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物の体積比率に依存するところが大きく、 $RE_2Fe_{14}B$ 相の体積比率が高ければ固有保磁力 $H_c J$ が高くなり、 $RE_2Fe_{14}B$ 相の体積比率が低ければ固有保磁力 $H_c J$ が低くなる。

[0038] 一方、特許文献1に記載の異方性 $RE_2Fe_{14}B$ 焼結磁石では、 Dy 、 Tb と

いった重希土類元素を主相である $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物に含め、 $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物の異方性磁界を高めることで、固有保磁力 $H_c J$ の向上を実現している。上記の微細型等方性永久磁石材料及び異方性焼結磁石は、いずれも $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物を主相としているものの、異方性焼結磁石の主相サイズは、 $1\ \mu m$ 以上、 $10\ \mu m$ 以下程度であり、 $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物の単磁区臨界径以上である。そのため、異方性焼結磁石は、着磁前は多磁区状態であるも、着磁により着磁方向（C軸方向）に磁気モーメントが揃い、単磁区状態にすることで永久磁石特性を発現するため、異方性焼結磁石の固有保磁力 $H_c J$ は、磁気モーメントが同じ方向に揃っている状態を保つための能力を表しており、故に $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物の異方性磁界を高めることで、固有保磁力 $H_c J$ は向上する。

[0039] 本発明の低硼素含有濃度および鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金では、一定範囲内の Zr を添加することで、磁石合金の金属組織が均一微細化され、粒子間に働く交換結合の最適化によって優れた減磁曲線の角形性が得られると共に、合金中に含まれる各相の組成的な構成比率と金属組織が変化し $Fe_{17}RE_2$ や $\alpha-Fe$ 相等の、主相よりも Fe に富む相を含む粒界相を有する特異な金属組織を実現することができた。これにより、 $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物が持つ固有保磁力 $H_c J$ の低下が抑制可能な、 $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物を主相とし、主相よりも Fe に富む相を含む Fe および B からなる強磁性化合物を副相とする等方性ナノコンポジット磁石が得られることを見出した。その結果、本発明の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石によれば、大幅な残留磁束密度 B_r の低下を抑制しつつ、従来の鉄基希土類硼素系等方性磁石では到達し得なかった高い固有保磁力 $H_c J$ を、 Dy および Tb といった重希土類添加を伴うことなく、得ることができる。

[0040] 加えて、本発明の低硼素含有濃度を特徴する鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金は、硼素（ B ）の一部を炭素（ C ）で置換することで、残留磁束密度 B_r の低下を招くことなく固有保磁力 $H_c J$ の向上が実現されることを見出し、更に、炭素（ C ）置換と重希土類元素添加とを組み合わせ

せることにより、固有保磁力 $H_c J$ の向上効果を増大できる。

[0041] [合金組成]

本発明の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の合金組成は、組成式 $T_{100-x-y-z} (B_{1-n}C_n)_x RE_y Z_r M_m$ (TはFe、Co及びNiからなる群から選択された少なくとも1種の元素であって、Feを必ず含む遷移金属元素、REはNd及びPrのうち少なくともNdを必ず含む少なくとも1種の希土類元素、MはAl、Si、V、Cr、Ti、Mn、Cu、Zn、Ga、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、Au及びPbからなる群から選択された1種以上の金属元素) で表現され、組成比率 x 、 y 及び z がそれぞれ、 $4.2 \text{ 原子}\% \leq x \leq 5.0 \text{ 原子}\%$ 、 $12.5 \text{ 原子}\% \leq y \leq 14.0 \text{ 原子}\%$ 、 $0 \text{ 原子}\% < z \leq 2.0 \text{ 原子}\%$ 、 $0.0 \text{ 原子}\% \leq m \leq 5.0 \text{ 原子}\%$ 、及び、 $0.0 \leq n \leq 0.5$ を満足する組成を有している。なお、本発明に係る磁石合金全体の組成の分析にはICP質量分析法、もしくは蛍光X線分析法を用いる。また、必要に応じて燃焼-赤外線吸収法を併用してもよい。

[0042] Feを必須元素として含む遷移金属元素Tは、上述の元素の含有残余を占める。Feの一部をFeと同じく強磁性元素であるCo及びNiの1種又は2種で置換しても、所望の硬磁気特性を得ることができる。ただし、Feに対する置換量が30%を超えると、磁束密度の大幅な低下を招くため、置換量は0%以上、30%以下の範囲であることが好ましい。なお、Coを添加することは、磁化の向上に寄与するだけでなく、溶湯粘性を低下させて溶湯急冷時のノズルからの出湯レートを安定化するのに効果があるため、Co置換量は0.5%以上、30%以下であることがより好ましく、費用対効果の観点から、Coの置換量は0.5%以上、10%以下であることが更に好ましい。

[0043] 本発明の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金においては、B+Cの組成比率 x が $4.2 \text{ 原子}\%$ 未満になると、 $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物の生成に必要なB+C量が確保できず、磁気特性が低下するとともにアモルファス生成能が大きく低下するため、溶湯急冷凝固の際に α -Fe相が析

出し、結果的に、減磁曲線の角形性が損なわれる。また、 $B + C$ の組成比率 x が5.0原子%を超えると、 $Fe_{17}RE_2$ 相や $\alpha - Fe$ 相等の主相よりも Fe に富む相を含む RE 及び Fe を主成分とする粒界相が生成されず、固有保磁力 $H_c J$ が低下することから、上述した磁気特性を確保できない可能性がある。よって、組成比率 x は4.2原子%以上、5.0原子%以下の範囲に限定される。組成比率 x は、4.4原子%以上、4.9原子%以下であることが好ましく、4.5原子%以上、4.9原子%以下であることがより好ましい。

[0044] 本発明の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金においては、 B の一部を C で置換することにより、合金溶湯の融点が低くなり急凝固の際に用いる耐火物の損耗量が減るため、急凝固に係る工程費用が低下できるとともに、固有保磁力 $H_c J$ の向上効果が得られる。しかしながら、 B に対する C の置換率が50%を超えると、アモルファス生成能が大きく低下するため好ましくない。よって、 B に対する C の置換率は、0%以上、50%以下の範囲、すなわち、 $0.0 \leq n \leq 0.5$ に限定される。なお、固有保磁力 $H_c J$ の向上効果の観点から、 B に対する C の置換率は、2%以上、30%以下であることが好ましく、3%以上、15%以下であることがより好ましい。

[0045] 本発明の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金においては、 Nd 及び Pr のうち少なくとも Nd を必ず含む少なくとも1種の希土類元素 RE の組成比率 y が12.5原子%未満になると、 $Fe_{17}RE_2$ 相や $\alpha - Fe$ 相等の主相よりも Fe に富む相を含む RE 及び Fe を主成分とする粒界相が生成されず、上述した磁気特性を確保できない可能性がある。また、組成比率 y が14.0原子%を超えると、磁化の低下が著しい。よって、組成比率 y は12.5原子%以上、14.0原子%以下の範囲に限定される。また、組成比率 y は、固有保磁力 $H_c J$ の安定確保の観点で、12.6原子%以上、14.0原子%以下であることが好ましく、高い残留磁束密度 B_r を確保する観点で、12.8原子%以上、13.5原子%以下であることがより好ま

しい。

[0046] また、上記の希土類元素REは、 $RE_y = (Nd_{1-l}Pr)_y$ としても良く、その際、 l は0.05以上、0.7以下に限定される。なお、Ndに対するPrの置比率 l が低すぎるとHcJ向上の効果が少なく、また、 l が高すぎると当該磁石合金の保磁力に係る温度係数 β の絶対値は小さくなるため耐熱性の低下が懸念されるため、 l は0.15以上0.6以下が好ましく、0.2以上0.5以下がさらに好ましい。

[0047] 本発明の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金においては、Zrは前記磁石合金の均一微細化および粒界の主相よりもFeに富む相の生成には必須の添加元素であり、Zrの組成比率 z は、2.0原子%を超えると、磁化の低下を招き、0.81T以上の残留磁束密度Brが得られないことから、組成比率 z は2.0原子%以下の範囲に限定される。また、組成比率 z は、減磁曲線の角形性向上の観点から、0.6原子%以上、2.0原子%以下であることが好ましく、高い残留磁束密度Brを確保する観点で、0.7原子%以上、1.5原子%以下であることがより好ましい。

[0048] 本発明の鉄基希土類硼素系等方性磁石合金においては、Al、Si、V、Cr、Ti、Mn、Cu、Zn、Ga、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、Au及びPbからなる群から選択された1種以上の金属元素Mを加えてもよい。金属元素Mの添加により、アモルファス生成能の向上、結晶化熱処理後の金属組織の均一微細化による固有保磁力HcJの向上、減磁曲線の角形性改善等々の効果が得られ、磁気特性が向上する。ただし、これらの金属元素Mの組成比率 m は、5.0原子%を超えると、磁化の低下を招くため、組成比率 m は0.0原子%以上、5.0原子%以下の範囲に限定される。また、組成比率 m は、0.0原子%以上、3.0原子%以下であることが好ましく、0.0原子%以上、2.0原子%以下であることがより好ましい。

[0049] [金属組織]

本発明の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金においては、

主相である $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物の平均結晶粒径が 10 nm 未満になると固有保磁力 $H_c J$ の低下を招き、 70 nm 以上になると結晶粒子間に働く交換相互作用の低下により減磁曲線の角形性が低下する。したがって、残留磁束密度 $B_r : 0.81\text{ T}$ 以上、固有保磁力 $H_c J : 1200\text{ kA/m}$ 以上、 1700 kA/m 未満、最大エネルギー積 $(BH)_{\max} : 110\text{ kJ/m}^3$ 以上の磁気特性を実現するために、 $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物の平均結晶粒径は、 10 nm 以上、 70 nm 未満の範囲に限定される。 $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物の平均結晶粒径は、 15 nm 以上、 60 nm 以下であることが好ましく、 15 nm 以上、 50 nm 以下であることがより好ましい。

[0050] $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物の平均結晶粒径は、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて各粒子の粒径を線分法で3箇所以上測定したとき、当該視野に存在する各粒子の円相当径の平均値を意味する。

[0051] なお、上記の $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物からなる主相を取り囲む、 $Fe_{17}RE_2$ 相や $\alpha-Fe$ 相等の主相よりも Fe に富む相を含む RE 及び Fe を主成分とする粒界相の幅が 1 nm 未満の場合、主相粒子間に働く結合力が増し、固有保磁力 $H_c J$ の低下を招く。また、粒界相の最も厚い部分の幅が 150 nm 以上になると、逆に粒子間結合が弱まり、減磁曲線の角形が低下する。したがって、粒界相の最も厚い部分の幅は、必ずしも限定されないが、 1 nm 以上、 150 nm 未満であることが好ましく、 2 nm 以上、 100 nm 以下であることがより好ましく、 2 nm 以上、 10 nm 以下であることが更に好ましい。なお、粒界相の幅は、加速電圧 200 kV 、観察倍率 90 万倍の条件で走査型透過電子顕微鏡を用いて撮影した明視野像の画像に対して画像解析を行うことで求めた。

[0052] 本発明の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金では、主相と粒界相の構成比において、主相の比率が 70 体積%以上、 99 体積%未満、粒界相の比率が 1 体積%以上、 30 体積%未満であることが好ましい。これにより、残留磁束密度 $B_r : 0.81\text{ T}$ 以上、固有保磁力 $H_c J : 1200\text{ kA/m}$ 以上、 1700 kA/m 未満、最大エネルギー積 $(BH)_{\max} :$

110 kJ/m³以上の磁気特性を実現しやすくなる。なお、主相比率は、80体積%以上、99体積%未満であることが好ましく、90体積%以上、98体積%未満であることがより好ましい。なお、主相と粒界相の構成比は、加速電圧200 kV、観察倍率90万倍の条件で走査型透過電子顕微鏡を用いて撮影した明視野像の画像に対して画像解析を行うことで求めた。

[0053] [磁気特性]

本発明の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金は、後述するとおり、残留磁束密度 B_r が0.81 T以上、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ が110 kJ/m³以上を確保しながら、鉄基希土類硼素系等方性磁石合金としてはこれまで実現し得なかった固有保磁力 H_cJ が1200 kA/m以上、1700 kA/m未満の極めて高い固有保磁力を発現し得るが、従来の鉄基希土類硼素系等方性磁石の固有保磁力 H_cJ ：1200 kA/m以下の永久磁石特性としては、小型化と併せて高耐熱性が要求されるEVやHEV等の各種電装モータ等へ適用するには困難であったため、固有保磁力 H_cJ は、1200 kA/m以上であることが好ましく、1250 kA/m以上であることがより好ましい。なお、固有保磁力 H_cJ が1700 kA/m以上になる場合は着磁性が著しく低下するため、固有保磁力 H_cJ は1700 kA/m以下であることが好ましく、1600 kA/m以下であることがより好ましい。また、残留磁束密度 B_r については、磁石埋込式回転子（IPM型回転子）等を採用した場合、SPM型に対してより高い動作点（パーミアンス）で駆動することが可能となるため、残留磁束密度 B_r はできるだけ高い方がよいものの、耐熱性および固有保磁力 H_cJ とのバランスを考慮すると、残留磁束密度 B_r は、0.81 T以上であることが好ましく、0.82 T以上であることがより好ましい。

[0054] なお、残留磁束密度 B_r を0.81 T以上とした理由は、等方性ボンド磁石として直流ブラシレスモータに適用した場合、磁石の動作点（パーミアンス P_c ）は、3以上、10以下程度となるため、残留磁束密度 $B_r \geq 0.81$ Tであれば、本 P_c 範囲内では、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ が30

0 k J / m³以上の異方性Nd - Fe - B焼結磁石における120℃時の実効磁束B_mと同等レベルのB_mが得られるためである。なお、残留磁束密度B_rは0.82 T以上であることがさらに好ましい。

[0055] また、固有保磁力H_{cJ}を1200 k A / m以上にした理由は、固有保磁力H_{cJ}が1200 k A / m未満では、等方性ボンド磁石として直流ブラシレスモータに適用した場合、モータの耐熱温度が120℃を担保できず、熱減磁により所望のモータ特性が得られない可能性があるためである。加えて、固有保磁力H_{cJ}を1700 k A / m未満にした理由は、固有保磁力H_{cJ}が1700 k A / m以上では、着磁性が大きく低下し、極異方性着磁等の磁路が長くなる磁石仕様では、磁路が繋がらず必要な実効磁束B_mが得られないためである。

[0056] 更に、最大エネルギー積(BH)_{max}を110 k J / m³以上にした理由は、最大エネルギー積(BH)_{max}が110 k J / m³未満では、減磁曲線の角形比(残留磁化J_r / 飽和磁化J_s)が0.8以下となるため、等方性ボンド磁石として直流ブラシレスモータに適用した場合、モータ動作時に発生する逆磁界により磁気特性が低下し、所望のモータ特性が得られない可能性があるためである。

[0057] 本発明による鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法は、組成式T_{100-x-y-z}(B_{1-n}C_n)_xRE_yZr_zM_m(TはFe、Co及びNiからなる群から選択された少なくとも1種の元素であって、Feを必ず含む遷移金属元素、REはNd及びPrのうち少なくともNdを必ず含む少なくとも1種の希土類元素、MはAl、Si、V、Cr、Ti、Mn、Cu、Zn、Ga、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、Au及びPbからなる群から選択された1種以上の金属元素)で表現され、組成比率x、y及びzがそれぞれ、4.2原子% ≤ x ≤ 5.0原子%、12.5原子% ≤ y ≤ 14.0原子%、0原子% < z ≤ 2.0原子%、0.0原子% ≤ m ≤ 5.0原子%、及び、0.0 ≤ n ≤ 0.5を満足する組成を有する合金溶湯を用意する工程と、上記合金溶湯を、ノズル先端に配したオリフィス1孔当たり200 g

／min以上、2000g／min未満の平均出湯レートにて、Cu、Mo、W又はこれらの金属の少なくとも1種を含む合金を主成分とする回転ロールの表面上に噴射することで、RE₂Fe₁₄B相を含む結晶相と非晶質相とのいずれかを1体積%以上有する急冷凝固合金を作製する工程と、を備える、ことを特徴とする。なお、REはLa及びCeを実質的に含まない少なくとも1種の希土類元素であるが、一例としては、上述したように、Nd及びPrのうち少なくともNdを必ず含む少なくとも1種の希土類元素とすることができる。詳細は上述したとおりである。

[0058] [溶湯急冷]

本発明の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法においては、所定の合金組成になるよう準備した素原料を溶解して合金溶湯とした後、上記の合金溶湯をノズル先端に配したオリフィス1孔当たり200g／min以上、2000g／min未満の平均出湯レートにて、Cu、Mo、W又はこれらの金属の少なくとも1種を含む合金を主成分とする回転ロールの表面上に噴射することで、RE₂Fe₁₄B相を含む結晶相と非晶質相とのいずれかを1体積%以上有する急冷凝固合金を作製するが、平均出湯レートが200g／min未満では生産性に劣り、2000g／min以上では粗大なα-Fe相を含む溶湯急冷合金組織となるために結晶化熱処理を施しても上述した磁気特性が得られない可能性がある。よって、ノズル先端に配したオリフィス1孔当たりの平均出湯レートは、200g／min以上、2000g／min未満の範囲に限定される。なお、平均出湯レートは300g／min以上、1500g／min以下であることが好ましく、400g／min以上、1300g／min以下であることがより好ましい。

[0059] ノズル先端に配し溶湯出湯する孔は、円形のオリフィスでなくとも、四角、三角、楕円等のように形状を問わず、所定の出湯レートを確保できる孔形状であればスリット状も許容される。加えて、ノズル材質は、合金溶湯と反応しない、もしくは反応し難い耐火材であれば許容されるが、出湯中の溶湯によるノズルオリフィスの損耗が少ないセラミックス材、SiC、C、又は

B Nが好ましく、B Nがより好ましく、添加材を含んだ硬質B Nが更に好ましい。

[0060] 上記の急凝固合金を作製する際は、合金溶湯の酸化を防ぐことで溶湯粘性の上昇を抑え、安定した出湯レートを維持できることから、急凝固雰囲気は、無酸素又は低酸素雰囲気が好ましい。本雰囲気を実現するためには、急凝固装置内を20Pa以下、好ましくは10Pa以下、より好ましくは1Pa以下まで真空排気した後、不活性ガスを急凝固装置内へ導入し、急凝固装置内の酸素濃度を500ppm以下、好ましくは200ppm以下、より好ましくは100ppm以下にした上、急凝固を実施する必要がある。不活性ガスとしては、ヘリウム、アルゴン等の希ガスや窒素を用いることができるが、窒素は希土類元素及び鉄と比較的反応しやすいため、ヘリウム、アルゴン等の希ガスが好ましく、コストの点からアルゴンガスがより好ましい。

[0061] 急凝固合金を作製する工程において、合金溶湯を急冷する回転ロールは、Cu、Mo、W又はこれらの金属の少なくとも1種を含む合金を主成分とするが、このような主成分を含有する基材を有していることが好ましい。これらの基材は、熱伝導性及び耐久性に優れるからである。また、回転ロールの基材表面にCr、Ni又はそれらを組み合わせためっきを施すことで、回転ロールの基材表面の耐熱性及び硬度を高め、急凝固時における回転ロールの基材表面の溶融及び劣化を抑制することができる。なお、回転ロールの直径は、例えばΦ200mm以上、Φ20000mm以下である。急凝固時間が10sec以下の短時間であれば回転ロールを水冷する必要はないが、急凝固時間が10secを超える場合は、回転ロール内部に冷却水を流し、回転ロール基材の温度上昇を抑制することが好ましい。回転ロールの水冷能力は、単位時間当たりの凝固潜熱と出湯レートとに応じて算出され、適宜最適調整されることが好ましい。

[0062] [フラッシュアニール]

本発明の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法は

、上記急凝固合金に対して、 $10^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上、 $200^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 未満の昇温速度にて、結晶化温度以上、 850°C 以下の一定温度域に到達させてから、 0.1sec 以上、 7min 未満経過後に急冷するフラッシュアニールを施す工程を更に備え、上記フラッシュアニールを施す工程により、 $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型正方晶化合物の化学量論組成よりも低いB含有濃度でありながら、平均結晶粒径が 10nm 以上、 70nm 未満である $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型正方晶化合物を主相とし、上記主相を取り囲む、 $\text{Fe}_{17}\text{RE}_2$ 相を含むRE及びFeを主成分とする幅が 1nm 以上、 10nm 未満の粒界相が存在する、 $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型正方晶化合物の単磁区臨界径よりも微細な金属組織を形成することが好ましい。

[0063] フラッシュアニール（結晶化熱処理）時の昇温速度が $10^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 未満の場合、過剰粒成長により微細な金属組織が得られず、固有保磁力 $H_c J$ 及び残留磁束密度 B_r の低下を招く。昇温速度が $200^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上の場合、結晶粒成長が間に合わず、永久磁石の発現に必要な平均結晶粒径が 10nm 以上、 70nm 未満である $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型正方晶化合物を主相とし、当該主相を取り囲む、RE及びFeを主成分とする幅が 1nm 以上、 10nm 未満の粒界相が存在する、 $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型正方晶化合物の単磁区臨界径よりも微細な金属組織とならず、 $10^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 未満の場合と同じく磁気特性の低下を招く。よって、昇温速度は $10^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上、 $200^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 未満であることが好ましく、 $30^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上、 $200^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以下であることがより好ましく、 $40^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上、 $180^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以下であることが更に好ましい。

[0064] 本発明の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法におけるフラッシュアニール（結晶化熱処理）では、良好な磁気特性を得るために、結晶化温度以上、 850°C 以下の一定温度域の結晶化熱処理温度（保持温度）に到達後、直ちに急冷することが好ましい。詳述すれば、上記の結晶化熱処理温度に到達後、急冷に至るまでの保持時間は、実質 0.1sec 以上あれば充分であり、 7min 以上保持すると均一微細な金属組織が損な

われ、各種磁気特性の低下を招くため好ましくない。よって、保持時間は0.1 sec以上、7 min未満であることが好ましく、0.1 sec以上、2 min以下であることがより好ましく、0.1 sec以上、30 sec以下であることが更に好ましい。

[0065] 本発明の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法におけるフラッシュアニール（結晶化熱処理）では、 $2^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上、 $200^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以下の降温速度にて急凝固合金を 400°C 以下まで冷却することが好ましい。降温速度が $2^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 未満であると結晶組織の粗大化が進行し、 $200^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ を超えると合金が酸化する可能性がある。よって、降温速度は $2^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上、 $200^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以下であることが好ましく、 $5^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上、 $200^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以下であることがより好ましく、 $5^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上、 $150^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以下であることが更に好ましい。

[0066] 上記のフラッシュアニール（結晶化熱処理）の雰囲気は、急凝固合金の酸化を防止するために、不活性ガス雰囲気が好ましい。不活性ガスとしては、ヘリウム、アルゴン等の希ガスや窒素を用いることができるが、窒素は希土類元素及び鉄と比較的反応しやすいため、ヘリウム、アルゴン等の希ガスが好ましく、コストの点からアルゴンガスがより好ましい。

[0067] [粉碎及び成形]

本発明の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金からなる粉末の製造方法は、上記急凝固合金又は上記フラッシュアニールが施された上記急凝固合金を粉碎することにより、鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金粉末を作製する工程を更に備えていてもよい。

[0068] 上記工程を経て得た急凝固合金は、フラッシュアニール（結晶化熱処理）前に薄帯状の急凝固合金を粗く、例えば 50 mm 以下に切断又は粉碎しておいてもよい。更に、フラッシュアニール（結晶化熱処理）後の本発明の磁石合金を、平均粉末粒径 $20\ \mu\text{m}$ 以上、 $200\ \mu\text{m}$ 以下の範囲にある適切な平均粉末粒径に粉碎した磁石合金粉末にすることで、上記磁石合金粉末を用いて公知の工程により種々の樹脂結合型永久磁石（通称、プラマグ又はボ

ンド磁石)を製造することができる。

[0069] 本発明の樹脂結合型永久磁石の製造方法は、上記鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法で製造された鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金粉末を用意する工程と、上記鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金粉末に熱硬化性樹脂を加えた後、成形金型へ充填の上、圧縮成形により圧縮成形体とした後、前記熱硬化性樹脂の重合温度以上で熱処理する工程と、を備える、ことができる。

[0070] 本発明の樹脂結合型永久磁石の製造方法は、上記鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法で製造された鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金粉末を用意する工程と、上記鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金粉末に熱可塑性樹脂を加えて、射出成形用コンパウンドを作製した後、射出成形する工程と、を備える、ことができる。

[0071] 上記樹脂結型永久磁石を作製する場合、鉄基希土類系ナノコンポジット磁石粉は、エポキシ、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド (PPS)、液晶ポリマー、アクリル、ポリエーテル等と混合され、所望の形状に成形される。この際、例えば、SmFeN系磁石粉、ハードフェライト磁石粉等の永久磁石粉末を混合したハイブリッド磁石粉を用いてもよい。

[0072] 上述の樹脂結合型永久磁石を用いて、EVやHEV等の各種電装モータなど小型耐熱性が要求されるブラシレスDCモータを製造することが可能である。

[0073] 本発明の磁石合金粉末を射出成形ボンド磁石用に用いる場合は、平均粒度が $100\mu\text{m}$ 以下になるように粉砕することが好ましく、より好ましい粉末の平均結晶粒径は $20\mu\text{m}$ 以上、 $100\mu\text{m}$ 以下である。また、圧縮成形ボンド磁石用に用いる場合は、平均粒度が $200\mu\text{m}$ 以下になるように粉砕することが好ましく、より好ましい粉末の平均結晶粒径は $50\mu\text{m}$ 以上、 $150\mu\text{m}$ 以下である。更に好ましくは、粒径分布に2つのピークを持ち、平均結晶粒径が $80\mu\text{m}$ 以上、 $130\mu\text{m}$ 以下である。

[0074] なお、本発明の磁石合金粉末の表面に、カップリング処理、化成処理 (リ

ン酸処理及びガラス被膜処理を含む)等の表面処理を施すことにより、成形方法を問わず樹脂結合型永久磁石の成形時における成形性や得られる樹脂結合型永久磁石の耐食性及び耐熱性を改善可能である。加えて、成形後の樹脂結合型永久磁石表面に樹脂塗装、化成処理、鍍金等の表面処理を施した場合も、磁石合金粉末の表面処理と同様に樹脂結合型永久磁石の耐食性及び耐熱性を改善可能である。

[0075] なお、本発明の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法は、上述したものに限定されず、上述した組成、平均結晶粒径等を有する鉄基希土類硼素系等方性磁石合金が製造できれば、他の製造方法を採用することができる。例えば、フラッシュアニールを用いると、平均結晶粒径が10nm以上、70nm未満である $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物を主相とする微細な金属組織を形成することができるが、このような微細な金属組織を形成するには、フラッシュアニールに限定されず、他の方法も採用することができる。例えば、フラッシュアニールではなく、通常のアニール工程を採用する場合であっても、合金溶湯を急冷する回転ロールの表面速度を調整し、急冷凝固合金組織を最適な磁気特性が得られる合金組織より5%~20%程度小さい結晶粒からなる均質微細金属組織とした場合は良好な磁気特性を得ることができる。

実施例

[0076] 以下、本発明の実施例を説明する。なお、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

[0077] (実施例)

表1に記載の合金組成となるよう、純度99.5%以上のNd、Pr、B、Co、C、Zr及びFeの主要元素に加え、Si、Ti、Cu、Zn、Ga、Nb、Hf等の添加元素を配合した素原料100gをアルミナ製溶解坩堝へ投入した後、真空溶解炉内のワークコイルへセットした。そして、真空溶解炉内を0.02Pa以下まで真空排気した後、アルゴンガスを常圧まで導入した上で、高周波誘導加熱により合金溶湯とした。その後、水冷銅鑄型

へ合金溶湯を鑄込み、母合金を作製した。

[0078] 次いで、得られた母合金を適当な大きさに割った後、底部に表1に記載の平均出湯レート（表1では、単に「出湯レート」と示した）となるよう適宜異なる直径（0.7mm以上、1.2mm以下）を有するオリフィスを配した透明石英製ノズルへ40g挿入した後、単ロール急冷装置内のワークコイルへセットした。そして、真空溶解炉内を0.02Pa以下まで真空排気した後、アルゴンガスを表1に記載の急冷雰囲気圧になるまで導入し、高周波誘導加熱により母合金を再溶解した上、表1に記載のロール表面速度（Vs）で回転する回転ロールの表面へ、合金溶湯を噴射圧30kPaでノズルオリフィスより出湯し、急凝固合金を作製した。なお、この際、ノズル先端と回転ロール表面との距離を0.8mmとした。また、回転ロールの主成分は、銅であった。また、得られた急凝固合金は、Nd₂Fe₁₄B相を含む結晶相と非晶質相とのいずれかを1体積%以上有していた。

[0079] 図4に代表例として、実施例9で得られた急凝固合金の粉末X線回折プロファイルを示す。図4より、急凝固状態で既にNd₂Fe₁₄B相の存在が確認された。

[0080] 上記工程で得られた急凝固合金を数mm以下に粗粉碎し、急凝固合金粉末とした後、フラッシュアニール炉（結晶化熱処理炉、炉心管：透明石英製で外径15mm×内径12.5mm×長さ1000mm、加熱ゾーン300mm、冷却ファンによる冷却ゾーン500mm）を用い、急凝固合金の粗粉を原料ホッパーへ投入した上、20g/minのワーク切り出し速度で熱処理を実施した。なお、炉心管傾斜角度、炉心管回転数及び炉心管振動周波数については、表2に記載の昇温速度になるよう、表2に記載の熱処理温度及び熱処理時間とともに適宜調整した。これにより、急凝固合金粉末は、炉心管回転運動による攪拌と炉心管振動によるホッピング現象とが組み合わせられた動きをしながら炉心管内を通過することで、急凝固合金粉末は、一体としてではなく粉末個々に熱履歴を受ける特異な熱処理条件下に置かれた。フラッシュアニールを施す工程における熱処理炉及び熱履歴について

は、各々、図2及び図3に一例を示した。

[0081] フラッシュアニール（結晶化熱処理）後の急凝固合金粉末の構成相を粉末X線回折にて確認したところ、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相、および $Fe_{17}RE_2$ 相の存在が確認された。図5に代表例として、実施例9で得られたフラッシュアニール（結晶化熱処理）後の急凝固合金の粉末X線回折プロファイルを示す。また、図4には見られなかった $Fe_{17}RE_2$ 相のピークがフラッシュアニール（結晶化熱処理）後の図5に見られ、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相と $Fe_{17}RE_2$ 相とが混在するコンジット組織であることが確認された。また、実施例24で得られたフラッシュアニール（結晶化熱処理）後の急冷合金に対してTEM-EDXを用いた元素マッピングを行ったところ、主相よりもFeに富む相の存在が確認された。図6に代表例として、実施例24で得られた元素マッピング像を示す。図6の左図はSTEMの明視野像であり、主相と粒界相が視認できる。一方、図6の右図は、Feのマッピング像であり、左図の粒界相と対応する位置にFeがリッチであることを確認できる。

[0082] フラッシュアニール（結晶化熱処理）を施した急凝固合金を透過型電子顕微鏡にて観察した明視野像及び元素マッピングにより、明視野像からは、平均結晶粒径50nm以下の $Nd_2Fe_{14}B$ 相と、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相を取り囲む明確な粒界相との存在を確認した。加えて、元素マッピングでは、Nd、Fe、Bの主要構成元素からなる主相の結晶粒界にNd及びFeが濃縮した粒界相が存在していることが確認でき、上記の粉末X線回折の結果を踏まえると、 $Fe_{17}RE_2$ 相を含むFeおよびREからなる粒界に存在することが推測された。なお、 $Fe_{17}RE_2$ 相を含むFeおよびREからなる粒界相は、全ての実施例において形成されていることが本発明者により確認されている。また、全ての実施例において、粒界相の最も厚い部分の幅は、1nm以上150nm未満であった。例えば実施例24で観察された粒界相は、種々の厚みが混在するものの、最も厚い部分の幅は、2nm~117nmであった。また、全ての実施例において、主相と粒界相の構成比においては、主相の比率が70体積%以上、99体積%未満、粒界相の比率が1体積%以上、30体積%未

満であった。例えば、実施例1では主相と粒界相の構成比においては、粒界相の比率が18体積%、主相の比率が82体積%であった。

[0083] 表2に記載のフラッシュアニール（結晶化熱処理）を施し得られた鉄基希土類硼素系等方性磁石合金を、長さ約7mm×幅約0.9mm以上、2.3mm以下×厚み18 μ m以上、25 μ m以下の磁気特性評価用サンプルとした後、3.2MA/mのパルス印加磁界にて長手方向に着磁した。その後、反磁界の影響を抑えるため長手方向に磁気特性評価用サンプルをセットした上、室温磁気特性を振動式試料磁力計（VSM）により測定した結果を表3に示す。表3より上述の残留磁束密度 B_r ：0.81T以上、固有保磁力 H_{cJ} ：1200kA/m以上、1700kA/m未満、最大エネルギー積（ BH ） max ：110kJ/m³以上の磁気特性が、実施例1～24に記載の合金組成及び製法にて得られていることが分かった。

[0084] 次いで、実施例9で得られたフラッシュアニール（結晶化熱処理）済みの磁粉をピンディスクミルにて平均粒径125 μ mになるように粉砕した。そして、本粉砕磁粉にメチルエチルケトン（MEK）で希釈したエポキシ樹脂を2mass%加え、混合・混練した後、潤滑剤としてステアリン酸カルシウムを0.1mass%加えて圧縮成形ボンド磁石用コンパウンドを作製した。

[0085] 上記の圧縮成形ボンド磁石用コンパウンドを1568MPa（16ton/cm²）の圧力にて圧縮成形し、直径10mm×高さ7mmの形状を有する圧縮成形体を得た後、この圧縮成形体に対してアルゴンガス雰囲気にて180°C×1時間の硬化熱処理（キュアリング）を実施することにより、等方性圧縮成形ボンド磁石を得た。なお、得られた等方性圧縮成形ボンド磁石の成形体密度は6.3g/cm³（磁粉の真比重7.5g/cm³）であることから、磁粉充填率は84体積%であった。

[0086] 実施例9の磁粉を用いて得られた上記等方性圧縮成形ボンド磁石の磁気特性を、3.2MA/mのパルス印加磁界にて長手方向に着磁した後でBHトレサにて測定したところ、残留磁束密度 B_r ：0.71T、固有保磁力 H

$c J : 1223 k A / m$ 、最大エネルギー積 $(BH)_{max} : 82.2 k J / m^3$ の磁気特性を発現していることが分かった。

[0087] 次に、実施例9で得られたフラッシュアニール（結晶化熱処理）済みの磁粉をピンディスクミルにて平均粒径 $75 \mu m$ になるように粉砕した。そして、本粉砕磁粉を加熱攪拌しながらチタネート系カップリング剤を $0.75 mass\%$ となるよう噴霧し、カップリング処理を施した上、潤滑剤としてステアリン酸アミド $0.5 mass\%$ 、ナイロン12樹脂粉末 $4.75 mass\%$ を添加混合した後、連続押し出し混練機を用い、押し出し温度 $170^\circ C$ にて射出成形ボンド磁石用コンパウンドを作製した。

[0088] 上記の射出成形ボンド磁石用コンパウンドを用いて射出温度 $250^\circ C$ にて射出成形を行い、直径 $10 mm \times$ 高さ $7 mm$ の形状を有する等方性射出成形ボンド磁石を作製した。なお、得られた等方性射出成形ボンド磁石の成形体密度は $4.6 g / cm^3$ （磁粉の真比重 $7.5 g / cm^3$ ）であることから、磁粉充填率は 61 体積%であった。

[0089] 実施例9の磁粉を用いて得られた上記等方性射出成形ボンド磁石の磁気特性を、 $3.2 MA / m$ のパルス印加磁界にて長手方向に着磁した後でBHトレーサにて測定したところ、残留磁束密度 $B_r : 0.51 T$ 、固有保磁力 $H_c J : 1218 k A / m$ 、最大エネルギー積 $(BH)_{max} : 60.1 k J / m^3$ の磁気特性を発現しており、射出成形ながら汎用的な等方性Nd-Fe-B圧縮成形ボンド磁石と同等レベルの磁気特性が得られることが分かった。

[0090] （比較例）

表1に記載の合金組成となるよう、純度 99.5% 以上のNd、Pr、Dy、BおよびFeの主要元素に加え、Co、Nb等の添加元素を配合した素原料 $100 g$ をアルミナ製溶解坩堝へ投入した後、真空溶解炉内のワークコイルへセットした。そして、真空溶解炉内を $0.02 Pa$ 以下まで真空排気した後、アルゴンガスを常圧まで導入した上で、高周波誘導加熱により合金溶湯とした。その後、水冷銅鑄型へ合金溶湯を鑄込み、母合金を作製した。

[0091] 次いで、得られた母合金を適当な大きさに割った後、底部に表1に記載の平均出湯レート（表1では、単に「出湯レート」と示した）となるよう適宜異なる直径（0.7mm以上、1.2mm以下）を有するオリフィスを配した透明石英製ノズルへ40g挿入した後、単ロール急冷装置内のワークコイルへセットした。そして、真空溶解炉内を0.02Pa以下まで真空排気した後、アルゴンガスを表1に記載の急冷雰囲気圧になるまで導入し、高周波誘導加熱により母合金を再溶解した上、表1に記載のロール表面速度（Vs）で回転する回転ロールの表面へ、合金溶湯を噴射圧30kPaでノズルオリフィスより出湯し、急冷凝固合金を作製した。なお、この際、ノズル先端と回転ロール表面との距離を0.8mmとした。

[0092] 上記工程で得られた急冷凝固合金を数mm以下に粗粉碎し、急冷凝固合金粉末とした後、フラッシュアニール炉（結晶化熱処理炉、炉心管：透明石英製で外径15mm×内径12.5mm×長さ1000mm、加熱ゾーン300mm、冷却ファンによる冷却ゾーン500mm）を用い、急冷凝固合金の粗粉を原料ホッパーへ投入した上、20g/minのワーク切り出し速度で熱処理を実施した。なお、炉心管傾斜角度、炉心管回転数及び炉心管振動周波数については、表2に記載の昇温速度になるよう、表2に記載の熱処理温度及び熱処理時間とともに適宜調整した。

[0093] フラッシュアニール（結晶化熱処理）後の急冷凝固合金粉末の構成相を粉末X線回折にて確認したところ、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相の存在が確認された。図7に代表例として、比較例7で得られたフラッシュアニール（結晶化熱処理）後の急冷凝固合金の粉末X線回折プロファイルを示す。図7より、比較例7は $Nd_2Fe_{14}B$ 相を主相とする単相の金属組織であることが確認された。

[0094] 比較例7で得られた鉄基希土類硼素系等方性磁石合金を透過型電子顕微鏡にて観察した明視野像及び元素マッピングにより、明視野像では、平均結晶粒径50nm以下の $Nd_2Fe_{14}B$ 相は確認できたものの、明確な粒界相は確認できなかった。加えて、元素マッピングからも、Nd、Fe、Bの主要構成元素からなる主相の結晶粒界には、実施例9に見られたようなFeおよびR

Eが濃縮した粒界相が存在していないことが分かった。この点は、他の比較例においても同様であった。

[0095] 表2に記載のフラッシュアニール（結晶化熱処理）を施し得られた鉄基希土類硼素系等方性磁石合金を、長さ約7mm×幅約0.9mm以上、2.3mm以下×厚み18 μ m以上、25 μ m以下の磁気特性評価用サンプルとした後、3.2MA/mのパルス印加磁界にて長手方向に着磁した。その後、反磁界の影響を抑えるため長手方向に磁気特性評価用サンプルをセットした上、室温磁気特性を振動式試料磁力計（VSM）により測定した結果を表3に示す。表3より、上述の B_r ：0.81T以上、 H_cJ ：1200kA/m以上、1700kA/m未満、 $(BH)_{max}$ ：110kJ/m³以上の磁気特性が、比較例1～12に記載の合金組成及び製法では得られていないことが分かった。

[0096] 一般的には、残留磁束密度 B_r と固有保磁力 H_cJ は、トレードオフの関係にあり、高い残留磁束密度 B_r と高い固有保磁力 H_cJ の両方を実現することは難しい。これに対して、本実施例では、上記のような粒界相の最も厚い部分の幅が1nm以上150nm未満であるFeリッチの粒界相を有することで、主相と粒界相との間に交換相互作用が効果的に働き、両方の特性を向上することができる。例えば、実施例11と比較例5とは、同程度の高い固有保磁力 H_cJ を有しているが、実施例11は、比較例5よりも高い残留磁束密度 B_r を実現している。

[0097]

[表1]

	合金組成(原子%)	急冷雰囲気圧 (kPa)	出湯レート	ロー表面速度 (m/sec)	
実施例	1	Nd12.6Fe81.5B4.9Zr1	81.3	430	20
	2	Nd7.55Pr5.03Fe81.52B4.9Zr1	41.3	430	24
	3	Nd7.55Pr5.03Fe81.72B4.7Zr1	41.3	430	20
	4	Nd7.57Pr5.05Fe81.78B4.6Zr1	31.3	510	20
	5	Nd7.6Pr5.06Fe81.54B4.8Zr1	41.3	510	24
	6	Nd8.17Pr5.45Fe78.58Co2B4.8Zr1	81.3	340	24
	7	Nd7.88Pr5.26Fe80.98B4.9Zr1	31.3	430	19
	8	Nd7.88Pr5.26Fe81.36B4.5Zr1	41.3	430	20
	9	Nd7.88Pr5.26Fe81.21B4.65Zr1	41.3	430	20
	10	Nd7.88Pr5.26Fe81.01B4.85Zr1.2	41.3	600	20
	11	Nd7.88Pr5.26Fe76.41Co5B4.65Zr0.8	21.3	520	20
	12	Nd7.88Pr5.26Fe81.61B4.85Zr0.8	41.3	770	20
	13	Nd7.88Pr5.26Fe81.56B3.3C1Zr1	21.3	770	30
	14	Nd7.88Pr5.26Fe81.21B3.4C1.25Zr1	41.3	770	23
	15	Nd7.88Pr5.26Fe80.71B4.85Zr1.5	41.3	930	18
	16	Nd7.88Pr5.26Fe80.21B4.65Zr2	41.3	1240	20
	17	Nd7.88Pr5.26Fe81.91B4.65Zr0.8Si0.5	41.3	600	20
	18	Nd7.88Pr5.26Fe81.91B4.65Zr0.8Cu0.5	41.3	600	20
	19	Nd7.88Pr5.26Fe81.91B4.65Zr0.8Ga0.5	41.3	600	20
	20	Nd7.88Pr5.26Fe81.21B4.85Zr0.5Nb0.5	41.3	430	17
	21	Nd7.88Pr5.26Fe80.21B4.85Zr1Ti1	41.3	430	23
	22	Nd7.88Pr5.26Fe80.21B4.65Zr1Hf1	41.3	860	23
	23	Nd7.88Pr5.26Fe81.21B4.65Zr0.5Zn0.5	41.3	430	27
	24	Nd7.70Pr5.16Fe82.54B4.6Zr0.001	31.3	510	20
比較例	1	Nd12Fe82B6	101.3	600	30
	2	Nd12Fe82B6	41.3	600	30
	3	Nd12Fe81B6Si1	41.3	600	25
	4	Nd11.8Dy0.4Fe82B6	31.3	600	25
	5	Nd14Fe80B6	41.3	600	30
	6	Nd12Fe80Co2B6	41.3	600	30
	7	Nd11.7Fe80.5B6.5Nb1.3	21.3	860	35
	8	Nd8Fe84.5B5.5Ti1	21.3	600	30
	9	Nd10.5Fe83B6Ti0.5	41.3	600	35
	10	Nd10Fe81B9	41.3	860	25
	11	Nd9F80B7Ti1Zr3	61.3	430	12
	12	Nd4B77.518.5	41.3	2150	10

[0098]

[表2]

		昇温速度 (°C/sec)	熱処理温度 (°C)	熱処理時間 (sec)
実施例	1	120	670	5
	2	120	680	5
	3	125	690	5
	4	120	680	5
	5	130	689	5
	6	130	670	5
	7	120	660	5
	8	130	670	5
	9	130	670	5
	10	130	680	5
	11	125	670	5
	12	125	670	5
	13	125	660	5
	14	125	670	5
	15	130	670	5
	16	70	680	10
	17	130	670	5
	18	140	670	5
	19	130	660	5
	20	70	670	10
	21	125	680	5
	22	130	670	5
	23	165	670	4
	24	200	640	15
比較例	1	4	660	180
	2	60	670	10
	3	60	650	10
	4	130	660	5
	5	70	680	10
	6	130	660	5
	7	140	680	5
	8	80	735	10
	9	70	690	10
	10	140	679	5
	11	70	680	10
	12	60	620	10

[0099]

[表3]

		磁気特性		
		Br (T)	HcJ (kA/m)	(BH) _{max} (kJ/m ³)
実施例	1	0.83	1327.0	114.9
	2	0.82	1513.7	111.6
	3	0.85	1202.5	120.2
	4	0.83	1209.7	111.5
	5	0.83	1335.8	116.0
	6	0.84	1643.8	118.2
	7	0.83	1201.0	116.2
	8	0.83	1257.5	113.5
	9	0.84	1235.8	120.4
	10	0.82	1223.3	111.5
	11	0.85	1269.2	123.9
	12	0.81	1329.5	111.4
	13	0.84	1204.4	111.7
	14	0.83	1242.7	119.3
	15	0.81	1282.9	112.5
	16	0.81	1315.2	114.8
	17	0.81	1248.1	113.4
	18	0.81	1270.6	112.3
	19	0.82	1233.7	115.1
	20	0.81	1305.4	113.7
	21	0.81	1272.2	115.3
	22	0.81	1249.1	110.4
	23	0.82	1210.3	114.1
	24	0.82	1200.6	111.1
比較例	1	0.82	735.6	110.8
	2	0.84	751.5	118.3
	3	0.84	700.7	122.1
	4	0.82	873.5	119.3
	5	0.80	1250.8	111.4
	6	0.85	723.1	123.6
	7	0.84	978.3	120.2
	8	0.92	569.4	121.1
	9	0.92	628.8	124.5
	10	0.93	558.2	123.7
	11	0.89	664.5	124.8
	12	0.88	410.6	116.3

符号の説明

- [0100] 1 原料ホッパー
 2 原料供給フィーダ
 3 炉心管
 3 a 炉心管拡大図
 3 b 炉心管断面拡大図
 4 管状炉

- 5 冷却塔
- 6 回収ホッパー
- 7 振動子
- 8 炉心管回転用モータ
- 9 炉心管回転軸
- 10 装置架台
- 11 炉心管傾斜角度
- 12 冷却ファン風
- 13 急冷凝固合金粉末（ワーク）
- 14 ワークの移動方向
- 15 ワークのホッピング現象
- 16 昇温速度
- 17 保持温度
- 18 降温速度
- 21 主相
- 22 粒界相

請求の範囲

[請求項1] 組成式 $T_{100-x-y-z} (B_{1-n}C_n)_x RE_y Z_r M_m$ (TはFe、Co及びNiからなる群から選択された少なくとも1種の元素であって、Feを必ず含む遷移金属元素、REはNd及びPrのうち少なくともNdを必ず含む少なくとも1種の希土類元素、MはAl、Si、V、Cr、Ti、Mn、Cu、Zn、Ga、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、Au及びPbからなる群から選択された1種以上の金属元素) で表現され、

組成比率 x 、 y 及び z がそれぞれ、

4. $2 \text{ 原子}\% \leq x \leq 5.0 \text{ 原子}\%$ 、

12. $5 \text{ 原子}\% \leq y \leq 14.0 \text{ 原子}\%$ 、

$0 \text{ 原子}\% < z \leq 2.0 \text{ 原子}\%$ 、

0.5 $\text{原子}\% \leq m \leq 5.0 \text{ 原子}\%$ 、及び、

0. $0 \leq n \leq 0.5$

を満足する組成を有する合金組成を有し、 $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物の化学量論組成よりも低いB含有濃度でありながら、平均結晶粒径が10nm以上、70nm未満である単磁区臨界径よりも微細な $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物を主相とし、前記主相を取り囲む粒界相に、前記主相よりもFeに富む相を含むことを特長とする鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金。

[請求項2] 前記粒界相の最も厚い部分の幅が1nm以上、150nm未満である、請求項1に記載の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金。

[請求項3] 前記主相と前記粒界相の構成比において、前記主相の比率が70体積%以上、99体積%未満、前記粒界相の比率が1体積%以上、30体積%未満である、請求項1または2に記載の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金。

[請求項4] 残留磁束密度 B_r が0.81T以上、固有保磁力 $H_c J$ が1200

$k A / m$ 以上、 $1700 k A / m$ 未満、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ が $110 k J / m^3$ 以上の磁気特性を発現する、請求項1から3のいずれかに記載の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金。

[請求項5] 前記REは、少なくともNd及びPrを含む、請求項1から4のいずれかに記載の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金。

[請求項6] 組成式 $T_{100-x-y-z} (B_{1-n}C_n)_x RE_y Z_r M_m$ (TはFe、Co及びNiからなる群から選択された少なくとも1種の元素であって、Feを必ず含む遷移金属元素、REはNd及びPrのうち少なくともNdを必ず含む少なくとも1種の希土類元素、MはAl、Si、V、Cr、Ti、Mn、Cu、Zn、Ga、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、Au及びPbからなる群から選択された1種以上の金属元素)で表現され、

組成比率x、y及びzがそれぞれ、

4. $2 \text{ 原子} \% \leq x \leq 5.0 \text{ 原子} \%、$

12. $5 \text{ 原子} \% \leq y \leq 14.0 \text{ 原子} \%、$

$0 \text{ 原子} \% < z \leq 2.0 \text{ 原子} \%、$

0. $0 \text{ 原子} \% \leq m \leq 5.0 \text{ 原子} \%、$ 及び、

0. $0 \leq n \leq 0.5$

を満足する組成を有する合金溶湯を用意する工程と、

前記合金溶湯を、ノズル先端に配したオリフィス1孔当たり200g/min以上、2000g/min未満の平均出湯レートにて、Cu、Mo、W又はこれらの金属の少なくとも1種を含む合金を主成分とする回転ロールの表面上に噴射することで、 $RE_2Fe_{14}B$ 相を含む結晶相と非晶質相とのいずれかを1体積%以上有する急冷凝固合金を作製する工程と、

を備える、鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法。

[請求項7] 前記急冷凝固合金に対して、 $10^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上、 $200^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 未満の昇温速度にて、結晶化温度以上、 850°C 以下の一定温度域に到達させてから、 0.1sec 以上、 7min 未満経過後に急冷するフラッシュアニールを施す工程を更に備え、

前記フラッシュアニールを施す工程により、 $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型正方晶化合物の化学量論組成よりも低いB含有濃度でありながら、平均結晶粒径が 10nm 以上、 70nm 未満である単磁区臨界径よりも微細な $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型正方晶化合物を主相とし、前記主相を取り囲む粒界相に前記主相よりもFeに富む相を含むナノコンポジット型金属組織を形成する、請求項6に記載の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法。

[請求項8] 前記急冷凝固合金又は前記フラッシュアニールが施された前記急冷凝固合金を粉砕することにより、鉄基希土類硼素系等方性磁石合金粉末を作製する工程を更に備える、請求項6または請求項7に記載の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金からなる粉末の製造方法。

[請求項9] 請求項7または請求項8に記載の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法で製造された鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金粉末を用意する工程と、

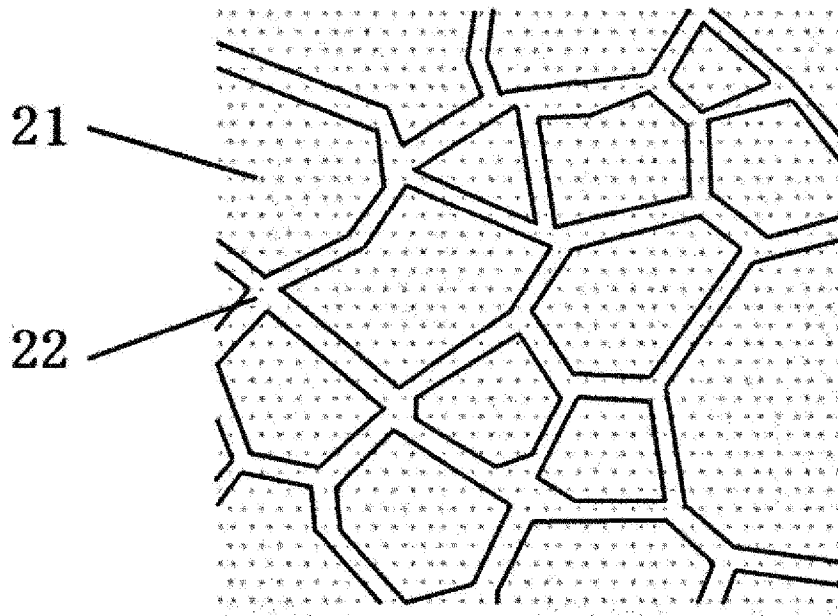
前記鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金粉末に熱硬化性樹脂を加えた後、成形金型へ充填の上、圧縮成形により圧縮成形体とした後、前記熱硬化性樹脂の重合温度以上で熱処理する工程と、を備える、樹脂結合型永久磁石の製造方法。

[請求項10] 請求項7または請求項8に記載の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法で製造された鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金粉末を用意する工程と、

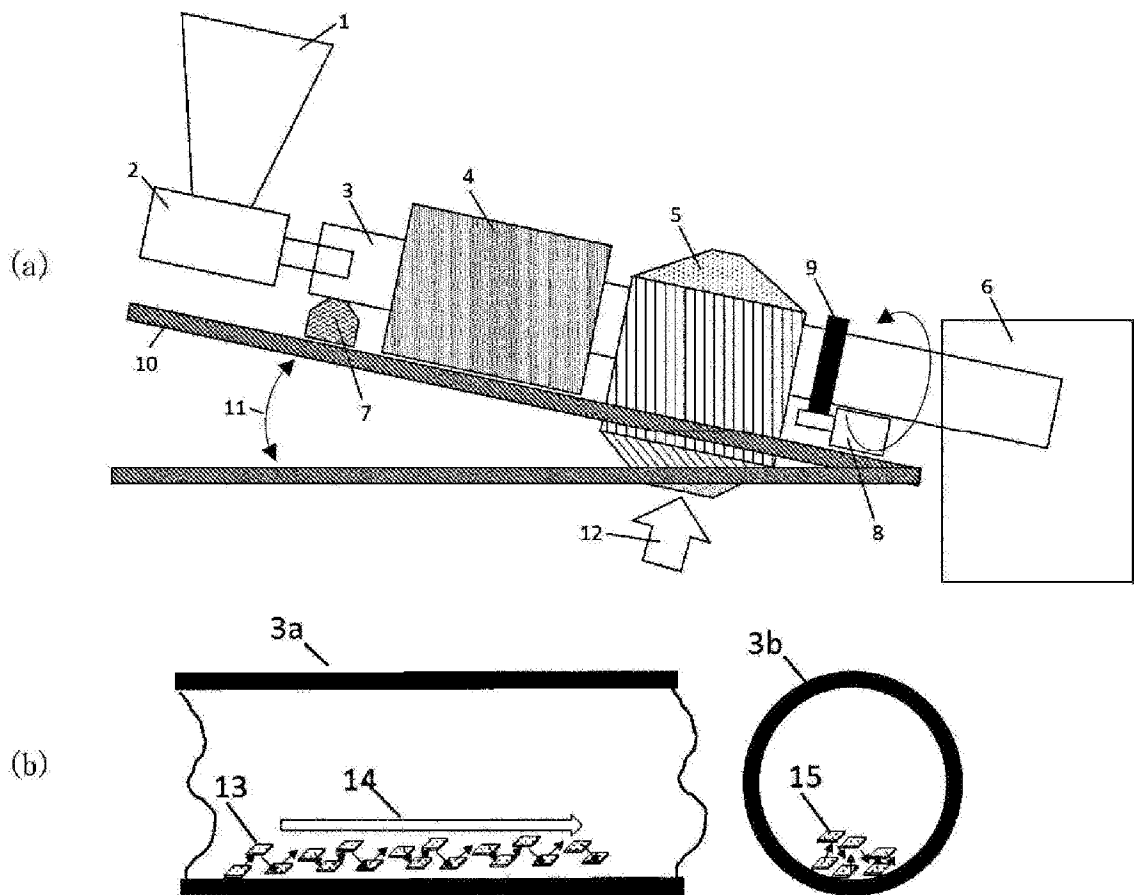
前記鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金粉末に熱可塑性樹脂を加えて、射出成形用コンパウンドを作製した後、射出成形

する工程と、
を備える、樹脂結合型永久磁石の製造方法。

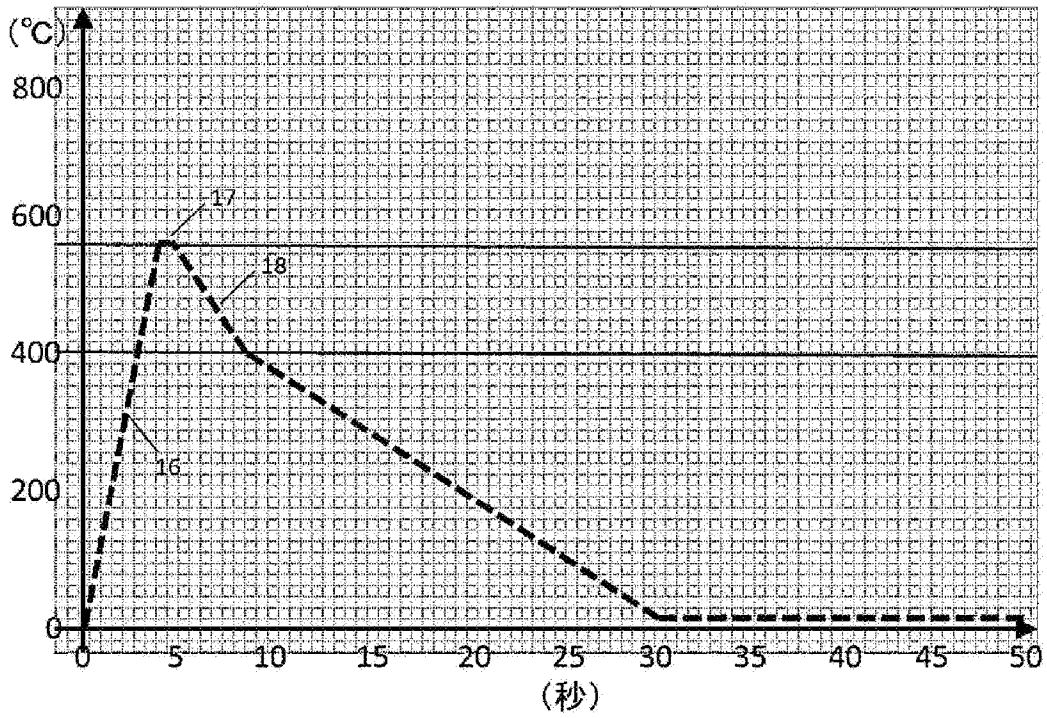
[図1]



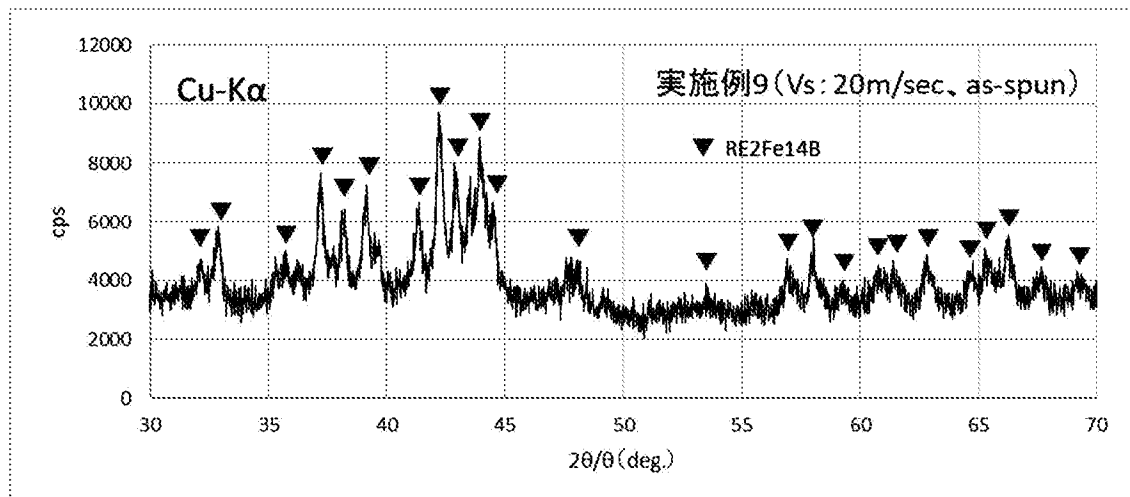
[図2]



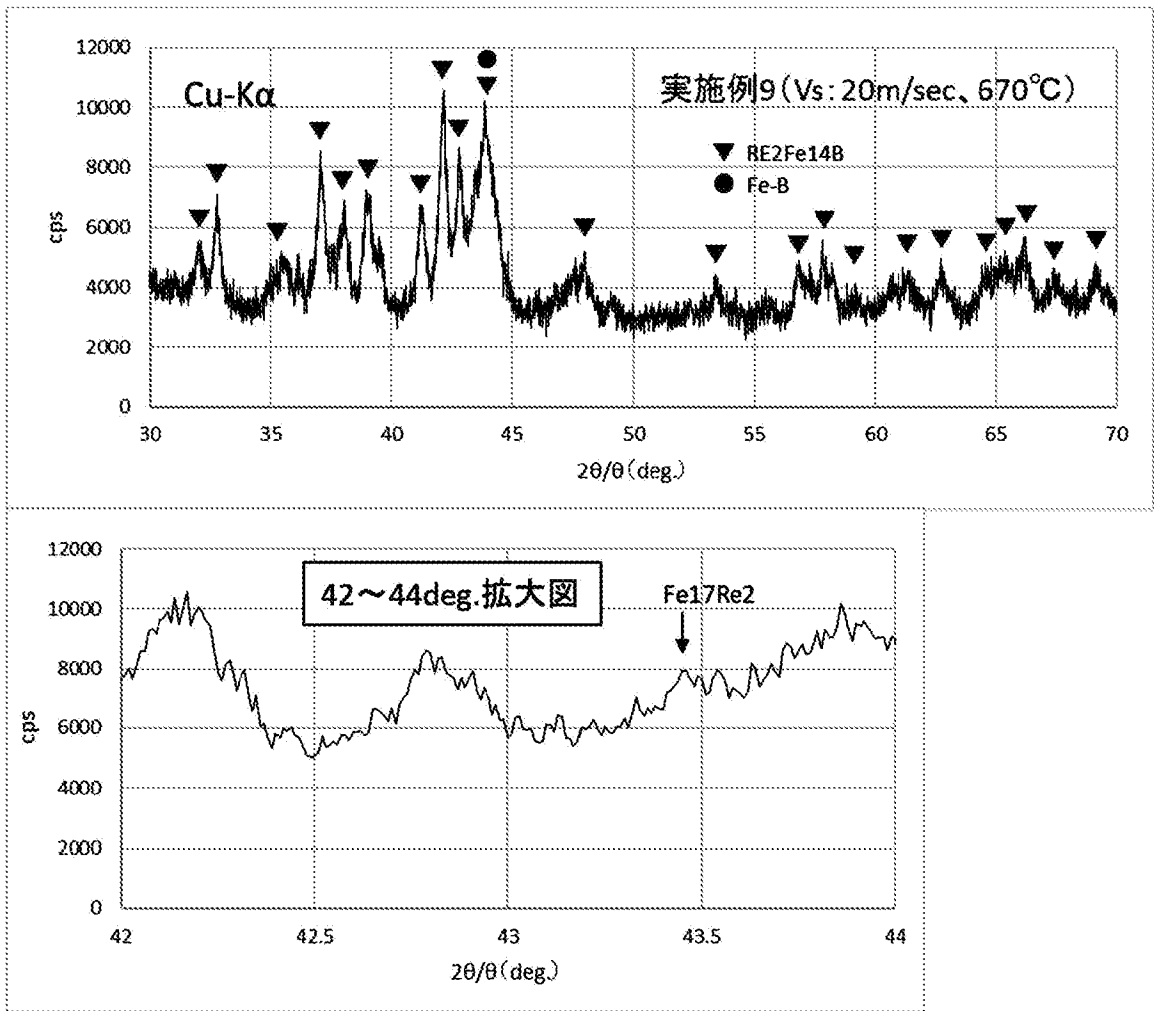
[図3]



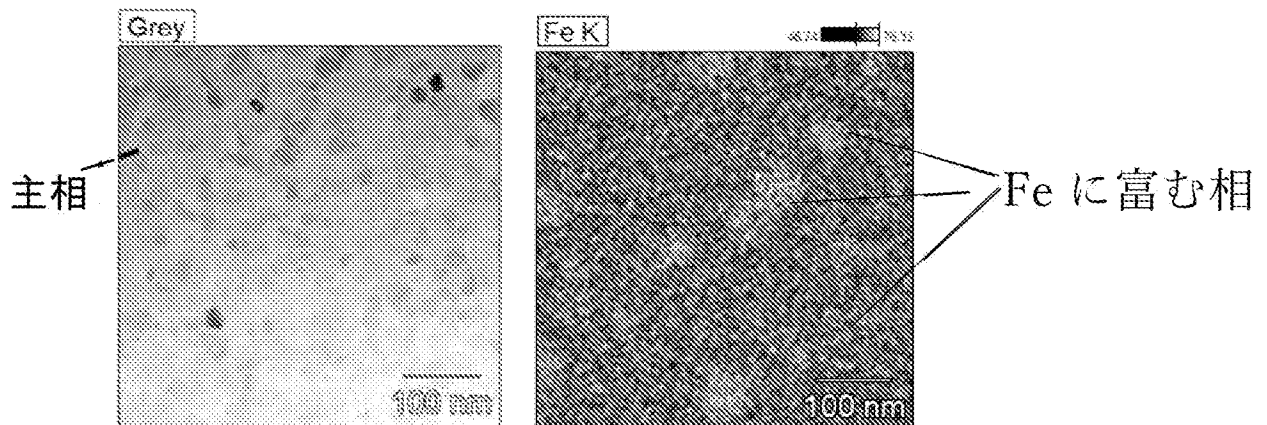
[図4]



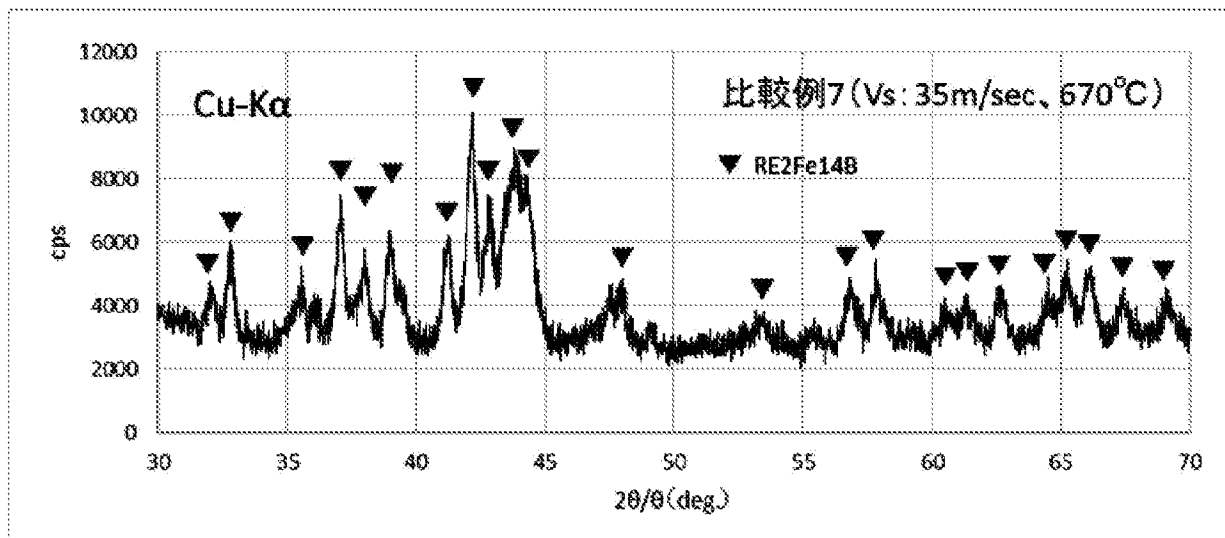
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/023185

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01F 1/057</i> (2006.01)i; <i>B22F 1/00</i> (2022.01)i; <i>B22F 3/00</i> (2021.01)i; <i>B22F 9/04</i> (2006.01)i; <i>C22C 38/00</i> (2006.01)i; <i>H01F 41/02</i> (2006.01)i FI: H01F1/057 190; C22C38/00 303D; B22F3/00 C; B22F1/00 Y; B22F9/04 C; B22F9/04 E; H01F41/02 G ZNM		
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) H01F1/057; B22F1/00; B22F3/00; B22F9/04; C22C38/00; H01F41/02		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2021/182591 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 16 September 2021 (2021-09-16) paragraphs [0001]-[0099], fig. 1-7	1-10

<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 04 September 2023		Date of mailing of the international search report 19 September 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/023185

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2021/182591 A1	16 September 2021	US 2022/0415548 A1 paragraphs [0001]-[0115], fig. 1-7 EP 4119262 A1 CN 115244206 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01F 1/057(2006.01)i; B22F 1/00(2022.01)i; B22F 3/00(2021.01)i; B22F 9/04(2006.01)i; C22C 38/00(2006.01)i; H01F 41/02(2006.01)i FI: H01F1/057 190; C22C38/00 303D; B22F3/00 C; B22F1/00 Y; B22F9/04 C; B22F9/04 E; H01F41/02 G ZNM</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01F1/057; B22F1/00; B22F3/00; B22F9/04; C22C38/00; H01F41/02</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年									
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2021/182591 A1 (株式会社村田製作所) 16.09.2021 (2021-09-16) [0001] - [0099], 図1-7</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			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	WO 2021/182591 A1 (株式会社村田製作所) 16.09.2021 (2021-09-16) [0001] - [0099], 図1-7	1-10		
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	WO 2021/182591 A1 (株式会社村田製作所) 16.09.2021 (2021-09-16) [0001] - [0099], 図1-7	1-10								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日</p> <p>04.09.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>19.09.2023</p>									
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>井上 健一 5D 9373</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3551</p>									

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/023185

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2021/182591 A1	16.09.2021	US 2022/0415548 A1 [0001] - [0115], 図1-7 EP 4119262 A1 CN 115244206 A	