

(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12月7日(07.12.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/209063 A1

- (51) 国際特許分類:
B22D 11/06 (2006.01) B22D 41/54 (2006.01)
B22D 11/00 (2006.01) C04B 35/583 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/019949
- (22) 国際出願日: 2017年5月29日(29.05.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-109403 2016年5月31日(31.05.2016) JP
特願 2016-109404 2016年5月31日(31.05.2016) JP
- (71) 出願人: デンカ株式会社(DENKA COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 塩月 宏幸 (SHIOTSUKI, Hiroyuki); 〒8368510 福岡県大牟田市新開町1 デンカ株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP). 野中 脩

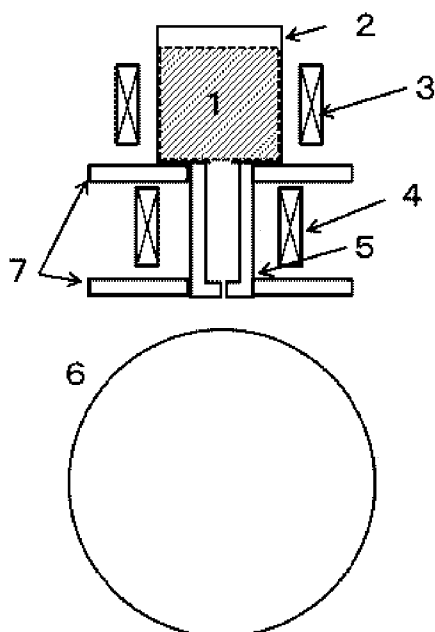
平(NONAKA, Shuhei); 〒8368510 福岡県大牟田市新開町1 デンカ株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP). 西川 正人(NISHIKAWA, Masato); 〒8368510 福岡県大牟田市新開町1 デンカ株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP). 永田 剛春(NAGATA, Takaharu); 〒8368510 福岡県大牟田市新開町1 デンカ株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP). 伏井 康人(FUSHII, Yasuhito); 〒8368510 福岡県大牟田市新開町1 デンカ株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP).

(74) 代理人: アクシス国際特許業務法人 (AXIS PATENT INTERNATIONAL); 〒1050004 東京都港区新橋二丁目6番2号 新橋アイマークビル Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

(54) Title: BORON NITRIDE NOZZLE AND BORON NITRIDE CRUCIBLE FOR PRODUCTION OF NEODYMIUM ALLOY, AND NEODYMIUM ALLOY PRODUCTION METHOD USING NOZZLE OR CRUCIBLE

(54) 発明の名称: ネオジム合金製造用の窒化ホウ素ノズルおよび窒化ホウ素坩堝、ならびに当該ノズルもしくは坩堝を用いたネオジム合金の製造方法



(57) Abstract: The present invention provides a nozzle or crucible for use in neodymium alloy production, which can have a long service life when being used for producing a neodymium alloy, and which enables efficient and stable production of a neodymium alloy. This nozzle or crucible for use in neodymium alloy production comprises a sintered body containing boron nitride, and is characterized by including boron nitride at a proportion of 50.0-97.5 wt% but not including an oxide or a nitride of Al, Zr, Mg, Si, or Hf with the exception of unavoidable impurities.

(57) 要約: 本願はネオジム合金の製造で用いた際に長い耐用寿命を有することができ、効率的かつ安定的なネオジム合金の製造を可能とするネオジム合金製造用ノズルまたは坩堝を提供する。すなわちネオジム合金製造用の、窒化ホウ素を含む焼結体から構成されるノズルまたは坩堝であって、窒化ホウ素を50.0wt%以上97.5wt%以下の割合で含み、不可避免的な不純物を除いてAl、Zr、Mg、Si、もしくはHfの酸化物または窒化物を含まないことを特徴とする。

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, 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).

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：

ネオジム合金製造用の窒化ホウ素ノズルおよび窒化ホウ素坩堝、ならびに当該ノズルもしくは坩堝を用いたネオジム合金の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ネオジム合金を製造する装置において用いられる、製造が容易で長寿命な、溶融金属吐出用のノズルおよび溶融金属製造用の坩堝に関するものである。

背景技術

[0002] 電車・ハイブリッドカー・エレベーターの駆動には、永久磁石同期電動機が必要であり、磁束密度が高く、高い磁力を有する永久磁石を用いると効率が良くなるため、最も強力とされているネオジム合金磁性体（または一般に「ネオジム磁石」とも称する）が使用される。ネオジム磁石は他にもハードディスクドライブ、CDプレーヤー、携帯電話など小型機器での使用例も多く、今後更に適用範囲が拡大していく材料であると考えられている。

[0003] ネオジム磁石の主成分はネオジム、鉄、ホウ素であり、これらの原料溶融金属（金属溶湯）をノズルやスリット、或いはタンディッシュ等から急冷ディスクに供給することで、固体の合金として得られる。ネオジム磁石は、得られた合金を粉碎工程、成形工程、焼結工程、磁化工程で処理することで製造される。そのため、ネオジム磁石の製造工程には、溶融金属を供給するための部材を備えた製造装置が必要である。

[0004] ネオジムを含んだ溶融金属を急冷して得られる合金の効率的な製造は、冷却ディスクに一定量の原料溶融金属を長時間連続して供給することで可能となる。またネオジム磁石の製造では、その原料溶融金属を急冷することによって、強力な磁石となりうる組織を形成している。このため、ネオジムを含んだ合金を一定の品質を保ちつつ得るためには、一定量の原料溶融金属が、原料溶融金属を供給する部材から冷却ディスクへと供給されつづけることが

重要である。原料溶融金属を供給する部材は、製品品質の維持のために、定期的に消耗品として交換されることになる。

[0005] 原料溶融金属を供給する部材のうちの特にノズルやスリットは、ネオジムを含んだ金属溶湯の吐出に長時間耐えうる材料であることが重要である。このため、耐食性、耐摩耗性に優れるものとして主に窒化ホウ素製のそうした部材が使用されている。また、そうした部材のうちの特に坩堝もまた、金属溶湯と高温で長時間接触しつづけることになるため、耐食性に優れた材料を用いたものとして主に窒化ホウ素製のものが使用されている。

[0006] ネオジム金属は酸素成分との反応性が高いので、ネオジム金属と酸素成分との反応から安定な酸化ネオジムを形成しやすい。その結果、従来技術では製造されるネオジム磁石にタンディッシュを構成する成分由来の金属不純物が混入してしまい、好ましくない。また、反応の進行でタンディッシュが浸食され、安全上の問題も発生する可能性がある。従来技術に係る特許文献1では、溶融シリカの含有量70重量%以上のセラミックスを用いてなるタンディッシュとBN含有量20重量%以上のセラミックス製注入部（ノズル）が開示されている。しかし、このような従来技術に係るタンディッシュおよび注入部であっても、ネオジム金属とタンディッシュを構成する成分由来との反応によって酸化ネオジムが形成され、タンディッシュ由来の不純物がネオジム磁石に混入してしまう可能性が考えられる。

[0007] また均一な組成のネオジム磁石を得るためには、原料溶融金属を均一に冷却する必要があるが、そのように均一な冷却をするには、原料溶融金属の吐出流量を一定にする必要がある。このため、ノズルの吐出口の摩耗或いは閉塞を抑制することが重要である。吐出量が不安定になる原因として、前述のタンディッシュやノズルの摩耗のみならず、他に、金属溶湯とノズルを構成する成分との反応によって生じた反応生成物がノズルの部分的な詰まりを引き起こし、吐出速度の不安定さを招くことも考えられる。従来技術に係る特許文献2では、吐出される合金溶湯の温度を設定して、ノズルの少なくとも合金溶湯の吐出路を構成する表面付近が非酸化物材料から構成されることな

どを記載している。しかし特許文献2に記載された技術は、反応性にきわめて富むネオジム金属を含む合金溶湯を考慮したものとは言えず、ネオジム金属からの反応生成物によるノズルの詰まりを防止できないおそれが高い。

[0008] また特許文献3では、アルミナと酸化ホウ素との化合物或いは窒化アルミニウムを添加することで耐溶損性の優れたノズルになることや、酸化ジルコニウムを添加することで高温での耐摩耗性が向上することを見出している。

[0009] しかしながらネオジム磁石の製造を行う場合には、特許文献3に記載の金属酸化物では、特許文献1に記載のものと同様に、ネオジムとの反応性に富むために不純物としてのBやAlが生成物中に混入してしまい、安定的な製造が難しくなるという問題が発生する。より具体的には、窒化アルミニウムおよび窒化珪素は粒子の表面が大気中の酸素や水分によって容易に酸化されるため、表面が酸化された窒化アルミニウム或いは窒化珪素とネオジムが反応して不純物としてのAlやSiがネオジム磁石に混入してしまうという好ましくない特徴を従来技術は有する。

[0010] また、金属溶湯にネオジム金属が含まれていると、上記の特許文献1に記載のタンディッシュのように従来技術に係るセラミックスを用いた坩堝でも問題が生じてしまう。これはつまり、坩堝を構成する成分がネオジム金属と反応してしまうと、製造されるネオジム磁石にその反応由来の金属不純物が混入してしまい、好ましくないという問題があるということである。また、そのような反応の進行によって坩堝が浸食され、安全上の問題も発生する可能性がある。

[0011] ネオジム合金製造分野における坩堝については現在、耐食性等についての定量的な検討が十分にされているとは言えず、坩堝を構成する材料の改良は殆ど進んでいないのが実情であり、効率的な製造方法の確立の上での障害となっている。このため今後、益々適用範囲が広がり、生産量が増加すると考えられているネオジム合金製造分野において大きな問題となっている。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開2002-336941号公報

特許文献2：特開2002-231547号公報

特許文献3：特開平03-264156号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 上述した事情に鑑み、ネオジム合金の製造装置に於いて、窒化ホウ素ノズルの高密度化および高硬度化を図り、溶融金属による窒化ホウ素ノズルの摩耗を防ぐことができ、さらにノズル成分とネオジム金属との反応を抑制し、ノズルの閉塞を防ぐことができる新規な技術が希求されている。さらに、ネオジム合金の製造装置で用いられる坩堝に於いて、ネオジム金属との反応を抑制でき、耐用寿命を長くできる新規な技術も希求されている。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明は、上記の課題を解決するために、以下の手段を採用する。

[0015] (1)

ネオジム合金製造用の、窒化ホウ素を含む焼結体から構成されるノズルまたは坩堝であって、

窒化ホウ素を50.0wt%以上97.5wt%以下の割合で含み、

不可避免的な不純物を除いてAl、Zr、Mg、Si、もしくはHfの酸化物または窒化物を含まないことを特徴とする。

[0016] (2)

(1)に記載のノズルまたは坩堝であって、含有するCaの重量比率が、CaOに換算した量で0.3wt%以上12.5wt%以下であり、かつ含有するYの重量比率が、Y₂O₃に換算した量で1.0wt%以上40.0wt%以下であることを特徴とする。

[0017] (3)

(2)に記載のノズルまたは坩堝であって、Y₂O₃に対するCaOの割合（

Y_2O_3/CaO の値)がモル比にて0.2以上1.5以下であることを特徴とする。

[0018] (4)

(1)から(3)のいずれか一項に記載のノズルまたは坩堝であって、ネオジム元素を15wt%以上35wt%以下で含有するネオジム合金の製造に用いられることを特徴とする。

[0019] (5)

(1)から(4)のいずれか一項に記載のノズルであって、ショア硬度が11Hs以上であることを特徴とする。

[0020] (6)

ネオジム合金の製造方法であって、

酸素含有量が1.5wt%以下である窒化ホウ素を含んだ原料を焼結し、窒化ホウ素を含む焼結体から構成されるノズルおよび溶融部を作成するステップと、

前記溶融部にネオジムを含む材料を投入し加熱して溶湯とするステップと

、

前記溶湯を、前記ノズルを通して冷却部へ送るステップと、

前記冷却部において溶湯を凝固させ、ネオジム合金を得るステップとを含み、

前記ノズルおよび前記溶融部のうちの少なくとも一方は、窒化ホウ素を50.0wt%以上97.5wt%以下の割合で含み、かつ、

前記ノズルおよび溶融部のうちの少なくとも一方は、不可避免的な不純物を除いてAl、Zr、Mg、Si、もしくはHfの酸化物または窒化物を含まない

ことを特徴とする、製造方法。

[0021] (7)

前記原料が、前記原料全体の量を基準として、0.3wt%以上12.5wt%以下のCaOと、1.0wt%以上40.0wt%以下の Y_2O_3 を含む

、（６）に記載の製造方法。

[0022] （８）

Y_2O_3 に対するCaOの割合（ Y_2O_3/CaO の値）がモル比にて0.2以上1.5以下であることを特徴とする、（７）に記載の製造方法。

[0023] （９）

前記ネオジム合金が、ネオジム元素を15wt%以上35wt%以下で含有することを特徴とする、（６）から（８）のいずれか一項に記載の製造方法。

[0024] （１０）

前記ノズルのショア硬度が11Hs以上である、（６）から（９）のいずれか一項に記載の製造方法。

[0025] （１１）

（１）から（５）のいずれか一項に記載のノズルおよび坩堝のうちの少なくとも一方と、

前記ノズルを支持するための、窒化ホウ素を含む焼結体から構成される支持部材と

を含む、ネオジム合金製造装置。

[0026] （１２）

前記支持部材が、10MPa以上の3点曲げ強さおよび3ppm/K以下の線熱膨張係数を有する、（１１）に記載のネオジム合金製造装置。

[0027] （１３）

前記支持部材が、前記ノズルまたは前記坩堝と同じ窒化ホウ素を含む焼結体から構成される、（１１）または（１２）に記載のネオジム合金製造装置。

発明の効果

[0028] 本発明の窒化ホウ素製のノズルおよび坩堝は、ネオジムを含んだ金属溶湯に対する耐食性に優れるため、ネオジム合金の製造で用いた際に長い耐用寿命を有することができ、効率的かつ安定的なネオジム合金の製造を可能とす

る。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]図1はネオジム合金粉末を製造する装置の構造を示す概略図であって、主にノズルの構造に注目したものである。

[図2]図2はネオジム合金粉末を製造する装置の構造を示す概略図であって、主に坩堝の構造に注目したものである。

発明を実施するための形態

[0030] 本発明の実施形態に係る溶融金属吐出用ノズルおよび溶融金属製造用坩堝は、耐熱性および耐熱衝撃性を確保するために、窒化ホウ素（BN）を50.0wt%以上含む。窒化ホウ素は、代表的な難焼結性のセラミックスであるため、焼結助剤を添加しないと高密度の焼結体を得ることは困難である。窒化ホウ素が有する酸素量、すなわち酸化ホウ素を焼結助剤の代替として使用することも考えられるが、本発明の実施形態においては焼結体の原料となる窒化ホウ素は、不可避免的に混入する酸化ホウ素を除き、酸化ホウ素を実質的に含有しないことが好ましい。なお「不可避免的に混入する酸化ホウ素」の量は、窒化ホウ素の比表面積に応じて変化する（例えば、窒化ホウ素の粉末の粒径に応じて変化する）ものである。しかし例えば酸化ホウ素の量は、焼結体の原料として使用できる窒化ホウ素の粉末が平均粒径18 μ m程度の場合には、酸素含有量に換算して1.5wt%以下、好ましくは1.0wt%以下、より好ましくは0.5wt%以下、さらに好ましくは0.3wt%以下とすることができる。そしてこのように酸素含有量が非常に少ない場合には、焼結助剤として金属酸化物を用いることが望ましく、焼結助剤としての金属酸化物の添加量は、2.5wt%以上が好ましい。これに応じて、窒化ホウ素の上限は97.5wt%が好ましい。窒化ホウ素の比率が高すぎると、焼結体の硬度が不足しノズルまたは坩堝として不適となる問題がありえる。また窒化ホウ素の比率が低すぎると、焼結体の開気孔率が高くなりすぎノズルまたは坩堝としての耐用寿命に悪影響が出ることがありえる。また、上記したように、不可避免的に混入する量のみしか実質的に含まれない含有量

で酸素を有する窒化ホウ素を原料とする場合、その原料から得られる焼結体もまた酸化ホウ素を不可避免的に混入する量のみしか実質的に含まないものとすることができる。

[0031] 本発明の実施形態に係るノズルまたは坩堝を構成する焼結体は、不可避免的な不純物（すなわち、製造工程上の混入の阻止が現実的とは言えない不純物）を除き、Al、Zr、Mg、Si、もしくはHfの酸化物または窒化物を含まないことが望まれる。これは、そうした元素の酸化物や窒化物は金属ネオジムに対する反応性が高いため、そうした酸化物や窒化物が含まれてしまうと当該反応から生じる望ましからざる作用を十分に克服できない問題を有しうるためである。

[0032] 窒化ホウ素含有量は、ホウ素と窒素含有量を測定して得られるものであるが、本発明に於いては、後述するように、従来技術に係る窒化ホウ素焼結体では最も一般的に使用されるホウ酸やホウ酸系の助剤を使用しない。このために本発明の実施形態においては、焼結体を粉砕してホウ素含有量のみを測定し、BN組成を仮定して窒化ホウ素含有量を求めることもできる。

[0033] 窒化ホウ素焼結体を構成する含有成分は、例えば蛍光X線分析装置（XRF）、エネルギー分散型蛍光X線分析装置（EDX）、原子吸光光度計（AAS）、プラズマ発光分光分析装置（ICP）などによって測定することができる。

[0034] ノズルの耐用寿命は、熔融金属を吐出することにもなう損傷の速さによって定まるのが一般的である。また坩堝の耐用寿命は、熔融金属と高温で接触することにもなう損傷の速さによって定まるのが一般的である。このため本発明の実施形態に係るノズルおよび坩堝では、ネオジムを含んだ金属溶湯に対する耐摩耗性を確保するため、以下のような特徴を有することが好ましい。すなわち熔融金属は、ノズルまたは坩堝との接触表面から連通細孔、すなわち開気孔を通して厚み方向に侵食するため、ノズルおよび坩堝は緻密で開気孔の少ない材質からなることが好ましい。例えば本発明の実施形態では、窒化ホウ素焼結体中のCaO（カルシア）の量が0.3wt%以上12

、5 wt %以下、より好ましくは0.6 wt %以上12.5 wt %以下であり、かつ Y_2O_3 （イットリア）の量が1.0 wt %以上40.0 wt %以下、より好ましくは1.9 wt %以上38.0 wt %以下となるようにすると、開気孔率の低い窒化ホウ素焼結体を得ることができる。本発明の実施形態に係るノズルまたは坩堝は、開気孔率が好ましくは5 %以下、より好ましくは3 %以下とすることができる。開気孔率が高すぎると、ネオジムを含んだ金属溶湯との接触による摩耗が速すぎ、耐用寿命が短くなってしまう問題が発生しうる。なお、焼結体中の酸化カルシウムの量および酸化イットリウムの量はそれぞれ、焼結体中に含まれるカルシウム元素およびイットリウム元素の量から算出できる換算量である。本明細書中では、別段の断わりがないかぎり、酸化カルシウムとは無水酸化カルシウムのことを指す。また、本明細書において値の範囲（例えば記号チルダ「～」で示される範囲）は、特段の断わりがないかぎり下限値と上限値を含む「…以上、…以下」の意味を有する。

[0035] 好ましくは、焼結助剤としての Y_2O_3 に対するCaOの割合（ Y_2O_3/CaO の値）は、モル比にて0.1以上4.0以下の範囲、より好ましくは0.1以上2.0以下の範囲、さらに好ましくは0.2以上1.5以下の範囲とする。 Y_2O_3 がCaOに対して多すぎる（上記割合が大きすぎる）、または Y_2O_3 がCaOに対して少なすぎる（上記割合が小さすぎる）と、焼結体をノズルとして使用したときに耐摩耗性が劣るおそれがある。またそのように Y_2O_3 がCaOに対して多すぎるか少なすぎる焼結体を坩堝として使用したときには、焼結体の開気孔率が高すぎ、ネオジムを含んだ溶湯の漏出につながりかねず坩堝として好ましくないと考えられる。なお、特定の理論に束縛されることを望むものではないが、 Y_2O_3 とCaOのモル比を例えば上記のように適切に設定することで、焼結後に適切な組成のイットリウムとカルシウムの化合物が得られ、焼結体に好ましい物性をもたらすと想定される。また、本発明の実施形態に係る焼結体の製造にあたっては、焼結温度は組成に応じて選択できるが、例えば1600℃以上2050℃以下の範囲の温度で焼結する

ことができる。また本発明の実施形態に係る焼結体の製造にあたっては、窒素雰囲気などの不活性雰囲気下で行うことができる。

[0036] 焼結体における開気孔率は、JIS R 1634 : 1998「ファインセラミックスの焼結体密度・開気孔率の測定方法」に準拠したアルキメデス法により算出することができる。また窒化ホウ素焼結体の寸法と質量から嵩密度を求めることができ、嵩密度と理論密度から全気孔率を算出することができる。焼結体における全気孔率は好ましくは25%以下、より好ましくは20%以下、さらに好ましくは10%以上20%以下の範囲とすることができる。

[0037] また焼結体における閉気孔率は、前述の方法で算出した全気孔率と開気孔率の差から算出できる。

[0038] 本発明の実施形態に係るノズルにおいては、ショア硬度が11Hs以上であることが好ましく、12Hs以上であることがさらに好ましい。ショア硬度が低すぎると、溶湯に対するノズルとしての耐摩耗性が低くなりすぎて耐用寿命が短くなってしまふ欠点がありえる。ショア硬度の上限には特に制限は無いが、加工性を考慮すると例えば70Hs以下、好ましくは60Hs以下であってもよい。一般的に窒化ホウ素焼結体には気孔が存在するため、乾式加工が採用されており、ショア硬度が高すぎると、加工工具の摩耗が激しくなり生産性が低下する。

[0039] 本発明の実施形態に係る坩堝においては、ショア硬度は特に制限は無いが、加工性を考慮すると例えば70Hs以下、好ましくは60Hs以下であってもよい。一般的に窒化ホウ素焼結体には気孔が存在するため、乾式加工が採用されており、ショア硬度が高すぎると、加工工具の摩耗が激しくなり生産性が低下する。

[0040] 好ましい実施形態におけるノズルまたは坩堝が、窒化ホウ素を50.0wt%以上97.5wt%以下の割合で含み、かつ不可避免的な不純物を除いてAl、Zr、Mg、Si、もしくはHfの酸化物または窒化物を含まず、かつ含有するCaの重量比率が、CaOに換算した量で0.3wt%以上12

、5 w t %以下であり、かつ含有するYの重量比率が、 Y_2O_3 に換算した量で1.0 w t %以上40.0 w t %以下であり、かつ Y_2O_3 に対するCaOの割合(Y_2O_3/CaO の値)がモル比にて0.2以上1.5以下であるという特徴の組み合わせを有していてもよい。また好ましい実施形態におけるノズルが、窒化ホウ素を50.0 w t %以上97.5 w t %以下の割合で含み、かつ不可避免的な不純物を除いてAl、Zr、Mg、Si、もしくはHfの酸化物または窒化物を含まず、かつ含有するCaの重量比率が、CaOに換算した量で0.3 w t %以上12.5 w t %以下であり、かつ含有するYの重量比率が、 Y_2O_3 に換算した量で1.0 w t %以上40.0 w t %以下であり、かつ Y_2O_3 に対するCaOの割合(Y_2O_3/CaO の値)がモル比にて0.2以上1.5以下であり、かつショア硬度が11 H s以上であるという特徴の組み合わせを有していてもよい。

[0041] 図1は、ネオジム合金粉末を製造する装置の構造を示す概略図であって、主にノズルの構造に注目したものである。溶融部(坩堝)2に投入されたネオジムを含む金属は、加熱部(ヒーター)3によって溶融され溶融金属(溶湯)1となる。加熱部(ヒーター)4で加熱されるノズル5を、溶融金属1が通り、冷却部(ディスクまたはロール)6に送られて凝固することで、ネオジム合金粉末が得られる。またこの図1に示した態様では、ノズル5を支持するための支持部材7も描いてある。

[0042] 図2は、本発明の別の実施形態に係る、ネオジム合金粉末を製造する装置の構造を示す概略図であって、特に坩堝の構造に注目したものである。溶湯11を収めた溶融部(坩堝)12は加熱部(ヒーター)13により加熱される。傾ける手段(不図示)により坩堝12を傾けることで、溶湯11を冷却部(ディスクまたはロールなど)16へと(例えば図示していないタンディッシュなどを介して)送り、冷却して凝固させることで、ネオジム合金粉末が得られる。

[0043] 本発明の実施形態においては、製造されるネオジム合金が、ネオジム(元素)を15 w t %以上35 w t %以下で含有することが好ましく、18 w t

%以上35wt%以下で含有することがさらに好ましく、20wt%以上35wt%以下で含有することがよりさらに好ましい。ネオジムの量が少なすぎると、得られる合金に期待する性能（例えば、ネオジム磁石としての磁力）が不十分になるおそれがある。

[0044] また本発明の実施形態においては、上述したノズルを支持するための支持部材（例えばノズル固定部品）を、上述したノズルと組み合わせて使用する態様も提供される。この支持部材は好ましくは、窒化ホウ素焼結体を含むように構成される。これは、ノズルと支持部材を同様の材料から構成することで、ノズル使用時に掛かる高温による熱膨張を受けても支持部材が破損しづらいという効果を奏することができるためである。例えば、ノズルと支持部材が同じ組成の窒化ホウ素焼結体から作成されていてもよいし、あるいは支持部材は下記の好ましい物性を有するような他の組成の窒化ホウ素焼結体から作成されていてもよい。

[0045] 上記支持部材は、JIS R1601:2008に則って測定される3点曲げ強さが10MPa以上であることが好ましく、またJIS R1618:2002に則って測定される線熱膨張係数が3ppm/K以下であることが好ましい。このような3点曲げ強さと線熱膨張係数を有する窒化ホウ素焼結体製の支持部材は、窒化ホウ素焼結体製のノズルと好適に組み合わせて使用可能である。

[0046] 本発明の或る実施形態においては、上述したノズルおよび坩堝のうちの少なくとも一方と、支持部材とを含んだ、ネオジム合金製造装置を提供可能である。

実施例

[0047] 以下、実施例により、本発明を詳細に説明する。

[0048] 粒度は、ヘキサメタリン酸ナトリウムの20wt%水溶液2mlを混ぜた純水200cc中に、測定サンプル60mgを投入し、超音波ホモジナイザー（日本精機製作所製、商品名「US-300」）で3分間分散させた後、マイクロトラック（日機装社製、商品名「MT3300EXII」）により

測定した。マイクロトラックの循環器の溶媒には純水を使用し、測定サンプルが適正濃度になるまで調整した。

[0049] ショア硬度は、作製した窒化ホウ素焼結体から幅4 mm×長さ40 mm×厚さ3.0 mmの試料に加工し、島津製作所社製のD型を用いてJIS Z 2246:2000に準じて測定した。

[0050] 酸素量は、堀場製作所社製のO/N同時分析機(EMGA-620W/C)を用い測定した。

[0051] 窒化ホウ素焼結体を構成する含有成分の分析は以下のように行った。すなわち、窒化ホウ素焼結体を窒化ケイ素乳鉢で粉砕し、Alリングにブリケット成型してから、蛍光X線(XRF)分析装置(リガク社製、Primus II)を用いて測定した。XRFで検出された元素の量は、酸化物換算にて算出した。

[0052] 窒化ホウ素焼結体の耐熱衝撃性は、作製した窒化ホウ素焼結体からのサンプルを加熱し、クラックが生じるまでの温度として評価した。

[0053] (実施例a1～a11および比較例a1～a4に共通する製法)

窒化ホウ素粉末(デンカ株式会社製、酸素含有量1.0 wt%、平均粒径 $20\mu\text{m}$)と、CaO粉末(キシダ化学社製、平均粒径 $30\mu\text{m}$)と、 Y_2O_3 粉末(阿南化成社製、平均粒径 $4.5\mu\text{m}$)とを種々の割合で10Lの円柱状樹脂ポットに $\phi 10\text{mm}$ の窒化ケイ素メディアと共に充填し、ボールミルで2時間混合し、表1に示す窒化ホウ素の混合粉末を得た。この混合粉末を一軸成型後、窒素雰囲気下、温度 2000°C 、加圧力12 MPaでホットプレス焼結してセラミックス焼結体を作製した。この焼結体を加工し、外径60 mm、内径30 mm、高さ150 mmの窒化ホウ素焼結体を得た。また、ホットプレス焼結して得られた窒化ホウ素焼結体の残部を窒化ケイ素乳鉢で粉砕し、XRFによる含有成分の測定を行った。その結果、表1記載の条件で焼結して得られた窒化ホウ素焼結体はB、Ca、Yの金属元素を表1に示す量と実質的に等しい量を有することを確認した。その他の金属元素は焼結体中に確認されなかった。これはすなわち、Al、Zr、Mg、Si、およ

びHfの酸化物および窒化物が、焼結体中に含まれていないことを裏づける結果である。

[0054] (実施例a1)

表1の実施例a1記載の原料は、上記ホットプレス条件にて処理し、ノズルの形状になるよう加工した。得られた窒化ホウ素ノズルの開気孔率は0.7%、ショア硬度は14Hsであった。

[0055] 1350℃に加熱した21.5wt%Nd-76.5wt%Fe-1.0wt%B-1.0wt%Dyの配合比のNd混合物を金属溶湯として用いた。この金属溶湯を、窒素ガス雰囲気下にて、1300℃まで予備過熱を行った実施例a1のノズルに通して、15時間連続しての鑄造を行った。実施例a1のノズルを使用した場合、鑄造中にノズルの詰まりは確認されなかった。使用したノズル部の摩耗状態を確認するため、冷えて固まった鑄造物ごとノズルを切断し、使用後のノズルの先端部の厚みを測定した。その結果、ノズル径の摩耗が使用前を基準として23%であることがわかった。

[0056] (実施例a2～a11)

表1の実施例a2～a11記載の原料は、実施例a1と同様の処理を行い、ノズル形状に加工した。これらのノズルを、実施例a1の記載と同様連続鑄造を行い、冷却後にそのノズルを切断し、ノズルの厚みを確認した。

[0057] 実施例a2～実施例a9のノズルは開気孔率0.2～1.0%、ショア硬度15～24Hsであり、ノズル径の摩耗は6～27%であった。また、実施例a10のノズルは開気孔率1.5%、ショア硬度18Hs、ノズル径の摩耗は46%であった。実施例a11のノズルは開気孔率2.5%、ショア硬度18Hs、ノズル径の摩耗は52%であった。このことから、実施例a2～実施例a9は、実施例a10および実施例a11に比べてもさらに、ノズルの摩耗をさらに抑制でき、より一層優れたノズルであることがわかった。また、いずれの実施例においてもノズルに割れ（欠損）は無く、ノズルとしての性能に大きな問題はないことがわかった。

[0058] (比較例a1～a4)

表 1 の比較例 a 1 ～ a 4 記載の原料を、実施例 a 1 と同様の処理を行い、ノズル形状に加工した。比較例 a 1 ～ a 4 は、開気孔率が 7.3 ～ 23.0 % と実施例 a 1 ～ a 11 に比べて高くなった。さらに比較例 a 1 および比較例 a 3 はショア硬度が 10 Hs と低くなった。

[0059] これらの比較例に係るノズルを、実施例 a 1 と同様の鑄造処理に掛けた。比較例 a 1 は 8.5 時間、比較例 a 3 は 6 時間の連続鑄造後に鑄造物の吐出量を制御できなくなり、安定した鑄造を維持することができなかった。ノズルの状態を確認するため、連続鑄造を止め、徐冷した後、固化した鑄造物の観察を行った。その結果、ノズルは、ノズルの吐出口から垂直方向に向かって 18 mm の部分までが欠損していた。さらにノズルを切断し、ノズル先端部のノズル径の摩耗が 90 % ～ 97 % であることを確認した。ノズルに割れ（欠損）が生じると正常な使用ができないため、ノズルとしての性能には大きな問題があることになる。

[0060] また比較例 a 2 は 11 時間、比較例 a 4 は 9.5 時間の連続鑄造後に鑄造物の吐出量を制御できなくなり、安定した鑄造を維持することができなかった。ノズルの状態を確認するため、連続鑄造を止め、徐冷した後、固化した鑄造物の観察を行った。その結果、ノズルの吐出口から垂直方向に向かって 48 mm の部分までが折れて欠損していた。さらにノズルを切断し、ノズル先端部のノズル径の摩耗が 38 % ～ 48 % であることを確認した。原因を考察すると、比較例 a 2 および比較例 a 4 は、ノズルの硬度が 25 Hs と高く、摩耗の具合は小さかったが、開気孔率が大きいため、ノズル側面部から金属溶湯の染み出しが発生し、欠損したものと考えられる。また比較例 a 1 および比較例 a 3 は、ショア硬度が 10 Hs であり、ノズルの摩耗が顕著に進行し、その結果、ノズルの欠損が発生したと考えられる。また比較例 a 2 および比較例 a 4 が他の比較例に比べて早期に吐出量を制御できなくなったことから、ネオジム合金の鑄造では、ショア硬度が開気孔率に比べて重要であることが示唆される。しかしながら、いずれの比較例でも実施例に比べて劣った性能であったことから、ショア硬度と開気孔率の適切な範囲の組み合わせ

せが、ネオジム合金の鋳造において重要であることも理解される。

[0061] [表1]

	BN	CaO	Y2O3	Y2O3 /CaO	相対 密度	全気孔 率	開気孔 率	ショア 硬度	ノズルの 割れ 割れの 有無	ノズル径の 摩耗割合
	wt%	wt%	wt%	mol比	%	%	%	Hs		%
実施例a1	97.5	0.6	1.9	0.8	82.2	17.8	0.7	14	なし	23
実施例a2	95.0	1.2	3.8	0.8	88.9	11.1	0.4	15	なし	6
実施例a3	90.0	2.4	7.6	0.8	90.0	10.0	0.2	18	なし	6
実施例a4	80.0	4.8	15.2	0.8	87.7	12.3	0.5	20	なし	9
実施例a5	50.0	12.0	38.0	0.8	81.5	18.5	1.0	24	なし	24
実施例a6	90.0	5.6	4.4	0.2	82.6	17.4	0.9	18	なし	27
実施例a7	90.0	3.3	6.7	0.5	88.5	11.5	0.4	18	なし	9
実施例a8	90.0	2.0	8.0	1.0	80.1	13.9	0.5	18	なし	16
実施例a9	90.0	1.4	8.6	1.5	84.7	15.3	0.8	18	なし	20
実施例a10	90.0	7.2	2.8	0.1	77.4	22.6	1.5	18	なし	46
実施例a11	90.0	0.6	9.4	3.9	75.4	24.6	2.5	18	なし	52
比較例a1	99.0	0.3	0.7	0.6	73.5	26.5	7.3	10	あり	90
比較例a2	40.0	14.4	45.6	0.8	72.7	27.3	10.0	25	あり	38
比較例a3	99.0	0.1	0.9	2.2	71.7	28.3	14.0	10	あり	97
比較例a4	40.0	43.2	16.8	0.1	67.9	32.1	23.0	25	あり	48

[0062] (実施例 b 1 ~ b 7 および比較例 b 1 ~ b 4 に共通する製法)

窒化ホウ素粉末（デンカ株式会社製、酸素含有量 1.0 wt %、平均粒径 $20\text{ }\mu\text{m}$ ）と、CaO 粉末（キシダ化学社製、平均粒径 $30\text{ }\mu\text{m}$ ）と、 Y_2O_3 粉末（阿南化成社製、平均粒径 $4.5\text{ }\mu\text{m}$ ）とを種々の割合で 10 L の円柱状樹脂ポットに $\phi 10\text{ mm}$ の窒化ケイ素メディアと共に充填し、ボールミルで 2 時間混合し、表 2 に示す窒化ホウ素の混合粉末を得た。この混合粉末を一軸成型後、窒素雰囲気下、温度 2000°C 、加圧力 12 MPa でホットプレス焼結してセラミックス焼結体を作製した。この焼結体を坩堝の形状に加工して、外径 150 mm、内径 130 mm、高さ 150 mm、底部の厚さが 10 mm を有する坩堝を得た。また、ホットプレス焼結して得られた窒化ホウ素焼結体の残部を窒化ケイ素乳鉢で粉砕し、XRF による含有成分の測定を行った。その結果、表 2 記載の条件で焼結して得られた窒化ホウ素焼結体は B、Ca、Y の金属元素を表 2 に示す量と実質的に等しい量を有することを確認した。その他の金属元素は焼結体中に確認されなかった。これはすなわち、Al、Zr、Mg、Si、および Hf の酸化物および窒化物が、焼結体中に含まれていないことを裏づける結果である。

[0063] (実施例 b 1)

表 2 の実施例 b 1 記載の原料は、上記ホットプレス条件にて処理し、上述した坩堝の形状になるよう加工した。得られた窒化ホウ素坩堝の開気孔率は 0.7 %、耐熱衝撃性は 1500°C であった。

[0064] 1350°C に加熱した 21.5 wt % Nd - 76.5 wt % Fe - 1.0 wt % B - 1.0 wt % Dy の配合比の Nd 混合粉末を、上記で加工して得られた坩堝に充填した。坩堝に充填した混合粉末は、窒素ガス雰囲気下にて、常温で 4 時間保持し、常温から 1000°C までを $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 1200°C までを $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 1400°C までを $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、さらに 1400°C を 32 時間保持し、溶融した。この溶融物（溶湯）を、雰囲気温度 1400°C の環境下で上記坩堝を 135° に傾けることで坩堝の外部へと放出した。溶融物の放出開始から 15 分後、加熱を止め、雰囲気の冷却を

行い、坩堝を回収した。回収した坩堝を確認した結果、充填したNd混合粉末の付着率は使用量全体に対して1.3wt%であった。また、加熱処理による坩堝の割れは確認されなかった。さらに坩堝を切断し、坩堝の側面及び底部の厚みを測定し、測定箇所全てにおいて坩堝として使用した後の焼結体の厚みが10mmであることがわかった。これはすなわち、加熱処理によって焼結体の厚みが減損していないことを意味する。

[0065] (実施例b2～b7)

表2の実施例b2～b7記載の原料は、実施例b1と同様の処理を行い、上述した坩堝の形状に加工した。これらの坩堝を、実施例b1の記載と同様の加熱処理を行い、冷却後にその坩堝に付着したNd混合粉末の割合、クラックの発生の有無、さらに切断した坩堝の厚みを確認した。

[0066] 実施例b2～b5の坩堝は開気孔率0.2～1.3%、耐熱衝撃性1200～1500℃であり、充填したNd混合粉末の付着率は1.5～3.6wt%、坩堝の厚みは加熱処理前と同様10mmであった。

[0067] また、実施例b6の坩堝は開気孔率1.4%、耐熱衝撃性1200℃であり、充填したNd混合粉末の付着率は10.7wt%、坩堝の厚みは加熱処理前と同様に10mmであった。

[0068] 実施例b7の坩堝は開気孔率2.2%、耐熱衝撃性1100℃であり、充填したNd混合粉末の付着率は11.5wt%、坩堝の厚みは加熱処理前と同様に10mmであった。このことから、実施例b2～実施例b5は、実施例b6および実施例b7に比べて、Nd混合物が坩堝に付着することをさらに抑制でき、より一層優れた坩堝であることがわかった。

[0069] (比較例b1～b4)

表2の比較例b1～b4記載の原料を、実施例b1と同様の処理を行い、坩堝形状に加工した。比較例b1～b4は、開気孔率が9.3～28.3%と実施例b1～b7に比べて高くなった。さらに比較例b2および比較例b3は耐熱衝撃性が500～800℃と低くなった。

[0070] これらの比較例に係る坩堝を、実施例b1と同様の加熱処理に掛けた。比

較例 b 1 は 1 4 0 0℃での保持で 2 6 時間経過した際に、また比較例 b 4 は 3 0 時間の保持後に、それぞれ坩堝の外壁に溶融金属の染み出しが観察された。これはすなわち、ネオジム金属成分が坩堝外壁を経由して外部へ流出したということであり、坩堝としての機能を発揮できなくなり、安定した鑄造を維持することができなくなったことを意味する。

[0071] 比較例 b 1 および b 4 の坩堝の状態を確認するため、加熱処理を止め、徐冷した後、固化した鑄造物の観察を行った。その結果、坩堝と溶融金属が接する全域で、坩堝外壁部からの染み出しが発生していた。坩堝の割れは確認されなかった。さらに坩堝を切断して観察したところ、坩堝の厚みは実施例同様に変化していなかった。

[0072] また比較例 b 2 については、実施例 b 1 同様の加熱処理を行ったところ、充填した N d 混合粉末の付着率が 1 9 . 3 w t %であった。坩堝の状態を確認するため、加熱処理を止め、徐冷した後、固化した鑄造物の観察を行った。その結果、坩堝の底部の内壁に大きさ 2 . 6 m m のクラックを確認した。充填した物質の坩堝の外部へのこのクラック部からの染み出しはこの時点では確認されなかったが、安全上好ましくなく、坩堝としての製品寿命に問題があることが確認された。

[0073] また、比較例 b 1 ～ b 4 のいずれでも充填した N d 混合粉末の付着率が 1 9 . 3 w t % ～ 3 9 . 3 w t % と実施例に比べて相当多くなった。これは、ネオジム合金の製造の歩留まりにおいて不利であるだけでなく、坩堝自体の品質への影響も考えられ、好ましくない。

[0074]

[表2]

	BN wt %	CaO wt %	Y2O3 wt %	Y2O3/CaO mol比	相対密度 %	全気孔率 %	開気孔率 %	耐熱衝撃性 °C	付着率 wt%
実施例 b 1	97.5	0.5	2.0	1.0	81.6	18.4	0.7	1500	1.3
実施例 b 2	95.0	1.0	4.0	1.0	85.8	14.2	0.5	1500	1.5
実施例 b 3	50.0	10.0	40.0	1.0	78.8	21.2	1.3	1300	2.3
実施例 b 4	95.0	1.6	3.4	0.5	89.1	10.9	0.2	1300	3.2
実施例 b 5	95.0	0.7	4.3	1.5	84.4	15.6	0.6	1200	3.6
実施例 b 6	95.0	3.6	1.4	0.1	77.8	22.2	1.4	1200	10.7
実施例 b 7	95.0	0.3	4.7	3.9	79.4	20.6	2.2	1100	11.5
比較例 b 1	99.5	0.1	0.4	1.0	65.3	34.7	21.3	1500	31.3
比較例 b 2	30.0	14.0	56.0	1.0	64.3	35.7	9.3	800	19.3
比較例 b 3	30.0	4.2	65.8	3.9	64.1	35.9	20.3	500	31.3
比較例 b 4	99.5	0.4	0.1	0.1	62.0	38.0	28.3	1500	39.3

符号の説明

- [0075] 1 溶融金属（溶湯）
2 溶融部（坩堝）
3 加熱部（ヒーター）
4 加熱部（ヒーター）
5 ノズル

- 6 冷却部（ディスク、ロール）
- 7 支持部材
 - 1 1 溶融金属（溶湯）
 - 1 2 溶融部（坩堝）
 - 1 3 加熱部（ヒーター）
 - 1 6 冷却部（ディスク、ロール）

請求の範囲

- [請求項1] ネオジム合金製造用の、窒化ホウ素を含む焼結体から構成されるノズルまたは坩堝であって、
- 窒化ホウ素を50.0wt%以上97.5wt%以下の割合で含み、
- 不可避的な不純物を除いてAl、Zr、Mg、Si、もしくはHfの酸化物または窒化物を含まないことを特徴とする、ネオジム合金製造用のノズルまたは坩堝。
- [請求項2] 含有するCaの重量比率が、CaOに換算した量で0.3wt%以上12.5wt%以下であり、かつ含有するYの重量比率が、Y₂O₃に換算した量で1.0wt%以上40.0wt%以下であることを特徴とする、請求項1に記載のノズルまたは坩堝。
- [請求項3] Y₂O₃に対するCaOの割合（Y₂O₃/CaOの値）がモル比にて0.2以上1.5以下であることを特徴とする、請求項2に記載のノズルまたは坩堝。
- [請求項4] ネオジム元素を15wt%以上35wt%以下で含有するネオジム合金の製造に用いられることを特徴とする、請求項1から3のいずれか一項に記載のノズルまたは坩堝。
- [請求項5] ショア硬度が11Hs以上である、請求項1から4のいずれか一項に記載のノズル。
- [請求項6] ネオジム合金の製造方法であって、
- 酸素含有量が1.5wt%以下である窒化ホウ素を含んだ原料を焼結し、窒化ホウ素を含む焼結体から構成されるノズルおよび溶融部を作成するステップと、
- 前記溶融部にネオジムを含む材料を投入し加熱して溶湯とするステップと、
- 前記溶湯を、前記ノズルを通して冷却部へ送るステップと、
- 前記冷却部において溶湯を凝固させ、ネオジム合金を得るステップ

と

を含み、

前記ノズルおよび前記溶融部のうちの少なくとも一方は、窒化ホウ素を 50.0 wt % 以上 97.5 wt % 以下の割合で含み、かつ、

前記ノズルおよび前記溶融部のうちの少なくとも一方は、不可避免的な不純物を除いて Al、Zr、Mg、Si、もしくは Hf の酸化物または窒化物を含まない

ことを特徴とする、製造方法。

[請求項7] 前記原料が、前記原料全体の量を基準として、0.3 wt % 以上 12.5 wt % 以下の CaO と、1.0 wt % 以上 40.0 wt % 以下の Y_2O_3 を含む、請求項 6 に記載の製造方法。

[請求項8] Y_2O_3 に対する CaO の割合 (Y_2O_3 / CaO の値) がモル比にて 0.2 以上 1.5 以下であることを特徴とする、請求項 7 に記載の製造方法。

[請求項9] 前記ネオジム合金が、ネオジム元素を 15 wt % 以上 35 wt % 以下で含有することを特徴とする、請求項 6 から 8 のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項10] 前記ノズルのショア硬度が 11 Hs 以上である、請求項 6 から 9 のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項11] 請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載のノズルおよび坩堝のうちの少なくとも一方と、

前記ノズルを支持するための、窒化ホウ素を含む焼結体から構成される支持部材と

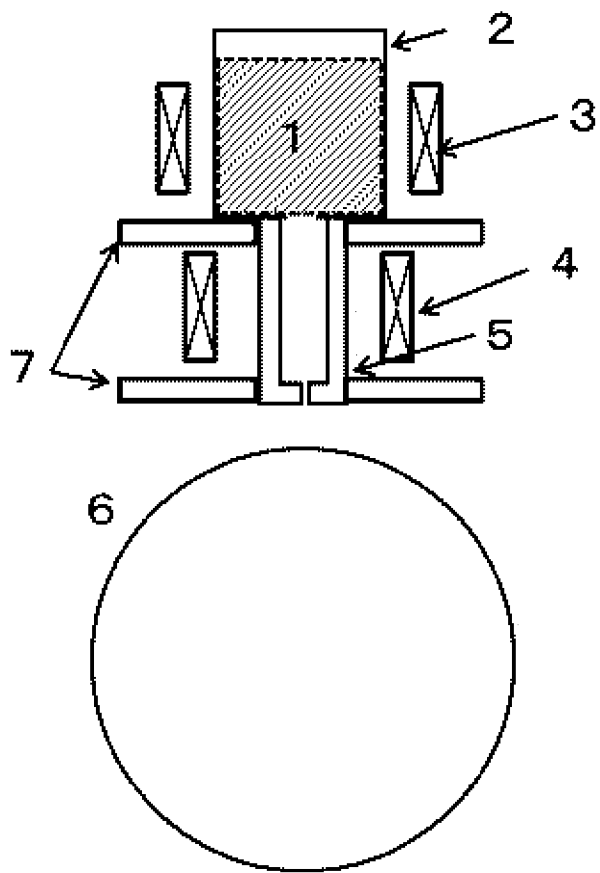
を含む、ネオジム合金製造装置。

[請求項12] 前記支持部材が、10 MPa 以上の 3 点曲げ強さおよび 3 ppm/K 以下の線熱膨張係数を有する、請求項 11 に記載のネオジム合金製造装置。

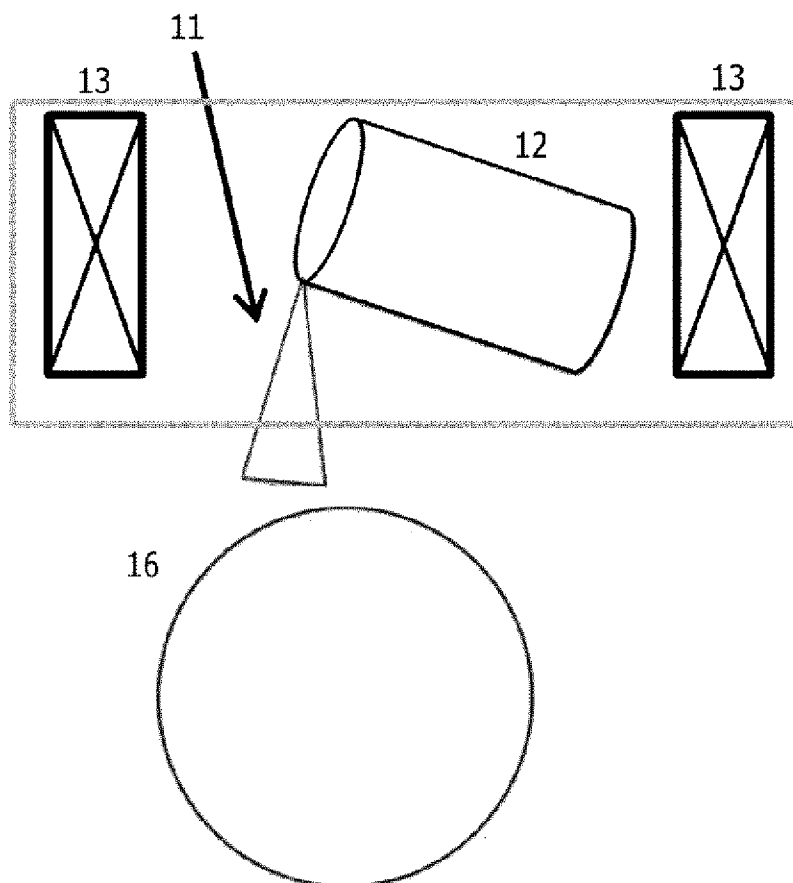
[請求項13] 前記支持部材が、前記ノズルまたは前記坩堝と同じ窒化ホウ素を含

む焼結体から構成される、請求項 1 1 または 1 2 に記載のネオジム合金製造装置。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/019949

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22D11/06(2006.01)i, B22D11/00(2006.01)i, B22D41/54(2006.01)i, C04B35/583(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)

B22D11/06, B22D11/00, B22D41/54, C04B35/583

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
<u>X</u> A	US 5201359 A (GENERAL MOTORS CORP.), 13 April 1993 (13.04.1993), column 1, line 15 to column 2, line 15 (Family: none)	<u>1, 4-6, 9, 10</u> <u>2, 3, 7, 8,</u> 11-13
<u>X</u> A	US 4741464 A (GENERAL MOTORS CORP.), 03 May 1988 (03.05.1988), column 2, lines 18 to 53; column 3, lines 28 to 30 (Family: none)	<u>1, 4-6, 9, 10</u> <u>2, 3, 7, 8,</u> 11-13
A	JP 2002-336941 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 26 November 2002 (26.11.2002), entire text (Family: none)	1-13

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 July 2017 (25.07.17)

Date of mailing of the international search report
01 August 2017 (01.08.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/019949

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 1-246178 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 02 October 1989 (02.10.1989), entire text (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. B22D11/06(2006.01)i, B22D11/00(2006.01)i, B22D41/54(2006.01)i, C04B35/583(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. B22D11/06, B22D11/00, B22D41/54, C04B35/583

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
<u>X</u> A	US 5201359 A (GENERAL MOTORS CORPORATION) 1993.04.13, 第1欄第15行-第2欄第15行 (ファミリーなし)	<u>1, 4-6, 9, 10</u> 2, 3, 7, 8, 11-13
<u>X</u> A	US 4741464 A (GENERAL MOTORS CORPORATION) 1988.05.03, 第2欄第18-53行、第3欄第28-30行 (ファミリーなし)	<u>1, 4-6, 9, 10</u> 2, 3, 7, 8, 11-13

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.07.2017

国際調査報告の発送日

01.08.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

池ノ谷 秀行

4 E

4142

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

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	JP 2002-336941 A (信越化学工業株式会社) 2002. 11. 26, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 1-246178 A (電気化学工業株式会社) 1989. 10. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-13