

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6731633号
(P6731633)

(45) 発行日 令和2年7月29日(2020.7.29)

(24) 登録日 令和2年7月9日(2020.7.9)

(51) Int.Cl.	F I
H O 1 F 41/02 (2006.01)	H O 1 F 41/02 G
C 2 2 F 1/16 (2006.01)	C 2 2 F 1/16 C
H O 1 F 1/047 (2006.01)	H O 1 F 1/047
C 2 2 C 22/00 (2006.01)	C 2 2 C 22/00
C 2 2 F 1/00 (2006.01)	C 2 2 F 1/00 6 2 3
請求項の数 4 (全 10 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2016-41157 (P2016-41157)	(73) 特許権者	504258527 国立大学法人 鹿児島大学
(22) 出願日	平成28年3月3日(2016.3.3)		鹿児島県鹿児島市郡元一丁目21番24号
(65) 公開番号	特開2017-157738 (P2017-157738A)	(73) 特許権者	504157024 国立大学法人東北大学
(43) 公開日	平成29年9月7日(2017.9.7)		宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号
審査請求日	平成31年3月4日(2019.3.4)	(74) 代理人	100095407 弁理士 木村 満
		(74) 代理人	100168114 弁理士 山中 生太
		(74) 代理人	100133592 弁理士 山口 浩一
		(74) 代理人	100162259 弁理士 末富 孝典
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 Mn - Al 永久磁石の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Mn、Al 及び不可避免的不純物からなる材料に Mn - Al 系の 相が生成される温度で第 1 の熱処理を施す工程と、

前記 相が生成された前記材料に磁束密度が 1 0 T 以上の磁場を印加しながら第 2 の熱処理を施し、 相を生成する工程と、を備える、

ことを特徴とする Mn - Al 永久磁石の製造方法。

【請求項 2】

前記第 2 の熱処理の温度は、前記材料のキュリー温度以下の温度である、

ことを特徴とする請求項 1 に記載の Mn - Al 永久磁石の製造方法。

【請求項 3】

前記第 2 の熱処理の温度は、3 0 0 ~ 3 5 0 である、

ことを特徴とする請求項 2 に記載の Mn - Al 永久磁石の製造方法。

【請求項 4】

前記第 2 の熱処理の時間は、2 4 h 以上である、

ことを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の Mn - Al 永久磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、Mn - Al 永久磁石の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、ハイブリッドカーのモータ等の用途に、ネオジム磁石（Nd - Fe - B磁石）と呼ばれる永久磁石が等しく広く使用されている。ネオジム磁石は、保磁力が高いものの、モータ等の使用に伴う温度上昇とともに保磁力が低下する問題点を有する。この問題点に対し、高温高保磁力の要求を満たすために希少元素であるDy元素をNd元素に添加することが行われている。

【0003】

このようなネオジム磁石の代替として、希少元素を添加することなく、特に高温で高い磁石特性を有する材料が求められている。この点について、Mn基の永久磁石材料は、元素的に優位性が高いために各種材料について実用化に向けた研究が進められている。

10

【0004】

Mn基の永久磁石材料は、例えば特許文献1のようなMnBiが挙げられる。

【0005】

この他、Mn - Alは、合金系磁石として知られており、加工性に優れることが長所として挙げられる。磁力としての特徴は、フェライト磁石とネオジム磁石との中間に位置する。

【0006】

しかしながら、Mn - Alは、永久磁石となる相が非平衡相であるため安定化させることが困難である。従って、Mn - Al永久磁石として実際に得られる磁力は微量であった。

20

【0007】

これに対し、相を安定化させるために、特許文献2のように数重量%程度のC元素を加えてMn - Al - C永久磁石とすることが行われている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2015 - 63725号公報

【特許文献2】特開平10 - 270224号公報

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

Mn基の永久磁石材料については種々の研究がなされているが、上述のように高温高保磁力を満たす材料の要求がますます強くなっている。また、需要の増大に伴いより容易に製造可能なことも求められている。

【0010】

従って、Mn - Al系の永久磁石についても従来のようなMn - Al - Cの製造方法に代わる新たな製造方法及び永久磁石を提供することが期待されている。

【0011】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであって、C元素の添加を不要とするMn - Al永久磁石の製造方法を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記目的を達成するため、本発明の第1の観点に係るMn - Al永久磁石の製造方法は、

Mn、Al及び不可避的不純物からなる材料にMn - Al系の相が生成される温度で第1の熱処理を施す工程と、

前記相が生成された前記材料に磁束密度が10T以上の磁場を印加しながら第2の熱処理を施し、相を生成する工程と、を備える、ことを特徴とする。

【0013】

50

前記第2の熱処理の温度は、前記材料のキュリー温度以下の温度である、
こととしてもよい。

【0014】

前記第2の熱処理の温度は、300～350 である、
こととしてもよい。

【0015】

前記第2の熱処理の時間は、24h以上である、
こととしてもよい。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、C元素の添加を不要とするMn-Al永久磁石の製造方法が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明の実施形態に係るMn-Al永久磁石の製造工程を示すフローチャートである。

【図2】Mn-Alの二元系平衡状態図である。

【図3】本発明の実施形態に係るMn-Al永久磁石の製造過程の相変態を模式的に示す図である。

【図4】熱処理時に磁場を印加しない場合のMn-Al永久磁石の製造過程の相変態を模式的に示す参考図である。

【図5】(a)及び(b)は、MnBi焼結体の永久磁石の製造過程の相変態を模式的に示す参考図である。

【図6】互いに熱処理時の温度及び磁場を異ならせた場合の磁化曲線を示すグラフ図である。

【図7】(a)～(c)は、互いに熱処理時の温度を異ならせた場合の磁化曲線を示すグラフ図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明の実施形態に係る永久磁石の製造方法を図1のフローチャートに従って説明する。

【0019】

まず、永久磁石の原料を合成する(ステップS10)。本実施形態における永久磁石の原料は、MnとAlとの2種類である。なお、製造過程で混入し得る微量の不可避的不純物を含むことは許容される。

【0020】

本実施形態に係る永久磁石は、Mn-Alの二元系材料であり、永久磁石となるCuAu構造の相が形成されたものである。従って、原料におけるMnの割合は、Mn-Al系の相となり得る範囲である。

【0021】

Mn-Alの二元系平衡状態図を図2に示す(出典:無機材料データベース(AtomWork、<http://crystdb.nims.go.jp/>)及びBinary Alloy Phase Diagrams, II ed. (1990))。なお、本明細書の説明のために、引用した二元系平衡状態図に追記を行った。

【0022】

図2において、Mnの割合が概ね48.5～59.5at%の範囲内で、840以下の略矩形の領域が磁石になる相となり得る領域(相生成領域)である。しかしながら、相は非平衡相であるため通常の熱処理によっては生成できない。相生成領域では、 $Mn_{11}Al_{15}$ (相)とMn(相)とが平衡相となる。

【0023】

従って、原料の配合は相生成領域の範囲内で行われる。但し、後述のように製造過程

10

20

30

40

50

において熱処理によってhcp (hexagonal close-packed) 構造の相 ($Mn_{0.55}Al_{1.45}$) を生成させるため、概ね55at%前後である。

【0024】

続いて、上記原料を炉中で溶解する(ステップS20)。溶解時の温度は、図2の二元系平衡状態図で液相(L)となる温度であり、例えば1400である。溶解の時間は、原料が十分に溶解されるよう、原料の量及び炉の設備等の条件に基づき決定される。

【0025】

続いて、溶解後の原料を所定の鋳型内で鋳造し、鋳塊を製造する(ステップS30)。鋳塊の製造方法は、公知のMn-Al-C永久磁石に用いる方法でよいが、その他にも後述の熱処理に供するために適するものであればよい。

【0026】

続いて、鋳塊に溶体化熱処理(第1の熱処理)を行い、相が生成された材料とする(ステップS40)。熱処理の温度は、相が生成され得る温度であり、例えば1000~1100である。熱処理の時間は、相が十分に生成されるよう、鋳塊の量及び炉の設備等の条件に基づき決定される。所定の熱処理が終了したら、相が生成された材料を焼入れ等により急冷する。

【0027】

続いて、相が生成された材料に対し磁場を印加しながら熱処理(第2の熱処理)を行う(ステップS50)。

【0028】

熱処理の温度は、相から相変態した相が生成される温度であればよく、例えば350である。但し、熱処理の温度が高すぎると、一旦は相が生成されるものの、経時的な熱処理に伴い、相及び非平衡相である相から平衡相の相及び相が生成されてしまう。また、相から相及び相が生成される割合も増加する。従って、これらの相変態のため、十分な磁力、即ち十分な分率の相を有する永久磁石を製造することが困難となるおそれがある。また、熱処理の温度が低すぎると、相の生成のために時間がかかり過ぎてしまうため好ましくない。有限の熱処理時間で十分に相変態が進行するためには、300以上であることが望ましい。

【0029】

従って、永久磁石の製造のために好ましい熱処理温度は、磁場による磁石相の安定化を有効とするため、キュリー温度(380)以下であり、熱処理において相の十分な生成に必要な時間を考慮し、例えば350とすることができる。熱処理の時間は、当該熱処理の温度との兼ね合いで決定されるが、例えば48hである。

【0030】

印加する磁場の強さは、相の生成に対して好ましい値とすればよく、例えば15Tとすることができる。

【0031】

所定の熱処理が終了したら、相が生成された材料を炉冷又は液冷等によって冷却する。この場合、相から相及び相への相変態が抑制される方法であることが好ましい。

【0032】

その後、相が生成された材料を仕上げ加工する(ステップS60)ことによって、所望の永久磁石の製品が完成する。

【0033】

次に、本実施形態において第2の熱処理中に磁場を印加する理由について説明する。

【0034】

Mn-Al系の材料において、生成された相に対して第2の熱処理に相当する温度で磁場を印加しないで熱処理すると、図3に示すように、非平衡相である相に相変態する。また、相から平衡相である相及び相にも相変態する。この場合、生成される相の割合が相及び相の割合よりも多かつたとしても、相は時間の経過とともにさらに相及び相に相変態することで減少してしまう。そのため、Mn-Al永久磁石は、通

10

20

30

40

50

常の熱処理によっては高磁力の実用的な永久磁石として利用することが困難であった。

【0035】

これに対し、本実施形態のように第2の熱処理中に磁場を印加するのは、強磁性を有する非平衡相の相を選択的に生成させ、且つ安定化させることが可能になるためである。この第2の熱処理での挙動を図4に模式的に示す。

【0036】

磁場を印加する第2の熱処理では、相から生成される相の割合は、相及び相に比べて著しく大きくなる。また、相から相及び相への相変態が図3の場合に比べて抑制されるため、材料中に相として残存する量を従来の製造方法に比べて多量に確保することができる。

10

【0037】

但し、図4に示すような低い割合であっても相から相及び相への変化が起こることから、過大な長時間の熱処理を行うと相は次第に減少していくものと考えられる。

【0038】

ここで、先行技術であるMnBi永久磁石(特許文献1)との違いについて説明する。

【0039】

図5(a)に示すように、Mn粉末とBi粉末との混合物を例えば280で焼結することで、化合物としてのMnBiが生成される。また、図5(b)に示すように、焼結の温度をより低くし例えば250とした場合、通常MnBiは生成されない。特許文献1では、図5(b)の温度の条件でさらに磁場を印加しながら混合物を焼結することで、図5(a)のようにMnBiへの化学反応を促進するものである。また、焼結時の磁場の方向に従ってMnBiに磁気異方性が得られる。

20

【0040】

これに対し、本実施形態のMn-Alは合金であるため、化合物の反応に対する磁場の印加とは意味が大きく異なる。hcp構造の相から磁場を印加せずに熱処理を行うと、非強磁性の相及び相が生成されるため、磁石とはならない。本実施形態は、磁場を印加することで、上述のように非平衡相の強磁性相を選択的に生成させ且つ安定化させるものである。

【0041】

また、広く用いられているMn-Al-C永久磁石の製造方法との違いについて説明する。

30

【0042】

Mn-Al-C永久磁石の場合、相を生成させる第1の熱処理(図1のステップS40に相当)の後に、約700での押出加工を行う。永久磁石に一軸の磁気異方性を与える場合にはさらに押出軸方向に約700で据込加工を行う。その後、仕上げ加工(図1のステップS60に相当)を行い、永久磁石を製造する。

【0043】

このように、Mn-Al-C永久磁石では本実施形態の場合よりも高い700程度の温度で機械的な加工を施す必要がある。これに対し、本実施形態では、炭素の添加を省略し、且つ、熱間の機械的な加工に代えてキュリー温度以下の比較的低い温度の炉で処理することが可能となるため、製造方法として大きく簡易化することができる。

40

【0044】

以上説明したように、本実施形態によれば、原料にC元素を用いることなく、Mn及びAlの2種類で高磁力の永久磁石を製造できる。また、相を生成するために高温での押出加工等をすることなく、キュリー温度以下の比較的低温であり、押出加工等の設備を要しない熱処理装置で対応することが可能である。

【実施例】

【0045】

以下に、本発明の代表的な実施例を示し、本発明を更に具体的に明らかにすることとするが、本発明が、そのような実施例の記載によって、何等の制約をも受けるものでないこ

50

とは、言うまでもないところである。また、本発明には、以下の実施例の他、上記した具体的記述以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて、種々なる変更、修正、改良等を加え得るものであることが、理解されるべきである。

【0046】

(実施例1)

Mn元素及びAl元素の原料をMnが全体の55at%として用意した。これらの原料を配合し高周波溶解した後、直径10mmのロッド状の鑄型で急冷した。これにより得られたロッド状試料を厚さ2mmのディスク状に切断し、ディスク状試料とした。ディスク状試料に対し1100で1日の溶体化処理後、氷水中で急冷した(第1の熱処理)。

【0047】

その後、ディスク状試料に対し、磁石相(相)を生成させる熱処理を300及び350の熱処理温度において、それぞれ15T、10T及び0Tの磁場中で行った(第2の熱処理)。熱処理時間は12h、24h、48h、及び96hとした。

【0048】

第2の熱処理の後、各試料について、磁化測定を最大1.5Tの外部磁場に対して、それぞれ27にて行った。その結果を図6に示す。

【0049】

図6において、横軸は熱処理時間(Annealing time(hour))を表し、縦軸は1.5Tにおける磁化(Magnetization(emu/g))を表す。図6から、10T中、15T中のいずれの磁場中熱処理した試料においても、相の選択生成の効果が明確に現れ、磁力が向上した。また、熱処理温度が低く、生成に時間がかかることから磁場による相の選択生成の効果が低いと考えられる300の熱処理においても、48hを超える長時間の熱処理により、磁場(15T)を印加した場合は磁場を印加しない(0T)場合に比べて明確に永久磁石としての性能(磁力)が向上していることが分かる。

【0050】

(実施例2)

実施例1と同様の、第1の熱処理によって相が生成されたディスク状試料を用意した。これらのディスク状試料に対し、相から相への相変態初期である4hの第2の熱処理を行った。熱処理の温度は、300、350及び400である。また、各温度について、熱処理中に印加する磁場強度を0Tと15Tとの2ケースとした。

【0051】

第2の熱処理の後、各試料について、磁化曲線を取得した。外部磁場は最大1.2Tとし、室温で測定した。その結果を図7(a)~(c)に示す。

【0052】

図7(a)~(c)の各グラフの横軸は外部磁場(Magnetic field(T))を表し、縦軸は磁化(Magnetization(emu/g))を表す。また、図7(a)は300、図7(b)は350、及び、図7(c)は400の測定結果を示し、各図において、熱処理時に印加される磁場を0Tと15Tとの2ケースとして記載している。

【0053】

図7(a)の300の場合、0Tと15Tとではいずれも直線状となり、相変態初期(4h)の段階では明確な磁場効果が現れないことが分かる。即ち、いずれの場合も相はほとんど生成されていないと言える。

【0054】

図7(b)の350の場合、0Tの磁化曲線は直線状に近いのに対し、15Tでは明確な強磁性の磁化曲線が現れている。つまり、15Tの磁場を印加することで、相が選択的に生成されたと言える。また、350がMn-Alのキュリー温度(380)付近の温度であるため、0Tとの違いがより顕著に現れたものと考えられる。

【0055】

図7(c)の400の場合、大きな磁化が観測されたが、0Tと15Tとではいずれもほぼ重なった磁化曲線となっている。これは、相の生成が磁場の印加に起因するもの

10

20

30

40

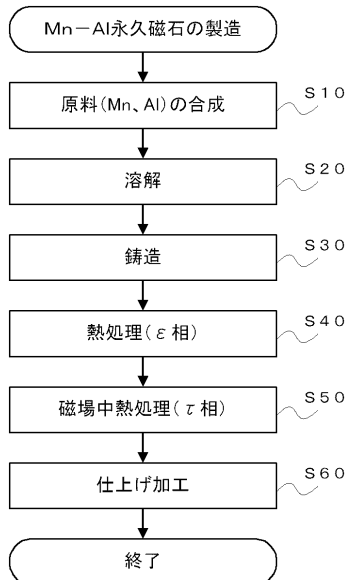
50

よりも、温度によって生成されるものが支配的であることを示している。但し、温度の要因が支配的であることから、キュリー温度よりも高い温度では、磁場を印加したとしても相から相及び相に相変態する割合が高くなるため、長時間の熱処理を経ると残存する相が減少してしまい、磁力が減少すると考えられる。

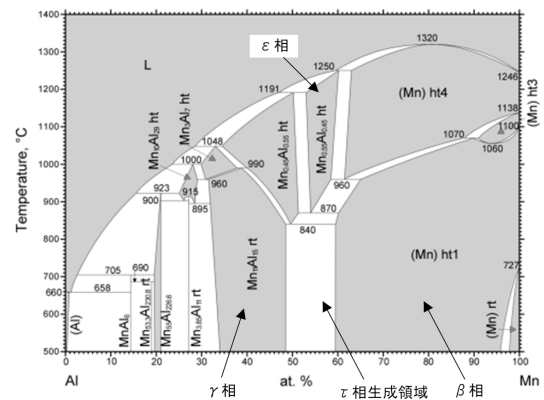
【 0 0 5 6 】

図 7 (a) ~ (c) の比較から、磁場中の熱処理によって、明確に磁化が向上していることが分かる。また、熱処理の温度として、本実施例の 3 種類の中ではキュリー温度よりやや低く、磁気エネルギーによる相の安定化が見込まれる温度の 3 5 0 の例が好ましいと言える。

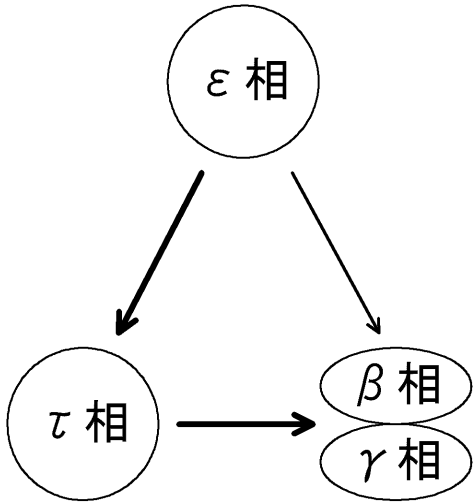
【 図 1 】



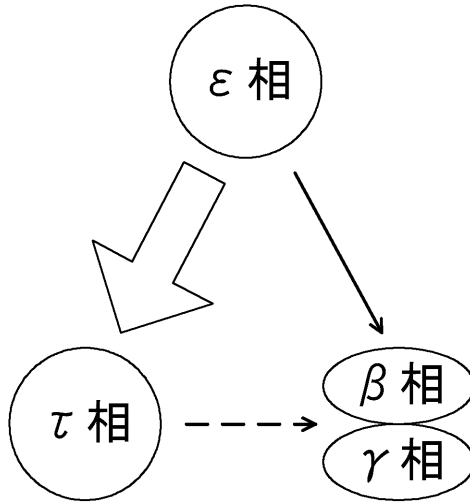
【 図 2 】



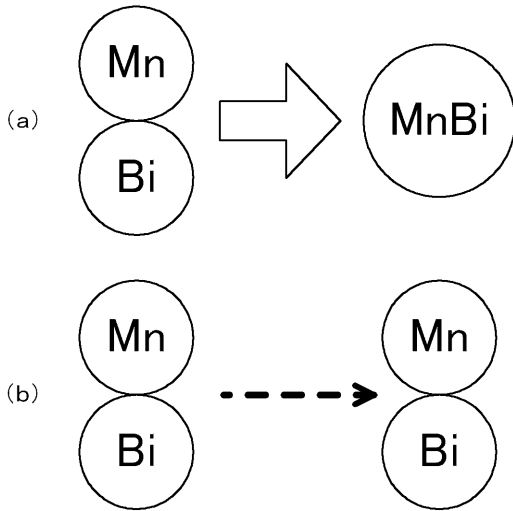
【 図 3 】



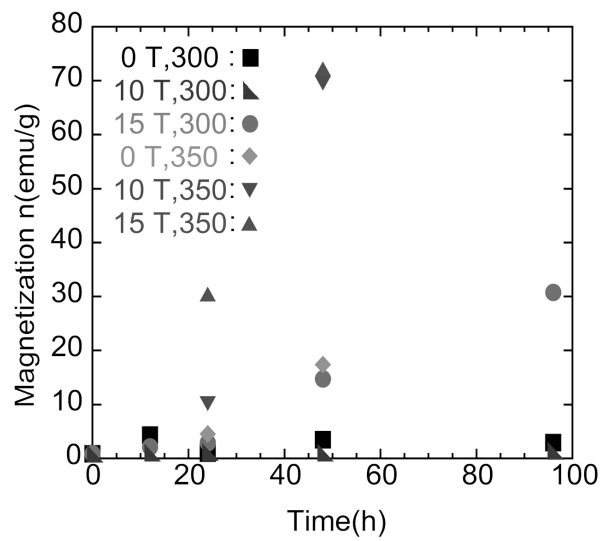
【 図 4 】



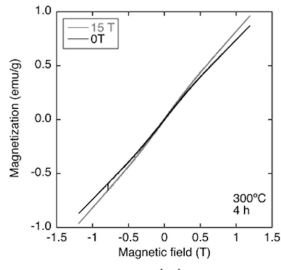
【 図 5 】



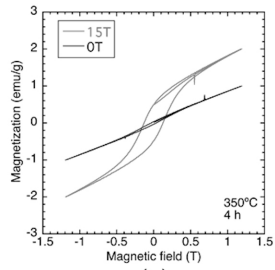
【 図 6 】



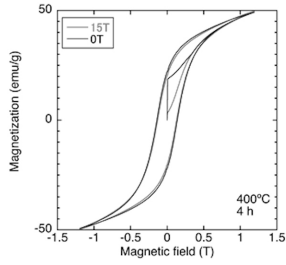
【 7 】



(a)



(b)



(c)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		
	C 2 2 F	1/00	6 2 4
	C 2 2 F	1/00	6 6 0 D
	C 2 2 F	1/00	6 9 1 B
	C 2 2 F	1/00	6 9 1 C
	C 2 2 F	1/00	6 9 2 A
	C 2 2 F	1/00	6 8 2
	C 2 2 F	1/00	6 9 1 Z
	C 2 2 F	1/00	6 0 1
	C 2 2 F	1/00	A

(74)代理人 100177149

弁理士 佐藤 浩義

(72)発明者 三井 好古

鹿児島県鹿児島市郡元一丁目2番24号 国立大学法人 鹿児島大学内

(72)発明者 小林 領太

鹿児島県鹿児島市郡元一丁目2番24号 国立大学法人 鹿児島大学内

(72)発明者 小山 佳一

鹿児島県鹿児島市郡元一丁目2番24号 国立大学法人 鹿児島大学内

(72)発明者 梅津 理恵

宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内

(72)発明者 水口 将輝

宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内

審査官 鈴木 孝章

(56)参考文献 米国特許出願公開第2010/0218858 (US, A1)

特開昭58-167760 (JP, A)

特開昭55-033100 (JP, A)

特開2001-217108 (JP, A)

小嶋、他、Mn-A1系磁石合金の変態過程、日本金属学会会報、日本、日本金属学会、1980年11月10日、第20巻第3号、183-190、URL、www.jstage.jst.go.jp

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 F 4 1 / 0 2

H 0 1 F 1 / 0 4 7

C 2 2 F 1 / 0 0

C 2 2 F 1 / 1 6

C 2 2 C 2 2 / 0 0