201920706

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201920706 A

(43)公開日： 中華民國 108 (2019) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：107131000 (22)申請日： 中華民國 107 (2018) 年 09 月 04 日

(51)Int. Cl.： *C22C22/00 (2006.01)* *C22C1/02 (2006.01)*
C22F1/16 (2006.01) *B22F9/08 (2006.01)*
B22F1/00 (2006.01) *H01F1/047 (2006.01)*
H01F1/06 (2006.01) *H01F7/02 (2006.01)*

(30)優先權：2017/09/04 歐洲專利局 17189240.9

(71)申請人：瑞典商好根那公司 (瑞典) HOGANAS AB (PUBL) (SE)
瑞典

(72)發明人：方海梁 FANG, HAILIANG (CN)；賽歐柏格 馬丁 哈格雷德 SAHLBERG, MARTIN HAGGBLAD (SE)；史卡曼 伯瓊 SKARMAN, BJORN (SE)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：15 共 70 頁

(54)名稱

MnAl 合金、其粒子及製造方法

MNAL ALLOY, PARTICLES THEREOF, AND METHOD FOR PRODUCTION

(57)摘要

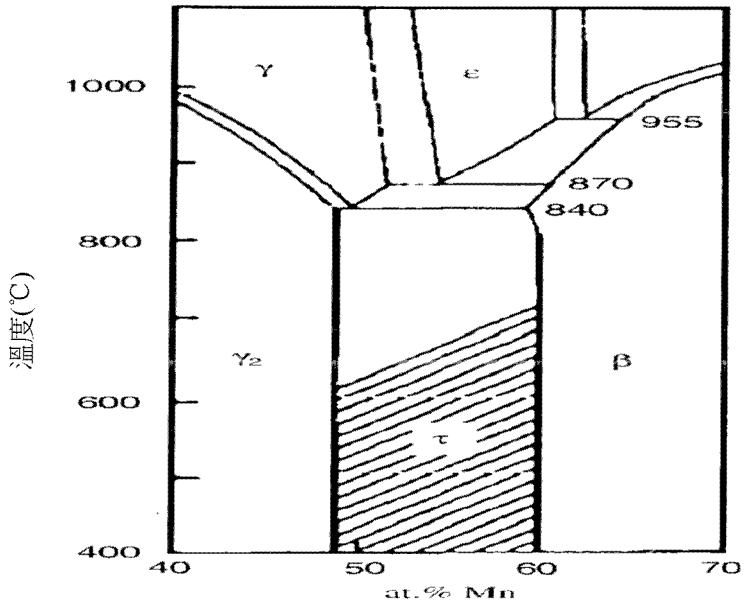
本發明係關於一種由式(MnxAly)Cz 表示之合金，該合金由鋁(Al)、錳(Mn)及碳(C)及視情況存在之不可避免的雜質組成；其中 x = 56.0 至 59.0，y = 41.0 至 44.0，x + y = 100，且 z = 1.5 至 2.4。該合金高度適合於形成高純度及高微結構均質性之 ε 及 τ 相。本發明另外係關於一種用於處理式(II)(Mnx'Aly')Cz'之合金的方法，其中 x' = 52.0 至 59.0，y' = 41.0 至 48.0，x' + y' = 100，且 z' = 0.1 至 3.0，該方法包含以下步驟中之一或多者：a.提供該合金之原料、熔融該等原料及藉由該熔融合金之氣體霧化形成該合金之粒子；b.在 900-1200℃下對該合金進行熱處理；c.在-20℃或更低、較佳-100℃或更低、更佳-150℃或更低之溫度下研磨該由式(II)表示之合金；及/或 d.在 900 至 1000℃之溫度下持續 0.5 至 20 分鐘、較佳 5 至 15 分鐘之時間對該由式(II)表示之合金的粒子進行熱處理。此等方法步驟中之每一者單獨及組合地促進形成具有高相純度之合金且允許獲得具有改良磁特性之 MnAl 合金。

The present invention relates to an alloy represented by the formula (MnxAly)Cz, the alloy consisting of aluminum (Al), manganese (Mn), and carbon (C), and optionally unavoidable impurities; wherein x = 56.0 to 59.0 y = 41.0 to 44.0 x + y = 100, and z = 1.5 to 2.4. The alloy is highly suitable for forming the e and t phase in high purity and high microstructural homogeneity. The present invention further relates to a method for processing an alloy of formula (Mnx'Aly')Cz', wherein x' = 52.0 to 59.0, y' = 41.0 to 48.0, x' + y' = 100, and z' = 0.1 to 3.0, the process comprising one or more of the steps a. providing the raw materials of the alloy, melting the raw materials, and forming particles of the alloy by gas atomization of the molten alloy; b. performing a heat treatment on the alloy at 900 - 1200 ℃; c. milling the alloy represented by formula (II) at a temperature of -20℃ or below, preferably -100℃ or lower, further preferably -150℃ or lower; and/or d. performing a heat treatment on particles of the alloy represented by formula (II) at a temperature of

900 to 1000℃ for a time of 0.5 to 20 minutes, preferably 5 to 15 minutes. Each of these process steps, separately and in combination, facilitate the formation of an alloy having high phase purity and allows obtaining an MnAl alloy having improved magnetic properties.

指定代表圖：

相圖



【圖1】

特徵化學式：

$$(Mn_xAl_y)C_z \qquad (I)$$

【發明說明書】

【中文發明名稱】

MnAl合金、其粒子及製造方法

【英文發明名稱】

MnAl ALLOY, PARTICLES THEREOF, AND METHOD FOR PRODUCTION

【技術領域】

【0001】 最一般而言，本發明係關於存在於τ相或ε相中之錳-鋁(MnAl)合金之改良，及用於獲得具有改良之特性，諸如改良之磁特性或改良之純度之MnAl合金的方法。

【0002】 在一個態樣中，本發明係關於具有高含量之τ相或ε相之錳-鋁(MnAl)合金，及其製造方法。

【0003】 在一個態樣中，本發明係關於具有高含量之τ相及改良之磁特性之MnAl合金，及其製造方法。

【0004】 在另一態樣中，本發明係關於製備MnAl合金之方法，及製造包含高純度之ε相之MnAl合金的方法。

【0005】 在又一態樣中，本發明係關於將MnAl合金之ε相轉化為τ相之方法，及由此可獲得或獲得之合金。

【先前技術】

【0006】 磁性材料用於許多工業應用及裝置中，諸如揚聲器系統、耳機、電池(原電池及蓄電池)供電裝置中之直流電電動馬達、風力發電機等(僅提及數例)。

【0007】 然而，此類磁性材料昂貴，且此外一般使用稀土金屬。因

此，此等習知材料導致高成本及高環境負擔。因此，需要替代此等基於稀土金屬之磁性材料。

【0008】 低成本、不含稀土之MnAl合金之τ相具有磁特性，且目前認為具有替代當前所用磁體，諸如黏結$Nd_2Fe_{14}B$稀土永久磁體的潛力。具有$L1^0$型結構(τ相)之基於MnAl之磁性材料(約50-60 at.% Mn)在可開發適合之處理途徑之情況下尤其具有在低成本下變為高效能永久磁體材料之極大潛力。

【0009】 MnAl相圖中之室溫穩定相包括γ2 (Al8Mn5)、β (Mn)及鐵磁性τ相。合成τ相MnAl合金之最常見方法為藉由快速淬滅高溫ε相，接著在350與650℃之間進行熱處理。然而，τ相為亞穩態(參見圖1)，且難以獲得含有高純度τ相之MnAl合金。迄今為止，已採用各種熱處理以獲得及保留τ相。

【0010】 時常，τ相自發地分解且尤其在進一步處理後，且難以獲得高品質之純τ相。若吾人想要獲得適合於永久磁體取向過程之合金粉末，則此特定為問題，因為此一般需要粉末具有規則圓形且同時具有高τ相純度。粉末亦應極精細，且最佳每個粒子僅具有一個晶粒(晶體)，因為此改良取向性且因此改良頑磁。然而，當前用於製造合金之粉末形式的處理方法(諸如球磨)使結構扭曲且部分破壞τ相。

【0011】 如自圖1可導出，τ相僅可存在於約49至60原子%為Mn，剩餘部分為Al及不可避免的雜質。另外，如由圖2中之雙曲點線所指示，在Mn及Al之二元組合物中形成τ相之可能性在54-55原子% Mn處最大。同時，含有較少Mn之組成的材料之理論磁矩較高。

【0012】 亦報導存在諸如碳之摻雜劑可使τ相穩定且促進形成導致

飽和磁化Ms改良之合金。另外，亦報導Ms隨碳而增加。此等優點部分被缺點超過，諸如居里溫度及各向異性場低於未摻雜合金之彼等。

【0013】鑒於以上，迄今為止之大部分研究致力於Mn含量為55原子%或更小，且不含或僅含極少摻雜劑之MnAl合金，以便獲得維持具有高磁矩以及最高可能之居里溫度之τ相的材料。

【0014】作為一個實例，Z. Shao等人在「One step preparation of pure τ-MnAl phase with high magnetization using strip casting method」(AIP ADVANCES 7, 056213 (2017) 中描述具有組成$Mn_{54}Al_{56}$之τ相MnAl合金的製備。此處亦報導藉由薄帶連鑄$Mn_{52}Al_{48}$及$Mn_{56}Al_{44}$之組合物製備τ相之嘗試。儘管$Mn_{52}Al_{48}$及$Mn_{54}Al_{56}$可成功地合成τ相，但據報導，薄帶連鑄之$Mn_{56}Al_{44}$傾向於形成其他樣品，亦即γ2及β。所有材料在研磨之後顯示增加量之γ2及β。具有最高飽和磁化(Ms)之材料為$Mn_{54}Al_{56}$條帶，亦即在研磨之前展現114 emu/g (在5特斯拉下)。

【0015】H. Fang等人報導τ相可藉由直接澆鑄$Mn_{54}Al_{46}$及$(Mn_{0.55}Al_{0.45})_{100}C_2$獲得(參見Journal of Solid State Chemistry 237 (2016) 300 - 306)，其使用涉及在10分鐘內自1400℃之熔體快速冷卻至室溫之滴落合成法。此處，在$(Mn_{0.55}Al_{0.45})_{100}C_2$之系統中獲得111 emu/g (在9T處)之最高Ms。

【0016】文獻另外教示MnAl系統中之結晶有序對於磁化而言關鍵，且過剩之Mn產生「內建」障礙，因為平均10%之Mn原子佔據Al位點且反鐵磁地與(0,0,0)位點上之Mn相互作用。此說明於圖2中。此處，「2%」、「5%」及「8%」之線說明磁矩如何受錯位Mn之量影響，亦即其中相比於理想情況，2、5或8%之Al位點經Mn原子置換。55% Mn/45%

Al合金之理想情況為10%之Al位點經Mn原子佔據。因此，對於此組合物，5%錯配意謂15% Al位點經Mn佔據。

【0017】 Fang另外表明β相之穩定性區域相比於先前預期進一步延伸，延伸至多46 at% Al (對應於54% Mn)，尤其對於隨後藉由諸如高能球磨之機械處理進行處理之材料。

【0018】 經由不同途徑製備之τ相MnAl之比較由A. Chaturvedi等人於J. Phys.: Condens. Matter 26 (2014) 064201中提供，亦使用具有化學計量組成$Mn_{54}Al_{46}$之材料。材料在氬氣下自熔體經氣體霧化、在氬氣下使用熔體旋鑄鑄造為條帶或在氬氣下將熔融合金澆注至高速旋轉之冷卻銅皿的面上，進而形成合金液滴。

【0019】 氣體霧化材料含有約66%之ε相，且亦存在β及γ2。文獻另外陳述研磨粉末(亦即在熔體之氣體霧化及另外使用水冷Union Process 1SD Svegari磨碎機對其研磨之後獲得之材料)之退火將ε相轉化為τ相，而均衡γ2及β相仍以與退火之前基本上相同的量存在。另外描述在研磨材料中，粉末之冷卻速率似乎如此之高以致不發生高溫相形成，且直接自熔體形成β及γ2。得出如下結論：τ相將不以此方式形成，因為其自ε相且不直接自熔體轉化。

【發明內容】

本發明之目標

【0020】 本發明之目標為提供具有高含量之ε相的材料。咸信此材料為製備τ相之良好前驅體，因為τ相自ε相形成。

【0021】 本發明之另一目標為提供一種製備具有高含量之ε相之MnAl合金，即製備具有高純度之ε相之MnAl合金之方法。

【0022】本發明之另一目標為提供具有改良之磁特性之MnAl合金。在一相關態樣中，本發明之目標為提供具有高含量(或高純度)及/或品質之τ相之MnAl合金，尤其為(但不限於)呈粉末形式之MnAl合金材料。此處，術語「品質」尤其包括τ相之微觀結構之均質性以及占位之低失配(亦即晶格中Mn及Al之理想或接近理想占位)的態樣。

【0023】本發明亦旨在提供一種能夠提供此類MnAl合金之方法，尤其為工業上適用之方法。

【0024】本發明之另一目標為提供一種將ε相轉化為τ相之改良方法。

【0025】本發明之另一目標為提供能夠形成τ或ε相之MnAl合金組合物，該組合物對於另外的處理步驟及/或對於合成條件(諸如自熔體之冷卻速率)之變化相對穩定，且仍產生高純度之ε相，且隨後產生自其形成之τ相。本文中，τ相顯示良好均質微觀結構，進而允許獲得具有改良之磁特性(尤其為Ms)之材料。

【0026】本發明之另一目標為提供一種改良之合成途徑，其包括MnAl合金之恰當組合物以及包括適合的自熔體之淬滅(冷卻)速率之製備方法，確保適合於製備高純度ε相且隨後製備τ相之微觀結構。所得材料尤其適合於後續微粉化步驟，已知該等步驟顯示劣化τ相之傾向。

【0027】本發明之另一目標為提供較佳呈粒子形式之MnAl合金，其顯示高磁飽和(Ms)及高抗磁度(Hc)。

【0028】本發明之另一目標為提供能夠使MnAl合金之微觀結構均質化之方法。

【0029】本發明之另一目標為提供一種微粉化過程，其可減小粒度

及減小晶粒尺寸，且其允許微觀結構變得隨機化及均質化，同時亦允許適合之磁特性。

【0030】 在又一態樣中，本發明之目標為提供在微粉化過程之前獲得含有τ相且具有高磁飽和之MnAl合金的方法。

【0031】 本發明之所有態樣旨在提供本身具有有利磁特性，或為用於製備具有有利磁特性之材料之有利前驅材料的材料及/或其製造方法。

【0032】 本發明尤其藉由以下態樣滿足以上目標中之一或多者：

1. 由式(I)表示之合金

$(Mn_xAl_y)C_z$ (I)

該合金由鋁(Al)、錳(Mn)及碳(C)及視情況存在之不可避免的雜質組成；

其中

x = 56.0至59.0

y = 41.0至44.0

x + y = 100，且

z = 1.5至2.4。

2. 如態樣1之合金，其中z=1.7至2.2，較佳1.9至2.1。

3. 如態樣1及2中任一項之合金，其中x與z之比(x/z)在26至33、較佳28至30範圍內。

4. 如態樣1至3中任一項之合金，其中x=56.5至58.5且y=41.5至43.5，且其中較佳地，x=57.0至58.0且y=42.0至43.0。

5. 如態樣1至3中任一項之合金，其按質量計之90%或更大以ε相形式存在。

6. 如態樣1至5中任一項之合金，其呈粒子形式，較佳呈如可藉由氣體霧化法獲得之粒子形式。

7. 一種用於製造具有式(II)之組合物之合金的方法

$(Mn_{x'}Al_{y'})C_{z'}$ (II)

其中

x' = 52.0至59.0

y' = 41.0至48.0

x' + y' = 100，且

z' = 0.1至3.0

合金由Mn、Al、視情況存在之C及視情況存在之不可避免的雜質組成，

該方法包含以下步驟中之一或多者：

a. 提供合金之原料、熔融原料及藉由熔融合金之氣體霧化形成合金之粒子；

b. 在900-1200℃下對合金進行熱處理；

c. 在-20℃或更低、較佳-100℃或更低、更佳-150℃或更低之溫度下研磨由式(II)表示之合金；及/或

d. 在900至1000℃之溫度下持續0.5至20分鐘、較佳5至15分鐘之時間對由式(II)表示之合金的粒子進行熱處理(在下文中亦稱為「閃速熱處理」)。

8. 如態樣7之方法，其中式(II)之合金為如態樣1至6中任一項所定義之式(I)之合金。

9. 如態樣7及8中任一項之方法，其包含步驟c.研磨及步驟d.在

900-1000℃下進行熱處理0.5-20分鐘，且其中研磨c.係在熱處理d.之前進行。

10. 如態樣7至9中任一項之方法，其中僅進行步驟d.，或其中僅進行步驟b.。

11. 如態樣7至9中任一項之方法，其中進行所有步驟a.至d.，較佳按a.、b.、c.及d.次序。

12. 如態樣7至9中任一項之方法，其包括步驟a.、c.及d.，及視情況存在之步驟b.；或其包括步驟a.、b.及d.，及視情況存在之步驟c.。

13. 一種可藉由如態樣7至12中任一項之方法獲得之合金。

14. 如態樣13或態樣1至6中任一項之合金，其τ相含量為80%或更大，較佳90%或更大。

15. 如態樣13、14中任一項或如態樣1至6中任一項之合金，其在9特斯拉(Tesla)下量測之飽和磁化M_S為100 emu/g或更大，較佳110 emu/g或更大，更佳117 emu/g或更大，更佳120 emu/g或更大。

【圖式簡單說明】

【0033】

圖1 系統Al-Mn之相圖的選定部分。

圖2 顯示理論磁矩與錳含量之間的關係之示意圖，其具有晶格位置藉由Mn及Al之理想佔據(圓形)、Al位點藉由Mn之2%錯位(三角形)、Al位點藉由Mn之5%錯位(方形)及Al位點藉由Mn之8%錯位(菱形)。

稍微過量之錳，及最小化之反向位點佔據(相比於理想晶相)將導致較高磁矩。雙曲點線說明形成τ相之概率。其顯示在高Mn含量(約57 at%)下接近完美之τ相晶體(亦即Mn-Al之<2%位點佔據逆轉)可得到與略微更差品

質(>8%)之低Mn含量晶體(約53 at%)相同的磁矩，進而說明在需要良好磁特性時對高Mn含量下之低錯位水準之需求。

圖3　實例1中獲得之材料在閃速加熱之前的XRD (左側)及NPD (右側)圖案。

圖4　實例1之材料在閃速加熱5或15分鐘之後的XRD (左側)及NPD (右側)圖案；a)及b)顯示在2小時低溫研磨(CM)之後，且c)及d)顯示在4小時CM之後。

圖5　實例1之材料的磁化相對於磁場，特定言之，分別為a)滴落合成(DS)，b) CM 2h及CM 4h，c) CM 2h閃速加熱1及5分鐘及d) CM 4h閃速加熱1及5分鐘。

圖6　根據實例2獲得之材料的DSC圖，針對a)$(Mn_{54}Al_{46})C_{0.76}$ (實例2-B1)及b)$(Mn_{57}Al_{43})C_{2.14}$ (實例2-A3)。

圖7　熱處理(步驟b.)之例示性溫度曲線。

圖8　閃速熱處理(步驟d)之例示性溫度曲線。

圖9　具有不同化學計量組成之兩種樣品之X射線粉末繞射(XRPD)圖，該等樣品在a)自熔體氣體霧化，b)在650℃下在氬氣下熱處理3小時，c)在1100℃下於真空中熱處理30分鐘，及d)在研磨繼之以閃速熱處理之後由ε或τ相中之粒子製備之相同化學計量組成之粒子之後獲得。

圖9a)-c)中之各別上圖係關於具有組成$(Mn_{53}Al_{47})C_{1.50}$之材料(實例2-B6)，且下圖係關於具有組成$Mn_{57}Al_{43}C_{2.04}$之材料。

圖9d在底部顯示在氣體霧化及低溫研磨之後的$(Mn_{57}Al_{43})C_{2.0}$ (研磨之ε相)之XRPD資料，且在頂部顯示相同材料之XRPD，其中在氣體霧化步驟(步驟a.)與低溫研磨步驟(步驟c.)之間進行將ε轉化為τ相之熱處理

(步驟b.)。

圖9e顯示具有組成(從上到下)$(Mn_{59}Al_{41})C_{1.33}$、$(Mn_{56}Al_{44})C_{0.96}$及$(Mn_{57}Al_{43})C_{2.14}$之所合成(氣體霧化)合金之XRPD資料。

圖9f顯示在1100℃下熱處理30分鐘之後的高τ相純度(含量)樣品之XRPD，該樣品根據本發明產生($(Mn_{57}Al_{43})C_{2.14}$ (底部))，以及在具有式(I)之範疇之外的組成之粉末之熱處理之後，具有較低τ相含量之兩種樣品之XRPD ($(Mn_{59}Al_{41})C_{1.33}$)(頂部)及$(Mn_{56}Al_{44})C_{0.96}$ (中間)。

圖9g：具有組成$(Mn_{57}Al_{43})C_{2.14}$之樣品的XRPD提取物，其顯示略微過量的形成Mn_3AlC之未溶解碳。

圖10　具有不同化學計量組成之兩種樣品的SEM (掃描電子顯微術)影像。聚合物嵌入之粉末的拋光截面係根據實例2製備。

圖11　在1100℃下在氬氣中熱處理30分鐘之後獲得的具有不同化學計量組成之兩種樣品之XRPD。上部繞射圖表示圖10c中所示之樣品(在式(I)之外，而下部繞射圖表示圖10d中所示之樣品(在式(I)之範疇內)。

圖12　在根據實例2研磨，且隨後閃速加熱至950℃之後獲得的具有不同化學計量組成之兩種樣品之XRPD。

具有式(I)之範疇內之組成的樣品顯示高含量之τ相(底部)，而對於該範疇之外的樣品(頂部)觀測到相反情況。

圖13　具有式(I)之範疇之外的化學計量組成$(Mn_{53}Al_{47})C_{1.50}$之樣品之XRPD。樣品係根據實例1研磨，隨後閃速加熱至950℃。

圖14　與圖13相同之樣品的XRPD，然而，該樣品首先在650℃下退火以在根據實例1研磨之前獲得τ相，隨後閃速加熱至950℃。

圖15　具有式(I)$(Mn_{57}Al_{43})C_{2.04}$之範疇內之化學計量組成之樣品

的XRPD。樣品係根據實例2研磨且隨後在950℃下僅在真空中閃速加熱。此樣品之磁特性比在950℃下在氬氣中處理之對應樣品略微更差。

【實施方式】

定義

【0034】 除非不同地指示，否則在本發明中，所有物理參數係在室溫(20℃)及大氣壓(10^5Pa)下量測。

【0035】 如本文所用，不定冠詞「一(a)」指示一以及超過一，且未必將其指代名詞限制於單數。

【0036】 術語「約」意謂所述量或值可為指示之特定值或與其相鄰之一些其他值，一般在指示值之±5%範圍內。因此，舉例而言，片語「約100」表示100 ±5之範圍。

【0037】 術語及/或意謂所有指定要素或其中之僅一者存在。舉例而言，「a及/或b」表示「僅a」，或「僅b」，或「a及b一起」。在「僅a」之情況下，術語亦涵蓋b不存在之可能性，亦即「僅a，但並非b」。

【0038】 如本文所用之術語「包含」意欲為非排他性及開放性的。包含某些組分之組合物因此可包含除所列組分以外的其他組分。然而，術語亦包括更限制性含義「由……組成」及「基本上由……組成」。術語「基本上由……組成」允許存在至多(且包括)10重量%、較佳至多(且包括)5%除針對各別組合物所列之材料以外的材料，該等其他材料亦可完全不存在。

【0039】 每當在本發明中指示範圍，如在「52-56」中使用連字符，藉由使用字語「至(to)」而非連字符，或藉由使用字語「在……之間」，諸如在「在52與56之間」中，包括範圍之各別端點值，以使得例如

「52-56」之範圍包括52及56之值。然而，此等表述亦涵蓋該範圍內之整個值集合，以使得術語用作術語「52或更大，但56或更小」之縮略形式。

【0040】 除非不同地指示，否則與合金組合物相關之百分比為原子-%。除非不同地指示，否則所有其他百分比係按重量計。

【0041】 除非另外陳述，否則粒度通常定義為D50。D50定義50重量%之粒子具有指定尺寸或更小尺寸，如藉由雷射光散射法所測定。

【0042】 在製造本發明之合金期間及製造本發明之合金之方法中，可進行在指定溫度範圍內持續指定範圍內之時間的某些熱處理。實例為如下情況：其中「在300至500℃之溫度下持續1至3小時之時間的熱處理」意謂合金持續1至3小時之時間保持於300至500℃範圍內之溫度下。對於熱處理之指定持續時間，用於加熱至下限(例如300℃)及冷卻至低於下限之時間不考慮在內。另外，在此類熱處理步驟中通常不超出上限。

【0043】 在本發明中採用或產生之材料之特徵及特性的數值與藉由使用實例中所用之儀器及條件獲得之值相關。在差異或偏差之情況下，以如下條件為準：

【0044】 除非不同地指示，否則指定飽和磁化值係以如在9T之施加場下(在室溫下20°及1 atm下使用物理特性量測系統PPMS，如購自Quantum Design, Inc.)量測之Emu/g計。

【0045】 對於在1.8T之施加場下(使用振動樣品磁力計VSM)量測之飽和磁化資料，該等值出於比較目的轉換為對應於9T量測結果，其基於獲自前述量測之轉換因數，其中兩種儀器均已用於相同樣品。

【0046】 矯頑磁力係假定5100 kg/m^3之材料密度而以kA/m指定。

此密度亦可對於任何其他所需轉換假定，諸如對於將基於體積之參數轉換為基於重量之參數。

【0047】 每當在本發明中以%提及結晶相之含量，各別值係指藉由使用雷特韋德細化之XRPD分析(如實例部分1.3中所述)獲得之值。

【0048】 在本發明中，合金由例如具有組成$(Mn_xAl_y)C_z$之式(I)表示，其中x = 56.0至59.0，y = 41.0至44.0，x + y = 100，且z = 1.5至2.4。此等效於表示$(Mn_{0.x}Al_{0.y})_{100}C_z$。因此，存在相對於100個總Al及Mn原子之z個C原子。相同情況適用於式(II)。

【0049】 如在以上段落中所概述，製備包含大量τ相之MnAl合金的大部分嘗試集中於Mn含量為55%或更小之材料。另外，儘管已嘗試藉由添加碳作為摻雜劑來使τ相穩定，但此等嘗試亦藉由具有此類Mn含量之MnAl合金進行。迄今為止極少關注製造顯示高含量之Mn (例如相對於總Mn及Al，56 at.-%或更大，諸如在56.5與57.5 at.-%之間)的MnAl合金。

【0050】 本發明在一個態樣中基於製備具有高含量之τ相之MnAl合金之關鍵步驟為製備具有高含量之ε相之MnAl合金的發現。本發明另外提供製備此類具有高含量之ε相(例如75%或更大，諸如80%或更大、85%或更大或90%或更大)之MnAl合金的方法，其藉由採用除先前技術中所使用或表明之彼等製程條件以外的特定製程條件(如將在下文更詳細地解釋)。

【0051】 本發明在另一態樣中基於如下出人意料的發現：具有高含量之τ相之MnAl合金可由式(I)之組合物，亦即由相對高量(總Al及Mn之56.0-59.0 at%)之錳及低量(總Al及Mn之41.0-44.0 at%)之鋁組成之組合物以及1.5至2.4 at-%之特定量之碳來製備。滿足式(I)之組合物可出人意料地經處理以含有高含量之τ相，且可因此提供具有改良之磁特性之材料。

碳含量可經優先選擇以與Mn之量相關，使得Mn/C之莫耳比在26至33、更佳28至30範圍內。在此等較佳及更佳碳含量下，合金以實驗方式用溶解於合金中之碳飽和，以使得τ相可最有效地穩定。

【0052】 本發明在另一態樣中基於如下出人意料的發現：具有有利磁特性之MnAl合金之粒子可藉由涉及低溫下之特定研磨條件及/或特定加熱條件(在下文中亦稱為「閃速熱處理」)之方法製備。

【0053】 本發明之特徵及態樣將在下文更詳細描述中分開描述：

【0054】

式(I)之合金

在第一態樣中，本發明係關於如下文所定義之式(I)之合金：

$$(Mn_xAl_y)C_z \quad (I)$$

該合金由鋁(Al)、錳(Mn)及碳(C)及視情況存在之不可避免的雜質組成；

其中x = 56.0至59.0；y = 41.0至44.0；x + y = 100，且

z = 1.5至2.4。

【0055】 本文中，術語「不可避免的雜質」包括除Al、Mn及C以外的任何元素，且通常表示來源於用於製造粉末之原料或在製造過程期間引入之雜質。此類雜質之總含量通常為相對於合金之總質量的0.5質量%或更小，較佳0.25質量%或更小，且更佳0.1質量%或更小。

【0056】 相比於先前技術合金，式(I)之合金組合相對高錳含量與小心界定之碳含量。不希望受理論所束縛，咸信鐵磁性τ相中之填隙位置經碳佔據，使得τ相在熱力學上更穩定或有利。另外，同樣不希望受理論所束縛，碳與56.0-59.0 at.-% (相對於總Al及Mn)之量的錳之組合允許在ε及

τ相兩者中獲得MnAl合金之更均質微觀結構(參見圖10)。此均質微觀結構可至少在可能的其他處理步驟期間部分保留，以使得式(I)之合金提供用於最終應用之改良之前體材料。

【0057】 同樣不希望受理論所束縛，咸信在八面體填隙位點(½、½、0)添加碳為使沿c軸具有伸長率之τ相之四方結構穩定化的有效方式。儘管碳降低居里溫度(Curie temperature)，但其增加飽和磁化(Ms)，伴以較大所得磁矩。咸信藉由碳摻雜增加穩定性係由於填隙原子抑制Mn及Al原子擴散而出現。

【0058】 此發現為真正出人意料的，因為一般認為碳化物沈澱將在較高碳濃度下形成，該等碳濃度將在C添加超過溶解限度時充當均衡相之成核位點。現已出人意料地發現在較高錳含量下，有可能溶解甚至更多碳，且因此有可能增加τ相之穩定性。此外，可加工性亦由於小碳原子而改良，咸信小碳原子緩解內部晶格應力。

【0059】 當表示相對於100個(Al+Mn)原子之碳原子數之z的值為1.5或更高、較佳1.7或更高、更佳1.9或更高時獲得具有高τ相含量之材料中之適合磁特性。同時，z之最大值為2.4或更小，較佳2.2或更小，更佳2.1或更小。

【0060】 表示相對於100個(Al+Mn)原子之錳原子數之x的值為56.0或更高，較佳56.5或更高，更佳57.0或更高。同時，x之值為59.0或更小，較佳58.5或更小，更佳58.0或更小。

【0061】 表示相對於100個(Al+Mn)原子之鋁原子數之y的值經選擇以使得x+y之總和=100。y為44.0或更小，較佳43.5或更小，更佳43.0或更小，且同時為41.0或更高，41.5或更高，更佳42.0或更高。

【0062】 表示相對於100個(Al+Mn)原子之碳原子數之z的值為1.5至2.4。z之下限因此為1.5或更高，諸如1.6或更高，1.7或更高，1.8或更高或1.9或更高。上限為2.4或更低，但亦可為2.3或更低、2.2或更低或2.1或更低。此等下限及上限可以任何方式組合，且在較佳實施例中，z之值為1.7至2.2，更佳1.9至2.1。

【0063】 可藉由恰當混合適合量的用於製造合金之起始化合物(其通常為元素錳、元素鋁及石墨)而調節x、y及z之值。在最終合金中，可藉由適合之技術，諸如ICP-AES (感應耦合電漿-原子發射光譜及用於C、N、P及S之LECO元素分析，或火花發射光譜(Spark Optical Emission Spectroscopy)分析金屬之相對含量而測定x、y及z之值。

【0064】 鑒於Mn與C之量之間的以上關係，x與z之比(x/z)較佳為26或更高，更佳為27或更高或27.5或更高，且又更佳為28或更高，且同時較佳為33或更小，更佳為32或更小或31或更小，且又更佳為30或更小。藉由調節Mn及C之相對量以使得x/z屬於此等範圍，可維持τ相之最大穩定化且同時維持良好磁特性。不希望受理論所束縛，咸信在較低Mn/C之比(諸如低於26)下，存在過量碳、可在熱處理後形成例如Mn_3AlC之風險可能未完全排除。若Mn/C之比(亦即(x/z))經調節以滿足上文所提及之較佳及更佳範圍，則此風險進一步最小化。

【0065】 儘管有可能直接自熔體形成τ相，但通常首先形成ε相，接著藉由適合之熱處理形成τ相。

【0066】 因此，在較佳態樣中，式(I)之合金之ε相的含量為80%或更大，更佳85%或更大，更佳90%或更大，其藉由使用雷特韋德細化(Rietveld refinement)之XRPD方法測定(如實例1.3中所述)。

【0067】

用於製造式(I)及(II)之MnAl合金之方法

儘管製備式(I)之合金之方法不受特別限制，但式(I)之合金可適當且較佳地藉由關於式(II)之合金在下文所述之方法製備。在此情況下，可獲得尤其較佳特徵，且方法亦適用於其他式(II)之含碳合金。式(I)因此為式(II)之合金的較佳子集。

【0068】 如所熟知，熔體之合成參數，亦即熔融溫度、淬滅或冷卻速率對微觀結構之均質性具有影響，且適合之參數可一般由技術人員基於公共常識及/或轉而參看實例中所述之製備條件而選擇。因此較佳以儘可能消除非均質性之方式選擇用於材料之合成條件及後續製程條件。

【0069】 熔融溫度通常在1300℃或更高、較佳1350℃或更高、更佳1400℃或更高(諸如1450℃)範圍內。熔體應均質，以使得熔體在高溫下保持於熔融狀態一段時間(例如5-20分鐘或甚至較長)，以便允許組分之良好混合及擴散。

【0070】 隨後，熔體經處理以形成固化材料。取決於冷卻速率，可直接自熔體形成ε相或τ相。通常，高於約10℃/s之冷卻速率將產生ε相，而低於約1000℃之較慢冷卻速率可直接產生磁性τ相。

【0071】 因此，當期望直接獲自熔體之材料具有較大含量之ε相時，自熔體快速冷卻為較佳的。高冷卻速率不僅對於形成高純度之ε相較佳，且亦對確保固化材料內部之均質組成以及微觀結構(最小化分離)較佳。為了避免形成更熱力學穩定相(尤其為β及γ2)以及為了獲得原料之均勻分佈，熔融溫度與大致1150℃之間的平均冷卻速率較佳為10^3℃/s或更高、更佳10^4℃/s或更高、更佳10^5℃/s或更高。此外，為了有利於直接形

成具有高含量之τ相之合金，及抑制形成例如β及γ2相，低於大致1050℃且高於大致650℃之平均冷卻速率在10℃/min與40℃/min之間，較佳在15℃/min與25℃/min之間，更佳為約20℃/min。

【0072】 若淬滅速率及/或熔體中之組分的混合在霧化之前不足，則材料可展現由具有不同結晶度之微結構變化引起之不同組成之區域，且可接著亦在區域/分離之間顯示相對較大組成差異。較低結晶度區域展現顯著較低Mn/Al比，且因此亦由於碳在較少錳存在下減小之溶解度而展現較低碳含量。已發現此等區域/分離之間的較大組成差異為非所需的，因為其可甚至在已進行其他處理步驟之材料中導致引起微結構水準之不均勻性。

【0073】 另外，「天然冷卻過程」(諸如由Fang在Journal of Solid State Chemistry 237 (2016) 300 - 306中描述)中之冷卻速率取決於各種因素，諸如所冷卻合金之形狀及體積(例如呈鑄錠形式)、氛圍溫度等。在本文中，冷卻過程描述為在約10分鐘內展現1400℃至室溫之冷卻速率，其等於約2.3℃/s之平均冷卻速率。

【0074】 此顯示例如自熔體澆鑄以形成鑄錠之合金的天然冷卻過程通常太慢而不能導致形成均質微觀結構之純ε相，但仍太快而不能允許直接形成τ相。若需要具有高含量之ε相之材料，則需要採取額外措施以獲得較高冷卻速率。此等尤其包括自熔體形成液滴以增加相對於熔體質量之表面積，進而增加冷卻速率，及強制冷卻，例如使熔融合金(較佳呈液滴形式)與諸如冷卻基質、冷卻氣體或冷卻液體(例如水)之冷卻介質接觸的措施。適合之方法因此包括氣體或液體霧化、熔融紡絲或旋轉澆鑄。氣體霧化為較佳的，因為其可縮放且產生具有幾乎圓形或球形之粒子，該等粒子

允許在磁場中良好定向，且其需要極少或不需要進一步機械處理(諸如研磨)以在將ε相轉化為最終所需τ相之後獲得適合於進一步處理及最終應用之粉末材料。另外，氣體霧化之粒子顯示良好均質性及極少晶體缺陷，因為咸信氣體霧化在冷卻期間對合金之內部結構施加極小應力，進而促進形成具有大單晶域之相對均質晶體結構。

【0075】 合金(例如在氣體霧化期間)自熔體之冷卻較佳在惰性氣體氛圍，諸如氬氣或氮氣中進行，以避免形成氧化物及維持均質結構。亦可應用將液滴冷卻為一槽水以達到甚至更高之冷卻速率，然而在消耗更高氧含量之情況下。

【0076】 藉由提供式(I)之MnAl合金之熔體及採用足夠快速以避免大量形成雜質相(例如β、γ2)或τ相之冷卻速率在惰性氣體氛圍或水中進行冷卻過程，可獲得均質且富含ε相之材料。諸如藉由熔體之氣體霧化及在惰性氣體或水條件下之冷卻獲得之此材料為用於其他處理步驟，尤其將ε相轉化為τ相之閃速熱處理步驟的極佳前驅體材料。然而，應注意避免例如高於10^5或10^6 ℃/s之極端冷卻速率，因為此可干擾結晶過程且可導致所需ε相之較低純度。

【0077】 另外已發現式(I)之合金組合物對合成條件較不敏感，尤其關於自熔體之淬滅速率，且仍允許對於歸因於較低Mn含量而不符合式(I)之合金在導致較不均質/更異質微觀結構之條件下獲得均質微觀結構。此說明於圖，尤其圖9至11中，其亦將更詳細地解釋於步驟a之以下描述中。然而，值得注意的是咸信以下效應獨立於特定氣體霧化步驟(步驟a)而出現，亦即亦針對無自熔體之氣體霧化步驟，而是藉由不同技術產生之式(I)之合金。

【0078】 圖9 a在頂部顯示具有組成$Mn_{53}Al_{47}C_{1.50}$之合金的繞射圖(XRPD)，且在底部顯示具有組成$Mn_{57}Al_{43}C_{2.04}$之合金的XRPD，兩者均緊接在相同條件下之氣體霧化之後。如自XRPD資料可見，頂部之樣品(在式(II)範圍內，但不在式(I)範圍內)顯示相當好純度，但亦存在如衍生自2θ中42-43°周圍之次峰的一些雜質(γ2、β)。此類峰亦存在於下部圖中，其顯示具有式(I)之組合物，但程度較小之合金的繞射圖。

【0079】 亦有興趣注意的為結構均質性之差異，如由圖10 a)及b)中所示之SEM圖片表示。此處，兩個樣品均顯示由晶粒(圖10 a)及b)中之暗處)及基質相(圖10 a)及b)中之光亮處)組成之微觀結構。晶粒及基質均主要存在於ε相中，但其組成不同。晶粒由具有高Mn及C含量之相$ε_1$形成，而基質由具有高Al含量之相$ε_2$形成。基質區域顯示奈米結晶度，亦即具有較低結晶能力。

【0080】 有趣的是，在符合式(I)之合金中，基質與晶粒之間的組成差異相比於符合式(II)(但不符合式(I))之合金較小。符合式(I)之樣品因此具有更均質微觀結構。不希望受理論所束縛，咸信$ε_1$與$ε_2$相之間的此組成差異由組合存在之碳及相對高量之Mn引起，使得Mn/C比率在上文所述之較佳及更佳範圍內。明顯地，存在所需量之碳幫助避免形成分離，產生更均質結構。

【0081】 所合成ε相之微觀結構的此均質性亦影響隨後形成之τ相的微觀結構。此說明於圖10 c)及d)中。具有微觀結構之較大非均質性的符合式(II)(但不符合式(I))之樣品在1100℃下於真空中加熱30分鐘後產生主要由τ、γ2及β構成的顯示高非均質性之微觀結構(參見圖10 c))。相反，符合式(I)之樣品產生主要為τ相之均質得多的微觀結構(參見圖10 d))，其轉

而允許獲得較高Ms。

【0082】 此結構差異亦可藉由DSC分析觀測。圖6 a)顯示符合式(II)($(Mn_{54}Al_{46})_{100}C_{0.76}$)，但不符合式(I)之樣品之DSC分析。DSC顯示表示τ相形成之約522℃之放熱峰。在進一步加熱後，存在約787及862℃之兩個吸熱峰，其表示自τ相再形成ε相。DSC中出現兩個不同峰顯示形成之τ相實際上由至少兩個不同相組成，一個在約787℃處轉化回ε相且另一個在約862℃處轉化回ε相。此與圖10 c)中觀測之結構很好地一致。

【0083】 符合式(I)($(Mn_{57}Al_{443})_{100}C_{2.14}$)之DSC圖顯示於圖6 b中。此處，存在表示τ相形成的約554℃處之一個放熱峰，及表示ε相再形成的約789℃處之一個峰。值得注意的是，不存在如同圖6 a)中之較高溫度處之峰，顯示微觀結構更均質且基本上僅由一個τ相組成。此與圖10 d)中觀測之結構很好地一致。

【0084】 因此，相比於具有較低Mn含量及/或不恰當碳量，亦即具有不適合Mn/C比率之合金，在Mn與C之間具有恰當平衡(亦即具有適合之Mn/C比率)之式(I)之合金組合物允許獲得更均質ε相及更均質τ相。因此，式(I)之合金在一個實施例中藉由如下DSC圖表徵：在780-810℃ (或780-800℃)之溫度範圍內顯示15 J/g或更大、較佳25 J/g或更大且更佳35 J/g或更大，諸如40 J/g或更大之一個吸熱峰，且在840-880℃之溫度範圍內不顯示吸熱峰或在840-880℃之溫度範圍內顯示5 J/g或更小、較佳3 J/g或更小且更佳2 J/g或更小之吸熱峰，其藉由使用以10℃/min自室溫至1300℃之加熱速率的DSC方法測定。進而可形成更均質τ相。儘管亦有可能獲得式(I)之組合物外部之ε相，但此ε顯示不僅在恰當熱處理後形成τ相，且亦形成熱力學上更穩定之β相及γ2相之傾向。在式(I)之範圍內，因此可獲得

更適合於獲得更純及更均質τ相之ε相。

【0085】 在形成ε相及/或τ相之後，可隨後進一步處理式(I)之MnAl合金。舉例而言，式(I)之MnAl合金之τ相(例如藉由首先形成ε相，且接著藉由適合之熱處理將ε相轉化為τ相，如關於步驟b.在下文實例中所描述，或藉由其他適合之處理而獲得)可經受研磨過程。此研磨過程可為低溫低溫研磨步驟c.，但亦可為此項技術中已知之另一適合之研磨過程，諸如另一溫度，例如室溫(20℃)下之球磨。

【0086】

本發明方法

在本發明方法中，使用式(II)之合金。下文給出此式：

$$(Mn_{x'}Al_{y'})C_{z'} \qquad (II)$$

其中

x'=52.0至59.0；y'=41.0至48.0，x'+y'=100，且z'=0.1至3.0；合金由Mn、Al、視情況存在之C及視情況存在之不可避免的雜質組成。本文中，術語「不可避免的雜質」包括除Al、Mn及C以外的任何元素，且通常表示來源於用於製造粉末之原料或在製造過程期間引入之雜質。此類雜質之總含量通常為相對於合金之總質量的0.5質量%或更小，較佳0.25質量%或更小，且更佳0.1質量%或更小。

【0087】 值得注意的是，式(I)為式(II)之子集，亦即式(II)完全包涵式(I)。式(I)表示式(II)之較佳實施例。在式(II)之一個實施例中，x'經選擇以使得Mn不形成整個組合物之52、53、56或58原子%，且y'經選擇以使得Al不形成整個組合物之42、44、47或48原子%。在另一實施例(其可與前述實施例組合)中，z`經選擇以使得碳不形成整個組合物之9或3原子

%。在另一實施例中，式(II)之合金不具有組成$Mn_{51}Al_{46}C_3$。

【0088】 在下文中給出用於處理本發明之式(II)或(I)之合金之方法步驟的更詳細描述。值得注意的是，亦可不同地製備及處理式(I)之合金，但較佳亦藉由本發明之方法製備及/或處理。舉例而言，式(I)之合金可經受自熔體之氣體霧化過程(如同步驟a.)，但有可能不同地產生用於步驟b.、步驟c.及/步驟d之起始材料，例如藉由薄帶連鑄。

【0089】 不言而喻，除了如下所述之本發明方法以外，可或可不對式(II)或(I)之合金進行額外方法步驟。

【0090】 本發明方法包含以下步驟a.至d.中之一或多者：

a.提供合金之原料、熔融原料及藉由熔融合金之氣體霧化形成合金之粒子；

b.在900-1200℃下持續5個小時或更短時間對合金進行熱處理；

c.在-20℃或更低、較佳-100℃或更低、更佳-150℃或更低之溫度下研磨由式(II)表示之合金；及/或

d.在900至1000℃之溫度下持續0.5至20分鐘、較佳5至15分鐘之時間對由式(II)表示之合金的粒子進行熱處理。

【0091】

步驟a.

在此步驟中，提供合金之原料(通常為錳及鋁以及石墨之粉末)，原料經熔融，且合金粒子由熔融合金之氣體霧化形成。

【0092】 合金在熔融步驟中達到之溫度不受特定限制，但通常在1300℃或更高、較佳1350℃或更高、更佳1400℃或更高，諸如1450℃或更高範圍內。較佳持續足以藉由組分之熱擴散獲得均質熔體之時間，例如

持續5-20分鐘或更長時間在1400℃或更高溫度(諸如1500℃)下將材料加熱為熔體。

【0093】 較佳在惰性氣體氛圍(諸如氬氣或氮氣)下進行步驟a.，以避免形成氧化物。出於相同原因，用於氣體霧化之氣體較佳不含氧，且較佳選自氬氣、氮氣、氦氣及氖氣。霧化通常為氬氣或氮氣(在5至300巴之間、更佳10至100巴之間，諸如20巴之壓力下)。

【0094】 藉由氣體霧化形成粒子具有優於製備合金粒子之其他技術，諸如研磨鑄錠之優勢：對合金之應力較低，以使得晶體結構之干擾可最小化。此轉而允許獲得更均質材料。

【0095】 另外，獲得之粒子具有幾乎球形，其對於許多後續方法步驟及/或最終應用較佳。特定言之，獲得之粒子之圓形允許在磁場中易於定向，其可甚至在研磨步驟之後有益，因為其允許增加粉末密度及改良粉末流且促進取向。

【0096】 最後，氣體霧化過程允許獲得熔融合金之快速冷卻，其避免形成τ相且產生具有高含量(純度)之ε相之粒子。此轉而允許在將ε相轉化為τ相之後續處理步驟中獲得具有高τ相含量之粒子。

【0097】 儘管步驟a.可應用於具有式(II)範疇內之組成的所有MnAl合金，但其較佳意義具有式(I)之組成的MnAl合金。此係由於在此類狀況下，可獲得極純ε相，如由圖9所表明。

【0098】 圖9a在頂部顯示具有組成$Mn_{53}Al_{47}C_{1.50}$之合金的繞射圖(XRPD)，且在底部顯示具有組成$Mn_{57}Al_{43}C_{2.04}$之合金的XRPD，兩者均緊接在相同條件下之氣體霧化之後。如自XRPD資料可見，落入式(II)範疇內之頂部之樣品顯示相當好純度，但亦存在如衍生自2θ中42-43°周圍

之次峰的一些雜質(γ2、β)。此類峰亦存在於具有以下部分中示出之式(I)之組成，但程度較低的合金。亦有興趣注意的為晶粒-矩陣結構之類似性，如由圖10a及b中所示之SEM圖片表示。值得注意的是，根據式(I)之合金的晶粒與基質之間的組成差異較小。此反映於高溫處理之後的微觀結構中，如圖10c及d中所說明。

【0099】 因此，儘管步驟a.在使用具有低Mn含量之合金時產生就ε相之均質性及純度而言之良好產物，但在對具有56至59之高Mn含量(相對於Al及Mn為100)的式(I)之合金進行步驟a.時獲得甚至更好產物。

【0100】 然而，甚至不符合式(I)之材料可隨後藉由在500至700℃、較佳550-650℃下持續適合之時間，諸如0.5-10小時、較佳1至5小時，諸如2至4小時，例如3小時之適合之熱處理而轉化為具有良好磁特性及高含量之τ相之材料。此說明於圖9b中，顯示在650℃下3小時之後的各別XRPD圖式。此步驟同樣較佳於真空中或惰性氣體，諸如氬氣中進行。此類處理之後的微觀結構與霧化之後直接獲得之微觀結構極類似(圖10a及b)。

【0101】 如圖9b中所示，具有組成$Mn_{53}Al_{47}C_{1.50}$之頂部處之材料的τ相具有約87%之高純度。9T處之磁化為9T處之112 emu/g，其為極好值。

【0102】 相反，具有組成$Mn_{57}Al_{43}C_{2.04}$的圖9b底部所示之式(I)之材料顯示實際上較低之τ相純度，儘管起始材料具有較高純度之ε相。此亦反映於磁特性中，因為樣品仍具有9T處之109 emu/g的良好、但略微較低之磁化。

【0103】 在500-700℃下持續諸如0.5-10小時之適合時間之熱處理因

此能夠將具有較低純度之ε相的材料在氣體霧化之後轉化為具有實際上較高純度(及/或品質)之τ相的材料。因此，本發明亦包括用於製造合金之方法的實施例，其中對於式(II)之合金進行步驟a.之氣體霧化，其中x'小於56，例如為55.8或更低但為50或更高，較佳為54.5或更低及52.0或更高，y'高於44但為50或更低，較佳為45.5或更高及48.0或更低(其中x'+y' = 100)，且z'為1.70或更小及0.10或更大，較佳為1.50至0.80，接著在500至700℃、較佳550-650℃下持續諸如0.5-10小時之適合之時間進行熱處理。此允許獲得富含τ相且具有110 emu/g (在9特斯拉處)或更高之磁化的材料。

【0104】 藉由氣體霧化過程獲得之粉末之粒度不受特定限制且可藉由選擇適當條件而調節。通常，獲自氣體霧化過程之粉末具有200 μm或更小、較佳150 μm或更小且更佳在30-80 μm範圍內的如藉由雷射光散射法所測定之粒度(或粒徑)D50。

【0105】 必要時，獲自步驟a.之材料可視情況經受另一微粉化處理。此可例如包括球磨，例如步驟c之低溫研磨。

【0106】

步驟b.

在步驟b.中，式(II)之合金(及較佳式(I)之合金)在900-1200℃下進行熱處理。此步驟同樣較佳於真空中(亦即在小於100 Pa、更佳10 Pa或更小、諸如1 Pa或更小之壓力下)，或惰性氣體氛圍下，諸如氬氣下進行。

【0107】 已發現此類步驟b.能夠將ε相轉化為τ相。因此，步驟b.之起始材料較佳為含有ε相之式(I)之MnAl合金。更佳地，如藉由XRPD所測定之ε相之含量為80%或更大，更佳為85%或更大。為了參考，根據

XRD/Rietveld之純度在圖9a (底部)中為約86.7% ε且在圖9c (底部)中為約84,7% τ，顯示基本上所有ε相轉化成τ相。

【0108】 步驟b.亦可使預期削弱磁特性之結構缺陷，諸如APB (反相邊界)缺陷及孿晶之存在最小化。因此，產生於步驟b.之τ相可顯示高晶體結構品質且可展現極佳磁特性。

【0109】 步驟b.中之熱處理的持續時間取決於經受處理之合金樣品的尺寸及形狀。很容易認識到相比於粉末，大塊或錠可能需要更長時間使溫度到達其內部。另外，較大分離(亦即組成差異之大體積區域)由於所需之長程原子擴散而需要更多時間以使組成梯度最小化且使微觀結構均質化。然而，900至1200℃下之過長熱處理時間有可能不利，因為可能發生其他反應。因此，較佳對以呈粒子形式存在之式(II)或(I)之合金進行步驟b.。粒子具有較佳5000 μm或更小、更佳1000 μm或更小、更佳500 μm或更小、更佳100 μm或更小，諸如在10至100或15至80 μm範圍內之直徑D50。本文中，D50之值定義50重量%之粒子具有指定尺寸或更小尺寸，如藉由雷射光散射法所測定。

【0110】 對於具有此類粒度之粒子，在900至1200℃下5個小時或更短之熱處理時間一般為足夠的，且熱處理時間亦可為3小時或更短或2小時或更短，諸如90分鐘或更短，或甚至45分鐘或更短或30分鐘或更短。最小時間為2分鐘，但亦可為5分鐘或更長或10分鐘或更長，諸如20分鐘或更長，例如21分鐘或更長。在本發明中，步驟b.之熱處理時間定義為自合金溫度達到900℃時之加熱至溫度降至低於900℃時之時間的時間間隔。此時間因此表示在900至1200℃之此溫度範圍內之駐留時間。

【0111】 加熱及冷卻速率不受特別限制，但可經恰當選擇以避免形

成γ2及β相。儘管不將較低溫度(亦即低於500℃、600℃或甚至低於650℃)下之高(或低)加熱速率視為特別不利，因為在此等溫度下未預期重大影響，但在600℃ (或650℃)至步驟b.之900℃下限之溫度範圍內的溫度升高及降低速率較佳為5℃/min或更高，更佳10℃/min或更高，且較佳30℃/min或更小，更佳25℃/min或更小，諸如在15℃/min至20℃/min範圍內。

【0112】 900至1200℃範圍內之溫度可保持恆定一段時間，諸如5分鐘或更長時間。然而，亦有可能提供含有900至1200℃範圍內之加熱及冷卻區段的溫度分佈。例示性溫度分佈顯示於圖7中。

【0113】 步驟b.可用任何包含ε相之式(II)之合金進行，但較佳用式(I)之合金進行。另外，步驟b.較佳對於如上文所定義之呈粒子形式之包含ε相之合金進行，且更佳對藉由根據以上步驟a之氣體霧化獲得的呈粒子形式之包含ε相之合金進行。然而，如上文所概述，亦有可能藉由氣體淬滅及水淬滅製造含有ε相之合金。氣體淬滅(如實例2)給出有益的較低氧量(<0.03重量% O)，然而，水淬滅冷卻(使用例如脫氣蒸餾水)可提高冷卻速率且因此給出較高ε相純度(<0.5重量% O)。然而，氣體淬滅粉末之較低淬滅速率可藉由較高熔融溫度補償，較高熔融溫度減小熔融黏度及霧化粒度，且因此提高淬滅速率。

【0114】 最佳地，步驟b.係對藉由根據以上步驟a之氣體霧化獲得的呈粒子形式之式(I)之合金進行。在所有此等實施例中，ε相之含量較佳為80%或更大，更佳為85%或更大(如藉由X射線繞射圖上之雷特韋德法所測定)。

【0115】 步驟b.較佳對於具有相對高碳及錳含量之含有ε相之式(I)之合金進行的原因為尤其對於此類組合物，形成τ相之效應顯著，且因此

可獲得具有極其有益特性之合金。此說明於圖9c中。

【0116】 圖9c分別在頂部及底部顯示在氣體霧化(ε相，圖9a中所示之XRPD)及在1100℃下持續30分鐘之後續熱處理(達至1100℃之加熱速率及冷卻速率：10℃/min，真空)之後，具有組成$(Mn_{53}Al_{47})C_{1.50}$之樣品(實例2-B6)及具有組成$(Mn_{57}Al_{43})C_{2.0}$之樣品(實例2-A2)的XRPD圖式。兩種材料在此熱處理之後的SEM影像顯示於圖10c及d中。

【0117】 如自圖9c與圖9b之比較可推導出，具有低Mn含量與組成$(Mn_{53}Al_{47})C_{1.50}$之樣品在650℃下在氬氣下熱處理3 h之後顯示略微較高純度之τ相及略微較好磁特性(圖9b，頂部$(Mn_{53}Al_{47})C_{1.50}$)：純度為約87%，磁化為9T處之112 emu/g；底部$(Mn_{57}Al_{43})C_{2.0}$)純度為約84%，磁化為9T處之109 emu/g)。不管如在氣體霧化之後獲得之$(Mn_{53}Al_{47})C_{1.50}$)之ε相之純度較低的事實而觀測到此結果(參見圖9a，頂部：$(Mn_{53}Al_{47})C_{1.50}$)，底部：$(Mn_{57}Al_{43})C_{2.0}$))。

【0118】 然而，對於900-1200℃下之熱處理b.，情況實際上逆轉，如圖9c中所示。此處，具有低Mn含量之樣品($(Mn_{53}Al_{47})C_{1.50}$)，式(II)中之x'=53)導致約70%之較低τ相純度，且SEM圖片(圖10c)顯示主要在晶界處之嚴重組成隔離與高含量之雜質相(β、γ2)。此反映於不太有利的磁特性中，得到9T處之86 emu/g之磁化。相反，具有高Mn含量之式(I)之樣品($(Mn_{57}Al_{43})C_{2.0}$)，式(I)中之x=57)展現約88%之純度及極佳磁特性(磁化為9T處之122 emu/g)，以及更均質微觀結構(參見圖10d)。

【0119】 因此，步驟b.適用於所有式(II)之MnAl合金，但在步驟b.對於亦滿足式(I)之MnAl合金進行之情況下獲得較好結果。

【0120】 因此，本發明亦包括一種用於製造如上文所定義之式(II)

之合金的方法作為一個實施例，其中

- 對於x'之值低於56，諸如55.8或更低，且相應地，y之值高於44，諸如44.2或更高，且z'之值為1.7或更低之合金，如上文所概述地在500-700℃下進行熱處理0.5-10小時以進而將ε相轉化為τ相，及

- 對於x'之值為56或更高，且相應地，y'之值為44或更低，且z'之值高於1.7之合金，進行如上文所概述之熱處理步驟b.。

【0121】 熱處理步驟b.亦較佳應用於含有ε相之滿足式(I)之MnAl合金。步驟b.之起始材料可為在步驟a.之後直接獲得之材料，在此情況下，本發明方法包括步驟a.及b.兩者。然而，包含步驟b.之方法不限於其中步驟b.之起始材料獲自步驟a.之方法，且任何含有ε相之式(II)，且較佳式(I)之MnAl合金可用作步驟b.之起始材料。

【0122】 含有τ相之獲自步驟b.之材料可在一個實施例中經受微粉化處理，其可在步驟c.或任何其他研磨程序之後。對相對較軟之τ相進行研磨可誘發相對更大應力且可導致非晶態。此可對於後續再結晶(及均質化)有益，例如藉由下文所述之步驟d.，且可產生較好磁特性。

【0123】

步驟c.

步驟c.為在-20℃或更低、較佳-100℃或更低、更佳-150℃或更低且更佳-180℃或更低之溫度下研磨由式(II)表示之合金的步驟。此步驟在本文中亦稱為「低溫研磨」。自實踐角度，最佳在氮於大氣壓下之之沸點溫度(-196℃)下進行低溫研磨。

【0124】 本發明人已發現習知研磨操作，諸如室溫下之球磨誘導形成晶體結構中之缺陷且導致劣化之磁特性，尤其為飽和磁化，同時導致矯

頑磁性增加。不希望受理論所束縛，咸信ε轉化為τ高度依賴於τ相在與ε相之中間相處的成核，且因此，具有晶粒及粒子之高表面:體積縱橫比的微觀結構可對於促進τ相形成重要。結果指示相比於自塊狀粗粒ε相，自小粒粉末之τ相之形成速率快得多。

【0125】 粒子之形狀及表面形態可藉由研磨技術類型及處理參數控制。粒子之最佳尺寸、球形及光滑表面可幫助或促進達成粉末粒子之較佳磁取向，例如在壓實之前在壓縮工具中。此類粒子較佳經設計以更易於回應於及旋轉至外部磁場。粒子將沿磁場中之c軸(易磁化軸)取向。取向較佳恰好在壓縮或成型運動之前及/或期間在壓實工具內部進行。取向粒子將導致增強之磁體剩餘磁化(Mr)，亦即在已移除外部磁場之後在磁體內留下之磁化。

【0126】 觀測到相比於水霧化粉末，氣體霧化粉末更呈球形且具有光滑表面。因此，氣體霧化粉末較佳，因為其可甚至在後續研磨操作之後暴露較高程度之光滑球形表面。視情況，任何合成方法之研磨粉末可經受球化方法，例如Techna® Group之電漿球化。

【0127】 因此，步驟c.之起始材料可藉由根據步驟a.之氣體霧化獲得，視情況(且較佳)在低溫研磨之前對該起始材料進行步驟b.。在此實施例中，本發明方法包含步驟a.、b.及c. (以此次序)。然而，亦可對經由不包括步驟a.及/或步驟b.之方法製備的作為起始材料之式(I)或(II)之材料進行步驟c.。然而。較佳地，步驟c.之起始材料為含有τ相之式(I)或(II)之合金。

【0128】 此外，相比於軟性材料之研磨，脆性材料之研磨產生更小且更鋒利的粒子。另一方面，軟性材料之研磨將對於相同能量輸入產生相

對較大粒子，或甚至薄片。較軟材料之研磨通常得到較小晶粒、更受應力之晶體結構或甚至導致非晶態。此為在一個實施例中，本發明方法包含較佳對於含有τ相之式(I)或(II)之合金進行低溫研磨之步驟c.的另一原因。

【0129】 由於ε相之硬度顯著高於τ相，因此研磨任一相將對最終特性具有決定性影響。另外，低溫研磨將使得粉末甚至更脆，且因此以類似方式影響研磨結果。

【0130】 步驟c.之起始材料可因此為任何式(II)之合金。起始材料可含有ε或τ相，較佳以主要量(例如大於50%或70%，如藉由XRD所測定，參見第1.3部分)，且在一個較佳實施例中為含有τ相之材料。舉例而言，其可為藉由冷卻方法獲得的含有τ相之式(II)或式(I)之MnAl合金，經或不經任何用於增加τ相之含量或純度之後續處理。然而，其亦可為獲自步驟a.的含有ε相之式(II)或(I)之MnAl合金，經或不經用於例如純化ε相之另一處理，諸如僅獲自步驟a.之氣體霧化材料，或在如上文所概述對式(I)之MnAl合金進行步驟a.及b.之後獲得之氣體霧化材料。其亦可為含有ε相之式(II)之材料，其中x'低於56，諸如55.8或更低，且y之值高於44，諸如44.2或更高，且z'之值為1.7或更低，已視情況對其進行如上文所概述之500-700℃下持續0.5-10小時之另一熱處理。

【0131】 研磨技術可自由地選自習知研磨技術，諸如球磨、噴射研磨、針磨等，或其他高剪切方法，諸如熱擠壓。在一個實施例中，低溫研磨步驟以10:1至30:1之球料比(按體積計)持續適合之持續時間，諸如1至30分鐘，較佳2至10分鐘採用球磨。

【0132】 研磨較佳於真空中或惰性氣體氛圍，諸如氬氣中進行，以避免形成氧化物。材料較佳研磨為小粒徑(表示為重量D50且藉由雷射光

散射法測定)，例如100 μm或更小，較佳50 μm或更小，更佳30 μm或更小，更佳10 μm或更小，更佳5 μm或更小，諸如3 μm或更小。為了使結構變形及劣化降至最低，低溫研磨較佳進行儘可能短的時間，但按需要足夠長以便獲得所需粒度及微粉化程度，及/或晶體非晶化程度，其取決於材料硬度及所用研磨設備。舉例而言，(低溫)研磨較佳進行10小時或更短時間，較佳5小時或更短時間，且更佳4小時或更短時間，但進行30秒或更長時間，且通常1分鐘或更長時間。

【0133】 研磨之前的粉末可塗佈有少量(<0.1重量%)有機物質，諸如界面活性劑或脂肪酸(諸如油酸)，通常稱為界面活性劑輔助研磨。不受任何理論束縛，添加劑可保護表面免受過度氧化且使研磨期間由粒子之間的黏附力或靜電力引起之聚結最小化。

【0134】

步驟d.

步驟d.為其中在900至1000℃之溫度下持續0.5至20分鐘、較佳5至15分鐘、更佳8至12分鐘之時間對由式(II)表示之合金的粒子進行熱處理之步驟。此步驟亦稱為「閃速加熱」或「閃速熱處理」。

【0135】 本發明人已發現可藉由對式(II)或式(I)之MnA合金之粒子進行如上文所概述之閃速熱處理步驟而至少部分逆轉由諸如研磨之處理操作引起之結構變形且極大地提高τ相之純度。此所謂的「閃速熱處理」允許在用於粒子形成之微粉化過程之後獲得高磁飽和及矯頑磁性之極佳組合。

【0136】 閃速熱處理d.較佳如下進行：藉由首先在例如200-500℃之相對中等溫度下在真空或減壓下進行加熱以確保水、氧氣或氧化物種之解

吸附。

【0137】 此後，粒子可在真空或惰性氣體中進一步加熱。就此而言，較佳使用例如25℃/min或更高，諸如在30-60℃/min範圍內、在600與900℃之間的高加熱速率以使高於出現ε轉化為τ之溫度(860-900℃)的時間最大化。

【0138】 溫度接著保持於900與1000℃之間0.5至20分鐘，較佳5至15分鐘。較佳保持時間儘可能短，以限制晶粒生長及粒子燒結。適合之時間亦取決於表面積、如在微粉化期間由剪切力誘導之晶體應變之程度及材料形狀，且通常5-10分鐘足以形成τ相。

【0139】 隨後，材料經冷卻，通常冷卻至室溫。同樣，600與900℃之間的溫度範圍內之駐留時間同樣亦在冷卻期間保持儘可能短，以使得冷卻速率通常亦為25℃/min或更高，諸如在30-60℃/min範圍內。使加熱及冷卻時在600與900℃之間的溫度範圍內之時間最小化允許避免或最小化雜質(諸如β及γ2)形成。

【0140】 視情況，可增加較高溫度(700℃或更高)下之大氣壓以限制錳損失且因此限制形成非磁性雜質之風險。此可藉由將壓力(例如氮氣或氬氣)增加至高於1巴來達成。

【0141】 用於步驟d.之材料為式(II)或式(I)之MnAl合金之粒子。此等粒子含有ε及τ相中之至少一者。步驟d.之起始材料因此不受特定限制，且不必為在步驟a.、b.及/或c.中之任一者之後獲得之材料。然而，起始材料亦可為如僅在上文步驟a.之後、僅在上文步驟b.之後、僅在上文步驟c.之後、在進行步驟a.及b.之後、在進行步驟a.及c.之後或在進行步驟a.、b.及c. (以此次序)之後獲得之材料。較佳地，步驟d.之起始材料為在步驟

a.、b.及視情況存在之c.之後獲得之式(II)或更佳式(I)之MnAl合金。

【0142】 步驟d.之起始材料較佳呈在步驟d.之後不需要進一步處理之尺寸及形狀。材料因此較佳為具有例如100 μm或更小、較佳50 μm或更小、更佳30 μm或更小、更佳10 μm或更小、更佳5 μm或更小之小粒徑(表示為重量D50且藉由雷射光散射法測定)的粒子。

【0143】 藉由此閃速熱處理步驟形成τ相。此顯示於圖9d中，該圖顯示具有組成$(Mn_{57}Al_{43})C_{2.0}$之樣品的XRPD資料。

【0144】 在圖9d底部，顯示在氣體霧化(步驟a.，ε相)、低溫研磨(步驟c.，6分鐘)及閃速熱處理(步驟d.)之後獲得之樣品的XRPD資料。換言之，低溫研磨之ε相為閃速熱處理之起始材料。如自資料可明顯導出，閃速熱處理之後的材料為相對純τ相，儘管起始材料主要為ε相。此材料顯示77 emu/g (在9T處)之磁化。

【0145】 在圖9d頂部，顯示相同材料，其中在氣體霧化步驟(步驟a.)與低溫研磨步驟(步驟c.)之間另外已進行將ε相轉化為τ相之熱處理(步驟b.)。換言之，低溫研磨之τ相為閃速熱處理之起始材料。在閃速熱處理之後所獲得之材料亦顯示高純度之τ相及9T處之83 emu/g之磁化。

【0146】 此顯示根據步驟d.之閃速熱處理步驟能夠提供具有高含量及高品質之τ相的具有所需形狀之粒子(如存在於作為起始材料之粒子中)。此表示優於先前技術方法之主要優勢，在先前技術方法中，τ相在其他處理步驟(例如研磨)之前形成，因此處理步驟導致劣化之特性。然而，藉由閃速熱處理步驟d.，變得有可能獲得同時具有所需形狀及良好磁特性(包括磁化)之最終材料。

【0147】 本發明將藉助於以下實例更詳細地描述，然而本發明不限

於該等實例。

【0148】

實例

實例1

1.1. 樣品合成

【0149】 20 g之$Mn_{0.55}Al_{0.45}C_{0.02}$合金鑄錠係藉由以1400℃之熔體為起始物之滴落合成法(drop synthesis process)合成，與H. Fang等人, Journal of Solid State Chemistry 237 (2016) 300 -306中所述之合成方法類似。原料全部具有高純度，使用Mn (Institute of Physics, Polish Academy of Sciences，純度99.999%)、C (Highways international，99.999%)及Al (Gränges SM，純度99.999%)。

【0150】 首先，在抽空大氣且建立高真空(<0.001巴)之後，鋁連同碳黑在氧化鋁坩堝中在1000℃下加熱及熔融。小片之Mn金屬隨後滴落至Al及C之熔體中，接著增加渦電流功率以使得Mn小片能夠立即與Al-C液體反應。熔體保持於1400℃下10分鐘以確保Mn-Al-C液體形成均質合金溶液。

【0151】 Mn-Al-C合金藉由在水冷Cu板上在真空中冷卻鑄錠而冷卻至室溫。達成之冷卻速率允許合金直接形成高純度之τ-MnAl。所得材料在下文中亦稱為「滴落合成」材料。

【0152】

1.2.低溫研磨法

低溫研磨係使用SPEX Freezer/Mill® 6770在液氮溫度(-183℃)下進行。將上文所製備之起始材料置於具有不鏽鋼圓柱形撞擊器之不鏽鋼小瓶

中。撞擊器與粉末之間的質量比為30:1。在開始研磨之前，使小瓶在Freezer/Mill®之液氮浴中冷卻30分鐘。研磨接著在30 Hz之撞擊頻率下進行總共2 (CM2)或4小時(CM4)。各研磨運行由5分鐘研磨及3分鐘暫停循環組成。

【0153】 光滑球形粒子形狀最容易沿磁場中之易磁化軸取向。低溫研磨允許獲得可經歷此類容易比對之粒子，因為其不導致形成具有如在環境溫度下進行研磨時所觀測到的無規定向之薄片狀粒子(參見例如H. Jian等人, 「Microstructure and magnetic properties of Mn-Al-C alloy powders prepared by ball milling」 Journal of Alloys and Compounds 622 (2015) 524-428，或Z. Liu等人 Structure and Properties Evolutions for Hard Magnetic MnAl and MnGa based Alloys prepared by Melt Spinning or Mechanical Milling, Mater. Sci. Eng. Adv. Res 1(1) 12-19)。

【0154】 藉由低溫研磨獲得之光滑及球形粒子形狀係藉由使用SEM成像目視檢查在2小時及4小時低溫研磨之後獲得之粒子來確認。此處，確認粒子之平均粒度分別在2小時及4小時低溫研磨之後保持約20 μm。表面光滑度在較長研磨時間下略微增加。

【0155】

1.3. 繞射研究

X射線粉末繞射(XRD)在Bruker Twin-Twin繞射儀上以Cu雙Kα輻射(λ1=1.540598 Å，λ2=1.544390 Å)進行。中子粉末繞射係在Kjeller, Norway之IFE (Institution for Energy)之JEEP-II反應器上進行。中子繞射圖案係藉由高壓中子繞射儀偵測。晶體結構及相分析係藉由Fullproof™

軟體經由如H. Rietveld 「A profile refinement method for nuclear and magnetic structures」, J. Appl. Crystal. 2(2) (1969)中所述之雷特韋德法處理。繞射圖案之峰形狀係藉由Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt函數表徵。

【0156】 2 (CM2)及4 (CM4)小時低溫研磨之$Mn_{0.55}Al_{0.45}C_{0.02}$樣品當在不同速率下加熱及冷卻時之相變特性係藉由PETRA III (λ=0.207 Å)之P02.1射束線處之原位同步加速器X射線繞射研究。粉末低溫研磨之$Mn_{0.55}Al_{0.45}C_{0.02}$樣品係裝載於單晶藍寶石管中，管藉由鐵鉻鋁電阻絲(Kanthal wire)纏繞且在真空中加熱至900℃ (50℃/min)，在900℃駐留5分鐘，接著冷卻(50℃/min)至室溫。溫度係藉由K型熱電偶插件自與樣品緊密接觸之藍寶石管的一側監測。樣品與偵測器之距離及X射線束波長係藉由NIST LaB6標準樣品測定及校準。X射線繞射圖案係藉由PerkinElmer XRD1621快速區域偵測器記錄。2D圖片之繞射圖案係藉由Fit2D™程式轉化為1D繞射圖。

【0157】

1.4. 閃速加熱

對於閃速加熱製程，首先將樣品放入Al_2O_3坩堝中，坩堝密封於抽空石英管中。接著，將安瓿轉移至預加熱之電阻爐中且在900℃下分別持續總共1分鐘、5分鐘及15分鐘之時間「閃速加熱」，接著在環境空氣中冷卻安瓿。

【0158】

1.5. 磁特性表徵

粉末樣品連同清漆置於明膠膠囊中。膠囊及清漆在一起促進300 K下

之順磁矩且在9 T處造成<0.01%之飽和磁矩。樣品在裝備有9 T超導磁體之來自Quantum Design之物理特性量測系統(PPMS)或來自Quantum Design之MPMS中量測。呈SI單位及μB之磁化係計算自樣品重量及使用獲自XRD/NPD改進之晶格參數。

【0159】

1.6 X射線及中子粉末繞射

合成(圖3a/b)、2小時低溫研磨(2CM，圖3c/d)及4小時低溫研磨(4CM，圖3e/f)樣品之細化粉末繞射資料顯示於圖3中。

【0160】 自XRPD資料(圖3a、c、e)，在較長研磨時間下觀測到峰值強度之明顯減小以及顯著峰寬變寬。另外，與τ相(亦即(001)及(100)及(002)平面)相關之若干較弱峰(亦即1.73、2.27及3.47 $Å^{-1}$)在較長研磨時間下逐漸消失。然而，來自XRPD之剩餘的強反射(亦即在2.7 $Å^{-1} \leq Q \leq 3.5$ $Å^{-1}$之間)指示仍保留結晶相。相反，NPD資料(圖3b、d、f)顯示2CM樣品之反射強度強烈減小，而4CM樣品未觀測到反射(圖3f)，令人想起了非晶相。

【0161】 DS、2CM及4CM樣品之組合XRPD及NPD資料(圖3)用於細化空間群P4/mmm中之晶格參數。然而，4CM由於不具有峰而未細化NPD資料。根據具有獲自組合XRPD及NPD資料之雷特韋德細化之資料的表1，發現Mn及Al位點之佔據隨著增加研磨時間而變化。發現Mn 1a (0,0,0)位點處之Mn含量自94%減小至75%，而Al含量在2小時低溫研磨之後自6%增加至25%。在Al 1d (½,½,½)位點處觀測到相對結果，其中Al含量在2小時低溫研磨之後自85%減小至66%(表2)。

【0162】 圖4顯示閃速加熱之2CM及4CM粉末之細化XRPD圖案。

明顯觀測到閃速加熱製程在僅5分鐘之後使粉末顯著再結晶(圖4a、c)以產生與原始DS樣品可比的峰(圖3a)。

【0163】 閃速加熱樣品之所有XRPD圖案含有主要觀測於約3 $Å^{-1}$處之可偵測量之γ2相(圖4)，但此等相之量相當低(<10%)。與DS樣品具有相同Mn及Al佔據之結構模型指示Mn及Al在兩個晶體位點上之重定序發生於熱處理之後(表1)。

表1：DS、2CM、4CM及閃速加熱樣品改進之原子佔有

樣品	**原子**	**占位1a(0,0,0)(%)**	**占位1d(1/2,1/2,1/2)(%)**
DS	Mn	94.8	14.5
	Al	5.2	85.4
2小時CM	Mn	75.4	33.5
	Al	24.6	66.4
4小時CM	Mn	N/A	N/A
	Al	N/A	N/A
閃速加熱	Mn	94.8	14.5
	Al	5.2	85.4

【0164】 以上結果顯示本發明之閃光加熱製程能夠再形成τ相，甚至在導致先前存在之τ相損失之處理步驟(諸如研磨)之後。此等結果亦與圖3及4中所示之XRPD及NPD圖案一致，其中圖4顯示低溫研磨及閃速加熱樣品之細化之XRPD；圖4a) 2小時低溫研磨及900℃+5分鐘閃速加熱；圖4b) 2小時低溫研磨及900℃+15分鐘閃速加熱；圖4c) 4小時低溫研磨及900℃+5分鐘閃速加熱；圖4d) 4小時低溫研磨及900℃+15分鐘閃速加熱)。

【0165】 為了進一步調查隨加熱速率及溫度而變之τ相之穩定性範圍，藉由同步加速器輻射(λ=0.207 Å)原位分析2CM樣品。在量測期間，粉末經受50℃/min、自室溫至920℃之加熱速率且保持5分鐘，隨後以50℃/min之速率再次冷卻至室溫。觀測到2CM粉末在約500℃下分解為β相

及τ相之混合物。在T>900℃下，粉末完全轉化為純ε相。然而，在50℃/min之冷卻速率下之冷卻過程期間，再次在T<830℃下再形成純τ相。

【0166】 低溫研磨法對磁特性(亦即Hc及Ms)之效應係評估自磁化相對於磁場量測。自DS樣品之磁滯回線(參看圖5a)，矯頑磁場獲得為$\mu 0Hc$≈40 mT，而飽和磁化之值Ms≈614.8 kA/m，接近磁化之理論最大值。此外，低溫研磨繼之以閃速加熱(1分鐘、5分鐘及15分鐘)對磁特性之效應在圖5b、c、d中藉由2CM及4CM之M-H量測結果說明。

【0167】 總體而言，磁化隨著增加研磨時間而顯著減小。在900℃下閃速加熱1分鐘之後，2CM及4CM之Ms僅恢復至原始DS樣品之約40%及約19%。然而，Hc分別高於原始DS樣品約475%及約750% (參見表2)。將900℃下之閃速加熱時間自1分鐘進一步增加至5分鐘分別對於2CM及4CM樣品產生DS樣品之約88%及約84%的Ms值。然而，在900℃下閃速加熱5分鐘之後，2CM及4CM樣品之Hc值僅高於原始DS樣品約200%及約300%。此外，加熱15分鐘僅導致微小變化，如表2中所見。

表2：低溫研磨及閃速加熱對滴落合成(DS)、低溫研磨(CM)及低溫研磨及閃速加熱(fh)樣品之磁特性的影響

材料	M_S (kA/m)	M_S ($\mu_{B/f.u}$)	M_r (Am^2/kg)	Mr/Ms (%)	μ_0H_c (mT)
DS	614.8	1.83	23.6	19.6	40
CM 2h	104.5	0.31	7.34	35.9	380
CM 2h (1min fh)	248.4	0.74	15.9	32.8	230
CM 2h (5min fh)	542.5	1.61	26.2	24.7	120
CM 2h (15min fh)	527.9	1.58	25.9	24.9	130
CM 4h	29.8	0.09	1.33	22.8	50
CM 4h (1min fh)	117.6	0.35	8.21	35.5	340
CM 4h (5min fh)	515.8	1.53	29.1	28.8	160
CM 4h (15min fh)	515.2	1.53	28.0	27.7	150

【0168】 自DS樣品之磁特性，Ms值約614.8 kA/m (約120.5 Emu/g)

幾乎達到理論限度676.4 kA/m，指示ε幾乎完全轉化為τ。然而，Hc值在40 mT處較低，可能對於許多工業應用而言不足。值得注意的是，Hc藉由低溫研磨極大地增加，且低溫研磨及閃速加熱材料顯示良好Ms及Hc。此顯示低溫研磨及閃速加熱之組合允許獲得具有足夠Ms及Hc之材料，同時亦針對單獨的低溫研磨(Hc增加)及閃速加熱(τ相之恢復，亦即Ms增加至接近未經處理之DS材料)觀測到有利效果。不希望受理論所束縛，咸信閃速加熱(除了使諸如β及γ2相之雜質降至最低以外)使晶格中之Mn及Al重定序，且尤其有效地修復由研磨程序誘導之此定序中之缺陷。

【0169】

實例2

2.1合成

首先，鋁金屬(Stena Aluminium AB, Sweden，>97重量%)連同石墨(Carbomax AB, Sweden，>98.5重量%)在約1100℃之熔融溫度下在氬氣氛圍下熔融。此後，添加錳金屬(Manganese metal company Ltd, SA，>99.7重量%)且將熔融溫度調節至1400℃且保持於該溫度下5分鐘，隨後在氬氣氛圍下在約19巴之壓力下進行氣體霧化。此使得氣體霧化粒子快速冷卻以形成具有高純度及低氧含量(對於經氣體淬滅為約0.03重量%)之ε-MnAl合金。原料經小心調節以得到表3中呈現之樣品組成。

【0170】

2.2 研磨

氣體霧化粒子接著使用能夠乾磨、濕磨或低溫研磨之MM 400混合磨(Retsch GmbH)視情況在氬氣氛圍下研磨。使用50 mL硬化鋼瓶、25mm滾珠及30 Hz之撞擊頻率，以15:1球料比持續6分鐘。

【0171】 粉末預先塗佈有0.02重量%油酸(如藉由允許在研磨之前蒸發之丙酮塗覆)。在開始低溫研磨之前，使密封小瓶在液氮浴中冷卻30分鐘。在各3分鐘之研磨之間，使小瓶再次冷卻15分鐘。在上文第1.2部分中概述之條件下進行低溫研磨。

【0172】

2.3 XRD量測

XRD量測係使用裝備有X-Celerator固態管線偵測器之Panalytical X'Pert Pro PW3040 Multi Purpose繞射系統進行。實驗資料係使用Panalytical B.V. X'Pert HighScore Plus軟體，版本4.0處理。量測條件為CuKα 0.15406 nm，加速電壓45 kV，電流40 mA，Ni-過濾器，2θ-掃描範圍：20-100°，發散狹縫0.5，時間30 min。藉由細化各相之定量分析係以如上文第1.3部分中所述之方式進行。

【0173】

2.4 磁性量測

樣品係藉由LakeShore 7400 VSM (最大施加場1.8T)及Quantum Design PPMS (最大施加場9T)關於其磁性特徵進行表徵。樣品置於明膠膠囊中且用弱順磁清漆(1.8 T處之磁矩<0.01%)固定。假定5100 kg/m3之密度。

【0174】

2.5 差示掃描熱量測定(DSC)

粉末之熔融及冷卻特性係藉由獲自Netzsch (Jupiter STA 449 F3)之同步熱分析儀器(TGA & DCS)量測；方法10℃/min至1250℃於氬氣中，樣品尺寸約40。

【0175】

2.6 掃描電子顯微術(SEM)

將粒子樣品安置於添加有碳CFU-4及電木PhenoCure™之鑲埋粉末(Fina Met)中，藉由標準方法研磨及拋光至1 μm。其用OPS-S不乾性膠態二氧化矽懸浮液拋光5分鐘以便改良平面度。樣品隨後在稀釋之改質凱勒試劑(Keller's reagent)中蝕刻：該試劑具有HCl 6 ml，HNO_3 3 ml，HF 1 ml及H_2O 290 ml。Au薄層濺鍍於表面上以改良表面導電性。樣品在裝備有電子放電光譜(EDS)系統(Bruker EDX XFLASH 5010)之場發射掃描電子顯微術(FE-SEM) Hitachi SU6600中進行分析。

【0176】

2.7 熱處理

如施加於所合成粉末或碎片之高溫處理，在真空或氬氣中。溫度分佈顯示於圖7中。

【0177】

2.8 對研磨粉末之閃速熱處理

在密封管爐(L 50cm，Ø4cm；Entech AB)中使用圖8中所示之溫度分佈進行閃速熱處理。首先，樣品藉由反覆用氬氣及真空填充而脫氣，且接著使溫度在真空中緩慢增加(10℃/min)。在350℃下維持真空直至達到低且穩定之壓力。在第二階段中，溫度快速增加至950℃ (>40℃/min)以進行「閃速處理」。將高於900℃之時間調節至約8分鐘，接著快速冷卻至環境溫度。在第二階段中，氛圍為真空或氬氣。

【0178】 遵循以上合成方案，製備以下樣品且使其經受DSC分析：

表3：實例組成及DSC資料

實例	組成	Mn/C比率	符合式(I)	峰1位置(℃)	峰1面積(J/g)	峰2位置(℃)	峰2面積(J/g)	總峰面積(J/g)
2-B1	$(Mn_{54}Al_{46})C_{0.76}$	70.6	否	786.9	20.5	862.1	3.0	23.5
2-B2	$(Mn_{54}Al_{46})\ C_{0.76}$	71.7	否	792.4	24.4	845.0	3.9	28.3
2-B3	$(Mn_{52}Al_{48})C_{2.36}$	22.2	否	-	-	858.8	14.8	14.8
2-B4	$(Mn_{53}Al_{47})C_{1.58}$	33.2	否	786.4	21.7	8660.	2.9	24.6
2-A1	$(Mn_{59}Al_{41})C_{2.05}$	28.6	是	787.7	53.4	-	-	53.4
2-B5	$(Mn_{61}Al_{39})C_{2.22}$	27.5	否	791.3	69.6	-	-	69.6
2-A2	$(Mn_{57}Al_{43})C_{2.04}$	27.8	是	786.8	43.1	-	-	43.1
2-B6	$(Mn_{53}Al_{47})C_{1.50}$	35.4	否	785.2	22.1	865.5	1.9	24.0
2-B7	$(Mn_{55}Al_{45})C_{1.01}$	54.7	否	788.5	25.8	850.7	2.9	28.7
2-B8	$(Mn_{55}Al_{45})C_{0.45}$	122.1	否	800.0	20	830.7	10.1	30.1
2-B9	$(Mn_{57}Al_{43})C_{1.19}$	47.8	否	787.2	19.9	857.4	3.2	23.1
2-B10	$(Mn_{55}Al_{45})C_{1.24}$	44.0	否	786.4	9.0	852.6	8.4	17.4
2-B11	(Mn59Al41)C1.32	45.0	否	796.3	76.8	-	-	76.8
2-B12	(Mn59Al41)C1.33	44.0	否	794.7	68.0	-	-	68.0
2-B13	(Mn56Al44)C0.96	58.8	否	790.6	52.5	-	-	52.5
2-A3	(Mn57Al43)C2.14	26.4	是	788.7	45.7			45.7
2-A4	(Mn56Al44)C2.18	25.8	是	792.1	51	-	-	51.0

【0179】 在以上樣品中，命名為「2-B」之彼等不符合如技術方案1之式(I)。而命名為「2-A」之彼等符合式(I)。

【0180】 圖6顯示如上文合成之材料之例示性DSC圖(圖6a：實例2-B1，圖6b：實例2-A3)。約450至550℃處之放熱峰表示自ε相至τ相之馬氏體相變(martensitic transition)。在約780至870℃處再形成ε相，且在約1170℃至1240℃處，合金開始熔融。

【0181】 在780至870℃之間的峰之總面積與碳穩定之τ相的量相關，且由此/此等峰覆蓋之總面積在上表中以J/g指示。此處，較高面積值表示較高量之碳穩定之τ相。然而，在含有至多55% Mn之合金中，僅可溶解至多1.7%之碳。增加Mn之量允許增加碳之量，其轉而使得τ相之穩定性更高。另外，碳穩定之τ相僅在Mn/C比率接近28 (在26之33範圍內)，亦

即碳飽和或接近碳飽和之τ相之情況下穩定以供進一步處理(研磨及熱處理)。

【0182】 顯而易見的是可在符合式(I)之要求時獲得τ相之較高穩定性，亦即較高峰面積以及碳飽和之τ相(Mn/C比率較佳在28至30之間)。

【0183】 另外，自以上結果顯而易見的是根據式(I)之合金在780-810℃ (或780-800℃)之溫度範圍內僅顯示一個DSC峰，表示為峰1。此指示τ相之較高均質性，因為僅觀測到一個返回ε相之明顯相變。

【0184】 進行以下額外觀測，說明調節根據式(I)之合金的組成及調節Mn/C比率重要：

樣品2-B3 ($(Mn_{52}Al_{48})C_{2.36}$)具有大量碳及少量Mn。此樣品含有大量未溶解之碳，其在加熱至550或1100℃之後形成碳化物。此係藉由XRPD中之Mn_3AlC之顯著峰確認(亦參見圖9g)。另外，14.8 J/g之總峰面積指示溶解於τ相中之碳的量小於1.87%，且材料在熱處理後不穩定。有趣的是，材料在780-810℃之溫度範圍內根本不展現DSC峰1，而是僅在較高溫度下展示DSC峰2。

樣品2-B6 ($(Mn_{53}Al_{47})C_{1.50}$)含有恰好足以使τ相穩定之量的碳，但Mn之量過低而不能滿足式(I)之要求。如先前所解釋以及圖10a)及c)中所顯示，此樣品具有略微不均勻組成且因此在熱處理後具有非均質微觀結構，顯示其削弱磁特性。

樣品2-B11及2-B12具有高Mn/Al比率，但不具有足夠碳。此等樣品在高溫處理後不穩定且顯示分解為β及γ2。

樣品2-B5亦具有甚至更高之Mn/Al比率，以及足夠碳。然而，此樣品在可完全形成τ相之極限，潛在地有利於形成β相及損害τ相之純度(且因

此損害磁特性)。

【0185】 以上結果顯示所需特性平衡，尤其包括ε相之高純度及τ相之高穩定性及純度、材料針對高溫處理之穩定性、良好磁特性及在微觀水準改良之均質性可藉由在式(I)及其較佳實施例之界限內調節MnAl合金之組成而同時獲得。

【0186】 結果另外顯示本發明方法之方法步驟單獨或組合地允許分別改良用於磁性應用之MnAl合金的合成及所獲得之材料之特性。

【0187】

工業實用性

本發明提供了適用於磁性應用，且因此在工業上適用之新穎方法以及新穎MnAl合金。

201920706

【發明摘要】

【中文發明名稱】

MnAl合金、其粒子及製造方法

【英文發明名稱】

MnAl ALLOY, PARTICLES THEREOF, AND METHOD FOR PRODUCTION

【中文】

本發明係關於一種由式$(Mn_xAl_y)C_z$表示之合金，該合金由鋁(Al)、錳(Mn)及碳(C)及視情況存在之不可避免的雜質組成；其中x = 56.0至59.0，y = 41.0至44.0，x + y = 100，且z = 1.5至2.4。該合金高度適合於形成高純度及高微結構均質性之ε及τ相。本發明另外係關於一種用於處理式(II) $(Mn_{x'}Al_{y'})C_{z'}$之合金的方法，其中x' = 52.0至59.0，y' = 41.0至48.0，x' + y' = 100，且z' = 0.1至3.0，該方法包含以下步驟中之一或多者：a.提供該合金之原料、熔融該等原料及藉由該熔融合金之氣體霧化形成該合金之粒子；b.在900-1200℃下對該合金進行熱處理；c.在-20℃或更低、較佳-100℃或更低、更佳-150℃或更低之溫度下研磨該由式(II)表示之合金；及/或d.在900至1000℃之溫度下持續0.5至20分鐘、較佳5至15分鐘之時間對該由式(II)表示之合金的粒子進行熱處理。此等方法步驟中之每一者單獨及組合地促進形成具有高相純度之合金且允許獲得具有改良磁特性之MnAl合金。

【英文】

The present invention relates to an alloy represented by the formula $(Mn_xAl_y)C_z$, the alloy consisting of aluminum (Al), manganese (Mn),

and carbon (C), and optionally unavoidable impurities; wherein x = 56.0 to 59.0 y = 41.0 to 44.0 x + y = 100, and z = 1.5 to 2.4. The alloy is highly suitable for forming the ε and τ phase in high purity and high microstructural homogeneity. The present invention further relates to a method for processing an alloy of formula $(Mn_{x'}Al_{y'})C_{z'}$, wherein x' = 52.0 to 59.0, y' = 41.0 to 48.0, x' + y' = 100, and z' = 0.1 to 3.0, the process comprising one or more of the steps a. providing the raw materials of the alloy, melting the raw materials, and forming particles of the alloy by gas atomization of the molten alloy; b. performing a heat treatment on the alloy at 900 - 1200 ℃; c. milling the alloy represented by formula (II) at a temperature of -20℃ or below, preferably -100℃ or lower, further preferably -150℃ or lower; and/or d. performing a heat treatment on particles of the alloy represented by formula (II) at a temperature of 900 to 1000℃ for a time of 0.5 to 20 minutes, preferably 5 to 15 minutes. Each of these process steps, separately and in combination, facilitate the formation of an alloy having high phase purity and allows obtaining an MnAl alloy having improved magnetic properties.

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

$(Mn_xAl_y)C_z$ (I)

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種由式(I)表示之合金

$(Mn_xAl_y)C_z$ (I)

該合金由鋁(Al)、錳(Mn)及碳(C)及視情況存在之不可避免的雜質組成；

其中

x = 56.0至59.0

y = 41.0至44.0

x + y = 100，且

z = 1.5至2.4。

【第2項】

如請求項1之合金，其中z=1.7至2.2，較佳1.9至2.1。

【第3項】

如請求項1及2中任一項之合金，其中x與z之比(x/z)在26至33、較佳28至30範圍內。

【第4項】

如請求項1至3中任一項之合金，其中x與z之比(x/z)在26至30範圍內。

【第5項】

如請求項1至4中任一項之合金，其中x=56.5至58.5且y=41.5至43.5，且其中較佳地，x=57.0至58.0且y=42.0至43.0。

【第6項】

如請求項1至5中任一項之合金，其按質量計之90%或更大以ε相形式存在。

【第7項】

如請求項1至6中任一項之合金，其呈粒子形式，較佳呈如可藉由氣體霧化法獲得之粒子形式。

【第8項】

一種用於製造或處理具有式(II)之組成之合金的方法

$(Mn_{x'}Al_{y'})C_{z'}$ (II)

其中

x' = 52.0至59.0

y' = 41.0至48.0

x' + y' = 100，且

z' = 0.1至3.0

該合金由Mn、Al、C及視情況存在之不可避免的雜質組成，

該方法包含以下步驟中之一或多者：

a. 提供該合金之原料、熔融該等原料及藉由該熔融合金之氣體霧化形成該合金之粒子；

b. 在900-1200℃下對該合金進行熱處理；

c. 在-20℃或更低、較佳-100℃或更低、更佳-150℃或更低之溫度下研磨該由式(II)表示之合金；及/或

d. 在900至1000℃之溫度下持續0.5至20分鐘、較佳5至15分鐘之時間對該由式(II)表示之合金的粒子進行熱處理。

【第9項】

如請求項8之方法，其中該式(II)之合金為如請求項1至6中任一項所定義之式(I)之合金。

【第10項】

如請求項8及9中任一項之方法，其包含步驟c.研磨及步驟d.在900-1000℃下進行熱處理0.5-20分鐘，且其中該研磨c.係在該熱處理d.之前進行。

【第11項】

如請求項8至10中任一項之方法，其中僅進行步驟d.，或其中僅進行步驟b.。

【第12項】

如請求項8至10中任一項之方法，其中進行所有步驟a.至d.，較佳以a.、b.、c.及d.之次序。

【第13項】

如請求項8至10中任一項之方法，其包括步驟a.、c.及d.，及視情況存在之步驟b.；或其包括步驟a.、b.及d.，及視情況存在之步驟c.。

【第14項】

一種可藉由如請求項8至13中任一項之方法獲得之合金。

【第15項】

如請求項14或如請求項1至7中任一項之合金，其τ相含量為80%或更大，較佳90%或更大。

【第16項】

如請求項14、15中任一項或如請求項1至7中任一項之合金，其飽和磁化M_S為100 emu/g或更大，較佳110 emu/g或更大，更佳117 emu/g或更

大，更佳120 emu/g或更大。

【第17項】

如請求項14、15、16或如請求項1至7中任一項之合金，其呈如藉由光散射法所測定之中值粒徑D50為5000 μm或更小、更佳1000 μm或更小、更佳500 μm或更小、又更佳100 μm或更小，諸如在10至100或15至80 μm範圍內之粒子的形式。

【第18項】

如請求項14、15或16或如請求項1至7中任一項之合金，其呈如藉由光散射法所測定之中值粒徑D50為200 μm或更小、較佳150 μm或更小且更佳在30-80 μm範圍內之粒子的形式。

【第19項】

如請求項14、15或16或如請求項1至7中任一項之合金，其呈如藉由光散射法所測定之中值粒徑D50為100 μm或更小、較佳50 μm或更小、更佳30 μm或更小、再更佳10 μm或更小、又更佳5 μm或更小之粒子的形式。