

(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
2018年7月12日(12.07.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/128153 A1

(51) 国際特許分類:

C25C 3/36 (2006.01) *C22F 1/00* (2006.01)
C22C 1/02 (2006.01) *C22F 1/16* (2006.01)
C22C 22/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/046986

(22) 国際出願日: 2017年12月27日(27.12.2017)

(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 2017-000365 2017年1月5日(05.01.2017) JP

(71) 出願人: T D K 株式会社(TDK CORPORATION)

[JP/JP]; 〒1080023 東京都港区芝浦三丁目
9番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 入江 周一郎(IRIE Shuichiro); 〒1080023

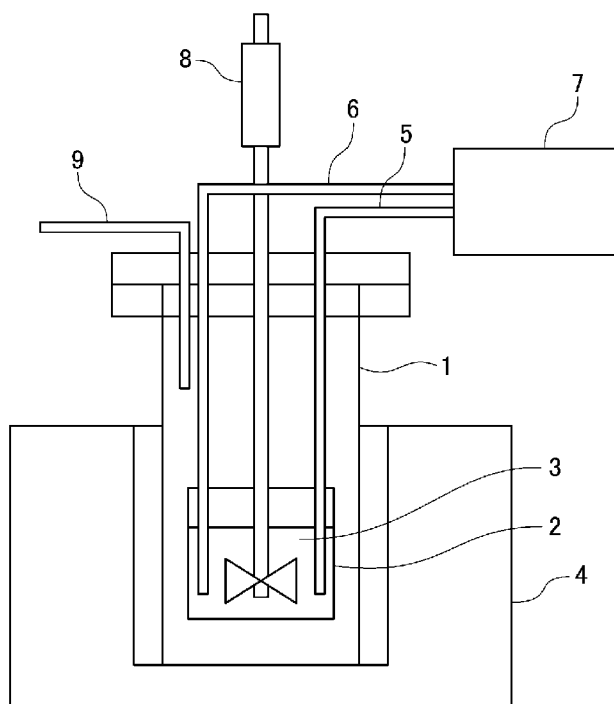
東京都港区芝浦三丁目9番1号 T D K 株式
会社内 Tokyo (JP). 佐藤 卓(SATOH Suguru);
〒1080023 東京都港区芝浦三丁目9番1号 T
D K 株式会社内 Tokyo (JP). 三浦 泰直(MIURA
Yasunao); 〒1080023 東京都港区芝浦三丁目9
番1号 T D K 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 鷲頭 光宏, 外(WASHIZU Mitsuhiro et

al.); 〒1040061 東京都中央区銀座一丁目5番
1号第三太陽ビル7 F Tokyo (JP).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MnAl ALLOY

(54) 発明の名称: MnAl合金の製造方法



(57) **Abstract:** [Problem] To reduce variation in the composition of a MnAl alloy precipitated by molten salt electrolysis, and obtain high magnetic properties. [Solution] In a method for producing MnAl alloy by electrolyzing a molten salt containing a Mn compound and an Al compound to precipitate a MnAl alloy, the Mn compound is additionally introduced to the molten salt during electrolysis. According to the present invention, the concentration of the Mn compound is maintained by the additional introduction of the Mn compound, and thus variation in the composition of the precipitated MnAl



WO 2018/128153 A1



(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, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

alloy is reduced and stable production conditions can be maintained.

(57) 要約: 【課題】 溶融塩電解法によって析出するMnAl合金の組成のばらつきを低減し、高い磁気特性を得る。 【解決手段】 Mn化合物およびAl化合物を含む溶融塩を電解することによってMnAl合金を析出させるMnAl合金の製造方法において、電解中に溶解塩にMn化合物を追加投入する。本発明によれば、Mn化合物の追加投入によってMn化合物の濃度が維持されることから、析出するMnAl合金の組成のばらつきが低減され、安定した製造条件を維持することが可能となる。

明 細 書

発明の名称：MnAl合金の製造方法

技術分野

[0001] 本発明はMnAl合金の製造方法に関し、特に、熔融塩電解法を用いたMnAl合金の製造方法に関する。

背景技術

[0002] MnAl系合金の製造方法としては、アーク溶解法や高周波誘導溶解法などの溶解法が知られており、溶解して得られた溶湯を鑄造法、アトマイズ法、ロール急冷法などを用いて冷却固化することによってMnAl系合金が得られる。例えば、特許文献1には、主成分としてL1₀型の正方晶系結晶構造を有する τ 相を主相とするMnAl系強磁性材料が報告されている。また、特許文献2にはMn-Al-C系の磁性材料が提案され、溶解法で得られた合金が τ 相を主相とするMnAl系強磁性材料になることが開示されている。

[0003] 溶解法を用いたMnAl系合金の製造法において、本来 τ 相の化学量論比はMn:Al=1:1であるが、後工程の熱処理によって ϵ 相(hcp)から τ 相へできるだけ完全に変態させるために、前工程の急冷時に ϵ 相が多く含まれるようにする必要がある。このため、溶解時における合金組成はMn:Al=55:45にすることが重要とされ、結果的にMn過剰の τ 相が生成してしまうという問題点があった。

[0004] 一方、Mn-Al-C系の磁性材料においては、炭素を添加することで ϵ 相を中間生成相として経由せず、溶解、急冷することで、熱処理を施さずに直接 τ 相を得ることができる。しかしながら、炭素を添加すると、Mn₃AlCなる異相がわずかに生成されてしまうという問題点があった。

[0005] MnAl系合金の製造方法としては、熔融塩電解法も知られている。非特許文献1には、Al化合物を主成分としMn化合物が添加された熔融塩を電解することによって、電極の表面にMnAl合金が析出することが開示され

ている。非特許文献2には、Al化合物を主成分とする溶融塩に添加するMn化合物の添加量を調整し、所定の条件で電解することで、強磁性を示す τ 相を主相とするMn-Al系磁性材料が析出することが報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特公昭34-30435号公報

特許文献2：特公昭37-57224号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：J. Uchida et al., Tetsu-to-hagane Vol. 77(1991) No.7 p.9 31.

非特許文献2：G.R. Stafford et al., J. Alloy Compd. 200 (1993) 107-113

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 従来の溶融塩電解法を用いたMn-Al系合金の製造法では、Al化合物を主成分とする溶融塩に添加するMn化合物の添加量を調整することでMn含有率が55%よりも低いMn-Al系合金が得られ、化学量論比に近い τ 相単相のMn-Al系磁性材料を得ることが可能である。しかしながら、電解が進むにつれて溶融塩中のMn化合物の濃度が徐々に低下するため、析出するMn-Al合金の組成にばらつきが生じ、安定した製造条件を維持することができなかった。

[0009] 本発明は、上記に鑑みてなされたものであって、溶融塩電解法を用いたMn-Al系合金の製造方法において、析出するMn-Al合金の組成のばらつきを低減し、高い磁気特性を得ることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上述した課題を解決し目的を達成すべく本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、溶融塩中のMn化合物の濃度を安定させることにより、析出するMn-Al

l合金の組成のばらつきが低減され、結果的に高い磁気特性が得られることを見いだした。本発明はこのような技術的知見に基づき成されたものであって、本発明によるMnAl合金の製造方法は、Mn化合物およびAl化合物を含む熔融塩を電解することによってMnAl合金を析出させるMnAl合金の製造方法において、電解中に溶解塩にMn化合物を追加投入することを特徴とする。

[0011] 本発明によれば、Mn化合物の追加投入によってMn化合物の濃度が維持されることから、析出するMnAl合金の組成のばらつきが低減され、安定した製造条件を維持することが可能となる。熔融塩中におけるMn化合物の濃度は、Mn化合物の追加投入によって0.2mass%以上に維持することが好ましい。これによれば、高い磁気特性を有するMnAl合金を安定的に製造することが可能となる。また、熔融塩は、アルカリ金属ハロゲン化物をさらに含んでもよく、希土類ハロゲン化物又はアルカリ土類ハロゲン化物をさらに含んでも構わない。電解中における熔融塩の温度は150℃以上、600℃以下とすることが好ましく、電極面積1cm²当たりの電気量は30mAh以上、120mAhとすることが好ましい。ここで、電解中における熔融塩の温度に応じて、MnAl合金に様々な磁気特性を付与することができる。具体的には、電解中における熔融塩の温度を150℃以上、400℃未満とすることによってMnAl合金に強磁性を与えることができる。電解中における熔融塩の温度を400℃以上、600℃未満とすることによってMnAl合金にメタ磁性を与えることができる。電解中における熔融塩の温度を600℃以上、700℃以下とすることによって、強磁性を与えることができ、600℃未満で作製されたMnAl合金と比べて残留磁化を増加させることができる。

[0012] 本発明においては、電解によって析出したMnAl合金に対して熱処理を施しても構わない。析出したMnAl合金に対して熱処理を施せば、熱処理条件に応じて、MnAl合金に様々な磁気特性を付与することができる。具体的には、熱処理の温度を400℃以上、600℃未満とすることによって

MnAl合金にメタ磁性を与えることができ、熱処理の温度を600℃以上、700℃以下とすることによって、熱処理前のMnAl合金と比べて残留磁化を増加させることができる。熱処理の雰囲気は、不活性ガス中または真空中とすることが好ましい。

[0013] 本発明においては、熔融塩中におけるMn化合物の濃度1mass%当たり、且つ、電極面積1cm²当たりの電気量を50mAh以上で電解を行うことにより、粉末状のMnAl合金を析出させても構わない。これによれば、高い生産性を得ることができるとともに、粉状体のMnAl合金を圧縮成形することによって任意の製品形状を得ることが可能となる。

発明の効果

[0014] このように、本発明によれば、熔融塩電解法を用いたMnAl系合金の製造方法において、析出するMnAl合金の組成のばらつきを低減し、高い磁気特性を得ることが可能となる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、MnAl合金を製造するための電析装置の模式図である。

[図2]図2は、実施例の製造条件及び評価結果を示す表である。

[図3]図3は、実施例の製造条件及び評価結果を示す表である。

[図4]図4は、実施例の製造条件及び評価結果を示す表である。

[図5]図5は、実施例の製造条件及び評価結果を示す表である。

[図6]図6は、実施例の製造条件及び評価結果を示す表である。

[図7]図7は、実施例の製造条件及び評価結果を示す表である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の好適な実施形態について説明する。なお、本発明は以下に記載の実施形態及び実施例の内容により限定されるものではない。また、以下に記載の実施形態及び実施例にて示された構成要素は適宜組み合わせても良いし、適宜選択してもよい。

[0017] 図1は、MnAl合金を製造するための電析装置の模式図である。

[0018] 図1に示す電析装置は、ステンレス製の密閉容器1の内部に配置されたア

ルミナ坩堝 2 を備えている。アルミナ坩堝 2 は溶融塩 3 を保持するものであり、密閉容器 1 の外部に配置された電気炉 4 によってアルミナ坩堝 2 内の溶融塩 3 が加熱される。アルミナ坩堝 2 内には、溶融塩 3 に浸漬する陰極 5 及び陽極 6 が設けられており、これら陰極 5 及び陽極 6 には、定電流電源装置 7 を介して電流が供給される。陰極 5 は Cu からなる板状体であり、陽極 6 は Al からなる板状体である。アルミナ坩堝 2 内の溶融塩 3 は、攪拌機 8 によって攪拌することが可能である。また、密閉容器 1 の内部は、ガス経路 9 を介して供給される N_2 などの不活性ガスで満たされる。

[0019] 溶融塩 3 は、少なくとも Mn 化合物および Al 化合物を含む。Mn 化合物としては $MnCl_2$ を用いることができ、Al 化合物としては $AlCl_3$ 、 AlF_3 、 $AlBr_3$ 又は $AlNa_3F_6$ を用いることができる。Al 化合物は $AlCl_3$ 単独であっても構わないし、その一部を AlF_3 、 $AlBr_3$ 又は $AlNa_3F_6$ によって置換しても構わない。

[0020] 溶融塩 3 は、上述した Mn 化合物および Al 化合物の他に、別のハロゲン化物を添加しても構わない。別のハロゲン化物としては、 $NaCl$ 、 $LiCl$ 又は KCl などのアルカリ金属ハロゲン化物を選択することが好ましく、アルカリ金属ハロゲン化物に $LaCl_3$ 、 $DyCl_3$ 、 $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ などの希土類ハロゲン化物、アルカリ土類ハロゲン化物などを添加しても構わない。

[0021] このような Mn 化合物、Al 化合物及び別のハロゲン化物をアルミナ坩堝 2 にチャージし、電気炉 4 によって加熱溶融させることによって、溶融塩 3 を得ることができる。また、溶融塩 3 の組成分布が均一となるよう、溶融直後は攪拌機 8 によって溶融塩 3 を十分に攪拌することが好ましい。

[0022] 溶融塩 3 の電解は、定電流電源装置 7 を介して陰極 5 と陽極 6 との間に電流を流すことによって行う。これにより、陰極 5 に Mn-Al 合金を析出させることができる。電解中における溶融塩 3 の加熱温度は、溶融塩 3 の組成及び目的とする Mn-Al 合金の特性にもよるが、 $150^{\circ}C$ 以上、 $600^{\circ}C$ 以下とすることが好ましい。電気量についても、溶融塩 3 の組成及び目的とする

MnAl合金の特性にもよるが、電極面積 1 cm^2 当たりの電気量を 30 mAh 以上、 120 mAh とすることが好ましい。電解中においては、密閉容器1の内部を N_2 などの不活性ガスで満たすことが好ましい。

[0023] また、陰極5と陽極6との間に流す電流は、熔融塩3中におけるMn化合物の濃度 $1\text{ mass}\%$ 当たり、且つ、電極面積 1 cm^2 当たりの電気量を 50 mAh 以上とすることにより、陰極5に粉末状のMnAl合金を析出させることができる。これは、熔融塩3中におけるMn化合物の濃度が高いほど析出が促進されるとともに、単位電極面積当たりの電気量が多いほど析出が促進される結果、上記の数値範囲（ 50 mAh 以上）を満たすことによって、析出するMnAl合金が粉末状になりやすくなるからである。陰極5に析出するMnAl合金が粉末状であれば、電解を長時間行ってもMnAl合金の析出が停止することがないため、MnAl合金の生産性を高めることができる。また、得られた粉状体のMnAl合金を圧縮成形することによって、任意の製品形状を得ることも可能となる。

[0024] 熔融塩3中におけるMn化合物の初期濃度は、 $0.2\text{ mass}\%$ 以上であることが好ましく、 $0.2\text{ mass}\%$ 以上、 $3\text{ mass}\%$ 以下であることがより好ましい。そして、本実施形態においては、電解中にMn化合物を追加投入することによって、熔融塩3中におけるMn化合物の濃度を維持している。追加投入するMn化合物は、粉末状あるいは粉末を成形したペレット状とし、これを熔融塩3に連続的又は定期的に追加すればよい。このように、熔融塩3の電解中にMn化合物を追加投入すれば、電解の進行に伴うMn化合物の濃度低下が抑制され、熔融塩3中におけるMn化合物の濃度を所定値以上に維持することができる。これにより、析出するMnAl合金の組成のばらつきを抑制することが可能となる。

[0025] 電解によって析出したMnAl合金に対しては、熱処理を施すことによってMnAl合金に所定の磁気特性を与えることができる。具体的には、熱処理の温度を 400°C 以上、 600°C 未満とし、熱処理時間を約 0.5 時間とすればMnAl合金にメタ磁性を与えることができ、熱処理の温度を 600

℃以上、700℃以下とし、熱処理時間を約0.5時間とすればMnAl合金の残留磁化を増加させることができる。熱処理の雰囲気は、不活性ガス中または真空中とすることが好ましい。熱処理温度が400℃以上、600℃未満である場合、より長時間の熱処理を行うことでシャープなメタ磁性を得ることができる。また、熱処理温度が600℃以上である場合、熱処理時間が所定の時間を超えると、非磁性となる。

[0026] なお、電解中における溶融塩3の加熱温度が、400℃以上、700℃以下の場合、電解中に実効的に熱処理が施されるため、電析物に熱処理を施すことなく、電解中における加熱温度に応じて、MnAl合金に様々な磁気特性を付与することができる。具体的には、電解中における溶融塩3の加熱温度を400℃以上、600℃未満とすることによってMnAl合金にメタ磁性を与えることができ、電解中における溶融塩3の加熱温度を600℃以上、700℃以下とすることによって、熱処理前のMnAl合金と比べて残留磁化を増加させることができる。

[0027] メタ磁性とは、磁場により常磁性(PM: Paramagnetic)もしくは反強磁性(AFM: Anti-Ferromagnetic)から強磁性(FM: Ferromagnetic)に一次相転移する性質を指す。磁場による一次相転移とは、磁場に関する磁化の変化が不連続になる点をもつことを指す。メタ磁性材料は、磁場により常磁性から強磁性に転移するPM-FM転移型メタ磁性材料と、磁場により反強磁性から強磁性に転移するAFM-FM転移型メタ磁性材料に分類される。PM-FM転移型メタ磁性材料は、キュリー温度の近傍でのみ一次相転移が生じるのに対し、AFM-FM転移型メタ磁性材料は、反強磁性状態が消失するネール温度以下であれば一次相転移が生じる。そして、本実施形態による方法で製造されたMnAl合金は、AFM-FM転移型メタ磁性材料であることから、幅広い温度でメタ磁性を発現する。

[0028] 以上説明したように、本実施形態によるMnAl合金の製造方法は、電解中にMn化合物を追加投入することによって溶融塩中におけるMn化合物

の濃度を維持していることから、析出するMnAl合金の組成のばらつきを抑制することができる。また、析出したMnAl合金に対して熱処理を施せば、MnAl合金に所定の磁気特性を与えることが可能となる。さらに、熔融塩3中におけるMn化合物の濃度及び単位電極面積当たりの電気量を調整すれば、陰極5に析出するMnAl合金を粉状とすることが可能となる。

[0029] 以上、本発明の好ましい実施形態について説明したが、本発明は、上記の実施形態に限定されることなく、本発明の主旨を逸脱しない範囲で種々の変更が可能であり、それらも本発明の範囲内に包含されるものであることはいうまでもない。

実施例

[0030] <比較例1>

まず、図1に示す構造を有する電析装置を用意した。陰極5は、熔融塩3への浸漬面積が5cm×8cmとなるよう切断した厚み3mmのCu板を用い、陽極6は、熔融塩3への浸漬面積が5cm×8cmとなるよう切断した厚み3mmのAl板を用いた。

[0031] 次に、Al化合物である無水AlCl₃と、別のハロゲン化物であるNaClをそれぞれ50mol%ずつ秤量し、Mn化合物として予め脱水処理したMnCl₂を0.1mass%秤量し、総重量が1200gとなるようアルミナ坩堝2に投入した。したがって、MnCl₂の量は1.2gである。脱水処理は、MnCl₂水和物をN₂ガスなどの不活性雰囲気中で約400℃、4時間以上加熱することにより行った。

[0032] 材料が投入されたアルミナ坩堝2を密閉容器1の内部に移動し、電気炉4によって材料を350℃に加熱することによって熔融塩3を得た。次に、攪拌機8の回転羽根を熔融塩3に沈降させ、400rpmの回転数で0.5時間攪拌した。その後、陰極5と陽極6の間に単位電極面積当たり60mA/cm² (2.4A)の定電流を0.5時間通電し、電流および加熱を停止した。そして、熔融塩3が冷却固化する前に電極を離脱し、陰極5をアセトンで超音波洗浄した。陰極5の表面には、膜状の電析物が析出していた。膜状の

電析物は、陰極 5 を構成する Cu を濃硝酸で溶解除去することによって回収した。回収された電析物は、乳鉢で粉砕し粉末状である比較例 1 のサンプルを得た。

[0033] 比較例 1 の電解条件、電析物の形態、濃度ムラ及び磁気特性を図 2 に示す。図 2 に示すように、比較例 1 のサンプルは強磁性を示したが、その残留磁化はほぼ 0 emu/g であった。残留磁化の測定は、振動試料型磁力計 (VSM、玉川製作所製) を用いて行った。また、濃度ムラは以下のようにして評価した。まず、得られた膜の断面もしくは粉末の成型体の断面をイオンミリングで削り、酸化等の影響を除いた後、EPMA (電子線マイクロアナライザー: Electron Probe Micro Analyzer) を用いて Mn 及び Al の元素マッピングを行った。具体的には、 $50 \mu\text{m}$ 角の領域で元素マッピング ($256 \text{ 点} \times 256 \text{ 点}$) を行い、領域内における Mn : Al 比率の最大値と最小値が、 $2.5 \text{ at\%}$ 未満の場合を○、 $2.5 \text{ at\%}$ 以上 $5.0 \text{ at\%}$ 未満を△、 $5.0 \text{ at\%}$ 以上を×とした。図 2 に示すように、比較例 1 のサンプルにおいては、濃度ムラの評価は×であった。

[0034] <比較例 2 ~ 15>

Mn 化合物である MnCl_2 の濃度を変えた他は、比較例 1 と同様にして比較例 2 ~ 5 のサンプルを作製した。また、通電時間を 1 時間又は 4 時間とした他は、比較例 1 ~ 5 と同様にして比較例 6 ~ 15 のサンプルを作製した。図 2 に示すように、比較例 2 ~ 15 においても電析物は膜状であった。また、比較例 2 ~ 15 のサンプルにおいても、濃度ムラの評価はいずれも×であった。

[0035] このように、比較例 1 ~ 15 では強磁性の膜状電析物が得られた。電析物の残留磁化は、Mn 化合物の初期濃度が高いほど増加する傾向が認められたが、得られる残留磁化は比較的小さかった。これは、電解の進行に伴って熔融塩中の Mn が消費されるため、生成される電析物中の Mn 比率が低下するためであると考えられる。その結果、Mn 比率の低い強磁性の τ 相や、Mn 比率の低い非磁性の γ_2 相又は $\gamma \text{ brass}$ 相が生成されるため、残留磁化

が低下したものと考えられる。一方、Mn化合物の初期濃度が3mass%と多すぎると、通電時間の短い比較例5や比較例10では、残留磁化がやや減少した。これは、Mn化合物の初期濃度が高すぎると、Mn化合物が溶融塩に対して飽和するため固形物として溶融塩中に分散してしまい、電流密度が例えば30mA/cm²未満に低下することで電気化学的反応が阻害されるためであると考えられる。

[0036] <実施例1～5>

電解中にMn化合物であるMnCl₂を追加投入した他は、それぞれ比較例6～10と同様にして実施例1～5のサンプルを作製した。

[0037] MnCl₂の追加投入は、下記の通りに行った。まず、MnCl₂水和物を予めN₂ガスなどの不活性雰囲気中で約400℃、4時間以上脱水処理し、得られた無水MnCl₂を不活性雰囲気中で乳鉢を用いて粉碎した。得られた粉末を5mm径の円柱状ペレットに成形して無水MnCl₂のペレットを作製した。このようにして得られたペレットを電解中に溶融塩3に追加投入した。ペレットの追加投入は10分毎に行い、1回当たりの投入量は実施例1～5において、すべて0.38gとした。

[0038] 図2に示すように、実施例1～5のサンプルは強磁性を示し、それぞれ対応する比較例6～10よりも残留磁化が大きかった。また、初期のMn化合物濃度が1mass%以上である実施例4及び5においては、陰極5に析出するMn-Al合金の形態が膜状だけでなく、大部分が粉状であった。また、実施例1～5のサンプルにおいては、濃度ムラの評価はいずれも○であった。

[0039] 尚、粉状の電析物については、一部が陰極5に残留するものの、残りはアルミナ坩堝2の底部に堆積する。このため、溶融塩3中に沈降した粉末状の電析物をろ過回収するとともに、溶融塩をデカンテーションし、底部に残った粉末状の電析物と溶融塩の混合物を冷却固化後、アセトンで洗浄し、ろ過回収した。いずれの回収法で得られた粉末状電析物も、膜状電析物を粉碎した粉末状サンプルと合わせて混合し、評価サンプルとした。

[0040] このように、実施例 1～3 では強磁性の膜状電析物が得られ、実施例 4 及び 5 では強磁性の膜状電析物と粉末状電析物の両方が得られた。尚、実施例 1～5 において、熔融塩中における Mn 化合物の濃度 1 m a s s % 当たり、且つ、電極面積 1 c m² 当たりの電気量は、それぞれ 6 m A h、1 2 m A h、3 0 m A h、6 0 m A h 及び 1 8 0 m A h である。

[0041] 電析物の残留磁化は、Mn 化合物の初期濃度が 0. 1～1 m a s s % までは増加し、3 m a s s % ではやや減少した。これは、Mn 化合物の初期濃度が 0. 1 m a s s % と低すぎると、初期濃度の維持操作を行っても生成される電析物の Mn 比率が低く、Mn 比率の低い強磁性の τ 相や、Mn 比率の低い非磁性の γ 2 相又は γ b r a s s 相が生成しやすくなるため膜状電析物を形成しやすく、Mn 化合物の初期濃度が 0. 2 m a s s % 以上と適切であれば、 τ 相が生成し、さらに Mn 化合物の初期濃度の維持操作を行っていることから、膜状に生成できなかった τ 相が粉末状電析物となって得られたものと考えられる。一方、Mn 化合物の初期濃度が 3 m a s s % と高いと、Mn 化合物の追加投入量が電解によって消費される Mn 量を上回り、Mn 化合物が熔融塩に対して飽和するため、固形物として熔融塩中に分散することで、電気化学的反応を阻害する原因になるものと考えられる。

[0042] <実施例 6～1 0>

電解中に Mn 化合物である Mn C l₂ を追加投入した他は、それぞれ比較例 1 1～1 5 と同様にして実施例 6～1 0 のサンプルを作製した。使用するペレット及び投入条件は、それぞれ実施例 1～5 と同じとした。

[0043] 図 2 に示すように、実施例 6～1 0 のサンプルも強磁性を示し、それぞれ対応する比較例 1 1～1 5 よりも残留磁化が大きかった。また、いずれの実施例 6～1 0 においても、陰極 5 に析出する Mn A l 合金の形態が膜状だけでなく、大部分が粉状であった。また、実施例 6～1 0 のサンプルにおいても、濃度ムラの評価はいずれも○であった。

[0044] このように、実施例 6～1 0 では強磁性の膜状電析物と粉末状電析物の両方が得られた。得られた強磁性の電析物の残留磁化は、Mn 化合物の初期濃

度が0.1～1mass%までは増加し、3mass%ではやや減少した。これはMn化合物の初期濃度が0.1mass%と低すぎると、生成される電析物のMn比率が低下し、Mn比率の低い強磁性の τ 相や、Mn比率の低い非磁性の γ_2 相又は γ brass相が生成しやすくなり、Mn化合物の初期濃度が3mass%と高いと、Mn化合物の追加投入量が電解によって消費されるMn量を上回り、Mn化合物が溶融塩に対して飽和するため、固形物として溶融塩中に分散することで、電気化学的反応を阻害する原因になるものと考えられる。

[0045] <実施例11～16>

通電時間を0.5時間に設定するとともに、得られた析出物に熱処理を施した他は、実施例4及び9と同様にして実施例11～16のサンプルを作製した。電析物はいずれも膜状であった。熱処理は、粉末状のサンプルをN₂ガスフローにて1時間かけて300℃～700℃まで昇温し、この状態を0.5時間維持することにより行った。

[0046] 図3に示すように、熱処理温度がそれぞれ300℃、600℃及び700℃である実施例11、15及び16のサンプルが強磁性を示したのに対し、熱処理温度がそれぞれ400℃、500℃及び550℃である実施例12～14のサンプルはメタ磁性を示した。尚、残留磁化が0emu/gであっても、ある強度の磁場で磁化（磁場誘起型強磁性転移）する場合はメタ磁性と判定し、その磁場を応答磁場とした。応答磁場は転移における磁化曲線の接線と磁場軸との切片とした。また、メタ磁性の応答磁場は、熱処理温度が高いほど低くなる傾向があった。また、実施例11～16のサンプルにおいても、濃度ムラの評価はいずれも○であった。

[0047] <実施例17～19>

通電時間をそれぞれ0.5時間、2時間及び3時間に設定した他は、実施例4及び9と同様にして実施例17～19のサンプルを作製した。図3に示すように、実施例17のサンプルは膜状であり、実施例18及び19のサンプルは膜状及び粉状であった。尚、実施例17～19において、溶融塩中に

おけるMn化合物の濃度1mass%当たり、且つ、電極面積1cm²当たりの電気量は、それぞれ30mAh、120mAh及び180mAhである。

[0048] このように、通電時間が短いと電析物は膜状であったが、通電時間を長くすると電析物が粉末状となった。これは、Mn化合物の濃度1mass%当たり60mAh/cm²の電気量で電解した場合、通電時間が長くなると膜状電析物の膜厚が10～20μm程度となり、初期状態の電極表面に比べて平坦性が失われ、凹凸の凸部分にデンドライト成長が始まることで粉末状電析物が生成すると考えられる。また、実施例17～19のサンプルにおいても、濃度ムラの評価はいずれも○であった。

[0049] 尚、実施例17は、熱処理を省略した他は、実施例11～16と同じ条件である。図3に示すように、熱処理を行わない実施例17と比べ、熱処理を行った実施例11（熱処理温度：300℃）、実施例15（熱処理温度：600℃）及び実施例16（熱処理温度：700℃）の方が大きな残留磁化が得られた。特に、熱処理温度がそれぞれ600℃及び700℃である実施例15及び16においては、残留磁化の増加が顕著であった。

[0050] <比較例16～21>

電解中にMnCl₂の追加投入を行わなかった他は、それぞれ実施例11～16と同様にして比較例16～21のサンプルを作製した。

[0051] 図3に示すように、比較例16のサンプルは強磁性を示したが、比較例17～21のサンプルでは磁性が認められなかった。また、比較例16～21のサンプルにおいては、濃度ムラの評価はいずれも×であった。このように、電解後に熱処理を行ったとしても、電解中にMnCl₂の追加投入を行わない場合には、高い磁性を得ることができず、且つ、濃度ムラも大きかった。

[0052] <実施例20～25>

得られた析出物に0.5時間の熱処理を施した他は、実施例9と同様にして実施例20～25のサンプルを作製した。電析物はいずれも膜状及び粉末状であった。

[0053] 図3に示すように、熱処理温度がそれぞれ300℃、600℃及び700

℃である実施例 20、24 及び 25 のサンプルが強磁性を示したのに対し、熱処理温度がそれぞれ 400℃、500℃及び 550℃である実施例 21～23 のサンプルはメタ磁性を示した。また、強磁性を示した実施例 20、24 及び 25 のサンプルは、熱処理を施していない実施例 9 のサンプルと比べ、残留磁化が増加した。特に、熱処理温度が 600℃である実施例 24 においては、残留磁化の増加が顕著であった。また、メタ磁性の応答磁場は、熱処理温度が高いほど低くなる傾向があった。実施例 20～25 のサンプルにおいても、濃度ムラの評価はいずれも○であった。

[0054] <実施例 26～30>

単位電極面積当たりの電気量を $30\text{ mA h} / \text{cm}^2$ とした他は、実施例 17、4、18、19 及び 9 と同様にして実施例 26～30 のサンプルを作製した。

[0055] 図 4 に示すように電流密度を $30\text{ mA} / \text{cm}^2$ に小さくしても、強磁性の膜状電析物が得られた。また、実施例 26 及び 27 のサンプルは膜状であり、実施例 28～30 のサンプルは膜状及び粉状であった。また、実施例 26～30 のサンプルにおいても、濃度ムラの評価はいずれも○であった。尚、実施例 26～30 において、熔融塩中における Mn 化合物の濃度 $1\text{ mass}\%$ 当たり、且つ、電極面積 1 cm^2 当たりの電気量は、それぞれ 15 mA h 、 30 mA h 、 60 mA h 、 90 mA h 及び 120 mA h である。

[0056] <実施例 31～35>

単位電極面積当たりの電気量を $120\text{ mA h} / \text{cm}^2$ とし、通電時間をそれぞれ 0.2 時間、0.4 時間、0.5 時間、1 時間及び 2 時間とした他は、実施例 26～30 と同様にして実施例 26～30 のサンプルを作製した。

[0057] 図 4 に示すように電流密度を $120\text{ mA} / \text{cm}^2$ に大きくしても、強磁性の膜状電析物が得られた。また、実施例 31 及び 32 のサンプルは膜状であり、実施例 33～35 のサンプルは膜状及び粉状であった。また、実施例 31～35 のサンプルにおいても、濃度ムラの評価はいずれも○であった。尚、実施例 31～35 において、熔融塩中における Mn 化合物の濃度 $1\text{ mass}\%$

%当たり、且つ、電極面積 1 cm^2 当たりの電気量は、それぞれ 24 mAh 、 48 mAh 、 60 mAh 、 120 mAh 及び 240 mAh である。

[0058] <実施例 36～48>

Al 化合物の種類及び割合とハロゲン化物の種類及び割合を変えた他は、実施例 9 と同様にして実施例 36～48 のサンプルを作製した。Al 化合物の種類及び割合とハロゲン化物の種類及び割合は、図 4 及び図 5 に示すとおりである。

[0059] 図 4 及び図 5 に示すように、ハロゲン化物が KCl である場合よりも NaCl である場合の方が残留磁化が高くなり、ハロゲン化物が NaCl である場合よりも LiCl である場合の方が残留磁化が高くなる傾向にあるが、実施例 39 のように KCl と LiCl を組合せると残留磁化がより大きくなった。また、Al 化合物である AlCl_3 を AlF_3 又は AlBr_3 によって少量置換しても強磁性の粉状電析物が得られた。実施例 44 のように氷晶石 (AlNa_3F_6) を用いても粉状電析物が得られた。実施例 45 及び 46 では希土類ハロゲン化物の LaCl_3 および DyCl_3 を少量含有させることで残留磁化が僅かに増加した。実施例 47 及び 48 のように、アルカリ土類ハロゲン化物を少量含有させても、強磁性の粉状電析物が得られた。また、実施例 36～48 のサンプルにおいても、濃度ムラの評価はいずれも○であった。

[0060] <実施例 49～56>

電解時の溶融塩の温度をそれぞれ 150°C 、 200°C 、 300°C 、 400°C 、 450°C 、 500°C 、 550°C 及び 600°C に設定した他は、実施例 9 と同様にして実施例 49～56 のサンプルを作製した。但し、実施例 55 及び 56 においては、溶融塩の温度を考慮して、 AlCl_3 と NaCl の割合を 49 : 51 に調整した。

[0061] 図 5 に示すように、電解時における溶融塩の温度が 150°C ～ 350°C の範囲では、温度が高いほど強磁性の電析物の残留磁化が増加した。これは、溶融塩の温度が低すぎると電析物中の Mn 比率が減少し、Mn 比率の低い強磁性の τ 相や、Mn 比率の低い非磁性の $\gamma 2$ 相又は $\gamma\text{ brass}$ 相が生成し

やすくなるためである。一方、温度が400℃以上、600℃未満の範囲ではメタ磁性が観測され、メタ磁性の応答磁場は、熔融塩の温度が高いほど低くなる傾向があった。また、温度が600℃である場合には強磁性となり、非常に大きな残留磁化が得られた。したがって、十分な残留磁化を得るためには、電解時における熔融塩の温度を150℃以上、350℃以下、或いは、600℃程度とすればよい。さらに、メタ磁性を得るためには電解時における熔融塩の温度を400℃以上、600℃未満とすればよい。実施例49～56のサンプルにおいても、濃度ムラの評価はいずれも○であった。

[0062] <実施例57～60>

電解時における電流密度をそれぞれ15mA/cm²、30mA/cm²、120mA/cm²及び150mA/cm²に設定した他は、実施例9と同様にして実施例57～60のサンプルを作製した。

[0063] 図5に示すように、電解時における電流密度が15mA/cm²～60mA/cm²の範囲では、電流密度が高いほど強磁性の電析物の残留磁化は増加したが、電流密度を150mA/cm²まで上昇させると、かえって残留磁化が著しく減少した。これは、電流密度が低すぎると電析物中のMn比率が減少し、Mn比率の低い強磁性のτ相や、Mn比率の低い非磁性のγ2相やγbrass相が生成しやすくなるためであり、電流密度が高すぎるとτ相の形成自体が起こりにくくなるためであると考えられる。したがって、十分な残留磁化を得るためには、電解時における電流密度を30mA/cm²以上、120mA/cm²以下とすればよい。また、実施例57～60のサンプルにおいても、濃度ムラの評価はいずれも○であった。

[0064] <実施例61～73>

AⅠ化合物の種類及び割合とハロゲン化物の種類及び割合を変えた他は、実施例23と同様にして実施例61～73のサンプルを作製した。AⅠ化合物の種類及び割合とハロゲン化物の種類及び割合は、図5及び図6に示しておりである。

[0065] 図5及び図6に示すように、AⅠ化合物の種類及び割合とハロゲン化物の

種類及び割合を変えても、所定の温度で熱処理することによりメタ磁性が得られることが分かった。また、実施例 61～73 のサンプルにおいても、濃度ムラの評価はいずれも○であった。

[0066] <実施例 74～81>

電解時の熔融塩の温度をそれぞれ 150℃、200℃、300℃、400℃、450℃、500℃、550℃及び600℃に設定した他は、実施例 23 と同様にして実施例 74～81 のサンプルを作製した。但し、実施例 80 及び 81 においては、熔融塩の温度を考慮して、 AlCl_3 と NaCl の割合を 49 : 51 に調整した。

[0067] 図 7 に示すように、電解時の熔融塩の温度が 150℃～550℃であれば、所定の温度で熱処理することによりメタ磁性が得られ、電解時の熔融塩の温度が 600℃であれば、所定の温度で熱処理することにより強磁性が得られることが分かった。また、実施例 74～81 のサンプルにおいても、濃度ムラの評価はいずれも○であった。

<実施例 82～85>

電解時における電流密度をそれぞれ 15 mA/cm²、30 mA/cm²、120 mA/cm² 及び 150 mA/cm² に設定した他は、実施例 23 と同様にして実施例 82～85 のサンプルを作製した。

[0068] 図 7 に示すように、電解時における電流密度を変えても、所定の温度で熱処理することによりメタ磁性が得られることが分かった。また、実施例 82～85 のサンプルにおいても、濃度ムラの評価はいずれも○であった。

符号の説明

- [0069]
- | | |
|---|--------|
| 1 | 密閉容器 |
| 2 | アルミナ坩堝 |
| 3 | 熔融塩 |
| 4 | 電気炉 |
| 5 | 陰極 |
| 6 | 陽極 |

- 7 定電流電源装置
- 8 攪拌機
- 9 ガス経路

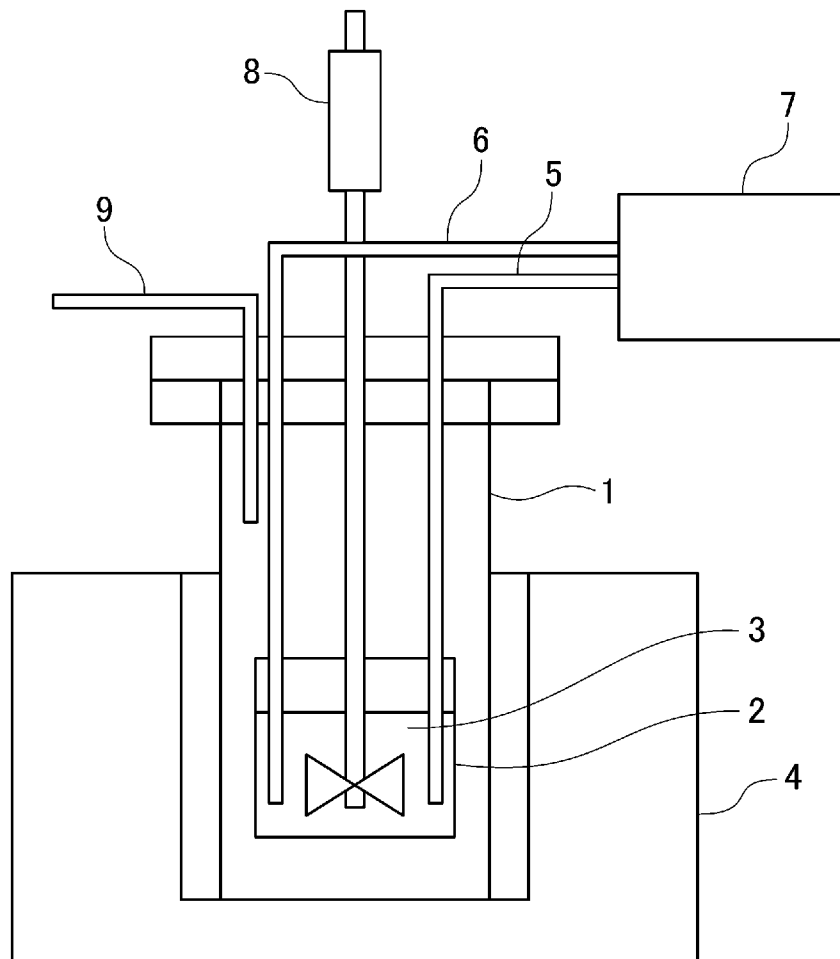
請求の範囲

- [請求項1] Mn化合物およびAl化合物を含む熔融塩を電解することによってMnAl合金を析出させるMnAl合金の製造方法において、電解中に前記熔融塩に前記Mn化合物を追加投入することを特徴とするMnAl合金の製造方法。
- [請求項2] 前記Mn化合物を追加投入することにより、前記熔融塩中における前記Mn化合物の濃度を0.2mass%以上に維持しながら電解を行うことを特徴とする請求項1に記載のMnAl合金の製造方法。
- [請求項3] 電解によって析出した前記MnAl合金に対して熱処理を施すことを特徴とする請求項1又は2に記載のMnAl合金の製造方法。
- [請求項4] 前記熱処理の温度を400℃以上、600℃未満とすることによって、前記MnAl合金にメタ磁性を与えることを特徴とする請求項3に記載のMnAl合金の製造方法。
- [請求項5] 前記熱処理の温度を600℃以上、700℃以下とすることによって、前記MnAl合金の残留磁化を増加させることを特徴とする請求項3に記載のMnAl合金の製造方法。
- [請求項6] 前記熱処理の雰囲気を不活性ガス中または真空中とすることを特徴とする請求項3乃至5のいずれか一項に記載のMnAl合金の製造方法。
- [請求項7] 前記熔融塩中における前記Mn化合物の濃度1mass%当たり、且つ、電極面積1cm²当たりの電気量を50mAh以上で電解を行うことにより、粉末状のMnAl合金を析出させることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか一項に記載のMnAl合金の製造方法。
- [請求項8] 前記熔融塩は、アルカリ金属ハロゲン化物をさらに含むことを特徴とする請求項1乃至7のいずれか一項に記載のMnAl合金の製造方法。
- [請求項9] 前記熔融塩は、希土類ハロゲン化物又はアルカリ土類ハロゲン化物をさらに含むことを特徴とする請求項8に記載のMnAl合金の製造

方法。

[請求項10] 電解中における前記溶融塩の温度を150℃以上、700℃以下とし、電極面積1cm²当たりの電気量を30mAh以上、120mAhとすることを特徴とする請求項1乃至9のいずれか一項に記載のMn-Al合金の製造方法。

[図1]



[図2]

サンプル	電解条件											電析物	熱処理条件		濃度ムラ の評価	磁気特性	
	溶融塩 「%」=「mol %」	Mn化合物濃度		温度 (℃)	電流密度 (mA/cm ²)	通電時間 (hrs)	形態	温度 (℃)	電析物	濃度ムラ の評価	磁性		残留磁化 (emu/g)	応答磁場 (kOe)			
		初期濃度 (mass %)	濃度維持操作 有無														
比較例 1	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	0.1	なし	350	60	0.5	膜	—	×	強磁性	0	—					
比較例 2	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	0.2	なし	350	60	0.5	膜	—	×	強磁性	5	—					
比較例 3	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	0.5	なし	350	60	0.5	膜	—	×	強磁性	8	—					
比較例 4	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	1	なし	350	60	0.5	膜	—	×	強磁性	13	—					
比較例 5	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	3	なし	350	60	0.5	膜	—	×	強磁性	9	—					
比較例 6	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	0.1	なし	350	60	1	膜	—	×	強磁性	1	—					
比較例 7	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	0.2	なし	350	60	1	膜	—	×	強磁性	3	—					
比較例 8	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	0.5	なし	350	60	1	膜	—	×	強磁性	6	—					
比較例 9	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	1	なし	350	60	1	膜	—	×	強磁性	12	—					
比較例 10	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	3	なし	350	60	1	膜	—	×	強磁性	10	—					
比較例 11	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	0.1	なし	350	60	4	膜	—	×	強磁性	0	—					
比較例 12	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	0.2	なし	350	60	4	膜	—	×	強磁性	2	—					
比較例 13	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	0.5	なし	350	60	4	膜	—	×	強磁性	4	—					
比較例 14	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	1	なし	350	60	4	膜	—	×	強磁性	5	—					
比較例 15	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	3	なし	350	60	4	膜	—	×	強磁性	11	—					
実施例 1	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	0.1	有	350	60	1	膜	—	○	強磁性	6	—					
実施例 2	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	0.2	有	350	60	1	膜	—	○	強磁性	12	—					
実施例 3	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	0.5	有	350	60	1	膜	—	○	強磁性	20	—					
実施例 4	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	1	有	350	60	1	膜、粉	—	○	強磁性	21	—					
実施例 5	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	3	有	350	60	1	膜、粉	—	○	強磁性	19	—					
実施例 6	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	0.1	有	350	60	4	膜、粉	—	○	強磁性	4	—					
実施例 7	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	0.2	有	350	60	4	膜、粉	—	○	強磁性	12	—					
実施例 8	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	0.5	有	350	60	4	膜、粉	—	○	強磁性	19	—					
実施例 9	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	1	有	350	60	4	膜、粉	—	○	強磁性	21	—					
実施例 10	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	3	有	350	60	4	膜、粉	—	○	強磁性	19	—					

[図3]

サンプル	電解条件										電析物	熱処理条件		濃度Δラ の評価	磁気特性	
	溶融塩 「%」=「mol %」		Mn化合物濃度			温度 (℃)	電流密度 (mA / cm ²)	通電時間 (h r s)	形態	温度 (℃)		磁性	残留磁化 (emu / g)		応答磁場 (kOe)	
			初期濃度 (mas %)	濃度維持操作 有無												
実施例 1 1	(A l C l ₃) 50% (N a C l) 50%	1		有	350	60	0.5	膜	300	○	強磁性	22	—			
実施例 1 2	(A l C l ₃) 50% (N a C l) 50%	1		有	350	60	0.5	膜	400	○	メタ磁性	0	28			
実施例 1 3	(A l C l ₃) 50% (N a C l) 50%	1		有	350	60	0.5	膜	500	○	メタ磁性	0	24			
実施例 1 4	(A l C l ₃) 50% (N a C l) 50%	1		有	350	60	0.5	膜	550	○	メタ磁性	0	20			
実施例 1 5	(A l C l ₃) 50% (N a C l) 50%	1		有	350	60	0.5	膜	600	○	強磁性	39	—			
実施例 1 6	(A l C l ₃) 50% (N a C l) 50%	1		有	350	60	0.5	膜	700	○	強磁性	26	—			
実施例 1 7	(A l C l ₃) 50% (N a C l) 50%	1		有	350	60	0.5	膜	—	○	強磁性	19	—			
実施例 4	(A l C l ₃) 50% (N a C l) 50%	1		有	350	60	1	膜、粉	—	○	強磁性	21	—			
実施例 1 8	(A l C l ₃) 50% (N a C l) 50%	1		有	350	60	2	膜、粉	—	○	強磁性	21	—			
実施例 1 9	(A l C l ₃) 50% (N a C l) 50%	1		有	350	60	3	膜、粉	—	○	強磁性	21	—			
実施例 9	(A l C l ₃) 50% (N a C l) 50%	1		有	350	60	4	膜、粉	—	○	強磁性	21	—			
比較例 1 6	(A l C l ₃) 50% (N a C l) 50%	1		なし	350	60	0.5	膜	300	×	強磁性	6	—			
比較例 1 7	(A l C l ₃) 50% (N a C l) 50%	1		なし	350	60	0.5	膜	400	×	—	0	—			
比較例 1 8	(A l C l ₃) 50% (N a C l) 50%	1		なし	350	60	0.5	膜	500	×	—	0	—			
比較例 1 9	(A l C l ₃) 50% (N a C l) 50%	1		なし	350	60	0.5	膜	550	×	—	0	—			
比較例 2 0	(A l C l ₃) 50% (N a C l) 50%	1		なし	350	60	0.5	膜	600	×	—	0	—			
比較例 2 1	(A l C l ₃) 50% (N a C l) 50%	1		なし	350	60	0.5	膜	700	×	—	0	—			
実施例 2 0	(A l C l ₃) 50% (N a C l) 50%	1		有	350	60	4	膜、粉	300	○	強磁性	22	—			
実施例 2 1	(A l C l ₃) 50% (N a C l) 50%	1		有	350	60	4	膜、粉	400	○	メタ磁性	0	28			
実施例 2 2	(A l C l ₃) 50% (N a C l) 50%	1		有	350	60	4	膜、粉	500	○	メタ磁性	0	24			
実施例 2 3	(A l C l ₃) 50% (N a C l) 50%	1		有	350	60	4	膜、粉	550	○	メタ磁性	0	20			
実施例 2 4	(A l C l ₃) 50% (N a C l) 50%	1		有	350	60	4	膜、粉	600	○	強磁性	40	—			
実施例 2 5	(A l C l ₃) 50% (N a C l) 50%	1		有	350	60	4	膜、粉	700	○	強磁性	27	—			

[図4]

サンプル	電解条件										電析物 形態	熱処理条件		濃度Δα の評価	磁気特性	
	溶融塩 「%」=「mol %」	Mn化合物濃度		温度 (℃)	電流密度 (mA/cm ²)	通電時間 (hrs)	電析物 形態	温度 (℃)	磁性	残留磁化 (emu/g)		応答磁場 (kOe)				
		初期濃度 (mass %)	濃度維持操作 有無													
実施例 2 6	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	1	有	350	30	0.5	膜	-	○	強磁性	16	-				
実施例 2 7	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	1	有	350	30	1	膜	-	○	強磁性	15	-				
実施例 2 8	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	1	有	350	30	2	膜、粉	-	○	強磁性	15	-				
実施例 2 9	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	1	有	350	30	3	膜、粉	-	○	強磁性	15	-				
実施例 3 0	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	1	有	350	30	4	膜、粉	-	○	強磁性	15	-				
実施例 3 1	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	1	有	350	120	0.2	膜	-	○	強磁性	18	-				
実施例 3 2	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	1	有	350	120	0.4	膜	-	○	強磁性	17	-				
実施例 3 3	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	1	有	350	120	0.5	膜、粉	-	○	強磁性	17	-				
実施例 3 4	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	1	有	350	120	1	膜、粉	-	○	強磁性	17	-				
実施例 3 5	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	1	有	350	120	2	膜、粉	-	○	強磁性	17	-				
実施例 9	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	1	有	350	60	4	膜、粉	-	○	強磁性	21	-				
実施例 3 6	(AlCl ₃) 50% (LiCl) 50%	1	有	350	60	4	膜、粉	-	○	強磁性	22	-				
実施例 3 7	(AlCl ₃) 50% (KCl) 50%	1	有	350	60	4	膜、粉	-	○	強磁性	18	-				
実施例 3 8	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 35% (KCl) 15%	1	有	350	60	4	膜、粉	-	○	強磁性	21	-				
実施例 3 9	(AlCl ₃) 50% (LiCl) 35% (KCl) 15%	1	有	350	60	4	膜、粉	-	○	強磁性	23	-				
実施例 4 0	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 35% (LiCl) 15%	1	有	350	60	4	膜、粉	-	○	強磁性	20	-				
実施例 4 1	(AlCl ₃) 50% (LiCl) 15% (NaCl) 20% (KCl) 15%	1	有	350	60	4	膜、粉	-	○	強磁性	21	-				
実施例 4 2	(AlCl ₃) 45% (AlF ₃) 5% (NaCl) 50%	1	有	350	60	4	膜、粉	-	○	強磁性	16	-				
実施例 4 3	(AlCl ₃) 45% (AlBr ₃) 5% (NaCl) 50%	1	有	350	60	4	膜、粉	-	○	強磁性	24	-				
実施例 4 4	(AlCl ₃) 45% (AlNa ₃ F ₆) 5% (NaCl) 50%	1	有	350	60	4	膜、粉	-	○	強磁性	13	-				
実施例 4 5	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 49. 8% (LaCl ₃) 0.2%	1	有	350	60	4	膜、粉	-	○	強磁性	25	-				

[図5]

サンプル	電解条件										電析物 形態	熱処理条件		濃度Δα の評価 O/Δ/x	磁気特性	
	溶融塩 [％]=[mo l ⅴ]	Mn化合物濃度		温度 (℃)	電流密度 (mA／cm ²)	通電時間 (h r s)	温度 (℃)	形状	温度 (℃)	磁性		残留磁化 (emu/g)	応答磁場 (kOe)			
		初期濃度 (mas s ⅴ)	濃度維持操作 有無													
実施例 4 6	(A l C l ₃) 50 ⅴ (N a C l) 49. 8 ⅴ (D y C l ₃) 0. 2 ⅴ	1	有	350	60	4	膜、粉	—	—	○	強磁性	25	—			
実施例 4 7	(A l C l ₃) 50 ⅴ (N a C l) 49. 8 ⅴ (M g C l ₂) 0. 2 ⅴ	1	有	350	60	4	膜、粉	—	—	○	強磁性	17	—			
実施例 4 8	(A l C l ₃) 50 ⅴ (N a C l) 49. 8 ⅴ (C a C l ₂) 0. 2 ⅴ	1	有	350	60	4	膜、粉	—	—	○	強磁性	17	—			
実施例 4 9	(A l C l ₃) 50 ⅴ (N a C l) 50 ⅴ	1	有	150	60	4	膜、粉	—	—	○	強磁性	3	—			
実施例 5 0	(A l C l ₃) 50 ⅴ (N a C l) 50 ⅴ	1	有	200	60	4	膜、粉	—	—	○	強磁性	9	—			
実施例 5 1	(A l C l ₃) 50 ⅴ (N a C l) 50 ⅴ	1	有	300	60	4	膜、粉	—	—	○	強磁性	16	—			
実施例 9	(A l C l ₃) 50 ⅴ (N a C l) 50 ⅴ	1	有	350	60	4	膜、粉	—	—	○	強磁性	21	—			
実施例 5 2	(A l C l ₃) 50 ⅴ (N a C l) 50 ⅴ	1	有	400	60	4	膜、粉	—	—	○	メタ磁性	0	28			
実施例 5 3	(A l C l ₃) 50 ⅴ (N a C l) 50 ⅴ	1	有	450	60	4	膜、粉	—	—	○	メタ磁性	0	26			
実施例 5 4	(A l C l ₃) 50 ⅴ (N a C l) 50 ⅴ	1	有	500	60	4	膜、粉	—	—	○	メタ磁性	0	24			
実施例 5 5	(A l C l ₃) 49 ⅴ (N a C l) 51 ⅴ	1	有	550	60	4	膜、粉	—	—	○	メタ磁性	0	20			
実施例 5 6	(A l C l ₃) 49 ⅴ (N a C l) 51 ⅴ	1	有	600	60	4	膜、粉	—	—	○	強磁性	39	—			
実施例 5 7	(A l C l ₃) 50 ⅴ (N a C l) 50 ⅴ	1	有	350	15	4	膜、粉	—	—	○	強磁性	2	—			
実施例 5 8	(A l C l ₃) 50 ⅴ (N a C l) 50 ⅴ	1	有	350	30	4	膜、粉	—	—	○	強磁性	15	—			
実施例 9	(A l C l ₃) 50 ⅴ (N a C l) 50 ⅴ	1	有	350	60	4	膜、粉	—	—	○	強磁性	21	—			
実施例 5 9	(A l C l ₃) 50 ⅴ (N a C l) 50 ⅴ	1	有	350	120	4	膜、粉	—	—	○	強磁性	19	—			
実施例 6 0	(A l C l ₃) 50 ⅴ (N a C l) 50 ⅴ	1	有	350	150	4	膜、粉	—	—	○	強磁性	7	—			
実施例 2 3	(A l C l ₃) 50 ⅴ (N a C l) 50 ⅴ	1	有	350	60	4	膜、粉	550	550	○	メタ磁性	0	20			
実施例 6 1	(A l C l ₃) 50 ⅴ (L i C l) 50 ⅴ	1	有	350	60	4	膜、粉	550	550	○	メタ磁性	0	20			
実施例 6 2	(A l C l ₃) 50 ⅴ (K C l) 50 ⅴ	1	有	350	60	4	膜、粉	550	550	○	メタ磁性	0	20			
実施例 6 3	(A l C l ₃) 50 ⅴ (N a C l) 35 ⅴ (K C l) 15 ⅴ	1	有	350	60	4	膜、粉	550	550	○	メタ磁性	0	20			
実施例 6 4	(A l C l ₃) 50 ⅴ (L i C l) 35 ⅴ (K C l) 15 ⅴ	1	有	350	60	4	膜、粉	550	550	○	メタ磁性	0	20			

[図6]

サンプル	電解条件										電析物 形態	熱処理条件		黒度ムラ の評価	磁気特性		
	溶融塩 「%」=「mol%」	Mn化合物濃度		温度 (℃)	電流密度 (mA/cm ²)	通電時間 (hrs)	濃度維持操作		温度 (℃)	磁性		残留磁化 (emu/g)	応答磁場 (kOe)				
		初期濃度 (mass%)	濃度維持操作 有無														
実施例65	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 35% (LiCl) 15%	1	有	350	60	4			550	膜、粉	○	メタ磁性	0	20			
実施例66	(AlCl ₃) 50% (LiCl) 15% (NaCl) 20% (KCl) 15%	1	有	350	60	4			550	膜、粉	○	メタ磁性	0	20			
実施例67	(AlCl ₃) 45% (AlF ₃) 5% (NaCl) 50%	1	有	350	60	4			550	膜、粉	○	メタ磁性	0	20			
実施例68	(AlCl ₃) 45% (AlBr ₃) 5% (NaCl) 50%	1	有	350	60	4			550	膜、粉	○	メタ磁性	0	20			
実施例69	(AlCl ₃) 45% (AlNa ₃ F ₆) 5% (NaCl) 50%	1	有	350	60	4			550	膜、粉	○	メタ磁性	0	20			
実施例70	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 49.8% (LaCl ₃) 0.2%	1	有	350	60	4			550	膜、粉	○	メタ磁性	0	20			
実施例71	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 49.8% (DyCl ₃) 0.2%	1	有	350	60	4			550	膜、粉	○	メタ磁性	0	20			
実施例72	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 49.8% (MgCl ₂) 0.2%	1	有	350	60	4			550	膜、粉	○	メタ磁性	0	20			
実施例73	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 49.8% (CaCl ₂) 0.2%	1	有	350	60	4			550	膜、粉	○	メタ磁性	0	20			

[図7]

サンプル	電解条件										電析物	熱処理条件		濃度Δラ の評価	磁気特性	
	溶融塩	Mn化合物濃度		温度 (℃)	電流密度 (mA / cm ²)	通電時間 (h r s)	形態	温度 (℃)	磁性	残留磁化 (emu/g)		応答磁場 (kOe)				
		初期濃度 (mas%)	濃度維持操作													
													有無			
実施例74	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50% 「%」=「mol%」	1	有	150	60	4	膜、粉	550	○	メタ磁性	0	20				
実施例75	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	1	有	200	60	4	膜、粉	550	○	メタ磁性	0	20				
実施例76	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	1	有	300	60	4	膜、粉	550	○	メタ磁性	0	20				
実施例23	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	1	有	350	60	4	膜、粉	550	○	メタ磁性	0	20				
実施例77	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	1	有	400	60	4	膜、粉	550	○	メタ磁性	0	20				
実施例78	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	1	有	450	60	4	膜、粉	550	○	メタ磁性	0	20				
実施例79	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	1	有	500	60	4	膜、粉	550	○	メタ磁性	0	20				
実施例80	(AlCl ₃) 49% (NaCl) 51%	1	有	550	60	4	膜、粉	550	○	メタ磁性	0	20				
実施例81	(AlCl ₃) 49% (NaCl) 51%	1	有	600	60	4	膜、粉	550	○	強磁性	39	—				
実施例82	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	1	有	350	15	4	膜、粉	550	○	メタ磁性	0	20				
実施例83	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	1	有	350	30	4	膜、粉	550	○	メタ磁性	0	20				
実施例23	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	1	有	350	60	4	膜、粉	550	○	メタ磁性	0	20				
実施例84	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	1	有	350	120	4	膜、粉	550	○	メタ磁性	0	20				
実施例85	(AlCl ₃) 50% (NaCl) 50%	1	有	350	150	4	膜、粉	550	○	メタ磁性	0	20				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/046986

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C25C3/36(2006.01)i, C22C1/02(2006.01)i, C22C22/00(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)i, C22F1/16(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)

Int.Cl. C25C3/36, C22C1/02, C22C22/00, C22F1/00, C22F1/16

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 A	JP10-270223 A (HITACHI METALS LTD.) 09 October 1998, claims, paragraphs [0005]-[0020] (Family: none)	1, 3, 6, 10 2, 4, 5, 7-9
A	WO 2012/093668 A1 (DIPSOL CHEMICALS CO., LTD.) 12 July 2012, claims, paragraphs [0015]-[0028] & US 2013/0292255 A1, claims, paragraphs [0032]-[0059]	1-10



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

05 February 2018

Date of mailing of the international search report

20 February 2018

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/JP2017/046986

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 2009-197318 A (DIPSOL CHEMICALS CO., LTD.) 03 September 2009, claims, paragraphs [0015]-[0024] (Family: none)	1-10
A	WO 1997/15701 A1 (SANTOKU METAL INDUSTRY CO., LTD.) 01 May 1997, claims, page 4, line 25 to page 14, line 19 & US 5932084 A, claims, column 3, line 33 to column 9, line 43	1-10
A	JP 5-255890 A (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) 05 October 1993, claims, paragraphs [0010]-[0066] & US 5356724 A, claims, column 2, line 41 to column 10, line 54	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C25C3/36(2006.01)i, C22C1/02(2006.01)i, C22C22/00(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)i, C22F1/16(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（I P C））

Int.Cl. C25C3/36, C22C1/02, C22C22/00, C22F1/00, C22F1/16

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 8 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
X A	JP 10-270223 A（日立金属株式会社） 1998.10.09, [特許請求の範囲], 段落[0005]-[0020] (ファミリーなし)	1, 3, 6, 10 2, 4, 5, 7-9
A	WO 2012/093668 A1（ディップソール株式会社） 2012.07.12, 請求の範囲, 段落[0015]-[0028] & US 2013/0292255 A1, 特許請求の範囲, 段落[0032]-[0059]	1-10

☒ 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

0 5 . 0 2 . 2 0 1 8

国際調査報告の発送日

2 0 . 0 2 . 2 0 1 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

宮本 靖史

4 E

3 7 6 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

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 2009-197318 A (ディップソール株式会社) 2009.09.03, [特許請求の範囲], 段落[0015]-[0024] (ファミリーなし)	1-10
A	WO 1997/15701 A1 (三徳金属工業株式会社) 1997.05.01, 請求の範囲, 第4頁第25行-第14頁第19行 & US 5932084 A, 特許請求の範囲, 第3欄第33行-第9欄第43行	1-10
A	JP 5-255890 A (住友金属工業株式会社) 1993.10.05, [特許請求の範囲], 段落[0010]-[0066] & US 5356724 A, 特許請求の範囲, 第2欄第41行-第10欄第54行	1-10