

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：永久磁石の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、永久磁石の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 希土類磁石の中ではネオジム（Nd－Fe－B系）磁石が最も強力な永久磁石として知られている。このような希土類元素を使用する永久磁石は、音響・映像機器、回転機器、通信機器、計測機器、自動車部品等の多分野で用いられ、需要が高まるにつれ、磁気特性向上のほか、工業的生産性、機械的強度、耐食性等の向上が要求されているが、希土類元素は高価であるため希土類元素を使用しない永久磁石が望まれている。

[0003] 希土類元素を使用しない磁性材料としてはMnBiが知られている。MnBiは強い磁気異方性を示し、温度の上昇とともに磁気異方性が高くなるという性質を有している。特に200℃以上の高温で非常に高い保磁力を有することが知られている。

[0004] 従来のMnBi磁石を製造する方法としては、Mn粉末とBi粉末を混合した成形体を磁場中で焼結することで高純度のMnBi磁石を製造する方法が知られている（特許文献1）。しかし、特許文献1に記載のような製造方法では、十分高い磁気特性をもつMnBi磁石を得ることができなかった。

他にMnBi磁石を製造する方法としては、アーク溶解や高周波溶解で作製したMn－Bi合金を液体急冷法でアモルファス化し、熱処理によって結晶化させ、粉碎によって異方化したMnBi粉末を金型に充填し、磁場中で加圧することによってMnBi磁石を製造する方法等がある。

また、磁場中で加圧を行うことでMnBi磁石を製造する方法ではMnBi粉末を加熱する必要があるが、MnBi粉末を加熱するとMnBi粉末の酸化が起こり、磁気特性の低下を避けることができない。MnBi粉末を金型に充填し、金型を熱媒にしてMnBiを加熱する方法では加熱に時間がか

かり、磁性粉末の酸化が進むことで磁気特性の低下を招く。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開 2 0 1 5 － 6 3 7 2 5

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、上記の従来技術に存在する問題点を解決し、磁気特性の優れた永久磁石を製造することが可能な製造方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0007] 上記目的を達成するため、本発明の永久磁石の製造方法は、M n B i を含む磁性粉末を磁場中で加圧して仮成形体を得る仮成形工程と、前記仮成形体を赤外線加熱、マイクロ波加熱、高周波誘導加熱から選択される少なくとも1つの方法で所定の温度に加熱する加熱工程と、前記所定の温度に加熱した仮成形体を加圧して成形体を得る成形工程と、を有することを特徴とする。

[0008] 本発明によれば、仮成形工程においてM n B i を含む磁性粉末を磁場中で加圧して仮成形体を作製することで、磁性粉末同士の密着性を上げることができる。これにより熱伝導が向上するため、加熱工程において素早く所望の温度に昇温することができる。その結果、酸化による磁気特性の低下を抑えられるだけでなく、密度むらの小さい永久磁石を作製することができる。また、仮成形体を作製することにより、磁性粉末が雰囲気に触れる面積を小さくすることができるので、酸化による磁気特性の低下を抑えることができる。さらに、加熱工程において仮成形体を赤外線加熱、マイクロ波加熱、高周波誘導加熱から選択される少なくとも1つの加熱方法で加熱するため、仮成形体を短時間で均一に昇温するができ、磁気特性が高い永久磁石を得ることができる。

[0009] 前記M n B i を含む磁性粉末には、M n B i 以外に、S m － F e － N系、

Nd-Fe-B系、Sm-Co系から選ばれる1種類以上の磁性粉末が含まれていることが好ましい。Sm-Fe-N系、Nd-Fe-B系、Sm-Co系の磁性材料は磁気特性の高い粉末が得られるため、これらの磁性粉末が含まれることで磁気特性が高い永久磁石を作製することができる。

[0010] 前記仮成形体には、金属バインダーが含まれていることが好ましい。成形工程において、融点以上に加熱された金属バインダーが融けて磁性粉末の充填率が向上し、磁気特性が高い永久磁石を作製することができる。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、磁気特性が高い永久磁石の製造方法を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の永久磁石の製造方法における好適な磁場中成形装置を示す模式図である。

[図2]本発明の永久磁石の製造方法における好適な加熱装置を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の永久磁石の製造方法について以下の工程ごとに説明する。

[0014] (1) 磁性粉末の準備

本発明ではMnBiを含む磁性粉末を用いる。MnBiにはLTP相、QHTP相、HTP相などがあるが、大きな磁気異方性をもつLTP相であることが好ましい。また、磁性粉末にMnBi以外の磁性材料が含まれてもよい。特に、Sm-Fe-N系、Nd-Fe-B系、Sm-Co系などの希土類合金のような磁気特性の高い磁性材料を混合することで磁気特性の高い永久磁石を得ることができる。これら磁性材料のうち1種類でもよいし、2種類以上を含んでもよい。本発明に使用する磁性粉末は異方性磁石粉末であることが好ましい。異方性磁石粉末は磁場を印加することで磁化方向を揃えることができ、磁力の強い永久磁石を作製することができる。

[0015] 磁性粉末の粒度も広範囲に適用可能であるが、平均粒径は0.5 μm以上

200 μm 以下であることが好ましい。平均粒径が0.5 μm 以上であると、酸化が抑制されるとともに生産性が向上する。平均粒径が200 μm 以下であると、粒子同士の接点が増え、加熱時間を短縮化できるので生産性が向上する。

[0016] また、仮成形体には金属バインダーが含まれていることが好ましい。低融点の金属バインダーを添加することで、高い密度をもつ磁気特性の高い永久磁石を得ることができる。金属バインダーは特に限定されないが、銅、コバルト、スズ、リン、亜鉛、銀、ニッケル、鉄、アルミニウム、モリブデン、クロム、チタン、マンガン、ガリウム、ビスマスおよびタングステンから選択される1種または2種以上の金属もしくはそれらの合金を用いることができる。金属バインダーは、150℃～300℃の低融点金属が好ましい。永久磁石の磁性粉末と金属バインダーとの界面は拡散相が形成されている。金属バインダーを低融点とし、低温で成形を行うことで金属バインダーの磁性粉末への表面拡散を抑えることができ、高い磁気特性を得ることができるので好ましい。

[0017] MnBiとSm-Fe-N系、Nd-Fe-B系、Sm-Co系の磁性粉末を混合する場合や、磁性粉末と金属バインダーを混合する場合、アトライター、ヘンシェルミキサー又はV型混合機等で混合することで混合物を得る。金属バインダーを均一に混合するには有機溶剤などを用いることが好ましい。また、混合物を造粒することも好ましい。

[0018] 磁性粉末と金属バインダーとの混合比率は、磁性粉末85～99wt%に対して、金属バインダー1～15wt%とすることが好ましい。磁性粉末の量を85wt%以上、金属バインダーの量を15wt%以下とすることで高い磁気特性を得ることができる。一方、磁性粉末の量を99wt%以下、金属バインダーの量を1%以上とすることで強度の高い永久磁石を得ることができる。

[0019] 金属バインダー以外の添加剤を、必要に応じて使用しても良い。添加剤の種類は特に限定されないが、界面活性剤、カップリング剤、潤滑剤、離型剤

、難燃剤、安定剤、無機充填剤や顔料等を用いることができる。この添加剤は、金型へ充填するための流動性、磁場をかけて磁化方向を揃えるための滑り性、金型から取り出す際の離型性、成形体の撥水性、密度向上或いは強度向上を示すものであればよく、複数種類の添加剤を組み合わせ用いてもよい。

[0020] (2) 仮成形工程

本実施形態では、磁性粉末もしくは磁性粉末と金属バインダーを混合した混合物を金型に充填して磁場を印加し、仮成形圧を加えて仮成形体を得ることで、加熱工程において素早く所望の温度に昇温することができるようになり、酸化による磁気特性の低下を抑えられるだけでなく、高い密度をもつ永久磁石を作製することができる。また、磁性粉末が雰囲気に触れる面積が小さくなるので、加熱工程における酸化による磁気特性の低下を抑えられる。

[0021] 高い配向度を得るためには強い磁場の印加が必要であり、静磁場の印加の場合でも、非連続的に磁場を印加するパルス方式の場合でも、磁場の強さは 10 kOe 以上であることが好ましい。磁場配向方向は、加圧方向に対して平行な方向でも、垂直な方向でもよい。加圧方向に対して磁場を平行な方向とする縦磁場成形は円柱状の成形体を軸方向に配向する場合に有効であり、加圧方向に対して磁場を垂直な方向とする横磁場成形は立方体や直方体を配向する場合やリング磁石をアキシアル（一軸方向）に配向させる場合に有効である。仮成形工程における成形圧力を好ましくは 50 MPa 以上、より好ましくは 100 MPa 以上、さらに好ましくは 300 MPa 以上とし、または金型温度を好ましくは 150°C 以下、より好ましくは 100°C 以下、さらに好ましくは 60°C 以下、特に好ましくは 23°C 以下とすることで、仮成形体の相対密度を上げることができ、加熱工程においてより均一に素早く仮成形体を加熱することができる。さらに、加熱工程や成形工程における仮成形体の破損を抑えられるとともに成形工程における加圧時の配向の低下を抑えられる。また、金型の耐久性を考慮すると仮成形工程における成形圧力は 1000 MPa 以下であることが好ましい。

[0022] 図1は本実施形態の永久磁石の製造方法における磁場中成形装置の一実施形態を示すものであって、磁場中成形装置1は、電磁石2をそなえ、かつ図示上部と下部に上パンチ4aと下パンチ4bをそなえた加圧装置3を有し、さらに加熱装置4dをそなえたダイス4cをそなえた構造をなすものである。仮成形体に交流脱磁を施すことで仮成形体内の残留磁束密度を小さくすることが好ましい。交流脱磁の際、金型を所定温度に昇温することで、残留磁化がより小さくなるので好ましい。

[0023] (3) 加熱工程

本実施形態では、仮成形体を赤外線加熱、マイクロ波加熱、高周波誘導加熱から選択される少なくとも1つの加熱方法を用いて加熱する。混合物を短時間で均一に加熱することができるので、磁気特性の高い永久磁石を得ることができる。

[0024] 加熱方法として赤外線加熱を用いる場合、波長のピークが0.70~3.0 μ mの赤外線を用いることが好ましい。波長のピークを0.70 μ mよりも短いと可視光線に近くなる。波長のピークを3.0 μ mよりも短くすることで加熱速度が上がり、混合物の加熱時間が短くなることで磁性粉末の酸化が抑制され、磁気特性の低下を低減することができる。加熱方法としてマイクロ波加熱を用いる場合、マイクロ波は0.5~50GHz以下であることが好ましい。アーク放電の発生を抑制でき、混合物を所望の温度範囲内に昇温することができる。加熱方法として高周波誘導加熱を用いる場合、周波数が1~30MHzであることが好ましい。このように磁性粉末と金属バインダーを選択的かつ急速に自己発熱させることによって、150℃~350℃まで、好ましくは250℃~300℃まで、数十秒~数分で、好ましくは1~3分で昇温する。

[0025] このとき、混合物全体を均一に昇温することにより、高い密度の永久磁石を得ることができる。また、短時間で所定の温度まで昇温することができるので、処理時間を短縮するとともに磁性粉末の酸化を抑制することができる。

[0026] 加熱に際して、雰囲気対流加熱などの補助加熱手段を併用して加熱を行うようにすることも場合によっては好ましく、このような加熱方法を併用することでむらのない一層加熱効率の良い加熱を行うことができる。

[0027] 図2は本実施形態の永久磁石の製造方法における加熱装置の一実施形態を示すものであって、加熱装置5は、断熱材もしくは断熱層を内包させた金属製の炉体壁7aをそなえ、かつ図示上側に循環雰囲気流出口6aと循環雰囲気流入口6bを有し、さらに図示右側に加熱品搬入口7bを有すると共に図示左側に加熱品排出口7cを有し、内部が仮成形体収容空間7dとなっている炉体7と、仮成形体を載置したトレイ9を搬送するベルトコンベア10と、ベルトコンベア10の上方に設けた複数の赤外線加熱源（赤外線ランプ）もしくはマイクロ波加熱源8、仮成形体9の上面及び下面に配置されたコイル11a、コイル11bをそなえた構造をなすものである。コイル11a、コイル11bに所望の周波数の交流電流を流すことにより、仮成形体が誘導加熱される。

[0028] 赤外線加熱やマイクロ波加熱の場合、図2のような加熱装置を用いずに金型キャビティ内の仮成形体に直接照射しても良い。高周波加熱の場合、金型に仮成形体が充填された状態で金型と仮成形体を同時に加熱しても良い。このように、金型キャビティ内で加熱を行いながら、加圧を行っても良い。

[0029] ベルトコンベア上に搬送される仮成形体は赤外線加熱、マイクロ波加熱、高周波誘導加熱から選択される少なくとも1つの方法で加熱されるとともに、循環雰囲気噴出出口から噴出する加熱された循環雰囲気によってむらなく加熱されることになる。そして、この加熱時間は0.5～3分程度の短時間であるため、磁性粉末の酸化が抑制され、磁気特性が優れた永久磁石を得ることができる。

[0030] (4) 成形工程

本発明の成形工程は、加熱工程で所定の温度に加熱された仮成形体を金型に充填し、加圧して永久磁石を得る工程である。10MPa以上の高い成形圧力で加圧を行うことで高い密度の永久磁石を得ることができる。好ましく

は50MPa以上、より好ましくは100MPa以上、さらに好ましくは500MPa以上の成形圧力で加圧を行うことで、密度の高い永久磁石を得ることができる。また、金型の耐久性を考慮すると1500MPa以下の圧力で加圧することが好ましい。成形工程において、加熱を施すことで永久磁石の密度が高くなり、磁気特性の高い永久磁石が得られるので好ましい。成形温度はMnBiの分解温度355℃よりも低い方が好ましく、より好ましくは250℃～300℃である。仮成形体が金属バインダーを含む場合、成形温度は金属バインダーの融点以上であることが好ましい。

[0031] 仮成形工程、加熱工程、成形工程は磁性粉末の酸化を防止するため不活性ガス雰囲気中で行われることが好ましい。

[0032] 得られた永久磁石には、必要により塗装やめっきなどの表面処理を施す。

実施例

[0033] 以下、実施例により本発明の効果を例証する。実施例および比較例で用いた磁性粉末は下記の方法により得た。

[0034] (MnBi異方性磁石粉末)

純度99.9%のMnと純度99.9%のBiをそれぞれ電子天秤で規定量秤量し、アーク溶解でインゴットを作製した。作製したインゴットをAr雰囲気中で高周波溶解を用いて溶解し、液体急冷法でMnBi薄帯を作製した。得られた薄帯をAr雰囲気中で300℃×12時間加熱を行った。その後、ボールミルで20時間粉碎し、平均粒径が5μmの異方性磁石粉末を得た。

[0035] (Sm₂Fe₁₇N₃異方性磁石粉末)

住友金属鉱山製のSm₂Fe₁₇N₃粉末を使用した。平均粒径は5μmである。

[0036] (Nd₂Fe₁₄B異方性磁石粉末)

原子分率で13%のNd、12%のCo、1%のGa、6%のB、残部がFeとなるNd-Fe-B合金を700～900℃の水素ガス中に保持して

、Nd水素化物、Fe₂B、Feに分解した。次に、この温度領域で水素圧を下げ、Nd水素化物から水素を解離させ、微細なNd₂Fe₁₄B結晶体の磁性粉末を得た。得られた磁性粉末をさらに機械的に粉砕して、平均粒径150 μmの異方性磁石粉末を得た。

[0037] (Sm₂Co₁₇異方性磁石粉末)

Sm(Co_{0.59}Cu_{0.07}Fe_{0.22}Zr_{0.02})_{8.3}で表されるSm₂Co₁₇系金属間化合物合金を溶解、鑄造し、これをアルゴンガス雰囲気炉中にて1160℃で4時間加熱した後、200℃まで毎分35℃の速度で急冷して析出硬化処理を行った。常温まで冷却されたインゴットを、アルゴンガス雰囲気炉中にて800℃で2時間、740℃で3時間の2段加熱により時効処理し、常温まで毎分65℃の速度で冷却した。その後、このインゴットを機械的に粉砕して平均粒径50 μmの異方性磁石粉末を得た。

[0038] 実施例および比較例で用いた金属バインダーは以下のようにして得た。

[0039] (Bi粉末およびSn粉末)

Bi粉末(純度:3N、粒径:30 μm)およびSn粉末(純度:3N、粒径:60 μm)はいずれも高純度化学製のものを使用した。

[0040] (Bi-Sn合金粉末)

Bi(高純度化学製、純度:3N、粒径:2~3 mm)とSn(高純度化学製、純度:3N、粒径:2~3 mm)を58:42 wt%に秤量して混合を行い、溶解して得られたインゴットを機械的に粉砕して、130 μmの合金粉末を得た。

[0041] (混合物の作製)

MnBiとSm-Fe-N系、Nd-Fe-B系、Sm-Co系の異方性磁石粉末および金属バインダーを表1に示す重量比率でそれぞれ電子天秤を用いて量り取り、Ar雰囲気中でV型混合器を用いて1時間分散混合を行い、混合物を作製した。

[0042]

[表1]

	配合条件				
	磁性粉末1	磁性粉末2	磁性粉末1： 磁性粉末2 (wt%)	金属バインダー	磁性粉末： 金属バインダー (wt%)
実施例1～30	MnBi	—	100：0	—	100：0
実施例31	MnBi	Sm ₂ Fe ₁₇ N ₃	30：70	—	100：0
実施例32	MnBi	Nd ₂ Fe ₁₄ B	30：70	—	100：0
実施例33	MnBi	Sm ₂ Co ₁₇	30：70	—	100：0
実施例34	MnBi	—	100：0	Bi	95：5
実施例35	MnBi	—	100：0	Sn	95：5
実施例36	MnBi	—	100：0	Bi-Sn合金	95：5
実施例37	MnBi	Sm ₂ Fe ₁₇ N ₃	30：70	Bi-Sn合金	95：5
実施例38	MnBi	Nd ₂ Fe ₁₄ B	30：70	Bi-Sn合金	95：5
比較例1	MnBi	—	100：0	—	100：0
比較例2	MnBi	—	100：0	—	100：0
比較例3	MnBi	—	100：0	—	100：0

[0043] (仮成形体の作製)

上記の方法で得られた混合物を金型に充填し、表2に記載の金型温度、印加磁場、成形圧力を加えることで仮成形体を得た。その後、交流脱磁により仮成形体の脱磁を行った。

[0044] [表2]

	仮成形工程の条件			成形工程の条件		
	金型温度 (℃)	印加磁場 (kOe)	成形圧力 (MPa)	金型温度 (℃)	印加磁場 (kOe)	成形圧力 (MPa)
実施例1	23	10	300	300	0	500
実施例2	60	10	300	300	0	500
実施例3	100	10	300	300	0	500
実施例4	150	10	300	300	0	500
実施例5	23	10	100	300	0	500
実施例6	23	10	1000	300	0	500
実施例7	23	10	300	300	0	500
実施例8	23	10	300	300	0	500
実施例9	23	10	300	275	0	500
実施例10	23	10	300	250	0	500
実施例11	23	10	300	300	10	500
実施例12	23	10	300	300	0	100
実施例13	23	10	300	300	0	1000
実施例14	23	10	300	300	0	1500
実施例15～38	23	10	300	300	0	500
比較例1	—	—	—	300	0	500
比較例2	23	10	300	300	0	500
比較例3	23	10	300	300	0	500

[0045] (永久磁石の作製)

上記の方法で得られた仮成形体を図2に示す加熱装置を用いて表3に記載の加熱条件で加熱し、仮成形体を金型に充填した。表2に記載の金型温度、印加磁場、成形圧力を加えることで10mm角立方体の永久磁石の試料を作製した。成形圧力の保持時間は1分とした。

[0046] [表3]

	加熱工程の条件					
	加熱工程における加熱方法	赤外線 の波長 のピーク (μm)	マイクロ波加 熱 の周波数 (GHz)	誘導加熱 の周波数 (MHz)	加熱時間 (分)	雰囲気温度 ($^{\circ}\text{C}$)
実施例1	赤外線加熱	1.00	—	—	1	300
実施例2	赤外線加熱	1.00	—	—	1	300
実施例3	赤外線加熱	1.00	—	—	1	300
実施例4	赤外線加熱	1.00	—	—	1	300
実施例5	赤外線加熱	1.00	—	—	1	300
実施例6	赤外線加熱	1.00	—	—	1	300
実施例7	赤外線加熱	1.00	—	—	2	300
実施例8	赤外線加熱	1.00	—	—	3	300
実施例9	赤外線加熱	1.00	—	—	1	275
実施例10	赤外線加熱	1.00	—	—	1	250
実施例11	赤外線加熱	1.00	—	—	1	300
実施例12	赤外線加熱	1.00	—	—	1	300
実施例13	赤外線加熱	1.00	—	—	1	300
実施例14	赤外線加熱	1.00	—	—	1	300
実施例15	赤外線加熱	0.70	—	—	1	300
実施例16	赤外線加熱	0.75	—	—	1	300
実施例17	赤外線加熱	2.00	—	—	1	300
実施例18	赤外線加熱	3.00	—	—	1	300
実施例19	マイクロ波加熱	—	0.5	—	1	300
実施例20	マイクロ波加熱	—	1	—	1	300
実施例21	マイクロ波加熱	—	10	—	1	300
実施例22	マイクロ波加熱	—	30	—	1	300
実施例23	マイクロ波加熱	—	50	—	1	300
実施例24	高周波誘導加熱	—	—	1	1	300
実施例25	高周波誘導加熱	—	—	2	1	300
実施例26	高周波誘導加熱	—	—	5	1	300
実施例27	高周波誘導加熱	—	—	10	1	300
実施例28	高周波誘導加熱	—	—	30	1	300
実施例29	赤外線加熱と 高周波誘導加熱	1.00	—	5	1	300
実施例30	マイクロ波加熱と 高周波誘導加熱	—	10	5	1	300
実施例31～38	赤外線加熱	1.00	—	—	1	300
比較例1	赤外線加熱	1.00	—	—	1	300
比較例2	雰囲気対流加熱	—	—	—	30	300
比較例3	なし	—	—	—	—	—

[0047] 得られた永久磁石の試料について、下記の方法により、（１）磁気特性と（２）相対密度を測定した。測定結果を表４に示す。

（１） 磁気特性

得られた１０ｍｍ立方の試料を用いてＢＨトレーサ（玉川製作所製、最大磁場：３０ｋＯｅ）により残留磁化（ B_r ）、飽和磁化（ $4\pi M_s$ ）、最大エネルギー積（ $(BH)_{max}$ ）測定し、配向度 $B_r/4\pi M_s$ を算出した。各磁性粉末の体積比率は、表１に記載の磁性粉末と金属バインダーの重量比率および表５、６に記載の磁性粉末と金属バインダーの比重を用いて算出した。磁性粉末と金属バインダーの比重はピクノメーター法を用いて測定した。磁性粉末の（ BH ） $_{max}$ と B_r は、１０ｋＯｅの磁場で磁性粉末の配向処理を行い、磁性粉末をパラフィンに固定したのちに振動試料型磁力計（ VSM ）で測定した。各磁性粉末の（ BH ） $_{max}$ と体積比率の積の和として算出した値を理論最大（ BH ） $_{max}$ とする。仮成形体を作製せずに粉末状の混合物を加熱する場合や、加熱方法が赤外線加熱、マイクロ波加熱、高周波誘導加熱から選ばれる少なくとも１つの方法で加熱を行わない場合、得られる成形体の（ BH ） $_{max}$ は理論最大（ BH ） $_{max}$ の５０％以下である。本実施例にて作製した試料の（ BH ） $_{max}$ が理論最大（ BH ） $_{max}$ の５５％以上である場合を良好な磁気特性が得られたと判断した。

（２） 相対密度

得られた試料の重量と体積を測定して実測密度を算出した。表５、６に記載の比重と表１の重量比率から混合粉末の計算密度を算出し、実測密度を計算密度で割ることで相対密度を算出した。

[0048]

[表4]

	磁気特性				相対密度 (%)
	Br (kG)	(BH) max (MGOe)	(BH) max/ 理論最大 (BH) max (%)	Br/4πMs (%)	
実施例 1	5.5	6.0	61	85%	93%
実施例 2	5.5	6.0	61	86%	93%
実施例 3	5.6	6.0	61	87%	93%
実施例 4	5.6	6.0	61	88%	93%
実施例 5	5.4	5.9	59	83%	93%
実施例 6	5.7	6.2	64	87%	93%
実施例 7	5.5	5.8	60	85%	93%
実施例 8	5.4	5.7	58	85%	93%
実施例 9	5.5	5.8	60	85%	91%
実施例 10	5.5	5.8	59	85%	90%
実施例 11	5.5	6.0	61	85%	93%
実施例 12	5.4	5.6	57	85%	90%
実施例 13	5.6	6.1	62	84%	95%
実施例 14	5.6	6.1	62	83%	96%
実施例 15	5.5	6.0	61	85%	93%
実施例 16	5.6	6.1	62	86%	93%
実施例 17	5.6	6.1	62	86%	93%
実施例 18	5.5	6.0	61	85%	93%
実施例 19	5.5	6.0	61	85%	93%
実施例 20	5.6	6.1	62	86%	93%
実施例 21	5.7	6.2	64	87%	93%
実施例 22	5.6	6.1	62	86%	93%
実施例 23	5.5	6.0	61	85%	93%
実施例 24	5.5	6.0	61	85%	93%
実施例 25	5.6	6.1	62	86%	93%
実施例 26	5.7	6.2	64	87%	93%
実施例 27	5.6	6.1	62	86%	93%
実施例 28	5.5	6.0	61	85%	93%
実施例 29	5.7	6.2	64	87%	93%
実施例 30	5.7	6.2	64	87%	93%
実施例 31	8.8	17.7	68	91%	93%
実施例 32	9.4	20.1	70	91%	93%
実施例 33	7.6	13.7	67	90%	92%
実施例 34	5.6	6.3	65	86%	97%
実施例 35	5.4	6.3	64	86%	98%
実施例 36	5.5	6.3	64	86%	97%
実施例 37	9.0	19.3	74	91%	98%
実施例 38	9.3	20.5	71	90%	97%
比較例 1	5.0	4.9	50	85%	92%
比較例 2	5.0	4.8	49	85%	92%
比較例 3	5.0	4.9	50	85%	83%

[0049] [表5]

磁性材料	B _r (kG)	(B _H) _{max} (MG _{Oe})	比重 (g/cc)
MnBi	7.1	9.8	8.9
Sm ₂ Fe ₁₇ N ₃	11.9	31.8	7.6
Nd ₂ Fe ₁₄ B	12.8	35.7	7.5
Sm ₂ Co ₁₇	10.2	24.8	8.4

[0050] [表6]

金属バインダー	比重 (g/cc)
Bi	9.8
Sn	7.4
Bi-Sn (58 : 42 wt %)	8.6

[0051] 本発明によれば仮成形工程で仮成形体を作製することで、磁性粉末の熱伝導が向上し、加熱工程において均一かつ素早く加熱されるようになるため、酸化による磁気特性の劣化を抑えられ、高い磁気特性をもつ永久磁石を作製できた。加熱工程において混合物を赤外線加熱、マイクロ波加熱、高周波誘導加熱から選択される少なくとも1つの加熱方法で加熱するため、混合物を短時間で均一に昇温することができた。その結果、短時間で均一に磁性粉末を加熱することができ、密度と磁気特性に優れた永久磁石を得ることができた。

[0052] 実施例1～4からわかるように、仮成形工程における金型温度を上げることで密度の高い仮成形体を得られ、成形工程における配向の乱れが抑制された結果、より配向度 $B_r / 4\pi M_s$ の高い試料を得ることができた。

[0053] 実施例1、5、6からわかるように、仮成形工程における成形圧力を上げることで密度の高い仮成形体を得られ、成形工程における配向の乱れが抑制された結果、より配向度 $B_r / 4\pi M_s$ の高い試料を得ることができた。

- [0054] 実施例 1、7、8 からわかるように、加熱時間 1 分で十分に仮成形体が加熱されるため、相対密度が高く、磁気特性の高い試料を得ることができた。
- [0055] 実施例 1、9、10 からわかるように、表 2 に記載の範囲内では、成形工程における金型温度が高いほど相対密度が高く、磁気特性の高い試料を得ることができた。
- [0056] 実施例 1、11 からわかるように、成形工程における磁場の有無にかかわらず十分に高い磁気特性をもつ試料を得ることができた。
- [0057] 実施例 1、実施例 12～14 からわかるように、表 2 に記載の範囲内では、成形工程における成形圧力が高いほど相対密度が高く、磁気特性の高い試料を得ることができた。
- [0058] 実施例 1、15～18 からわかるように、表 3 の範囲内で赤外線加熱の波長を変更した場合、十分な磁気特性をもつ試料を得ることができた。特に、波長のピークが $0.75 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の範囲では高い磁気特性をもつ試料を得ることができた。
- [0059] 実施例 19～23 のように、実施例 1 に対して加熱方法をマイクロ波加熱に変更した場合も赤外線加熱を行った場合と同等の磁気特性をもつ試料を得ることができた。特に周波数が $1 \sim 30 \text{ MHz}$ の範囲で比較的磁気特性の高い試料を得ることができた。
- [0060] 実施例 24～28 のように、実施例 1 に対して加熱方法を高周波誘導加熱に変更した場合も赤外線加熱を行った場合と同等の磁気特性をもつ試料を得ることができた。特に周波数が $2 \sim 10 \text{ MHz}$ の範囲で比較的磁気特性の高い試料を得ることができた。
- [0061] また、実施例 29、30 のように、実施例 1 に対して加熱方法を赤外線加熱と高周波誘導加熱、マイクロ波加熱と高周波誘導加熱の組み合わせに変更した場合も磁気特性の高い試料を得ることができた。
- [0062] 比較例 1 のように仮成形を行わないと、加熱工程において赤外線加熱を行った場合でも MnBi が酸化し、 Br が減少するため、十分な $(BH)_{\text{max}}$ が得られなかった。

- [0063] 比較例 2 のように雰囲気対流加熱のみで加熱を行った場合、加熱に時間がかかり、酸化による磁気特性の低下が生じたため、十分な磁気特性をもつ試料が得られなかった。
- [0064] 比較例 3 のように成形工程前に混合物を加熱せずに成形を行うと、混合物が加熱されていないために十分な密度をとることができず、磁気特性の高い試料を得ることができなかった。
- [0065] 実施例 31～33 のように、 $MnBi$ に $Sm_2Fe_{17}N_3$ 、 $Nd_2Fe_{14}B$ 、または Sm_2Co_{17} を加えることでより $(BH)_{max}$ の高い試料を得ることができた。
- [0066] 実施例 34～38 のように、金属バインダーを添加することでより相対密度の高い試料を得ることができた。

産業上の利用可能性

- [0067] 本発明の永久磁石の製造方法は電気・電子機器の素子用の永久磁石の製造方法として用いられる。

符号の説明

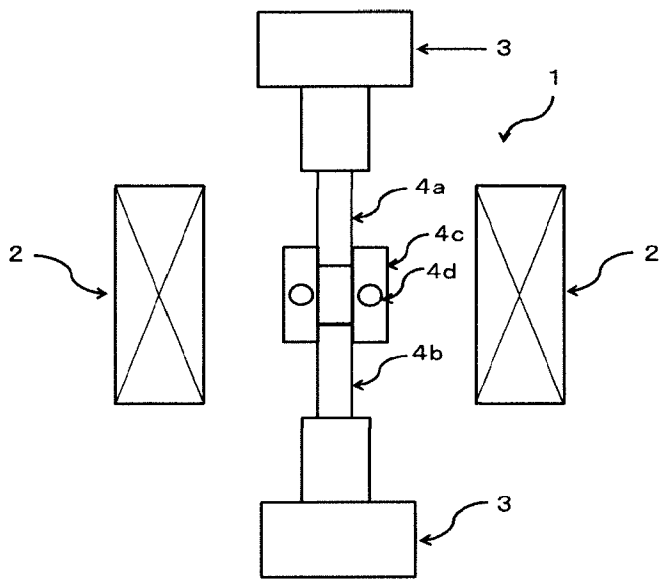
- [0068] 1. 磁場中成形装置
2. 電磁石
3. 加圧装置
- 4 a. 上パンチ
- 4 b. 下パンチ
- 4 c. ダイス
- 4 d. 加熱装置
5. 熱処理装置
6. 循環雰囲気機構
- 6 a. 循環雰囲気流出口
- 6 b. 循環雰囲気流入口
7. 炉体
- 7 a. 断熱材もしくは断熱層を内包させた金属製の炉体壁

- 7 b. 熱処理品搬入口
- 7 c. 熱処理品搬出口
- 7 d. 仮成形体収容空間
- 8. 近赤外線加熱源
- 9. 仮成形体（もしくはこれを載置したトレイ）
- 10. ベルトコンベア
- 11 a, 11 b. コイル

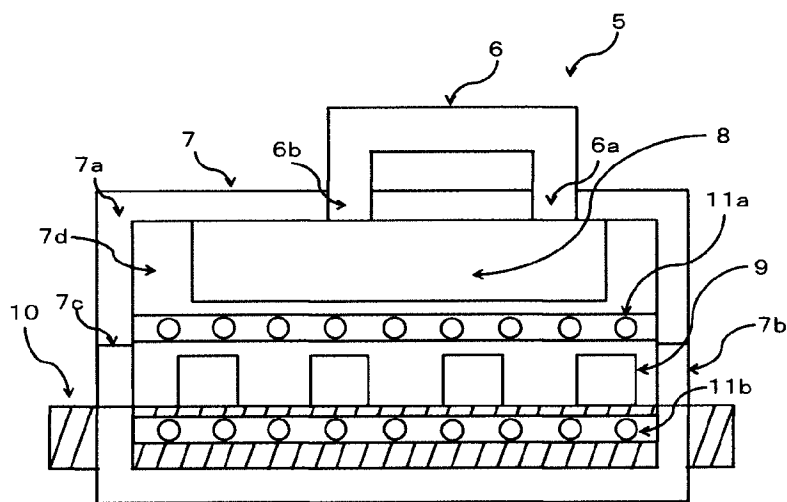
請求の範囲

- [請求項1] M n B i を含む磁性粉末を磁場中で加圧をして仮成形体を得る仮成形工程と、
前記仮成形体を赤外線加熱、マイクロ波加熱、高周波誘導加熱から選択される少なくとも1つの方法で加熱する加熱工程と、
加熱した前記仮成形体を加圧して成形体を得る成形工程と、
を有することを特徴とする永久磁石の製造方法。
- [請求項2] 前記磁性粉末は、M n B i 以外にS m - F e - N系、N d - F e - B系、S m - C o系から選ばれる1種類以上の磁性材料を含むことを特徴とする請求項1に記載の永久磁石の製造方法。
- [請求項3] 前記仮成形体が金属バインダーを含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の永久磁石の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/011742

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01F41/02(2006.01)i, B22F3/00(2006.01)i, H01F1/08(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)n, C22C12/00(2006.01)n, C22C19/07(2006.01)n, C22C38/00(2006.01)n

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)

H01F41/02, B22F3/00, H01F1/08, B22F1/00, C22C12/00, C22C19/07, C22C38/00

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.
X Y	JP 2016-032116 A (LG Electronics Inc.), 07 March 2016 (07.03.2016), paragraphs [0032] to [0085]; fig. 1 to 8 & US 2016/0035487 A1 paragraphs [0022] to [0085]; fig. 1 to 8 & EP 2980809 A1 & KR 10-1535487 B & CN 105321643 A & KR 10-1535487 B1	1 2, 3
Y	JP 2008-255436 A (NEC Tokin Corp.), 23 October 2008 (23.10.2008), paragraphs [0044] to [0055] (Family: none)	2, 3
Y	JP 2008-258463 A (NEC Tokin Corp.), 23 October 2008 (23.10.2008), paragraphs [0027] to [0029] (Family: none)	3

☒ 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
13 June 2017 (13.06.17)

Date of mailing of the international search report
27 June 2017 (27.06.17)

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/JP2017/011742

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 2015-63725 A (Tohoku University), 09 April 2015 (09.04.2015), (Family: none)	1-3
A	JP 10-335124 A (Daido Steel Co., Ltd.), 18 December 1998 (18.12.1998), (Family: none)	1-3
A	JP 56-166349 A (Mitsubishi Metal Corp.), 21 December 1981 (21.12.1981), (Family: none)	1-3
A	N V Rama Rao et al, Anisotropic fully dense MnBi permanent magnet with high energy product and high coercivity at elevated temperatures, Journal of Physics D: Applied Physics, 2013, Vol.46 No.6, P.1-4	1-3
A	Y. B. Yang et al, Preparation and magnetic properties of MnBi, Journal of Applied Physics, 2012, Vol.111 No.7, P.07E312-1 - 07E312-3	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01F41/02(2006.01)i, B22F3/00(2006.01)i, H01F1/08(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)n,
C22C12/00(2006.01)n, C22C19/07(2006.01)n, C22C38/00(2006.01)n

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. H01F41/02, B22F3/00, H01F1/08, B22F1/00, C22C12/00, C22C19/07, C22C38/00

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
X Y	JP 2016-032116 A (エルジー エレクトロニクス インコーポレイ ティド) 2016.03.07, [0032]-[0085], 図 1-8 & US 2016/0035487 A1, [0022]-[0085], Figs1-8 & EP 2980809 A1 & KR 10-1535487 B & CN 105321643 A & KR 10-1535487 B1	1 2, 3
Y	JP 2008-255436 A (NECトーキン株式会社) 2008.10.23, [0044]-[0055] (ファミリーなし)	2, 3

☑ 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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

13.06.2017

国際調査報告の発送日

27.06.2017

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)

右田 勝則

電話番号 03-3581-1101 内線 3551

5D

9173

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
Y	JP 2008-258463 A (NECトーキン株式会社) 2008. 10. 23, [0027]-[0029] (ファミリーなし)	3
A	JP 2015-63725 A (国立大学法人東北大学) 2015. 04. 09, (ファミリーなし)	1 - 3
A	JP 10-335124 A (大同特殊鋼株式会社) 1998. 12. 18, (ファミリーなし)	1 - 3
A	JP 56-166349 A (三菱金属株式会社) 1981. 12. 21, (ファミリーなし)	1 - 3
A	N V Rama Rao et al, Anisotropic fully dense MnBi permanent magnet with high energy product and high coercivity at elevated temperatures, Journal of Physics D: Applied Physics, 2013, Vol.46 No.6, P.1-4	1 - 3
A	Y. B. Yang et al, Preparation and magnetic properties of MnBi, Journal of Applied Physics, 2012, Vol.111 No.7, P.07E312-1 - 07E312-3	1 - 3