



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101824652 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 30

(21) 申请号 201010164809. X

US 2002-0185055 A1, 2002. 12. 12, 全文.

(22) 申请日 2010. 05. 06

CN 1107398 A, 1995. 08. 30, 全文.

(73) 专利权人 中国科学院宁波材料技术与工程
研究所

EP 1295969 A1, 2003. 03. 26, 全文.

地址 315201 浙江省宁波市镇海区庄市大道
519 号

审查员 曾凡平

(72) 发明人 宋振纶 张阳明 孙可卿 汪元亮
胡方勤

(74) 专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限
公司 33224

代理人 胡红娟

(51) Int. Cl.

C30B 29/52(2006. 01)

C30B 13/00(2006. 01)

H01F 41/02(2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1295970 A1, 2003. 03. 26, 全文.

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

铝镍钴磁体的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种铝镍钴磁体的制备方法，采用区域熔炼法，包括步骤：将棒状铝镍钴合金在惰性气体保护下进行区熔定向凝固，熔区长度5mm～15mm，凝固温度梯度为50K/cm～500K/cm，晶体的生长速度为1mm/min～20mm/min，区熔定向凝固的次数为1次～3次，制得铝镍钴磁体。该方法制备的铝镍钴磁体取向度和磁性能均有显著的提高，采用区域熔炼法制备铝镍钴磁体，成分烧损少，操作简单，条件易于控制，无需特殊设备，适于工业化生产。

1. 一种铝镍钴磁体的制备方法,其特征在于,采用区域熔炼法,包括步骤:

将棒状铝镍钴合金在惰性气体保护下进行区熔定向凝固,熔区长度5毫米~15毫米,凝固温度梯度为50K/cm~500K/cm,晶体的生长速度为1mm/min~20mm/min,区熔定向凝固的次数为1次~3次,制得铝镍钴磁体。

2. 如权利要求1所述的铝镍钴磁体的制备方法,其特征在于,所述的惰性气体选自氮气、氩气、氦气中的一种。

3. 如权利要求1所述的铝镍钴磁体的制备方法,其特征在于,所述的铝镍钴合金由如下质量百分比的组分组成:32%~40%Co,10%~16%Ni,5%~9%Al,3%~7%Ti,1%~5%Cu,0.1%~0.5%S,余量为Fe。

4. 如权利要求1所述的铝镍钴磁体的制备方法,其特征在于,所述的铝镍钴合金由如下质量百分比的组分组成:36%Co,13.5%Ni,7.2%Al,5.4%Ti,2.9%Cu,0.32%S,余量为Fe。

铝镍钴磁体的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及磁性材料制备领域,具体涉及一种铝镍钴磁体的制备方法。

背景技术

[0002] 随着社会经济快速发展,永磁材料的应用越来越广泛。按照时间的先后顺序,永磁材料经历了天然磁石、磁钢、铁镍钴合金、铝镍钴合金、钐钴合金发展到目前的钕铁硼合金,这些永磁材料磁体的磁能积从小到大。与其它金属永磁材料相比,铝镍钴合金制备的铝镍钴磁体除了磁能积低于后两类材料制备的磁体之外,其他磁性能均有很明显的优势:铝镍钴磁体温度稳定性高,剩磁温度系数为 $B_r -0.02\% / ^\circ C \sim -0.03\% / ^\circ C$,仅为钕铁硼磁体的五分之一左右;工作温度可以轻易达到 $550^\circ C$ (烧结钐钴磁体目前最好的工作温度仅为 $350^\circ C$ 左右,钕铁硼磁体仅为 $200^\circ C$ 左右);化学稳定性好(耐腐蚀性能与奥氏体不锈钢相当)。在测量、仪表、传感器等领域具有不可替代的作用。研究表明,磁性能提高 10% 可以使得检测的信噪比提升 2 分贝~5 分贝,同时可以使得相应设备的电子控制部分的设计简化,增加设备的可靠性。因此研发高性能铝镍钴永磁合金,对我国高科技领域的发展能起到积极的促进作用。获得高取向度的定向凝固合金则是提高铝镍钴合金磁性能的核心因素。

[0003] 现有的铝镍钴磁体的制备方法存在成分烧损量多、制得的铝镍钴磁体取向度和磁性能偏低的缺点。目前常采用以下方法制取定向凝固结晶磁体。

[0004] 高温铸型法,这种方法采用的模具是由在较小面积内紧密排列着的、模壁厚度小于 $2mm$ 的很多空腔构成。此方法可以节约成本,一模多件。但不好控制模温与冷却速度的配合问题,而且要求铸件的长度尽可能长些,以达到控制冷却效果的目的。

[0005] 发热铸型法,这种方法所需的造型材料与高温铸型法相似,只是在铸型内侧壁填置放热混合料,铸型靠化学反应加热到所需温度。利用这种方法,操作简单,但混合料燃烧到所需温度需要一段时间,势必影响柱状晶生长,而且制取的铝镍钴表面粗糙,兼有缩孔、气孔等很多缺陷。

[0006] 申请号为 94101448.7 的中国专利申请中公开了一种铝-镍-钴永磁合金负压浇注工艺及设备,其是以瓷管为模型,以负压浇注成型、瓷管组装成束,管之间用型砂填实粘结,经预热到一定温度,接上真空系统使真空中度达到 $3 \times 10^{-3} \sim 13 \times 10^{-3}$ 毫巴,开始浇注成型。该工艺所用设备为真空浇注砂箱,有箱盖、箱体、成束瓷管放箱体中央,中间填以型砂,砂箱两端有带有喇叭口的浇注道和接真空系统的真空道构成。其优点是可浇注细长的棒状产品,材料的利用率高,产品质量高。该方法属于高温铸型法,不好控制模温与冷却速度的配合问题,无法获得高取向度的合金,制约磁性能。

发明内容

[0007] 本发明针对现有制备方法存在的成分烧损量多、制得的铝镍钴磁体取向度和磁性能偏低的缺陷,提供了一种铝镍钴磁体的制备方法,该方法成分烧损少,能制得取向度和磁性能高的高质量铝镍钴磁体。

[0008] 一种铝镍钴磁体的制备方法,采用区域熔炼法,包括步骤:

[0009] 将棒状铝镍钴合金在惰性气体保护下进行区熔定向凝固,熔区长度5毫米~15毫米,凝固温度梯度为50K/cm~500K/cm,晶体的生长速度为1mm/min~20mm/min,区熔定向凝固的次数为1次~3次,制得铝镍钴磁体。

[0010] 所述的棒状铝镍钴合金是指采用本领域铝镍钴磁体中原料铝、镍和钴三者的常规配比制成的铝镍钴合金而制成的呈棒状的铝镍钴合金。例如,可选用由如下质量百分比的组分组成的铝镍钴合金:32%~40% Co,10%~16% Ni,5%~9% Al,3%~7% Ti,1%~5% Cu,0.1%~0.5% S,余量为Fe,进一步可选用由如下质量百分比的组分组成的铝镍钴合金:36% Co,13.5% Ni,7.2% Al,5.4% Ti,2.9% Cu,0.32% S,余量为Fe。

[0011] 所述的惰性气体可采用广泛意义上的惰性气体,可选用氮气、氩气、氦气等中的一种。区熔定向凝固过程中采用惰性气体保护可以有效减少区熔定向凝固过程中铝镍钴合金中各种元素的烧损。

[0012] 所述的区熔定向凝固过程在区域熔炼法的常规区熔设备中进行即可,无需采用特备的设备。

[0013] 本发明具有如下优点:

[0014] 本发明方法制备的铝镍钴磁体取向度和磁性能均有显著的提高,采用区域熔炼法制备铝镍钴磁体,成分烧损少,操作简单,条件易于控制,无需特殊设备,适于工业化生产。

附图说明

[0015] 图1是本发明铝镍钴磁体的制备方法的工艺流程图;

[0016] 图2是本发明实施例1制得的铝镍钴磁体的TEM图;

[0017] 图3是本发明实施例1制得的铝镍钴磁体的TEM图;

[0018] 图4是对比例1制得的铝镍钴磁体的TEM图。

具体实施方式

[0019] 实施例1:

[0020] 将棒状铝镍钴合金(其中,合金中各组分的质量百分比为:36% Co,13.5% Ni,7.2% Al,5.4% Ti,2.9% Cu,0.32% S,余量为Fe)放入区熔装置的感应区熔炉,向区熔装置中通入氮气,进行区熔定向凝固,熔区长度为10毫米,凝固温度梯度为200K/cm,晶体的生长速度为3mm/min;控制区熔定向凝固次数为1次,制得铝镍钴磁体。

[0021] 将上述铝镍钴磁体通过能谱测试其化学成分,铝镍钴磁体中各组分的质量百分比测定值为:36% Co,13.8% Ni,5.97% Al,5.25% Ti,2.73% Cu,0.302% S,34.3% Fe。相对于铝镍钴合金中各组分的质量百分比,铝镍钴磁体中各组分的误差百分比如下表:

[0022]

	Co	Fe	Ni	Al	Ti	Cu	S
合金中质量百分含量(%)	36	34.52	13.5	7.2	5.4	2.9	0.32
磁体中质量百分含量测定值(%)	36	34.3	13.8	5.97	5.25	2.73	0.302
误差百分比	0	0.7%	2.2%	17.1%	2.8%	5.9%	5.6%

[0023] [0023] 可见,铝镍钴磁体中除了铝元素的质量百分含量测定值与合金中铝元素的质量百分含量之间有较大的差异,其余元素的误差百分比基本控制在5%以内,只有少数

低含量元素如 Cu、S 的配测误差百分比略超过 5%。

[0024] 将上述铝镍钴磁体通过透射电镜 (TEM) 测试, 其 TEM 图如图 2 和图 3, 发现铝镍钴磁体的铁磁相严格沿 [001] 向分布, 合金由于定向凝固形成了平行于圆柱轴向的柱状晶, 具有非常良好的取向度, 提高了各向异性程度, 为提高矫顽力等磁性能打下了基础。

[0025] 通过永磁性能测量系统得到, 上述铝镍钴磁体的剩磁为 10.30kGs, 内禀矫顽力为 1.75kOe, 矫顽力为 1.70kOe, 磁能积为 10.11MG0e, 具有良好的磁性能。

[0026] 实施例 2 :

[0027] 将棒状铝镍钴合金 (其中, 合金中各组分的质量百分比为 :36% Co, 13.5% Ni, 7.2% Al, 5.4% Ti, 2.9% Cu, 0.32% S, 余量为 Fe) 放入区熔装置的感应区熔炉, 向区熔装置中通入氮气, 进行区熔定向凝固, 熔区长度为 10 毫米, 凝固温度梯度为 500K/cm, 晶体的生长速度为 3mm/min ;控制区熔定向凝固次数为 1 次, 制得铝镍钴磁体。

[0028] 将上述铝镍钴磁体通过能谱测试其化学成分, 发现铝镍钴磁体中除了铝元素的质量百分含量测定值与合金中铝元素的质量百分含量之间有较大的差异 (误差百分比为 17%), 其余元素的误差百分比基本控制在 5% 以内, 只有少数低含量元素如 Cu、S 的配测误差百分比略超过 5%。

[0029] 将上述铝镍钴磁体通过 TEM 测试, 发现铝镍钴磁体的铁磁相严格沿 [001] 向分布, 合金由于定向凝固形成了平行于圆柱轴向的柱状晶, 具有非常良好的取向度, 提高了各向异性程度, 为提高矫顽力等磁性能打下了基础。

[0030] 通过永磁性能测量系统得到, 上述铝镍钴磁体的剩磁为 10.14kGs, 内禀矫顽力为 1.71kOe, 矫顽力为 1.69kOe, 磁能积为 9.97MG0e, 具有良好的磁性能。

[0031] 实施例 3 :

[0032] 将棒状铝镍钴合金 (其中, 合金中各组分的质量百分比为 :36% Co, 13.5% Ni, 7.2% Al, 5.4% Ti, 2.9% Cu, 0.32% S, 余量为 Fe) 放入区熔装置的感应区熔炉, 向区熔装置中通入氮气, 进行区熔定向凝固, 熔区长度为 10 毫米, 凝固温度梯度为 100K/cm, 晶体的生长速度为 3mm/min ;控制区熔定向凝固次数为 1 次, 制得铝镍钴磁体。

[0033] 将上述铝镍钴磁体通过能谱测试其化学成分, 发现铝镍钴磁体中除了铝元素的质量百分含量测定值与合金中铝元素的质量百分含量之间有较大的差异 (误差百分比为 17%), 其余元素的误差百分比基本控制在 5% 以内, 只有少数低含量元素如 Cu、S 的配测误差百分比略超过 5%。

[0034] 将上述铝镍钴磁体通过 TEM 测试, 发现铝镍钴磁体的铁磁相严格沿 [001] 向分布, 合金由于定向凝固形成了平行于圆柱轴向的柱状晶, 具有非常良好的取向度, 提高了各向异性程度, 为提高矫顽力等磁性能打下了基础。

[0035] 通过永磁性能测量系统得到, 上述铝镍钴磁体的剩磁为 10.21kGs, 内禀矫顽力为 1.73kOe, 矫顽力为 1.7kOe, 磁能积为 10.03MG0e, 具有良好的磁性能。

[0036] 实施例 4 :

[0037] 将棒状铝镍钴合金 (其中, 合金中各组分的质量百分比为 :36% Co, 13.5% Ni, 7.2% Al, 5.4% Ti, 2.9% Cu, 0.32% S, 余量为 Fe) 放入区熔装置的感应区熔炉, 向区熔装置中通入氮气, 进行区熔定向凝固, 熔区长度为 10 毫米, 凝固温度梯度为 200K/cm, 晶体的生长速度为 3mm/min ;控制区熔定向凝固次数为 3 次, 制得铝镍钴磁体。

[0038] 将上述铝镍钴磁体通过能谱测试其化学成分,发现铝镍钴磁体中除了铝元素的质量百分含量测定值与合金中铝元素的质量百分含量之间有较大的差异(误差百分比为17%),其余元素的误差百分比基本控制在5%以内,只有少数低含量元素如Cu、S的配测误差百分比略超过5%。

[0039] 将上述铝镍钴磁体通过TEM测试,发现铝镍钴磁体的铁磁相严格沿[001]向分布,合金由于定向凝固形成了平行于圆柱轴向的柱状晶,具有非常良好的取向度,提高了各向异性程度,为提高矫顽力等磁性能打下了基础。

[0040] 通过永磁性能测量系统得到,上述铝镍钴磁体的剩磁为10.31kGs,内禀矫顽力为1.72kOe,矫顽力为1.68kOe,磁能积为10.1MG0e,具有良好的磁性能。

[0041] 实施例5:

[0042] 将棒状铝镍钴合金(其中,合金中各组分的质量百分比为:36%Co,13.5%Ni,7.2%Al,5.4%Ti,2.9%Cu,0.32%S,余量为Fe)放入区熔装置的感应区熔炉,向区熔装置中通入氮气,进行区熔定向凝固,熔区长度为10毫米,凝固温度梯度为200K/cm,晶体的生长速度为1mm/min;控制区熔定向凝固次数为1次,制得铝镍钴磁体。

[0043] 将上述铝镍钴磁体通过能谱测试其化学成分,发现铝镍钴磁体中除了铝元素的质量百分含量测定值与合金中铝元素的质量百分含量之间有较大的差异(误差百分比为17%),其余元素的误差百分比基本控制在5%以内,只有少数低含量元素如Cu、S的配测误差百分比略超过5%。

[0044] 将上述铝镍钴磁体通过TEM测试,发现铝镍钴磁体的铁磁相严格沿[001]向分布,合金由于定向凝固形成了平行于圆柱轴向的柱状晶,具有非常良好的取向度,提高了各向异性程度,为提高矫顽力等磁性能打下了基础。

[0045] 通过永磁性能测量系统得到,上述铝镍钴磁体的剩磁为10.03kGs,内禀矫顽力为1.28kOe,矫顽力为1.24kOe,磁能积为9.21MG0e,具有良好的磁性能。

[0046] 实施例6:

[0047] 将棒状铝镍钴合金(其中,合金中各组分的质量百分比为:36%Co,13.5%Ni,7.2%Al,5.4%Ti,2.9%Cu,0.32%S,余量为Fe)放入区熔装置的感应区熔炉,向区熔装置中通入氮气,进行区熔定向凝固,熔区长度为10毫米,凝固温度梯度为200K/cm,晶体的生长速度为15mm/min;控制区熔定向凝固次数为1次,制得铝镍钴磁体。

[0048] 将上述铝镍钴磁体通过能谱测试其化学成分,发现铝镍钴磁体中除了铝元素的质量百分含量测定值与合金中铝元素的质量百分含量之间有较大的差异(误差百分比为17%),其余元素的误差百分比基本控制在5%以内,只有少数低含量元素如Cu、S的配测误差百分比略超过5%。

[0049] 将上述铝镍钴磁体通过TEM测试,发现铝镍钴磁体的铁磁相严格沿[001]向分布,合金由于定向凝固形成了平行于圆柱轴向的柱状晶,具有非常良好的取向度,提高了各向异性程度,为提高矫顽力等磁性能打下了基础。

[0050] 通过永磁性能测量系统得到,上述铝镍钴磁体的剩磁为10.30kGs,内禀矫顽力为1.75kOe,矫顽力为1.70kOe,磁能积为10.11MG0e,具有良好的磁性能。

[0051] 实施例7~20:

[0052] 除了区熔定向凝固次数、凝固温度梯度以及晶体的生长速度按下表中值进行变化

之外,其余操作同实施例 1,制得铝镍钴磁体。

[0053]

实施 例	熔区 长度 (mm)	区熔 次数 (次)	凝固温度梯 度(K/cm)	生长速度 (mm/min)	剩磁 (KGs)	矫顽力 (KOe)	磁能积 (MGoe)
7	10	1	100	3	10.21	1.7	10.03
8	10	1	200	3	10.3	1.7	10.11
9	5	1	300	3	10.2	1.71	10.05
10	8	1	400	3	10.17	1.7	10.02
11	15	1	500	3	10.14	1.69	9.97
12	12	1	200	1	10.29	1.7	10.1
13	10	1	200	5	10.28	1.67	10.07
14	11	1	200	7	10.25	1.63	9.97
15	6	1	200	9	10.24	1.57	9.83
16	9	1	200	11	10.2	1.49	9.68
17	10	1	200	13	10.14	1.38	9.48
18	10	1	200	15	10.03	1.24	9.21
19	11	2	200	3	10.29	1.7	10.09
20	14	3	200	3	10.31	1.68	10.1

[0054] 将上述铝镍钴磁体通过永磁性能测量系统进行分析,得到不同区熔次数,温度梯度,生长速度下各实施例磁体的磁性能数据,发现凝固温度梯度为 200K/cm,晶体的生长速度为 3mm/min,区熔次数为 1 次时,磁性能有最优值。如实施例 8 制得的铝镍钴磁体的剩磁为 10.30kGs,内禀矫顽力

[0055] 为 1.75kOe,矫顽力为 1.70kOe,磁能积为 10.11MGoe,方形度为 0.71,具有良好的磁性能。

[0056] 对比例 1

[0057] 采用高温铸型法制备,将铝镍钴合金(纯度 99.95%,其中,合金中各组分的质量百分比为:24% Co,14% Ni,8% Al,3% Cu,51% Fe)放入真空炉加热至 1350℃烧结 1h,1250℃固溶处理 30min,冷却至 900℃后从 900℃到 600℃以 1.26℃ /min 冷却,外加 7KOe 的磁场,于 600℃回火 4h,制得铝镍钴磁体。

[0058] 经检测,上述铝镍钴磁体的 TEM 图如图 4,其中铁磁相弥散分布不均匀,取向度不好,导致磁性能不佳;上述铝镍钴磁体的磁性能为:剩磁 9.70KGs,内禀矫顽力为 1.10KOe,矫顽力为 1.05Koe,磁能积为 8.73MGoe。

[0059] 结论:本发明方法能够有效地制备出高性能的定向凝固铝镍钴磁体,其成分损失比常规铸造铝镍钴低很多,而取向度和磁性能则远高于常规铸造铝镍钴。

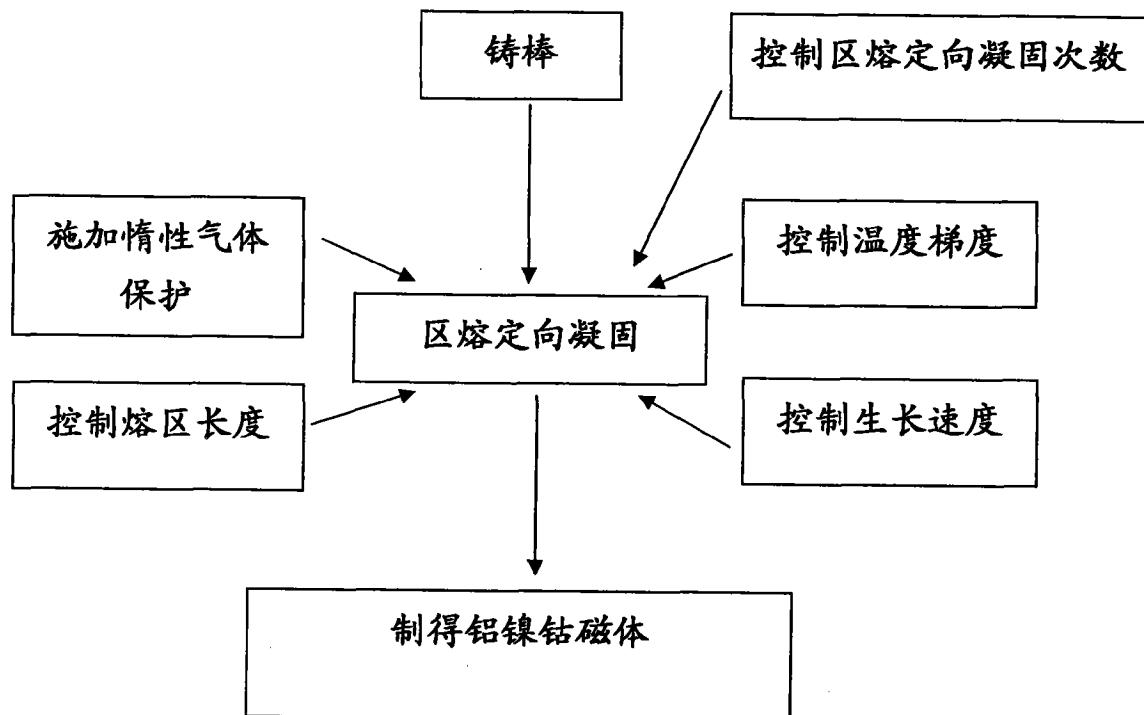


图 1

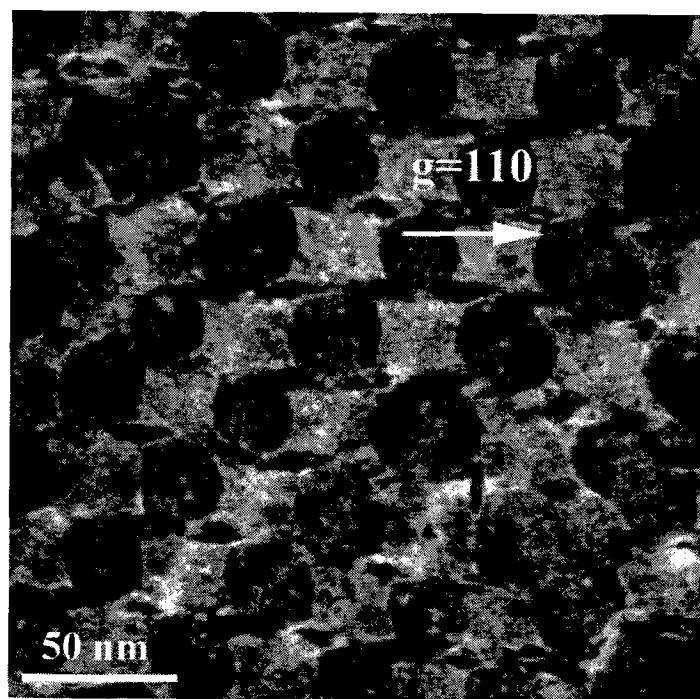


图 2

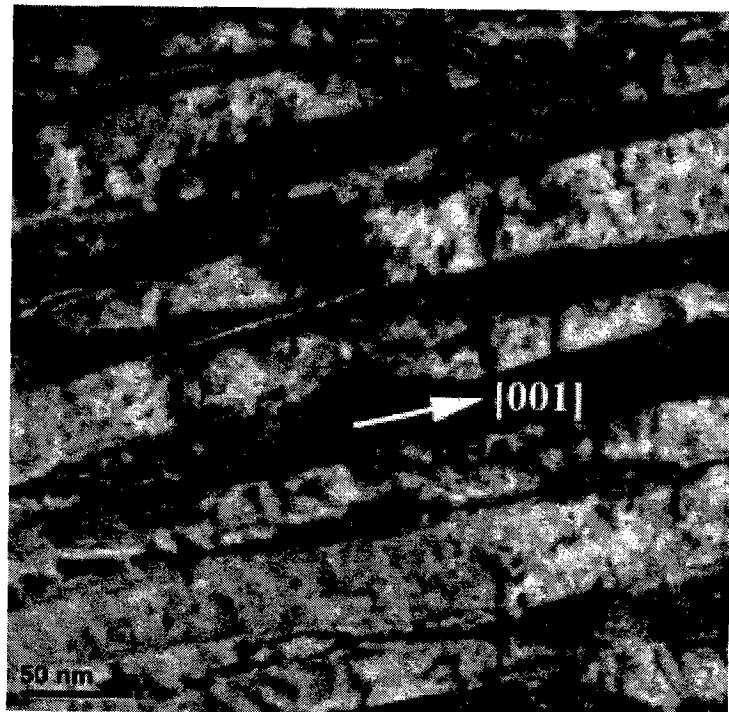


图 3

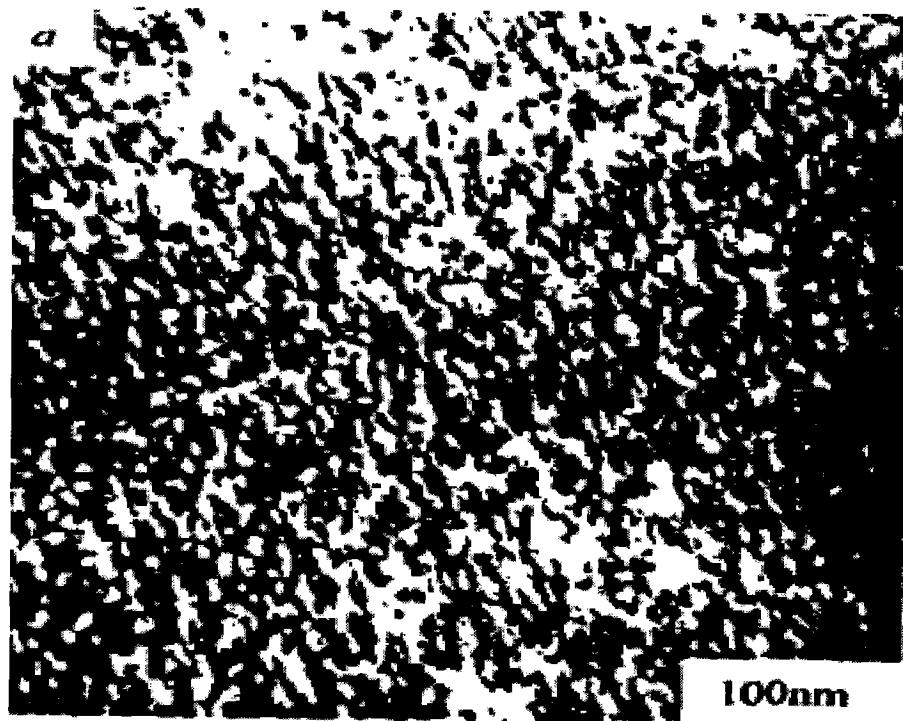


图 4