

铸造铝镍钴系永磁合金

万 永 編 譯

科学出版社

71.222
109
C.2

铸造铝镍钴系永磁合金

万 永 编 译

3K554/E3

科学出版社
1973.6.14

内 容 简 介

本书是综合了国外有关铸造铝镍钴永磁合金的文献编译的。全书共分七章。内容较详细地介绍了铸造铝镍钴永磁合金的发展概况、类型和牌号，合金的冶炼与铸造，合金的热处理、加工、磁化及退磁，合金中常见的缺陷及其质量的检验方法。最后一章介绍了该合金的稳定性。

本书可供从事铸造铝镍钴永磁合金生产的工人、技术人员参考。

铸造铝镍钴系永磁合金

万 永编译

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1973年4月第一版 开本：787×1092 1/32

1973年4月第一次印刷 印张：6 5/8

印数：0001—13,800 字数：149,000

统一书号：15031·56

本社书号：154·15—2

定价：0.70 元

毛主席语录

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

我们必须打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。

在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

前 言

在“鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义”总路线的光辉照耀下，我国永磁合金战线上的革命工人和革命技术人员遵照毛主席“抓革命，促生产，促工作，促战备”的伟大战略方针，“独立自主，自力更生”地发展我国永磁合金工业，使这个部门的生产和研究提高到了一个新水平。

近年来，随着我国国防尖端技术、电子和仪表工业的迅速发展，对永磁合金提出了越来越高的要求。为了适应我国永磁合金工业发展的需要，遵照毛主席“洋为中用”的教导，我们综合了国外发表的关于性能很高、用量最大的铸造铝镍钴永磁合金的有关文献，较为概括地阐述了这种合金的发展概况、合金牌号、生产工艺及目前研究水平，编译成《铸造铝镍钴系永磁合金》一书，供从事这方面工作的同志参考。

在本书的编译过程中，王润、周寿增、简光沂、李新立、曾令俊、康振川、陈笃行等同志曾给予了很大帮助，没有他们的支持，这项工作是难以完成的。

由于我们政治思想水平较低，业务水平有限，时间又比较仓促，对国外文献中的错误观点也没能用马列主义、毛泽东思想加以批判，因此书中错误、缺点一定不少，恳切希望广大读者批评指正。

目 录

前 言	ii
第一章 发展概况和技术要点	1
第二章 类型和牌号	15
第三章 冶炼与铸造	55
第四章 热处理	85
第五章 合金的加工、磁化及退磁	139
第六章 铸造磁铁的缺陷及质量检验方法	156
第七章 磁铁的稳定性	184
附表 1 磁铁单位对照表	
附表 2 磁铁的基础物理量换算表	
附表 3 磁铁的单位换算表	
主要参考资料	203

第一章 发展概况和技术要点

铸造铝镍钴型合金是现代最重要的一种永磁材料。由于它具有很高的永磁性能和良好的稳定性,因而在电力、仪表、电子工业和尖端科学技术中获得了广泛应用。据最近 H. 施泰布莱因的报导,1969 年在美国、日本、西欧永磁材料的生产中,铸造铝镍钴型合金的产量则占了百分之四十五左右。

1931 年日本的三岛德七创制了由 Fe、Ni 和 Al 组成的新型永磁合金。由于作者提出的成分范围很宽(例如 10~14% Ni, 5~20% Al 等),以后的大量工作便致力于解决这个首要和基本的问题。

当时的文章认为,25%Ni,10%Al 的合金是最好的,但后来并未得到证实。有些工作指出 Al 含量应当超过 10%。此外,对于实际应用来说,推荐了 15~17% Al 和 23~27% Ni 的合金。

较后,经多次实验证实,合金从高温单相区以临界冷却速度(随 Al 含量的增加而减慢)冷却是最佳的处理工艺。这种处理可以与铸造结合起来,这时仅仅需要凝固后的铸件的冷却速度对其成分来说是最佳的就够了。实验表明:采用固溶体完全过冷(淬火)并随后回火的方法可以使矫顽力有很大提高,但其最大值几乎仍为最佳值之半(这里最佳值是指加热到淬火温度,然后根据合金的成分以一定的速度冷却到室温后得到的数值)。

1936 年这种合金大量投产。

从 1936 年开始,为了改善磁性能,研究工作主要是使

Fe-Ni-Al 三元合金成分和工艺精确化以及它们的补充合金化。1935~1936 年美国提出了含添加剂钴的 Fe-Ni-Al 合金的专利。

1936~1937 年间研究了低 Al (10~12%) 高 Ni (28~32%) 的合金。指出, 当 Al 含量不变时, 随 Ni 含量的增加矫顽力剧烈增加, 剩余磁感应强度则下降。在 12% Al 时含有最高 Ni 含量(32%)的合金占有特殊的地位, 这种合金在低剩余磁感应强度时具有极高的矫顽力, 当这种合金于油中淬火和随后回火时得到了同样的性能。美国的专利中在此合金成分的基础上还加入了 Ti。

1937 年, 发表了 A. C. 扎依莫夫斯基等人关于一系列元素(合金中的元素以及硅)对 Fe-Ni-Al 合金性能影响的研究报告。这项工作导致了新型的具有极高矫顽力和对磁铁截面变化敏感性小的含硅铝镍合金的创立。

1937 年完成的 B. Г. 李甫舍茨和 K. A. 卡瓦列夫研究的低 Al (8~12%) 或低 Ni (15~21%) 组元的工作是 Fe-Ni-Al 三元合金的进一步发展。这些合金在低矫顽力时 (230~270 奥斯特) 可获得高的剩余磁感应强度 (7500~8000 高斯)。工作中曾指出, Ni 降低了合金的淬透性。也给出了剩余磁感应强度和矫顽力与 Ni 含量 (Al 量不变) 的定量关系。

1937 年还发现, 加入 Cu 可以稍稍提高剩余磁感应强度 (但比加入 Co 毕竟要小得多) 并使所获得的性能稳定性提高。

以后, 曾研究了铜、钼、钨、钒和钛的影响。进一步证实了铜可以提高剩余磁感应强度。认为钨、特别是钼的影响是有害的。钒和钛则促使矫顽力和固溶体淬透性的提高。

当时认为, 碳的影响是有害的, 合金中加入达 0.1 % C 时磁能发生最大下降, 所以加入碳化物形成元素可以消除碳的有害作用。

于是,在 1938 年确定了三元合金(Fe、Ni 和 Al)的磁性变化的规律性和淬透性与这些合金成分的关系。这时研究了具有实际意义的浓度部分的不同成分的合金。导致了总结所有积累的材料和建立对磁性能和热参数(合金的临界冷却速度和淬火温度)为定值的浓度三角形的想法。一些工作系统地研究了 Fe-Ni-Al, Fe-Ni-Al-Co 和 Fe-Ni-Al-Cu-Co 合金(于 1941 年发表)。

A. C. 扎依莫夫斯基等人的工作曾经分析了在 Fe-Ni-Al 合金中加入 Co 的影响。作者们认为,合金的最佳成分为 20~22%Ni, 9~12%Al, 5~10%Co。加入 Co 和降低 Ni 和 Al 的含量在保持高矫顽力时可以使 Fe-Ni-Al 合金的剩余磁感应强度提高 15~20%。

一些工作研究了 Co 和 Cu 对磁性的影响。用 Co 和 Cu 综合金化的结果,获得了高剩余磁感应强度和高矫顽力的 Fe-Ni-Al-Co-Cu 五元合金即铝镍钴型合金。

随着铝镍钴合金中 Co 含量的增加,磁能积和剩余磁感应强度值缓慢地、但却是不断地增加。根据资料报道,例如当 Co 含量从 12% 增加到 24% 时会使磁能积和剩余磁感应强度均增加 15% 弱。

一般认为,在其它元素(Ni, Al 和 Cu)含量最合适时,24% Co 的合金是最佳的。此时,在一般热处理后剩余磁感应强度 B_r 达 8000~8500 高斯,磁能积 $(BH)_{\text{最大}}$ 约为 $2.0 \sim 2.5 \times 10^6$ 高·奥,比铝镍合金增加一倍。

Co 的作用不仅对于获得高磁能值有良好的影响。在高矫顽力分解时,Co 还能降低临界冷却速度,改善合金的淬透性。所以对于质量(截面)大的磁铁,若希望获得较好的磁性时,也可以适当地加入钴。

但是,钴是一种昂贵而稀缺的金属,所以除某些情况外,

采用一般处理的高钴合金在经济上是不适宜的。

1938 年 D. A. 奥弗等进行了一次有趣的实验。他们对铝镍钴 2 合金 (18% Ni, 10% Al, 12% Co 和 6% Cu) 进行了磁

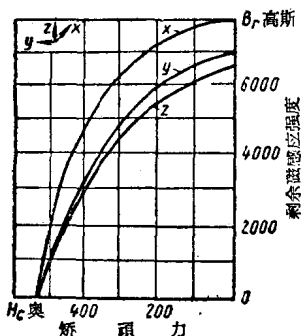


图 1 磁场热处理对 18%Ni, 10%Al, 12%Co, 6%Cu 合金性能的影响; x —— 外加磁场的方向

场热处理, 进一步提高了铝镍钴合金的磁性能。作者们将尺寸 $4 \times 4 \times 4$ 厘米的试样加热到 1200°C , 而后在磁场强度为 4400 奥斯特的磁场中以临界冷却速度冷却, 并绘制了沿磁场方向、垂直于磁场方向以及进行一般热处理试样的退磁曲线 (图 1)。

从退磁曲线可以看到, 磁场热处理与一般热处理相比, 矫顽力没有什么变化, 均为 520 奥斯特, 而沿磁场方向的剩余磁感应

强度却从 6950 高斯增加到 8000 高斯, 即大约增高 20%。磁能积从 1.5×10^6 高·奥提高到 1.8×10^6 高·奥, 也同样增高 20%。尽管剩余磁感应强度和磁能积提高得不大, 然而, 所得到的数据却引起了极大的注意。

1940 年荷兰飞利浦公司报导了加入 Cu, 有时也加入 Ti 的高 Co 合金 (20~22% Co) 的研究结果。合金试样加热到 1300°C 并在 $1200 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 范围内, 以 $4.3^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 的冷却速度于磁场强度为 3000 奥斯特的磁场中冷却。

实验结果表明, 在所有的情况下, 剩余磁感应强度和磁能积都有显著提高。经比较后指出, 若对 12% Co 合金进行磁场处理, 如上所述, 可以使磁能积增加 20% (与一般最佳热处理比较), 那末, 对于 24% Co 合金热磁处理加回火后就可以使磁能积增大 150~300%。

应当指出,与一般热处理试样相比较,该试样退磁曲线具有不同的形式,此退磁曲线接近于矩形,它可以用 $\frac{(BH)_{\text{最大}}}{B_r \times H_c}$ 比值即所谓凸起系数来说明。热磁处理后凸起系数约为 0.6,一般处理后则不超过 0.2~0.3。由于凸起系数大和剩余磁感应强度高,所以 (BH) 为最大值时工作点的磁感应强度 B_d 数值也高。

为了在铝镍钴(或铝镍)合金中获得高矫顽力状态,必须创造一定的条件(此条件一般借助于热处理来达到)。此时,高温得到的单相固溶体 α 相分解为 α 和 α' 相的混合物。这里 α' 相是 Ni 和 Al (以及 Co) 在 Fe 中的无序固溶体,而 α 相是以 NiAl 化合物(也可能是 CoAl)为基的有序固溶体。两个相点阵常数很接近且均为体心立方点阵。

Б. Г. 李甫舍茨曾经提出了在高矫顽状态下 Fe-Ni-Al 合金具有多相组织的假设。

一般认为,高矫顽力与被弱磁性的 α 相所隔开的强磁性相 α' 单畴质点的形状各向异性密切相关。

铝镍和铝镍钴合金的金相组织和磁结构的特点可以根据技术磁化时所发生的过程特征来确定,也可以通过直接观察加以确定。

Я. С. 舒尔曾指出,磁结构即铁磁性相(磁畴)的形状、尺寸及取向与技术磁化过程之间具有一定的规律性。

高矫顽力首先取决于铁磁质点是单畴的。同时它们应该是各向异性的。大家知道,磁各向异性有四种:即结晶各向异性,应力各向异性,形状各向异性及交换各向异性。Л. А. 舒平和 Я. С. 舒尔曾指出,单畴质点的形状各向异性对矫顽力具有决定性的影响。具有这种磁结构的合金,其磁化和反复磁化只按旋转机理来进行。

相反,一些作者提出了关于反复磁化过程按移动机理来进行的概念。有利于这一点的是在所研究的合金中观察到一些特有的现象说明,其反复磁化过程是通过移动机理进行的,例如温度磁滞现象、磁粘性的存在就属于这类现象。内斯比特等用粉纹法发现矫顽力达到极限值的合金,其反复磁化是以反复磁化核心在不完整的组织基础上产生并长大为开始的。以后认为其反复磁化以卷曲这种非一致旋转机理进行。

正如盖列尔指出的,由多相分解 $\alpha \rightarrow \alpha + \alpha'$ 所造成的格应力对获得高矫顽力也能起作用。

上面对获得高矫顽状态的解释是针对各向同性的合金而言的。对于经热磁处理的铝镍钴合金说来,它们是各向异性的,也就是合金的磁性能 B_r 、 H_c 和 $(BH)_{max}$ 在冷却时只有在外加磁场方向上是增大的。这是由于产生单轴各向异性的结果。在不加磁场处理的情况下,各向异性的单畴质点本身的长轴沿任意的 $\langle 100 \rangle$ 取向。而热磁处理的结果,质点是沿磁场和与其最接近的 $\langle 100 \rangle$ 轴之间的方向取向,这样,整个试样形成了磁织构。因而,在磁场方向上有可能使合金的磁性能进一步提高。

大量的直接实验观察,主要是电子显微镜观察曾证实了经热磁处理的铝镍钴型合金组织的多相性特点。尽管关于化学成分和高矫顽状态下合金基体及析出相结构特点的资料发表了很多,但仍具有一定的价值。海登里希和内斯比特的的工作是最早而又最重要的工作之一。他们用电子显微镜配合以电子衍射方法研究了铝镍钴5的单晶体。析出相尺寸为 $0.01 \times 0.01 \times 0.04$ 微米,并且为Fe和Co所富集时将具有最佳的磁性能。分布于基体上的这些析出相之间距离大约为0.02微米。析出相本身是一种具有面心立方点阵、点阵参数 $a_0 = 10 \text{ \AA}$ 的亚稳相。在恒温条件下或在冷却时,这个相转变为体心立方

点阵。一般认为在该工作中确定的析出相的点阵参数是精确的。内斯比特和海登里希的研究中指出,在不加磁场的一般热处理时磁性是各向同性的,而约在 820°C 析出相形核,其位向是沿基体点阵的任意 $\langle 100 \rangle$ 方向。热磁处理创造了析出相接近于磁场方向生长的条件并使其它方向的核受到抑制。换言之,如已指出的,由于热磁处理的结果,析出相是沿磁场和与磁场最接近的 $\langle 100 \rangle$ 轴之间的方向取向。

法伦巴赫利用高分辨能力的电子显微镜发现针状析出相的尺寸为 $0.04 \times 0.04 \times 0.01$ 微米,比海登里希和内斯比特工作中得到的数值稍大。

在舒尔茨的研究中曾确定析出相尺寸的平均值是 $0.034 \times 0.038 \times 0.012$ 微米,而质点间的平均距离约为 0.004 微米,并且占整个体积的 63% 。这个数据和法伦巴赫的结果很一致。

菲利浦公司实验室在单晶体上所作的工作表明,析出相尺寸为 $0.03 \times 0.03 \times 0.012$ 微米,与上述的研究结果具有同样的数量级。但是,该工作提出,所观察到的组织与其说是由于合金的多相性,不如说是由于周期性起伏,首先是浓度起伏的结果,这种周期性起伏使合金对腐蚀的敏感程度不同。近来不少工作的研究证实了这种说法,指出该合金的高矫顽力与纺锤分解有关。卢伯斯基、蒙迪逊以及佩因用压制单畴 Co-Fe 粒子的方法人为地再现了铝镍钴合金的性能,这种单畴粒子具有与永久磁铁一样的形状各向异性,据磁性能看来与铸造永久磁铁没有多大差别。因而可以认为,首先与质点形状各向异性和组织多相性有关的现象尽管不完全相同,但是铝镍钴合金和粉末磁铁的具有高 H_c 的原因是很相似的。

有关质点及基体成分和点阵常数方面的工作曾确定铁磁性析出相的成分相应于分子式 Fe_2Co 。滕策和克罗内贝格着重指出,一般的铝镍钴型合金由体积占 22% 的基体(NiAl 相)

和析出相(Fe_2Co)组成。这与上面列举的舒尔茨的数据接近。

克罗内贝格研究了经热磁处理的一系列合金,得到了如下结论:析出相具有体心立方点阵,点阵常数 a 为 $(2.88 \pm 0.03) \text{ \AA}$,而且可能与析出相成分无关。坎贝尔以及朱日利恩的工作中也指出了同样的参数。尽管析出相和基体的成分根本不同,但是他们并未发现这两相点阵常数有明显的区别。同时析出相的大小与热处理(热磁处理)时所采用的冷却速度密切相关。

应当指出,合金的化学成分对热磁处理的成功具有很大的意义。

多夫格列夫斯基明确地确定了具有良好热磁处理效果的最低含 Co 量。合金化学成分的选择是以 O. C. 伊万诺夫所建立的铁-镍-铝-钴状态图为基础的。以铝镍 2 合金为基,在这个合金中加入 Co。同时,为了使合金处于状态图的 $\alpha + \alpha'$ 区,降低了合金的 Ni 含量。这就使得饱和磁化强度额外增加。在 Co 含量提高 3% 时 Ni 含量降低 1%, Al 含量降低 0.5%。因为 Cu 的晶体点阵与 Ni 相同,因此它对磁性的影响与 Ni 相似,在选择合金成分时选取了 Ni 和 Cu 的总含量(图 2 和表 1)。

试样按最佳规范进行了一般处理和热磁处理(随后回火)。从图 3 可见,热磁处理的作用只有在含 Co 量达 12~15% 时才开始表现出来。在这种情况下主要是提高了剩余磁感应强度和磁能积,而矫顽力变化很小。随 Co 含量的继续提高,剩余磁感应强度和磁能积极强烈地增长,并且发现热磁处理对矫顽力也有良好的影响(当 Co 含量不小于 18% 时)。应该认为,在含 24% Co 时磁性能最好。更高的含 Co 量(30%)引起矫顽力的显著下降。分析一下图 4 所示的四种合金(6、12、18 和 24% Co)的退磁曲线可以证实上述的结论。经过热磁处理

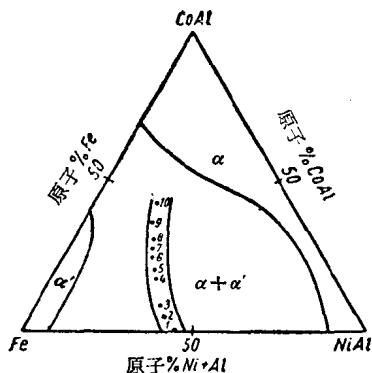


图2 在 Fe-Ni-Al-Co 状态图截面上所研究的合金的位置(简图)(见表1)

表1 所研究合金的化学成分(图2)

成分号	化学成分 %				
	Ni	Co	Al	Cu	Fe
1	24.5	0	13.5	3	余
2	23	3	10	3	余
3	21	6	10	3	余
4	19	12	10	3	余
5	18	15	9	3	余
6	17	18	9	3	余
7	15	21	9	3	余
8	14	24	9	3	余
9	13.5	30	8.5	3	余
10	13	36	8	3	余

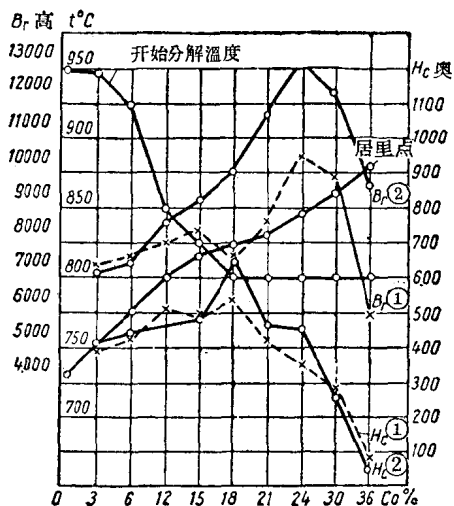


图3 不同含 Co 量合金的磁性能,居里点及 $\alpha \rightarrow \alpha + \alpha'$ 分解的开始温度(见表1)

①—无磁场; ②—加磁场

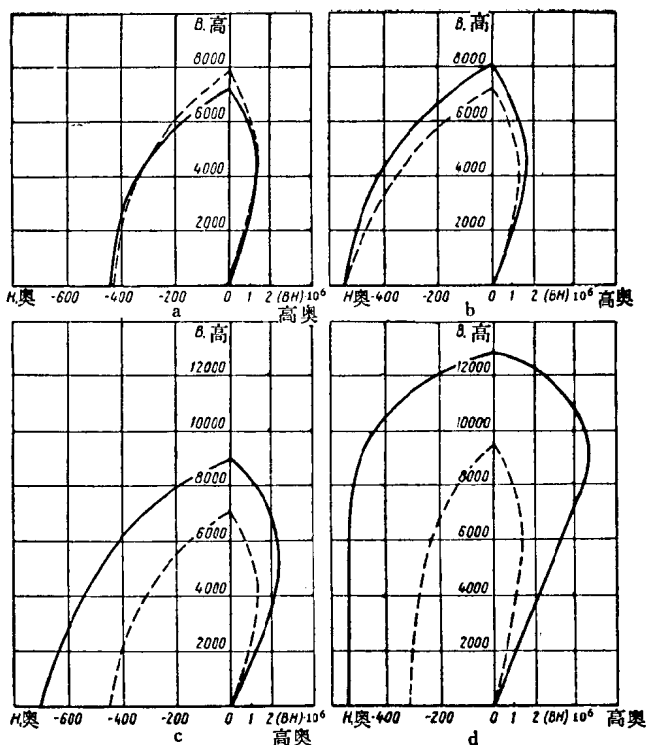


图 4 6~24%Co 合金的退磁及磁能曲线(根据表 1)
a—6%Co 合金; b—12%Co 合金; c—18%Co 合金; d—24%Co 合金
----一般热处理; ——热磁处理

的低 Co 合金 (6%Co) 试样的退磁曲线形状与一般热磁处理试样是同样的。因此, 在这类合金中于热磁处理后有时观察到剩余磁感应强度的增长不是由于磁场作用, 而是由于热磁处理时缓慢冷却的结果。随着 Co 含量的提高 (大于 12%) 退磁曲线的凸起系数增大, 这是在热磁处理时织构加强造成的。

除了热磁处理外, 另一种使铝镍钴型 (特别是铝镍钴 5, 8) 合金磁性性能增加的方法就是所谓定向结晶技术。

大家知道,在普通的磁铁中,晶粒取向是紊乱的,没有一定方向,这是因为凝固从各个表面同时开始所致。在很多铁基合金中,其中包括铝镍钴型合金在结晶轴 $\langle 100 \rangle$ 方向上热传导性最好。如果控制凝固过程,就可能得到由 $\langle 100 \rangle$ 轴彼此平行的晶粒构成的磁铁。从磁性方面看来这是非常有利的。因为磁性能在很大程度上依赖于晶体位向。在铝镍钴5合金单晶体上进行热磁处理的实验证明了这一点。早已知道,合金在易磁化方向 $\langle 100 \rangle$ 上可获得最好的性能。因此,所有晶体均以此方向取向是极为有利的。

1948年, D. G. 埃贝林制取了具有晶体组织的铝镍钴5合金。利用晶体组织使得铝镍钴5合金的磁性能进一步提高。1953年埃贝林等人研究了铸件中以沿磁场方向热处理的 $\langle 100 \rangle$ 轴取向的柱状晶数量(%)对磁性能的影响。图5表明了铸件不同类型的宏观组织。对柱晶数量不多(16%)的A型组织的铸件说来,相应磁能积 $(BH)_{\text{最大}}$ 约为 3.9×10^6 高·奥。柱状晶数量增加到73%(类型B),磁能积 $(BH)_{\text{最大}}$ 增加到 $5.1 \times$

10^6 高·奥。具有C型和D型组织的铸件,磁能积介于A型和B型之间。据作者计算,柱状晶数量从0增加到100%,磁能

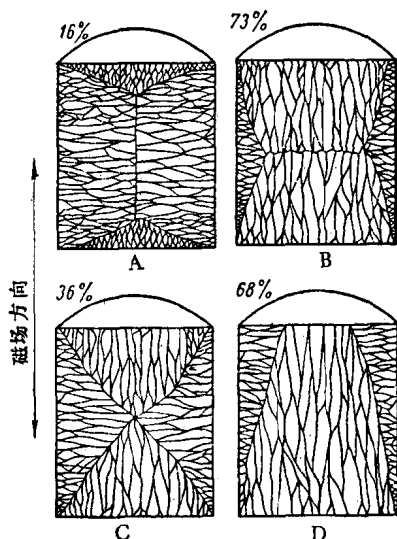


图5 具有不同数量的、 $\langle 100 \rangle$ 轴热处理时沿磁场方向取向的柱状晶铝镍钴5合金铸件的组织