

国外精密合金概况

冶金部“精密合金”规划调查小组

上海科学技术情报研究所



国外精密合金概况

冶金部“精密合金”规划调查小组

*

上海科学技术情报研究所出版

新华书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 12 字数: 280,000

印数: 1—11,000

1973年6月出版

代号: 151634·114 定价: 0.90元

(只限国内发行)

前 言

伟大领袖毛主席教导我们：“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”。在党的“九大”路线的指引下，我国冶金工业战线和全国各条战线一样，沿着毛主席的革命路线胜利前进，在抓革命，促生产，促工作，促战备方面，取得了很大成绩。

精密合金是金属材料中的一个分类。它具有某些特定的物理性能，如磁性、弹性、膨胀及电阻等技术特性，在各种电子装置及仪器、仪表中，常被用作重要的和关键的金属材料。在国民经济的发展中，处于重要的地位。

冶金部精密合金调查小组（由大连钢厂、北京钢铁研究院、上海钢铁研究所、西安钢厂及北京冶金试验厂等单位组成），组织有关人员为了贯彻毛主席关于加强调查研究和洋为中用的方针，我们检索了近几年来有关精密合金的国外资料约一千篇，按照不同的题材，择其重要者，汇编成为二十二篇综述性文章。委托上海钢铁研究所及上海科技情报研究所负责汇编与出版，以供参考。

由于我们马列主义、毛泽东思想水平不高，加之于缺乏经验，时间仓促，难免有错误和不妥之处，希予以批评指正。

目 录

软 磁 材 料

金属软磁材料近况	1
高温磁性材料简介	14
硅钢材料现状及发展动态	29
关于低居里点磁性材料及其应用的研究情况	56
铁磁半导体简介	58
金属磁性薄膜及磁泡材料发展概况	69

永 磁 材 料

永磁材料发展概况	75
永磁材料现状及发展动态	84
半硬磁材料概况	94
单畴微粉永磁材料	99
磁学及磁性材料研究的某些趋向	103
关于直流磁性数字化测量问题的讨论	110

弹 性 材 料

弹性合金研制近况	119
恒弹性合金的进展及其技术应用	134
无磁恒弹性合金的发展	152
作为弹性敏感元件材料用的马氏体时效钢	159

膨胀双金属材料

膨胀合金发展概况	163
膨胀合金研制概况	168
热双金属研制近况	177
精密高电阻合金简况	186

金属软磁材料近况

对国外软磁合金近况曾有过全面介绍^[1]。本文仅就国外近期期刊或特种文献所发表的有关资料作一点滴介绍。

一、前言

本世纪初(约1905年),铁硅合金的出现曾使软磁材料的面貌一新;此后十年左右,坡莫合金的发现更是软磁材料的一个突破,目前,坡莫合金仍是电气、电子材料中的一类重要材料。

五十年来国外所发展的软磁合金的主要牌号可参阅文献[1]的附表。

磁化曲线的非线性的应用或非线性的磁性应用已有二十多年的历史,目前看来,作为自动控制装置广泛应用的磁放大器、磁调制器等领域中所用的材料似乎已趋成熟。作为非线性磁性应用的材料要求具有矩形磁滞回线和低的矫顽力(0.01~0.2奥斯特)。

以前,作为软磁材料的大多数应用几乎普遍地要求软磁材料的“软”的特性,即尽量高的磁导率(μ_0 和 $\mu_{\max}$)和尽量低的矫顽力(H_c)。

近年来,由于电子计算技术、空间技术以及其他有关领域的迅速发展而提出了各种新的要求,这就导致了金属软磁材料的进一步发展。例如磁存储器用的材料^[2]虽然也要求具有矩形磁滞回线,但要求矫顽力必须控制在某个范围之内或某个数值附近,而不是单纯地追求“软”的特性;又如空间动力系统(即核—电动力系统)则要求既在高温下具有高磁性又要具有高强度的软磁材料,即所谓的高温软磁材料^[3,4]。由此看来,随着电子工业、宇航工业的发展,有可能对软磁材料同时

提出多种要求,这样,仅凭单质的软磁材料就很难满足要求,所以也要求能发展一些复合的软磁材料。

另外,由于现有电子器件也迫切要求改进质量、微型化以及适应新形势下的要求,所以现有软磁合金也在不断发展。

二、现有软磁合金的发展

近年来,录声、录像以及电子计算机的发展需要大量的优质磁头材料;脉冲变压器等装置的发展则要求具有高脉冲特性的软磁材料;此外为了适应耐腐蚀性、高 μ_0 高饱和以及高磁导率和较高电阻率等要求,新近也发展了一些新的牌号。

表1列出了1966年以后国外新出现的几种主要的合金牌号,其中除Borocube(钴—铁—铝—硼—— $\text{Co}_{16}\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_6$ 合金)外,其他牌号均已正式生产。

表1 1966年以后出现的软磁合金的新牌号

材料名称	材料的特点	发明者或制造厂	时间
Permaxz	高 μ_0 , 50~60 Ni	西德, Pfeifer, 真空冶炼公司	1966年
Satnumetal	高 μ_0 , 50~60 Ni	英国, Kang等, 泰尔康金属有限公司	1966年
Hyperm53 Hypermv5125	高 μ_0 , 50~65 Ni	西德, Fahlenbrach 克鲁伯厂	1968年
PermaxF UltrapermF	用于脉冲变压器低 Br	西德, Pfeifer等, 真空冶炼公司	1968年
V-Permalloy W-Permalloy	超高磁导率	民德, Rassmann, Hofmann	1968年
16 IOHX	磁头用, 耐磨	苏联, Ilyseft	1968年
TMS	磁头用, 耐磨	日本, 东北金属工业	1969年
Borocube	磁头用, 耐磨	日本	1969年
K-M31 K-M34	耐腐蚀	日本, 阿部有道, 东北特殊钢	1969年

表1中所列的耐腐蚀的软磁合金除日本已有商品牌号外,苏联以及其他国家也有相应的牌号。其他几种牌号也有类似情况。

由表1可见,六十年代中、后期,金属软磁材料所处的状态似乎是:相当多的工作是围绕解决当时所提出的特殊要求而发展一些所谓特殊用途的软磁材料,实际上这些材料在材料发展上来看并没有什么特殊,只是在成分、工艺方面稍加调整以满足“特殊”条件下的一些应用。

1. 高脉冲特殊的软磁合金^[5]

在电子领域中需要采用高磁感差(或磁感增量) ΔB 和高脉冲磁导率的合金,例如在以直流场磁化的扼流圈以及以单极方式工作的(单极式)脉冲变压器中就需要这类合金。对于既定的(变压器)铁芯截面,如果材料的磁感差 ΔB 和脉冲磁导率愈高,那么为了传递某个给定的伏-秒,面积所需要的绕组数愈少,输出脉冲的上升时间愈短,因此这种特性对上述装置特别有益。

最近发展了两种类型的材料,一种是具有较高的磁感差, ΔB 可达5,000~12,500高斯,脉冲磁导率较低;一种是具有较高的脉冲磁导率而磁感差较低, ΔB 在3,000高斯以上。前者的主要成分为:61~67%Ni、2~4%Mo、其余是Fe。后者的主要成分为:77~82Ni、2~5.5%Mo、 $\leq 5\%$ Cu、其余是Fe。厚度均可在0.003毫米时应用。这种材料的工艺特点是:先进行高温退火、然后再进行低温横向磁场处理。这两种典型材料的磁特性如表2所列。

表2 PermaxF 和 UltrapermF 的磁特性

材 料	带 厚 (毫米)	相对脉冲 磁 导 率 (μ_r)	磁感差 ΔB (高斯)	脉冲时间 t_d (微秒)
PermaxF (61~67 Ni)	0.05	2,300	11,000	10
	0.015	3,200	10,000	10
	0.006	3,900	9,500	2
UltrapermF (74~84 Ni)	0.03	21,000	4,200	10
	0.015	21,500	3,500	10
	0.006	13,000	3,500	2

2. 耐磨的软磁材料

这种材料主要用于磁录技术中的磁头铁芯。这种材料在静态和动态条件下均应具有高的磁性以及高的耐磨性,同时又对机械的敏感性要小。

(1) 16ЮИХ^[6]: 1968年苏联精密合金研究所研制成这种合金。这种合金的耐磨性为以前的16ЮХ合金的2.3倍。这种合金在频率为50和100千赫兹时的振幅磁导率实际上与79HM合金差不多。然而,对于磁头铁芯用合金来说,材料对横向压应力的敏感性是很重要的。在这方面16ЮИХ合金是有其特点的,例如16ЮИХ合金在高达50公斤/厘米²的横向压力作用之下仍具有良好的性能稳定性。该合金的这种稳定性为16ЮХ合金的1.5~2倍,为16Ю合金的2.5倍。在70℃时施加50公斤/厘米²的压力,16ЮИХ经过一个月以后磁特性不变。该合金的其他特性如下:

- μ_5 (在0.005奥斯特磁场中的相对磁导率): 15,000~18,000
- $\mu_{\max}$: 80,000~100,000
- B_s (磁饱和): 6,500高斯
- H_c (矫顽力): 0.017~0.014奥斯特
- λ (磁致伸缩): 3.3×10^{-6}
- θ (居里点): 260℃
- ρ (电阻率): 1.5微欧·毫米²/米
- d (密度): 6.9克/厘米³
- 硬度: 250 HR_B
- 强度极限: 70公斤/毫米²
- 相对延伸率: 7.5%

(2) TMS合金(耐磨的坡莫合金)^[7]: 该合金同标准的PC级产品(日本标准JIS)比较,在电磁性能相差不多的情况下,前者具有较高的硬度和低的机械应力敏感性。几种典型的磁头材料的磁特性比较列于表3。TMS合金的磁导率、矫顽力以及硬度等特性对热处理制度是敏感的,上述诸特性随热处理温度的变化如图1所示。TMC-V和TMS合

表 3 几种磁头材料的磁特性

材 料	起始磁导率 (μ_i)	最大磁导率 (μ_m)	饱和磁感 B_s (高斯)	矫 顽 力 H_c (奥斯特)	电 阻 率 ρ (欧姆·厘米)	维氏硬度 H_v
TMS	30,000	100,000	5,000	0.02	70×10^{-6}	200
TMC-V (日本标准中的 PC 级的相当产品)	50,000	130,000	7,000	0.015	65×10^{-6}	120
铁 氧 体	4,000	—	4,000		10	700

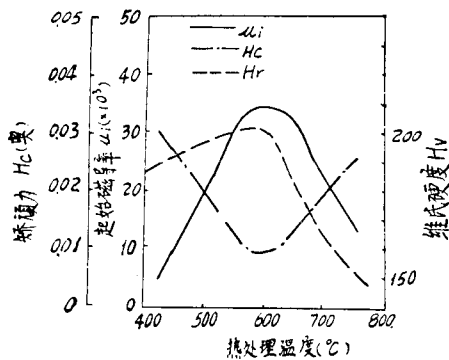


图 1 TMS 合金的诸特性与热处理温度的关系

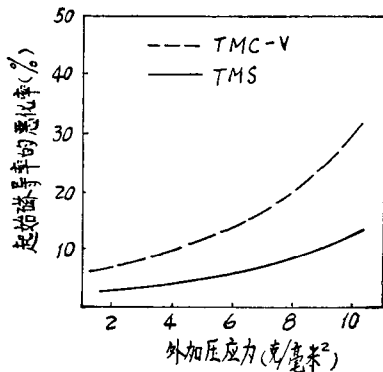


图 2 对 TMC-V 和 TMS 合金施加压力时起始磁导率的恶化率

金对应力敏感性的比较示于图 2。

(3) 超硬坡莫合金磁头^[8]: 最近日本已制成录声再生磁头 RP-1542-AE 和超硬处理录声再生磁头 RP-1542-AF。这种超硬的坡莫合金的硬度很高, H_v 在 230 以上, 具有十分高的耐磨性。

(4) Ni-Fe-Nb 系合金具有高的硬度^[9]:

新近日本人增本量等对 Ni-Fe-Nb 系合金作了系统的研究, 发现该系合金的电阻率和硬度随 Nb 含量急速增加, 并且得到起始磁导率的最高值达 42,300 (Fe12.04 Nb8.40-Ni 合金), 这时的维氏硬度 H_v 为 206; 另外一种 Fe11.05 Nb9.33Ni 合金的诸特性如下: $\mu_0 = 23,200$ 、 $\mu_{max} = 179,000$ 、 $B_r = 3,650$ 高斯、 $H_c = 0.0112$ 奥斯特、 $4\pi I_{1000} (H = 1,000 \text{ 奥斯特}) = 5,690$ 高斯、 $\rho = 69.5$ 微欧姆·厘米 (20°C)、 $H_v = 215$ 。该系合金的一个重要特点是硬度高但又容易进行锻造、轧制等加工。

由此可见, Ni-Fe-Nb 合金有条件发展成耐磨的软磁材料。推而广之, 在坡莫合金范围内通过添加其他元素发展磁头用的耐磨软磁材料可能是有效途径之一。最近报道说: 添加 Ta 的 Ni-Fe 合金在具有高磁导率的同时 H_v 也达 200 左右^[10]。目前, 关于超硬坡莫合金的具体工艺未见详细报道。

(5) Borocube ($\text{Co}_{16}\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{B}_6$) 超硬的软磁合金: 1969 年日本试制出一种超硬的软磁合金 Borocube^[11], 新近又作了较详细的报道^[12]。该合金与其他典型合金的比较示于表 4。

最近报道说^[12]: 添加 Ti 的 Co-Fe-Al-B 合金在 100 赫时的有效磁导率可达 5,000。例如 $\text{Co}_{16.24}\text{Fe}_{3.673}\text{Ti}_{0.087}\text{Al}_{12.8}\text{B}_6$ 合金除上述特性外, 其维氏硬度为 1,100、居里温度为 220°C 、磁饱和为 7,300 高斯。

表 4 Borocube 与其他软磁合金的比较^[11]

	Permalloy	Alperm	Sendust	Borocube	单 位
成 分	Ni 79、 Mo 4、 Fe 17	Al 16、 Fe 84	Al 5.5 Si 10.0 Fe 84.5	Co 71.5、 Fe 15.3、 Mo 0.6、 Al 3.0、 Sn 4.7、 B 4.9	重量%
μ_0	20,000	3,000	30,000	12,000	高 斯 奥 斯 特 微欧姆·厘米 °C 公斤/毫米 ²
$\mu_{\max}$	100,000	50,000	120,000	65,000	
B_s	8,700	8,000	11,000	7,500	
H_c	0.05	0.04	0.05	0.05	
电 阻 率	55	140	80	150	
居 里 温 度	460	400	500	350	
硬 度	132	350	500	1,100	

3. 改善合金的频率特性

金属软磁合金同铁氧体相比, 前者的一个严重的固有缺陷就是电阻率低。最近为了改善这方面的特性 (当然不是从根本上改变面貌) 也作了一些工作。苏联在减薄尺寸方面一直在开展工作 (可参阅“Прецизионные сплавы” 1968, вып 64 及 1970, вып 78)。新近在调整成分方面也有一些工作。

(1) 在 Ni-Fe 坡莫合金中添加其他元素前边已提到的 Ni-Fe-Nb 和 Ni-Fe-Ta 就是如此。另外, 德国的 Rassmann 和 Hofmann 近几年发展了含 V、W 的超高磁导率合金。添加的合金元素含量较高, 电阻率有所提高, 但不十分突出。Hofmann 报道^[13], Ni-Fe-W 系合金在成分为 77% Ni、13% Fe、10% W

(重量%) 时具有最佳的软磁特性。例如, Ni76.4Fe14.2 W8.8 合金的 μ_1 (起始磁导率) 为 90,000、 $\mu_{\max}$ 为 270,000, 电阻率为 55.2 微欧姆·厘米。

(2) Ni-Fe-V 合金^[14] 日本专利报道了一种含 76~82 原子 % Ni、6.5~11 原子 % V、其余为 Fe 的合金, 在高温退火 (600~1,050°C) 后, 在冷却过程中于 500°C ± 50°C 的温度区域内进行恒温处理, 可以得到高磁导率、高电阻率和高硬度等特性。例如, 其中的一种合金经过三种处理后的诸特性如表 5 所列。经 (A) - 900°C、(B) - 1,050°C、(C) - 1,200°C 退火后, 在冷却过程中都于 500°C ± 50°C 进行恒温处理。

表 5 Ni-Fe-V 合金的一些特性

合 金 成 分*	热 处 理	磁 特 性			硬 度*** H_v	电 阻 率 (微欧姆·厘米)
		B_{10} (千高)	$\mu_{0.01}$ **	μ_m		
9V-79.5Ni-Fe	(A)	5.1	36,000	160,000	191	78.5
	(B)	5.1	113,000	278,000	188	77.9
(6V-83Ni-Fe)	(C)	5.1	132,000	288,000	164	78.7

* () 内的数值为重量%

** 磁场为 0.01 奥斯特时的磁导率

*** 显微维氏硬度, 测定重量为 50 克

(3) 粉末法制造 Fe-Si 合金^[15] 该法的工艺是把 100~150 目的铁粉置于通 N₂ 气以及通入适量蒸汽的炉子,并于 400~600°C 的温度下处理,从而粉末粒子在表面上形成一层 2~10 微米厚的氧化膜。然后在这种铁粉中加入大约 6% (重量) 的硅粉并混合搅拌,以及压制成型。再于含 10% 氢的惰性混合气中于 1,200~1,400°C 的温度下进行热处理(或烧结)并缓慢地冷到室温,其特性如图 3 所示。图中 A 为按上述方法得到的材料, B 为仅用经过处理的磁性金属粉末作成

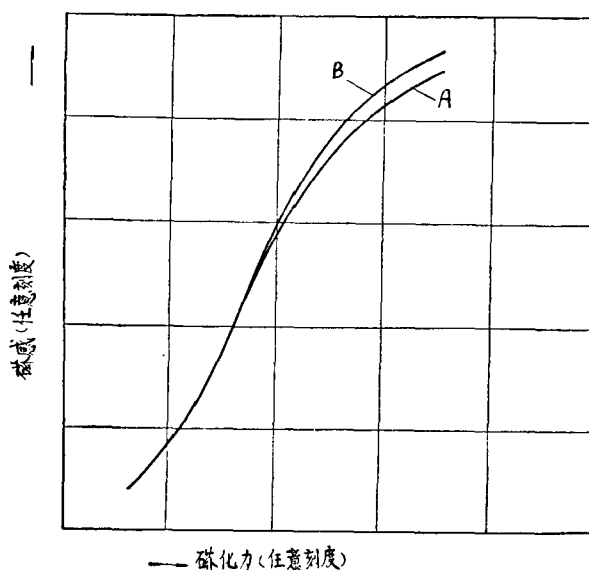


图 3 两种类型 Fe-Si 合金的磁感

的材料。A 和 B 的表观平均固有电阻分别为 210 和 40 微欧姆-厘米。

由上可见,在磁感损失不大的情况下,电阻率增加 5 倍多。

(4) 粉末法制造 Fe-Al 合金^[16] 把含 4~8% Al 和 96~92% Fe 的粉末混合物压制成型,在含氮气的中性气氛中把铝部分地变成氮化铝并烧结成空隙度为 15~25% 的产品。按照这样的制造方法,电阻提高到 135 欧姆·毫米²/米、铁损从 5.0~15.4 瓦/公斤降到 3.0~6.6 瓦/公斤。例如,94% 铁和 6% 铝的材料(粒度为 150 微米、压力为 5×10^3 磅/厘米²、于 1,100°C 的温度下烧结 30 分钟左右),空隙度平均为 20%,得到的 $\mu_{\max}$ 约为 300、其抗张强度 $\sigma_B = 35 \times 10^3$ 磅/毫米²。

4. 耐腐蚀的软磁材料

有些电气装置要求同时拥有高的磁导率和良好的耐腐蚀性,以及低的磁阻、磁滞损失和涡流损失。为满足这些要求,一些国家在磁性材料商品中陆续增加了这方面的合金牌号,目前采用的合金大多是在 Fe-Cr 不锈钢的基础上添加一些 Si、Al、V 等元素而发展起来的。典型的合金牌号 K-M 的特性如表 6 和表 7 所列^[17~38]。

表 6 K-M 合金的磁特性*

牌 号 和 规 格	磁 感 (高斯)			矫顽力 (奥斯特)	铁 损 (瓦/公斤)	固 有 电 阻 (微欧姆·厘米)
	B_1	B_5	B_{10}			
K-M 31** (棒)	500~800	9,500~10,000	11,700~11,900	1.6~1.8	—	90~95
K-M 34*** (棒)	3,000~4,000	9,200~9,900	11,500~11,600	0.5~0.6	—	95~98
K-M 34 (板, 0.2 毫米厚)	4,000~5,000	9,400~10,000	10,200~11,500	0.5~0.6	1.52	
K-M 34 (板, 0.5 毫米厚)	4,000~5,000	9,400~10,000		0.5~0.6	2.03	

* 进行真空冶炼时特性显著提高

** K-M 31 的成分为 Cr₁₃Si₂

*** K-M 34 的成分为 Cr₁₃Si₂

表7 K-M 合金的耐腐蚀数据^[98]

牌 号	腐蚀速度 (克/米 ² /小时)				
	7% HNO ₃		3% NaCl		38% NH ₄ OH
	20°C	煮沸	20°C	煮沸	
K-M31	0.1~1.0	3.0~10.0	<0.01	<0.01	<0.01
K-M34	<0.1	<0.2	<0.1	<0.3	<0.01

近来,日本、美国和苏联在这方面都申请了专利^[18~20]。

日本用在 Fe-Cr 系耐腐蚀合金中同时添加 Al 和 V 的方法^[18]以得到一种铁素体的耐腐蚀软磁材料。合金成分为: C<0.1%、Si<2.5%、Mn<2%、Cr=12~20% 以及添加 0.3~3% Al 和 0.1~1% V、其余为 Fe。例如,材料中的一种 F(0.05% C、1.25% Si、0.11% Mn、15.05% Cr、1.10% Al、0.31% V、其余为 Fe) 和 G(0.06% C、1.09% Si、0.14% Mn、14.80% Cr、1.73% Al、0.54% V、其余为 Fe) 这两种合金都具有高的磁导率,二者的 μ_m 都大于 4,000。并且其耐腐蚀性良好,在某些情况下优于高铬的 Fe-Cr 合金(17% Cr-Fe 和 30% Cr-Fe 合金)。

美国^[19]的与日本上述的材料大同小异。

“苏联发明”报道^[20],用粉末法制备含硅的铁基耐腐蚀材料(金属陶瓷材料),其组成为(重量%): Si1~5、Co5~20、Cr5~18。其余为 Fe。

5. 高强度、高延性 Fe-Co-V 合金

在宇航工业中,由于需要体积小、重量轻的高性能的电气装置,所以希望一种磁特性与以前的高饱和 Fe-Co-V 合金相似,但机械特性(强度、延性)要高的软磁合金。最近英国报道^[21]。在含 2% V 左右的等量的 Fe-Co 合金的基础上,通过一定的热处理控制其组织结构,例如通过在冷轧后的退火而得到合金片的体积至少 50% 为冷轧晶粒结构、其余为再结晶晶粒,这样,该合金片的屈服强度至少为 70,000 磅/吋²(4,900 公斤/厘米²) 延伸

率至少有 8%、矫顽力小于 10 奥斯特以及在 250 奥斯特时的磁感(B_{250})至少为 22,000 高斯。该合金的机械和磁特性与退火温度的关系示于图 4。由图可见,延伸率曲线在 685°C 附近出现明显的峰值。这意味着,在要求高延性和高屈服强度的那些应用中,这类合金可能是有用的。在该温度范围内,引人注意的是延伸率曲线的明显的峰值,其原因是:冷加工试样的延伸率随着再结晶过程的发展而增加,一般在完全的再结晶状态得到最大的延伸率;另一个原因是:这样的温度范围是该合金的有序化的温度区域,而这种合金的有序化通常是与延性的下降相联系的。

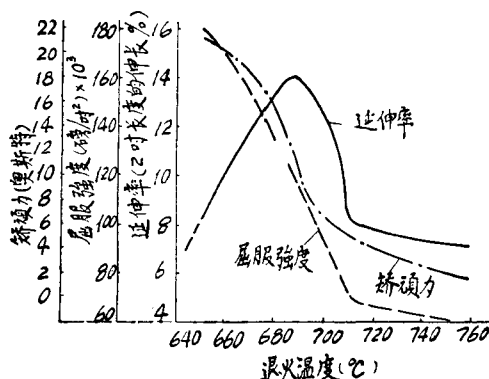


图4 Fe-Co-V 合金带的屈服强度、延伸率和矫顽力与退火温度的关系

新近美国也报道了类似的软磁材料^[30]。

另外,近来从理论上研究 Fe-Co 合金的有序-无序转变与机械性能的关系也比较多。

6. 低温用软磁材料

在低温物理和低温技术的很多领域都需要在低温时具有良好磁特性的合金。例如,低温磁屏蔽以及在液氮或液氦温度工作的精密仪表电流变压器和通讯工程用的变压器都需要这种材料。

新近,在“1970 年低温工程会议”上发表了 F. W. Ackerman 等关于一些商用软磁合金在低温下的磁特性的一些研究结果。他们发现,结构敏感参量 μ (磁导率) 和 H_c (矫顽力) 在低温下恶化(同室温时比较)。还发现,

材料的铁磁特性的变化与试验温度和材料的居里点温度(或磁转变温度)之差有关。实际上,在居里温度最高的 ZV-Permendur 合金中未观察到变化,磁特性随温度的变化是可逆的。

另外,有报道说^[22]:一种 Fe-Ni 基的合金经过一定的处理在温度低至 -180°C 时仍具有高的磁特性,例如其相对起始磁导率大于 40,000。这种合金的制备工艺是,在高温 ($1,050\sim 1,250^{\circ}\text{C}$) 退火 2~8 小时后,再于居里温度和 550°C 之间的温度处理 1~5 小时。例如,一种上述合金经 500°C 和 520°C 最后热处理的磁特性(相对起始磁导率 $\mu_{0.5}$) 示于图 5,并与商用 Ni-Fe-Mo 合金作比较。

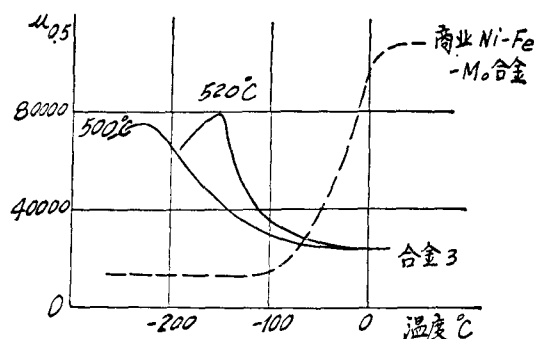


图 5 Ni76.30Fe16.70Cu4.48Mo1.86Mn0.66 合金和商用 Ni-Fe-Mo 合金的磁特性比较

7. 其他几种合金

(1) Hyperm53、HypermVS125 和 Satmumetal 合金^[23,24] Hyperm53 合金的磁特性为(50 赫兹、0.15 毫米厚): $\mu_5 = 67,000$ 、 $\mu_{\max} = 120,000$; 0.10 毫米时: $\mu_5 = 55,000$ 、 $\mu_{\max} = 150,000$ 。HypermVS125 合金(50 赫兹、0.2 毫米厚): $\mu_5 > 100,000$ 、 $\mu_{\max} \approx 150,000$ 。在 1~30 毫奥时,其磁导率可与 Fe-Ni-Mo-Cu 合金相提并论。在高于 30 毫奥时,HypermVS125 的磁导率高于 Fe-Ni-Mo-Cu 合金。

Satmumetal 合金的特性如下: $\mu_0 = 35,000$ 、 $\mu_{\max} = 240,000$ 、 $B_s = 15,000$ 高斯、 $B_r = 7,000$ 高斯、 $H_c = 0.025$ 奥斯特、 $\rho = 45$ 微欧姆-厘米。

(2) 高饱和、高矩形比的 Ni-Fe-Co 系合金 用于自动控制或仪表的磁性器件,如磁放大器或磁多谐振荡器等需要具有高的磁通密度、低的矫顽力、矩形磁滞回线、小的磁性温度系数、高的电阻率以及对应力不敏感的软磁材料。最近研究了 Ni-Co-Fe 系合金。其成分范围为 ~7~21% Co、~20~25% Fe、~1.5~4% Mo+Cu、其余为 Ni。该合金系的特性列于表 8。表中的 α_{B10} 是 B_{10} 在

表 8 Ni-Fe-Co 系合金的诸特性^[25]

样品序号	化学成分(重量%)	B_{10} (千高)	B_r/B_{10} (%)	$B_{0.5}/B_{10}$ (%)	H_c (奥)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	ρ (微欧·厘米)	α_{B10}
1	7Co-25Fe-Ni	12.7	86.6	90.4	0.047	630	17.3	-2.6×10^{-4}
2	7Co-23Fe-2Mo-Ni	12.1	90.6	93.8	0.041	630	35.1	-2.5×10^{-4}
3	7Co-23Fe-2Cu-Ni	12.2	93.2	98.0	0.030	640	31.4	-2.5×10^{-4}
4	7Co-21Fe-4Mo-Ni	11.0	86.6	81.3	0.105	580	55.1	-2.3×10^{-4}
5	7Co-21Fe-4Cu-Ni	11.3	75.5	87.5	0.066	600	44.0	-2.3×10^{-4}
6	14Co-26Fe-Ni	13.8	88.9	92.2	0.038	690	17.2	-2.2×10^{-4}
7	14Co-24Fe-2Mo-Ni	12.8	91.3	95.0	0.033	640	36.3	-2.3×10^{-4}
8	14Co-24Fe-2Cu-Ni	13.0	92.4	95.1	0.031	650	31.0	-2.3×10^{-4}
9	14Co-22Fe-4Mo-Ni	11.4	80.7	85.4	0.032	600	56.2	-2.4×10^{-4}
10	14Co-22Fe-4Cu-Ni	11.5	88.3	92.3	0.043	620	46.5	-2.4×10^{-4}
11	21Co-26Fe-Ni	14.6	87.8	92.9	0.046	710	18.4	-2.0×10^{-4}
12	21Co-24Fe-2Mo-Ni	13.7	89.3	93.8	0.030	670	36.7	-2.1×10^{-4}
13	21Co-24Fe-2Cu-Ni	13.9	91.0	95.2	0.025	670	31.9	-2.1×10^{-4}
14	21Co-22Fe-4Mo-Ni	12.6	85.8	91.1	0.040	630	55.9	-2.3×10^{-4}
15	21Co-22Fe-4Cu-Ni	12.9	85.9	90.7	0.035	640	45.1	-2.3×10^{-4}

-20°C 和 $+30^{\circ}\text{C}$ 之间的平均温度系数。其处理工艺是：于 $1,100^{\circ}\text{C}$ 退火 2 小时，然后再加热到 700°C 并保温 1.5 小时，此后在 5 奥氏特的磁场下以 $100^{\circ}\text{C}/\text{小时}$ 的速度冷到 400°C 。

(3) 粉末法制造热磁合金^[26] 在 50~75%Fe、28~50%Ni 的金属混合粉中混合一种或一种以上的 5~20%W、<5%Cr、<5%Mn 的金属粉，为了把这种材料作成单一的合金相，而以高于 4 吨/厘米² 的压力成形，并于 $1,100^{\circ}\text{C}$ 以上的温度烧结，然后再压缩，最后再于 $1,250^{\circ}\text{C}$ 的温度进行烧结(再烧结)。经过这种工艺可以避免不可逆的 $\alpha \rightarrow \gamma$ 转变，在使用时的所谓的加热、冷却，保持一定的磁特性，从而得到至少在 $-20 \sim +50^{\circ}\text{C}$ 的使用温度范围内是非常有效的热磁合金。由于成分的浓度差与磁特性的关系很大，所以增减组成元素的含量可以得到相应用途的热磁合金。

(4) 低 Mn 的 Fe-Mn 合金^[27]：从高矩形比、高剩磁以及加工性和经济性方面考虑，最近又对低 Mn(0~6%) 的 Fe-Mn 合金进行了研究。发现 Fe-(0~6%)Mn 合金的冷轧材(压下率 87%)通过适当的温度退火，可以得到优异的矩形磁滞回线，其矩形比 ($I_r/I_m \times 100\%$) 大于 90%；另外，剩磁为 16,000 ~ 13,500 高斯、矫顽力为 0.65~10 奥斯特。

三、软磁材料的应力敏感问题值得注意

软磁材料中普遍存在的问题就是对应力十分敏感。可是在许多应用中往往处于振动的环境；即使不是用在振动的条件下，在由原材料作成元件、以及作成器件的过程中都会碰到机械加工、装配等工序，从而都有产生应力的可能。

(1) 近来，由于空间技术的发展，有些磁性器件有可能暴露在多次温度循环的环境

下，从而导致磁性材料的老化或变化的问题。于是，美国航空和宇宙航行局 (NASA) 对于动力装置中的变换器和倒相器用的磁性材料进行了试验研究^[28]。所用的材料是高纯度的 80%Ni-16%Fe-4%Mo 合金；常用的 79%Ni-17%Fe-4%Mo 合金；取向的 50%Ni-50%Fe 合金；49%Co-49%Fe-2%V 合金；双取向的 3%Si-Fe 以及单取向的 3%Si-Fe 合金。这六种矩形磁滞回线的软磁材料经 1,667 次温度循环，历时 5,000 小时。每次循环从 $-55 \sim +200^{\circ}\text{C}$ ，经 3 小时。试验发现，磁特性的重要变化是由于铁芯内部的机械应力引起的，该应力又是因温度变化而造成的铁芯尺寸的变化所致。所观察到的变化，对于带状铁芯在 200°C 下保温 5,000 小时是最明显的。经过循环处理的带状铁芯未发生明显的变化，经过循环的或保持在 200°C 的环状铁芯也没有显著的变化。

带状铁芯于 200°C 下保温 5,000 小时的变化是由于机械应力所致，这种应力的产生是因为铁芯的特殊缠绕不能自由移动而引起的。环状铁芯能够无束缚地扩散而不产生应力，这便使特性的变化减至最小的程度。

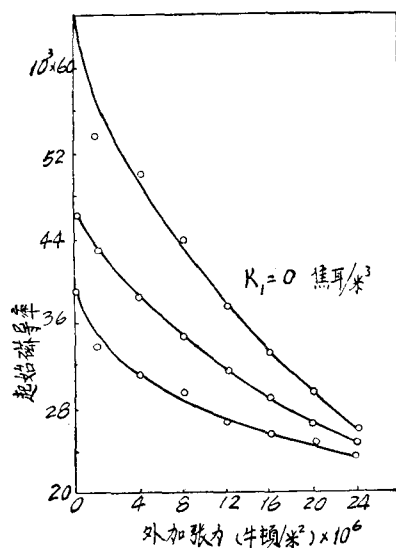


图6 起始磁导率随外加张力的变化(样品厚度 100 微米; $f=400$ 赫兹)

(2) 应力对 Mumetal (77Ni-14Fe-5Cu-4Mo) 合金的影响^[29] 检验了具有负 (-20 焦耳/米³)、零和正 ($+10$ 焦耳/米³) 值各向异性常数 K_1 的 Mumetal 的起始磁导率随简单张力的变化。发现外张力对于具有正和负各向异性的材料都会降低起始磁导率。

另外发现, 对于所研究的特殊的研磨工艺, 表面磁导率被降到 10^3 的水平。试样内部的磁导率与厚度有关。

(3) 迭片钼坡莫合金的无应力结合^[30]:

通常的粘着结合导致迭片的 79 钼坡莫合金铁芯的磁导率 (100 高斯时的磁导率, 在 $60 \sim 5 \times 10^5$ 赫兹之间时) 下降 50% 以上。在结合之前使迭片氧化可以把上述的下降减小 50% 左右。另外, 通过预氧化或涂以甲醇镁的迭片的同时退火和扩散而发展了一种新的无应力结合法。按照这种方法制备的铁芯, 其磁导率在低频下与未结合的铁芯相类似, 而在高频时其磁导率比通常粘着结合的要高。环氧结合与扩散结合的影响示于图 7、8。

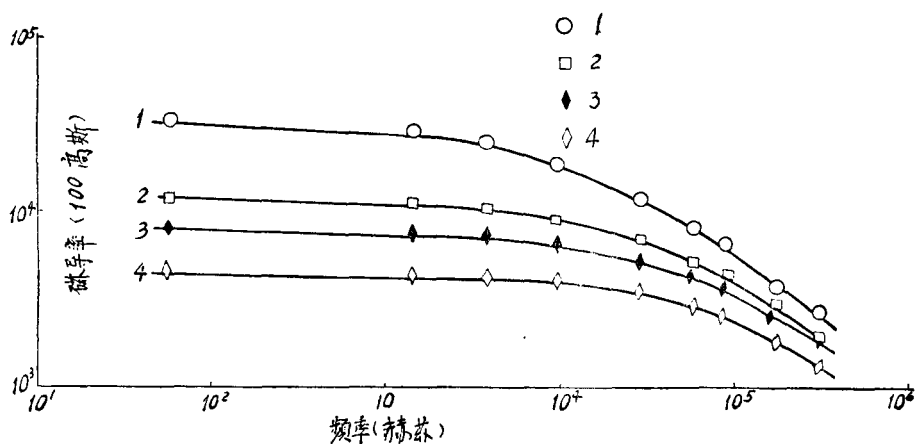


图 7 环氧结合的影响

1—退火状态 2—未结合的中间隔开 3—经压缩的氧化 4—粘着结合

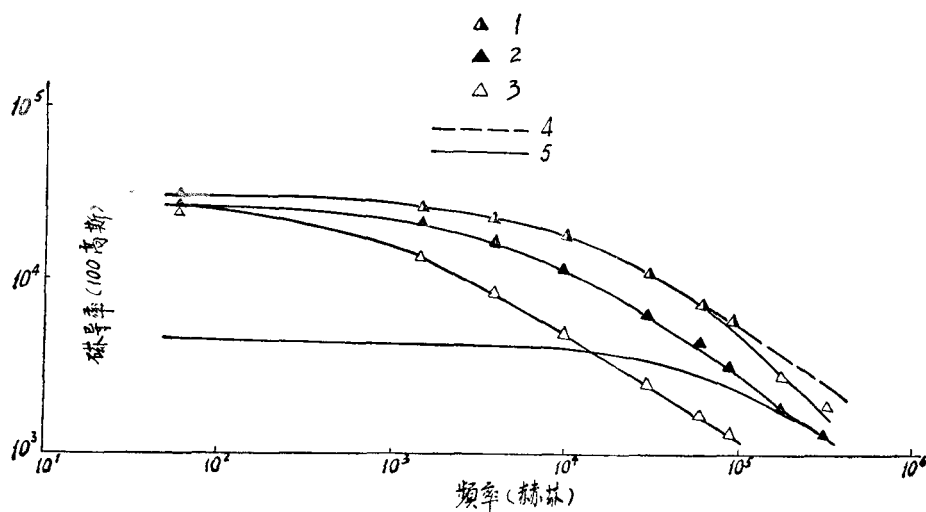


图 8 扩散结合的影响

1—涂甲醇镁的扩散结合 2—氧化的, 扩散结合 3—扩散结合 4—退火状态 5—粘着结合

通常粘着结合导致磁导率恶化的原因是弯曲应力、结合应力以及涡流损失。

综上所述,在许多应用中急迫需要应力不敏感的软磁材料,在军事上的应用更为突出。但是,目前在从根本上解决软磁材料的应力敏感问题方面尚未得到明显的进展。

四、发展新型的存储器用的磁性材料

以前的15年,实际上作为电子计算机主存储器的材料主要是铁氧体铁芯(Mn-Mg铁氧体和Li系铁氧体)。

1955年Blois关于磁膜存储器的研究曾是一大轰动。15年来虽然研究了一万余件,但实用化方面非常迟缓,这是因为磁膜(平面膜)在生产过程中影响因素复杂而难于控制。六十年代中、后期发展了一种高速、价廉以及大容量的涂复线(磁镀线)存储器。

另外,在六十年代中、后期还发展了用于电子开系统(电子交换机)的一种磁扭线型的磁存储器。

下边将分别介绍这两种存储器用的材料概况。

1. 磁扭线用的材料

由于要求信息的半永久存储,所以磁扭线存储器采用两种磁性元件^[2]。一种是存储信息的永磁体;一种是读出所存储信息的软磁体。目前计有两种类型的存储器:一是永磁体磁扭线,信息被存储在一列维加洛磁片上,而读出元件是螺旋地绕在直径为0.003吋铜线上的宽0.005吋、厚0.0003吋的钼坡莫合金;另一种是较新型的背贴式磁扭线,这种装置是由螺旋地绕在直径 $\sim 3 \times 10^{-3}$ 吋铜线上的两种铁磁性材料构成的。下边的是 $3.5 \times 10^{-3} \times 0.3 \times 10^{-3}$ 吋的一种Ni-Fe-Mo坡莫合金丝带,上边的是 $5 \times 10^{-3} \times 0.5 \times 10^{-3}$ 吋的Co-Fe-Au半硬磁合金丝带。

在永磁体磁扭线中的软磁元件(维加洛

小片工艺上无问题)以及背贴式磁扭线中的两种元件都要具有矩形磁滞回线、一定的矫顽力以及低的应力敏感性。由于工艺过程中的缠绕以及其他操作均将导致复杂的应力,因此对低应力敏感性的要求极为重要。于是,首先从磁致伸缩接近于零的考虑而选择4-79钼坡莫合金和Co-10%Fe合金。另外,从矩形比考虑,Co-10%Fe合金问题不大(因为它具有高的磁晶各向异性, $K_1 \approx -7.5 \times 10^5$ 尔格/厘米³, $\langle 111 \rangle$ 是强的易磁化方向,冷拉丝和轧扁后的丝带显示出明显的 $\langle 111 \rangle$ 织构,当沿轴向磁化时便得到高的矩形比),钼坡莫合金需要提高Mo的含量(约6%)。从矫顽力考虑,两种合金的矫顽力都偏低,所以都需通过添加第三种元素来提高矫顽力。此外,这种装置还希望上边丝带(Co-10%Fe)的饱和磁化强度接近下边丝带(4-79钼坡莫合金)的两倍。最后选择的两种合金分别为:6% Au-82% Co-12% Fe合金和添加0.2~0.3% Zr和0.4~6% Be的6% Mo-80.5% Ni的坡莫合金。详细情况可参阅其他资料^[2]。

新近在这方面又研究出了两种类型的合金。

(1) 具有两段磁滞回线的Ni-Fe合金^[31] 上面提到的磁扭线用的磁性材料,以

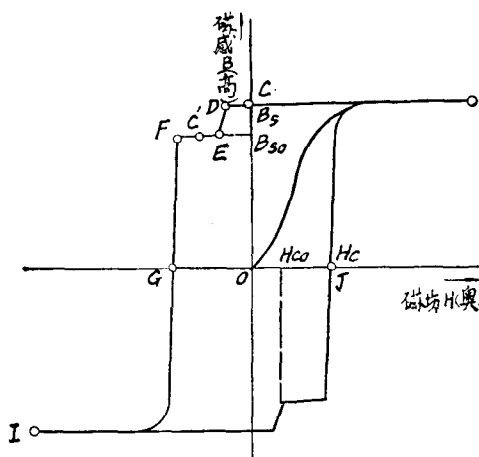


图9 具有两段磁滞回线的Ni-Fe合金

前是用软磁坡莫合金和半硬磁的富钴-铁合金,最近报道:一种Ni-Fe合金经过特殊的工艺可以显示出两段的磁滞回线(图9)。于是这种材料可以用于磁扭线而取代前述的两种材料,从而特性稳定、容易制造。这种材料的制备工艺是:首先将铁-镍的草酸盐于700°C下还原1小时,得到直径为0.5~3微米的粒子,然后用60~70原子重量%Ni、40~30原子重量%Fe的Fe-Ni粉末压制成形(采用3~6吨/厘米²的压力),再于950~1,250°C的温度下进行烧结,并在几倍于矫顽力的磁场中从高于居里点的温度缓慢冷却。

(2) 具有两段磁滞回线的Fe-Co-V合金^[32]与上述情况相似,也是用于同样目的。这种合金的主要成分为78~95%Co、4.5~11%V、其余为Fe。其工艺特点是经过强烈的冷加工(压下率至少为90%),然后于150~800°C的温度下至少退火0.5分钟。例如,82.2%Co-11.7%Fe-5.6%V-0.5%Mn合金经99%的冷轧压下率(带厚0.025毫米),然后在610°C下退火2小时,便得到如图10所示的两段磁滞回线,大回线的特征值 $H_c=36$ 奥斯特、 $B_r=9,000$ 高斯;小回线的特征值 $H_c=15$ 奥斯特、 $B_r=11,500$ 高斯。

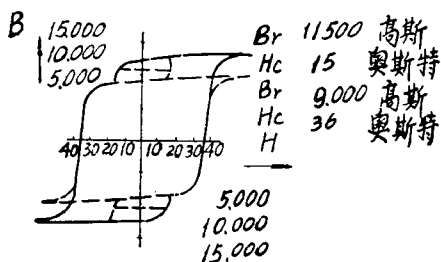


图10 具有两段磁滞回线的Fe-Co-V合金

2. 涂复线(磁镀线)

涂复线存储器用的涂复线(目前最常见的)是在0.005吋直径的Be-Cu合金丝上电沉淀一层10,000埃的Ni-Fe合金。其简单工艺流程如图11所示。由图可见,这种工艺简易,便于成批生产和控制质量。近几年于

涂复线存储器技术的发展,重点是存储器(设计)的发展和涂复线生产工艺的发展。涂复线实际上也是一种磁膜,它的易磁化方向通过在电沉淀过程中沿丝的轴向通电流而被固定在丝的圆周方向。

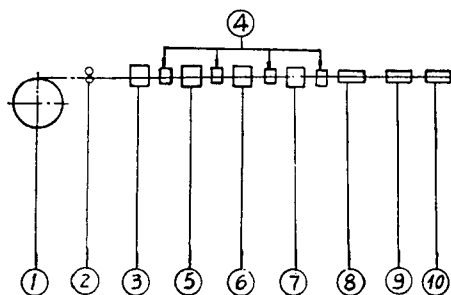


图11 涂复丝简易工艺流程^[33]

①为衬底线(Be-Cu合金丝)卷轮,控制项目:1—抗张强度;2—平直度;3—电阻;4—表面质量;②为丝的推进轮,控制项目:1—速度;③为电清洗器,控制项目:1—浓度;2—温度;3—电流密度;4—流速;④为水洗;⑤为酸腐蚀,控制项目:1—浓度;2—温度;3—流速;⑥为氰化法镀铜,控制项目:1—Cu⁺⁺浓度;2—K⁺/CN⁻比;3—温度;4—流速;5—电流密度;⑦为镀Ni-Fe合金(磁镀),控制项目:1—镍离子浓度;2—镍/铁比;3—pH值;4—流速;5—温度;6—电流密度;7—附加物的密度;8—消除应力剂的浓度;⑧为退火炉,控制项目:1—温度;2—保护气氛的流速;⑨为检验;⑩为切割和封装

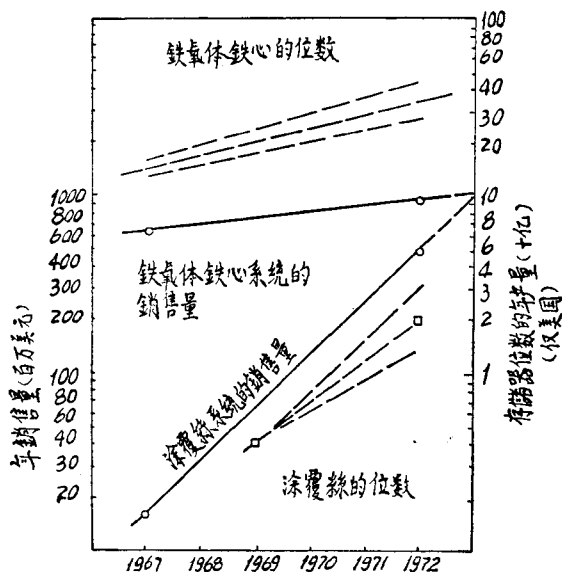


图12 铁氧体铁芯及涂复线存储器的估计年产量和销售量(只是美国)^[33]

由于这种线的工艺简单、容易连续生产、以及高速度等优点,所以发展很快。估计世

界范畴的生产率为 500,000,000 位, 预计的年增长率约 50%。图 12 为铁氧体铁芯及涂复线存储器年产量和销售量的比较。

近来在发展微型线 (2 密耳) 存储器方面也作了一些工作。

涂复线存储器的飞速发展不仅是由于成本和性能的改善, 更重要的是在军事和空间环境中的应用, 由于它的高可靠性而把这种类型的存储器用于军事和空间计划^[34]。例如, 在军事温度范围内 ($-45 \sim +85^{\circ}\text{C}$) 其寿命预计可达 10 年以上 (在 1 奥斯特环境下工作时)。又如, 于 135°C 下的“不毛”的温度暴露 1,023 小时也未观察到性能的恶化。这样便不需要昂贵的补偿技术。

五、软磁复合材料

软磁复合材料实际上以前早已出现。例如在硅钢片表面和坡莫合金表面上涂一层耐热的绝缘薄膜, 以及在 Sendust、钼坡莫合金粉末中添加绝缘材料作粘合剂而制成的压粉磁芯等等都可称为软磁复合材料^[35]。这里介绍的不是这类材料, 而是纤维强化 (或增强) 的软磁材料。

由于空间核-电力系统需要高速转子用的材料, 在高温下既要具有高的磁性也要具有高的强度, 于是发展了一类高温软磁材料^[3, 4]。最近研究的企图用于高温软磁材料的纤维强化型 (或具有片状显微结构) 的复合材料只见到两种, 它们都是通过共晶金属的定向结晶法 (单取向凝固法) 而得到所需要的结构。

(1) Co-Nb 和 Co-Nb-Fe 定向结晶的共晶复合材料^[36] 在这种复合合金中, 钴是通过非磁性的金属间相 NbCo_3 来强化的。但是这种合金的问题是, 除 NbCo_3 引起饱和磁感下降外, 固溶体中的 Nb 也使饱和磁感和居里温度降低。添加少量 Fe (固溶体中的) 以增高饱和磁感而稍微降低居里温度。添

加 8 原子 %Fe 左右, 矫顽力出现一最小值 (H_{app} 平行于长大方向)。

(2) 软磁共晶复合材料^[37] 发现由 (Fe, Co, Ni)-NbC 系准共晶合金的定向结晶得到由取向的 NbC 纤维所强化的 (Fe, Co, Ni) 固溶基体的形成。实验表明, 其中最重要的材料似乎是 (Fe, 50%Co)-NbC 共晶材料, 它将同时在炭化物纤维方向具有可用的高温强度和优异的软磁特性。各种纤维强化的共晶材料的磁特性如图 13 所示。

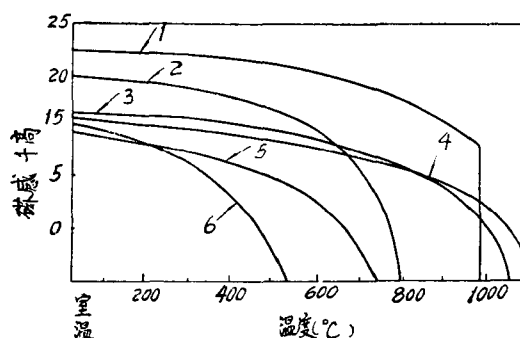


图 13 炭化物纤维强化的共晶材料的饱和磁化强度的温度关系

总的看来, 国外金属软磁材料近况似乎有如下的特点:

结合当前各国自己的具体情况发展所急需的材料, 例如美国与日本、西德等国近几年来所发展的软磁材料各有各的特点, 西德、日本等国在现有合金牌号的基础上开展的工作比较多并且也取得了一定的成绩; 美国则是极力发展一些新型的材料, 例如宇航技术、电子计算技术中所需要一些新型材料。另外, 美国在应用磁学方面的基本工作开展的比较多, 这也对发展新型材料起着重要作用。从研究体制来看, 上述各国也不相同, 西德、日本等国的有关研究机构多从属于某个公司 (限于生产精密合金或特殊钢范围的厂家), 而美国除上述类型的机构外, 还设有政府机构或与政府机构直接挂钩的几家大公司的“研究和发展中心”, 很多新型材料都是在这样的“中心”中研制成功的。

参 考 文 献

- [1] 郑大立: “软磁合金国外近况”。《新金属材料》(即将出版)
- [2] 新金属材料编辑部 “存储器用的半硬磁材料和软磁材料”, 《国外精密合金》, 1972, (一)
- [3] 同[2]: “高温软磁材料”, 同[2]
- [4] 王崇愚、谭震球: “高温软磁材料简介”, 《仪表材料》(即将出版)
- [5] 同[2]: “高脉冲特性的 Ni-Fe 基软磁合金”, 同[2]
- [6] И. М. Пузей: «Прецизионные сплавы», 1968, вып. 64, 5~14
- [7] 《东北金属技报》, 1971, No. 1, 87~88.
- [8] 《电子材料》, 1972, No. 3, 75.
- [9] 增本量等: 《日本金属学会志》1971, V. 35, No. 10, 985~988.
- [10] 增本量等: 《日本金属学会志》1972, V. 36, No. 1, 63~65.
- [11] «Japanese J. Appl Phys», 1969, No. 7, 962.
- [12] 《西德专利》, No. 1608251.
- [13] U. Hofmann: «Physica status solidi», (a), 1972, V. 11, No. 1, 145~152.
- [14] 富田贞美: 《日本专利》, No. 509, 1972 年
- [15] 平田顺一等: 《日本专利》, No. 43684, 1971 年
- [16] 《日本专利》, No. 14248, 1972 年
- [17] 高桥实: 《特殊钢》, 1970, No. 5, 6~11.
- [18] 《日本专利》, No. 15213, 1971 年
- [19] 《美国专利》, No. 3615367.
- [20] 《苏联发明》, No. 338550.
- [21] 《英国专利》, No. 1249917.
- [22] 《西德专利》, No. 1758152 或《英国专利》, No. 1209437.
- [23] H. Fahlenbrach: «Tec H. Min. Krupp Forsch-sblr», 1968, V. 26, H. 1, 17~20.
- [24] «Electrical Review», 1966, V. 178, No. 10.
- [25] 《美国专利》, No. 3615910.
- [26] 小山哲雄: 《日本专利》, No. 386, 1972 年
- [27] 上村税男等: 《日本金属学会志》, 1971, V. 35, No. 12, 1137~1143.
- [28] A. A. Brawn 等: NASA CR-1468, N 70-25254, 1970, April, 147.
- [29] I. Preece 等: «IEEE Trans. Magnetics», 1971, V. 7, No. 3, 554~557.
- [30] W. D. Kehr 等: «IEEE Trans Magnetics», 1970, V. 6, No. 1, 27~30.
- [31] 黑田信一等: 《日本专利》, No. 6009, 1972 年
- [32] 《西德专利》, No. 1483389.
- [33] I. S. Mathias 等: «IEEE Trans. Magnetics», 1969, V. 5, No. 4, 728~751.
- [34] W. A. England, «IEEE Trans. Magnetics», 1970, V. 6, No. 3, 528~534.
- [35] 长岛富雄: 《三菱制钢技报》, 1971, V. 5, No. 2, 141~152.
- [36] D. A. Colling 等: «Metallurgical Trans», 1971, V. 2, No. 6, 1523~1527.
- [37] J. A. Ball 等: «J. Appl. Phys», 1972, V. 43, No. 3, 1295~1297.
- [38] 阿部有道: 《金属材料》, 1968, No. 6, 70~74.
- [39] 《美国专利》, No. 3622409.