

新材料研究所论文选集

(一九九八年卷)

冶金部钢铁研究总院

一九九九年 北京

田志凌、祝景汉、吴建民编辑

目 录

一、综合评述

高频用电工钢和磁屏蔽用电磁纯铁的最近发展	(1)
----------------------	-----

何忠治

磁场对光谱产生的效应——塞曼效应发现百年	(8)
----------------------	-----

戴礼智

硬盘驱动器(HDD)用磁性材料	(9)
-----------------	-----

喻晓军 孙桂琴 郭朝辉

罗马尼亚金属磁性材料研究及生产	(14)
-----------------	------

祝景汉

纳米级材料的内涵、判据及其研究方向	(15)
-------------------	------

滕荣厚

金属功能材料发展现状与对策	(24)
---------------	------

王新林

二、永磁材料

碳含量对 Fe-Cr-Ni 系不锈钢永磁性能的影响	(31)
---------------------------	------

万 永 武天真 方 威 邢京生

室温~300℃粘结磁体抗压强度测量装置	(36)
---------------------	------

周谦莉 邢京生 蒋 龙 张振涛

利用 HDDR 工艺提高雾化 Nd-Fe-B 磁粉性能的研究	(40)
--------------------------------	------

李岫梅 潘 伟

NdCoFeB 永磁体的晶粒取向对矫顽力及其角度关系的影响	(42)
-------------------------------	------

李 卫 高汝伟 姬长国 张建成

稀土永磁体的应用简况	(46)
------------	------

任立娥 祝景汉

三、弹性合金及其它

无钴和低钴高温恒弹性合金	(51)
--------------	------

张建福 毕 晖

冷轧油成分对钢板表面退火质量的影响	(55)
-------------------	------

吴春花

四、储氢合金及电池

Ni-MH 电池电极活性物质利用率的研究	(58)
----------------------	------

李 蓉 刘雅茹

Ni-MH 电池的循环寿命研究	(63)
-----------------	------

吴建民 莫付江

稀土含量对 $MmNi_5$ 基储氢合金性能的影响	(66)
---------------------------	------

张文鹏 吴建民 王峰松 魏 丹

快淬 AB ₅ 型贮氢合金研究	(68)
李伟健 王新林 李岫梅	
酸化处理对 MmNi _{3.45} Co _{0.75} Mn _{0.6} Al _{0.2} 贮氢合金性能的影响	(72)
傅静媛	
快淬 MmNi _{3.5} Co _{0.75} Mn _{0.55} Al _{0.2} 合金的化学性能	(76)
李伟健 王新林 王崇愚	
工艺对 MI(NiCoMnTi) ₅ 贮氢合金性能的影响	(81)
李伟健 王新林 吴建民 李岫梅 王崇愚	
MI Ni _{3.8} Co _{0.6} Mn _{0.55} Ti _{0.05} 合金的微观结构与循环稳定性	(85)
李传健 王新林 王崇愚	
Mm(NiMnTiCo) ₅ 贮氢合金的制备工艺、电化学性能及相结构研究	(89)
李传健 王新林	
MmNi _{3.8-x} Co _x Mn _{0.4} Al _{0.3} 合金的结构与电化学性能	(94)
李传健 王新林 王崇愚	
时效对快淬型贮氢合金性能的影响	(98)
李传健 王新林 王崇愚	
影响贮氢合金电化学性能测试结果的因素——循环次数和充放电制度	(102)
李传健 王新林 王崇愚	
快淬 Mm(NiCoMnTi) ₅ 贮氢合金的温度特性及其机理探讨 ¹⁾	(105)
李传健 王新林 王崇愚	
成型压力对贮氢合金电极性能的影响	(109)
李传健 王新林 王崇愚	
冷却速度对 MI(NiCoMnTi) ₅ 贮氢合金电化学性能的影响	(112)
李传健 王新林 李岫梅 王崇愚	
氢氧化镍的物理和电化学性能	(117)
李 蓉 严大洲	
MmNi _{3.55} Co _{0.75} Mn _{0.7-x} Al _x 系负极储氢材料的容量和电压特性研究	(121)
吴建民 张文鹏 徐仁根	

五、磁性液体

金属磁性液体的制备及特性研究	(124)
滕荣厚 徐教仁 刘思林	
氮化铁磁性液体及其制备	(127)
刘思林 徐教仁 滕荣厚 于英仪	
合成 γ' -Fe ₄ N 磁粉的关键因素	(131)
滕荣厚 于英仪 刘思林 徐教仁	
诸因素对制备氮化铁磁性液体的影响	(134)
刘思林 于英仪 滕荣厚 徐教仁	
磁油润滑和密封式新型球轴承	(138)
徐教仁	

羰基精炼镍和贵金属的富集与提取.....	(139)
刘思林 陈趣山 滕荣厚 刘时杰 冯志杰 张关录	
镍碳化过程中贵金属富集的研究.....	(145)
刘思林 陈趣山 滕荣厚 徐教仁 王忠义 冯志杰 刘时杰 张光录	
六、形状记忆合金	
热处理对 FeMnSiCrNiCo 合金形状记忆效应的影响	(150)
张建福 万成绪 胡秀奎	
FeMnSi 形状记忆合金管接头的研制	(153)
张建福 万成绪 胡秀奎 王 绪	
七、薄膜材料	
Pt _{1-x} Cu _x /Co 多层膜的结构和磁性	(156)
马平平 郑 娟 王艾玲 崔利亚 王荫君 韩宝善 除金昌	
薄膜结合强度的刮剥式测量方法.....	(164)
谢中维 朱 静	
离子束辅助沉积(Ti,Al)N 梯度薄膜的结合强度	(168)
谢中维 郭 薇 贺小明	
溶胶—凝胶法制备 FTO 透明导电膜	(173)
郭 薇 谢中维 苏 航	
八、理论	
耦合共振在材料科学中的应用.....	(177)
张海峰 王崇愚	
磁性材料中的晶粒相互作用.....	(182)
高汝伟 李 卫 俞晓军 李 华	
九、外文	
Thermomagnetic behaviors of Nd ₂ Fe ₁₄ B/Fe ₃ B based nanocomposite magnets	(186)
Youhui Gao JingHan Zhu ChoongJin Yang EonByung Park	
The nucleation process and magnetic interaction in nanocrystalline alloy Nd ₄ Fe ₇₇ Co ₃ B ₁₆	(193)
Gao Youhui, Zhu Jinghan, and Weng Yuqing	
Development of NdFeB Magnet Industry in China	(199)
Li Bo, Wang Xinling and Yu XiaoJun	
Temperature Stability of Rare Earth Permanent Magnets	(205)
Xiaojun Yu, Jikai Zhang, Zhaoxue Guo, and WeiLi	
ON THE MECHANISM OF DECREASING THE SLAB REHEATING TEMPERATURE OF Hi - B STEELS BY THE ADDITION OF MOLYBDENUM	(211)
ZHAO Yu and GUI Fusheng	
The effect of the vertical load on the scraping test	(217)
Zhongwei Xie Jing Zhu	
Microstructure Characteristics of the Nickel Matrix in Electrodeposited Ni - PSZ Gradient Coating	(220)
Li Jun Wang Dianling Dai Changsong Hu Xinguo	
THE STUDY ON CYCLE LIFETIME OF THE MnNi _{3.45} Co _{0.75} Mn _{0.7} Al _{0.1} COMPOUND AND Ni - MH Battery	(224)

Jianmin Wu, Wenpeng Zhang, and Xinlin Wang

THE EFFECT OF THE SOLIDIFICATION RATE ON THE HYDROGEN STORAGE PROPERTIES OF ML(NiCoMnTi) ₃ ALLOYS	(230)
Chuanjian Li, Xinlin Wang, Xiumei Li, and Chongyu Wang	
The hydrogen storage properties of MmNi _{3.8} Co _{0.6} Mn _{0.55} Ti _{0.05} compounds prepared by conventional and melt – spinning techniques	(236)
Chuanjian Li, Xinlin Wang, Xiumei Li and Chongyu Wang	
Effect of annealing on the hydrogen – storage properties of rapidly quenched AB ₅ – type alloys	(240)
Chuanjian Li, Xinlin Wang, Jianmin Wu, Chongyu Wang	
Investigations on ML(NiCoMnTi) ₃ alloys prepared with different solidification rates	(244)
Chuanjian Li, Xinlin Wang, Chongyu Wang	
The relations between the microstructure and the capacity decay rate of ML Ni _{3.8} Co _{0.6} Mn _{0.55} Ti _{0.05} alloy	
I. Capacity decay rate measurements	(251)
Chuan – Jian Li, Xin – Lin Wang	
Characterization of MmNi _{3.6} Co _{0.75} Mn _{0.55} Al _{0.1} alloys prepared by casting and quenching techniques	(255)
Chuanjian Li, Xinlin Wang, Chongyu Wang	
II The relations between the microstructure and the capacity decay rate of the ML Ni _{3.8} Co _{0.6} Mn _{0.55} Ti _{0.05} alloy	
II. Microstructure investigations and discussions	(261)
Chuan – Jian Li, Xin – Lin Wang	
The influence of the annealing temperature on the electrochemical properties and the structure of the melt – spun ML(NiMnTiCo) ₅ hydrogen storage alloy	(270)
Chuan – Jian Li, Xin – Lin Wang	
Electronic structure and doping effect of the $\Sigma 11(11\bar{3})/[110]$ grain boundary in Ni	(276)
L. G. Wang, C. Y. Wang	
Electronic structure of nickel metal with hydrogen defect	(280)
Feng Yanguan Wang Chongyu Chen Nengkuan	
Electronic Structure of Impurity – Defect Complexes with Dislocation Behavior in Metals	(286)
Wang Chongyu Zhao Dongliang	
Electron structure of a grain boundary and a crystal of calcium phosphate bioceramic (hydroxyapatite) ...	
.....	(294)
By Quanming Song, Chongyu Wang, and Shulin Wen	
Effect of boron and sulphur on the electronic structure of grain boundaries in Ni	(307)
L. G. Wang, C. Y. Wang	
MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION ON THE CONFIGURATION AND MOTION OF EDGE – DISLOCATION IN IRON	(317)
H. B. LIU, Q. M. SONG AND C. Y. WANG	
The Electronic Structure and Doping Effect of Edge Dislocation in Iron	(324)
Zhao Dongliang, Feng Yanguan Wang Chongyu	
First – principles in investigation of hydrogen embrittlement in polycrystalline Ni ₃ Al	(330)
Wang Fuhe and Wang Chongyu	

高频用电工钢和磁屏蔽用电磁纯铁的最近发展

何 忠 治

(冶金部钢铁研究总院 北京 100081)

摘 要 介绍了近5年来有关高频下应用的无取向硅钢薄带,取向硅钢薄带和6.5%Si钢以及磁屏蔽用的冷轧电磁纯铁的发展。

关键词 高频 无取向硅钢薄带 取向硅钢薄带 6.5%Si钢 磁屏蔽 电磁纯铁

Recent Development of Electrical Steel for High Frequency and Electromagnetic Iron for Magnetic Shield

He Zhongzhi

(Central Iron & Steel Research Institute, MMI, Beijing 100081)

ABSTRACT Development of thin-gage non-oriented, grain-oriented silicon steel strip and 6.5%Si steel sheet for high frequency and cold rolled electromagnetic iron sheet for magnetic shield since the last five years are introduced.

KEY WORDS high frequency, thin-gage non-oriented silicon steel strip, thin-gage grain-oriented silicon steel strip, 6.5%Si steel, magnetic shield, electromagnetic iron

1 无取向硅钢薄带

0.1~0.2mm厚无取向硅钢薄带主要用于中、高频电机和变压器等。一般产品特性如表1所示。为使电机体积缩小和提高效率,最近已普遍采取变换器驱动的方式,这扩大了高频使用范围,如电动车中在数百到1kHz

下使用的高速电机。自动控制和遥控的电机也在急速发展,使用频率为200~600Hz。

0.1~0.2mm厚带在100~1000Hz下磁化时总铁损中磁滞损耗 W_h 仍占40%~60%,因此在此厚度范围内减薄钢板厚度, W_h 和涡流损耗 W_e 都明显降低。以前只考虑

表1 通用的无取向硅钢薄带的特性

Table Characteristics of conventional thin-gage non-oriented silicon steel strip

板厚, mm	特性值	铁损 W_{1000} , W/kg	叠片系数, %	生产厂和牌号
0.20	JEM	≤ 15.0	≥ 93	新日铁 20HTH1500
	典型值	12.5	96	川崎 20RMHF1500
				日本钢管 20TF1500
0.15	JEM	≤ 13.0	≥ 92	日本金属
	典型值	9.5	94	NPSS-N(0.15mm)
0.10	JEM	≤ 11.0	≥ 91	日本金属
	典型值	8.5	93	NPSS-N(0.10mm)

铁损,现在为提高设计 B_m 也要求材料的磁感应强度高。为满足现代要求,开发了磁性更高的产品。

日本新日铁采用纯净的 3.0% ~ 3.5% (Si+Al) 钢经 1100 ~ 1200 °C 加热, 930 ~ 1000 °C 终轧, 700 ~ 740 °C 高温卷取, 2.0mm 厚热轧板不经常化处理, 一次冷轧到 0.2mm 厚, 在 40% H_2 + N_2 气中 750 ~ 780 °C $\times$ 15 ~ 30s 退火, 涂绝缘膜, 控制成品晶粒尺寸为 5 ~ 60 μm , 因为使用频率提高, 为降低 P , 合适晶粒尺寸应减小, 成品表面无瓦楞状缺陷, $W_{5/700} \leq 7.5 W/kg$, $B_{5/700} > 1.2 T$ (环状样品) ⁽¹⁾。

日本钢管除生产表 1 所示的 0.2mm 厚低铁损 20TF1500 牌号外, 采用降低 Si+Al 量和改善织构措施开发了高磁感低铁损的 0.2mm 厚产品, $B_{10} \approx 1.62 T$, $B_{30} \approx 1.76 T$, 设计 B_m 可提高到 1.6T, 激磁电流和铜损明显降低, 制成的高频电机体积缩小和效率提高 ⁽²⁾。20TF1500 牌号含 3.0% ~ 3.5% (Si+Al), 钢质纯净, 2mm 厚热轧板经 830 °C $\times$ 3h 预退火, 冷轧到 0.2mm 厚, 钢中含 0.004% ~ 1.0% Al 时, 在露点 -60 °C 的 100% H_2 气中 900 ~ 920 °C 退火, 控制晶粒尺寸为 100 ~ 150 μm , 钢中含 <0.004% Al 时, 在露点 <-20 °C 的 100% H_2 气中 960 ~ 1050 °C 退火, 控制晶粒尺寸为 150 ~ 200 μm 。由图 1 看出, 当晶粒尺寸相同时, <0.004% Al 钢的 $W_{10/400}$ 更低, 合适的晶粒尺寸范围更宽。加 Al 钢如果在露点 ≥ -50 °C 的 H_2 气中退火, 表层存在 Al_2O_3 内氧化层, $W_{10/400}$ 增高。再者, 加 Al 钢退火温度也应降低, 防止形成内氧化层。20TF1500 的 $W_{10/400} = 12.0 \sim 12.5 W/kg$, $B_{30} = 1.65 \sim 1.68 T$ (环状样品) ⁽³⁾。为了提高磁感, 采用 0.5% ~ 1% Si, <0.004% Al 或 0.1% ~ 0.5% Al 的纯净钢, 钢中可加 B 或 Sn, 控制最后 1 道热轧压下率为 3% ~ 5%, 热轧板在 100% H_2 气中 800 ~ 850 °C $\times$ 1 ~ 3h 预退火改善表面织构, 最终在 25% H_2 +

N_2 气中 800 ~ 850 °C $\times$ 2min 退火。环状样品 0.2mm 厚板晶粒尺寸为 60 ~ 70 μm , $B_{10} \approx 1.60 T$, $W_{15/300} = 36 \sim 38 W/kg$ 。0.1mm 厚板晶粒为 30 ~ 40 μm , $B_{10} \approx 1.6 T$, $W_{15/400} = 29 \sim 30 W/kg$, 如果将 Si 提高到 1% ~ 2%, 最后 1 道经 5% ~ 7% 压下率热轧, $W_{15/400}$ 更低, 同时 B_{50} 略降低 ⁽⁴⁾。

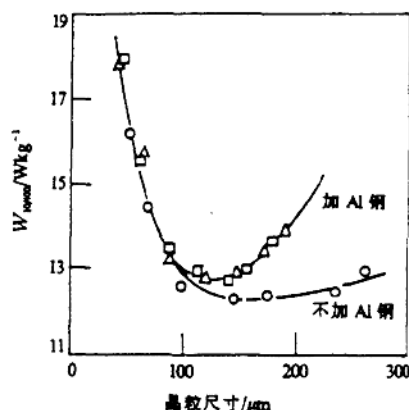


图 1 Si 和 Al 量对铁损的影响 (100% H_2 中退火)

- 3.4% Si, 不加 Al;
- △— 3% Si + 0.4% Al;
- 2.6% Si + 0.8% Al

Fig.1 Effect of Si and Al content on core-loss
(Annealing in 100% H_2)

住友金属提出在纯净的 1.5% ~ 3.3% Si 钢中加 0.3 ~ 3.8% Mn 和 2.5% ~ 4.3% Al, 并且 $Si(\%) + Al(\%) + 1/2 Mn(\%) \geq 5.5\%$, 电阻率提高到 80 ~ 84 $\mu\Omega \cdot cm$, 这与 6.5% Si 钢相近, 而加工性更好, 因为 Mn 和 Al 使钢脆化的作用比 Si 更小, 1200 °C 加热, 850 °C 终轧, 2.3mm 厚热轧板经 900 °C $\times$ 1min 常化和二次冷轧法 (第二次压下率为 65% ~ 80%), 冷轧前经 100 ~ 200 °C 预热, 950 ~ 1000 °C $\times$ 1min 最终退火后, 0.23mm 厚板 $W_{15/300} = 62 \sim 64 W/kg$, $B_{30} = 1.35 \sim 1.36 T$, 晶粒尺寸约为 100 μm 。0.35mm 厚板 $W_{10/400} \approx 14.5 W/kg$, 与表 1 中 0.2mm 厚板 $W_{10/400}$ 相近。如果将 Mn 量降到 1.2% ~ 2.4%, Al 降到 1.5% ~ 2.5%, 并加少量 B 时, 加工性、冲片性和磁性都有改善。

电阻率为 $60 \sim 70 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, 0.35mm 厚板 $W_{10/400} = 10.0 \sim 15.7\text{W/kg}$, $B_s > 1.4\text{T}$, 适合用作高频电机。如果将 Si 量降到 $1.0\% \sim 1.2\%$, 加工性和冲片性也提高, 电阻率为 $78 \sim 80 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, 0.23mm 厚板 $W_{15/1k} = 72 \sim 74\text{W/kg}$, 更适合作为高频电机和 EI 小型变压器⁽⁵⁾。

表 2 取向硅钢薄带的保证磁性和典型磁性(括号值)

Table 2 Guaranteed and typical(brackets value) magnetic properties of thin-gage grain-oriented silicon steel

牌号	厚度, mm	$W_{15/400}$, W/kg	$W_{30/2k}$, W/kg	$W_{15/1k}$, W/kg	$W_{15/2k}$, W/kg	$W_{10/400}$, W/kg	磁感 B_s , T
GT100	0.100	≤ 15 (13)	(23)	—	—	—	≥ 1.77 (1.80 ~ 1.82)
GT50	0.050	(13.0 ~ 14.5)	≤ 24 (17.5)	(23)	(21)	—	≥ 1.57 (1.75 ~ 1.80)
GT25	0.025	—	—	—	≤ 35 (25 ~ 28)	(13)	≥ 1.52 (1.57 ~ 1.60)

始, 为进一步提高产品磁性, 扩大应用范围和与铁基非晶合金相竞争, 开展了大量工作并已取得很大进展。

2.1 用高 B_s 的 Hi-B 钢作原始材料的制造工艺

新日铁首先在实验室条件下, 用 $B_s = 1.98\text{T}$ 的 0.18mm 厚 Hi-B 钢经 70% 压下率冷轧到 0.05mm 厚, 在干 H_2 气中 $900^\circ\text{C} \times 60\text{s}$ 退火和涂绝缘膜, $B_s = 1.92\text{T}$ (表 2 中 GT50 的 $B_s = 1.75 \sim 1.80\text{T}$), $W_{15/400} = 9 \sim 11\text{W/kg}$ (GT50 的 $W_{15/400} = 13 \sim 15\text{W/kg}$), 降低约 40%。再经激光照射后 $W_{15/400} = 7 \sim 8\text{W/kg}$, 在通用的设计 B_m 为 1.0T 时, 制成的切割铁芯 $W_{10/1k} = 330\text{W/kg}$, $W_{15/1k} = 580\text{W/kg}$, 这与非晶合金制的铁损相近, 而铁芯体积更小⁽⁶⁾。如果退火后经 CVD 法渗 Si 到 6.5%, 再涂应力涂层和激光照射, $W_{15/400} = 5.6\text{W/kg}$, $W_{15/1k} = 18\text{W/kg}$ (GT50 的 $W_{15/1k} = 23 \sim 30\text{W/kg}$)⁽⁷⁾。

随后用加 Sn 的 0.17mm 厚 Hi-B 钢产品 ($B_s = 1.94\text{T}$) 作原始材料, 分别冷轧到 0.02 , 0.025 , 0.035 和 0.05mm 厚, 在 25% $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 中 $950^\circ\text{C} \times 120\text{s}$ 退火和涂应力涂层制成了新产品。产品晶粒尺寸与板厚成正比关系, 0.05mm 厚带晶粒尺寸约为 $100\mu\text{m}$, $W_{15/400} = 9\text{W/kg}$, 0.035 和 0.05mm 厚带 $B_s = 1.87 \sim 1.90\text{T}$, 设计 B_m 可提高到 1T 以上, 加 Sn 使合适冷轧压

2 取向硅钢薄带

$\leq 0.1\text{mm}$ 厚 3%Si 取向硅钢薄带主要用作 $0.4 \sim 20\text{kHz}$ 下使用的高频变压器, 脉冲变压器, 磁放大器, 变换器和扼流线圈等。这类材料在国内外已生产多年, 表 2 为 3 种厚度产品的保证磁性和典型磁性, 从 1987 年开

下率提高到 80% 左右, 并沿晶界偏聚抑制 (111) 组分形成, $\leq 0.05\text{mm}$ 厚带晶粒虽小 (初次再结晶晶粒), 但为 (110)[001] 位向, 180° 畴为主磁畴, 在频率 $\leq 5\text{kHz}$ 时依靠 180° 畴壁移动来磁化, 此时材料的取向度和晶粒尺寸起决定作用, 即降低 W_k 很重要, 频率 $> 5\text{kHz}$ 时由于 W_k 而使铁损明显增高, 磁化过程发生了变化, 此时畴壁移动困难, 而磁畴转动起主要作用, 取向度对铁损的影响减小, 板厚起决定作用^(8,9)。

2.2 通过二次再结晶的制造工艺

荒井贤一等在 1987 年以 0.28mm 厚 Z6H 为原始材料经冷轧和退火, 依靠表面能通过三次再结晶获得强的 (110)[001] 的取向, $B_s \geq 1.95\text{T}$, 晶粒尺寸为 $5 \sim 15\text{mm}$, 180° 畴宽可达 1mm , 在加拉力和化学侵蚀沟槽细化磁畴后, $0.03 \sim 0.08\text{mm}$ 厚板 $W_{15} = 0.13 \sim 0.19\text{W/kg}$, 与非晶合金的 W_{15} 相同, 随后用净化的原材料制成 $1 \sim 2\text{mm}$ 尺寸的三次晶粒, 磁畴尺寸明显减小, 实验证明, 三次晶粒约为 0.8mm 时, 0.035mm 厚板不经细化磁畴, W_{15} 可达 0.22W/kg ⁽¹⁰⁾。如果以 $< 30\text{mm/s}$ 慢速冷轧时, 三次晶粒 $< 1.5\text{mm}$, $B_s > 1.90\text{T}$ ⁽¹¹⁾。但三次再结晶法工艺复杂, 最近他们提出仍以表面能量作驱动力通过二次再结晶获得高取向硅钢薄带制造工艺, 工艺简化和制造成

本低。

用纯净的含 Si 约 3% 的 Si 钢, 800 ~ 820 °C 终轧, 600 ~ 640 °C 卷取, 2.0 ~ 2.8mm 厚热轧板采用三次冷轧法制成 0.05 和 0.1mm 厚带。冷轧前预热, 第一次压下率 70% ~ 80%, 第二次 40% ~ 60%, 第三次在 >98MPa 张力下经 55% ~ 75% 冷轧。在 N_2 气中 800 °C $\times$ 2min 中间退火, 最后在露点 < -30 °C 的 H_2 气中 1200 °C $\times$ 10min 退火。0.1mm 厚带 $B_t = 1.92 \sim 1.96T$, 0.05mm 厚带 $B_t = 1.88 \sim 1.91T^{(12)}$ 。用 2mm 厚热轧板经二次冷轧法制成 8 μ m 超薄带, 第一次冷轧到 0.2 ~ 0.3mm (85% ~ 90% 压下率), 在 $1 \times 10^{-3}Pa$ 真空中 1250 °C $\times$ 10h 中间退火, 再经 95% ~ 97% 压下率冷轧到 8 μ m 厚, 最后在 $1 \times 10^{-3}Pa$ 真空中或于 H_2 气中 1150 ~ 1200 °C $\times$ 1h 退火, $B_t = 1.95 \sim 1.98T^{(13,14)}$ 。如果以 0.3mm 厚取向硅钢作原材料, 第一次冷轧到 0.02mm 厚, 在 $1 \times 10^{-3}Pa$ 真空中 1100 °C $\times$ 1h 退火, 再在 $1 \times 10^{-3}Pa$ 真空中或于 H_2 气中 1050 °C $\times$ 1h 退火, $B_t = 1.96T$, $H_c = 6.6A/m^{(14)}$ 。

3 6.5%Si 钢

日本钢管公司首先用温轧法和 CVD 渗硅法生产了 0.1 ~ 0.5mm 厚 $\times$ 400mm 宽

SUPER E CORE 牌号 6.5%Si 钢。其电阻率比 3%Si 钢高 1 倍, 磁致伸缩 λ , 近似为零, 磁晶各向异性常数 K_1 降低约 40%, 所以 μ_m 高, H_c 低和高频铁损低。它主要用作高速高频电机, 低噪音音频和高频变压器及变换器等。用 0.35mm 厚 6.5%Si 钢制的 0.4kW, 360Hz 和 22000rpm 高速电机, 比 3%Si 无取向硅钢制的铁损降低 35%, 电机效率从 85.3% 提高到 88.4%。用它制的 30kg 重 1kHz 模拟音频变压器与取向硅钢 Z7H 制的相比, 在 $B = 1T$ 时噪音减小 21dB, 铁损降低约 40%。用 0.3mm 厚 6.5%Si 钢制的感应加热设备中电源变压器, 比用 0.15mm 厚无取向硅钢薄带制的, 噪音减低 20dB。用它制的电焊机中变换器与 0.35mm 厚取向硅钢制的相比较, 在频率从 8k 增到 16kHz 时, 铁芯重量从 7.5kg 减到 3kg (取向硅钢制的 8kHz 时为 7.5kg)⁽¹⁵⁾。

1993 年 7 月日本钢管公司京浜厂建成月产 100t 的 CVD 连续快速渗 Si 生产线 (见图 2), 生产 0.1 ~ 0.3mm 厚 $\times$ 600mm 宽产品。由于半导体的发展, 推动电器设备在更高频率下工作, 为此于 1995 年又生产 0.05mm 厚产品。通过调整制造工艺也明显改善了产品加工性⁽¹⁵⁾。

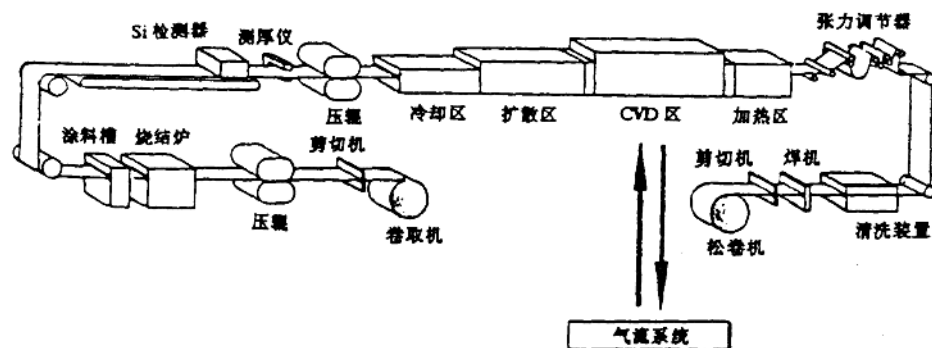


图2 CVD连续渗Si生产线

Fig.2 Configuration of the CVD continuous siliconizing line

用 0.05 ~ 0.30mm 厚无取向 3%Si 钢带作为原材料, 在不氧化气氛中加热到约 1000 °C, 进入渗硅区以 >50 °C/min 速度快升到 1050

~1200 °C。通过几组喷嘴向钢带上下表面喷射含 5% ~ 30% $SiCl_4$ 的 $H_2 + N_2$ 混合气 (露点 ≤ -30 °C), 渗 Si 处理 3 ~ 10min。

气体流量为 $1.5 \sim 2.5 \text{ Nm}^3/\text{h}$, 气体流速为 $0.5 \sim 3.5 \text{ m/s}$ 。化学反应式为 $\text{SiCl}_4 + 5\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_3\text{Si} + 2\text{FeCl}_2 \uparrow$, 形成的 FeCl_2 (沸点为 1023°C) 气体迅速移走。流速愈快, 渗硅速度也加快。然后通过扩散均热区在不氧化的 $\text{H}_2 + \text{N}_2$ 气中经 $1200^\circ\text{C} \times 5 \sim 20 \text{ min}$ 处理。扩散处理时间与板厚平方成正比关系。扩散处理目的是使 Si 沿板厚方向分布均匀, 消除渗硅表层中残余的空洞和促使晶粒长大到板厚的 $1.5 \sim 2$ 倍。0.3mm 厚 3%Si 钢带经 10min 渗硅和 10min 扩散处理后, 就得到硅均匀分布的 6.5%Si 钢。钢带最后通过冷却区, 涂绝缘膜和烧结, 并在 $250 \sim 300^\circ\text{C}$ 卷取。钢带运行速度约为 32 m/min 。用在线测量钢带电阻率并换算成 Si 浓度的检测器, 及时控制 Si 含量为 $6.6\% \pm 0.2\%$ 。炉内张力控制在 $< 0.98 \text{ MPa}$ 。CVD 生产线和纵剪生产线都应尽量减少钢带弯曲, 严格控制压辊和转向辊数量及辊径^[15,16,17]。

渗硅时表层如果形成 Fe_3Si (14.3%Si), 由于 Si 和 Fe 的扩散速度差别大, 而形成 Kirkendall 空洞, 对磁性和力学性能不利。上述 CVD 法预先去掉 3%Si 钢表面氧化膜并调节供气量, 使渗硅速度低于 Si 往钢内的扩散速度, 表层形成 $< 14.3\%$ 富 Si 层, 基本消除空洞。由渗硅反应式得知进入 1 个 Si 原子就有 2 个 Fe 原子跑掉, 所以钢带渗 Si 和扩散处理后重量减轻和板厚减薄。0.4mm 厚板重量减轻 $10\% \sim 15\%$, 板厚减薄约 1% 。6.5%Si 钢为 $\text{B}_2 + \text{DO}_3$ 有序结构。如果从 500°C 快冷, 磁性最好达到 $\mu_m = 60000 \sim 70000$, 在 B_2 有序相中存在许多细小 DO_3 相^[18]。

6.5%Si 钢在室温下很脆, 为典型晶间断裂。AES 分析断口证明存在大量 O_2 , 即晶界氧化对 6.5%Si 钢冲剪加工性有重大影响。实验证明 O_2 偏聚量 $< 30 \text{ at}\%$, C 偏聚量 $> 0.5 \text{ at}\%$ 时加工性好, 伸长率 $> 5\%$, 为了解断口, 加少量 B 和晶粒尺寸 $< 2 \text{ mm}$ 时也改善加工性。最近根据这些结果改进了制造工艺, 已

使产品加工性明显提高。采用温轧法生产时, 采用在露点低的 $100\% \text{ N}_2$ 气中经 $1200^\circ\text{C} \times 15 \text{ min}$ 退火后 O_2 偏聚量 $< 30 \text{ at}\%$ 。采用 CVD 法生产时, 通 $\text{O}_2 < 40 \times 10^{-6}$, 露点 $< -30^\circ\text{C}$ 和 $(\text{H}_2\text{O})^{1/4} \times (\text{O}_2) \leq 80$ 气氛进行加热, 渗硅, 扩散和冷却, 产品 O_2 偏聚量 $< 30 \text{ at}\%$ 。由图 3 看出, 以前 6.5%Si 钢产品在弹性应变区就断裂, 新产品由于防止了晶界氧化, 经百分之几的屈服应变后才断裂。0.05 和 0.1mm 厚新产品在半径 $< 2 \text{ mm}$ 的夹具上可以进行卷绕, 并有可能在室温下冲片和纵剪^[15,19]。

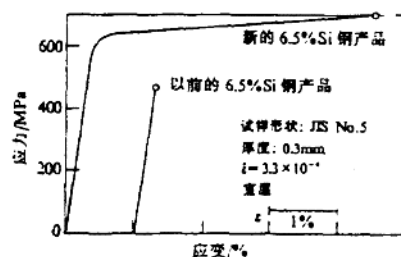


图 3 6.5%Si 钢板的应力-应变曲线

Fig.3 Stress-Strain curve of 6.5% Si steel sheet

由图 4 看出, 随板厚减薄, 在 $B=0.1 \text{ T}$ 时 3 种高频下铁损都降低。频率愈高, 铁损降低愈明显。在 20 kHz 时 0.05mm 厚板比 0.1mm 厚板的铁损降低约 50%。表 3 为不同厚度的 6.5%Si 钢产品与取向硅钢薄带和 Fe 基非晶合金磁性对比。6.5%Si 钢 λ 最低。在 $\geq 1 \text{ kHz}$

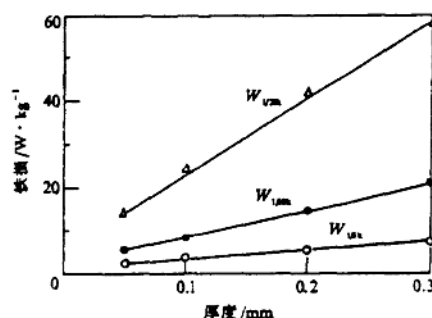


图 4 6.5%Si 钢厚度与铁损的关系

Fig.4 Dependence of the thickness of 6.5%Si steel on core loss

表 3 6.5% Si 钢与其它软磁材料磁性对比

Table 3 Magnetic properties of 6.5%Si steel in comparison with other soft magnetic materials

材 料	B_0 , T	W_{1000}	W_{1000}	W_{200}	W_{200}	W_{1000}	μ_m	磁致伸缩(λ)
0.05mm 6.5%Si 钢	1.25	0.7	6.1	4.6	6.2	5.1	16000	0.01×10^{-4}
0.1mm 6.5%Si 钢	1.25	0.6	6.1	5.2	10.0	8.2	18000	0.01×10^{-4}
0.2mm 6.5%Si 钢	1.27	0.6	8.1	8.4	19.0	16.7	19000	0.01×10^{-4}
0.3mm 6.5%Si 钢	1.30	0.5	10.0	11.0	25.5	24.5	25000	0.01×10^{-4}
0.05mm 取向 Si 钢	1.85		6.1		7.8	5.9	24000	-0.8×10^{-4}
0.1mm 取向 Si 钢	1.85	0.7	7.2	7.6	19.5	18.0	24000	-0.8×10^{-4}
0.025mm 铁基非晶	1.38	0.1	1.5	2.2	4.0	4.0	300000	27×10^{-4}

时 0.05mm 厚 6.5%Si 钢比其它厚度产品和 0.05mm 厚取向硅钢的铁损更低。用 0.05 和 0.1mm 厚 6.5%Si 钢与这些材料制成切割铁芯进行比较。证明在 $\geq 400\text{Hz}$ 下, 0.1mm 厚 6.5%Si 钢比 0.05mm 厚取向硅钢制的铁芯铁损更低。在 $\geq 2\text{kHz}$ 时 0.05mm 厚 6.5%Si 钢比 0.025mm 厚非晶合金制的铁芯铁损更低, 这是因为非晶合金 λ_s 最大, 而使装配因子提高之故^[15,20]。

6.5%Si 钢在 80 ~ 160A/m 磁场下从 400 ~ 600 °C 以 100 °C/min 速度冷到 300 °C 以下, $\mu_m \geq 90000$, λ_s 和铁损也降低。磁场退火可在烧结绝缘膜时进行^[21]。

4 磁屏蔽用的冷轧电磁纯铁

以前通用的磁屏蔽材料为电磁纯铁(强磁场磁屏蔽)、45%Ni-Fe 坡莫合金和取向硅钢(弱磁场磁屏蔽)。近几年日本几家大钢铁公司都生产纯度为 99.8% ~ 99.9% 电磁纯铁板。其中 5 ~ 200mm 厚热轧板用作医疗器械 MRI 强磁场磁屏蔽, 80 ~ 200mm 厚热轧板整体或 4 ~ 6mm 厚热轧板叠片用作高能加速器电磁铁芯。0.10 ~ 0.15mm 厚冷轧板用作弱磁场磁屏蔽, 如彩电显像管磁屏蔽板(防止 0.28A/m 地磁干扰), 电机、变压器、计算机和磁悬浮列车等磁屏蔽板。

日本钢管最近生产 2 种在弱和强磁场下都能使用的具有良好直流磁性的冷轧板, 伸长率 $>40\%$, 可进行深冲压。制造成本低。PUREPERM 牌号为 99.8% 纯铁。加工成形

后在 100%N₂ 气中 750 ~ 800 °C 退火。0.8mm 厚板 $B_{0.5} = 1.06\text{T}$, $B_1 = 1.33\text{T}$, $B_{2.5} = 1.65\text{T}$, $H_c = 26.9\text{A/m}$, $\mu_m = 22700$ 。这比一般高牌号电磁铁的弱磁场磁性好。FERROPERM 牌号为纯净的 1%Al-Fe 合金, 无相变, 可进行更高温度退火, 促进晶粒长大, 磁性高。主要产品为 2 ~ 50mm 厚热轧板, 其弱磁场下磁性与 45%Ni-Fe 合金相似, 而强磁场磁性和加工性优于 45%Ni-Fe 合金, 但低于电磁纯铁。随后又生产 0.2 ~ 1mm 厚 FERROPERM 冷轧板, 加工成形后在 100%N₂ 气中 850 ~ 950 °C 退火。0.8mm 厚板 $B_{0.5} = 1.1\text{T}$, $B_1 = 1.27\text{T}$, $B_{2.5} = 1.59\text{T}$, $H_c = 14.4\text{A/m}$, $\mu_m = 29500$ 。这比 PUREPERM 的弱磁场磁性更好^[22]。最近提出 FERROPERM 冷轧板加工成形后, 在 O₂ 分压为 $10^{-4} \sim 10^{-7}$ 和露点 < -20 °C 的 H₂ 气或 10^{-3}Pa 真空中 850 ~ 1050 °C 退火, 表面形成 Al₂O₃ 薄膜, 晶粒尺寸 $>0.2\text{mm}$, 其中 $>0.3\text{mm}$ 晶粒占 10% 以上。0.5% ~ 0.7mm 厚板 $B_{2.5} = 1.53 \sim 1.57\text{T}$, $H_c = 16.7 \sim 18.4\text{A/m}$, 耐蚀性和 Al₂O₃ 膜附着性好^[23]。

新日铁提出显像管磁屏蔽用的 0.10 ~ 0.25mm 厚冷轧电磁纯铁板的制造工艺。在铝镇静纯净钢中加 0.2% ~ 1.0%Mn 和 0.10% ~ 0.15%P, 通过固溶强化提高力学性能。1100 ~ 1200 °C 加热, 840 ~ 860 °C 终轧, 700 °C 卷取。2mm 厚热轧板一次冷轧到成品厚度, 冷轧板表面光滑度 $<2\mu\text{m}$, 在含 2.5% O₂ 和露点 40 °C 的 N₂ 气中或含 10% CO₂ 的

N_2 气中, 以 20s 时间升到 300 ~ 750 °C, 表面形成 Fe_3O_4 薄膜, 即黑化处理。再在干的 5% H_2+N_2 气中 800 °C × 40 ~ 60s 退火和以 20 °C/s 速度冷却, 形成以 FeO 为主的氧化膜, 膜厚为 0.2 ~ 4.0 μm 。产品深冲性好, 深冲后氧化膜不脱落, 可防锈和防电子散射。以前产品是用户深冲加工和消除应力退火后, 在冷到约 600 °C 时黑化处理, 表面形成 3 ~ 7 μm 厚 Fe_3O_4 ⁽²³⁾。

住友金属提出在硅铝脱氧的纯净钢 (<0.1%Si, <0.012%Al 和 0.25%Mn) 中加 <0.001% B, 1200 °C 加热, 850 °C 终轧, 550 °C 卷取, 60% ~ 70% 压下率冷轧到 0.5mm 厚, 850 °C × 1min 退火和 <1.5% 压下率平整。成形后用户在含 $CO-CO_2$ 气氛中 600 °C × 15min 黑化处理和消除应力, 用作显像管磁屏蔽。钢板的 $\mu_{35} = 1100 \sim 1250$, $H_c = 64 \sim 72 A/m$, 成形性好⁽²⁴⁾。住友金属将用作显像管磁屏蔽的正式产品分为冷轧状态和退火状态两类供应, 板厚为 0.13mm 和 0.15mm⁽²⁵⁾。

川崎钢公司生产 0.5 ~ 1.5mm 厚 EFE-3A 高牌号冷轧电磁纯铁板, 含 0.18%Mn 和 99.8%Fe, 1.2mm 厚板 $B_i = 0.69T$, $B_{25} = 1.61T$, $\mu_m = 7400$, $H_c = 61 A/m$, 漏磁磁通密度约为 $10^{-7}T$, 可用来代替 45%Ni-Fe 合金作弱磁场磁屏蔽。

参考文献

- 1 岛津高英ほか, 日本公开特許公報, 特开平 3-223445, 1991-10-02; 特开平 5-140646, 1993-06-08
- 2 日菱昭ほか, NKK 技報, 1997, 157:11

- 3 尾田善彦ほか, 材料とプロセス, 1994, 7:1824; 日本特許公報, 特开平 8-60252, 60311, 1996-03-05
- 4 尾田善彦ほか, 日本公开特許公報, 特开平 7-150309, 150310, 1995-06-13
- 5 屋舖裕義ほか, 材料とプロセス, 1995, 8:605; 日本公开特許公報, 特开平 6-293922, 1994-10-21; 特开平 7-41858, 1995-02-10; 特开平 8-88114, 1996-04-02; 104923, 1996-04-23
- 6 Abe N et al. IEEE Trans Mag, 1994, 30(4):1360
- 7 阿部充人ほか, 日本公开特許公報, 特开平 4-59928, 1992-02-26; 63230, 1992-02-28
- 8 阿部充人ほか, 日本公开特許公報, 特开平 4-59929, 1992-02-26
- 9 Ushigami Y et al. J Mater Eng Perf, 1995, 4(4):435
- 10 Kim Y H et al. IEEE Trans Mag, 1993, 29(6):3535
- 11 荒井賢一ほか, 日本公开特許公報, 特开平 6-31303, 1994-02-08
- 12 荒井賢一ほか, 日本公开特許公報, 特开平 7-76729, 76730, 76731, 76734, 1995-03-20
- 13 荒井賢一ほか, 日本应用磁気学会誌, 1995, 19(2):433
- 14 Nakano M et al. IEEE Trans Mag, 1995, 31(6):3886
- 15 Haiji H et al. J Magn Magn Mater, 1996, 160:109
- 16 Okada K et al. ISU Intern, 1996, 36(6):706
- 17 高田芳一ほか, 日本公开特許公報, 特开平 6-88131, 1994-03-29
- 18 毕晓訪ほか, 日本应用磁気学会誌, 1996, 20(2):417
- 19 田中端ほか, 日本公开特許公報, 特开平 6-172940, 172941, 1994-06-21; 184708, 1994-07-05; 192797, 1994-07-21; 212397, 1994-08-02
- 20 二宮弘亮ほか, 材料とプロセス, 1995, 8:1590
- 21 田中端ほか, 材料とプロセス, 1996, 9:447; 日本公开特許公報, 特开平 6-248348, 1994-09-06
- 22 大森俊道ほか, 日本公开特許公報, 特开平 5-117817, 1993-05-14
- 23 島津高英ほか, 材料とプロセス, 1993, 6(6):1840; 日本公开特許公報, 特开平 6-128755, 1994-05-10
- 24 金子輝雄ほか, 日本公开特許公報, 特开平 5-9665, 1993-01-19
- 25 恒松章一ほか, 住友金属, 1996, 48(3):45

收稿日期: 1997-07-02

磁场对光谱产生的效应——塞曼效应发现百年

戴礼智

(冶金部钢铁研究总院 北京 100081)

“磁场”这一名词首先为法拉第所建议和提出的。当法拉第在伦敦市区的实验室用电磁铁进行实验之际,欧洲大陆一些科学家正研制光谱所应用的仪器器件,其中如放电管、阴极射线管、光栅等等。

荷兰科学家、理论物理学者洛伦兹(1853 ~ 1928)设想放电管中的脉冲或振荡来源于电子,光的辐射起源于原子中的电子运动,此时洛伦兹已是荷兰来顿(Leiden)大学的理论物理教授。据说在他的博士论文中已经提出光的折射和屈射的解释。

洛伦兹把他的设想告知了当时在他那里学习的塞曼(Zeeman)。如果设想是正确的,一强磁场当能对光振荡产生影响。

1 塞曼的强磁场装置

塞曼所用的电磁铁和我们所见的或所采用的并无多大区别。有的文献中提到,他的实验是在法拉第实验基础上进行的。他在设计时在电磁铁的横轴上开了一个直通的小圆洞,从磁体的一端可以望见另一端。因此光源以及光谱仪可以沿直线移动,便于在平面上两个垂直位置观察谱线。换句话说,光源和光谱仪可以安放在磁场平面的 $x-x'$ 或 $y-y'$ 两个方位。

2 塞曼实验结果概述

现在让我们简单地叙述塞曼实验所得的结果(参阅图)。

那时是1896年,塞曼首先在无磁场存在时见到的谱线为 α ,当发射谱线的光源置于强磁场中时谱线劈裂成分量,这分量是偏振光。图中 α 表示未加磁场时的谱线,如加上磁场,从垂直于磁场方向观测,可见到3条谱线,即 α_1 , l_R 和 r_R 。中间这一条谱线与原始的波长相同,但现在光是平面偏振,偏振面与磁场 H 成直角,在图中用箭头表示。波长较短的分量谱线 l_R 和波长较长的分量谱线 r_R 是在平行于磁场方向产生偏振的。

如果在电磁铁的两磁极钻上了小洞,观察者在平行于磁力线方向观察,此时仅见到两分量。在图中用 l_P 和 r_P 表示两分量线条。原始谱线则观察不着了。两线的波长与上述 l_R 和 r_R 相同,这两分量是在相反的方向作环状的偏振(在图中用箭头表明)。在后一情况磁场 H 对着我们。

在经典的电磁理论基础上,1897年洛伦兹和塞曼进行了解释,他们获得了诺贝尔奖,他们的理论解释所用数学还是浅显易懂的,为了节省篇幅,在此就不详叙了。

3 强磁场

自法拉第、塞曼的实验之后,人们对用强磁场的设计、制作和应用给予注意。一般在800kA/m (10⁴Oe)数量级强度的磁场,即可称之为强磁场,但为了特殊的用途,又设计和制造了更强的磁

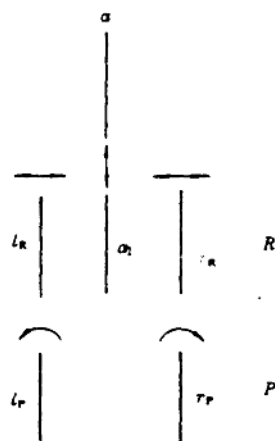


图 塞曼效应
Fig. Zeeman effect

场,即可称之为强磁场,但为了特殊的用途,又设计和制造了更强的磁场,目的在于探索新的现象和物质的特性。当然永磁材料如钕-铁-硼也是产生强磁场的一种材料。

二战以前,30年代美国麻省理工学院的毕特(Bitter)教授曾设计和制造了强的电磁铁。据称现今荷兰阿姆斯特丹大学就拥有强磁场实验室,各国研究人员可以利用。

4 银河的磁场

银河包含大量的小星、星云和星尘。利用塞曼效应可以测量银河系的磁场。目前测试银河磁场的方法有几种,利用塞曼效应即是其中之一。据近年报道,银河的磁场强度约为 $4 \times 10^{-4} \text{ A/m}$ 。

硬盘驱动器(HDD)用磁性材料

喻晓军 孙桂琴 郭朝辉

(冶金部钢铁研究总院 北京 100081)

摘 要 简要介绍了迅猛发展的计算机硬盘驱动器(HDD)用的新型磁性材料。它们分别是磁头材料、磁记录材料、永磁材料以及磁流体材料。同时叙述了这些材料在硬盘驱动器中的作用以及未来发展的前景。

关键词 硬盘驱动器 磁头材料 磁记录材料 永磁材料

Magnetic Materials for Hard Disk Driver

Yu Xiaojun Sun Guiqin Guo Zhaohui

(Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081)

ABSTRACT New materials such as magnetic head material, magnetic medium material, permanent magnet and magnetic fluid material which have been developed rapidly for HDD of computer are introduced. The effect in HDD and trend of development of these materials are described.

KEY WORDS HDD, magnetic head material, magnetic medium material, permanent magnet

1 前言

随着计算机的飞速发展,计算机外围设备特别是硬盘驱动器(HDD)正趋向小型化、高密度化和高速度化。HDD是由承担记录介质的磁盘、进行读写的磁头、信号处理线路系统、磁头和磁盘的机械驱动系统(VCM)等组成。磁盘是表面形成磁记录材料膜的圆板,用磁头将信息记录在磁性膜上,它们的动作速度由VCM控制。经过十多年的研究,和随着新型材料的不断产生,HDD的尺寸已从开始的14英寸逐渐减小至3.5英寸,2.5英寸甚至1.8英寸。5Gb/in²的磁记录密度也已实用化。HDD体积的减小、传输效率和记录密度的提高,均与使用新型磁性材料有着密切关系。本文将针对HDD的发展,介绍这些新型磁性材料所起的作用和特点。

2 磁头材料与HDD的磁记录机构

HDD最初使用ID(感应)磁头^[1,2],它是在高导磁的磁性材料上卷绕线圈构成,与磁记录介质进行信息交换。磁头上有一个缝隙,从这里产生一个漏磁场,它可使介质的磁化方向改变而进行记录;磁头把经过介质产生的磁感通过高导磁材料和线圈而形成感应电压输出,即完成了读取过程。

磁头材料当初采用烧结软磁铁氧体^[2~4],随着器件不断小型化,现在已用Ni80Fe20薄膜磁头,最近也较多地使用了MR(磁阻)磁头,这是利用磁化不同,NiFe等材料电阻发生变化的特性,流经的电流使电阻变化而导致电压的变化,由于感应电流愈大,所得到的电压变化也愈大,产生一种放大功能,因此MR磁头比ID型磁头的感度高,适于向高密度化发展,也会得到高的信噪比。

最近研制开发的GMR(巨磁阻)膜的磁

阻比比 NiFe 膜的增加了 10 倍以上⁽¹⁻³⁾。现在用的膜磁阻效应与材料的磁化和电流角度变化有关,而 GMR 膜与电阻和流入电流的邻近膜的磁化旋转方向有关。两膜互相平行时电阻极小,反平行时则磁阻效应极大。

图 1 为最初开发的 GMR 膜构造图。

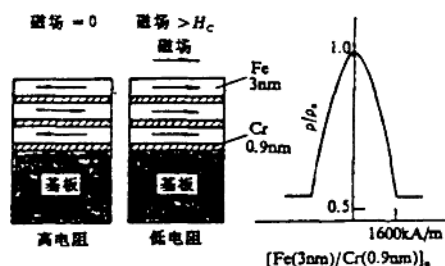


图 1 耦合型巨磁阻薄膜

Fig.1 Coupling type GMR film

可以看出,不加磁场时,各磁性膜的磁化是分别相互反平行耦合的,故叫耦合型。这种结构,磁性膜中流入的电流电子,由于反平行磁化而散乱,电阻为最大状态。相反,加磁场时,磁场方向相互磁化达平行状态,电流电子散射减少,电阻降低。

现在, GMR 膜中,磁性膜的一方用反铁磁性膜固定(如图 2),另一方磁性层的磁化,用最近研制开发成功并已实用的随磁场旋转的自旋阀膜⁽²⁾。

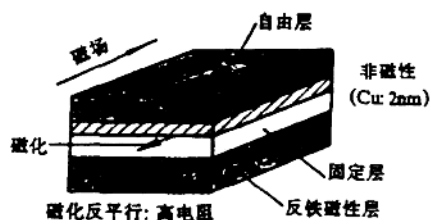


图 2 自旋阀膜的构造

Fig.2 Construction of spin valve film

磁化的自旋阀动作,使电阻变化,1 μ m 轨迹宽可以得到 1mV 的输出,另外用 GMR 可能实现记录密度高达 10Gb/in²。

自旋阀元件适用的磁性膜结构和 MR

比如表 1 所示,膜的基本结构为 NiFe/Cu/NiFe,为了获得高 MR 比,建议插入 Co 膜或 CoFe 系膜等等。

表 1 适用于自旋阀的膜结构

Table 1 Construction of film for spin valve

膜 构 成	MR 比
/NiFe/Cu/NiFe	4
/NiFe/Co/Cu/Co/NiFe	5 ~ 12
/NiFeCo/Cu/NiFeCo	6
/CoFe/Cu/Co Fe	13
/(NiFe/Co ₉₀ Fe ₁₀)/Cu/(NiFe/Co ₉₀ Fe ₁₀)	6
/Co/Cu/Co	5
/NiFe/Ag/NiFe	4
/NiFe/Au/NiFe	2

表 2 适用于自旋阀的反铁磁性材料

Table 2 Inverse ferromagnetic materials for spin valve

反铁磁性材料	耐蚀性	MR 比(%)
FeMn	×	8
NiMn	△	(2)
NiO	○	7
CoO	○	(3)
α -Fe ₂ O ₃	○	10
NiO/CoO	○	12

() 内的数值是无 Co 夹层的情况

表 2 列出了适用于自旋阀的反铁磁性材料。反铁磁性膜中,有金属系材料和氧化物系材料,氧化物系材料可获得良好耐蚀性和高的 MR 比。MR 比之所以提高,是因为氧化物层没有电流分流损失。

3 磁记录介质材料

最初广泛使用的磁记录介质材料,是磁性氧化铁(γ -Fe₂O₃)涂膜材料(磁粉涂层型)。目前已向金属盘薄膜转移⁽⁶⁻⁹⁾,性能也得到迅速提高。其中溅射 CoCr 系合金薄膜贡献最大。

图 3 给出了磁记录介质的结构,介质由基板、衬底层(Cr)、磁性膜、保护膜和润滑层组成。

由于 bcc-Cr 衬底膜的结晶取向面为 (110), Co 的晶格沿 (110) 面优先成长,可得