

高密度磁记录材料——金属磁粉的 穆斯堡尔效应研究

孙 克 冯远冰 罗河烈

(中国科学院物理研究所)

李 士 邵涵如

(中国科学院高能物理研究所)

1983年6月13日收到

提 要

目前,制造高密度磁带的磁记录材料——金属磁粉,已被认为是较理想的材料。但是,这种磁粉有一些主要问题需要解决,才能制成实用的磁带,其中存在的主要问题是金属磁粉在空气中化学稳定性不好以及在磁浆中不易分散。所以研究金属磁粉化学稳定性不好的产生原因及解决办法是它能否实用的主要问题。我们利用穆斯堡尔效应并配合其它一些实验手段研究了金属磁粉的化学稳定性不好的原因及防护的方法。为在我国制成能实用的金属磁粉提供了科学数据。

一、引 言

由于铁的金属磁粉的比饱和磁化强度 σ_s 为 130—160emu/g;矫顽力 H_c 在 700—1000 Oe 之间,约比现在常用的铁的氧化物磁粉 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 σ_s 和 H_c 高一倍左右,早在五十年代初期,铁的金属磁粉就被认为是较理想的高密度磁记录材料,但一直未能用它制成实用的磁带,主要原因是由于金属磁粉在空气中化学稳定性不好以及在磁浆中不易分散。直到七十年代末美国和日本才出现用金属磁粉制成的磁带商品。我们于 1981 年在实验室制成性能较稳定的金属磁粉,为我国制造商品化金属磁粉的磁带打下了基础。但是,至今金属磁粉的腐蚀过程研究得还不够清楚,所以,本文利用穆斯堡尔效应 X 射线衍射和电子显微镜研究了磁记录用的金属磁粉的腐蚀过程及它的防护方法。

制造铁的金属磁粉的方法有几种^[1];但最适合工业生产的方法是将铁黄 (FeOOH) 在 H_2 中直接还原成金属粉的方法^[2]。Olsen^[3] 利用电子显微镜观察了金属磁粉的腐蚀过程,认为它可分成化学和电化学腐蚀过程。本工作结果表明:金属磁粉经钝化和高聚物表面处理后,基本上可以防止它发生电化学腐蚀和氧化;如果它只经钝化处理,而高聚物的表面处理不善,会发生电化学腐蚀;如果未经钝化和高聚物表面处理金属磁粉会急速氧化。电化学腐蚀和氧化过程所生成的颗粒大小不同。

二、实验样品及实验方法

1. 实验样品

1) 样品 *A* 将 FeOOH 在 400°C H_2 气中还原 3 小时, 待冷至 60°C 时, 通 N_2 (含 O_2 量为 2%) 钝化 1 小时, 放入丙酮内保护, 经化学分析, 这样制得的金属粉含 $\text{Fe}^{2+} = 20.51\%$; $\text{Fe}^0 = 68.7\%$.

2) 样品 *B* 将样品 *A* 经高聚物完善的表面处理后, 在 80°C 的饱和水蒸汽中保温 17 小时. 我们称之为金属粉.

3) 样品 *C* 将样品 *A* 经不完善的高聚物表面处理后, 在 80°C 的饱和水蒸汽中保温 17 小时. 我们称之为电化学腐蚀粉.

4) 样品 *D* 在制备样品 *A* 的过程中, 未经钝化和高聚物处理, 在约 80°C 下接触空气急速氧化. 我们称之为氧化金属粉.

2. 实验方法

用 X 射线衍射仪对以上几种样品作相分析. 用电子显微镜直接观察金属粉样品的形状和大小. 用磁天平和振动样品磁强计分别测量样品的比饱和磁化强度和矫顽力. 用电子衍射的方法观测样品的衍射花样. 用电磁推动的等加速度穆斯堡尔谱仪测量以上样品室温下的穆斯堡尔谱, 所测谱线均经计算机拟合, 拟合优度使用最小二乘法检验. 放射源强度约为 20mCi 的 ^{57}Co (Pd) 源. 用 $\alpha\text{-Fe}$ 作为速度的定标. 吸收体是研磨成细粉压成薄片的样品, 取单位面积的含铁量为 $12\text{--}15\text{mg}/\text{cm}^2$.

三、实验结果和讨论

图 1 为几种不同处理过程金属磁粉的穆斯堡尔谱(室温)及其经电子计算机分解出的亚谱. (a) 为样品 *B* 的穆斯堡尔谱, 谱线由 8 条洛伦兹曲线叠加而成, 其主要部分是金属铁的 6 条谱线, 占 96.4% ; 剩余 3.6% 是超顺磁¹⁾谱线. (b) 为样品 *C* 的穆斯堡尔谱, 其主体亦是金属铁的 6 条谱线, 与 (a) 相比超顺磁谱线的面积明显增多, 金属铁 6 条谱线的面积占 78.2% , 超顺磁谱线的面积占 21.8% . (c) 为样品 *D* 的穆斯堡尔谱, 共有 26 条洛伦兹线叠加而成, 除金属铁 (占 26.5%) 的 6 条谱线外, 还出现了 Fe_3O_4 的两组谱线 (占 59.7%), 分别对应于 Fe_3O_4 的 *A* 和 *B* 晶位, 此外, 还有少量的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 6 条谱线 (占 11.7%) 和约占 2.1% 的超顺磁谱线. 从以上穆斯堡尔效应的实验结果来看, 金属粉的电化学腐蚀和氧化腐蚀过程各自的生成物不同, 电化学腐蚀金属粉生成超顺磁性的小颗粒, 而没有形成颗粒较大的氧化物; 而氧化金属粉除了有少量的超顺磁性的小颗粒之外, 主要生成颗粒较大的 Fe_3O_4 及少量的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

图 2 (见图版 I) 为几种金属粉的电子显微镜照片. (a) 是样品 *B* 的 8 万倍电子显微

1) Fe 的超顺磁临界尺寸为 $30\text{\AA}$ (球形); Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的临界尺寸为 $100\text{\AA}$ (球形).

镜照片,可以看出样品B的表面存在 $\leq 20 \text{ \AA}$ 的小颗粒(球形),与穆斯堡尔效应结果一致,这说明金属粉经完善的高聚物处理前,已有极少量的金属铁氧化。(b)是样品C的56万倍的电子显微镜照片,可以看到电化学腐蚀后的金属粉, $\leq 20 \text{ \AA}$ 的小颗粒(球形)继续增加,这也与穆斯堡尔效应结果一致。(c)是样品D的84万倍的电子显微镜照片。从照片上可以看到,急速氧化的金属粉表面已出现约 $100 \text{ \AA}$ 的较大颗粒(球形),对照穆斯堡尔效应结果,我们认为这些大颗粒是 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

为了辨认 $\leq 20 \text{ \AA}$ 的小颗粒是什么东西?我们又用电子衍射的方法观察样品C,得到 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的衍射花样,说明样品C中有 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相存在(见图版I的图3),从穆斯堡尔效应结果得知,样品C的主体是金属粉,因而可以说, $\leq 20 \text{ \AA}$ 的小颗粒是 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

图4是以上几种金属粉的X射线衍射示意图。样品B和C的X射线衍射图,只有金属铁衍射峰。这可能由于超顺磁性的物相颗粒小没有反映的原故。而样品D的X射线衍射峰除了金属铁峰

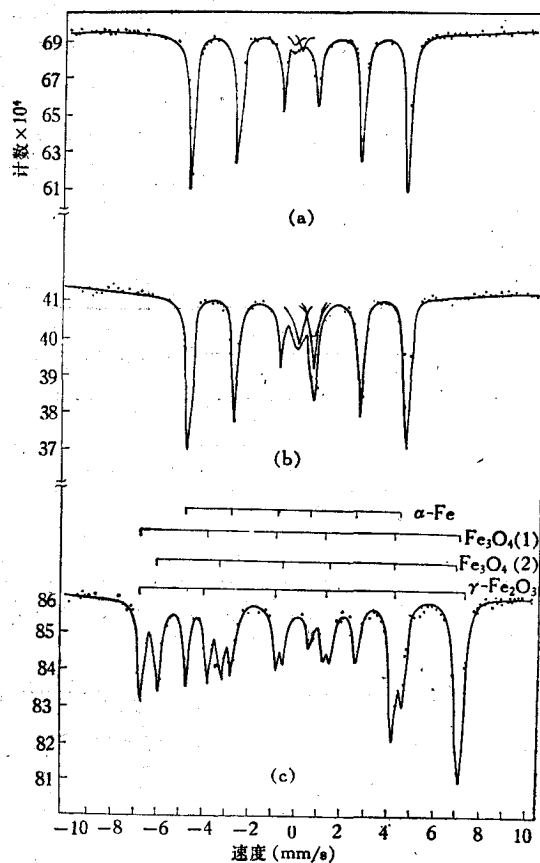


图1 样品B,样品C,样品D室温下的穆斯堡尔谱及经计算机分解的亚谱

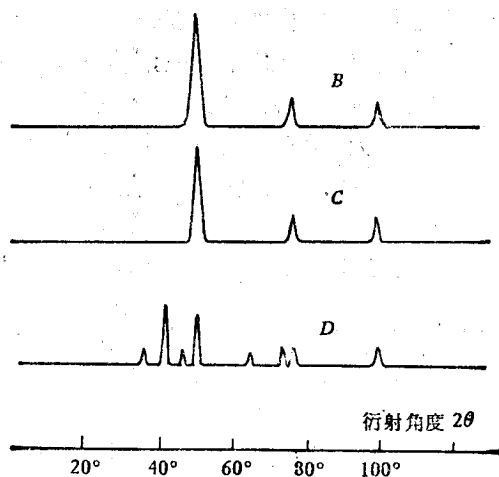


图4

之外,还出现了 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的衍射峰(它们的衍射峰的位置很接近)。

假定 $\leq 20 \text{ \AA}$ 的超顺磁细粉对样品的 σ_s 无贡献^[4]; 样品 A , B 和 C 中 $\leq 20 \text{ \AA}$ 的 Fe^{++} (化分结果)是以小于 $20 \text{ \AA}$ 的颗粒存在,已有工作证明^[5], $< 20 \text{ \AA}$ 的颗粒在 X 射线衍射和穆斯堡尔谱上都反映不出来. 并假定金属铁, Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 各物相的无反冲分数 f 近似相等,并以金属铁的 σ_s 为基准(约 217 emu/g), 利用各样品中金属铁、 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的穆斯堡尔吸收峰面积比例,可估算各个样品的磁性数值,然后和磁性的实测值相比较,结果见表 1.

表 1 几种金属粉的一些参数

参数 样品	$\sigma_s (\text{emu/g})$		含金属铁 百分数 (%)	含 Fe_3O_4 的百分数 (%)	含 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 百分数 (%)	顺磁小颗 粒百分数 (%)	顺磁颗粒 尺寸 ($\text{\AA}$)	矫顽力 H_c (Oe)
	估算值	测量值						
A	149	146	68.7					790
B		136.4*	63.9			3.6	~ 20	780
C	113	119	51.8			21.8	~ 20	690
D	91.8**	92.6	21.2	48.0	9.4	2.1	≥ 100	420

* 该样品在 80°C , 17 小时水汽处理前, σ_s 为 136 emu/g .

** 设样品 D 还原时的金属化率为 80%.

从表 1 的结果可以看出, 几种金属磁粉的 σ_s 计算值和实际测量值符合得还是比较好的. 从以上磁性测量, 电子显微镜, 电子衍射, X 射线衍射和穆斯堡尔效应的实验结果表明是相互一致的.

四、结 论

从上面的实验结果可以得到以下几点结论:

1. 金属磁粉未经钝化和高聚物表面处理会急速氧化; 金属磁粉只经钝化处理, 未经高聚物表面处理或处理不善会发生电化学腐蚀; 金属磁粉经钝化和高聚物表面处理后, 化学稳定性大大增加, 基本上可以防止它发生氧化和电化学腐蚀.

2. 金属磁粉的氧化和电化学腐蚀过程生成的颗粒大小不同; 氧化过程绝大部分生成 $\geq 100 \text{ \AA}$ 的 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 而电化学腐蚀过程则生成约 $20 \text{ \AA}$ 左右的颗粒, 它们是 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

3. 样品 B 基本上可以防止氧化和电化学腐蚀, 而成为较理想的金属磁粉.

感谢中国科学院化工冶金研究所甘耀焜同志提供了金属磁粉; 物理研究所宁太山同志提供了 X 射线衍射数据, 章志英同志参加了金属磁粉早期研制工作.

参 考 文 献

- [1] G. Bate, Recording Materials, Chap. 7. of Ferromagnetic Materials, Vol. 2. Ed. E. P. Wolfarth, North-Holland, Publ. Co. Amsterdam, (1980).

- [2] G. Akaski, The 3rd International Conf. on Ferrites, O2aA-4, (1980).
- [3] K. H. Olsen, *IEEE Trans. Magn.*, MAG-10(1974), 660.
- [4] J. M. D. Coey and D. Khalafalla, *Phys. Stat Sol. (a)*, 11(1972), 229
- [5] K. Haneda and A. H. Morrish, *Nature*, 282(8) (1979), 186.

MÖSSBAUER STUDIES OF THE METALLIC IRON POWDERS USED AS HIGH DENSITY MAGNETIC RECORDING MATERIAL

SUN KE FENG YUAN-BING LUO HE-LIE

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

LI SHI SHAO HAN-RU

(*Institute of High Energy Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Recently the metallic magnetic powders have been recognized to be better materials for high density magnetic recording. Superior quality magnetic tapes have been made with these metallic powders. But there are some problems remained they are easily corrodible and are rather difficult to disperse in the lacquer. To study the causes of chemical instability of these materials and to prevent their corrosion are very important for their applications in practice. The causes of chemical instability of metallic powders are studied by Mössbauer effect and other experimental methods. Their corrosion may be prevented basically. This study will provide some useful data for their practical applications.