

高速压制制备高密度纯铁软磁材料

董国强¹⁾, 秦明礼^{1)✉}, 章林¹⁾, 张红州¹⁾, 孙海身^{1) 2)}, 曲选辉¹⁾

1) 北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083 2) 莱芜职业技术学院莱芜市粉末冶金先进制造重点实验室, 莱芜 271100

✉ 通信作者, E-mail: qinml@mater.ustb.edu.cn

摘 要 以退火纯铁粉末为原料, 采用粉末退火结合高速压制技术的方法制得高密度压坯 ($7.70 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), 经烧结后获得高密度高性能的纯铁软磁材料. 研究退火粉末的高速压制行为, 以及烧结时间和烧结温度对材料磁性能和晶粒大小的影响. 结果显示: 退火粉末的压坯密度随压制速度的增加而增加, 压坯密度最高可达到 $7.70 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 相对密度可达到 98.10%. 烧结温度为 1450°C , 烧结时间为 4 h 时, 材料密度达到 $7.85 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 相对密度为 99.96%, 最大磁导率达到 $13.60 \text{ mH} \cdot \text{m}^{-1}$, 饱和磁感应强度为 1.87 T, 矫顽力为 $56.50 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$.

关键词 软磁材料; 纯铁; 高密度; 高速压制; 磁性能; 晶粒长大

分类号 TM271

Preparation of high-density iron soft magnetic materials by HVC technology

DONG Guo-qiang¹⁾, QIN Ming-li^{1)✉}, ZHANG Lin¹⁾, ZHANG Hong-zhou¹⁾, SUN Hai-shen^{1) 2)}, QU Xuan-hui¹⁾

1) Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Key Laboratory of Powder Metallurgy in Advanced Manufacturing, Laiwu Vocational and Technical College, Laiwu 271100, China

✉ Corresponding author, E-mail: qinml@mater.ustb.edu.cn

ABSTRACT High density green compacts of annealed iron powder with a density of $7.70 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ were prepared by high velocity compaction (HVC) combined with powder annealing. Iron soft magnetic materials with high performance and high density were obtained after sintering. The HVC behavior of the annealed powder was investigated, and the effects of sintering temperature and sintering time on the magnetic properties and grain size of the soft magnetic materials were studied. The results show that the density of the green compacts increases with increasing compaction velocity, and the maximum density is $7.70 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (relative density of 98.10%). Specimens sintered at 1450°C for 4 h have the optimum magnetic properties, with the sinter density of $7.85 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (relative density 99.96%), the maximum permeability of $13.60 \text{ mH} \cdot \text{m}^{-1}$, the saturation induction of 1.87 T, and the coercive force of $56.50 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$.

KEY WORDS soft magnetic materials; pure iron; high density; high velocity compaction; magnetic properties; grain growth

纯铁是一种性能优良的软磁材料, 它具有高饱和磁感应强度 ($B_s = 2.15 \text{ T}$)、低磁晶各向异性 ($K_1 \approx 4.8 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$) 和低磁致伸缩常数 ($\lambda_{100} = 21 \times 10^{-6}$, $\lambda_{111} = -20 \times 10^{-6}$)^[1-2], 因而被广泛的应用于通讯、广播、雷达以及汽车电子控制中, 如 ABS 传感器或泵角传感器等装备系统^[1-3]. 随着磁路元器件的微型化和轻量化, 对微型和复杂形状软磁材料零部件的需求越来越多. 但是, 传统的铸造和机加工在制备这些纯铁软磁零部

件时, 原材料浪费大、周期长和成本高. 粉末冶金工艺制备软磁合金产品具有近终成型的特点, 是一种节约能源和资源、低成本的制备技术, 是制备软磁合金零部件的重要方法^[4-5].

软磁合金的性能与微观组织和结构密切相关, 传统的粉末压制-烧结方法制备纯铁软磁材料存在材料致密度低和磁性能差的问题^[6-7]. 提高粉末冶金纯铁软磁材料的密度和磁性能的主要方法有复压复烧^[8]、

温压成形^[9]、高速压制^[5]等。其中粉末高速压制以其具有压制生坯密度高、密度分布均匀以及产品综合性能优异的特点而备受青睐^[10-11]。本文以雾化铁粉为原料,利用粉末退火结合高速压制技术制备出密度为 $7.70 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的高密度压坯,系统研究烧结温度和烧结时间对高密度压坯纯铁材料微观组织和磁性能的影响,制备得到密度 $\rho = 7.85 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,最大磁导率达到 $13.60 \text{ mH} \cdot \text{m}^{-1}$,饱和磁感应强度为 1.87 T ,矫顽力为 $56.5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 的纯铁软磁材料。

1 实验

实验采用水雾化铁粉,铁粉粒度范围如表 1 所示。将铁粉在管式炉中进行氢气气氛 700°C 退火处理 2 h ,然后随炉冷却(冷却速度大约为 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$),冷却到室温后取出。经过破碎、研磨及过 $147 \mu\text{m}$ (100 目)筛子得到退火铁粉。

表 1 铁粉的粒度范围

Table 1 Particle size range of iron powder

粒度/ μm	≤ 45	$45 \sim 75$	$75 \sim 106$	$106 \sim 150$	≥ 150
比例/%	22	27.1	28.9	18.4	3.4

退火铁粉在瑞典 Hydropulsor AB 公司生产的 HYP35-2 型高速冲击成形压机上进行压制。图 1 为 HYP35-2 型高速压机原理图。其压制形状为 $\phi 25 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 的圆柱试样,压制能量按照下式计算:

$$E = F \times h. \quad (1)$$

式中: h 为锤头冲程, mm ; E 为压制能量, J ; $F = 33.2 \text{ kN}$, 为作用于锤头的液压驱动力。锤头冲击速度公式如下:

$$v = \sqrt{\frac{2E}{m}}. \quad (2)$$

式中 v 为压制速度 m 为锤头质量。对于 HYP35-2 型高速压机来说, $m = 42 \text{ kg}$, 压制速度取 $6.2 \sim 9.4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 压制过程中使用模壁润滑,硬脂酸锂的丙酮溶液作为润滑剂。

将 $\phi 25 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 的圆柱形状的压坯切成 $\phi 25 \text{ mm} \times \phi 15 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 圆环形状的试样,并对其进行烧结,氢气作为保护气体,将压制坯体试样在 1200 、 1300 、 1400 和 1450°C 进行烧结。利用 MATS-2010SD 软磁直流测量装置测试样品的软磁性能,包括饱和磁感应强度 B_s 、最大磁导率 μ_m 、初始磁导率 μ_i 、矫顽力 H_c 等,且 μ_m 和 H_c 是由最大磁场为 $6 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 时磁滞回线得到的,得到的最大磁感应强度称为 B_{6000} 。

2 结果与讨论

2.1 生坯密度与压制速度的关系

图 2 为退火 Fe 粉在不同压制速度下的压坯密度。

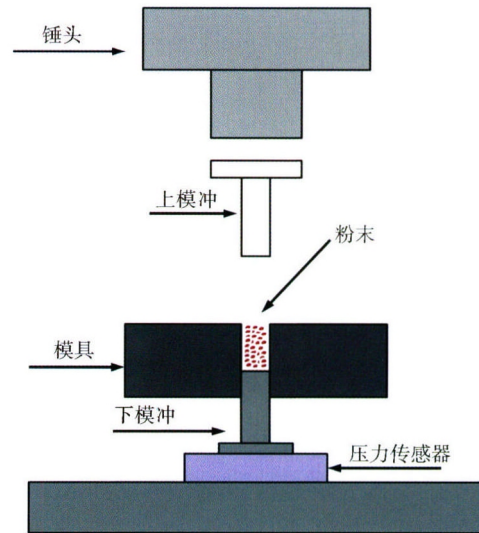


图 1 HYP35-2 型高速压机

Fig. 1 Schematic diagram of a HYP35-2 high velocity compaction machine

对于退火 Fe 粉,压坯密度随压制速度的增加而增加。在 $6.2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的压制速度下,退火 Fe 粉的生坯密度为 $7.26 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$;当压制速度增加到 $9.4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,退火铁粉的压坯密度为 $7.70 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

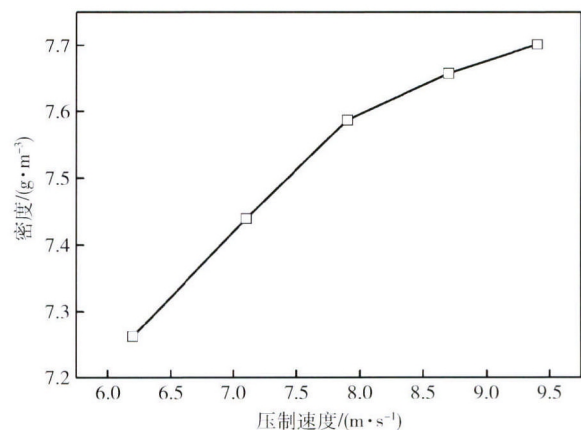


图 2 退火粉末高速压制密度曲线

Fig. 2 Green density of annealed powder during HVC

2.2 烧结温度对显微组织与磁性能的影响

将高密度纯铁样品在不同温度下烧结 1 h ,图 3 为烧结温度对高密度纯铁样品密度和 B_{6000} 、 μ_m 和 H_c 的关系。从图中可以看出:当烧结温度为 1200°C 时,烧结体密度达到 $7.71 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$;当烧结温度继续提高到 1400°C ,其密度几乎保持不变;继续提高烧结温度到 1450°C ,其密度可以在较短的时间内达到 $7.83 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。这是由于当温度升高到 1400°C 以上时, δ 相的产生使高温下原子扩散激活能较高,以及在相变点之上烧结的 Hedvall 效应(随着相变温度附近的晶格松弛而扩散加速现象)等的综合结果,样品的烧结密度会在较短时间内迅速提高,接近全致密。 B_{6000} 是一个

结构不敏感型参量, 因此对于一种给定的材料, 它的大小只与材料的密度有关, 而与其微观组织结构无关^[12-13]。从图 3 中可以看出, B_{6000} 随烧结温度的变化趋势与密度几乎完全相同: 当烧结温度在 1200 ~ 1400 °C 之间时, B_{6000} 维持在 1.81 T 左右; 当高密度纯铁样品在 1450 °C 烧结 1 h, 其 B_{6000} 可以从 1.80 T 升高到 1.85 T。同时, 随着烧结温度的升高, 高密度纯铁样品的磁导率提高, 同时矫顽力下降; 当烧结温度达到 1450 °C 时, 样品的磁性能有显著提高, 其最大磁导率和矫顽力分别为 $12.43 \text{ mH} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $55.28 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

与饱和磁感应强度不同, 矫顽力和磁导率是组织敏感型参量, 其数值的大小与材料的成分、密度和微观组织有关: 材料组织内部缺陷越少, 晶粒尺寸越大, 其磁性能也就越高。图 4 是高密度样品在不同烧结温度下的微观组织图。所有样品均表现为单相组织, 孔隙均匀分布在晶粒内部或晶粒边界上。图 4(a) 为初始状态下样品的显微组织, 平均晶粒尺寸较小 ($51.5 \mu\text{m}$); 随着烧结温度从 1200 °C 升高到 1400 °C, 平均晶粒尺寸从 $85.6 \mu\text{m}$ 增大到 $126.9 \mu\text{m}$, 如图 4(b) ~ (d) 所示; 烧结温度提高到 1450 °C 后, 平均

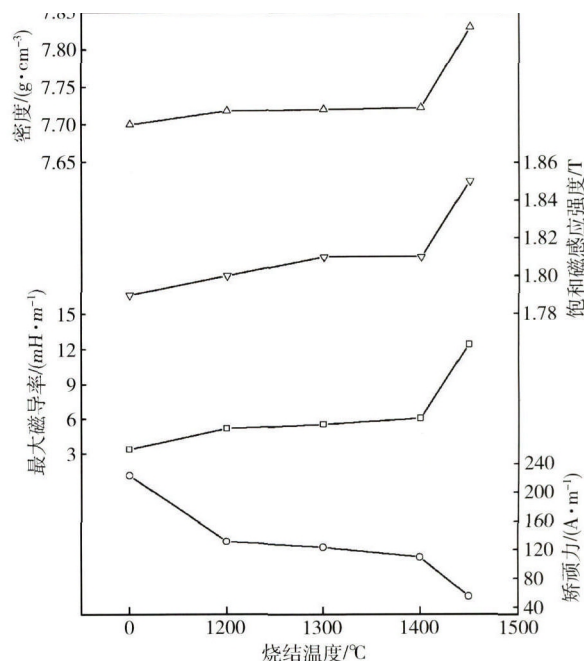


图 3 烧结温度与密度及磁性能的关系

Fig. 3 Change of sinter density and magnetic properties with sinter temperature

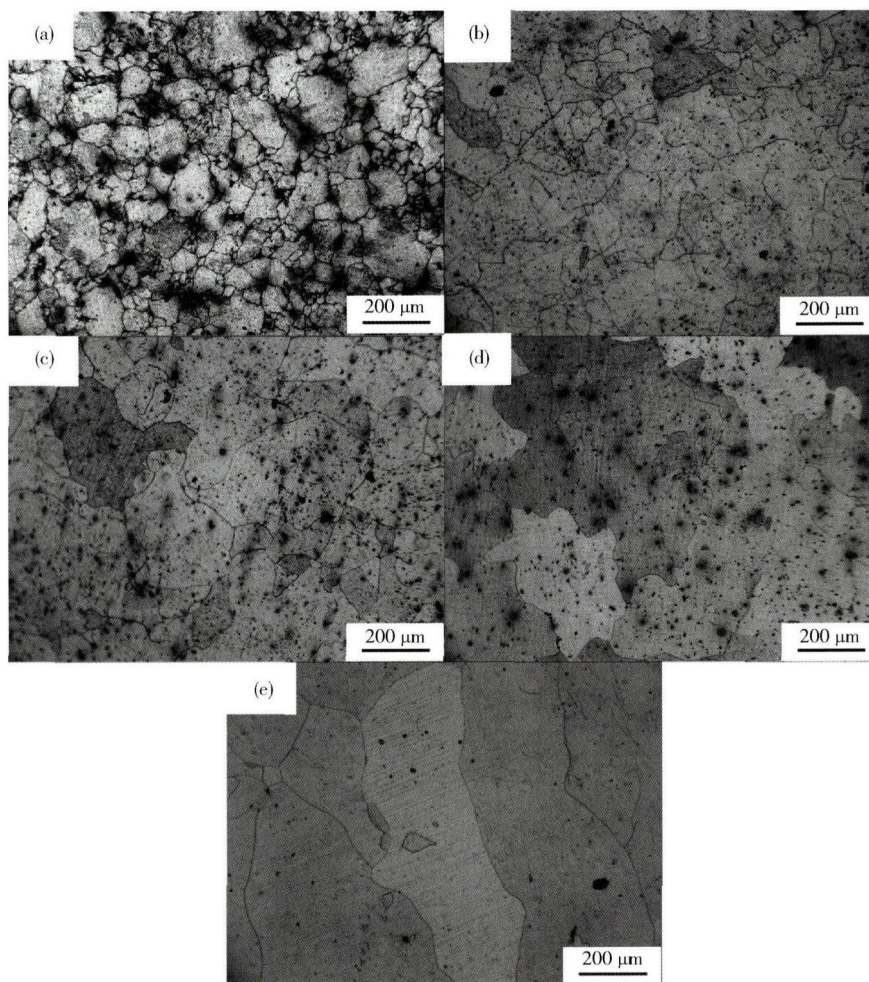


图 4 烧结温度与纯铁显微组织的关系. (a) 生坯; (b) 1200 °C; (c) 1300 °C; (d) 1400 °C; (e) 1450 °C

Fig. 4 Relation of iron microstructure with sintering temperature vs.: (a) green compact; (b) 1200 °C; (c) 1300 °C; (d) 1400 °C; (e) 1450 °C

晶粒尺寸长大到 $177.4\ \mu\text{m}$, 如图 4(e) 所示. 材料的平均晶粒尺寸越小, 其磁性能越差. 孔隙的存在能够阻碍磁畴地移动, 因此孔隙能够降低材料的磁性能. 从图 4(b) 可以看出, 烧结温度为 $1200\ ^\circ\text{C}$ 时, 材料的组织较细小, 孔隙较多且形状不均匀. 随着烧结温度地增加, 材料孔隙减少, 孔隙形状近圆形, 如图 4(b) ~ (e). 研究表明, 材料中孔隙能够影响其矫顽力, 大且近圆形的孔隙能够降低矫顽力. 相反, 小且不均匀的孔隙能够增加矫顽力. 因此, 对于高密度纯铁压坯来说, 随着烧结温度地增加, 其烧结密度也随之增加, 且晶粒尺寸增大, 孔隙减少, 更加近圆形, 进而增加其磁性能.

2.3 烧结时间对显微组织与磁性能的影响

图 5 是烧结温度为 $1450\ ^\circ\text{C}$ 时高密度压坯的烧结时间与烧结密度、 B_{6000} 、 μ_m 及 H_c 的关系. 从图 5 可以看出, 由于在 $1450\ ^\circ\text{C}$ 下高温烧结, 烧结体可以在较短的时间内达到致密: 在烧结时间到达 $0.5\ \text{h}$ 时, 烧结体密度达到 $7.83\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. 继续延长烧结时间, 材料的密度基本不再发生变化. 这是由于此时孔隙已经闭合, 此时材料的致密化的实质主要是原子的扩散运动. 烧结时间继续延长到 $8\ \text{h}$ 以后, 烧结体的密度会有一定的提高, 但并不明显. 由于 B_{6000} 的变化只与密度有关, 因此其变化规律与烧结体的密度变化规律一致. 而随着烧结时间的延长, 矫顽力降低, 最大磁导率升高. 当烧结时间超过 $4\ \text{h}$ 后, 烧结体的矫顽力为 $52.48\ \text{A}\cdot\text{m}^{-1}$, 最大磁导率为 $13.60\ \text{mH}\cdot\text{m}^{-1}$. 继续延长烧结时间, 烧结体的磁性能会继续提高, 但已经没有明显的变化. 如前所述, 当烧结温度为 $1450\ ^\circ\text{C}$ 时, 高密度纯铁的饱

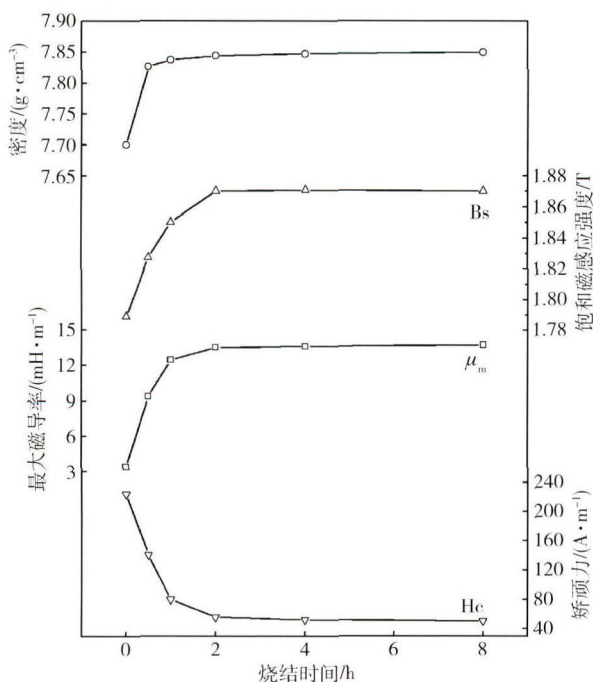


图 5 烧结时间与密度及磁性能的关系

Fig. 5 Change of sinter density and magnetic properties with sintering time

和磁感应强度(B_{6000}) 在烧结 $1\ \text{h}$ 后即达到 $1.85\ \text{T}$, 而矫顽力和最大磁导率会在烧结 $4\ \text{h}$ 后才达到最优, 最大磁导率达到 $13.60\ \text{mH}\cdot\text{m}^{-1}$, 饱和磁感应强度为 $1.87\ \text{T}$, 矫顽力为 $56.50\ \text{A}\cdot\text{m}^{-1}$. 这是由于 B_{6000} 的数值仅仅与材料的密度有关, 而包括磁导率和矫顽力的组织敏感型参量不仅取决于材料的密度, 还与材料的组织结构有关. 图 6 为 $1450\ ^\circ\text{C}$ 下不同烧结时间与纯铁显微组织的关系. 由图 6 可以看出, 随着烧结时间的延长, 晶粒不断长大. 在烧结体达到致密后, 由于烧结体内部晶粒不断继续长大, 烧结体的组织敏感型参量的数值随烧结时间的延长会继续提高.

3 结论

(1) 利用粉末退火结合高速压制技术制备得到高密度纯铁压坯, 其压坯密度最大可达到 $\rho = 7.7\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 相对密度达到 98.10% .

(2) 研究高密度纯铁压坯的烧结工艺, 得到其合理的烧结工艺, $1450\ ^\circ\text{C}$ 烧结 $4\ \text{h}$, 其烧结体密度达到 $7.85\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 相对密度为 99.96% , 最大磁导率达到 $13.60\ \text{mH}\cdot\text{m}^{-1}$, 饱和磁感应强度为 $1.87\ \text{T}$, 矫顽力为 $56.5\ \text{A}\cdot\text{m}^{-1}$.

(3) 研究烧结温度及烧结时间对纯铁软磁材料显微组织和磁性能的影响: 随着烧结时间的延长, 烧结温度的提高, 烧结体的烧结密度也随之增加, 样品的晶粒尺寸明显长大, 孔隙发生合并长大, 且孔隙数量减少, 形状近圆形, 最大磁导率和饱和磁感应强度增加, 矫顽力下降.

参 考 文 献

- [1] Shokrollahi H, Janghorban K. Soft magnetic composite materials (SMCs). *J Mater Process Technol*, 2007, 189(1-3): 1
- [2] Strečková M, Medvecký L, Füzer J, et al. Design of novel soft magnetic composites based on Fe/resin modified with silica. *Mater Lett*, 2013, 101: 37
- [3] Li P, Ao H, Qu X H. Present status of research on sintered soft magnetic metallic materials by metal injection molding. *J Magn Mater Devices*, 2004, 35(5): 8
(李平, 敖晖, 曲选辉. 金属注射成形烧结软磁合金的研究状况. 磁性材料及器件. 2004, 35(5): 8)
- [4] Chauhan A, Vaish R. Magnetic material selection using multiple attribute decision making approach. *Mater Des*, 2012, 36: 1
- [5] Skoglund P, Kejzerman M, Hauer I. High density P/M components by high velocity compaction. *Adv Powder Metall Part Mater*, 2002(4): 4
- [6] Itoh T, Kusaka K, Wanibe Y. Quantitative evaluation of pores for improvement in the characteristic properties of soft magnetic materials. *Electr Furn Steel*, 2001, 72(2): 71.
- [7] Namkung M, Bryant R G, Fox R L, et al. Magnetic and mechanical properties of molded iron particle cores. *IEEE Trans Magn*, 1996, 32(5): 4890

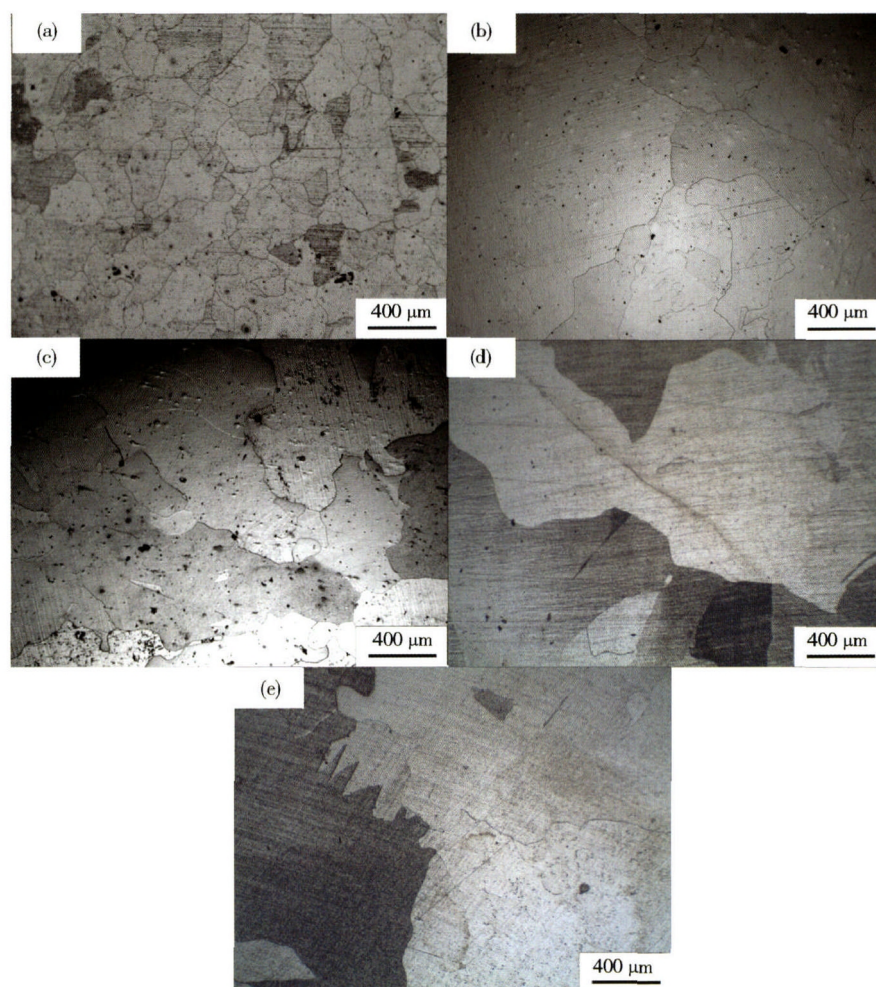


图6 烧结时间与纯铁显微组织的关系. (a) 0.5 h; (b) 1 h; (c) 2 h; (d) 4 h; (e) 8 h

Fig. 6 Relation of iron microstructure with sintering time: (a) 0.5 h; (b) 1 h; (c) 2 h; (d) 4 h; (e) 8 h

- [8] Gao X, Yuan Y, Zhang D J, et al. Influence of double press/double sinter processing on sintered alloys made from pre-alloyed steel powder. *J Cent South Univ Sci Technol*, 2011, 42(9): 2628 (高翔, 袁勇, 张德金, 等. 复压复烧对预合金钢粉烧结材料性能的影响. 中南大学学报(自然科学版), 2011, 42(9): 2628)
- [9] Li Y Y, Xiao Z Y, Ni D H, et al. Research progress in warm compaction forming technology. *J South China Univ Technol Nat Sci Ed*, 2002, 30(11): 15 (李元元, 肖志瑜, 倪东惠, 等. 温压成形技术的研究进展. 华南理工大学学报(自然科学版), 2002, 30(11): 15)
- [10] Qu X H, Yin H Q. Development of powder high velocity compaction technology. *Mater China*, 2010, 29(2): 45 (曲选辉, 尹海清. 粉末高速压制技术的发展现状. 中国材料进展, 2010, 29(2): 45)
- [11] Jonsén P, Häggblad H Å, Troive L, et al. Green Body behaviour of high velocity pressed metal powder. *Mater Sci Forum*, 2007, 534: 289
- [12] Moyer K H. Effects of porosity on magnetic properties. *Powder Metall Int*, 1979, 11(1): 29
- [13] Guo G C. *Liquid Phase Sintering Powder Metallurgy Materials*. Beijing: Chemical Industry Press, 2003 (郭庚辰. 液相烧结粉末冶金材料. 北京: 化学工业出版社, 2003)