

钝化工艺对气雾化铁粉性能的影响研究

李伟健^{1)*} 闫亮明^{1)**} 郭峰²⁾ 李媛媛²⁾

1) (内蒙古工业大学材料科学与工程学院, 呼和浩特市 010051)

2) (昆山磁通新材料科技有限公司, 苏州 215300)

摘要: 通过不同 PH 值的磷酸溶液在不同温度下对气雾化铁粉进行了钝化, 对所得的钝化粉末压制和热处理, 得到了磁粉芯。对其进行电磁学性质测试、SEM 观察和盐雾实验。结果表明, 反应过程中, 金属粉末表面会形成钝化层从而达到钝化效果, 而且反应溶液的 PH 值与反应温度对钝化效果都有重要的影响, 反应温度升高、反应溶液 pH 值降低都有利于增强钝化效果。特别是反应溶液 PH 为 2, 反应温度为 50℃ 时, 所得到的磁芯电学性能最好, 测试得到了最高的电阻 49 MΩ, 同时盐雾实验结果表现优秀。

关键词: 铁粉; 钝化; 温度; PH 值

Study on the influence of passivation process on the atomized powder

Li Weijian, Yan Liangming, Guofeng, Li Yuanyuan

¹ (School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Huhhot 010051)

² (Kunshan Magenetic Flow New Material Technology Company, Suzhou 215300, China)

Abstract: Gas atomized ferrous powder was passivated by phosphoric acid solution with different PH value at various temperature. The magnetic particle core was made by pressing and heat-treating the passivated ferrous powder. The microstructure of the powder was analyzed by scanning electron microscope (SEM), the corrosion resistance of the powder was estimated by salt spray test and the electromagnetic properties were tested. The results show that the surface of the powder is passivated by forming a phosphating layer. The pH value and the reaction temperature of the solution have a significant influence on the passivation effect. The increase of temperature and the decrease of the PH value of the solution are beneficial to improvement of the passivation effect. In particular, the electrical properties of the magnetic core are the best when the reaction temperature is 50, and pH is 2, and the maximum impedance obtained is 49 MΩ.

Key words: Ferrous powder; deactivation; temperature; PH value

磁性材料应用于大量的电子、电气产品, 是材料行业的重要基础之一^[1]。它具有实现能量的转换、存储等特殊功能。软磁材料作为磁性材料中应用最广、种类最繁多的材料, 在各个科技领域均得到广泛应用^[2]。软磁复合材料 (soft magnetic composites, 简称 SMC) 是通过在铁磁颗粒表面包覆绝缘膜而获得的一类电磁应用材料^[3]。与传统的叠片钢磁芯相比, 采用粉末冶金方式制备的 SMC 磁芯具有一系列独特的性能, 包括三维各向同性磁性能, 非常低的涡流

损耗, 中高频率下相对低的总损耗和灵活的磁芯结构设计等, 能大幅降低磁芯的质量和体积, 应用前景广阔^[4-6]。

近年来, 随着电子行业的迅速发展, 对于电子元件的性能要求也在不断增加, 对于 SMC 材料的要求主要表现在对材料磁导率、电阻、耐热性三个方面, 对此国内外学者做了大量的研究。这些研究主要集中在新型耐高温绝缘材料的选取和绝缘软磁粉末的制备技术方面^[7-9], 其中对于粉末包覆技术研究亦

* 李伟健 (1990-), 男, 硕士。E-mail: barton_li@gvt.com.hk

** 通信作者: 闫亮明 (1979-). E-mail: yanliangming@126.com

收稿日期: 2015-06-25

成为重点。SMC 材料绝缘包覆方式可分为有机包覆和无机包覆两种^[10-11],其中有机包覆多采用各式树脂和烯酸,而无机包覆则多采用磷酸盐类及各类氧化物(如氧化镁、二氧化硅)等^[12-13]。材料经过有机包覆后,由于不能采用热处理工艺去除内应力以改善性能,而且在金属离子的催化下,有机材料会发生不可逆转的衰退老化现象,因此无机包覆方式成为研究的热点。磷酸盐包覆是较为常用的钝化工艺,其工艺是将粉末置入特定浓度、温度的磷酸溶液中,反应一定时间后,经过过滤、洗涤、烘干得到绝缘铁磁粉末。田建军等^[12]发现磷化反应最高温度不宜超过85℃,过高的反应温度对钝化层膜的均匀性有不利的影响。

本文以气雾化铁粉为原料,在不同的磷化处理工艺下获得了绝缘粉末,通过对粉末的电磁学性能测试、SEM 观察与盐雾试验,分析了磷化工艺对粉材电磁性能的影响,并讨论了影响的机理。

1 试验

图1所示为磁粉芯的制造与测试流程。首先分别使用pH为2、3、4的300 g磷酸溶液,与300 g气雾化铁粉混合,分别在25℃、50℃、80℃下,均匀搅拌,由于反应溶液与粉末质量相对较少,反应可以在短时间之内完成,因此设定反应时间为15 min。反应后,将反应物过滤、洗涤,80℃下真空烘干得到钝化粉末。实验分组编号如表1。将各组分的钝化粉末与原铁粉分别添加1% (质量分数)的胶水,其中胶水为环氧树脂与酚醛树脂的丙酮溶液(环氧树脂与酚醛树脂质量比为1:1),搅拌均匀、吹干丙酮,造粒,80℃下烘烤60 min,经过过筛得到50目到140目包覆粉。称取2 g包覆粉,在200 MPa的压力下,压制成为外径为1.4 cm、内径为0.8 cm的环状磁芯。在160℃下烘烤180 min,使树脂固化,冷却至室温后测试磁芯性能。

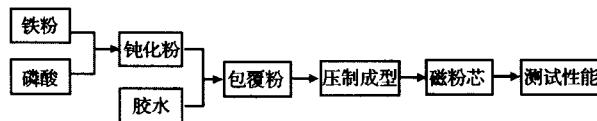


图1 磁粉芯制造、测试流程图

Fig. 1 The flow chart of magnetic powder core manufacture and testing

表1 实验分组表

Table 1 The experiment grouping table

编号	溶液pH值	反应温度/℃	反应时间/min
1		25	
2	2	50	
3		80	
4		25	
5	3	50	15
6		80	
7		25	
8	4	50	
9		80	

使用JW-M110A全自动密度测试仪测定磁芯密度,测定三次,取平均值;采用Cambridge S360扫描电镜分析粉末颗粒和包覆形貌;采用Agilent 4285 A型LCR测试仪测试磁芯的有效磁导率;用ACL-800测试仪测试磁芯表面的电阻;采用上海毅硕实验仪器厂盐雾腐蚀试验箱进行盐雾测试实验。

2 结果与讨论

2.1 钝化溶液温度和pH值对磁芯性质的影响

图2为钝化溶液pH值不变,反应温度与磁芯密度、磁导率、电阻的关系。从图中可以看到,磁芯的性质随反应温度的变化呈现一定的规律。在同一反应溶液pH值条件下,磁芯的密度与磁导率随着反应温度的升高而降低,特别是当反应溶液pH为2时,反应温度为80℃时,磁芯密度为最低值6.23 g/mm³,磁导率降至最低值23.2。对于磁芯的电阻,当反应溶液pH为2时,反应温度为50℃时,电阻值达到最大值49 MΩ,反应溶液pH为3和4时,磁芯电阻随着温度的升高而升高。

图3为反应温度相同的条件下,pH值对磁芯性质的影响规律。从图中可以看到,在相同的反应温度下,随着反应溶液pH值的升高,磁芯的密度、磁导率随之升高,电阻随之降低。当反应溶液pH为4时,磁芯密度与磁导率都达到了最高值,分别为6.31 g/mm³与28.1,此时温度对磁芯电阻影响不大,不同温度下都是5 MΩ左右。

从磁芯的测试结果可以看到,升高反应温度或降低反应溶液的pH值,都会增加磁芯电阻,同时降低磁芯磁导率与密度。这是由于在磷化的过程中,铁粉与磷酸会发生两个反应:(1)铁的阳极溶解和Fe²⁺离子的生成;(2)阴极区域H⁺的减少。铁粉表

面 Fe^{2+} 离子和 PO_4^{3-} 离子的存在将促成磷酸亚铁盐膜层的生成。随着磷酸浓度的增加,磷酸盐膜层的厚度增加,相当于复合材料中铁粉间分布式气隙增大,磁性成分的含量降低,必然导致磁导率和密度的

降低。当反应温度升高时,分子热运动增加,同样会有更多的磷酸盐生成。综合以上分析可以得到,反应温度与反应溶液的 pH 值是钝化的关键影响因素,并且升高反应温度或降低溶液 pH 值都有利于钝化。

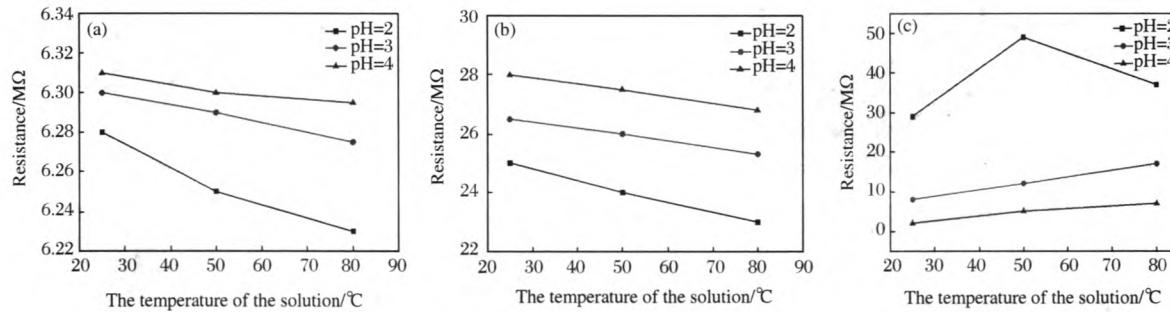


图 2 反应温度对磁芯性能的影响

Fig. 2 The effect of temperature on magnetic powder core properties

(a) 反应温度与磁芯的密度的关系, (b) 反应温度与磁导率的关系, (c) 反应温度与电阻的关系

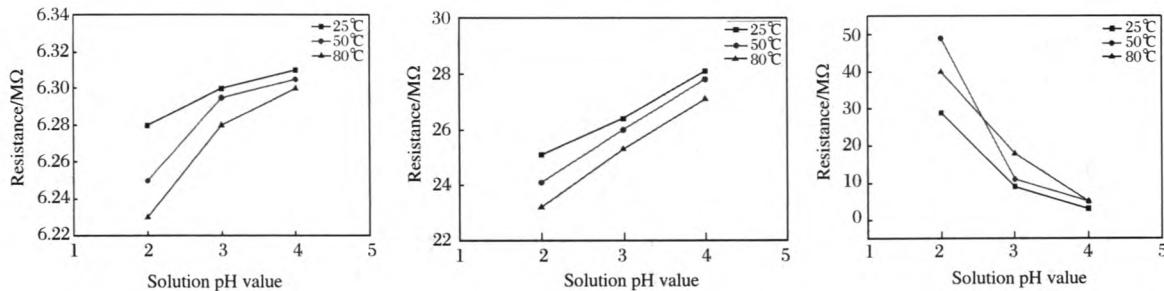


图 3 反应溶液 pH 值对磁芯性能的影响

Fig. 3 The influence of pH value of the reaction solution on magnetic core properties

(a) pH 值与磁芯的密度的关系, (b) pH 值与磁导率的关系, (c) pH 值与电阻的关系

2.2 微观结构

图 4 为不同组分钝化层形貌的扫描电镜照片。从图中可以看到,反应溶液 pH 值为 4 时,钝化层表面更光滑(g、h、i)。相同温度下的反应,随着 pH 值的升高,磁粉颗粒表面变得更加平整与光滑;pH 值降低,生成的磷酸盐总量增加,颗粒表面变得粗糙,某些区域出现了岛状突起。在图中还可以看到,在相同的 pH 值下,随着反应温度增加,颗粒表面出现了明显的凹坑,其中 c 图表面出现了明显的裂纹。

观察结果说明,反应温度升高或者反应溶液 pH 值降低,都会使反应更加剧烈。图 4 中 c 图可以看到有裂纹存在,这是由于其反应溶液 pH 值为 2,参加反应的磷酸较多,反应会产生更多的氢气,同时由

于反应温度为 80°C,分子热运动增加,使大量的氢气在短时间内释放,也产生了一定的热应力,热应力与气体冲击的联合作用,造成了基体表面的损伤,影响了钝化的效果,所以图 2(c)中,在 pH = 2 的情况下 80°C 反应生成的磁芯电阻低于 50°C 下生成磁芯的电阻。可见,反应温度与钝化液 pH 值对于工艺的影响很大。

2.3 盐雾试验

图 5 为磁环盐雾试验后的形貌。测试使用溶液为 5% NaCl 溶液, pH 值为 6.5 到 7.2, 压力桶温度 47°C, 实验箱温度 35°C, 时间 24h。从图中可以看到, b 组磁环表面较为光洁, 产生锈迹较少, 平均腐蚀面积小于磁环表面积的 5%, 属于轻度腐蚀; 总体

来说, a、b、c 组磁环表面锈迹相对较少, 平均腐蚀面积约为磁环表面积的 5% 到 85%, 属于中度腐蚀; g、

h、i、j 组磁环表面锈迹相对较多, 平均腐蚀面积已大于磁环表面积的 85%, 已属于重度腐蚀。

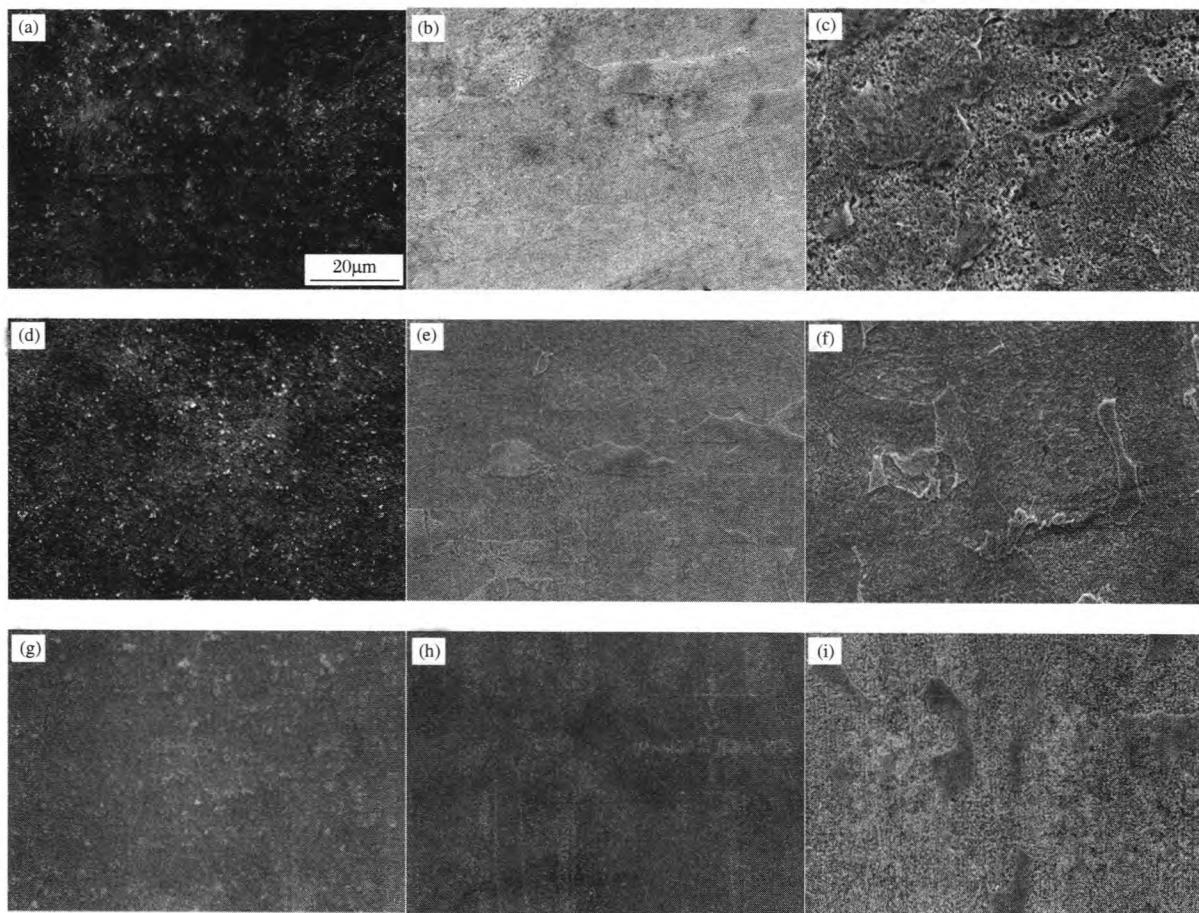


图 4 钝化层 SEM 形貌

Fig. 4 SEM morphology of Passivated layer

(a) $pH = 2, 25^{\circ}\text{C}$, (b) $pH = 2, 50^{\circ}\text{C}$, (c) $pH = 2, 80^{\circ}\text{C}$, (d) $pH = 3, 25^{\circ}\text{C}$, (e) $pH = 3, 50^{\circ}\text{C}$,
(f) $pH = 3, 80^{\circ}\text{C}$, (g) $pH = 4, 25^{\circ}\text{C}$, (h) $pH = 4, 50^{\circ}\text{C}$, (i) $pH = 4, 80^{\circ}\text{C}$

从测试结果可以看出, a、b、c 组磁环由于在反应中有大量的磷酸参与反应, 因此生成的磷酸亚铁盐较多, 成功的包覆在粉末表面, 使磁环在盐雾实验后依然可以呈现较为光洁的表面。而随着反应中磷酸的减少, 生成的磷酸亚铁盐随之减少, 表面包覆不完整, 因此容易被腐蚀, 产生锈迹。可见钝化工艺中, 反应溶液的 pH 值对于试验结果的影响很大。

3 结论

经过不同工艺对气雾化铁粉进行了钝化, 同时对钝化粉压制的磁芯进行了表面观察与性能测试,

得到了以下结论:

1) 铁粉经过钝化后, 会在表面产生钝化膜, 且形状为突起的岛状。

2) 反应温度升高, 磁芯密度与磁导率降低, 磁芯电阻升高; 反应溶液 pH 值降低, 磁芯阻抗升高, 磁芯密度与磁导率降低。

3) 反应溶液 pH 值为 2, 反应温度为 50℃ 时, 所得到的磁芯电磁学性能较好, 得到了最高电阻值 49 MΩ 及满足要求的磁导率, 同时盐雾实验结果表现优秀。

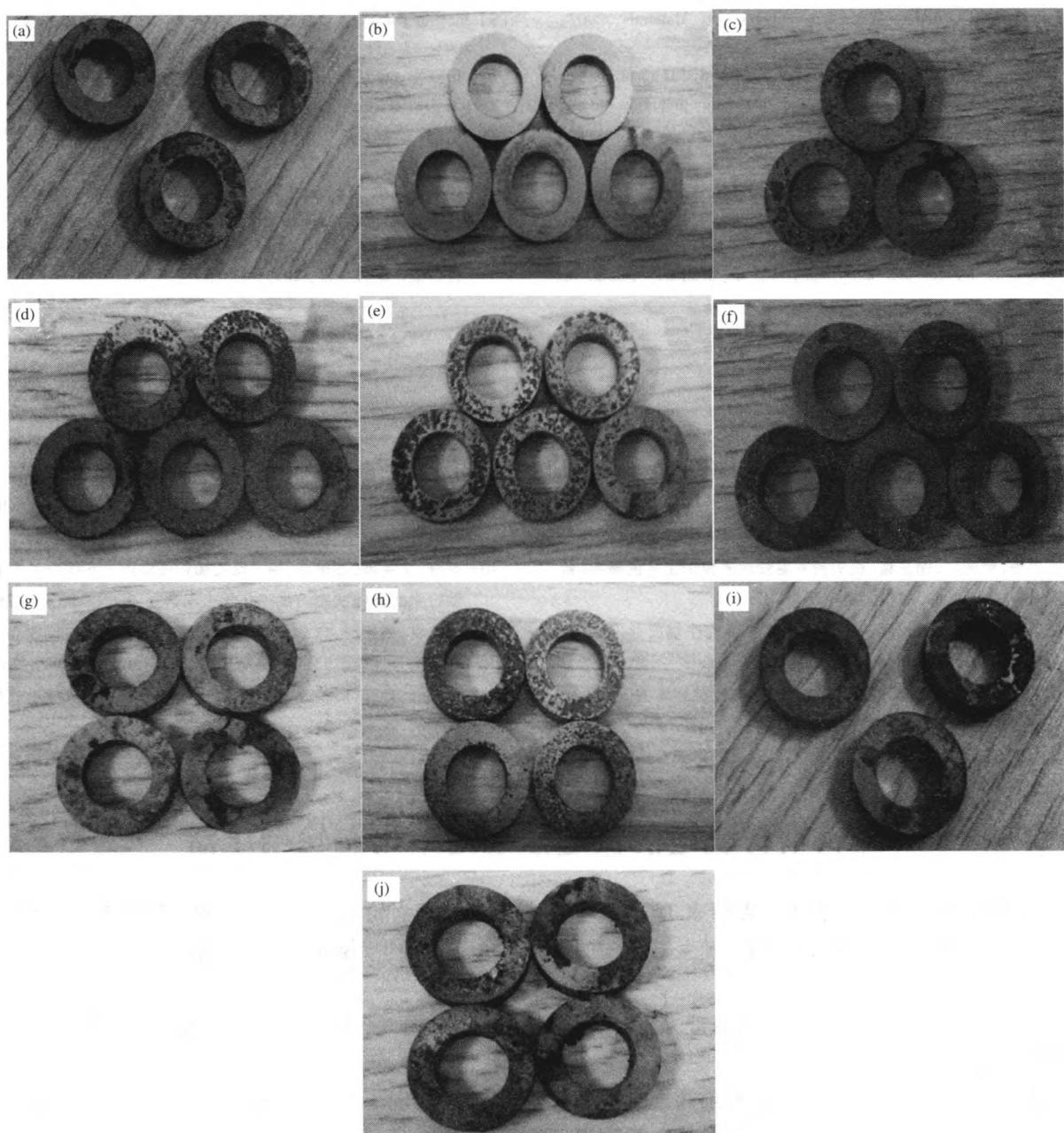


图5 盐雾试验后磁环形貌

Fig. 5 The morphology of magnetic ring after salt spray test

(a) pH = 2, 25°C, (b) pH = 2, 50°C, (c) pH = 2, 80°C, (d) pH = 3, 25°C, (e) pH = 3, 50°C,
 (f) pH = 3, 80°C, (g) pH = 4, 25°C, (h) pH = 4, 50°C, (i) pH = 4, 80°C, (j) 原粉

参考文献

- [1] Shokrollahi H, Janghorban K. Soft magnetic composite materials. *Journal of Materials Processing Technology*, 2007, 189: 1–12.
 [2] Laurenta P, Viaub U, Konna A M, et al. Effect of the magnetic fraction on the complex susceptibility of soft magnetic composite materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1996, 160

: 63–61.

- [3] Lin Z W, Zhu Z G. Three-dimensional magnetic properties of soft magnetic composite materials. *Journal of Magnetic Materials*, 2006, 299: 29–34
 [4] Bayramli E, Olgelioglu O, Ertan H B. Powder metal development for electrical motor applications. *Journal of Materials Processing Technology*, 2005, 161: 83–88
 [5] Shokrollahi H, Janghorban K. Effect of warm compaction on the

- magnetic and electrical properties of Fe-based soft magnetic composites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, 313 : 182 - 186
- [6] Hemmati L, Madaah Hossaini H, Kianvash A. The correlations between processing parameters and magnetic properties of an ironresin soft magnetic composite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, 305 : 117 - 151.
- [7] 李发长, 李一, 贾成厂, 等. 成型工艺对铁基软磁复合材料电磁性能的影响. *粉末冶金技术*, 2012, 12 (6) : 415 - 419
- [8] Yang B, Wu Z B, et al. High-performance Fe/SiO₂ soft magnetic composites for low-loss and high-power applications. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 2010, 43 (36) : 365003 - 1 - 6
- [9] Jansson Patricia. 交直流用铁粉基软磁材料. *粉末冶金工业*, 2001, 21 (11) : 11 - 17
- [10] 田建军, 张德金, 袁勇, 等. 铁基软磁复合材料成形和热处理工艺研究. *粉末冶金工业*, 2011, 21 (4) : 49 - 52
- [11] 赵莉, 李笃信, 李昆, 等. 粘结剂对纯铁磁粉芯性能的影响. *粉末冶金工业*, 2011, 21 (4) : 42 - 48
- [12] 田建军, 崔建民, 袁勇, 等. 磷化工艺制备绝缘软磁粉末及其频率特性研究. *粉末冶金工业*, 2010, 20 (5) : 23 - 26
- [13] 吴深, 孙爱芝, 徐文欢, 等. 软磁复合材料绝缘处理技术的研究进展. *材料导报*, 2013, 27 (5) : 5 - 13

(上接第 50 页)

- 中国陶瓷, 2013, 01: 20 - 22.
- [2] Varma H K, Sivakumar R. Dense hydroxyapatite ceramics through gel casting technique 试验. *Materials Letters*, 1996, 29 (1) : 57 - 61.
- [3] Anathakmar S, Prabhakaran K, Hareesh U S, et al. Gel casting process for Al₂O₃-SiC nanocomposites and its creep characteristics 试验. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 85 (1) : 151 - 157.
- [4] 刘卫华, 贾成厂, 郭志猛. 铁基粉末凝胶注模成形工艺的研究, *粉末冶金工业*, 2006, 16 (1) : 6 - 10.
- [5] 史延涛, 胡学晨, 贾成厂, 等. 铝基材料的凝胶注模成形, *粉末冶金工业*, 2007, 17 (6) : 28 - 32.
- [6] 娄建民, 马奇, 李配配等. 水基注浆成形碳化硅坯体的研究. *中国材料科技与设备*, 2014, 10 (2) : 57 - 59.
- [7] 唐学原, 茹红强. SiC 陶瓷浆料流变性能的研究试验. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2004, 04: 527 - 530.
- [8] 郭小龙, 陈沙鸥, 潘秀宏. SiC 和 Si₃N₄ 纳米颗粒分散中的介质因素试验. *陶瓷工程*, 2001, 01: 6 - 9.
- [9] 赵九蓬, 强亮生, 李垚, 等. BaTiO₃ 颗粒对分散剂 PMAA-NH₄ 的吸附机制研究试验. *无机材料学报*, 2002, 04: 754 - 758.
- [10] 王青, 文利雄, 郑田苑, 等. 聚乙烯亚胺对纳米 SiO₂ 空心颗粒分散行为的影响试验. *高校化学工程学报*, 2006, 05: 752 - 758.
- [11] 刘维良, 刘硕琦, 林幸, 等. 水基流延成形和热压烧结制备碳化硼陶瓷及性能研究试验. *人工晶体学报*, 2009, 04: 989 - 993.
- [12] 田庭燕, 孙峰, 周长灵, 等. ZrB₂-SiC 复合材料凝胶注模成形初探试验. *硅酸盐通报*, 2007, 02: 307 - 315.

金属增材制造能快速修理军用涡轮增压器

总部设在新加坡的涡轮增压器行家 Tru-Marine 开发了为修理涡轮增压器喷嘴环独家制造的增材制造工艺。业务遍及新加坡, 中国, 阿联酋, 荷兰与美国的该公司关注于维护, 保养, 检修和近海的海军用涡轮增压器, 发电厂与机车等用途的补给。

据报道所需的喷嘴环在用通常修理方法的少量时间内, 当需要时, 或作中间选择, 或作翻新零件, 现在都可翻新到像新的状况。

按 Tru-Marine 报道, 喷嘴环的提前磨蚀是常见问题, 在很多情况下, 零件更换导致运作时间长, 成本高。而公司的增材制造工艺, 则直接在原构件上重建磨坏的区域。

Tru-Marine 声称, 多金属合金或者奇异材料做成以改善其所需区域的物理性能。增材制造也容许较为简单的设计, 该设计不用紧固件, 也无焊缝, 这样就提高了性能, 减少了生产周期与交货时间。

随着在抗拉强度与显微结构的实验室检测之正面结果, 增材制造喷嘴环被验证是适用于涡轮增压器用途的。Tru - Marine 在该用途的重大技术突破。得到了政府机关和地方研究机构的大力支持。

译自: Metal AM《金属增材制造》Vol. 1 No. 4 Winter 2015 p. 20

读者可链接: www.metal-am.com/magazine 亦可在该网站查阅与下载您所需任何文献。

萧玉麟: ylx93@aliyun.com

Xiaoyulin123@126.com