



# 热等静压铁氧体磁头材料

王崇琳\*

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110015)

**摘要** 讨论了铁氧体材料的致密化及氧平衡关系, 指出烧结后的相对密度应达到95~96%, 才能顺利进行无包套热等静压处理; 采用等静压力100MPa, 加热至烧结温度下150~160℃时, 即可使材料全致密化; 加压介质Ar气中残留的氧会造成铁氧体材料的氧化, 导致龟裂并使导磁率恶化, 但可控制氧分压加以防止; 导磁率还可通过平衡退火处理得以恢复。

**主题词** 铁氧体 热等静压 磁头材料

## 引言

软磁铁氧体材料已在电子工业中得到广泛应用<sup>[1]</sup>。采用热等静压处理(HIP)可以使软磁铁氧体材料达到全致密, 获得细晶粒组织, 进一步改善性能。1975年K·H·Hardetl首先进行了这方面的研究<sup>[2]</sup>, 接着T·Shinohara和E·Takama等发表了他们的研究结果<sup>[3~4]</sup>。HIP法处理的铁氧体可制成软盘磁头或硬盘温头(Winchester Head)。由于采用无包套热等静压法, 因此烧结体的结构须严格控制, 同时应适当选择热等静压制度, 以保证得到良好性能。

## 1 实验方法

### 1.1 试样制备工艺

采用草酸盐或碳酸盐共沉淀法制成(Mn<sub>0.51</sub>Zn<sub>0.41</sub>)Fe<sub>2.08</sub>O<sub>4</sub>铁氧体粉末, 用WLP-202空气透过仪测定其平均粒度为2.2μm。用透射电镜观察发现, 粉末集聚成团, 其实际粒度为0.15~0.6μm, 因此烧结活性较好。粉末经300MPa压制成20mm×25mm×60mm

条形试样, 在氮基气氛中1290~1360℃烧结2h。用ZO-102型氧化锆氧分压仪测定氮气中的氧含量。采用SL-1实验室型热等静压机进行致密化处理, 温度为1140~1190℃, 保温时间为2h, 压力50~150MPa, 升降温速率控制在5~8℃/min左右, 工作介质为纯氮。

### 1.2 性能测定

试样的密度和开孔孔隙度用排水法精确测定<sup>[5]</sup>, 烧结试样密度值为6~11块试样的平均值, 图上也示出标准差, 个别温度下仅2~3块试样。试样断口用扫描电镜观察, 并辅以能谱法测定原子序数Z≥11以上的元素成分; 金相试样经抛光后用3%HCl热溶液腐蚀。

导磁率用环状试样测定。从试样上切下外径D=7mm, 内径d=3.5mm, 高h=1mm的圆环, 也可直接压制并烧结成D20mm、d12mm、h6mm的试样。环上绕以n匝线圈。用HIP 4192A LF阻抗分析仪测定各频率下的串联等效电路的电感L<sub>s</sub>和损耗D, 由此算出交流复数导磁率的实部μ'和虚部μ''。

\* 王崇琳, 中国科学院金属研究所研究员

收稿日期: 1996.10.6

$$\mu' = K \times L_s \times 10^9 / n^2 \quad (1)$$

$$\mu'' = \mu \times D \quad (2)$$

$$K = 1 / [4.6h \times \log(D/d)] \quad (3)$$

式中,  $D, d, h$  单位为  $\text{cm}$ ,  $L_s$  单位为  $\text{H}$ 。

当  $d = 0.6D$  时, 式(3)可近似的写为:

$$K = (D + d) / 4h(D - d) \quad (3)'$$

弯曲强度用三点法测定, 样品尺寸为  $2\text{mm} \times 3\text{mm} \times 20\text{mm}$  或  $3\text{mm} \times 4\text{mm} \times 20\text{mm}$ , 在微型试验机 Micromachine Mi-44 上试验, 跨距为  $L = 12\text{mm}$ 。测量5个样品, 求其统计平均值和标准差。

## 2 实验结果

### 2.1 热等静压时铁氧体的致密化

由于采用无包套热等静压处理法, 因此要求烧结体的密度尽可能高, 以减少孔隙度和空洞尺度。尤其要避免开孔孔隙, 因为在等静应力下, 它非但不可能促使材料致密, 而且可能引起裂纹产生, 导致试样破坏。

图1和图2示出烧结温度对铁氧体的密度和晶粒度的影响。由图可见, 当烧结温度控制在  $1320 \pm 10^\circ\text{C}$  时, 烧结件的密度可控制在  $4.87 \sim 4.92\text{g/cm}^3$ , 即相对密度为  $95.1 \sim 95.8\%$ , 其开孔空隙度几乎为零。这说明共沉

粉末有较好的活性, 而此时的晶粒度为  $\sim 10\mu\text{m}$  左右。若烧结温度提高至  $1345^\circ\text{C}$  以上, 虽然密度还可进一步提高, 达到  $4.97\text{g/cm}^3$ , 即相对密度为  $97\%$ , 但是晶粒明显长大, 达到  $20 \sim 30\mu\text{m}$ , 结果导致材料脆化。

图3(a)和(b)分别表示在  $150$  和  $100\text{MPa}$  压力下热等静压前后密度的变化, 采用较低压力如  $100\text{MPa}$ , 当加热温度达到  $1155 \sim 1165^\circ\text{C}$  时, 即比烧结温度低  $150^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$  时, 便可制成全致密的铁氧体材料。由图可看出, 当烧结件相对密度低于  $94\%$  时, 热等静压后致密化效果甚差。这种试样的心部为封闭孔隙, 加压时可变形致密, 但其表面有较多开孔孔隙, 高压气体充入其中, 起不到压缩试样的

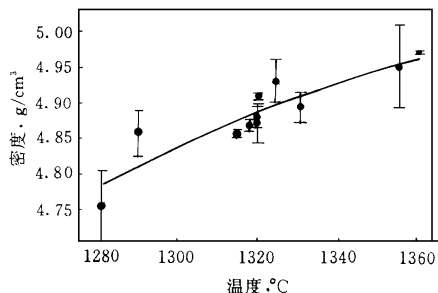


图1 烧结温度对铁氧体密度的影响



图2 烧结温度对铁氧体晶粒度的影响  $\times 100$

a.  $1305^\circ\text{C}$  b.  $1318^\circ\text{C}$  c.  $1350^\circ\text{C}$

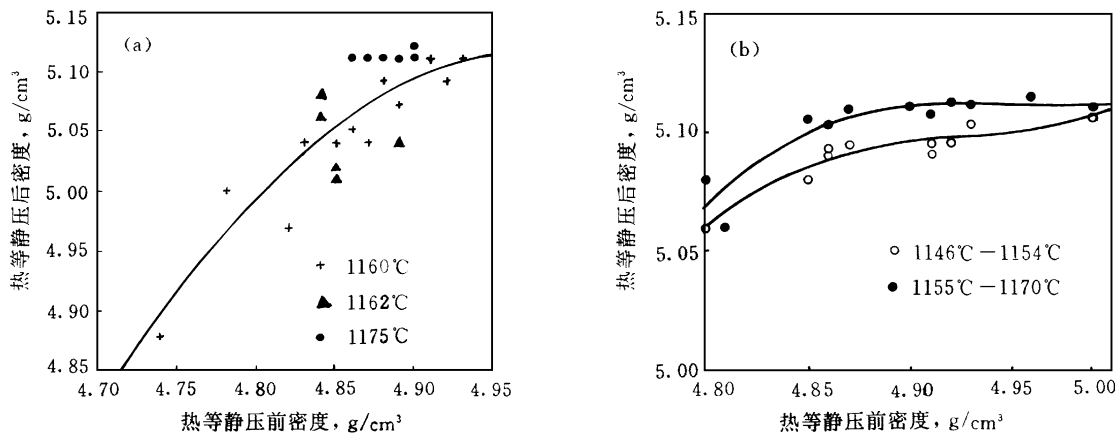


图3 铁氧体热等静压前后的密度变化

a·p=150MPa

b·p=100MPa

作用,结果试样品内密外松。由于心部发生约1.4%的线性收缩,而表面几乎无变化,因此心部在拉应力作用下产生较多裂纹。只有当

烧结密度达到95%以上时,热等静压后致密化效果才明显。

观察热等静压前后金相及断口(图4,5),

烧结状态

热等静压状态

图4 热等静压前后铁氧体的金相组织 ×100

a.1160℃

b.1190℃



图5 热等静压前后铁氧体的断口

a. 热等静压前      b. 热等静压后



图6 热等静压铁氧体材料中的微孔

a. 国外商品      b. 本研究试样

发现(1155℃~1165℃)条件下晶粒度未发生明显的变化,一般为~10 μm 左右。当热等静压的温度低于1140℃,或压力低于50MPa,材料因塑性流动不足而使其内部留有空洞。若热等静压的温度提高至1190℃以上,则在保温保压过程中晶粒长大,如4(b),此时材料易脆化。

值得注意的是,有时热等静压后铁氧体晶粒内尚存在0.5~1 μm 左右的微孔(图6),在某些外购的商品中也有此种针孔。样品抛光后的低倍组织呈雾状。这种孔隙会明显降低材料的电磁性能,一定要设法消除。

2.2 热等静压前后铁氧体的力学性能

铁氧体材料经热等静压后,密度提高,孔隙消除,弯曲强度几乎提高了一倍,见表1。

2.3 热等静压时铁氧体的氧化

表1 热等静压前后 Mn-Zn 铁氧体的抗弯强度

	烧结状态	热等静压状态
密度, g/cm <sup>3</sup>	4.87	5.11
抗弯强度, MPa	63.6±22.3	122±23

铁氧体材料经热等静压处理后密度提高,力学性能得以改善,电磁性能也应进一步改进。然而在热等静压处理后试样表面往往出现龟裂,深度为~1mm(见图7),以此为裂纹源向深部扩展,可使整个材料破坏。因而导磁率非但未能改善,反而明显下降(见图8)。研究表明<sup>[6]</sup>,这是由于热等静压处理时发生了氧化,尽管工作介质的氩含量达99.5%以上,但氧分压仪测定残留的氧含量达~1000ppm,即氩中含0.1%氧。进行热等静压处理时,容器中的氧分压高达0.1~

0.15MPa,即1~1.5大气压,这已经远远超出了在热等静压温度下的平衡氧分压的50~100倍<sup>[7]</sup>,这样高的氧压必然导致材料从表面开始氧化。晶格常数精确测定表明(表2),热

等静压时,尺寸较大的 $\text{Fe}^{2+}$ 离子(0.083nm)会氧化为较小的 $\text{Fe}^{3+}$ 离子(0.067nm),故使样品表层的晶格常数有所减少。

图7 铁氧体材料在热等静压后的表面龟裂 ×100

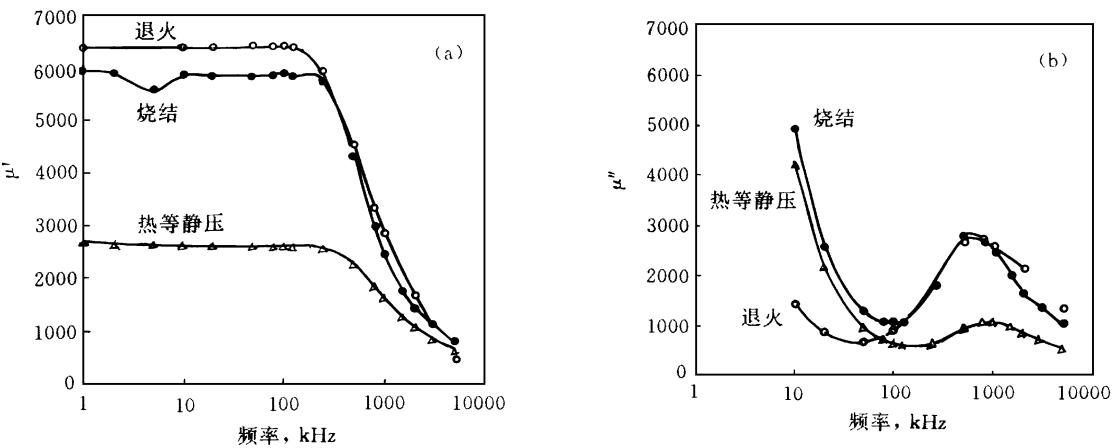


图8 铁氧体材料的磁谱

表2 热等静压前后 Mn-Zn 铁氧体的晶格常数

试 样	烧结后的表面	热等静压后表面	热等静压后心部
晶格常数	0.84839	0.84654	0.84853
nm			

表层与心部的晶格常数相差达0.24%,按虎克定律  $\sigma = E \epsilon$  若  $\epsilon$ 取上述数值的一半,

即0.12%,E 值为 $2 \times 10^5 \text{MPa}^{[8-9]}$ ,则表面应力达到~240MPa,这已超过了铁氧体材料的强度。X 光测定应力表明,烧结后表面为压应力,而热等静压后表面为拉应力,达90MPa左右,正是这种拉应力造成了龟裂现象。采取降低氧分压的措施,则可减少或避免这种裂

纹。

## 2.4 铁氧体电磁性能的恢复和改善

铁氧体材料在热等静压后进行平衡退火处理, 使其交流导磁率得到恢复和改善。其处理步骤为: 样品置于氮基气氛炉中, 加热至  $800 \sim 1100^{\circ}\text{C}$ , 保温约 1h, 随后以  $5 \sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  速率降温。在整个过程中应严格控制氧分压, 典型曲线如图9。经过处理后, 其交流导磁率明显恢复, 并得以改善(图8a)。

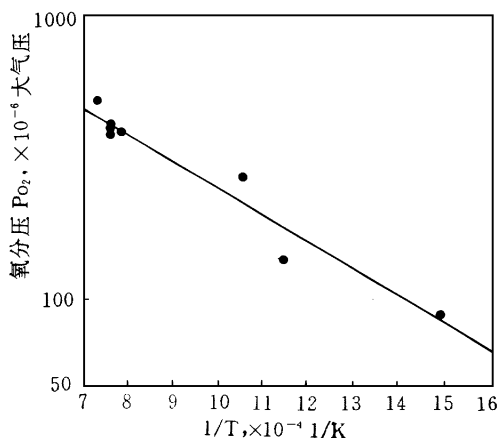


图9 铁氧体材料平衡退火处理的氧分压控制

## 3 讨论

相对来说, 致密化工艺的优化是一件较为容易的事, 可通过实验选择适当的温度及压力条件, 当然也可采用某些模型进行优化处理, 以减少实验工作量, 本文对此不细致讨论。提高铁氧体交流导磁率是非常重要的, 有必要认真分析。

一般认为, 减少材料的内应力能提高其交流导磁率, 按常规的材料处理工艺, 降低加热或冷却速率, 可减少内应力。为此, 在热等静压冷却时, 曾采用过  $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的慢速降温试验, 然而, 材料的交流导磁率仍然严重恶化。

根据磁畴理论<sup>[8,10,11]</sup>, 对于立方晶体,  $[111]$ 为易磁化方向, 由磁畴转动引起的多晶材料的导磁率为:

$$\mu = \frac{2\pi M_s^2}{K_1} \quad (4)$$

式中  $M_s$  —— 饱和磁化强度

$K_1$  —— 磁晶各向异性导数

若应力为各向异性时, 得到导磁率  $\mu$  与内应力  $\sigma$  的关系为:

$$\mu = \frac{8\pi M_s^2}{9\lambda\sigma} \quad (5)$$

式中  $\lambda$  —— 磁致伸缩系数

注意, 这里  $\sigma$  表示不均匀的应力。铁氧体在高等静压力处理后其交流导磁率的测试表明<sup>[12]</sup>, 对全致密材料来说, 即使加上  $100\text{MPa}$  的高等静压力, 材料的导磁率几乎未发生变化, 只有非致密材料, 即含有空洞的铁氧体材料, 在等静应力处理后其导磁率才下降,  $\mu$  值与等静应力  $P$  呈双曲线关系, 这证明只有材料中的不均匀应力才会导致  $\mu$  值蜕化。

铁氧体的亚铁磁性是  $\text{Me}^{2+}$  通过  $\text{O}^{2-}$  与  $\text{Me}^{3+}$  离子的超交换作用而产生的<sup>[8]</sup>, 在铁氧体中不仅要有一定数量的  $\text{Me}^{2+}$  和  $\text{Me}^{3+}$ , 而且在  $\text{O}^{2-}$  离子组成的八面体间隙( $0.054\text{nm}$ )和四面体间隙( $0.046\text{nm}$ )中有合理的分布。为了提高  $\text{Mn-Zn}$  铁氧体的导磁率, 一般不采用正分配方, 即不采用  $50\%\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 因为该成分的  $K_1$  值还为负值, 其数量约为  $10^4 \text{ eg}/\text{cm}^3$ 。适当增加  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  在铁氧体中的含量, 烧结时, 过量的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  转化为  $\text{FeO}$ , 即形成  $\text{Fe}^{2+}$ , 则  $K_1$  值变为正值。采用适当的成分, 如对  $\text{Mn-Zn}$  铁氧体, 用  $52 \sim 53\%\text{Fe}_2\text{O}_3$  时,  $K_1$  值接近于零, 其导磁率很高, A. Witrop 研究结果指出<sup>[13]</sup>, 稍微过量的  $\text{Fe}^{2+}$  可改善导磁率。本研究采用了这种成分, 在烧结状态下存在有部分  $\text{Fe}^{2+}$ , 其交流导磁性能很好(见图8a), 但是在热等静压时, 它氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ , 导致磁性能的蜕化(图8b), 在随后的平衡退火后,  $\text{Fe}^{3+}$  又被还原为  $\text{Fe}^{2+}$ , 使磁性能恢复(图8a)。在退火时发现样品减重  $\sim 0.01\%$ , 说明退火时有氧逸出, 为还原过程。按图9所示  $\log P_{O_2} \sim 1/T$  曲线, 根据热力学理论<sup>[14]</sup>, 可以算出

$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  的焓变为  $18\text{kJ/mol}$  即  $0.18\text{eV}$ 。

本实验中样品厚度为  $1\text{mm}$ , 若认为退火一小时已扩散均匀, 按扩散理论<sup>[15]</sup>, 应有  $Dt/l^2 \approx 1$  ( $D$  为扩散系数,  $t$  为扩散时间,  $l$  为扩散距离)。取半样品厚度, 即  $0.5\text{mm}$ , 则可估计扩散系数  $D$  应为  $6.9 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ 。但据文献<sup>[16]</sup>, 用  $^{59}\text{Fe}$  同位素测出  $1100^\circ\text{C}$  时的  $D$  值仅为  $2 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ , 两者相差一个数量级。又据蠕变试验<sup>[17]</sup>, 测得氧于晶界的扩散激活能为  $Q = 217\text{kJ/mol}$ ,  $1100^\circ\text{C}$  的  $D$  值仅为  $\sim 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$  数量级, 与此相差更多。看来, 铁氧体的扩散机制还需进一步研究。

以上研究结果说明, 严格控制热等静压时的氧压, 可防止样品龟裂及磁谱的蜕化, 在此条件下, 尽管采用了较高的冷速, 例如  $13^\circ\text{C}/\text{min}$ , 甚至更高, 也未发现试样开裂。

## 4 结 论

1) 当采用无包套热等静压处理  $\text{Mn-Zn}$  铁氧体时, 烧结后的相对密度应达到  $95 \sim 96\%$ , 才能顺利进行致密处理。当等静压力为  $100\text{MPa}$  时, 加热至低于烧结温度  $150 \sim 160^\circ\text{C}$  时, 即可实现全致密化。

2)  $\text{Mn-Zn}$  铁氧体存在低压氧平衡关系, 加压介质  $\text{Ar}$  气中残留的氧会造成铁氧体材料的氧化, 导致龟裂和导磁率恶化。但可通过控制氧分压加以防止, 也可经低氧压平衡退火处理得以恢复,  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  的焓变为  $18\text{kJ/mol}$  即  $0.18\text{eV}$ 。

致谢: 苗静荣、崔桂花、赵青、赵新国、姜文彬等参加了试验工作, 谨致谢意。

## 5 参考文献

- 1 近甲聪值等编·韩俊德, 杨膺善译·磁性体手册(下)·北京: 冶金工业出版社, 1985, 431~440
- 2 K H Hardetl·Bull Am Ceram Soc, 1975, 54:201
- 3 T Shinohara and S Murakami·in Proc of Int Conf on Ferrites, 1980. 321
- 4 E Takara and M Ito·IEEE Trans Magn MAG, 1979, 15:1858
- 5 王崇琳·粉末冶金技术, 1989, 7:42
- 6 Wang Chinglin·Chin J Met Sci Technol, 1990, 6:444
- 7 P I Slick·in Proc of Int Conf on Ferrites, (eds, Y Hoshino et al) University of Tokyo Press, 1981. 1980, 81
- 8 周志刚等·铁氧体材料·北京: 科学出版社, 1981. 7~12, 82~86, 152~157, 230~234, 280
- 9 E Hirota et al·in Proc of Int Conf on Ferrites, 1980. 667
- 10 钟文定·铁磁学(中册)·北京: 科学出版社, 1987. 257~262
- 11 Chih-Wen Chen·Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials·North-Holland Publishing Company, 1977. 109
- 12 Wang Chinglin·Chin J Met Sci Technol, 1992, 8:51
- 13 A Witrop IEEE Trans, 1978, May Mag - 14: 439
- 14 R A Swalin·Thermodynamics of Solids·2nd Edition, 1972. 105~118
- 15 J Crack·The Mathematics of Diffusion·Clarendon Press, 1967
- 16 S Ogawa and Y Nakagawa·J Phys Soc Jpn, 1967, 23:179
- 17 T Nishikawa·in Proc of Int Conf on Ferrites, 1980. 306

## 来 稿 须 知 ·

应中国科技信息研究所“中国科技论文统计与分析”、中国科学院“中国科学引文数据库”等方面的要求, 请来稿作者注意以下几项内容:

- (1) 作者所在单位中, 大学应列出系名或研究所名(中、英文名应齐全);
- (2) 论文性质及受资助情况, 例如  $\times \times \times$  基金项目、 $\times \times \times$  攻关课题、 $\times \times \times$  科技规划项目、 $\times \times \times$  重点实验室资助等;
- (3) 第一作者信息包括姓名、性别、职称、学位、院士、博导等, 主要从事的工作、发表论文数及获奖情况。

## Abstracts( Selected)

**HIP Ferrites for Magnetic Heads** Wang Chonglin (Institute of Metal Research, Academia Sinica, 110015)

The densification process and equilibrium relations of ferrites are discussed. It is pointed out that the relative density of ferrites after sintering should be reached the value of 95%~96% theoretic density in order for HIP without encapsulating layer. It could be fully densified at the temperature 150 ~ 160°C below sintering temperature under the pressure of 100 MPa. Oxidation, cracking and the deterioration of permeability can be found due to residual oxygen in argon and can be prevented by controlling partial pressure of oxygen. The permeability can also be recovered by annealing in balanced atmosphere.

Key words: ferrite, HIP

**The Study on the Flow abilities and Pyrolytic Behavior of PW-EVA-SA MIM Binders**

Li Yimi, Qu Xuanhui, Qiu Guanghan, Yan Hansong, Mao Jinyin, Huang Baiyun (Central-South University of Technology, Changsha 410083)

The viscosity of PW-EVA-SA MIM binder with different ratio were measured and the flowabilities were compared. TGA and DTA test was conducted for binder, every component of binders and feedstocks, and the pyrolytic behavior was studied.

Key words: binder, metal injection molding, viscosity, thermal decomposition

**Effect of TiH<sub>2</sub> powder on self-propagating high-temperature synthesis of TiB<sub>2</sub>** Sun Xiaodong, Fu Zhengyi, Yuan Runzhang

(Wuhan University of Technology, 430070)

TiB<sub>2</sub> powders were synthesized by the thermal explosion mode of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) from Ti (or TiH<sub>2</sub>), Al and B powders. The effects of TiH<sub>2</sub> powders and synthesis temperature on the process of TiB<sub>2</sub> combustion reaction were studied. The mechanism of TiB<sub>2</sub> formation were discussed.

Key words: TiH<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>, SHS

**Cold pressing and its effect on microstructure of (Bi-2223)/Ag superconducting tapes** Ma Yanwei (Dept. of Metal Forming, University of Science and Technology, Beijing, 100083) Wang Zutang (Tsinghua University, 100084)

Cold pressing of Ag-clad Bi-2223 superconducting tapes was systematically studied. The results showed that cold pressing was effective to fabricate tapes with good texture and high J<sub>c</sub> values. The optimum technical parameters are sintering times at 838°C for 60h and pressing twice with pressure 2.0 GPa and 2.5 GPa for the first and second compaction respectively. Reduction rate of cold pressing was  $1.5 \times 10^{-4}$  mm/s.

Key words: Bi-based superconducting tapes, cold pressing

**Study of Micrograph of AlN Synthesized by SHS Method in High Pressure Nitrogen gas**

Jiang Guojian, Zhuang Hanrui, Li Wenlan, Wu Fengying, Zhang Baolin (Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 200050)

Aluminum nitride (AlN) has been pre-