

# 直接喷墨打印喷头直径对铁磁软磁材料成形性能的影响

任向远, 邵慧萍, 郑航, 张乐

(北京科技大学, 北京 100083)

**摘要:** 以羰基铁粉为原料, DISPER-Y220 为分散剂, 制备出粘度为 0.55 Pa·s, 流动性良好的料浆, 以此料浆作为打印“墨水”, 利用直接喷墨打印成形技术制备出纯铁软磁材料制件。喷头直径分别 0.5、0.8 和 1.0 mm, 打印成形后通过脱脂和烧结制备出制件。结果表明: 分散剂添加量为 1% 时(质量分数), 料浆粘度最低, 随着固含量的增大, 料浆粘度变大, 随着剪切速率的增大, 料浆表现为剪切变稀特征; 喷头直径为 0.8 mm 所打印的烧结体, 表面粗糙度 ( $R_a$ ) 最低, 其  $R_a$  为 0.8  $\mu\text{m}$ ; 在 1300  $^\circ\text{C}$  保温 2 h 烧结后, 喷头直径为 0.5 mm 打印的烧结体致密度最高, 为 96.3%, 其磁饱和感应强度  $B_s$  达到 1.53 T, 最大磁导率  $\mu_{\text{max}}$  达到 2630。

**关键词:** 料浆; 直接喷墨打印技术; 羰基铁粉; 软磁材料; 致密度

中图分类号: TG132.2<sup>+</sup>7; TM272

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)02-0606-06

纯铁软磁材料又被称为电工纯铁, 是一种应用最早、价格最便宜、易于加工而用量最大的软磁金属材料, 主要用于制造在低频或直流磁化下电磁铁的铁芯和磁极, 继电器的磁路和各种零件, 感应式和电磁式测量仪表的各种复杂导磁元件, 扬声器的磁路, 电话中的振动膜、磁屏蔽, 直流电机和小型异步电机的机壳、极靴、转子、定子等<sup>[1-4]</sup>。

目前, 制备纯铁软磁材料的方法主要有锻造 (Forging)、粉末冶金 (powder metallurgy, PM)、金属注射成形 (metal injection molding, MIM) 等。虽然精密锻造工艺制得的纯铁软磁材料相对密度接近 100%, 磁性较高, 但是由于生产工序繁多, 存在生产周期长, 原材料浪费大, 生产成本高等问题, 该工艺不具有近净成形等优点, 多用于生产软磁合金片<sup>[5]</sup>。采用粉末冶金技术制备软磁材料磁性零件、复杂零件的生产将受到限制, 烧结密度也不高, 产品性能低<sup>[6]</sup>。粉末注射成形技术制备纯铁软磁材料零件, 虽然烧结密度大于传统粉末冶金技术所制备的纯铁软磁材料, 但是由于有机物添加量较多, 烧结体含氧量远远高于粉末冶金方法制备的纯铁软磁材料, 造成纯铁软磁性能较低, 另外, 注射成形技术仅适合薄壁小尺寸零件批量生产, 模具成本较高<sup>[7]</sup>。因此, 为解决传统成形方法难以制备复杂零件的问题, 有必要采用一些新型的制备成形技术。

直接喷墨打印成形技术 (direct inkjet printing, DIP) 是最近发展起来的众多增材制造技术 (additive manufacturing, AM) 的一种。其工作原理以低黏度、高固相含量、均一稳定的悬浮陶瓷料浆作为打印“墨水”, 根据 3D CAD 模型数据, 打印机喷头将陶瓷料浆逐层喷射到打印平台上, 同时以化学固化或物理固化等方式对“墨水”进行原位固化定型。重复以上打印过程, 直到零件坯体分层成形, 完成全部打印操作<sup>[8-10]</sup>。直接喷墨打印成形技术不需要传统的模具、刀具、夹具等多道工序, 缩短了加工周期, 利用数据模型可打印任意复杂形状的零部件, 包括金属、合金、金属基梯度复合材料、陶瓷基梯度复合材料。将直接喷墨打印技术应用于纯铁软磁合金零部件的生产, 不仅能解决传统工艺制造的难题, 而且能够实现软磁材料高性能、低成本、快速化和工业化生产。目前, 各国学者已对直接喷墨打印技术进行了相关研究, DIP 技术已经实现氧化铝<sup>[11]</sup>、氮化硅<sup>[12,13]</sup>、氧化锆<sup>[14-16]</sup>、钛酸钡<sup>[17]</sup>、硫化钼<sup>[18]</sup>、氧化钛-氧化硅<sup>[19]</sup>等陶瓷材料的成形, 但这些研究都局限于陶瓷材料喷墨打印成形技术, 对于金属材料, 特别是磁性材料并没有展开广泛的研究。

本实验以羰基铁粉为原料, 研究了金属料浆流变特性, 不同尺寸喷头对零件表面质量、烧结密度以及所制备纯铁软磁产品性能的影响。

收稿日期: 2017-02-23

基金项目: 国家自然科学基金 (51274039)

作者简介: 任向远, 男, 1989 年生, 硕士, 北京科技大学新材料技术研究院粉末所, 北京 100083, 电话: 010-82377286, E-mail: ustbrenxiangyuan@163.com

# 1 实验

实验所用的金属粉末为羰基铁粉，平均粒径为 4  $\mu\text{m}$ 。料浆中有机溶剂为甲苯，有机单体为甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA)，引发剂为过氧化苯甲酰 (BPO)，催化剂为 N,N-二甲基苯胺 (TEMED)，以上试剂均为分析纯，分散剂为德国毕克化学公司生产的 DISPER-Y220。

实验仪器：北京科技大学自主研发的 3D 打印设备、NDJ-79 粘度计，1700  $^{\circ}\text{C}$  快速升温管式电炉，OLYMPUS 激光共聚焦显微镜 (-OLS4000)，美国 QUANTUM DESIGN 公司多功能物理特性测量系统 (PPMS-9)。

图 1 为原料粉的 SEM 照片。可以看出，羰基铁粉为球形颗粒、分散性良好，没有明显的团聚现象。直接喷墨打印流程图如图 2 所示。首先将有机溶剂甲苯和有机单体按照体积比 1:1 混合，制得有机单体浓度为 50%(体积分数)预混合液；然后加入不同含量的分散剂及羰基铁粉，并在  $\text{N}_2$  气氛下球磨 6~8 h 后获得均一稳定悬浮料浆；之后将金属料浆通过不同尺寸的喷嘴，采用化学引发凝胶固化机制，实现金属料浆边打印、边原位固化的效果，如图 3 所示。打印完毕之后，将固化后的坯体置于 60~80  $^{\circ}\text{C}$  的真空干燥箱中干燥 4~8 h，最后把获得的干坯在真空管式炉氩气气氛中 1300  $^{\circ}\text{C}$  保温 2 h 完成脱脂烧结。

采用 NDJ-79 型旋转粘度计测量料浆的粘度。采用剑桥 S-250MK2 扫描电镜观察原料粉末的粒度形貌以及烧结产品的显微形貌 (SEM)。采用阿基米德排水法测量烧结体密度。采用 OLYMPUS 激光共聚焦显微镜 (-OLS4000) 检测试样表面粗糙度及表面形貌。利用美国 QUANTUM DESIGN 公司多功能物理特性测量系统 (PPMS-9) 测量纯铁软磁性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 羰基铁粉悬浮料浆流变特性

利用直接喷墨打印技术制备致密度高、性能优异

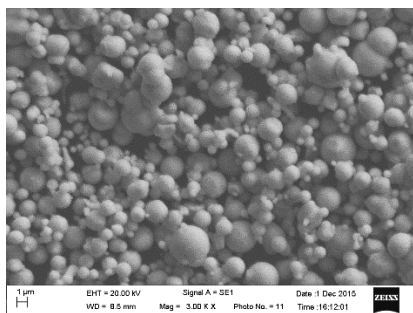


图 1 羰基铁粉的显微形貌

Fig.1 Morphology of carbonyl iron powders

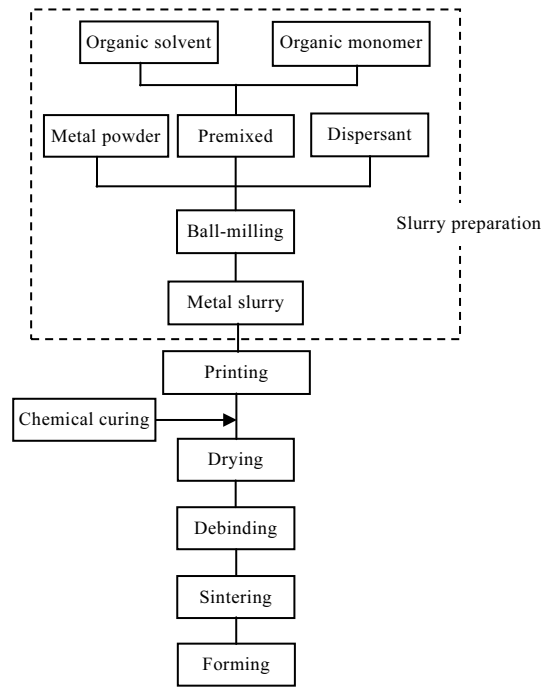


图 2 直接喷墨打印成形技术工艺流程

Fig.2 Flow chart of direct inkjet printing process

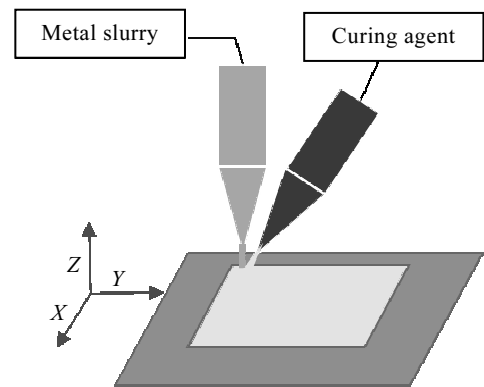


图 3 直接喷墨打印成形技术原理

Fig.3 Scheme of direct inkjet printing process

的纯铁软磁材料的主要基本条件是获得低粘度、高固相、均一稳定的悬浮料浆。图 4 所示为不同分散剂添加量对固相体积分数为 50%的羰基铁粉浆料粘度的影响。由图可以看出，随着分散剂加入量的增加，粘度逐渐降低；当分散剂的加入量达到 1%时 (质量分数)，浆料的粘度达到最低，进一步增加分散剂量时，料浆粘度反而增加。出现这种现象的原因可能是由于分散剂分散作用机制引起的。当分散剂添加量比较少时，分散剂吸附在羰基铁粉颗粒表面，产生空间位阻效应，使得颗粒间部分不能相互接触，团聚现象减少，表现为粘度逐步降低；当分散剂加入量逐渐增加至铁粉颗

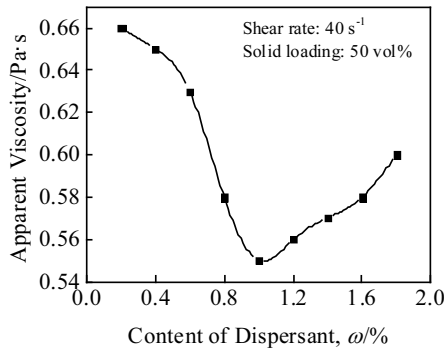


图 4 分散剂添加量对料浆粘度的影响

Fig.4 Effect of content of dispersant on apparent viscosity of the slurry

粒表面的吸附量达到饱和时, 羧基铁粉颗粒之间不能完全接触, 此时料浆粘度应该是最底的。如果分散剂继续加入, 则过量的分散剂会游离于预混合液中, 为了降低体系表面能, 分散剂将聚集形成胶团, 从而使得料浆的粘度也随之升高。分散剂最佳添加量为 1%, 料浆粘度为 0.55 Pa·s。

图 5 为不同固含量对料浆粘度以及开始沉降时间的影响。悬浮液的粘度随悬浮液固含量的增加而增加。固含量很小时, 这种变化呈线性规律。固含量较大时, 则呈非线性变化, 固含量继续增大, 则粘度急剧增大。当达到某一固相含量时, 粘度直线上升, 趋向于无穷大, 悬浮液将无法流动, 这时的固含量为极限值  $\Phi_{max}$ 。可使用修订的 Krieger-Dougherty<sup>[20]</sup>经验公式来描述浓悬浮体的粘度行为:

$$\eta = \eta_0(1 - \Phi/\Phi_{max})^{-n} \quad (1)$$

式中,  $\eta$  为浓悬浮体粘度,  $\eta_0$  为预混合液粘度,  $\Phi$  为实验中料浆固含量,  $\Phi_{max}$  为料浆固含量极限值。通过对实验数据拟合, 得到拟合值  $n=2.00$ ,  $\Phi_{max}=0.638 \pm$

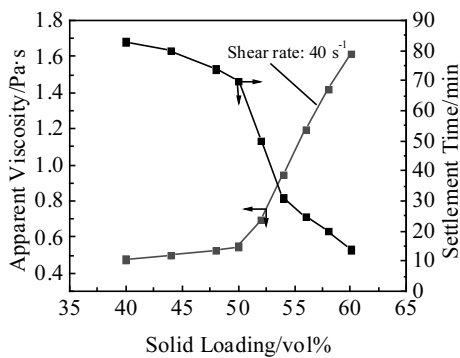


图 5 固含量对料浆粘度及开始沉降时间的影响

Fig.5 Effect of solid loading on viscosity of the slurry and the time of started sedimentation

0.006, 说明可以用 Krieger-Dougherty 模型描述该料浆流变行为。由图 5 可以看出, 随着固含量的增大, 料浆开始出现沉降的时间缩短。特别在固含量大于 50% 时, 沉降越来越快, 不利于直接喷墨打印成形技术制备大尺寸零件。

图 6 为在不同剪切速率下, 料浆流变行为。由图 6 可以看出, 料浆表现出假塑性流体特性, 呈剪切变稀的特征。在较低的剪切速率下, 料浆中的颗粒因范德瓦耳斯引力团聚在一起。剪切力过小, 不足以破坏颗粒中的团聚结构, 造成浆料的粘度较高。在较高的剪切速率下, 剪切力较大, 足以破坏料浆中颗粒之间存在的范德瓦耳斯力, 表现为料浆粘度降低。此流变行为表明, 浆料有利于挤出成形打印, 不易堵塞喷头。

### 2.2 不同喷头直径对烧结体表面质量的影响

图 7 为直径 0.5, 0.8 和 1.0 mm 喷头所打印零件的表面粗糙度及表面形貌。颜色越暗, 表面越平整, 其测量得到粗糙度  $R_a$  分别为 1.5、0.8、2.8  $\mu\text{m}$ 。由此可以看出, 喷头直径为 0.5 mm 和喷头直径为 0.8 mm 打印出的零件表面粗糙度相差仅为 0.7  $\mu\text{m}$ 。分析认为, 利用喷头直径为 0.5 和 0.8 mm 打印试样时, 固化剂不仅具有固化作用, 还具有润湿“打印丝”的作用, 使其均匀铺展, 降低零件表面粗糙度。但当喷头直径为 1 mm 时, “打印丝”过于粗大, 固化剂无法润湿“打印丝”, 造成所打印零件表面粗糙度较大, 为 2.8  $\mu\text{m}$ 。

### 2.3 烧结体的显微组织形貌

利用阿基米德排水法测得以直径为 0.5、0.8、1.0 mm 喷头打印样品烧结体的密度分别为 7.58、7.39、7.16  $\text{g}/\text{cm}^3$ , 所以 3 种制件的致密度分别为 96.3%、93.9%、90.98%。

对以上 3 种制件烧结后的样品在扫描电镜下观测其孔隙形貌和分布, 结果见图 8。可以看出, 3 种打印试样的孔隙基本上已经接近球形, 说明烧结温度已经足够高, 足以使金属元素进行充分的扩散。图 8a 样品

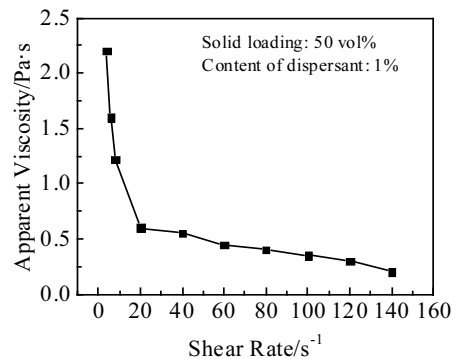


图 6 剪切速率对料浆粘度的影响

Fig.6 Effect of shear rate on apparent viscosity of the slurry

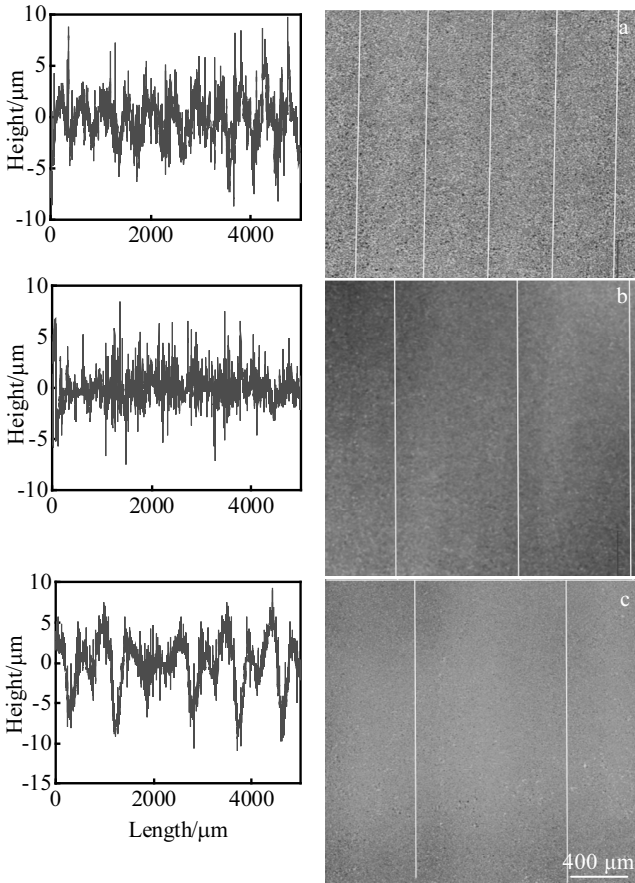


图 7 直径为 0.5、0.8 和 1.0 mm 喷头打印试样所对应的表面粗糙度及表面形貌

Fig.7 Surface roughness and morphologies of the samples inkjet printed with different nozzle sizes: (a) 0.5 mm, (b) 0.8 mm, and (c) 1.0 mm

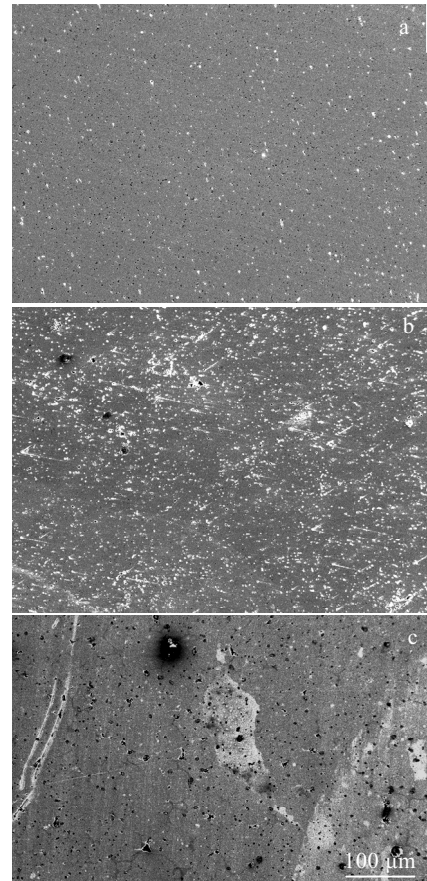


图 8 以直径为 0.5, 0.8 和 1.0 mm 喷头所打印烧结试样的扫描电镜照片

Fig.8 SEM images of the sintered workpieces inkjet printed with the nozzle size of 0.5 mm (a), 0.8 mm (b) and 1.0 mm (c)

中的孔隙最小，且分布均匀，图 8b 孔隙较大，图 8c 孔隙相对更大，且存在异常大孔，孔隙率较大。分析认为，由于烧结过程是单元系烧结，单元系烧结的主要机构为扩散和流动，孔隙表面自由能的降低是烧结的驱动力，孔隙的消失主要是在高温保温烧结阶段完成。烧结过程中，孔隙网络依靠体积扩散和塑性流动方式逐渐形成隔离闭孔并逐渐收缩，收缩的同时依靠表面扩散和蒸发与凝聚，孔隙得到球化。形成隔离闭孔之后，如果闭孔过大，造成闭孔中气体的压力增加，甚至大于引起孔隙收缩的表面张应力，这时孔隙收缩就停止，烧结体将存在较大尺寸的孔隙。实验中采用直径为 0.8 和 1.0 mm 喷头打印试样时，由于“打印丝”过于粗大，“打印丝”之间可能没有完全结合，造成存在大量的大孔隙。由于孔隙较大，即使经过高温烧结也会形成大尺寸闭孔，大尺寸闭孔将无法收缩。这和所测量的密度相符合。图 9 为利用直径为 0.5 mm 喷头打印的纯铁软磁零件。



图 9 直接喷墨打印成形的试样

Fig.9 Samples printed by direct inkjet printing process: (a) the green body and (b) the sintered body

2.4 不同直径喷头打印制件软磁性能比较

图 10 和图 11 分别为利用不同直径喷头所打印烧结试样对应的磁滞回线及磁化曲线。测量时所加的外场为 480 kA/m，磁滞回线及磁化曲线应能正确反映出矫顽力、饱和磁感应强度、剩余磁感应强度以及最大磁导率等参数，其中磁饱和感应强度和最大磁导率是描述软磁材料的 2 个重要表征参数，剩磁磁感应强度和矫顽力只是辅助表征参数。在国际单位制中，磁感应强度  $B$  和磁矩  $M$  的关系为：

$$B=H+4\pi M \quad (2)$$

式中， $H$  为外加磁场，经过单位换算之后，得出表 1 直接喷墨打印的纯铁软磁材料与传统技术制备成形制品的性能对比。从表中的实验数据可以看出，直径为 0.5 mm 喷头打印后样品磁性能较高，其饱和感应强度

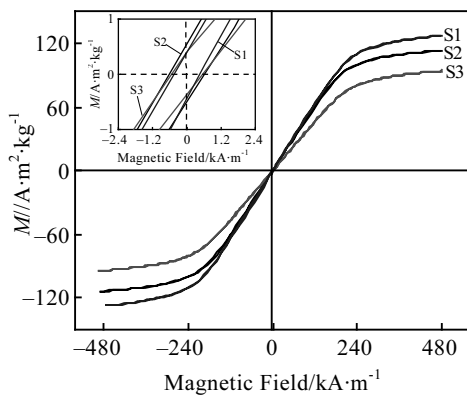


图 10 以直径为 0.5 mm (S1), 0.8 mm (S2)和 1.0 mm (S3) 喷头所打印样品的磁滞回线

Fig.10 Hysteresis loops for pure iron samples printed with the nozzle size of 0.5 mm (S1), 0.8 mm (S2) and 1.0 mm (S3)

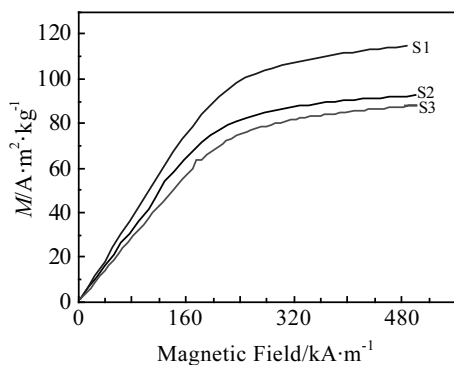


图 11 以直径为 0.5 mm (S1), 0.8 mm (S2)和 1.0 mm (S3)喷头所打印样品的磁化曲线

Fig.11 Magnetization curves for pure iron samples printed with the nozzle size of 0.5 mm (S1), 0.8 mm (S2) and 1.0 mm (S3)

表 1 直接喷墨打印的纯铁软磁材料与传统工艺制造制品的性能对比

Table 1 Magnetic performance of pure iron prepared by DIP, MIM, PM and forging process

| Process                 | Nozzle size/mm | Density/<br>g·cm <sup>-3</sup> | B <sub>s</sub> /<br>T | B <sub>r</sub> /<br>T | H <sub>c</sub> /<br>A·m <sup>-1</sup> | μ <sub>max</sub> |
|-------------------------|----------------|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------------------|------------------|
| DIP                     | 0.5            | 7.58                           | 1.53                  | 0.02                  | 573                                   | 2630             |
|                         | 0.8            | 7.39                           | 1.50                  | 0.03                  | 716.4                                 | 1830             |
|                         | 1.0            | 7.16                           | 1.20                  | 0.03                  | 796                                   | 910              |
| MIM <sup>[21]</sup>     |                | 7.62                           | 1.59                  | 1.34                  | 239                                   | 2800             |
| PM <sup>[22]</sup>      |                | 7.40                           | 1.47                  | 1.29                  | 119                                   | 4700             |
| Forging <sup>[22]</sup> |                | 7.87                           | 1.70                  | 1.28                  | 79.6                                  | 5000             |

和磁导率分别达到 1.53 T 和 2630，与传统粉末注射成形工艺所制备的纯铁软磁材料性能相当，但低于精密锻造及传统粉末冶金模压成形技术。

由于传统粉末注射成形技术制备纯铁软磁材料在脱脂过程采用特定的溶剂脱脂法，使纯铁软磁构件在后期烧结过程有机物大大减少，因此粉末注射成形制备的纯铁软磁材料致密度较大。利用传统粉末冶金模压成形技术制备纯铁软磁材料时，由于有机物成形剂添加量较少，造成坯体在后期烧结过程含氧量较低，因而磁性能较高。而利用直接喷墨打印技术制备纯铁软磁材料时，其“墨水”固含量、喷头尺寸以及后续烧结工艺等是获得高致密、高性能制件的关键因素。采用粒径小、球形度高的粉体及性能优良的分散剂，可以提高“墨水”固含量，进而降低烧结体氧含量，同时采用较小尺寸的喷头，可使“打印丝”之间有效结合，孔隙度较小，从而提高坯体密度。此外，还可以通过优化后续烧结工艺，比如降低升温速度、延长保温时间等，可以有效地降低烧结体孔隙率。

3 结 论

1) 当分散剂添加量为 1% (质量分数) 时，料浆的流动性最好，料浆粘度为 0.55 Pa·s，随着固含量的增大，料浆粘度变大，随着剪切速率的增大，料浆表现为剪切变稀特征。

2) 喷头直径为 0.8 mm 所打印制件的烧结体，表面粗糙度最低，其  $R_a$  为 0.8 μm，喷头直径为 0.5 mm 打印的烧结体表面粗糙度  $R_a=1.5$  μm，喷头直径为 1.0 mm 所打印的烧结体的表面粗糙度  $R_a$  最大，为 2.8 μm。

3) 随着喷头尺寸的增加，烧结体致密度降低，以喷头直径为 0.5 mm 打印的纯铁软磁材料致密度为 96.3%，其磁饱和感应强度  $B_s$  达到 1.53 T，最大磁导率  $\mu_{max}$  达到 2630，与传统粉末注射工艺制备的纯铁软磁材料磁性能相当。

## 参考文献 References

- [1] Kana T, Albertus D S, Parmanand S *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2016, 401: 479
- [2] Zhao Zhankui(赵占奎), Deng Na(邓娜), Zan Zhao(管朝) *et al.* *Journal of Changchun University of Technology, Natural Science Edition*(长春工业大学学报, 自然科学版)[J], 2012, 33(5): 521
- [3] Willard M A, Daniil M, Kniping K E. *Scripta Materialia*[J], 2012, 67(6): 554
- [4] Zhao Yiheng(赵义恒), Zhang Yaoxi(张药西). *Electronic Component & Device Applications*(电子元件应用)[J], 2009, 11(3): 73
- [5] Chandrasekhar S B, Prabhu D, Gopinath M *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2013, 345: 239
- [6] Chaurasia S K, Prakash U, Misra P S *et al.* *Bulletin of Materials Science*[J], 2012, 35(2): 191
- [7] Miura H, Kang H. *Powder Metallurgy*[J], 2013, 56(1): 38
- [8] Özkol E, Zhang W, Ebert J *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2012, 32(10): 2193
- [9] Ebert J, Özkol E, Telle R *et al.* *Proceedings of the 10th International Conference of the European Ceramic Society* [C]. Baden-Baden: Göller-Verlag, 2008: 466
- [10] Mueller J, Shea K, Daraio C. *Materials & Design*[J], 2015, 86: 902
- [11] Seerden K A M, Reis N, Evans J R G *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2001, 84(11): 2514
- [12] Cappi B, Özkol E, Ebert J *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2008, 28(13): 2625
- [13] Cappi B, Ebert J, Telle R. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2011, 94(1): 111
- [14] Li Y, Li L, Li B. *Materials & Design*[J], 2015, 72: 16
- [15] Ebert J, Özkol E, Zeichner A *et al.* *Journal of Dental Research*[J], 2009, 88(7): 673
- [16] Zhao Xinglong, Evans J R G, Edirisinghe M J *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2002, 85(8): 2113
- [17] Tseng W J, Lin S Y, Wang S R. *Journal of Electroceramics*[J], 2006, 16(4): 537
- [18] Li J, Naiini M M, Vaziri S *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2014, 24(41): 6524
- [19] Dzik P, Vesely M, Kete M *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(30): 16 177
- [20] Krieger I M, Dougherty T J. *Transactions of the Society of Rheology*[J], 1959, 3(1): 137
- [21] Tasovac M, Louis W, Baum J. *Advances in Powder Metallurgy*[M]. Princeton NJ: MPIF, 1988: 189
- [22] Lall C. *Monographs in P/M Series No.2*[M]. Princeton, NJ: MPIF, 1992: 319

## Effect of Nozzle Diameter on Properties of Ferromagnetic Soft Magnetic Material by Direct Inkjet Printing Process

Ren Xiangyuan, Shao Huiping, Zheng Hang, Zhang Le

(University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Slurry with viscosity 0.55 Pa·s and good flowability was prepared using carbonyl iron powder and DISPER-Y220 as raw material and dispersant, respectively. Then with the slurry as a printing ink, ferromagnetic soft magnetic workpieces were prepared by direct inkjet printing process with the nozzle size of 0.5, 0.8 and 1.0 mm. Subsequently the printed samples were degreased and sintered. The results show that the viscosity of the slurry is the lowest when the dosage of dispersant is 1 wt% and the viscosity of the slurry increases with the solids content; with shear rate increasing, the slurry is shear thinning over shear rate. The sintered body printed with the nozzle of 0.8 mm in size has the lowest surface roughness of 0.8  $\mu\text{m}$ . After sintering at 1300  $^{\circ}\text{C}$  for 2 h, the sintered body printed with the nozzle of 0.5 mm in size has a relative density of 96.3%, a saturation magnetization ( $B_s$ ) of 1.53 T and the maximum magnetic permeability ( $\mu_{\text{max}}$ ) of 2630.

**Key words:** slurry; direct inkjet printing process; carbonyl iron powder; soft magnetic material; relative density

Corresponding author: Shao Huiping, Ph. D., Associate Professor, Institute for Advanced Material & Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-82377286, E-mail: shaohp@ustb.edu.cn