

磁粉粒度对注射成形粘结 NdFeB 磁体性能的影响

段柏华, 曲选辉, 章 林, 秦明礼, 张深根, 李 平

(北京科技大学 材料科学与工程学院, 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 研究磁粉粒度对注射成形粘结 NdFeB 磁体性能的影响。结果表明: 随着磁粉粒度减小, 喂料粘度值升高, 粘流指数 n 值降低, 其注射工艺性能更好; 制备粘结磁体的抗压强度更高, 但其不可逆磁损失也增大。NdFeB 磁粉粒度太粗或太细均不利于磁体性能的提高, 其最佳粒径范围是 80~100 μm ; 通过粒度级配可以降低喂料粘度值或提高临界装载量, 在此基础上制备高性能的各向异性粘结 NdFeB 磁体, 其 B_r 、 iH_c 、 $(BH)_{\text{max}}$ 及 σ_{bb} 分别为 878 mT、1 212.3 kA/m、128 kJ/m³ 及 73 MPa。

关键词: 粘结磁体; 钕铁硼; 注射成形; 粉末粒度

中图分类号: TM 273

文献标识码: A

Effect of particle size on properties of injection-molded bonded NdFeB magnet

DUAN Bo-hua, QU Xuan-hui, ZHANG Lin, QIN Meng-li, ZHANG Shen-gen, LI Ping

(State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The effects of particle size on the properties of injection-molded bonded NdFeB magnet were investigated. The results showed that, as the particle size decreased, the feedstock' viscosity increased and its fluid exponent decreased, which indicated that the feedstock was more excellent in process properties; the compressive strength of the bonded magnet was improved while the irreversible magnetic flux loss reduced. It was also found that the optimal particle size for injection-molded bonded magnet was 80–100 μm , the particle size smaller or higher than this range resulted in deterioration in properties. By varying the proportions of particles of different sizes, the viscosity of the feedstock decreased or critical powder volume fraction increased. On the basis of these, the injection molding anisotropic bonded NdFeB magnet with the high magnetic properties was obtained, whose remanence B_r , intrinsic coercivity iH_c , maximum energy product $(BH)_{\text{max}}$ and compressive strength σ_{bb} are 878 mT, 1 212.3 kA/m, 128 kJ/m³ and 73 MPa respectively.

Key words: bonded magnet; NdFeB; injection molding; particle size

注射成形粘结 NdFeB 磁体虽磁性能不如烧结及模压粘结 NdFeB 磁体, 但它具有尺寸精度高、能制成复杂形状及薄形元器件、耐热性好、加工性能好、生产效率高、材料利用率高、成本低、磁路设计余地大、能与其它部件一体化成形等一系列优点, 满足磁性材料及电子元器件向“小型化、轻型化、薄形化、智能化

及高性能化”方向发展趋势, 因此在电子信息、汽车、音响系统、控制系统、测量仪表、办公自动化、家用电器等工业领域中显示出良好的应用前景, 其年增长率达 40%^[1-3]。影响注射粘结磁体性能的因素有很多^[4-6], 例如磁粉性能、表面改性、磁粉粒度、粘结剂及添加剂、装载量以及加工设备等等。其中, 磁粉粒度

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20040008015); 教育部长江学者和创新团队发展计划资助项目(12P407)

收稿日期: 2007-01-23; 修订日期: 2007-06-18

通讯作者: 段柏华, 讲师, 博士; 电话: 010-62332727; E-mail: dbh72@163.com

是一个重要因素,它对磁体性能及其加工性均有较大影响。王南野等^[7]和周维娜等^[8]研究了磁粉粒度对快淬NdFeB的松装密度和流动性及其粘结磁体性能的影响,并通过粒度调整得到合适的粒度分布,以提高模压粘结磁体的磁性能。Steyaert等^[9]研究了不同粒度NdFeB磁粉的氧化行为,认为粒度越细越易氧化,不利于制备高性能钕铁硼磁体。Xiao等^[10]也得到了类似结果,并证实对粒度较细的NdFeB磁粉进行表面改性能大大提高粘结磁体磁性能及耐腐蚀性。程星华等^[6]和刘颖等^[11]分别研究了磁粉粒度对注射成形及热压成形各向同性粘结NdFeB磁体磁性能及致密度的影响。Li等^[12]则采用各向同性快淬NdFeB磁粉为原料,用热挤压方法制备各向异性磁体,并研究了磁粉粒度对其取向度的影响。可见,上述研究均是针对快淬NdFeB磁粉,而对各向异性NdFeB磁粉的粒度效应及其对注射成形加工性能影响的研究甚少。

本文作者拟对注射成形各向异性粘结NdFeB磁体制备中磁粉粒度对其工艺性能、力学性能、磁性能及耐热性能进行系统的研究,以为其大规模产业化提供理论参考。

1 实验

1.1 HDDR法各向异性NdFeB磁粉特性

HDDR法各向异性NdFeB磁粉由日本爱知制钢公司提供,粉末粒度范围10~150 μm,形貌呈多角不规则状,如图1所示。将磁粉于振动筛上筛分成4种粒度级别,即:A, <45 μm(平均粒径 $D_{50}=36 \mu\text{m}$); B, 45~75 μm($D_{50}=60 \mu\text{m}$); C, 75~106 μm($D_{50}=85 \mu\text{m}$)及D, 106~150 μm($D_{50}=128 \mu\text{m}$)。

1.2 试样制备

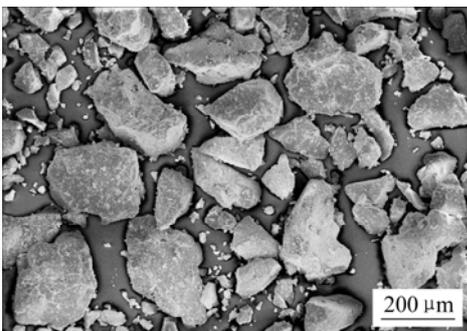


图1 HDDR法制备NdFeB磁粉的SEM像

Fig.1 SEM image of NdFeB magnetic powder made by HDDR

首先用浸渍法对磁粉进行表面包覆处理,即将磁粉置于浓度为5%的KH550硅烷乙醇溶液中浸泡1 h后,于真空中110 °C下烘干以得到具有抗氧层的磁粉。

随后将包覆的磁粉按不同装载量与烘干后的尼龙12粉末及各种添加剂充分混合均匀,并于高效盘式挤出机中熔融混炼均匀,制得喂料以备注射或流变实验;喂料在磁场注射成形机上于注射温度270 °C、注射压力130 MPa、注射速度比75%及取向磁场强度1.25 T条件注射制得规格为 $d 20 \text{ mm} \times 9 \text{ mm}$ 的各向异性NdFeB磁体试样。

1.3 性能测试

在Instron 3211毛细管流变仪上测定喂料粘度,并进行流变性能及临界装载量 Φ_c 的评价;在国产NIM200C型永磁测量仪上测量粘结磁体的剩磁 B_r 、磁感矫顽力 bH_c 、内禀矫顽力 iH_c 及最大磁能积 $(BH)_{\text{max}}$ 等磁性能;同时利用仪器中的数字磁通计,采用抽拉法测定各种状态下粘结磁体的开路磁通,并按下式求出磁体的不可逆磁通损失 h_{irr} :

$$h_{\text{irr}} = \frac{B_1 - B_0}{B_0} \times 100\%$$

式中 B_0 为室温25 °C下粘结磁体的磁通量, B_1 为经各种条件时效处理后冷却至室温时磁体的磁通量。

在500 kN万能材料试验机上测量磁体的抗压强度 σ_{bb} ;采用排水法测定磁体的密度,并由此计算出磁体的致密度 d ;通过 $Q=B_r/[B_r(p)*\varphi]$ 求出粘结磁体的取向度 Q ,其中 B_r , $B_r(p)$ 分别为磁体及磁粉的剩磁, φ 为磁粉的体积分数;用S-400型扫描电镜观察磁粉形貌。

2 结果与讨论

2.1 磁粉粒度对流变性能的影响

注射成形粘结磁体是否能制备成功取决于其喂料熔融时的流动充模性,粘度太高则不易充模,而粘度太低又可能导致两相分离,同时对各向异性磁体而言,其粘度还将直接影响到最终的取向度。图1所示为4种不同粒度磁粉喂料在装载量60%及温度250 °C时的熔体粘度 η 随剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的变化。可见,其粘度随剪切速率的增大而减小,符合假塑性流变行为。对于假塑性流体, $\tau=k\dot{\gamma}^n$, $\eta=\tau/\dot{\gamma}$,其中 τ 为剪切应力, $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, k 为常数, η 为流体的表观粘度, n 为粘性流动指数,其大小反映粘结剂及其喂料对剪切速率的

敏感程度。对于注射成形来说, 一般要求在 $n > 0.2$ 的情况下越小越好, n 值越小, 则体系粘度将随剪切速率升高而迅速降低, 这对于复杂形状或者薄壁等不易充模产品的注射成形是非常有利的。由 $\lg \eta$ 与 $\lg \gamma$ 的关系拟合求得由 A、B、C 及 D 所制成喂料在温度 250 °C 时的 n 值分别为 0.34、0.40、0.48 和 0.51(图 2)。这说明尽管在同一剪切速率下, 磁粉越细由于与粘结剂相容性更好, 而使其对粘结剂的阻力增大、体系粘度值升高, 但是其工艺性能更佳。磁粉粒度太粗, 与粘结剂的粘合力越低, 在挤出时容易导致两相分离, 这可从流变实验得到证明, 先挤出的料很稀, 而后挤出的料很稠, 并且挤出困难。

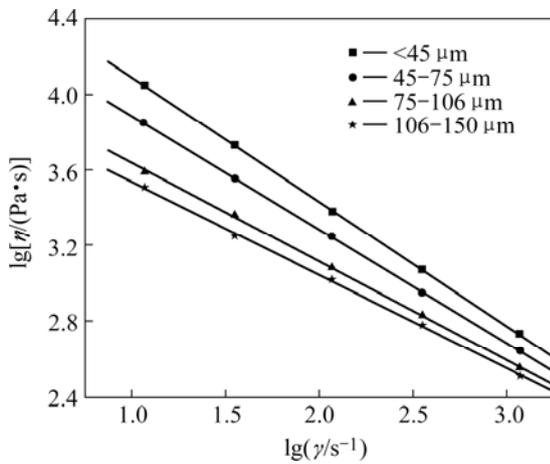


图 2 粘度 η 与剪切速率 γ 的关系

Fig.2 Relationships between shear rate and viscosity

2.2 磁粉粒度对磁体性能的影响

把平均粒度分别为 36、60、85 及 128 μm 的磁粉与粘结剂于 60% 装载量分别制得注射成形各向异性粘结 NdFeB 磁体以考查 NdFeB 磁粉粒径 D 对最终磁体性能的影响, 结果如图 3 和表 1 所示。可见, 随着磁粉平均粒度 D 从 128 μm 减小到 36 μm , 磁体的内禀矫顽力明显降低, 降幅达 19.6%, 而磁体取向度、剩磁 B_r 及最大磁能积 $(BH)_{\text{max}}$ 则均呈先增加后降低的变化趋势, 并且在 80~100 μm 这一粒度范围内达到最佳。因为磁粉粒度越细, 其比表面积越大, 越容易发生表面吸氧氧化, 特别是在粒度小于 45 μm 时这种趋势更为明显^[13]; 另一方面由制粉过程所产生的应力而导致 Nd-Fe-B 晶粒出现的晶体缺陷及磁粉表面缺陷越多, 而且粒度太细, 喂料的粘度高且粉末易形成团聚或拱桥现象, 影响磁粉取向, 这些均使磁体内禀矫顽力线性降低, 磁性能恶化。而粒度太粗, 则由于其内部含有易磁化轴方向各不相同的晶粒越多, 从而增加了磁粉在磁场取向中的难度, 因而其取向度低^[14-15]。通过

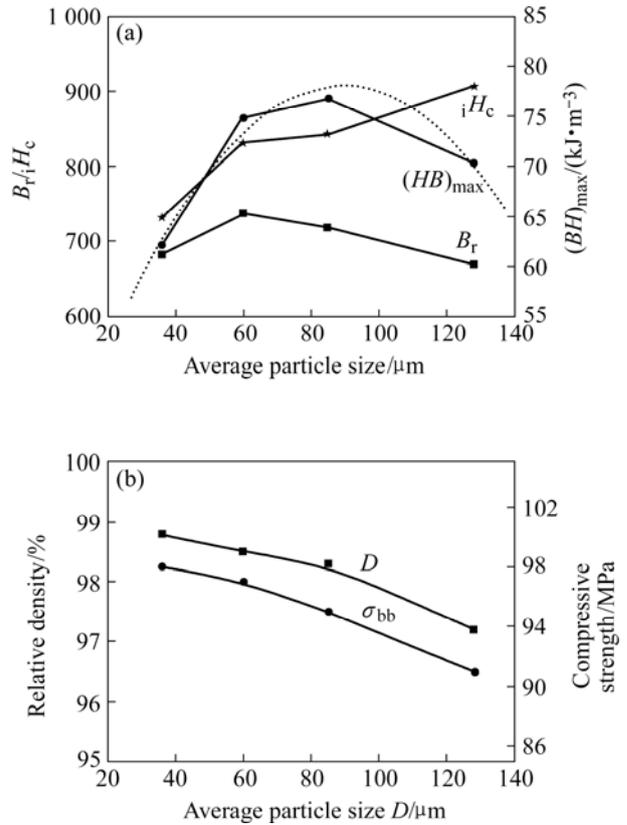


图 3 粒度对磁体性能的影响

Fig.3 Effects of particle size on properties of bonded magnet: (a) Magnetic properties; (b) Mechanical properties and relative density

表 1 粒度对磁体取向度的影响

Table 1 Effect of particle size on alignment degree of bonded magnet

Particle size/ μm	Alignment degree/%
<45	90.7
45-75	91.8
75-106	91.1
106-150	88.0

对粘结磁体最大磁能积 $(BH)_{\text{max}}$ 和磁粉粒径 D 作二次线性回归(图中虚线), 得到下列数学表达式, 并显示: 在粒径 90 μm 左右时, 粘结磁体能获得最大的 $(BH)_{\text{max}}$: $(BH)_{\text{max}} = 35.00 + 0.96D - 0.0054D^2$, 相关度 $R^2 = 97.1\%$

图 3(b)则显示, 磁体的抗压强度及致密度随粒度的减小而增大。粉末越细, 则与粘结剂的相容性及结合力则越强, 从而使磁体的力学性能更好。

2.3 磁粉粒度对磁体耐热性的影响

图4所示为不同粒径磁粉的粘结磁体分别在80℃及100℃恒温下时效处理5h后的不可逆磁通损失率 h_{ir} ，可以看出粘结磁体的不可逆磁通损失率随着磁粉粒度的减小而增大，并且温度越高，其损失越大。因为磁粉粒径越细，粉末活性越高，在高温环境中与吸附着的氧、水汽发生化学反应的趋势增大，使磁粉特别是其表面组织及结构发生变化，产生的氧化相能引起内部退磁过程更易成核，也即Nd-Fe-B的退磁形核场就更小，从而使磁体耐热性恶化。

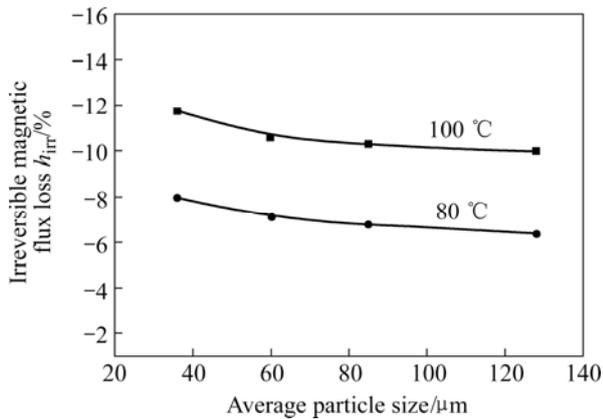


图4 不同粒径磁粉对粘结磁体耐热性能影响

Fig.5 Effects of particle size on irreversible magnetic flux loss of magnet

2.4 磁粉粒度的级配及高性能磁体的制备

在由固相颗粒和有机载体组成的体系中，其粘度大小与流动形变时的能量耗散有关。单位体积中有效流动相的体积分数 Φ_{eff} 越大，能量耗散速率就越快，体系的粘度 η 越小，即 η 与 Φ_{eff} 成反比，而与固相含量 Φ_s 成正比。在体系受外力作用发生形变或流动时，颗粒间存在不能流动的液体区，这部分体积相当于增加了体系的固相含量，故单一颗粒填充体系的空隙率较大，组成体系的粘度也较大。采用粒度级配时，大颗粒之间的空隙由于填充了小颗粒，不仅减小了空隙率，而且使空隙中液体被挤出，有效流动体积分数 Φ_{eff} 增大，体积粘度降低，Maron-Pierce方程描述了这种关系：

$$\eta = \eta_m (1 - \Phi / \Phi_m)^{-2}$$

式中 η_m 为纯有机载体的粘度； Φ 及 Φ_m 分别为体系的装载量及粉末的最大充填分数。粉末级配后，提高了其 Φ_m ，从而使体系在相同 Φ 时粘度下降，或者说，在体系粘度不变时可以得到更高的装载量，这无疑为获得更高磁性能的粘结磁体创造了条件。在上述研究基础上，以磁性能较佳的B、C类磁粉为基础按照钻空隙的基本原则进行级配，得到E、F、G、H、I、J

及K类粉，其组成分别为70C-30B、80C-20B、65C-30B-5A、65C-25B-10A、58C-25B-5A-8D、63C-24B-10A-3D及50C-30B-10A-10D，并分别测定其在60%装载量、250℃温度及 1185 s^{-1} 剪切速率下的粘度值 η 及其临界装载量 Φ_c ，结果列于表2。

表2 磁粉分布与粘度及临界装载量的关系

Table 2 Relations of distribution of magnetic powder and viscosity and critical powder volume fraction

Powder type	η /(Pa·s)	ϕ /%
A	545	63.0
B	425	66.0
C	360	68.5
D	325	69.5
E	290	70.5
F	315	69.5
G	278	71.0
H	232	72.5
I	280	71.0
J	217	73.0
K	305	70.0

可见，通过对不同粒度磁粉的合理搭配，可以降低同一装载量体系的粘度值，从而有利于获得更高的取向度及致密度，或者说可获得更高的临界装载量，从而提高粘结磁体中磁粉的体积分数，这均是获得高性能粘结磁体的必要条件。在此基础上，以m(C):m(B):m(A):m(D)=63:24:10:3配制的J粉末可以获得73%的临界装载量，它在67%装载量时注射得到剩磁 B_r 878 mT、内禀矫顽力 H_c 1 212.3 kA/m、最大磁能积 $(BH)_{max}$ 128 kJ/m³和抗压强度 σ_{bb} 73 MPa的高性能各向异性粘结NdFeB磁体，退磁曲线如图5所示。高于

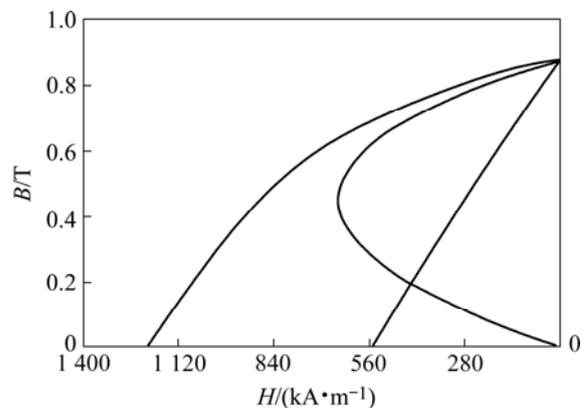


图5 注射成形各向异性粘结磁体退磁曲线

Fig.5 Demagnetization curves of injection molding anisotropic bonded magnet

日本同类牌号 MFP15 产品性能(其 B_r 为 750~830 mT、内禀矫顽力 iH_c 为 875~1 034 kA/m、最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 119 kJ/m³)。

3 结论

1) 随着磁粉粒度减小, 喂料粘度升高, 但其粘性流动指数 n 值降低, 注射工艺性能更好。

2) NdFeB 磁粉粒径太粗或太细均不利于注射成形各向异性粘结 NdFeB 磁体磁性能的提高, 其最佳粒径范围是 80~100 μm , 通过数据拟合可知能在 90 μm 粒径时获得最高的最大磁能积。

3) 磁粉粒径越细, 其粘结磁体的不可逆磁损失越大。

4) 通过粒度合理级配可降低喂料体系的粘度值或者提高其临界装载量, 在此基础上制备了高性能的各向异性粘结 NdFeB 磁体, 其性能为 B_r 878 mT、 iH_c 1 212.3 kA/m、 $(BH)_{\max}$ 128 kJ/m³ 及 σ_{bb} 73 MPa, 高于日本同类产品性能。

REFERENCES

- [1] Ma B M. Recent development in bonded NdFeB magnets[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2002, 239(1/3): 418-423.
- [2] 罗 阳. 日本稀土粘结磁体的发展现状[J]. 电工材料, 2003(1): 31-34.
LUO Yan. The developing situation of rare-earth bonded magnet in Japan[J]. Electrical Material, 2003(1): 31-34
- [3] 杨秋平, 姜 娟, 朱明原, 李 瑛, 张小磊, 罗 阳. 注射成型粘结 NdFeB 磁体的研发进展[J]. 上海金属, 2006, 28(3): 6-10.
YANG Qiu-ping, JIANG Juan, ZHU Ming-yuan, LI Ying, ZHANG Xiao-lei, LUO Yang. Development of injection formed NdFeB magnets[J]. Shanghai Metals, 2006, 28(3): 6-10.
- [4] Zhu L Y, Hirae T. Microstructural improvement of NdFeB magnetic powder by the Zn vapor sorption treatment[J]. Materials Transactions, 2002, 43(11): 2673-2677.
- [5] Monika G G, Albert J S, Ma B M, Edgar L C, Ronald O S. Mechanical properties of Nylon bonded Nd-Fe-B permanent magnets[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2003, 257: 32-43.
- [6] 程星华, 李 波, 喻晓军, 王海英. 磁粉粒度分布和抗氧化剂对注射成型 NdFeB 粘结磁体性能的影响[J]. 金属功能材料, 2004, 11(4): 1-4.
CHENG Xing-hua, LI Bo, YU Xiao-jun, WANG Hai-ying. Effect of particle size and distribution of magnetic powder and antioxidant on magnetic properties of NdFeB bonded Magnets by injection moulding[J]. Metallic Functional Material, 2004, 11(4): 1-4.
- [7] 王南野, 张正义, 张永生, 姜 靓, 孟佳宏. 磁粉准备对粘结 NdFeB 磁体性能的影响[J]. 金属功能材料, 2003, 10(4): 5-8.
WANG Nan-ye, ZHANG Zheng-yi, ZHANG Yong-sheng, JIANG Liang, MENG Jia-hong. Effect of magnetic powder preparation on the properties of bonded NdFeB magnet[J]. Metallic Functional Materials, 2003, 10(4): 5-8.
- [8] 周维娜, 李文学. 磁粉粒度分布对 NdFeB 粘结磁体性能的影响[J]. 包头钢铁学院学报, 2004, 23(2): 141-144.
ZHOU Wei-na, LI Wen-xue. Influence of particle size adjustment on the properties of bonded NdFeB magnet[J]. Journal of Baotou University of Iron and Steel Technology, 2004, 23(2): 141-144.
- [9] Steyaert S, Le B J M, Harris I R. Microstructural investigation of oxidized Nd-Fe-B powders: influence of particle size on the oxidation behavior[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1997, 176(2/3): 297-306.
- [10] Xiao J, Otaigbe J. Polymer-bonded magnets III: Effect of surface modification and particle size on the improved oxidation and corrosion resistance of magnetic rare earth fillers[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 309(1/2): 100-106.
- [11] 刘 颖, 涂铭旌. 快淬 NdFeB 磁粉颗粒度对聚合物粘结 NdFeB 磁体永磁性能的影响[J]. 中国稀土学报, 1999, 17(4): 322-324.
LIU Ying, TU Ming-jing. Effect of particle size and distribution of rapidly quenched Nd-Fe-B powder on magnetic properties of polymer bonded Nd-Fe-B magnet[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 1999, 17(4): 322-324.
- [12] Li Y, Kim Y B, Wang L S, Suhr D S, Kim T K, Kim C O. The influence of the powder particle size on the anisotropic properties of NdFeB magnets produced by single-stage hot deformation[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2001, 223(3): 279-283.
- [13] Von F S, Hempel K A, Artz H, Wang Y, Schneider J. Magnetic properties of anisotropic Nd-Fe-B powder and magnets[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1996, 157/158: 23-24.
- [14] Hae W. Rare earth permanent magnets[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1996, 32(5): 4398-4400.
- [15] Gao R W, Zhang J C, Zhang D H. Dependence of the magnet properties on the alignment magnetic field for NdFeB bonded magnets made from anisotropic HDDR powders[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999, 191(1/2): 97-100.

(编辑 陈爱华)