

文章编号: 1004-0609(2004)10-1653-05

注射成形法制备高性能粘结 NdFeB 磁体^①

段柏华¹, 曲选辉^{1, 2}, 徐征宙², 郭世柏², 秦明礼²

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083; 2. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 利用新研制的磁场注射成形机, 研究了磁粉表面改性处理、取向磁场强度及装载量对注射成形各向异性粘结 NdFeB 磁体性能的影响。结果表明: 磁粉经硅烷改性后, 可在其表面形成一层抗氧化膜, 其氧化质量增加率由 2.3% 下降至 0.35%, 相应制得的粘结磁体最大磁能积及抗压强度分别提高了 17.8% 和 35.9%; 而随着取向磁场强度的增加, 磁体剩磁 B_r 及矫顽力 H_c 均有较大幅度的增加, 但其内禀矫顽力 H_{ci} 则基本不变; 同时, 通过实验得出了最佳的装载量为 65% (体积分数), 并制备了最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 及抗压强度 σ_{bb} 分别为 99 kJ/m³ 和 125 MPa 的注射成形粘结 NdFeB 磁体。

关键词: 注射成形; 粘结钕铁硼磁体; 表面改性; 取向磁场

中图分类号: TM 273

文献标识码: A

Injection molding bonded NdFeB magnet with high magnetic properties

DUAN Bo-hua¹, QU Xuan-hui^{1, 2}, XU Zheng-zhou², GUO Shi-bo², QIN Ming-li²

(1. State Key Laboratory for Powder Metallurgy,
Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Materials Science and Engineering,
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The effects of surface modification of NdFeB powder, alignment magnetic field and powder volume fraction on the properties of injection molding anisotropic bonded NdFeB magnet were investigated with the magnetic injection molding machine designed by ourselves. The results show that the mass gain rate of magnetic powder treated with the silane decreases from 2.3% to 0.35% due to the formation of the anti-oxidation film on the powder surface, and the maximum energy product $(BH)_{\max}$ and the compressive strength σ_{bb} of the corresponding bonded magnet are improved by 17.8% and 35.9%. With alignment magnetic field increasing, the remanence B_r and coercivity H_c of bonded magnet tend to increase significantly while the coercivity H_{ci} is almost unchanged. At the same time, the optimal powder volume fraction 65% is obtained and injection molding anisotropic bonded NdFeB magnet, whose $(BH)_{\max}$ and σ_{bb} are 99 kJ/m³ and 125 MPa respectively, is made.

Key words: injection molding; bonded NdFeB magnet; surface modification; alignment magnetic field

粘结 NdFeB 永磁材料是近年发展起来的一种新型永磁复合材料, 已广泛应用于信息、汽车、音响系统、控制系统、测量仪表、办公自动化及家用

电器等领域, 而且全球的需求不断增大, 2002 年全球销售总额达 11.5 亿美元, 仅日本就已达 500 t/a 的产量^[1]。其制备方法主要有模压成形、注射成

① 基金项目: 国家“八六三”计划资助项目(2001AA337050); 国家自然科学基金资助项目(50025412)

收稿日期: 2004-03-15; 修订日期: 2004-06-21

作者简介: 段柏华, (1972-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 段柏华, 北京科技大学粉末冶金研究所, 100083; 电话: 010-62332727; E-mail: dbh72@163.com

形^[2]及挤压成形^[3]3种。其中,注射成形法由于在形状复杂性、生产效率及组合成形等方面具有独特的优势,能满足市场对短小轻薄产品的要求^[4]。

根据注射同时是否磁场取向,注射成形粘结NdFeB磁体又可分为各向异性和各向同性磁体。目前国外围绕着提高注射成形粘结磁体磁学及力学性能进行了深入的研究,制得磁体的最大磁能积为68.8 kJ/m³(各向同性)及129 kJ/m³(各向异性)^[5~7]。在国内,吕通建^[8]已经研制出最大磁能积为42.8 kJ/m³的注射成形同性磁体,但对各向异性注射成形磁体的研究还未见报道,而理论上各向异性磁体的磁性能比各向同性的要高4倍左右,因而无论从节约资源还是从市场的需求出发,开发高性能注射成形各向异性磁体具有重大意义。

作者利用本课题组开发的磁场注射成形机,通过研究磁粉改性处理、取向磁场及装载量等对磁体性能影响,制备了注射成形粘结NdFeB磁体。

1 实验

1.1 实验过程

实验所用HDDR法各向异性NdFeB磁粉由日本爱知制钢公司提供,粉末形貌呈多角不规则形状。粉末的粒度范围为10~150 μm,平均粒径约为75 μm。

首先采用浸渍法对磁粉进行表面包覆处理,其工艺为:将磁粉置于5%(质量分数)的KH550硅烷乙醇溶液中浸泡1 h,随后于真空中110℃下烘干以得到具有抗氧层的磁粉;随后,将包覆后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,并在高效盘式挤出机中熔融混炼均匀,经制粒后在磁场注射成形机上注射制得规格为d20 mm×9 mm的各向异性磁体试样。

1.2 性能测试

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 H_c 、内禀矫顽力 H_i 及最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 等磁性能;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 $Q = B_r / [B_r(p) \cdot \varphi]$ 求出粘结磁体的取向度 Q ,式中 B_r 与 $B_r(p)$ 分别表示磁体及磁粉的剩磁, φ 表示磁粉的体积分数;用S-400型扫描电镜观察注射成形粘结磁体断面;用光电分析天平称取磁粉氧化前后的质量,并计算出质量增加率。

2 结果与讨论

2.1 磁粉表面改性对磁性能的影响

NdFeB磁粉极易氧化,尤其在温度大于150℃时,其磁性能因氧化急剧下降。而注射成形工艺的加工温度一般高达300℃左右,故而磁粉的防氧化处理是制备高性能注射成形粘结NdFeB磁体的基础。图1给出了KH550硅烷包覆处理磁粉及未包覆磁粉在300℃的氧化质量增加情况。

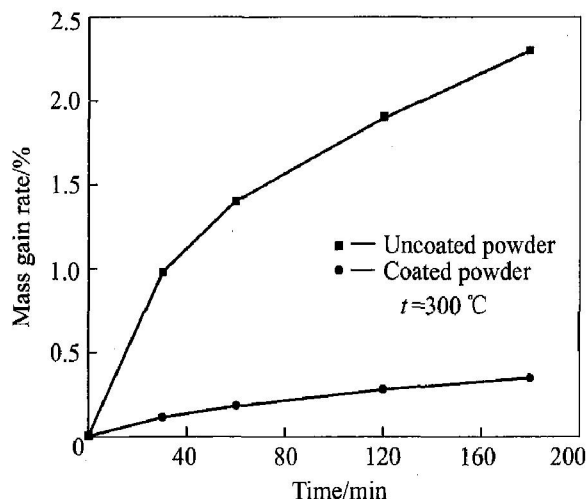


图1 包覆处理前后NdFeB磁粉的氧化质量增加率

Fig. 1 Mass gain rate curves of coated and uncoated NdFeB powder

从图1可以看出:随着氧化时间的延长,NdFeB磁粉的氧化质量增加率不断增大;但经过硅烷包覆处理后,磁粉的氧化质量增加率大大降低,经300℃处理180 min后,其氧化质量增加率仅为0.35%,而未包覆粉的氧化质量增加率则高达2.3%。这是因为硅烷偶联剂的基本结构可表示为 $Y-R-SiX_3$,其中X为易水解或醇解的烷氧基,Y为能与树脂等起反应的有机官能团。当硅烷溶液与磁粉作用时,硅烷首先水解生成硅醇,其羟基在磁粉表面形成氢键,进一步经脱水反应而形成 $-Si-O-M$ (M为磁粉表面)共价键,加热后这些硅烷水解产物分子间还可相互缩合、齐聚,形成网状结构的膜覆盖在磁粉表面,从而阻止了氧与磁粉的接触,降低了NdFeB磁粉的氧化;另一方面,由于Y基团的存在,也提高了磁粉与粘结剂的相容性,并使它们结合得更为紧密^[9~11]。用表面改性NdFeB磁粉制得的注射成形粘结磁体在磁性能、抗压强度及致密度等性能上比未改性磁粉有较大程度的提高,具体结果如表1所示。

表 1 磁粉的表面改性对注射成形各向异性粘结 NdFeB 磁体性能的影响

Table 1 Effect of surface modification of magnetic powder on magnetic properties of injection molding anisotropic bonded NdFeB magnet

Powder state	B_r/T	$H_c/(kA \cdot m^{-1})$	$H_c/(kA \cdot m^{-1})$	$(BH)_{max}/(kJ \cdot m^{-3})$	$d/\%$	σ_{br}/MPa
Treatment	0.749	1080	468	92.2	99.2	125
Untreatment	0.695	925	422	78.3	97.4	92

2.2 取向磁场对磁性能的影响

在粘结磁体的制备过程中施以不同大小的取向磁场, 考察取向磁场强度($\mu_0 H$)对注射成形各向异性粘结 NdFeB 磁体磁性能的影响。

HDDR 工艺制得的 NdFeB 磁粉是由许多硬磁性四方相晶粒(大小约为 0.3 μm , 相当于 Nd₂Fe₁₄B 单畴粒)所组成, 晶粒间基本上不存在边界相, 并具有显著磁各向异性, 当对其施加外磁场时, 其易磁化轴也不同程度地向外磁场方向转动取向, 并随外加磁场大小而决定不同的取向程度^[12]。图 2 清楚地表明: 随着注射成形时取向磁场($\mu_0 H$)从 0 逐渐增强到 1T 时, 其磁体剩磁 B_r 、磁感矫顽力 H_c 分别从 0.433T, 262.3 kA/m 增强到 0.712T, 391 kA/m, 上升率分别达 64.4% 及 49%, 但当取向磁场($\mu_0 H$)大于 1T 后, 它们增长很小; 而另一方面, 磁体的内禀矫顽力 H_c 几乎不随取向磁场($\mu_0 H$)而改变, 这是因为 HDDR 磁粉的矫顽力与由单一的晶界钉扎型矫顽力机制控制的快淬 NdFeB 磁粉不同, 它由 2 种具有相反变化规律的机制所控制^[13]。一种是晶粒内部成核反磁化机制, 符合公式 $H_c(\theta)/H_c(0) = 1/(\sin^{2/3}\theta + \cos^{2/3}\theta)^{3/2}$; 另一种是粉末颗粒内部晶粒之间的畴壁位移反磁化机制, 符合公式

$H_c(\theta)/H_c(0) = 1/\cos\theta$ 。式中的 θ 表示晶粒易磁化 c 轴和外磁场方向的夹角。其中, 第一种机制使磁体的内禀矫顽力随取向程度的增强而增加, 而第二种机制则刚好相反, 它使之随取向程度的增加而减小, 两种机制的综合结果就使得内禀矫顽力几乎不随取向程度而变化。

2.3 装载量对磁体性能的影响

与注射成形各向同性粘结磁体的磁性能仅与磁粉装载量成线性关系不同, 各向异性粘结磁体的磁性能不仅取决于磁粉的装载量, 而且还与磁粉的取向度有着直接的联系, 其剩磁可表达为^[14]

$$B_r = (1 - \omega) \frac{d}{d_0} \overline{\cos\theta} \cdot B_r(p) \tag{1}$$

式中 $B_r(p)$ 是磁性粉末的剩磁; $\overline{\cos\theta}$ 是磁性粉末颗粒晶体的取向因子; d/d_0 是粘结磁体的相对致密度; ω 是粘结剂和添加剂的体积分数。由式(1)可见, NdFeB 磁粉装载量 $(1 - \omega)$ 提高, 则粘结磁体的磁性 B_r 也提高; 但同时, 装载量提高, 必将引起体系粘度增大, 从而使磁晶粒子在磁场取向时转动困难, 取向度 $\overline{\cos\theta}$ 也随之下降并造成磁体磁性能降低, 这两个矛盾因素决定了一个最佳装载量的存在。图 3 和图 4 则分别给出了 NdFeB 磁粉装载量对粘结磁体磁性能及抗压强度的影响。

图 3 显示, 随着磁粉装载量的提高, 粘结磁体的磁性能也提高, 并在装载量为 65% (体积分数) 时增至最大值。当装载量再提高时, 由它所增长的磁性能还不足以补偿因取向度下降所造成的磁损失。另一方面, 装载量太高, 喂料的流动性不好, 注射困难, 因而获得的磁体的致密度也大大降低; 同时, 粘结磁体的力学性能也因作为载体的高分子粘结剂减少而受损, 这可从图 4 的装载量对粘结磁体的抗压强度的影响看出。

综合考虑注射成形各向异性粘结 NdFeB 磁体的磁性能、力学性能及加工性能, 磁粉含量宜选定在 65% (体积分数) 左右。

2.4 注射成形各向异性粘结 NdFeB 磁体的制备

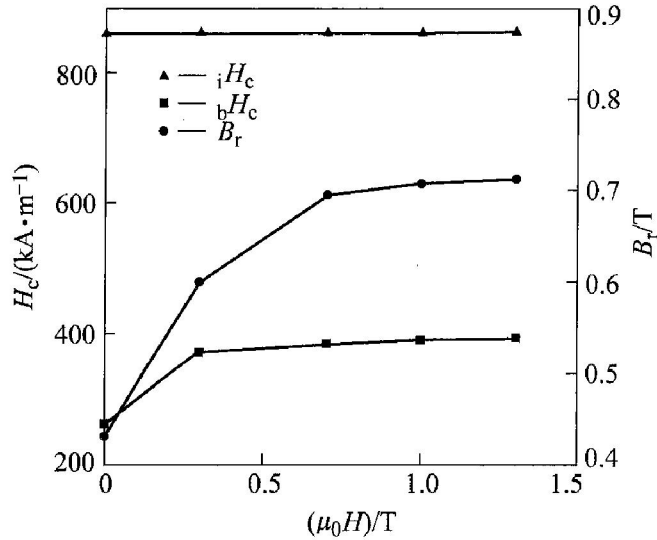


图 2 取向磁场对磁体磁性能的影响

Fig. 2 Effects of alignment magnetic field on magnetic properties of magnet

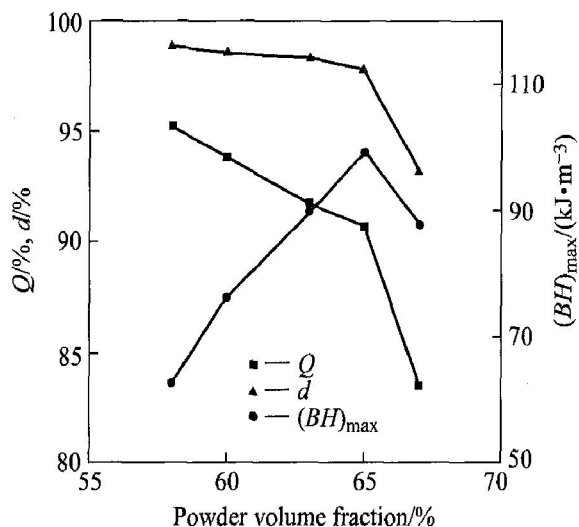


图 3 装载量对磁性能的影响

Fig. 3 Effects of powder volume fraction on magnetic properties
(Q —Orientation degree; d —Relative density)

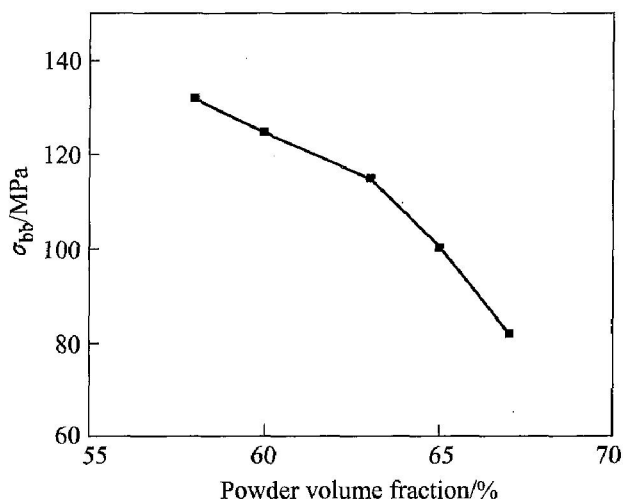


图 4 装载量对抗压强度的影响

Fig. 4 Effects of powder volume fraction on compression strength

通过对粘结磁体磁性能主要影响因素的研究, 选尼龙 12 作为粘结剂基体, 在注射温度 265 °C、注射压力 120 MPa、模具温度 80 °C、取向磁场 1T 及装载量 65% (体积分数) 的工艺条件下, 制取了注射成形粘结 NdFeB 磁体, 其剩磁 B_r 为 0.781T、磁感矫顽力 H_c 为 479 kA/m、内禀矫顽力 H_c 为 1 068 kA/m 及最大磁能积 $(BH)_{max}$ 为 99 kJ/m³, 其 SEM 形貌如图 5 所示。

从图 5 可以看出: 在粘结磁体中, 磁粉的长轴方向基本上与外磁场方向趋于一致, 而且黑色磁粉被已构成网络结构的白色粘结剂 PA12 均匀地包覆, 这也是注射成形粘结磁体的力学性能及耐腐蚀

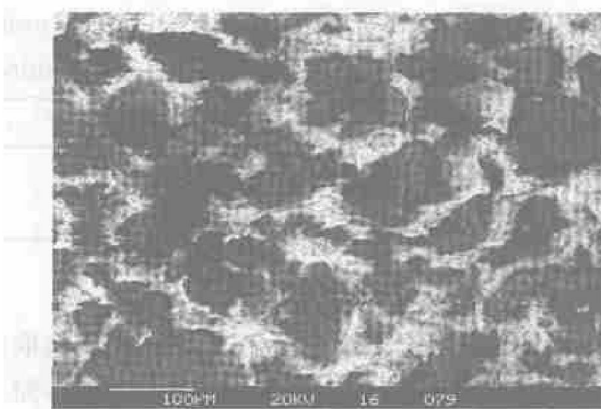


图 5 磁体取向方向 SEM 形貌

Fig. 5 SEM image of cross section view of bonded magnet

性能要大大优于模压粘结磁体的原因。

3 结论

1) 用硅烷表面改性 NdFeB 磁粉, 能有效降低磁粉的氧化质量增加率, 并提高注射成形粘结磁体的磁学及力学性能。

2) 随着取向磁场强度的增加, 磁体的剩磁 B_r 、磁感矫顽力 H_c 及最大磁能积 $(BH)_{max}$ 最初增加趋势较快, 但当取向磁场增至 1T 后, 其增长趋势减慢; 而内禀矫顽力 H_c 则基本不随取向磁场而变化。

3) 随着磁粉装载量的增加, 磁体剩磁增大, 但取向度、致密度及抗压强度却下降; 而且装载量太大, 也不利于注射充模, 磁体的最大磁能积在磁粉含量为 65% (体积分数) 时达到最大。

4) 获得了磁性能为 $B_r = 0.781T$, $H_c = 479$ kA/m, $H_c = 1 068$ kA/m, $(BH)_{max} = 99$ kJ/m³ 的注射成形各向异性粘结 NdFeB 磁体。

REFERENCES

- [1] 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 Yang. The developing situation of rare-earth bonded magnet in Japan [J]. Electrical Material, 2003(1): 31-34.
- [2] 祝 捷. 注射成型粘结 NdFeB 永磁体 [J]. 稀土, 2001, 22(6): 60-62.
ZHU Jie. Injection molding NdFeB magnet [J]. Chinese Rare Earths, 2001, 22(6): 60-62.
- [3] Ikuma K, Akioka K, Shimoda T. High-energy extrusion-molded Nd-Fe-B magnets [J]. IEEE Transaction on Magnetics, 1990, 26(5): 2855-2858.

- Magnetics in Japan, 1994, 9(5): 94 - 99.
- [4] 段柏华, 曲选辉, 李云平. 注射成形粘结 NdFeB 磁体: 工艺·性能·应用 [J]. 磁性材料及器件, 2003, 34(4): 36 - 39.
- DUAN Bo-hua, QU Xuian-hui, LI Yun-ping. Technologies, properties and applications of bonded NdFeB magnets by injection molding [J]. Journal of Magnetic Materials and Devices, 2003, 34(4): 36 - 39.
- [5] Takeshita T, Morimoto K. Anisotropic NdFeB bonded magnets made from HDDR powders [J]. Journal of Applied Physics, 1996, 79(8): 5040 - 5044.
- [6] Garrell M G, Albert J S. Mechanical properties of nylon bonded NdFeB permanent magnets [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2003, 257: 32 - 43.
- [7] Garrell M G, MA Bao-Min. Mechanical properties of polyphenylene sulfide (PPS) bonded NdFeB permanent magnets [J]. Materials and Engineering, 2003, A359: 375 - 383.
- [8] 吕通建, 关宏宇, 李莹. 钕铁硼磁性塑料及其注射成型的研究 [J]. 中国塑料, 2003, 17(9): 49 - 54.
- LI Tong-jian, GUAN Hong-yu, LI Ying. Studies on NdFeB magnetic plastics and its injection moulding [J]. China Plastics, 2003, 17(9): 49 - 54.
- [9] 张虹, 白书欣. 粘结 NdFeB 磁体用偶联剂 [J]. 磁性材料及器件, 2001, 32(2): 9 - 12.
- ZHANG Hong, BAI Shu-xin. The coupling agents used in bonded NdFeB magnets [J]. Journal of Magnetic Material and Devices, 2001, 32(2): 9 - 12.
- [10] van Ooij W J, Child T. Protecting metals with silane coupling agents [J]. Chemical Technique, 1998, 28(2): 26 - 35.
- [11] XIAO Jun, Joshua U O, David C J. Modeling of magnetic properties of polymer bonded NdFeB magnets with surface modifications [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2000, 218: 60 - 66.
- [12] von Staa F, Hempel K A, Artz H, et al. Magnetic properties of anisotropic NdFeB powder and magnets [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1996, 157/158: 23 - 24.
- [13] Gao R W, Zhang J C, Zhang D H, et al. Dependence of the magnetic properties on the alignment magnetic field for NdFeB bonded magnets made from anisotropic HDDR powders [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999, 191: 97 - 100.
- [14] Herbst J F. Bonded anisotropic NdFeB magnets from rapidly solidified powders [J]. Phys Rev, 1984, 29(3): 4176 - 4179.

(编辑 吴家泉)