

粘结 NdFeB 磁体用预混料的时效性能研究

Aging Behavior of Premixed Powder for Bonded NdFeB Magnets

贾文军, 白书欣, 张虹, 陈柯, 叶飞, 王

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 长沙 410073)

JIA Wenjun, BAI Shuxin, ZHANG Hong, CHEN Ke, YE Fei, WANG Jing

(National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

摘要: 粘结 NdFeB 预混料的时效性能是影响制备粘结磁体性能的关键因素。选取一种树脂粘结剂制备预混料, 分析了预混料时效对粘结磁体磁性能及力学性能的影响, 发现预混料中粘结剂在时效期部分交联固化对制备的粘结磁体磁性能影响较大, 而对力学性能影响小, 预混料的有效存储期限应与其粘结磁体磁性能降低程度判定。

关键词: 粘结 NdFeB 磁体; 预混料; 时效

中图分类号: TM 271 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2005)11-0032-03

Abstract: Aging behavior of premixed powder is a main factor affecting the properties of bonded NdFeB magnets. After preparing premix material with a kind of resin binder, the effects of premixed powder aging on mechanic and magnetic properties of bonded magnets were analyzed. It shows that the binder will be partly crosslinking during aging, which affects largely on magnetic but little on mechanic properties. It is suggested that the valid storage period of premixed powder should be determined by the reduced degree of magnetic properties.

Key words: bonded NdFeB magnets; premixed powder; aging

粘结 NdFeB 磁体是由 NdFeB 粉末与树脂、塑料或低熔点金属等粘结剂均匀混合, 后用压缩、挤出或注射等成型方法制成的复合 NdFeB 永磁体。近年来, 粘结 NdFeB 磁体的制备技术和应用发展极为迅速, 市场需求逐年增长^[1,2]。为适应大规模生产的发展, 需要具有长期室温存储性能的模压粘结磁体粒料(即预混料)供应市场。现在国内一般采用压缩成型工艺制作粘结 NdFeB 磁体, 粘结剂一般采用树脂^[3]。预混料由 NdFeB 磁粉和粘结剂均匀混合造粒而成。目前对预混料的制备及室温存储性能的研究报道较少, 在此背景下设计本实验对预混料的室温存储性能进行初步考察。

1 实验

本实验采用广东新会宇宏科技有限公司提供的 HQP-2H 型快淬 NdFeB 合金磁粉, 粘结剂选取 号液态双酚 A 型环氧树脂和高温型固化剂。磁粉与粘结剂经混炼、造粒制备预混料, 配料粘结剂用量为 3% (质量分数)。预混料存储于相对湿度 50% 室温环境下进行时效, 时效不同时间后分别采用 800MPa 和 900MPa 的压力压制粘结磁体样品。测试力学性能采用 $\phi 8\text{mm} \times 14\text{mm}$ 试样, 磁性能测试采用 $\phi 8\text{mm} \times$

10mm 试样。试样固化采用空气中 180℃ 保温 3h。

用 GYZ-2 型脉冲充磁机充磁, 在 NIM-2000 磁性材料自动测量系统上测量磁性能, 用 WDW-100 电子万能试验机测量样品力学性能, 用高精度电子天平称量质量计算样品密度。

2 结果与分析

预混料经不同时间时效后采用 800MPa 压力压制的粘结磁体样品的磁性能见表 1, 力学性能见图 1; 采用 900MPa 压力压制磁体样品的磁性能见表 2, 力学性能见图 2。

表 1 800MPa 磁体磁性能数据

Table 1 Magnetic properties of the magnets molded at 800MPa

Aging/d	Density /(g·cm ⁻³)	B _r /T	H _b /(kA·m ⁻¹)	H _{ci} /(kA·m ⁻¹)	BH _m /(kJ·m ⁻³)
0	5.88	0.631	322.8	541.1	54
0.5	5.86	0.629	323.2	536.5	54
1	5.86	0.629	321.0	535.9	54
2	5.85	0.625	317.6	529.4	54
4	5.86	0.622	316.0	529.1	53
7	5.86	0.628	318.0	530.1	54
15	5.84	0.621	316.3	532.3	53
127	5.81	0.610	305.9	512.1	50

表 2 900MPa 磁体磁性能数据

Table 2 Magnetic properties of the magnets molded at 900MPa

Aging/d	Density /(g·cm ⁻³)	B _r /T	H _{cb} /(kA·m ⁻¹)	H _{ci} /(kA·m ⁻¹)	BH _m /(kJ·m ⁻³)
15	5.90	0.630	320.4	532.4	54
31	5.92	0.627	322.7	545.8	54
61	5.90	0.619	321.0	537.1	53
98	5.85	0.622	310.1	515.9	52
122	5.81	0.617	310.9	520.5	51
185	5.78	0.604	300.1	499.9	49

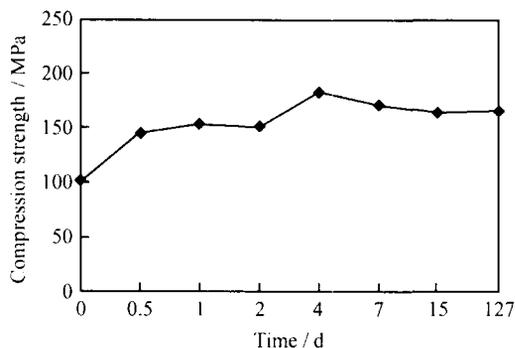


图 1 800MPa 磁体力学性能

Fig. 1 Mechanical properties of the magnets molded at 800MPa magnet

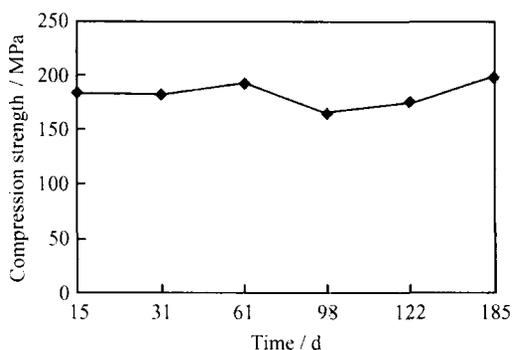


图 2 900MPa 磁体力学性能

Fig. 2 Mechanical properties of the magnets molded at 900MPa

2.1 预混料时效对粘结磁体磁性能的影响

从表 1, 2 可以看出, 随着预混料时效期的延长, 在不同压力下得到的粘结磁体的密度和磁性能大体呈下降趋势。由于粘结磁体的磁性能与磁粉磁性能密切相关, 所以要分清磁体性能下降的原因主要是磁粉在存放期间磁性能降低还是预混料在时效期间磁性能变差。

各向同性粘结磁体的剩磁表达式^[4]为

$$B_r = (1 - w) \frac{d}{d_0} B_r(p) \quad (1)$$

$$\Rightarrow B_r = (1 - w) \frac{d/m}{d_0/m} B_r(p) \Rightarrow B_r = (1 - w) \frac{V_0}{V} B_r(p)$$

$$\text{令: } V_p = (1 - w) \frac{V_0}{V}$$

$$\text{则: } B_r = V_p \cdot B_r(p) \quad (2)$$

$$\text{从而: } B_r(p) = B_r / V_p \quad (3)$$

式中: $B_r(p)$ 是磁粉的剩磁; d/d_0 是粘结磁体的相对密度, d 是粘结磁体的实际密度, d_0 是粘结磁体的理论密度; w 是粘结剂和添加剂的体积分数, $(1 - w)$ 即为磁粉的体积分数; m 为粘结磁体质量; V_0 为粘结磁体的理论体积, V 为粘结磁体的实际体积, $(1 - w) V_0$ 为粘结磁体中所含磁粉的理论体积, $V_p = (1 - w) V_0 / V$ 是粘结磁体中磁粉的体积分数。

表 3 磁粉剩磁的计算值

Table 3 Remanence of the magnetic powder by calculating

Aging/d	V _p	B _r /T
15	0.76	0.829
31	0.76	0.822
61	0.76	0.814
98	0.75	0.825
122	0.75	0.824
185	0.74	0.811

表 4 时效磁粉及磁体磁参量变化值

Table 4 Magnetic parameter values of the aging magnetic powder and magnets

	Aging/d	B _r decline / %	BH _m decline / %
Powder value by calculating	15- 127	0.5	-
	15- 185	2	-
Magnet at 800MPa	0- 127	3	9
Magnet at 900MPa	15- 122	2	5
	15- 185	4	10

公式(2)正是文献[5]按复合材料的稀释定律所得出的粘结磁体剩磁的表达式, 依据公式(3)通过粘结磁体的剩磁可以得出磁粉的剩磁。通过计算磁粉的剩磁(见表 3)可以看出, 在 4 个月内(122 天)认为磁粉剩磁未降低, 到 6 个月(185 天)磁粉剩磁略有下降, 相对 15 天下降 2%。经时效磁粉及粘结磁体磁性能变化见表 4, 通过计算得出磁粉的剩磁基本没有发生变化。磁粉的剩磁是组织敏感参量由磁粉主晶相决定, 说明磁粉在存放期间主晶相没有发生变化, 从而磁粉磁性能没有变化, 造成粘结磁体磁性能下降的原因是磁体的密度下降, 从而认为粘结磁体磁性能变差的主要原因归结于预混料性能变差, 又预混料是由磁粉和粘结剂组成的, 因此磁体性能下降主要由粘结剂在存放过程中性能改变引起预混料性能变差所致。

值得指出的是, 本实验制备预混料时未对磁粉进行表面处理, 如果磁粉进行表面处理其磁性能会更稳定。另外, 用公式(3)计算得出的磁粉剩磁与原磁粉剩磁($B_r = 0.740 \sim 0.780T$)相比数值略高, 但不影响磁粉在时效期间进行性能相对比较。

表 1, 2 表明, 粘结磁体的磁参量 (B_r , H_{cb} , H_{ci} , BH_m) 均是随着预混料时效期的延长而逐渐降低。一般粘结磁体与磁粉相比, 其 H_{ci} 基本不降低^[4]; 文献 [5] 指出: 由于快淬 NdFeB 磁粉是纳米晶粉, 每一个磁粉都是一个多晶小粒子, 因此在成型过程中只要不破坏磁粉内部结构, 粘结磁体的矫顽力 H_{ci} 也就是磁粉的矫顽力。文献 [6] 认为随着粘结剂含量的增加, 粘结磁体密度降低, B_r , H_{cb} , BH_m 下降, 而 H_{ci} 增加。而本实验所制备的粘结磁体内矫顽力 H_{ci} 均比原磁粉矫顽力 ($H_{ci} = 597 \sim 677 \text{ kA/m}$) 低很多, 且随着时效期的延长粘结磁体密度减小而降低。预混料在存放期间, 包覆在磁粉表面的粘结剂逐渐发生固化反应, 在表面形成三维空间网状结构, 在模压时润滑和协调变形能力减弱, 磁粉易填充隙造成密度降低, 同时磁粉不能有效地通过变形传递载荷而使局部受力过大造成磁粉碎裂, 磁粉内部结构受损程度增加造成矫顽力下降。

此高温型固化剂固化温度高, 加热至 80°C 以上才能进行固化反应, 在室温下存放过程中粘结剂的反应非常慢^[7]。故可认为在存放过程中环氧树脂与高温固化剂组成的粘结剂体系仅发生少量交联固化反应, 就会使部分粘结剂时效从而引起预混料性能改变。

2.2 预混料时效对粘结磁体力学性能的影响

从图 1, 2 磁体力学性能曲线可以看出, 粘结磁体的抗压强度随预混料时效期时间延长先是增高阶段, 约 4 天内力学性能呈升高趋势, 4 天达到一较大值后随着时效期的延长力学性能变化不大。

粘结磁体中粘结剂固化所形成的三维空间网络框架是主要承载基体, 磁粉起增强作用^[3,5]。磁粉暴露在空气中表面吸附气体分子形成 $M-O$, $M-OH$ 等键。粘结剂与磁粉混料后, 先是环氧树脂分子包覆在磁粉上, 与磁粉表面多为物理吸附, 界面结合力较低。预混料未时效压制的粘结磁体固化后, 粘结剂自身形成空间三维网络框架, 像蜂巢一样, 在网络框架内部填充的是磁粉, 磁粉增强作用不明显, 且磁粉与粘结剂界面在外力作用下有相对移动而磁体不被破坏的可能。在压缩实验中粘结磁体的断裂为粘结剂与磁粉表面的剥离引起, 故粘结磁体的抗压强度较低。

当粘结剂与磁粉混合后时效一段时间, 在磁粉表面与粘结剂结合处出现 $M-O-R$, $M-OH-R$ 等键, 且随着时间的延长成键越多, 直至达到最大值。在这一阶段, 磁粉与粘结剂的界面结合力增强, 相对移动的能力减弱, 磁粉增强作用逐渐显现, 故抗压强度提高。

由上面分析知在预混料时效期间仅有少量粘结剂发生交联固化, 大部分粘结剂仍未参与固化反应, 故对粘结磁体力学性能影响不大, 在长期时效过程中粘结

磁体的力学性能会保持较平稳态势。从而可知预混料的有效存储期限应由其粘结磁体磁性能判定, 而不是力学性能。

2.3 不同压力对预混料制备粘结磁体性能的影响

对比表 1, 2 中的磁性能和图 1, 2 中力学性能知, 提高粘结磁体的压制压力可相对减小粘结剂部分交联固化对磁性能的影响, 相同的预混料在较高压力下压制粘结磁体的磁性能和力学性能均比较高。因为压力增大可使粘结磁体的密度提高, 单位体积内磁粉数量增多使磁体磁性能提高, 同时单位体积内粘结剂数量增多, 使得承受载荷的基体增强, 从而力学性能提高。

另外预混料压制磁体时, 在时效时间较短使用较小压力, 时效时间较长使用较大压力, 得到的磁性能波动较小, 这有利于粘结磁体磁性能的一致性。

3 结论

(1 由 HQP-2H 磁粉与 号环氧树脂和高温固化剂制备的预混料, 时效后在 900 MPa 压力下压制粘结磁体, 时效 122 天其粘结磁体的剩磁 B_r 相对时效 15 天下降 2%, 磁能积 BH_m 下降 5%, 抗压强度保持 176 MPa 以上。

(2 预混料在时效期性能逐渐变差的主要原因是粘结剂少量发生固化反应, 提高粘结磁体的压制压力可相对减小粘结剂部分交联固化对磁性能的影响。

(3 预混料时效对粘结磁体的磁性能影响大, 对力学性能影响小。预混料的有效存储期限应由粘结磁体磁性能而不是力学性能降低程度确定。

参考文献

- [1] 祝景汉. 快淬钕铁硼永磁合金及粘结磁体[J]. 粉末冶金工业, 2000, 10(1): 40-45.
- [2] 罗阳. 稀土粘结磁体[A]. 新世纪 NdFeB 磁体的发展(下册)[C]. 北京: 全国磁性材料与器件行业协会, 2002.
- [3] 张虹, 白书欣. 粘结 NdFeB 磁体用粘结剂[J]. 磁性材料及器件, 2001, 32(3): 14-16.
- [4] 周寿增, 董清飞. 超强永磁体-稀土铁系永磁材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
- [5] 白书欣, 张虹, 吕丽. 高性能磁性复合材料-粘结钕铁硼磁体[J]. 磁性材料及器件, 2002, 33(4): 24-27.
- [6] BUACHOW K H J. Permanent magnetic materials and their applications [J]. Materials Science Foundations, 1998, (5): 20-48.
- [7] 陈平, 刘胜平. 环氧树脂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.

收稿日期: 2005-04-27; 修订日期: 2005-09-20

作者简介: 贾文军(1979-), 男, 硕士研究生, 从事磁性材料相关研究, 地址: 国防科技大学航天与材料工程学院 501 教研室(410073)。