

注射成型钕铁硼塑料粘结磁体的研究

吕通建 关宏宇 李莹 邢昌明 沈燕侠 安丽萍

王艳秋

(辽宁大学化学科学与工程学院,沈阳 110036)

(沈阳四维高聚物塑胶有限公司,沈阳 110141)

摘要 对快淬钕铁硼(NdFeB)磁粉进行包覆,并用硅烷偶联剂KH550进行表面处理,以尼龙12作粘结剂,添加复配润滑剂及抗氧化剂,在保证磁性能即高磁粉含量(91%)的条件下,很好地解决了复合体系流动性差及磁体在湿热环境下易氧化生锈的问题。并研究了注射成型NdFeB塑料粘结磁体的制备工艺、磁粉表面处理、磁粉含量、添加剂等因素对磁性能、加工性及力学性能的影响,制得了具有较好综合性能的NdFeB塑料粘结磁体,该产品在国内已获应用。

关键词 注射成型 NdFeB 塑料粘结磁体 表面处理 加工性 抗氧化锈蚀性能

与铁氧体及钕钴(SmCo)永磁体相比,第三代稀土钕铁硼(NdFeB)永磁体具有优异的磁性能,表现出高饱和磁极化强度、高矫顽力、高磁能积,价格却比SmCo永磁体低廉^[1]。注射成型粘结永磁体具有烧结永磁体和模压成型粘结永磁体无法比拟的优点,如批量生产性好、产品尺寸精度高、力学强度高、密度低、可一体化成型、易成型复杂形状磁体、废品可再生利用等^[2],因而获得了广泛的应用。

NdFeB塑料粘结磁体在国外发展迅速,一些发达国家已实现工业化生产。日本是世界上最早研制开发注射成型NdFeB永磁体的国家之一,产品已形成系列;美国和西欧的产量年增长率也很高^[3]。而在国内,注射成型NdFeB永磁体尚处于研制开发阶段。但是,NdFeB塑料粘结磁粉体系在高磁粉含量时,流动性变差,影响成型加工性能,力学性能也有较大降低。而且这种材料还存在着吸湿、高温环境中易氧化生锈的问题,因而限制了其应用。近年来,有关NdFeB永磁体防锈技术方面的研究比较多^[4~7]。

笔者通过对NdFeB磁粉表面进行包覆、偶联剂处理,并加入润滑剂、抗氧化剂等,制得了满足磁性能和力学性能要求的高磁粉含量(91%,质量分数,下同)的NdFeB塑料粘结磁体,很好地改善了复合体系的流动性及其磁体抗氧化锈蚀性能。

1 实验部分

1.1 原材料

快淬NdFeB磁粉:美国GM公司;

尼龙12(PA12):日本宇部兴产公司;

硅烷偶联剂:KH550,南京曙光化工厂;

润滑剂A、B及抗氧化剂:市售;

包覆剂:自制。

1.2 设备与仪器

双螺杆挤出机:TSE-30型,南京橡塑机械厂;

注塑机:WS-200型,无锡格兰机械有限公司;

高速混合机:HL-10型,北京塑料机械厂;

数字式拉力试验机:WSM-2000型,长春智能试验仪器厂;

熔体流动速率测定仪:SRZ-400C型,长春智能试验仪器厂;

多功能永磁测量仪:DGY-2型,沈阳橡树磁性材料有限公司。

1.3 试样制备

将已预先用包覆剂包覆并用硅烷偶联剂KH550表面处理后的快淬NdFeB磁粉与烘干后的PA12、润滑剂、抗氧化剂按一定的配比在高速混合机中混合均匀,在双螺杆挤出机中进行熔融挤出,造粒,然后在注塑机中注射成试样,并充磁。

1.4 性能测试

弯曲性能按GB/T 9341-2000测试;

熔体流动速率(MFR)按GB/T 3682-2000测试;

氧化增重实验在调温调湿箱中进行,湿度90%,温度65℃。

2 结果与讨论

2.1 偶联剂的作用

磁粉与树脂是性质截然不同的两种材料,相容性很差,要使它们很好地结合起来,首先要改变它们之间的亲和性。用偶联剂对磁粉进行表面处理是解决这个问题的有效途径。试验表明,若磁粉表面未经偶联剂处理,很难获得高填充率,复合体系流动性

也很差,成型加工十分困难,制得的磁体表面粗糙,强度很低。而经偶联剂表面处理后,复合体系的流动性及磁体的力学性能和磁性能均有较大提高。

图 1 示出了磁粉经硅烷偶联剂 KH550 表面处理与否对磁体的弯曲强度的影响。由图 1 可以看出,磁粉经偶联剂表面处理较未经表面处理制得的磁体弯曲强度有较大提高,平均提高 20 MPa 以上。这是因为磁粉的表面在空气中要吸附微量水分及气体,表面有羟基存在,用 KH550 对磁粉进行表面处理时,其分子中的乙氧基 (OCH_2CH_3)₃ 首先在水中水解形成反应性活泼的多羟基硅醇,然后与磁粉表面的羟基缩合而形成强固的化学键;而其分子的另一端,即有机疏水基 R—,或与 PA12 的高分子长链缠结,或形成化学键、氢键或范德华力。这样 KH550 在 PA12 与 NdFeB 磁粉之间就形成一个过渡层,改善了树脂与磁粉的亲和性,使二者牢固地结合起来,提高了磁体的物理力学性能。

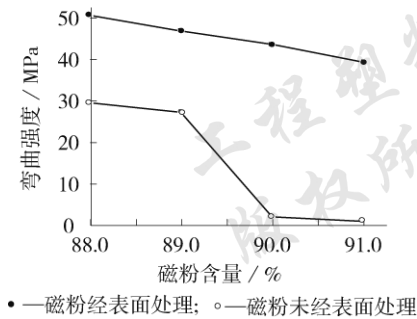


图 1 磁粉经偶联剂表面处理与否对磁体弯曲强度的影响

另外,磁粉经表面处理后,塑料磁粉复合体系的熔体流动性也增大,MFR 提高量在 60 g/10 min 以上,成型加工性能明显改善。这是因为用 KH550 对 NdFeB 磁粉进行表面处理,改善了 PA12 与磁粉之间的亲和性,使磁粉在 PA12 中得到很好的分散,树脂均匀覆盖磁粉成为均一的连续相,易于流动,减小了磁粉与磁粉之间及磁粉与高分子链之间的相对滑动的摩擦阻力,从而增大了体系的流动性,因此 MFR 有很大提高。

2.2 磁粉含量的影响

图 2 示出了磁粉含量对磁体磁性能的影响。磁性能包括最大磁能积 $[(BH)_{\max}]$ 、剩余磁通密度 (B_r) 及矫顽力 (H_c) 曲线。在配方中均含有 1.5% 润滑剂 A、0.2% 润滑剂 B 及 0.3% 抗氧剂。

由图 2 可以看出,随着磁粉含量的增加, B_r 、 H_c 、 $(BH)_{\max}$ 也逐渐增大,这是因为在 NdFeB 塑料粘结磁体中,磁粉是决定磁性能的主要因素。磁粉含量

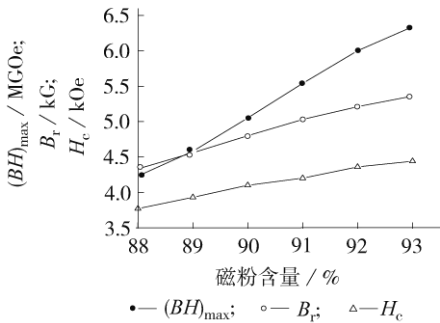


图 2 磁粉含量对磁性能的影响

越高,磁体中有磁性的成分越大,磁性能就越好。当磁粉含量大于 90% 后,磁体具有较好的磁性能, $(BH)_{\max}$ 大于 5 MGOe。

图 3 是磁粉含量对塑料磁粉复合体系流动性及磁体弯曲强度的影响。由图 3 可知,随着磁粉含量的增大,塑料磁粉复合体系的 MFR 及磁体的弯曲强度下降很大。因为磁粉本身为刚性分子,不易变形,添加到树脂中增大了体系的内摩擦力和流动阻力^[8],导致粘度增大,流动性变差,不利于成型加工;而且随着磁粉含量的增大,高分子量的树脂逐渐减少,因而磁体强度降低。

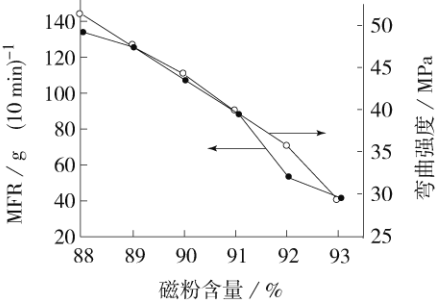


图 3 磁粉含量对塑料磁粉复合体系流动性及磁体弯曲强度的影响

所以在确定磁粉含量时,应该综合考虑磁性能、流动性和力学性能。本试验能够制得综合性能最好的 NdFeB 塑料粘结磁体最大磁粉含量为 91%。

2.3 润滑剂的作用

当磁粉含量较高时,复合体系熔体的流动性差,影响成型加工性能。笔者通过添加复配润滑剂 A 和 B,在保证力学性能的同时,很好地解决了高磁粉填充量时流动性差的问题。

表 1 给出了不同润滑剂对塑料磁粉复合体系流动性及磁体弯曲强度的影响。

由表 1 可以看出,未添加任何润滑剂时,塑料磁粉复合体系的 MFR 较小,流动性差,成型加工时所需注塑压力大,注射成型困难。仅加入润滑剂 A, MFR 显著提高,比未加入润滑剂 A 时提高近 50 g/10min,可以很好地改善流动性,但是磁体的弯曲

表 1 不同润滑剂对塑料磁粉复合体系流动性及磁体¹⁾弯曲强度的影响

润滑剂含量 / %		MFR / g · (10min) ⁻¹	弯曲强度 / MPa
润滑剂 A	润滑剂 B		
0	0	28.7	45.2
1.5	0	75.3	35.4
0	0.2	31.3	48.9
1.0	0.2	58.6	44.9
1.5	0.2	79.6	42.3
1.8	0.3	96.4	37.5

注:1) 磁粉含量为 91%。

强度下降了 10 MPa。因为润滑剂 A 为低分子量物质,加入后不可避免地要影响强度;而且在磁粉含量一定的情况下,随润滑剂含量增大,树脂含量逐渐减少,因此力学性能要降低。仅加入润滑剂 B,复合体系的 MFR 和磁体弯曲强度都有了一定提高,说明润滑剂 B 具有双重功能,既能改善流动性,又能作 PA12 树脂的成核剂,提高力学性能。但流动性仍较小,注射成型困难。当采用复配润滑剂 A 和 B 时,既能较大地提高 MFR,又能保证一定的弯曲强度,效果较好。但是润滑剂含量较大时,弯曲强度下降较多,因此应兼顾流动性和力学强度,润滑剂含量不宜过大。本试验中,以添加 1.5% 润滑剂 A、0.2% 润滑剂 B 时制得磁体的综合性能为最佳。

2.4 抗氧剂的作用

图 4 为抗氧剂含量对塑料磁粉复合体系流动性的影响。其配比为磁粉 91%,润滑剂 A 1.5%,润滑剂 B 0.2%。由图 4 可以看出,加入抗氧剂后,塑料磁粉复合体系的 MFR 有了一定的提高。这是因为笔者采用的抗氧剂能够作树脂的增塑剂,降低粘度,从而提高体系的流动性。即抗氧剂既能防止树脂在高温加工时热氧化降解,保证一定的强度,又能起增塑作用,增大流动性,从而降低润滑剂的用量。

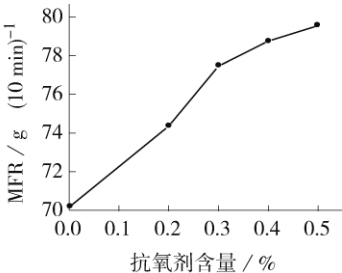


图 4 抗氧剂含量对塑料磁粉复合体系流动性的影响

抗氧剂含量越高, MFR 越大,但抗氧剂含量增大,树脂含量会随之降低,使弯曲强度有一定下降。因此综合考虑流动性和力学性能,抗氧剂含量不宜过大,试验确定抗氧剂最佳含量为 0.3%。

2.5 包覆剂的作用

笔者采用包覆剂对磁粉进行包覆处理,很好地解决了 NdFeB 塑料粘结磁体在高温、潮湿环境下使用时易氧化生锈的问题。表 2 给出了用包覆剂包覆磁粉的抗氧化锈蚀作用。其配比为磁粉 91%,润滑剂 A 1.5%,润滑剂 B 0.2%,抗氧剂 0.3%。所用磁粉均经 KH550 表面处理。

表 2 用包覆剂包覆磁粉的抗氧化锈蚀作用

项目		未包覆磁粉	包覆磁粉
开始生锈时间 / h		37	>96
氧化增重率 / %		1.73	0.0012
(BH) _{max} / MG Oe	湿热实验前	5.45	5.38
	湿热实验后	4.13	5.35
B _r / kG	湿热实验前	5.04	5.01
	湿热实验后	4.62	5.05
H _c / kOe	湿热实验前	4.26	4.25
	湿热实验后	3.74	4.21

磁粉未包覆时,制得磁体在 37 h 后表面即开始出现锈斑,96 h 后表面生锈明显。磁体氧化增重率较高,生锈后的磁体的 (BH)_{max}、B_r 和 H_c 都有一定下降,即磁体的磁性能下降。而磁粉采用包覆剂包覆后,制得磁体在湿热氧化实验前,与未包覆磁体的磁性能差不多,说明经包覆剂包覆后对磁体的磁性能没有不利的影响。包覆后磁体在 96 h 后表面仍未观察到锈斑出现,氧化增重率接近为零,湿热实验后磁性能基本没有下降。这说明采用包覆剂对磁粉进行包覆,能够很好地改善 NdFeB 塑料粘结磁体的抗氧化锈蚀性能,防止磁体在高温、潮湿环境中生锈。因为包覆剂处理磁粉后,在磁粉表面形成了一层致密的、防潮性能好的物质,隔绝了 NdFeB 磁粉与外界的氧和水的接触。

3 性能及应用

笔者制得了具有很好的磁性能、加工流动性、力学强度及抗氧化锈蚀性能的 NdFeB 塑料粘结磁体,其综合性能列于表 3。该产品已在国内获得应用,日本在中国的一家独资企业年需要 80 多吨该永磁体用于制造微特电机的定子磁板,现正在小批量试

表 3 NdFeB 塑料粘结磁体的综合性能

项目	实测值
(BH) _{max} / MG Oe	5.38
B _r / kG	5.01
H _c / kOe	4.25
MFR / g · (10min) ⁻¹	79.3
弯曲强度 / MPa	39.6

用该产品。一汽在国产的红旗轿车上和一些农用柴油车上开始使用该磁性塑料生产汽车仪表的分轴转子。国内还有一家电子公司用该磁性塑料生产变频空调用电子膨胀阀。随着引进产品国产化率的不断提高及老产品的更新换代, 国内对注射成型 NdFeB 永磁体的需求将会越来越大。

4 结论

通过对快淬 NdFeB 磁粉进行包覆, 并用硅烷偶联剂 KH550 进行表面处理, 以尼龙 12 作粘结剂, 添加 1.5% 润滑剂 A、0.2% 润滑剂 B 及 0.3% 抗氧化剂, 制得了磁粉含量为 91% 的具有很好的磁性能、加工流动性、力学强度及抗氧化锈蚀性能的 NdFeB 塑料粘结磁体, 该产品在国内已获得应用。

参考文献

- 1 高汝伟, 孟宪洪. Nd-Fe-B 永磁合金的微结构和晶粒相互作用. 材料科学与工程, 1998, 16(3): 55
- 2 杨达起. 塑料粘结磁体磁场注射成型机的设计与制造. 磁性材料与器件, 1999(10): 51
- 3 钟俊辉. 稀土粘结永磁体的开发现状. 电子材料, 1993(1): 4
- 4 黄刚. NdFeB 永磁体防锈技术新进展. 电子材料, 1993(1): 9
- 5 张英兰. NdFeB 磁粉表面包覆有机硅树脂防氧化研究. 吉林大学自然科学学报, 1996(3): 83
- 6 Tokuhara K, Hirohara S. Corrosion resistance of Nd-Fe-B sintered magnets. J Appl Phys, 1991, 69(8): 5 521
- 7 刘颖, 涂铭旌, 陈家钊. 表面宏观处理对塑料粘结 NdFeB 永磁体性能的影响. 功能材料, 1996, 27(2): 152
- 8 吕国君. 塑料磁体复合工艺对性能的影响. 合成树脂及塑料, 1990(2): 34

STUDY ON THE INJECTION MOLDING OF NdFeB PLASTICS BONDED MAGNETS

L üTongjian, Guan Hongyu, Li Ying, Xing Changming, Shen Yanxia, An Liping
(Institute of Chemical Science & Engineering, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

Wang Yanqiu

(Shenyang Siwei Polymer Plastic Co. Ltd., Shenyang 110141, China)

ABSTRACT After the coating treatment and the surface treatment with silicane coupling agent KH550, the rapidly quenching NdFeB magnetic powder is mixed with compound lubricants, antioxidant and polyamide 12 which is used as a binder. The problem of low fluidity is well solved when the compound system is highly loaded (91%) with magnetic powder in order to achieve high magnetic property. The problem that NdFeB plastics bonded magnets are easy to corrode because of oxidation in the environment with high temperature and humidity is also well solved. The manufacturing techniques of injection NdFeB plastics bonded magnets are studied. And effect of factors such as surface treatment, content of magnetic powder and additives on the magnetic property, mechanical property and fluidity of NdFeB plastics bonded magnets are discussed. NdFeB plastics bonded magnets with better combined properties have been manufactured, there is application of the product at home.

KEYWORDS injection molding, NdFeB plastics bonded magnet, surface treatment, processability, corrosion resistance

北京普利宏斌化工材料有限责任公司

本公司为中科院化学所关系企业, 技术力量雄厚; 是美国大湖化学公司(世界上产量领先的溴系阻燃剂生产厂)在中国(港澳台地区除外)的经销商。在北京、上海、广州设有仓库, 常年提供现货服务!

1. 阻燃剂: 十溴联苯醚(DE-83R)、十溴二苯乙烷(环保阻燃剂)、四溴苯酐、四溴双酚 A(适于 ABS)、聚溴化苯乙烯(PBS-64HW)(适于尼龙, 热稳定性好, 不析出)、苯氧基四溴双酚 A 碳酸酯齐聚物(BC-58、BC-52)(适于 PC、PBT、PET、PC/ABS 合金, 且热稳定性好)、磷酸酯系列阻燃剂、三氧化二锑(闪星牌)。

2. 抗氧化剂和光稳定剂: 1010、168、DLTP、UV531、UV944、UV770、UV328。

3. 弹性体及界面相容剂(进口): 乙丙胶、POE、SBS、EMA、EAA、ACR、聚酯弹性体 TPEE、超韧尼龙增韧剂、PC/ABS 合金相容剂、接枝 PP、接枝 PE。

4. 其它各种工程塑料及化工材料。

地址: 北京市海淀区上地信息路 1 号国际科技创业园 1 号楼 802 室 邮编: 100085

电话: (010) 82895069 82895070 82895071 82895072 传真: (010) 82895068

http://www.polyadd.com

E-mail: ustczh@sina.com sales@polyadd.com