第 14 卷 第 4 期 复 合 材 料 学 报 Vol. 14 No. 4
1997 年 10 月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA October 1997

各向同性聚合物-NdFeB 磁性复合材料制备技术

闻荻江 万 影
(苏州大学化学化工学院, 苏州 215006)

刘晓波
(武汉神龙汽车有限公司, 武汉 430000)

摘 要 本文以压制成型工艺研究了制备各向同性 NdFeB 复合永磁的技术。结果表明, 不同磁性粉末和粘结剂对 NdFeB 类复合永磁性能影响很大; 增大磁粉含量和成型压力在一定限度内有利于提高磁性能。

关键词 NdFeB, 磁性复合材料, 聚合物, 成型工艺
中图分类号 TB39, V255.2

磁性复合材料是指以强永磁粉为功能体, 与粘结剂经混合、成型、固化而得到的一种永磁复合体。由于可以一次成型制备尺寸精确、低收缩率、薄壁及形状复杂的大、中、小型制品, 也可以方便地二次切削加工, 同时有良好的抗冲击和抗拉强度[1], 所以八十年代在发达国家得到迅速发展。特别是八十年代末, 高性能的稀土磁性材料 NdFeB 的出现, 加速了这类复合材料的开发和应用。我国自八十年代末开始对这类复合材料进行研究, 得到有关工业部门的充分重视。

各向同性 NdFeB 磁性复合材料的制备中, 无论是材料的选用还是成型技术, 都直接影响到 NdFeB 复合磁体的材料特性[2, 3], 因此, 如何制备高性能的 NdFeB 磁性复合材料是人们关注的问题。

本文采用两种不同方法制备的 NdFeB 磁粉, 以压制成型工艺研究磁粉含量、成型压力及不同粘结剂研究对 NdFeB 磁性复合材料性能的影响。

1 实 验

1.1 原材料

NdFeB 磁性功能体分别为块状烧结永磁(四川成都磁性材料厂) 和各向同性微晶 NdFeB 磁粉(北京钢铁研究院)。

粘结剂分别为市售的环氧树脂 E44 和 191# 不饱和聚酯, 其固化剂分别为工业三乙烯四胺(12 phr.) 和过氧化环巳酮(4 phr.) 及相应的促进剂。

1.2 制备方法

烧结 NdFeB 磁粉是将熔炼-粉末冶金烧结工艺制备的块状永磁先破碎成粒度为 5mm 左右的颗粒, 然后在汽油介质保护下, 以振动研磨机研磨约 20 分钟, 得到平均粒度为 2～10μm

收修改稿、初稿日期: 1996-10-10, 1996-07-07

的磁粉。在上胶前, 以石油醚反复洗涤并真空干燥。

复合永磁的成型工艺流程如图 1 所示, 有关工艺参数见表 1。

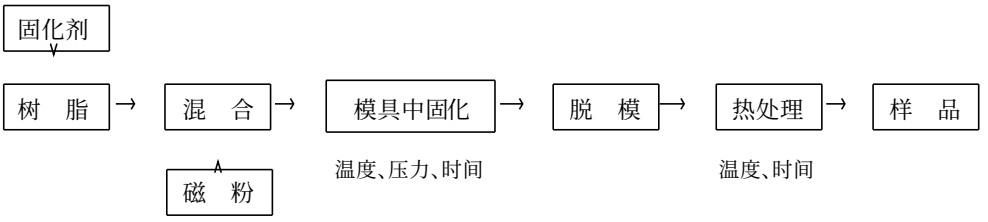


图 1　磁性复合材料压制工艺流程

表 1　NdFeB 磁性复合材料成型工艺参数

粘结剂	混料温度 / ℃	固化工艺参数			热处理参数	
		温度 / ℃	压力 / MPa	时间 / h	温度 / ℃	时间 / h
环氧树脂	40	110	400	1	100	2
不饱和聚酯	室温	80	400	1	80	2

1.3　磁性能测定

采用美国 LDJ 公司的 LDJ9500 磁性能测试仪, 测定所制样品磁性能。

2　结果与讨论

2.1　磁粉对磁性复合材料的磁性能影响

表 2 为两种不同磁粉以环氧树脂为粘结剂压制得到的试样磁性能。由表 2 可知, 常法制备的烧结 NdFeB 所得磁粉, 其复合永磁的性能几乎完全丧失, 而熔体-快淬法制备的微晶磁粉, 其永磁复合材料具有良好的磁性能。

表 2　不同磁粉的环氧复合永磁性能*

磁　粉	微晶 NdFeB	烧结 NdFeB
B_r($\times 10^3$Gs)	5.34	0.4
H_c($\times 10^3$Oe)	6.47	0.06
$(BH)_{max}$(MGOe)	7.47	< 0.01

* 磁粉含量 90_{wt}%

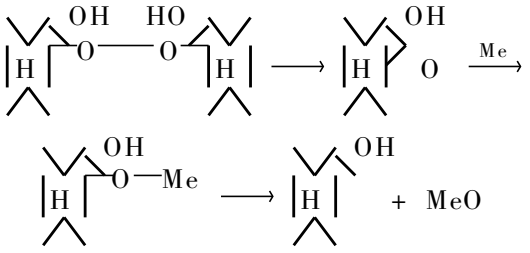
由粉末冶金工艺制备的烧结 NdFeB 磁体的晶粒较大, 约为 15μm[2]。由于磁体的矫顽力来源于晶粒界面的反磁体成核和畴壁钉扎, 因此, 经机械粉碎成粉末后, 晶格内部发生变化, 导致矫顽力严重下降。另外, 由于磁粉粒径小, 表面积大, 在制备、贮存和成型过程中, 极易被氧化, 导致磁性能的严重劣化。

用熔体-快淬法急冷工艺制备的 NdFeB 微晶磁粉, 其矫顽力主要受钉扎机制而不是成核机制所控制[4]。微晶的晶粒尺寸小于单畴粒子, 相邻晶粒间的磁相互作用可能形成多晶的磁畴, 而 NdFeB 晶粒周围的非晶膜相使畴壁扎于晶界附近[2]。故这种微晶制成粉末时, 不会导致矫顽力的下降。

2.2　粘结剂对复合永磁的磁性能影响

图 2 分别示出以环氧树脂和不饱和聚酯为粘结剂时, 微晶 NdFeB 磁性复合材料的磁性能。由图可知, 相等磁粉含量下, 环氧型的 NdFeB 复合材料的磁性能优于不饱和聚酯型。

许多文献中都论述过 NdFeB 存在着严重的氧化问题[4~7]。Authony M. Mazang[7] 也指出过粘结剂可使复合永磁磁性能严重下降。不饱和聚酯固化需加入过氧化物作为引发剂, 固化时, 后者分解出大量自由基, 它们具有极强的氧化能力, 使抗氧化能力较差的金属元素被氧化, 导致磁性能下降:



式中, Me 代表 Nd、Fe。

在环氧树脂固化过程中, 无强氧化剂参与体系固化, 故可使复合永磁保持较好的磁性能。

2.3 磁粉含量对磁性复合材料的磁性能及力学性能影响

复合永磁的矫顽力 H_c 主要受合金组织结构本身的影响, 故环氧复合永磁的 H_c 受磁粉含量影响较小(图 2) , 而不饱各聚酯复合体系中, 由于氧化作用影响到部分合金组织, 故树脂用量高则 H_c 有所下降。两种复合永磁材料的 $(BH)_{max}$ 和 B_r 都随磁粉含量增加而有较大的提高(图 2) , 其原因是在磁性复合材料中, 磁性颗粒为树脂粘结剂所包复, 相当于一个隔绝的独立小磁体。复合永磁的磁性能为大量小磁体产生的磁性能的总效应。但是, 小磁体之间不是直接相联的, 其间充满非磁性的粘结剂, 这使永磁复合材料的密度下降, 磁阻增加, 磁性能下降。另外磁性粒子的减少本身就降低了材料磁性总效应。

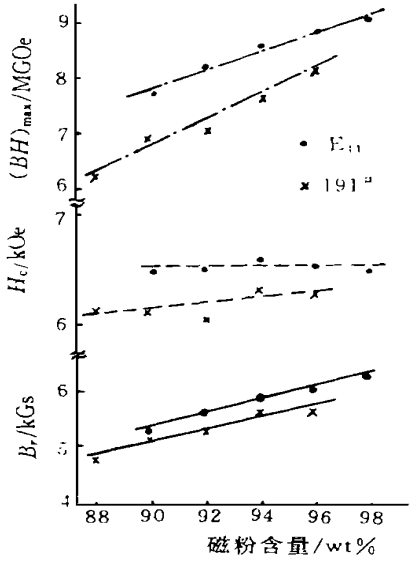


图 2 NdFeB 复合永磁的磁性能

图 3 示出了复合永磁材料的 NdFeB 磁粉含量与压缩强度的关系。由图可知, 环氧体系的复合永磁强度高于不饱和聚酯体系。同时在高含量磁粉(> 88%) 时, 随树脂含量的减少, 粘结效果变差。

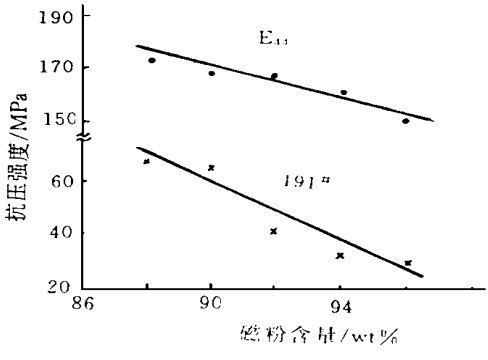


图 3 磁粉含量与 NdFeB 永磁复合材料压缩强度的关系(成型压力 400MPa)

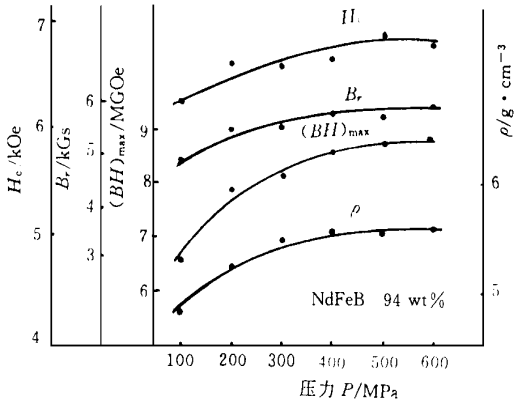


图 4 成型压力与 NdFeB 永磁复合材料性能的关系

2.4 成型压力对复合永磁的性能影响

图 4 为压制成型压力对环氧微晶 NdFeB 永磁复合材料的性能影响。由密度曲线可知, 当

压力小于 300MPa 时, 成型压力 P 增大, 材料密度明显随之增大。在成型压力大于 300MPa 时, 密度 ρ 增大量较小。在 P 大于 500PMa 时, 材料的密实度基本稳定。

复合材料的磁性能 $(BH)_{max}$、B_r 和 H_c 随成型压力的变化与成型压力对密度的影响类似。

这些结果表明, 在制备微晶 NdFeB 永磁复合材料时保持一定的成型压力是必不可少的, 它将保证复合材料处于密实状态, 使内部磁阻较小。而且成型压力 P 应≥400MPa 时, 才能保证得到磁性能优异的复合材料。

3 结　论

在制备 NdFeB 永磁复合材料时, 粉末冶金-烧结工艺制备的 NdFeB 不适宜使用; 而熔融-快淬法制备的 NdFeB 可制得性能优良的磁性复合材料。

由于NdFeB 的易氧化特性, 选择的粘结剂体系中应无氧化性物质。

各向同性微晶 NdFeB 磁性复合材料的磁特性随磁粉增加而显著提高, 但所得复合材料的压缩强度则有所下降。

在以压制法制备磁性复合材料时, 应采用较大的压力, 一般以 400MPa 左右为宜, 同时要保证一定的磁粉含量, 才能得到性能良好的磁性复合材料。

参 考 文 献

1 Hiroshi Shirmizu. Japan Plastic Age, April, 1983: 21

2 Christodoulou C N, *et al*. J Appl Phys, 1987, 61 (8): 3760

3 U S Patent, 4, 200, 547

4 Minona T, *et al*. IEEE Trans on MAG 25, Sept, 1987, (5): 3776

5 Jacobson J, Kmn A. J Appl Phys, 1987, 61 (8): 3763

6 Kim A S. J Appl Phys, 1988, 64 (10): 5571

7 Authony M M. J Appl Phys, 1991, 69 (8): 5534

8 European Patent 0, 260, 870

TECHNOLOGY OF PREPARING ISOTROPICAL POLYMER-NdFeB MAGNETIC COMPOSITE

Wen Dijiang　Wan Ying

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215006)

Liu Xiaobo

(Wuhan Shenlong Automobile Company Ltd, Wuhan 430000)

Abstract　This paper studies the technology of preparing isotropical NdFeB magnetic composites through compression molding process. The result shows that the characteristics of the NdFeB magnetic composites are remarkably affected by different kinds of magnetic powders and adhesives. Increasing the filler level of magnetic composites will do good to improve the magnetic characteristics of the magnetic within a certain limit.

Key words　NdFeB, polymer, magnetic composites, molding process