doi：10. 3969/j. issn. 1005-7854. 2022. 02. 014

表面改性对注射成型粘结 NdFeB 磁体性能的影响

熊 君[1,2]　王继全[1,2]　马 斌[1,2]
（1. 矿冶科技集团有限公司，北京 100160；
2. 北矿磁材(阜阳)有限公司，安徽 阜阳 236000）

摘　要：注射成型粘结 NdFeB 磁体是粘结 NdFeB 磁粉与高分子材料混合制成的复合材料，其中使用的高分子材料主要是尼龙 12、PPS 树脂。研究了不同表面改性处理工艺、改性剂添加量等对 NdFeB 磁粉抗氧化性与粘结磁体、磁性能的影响。结果表明，NdFeB 磁粉经过表面改性处理，在 300 ℃经过 150 min 后测试氧化增重率，经磷化-KH792 复合处理及磷化处理后的氧化程度最低，抗氧化效果最好，增重率分别为－0. 05%、0. 08%；KH560 及 KH550 处理后的磁粉氧化程度居中；抗氧化性最差的则是没有进行任何表面改性处理的原粉。对 NdFeB 磁粉而言，表面处理剂 KH550 用量优选为 1%。KH550 改性粉塑磁颗粒的流动性能明显好于未改性粉塑磁颗粒的。

关键词：表面改性；注射成型；NdFeB；粘结磁体
中图分类号：TM273　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1005-7854(2022)02-0083-05

Effect of surface modification on the performance of injection molded bonded NdFeB magnet

XIONG Jun[1,2]　WANG Ji-quan[1,2]　MA Bin[1,2]
(1. BGRIMM Technology Group，Beijing 100160，China；
2. BGRIMM Magnetic Materials & Technology (Fuyang) Co. Ltd. ，Fuyang 236000，Anhui，China)

Abstract：Injection molded bonded NdFeB magnets are composite materials made by mixing bonded NdFeB magnetic powder and polymer materials. The polymer materials used are mainly Nylon 12 and PPS resin. The effects of different surface modification treatment processes and addition amount of modifiers on the oxidation resistance of NdFeB magnetic powder and the magnetic properties of bonded magnets were studied. The results show that after surface modification treatment，the oxidation weight gain rate of NdFeB magnetic powder is tested after 150 min at 300 ℃. After phosphating-KH792 composite treatment and phosphating treatment，the oxidation degree is the lowest and the antioxidant effect is the best. The weight gain rates are －0. 05% and 0. 08% respectively. The oxidation degree of magnetic powder treated with KH560 and KH550 is in the middle. The worst oxidation resistance is the raw powder without any surface modification. For NdFeB magnetic powder，the amount of surface treatment KH550 is preferably 1%. The flow ability of KH550 modified powder plastic magnetic particles is obviously better than that of unmodified powder plastic magnetic particles.

Key words：surface modification；injection molding；NdFeB；bonded magnet

注射成型粘结 NdFeB 磁体是粘结 NdFeB 磁粉与高分子材料混合制成的复合材料，其中使用的高分子材料主要是尼龙 12、PPS 树脂。尼龙 12 具有吸水率低、吸水后产品变形小的优点。PPS 树脂

收稿日期：2021-11-15
基金项目：国家重点研发计划项目(2021YFB3502400)
第一作者：熊君，学士，高级工程师，研究方向为磁性材料及器件。E-mail：xiongjun@bgrimm. com

耐温、耐湿、耐腐蚀性好，且具有良好的刚度、冲击韧性、耐磨性等机械性能。与传统磁体相比，注射成型粘结 NdFeB 磁体因其具有形状可控、尺寸精确以及与五金可一体成型和生产效率高等特点，广泛用于家用电器、汽车、通信设备、检测仪表、计算机、办公等方面，发展速度极其迅猛，逐渐成为现代科学技术和信息产业向集成化、小型化、轻量化、智能化的发展标杆。

NdFeB 磁粉化学活性高极，易被氧化，与有机粘结剂结合时亲合性也较差，因此需要对磁粉进行表面改性处理。表面处理剂作为无机物和有机物之间的“分子桥”，既能与无机物中的羟基反应，又能与有机物中的长分子链相互作用，从而加强磁粉与粘结剂的相容性和亲合力，同时在磁粉表面形成一个高强度、高韧性的包覆膜，可以提高磁粉的抗氧化性能，降低磁性能的高温损耗。

本文研究了不同表面改性工艺、改性剂添加量等对 NdFeB 磁粉抗氧化性与粘结磁体磁性能的影响，探索制备高性能注射成型粘结 NdFeB 磁体的规律。

1　试验

注射成型粘结 NdFeB 磁体的技术路线图如图 1 所示。磁粉选用沈阳新橡树 XQP15-10 粘结 NdFeB 磁粉。首先，对 NdFeB 磁粉进行表面改性处理，将磁粉占比 90%左右的磁粉与尼龙 12 粘结剂在高速混料机中进行机械混合，混合均匀的粉末经双螺杆混炼挤出机挤出成条，挤出温度控制在 230～240 ℃，挤出机出料口温度为 210～225 ℃，进料转速 9.0～10.0 r/min，进料电流 1.5～2.5 A，主机转速 130～140 r/min，主机电流 16.0～21.0 A。挤出后冷却，使用切粒机得到塑磁颗粒。最后将塑磁颗粒用全自动注射机进行磁场注射成型，注射加热温度 280～295 ℃、保压压力 40～50 MPa，得到 Φ10 mm×10 mm 的圆柱型粘结 NdFeB 磁体。

对粘结 NdFeB 磁体进行了四类表面改性处理，即硅烷偶联剂(包括 KH550、KH560 及 KH792)处理、磷化处理、磷化-硅烷复合处理及其它化学试剂(甲基三甲氧基硅烷 WD-921 和正硅酸乙酯 TEOS)处理。其中，磷化－硅烷复合处理方法是对磁粉先进行磷化处理，再进行 KH792 表面包覆处理。具体操作步骤为：1)称取 20 g 磁粉，用移液管量取 0.2 mL 磷酸与 20 mL 丙酮并混合均匀配成磷酸浓度为 1%的溶液，将磁粉倒入溶液中搅拌均匀，静置一段时间后在烘箱中于 60 ℃下烘干，得到磷化处理磁粉；2)称取 20 g 磷化处理磁粉，用移液管量取 0.2 mL 硅烷偶联剂与 20 mL 丙酮混合均匀配成偶联剂浓度为 1%的溶液，将磁粉倒入溶液中并搅拌均匀，静置一段时间后在烘箱中于 60 ℃下烘干，得到磷化－硅烷复合处理磁粉。其它几种处理方法都是先称取 20 g 磁粉，然后用移液管量取 0.2 mL 并试剂与 20 mL 丙酮混合均匀配成改性剂浓度为 1%的溶液，将磁粉倒入溶液中并搅拌均匀，静置一段时间后在烘箱中于 60 ℃下烘干。

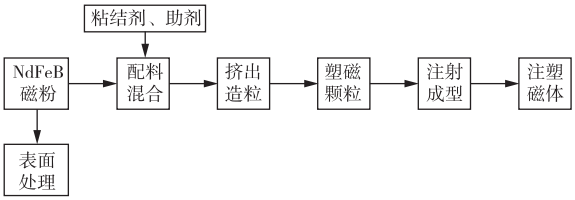

图 1　注射成型粘结 NdFeB 磁体的技术路线图

Fig. 1　Technical roadmap of injection molded bonded NdFeB magnet

增重试验方法：将 NdFeB 原粉及经不同改性剂表面处理后的磁粉置于箱式气氛炉中，在 300 ℃及有氧气氛下进行氧化增重试验，每隔 30 min 用热重分析仪称其质量，并算出其氧化增重率。

采用中国计量科学研究院 DMT-1 永磁材料测试仪测试磁体的磁性能。采用京仪高科 ZRT-B 热重分析仪测试磁粉氧化增重率曲线。采用上海和晟 HS-DSC-101 差示扫描量热仪进行 DSC 分析。采用日本东洋精机生产的 F-F01 型熔融指数仪进行流动性能检测(在载荷 5 kg 条件下，测试塑磁颗粒在温度 240 ℃的熔融指数 MFR)。采用扫描电子显微镜观察颗粒形貌。

2　结果与讨论

2.1　表面改性对磁粉抗氧化性的影响

在粘结 NdFeB 磁体的制备过程中，混炼及注射成型通常在 200～300 ℃进行。由于该温度段磁粉的氧化较为严重，因而很有必要对磁粉进行表面改性处理，以降低其氧化，为制备高性能粘结 NdFeB 磁体创造条件。300 ℃时不同表面改性的磁粉氧化增重率曲线如图 2 所示。

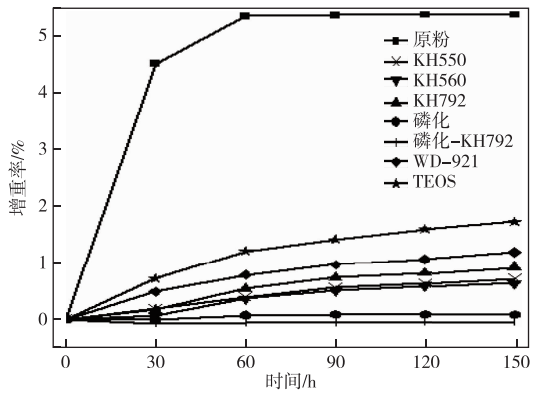

图 2　300 ℃时不同表面改性的磁粉氧化增重率曲线

Fig. 2　Oxidation weight gain rate curves of magnetic powder with different surface modifications at 300 ℃

从图 2 可以看出，原粉氧化增重率在最初的 30 min 内随时间急剧增加，随后曲线增长趋势趋于平缓。这表明 NdFeB 磁粉最初形成的氧化物膜可以在一定程度上阻挡氧进一步向基体内部扩散，从而起到防护层的作用。与原粉的氧化增重规律类似，改性粉的氧化增重率随时间的延长而增加，且温度越高，增重率越大，但其数值都比前者小得多，可见各种表面改性方法都能起到或多或少的作用。经磷化-KH792 复合处理及磷化处理后的磁粉氧化程度最低，抗氧化效果最好。KH560 及 KH550 处理后的磁粉氧化程度居中。其它三种处理方法的效果较差。

以上试验虽简单易行，但只反映了磁粉在 300 ℃时随时间变化的氧化增重情况。为了弄清楚磁粉随温度变化的氧化情况，选择 NdFeB 原粉、KH550 改性粉及磷化改性粉进行差示扫描量热法 DSC 分析，试验结果如图 3 所示。

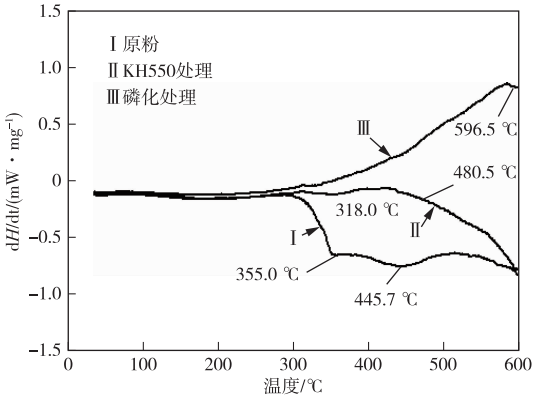

图 3　样品的 DSC 曲线

Fig. 3　DSC curves of samples

由图 3 可知，原粉、KH550 改性粉及磷化改性粉的快速氧化起始温度分别始于 318.0、480.5、596.5 ℃。其中，原粉出现两个剧烈氧化放热峰，即 355.0 ℃处的第一氧化放热峰和 445.7 ℃处的第二氧化放热峰，这两个放热峰分别对应 Nd 元素的剧烈氧化和 Fe 元素的剧烈氧化，而 KH550 改性粉及磷化改性粉在 600 ℃以下没有出现剧烈氧化放热峰。以上分析结果表明，磷化改性粉抗氧化能力最强，其次是 KH550 改性粉，而抗氧化性最差的则是没有进行任何表面改性处理的原粉。图 4 的热重曲线特征再次验证了这一结论。

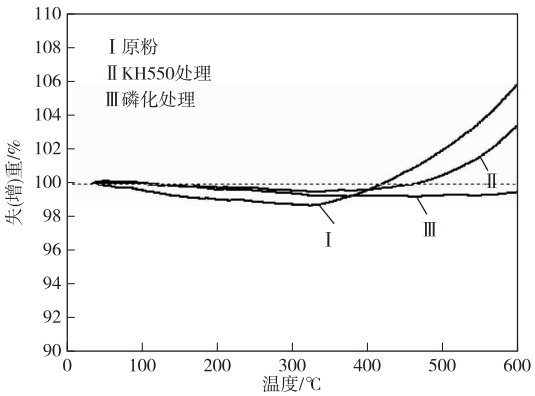

图 4　样品的热重曲线

Fig. 4　Thermogravimetric curves of samples

2.2　改性剂添加量对 NdFeB 磁体磁性能的影响

当表面改性剂选定时，改性剂的用量与磁粉的比表面积直接相关。用量太少，不足以在磁粉表面形成一层单分子膜，磁粉的抗氧化能性、与粘结剂的相容性等都会受到影响；用量太多，一方面对磁粉的抗氧化保护不再明显提高，只会增加生产成本，另一方面会使磁粉在烘干过程中的团聚现象加重，从而对后续工艺中的磁粉取向造成不利影响，因此改性剂的用量要适中。在实际生产中，改性剂的最佳用量要视其种类及磁粉的比表面积大小并通过试验确定。

针对 NdFeB 磁粉，为找出合适的改性剂用量，设计了如下试验：选用偶联剂 KH550，分别以磁粉质量的 0、0.5%、1%、1.5%及 2.0%对磁粉进行表面改性处理，随后磁粉均以 90%的装载量与粘结剂尼龙 12 在双螺杆挤出机中于 240 ℃下进行混炼、挤出，再经切粒即得到塑磁颗粒，最后在 290 ℃下进行注射成型并测定产品磁体的磁性能，结果如图 5 所示。

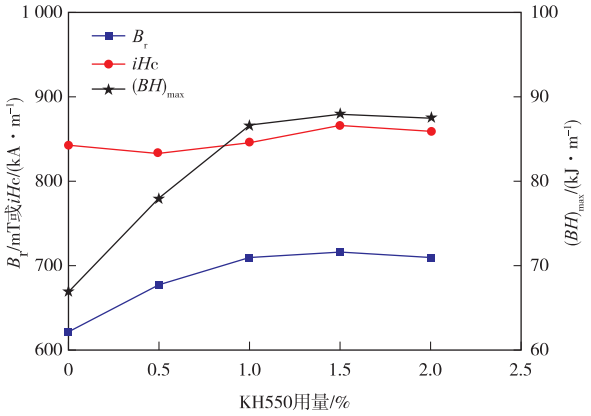

图 5　偶联剂 KH550 用量对磁性能的影响

Fig. 5　Effects of coupling agent KH550 dosage on magnetic properties

随着偶联剂用量的增加，磁体的各项性能指标都呈增长趋势，在偶联剂 KH550 用量小于 1.0%时，磁体的各项性能指标都有较大提高，而当偶联剂 KH550 用量大于 1.0%时，磁体磁性能的提升开始趋于平缓。KH550 用量为 2%时，B_r和$(BH)_{max}$还略有下降，表面处理 KH550 用量优选为 1%。这是因为，此时偶联剂恰好能在磁粉表面形成一层单分子膜，因而磁粉的磁性能最高；而当偶联剂用量超过这一比例时，其对磁粉的抗氧化增效不大，而且由于往体系中引入了过多的非磁性物质，致使B_r和$(BH)_{max}$呈下降趋势。

KH550 用量不同时的磁粉表面形貌如图 6 所示。理想的表面包覆层应该是与磁粉结合牢固、厚度均匀的单层膜状结构，且磁粉颗粒间彼此相互分离。从图 6 b 可以看出，添加 2%KH550 的包覆膜呈多层结构且局部有明显团聚现象，说明 KH550 用量过多，因而表面处理并不理想；与添加 2% KH550 的包覆膜相比较，添加 1%KHY550 的包覆膜呈单层结构且表面较光滑，说明 KH550 用量为磁粉质量的 1%是比较合适的。

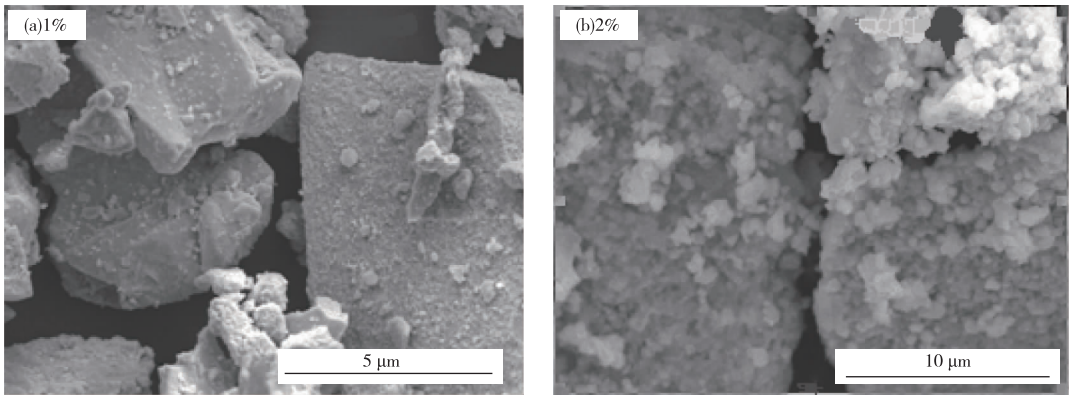

图 6　KH550 用量时不同磁粉的 SEM 形貌

Fig. 6　SEM images of magnetic powder obtained under different dosage of KH550 conditions

2.3　表面改性对塑磁颗粒流动性的影响

用熔融指数仪测试 KH550 添加量为 1%的改性粉及未改性粉塑磁颗粒料的流动性能。测试条件完全相同：载荷 5 kg，在温度 240 ℃预热时间 180 s，各进行 3 次测试，取其平均值，测试结果如表 1。

表 1　改性粉与未改性粉塑磁颗粒的流动性能对比

Table 1　Comparison of flow properities of modified powder and unmodified powder-plastic magnet particles

	MFR	MVR
改性粉塑磁颗粒	122.7	23.4
未改性粉塑磁颗粒	95.6	12.7

备注：MFR 的单位为 g/10min；MVR 的单位为 cm^3/10min

由表 1 可知，KH550 改性粉塑磁颗粒的流动性能明显好于未改性粉塑磁颗粒。说明经表面改性后，磁粉与粘结剂的相容性得到改善，能够均匀分布于粘结剂中，加之磁粉的表面粗糙度减小以及偶联剂本身固有的润滑作用，降低了两者之间的摩擦力，从而提高了塑磁颗粒的流动性。

3　结论

1）NdFeB 磁粉经过表面改性处理，在 300 ℃经过 150 min 后测试氧化增重率。经磷化-KH792 复合处理及磷化处理后的氧化程度最低，抗氧化效果最好，其次是 KH560 及 KH550 处理后的磁粉，氧化程度居中，抗氧化性最差的则是没有进行任何表面改性处理的原粉。

2）对 NdFeB 磁粉而言，表面处理剂 KH550 用量优选为 1%。

3)KH550 改性粉塑磁颗粒的流动性能明显好于未改性粉塑磁颗粒的。

参考文献

[1] 沈远，刘京雷，候峰，等. 偶联剂对氧化铁红粉体的表面改性[J]. 表面技术，2014，43(1)：59-62.
SHEN Y，LIU J L，HOU F，et al. Surface modification of iron oxide red powder by coupling agent[J]. Surface Technology，2014，43(1)：59-62.

[2] 胡国辉，许琛，刘荣明，等. 粒度分布对粘结铁氧体磁粉性能和压缩密度的影响[J]. 世界有色金属，2017，14(16)：263-264.
HU G H，XU C，LIU R M，et al. Effect of particle size distribution on properties and compression density of bonded ferrite magnets[J]. World Nonferrous Metals，2017，14(16)：263-264.

[3] 刘娜，熊君，全小康，等. 工艺及配方对粘结铁氧体永磁体的力学性能影响[J]. 中国金属通报，2019，10(10)：282-283.
LIU N，XIONG J，QUAN X K，et al. Effect of process formula on mechanical properties of injection molded ferrite bonded magnets[J]. China Metal Bulletin，2019，10(10)：282-283.

[4] 刘荣明，耿赵文，张康，等. 耐热型聚苯硫醚(PPS)钕铁硼注射粒料及粘结磁体的研制[J]. 磁性材料及器件，2021，52(1)：42-45.
LIU R M，GENG Z W，ZHANG K，et al. Preparation of heat-resistant polyphenylene sulfide-based NdFeB injection granule and binding magnet[J] Magnetic Materials and Devices，2021，52(1)：42-45.

[5] 王自敏. 铁氧体生产工艺技术[M]. 重庆：重庆大学出版社，2013.
WANG Z M. Ferrite production technology[M]. Chongqing：Chongqing University Press，2013.

[6] 刘晓亚，李玉平，胡连喜. NdFeB 粘结磁体材料研究新进展[J]. 稀有金属材料与工程，2012，41(10)：1875-1880.
LIU X X，LI Y P，HU L X. New progress in the research of ndfeb bonded magnet materials[J]. Rare Metal Materials and Engineering，2012，41(10)：1875-1880.

[7] 李培军，赵树高. 取向磁场和磁粉种类对塑料粘接磁体磁性能的影响[J]. 磁性材料及器件，2011，42(1)：41-44.
LI P J，ZHAO S G. Influence of orientation magnetic field and types of magnetic powder on the magnetic properties of plastic bonded magnets[J]. Magnetic Materials and Devices，2011，42(1)：41-44.

[8] 王延伟，于翔，闫新，等. 聚酰胺 66/钕铁硼复合材料流变性能研究[J]. 塑料科技. 2015，43(8)：23-27.
WANG Y W，YU X，YAN X，et al. Study on rheological properties of PA66/NdFeB composites[J]. Plastics Science and Technology，2015，43(8)：23-27.

（编辑：王爱平）