

一种钕铁硼磁体及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种钕铁硼磁体及其制备方法。

背景技术

目前钕铁硼行业中优化晶界的方法很多，例如通过配方设计中添加单一低熔点元素增加流动性或提高重稀土元素来增加磁晶各向异性场，如双合金法，该方法通过添加高比例的 Dy 或 Tb 制备得到辅合金，与主合金分别熔炼，之后于氢破阶段或气流磨阶段再根据产品性能进行配比。虽然制备得到的钕铁硼磁体在磁学性能方面相比单合金工艺的磁学性能有所提高，但通过烧结和时效工艺，其 Dy\Tb 大部分会进入主相，大大降低了重稀土的利用率，造成一定的成本和资源浪费。

专利文献 CN111636035A 公开了一种重稀土合金、钕铁硼永磁材料、原料和制备方法，其通过控制 Ti 和/或 Zr 的含量和重稀土元素总量等，使 Ti 和/或 Zr 与 B 结合，从而避免过多的重稀土金属与 B 结合，同时，其高熔点化合物为非铁磁性相，可以在晶界起到钉扎和增加隔磁耦合作用，阻碍反磁化畴的形成，减少重稀土金属扩散至主相的量，使磁体性能得到提升，但是这个解决方案还存在进一步优化的空间，重稀土中 Dy、Tb 等扩散进入主相的量依然挺大，并且这些重稀土元素在主相外沿形成的壳层厚度较深。

因此，对于双合金法还需进一步的改进，能够有效使得 Dy、Tb 等较昂贵的重稀土元素在主相周围形成较薄的壳层，以减少重稀土元素往主相中的扩散程度。

发明内容

本发明为了解决现有技术中双合金法重稀土元素会大量扩散进入主相的问题，而提供了一种钕铁硼磁体及其制备方法。本发明的方法有效减少了

重稀土元素往主相中的扩散量，形成更薄的重稀土壳层，且能进一步优化提升磁体的高温性能。

本发明通过以下技术方案解决上述技术问题。

本发明提供了一种钕铁硼磁体，其包含主相晶粒及其壳层和邻接所述主相晶粒的富 Nd 相；

所述主相晶粒包含 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ；或者，所述主相晶粒包含 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ；

所述壳层包含 $(\text{Nd/Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和/或 $(\text{Nd/Tb})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ；

所述壳层的厚度为 $0.1\sim 6\mu\text{m}$ ；

所述富 Nd 相中包含 $\text{R}_6\text{Fe}_{13}\text{B}$ 相，所述 R 为 Nd、Pr、Dy 和 Tb 中的一种或多种。

本发明中，较佳地，所述壳层的厚度为 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ ，更佳地为 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ ，进一步更佳地为 $0.1\sim 4\mu\text{m}$ 。

本发明中，较佳地，所述壳层占所述钕铁硼磁体的体积百分比为 $30\%\sim 60\%$ ，更佳地为 $45\sim 56\%$ ，例如为 45.7% 、 50.3% 、 50.78% 或 52.7% 。

本发明中，较佳地，所述富 Nd 相中还包含 ZrB_2 和/或 TiB_2 。

本发明中，较佳地，所述富 Nd 相中还包含：含 Fe、T 和 B 的第一晶界相，其中 T 为 Zr 和/或 Ti。

本发明中，较佳地，所述富 Nd 相中还包含：含 Nd、Ga、Al、Fe 和 Dy 第二晶界相。

本发明还提供了一种如前所述的钕铁硼磁体的制备方法，其步骤包括：

S1.分别制备得到主合金片和辅合金片；

其中，所述主合金片的原料包含： LH_1 、 RH_1 、 X_1 、 Y_1 、Fe 和 B；所述 LH_1 为 Nd 或 PrNd 合金；所述 RH_1 为 Tb、Dy、Ho 和 Gd 中的一种或多种，所述 X_1 为 Ti、Zr 和 Nb 中的一种或多种，所述 Y_1 为 Al、Cu、Ga 和 Co 中的一种或多种；

所述主合金片的原料中，所述 LH_1 占所述主合金片的质量百分比为

25~27.5%，所述 RH_1 占所述主合金片的质量百分比为 0~10%，所述 X_1 占所述主合金片的质量百分比为 0.05~0.6%，所述 Y_1 占所述主合金片的质量百分比为 0.05~3.5%；所述主合金片中各元素的质量百分比之和为 100%；

所述辅合金片的原料包含： RH_2 、 X_2 和 Fe；所述 RH_2 为 Tb 和/或 Dy，所述 X_2 为 Ti、Zr 和 Nb 中的一种或多种；

所述辅合金片的原料中，所述 RH_2 占所述辅合金片的质量百分比为 10~85%，所述 X_2 占所述辅合金片的质量百分比为 0~8%；所述辅合金片中各元素的质量百分比之和为 100%；

S2. 将所述主合金片和所述辅合金片经氢破碎或微粉碎的混合物进行取向压制、等静压处理和烧结处理，即得所述钕铁硼材料；

所述主合金片的质量占所述主合金片和所述辅合金片质量总量的质量百分比为 82% 以上，且不为 100%。

S1 中，本领域技术人员知晓，所述主合金片的原料中，所述 PrNd 合金是指 Pr 和 Nd 的合金，较佳地，Pr 占所述 PrNd 合金的质量百分比为 0~34%，且不为 0；更佳地为 0~7%，且不为 0。

S1 中，较佳地，所述主合金片的原料中，所述 LH_1 占所述主合金片的质量百分比为 25~27%，例如为 25.2% 或 26.58%。

S1 中，较佳地，所述主合金片的原料中，所述 RH_1 占所述主合金片的质量百分比为 0~5%，且不为 0，更佳地为 3~5%，例如为 4%、4.2% 或 4.4%。

S1 中，较佳地，所述主合金片的原料中，所述 RH_1 为 Dy 和/或 Gd。

其中，较佳地，当所述主合金片的原料含有 Dy 时，Dy 占所述主合金片的质量百分比为 4~5%，例如为 4% 或 4.2%。

其中，较佳地，当所述主合金片的原料含有 Gd 时，Gd 占所述主合金片的质量百分比为 0~1%，例如为 0.4%。

S1 中，较佳地，所述主合金片的原料中，所述 X_1 占所述主合金片的质量百分比为 0.1~0.3%，例如为 0.2%。

S1 中，较佳地，当所述主合金片的原料含有 Zr 时，Zr 占所述主合金片

的质量百分比为 0~0.5%，且不为 0，例如为 0.1%。

S1 中，较佳地，当所述主合金片的原料含有 Ti 时，Ti 占所述主合金片的质量百分比为 0.05~0.3%，例如为 0.2%。

S1 中，较佳地，所述主合金片的原料中，所述 Y₁ 占所述主合金片的质量百分比为 1.5~3.5%，例如为 1.96%、2.09%或 3.1%。

S1 中，较佳地，当所述主合金片的原料含有 Co 时，Co 占所述主合金片的质量百分比为 1~3%，更佳地为 1~2.5%，例如为 1.19%或 2.2%。

S1 中，较佳地，当所述主合金片的原料含有 Cu 时，Cu 占所述主合金片的质量百分比为 0.1~0.5%，更佳地为 0.2~0.3%，例如为 0.21%或 0.3%。

S1 中，较佳地，当所述主合金片的原料含有 Al 时，Al 占所述主合金片的质量百分比为 0.05~0.7%，更佳地为 0.2~0.45%，例如为 0.2%、0.3%或 0.43%。

S1 中，较佳地，当所述主合金片的原料含有 Ga 时，Ga 占所述主合金片的质量百分比为 0.1~0.4%，更佳地为 0.25~0.4%，例如为 0.26%。

S1 中，较佳地，当所述主合金片的原料含有 Cu 和 Ti 时，Cu 与 Ti 的质量比为 (1~1.5): 1。

S1 中，较佳地，当所述主合金片的原料含有 Ti、Cu 和 Al 时，Ti、Cu 和 Al 的总量占所述主合金片的质量百分比为 0.05~2%，更佳地为 0.3~1.25%，进一步更佳地为 0.7~0.9%，例如为 0.71%或 0.84%。

S1 中，较佳地，所述主合金片的原料中，B 占所述主合金片的质量百分比为 0.88~1.05%，更佳地为 0.95~1%，例如为 0.98%。

S1 的一优选实施方式中，Nd 的含量为 26.58%；Dy 的含量为 4%；Co 的含量为 1.19%；Cu 的含量为 0.21%；Al 的含量为 0.3%；Ga 的含量为 0.26%；Ti 的含量为 0.2%；B 的含量为 1%；Fe 的含量为 66.26%；百分比是指组分在所述主合金片的原料中的质量百分比。

S1 的一优选实施方式中，Nd 的含量为 26.58%；Dy 的含量为 4%；Gd 的含量为 0.4%；Co 的含量为 2.2%；Cu 的含量为 0.21%；Al 的含量为 0.43%；Ga 的含量为 0.26%；Ti 的含量为 0.2%；B 的含量为 1%；Fe 的含量为 64.72%；

百分比是指组分在所述主合金片的原料中的质量百分比。

S1 的一优选实施方式中, Nd 的含量为 25.2%; Dy 的含量为 4.2%; Co 的含量为 1.19%; Cu 的含量为 0.3%; Al 的含量为 0.2%; Ga 的含量为 0.4%; Zr 的含量为 0.1%; Ti 的含量为 0.2%; B 的含量为 0.98%; Fe 的含量为 67.23%; 百分比是指组分在所述主合金片的原料中的质量百分比。

S1 的一优选实施方式中, PrNd 合金的含量为 26.58%; Dy 的含量为 4%; Co 的含量为 1.19%; Cu 的含量为 0.21%; Al 的含量为 0.3%; Ga 的含量为 0.26%; Ti 的含量为 0.2%; B 的含量为 1%; Fe 的含量为 66.26%; 百分比是指组分在所述主合金片的原料中的质量百分比; PrNd 合金中 Pr 与 Nd 的质量比为 25:75。

S1 中, 较佳地, 所述主合金片由所述主合金片的原料经熔炼、铸造后制得, 熔炼、铸造的操作和条件可为本领域常规。

其中, 较佳地, 所述主合金片的制备方法中, 所述主合金片的原料的熔炼温度为 1500~1550℃。

其中, 所述主合金片的制备方法中, 所述铸造的浇铸的温度较佳地为 1400~1450℃。

其中, 所述主合金片的制备方法中, 所述铸造的铜辊的转速较佳地为 35~55rpm/min。

其中, 所述主合金片的制备方法中, 所述铸造的铜辊的进水温度较佳地为 30℃以下。

其中, 所述主合金片的制备方法中, 所述铸造的铜辊的出水温度较佳地为 55℃以下。

S1 中, 较佳地, 所述辅合金片的原料中, 所述 RH_2 占所述辅合金片的质量百分比为 35~85%, 更佳地为 40~60%, 例如为 55%。

S1 中, 较佳地, 当所述辅合金片的原料含有 Dy 时, Dy 占所述辅合金片的质量百分比为 40~75%, 例如为 55%。

S1 中, 较佳地, 当所述辅合金片的原料含有 Zr 时, Zr 占所述辅合金片

的质量百分比为 0~8%，例如为 7.3%。

S1 中，较佳地，所述辅合金片的原料还包含 Nd，Nd 占所述辅合金片的质量百分比为 0~15%。

S1 中，较佳地，所述辅合金片的原料还包含 B，B 占所述辅合金片的质量百分比为 0~1.5%，较佳地为 0~0.9%，例如为 0.4%。

S1 的一优选实施方式中，所述辅合金片中，Dy 的含量为 55%；Zr 的含量为 7.3%；Fe 的含量为 37.7%；百分比是指组分在所述辅合金的原料中的质量百分比。

S1 的一优选实施方式中，所述辅合金片中，Nd 的含量为 15%；Dy 的含量为 40%；B 的含量为 0.4%；Fe 的含量为 44.6%；百分比是指组分在所述辅合金的原料中的质量百分比。

S1 中，较佳地，所述辅合金片由所述辅合金片的原料经熔炼、铸造后制得，熔炼、铸造的操作和条件可为本领域常规。

其中，较佳地，所述辅合金片的制备方法中，所述辅合金片的原料的熔炼温度为 1500~1550℃。

其中，所述辅合金片的制备方法中，所述铸造的浇铸的温度较佳地为 1500~1550℃。

其中，所述辅合金片的制备方法中，所述铸造的铜辊的转速较佳地为 35~55rpm/min。

其中，所述辅合金片的制备方法中，所述铸造的铜辊的进水温度较佳地为 30℃以下。

其中，所述辅合金片的制备方法中，所述铸造的铜辊的出水温度较佳地为 55℃以下。

S2 中，较佳地，所述主合金片的质量占所述主合金片和所述辅合金片质量总量的质量百分比为 90%以上，且不为 100%，更佳地为 94~95%。

S2 中，较佳地，将所述主合金片和所述辅合金片的混合物经氢破碎、微粉碎、取向压制、等静压处理和烧结处理，即得所述钕铁硼材料；

或者,将所述主合金片和所述辅合金片分别进行氢破碎和微粉碎,将所述主合金片和所述辅合金片经微粉碎后的细粉进行混合,再将混合后的细粉经取向压制、等静压处理和烧结处理,即得所述钕铁硼材料。

S2 中,所述氢破碎、所述微粉碎、所述取向压制、所述等静压处理和所述烧结处理的操作和条件可为本领域常规。

其中,所述氢破碎的脱氢温度较佳地为 540~560℃。

其中,较佳地,所述氢破碎的过程直至压降<0.04MPa 不小于 10min 时结束。

其中,较佳地,所述微粉碎较佳地为气流磨。

较佳地,所述气流磨的补氧量为 0~70ppm。

其中,较佳地,所述微粉碎得到的细粉的粒径分布于 3.5~4.5 μm 之间。

其中,较佳地,所述取向压制的充磁电流控制在 950A~970A,例如为 960A。

其中,较佳地,所述取向压制获得的压坯的压坯密度为 3.7~4.3g/cm³,例如为 4.1g/cm³。

其中,较佳地,所述烧结处理的温度为 1025~1150℃,例如为 1070~1080℃。

其中,较佳地,所述烧结处理的时间为 4~10 小时,例如为 8 小时。

其中,较佳地,所述烧结处理后进行时效处理。

较佳地,所述时效处理为一级时效和/或二级时效。所述一级时效的温度较佳地为 850~940℃,所述一级时效的时间较佳地为 2~5 小时。所述二级时效的温度较佳地为 420~640℃,所述二级时效的时间较佳地为 2~5 小时。

在符合本领域常识的基础上,上述各优选条件,可任意组合,即得本发明各较佳实例。

本发明所用试剂和原料均市售可得。

本发明的积极进步效果在于:

本发明中,通过对于主合金片、辅合金片的原料的改进,配合各工艺条件,有效减少了重稀土元素往主相中的扩散量,形成更薄的重稀土壳层,且

能进一步优化提升磁体的高温性能。避免了传统双合金法中重稀土元素在主相和晶界中呈弥散分布，使得重稀土过多浪费。

本发明一优选方式中，可将烧结后的样品直接进行二级时效处理，其高温性能不仅优于烧结后的样品，也优于烧结后直接进行一级时效处理的样品，还优于烧结后进行一级时效和二级时效的样品。工艺上亮点在于后续有可能直接取消一级时效或二级时效工序，节约工序，大大降低工艺成本。

附图说明

图 1 为实施例 3 中样品在经过不同二级时效温度处理后于 180℃ 下 H_{cj} 性能变化。

图 2 为实施例 3 的 EPMA 图。

具体实施方式

下面通过实施例的方式进一步说明本发明，但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。下列实施例中未注明具体条件的实验方法，按照常规方法和条件，或按照商品说明书选择。

实施例 1

(1) 按照如表 1 所示的配方，将主合金片和辅合金片的原料经过熔炼、铸造后分别制备得到主合金片和辅合金片；

其中，主合金片的熔炼温度为 1500~1550℃，铸造的浇铸温度为 1400~1450℃，铸造的铜辊的转速为 35~55rpm/min，铸造的铜辊的进水温度 $\leq 30^{\circ}\text{C}$ ，铸造的铜辊的出水温度 $\leq 55^{\circ}\text{C}$ ，得到主合金片。

辅合金片的熔炼温度为 1500~1550℃，铸造的浇铸温度为 1500~1550℃，铸造的铜辊的转速为 35~55rpm/min，铸造的铜辊的进水温度 $\leq 30^{\circ}\text{C}$ ，铸造的铜辊的出水温度 $\leq 55^{\circ}\text{C}$ ，得到辅合金片。

(2) 氢破碎过程：将步骤 (1) 中的主合金片和辅合金片的混合物，在 550℃ 下进行 3 小时的氢破碎处理，即得粗粉碎粉末。

(3) 微粉碎处理：在气流磨中对步骤(2)中的粗粉碎的粉末在补氧量为 0~70ppm 的气氛下进行微粉碎，即得到平均粒径为 $D_{50}=3.5\sim 4.5\mu\text{m}$ 的微粉碎粉末。

(4) 取向压制过程：充磁电流控制在 960A，压制密度为 4.1g/cm^3 。

(5) 等静压过程。

(6) 烧结过程：将步骤(5)获得的样品进行烧结，烧结温度为 $1070\sim 1080^\circ\text{C}$ ，保温 8 小时。

表 1 实施例 1~7 的原料配方

	原料	实施例 1-4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
主合金	Nd	26.58	26.58	25.2	/
	PrNd	/	/	/	26.58
	Dy	4	4	4.2	4
	Gd	/	0.4	/	/
	Co	1.19	2.2	1.19	1.19
	Cu	0.21	0.21	0.3	0.21
	Al	0.3	0.43	0.2	0.3
	Ga	0.26	0.26	0.4	0.26
	Zr	/	/	0.1	/
	Ti	0.2	0.2	0.2	0.2
	B	1	1	0.98	1
	Fe	66.26	64.72	67.23	66.26
辅合金	Nd	/	/	15	/
	Dy	55	55	40	55
	Zr	7.3	7.3	/	7.3
	B	/	/	0.4	/
	Fe	37.7	37.7	44.6	37.7

主合金：辅合金质量比	96:4	96:4	95:5	96:4
------------	------	------	------	------

其中，“/”表示不含该组分；PrNd 为质量比为 25:75 的 PrNd 合金。

实施例 2

按照如表 1 所示的配方，步骤（1）~（6）同实施例 1。将步骤（6）获得的样品进行一级时效，一级时效的条件为在 900℃下热处理 3 小时。

实施例 3

按照如表 1 所示的配方，步骤（1）~（6）同实施例 1。将步骤（6）获得的样品进行二级时效，二级时效的条件为在 600℃下热处理 3 小时。

并且，如图 1 所示，对于不同的二级时效温度进行验证实验，发现二级温度由 540℃~640℃变化过程中，样品在 180℃下的 H_{ci} 仍处于较为稳定的性能状态，说明样品对二级时效温度敏感性较低，有利于稳定批量生产，能够避免温度对其性能的干扰。

实施例 4

按照如表 1 所示的配方，步骤（1）~（6）同实施例 1。将步骤（6）获得的样品进行一级时效和二级时效。一级时效的条件为在 900℃下热处理 3 小时；二级时效的条件为在 600℃下热处理 3 小时。

实施例 5

按照如表 1 所示的配方，步骤（1）~（6）同实施例 1。

实施例 6

按照如表 1 所示的配方，步骤（1）~（6）同实施例 1。

实施例 7

按照如表 1 所示的配方，步骤（1）~（6）同实施例 1。

对比例 1

（1）按照如表 2 所示的配方，将主合金片的原料经过熔炼、铸造后制备得到主合金片；

其中，主合金片的熔炼温度为 1500~1550℃，铸造的浇铸温度为

1400~1450℃，铸造的铜辊的转速为 50rpm/min，铸造的铜辊的进水温度≤30℃，铸造的铜辊的出水温度≤55℃，得到主合金片。

(2) 氢破碎过程：室温下，将步骤(1)中的主合金片在 550℃下进行 3 小时的氢破碎处理，即得粗粉碎粉末。

(3) 微粉碎处理：在气流磨中对步骤(2)中的粗粉碎的粉末在补氧量为 0~70ppm 的气氛下进行微粉碎，即得到平均粒径为 D50=3.5~4.5μm 的微粉碎粉末。

(4) 取向压制过程：充磁电流控制在 960A，压制密度为 4.1g/cm³。

(5) 等静压过程。

(6) 烧结过程：将步骤(5)获得的样品采用惰性气体气氛烧结，烧结温度为 1025~1150℃保温 8 小时。

(7) 将步骤(6)获得的样品进行一级时效和二级时效。一级时效的条件为在 900℃下热处理 3 小时；二级时效的条件为在 600℃下热处理 3 小时。

对比例 2

按照如表 2 所示的配方，辅合金片的熔炼温度为 1380~1420℃，铸造的浇铸温度：1340~1360℃，铜辊转速 26.8~27.2rpm/min；铸造的铜辊的进水温度≤30℃，铸造的铜辊的出水温度≤55℃。

烧结过程的烧结温度为 1060~1070℃。一级时效的条件为 895~905℃下热处理 3 小时；二级时效的条件为 485~495℃下热处理 3 小时。

其余工艺参数均与对比例 1 相同。

对比例 3

按照如表 2 所示的配方，步骤(1)~(7)同对比例 2。

表 2 对比例 1~3 的原料配方

	原料	对比例 1	对比例 2	对比例 3
	PrNd	24	24	25
	Dy	7.5	4.9	3.7

	Gd	/	1.2	1.6
	Co	1	1	1
	Cu	0.2	0.2	0.2
	Al	0.1	0.1	0.1
	Ga	0.3	0.3	0.3
	Nb	0.3	0.2	/
	Zr	/	/	0.2
	B	0.95	0.95	0.95
	Fe	65.65	67.15	66.95
辅合金	Nd	/	9.7	9.7
	Pr	/	3.3	3.3
	Dy	/	30	30
	Nb	/	0.2	0.2
	B	/	0.95	0.95
	Co	/	1	1
	Cu	/	0.2	0.2
	Al	/	0.2	0.2
	Fe	/	54.45	54.45
主合金：辅合金质量比		/	90:10	90:10

其中，“/”表示不含该组分；PrNd 为质量比为 25:75 的 PrNd 合金。

效果实施例

磁性能测试：钕铁硼磁体使用中国计量院的 PFM14.CN 成型型超高矫顽力永磁测量仪进行磁性能检测。各实施例和对比例测得的结果如表 3~5 所示。

表 3 实施例 3、5~7 和对比例 1~3 的微观结构参数和磁学性能比较

	实施例 3	实施例 5	实施例 6	实施例 7	对比例 1	对比例 2	对比例 3
壳层结构是	是	是	是	是	否	否	否

否形成							
$R_6Fe_{13}B$ 相是 否生成	是	是	是	是	否	否	否
壳层的体积 比	45.7%	50.3%	52.7%	50.78%	无	无	无
壳层厚度	0.1~4 μm	0.1~5 μm	0.1~6 μm	0.1~6 μm	无	无	无
20°C, Br	12.19	12.05	12.25	12.04	12.05	12.08	12
20°C, H_{cj}	33.21	32.39	32.2	32.18	32.65	32.59	32.49
180°C, Br	10.08	9.98	10.10	9.99	10.05	9.95	9.9
180°C, H_{cj}	11.48	11.28	10.84	10.90	10.74	10.73	10.40
方形度	0.971	0.977	0.977	0.988	0.968	0.960	0.964

由表 3 可见, 本发明能够有效减少重稀土元素往主相中的扩散量, 使得重稀土元素在主相周围形成较薄的壳层, 且获得的钕铁硼磁体高温性能优异。

实施例 7 中由于 Pr 元素的添加, 在常温下能够有助于提升矫顽力, 但在高温环境中, 热稳定性会不如轻稀土元素中仅加入 Nd 元素的样品。

表 4 20°C 下对比例 1~3 和实施例 1~4 的磁学性能比较

样品	Br (kGs)	H_{cb} (kOe)	H_{cj} (kOe)	(BH)max (MGOe)	H_k/H_{cj}
对比例 1	12.05	11.69	32.65	35.14	98.95
对比例 2	12.08	11.73	32.59	35.31	98.95
对比例 3	12.00	11.69	32.49	35.12	98.95
实施例 1	12.25	11.92	32.21	36.29	99.00
实施例 2	12.22	11.90	31.12	36.11	98.70
实施例 3	12.19	11.90	33.21	36.29	99.00
实施例 4	12.20	11.89	32.48	36.09	98.20

表 5 180°C 下对比例 1~3 和实施例 1~4 的磁学性能比较

样品	Br (kGs)	H _{cb} (kOe)	H _{cj} (kOe)	(BH) _{max} (MGOe)	H _k /H _{cj}	α(Br) %	β(H _{cj}) %
对比例 1	10.05	9.23	10.74	23.79	96.84	-0.104	-0.419
对比例 2	9.95	9.14	10.73	23.35	96.04	-0.110	-0.419
对比例 3	9.90	9.02	10.40	23.05	96.45	-0.109	-0.425
实施例 1	10.09	9.30	11.1	24.12	95.30	-0.110	-0.410
实施例 2	10.11	8.65	9.64	24.09	95.90	-0.108	-0.431
实施例 3	10.08	9.32	11.48	23.72	96.52	-0.108	-0.409
实施例 4	10.09	9.31	10.9	24.17	97.90	-0.108	-0.415

通过表 4~5 数据对比，发现本发明相比于传统工艺（例如对比例 3~5），能够在节约质量百分比为 0.9~1.5%重稀土元素的情况下，直接进行二级时效工艺，其常温性能相近，且高温 180℃ 下的 H_{cj} 和 β(H_{cj}) 明显优于传统工艺，具有优异的高温特性。

如图 2 和表 6 所示，为实施例 3 的 EPMA 图和重稀土壳层的厚度结果。

表 6 实施例 3 的重稀土壳层厚度

样品	厚度 (μm)
D1	1.266
D2	0.636
D3	1.204
D4	0.636
D5	2.341

虽然以上描述了本发明的具体实施方式，但是本领域的技术人员应当理解，这仅是举例说明，本发明的保护范围是由所附权利要求书限定的。本领域的技术人员在不背离本发明的原理和实质的前提下，可以对这些实施方式做出多种变更或修改，但这些变更和修改均落入本发明的保护范围。

权 利 要 求 书

1. 一种钕铁硼磁体，其特征在于，其包含主相晶粒及其壳层和邻接所述主相晶粒的富 Nd 相；

所述主相晶粒包含 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ；或者，所述主相晶粒包含 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ；

所述壳层包含 $(\text{Nd/Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和/或 $(\text{Nd/Tb})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ；

所述壳层的厚度为 $0.1\sim 6\mu\text{m}$ ；

所述富 Nd 相中包含 $\text{R}_6\text{Fe}_{13}\text{B}$ 相，所述 R 为 Nd、Pr、Dy 和 Tb 中的一种或多种。

2. 如权利要求 1 所述的钕铁硼磁体，其特征在于，所述壳层的厚度为 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ ，较佳地为 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ ，更佳地为 $0.1\sim 4\mu\text{m}$ ；

和/或，所述壳层占所述钕铁硼磁体的体积百分比为 $30\%\sim 60\%$ ，较佳地为 $45\sim 56\%$ ，例如为 45.7% 、 50.3% 、 50.78% 或 52.7% ；

和/或，所述富 Nd 相中还包含 ZrB_2 和/或 TiB_2 ；

和/或，所述富 Nd 相中还包含：含 Fe、T 和 B 的第一晶界相，其中 T 为 Zr 和/或 Ti；

和/或，所述富 Nd 相中还包含：含 Nd、Ga、Al、Fe 和 Dy 第二晶界相。

3. 一种如权利要求 1 或 2 所述的钕铁硼磁体的制备方法，其特征在于，其步骤包括：

S1. 分别制备得到主合金片和辅合金片；

其中，所述主合金片的原料包含： LH_1 、 RH_1 、 X_1 、 Y_1 、Fe 和 B；所述 LH_1 为 Nd 或 PrNd 合金；所述 RH_1 为 Tb、Dy、Ho 和 Gd 中的一种或多种，所述 X_1 为 Ti、Zr 和 Nb 中的一种或多种，所述 Y_1 为 Al、Cu、Ga 和 Co 中的一种或多种；

所述主合金片的原料中，所述 LH_1 占所述主合金片的质量百分比为 $25\sim 27.5\%$ ，所述 RH_1 占所述主合金片的质量百分比为 $0\sim 10\%$ ，所述 X_1 占所述主合金片的质量百分比为 $0.05\sim 0.6\%$ ，所述 Y_1 占所述主合金片的质量百分比为 $0.05\sim 3.5\%$ ；所述主合金片中各元素的质量百分比之和为 100% ；

所述辅合金片的原料包含： RH_2 、 X_2 和Fe；所述 RH_2 为Tb和/或Dy，所述 X_2 为Ti、Zr和Nb中的一种或多种；

所述辅合金片的原料中，所述 RH_2 占所述辅合金片的质量百分比为10~85%，所述 X_2 占所述辅合金片的质量百分比为0~8%；所述辅合金片中各元素的质量百分比之和为100%；

S2.将所述主合金片和所述辅合金片经氢破碎或微粉碎的混合物进行取向压制、等静压处理和烧结处理，即得所述钕铁硼材料；

所述主合金片的质量占所述主合金片和所述辅合金片质量总量的质量百分比为82%以上，且不为100%。

4. 如权利要求3所述的钕铁硼磁体的制备方法，其特征在于，S1中，所述主合金片的原料中，Pr占所述PrNd合金的质量百分比为0~34%，且不为0；较佳地为0~7%，且不为0；

和/或，S1中，所述主合金片的原料中，所述 LH_1 占所述主合金片的质量百分比为25~27%，例如为25.2%或26.58%；

和/或，S1中，所述主合金片的原料中，所述 RH_1 占所述主合金片的质量百分比为0~5%，且不为0，较佳地为3~5%，例如为4%、4.2%或4.4%；

和/或，S1中，所述主合金片的原料中，所述 RH_1 为Dy和/或Gd；

和/或，S1中，当所述主合金片的原料含有Dy时，Dy占所述主合金片的质量百分比为4~5%，例如为4%或4.2%；

和/或，S1中，当所述主合金片的原料含有Gd时，Gd占所述主合金片的质量百分比为0~1%，例如为0.4%；

和/或，S1中，所述主合金片的原料中，所述 X_1 占所述主合金片的质量百分比为0.1~0.3%，例如为0.2%；

和/或，S1中，当所述主合金片的原料含有Zr时，Zr占所述主合金片的质量百分比为0~0.5%，且不为0，例如为0.1%；

和/或，S1中，当所述主合金片的原料含有Ti时，Ti占所述主合金片的质量百分比为0.05~0.3%，例如为0.2%；

和/或, S1 中, 所述主合金片的原料中, 所述 Y_1 占所述主合金片的质量百分比为 1.5~3.5%, 例如为 1.96%、2.09%或 3.1%;

和/或, S1 中, 当所述主合金片的原料含有 Co 时, Co 占所述主合金片的质量百分比为 1~3%, 较佳地为 1~2.5%, 例如为 1.19%或 2.2%;

和/或, S1 中, 当所述主合金片的原料含有 Cu 时, Cu 占所述主合金片的质量百分比为 0.1~0.5%, 较佳地为 0.2~0.3%, 例如为 0.21%或 0.3%;

和/或, S1 中, 当所述主合金片的原料含有 Al 时, Al 占所述主合金片的质量百分比为 0.05~0.7%, 较佳地为 0.2~0.45%, 例如为 0.2%、0.3%或 0.43%;

和/或, S1 中, 当所述主合金片的原料含有 Ga 时, Ga 占所述主合金片的质量百分比为 0.1~0.4%, 较佳地为 0.25~0.4%, 例如为 0.26%;

和/或, S1 中, 当所述主合金片的原料含有 Cu 和 Ti 时, Cu 与 Ti 的质量比为 (1~1.5): 1;

和/或, S1 中, 当所述主合金片的原料含有 Ti、Cu 和 Al 时, Ti、Cu 和 Al 的总量占所述主合金片的质量百分比为 0.05~2%, 较佳地为 0.3~1.25%, 更佳地为 0.7~0.9%, 例如为 0.71%或 0.84%;

和/或, S1 中, 所述主合金片的原料中, B 占所述主合金片的质量百分比为 0.88~1.05%, 较佳地为 0.95~1%, 例如为 0.98%。

5. 如权利要求 4 所述的钕铁硼磁体的制备方法, 其特征在于, 所述主合金片中, Nd 的含量为 26.58%; Dy 的含量为 4%; Co 的含量为 1.19%; Cu 的含量为 0.21%; Al 的含量为 0.3%; Ga 的含量为 0.26%; Ti 的含量为 0.2%; B 的含量为 1%; Fe 的含量为 66.26%; 百分比是指组分在所述主合金片的原料中的质量百分比;

或者, 所述主合金片中, Nd 的含量为 26.58%; Dy 的含量为 4%; Gd 的含量为 0.4%; Co 的含量为 2.2%; Cu 的含量为 0.21%; Al 的含量为 0.43%; Ga 的含量为 0.26%; Ti 的含量为 0.2%; B 的含量为 1%; Fe 的含量为 64.72%; 百分比是指组分在所述主合金片的原料中的质量百分比;

或者, 所述主合金片中, Nd 的含量为 25.2%; Dy 的含量为 4.2%; Co

的含量为 1.19%；Cu 的含量为 0.3%；Al 的含量为 0.2%；Ga 的含量为 0.4%；Zr 的含量为 0.1%；Ti 的含量为 0.2%；B 的含量为 0.98%；Fe 的含量为 67.23%；百分比是指组分在所述主合金片的原料中的质量百分比；

或者，所述主合金片中，PrNd 合金的含量为 26.58%；Dy 的含量为 4%；Co 的含量为 1.19%；Cu 的含量为 0.21%；Al 的含量为 0.3%；Ga 的含量为 0.26%；Ti 的含量为 0.2%；B 的含量为 1%；Fe 的含量为 66.26%；百分比是指组分在所述主合金片的原料中的质量百分比；PrNd 合金中 Pr 与 Nd 的质量比为 25:75。

6. 如权利要求 3 所述的钕铁硼磁体的制备方法，其特征在于，S1 中，所述辅合金片的原料中，所述 RH_2 占所述辅合金片的质量百分比为 35~85%，较佳地为 40~60%，例如为 55%；

和/或，S1 中，当所述辅合金片的原料含有 Dy 时，Dy 占所述辅合金片的质量百分比为 40~75%，例如为 55%；

和/或，S1 中，当所述辅合金片的原料含有 Zr 时，Zr 占所述辅合金片的质量百分比为 0~8%，例如为 7.3%；

和/或，S1 中，所述辅合金片的原料还包含 Nd，Nd 占所述辅合金片的质量百分比为 0~15%；

和/或，S1 中，所述辅合金片的原料还包含 B，B 占所述辅合金片的质量百分比为 0~1.5%，较佳地为 0~0.9%，例如为 0.4%。

7. 如权利要求 6 所述的钕铁硼磁体的制备方法，其特征在于，所述辅合金片中，Dy 的含量为 55%；Zr 的含量为 7.3%；Fe 的含量为 37.7%；百分比是指组分在所述辅合金的原料中的质量百分比；

或者，所述辅合金片中，Nd 的含量为 15%；Dy 的含量为 40%；B 的含量为 0.4%；Fe 的含量为 44.6%；百分比是指组分在所述辅合金的原料中的质量百分比。

8. 如权利要求 3 所述的钕铁硼磁体的制备方法，其特征在于，S1 中，所述主合金片由所述主合金片的原料经熔炼、铸造后制得；或者，所述辅合

金片由所述辅合金片的原料经熔炼、铸造后制得；

和/或，所述主合金片的制备方法中，所述主合金片的原料的熔炼温度为 1500~1550℃；

和/或，所述主合金片的制备方法中，所述铸造的浇铸的温度为 1400~1450℃；

和/或，所述主合金片的制备方法中，所述铸造的铜辊的转速为 35~55rpm/min；

和/或，所述主合金片的制备方法中，所述铸造的铜辊的进水温度为 30℃ 以下；

和/或，所述主合金片的制备方法中，所述铸造的铜辊的出水温度为 55℃ 以下；

和/或，所述辅合金片的制备方法中，所述辅合金片的原料的熔炼温度为 1500~1550℃；

和/或，所述辅合金片的制备方法中，所述铸造的浇铸的温度为 1500~1550℃；

和/或，所述辅合金片的制备方法中，所述铸造的铜辊的转速为 35~55rpm/min；

和/或，所述辅合金片的制备方法中，所述铸造的铜辊的进水温度为 30℃ 以下；

和/或，所述辅合金片的制备方法中，所述铸造的铜辊的出水温度为 55℃ 以下。

9. 如权利要求 3 所述的钕铁硼磁体的制备方法，其特征在于，所述主合金片的质量占所述主合金片和所述辅合金片质量总量的质量百分比为 90% 以上，且不为 100%，较佳地为 94~95%；

和/或，S2 中，将所述主合金片和所述辅合金片的混合物经氢破碎、微粉碎、取向压制、等静压处理和烧结处理，即得所述钕铁硼材料；或者，将所述主合金片和所述辅合金片分别进行氢破碎和微粉碎，将所述主合金片和

所述辅合金片经微粉碎后的细粉进行混合，再将混合后的细粉经取向压制、等静压处理和烧结处理，即得所述钕铁硼材料。

10. 如权利要求 9 所述的钕铁硼磁体的制备方法，其特征在于，所述氢破碎的脱氢温度为 540~560℃；

和/或，所述氢破碎的过程直至压降 $<0.04\text{MPa}$ 不小于 10min 时结束；

和/或，所述微粉碎为气流磨；较佳地，所述气流磨的补氧量为 0~70ppm；

和/或，所述微粉碎得到的细粉的粒径分布于 3.5~4.5 μm 之间；

和/或，所述取向压制的充磁电流控制在 950A~970A，例如为 960A；

和/或，所述取向压制获得的压坯的压坯密度为 3.7~4.3 g/cm^3 ，例如为 4.1 g/cm^3 ；

和/或，所述烧结处理的温度为 1025~1150℃，例如为 1070~1080℃；

和/或，所述烧结处理的时间为 4~10 小时，例如为 8 小时；

和/或，所述烧结处理后进行时效处理；较佳地，所述时效处理为一级时效和/或二级时效；所述一级时效的温度较佳地为 850~940℃，所述一级时效的时间较佳地为 2~5 小时；所述二级时效的温度较佳地为 420~640℃，所述二级时效的时间较佳地为 2~5 小时。