



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115083709 B

(45) 授权公告日 2025. 07. 04

(21) 申请号 202110262797.2

(22) 申请日 2021.03.10

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115083709 A

(43) 申请公布日 2022.09.20

(73) 专利权人 金龙稀土新材料(包头)有限公司
地址 014060 内蒙古自治区包头市包头稀
土高新技术产业开发区包头世纪通农
机销售股份有限公司办公楼206室

(72) 发明人 韦兴 黄佳莹 汤志辉 黄清芳
杨烨 蒋志鹏 许德钦 陈大崑
付刚

(74) 专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283
专利代理师 王卫彬 邹玲

(51) Int.Cl.

H01F 1/057 (2006.01)

H01F 1/055 (2006.01)

H01F 41/02 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 110556223 A, 2019.12.10

审查员 任丽霞

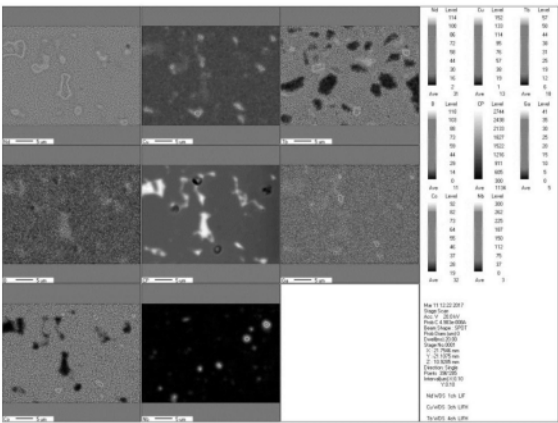
权利要求书5页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

复合主相系钕铁硼磁体材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种复合主相系钕铁硼磁体材料及其制备方法。本发明的复合主相系钕铁硼磁体材料的原料组合物包括第一类合金原料和第二类合金原料,其中,所述第二类合金原料占所述复合主相系钕铁硼磁体材料的原料组合物的质量百分比为2.0~15.0mas%。采用该原料组合物制得的复合主相系钕铁硼磁体材料在保证高剩磁的同时提高了矫顽力,且其制备方法可以工程化应用。



1. 一种复合主相系钕铁硼磁体材料的原料组合物,其特征在于,所述复合主相系钕铁硼磁体材料的原料组合物包括第一类合金原料和第二类合金原料;其中,

所述第一类合金原料包括以下组分:轻稀土元素LR,10.0~33.0mas%;LR选自Y、La、Ce、Pr和Nd中的一种或多种;重稀土元素HR,2.6~4.5mas%;HR选自Gd、Dy、Tb和Ho中的一种或多种;M,1.4~1.84mas%;M选自Co、Cu和Ga中的一种或多种;X,0.05~0.7mas%;X选自Zr、Ti和Nb中的一种或多种;B,0.90~1.1mas%;余量为Fe;其中,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比;

所述第二类合金原料包括以下组分:轻稀土元素LR,10.0~30.0mas%;LR包括Nd和/或Pr;重稀土元素HR,5.0~40.0mas%;HR为Dy和/或Tb;M,0.1~5.0mas%;M选自Co、Cu和Ga中的一种或多种;X,0.1~4.5mas%;X选自Ti、Zr、Hf、Nb、W和Ta中的一种或多种;B,0.85~0.93mas%;余量为Fe;其中,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比;

所述第二类合金原料占所述复合主相系钕铁硼磁体材料的原料组合物的质量百分比为2.0~15.0mas%;

所述第二类合金原料中B的含量低于所述第一类合金原料中B的含量,所述第二类合金原料中总稀土含量TRE大于所述第一类合金原料中总稀土含量TRE。

2. 如权利要求1所述的复合主相系钕铁硼磁体材料的原料组合物,其特征在于,所述第一类合金原料中总稀土含量TRE为28.0~35.0mas%,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比;

和/或,所述第一类合金原料中,所述LR的含量为26.0~30.0mas%,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比;

和/或,所述第一类合金原料中,当所述LR包含Nd时,所述Nd的含量为20.0~23.0mas%;当所述LR包含Pr时,所述Pr的含量为5.0~7.5mas%;其中,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比;

和/或,所述第一类合金原料中,所述LR包含Nd和Pr;其中,所述Nd的含量为20.96mas%,所述Pr的含量为5.24mas%;或者,所述Nd的含量为22.5mas%,所述Pr的含量为7.5mas%;或者,所述Nd的含量为22.72mas%,所述Pr的含量为5.68mas%;mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比;

和/或,所述第一类合金原料中,所述HR的含量为4.35~4.5mas%,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比;

和/或,所述第一类合金原料中,当所述HR包含Dy时,所述Dy的含量为2.0~4.5mas%;当所述HR包含Gd时,所述Gd的含量为1.0~2.0mas%;其中,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比;

和/或,所述第一类合金原料中,当所述M包含Ga时,所述Ga的含量为0.1~0.25mas%;当所述M包含Cu时,所述Cu的含量为0.1~0.25mas%;当所述M包含Co时,所述Co的含量为1.0~1.55mas%;其中,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比;

和/或,所述第一类合金原料中,所述X的含量为0.3~0.5mas%,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比;

和/或,所述第一类合金原料中,当所述X包含Zr时,所述Zr的含量为0.1~0.3mas%;当所述X包含Ti时,所述Ti的含量为0.1~0.3mas%;其中,mas%是指组分在所述第一类合金原料中

的质量百分比；

和/或,所述第一类合金原料中,所述X为Zr;所述Zr的含量为0.3mas%,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比;

和/或,所述第一类合金原料中,所述X为Zr和Ti;所述Zr的含量为0.1mas%或0.12mas%,所述Ti的含量为0.2mas%,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比;

和/或,所述第一类合金原料中,所述B的含量为0.94~0.99mas%,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比。

3.如权利要求2所述的复合主相系钕铁硼磁体材料的原料组合物,其特征在于,所述第一类合金原料中总稀土含量TRE为30.35mas%、31.0mas%或31.05mas%,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比;

和/或,所述第一类合金原料中,所述LR的含量为26.7mas%、28.4mas%或29.0mas%,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比;

和/或,所述第一类合金原料中,当所述LR包含Nd时,所述Nd的含量为20.96mas%、22.5mas%或22.72mas%;当所述LR包含Pr时,所述Pr的含量为5.24mas%或5.68mas%;其中,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比;

和/或,所述第一类合金原料中,当所述HR包含Dy时,所述Dy的含量为2.6mas%或4.35mas%;当所述HR包含Gd时,所述Gd的含量为1.35mas%;其中,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比;

和/或,所述第一类合金原料中,当所述M包含Ga时,所述Ga的含量为0.14mas%;当所述M包含Cu时,所述Cu的含量为0.15mas%;当所述M包含Co时,所述Co的含量为1.55mas%;其中,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比;

和/或,所述第一类合金原料中,所述X的含量为0.32mas%,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比;

和/或,所述第一类合金原料中,当所述X包含Zr时,所述Zr的含量为0.12mas%;当所述X包含Ti时,所述Ti的含量为0.2mas%;其中,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比;

和/或,所述第一类合金原料中,所述B的含量为0.97mas%或0.98mas%,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比。

4.如权利要求1所述的复合主相系钕铁硼磁体材料的原料组合物,其特征在于,所述第一类合金原料包括以下组分:Nd,20.96mas%;Pr,5.24mas%;Dy,4.35mas%;Ga,0.14mas%;Cu,0.15mas%;Co,1.55mas%;Zr,0.3mas%;B,0.97mas%;余量为Fe;其中,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比;

或者,所述第一类合金原料包括以下组分:Nd,22.72mas%;Pr,5.68mas%;Dy,2.6mas%;Ga,0.25mas%;Cu,0.15mas%;Co,1.0mas%;Zr,0.1mas%;Ti,0.2mas%;B,0.97mas%;余量为Fe;其中,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比。

5.如权利要求1所述的复合主相系钕铁硼磁体材料的原料组合物,其特征在于,所述第二类合金原料中总稀土含量TRE为31.5~45.0mass%,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比;

和/或,所述第二类合金原料中,所述LR的含量为10.0~15.0mas%,mas%是指组分在所述

第二类合金原料中的质量百分比；

和/或,所述第二类合金原料中,当所述LR包含Nd时,所述Nd的含量为9.0~10.0mas%;当所述LR包含Pr时,所述Pr的含量为1.0~5.0mas%;其中,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比；

和/或,所述第二类合金原料中,所述LR为Nd和Pr,所述Nd的含量为9.75mas%,所述Pr的含量为3.25mas%;mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比；

和/或,所述第二类合金原料中,所述HR的含量为15.0~25.0mas%,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比；

和/或,所述第二类合金原料中,所述HR为Tb,所述Tb的含量为20.0mas%,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比；

和/或,所述第二类合金原料中,所述HR为Dy,所述Dy的含量为20.0mas%,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比；

和/或,所述第二类合金原料中,所述M的含量为2.0~3.0mas%,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比；

和/或,所述第二类合金原料中,当所述M包含Ga时,所述Ga的含量为0.1~0.3mas%;当所述M包含Co时,所述Co的含量为2.0~3.0mas%;其中,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比；

和/或,所述第二类合金原料中,所述M为Ga和Co;其中,所述Ga的含量为0.25mas%,所述Co的含量为2.5mas%,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比；

和/或,所述第二类合金原料中,所述X的含量为0.1~0.5mas%,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比;所述第二类合金原料中,所述X为Zr;

和/或,所述第二类合金原料中,所述B的含量为0.88~0.91mas%,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比；

和/或,所述第二类合金原料占所述复合主相系钕铁硼磁体材料的原料组合物的质量百分比为2.5~10.0mas%;

和/或,所述第二类合金原料中HR的含量为所述第一类合金原料中HR的含量的3倍以上。

6.如权利要求5所述的复合主相系钕铁硼磁体材料的原料组合物,其特征在于,所述第二类合金原料中总稀土含量TRE为33.0mass%,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比；

和/或,所述第二类合金原料中,所述LR的含量为13.0mas%,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比；

和/或,所述第二类合金原料中,当所述LR包含Nd时,所述Nd的含量为9.75mas%;当所述LR包含Pr时,所述Pr的含量为3.25mas%;其中,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比；

和/或,所述第二类合金原料中,所述HR的含量为20.0mas%,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比；

和/或,所述第二类合金原料中,所述M的含量为2.75mas%,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比；

和/或,所述第二类合金原料中,当所述M包含Ga时,所述Ga的含量为0.25mas%;当所述M包含Co时,所述Co的含量为2.5mas%;其中,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比;

和/或,所述第二类合金原料中,所述X的含量为0.3mas%,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比;所述第二类合金原料中,所述X为Zr;

和/或,所述第二类合金原料中,所述B的含量为0.9mas%,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比;

和/或,所述第二类合金原料占所述复合主相系钕铁硼磁体材料的原料组合物的质量百分比为7.5mas%;

和/或,所述第二类合金原料中HR的含量为所述第一类合金原料中HR的含量的4~15倍。

7.如权利要求1所述的复合主相系钕铁硼磁体材料的原料组合物,其特征在于,所述第二类合金原料包括以下组分:Nd,9.75mas%;Pr,3.25mas%;Tb,20.0mas%;Ga,0.25mas%;Co,2.5mas%;Zr,0.3mas%;B,0.9mas%;余量为Fe;其中,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比;

或者,所述第二类合金原料包括以下组分:Nd,9.75mas%;Pr,3.25mas%;Dy,20.0mas%;Ga,0.25mas%;Co,2.5mas%;Zr,0.3mas%;B,0.9mas%;余量为Fe;其中,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比。

8.如权利要求1所述的复合主相系钕铁硼磁体材料的原料组合物,其特征在于,所述复合主相系钕铁硼磁体材料的原料组合物包括第一类合金原料和第二类合金原料;其中,所述第一类合金原料包括以下组分:Nd,20.96mas%;Pr,5.24mas%;Dy,4.35mas%;Ga,0.14mas%;Cu,0.15mas%;Co,1.55mas%;Zr,0.3mas%;B,0.97mas%;余量为Fe;其中,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比;所述第二类合金原料包括以下组分:Nd,9.75mas%;Pr,3.25mas%;Tb,20.0mas%;Ga,0.25mas%;Co,2.5mas%;Zr,0.3mas%;B,0.9mas%;余量为Fe;其中,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比;所述第二类合金原料占所述复合主相系钕铁硼磁体材料的原料组合物的质量百分比为2.5mas%;

或者,所述复合主相系钕铁硼磁体材料的原料组合物包括第一类合金原料和第二类合金原料;其中,所述第一类合金原料包括以下组分:Nd,22.72mas%;Pr,5.68mas%;Dy,2.6mas%;Ga,0.25mas%;Cu,0.15mas%;Co,1.0mas%;Zr,0.1mas%;Ti,0.2mas%;B,0.97mas%;余量为Fe;其中,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比;所述第二类合金原料包括以下组分:Nd,9.75mas%;Pr,3.25mas%;Dy,20.0mas%;Ga,0.25mas%;Co,2.5mas%;Zr,0.3mas%;B,0.9mas%;余量为Fe;其中,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比;所述第二类合金原料占所述复合主相系钕铁硼磁体材料的原料组合物的质量百分比为10.0mas%。

9.一种复合主相系钕铁硼磁体材料的制备方法,其包括以下步骤:

S1、将如权利要求1-8任一项所述的复合主相系钕铁硼磁体材料的原料组合物中的所述第一类合金原料和所述第二类合金原料分别熔融后铸造,分别得第一类合金和第二类合金;

S2、将所述第一类合金和所述第二类合金分别氢破碎和微粉碎后混合,进行成型和烧结处理,即得所述复合主相系钕铁硼磁体材料。

10. 如权利要求9所述的复合主相系钕铁硼磁体材料的制备方法,其特征在于,所述熔融在熔炼炉中熔炼,所述熔炼炉的真空度为 5×10^{-2} Pa,所述熔炼的温度为 $1300^{\circ}\text{C} \sim 1600^{\circ}\text{C}$;
和/或,所述铸造的工艺为薄带连铸法、铸锭法、离心铸造法或快淬法;
和/或,所述氢破碎的脱氢温度为 $400^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$;所述氢破碎的脱氢时间为3~10小时;
和/或,所述微粉碎在气流磨中进行;
和/或,所述微粉碎在含氧气氛下进行;
和/或,所述微粉碎后的粉末粒径D50为 $1 \sim 20\mu\text{m}$;
和/或,所述成型为在压机中压制成为生坯;
和/或,所述烧结的温度为 $1000^{\circ}\text{C} \sim 1150^{\circ}\text{C}$;
和/或,所述烧结的时间为4~20小时;
和/或,所述烧结的气氛为真空或氩气气氛。

11. 如权利要求10所述的复合主相系钕铁硼磁体材料的制备方法,其特征在于,所述熔炼的温度为 $1500^{\circ}\text{C} \sim 1550^{\circ}\text{C}$;
和/或,所述氢破碎的脱氢温度为 $500 \sim 620^{\circ}\text{C}$;
和/或,所述含氧气氛中氧含量为80ppm以下;
和/或,所述微粉碎后的粉末粒径D50为 $1 \sim 10\mu\text{m}$;
和/或,所述压机的磁场强度为0.5T~3.0T;所述压制的压力为200~300MPa;所述压制的时间为3~30s;
和/或,所述烧结的温度为 $1050 \sim 1085^{\circ}\text{C}$ 。

12. 如权利要求11所述的复合主相系钕铁硼磁体材料的制备方法,其特征在于,所述含氧气氛中氧含量为50ppm以下;
和/或,所述微粉碎后的粉末粒径D50为 $3.0 \sim 5.3\mu\text{m}$;
和/或,所述压机的磁场强度为1.0~2.0T;所述压制的压力为260MPa;所述压制的时间为15s。

13. 一种复合主相系钕铁硼磁体材料,其根据权利要求9-12中任一项所述的复合主相系钕铁硼磁体材料的制备方法制备得到。

14. 如权利要求13所述的复合主相系钕铁硼磁体材料,其特征在于,所述复合主相系钕铁硼磁体材料包括第一主相、第二主相和晶界相;其中,所述第一主相为核壳结构,核为 $\text{LR}_2\text{T}_{14}\text{B}$,壳为 $\text{HR}_2\text{T}_{14}\text{B}$;所述第二主相为 $\text{HR}_2\text{T}_{14}\text{B}$;所述晶界相包括富钕相、 XB_2 相和 R_2T_{14} 相;

其中,R为LR和/或HR;LR选自Y、La、Ce、Pr和Nd中的一种或多种;

HR选自Gd、Dy、Tb和Ho中的一种或多种;X选自Ti、Zr、Hf、Nb、W和Ta中的一种或多种;T为Fe、Ga、Cu和Co。

15. 如权利要求14所述的复合主相系钕铁硼磁体材料,其特征在于,所述复合主相系钕铁硼磁体材料中,LR为Pr和Nd;HR为Dy和Tb;X为Zr;

和/或,所述复合主相系钕铁硼磁体材料中,LR为Pr和Nd;HR为Dy和Gd;X为Zr和Ti;

和/或,所述复合主相系钕铁硼磁体材料中,LR为Pr和Nd;HR为Dy;X为Zr和Ti。

复合主相系钕铁硼磁体材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种复合主相系钕铁硼材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 钕铁硼作为当前常温磁能积最大的永磁体而备受关注,广泛应用于曳引电机、伺服电机、新能源汽车主驱电机、磁性元件、风力发电机等领域。但商用磁体的抗退磁能力仅为理论值(约71kOe)的1/4。钕铁硼的抗退磁能力一般用矫顽力来表征,矫顽力的大小受钕铁硼的微观结构影响大,同时受形核场和钉扎场两种机制控制,以形核场为主导,形核场提高HcJ的途径为消除反向畴形核点。从微观角度,一般有三种提高矫顽力的路径:

[0003] 1) 提高主相之间的晶界相的去磁耦合能力,具体的做法有通过主相含 $\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{X}$ 吸收晶界中的Fe,使晶界相向无磁相或反铁磁相转变,同时扩宽晶界;或者提高总稀土量,以提高晶界相体积;通过Cu、Ga、Co、Al等晶界元素的添加,改善富钕相的流动性,优化主相颗粒边界,从而修复主相缺陷,减少反向畴的形成,使HcJ的提高。此类方法提升的HcJ有限,HcJ难以提高至25kOe以上。

[0004] 2) 通过细化晶粒减少主相颗粒的反向畴形核点,越接近单畴尺寸,反向畴越难形成;或通过 $\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{X}$ 等晶界相的形成消融主相颗粒的锐角,使主相晶界变平滑,减少反向形核点。此类方法对HcJ的提升效果较强,薄膜法制备磁体的HcJ可达29kOe,但难以工程化应用。

[0005] 3) 通过重稀土添加,使主相各向异性场提高,而重稀土资源储量少、价格高,严重制约了钕铁硼磁体在各行业的应用。通常采双合金或扩散的方式使重稀土在主相外沿层分布,提高重稀土的利用率。但是扩散的方式无法应用在厚度较大(>15mm)的磁体,而现有的双合金法提升的效果有限(可将HcJ提高1~1.5kOe)。

发明内容

[0006] 本发明为了解决现有技术中双合金法制备的钕铁硼磁体矫顽力较低的缺陷,从而提供一种复合主相系钕铁硼磁体材料及其制备方法。本发明的复合主相系钕铁硼磁体材料具有较高的矫顽力,且其制备方法可以工程化应用。

[0007] 为了实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0008] 本发明提供了一种复合主相系钕铁硼磁体材料的原料组合物,其包括第一类合金原料和第二类合金原料;其中,

[0009] 所述第一类合金原料包括以下组分:轻稀土元素LR,10.0~33.0mas%;LR选自Y、La、Ce、Pr和Nd的一种或多种;重稀土元素HR,0~20.0mas%;HR选自Gd、Dy、Tb和Ho中的一种或多种;M,0.1~5.0mas%;M选自Co、Cu、Al和Ga中的一种或多种;X,0.05~0.7mas%;X选自Zr、Ti和Nb中的一种或多种;B,0.90~1.1mas%;余量为Fe;其中,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比;

[0010] 所述第二类合金原料包括以下组分:轻稀土元素LR,10.0~30.0mas%;LR包括Nd

和/或Pr;重稀土元素HR,5.0~40.0mas%;HR为Dy和/或Tb;M,0.1~5.0mas%;M选自Co、Cu、Al和Ga中的一种或多种;X,0.1~4.5mas%;X选自Ti、Zr、Hf、Nb、W和Ta中的一种或多种;B,0.85~0.93mas%;余量为Fe;其中,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比;

[0011] 所述第二类合金原料占所述复合主相系钕铁硼磁体材料的原料组合物的质量百分比为2.0~15.0mas%。

[0012] 本发明中,较佳地,所述第一类合金原料中总稀土含量TRE为28.0~35.0mas%,例如30.35mas%、31.0mas%或31.05mas%。

[0013] 本发明中,所述第一类合金原料中,所述LR的含量较佳地为26.0~30.0mas%,例如26.7mas%、28.4mas%或29.0mas%,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比。

[0014] 本发明中,所述第一类合金原料中,当所述LR包含Nd时,所述Nd的含量较佳地为20.0~23.0mas%,例如20.96mas%、22.5mas%或22.72mas%,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比。

[0015] 本发明中,所述第一类合金原料中,当所述LR包含Pr时,所述Pr的含量较佳地为5.0~7.5mas%,例如5.24mas%或5.68mas%,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比。

[0016] 较佳地,所述第一类合金原料中,所述LR包含Nd和Pr。更佳地,所述Nd的含量为20.96mas%,所述Pr的含量为5.24mas%;或者,所述Nd的含量为22.5mas%,所述Pr的含量为7.5mas%;或者,所述Nd的含量为22.72mas%,所述Pr的含量为5.68mas%;mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比。

[0017] 本发明中,所述第一类合金原料中,所述HR的含量较佳地为1.0~4.5mas%,例如1.35mas%、2.6mas%或4.35mas%,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比。

[0018] 本发明中,所述第一类合金原料中,当所述HR包含Dy时,所述Dy的含量较佳地为2.0~4.5mas%,例如2.6mas%或4.35mas%,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比。

[0019] 本发明中,所述第一类合金原料中,当所述HR包含Gd时,所述Gd的含量较佳地为1.0~2.0mas%,例如1.35mas%,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比。

[0020] 本发明中,所述第一类合金原料中,所述M的含量较佳地为1.0~2.5mas%,例如1.4mas%、1.84mas%或2.1mas%,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比。

[0021] 本发明中,所述第一类合金原料中,当所述M包含Ga时,所述Ga的含量较佳地为0.1~0.25mas%,例如0.14mas%,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比。

[0022] 本发明中,所述第一类合金原料中,当所述M包含Al时,所述Al的含量较佳地为0.5~1.0mas%,例如0.7mas%,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比。

[0023] 本发明中,所述第一类合金原料中,当所述M包含Cu时,所述Cu的含量较佳地为0.1~0.25mas%,例如0.15mas%,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比。

[0024] 本发明中,所述第一类合金原料中,当所述M包含Co时,所述Co的含量较佳地为1.0~2.0mas%,例如1.55mas%,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比。

[0025] 较佳地,所述第一类合金原料中,所述M为Ga、Al、Cu和Co;其中,所述Ga的含量较佳地为0.25mas%,所述Al的含量较佳地为0.7mas%,所述Cu的含量较佳地为0.15mas%,所述Co的含量较佳地为1.0mas%。其中,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比。

[0026] 较佳地,所述第一类合金原料中,所述M为Ga、Cu和Co;其中,所述Ga的含量较佳地为0.14mas%,所述Cu的含量较佳地为0.15mas%,所述Co的含量较佳地为0.15mas%。其中,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比。

[0027] 本发明中,所述第一类合金原料中,所述X的含量较佳地为0.3~0.5mas%,例如0.32mas%,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比。

[0028] 本发明中,所述第一类合金原料中,当所述M包含Zr时,所述Zr的含量较佳地为0.1~0.3mas%,例如0.12mas%,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比。

[0029] 本发明中,所述第一类合金原料中,当所述M包含Ti时,所述Ti的含量较佳地为0.1~0.3mas%,例如0.2mas%,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比。

[0030] 较佳地,所述第一类合金原料中,所述X为Zr;所述Zr的含量较佳地为0.3mas%。

[0031] 较佳地,所述第一类合金原料中,所述X为Zr和Ti;所述Zr的含量较佳地为0.1mas%或0.12mas%,所述Ti的含量较佳地为0.2mas%。

[0032] 本发明中,所述第一类合金原料中,所述B的含量较佳地为0.94~0.99mas%,例如0.97mas%或0.98mas%,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比。

[0033] 在一较佳的实施方案中,所述第一类合金原料包括以下组分:Nd,20.96mas%;Pr,5.24mas%;Dy,4.35mas%;Ga,0.14mas%;Cu,0.15mas%;Co,1.55mas%;Zr,0.3mas%;B,0.97mas%;余量为Fe;其中,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比。

[0034] 在一较佳的实施方案中,所述第一类合金原料包括以下组分:Nd,22.5mas%;Pr,7.5mas%;Gd,1.35mas%;Ga,0.25mas%;Al,0.7mas%;Cu,0.15mas%;Co,1.0mas%;Zr,0.12mas%;Ti,0.2mas%;B,0.98mas%;余量为Fe;其中,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比。

[0035] 在一较佳的实施方案中,所述第一类合金原料包括以下组分:Nd,22.72mas%;Pr,5.68mas%;Dy,2.6mas%;Ga,0.25mas%;Cu,0.15mas%;Co,1.0mas%;Zr,0.1mas%;Ti,0.2mas%;B,0.97mas%;余量为Fe;其中,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比。

[0036] 本发明中,较佳地,所述第二类合金原料中总稀土含量TRE为31.5~45.0mass%,例如33.0mass%。

[0037] 本发明中,所述第二类合金原料中,所述LR的含量较佳地为10.0~15.0mas%,例如13.0mas%,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比。

[0038] 本发明中,所述第二类合金原料中,当所述LR包含Nd时,所述Nd的含量较佳地为9.0~10.0mas%,例如9.75mas%,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比。

[0039] 本发明中,所述第二类合金原料中,当所述LR包含Pr时,所述Pr的含量较佳地为1.0~5.0mas%,例如3.25mas%,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比。

[0040] 较佳地,所述第二类合金原料中,所述LR为Nd和Pr,所述Nd的含量较佳地为9.75mas%,所述Pr的含量较佳地为3.25mas%;mas%是指组分在所述第二类合金原料中的

质量百分比。

[0041] 本发明中,所述第二类合金原料中,所述HR的含量较佳地为15.0~25.0mas%,例如20.0mas%,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比。

[0042] 较佳地,所述第二类合金原料中,所述HR为Tb,所述Tb的含量为20.0mas%,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比。

[0043] 较佳地,所述第二类合金原料中,所述HR为Dy,所述Dy的含量为20.0mas%,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比。

[0044] 本发明中,所述第二类合金原料中,所述M的含量较佳地为2.0~3.0mas%,例如2.75mas%,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比。

[0045] 本发明中,所述第二类合金原料中,当所述M包含Ga时,所述Ga的含量较佳地为0.1~0.3mas%,例如0.25mas%,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比。

[0046] 本发明中,所述第二类合金原料中,当所述M包含Co时,所述Co的含量较佳地为2.0~3.0mas%,例如2.5mas%,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比。

[0047] 较佳地,所述第二类合金原料中,所述M为Ga和Co;其中,所述Ga的含量较佳地为0.25mas%,所述Co的含量较佳地为2.5mas%,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比。

[0048] 本发明中,所述第二类合金原料中,所述X的含量较佳地为0.1~0.5mas%,例如0.3mas%,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比。较佳地,所述第二类合金原料中,所述X为Zr。

[0049] 本发明中,所述第二类合金原料中,所述B的含量较佳地为0.88~0.91mas%,例如0.9mas%,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比。

[0050] 在一较佳的实施方案中,所述第二类合金原料包括以下组分:Nd,9.75mas%;Pr,3.25mas%;Tb,20.0mas%;Ga,0.25mas%;Co,2.5mas%;Zr,0.3mas%;B,0.9mas%;余量为Fe;其中,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比。

[0051] 在一较佳的实施方案中,所述第二类合金原料包括以下组分:Nd,9.75mas%;Pr,3.25mas%;Dy,20.0mas%;Ga,0.25mas%;Co,2.5mas%;Zr,0.3mas%;B,0.9mas%;余量为Fe;其中,mas%是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比。

[0052] 本发明中,所述第二类合金原料占所述复合主相系钕铁硼磁体材料的原料组合物的质量百分比较佳地为2.5~10.0mas%,例如7.5mas%。

[0053] 本发明中,所述第二类合金原料中HR含量较佳地为所述第一类合金原料中HR含量的3倍以上,更佳地为4~15倍。这样可以保证富钕相中有足够的HR形成壳层。

[0054] 本发明中,较佳地,所述第二类合金原料中B含量低于所述第一类合金原料中B含量,所述第二类合金原料中总稀土含量TRE大于所述第一类合金原料中总稀土含量TRE。这样可以形成更多的富钕相,从而为烧结过程中HR向主相外延层的扩散提供通道。

[0055] 在一更佳的实施方案中,所述复合主相系钕铁硼磁体材料的原料组合物包括第一类合金原料和第二类合金原料;其中,所述第一类合金原料包括以下组分:Nd,20.96mas%;Pr,5.24mas%;Dy,4.35mas%;Ga,0.14mas%;Cu,0.15mas%;Co,1.55mas%;Zr,0.3mas%;B,0.97mas%;余量为Fe;其中,mas%是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比;所述第二类合金原料包括以下组分:Nd,9.75mas%;Pr,3.25mas%;Tb,20.0mas%;Ga,

0.25mas %; Co, 2.5mas %; Zr, 0.3mas %; B, 0.9mas %; 余量为Fe; 其中, mas %是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比; 所述第二类合金原料占所述复合主相系钕铁硼磁体材料的原料组合物的质量百分比为2.5mas %。

[0056] 在一更佳的实施方案中, 所述复合主相系钕铁硼磁体材料的原料组合物包括第一类合金原料和第二类合金原料; 其中, 所述第一类合金原料包括以下组分: Nd, 22.5mas %; Pr, 7.5mas %; Gd, 1.35mas %; Ga, 0.25mas %; Al, 0.7mas %; Cu, 0.15mas %; Co, 1.0mas %; Zr, 0.12mas %; Ti, 0.2mas %; B, 0.98mas %; 余量为Fe; 其中, mas %是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比; 所述第二类合金原料包括以下组分: Nd, 9.75mas %; Pr, 3.25mas %; Dy, 20.0mas %; Ga, 0.25mas %; Co, 2.5mas %; Zr, 0.3mas %; B, 0.9mas %; 余量为Fe; 其中, mas %是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比; 所述第二类合金原料占所述复合主相系钕铁硼磁体材料的原料组合物的质量百分比为7.5mas %。

[0057] 在一更佳的实施方案中, 所述复合主相系钕铁硼磁体材料的原料组合物包括第一类合金原料和第二类合金原料; 其中, 所述第一类合金原料包括以下组分: Nd, 22.72mas %; Pr, 5.68mas %; Dy, 2.6mas %; Ga, 0.25mas %; Cu, 0.15mas %; Co, 1.0mas %; Zr, 0.1mas %; Ti, 0.2mas %; B, 0.97mas %; 余量为Fe; 其中, mas %是指组分在所述第一类合金原料中的质量百分比; 所述第二类合金原料包括以下组分: Nd, 9.75mas %; Pr, 3.25mas %; Dy, 20.0mas %; Ga, 0.25mas %; Co, 2.5mas %; Zr, 0.3mas %; B, 0.9mas %; 余量为Fe; 其中, mas %是指组分在所述第二类合金原料中的质量百分比; 所述第二类合金原料占所述复合主相系钕铁硼磁体材料的原料组合物的质量百分比为10.0mas %。

[0058] 本发明还提供一种复合主相系钕铁硼磁体材料的制备方法, 其包括以下步骤:

[0059] S1、将所述的复合主相系钕铁硼磁体材料的原料组合物中的所述第一类合金原料和所述第二类合金原料分别熔融后铸造, 分别得第一类合金和第二类合金;

[0060] S2、将所述第一类合金和所述第二类合金分别氢破碎和微粉碎后混合, 进行成型和烧结处理, 即得所述复合主相系钕铁硼磁体材料。

[0061] 本发明中, 所述熔融、所述铸造、所述氢破碎、所述微粉碎、所述成型、以及所述烧结均为本领域常规操作方式和条件。

[0062] 本发明中, 所述熔融可按本领域常规的熔融, 例如, 在熔炼炉中熔炼即可。所述熔炼炉的真空度约为 5×10^{-2} Pa。所述熔炼的温度可为1300°C ~ 1600°C, 较佳地为1500°C ~ 1550°C。

[0063] 本发明中, 所述铸造的工艺可为本领域常规的铸造工艺, 例如薄带连铸法、铸锭法、离心铸造法或快淬法。

[0064] 本发明中, 所述氢破碎的工艺可为本领域常规的工艺。所述氢破碎的脱氢温度可为400°C ~ 650°C, 例如500 ~ 620°C。所述氢破碎的脱氢时间可为3 ~ 10小时。

[0065] 本发明中, 所述微粉碎的工艺可为本领域常规的微粉碎工艺。所述微粉碎较佳地在气流磨中进行。所述微粉碎较佳地在含氧气氛下进行; 所述含氧气氛中氧含量可为80ppm以下, 较佳地为50ppm以下。所述微粉碎后的粉末粒径D50可为1 ~ 20 μ m, 较佳地为1 ~ 10 μ m, 例如3.0 ~ 5.3 μ m。

[0066] 本发明中, 所述成型的条件可为本领域常规, 例如在压机中压制成为生坯。所述压机的磁场强度较佳地为0.5T ~ 3.0T, 例如1.0 ~ 2.0T。所述压制的压力可为200 ~ 300MPa, 例

如260MPa。所述压制的时间可为本领域常规,可为3~30s,例如15s。

[0067] 本发明中,所述烧结的条件可为本领域常规。所述烧结的温度可为1000℃~1150℃,较佳地为1050~1085℃。所述烧结的时间可为4~20小时。所述烧结的气氛较佳地为真空或氩气气氛。

[0068] 本发明还提供一种复合主相系钕铁硼磁体材料,其根据所述复合主相系钕铁硼磁体材料的制备方法制备得到。

[0069] 本发明中,所述复合主相系钕铁硼磁体材料包括第一主相、第二主相和晶界相;其中,所述第一主相为核壳结构,核为 $LR_2T_{14}B$,壳为 $HR_2T_{14}B$;所述第二主相为 $HR_2T_{14}B$;所述晶界相包括富钕相、 XB_2 相和 R_2T_{14} 相;

[0070] 其中,R为LR和/或HR;

[0071] LR选自Y、La、Ce、Pr和Nd的一种或多种;

[0072] HR选自Gd、Dy、Tb和Ho中的一种或多种;

[0073] X选自Ti、Zr、Hf、Nb、W和Ta中的一种或多种;

[0074] T选自Fe、Ga、Cu和Co。

[0075] 较佳地,所述复合主相系钕铁硼磁体材料中,LR为Pr和Nd;HR为Dy和Tb;X为Zr;T为Fe、Ga、Cu和Co。

[0076] 较佳地,所述复合主相系钕铁硼磁体材料中,LR为Pr和Nd;HR为Dy和Gd;X为Zr和Ti;T为Fe、Ga、Cu和Co。

[0077] 较佳地,所述复合主相系钕铁硼磁体材料中,LR为Pr和Nd;HR为Dy;X为Zr和Ti;T为Fe、Ga、Cu和Co。

[0078] 本发明中,所述第一类合金提供第一主相 $LR_2Fe_{14}B$,所述第二类合金提供第二主相 $HR_2Fe_{14}B$ 。一方面,由于第一类合金和第二类合金均形成主相 $R_2Fe_{14}B$,二者熔点接近,有利于在接近烧结温度时进行HR的迁移,即第二类合金中部分HR作为扩散源,在烧结的过程中通过熔融的富钕相向第一主相颗粒表层扩散,替代其中的LR,从而在第一主相表层形成重稀土壳层 $HR_2Fe_{14}B$ 。另一方面,第二类合金中存在较高 $HR_2Fe_{14}B$ 相,各向异性场高,钉扎周边区域的磁畴结构,此高 $HR_2Fe_{14}B$ 相在磁体中的弥散分布,使得整体磁畴壁的移动较为困难,从而提升磁体的抗退磁能力。所述复合主相系钕铁硼磁体材料通过高B保持高的主相占比(即较高的Br),同时通过高温元素X消除晶界处多余的B含量,在高温下富钕相中的X元素与B结合形成沉淀 XB_2 ,B基本富集于高X元素区域,使晶界处的Ga/Cu等元素加强流动,更充分包裹晶界,从而提高HcJ。本发明中,所述第二类合金与所述第一类合金的晶界元素一致,减少了混料分布不均的风险,提高了性能的一致性。

[0079] 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。

[0080] 本发明所用试剂和原料均市售可得。

[0081] 本发明的积极进步效果在于:

[0082] 本发明通过构建复合主相搭配的方式,结合特定原料配比,在钕铁硼主相颗粒 $LR_2T_{14}B$ 形成重稀土的壳层;同时通过主相颗粒 $HR_2T_{14}B$ 在磁体中的弥散分布,提高整体的抗退磁能力;并通过高温元素X对晶界的净化作用,提高了富稀土的流动性,从三方面综合提高了钕铁硼磁体的抗退磁能力,从而在保证高剩磁(Br)的同时提高了磁体的内禀矫顽力

(HcJ)。

附图说明

[0083] 图1为本发明实施例1的复合主相系钕铁硼磁体材料的元素分析图。

[0084] 图2为本发明实施例2的复合主相系钕铁硼磁体材料的元素分析图。

具体实施方式

[0085] 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。

[0086] 实施例1~3

[0087] (1) 铸造过程:按下表1中实施例1~3所示的配比,将复合主相系钕铁硼磁体材料的原料组合物中的第一类合金原料和第二类合金原料分别放入真空熔炼炉在约 5×10^{-2} Pa的真空中以1500~1550℃的温度分别进行真空熔炼;之后通过薄带连铸法将熔炼所得的熔融液分别进行铸造,制得第一类合金和第二类合金。

[0088] (2) 氢破碎过程:室温下,分别将步骤(1)中的第一类合金和第二类合金进行吸氢,在550℃下进行3~10小时的真空脱氢处理,即得粗粉碎粉末。

[0089] (3) 微粉碎处理:在气流磨中对步骤(2)中的粗粉碎的粉末在50ppm以下的氧化气体含量的气氛下进行微粉碎,即得到平均粒径D50为4μm的微粉碎粉末。

[0090] (4) 成型过程:在磁场强度2.0T压机中压制成为生坯,之后在压力为260MPa的条件下保持15s,即得成型体。

[0091] (5) 烧结过程:将成型体在1075℃的温度下烧结6小时,烧结气氛为真空或氩气气氛,即得复合主相系钕铁硼磁体材料。

[0092] 表1复合主相系钕铁硼磁体材料的原料组合物的组分和含量(mas%)

[0093]

	元素	实施例 1	实施例 2	实施例 3
第一类合金原料	LR	26.7	29.0	28.4
	Nd	20.96	22.5	22.72
	Pr	5.24	7.5	5.68
	Y	/	/	/
	La	/	/	/
	Ce	/	/	/
	HR	4.35	1.35	2.6
	Gd	/	1.35	/
	Dy	4.35	/	2.6
	Tb	/	/	/
	Ho	/	/	/
	M	1.84	2.1	1.4
	Ga	0.14	0.25	0.25
	Al	/	0.7	/
	Cu	0.15	0.15	0.15
	Co	1.55	1.0	1.0
	X	0.3	0.32	0.3
	Zr	0.3	0.12	0.1
	Ti	/	0.2	0.2
	Nb	/	/	/
	B	0.97	0.98	0.97
	Fe	余量	余量	余量
第二类合金原料	LR	13.0	13.0	13.0
	Nd	9.75	9.75	9.75
	Pr	3.25	3.25	3.25
	HR	20.0	20.0	20.0
	Dy	/	20.0	20.0
	Tb	20.0	/	/
	M	2.75	2.75	2.75
	Ga	0.25	0.25	0.25
	Al	/	/	/
	Cu	/	/	/
	Co	2.5	2.5	2.5
	X	0.3	0.3	0.3
	Ti	/	/	/
	Zr	0.3	0.3	0.3
	Hf	/	/	/
	Nb	/	/	/
	W	/	/	/
	Ta	/	/	/
	B	0.9	0.9	0.9
	Fe	余量	余量	余量
一二类合金配比		97.5: 2.5	92.5: 7.5	90: 10

[0094] 其中,“/”表示不含该组分。

[0095] 效果实施例

[0096] (1) 磁性能测试:分别取实施例1~3制得复合主相系钕铁硼磁体材料,使用中国计

量院的PFM14.CN型超高矫顽力永磁测量仪进行磁性能检测。

[0097] 表2复合主相系钕铁硼磁体材料的磁性能

[0098]

编号	实施例1	实施例2	实施例3
Br (kGs)	13.3	12.75	13.0
HcJ (kOe)	27.2	22.5	27.0

[0099] “B_r”是指剩磁；永磁材料经过饱和磁化后，撤去外磁场所能保持的磁性，称为剩磁。磁极化强度矫顽力H_{cJ} (内禀矫顽力)。

[0100] (2)FE-EPMA检测：

[0101] 分别取实施例1和2制得的复合主相系钕铁硼磁体材料，由FE-EPMA面扫描形成元素分析图，结果见图1和图2。

[0102] 从附图可见在主相外沿层存在明显的重稀土壳层；同时高重稀土的主相颗粒在磁体中的弥散分布，阻碍了反向畴的进一步长大；使得磁体整体的HcJ得以大幅提升。并通过高温元素Zr等对B等非金属元素的吸纳，从而使晶界得到净化，更进一步提升HcJ。

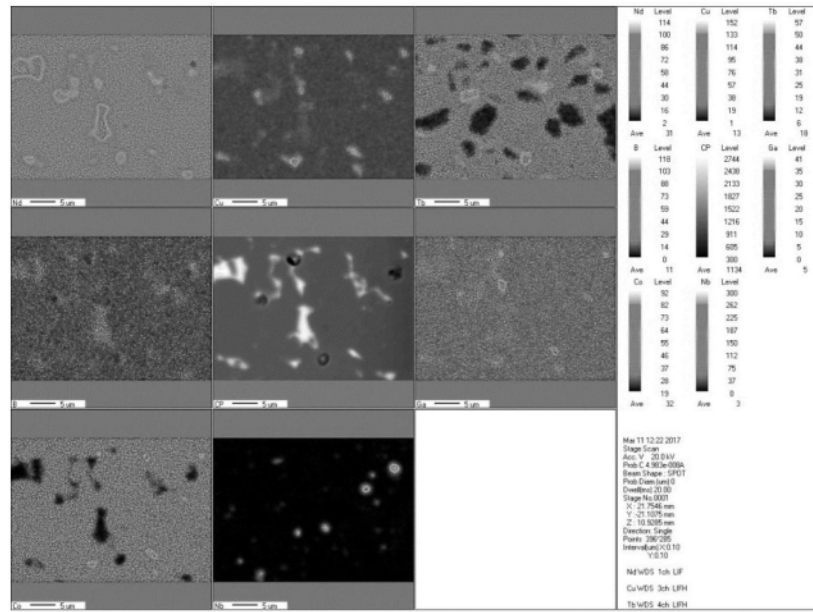


图1

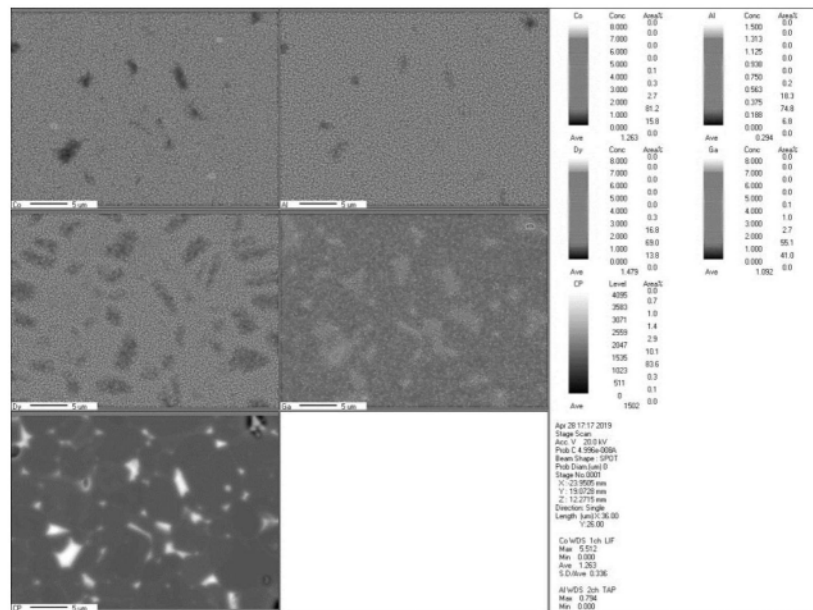


图2