

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 995 027**

51 Int. Cl.:

H01F 1/057 (2006.01)

H01F 41/02 (2006.01)

H01F 1/055 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2023** **E 23158804 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2024** **EP 4339974**

54 Título: **Método de preparación de imán permanente aglomerado de tierras raras de alta compacidad**

30 Prioridad:

16.09.2022 CN 202211125499

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

05.02.2025

73 Titular/es:

CHENGDU TO-NAN ELECTRONICS CO., LTD.
(100.00%)
No. 599, Qingma Rd / South AreaModern
Industrial PortPidu District
Chengdu 611731, CN

72 Inventor/es:

CHEN, CHUANLONG

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 995 027 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método de preparación de imán permanente aglomerado de tierras raras de alta compacidad

5 Campo técnico

La presente invención pertenece al campo técnico de los imanes permanentes y, en particular, hace referencia a un imán permanente aglomerado de tierras raras de alta compacidad y a un método de preparación del mismo.

10 Antecedentes de la invención

En los últimos años, los imanes permanentes de tierras raras, representados por el praseodimio/neodimio-hierro-boro, y sus sustitutos de lantano-cerio, samario-cobalto, etc. se han usado ampliamente por sus propiedades magnéticas extremadamente elevadas y por su estabilidad relativa en campos que van desde el aeroespacial hasta el de la generación de energía eólica, o industrias que van desde los electrodomésticos o las máquinas-herramientas de precisión hasta los vehículos de combustibles alternativos; teniendo en cuenta el aumento en los requisitos de energía específica gravimétrica y estabilidad en el campo de los motores, hay una cada vez mayor aplicación de imanes permanentes de tierras raras representados por el neodimio-hierro-boro y sus sustitutos de lantano-cerio y samario-cobalto como componentes de energía magnética.

Desde la aparición de los imanes permanentes de tierras raras en la década de 1970, la tecnología de preparación de los mismos ha experimentado un desarrollo muy rápido. De acuerdo con los diferentes procesos de preparación, los imanes permanentes de tierras raras se dividen en imanes permanentes sinterizados de tierras raras e imanes permanentes aglomerados de tierras raras, en donde los que emplean sustancias orgánicas, como resinas, plásticos y cauchos, como medio complejante (también conocido como aglomerante) de polvo magnético permanente de tierras raras se denominan colectivamente imanes permanentes aglomerados de tierras raras (en lo sucesivo, imanes aglomerados). Los imanes aglomerados se inventaron en Japón en la década de 1980 y, a continuación, mediante diferentes medios y procesos de aglomeración, se han derivado y desarrollado sucesivamente imanes aglomerados por compresión (por lo general, adecuados para imanes con complejante de resina), imanes aglomerados por inyección (por lo general, empleando termoplásticos como el nailon, el poliformaldehído y el sulfuro de polifenileno como medio complejante), imanes aglomerados por calandrado (por lo general, usando cauchos modificados como medio complejante); los imanes aglomerados preparados mediante medios complejantes orgánicos y moldeado por compresión no precisan sinterización a altas temperaturas, y evitan la deformación y el posprocesamiento causados por las temperaturas elevadas, por lo que poseen características de alta precisión dimensional debido al moldeado de una sola vez y son adecuados para la producción en masa. En la década de 1990, los imanes aglomerados empezaron a fabricarse en masa, lo que llevó al rápido desarrollo de la tecnología de preparación de los mismos, lo que, sumado al enorme progreso experimentado en la tecnología de la información desde finales de la década de 1990, hizo que los imanes permanentes aglomerados de tierras raras se aplicaran de forma muy extensa en las unidades de almacenamiento informáticas, los periféricos de ordenadores, el control de precisión de vehículos, la configuración de confort de vehículos y otros campos.

Si bien se ha logrado ya la producción en masa de los imanes aglomerados de tierras raras, la demanda de los mismos crece lentamente desde que el consumo global alcanzara las 6000 toneladas en 2010. En comparación con el desarrollo global de los imanes permanentes sinterizados de tierras raras, los imanes permanentes aglomerados de tierras raras han tenido siempre dificultades para formar parte de la corriente principal de los materiales magnéticos permanente globales. Hasta el momento, la escala del mercado mundial actual de los imanes permanentes sinterizados de tierras raras ha superado las 200.000 toneladas anuales. Por su parte, la cantidad de imanes permanentes aglomerados de tierras raras es de solo 10.000 toneladas anuales, y ha disminuido gradualmente desde ser equivalente a menos de una décima parte del mercado de los imanes sinterizados en 2010 a ser equivalente a menos de una vigésima parte de los imanes permanentes sinterizados de tierras raras en 2021.

El rápido y constante aumento experimentado por los envíos de imanes sinterizados de praseodimio/neodimio-hierro-boro en los últimos años es indicativo de que la demanda de aplicación de imanes permanentes de tierras raras representados por un alto rendimiento y una alta energía específica gravimétrica está aumentando rápidamente. Sin embargo, los imanes permanentes aglomerados de tierras raras no logran satisfacer la demanda. Si se toman como ejemplo los imanes de neodimio usados más comúnmente, el valor medido de BH_{max} de los imanes de neodimio aglomerados por compresión isotrópica con el más alto rendimiento en producción en masa es de hasta $95,5 \text{ kJ/m}^3$ (12 MGOe) aproximadamente; el valor medido de BH_{max} bajo la condición de orientación de los imanes anisotrópicos moldeados por HDDR con el más alto rendimiento en producción en masa es de $159,16 \text{ kJ/m}^3$ (20 MGOe) aproximadamente; el valor medido de los imanes sinterizados de neodimio con el más alto rendimiento en producción en masa puede alcanzar $413,82 \text{ kJ/m}^3$ (52 MGOe) aproximadamente después de la orientación bajo una buena condición de cristalización, y la enorme diferencia en las propiedades magnéticas hace difícil aplicar el neodimio aglomerado en escenarios que requieren un más alto rendimiento.

Además, en lo que respecta al uso y a los costes del material, cuando se comparan los imanes sinterizados de neodimio que contienen un 21 % de neodimio con polvo magnético aglomerado de praseodimio y/o neodimio

preparado por el método de enfriamiento rápido con el mismo contenido de neodimio, el valor BH_{max} medido de los imanes sinterizados de neodimio bajo condiciones de no orientación puede alcanzar los 191 kJ/m^3 (24 MGOe) aproximadamente, mientras que el valor BH_{max} medido de los imanes aglomerados solo puede alcanzar los $71,6 \text{ kJ/m}^3$ (9 MGOe) aproximadamente. Por consiguiente, se concluye que, en la aplicación del rendimiento, el costo-rendimiento real de los imanes permanentes aglomerados de tierras raras es mucho menor que el de los imanes sinterizados con el mismo contenido de tierras raras; en otras palabras, la baja tasa de utilización de tierras raras se convierte en un cuello de botella que restringe la expansión de las aplicaciones de los imanes permanentes aglomerados de tierras raras, y lo descrito anteriormente es una buena ilustración de las dificultades a las que se está enfrentando el desarrollo de los imanes permanentes aglomerados de tierras raras en los últimos años.

El documento US6001272 divulga un método para fabricar un imán aglomerado de tierras raras, que comprende los pasos de moldear por compactación materiales granulados a una primera temperatura a la que la resina aglomerante se ablanda o se funde, y enfriar el cuerpo moldeado mientras se mantiene el cuerpo moldeado bajo una presión durante al menos un período en el que el cuerpo moldeado se enfría hasta una segunda temperatura que está por debajo de la primera temperatura. El documento US2001/0051246 divulga un material magnético permanente de tierras raras con adición de itrio y un método de preparación del mismo.

Contenido de la invención

Para resolver los problemas técnicos antes mencionados, la presente invención proporciona un método para preparar un imán permanente aglomerado de tierras raras de alta compacidad.

La presente invención se implementa mediante las siguientes soluciones técnicas:

De acuerdo con un primer aspecto, la presente invención divulga un método para preparar un imán permanente aglomerado de tierras raras de alta compacidad que posee una densidad de $6,2\sim 7,0 \text{ g/cm}^3$, las materias primas del imán permanente aglomerado de tierras raras de alta compacidad comprenden, en porcentaje de masa: una resina termoestable (0,1~1,6 % en peso); un lubricante (0,05~0,8 % en peso); un agente de acoplamiento (0~1,0 % en peso), y el resto es polvo magnético permanente de tierras raras; y

el método comprende:

mezclar el polvo magnético permanente de tierras raras después de un tratamiento de cristalización con una solución en la que la resina termoestable y el agente de acoplamiento se disuelven con el objetivo de obtener una mezcla, secar la mezcla después de sellar y agitar, y obtener un complejo de polvo magnético después de triturar;

mezclar el complejo de polvo magnético con el lubricante para obtener un clínker; y

verter el clínker en un molde que se ha precalentado a una temperatura de $40\sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$ para precalentar el clínker a $40\sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$, después de comprimir y moldear a una fuerza de compresión unitaria de $1,2\sim 5,0 \text{ GPa}$ ($12\sim 50 \text{ T/cm}^2$) durante $0,3\sim 10 \text{ s}$, desmoldar para obtener un cuerpo verde con una densidad de $6,2\sim 7,1 \text{ g/cm}^3$, calentar el cuerpo verde a una temperatura de $120\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ durante $2\sim 3 \text{ h}$ para obtener una pieza en bruto, y llevar a cabo un mecanizado de precisión en la pieza en bruto.

Además, el polvo magnético permanente de tierras raras comprende al menos uno de entre polvo magnético permanente de praseodimio y/o neodimio-hierro-boro enfriado rápidamente y polvo modificado del mismo con contenido de disprosio/terbio/cobalto/aluminio, polvo de lantano-hierro-boro enfriado rápidamente, polvo de cerio-hierro-boro enfriado rápidamente, polvo magnético permanente fabricado por HDDR, polvo magnético permanente de samario-cobalto, polvo de ferrita magnética permanente, polvo magnético permanente de samario-hierro-nitrógeno y polvo magnético permanente de aleación basada en Fe_3B con contenido de neodimio.

Además, en una realización preferida de la presente invención, el agente de acoplamiento comprende, al menos, uno de entre o una mezcla de silano y/o titanato.

Además, en una realización preferida de la presente invención, el lubricante comprende grafito y/o ácido esteárico y estearato; y

preferiblemente, el estearato comprende estearato de zinc y/o estearato de calcio.

Además, en una realización preferida de la presente invención, el tratamiento de cristalización se lleva a cabo en una atmósfera de argón de alta pureza a $670\sim 730 \text{ }^\circ\text{C}$ durante $10\sim 20$ minutos.

Además, en una realización preferida de la presente invención, después del tratamiento de cristalización, el polvo magnético permanente de tierras raras presenta un tamaño de partícula de $0,075 \text{ mm}\sim 0,25 \text{ mm}$ (malla 60~200).

Además, en una realización preferida de la presente invención, los procesos de sellado y agitación tardan 40~60 min en preparar el complejo de polvo magnético.

5 Además, en una realización preferida de la presente invención, para lograr una densidad aún mejor de la pieza en bruto, el proceso de calentar el cuerpo verde para obtener la pieza en bruto comprende específicamente: calentar el cuerpo verde hasta que se alcanza su punto de reblandecimiento de epoxi, aplicar vacío hasta que una presión del entorno sea de menos de 0,2 atmósferas, y mantener una temperatura del entorno a 120~200 °C durante 2~3 h.

10 Además, en una realización preferida de la presente invención, el método comprende además un paso de pintar un recubrimiento protector en una superficie del clínker después de llevar a cabo un mecanizado de precisión; y

15 el recubrimiento protector se prepara de, al menos, una de las siguientes formas: aplicación de aceite antioxidante, proceso de electroforesis, pulverización de epoxi, galvanizado con zinc, galvanizado con níquel, galvanizado con cromo, pulverización de plásticos y recubrimiento de parileno.

En comparación con el estado de la técnica, la presente invención presenta, al menos, los siguientes efectos técnicos:

20 1. En la presente invención, se usa el método de moldeado por compresión para preparar el imán permanente, de manera que la tasa de utilización del polvo magnético permanente aglomerado de tierras raras es alta, y presenta propiedades magnéticas superiores. Por consiguiente, en comparación con el estado de la técnica, el imán permanente aglomerado de tierras raras preparado por el método de moldeado por compresión de la presente invención logra beneficios más económicos y una tasa de utilización de recursos superior.

25 2. El imán permanente aglomerado de tierras raras proporcionado en la presente invención cuenta con una fuerza entre dominios relativamente grande, de manera que el imán permanente en su totalidad presenta un rendimiento superior.

30 3. Por lo general, entre los imanes aglomerados, los imanes permanentes aglomerados por compresión necesitan que se garantice que un porcentaje de masa del medio complejante - resinas termoestables (en lo sucesivo, resinas) sea del 1,8-4,0 % en peso, con el objetivo de lograr la resistencia estructural y el desmoldeo sin problemas necesarios para los imanes permanentes aglomerados, de lo contrario, es imposible moldear los productos. Sin embargo, la presencia de resinas limita en gran medida una mayor compresión de la separación entre las partículas de polvo microscópico en la microestructura de los imanes permanentes aglomerados. Tomando la resina epoxi W-6C, la resina más comúnmente utilizada, como ejemplo, dado que la densidad de la resina es de solo alrededor de 1,1 g/cm², el complejo de resina ocupa un 12-30 % del volumen del imán. Por consiguiente, desde principios de siglo, la densidad de producto de los imanes aglomerados de neodimio producidos en masa a nivel global se ha mantenido estable entre 5,6~6,1. Existe una gran diferencia en comparación con la densidad de producto de los imanes aglomerados por sinterización, que es superior a 7,2, lo cual reduce en gran medida el efecto de magnetización y la fuerza de interacción después de la magnetización del polvo microscópico magnético de tierras raras en los imanes finalizados, de manera que es difícil que los imanes aglomerados obtengan rendimientos superiores, en comparación con los imanes sinterizados que presentan una microestructura densa. Y el imán permanente aglomerado de tierras raras proporcionado en la presente invención disminuye de forma eficaz las distancias existentes entre las partículas de polvo microscópico en el imán aglomerado reduciendo la proporción de volumen del aglomerante de resina en el imán aglomerado por compresión (entre el 1 % y el 10 %, aproximadamente), lo cual promueve de forma eficaz el efecto de magnetización del polvo microscópico y aumenta la fuerza de interacción tras la magnetización.

Descripción de las realizaciones

50 A continuación se describirán las realizaciones de la presente invención junto con los ejemplos, pero los expertos en la técnica habrán de entender que las realizaciones siguientes solo se usan para ilustrar la presente invención, y no debe considerarse que limitan el alcance de la presente invención, y las condiciones específicas no indicadas en las realizaciones deberán cumplirse de acuerdo con las condiciones convencionales, o aquellas sugeridas por los fabricantes, y los reactivos o los instrumentos usados serán productos convencionales que se pueden adquirir comercialmente.

55 Entre las realizaciones específicas de la presente invención se encuentran las siguientes:

60 Una realización de la presente invención proporciona un método para preparar un imán permanente aglomerado de tierras raras de alta compacidad, y las materias primas del imán permanente aglomerado de tierras raras de alta compacidad comprenden, en porcentaje de masa: resina termoestable (0,2~1,6 % en peso); un lubricante (0,05~0,8 % en peso); un agente de acoplamiento (0~1,0 % en peso), y el resto es polvo magnético permanente de tierras raras.

65 Por lo común, en el estado de la técnica, se utilizan aglomerantes en un 1,8-4,0 % en peso, pero las densidades de los materiales aglomerantes de resina son muy inferiores a las densidades del polvo magnético, de manera que los materiales de resina con porcentajes de masa altos provocan altas relaciones volumétricas de resina, lo cual afecta al efecto de magnetización y al rendimiento magnético de las partículas de polvo magnético. Con el objetivo de lograr

una resistencia estructural elevada en el producto final, el imán permanente aglomerado de tierras raras proporcionado en la presente invención reduce en gran medida la cantidad de resina termoestable adhesiva, de manera que reduce en gran medida una relación volumétrica de la resina termoestable en el imán permanente de tierras raras, mejorando en gran medida la interacción entre las partículas magnéticas, y logrando además el propósito de mejorar el efecto de magnetización y el rendimiento magnético del producto final. Al mismo tiempo, debido a la temperatura de precalentamiento del molde en el proceso de moldeado por compresión y al calentamiento de fricción de los puntos de contacto existentes entre las partículas bajo una condición de presión extremadamente elevada, los grupos epoxi químicamente activos de la resina se endurecen y se entrecruzan para conformar una estructura de red, en donde las condiciones de curado de la misma se alcanzan en el nivel microscópico, logrando de esta forma el propósito de mantener una elevada resistencia estructural del clínker bajo una condición de baja dosis de aglomerante.

Con el objetivo de reducir la fricción existente entre las partículas y la fricción existente entre las partículas y la pared de molde en el proceso de comprimir las partículas de complejo de polvo magnético bajo condiciones microscópicas, se agrega apropiadamente un lubricante adecuado para la compresión del polvo mientras se prepara el clínker, lo cual es también beneficioso a la hora de retirar el cuerpo verde del molde sin problemas.

Además, con el objetivo de mejorar en mayor medida una fuerza de unión entre la resina termoestable y las superficies de las partículas de polvo magnético, se agrega un agente de acoplamiento, que incluye silano y/o titanato, en función del tipo de resina. Con el objetivo de lograr un mejor rendimiento, es preferible el uso de titanato como el agente de acoplamiento, porque el titanato es útil a la hora de conformar una capa uniforme de recubrimiento de aglomerante en las superficies de la partícula de polvo magnético para optimizar en mayor medida el rendimiento del producto. Con el objetivo de lograr una resistencia superior, es preferible el uso de silano como el agente de acoplamiento, porque el silano es beneficioso a la hora de reducir costes y también puede formar estructuras cruzadas con forma de S en las superficies de las partículas de polvo magnético para aumentar la resistencia estructural del producto.

Más preferiblemente, se propone que, para la resina termoestable y el agente de acoplamiento usados en la realización preferida de la presente invención, se seleccione una resina epoxi W-6C/W-6D (con contenido de agente de acoplamiento) disponible comercialmente, pues es adecuada para los productos de imán permanente aglomerado de tierras raras, es decir, la relación de la resina termoestable con respecto al agente de acoplamiento es de aproximadamente 3:1. Dada la gran diferencia existente entre las relaciones del agente de acoplamiento requeridas por parte de los diferentes tipos de resinas termoestables, es necesario seleccionar la mejor variedad y determinar la relación óptima en función del tipo de aplicación específica.

Además, el lubricante incluye grafito o estearato; el polvo de grafito es un lubricante usado comúnmente, y debido a la conductividad del polvo de grafito, la deficiente conductividad eléctrica del tratamiento superficial electroforético posterior causada por el aumento de la resistencia entre las partículas producido por el envoltimiento de la resina mejora de forma significativa; y cuando el estearato se usa como el lubricante, el lubricante de estearato forma una mejor fuerza de unión en las superficies de las partículas de complejo de polvo magnético porque ambos son compuestos orgánicos, y la resistencia estructural posterior del producto es mejor; y preferiblemente, el estearato incluye estearato de zinc y estearato de calcio.

Preferiblemente, las materias primas cuentan con los siguientes porcentajes en masa: la resina termoestable, 0,2~1,6 % en peso; el lubricante, 0,05-0,8 % en peso; el agente de acoplamiento, 0~1,0 % en peso, y el resto es polvo magnético permanente de tierras raras, de manera que los porcentajes en masa de la resina y del lubricante se pueden ajustar en función de las características específicas de la estructura y la aplicación de los productos.

Además, el polvo magnético permanente de tierras raras comprende al menos uno de entre polvo magnético permanente de praseodimio y/o neodimio-hierro-boro enfriado rápidamente, polvo magnético permanente de neodimio-hierro-boro enfriado rápidamente con contenido de disprosio, polvo magnético de lantano (cerio)-hierro-boro enfriado rápidamente, polvo magnético permanente fabricado por HDDR, polvo magnético permanente de samario-cobalto, polvo de ferrita magnética permanente, polvo magnético permanente de samario-hierro-nitrógeno y polvo magnético permanente de aleación basada en Fe_3B con contenido de neodimio.

Preferiblemente, con el objetivo de mejorar la fuerza coercitiva del imán, cuando el polvo magnético se selecciona entre polvo magnético de praseodimio y/o neodimio enfriado rápidamente, es preferible usar polvo magnético que contenga fases de Dy/Tb-PrNd-Fe-B, Dy/Tb-Hx; de forma similar, cuando el polvo magnético se selecciona entre polvo magnético de praseodimio y/o neodimio enfriado rápidamente, es preferible usar polvo modificado con contenido de uno o ambos de Co/Al-PrNd-Fe-B para mejorar la resistencia a la temperatura del imán.

Se debe tener en cuenta que el polvo magnético permanente de praseodimio y/o neodimio-hierro-boro enfriado rápidamente es un producto de polvo magnético de praseodimio y/o neodimio-hierro-boro enfriado rápidamente que cuenta con una estructura fase básica de $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. En el experimento contemplado en la presente solicitud se propone usar el polvo magnético permanente de praseodimio y/o neodimio enfriado rápidamente comercial o un polvo magnético equivalente producido por Magquin Magnetic Company, los cuales se denominan colectivamente polvos magnéticos permanentes MQP en la industria. Es decir, el polvo magnético permanente enfriado rápidamente incluye polvo magnético de praseodimio y/o neodimio enfriado rápidamente ordinario y convencional, polvo magnético de

lantano/erio-hierro-boro enfriado rápidamente y polvo magnético de praseodimio y/o neodimio enfriado rápidamente; y polvo magnético permanente fabricado por HDDR que contiene Dy/Tb-PrNd-Fe-B, Dy/Tb-Hx, Co/Al- PrNd-Fe-B;

5 el polvo magnético permanente elaborado por HDDR en la industria hace referencia al nombre general del polvo magnético de neodimio-hierro-boro con características anisotrópicas preparado mediante el método de decrepitación de hidrógeno.

10 El imán permanente aglomerado de tierras raras de alta compacidad se prepara de acuerdo con los pasos descritos a continuación:

Paso S1: mezclar polvo magnético permanente de tierras raras después de un tratamiento de cristalización con una solución orgánica en la que la resina termoestable y el agente de acoplamiento se disuelven con el objetivo de obtener una mezcla, secar la mezcla después de sellar y agitar, y obtener un complejo de polvo magnético después de triturar;

15 además, el tratamiento de cristalización se lleva a cabo en una atmósfera de argón de alta pureza a 670~730 °C durante 10~20 min (preferiblemente, a 690~710 °C durante 13~18 min), después del tratamiento de cristalización, el polvo magnético permanente de tierras raras cuenta con un tamaño de partícula de 0,125~0,18 mm (malla 80~120) (preferiblemente, de 0,15 mm (malla 100)).

20 Preferiblemente, el tratamiento de cristalización incluye: triturar de forma gruesa tiras de aluminio después de la colada de las tiras en un entorno de presión positiva de argón, luego, cargar las partículas gruesas obtenidas en un horno de cristalización, y después de bombear vacío, cristalizar las partículas gruesas a una presión positiva de argón de 0,3 a 670~730 °C durante 10~20 min, enfriar y triturar las partículas cristalizadas hasta 0,125~0,18 mm (malla 80~120) bajo la atmósfera de argón y obtener el polvo.

25 Más preferiblemente, antes del tratamiento de cristalización, se incluye además un paso de enfriamiento rápido y colada de tiras, es decir, llevar a cabo la protección y el secado a baja temperatura sobre láminas de aleación sujetas a fusión programada, cargar las láminas de aluminio en un horno de hilado en estado de fusión al vacío, bombear vacío, agregar argón hasta alcanzar una presión positiva de 0,1~0,5 y comenzar la colada de las tiras a una velocidad de rueda de 20~23 m/s.

30 Se debe tener en cuenta que, en este paso, se puede usar polvo de producto disponible comercialmente directamente para llevar a cabo el paso S1, por ejemplo, polvo de neodimio-hierro-boro enfriado rápidamente MQP1-7 comercial.

35 Además, la solución orgánica en la que la resina termoestable y el agente de acoplamiento se disuelven comprende un disolvente orgánico, como acetona, cloroformo, acetato de etilo, etc., siendo preferiblemente acetona.

40 Además, los procesos de sellado y agitación tardan 40~60 min, preferiblemente, 45~55 min, de manera que es posible evitar que el disolvente orgánico se volatilice demasiado rápido durante el proceso de agitación y garantizar que la resina termoestable y las partículas magnéticas se infiltren en su totalidad.

Más preferiblemente, el complejo de polvo magnético se prepara de acuerdo con los pasos descritos a continuación:

45 disolver 0,1~1,6 % en peso de resinas termoestables comerciales (p. ej., epoxi W-6C o W-6D) en una solución de acetona y mezclar con polvo magnético permanente de tierras raras cristalizado para obtener una mezcla, sellar y agitar la mezcla durante 40~60 min, después de haber mezclado de forma uniforme, secar la mezcla durante 12~36 h hasta que la acetona queda seca, triturar hasta 0,125~0,18 mm (malla 80~120) con un mezclador de rueda y tamizar.

50 Paso S2: mezclar el complejo de polvo magnético con el lubricante para obtener un clínker; y

Paso S3: verter el clínker en un molde a una temperatura de 40~120 °C para su precalentamiento, comprimir y moldear, desmoldar para obtener un cuerpo verde, calentar el cuerpo verde a una temperatura de 120~200 °C durante 1~3 h para obtener una pieza en bruto, y llevar a cabo un mecanizado de precisión en la pieza en bruto.

55 El molde se precalienta a una temperatura de 40~120 °C (preferiblemente, 60~100 °C), principalmente considerando un punto de reblandecimiento de la resina termoestable. Cuando la temperatura es superior al punto de reblandecimiento, la resina envuelta en las partículas de polvo magnético permanente de tierras raras se ablanda, y la fluidez y las propiedades de llenado del polvo magnético aumentan en mayor medida. Por ejemplo, el punto de reblandecimiento de los materiales de resina W-6C o W-6D es 60 °C (el rango de temperaturas aquí elegido es el valor acumulativo empírico); de forma similar, cuando una temperatura preestablecida es superior a 120 °C, la resina se licua y se adhiere al molde, de manera que resulta difícil de retirar del molde. Aquí, el rango de temperaturas debe ajustarse correspondientemente de acuerdo con los diferentes tipos de aglomerantes seleccionados.

65 Además, los procesos de compresión y moldeado se llevan a cabo a una fuerza de compresión unitaria de 1,2-5,0 GPa (12-50 T/cm²) durante 0,3~10 s.

Además, en una realización preferida de la presente invención, el cuerpo verde presenta una densidad de 6,2~7,1 g/cm³, preferiblemente de 6,4~7,0 g/cm³. De acuerdo con las diferentes fuerzas de compresión unitarias y con las diferentes temperaturas de precalentamiento de moldes, el cuerpo verde presenta diferentes estados de densidad; en teoría, cuanto mayor es la densidad, mejores son los procesos de compresión y moldeo, pero una densidad demasiado elevada provoca dificultades en el proceso de desmoldeo. Por consiguiente, aquí, se controla la densidad del cuerpo verde para que sea de 6,2~7,1 g/cm³.

Además, el proceso de calentar el cuerpo verde para obtener la pieza en bruto comprende específicamente: calentar el cuerpo verde hasta que se alcanza su punto de reblandecimiento de epoxi, bombear vacío hasta que una presión del entorno sea de menos de 0,2 atmósferas (o cocer directamente en un horno de vacío), mantener una temperatura del entorno a 120~200 °C durante 2~3 h y, a continuación, solidificar.

Específicamente, en el paso S3, el clínker se comprime, se moldea y se desmolda para formar un cuerpo verde de una forma geométrica deseada, comprendiendo este proceso tres etapas: una etapa de compresión, una etapa de mantenimiento de la compresión y moldeo y una etapa de desmoldeo, en donde

la etapa de compresión hace referencia a un proceso de comprimir el clínker en un estado suelto hasta alcanzar una geometría deseada en una cavidad del molde. Debido a que las partículas de polvo magnético cuentan con una dureza extremadamente alta y formas irregulares, cuando el clínker se vierte en la cavidad para formar un cuerpo de clínker suelto y es comprimido por arriba y por abajo por el molde, el cuerpo de clínker suelto es comprimido de forma continua, y la fricción existente entre las partículas de polvo magnético y la pared de la cavidad aumenta para que las fuerzas de fricción en las superficies de compresión cerca de la pared de la cavidad y las fuerzas de presión superior e inferior formen fuerzas de cizallamiento. Según el principio de Bernoulli, una densidad superficial del clínker cerca de la pared de la cavidad es mayor que la densidad dentro de la pieza en bruto, lo cual forma una tensión de compresión desde el exterior hasta el interior del clínker comprimido; la mayoría de las fuerzas de presión requeridas se usan para superar las fuerzas de fricción existente entre las partículas magnéticas y las fuerzas de fricción existentes entre las partículas magnéticas y las superficies de fricción del molde durante la etapa de compresión y la etapa de desmoldeo, cuando los valores máximos de las fuerzas de presión superior e inferior se alcanzan y se logra el equilibrio, las partes superior e inferior del molde detienen la compresión, en este momento, una fuerza de fricción interna del polvo magnético es igual a una fuerza de presión total formada por las partes superior e inferior del molde. Después de haber mantenido la compresión durante un período de tiempo requerido, el polvo del clínker se comprime en un espacio construido por una forma maestra del molde, las partes superior e inferior del molde y un núcleo del molde para formar un clínker comprimido del imán. Con el objetivo de formar un cuerpo verde del imán según sea deseado, es necesario completar a continuación la etapa de desmoldeo.

En este proceso, durante el moldeo, una fuerza de presión unitaria de las partes superiores e inferiores es de 1,7 GPa~5,0 GPa (17,0~50,0 T/cm²), es decir, una presión de actuación es de 1,7 GPa~5,0 GPa. De acuerdo con los diferentes tamaños de partícula del polvo, las energías consumidas en el proceso de moldeo del clínker en la cavidad para pasar desde un estado suelto a un cuerpo verde de densidad requerida varían en gran medida. Tomando la especificación general como ejemplo, en el caso de que el clínker sea de 0,15 mm (malla 100), los datos experimentales muestran que, cuando la presión de actuación es superior a 1,7 GPa, la densidad del cuerpo verde alcanza 6,40 o valores superiores, y cuando la presión de actuación es superior a 3,0 GPa, la densidad alcanza 6,8 o valores superiores.

Paso S4: después de llevar a cabo un mecanizado de precisión en la pieza en bruto, pintar un recubrimiento protector en la superficie de la misma, y el recubrimiento protector se prepara de, al menos, una de las siguientes formas: aplicación de aceite antioxidante, proceso de electroforesis, pulverización de epoxi, galvanizado con zinc, galvanizado con níquel, galvanizado con cromo, pulverización de plásticos y recubrimiento de parileno.

Se debe tener en cuenta que, cuando el polvo magnético permanente de tierras raras comprende polvo magnético permanente de samario-cobalto y polvo de ferrita magnética permanente, no existe la necesidad de preparar un recubrimiento protector porque el material en sí mismo no se corroe fácilmente. Cuando se usa otro polvo magnético permanente, como polvo magnético de neodimio-hierro-boro enfriado rápidamente y polvo modificado del mismo con contenido de disprosio/terbio/cobalto/aluminio, polvo de lantano-hierro-boro enfriado rápidamente, polvo de cerio-hierro-boro enfriado rápidamente, polvo magnético permanente fabricado por HDDR, polvo magnético permanente de samario-cobalto, polvo de ferrita magnética permanente, polvo magnético permanente de samario-hierro-nitrógeno y polvo magnético permanente de aleación basada en Fe₃B con contenido de neodimio, etc. se requiere un recubrimiento protector en el imán permanente obtenido para evitar la corrosión de la superficie del imán permanente.

Las realizaciones específicas de la presente invención se describen en detalle a continuación. Se debe entender que las realizaciones específicas descritas en el presente documento solo pretenden ilustrar y explicar la presente invención, y no pretenden limitar la presente invención.

Realización 1

ES 2 995 027 T3

Una realización de la presente invención proporciona un imán permanente aglomerado de tierras raras de alta densidad, y un método de preparación del mismo incluye:

5 (1) Preparación del polvo: usar polvo de neodimio enfriado rápidamente MQP1-7 disponible comercialmente como polvo magnético permanente de tierras raras.

10 (2) Preparación del clínker: disolver 1,2 % en peso de resina epoxi W-6C con acetona y mezclar con polvo magnético permanente de tierras raras cristalizado para obtener una mezcla, sellar y agitar la mezcla durante 50 min, después de haber mezclado de forma uniforme, secar la mezcla durante 24 h hasta que la acetona queda seca, triturar hasta 0,15 mm (malla 100) con un mezclador de rueda y tamizar para obtener un complejo de polvo magnético, mezclar el complejo de polvo magnético con 0,15 % en peso de estearato de zinc para obtener clínker para su uso posterior.

15 (3) Compresión del producto: precalentar un molde a 60 °C mediante una ranura de guía de aceite construida en el interior del molde y llenarlo con el clínker, ajustar un período de tiempo de precalentamiento del clínker en función de un tamaño de un producto, después de precalentar por completo el clínker, comprimir el clínker a una fuerza de presión unitaria de 2,5 GPa (25 T/cm²) durante 5 s, desmoldar para obtener un cuerpo verde de una densidad de 6,5 g/cm³ para su uso posterior; colocar el cuerpo verde a 160 °C y mantener la temperatura durante 2,5 h, para solidificar el cuerpo verde hasta una resistencia final, y obtener una pieza en bruto del producto para su uso posterior.

20 (4) Posprocesamiento: después de obtener la pieza en bruto del producto, de acuerdo con los requisitos de los planos de un cliente, llevar a cabo un mecanizado adicional, como molienda o corte por hilo en la pieza en bruto para obtener una pieza fina de producto, y recubrir la pieza fina de producto (con pulverización, electroforesis, etc.) para fabricar un producto semiacabado, y llevar a cabo la magnetización y el empaquetado para producir una parte de imán final que cumpla las necesidades del cliente.

25 Realización 2

Una realización de la presente invención proporciona un imán permanente aglomerado de tierras raras de alta densidad, y un método de preparación del mismo incluye:

30 (1) Preparación del polvo: usar un polvo de neodimio enfriado rápidamente MQP1-7 disponible comercialmente como el polvo magnético permanente de tierras raras.

35 (2) Preparación del clínker: disolver 0,5 % en peso de resina epoxi W-6D (que contiene un agente de acoplamiento) con acetona y mezclar con polvo magnético permanente de tierras raras cristalizado para obtener una mezcla, sellar y agitar la mezcla durante 40 min, después de haber mezclado de forma uniforme, secar la mezcla durante 36 h hasta que la acetona queda seca, triturar hasta 0,125 mm (malla 120) con un mezclador de rueda y tamizar para obtener un complejo de polvo magnético, y mezclar el complejo de polvo magnético con 0,2 % en peso de estearato de zinc para obtener clínker para su uso posterior.

40 (3) Compresión del producto: precalentar un molde a 120 °C mediante una ranura de guía de aceite construida en el interior del molde y llenarlo con el clínker, ajustar un período de tiempo de precalentamiento del clínker en función de un tamaño de un producto, después de precalentar por completo el clínker, comprimir el clínker a una fuerza de presión unitaria de 4,0 GPa (40 T/cm²) durante 0,3 s, desmoldar para obtener un cuerpo verde de una densidad de 6,2 g/cm³ para su uso posterior; colocar el cuerpo verde en un horno de vacío, calentar hasta los 120 °C y mantener la temperatura durante 3 h, para que el cuerpo verde se cure y se entrecruce en un entorno de vacío aproximado, y obtener una pieza en bruto de producto con una densidad y un rendimiento mejorados en mayor medida.

45 (4) Posprocesamiento: después de obtener la pieza en bruto del producto, de acuerdo con los requisitos de los planos de un cliente, llevar a cabo un mecanizado adicional, como molienda o corte por hilo en la pieza en bruto para obtener una pieza fina de producto, y recubrir la pieza fina de producto (con pulverización, electroforesis, etc.) para fabricar un producto semiacabado, y llevar a cabo la magnetización y el empaquetado para producir una parte de imán final que cumpla las necesidades del cliente.

50 Realización 3

Una realización de la presente invención proporciona un imán permanente aglomerado de tierras raras de alta densidad, y un método de preparación del mismo incluye:

60 (1) Preparación del polvo: usar polvo de neodimio enfriado rápidamente MQP1-7 disponible comercialmente como polvo magnético permanente de tierras raras.

65 (2) Preparación del clínker: disolver 1,65 % en peso de resina epoxi W-6C (que contiene un agente de acoplamiento) con acetona y mezclar con polvo magnético permanente de tierras raras cristalizado para obtener una mezcla, sellar y agitar la mezcla durante 60 min, después de haber mezclado de forma uniforme, secar la mezcla durante 12 h hasta que la acetona queda seca, triturar hasta 0,18 mm (malla 80) con un mezclador de rueda y tamizar para obtener un

complejo de polvo magnético, mezclar el complejo de polvo magnético con 0,05 % en peso de estearato de zinc para obtener clínker para su uso posterior.

5 (3) Compresión del producto: precalentar un molde a 40 °C mediante una ranura de guía de aceite construida en el interior del molde y llenarlo con el clínker, ajustar un período de tiempo de precalentamiento del clínker en función de un tamaño de un producto, después de precalentar por completo el clínker, comprimir el clínker a una fuerza de presión unitaria de 1,2 GPa (12 T/cm²) durante 10,0 s, desmoldar para obtener un cuerpo verde de una densidad de 6,8 g/cm³ para su uso posterior; colocar el cuerpo verde en un horno y calentar hasta un punto de reblandecimiento de epoxi de la resina, reduciendo una presión de aire en el horno hasta quedar por debajo de las 0,2 atmósferas, continuar calentando hasta una temperatura de 200 °C y mantener la temperatura durante 2 h, para que el producto se cure y se entrecruce en un entorno de vacío aproximado, y obtener una pieza en bruto de producto con una densidad y un rendimiento mejorados en mayor medida.

15 (4) Posprocesamiento: después de obtener la pieza en bruto del producto, de acuerdo con los requisitos de los planos de un cliente, llevar a cabo un mecanizado adicional, como molienda o corte por hilo en la pieza en bruto para obtener una pieza fina de producto, y recubrir la pieza fina de producto (con pulverización, electroforesis, etc.) para fabricar un producto semiacabado, y llevar a cabo el empaquetado magnetizado para producir una parte de imán final que cumpla las necesidades del cliente.

20 Con el objetivo de demostrar que el imán permanente de tierras raras proporcionado en la presente invención presenta una alta densidad y un buen rendimiento magnético, se han llevado a cabo los siguientes experimentos comparativos. En los siguientes experimentos, se usa el polvo comercial MQP1-7 como el polvo original para la preparación y la realización de pruebas.

25 Experimento 1

Efectos del contenido de resina termoestable en las propiedades del imán permanente de tierras raras

30 Los imanes permanentes de tierras raras se han preparado respectivamente de acuerdo con los diferentes contenidos de resina termoestable (resina epoxi W-6C) registrados en la Tabla 1, usando el método de preparación proporcionado en la Realización 1, y se han probado las densidades y las propiedades BH de los productos preparados, incluyendo los parámetros Br (remanencia), Hcb (coercitividad), Hcj (coercitividad intrínseca) y BH_{max} (producto de energía magnética máxima). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

35 Tabla 1: Efectos del contenido de resina termoestable en las propiedades del imán permanente de tierras raras

Resina termoestable (% en peso)	Densidad (g/cm ³)	Propiedades BH (2,5 GPa)			
		Br (KG)	Hcb (KOe)	Hcj (KOe)	BH _{max} (KJ/m ³)
0,8	6,47	6,995	5,13	7,877	73,13
1,2	6,40	6,832	5,002	7,844	70,43
1,6	6,35	6,728	4,988	7,834	68,36
2,0	6,22	6,52	4,909	7,909	65,73
4,0	5,93	6,157	4,794	8,123	60,16

Experimento 2

40 Efectos del contenido de lubricantes en las propiedades del imán permanente de tierras raras

45 Los imanes permanentes de tierras raras se han preparado respectivamente de acuerdo con los diferentes contenidos de lubricante (estearato de zinc) registrados en la Tabla 2, usando el método de preparación proporcionado en la Realización 1, y se han probado las densidades y las propiedades BH de los productos preparados, incluyendo los parámetros Br (remanencia), Hcb (coercitividad), Hcj (coercitividad intrínseca) y BH_{max} (producto de energía magnética máxima). Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Efectos del contenido de lubricante en las propiedades del imán permanente de tierras raras

Lubricante (% en peso)	Densidad (g/cm ³)	Propiedades BH (2,5 GPa)			
		Br (KG)	Hcb (KOe)	Hcj (KOe)	BH _{max} (KJ/m ³)
0,05	6,122	6,567	4,94	7,853	65,41
0,1	6,368	6,731	4,696	7,775	68,52
0,15	6,402	6,755	5,012	7,832	70,19
0,2	6,368	6,743	4,979	7,783	68,52
0,3	6,352	6,728	4,988	7,834	68,36

50

Experimento 3

Efectos de la fuerza de presión unitaria en las propiedades del imán permanente de tierras raras

5 Los imanes permanentes de tierras raras se han preparado respectivamente de acuerdo con las diferentes fuerzas de presión unitaria para comprimir el clínker registradas en la Tabla 3, usando el método de preparación proporcionado en la Realización 1, y se han probado las densidades y las propiedades BH de los productos preparados, incluyendo los parámetros Br (remanencia), Hcb (coercitividad), Hcj (coercitividad intrínseca) y BH_{max} (producto de energía magnética máxima). Los resultados se muestran en la Tabla 3.

10

Tabla 3: Efectos de la fuerza de presión unitaria en las propiedades del imán permanente de tierras raras

Fuerza de presión unitaria (GPa)	Densidad (g/cm ³)	Propiedades BH (2,5 GPa)			
		Br (KG)	Hcb (KOe)	Hcj (KOe)	BH _{max} (KJ/m ³)
1,0	6,07	6,413	4,881	7,803	63,9
1,2	6,15	6,502	4,937	7,87	65,57
1,5	6,194	6,58	4,993	7,849	67,40
1,8	6,24	6,632	5,021	7,856	68,60
2,2	6,271	6,656	5,034	7,911	68,76

15 Experimento 4: Efectos de las temperaturas de compresión en las propiedades del imán permanente de tierras raras

15

Los imanes permanentes de tierras raras se han preparado respectivamente de acuerdo con las diferentes temperaturas de compresión para comprimir el clínker registradas en la Tabla 4, usando el método de preparación proporcionado en la Realización 1, y se han probado las densidades y las propiedades BH de los productos preparados, incluyendo los parámetros Br (remanencia), Hcb (coercitividad), Hcj (coercitividad intrínseca) y BH_{max} (producto de energía magnética máxima). Los resultados se muestran en la Tabla 4.

20

Tabla 4 Efectos de las temperaturas de compresión en las propiedades del imán permanente de tierras raras

Temperatura de compresión (°C)	Densidad (g/cm ³)	Propiedades BH (2,5 GPa)			
		Br (KG)	Hcb (KOe)	Hcj (KOe)	BH _{max} (KJ/m ³)
20	6,194	6,58	4,993	7,849	67,40
45	6,36	6,687	5,143	7,813	69,95
60	6,442	6,785	5,079	7,619	70,74

25

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un imán permanente aglomerado de tierras raras de alta compacidad que tiene una densidad de 6,2~7,0 g/cm³, en donde,
- 5 las materias primas del imán permanente aglomerado de tierras raras de alta compacidad comprenden, en porcentaje de masa: una resina termoestable (0,1-1,6 % en peso); un lubricante (0,05-0,8 % en peso); un agente de acoplamiento (0-1,0 % en peso), y el resto es polvo magnético permanente de tierras raras; y el método comprende:
- 10 mezclar el polvo magnético permanente de tierras raras después de un tratamiento de cristalización con una solución en la que la resina termoestable y el agente de acoplamiento se disuelven con el objetivo de obtener una mezcla, secar la mezcla después de sellar y agitar, y obtener un complejo de polvo magnético después de triturar; mezclar el complejo de polvo magnético con el lubricante para obtener un clínker; caracterizado por que el método comprende además:
- 15 verter el clínker en un molde que se ha precalentado a una temperatura de 40~120 °C para precalentar el clínker a 40~120 °C, comprimir y moldear a una fuerza de compresión unitaria de 1,2~5,0 GPa durante 0,3~10 s, desmoldar para obtener un cuerpo verde con una densidad de 6,2~7,1 g/cm³, calentar el cuerpo verde a una temperatura de 120~200 °C durante 1~3 h para obtener una pieza en bruto, y llevar a cabo un mecanizado de precisión en la pieza en bruto.
- 20 2. El método para preparar el imán permanente aglomerado de tierras raras de alta compacidad de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el polvo magnético permanente de tierras raras comprende al menos uno de entre polvo magnético permanente de praseodimio y/o neodimio-hierro-boro enfriado rápidamente y polvo modificado del mismo con contenido de disprosio/terbio/cobalto/aluminio, polvo de lantano-hierro-boro enfriado rápidamente, polvo de cerio-hierro-boro enfriado rápidamente, polvo magnético permanente fabricado por HDDR, polvo magnético permanente de samario-cobalto, polvo de ferrita magnética permanente, polvo magnético permanente de samario-hierro-nitrógeno y polvo magnético permanente de aleación basada en Fe₃B con contenido de neodimio.
- 25 3. El método para preparar el imán permanente aglomerado de tierras raras de alta compacidad de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el lubricante comprende grafito y/o ácido esteárico y estearato; y el estearato comprende estearato de zinc y/o estearato de calcio.
- 30 4. El método para preparar el imán permanente aglomerado de tierras raras de alta compacidad de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el tratamiento de cristalización se lleva a cabo a 670~730 °C durante 10~20 min en una atmósfera de argón.
- 35 5. El método para preparar el imán permanente aglomerado de tierras raras de alta compacidad de acuerdo con la reivindicación 1, en donde después del tratamiento de cristalización, el polvo magnético permanente de tierras raras presenta un tamaño de partícula de 0,075~0,25 mm.
- 40 6. El método para preparar el imán permanente aglomerado de tierras raras de alta compacidad de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que los procesos de sellado y agitación tardan 40~60 min mientras se prepara el complejo de polvo magnético.
- 45 7. El método para preparar el imán permanente aglomerado de tierras raras de alta compacidad de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el paso de calentar el cuerpo verde para obtener la pieza en bruto comprende específicamente: calentar el cuerpo verde hasta que se alcanza su punto de reblandecimiento de epoxi, aplicar vacío hasta que una presión del entorno sea de menos de 0,2 atmósferas, y mantener la temperatura del entorno a 120~200 °C durante 2~3 h.
- 50 8. El método para preparar el imán permanente aglomerado de tierras raras de alta compacidad de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el método comprende además un paso de pintar un recubrimiento protector sobre la pieza en bruto después del mecanizado; y el recubrimiento protector se prepara de, al menos, una de las siguientes formas: aplicación de aceite antioxidante, proceso de electroforesis, pulverización de epoxi, galvanizado con zinc, galvanizado con níquel, galvanizado con cromo, pulverización de plásticos y recubrimiento de parileno.
- 55