

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 905 485**

51 Int. Cl.:

H01F 1/057 (2006.01)

H01F 41/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.06.2019** **PCT/CN2019/091536**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.12.2019** **WO19242581**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2019** **E 19822708 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.12.2021** **EP 3745430**

54 Título: **Imán sinterizado a base de R-Fe-B con bajo contenido de B y método de preparación del mismo**

30 Prioridad:

19.06.2018 CN 201810629609

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

08.04.2022

73 Titular/es:

XIAMEN TUNGSTEN CO., LTD. (50.0%)
No.1005 Anling Road, Huli District
Xiamen, Fujian 361015, CN y
FUJIAN CHANGTING GOLDEN DRAGON RARE-EARTH CO., LTD. (50.0%)

72 Inventor/es:

LAN, QIN;
ZHOU, YAN;
NAGATA, HIROSHI y
SHI, YAO

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 905 485 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

Imán sinterizado a base de R-Fe-B con bajo contenido de B y método de preparación del mismo

5 Campo técnico

La presente invención se refiere al campo técnico de la fabricación de imanes, en particular a un imán sinterizado a base de R-Fe-B con un bajo contenido de B.

10 Antecedentes

Los imanes sinterizados a base de R-T-B (R, elementos de tierras raras; T, elementos de metal de transición; B, boro) se utilizan ampliamente en los campos de la generación de energía eólica, vehículos eléctricos y acondicionadores de aire inverter en virtud de sus excelentes propiedades magnéticas. Las demandas de estos campos se han expandido cada vez más y los fabricantes también tienen requisitos de rendimiento de imanes que aumentan gradualmente.

Para mejorar la H_{cj}, los elementos de tierras raras más pesadas tales como Dy y Tb con un campo de anisotropía más grande generalmente se añaden a los imanes sinterizados a base de R-T-B. Sin embargo, este enfoque tiene el problema de una Br de densidad de flujo magnético residual reducida. Es más, los recursos de tierras raras pesadas tales como Dy y Tb son limitados, caros y sufren problemas tales como suministro inestable y grandes fluctuaciones de precios. Por lo tanto, se requiere desarrollar tecnología para reducir la cantidad de uso de tierras raras pesadas tales como Dy y Tb y para aumentar la H_{cj} y la Br de imanes sinterizados a base de R-T-B.

La publicación internacional n°. 2013/008756 describe que al limitar el contenido de B a un intervalo específico relativamente pequeño en comparación con los de las aleaciones a base de R-T-B de uso común convencional, y que contiene uno o más elementos metálicos M seleccionados de Al, Ga y Cu, se genera una fase de R₂T₁₇. Asegurando adecuadamente la fracción de volumen de una fase rica en metales de transición de R₆T₁₃M generada a partir de la fase de R₂T₁₇ como materia prima, se adquiere un imán sinterizado a base de R-T-B con un contenido de tierras raras pesadas suprimido y una H_{cj} aumentada.

El documento CN 105453195A describe que una fase de R-T-Ga se forma reduciendo el contenido de B en comparación con las aleaciones de R-T-B comunes. Sin embargo, según los resultados de la investigación de los inventores, la fase de R-T-Ga también tiene algo de magnetismo. Cuando hay una gran cantidad de fase de R-T-Ga presente en los granos de cristal de un imán sinterizado a base de R-T-B, se obstaculiza el aumento de la H_{cj}. Para suprimir la cantidad de fase de R-T-Ga generada en el imán sinterizado a base de R-T-B para alcanzar un nivel bajo, es necesario establecer la cantidad de R y la cantidad de B en intervalos apropiados para reducir la cantidad generada de fase de R₂T₁₇, y establecer la cantidad de R y la cantidad de Ga en intervalos óptimos correspondientes a la cantidad generada de fase de R₂T₁₇. Se considera que la supresión de la cantidad generada de fase de R₆T₁₃-Ga hace que se formen más fases de R-Ga y R-Ga-Cu en los límites de grano, adquiriendo así un imán con una Br alta y una H_{cj} alta. De manera adicional, se considera que la supresión de la cantidad generada de la fase de R-T-Ga en una etapa de polvo de aleación puede finalmente suprimir la cantidad generada de la fase de R-T-Ga en el imán sinterizado a base de R-T-B que se adquiere finalmente.

El documento DE 11 2016 002876 T5 divulga un imán sinterizado a base de R-T-B y un método para su producción, en donde el imán sinterizado a base de R-T-B consiste en R (R es al menos uno de los elementos de tierras raras, y necesariamente incluye Nd y un elemento de tierras raras pesadas RH (al menos uno de Dy, Tb, Gd y Ho)): del 27,5 al 34,0 % en masa, RH: del 2 al 10 % en masa, B: del 0,89 al 0,95 % en masa, Ti: del 0,1 al 0,2 % en masa, Ga: del 0,3 al 0,7 % en masa, Cu: del 0,07 al 0,50 % en masa, Al: del 0,05 al 0,50 % en masa, M (M es Nb y/o Zr): del 0 al 0,3 % en masa, el resto T (T es un elemento de metal de transición y necesariamente incluye Fe) y contaminantes inevitables.

En resumen, la técnica anterior se centra en la investigación de las fases de R-T-Ga de los imanes sinterizados en su conjunto e ignora el rendimiento diferente de las fases de R-T-Ga de diferentes composiciones. Por tanto, en diferentes documentos del estado de la técnica, la investigación llega a conclusiones en las que las fases de R-T-Ga tienen efectos técnicos opuestos.

Sumario

El propósito de la presente invención es superar las deficiencias de la técnica anterior y proporcionar un imán sinterizado a base de R-Fe-B con un bajo contenido de B, en donde los intervalos de contenido óptimos de R, B, Co, Cu, Ga y Ti se seleccionan para alcanzar un valor de Br más alto que los de los imanes con contenido de B convencional mientras se asegura una fracción de volumen óptima de una fase principal; y adquirir valores más altos de H_{cj} y SQ formando una fase de serie R₆-T_{13-δ}M_{1+δ} de una composición especial y aumentar su fracción de volumen en fases de límite de grano.

La solución técnica que aporta la presente invención es la siguiente:

Un imán sinterizado a base de R-Fe-B con un bajo contenido de B, que contiene una fase principal de tipo $R_2Fe_{14}B$, siendo R al menos un elemento de tierras raras que comprende Nd y R se selecciona de al menos uno del grupo de elementos que consiste en. Nd, Pr, Dy, Tb, Ho, La, Ce, Pm, Sm, Eu, Gd, Er, Tm, Yb, Lu e itrio, en donde el imán sinterizado comprende los siguientes componentes:

28,5 % en peso -31,5 % en peso de R,
0,86 % en peso -0,94 % en peso de B,
0,2 % en peso -1 % en peso de Co,
0,2 % en peso -0,45 % en peso de Cu,
0,3 % en peso -0,5 % en peso de Ga,
0,02 % en peso -0,2 % en peso de Ti, y
61 % en peso -69,5 % en peso de Fe; y

0 % en peso -5,0 % en peso de X e impurezas inevitables, en donde X se selecciona de al menos uno del grupo de elementos que consiste en Zn, Al, In, Si, V, Cr, Mn, Ni, Ge, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Hf, Ta y W, y cuando X comprende al menos uno de Nb, Zr o Cr, el contenido total de Nb, Zr y Cr es del 0,20 % en peso o menos, el imán sinterizado tiene una fase de serie $R_6-T_{13-5}-M_{1+\delta}$ que representa el 75 % o más del volumen total de los límites de grano, en donde T es al menos uno seleccionado de Fe o Co, M comprende el 80 % en peso o más de Ga y el 20 % en peso o menos de Cu, y δ es (-0,14-0,04) y el contenido de Dy, Tb, Gd o Ho es del 1 % en peso o menos.

El % en peso en la presente invención es un porcentaje en peso.

En el imán con bajo TRE (total de tierras raras) y un bajo contenido de B, la Br del imán aumenta debido a la reducción de las fases de impurezas y una fracción de volumen alta de una fase principal. De manera adicional, Co, Cu, Ga y Ti se añaden en intervalos de contenido específicos para formar la fase de serie $R_6-T_{13-5}-M_{1+\delta}$ de la composición especial. Su fracción de volumen en las fases de límite de grano del imán sinterizado aumenta, de modo que la distribución del límite de grano sea más uniforme y continua y para formar una capa delgada de la fase rica en Nd del límite de grano, para optimizar aún más los límites de grano y producir un efecto de acoplamiento magnético y mejorar el campo de nucleación de los núcleos del dominio de magnetización inversa, mejorando así significativamente la H_{cj} y aumentando la cuadratura.

En la anterior fase de serie $R_6-T_{13-5}-M_{1+\delta}$ de la composición especial, M puede ser al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Cu, Ga o Ti, etc. y debe contener Ga, por ejemplo, en el caso donde se forma $R_6-T_{13}(Ga_{1-y-s}Ti_yCu_s)$.

En una realización recomendada, el imán sinterizado es un imán sinterizado que se ha sometido a un tratamiento térmico. La etapa de tratamiento térmico ayuda a formar más de la fase de serie $R_6-T_{13-5}-M_{1+\delta}$ mencionada anteriormente (denominada simplemente fase de $R_6-T_{13}-M$) de la composición especial para aumentar la H_{cj}.

En una realización recomendada, el imán sinterizado se prepara en las siguientes etapas: un proceso de preparación de un componente líquido de materia prima fundida del imán sinterizado a una velocidad de enfriamiento de 10^2 °C/s - 10^4 °C/s en una aleación templada; un proceso de trituración de la aleación templada por absorción de hidrógeno de la aleación y, posteriormente, preparación de la aleación templada triturada en un polvo fino mediante micropulverización; y adquisición de un cuerpo formado usando un método de formación de campo magnético o mediante deformación térmica por prensado en caliente, y sinterización del cuerpo formado en un vacío o gas inerte a una temperatura de 900 °C-1100 °C seguido de un tratamiento térmico para adquirir un producto.

En la presente invención, la velocidad de enfriamiento es 10^2 °C/s - 10^4 °C/s y la temperatura de sinterización de 900 °C-1100 °C es una opción convencional en la industria. Por lo tanto, en las realizaciones, los intervalos anteriores de velocidad de enfriamiento y temperatura de sinterización no se someten a prueba ni se verifican.

Otra solución técnica proporcionada por la presente invención es la siguiente:

Un método para preparar un imán sinterizado a base de R-Fe-B con un bajo contenido de B, conteniendo el imán sinterizado una fase principal de tipo $R_2Fe_{14}B$, siendo R al menos un elemento de tierras raras que comprende Nd, en donde el imán sinterizado comprende los siguientes componentes:

28,5 % en peso -31,5 % en peso de R,
0,86 % en peso -0,94 % en peso de B,
0,2 % en peso -1 % en peso de Co,
0,2 % en peso -0,45 % en peso de Cu,
0,3 % en peso -0,5 % en peso de Ga,
0,02 % en peso -0,2 % en peso de Ti, y
61 % en peso -69,5 % en peso de Fe; y

0 % en peso -5,0 % en peso de X e impurezas inevitables, en donde X se selecciona de al menos uno del grupo de

elementos que consiste en Zn, Al, In, Si, V, Cr, Mn, Ni, Ge, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Hf, Ta y W, y cuando X comprende al menos uno de Nb, Zr o Cr, el contenido total de Nb, Zr y Cr es del 0,20 % en peso o menos, y el contenido de Dy, Tb, Gd o Ho es del 1 % en peso o menos,

el imán sinterizado se prepara utilizando el siguiente método: un proceso de preparación de un componente líquido de materia prima fundida del imán sinterizado a una velocidad de enfriamiento de 10^2 °C/s - 10^4 °C/s en una aleación para el imán sinterizado; un proceso de trituración de la aleación por absorción de hidrógeno de la aleación y, posteriormente, preparación de la aleación triturada en un polvo fino mediante micropulverización; y adquisición de un cuerpo formado usando un método de formación de campo magnético o mediante deformación térmica por prensado en caliente, y sinterización del cuerpo formado en un vacío o gas inerte a una temperatura de 900 °C-1100 °C seguido de un tratamiento térmico para adquirir un producto.

De esta manera, es posible aumentar la fracción de volumen de la anterior fase de serie $6-T_{13-\delta}M_{1+\delta}$ de la composición especial en el imán sinterizado con el bajo TRE (total de tierras raras) y el bajo contenido de B, de modo que la distribución del límite de grano sea más uniforme y continua y forme una capa delgada de la fase rica en Nd del límite de grano, para optimizar aún más los límites de grano y producir un efecto de desacoplamiento magnético.

En la presente invención, el intervalo de temperatura del tratamiento térmico es una opción convencional en la industria; por lo tanto, en las realizaciones, el intervalo de temperatura anterior no se somete a prueba ni se verifica.

Cabe señalar que los contenidos e intervalos en la presente invención, tales como el contenido de Fe del 61 % en peso al 69,5 % en peso, δ de (-0,14-0,04), la velocidad de enfriamiento de 10^2 °C/s - 10^4 °C/s, la temperatura de sinterización de 900 °C-1100 °C, etc. son opciones convencionales en la industria. Por lo tanto, en las realizaciones, los intervalos de Fe, δ , etc. no se someten a prueba ni se verifican.

Cabe señalar que cualquier intervalo numérico divulgado en la presente invención incluye todos los valores de puntos en este intervalo.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama de distribución de Nd, Cu, Ga y Co formada por mapeo por EPMA de un imán sinterizado en la Realización 1.7; y la figura 2 es un diagrama de distribución de Nd, Cu, Ga y Co formada por mapeo por EPMA de un imán sinterizado en el ejemplo comparativo 1.4.

Descripción detallada

La presente divulgación se describe además en detalle junto con las realizaciones a continuación. El proceso de evaluación de propiedades magnéticas, la determinación de componentes y los métodos de prueba de FE-EPMA mencionados en las realizaciones son los siguientes:

Proceso de evaluación de propiedades magnéticas: el rendimiento magnético de un imán sinterizado se determina mediante el uso del sistema de ensayo no destructivo de tipo NIM-10000H para imanes permanentes de tierras raras grandes de BH del Instituto Nacional de Metrología de China.

Determinación de componentes: Cada componente se determina utilizando un espectrómetro de emisión de plasma acoplado inductivamente de alta frecuencia (ICP-OES). Asimismo, O (cantidad de oxígeno) se determina usando un dispositivo de análisis de gas basado en un método de absorción de infrarrojos por fusión de gas; N (cantidad de nitrógeno) se determina usando un dispositivo de análisis de gas basado en un método de conductividad térmica por fusión de gas; y C (cantidad de carbono) se determina usando un dispositivo de análisis de gas basado en un método de absorción de infrarrojos por combustión.

Pruebas de FE-EPMA: La superficie que es perpendicular a la dirección de orientación de un imán sinterizado se pule y se detecta utilizando un microanalizador de sonda de electrones de emisión de campo (FE-EPMA) [Japan Electron Optics Laboratory Co., Ltd. (JEOL), 8530F]. En primer lugar, una fase de $R_6-T_{13}-M$ en un imán y el contenido de Ga y Cu en M se determinan mediante análisis cuantitativo y mapeo en condiciones de prueba de un voltaje de aceleración de 15 kV y una corriente de haz de sonda de 50 nA. Luego, las estadísticas sobre la fracción de volumen de la fase de $R_6-T_{13}-M$ se recogen mediante imágenes de electrones de retrodispersión (BSE). El método específico es el siguiente: capturar al azar 10 imágenes de BSE con un aumento de 2000, y usar un software de análisis de imágenes para calcular la proporción.

En la presente invención, el intervalo de temperatura de tratamiento térmico seleccionado y el método de tratamiento térmico son opciones convencionales en la industria y generalmente es un tratamiento térmico de dos etapas, en el que la temperatura del tratamiento térmico de la primera etapa es de 800 °C-950 °C, y la temperatura del tratamiento térmico de la segunda etapa es de 400 °C-650 °C.

En la presente invención, los componentes comprenden X de 5,0 % en peso o menos e impurezas inevitables, en donde X se selecciona de al menos uno del grupo de elementos que consiste en Zn, Al, In, Si, V, Cr, Mn, Ni, Ge, Zr,

Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Hf, Ta y W. Cuando X comprende al menos uno de Nb, Zr o Cr, el contenido total de Nb, Zr y Cr es del 0,20 % en peso o menos. El contenido de Dy, Tb, Gd o Ho en R es del 1 % en peso o menos. Para imanes sinterizados con un contenido de Dy, Tb, Gd, o Ho del 1 % en peso o menos, la presencia de la fase en serie $R_6-T_{13-5}M_{1+5}$ mejora el efecto de aumentar la Hcj de los imanes de forma más significativa.

En una realización recomendada, el equilibrio es Fe.

En una realización recomendada, las impurezas inevitables comprenden O, y el contenido de O del imán sinterizado es del 0,5 % en peso o menos. Aunque los imanes con bajo contenido de oxígeno (5000 ppm o menos) tienen buenas propiedades magnéticas, sus granos tienden a agregarse y crecer durante la sinterización a temperaturas más altas. Por lo tanto, los imanes son más sensibles para responder a los efectos producidos por mejoras microestructurales extremadamente pequeñas de las aleaciones templadas, polvos e imanes sinterizados. Al mismo tiempo, debido al bajo contenido de oxígeno, hay menos compuestos de R-O presentes, R se puede utilizar más plenamente para formar la fase de $R_6-T_{13-5}M$ para aumentar la Hcj, y las fases de impureza del compuesto de RO son menores y aumenta la cuadratura.

Asimismo, las inevitables impurezas mencionadas en la presente invención comprenden además pequeñas cantidades de C, N, S, P y otras impurezas inevitablemente mezcladas en las materias primas o en el proceso de fabricación. Por lo tanto, en el proceso de fabricación del imán sinterizado mencionado en la presente invención, es mejor controlar el contenido de C para que sea del 0,25 % en peso o menos, más preferiblemente del 0,1 % en peso o menos, el contenido de N debe ser del 0,15 % en peso o menos, el contenido de S debe ser del 0,05 % en peso o menos, y el contenido de P debe ser del 0,05 % en peso o menos.

Cabe señalar que las etapas de fabricación del imán en el entorno con bajo contenido de oxígeno pertenecen a la técnica anterior, y todas las realizaciones de la presente divulgación se implementan con las etapas de fabricación del imán en el entorno con bajo contenido de oxígeno, que no se describen con detalle en el presente documento.

En una realización recomendada, la micropulverización es un proceso de pulverización por chorro. De la manera anterior, el grado de dispersión de la fase de $R_6-T_{13-5}M$ en el imán sinterizado aumenta aún más.

Realización 1

Proceso de preparación de la materia prima: Se prepararon Nd y Dy con una pureza del 99,5 %, Fe-B industrial, Fe puro industrial, y Co, Cu, Ti, Ga y Al con una pureza del 99,9 %.

Proceso de fundición: Las materias primas preparadas se colocaron en un crisol de alúmina y la fundición al vacío se llevó a cabo en un horno de fundición por inducción al vacío de alta frecuencia en un vacío a 10^{-2} Pa a una temperatura de 1500 °C o menos.

Proceso de colada: Se introdujo un gas de Ar en el horno de fundición después de la fundición al vacío hasta que la presión del gas alcanzó los 50.000 Pa, y luego se realizó la fundición mediante un proceso de enfriamiento con un solo rodillo a una velocidad de enfriamiento de 10^2 °C/s - 10^4 °C/s para adquirir una aleación templada. La aleación templada se sometió a un tratamiento térmico de aislamiento térmico a 600 °C durante 60 minutos y luego se enfrió a temperatura ambiente.

Proceso de decrepitación con hidrógeno: Un horno de decrepitación con hidrógeno en el que se colocó la aleación templada se puso al vacío a temperatura ambiente y, a continuación, se introdujo gas hidrógeno con una pureza del 99,5 % en el horno de decrepitación con hidrógeno. La presión de hidrógeno se mantuvo a 0,1 MPa. Después de la absorción total de hidrógeno, el horno de decrepitación de hidrógeno se puso al vacío mientras se elevaba la temperatura a una temperatura de 500 °C, luego se llevó a cabo el enfriamiento y se extrajo el polvo decrepitado con hidrógeno.

Etapas de micropulverización: En una atmósfera de nitrógeno con un contenido de gas oxidante de 100 ppm o menos, el polvo decrepitado con hidrógeno se sometió a pulverización en un molino de chorro a una presión de 0,4 MPa durante 2 horas en una cámara de pulverización para adquirir un polvo fino. El gas oxidante se refiere a oxígeno o humedad.

Se añadió octoato de metilo al polvo pulverizado del molino de chorro. La cantidad de octoato de metilo añadida fue del 0,15 % del peso del polvo mezclado, y luego la mezcla se mezcló completamente usando un mezclador de tipo V.

Proceso de formación de campo magnético: Usando una máquina de formación de campo magnético orientado en ángulo recto, en un campo magnético orientado de 1,8 T y bajo una presión de formación de 39,23 MPa (0,4 ton/cm²), el polvo anterior con el octoato de metilo añadido se formó en un cubo con una longitud lateral de 25 mm mediante formación primaria, y el cubo se desmagnetizó en un campo magnético de 0,2 T después de la formación primaria.

Para evitar que el cuerpo formado se exponga al aire después de la formación primaria, el cuerpo formado se selló y

luego se sometió a una formación secundaria utilizando una máquina de formación secundaria (máquina de formación de prensado isostático) bajo una presión de 137,3 MPa (1,4 ton/cm²).

Proceso de sinterización: Cada cuerpo formado se transfirió a un horno de sinterización para sinterizar al vacío a 10⁻³ Pa, cada uno mantenido a 200 °C y 800 °C durante 2 horas, seguido de la sinterización a 1060 °C durante 2 horas. Posteriormente, se introdujo un gas de Ar hasta que la presión alcanzó 0,1 MPa y, a continuación, se enfrió el cuerpo sinterizado hasta temperatura ambiente.

Proceso de tratamiento térmico: El cuerpo sinterizado se sometió a un tratamiento térmico primario a 900 °C durante 2 horas en un gas de Ar de alta pureza, seguido de un tratamiento térmico secundario a 520 °C durante 2 horas, y luego se enfrió a temperatura ambiente y se extrajo.

Proceso de procesamiento: El cuerpo sinterizado se procesó en un imán con un diámetro de 10 mm y un espesor de 5 mm, siendo la dirección del espesor la dirección de orientación del campo magnético, para adquirir un imán sinterizado.

Los imanes preparados a partir de los cuerpos sinterizados en las realizaciones y ejemplos comparativos se sometieron directamente a pruebas ICP-OES y pruebas de propiedades magnéticas para evaluar sus propiedades magnéticas. Los componentes y los resultados de la evaluación de los imanes en las realizaciones y los ejemplos comparativos se muestran en la Tabla 1 y la Tabla 2:

Tabla 1: proporciones composicionales de elementos (% en peso)

N.º	Nd	Dy	B	Co	Cu	Ga	Ti	Al	O	Fe
Ejemplo comparativo 1.1	28,5	0,5	0,83	0,42	0,40	0,42	0,05	0,2	0,1	Equilibrio
Realización 1.1	28,5	0,5	0,86	0,42	0,40	0,42	0,05	0,2	0,1	Equilibrio
Realización 1.2	28,5	0,5	0,89	0,42	0,40	0,42	0,05	0,2	0,1	Equilibrio
Realización 1.3	28,5	0,5	0,92	0,42	0,40	0,42	0,05	0,2	0,1	Equilibrio
Realización 1.4	28,5	0,5	0,94	0,42	0,40	0,42	0,05	0,2	0,1	Equilibrio
Ejemplo comparativo 1.2	28,5	0,5	0,96	0,42	0,40	0,42	0,05	0,2	0,1	Equilibrio
Ejemplo comparativo 1.3	28,0	0	0,88	0,45	0,30	0,35	0,1	0,1	0,1	Equilibrio
Realización 1.5	28,5	0	0,88	0,45	0,30	0,35	0,1	0,1	0,1	Equilibrio
Realización 1.6	29,5	0	0,88	0,45	0,30	0,35	0,1	0,1	0,1	Equilibrio
Realización 1.7	30,5	0	0,88	0,45	0,30	0,35	0,1	0,1	0,1	Equilibrio
Realización 1.8	31,5	0	0,88	0,45	0,30	0,35	0,1	0,1	0,1	Equilibrio
Ejemplo comparativo 1.4	32,0	0	0,88	0,45	0,30	0,35	0,1	0,1	0,1	Equilibrio

Tabla 2 Evaluación de las propiedades magnéticas de las realizaciones

N.º	Br Tesla (KGs)	H _{cj} kA/m (kOe)	SQ (%)	(BH) _{máx.} kJ/m ³ (MGoe)
Ejemplo comparativo 1.1	1,415 (14,15)	795,77 (10,0)	82,3	377,99 (47,5)
Realización 1.1	1,397 (13,97)	1440,35 (18,1)	98,4	374,80 (47,1)
Realización 1.2	1,39 (13,9)	1535,84 (19,3)	99,4	369,23 (46,4)
Realización 1.3	1,395 (13,95)	1567,67 (19,7)	99,6	373,21 (46,9)
Realización 1.4	1,38 (13,8)	1480,14 (18,6)	99,3	365,25 (45,9)
Ejemplo comparativo 1.2	1,335 (13,35)	1273,23 (16,0)	99,2	342,18 (43,0)
Ejemplo comparativo 1.3	1,418 (14,18)	636,61 (8,0)	85,6	385,94 (48,5)
Realización 1.5	1,422 (14,22)	1416,47 (17,8)	98,4	388,33 (48,8)
Realización 1.6	1,414 (14,14)	1448,30 (18,2)	99,4	383,56 (48,2)
Realización 1.7	1,405 (14,05)	1488,09 (18,7)	99,5	378,78 (47,6)
Realización 1.8	1,389 (13,89)	1472,18 (18,5)	99,4	370,82 (46,6)
Ejemplo comparativo 1.4	1,352 (13,52)	1193,66 (15,0)	99,4	350,13 (44,0)

Tabla 3 Resultado del análisis cuantitativo de punto único FE-EPMA del imán sinterizado en la realización 1.7

(at%)	Nd	Fe	Co	Ga	Cu	B	Componente de fase
Punto 1	29,99	65,03	0,31	4,23	0,44	0	R ₆ -T ₁₃ -M
Punto 2	11,96	80,4	1,55	0,21	0,07	5,81	R ₂ -T ₁₄ -B

La conclusión de los inventores es la siguiente:

Para un imán sinterizado con bajo TRE (total de tierras raras), cuando el contenido de B es inferior al 0,86 % en peso, debido al contenido de B demasiado bajo, se generan 2-17 fases excesivas, y la adición sinérgica de Co, Cu, Ga y Ti forma solo una pequeña cantidad de fase de R₆-T₁₃-M en límites de grano, lo que no tiene una mejora obvia de la H_{cj} del imán sinterizado y disminuye la cuadratura. Por el contrario, cuando el contenido de B supera el 0,94 % en peso, porque el contenido de B aumenta, se genera una fase rica en B, tal como R_{1.1}Fe₄B₄, dando como resultado una disminución en la fracción de volumen de una fase principal y una disminución en la Br del imán sinterizado, la adición sinérgica de Co, Cu, Ga y Ti forma poca o nada de fase de R₆-T₁₃-M, y no hay una mejora obvia en la H_{cj} del imán sinterizado. Sin embargo, para un contenido de B del 0,86 % en peso -0,94 % en peso, la adición sinérgica de Co, Cu,

Ga y Ti asegura que una fracción de volumen suficiente de fase de $R_6-T_{13}-M$ se genera en los límites de grano y hay una mejora más obvia en las propiedades del imán sinterizado.

Asimismo, para un imán sinterizado con bajo contenido de B, cuando el contenido de TRE (total de tierras raras) es inferior al 28,5 % en peso, el contenido de TRE es demasiado bajo y precipita $\alpha-Fe$, dando como resultado una disminución en las propiedades del imán sinterizado. Por el contrario, cuando el contenido de TRE supera el 31,5 % en peso, dado que aumenta el contenido de TRE, la fracción de volumen de una fase principal disminuye; por lo tanto, la Br del imán sinterizado disminuye. De manera adicional, la adición sinérgica de Co, Cu, Ga y Ti no tiene una mejora obvia para la H_{cj} del imán sinterizado porque R genera otras fases más de R-Ga-Cu en los límites de grano, lo que conduce a una disminución en la proporción de una fase de $R_6-T_{13}-M$. Sin embargo, para TRE del 28,5 % en peso - 31,5 % en peso, la adición sinérgica de Co, Cu, Ga y Ti asegura que una fracción de volumen suficiente de fase de $R_6-T_{13}-M$ se genera en los límites de grano del imán de bajo B, y hay una mejora más obvia en las propiedades del imán sinterizado.

El imán sinterizado de la Realización 1.7 se sometió a una prueba de FE-EPMA, y los resultados se muestran en la figura 1 y Tabla 3, donde la figura 1 es la distribución de concentración de Nd, Cu, Ga y Co y una imagen de BSE de las posiciones correspondientes, y la Tabla 3 son resultados de análisis cuantitativos de un solo punto que muestran que al menos tres fases están presentes en la imagen de BSE. La región blanca grisácea 1 es una fase de $R_6-T_{13}-M$, donde R es Nd, T es principalmente Fe y Co, M comprende el 80 % en peso o más de Ga y el 20 % en peso o menos de Cu. La región negra 2 es una fase principal de $R_2Fe_{14}B$, y la región blanca brillante 3 son otras fases ricas en R. Se capturaron aleatoriamente diez imágenes de BSE con un aumento de 2000 y la fracción de volumen de la fase de $R_6-T_{13}-M$ se calculó utilizando un software de análisis de imágenes, que puede mostrar que la fase de $R_6-T_{13}-M$ representó el 80 % o más del volumen total de límites de grano en la muestra de esta realización. De forma análoga, los imanes sinterizados en las Realizaciones 1.1-1.6 y la Realización 1.8 se sometieron a pruebas de FE-EPMA, en todo lo cual se puede observar que el volumen de la fase de $R_6-T_{13}-M$ representó el 75 % o más del volumen total de los límites de grano. En la fase de $R_6-T_{13}-M$, R es Nd, o Nd y Dy, T es principalmente Fe y Co, y M comprende el 80 % en peso o más de Ga y el 20 % en peso o menos de Cu.

Se realizó una prueba de FE-EPMA en el Ejemplo comparativo 1.4. Los resultados se muestran en la figura 2, que representa la distribución de concentración de Nd, Cu, Ga y Co y una imagen de BSE de las posiciones correspondientes. La región blanca grisácea 1a en la imagen de BSE es una fase de $R_6-T_{13}-M$, la región negra 2a es una fase principal de $R_2Fe_{14}B$, y la región blanca brillante 3a son otras fases ricas en R. Se puede ver que la fase de $R_6-T_{13}-M$ blanca grisácea en las fases del límite de grano del ejemplo comparativo tiene una pequeña proporción, y la mayoría son fases blancas brillantes ricas en Nd de otras composiciones.

Se sometieron a prueba los ejemplos comparativos 1.1-1.3, en los que casi no se observó fase de $R_6-T_{13}-M$ en los límites de grano de los imanes sinterizados, o el volumen de la fase de $R_6-T_{13}-M$ fue inferior al 75 % del volumen total de los límites de grano.

Realización 2

Proceso de preparación de la materia prima: Se prepararon Nd y Dy con una pureza del 99,8 %, Fe-B industrial, Fe puro industrial, y Co, Cu, Ti, Ga, Zr y Si con una pureza del 99,9 %.

Proceso de fundición: Las materias primas preparadas se colocaron en un crisol de alúmina y la fundición al vacío se llevó a cabo en un horno de fundición por inducción al vacío de alta frecuencia en un vacío a 5×10^{-2} Pa a una temperatura de 1500 °C o menos.

Proceso de colada: Se introdujo un gas de Ar en el horno de fundición después de la fundición al vacío hasta que la presión del gas alcanzó los 55.000 Pa, bajo la cual se realizó la colada, seguido de enfriamiento a una velocidad de enfriamiento de 10² °C/s - 10⁴ °C/s para adquirir una aleación templada.

Proceso de decrepitación con hidrógeno: Un horno de decrepitación con hidrógeno en el que se colocó la aleación templada se puso al vacío a temperatura ambiente y, a continuación, se introdujo gas hidrógeno con una pureza del 99,9 % en el horno de decrepitación con hidrógeno. La presión de hidrógeno se mantuvo a 0,15 MPa. Después de la absorción total de hidrógeno, el horno de decrepitación con hidrógeno se puso al vacío mientras se elevaba la temperatura para la deshidrogenación completa, luego se llevó a cabo el enfriamiento y se extrajo el polvo decrepitado con hidrógeno.

Etapas de micropulverización: En una atmósfera de nitrógeno con un contenido de gas oxidante de 150 ppm o menos, el polvo decrepitado con hidrógeno se sometió a pulverización en un molino de chorro a una presión de 0,38 MPa durante 3 horas en una cámara de pulverización para adquirir un polvo fino. El gas oxidante se refiere a oxígeno o humedad.

Se añadió estearato de cinc al polvo pulverizado del molino de chorro. La cantidad de estearato de cinc añadida fue del 0,12 % del peso del polvo mezclado, y luego la mezcla se mezcló completamente usando un mezclador de tipo V.

Proceso de formación de campo magnético: Usando una máquina de formación de campo magnético orientado en ángulo recto, en un campo magnético orientado de 1,6 T, y bajo una presión de formación de 34,32 MPa (0,35 ton/cm²), el polvo anterior con el estearato de cinc añadido se formó en un cubo con una longitud lateral de 25 mm mediante formación primaria, y el cubo se desmagnetizó en un campo magnético de 0,2 T después de la formación primaria.

Para evitar que el cuerpo formado se exponga al aire después de la formación primaria, el cuerpo formado se selló y luego se sometió a una formación secundaria utilizando una máquina de formación secundaria (máquina de formación de prensado isostático) bajo una presión de 127,5 MPa (1,3 ton/cm²).

Proceso de sinterización: Cada cuerpo formado se transfirió a un horno de sinterización para sinterización en un vacío a 5×10^{-3} Pa, cada uno mantenido a 300 °C y 600 °C durante 1 hora, seguido de la sinterización a 1040 °C durante 2 horas. Posteriormente, se introdujo un gas de Ar hasta que la presión alcanzó 0,1 MPa y, a continuación, se enfrió el cuerpo sinterizado hasta temperatura ambiente.

Proceso de tratamiento térmico: El cuerpo sinterizado se sometió a un tratamiento térmico primario a 880 °C durante 3 horas en un gas de Ar de alta pureza, seguido de un tratamiento térmico secundario a 500 °C durante 3 horas, y luego se enfrió a temperatura ambiente y se extrajo.

Proceso de procesamiento: El cuerpo sinterizado se procesó en un imán con un diámetro de 20 mm y un espesor de 5 mm, siendo la dirección del espesor la dirección de orientación del campo magnético, para adquirir un imán sinterizado.

Los imanes preparados a partir de los cuerpos sinterizados en las realizaciones y ejemplos comparativos se sometieron directamente a pruebas ICP-OES y pruebas de propiedades magnéticas para evaluar sus propiedades magnéticas. Los componentes y los resultados de la evaluación de los imanes en las realizaciones y los ejemplos comparativos se muestran en la Tabla 4 y la Tabla 5:

Tabla 4: proporciones composicionales de elementos (% en peso)

N.º	Nd	Dy	B	Co	Cu	Ga	Ti	Zr	Si	O	Fe
Ejemplo comparativo 2.1	30,0	0,1	0,92	0,4	0,1	0,45	0,12	0,1	0,2	0,12	Equilibrio
Realización 2.1	30,0	0,1	0,92	0,4	0,2	0,45	0,12	0,1	0,2	0,12	Equilibrio
Realización 2.2	30,0	0,1	0,92	0,4	0,30	0,45	0,12	0,1	0,2	0,12	Equilibrio
Realización 2.3	30,0	0,1	0,92	0,4	0,45	0,45	0,12	0,1	0,2	0,12	Equilibrio
Ejemplo comparativo 2.2	30,0	0,1	0,92	0,4	0,55	0,45	0,12	0,1	0,2	0,12	Equilibrio
Ejemplo comparativo 2.3	29,9	0,1	0,89	0,1	0,40	0,4	0,08	0,2	0,15	0,12	Equilibrio
Realización 2.4	29,9	0,1	0,89	0,2	0,40	0,4	0,08	0,2	0,15	0,12	Equilibrio
Realización 2.5	29,9	0,1	0,89	0,5	0,40	0,4	0,08	0,2	0,15	0,12	Equilibrio
Realización 2.6	29,9	0,1	0,89	0,8	0,40	0,4	0,08	0,2	0,15	0,12	Equilibrio
Realización 2.7	29,9	0,1	0,89	1,0	0,40	0,4	0,08	0,2	0,12	0,12	Equilibrio
Ejemplo comparativo 2.4	29,9	0,1	0,89	1,1	0,40	0,4	0,08	0,2	0,15	0,12	Equilibrio

Tabla 5 Evaluación de las propiedades magnéticas de las realizaciones

N.º	Br Tesla (KGs)	H _{cj} kA/m (kOe)	SQ (%)	(BH) _{máx} kJ/m ³ (MGOe)
Ejemplo comparativo 2.1	1,401 (14,01)	1193,65 (15)	88,5	377,19 (47,4)
Realización 2.1	1,408 (14,08)	1392,59 (17,5)	99,2	381,17 (47,9)
Realización 2.2	1,403 (14,03)	1440,34 (18,1)	99,2	377,99 (47,5)
Realización 2.3	1,405 (14,05)	1424,42 (17,9)	99,3	379,58 (47,7)
Ejemplo comparativo 2.2	1,391 (13,91)	1153,86 (14,5)	97,6	371,62 (46,7)
Ejemplo comparativo 2.3	1,381 (13,81)	1241,40 (15,6)	98,2	366,05 (46,0)
Realización 2.4	1,398 (13,98)	1368,72 (17,2)	99,5	375,60 (47,2)
Realización 2.5	1,408 (14,08)	1448,30 (18,2)	99,6	381,17 (47,9)
Realización 2.6	1,402 (14,02)	1400,55 (17,6)	99,4	377,99 (47,5)
Realización 2.7	1,402 (14,02)	1376,68 (17,3)	99,6	377,99 (47,5)
Ejemplo comparativo 2.4	1,385 (13,85)	1209,57 (15,2)	99,1	368,44 (46,3)

La conclusión de los inventores es la siguiente:

Para un imán sinterizado de bajo TRE (total de tierras raras) y baja serie B, cuando el contenido de Cu es inferior al 0,2 % en peso, debido al contenido demasiado bajo de Cu, no existe una cantidad suficiente de Cu que entre en los límites de grano, la adición sinérgica de Co, Ga y Ti no forma una fase insuficiente de R₆-T₁₃-M en los límites de grano, y no hay una mejora obvia en la H_{cj} del imán sinterizado. De forma análoga, cuando el contenido de Cu supera el 0,45 % en peso, porque el contenido de Cu es excesivo, el contenido de Cu en M en la fase de R₆-T₁₃-M formada es superior al 20 %, y la adición sinérgica de Co, Ga y Ti tampoco tiene una mejora obvia en las propiedades del imán sinterizado. Sin embargo, para un contenido de Cu del 0,2 % en peso -0,45 % en peso, la adición sinérgica de Co, Ga y Ti asegura que el 75 % o más de la fase de R₆-T₁₃-M se genera en los límites de grano, el contenido de Ga en M es superior al 80 % y el contenido de Cu es inferior al 20 %, y hay una mejora más obvia de las propiedades del imán

sinterizado.

Para el imán sinterizado de bajo TRE (total de tierras raras) y baja serie B, cuando el contenido de Co es inferior al 0,2 % en peso, debido al contenido de Co demasiado bajo, otras fases R-Co se forman preferentemente, la adición sinérgica de Cu, Ga, y Ti no forma una fase suficiente de $R_6-T_{13}-M$ en los límites de grano, y no hay una mejora evidente en las propiedades del imán sinterizado. De forma análoga, cuando el contenido de Co excede el 1,0 % en peso, debido al contenido excesivo de Co, una parte de Co entra en los límites de grano, la adición sinérgica de Cu, Ga y Ti forman una fase de $R_6-T_{13}-M$ con un contenido de Ga inferior al 80 % en M, y no hay una mejora evidente en las propiedades del imán sinterizado. Sin embargo, para un contenido de Co del 0,2 % en peso -1,0 % en peso, la adición sinérgica de Cu, Ga y Ti asegura que el 75 % o más de la fase de $R_6-T_{13}-M$ se genera en los límites de grano, el contenido de Ga en M es superior al 80 % y el contenido de Cu es inferior al 20 %, y hay una mejora más obvia de las propiedades del imán sinterizado.

De forma análoga, los imanes sinterizados en las Realizaciones 2.1-2.7 se sometieron a pruebas de FE-EPMA, en las que se puede observar la fase de $R_6-T_{13}-M$ que representa el 75 % o más del volumen total de los límites de grano, donde R es Nd y Dy, T es principalmente Fe y Co, y M comprende el 80 % en peso o más de Ga y el 20 % en peso o menos de Cu.

De manera adicional, los imanes sinterizados del Ejemplo comparativo 2.2 y del Ejemplo comparativo 2.4 se sometieron a pruebas de FE-EPMA, en las que se observó una fase de $R_6-T_{13}-M$ en los límites de grano de los imanes sinterizados. La fase de $R_6-T_{13}-M$ representó el 75 % o más del volumen total de los límites de grano, pero el contenido de Ga en M era inferior al 80 % en peso.

Los imanes sinterizados del ejemplo comparativo 2.1 y del ejemplo comparativo 2.3 se sometieron a pruebas de FE-EPMA, en las que se observó una fase de $R_6-T_{13}-M$ en los límites de grano de los imanes sinterizados. La fase de $R_6-T_{13}-M$ fue inferior al 75 % del volumen total de los límites de grano.

Realización 3

Proceso de preparación de la materia prima: Se prepararon Nd y Dy con una pureza del 99,8 %, Fe-B industrial, Fe puro industrial, y Co, Cu, Ti, Ga, Ni, Nb y Mn con una pureza del 99,9 %.

Proceso de fundición: Las materias primas preparadas se colocaron en un crisol de alúmina y la fundición al vacío se llevó a cabo en un horno de fundición por inducción al vacío de alta frecuencia en un vacío a 5×10^{-2} Pa.

Proceso de colada: Se introdujo un gas de Ar en el horno de fundición después de la fundición al vacío hasta que la presión del gas alcanzó los 45.000 Pa, bajo la cual se realizó la colada, seguido de enfriamiento a una velocidad de enfriamiento de 10^2 °C/s - 10^4 °C/s para adquirir una aleación templada.

Proceso de decrepitación con hidrógeno: Un horno de decrepitación con hidrógeno en el que se colocó la aleación templada se puso al vacío a temperatura ambiente y, a continuación, se introdujo gas hidrógeno con una pureza del 99,9 % en el horno de decrepitación con hidrógeno. La presión de hidrógeno se mantuvo a 0,12 MPa. Después de la absorción total de hidrógeno, el horno de decrepitación con hidrógeno se puso al vacío mientras se elevaba la temperatura para la deshidrogenación completa, luego se llevó a cabo el enfriamiento y se extrajo el polvo decrepitado con hidrógeno.

Etapas de micropulverización: En una atmósfera de nitrógeno con un contenido de gas oxidante de 200 ppm o menos, el polvo decrepitado con hidrógeno se sometió a pulverización en un molino de chorro a una presión de 0,42 MPa durante 2 horas en una cámara de pulverización para adquirir un polvo fino. El gas oxidante se refiere a oxígeno o humedad.

Se añadió estearato de cinc al polvo pulverizado del molino de chorro. La cantidad de estearato de cinc añadida fue del 0,1 % del peso del polvo mezclado, y luego la mezcla se mezcló completamente usando un mezclador de tipo V.

Proceso de formación de campo magnético: Usando una máquina de formación de campo magnético orientado en ángulo recto, en un campo magnético orientado de 1,5 T, y bajo una presión de formación de 44,13 MPa (0,45 ton/cm²), el polvo anterior con el estearato de cinc añadido se formó en un cubo con una longitud lateral de 25 mm mediante formación primaria, y el cubo se desmagnetizó después de la formación primaria.

Para evitar que el cuerpo formado se exponga al aire después de la formación primaria, el cuerpo formado se selló y luego se sometió a una formación secundaria utilizando una máquina de formación secundaria (máquina de formación de prensado isostático) bajo una presión de 117,7 MPa (1,2 ton/cm²).

Proceso de sinterización: Cada cuerpo formado se transfirió a un horno de sinterización para sinterización en un vacío a 5×10^{-4} Pa, cada uno mantenido a 300 °C y 700 °C durante 1,5 horas, seguido de sinterización a 1050 °C. Después, se introdujo un gas de Ar hasta que la presión del gas alcanzó la presión atmosférica, y luego se enfrió el cuerpo

sinterizado a temperatura ambiente por circulación.

Proceso de tratamiento térmico: El cuerpo sinterizado se sometió a un tratamiento térmico primario a 890 °C durante 3,5 horas en un gas de Ar de alta pureza, seguido de un tratamiento térmico secundario a 550 °C durante 3,5 horas, y luego se enfrió a temperatura ambiente y se extrajo.

Proceso de procesamiento: El cuerpo sinterizado se procesó en un imán con un diámetro de 20 mm y un espesor de 5 mm, siendo la dirección del espesor la dirección de orientación del campo magnético, para adquirir un imán sinterizado.

Los imanes preparados a partir de los cuerpos sinterizados en las realizaciones y ejemplos comparativos se sometieron directamente a pruebas ICP-OES y pruebas de propiedades magnéticas para evaluar sus propiedades magnéticas. Los componentes y los resultados de la evaluación de los imanes en las realizaciones y los ejemplos comparativos se muestran en la Tabla 6 y la Tabla 7:

Tabla 6: proporciones composicionales de elementos (% en peso)

N.º	Nd	Dy	B	Co	Cu	Ga	Ti	Ni	Nb	Mn	O	Fe
Ejemplo comparativo 3.1	29,4	1,0	0,90	0,5	0,25	0,2	0,16	0,2	0,1	0,02	0,15	Equilibrio
Realización 3.1	29,4	1,0	0,90	0,5	0,25	0,3	0,16	0,2	0,1	0,02	0,15	Equilibrio
Realización 3.2	29,4	1,0	0,90	0,5	0,25	0,4	0,16	0,2	0,1	0,02	0,15	Equilibrio
Realización 3.3	29,4	1,0	0,90	0,5	0,25	0,5	0,16	0,2	0,1	0,02	0,15	Equilibrio
Realización 3.4 (no forma parte de la invención)	29,4	1,5	0,90	0,5	0,25	0,5	0,16	0,2	0,1	0,02	0,15	Equilibrio
Ejemplo comparativo 3.2	29,4	1,0	0,90	0,5	0,25	0,6	0,16	0,2	0,1	0,02	0,15	Equilibrio
Ejemplo comparativo 3.3	29,4	1,5	0,90	0,5	0,25	0,6	0,16	0,2	0,1	0,02	0,15	Equilibrio
Ejemplo comparativo 3.4	29,5	1,0	0,94	0,6	0,3	0,38	0,01	0,1	0,05	0,05	0,15	Equilibrio
Realización 3.5	29,5	1,0	0,94	0,6	0,3	0,38	0,02	0,1	0,05	0,05	0,15	Equilibrio
Realización 3.6	29,5	1,0	0,94	0,6	0,3	0,38	0,08	0,1	0,05	0,05	0,15	Equilibrio
Realización 3.7	29,5	1,0	0,94	0,6	0,3	0,38	0,14	0,1	0,05	0,05	0,15	Equilibrio
Realización 3.8	29,5	1,0	0,94	0,6	0,3	0,38	0,2	0,1	0,05	0,05	0,15	Equilibrio
Ejemplo comparativo 3.5	29,5	1,0	0,94	0,6	0,3	0,38	0,24	0,1	0,05	0,05	0,15	Equilibrio

Tabla 7 Evaluación de las propiedades magnéticas de las realizaciones

N.º	Br Tesla (KGs)	H _{cj} kA/m (kOe)	SQ (%)	(BH) _{máx.} kJ/m ³ (MGOe)
Ejemplo comparativo 3.1	1,372 (13,72)	1257,31 (15,8)	99	362,07 (45,5)
Realización 3.1	1,388 (13,88)	1504,00 (18,9)	99,6	370,03 (46,5)
Realización 3.2	1,385 (13,85)	1567,66 (19,7)	99,7	368,44 (46,3)
Realización 3.3	1,380 (13,80)	1607,45 (20,2)	99,6	366,05 (46,0)
Realización 3.4 (no forma parte de la invención)	1,378 (13,78)	1615,41 (20,3)	99,7	362,87 (45,6)
Ejemplo comparativo 3.2	1,361 (13,61)	1313,02 (16,5)	98,9	355,70 (44,7)
Ejemplo comparativo 3.3	1,351 (13,51)	1392,59 (17,5)	99,0	350,93 (44,1)
Ejemplo comparativo 3.4	1,352 (13,52)	1289,14 (16,2)	88,7	350,93 (44,1)
Realización 3.5	1,388 (13,88)	1440,34 (18,1)	99,5	370,03 (46,5)
Realización 3.6	1,385 (13,85)	1488,08 (18,7)	99,8	368,44 (46,3)
Realización 3.7	1,382 (13,82)	1543,79 (19,4)	99,5	366,84 (46,1)
Realización 3.8	1,382 (13,82)	1575,62 (19,8)	99,6	366,84 (46,1)
Ejemplo comparativo 3.5	1,372 (13,72)	1289,14 (16,2)	89,4	362,07 (45,5)

La conclusión de los inventores es la siguiente:

Para un imán sinterizado de bajo TRE (total de tierras raras) y baja serie B, cuando el contenido de Ga es inferior al 0,3 % en peso, debido al contenido de Ga demasiado bajo, la adición sinérgica de Co, Cu y Ti forma una fase de R₆-T₁₃-M con un contenido de Ga inferior al 80 % en M, y no hay una mejora evidente en las propiedades del imán sinterizado. De forma análoga, cuando el contenido de Ga supera el 0,5 % en peso, debido al contenido excesivo de Ga, se generan otras fases de R-Ga-Cu (tal como una fase de R₆-T₂-M₂), la fracción de volumen de estas fases en los límites de grano es superior al 25 %, la adición sinérgica de Co, Cu y Ti no forma suficiente fase de R₆-T₁₃-M en los límites de grano, y no hay una mejora evidente en las propiedades del imán sinterizado. Sin embargo, para un contenido de Ga del 0,3 % en peso -0,5 % en peso, la adición sinérgica de Co, Cu y Ti asegura que el 75 % o más de la fase de R₆-T₁₃-M se genera en los límites de grano, el contenido de Ga en M es superior al 80 % y el contenido de Cu es inferior al 20 %, y hay una mejora más obvia de las propiedades del imán sinterizado.

Al mismo tiempo, para el imán sinterizado de bajo TRE (total de tierras raras) y baja serie B, Ga, Cu, Co y Ti se mantienen dentro del alcance de las reivindicaciones. Cuando el contenido de Dy es inferior al 1 %, el aumento de H_{cj} es más evidente. Por ejemplo, en comparación con el ejemplo comparativo 3.2, la H_{cj} del imán sinterizado en la Realización 3.3 aumenta en 294,43 kA/m (3,7 kOe). Adicionalmente, en la Realización 3.4, cuando el contenido de Dy

es superior al 1 %, la adición sinérgica de Ga, Cu, Co y Ti aumentan la H_{cj} del imán sinterizado en solo 222,81 kA/m (2,8 kOe) en comparación con la H_{cj} del imán sinterizado en el ejemplo comparativo 3.3.

Para el imán sinterizado de bajo TRE (total de tierras raras) y baja serie B, cuando el contenido de Ti es inferior al 0,02 % en peso, debido al contenido de Ti demasiado bajo, es difícil realizar la sinterización a alta temperatura, lo que da como resultado una sinterización insuficientemente densa y, por lo tanto, la Br del imán sinterizado disminuye. Cuando la sinterización es insuficiente, la adición sinérgica de Cu, Ga y Co no pueden formar suficiente R₆-T₁₃-M en los límites de grano en el tratamiento térmico posterior, y no hay una mejora obvia en las propiedades del imán sinterizado. De forma análoga, cuando el contenido de Ti supera el 0,2 % en peso, debido al contenido excesivo de Ti, se forma fácilmente una fase de TiB_x, consecuentemente consumiendo una parte del contenido de B. El contenido insuficiente de B conduce a un aumento en una fase de R₂-T₁₇, la adición sinérgica de Cu, Ga y Co no forma una fase suficiente de R₆-T₁₃-M en los límites de grano y no hay una mejora obvia en las propiedades del imán sinterizado. Sin embargo, para un contenido de Ti del 0,02 % en peso -0,2 % en peso, la adición sinérgica de Cu, Ga y Co permite la sinterización completa del imán y se puede garantizar que el 75 % o más de la fase de R₆-T₁₃-M se genera en los límites de grano en el tratamiento térmico posterior, el contenido de Ga en M es superior al 80 % y el contenido de Cu es inferior al 20 %, y hay una mejora más obvia de las propiedades del imán sinterizado.

De forma análoga, los imanes sinterizados en las Realizaciones 3.1-3.8 se sometieron a pruebas de FE-EPMA, en las que se puede observar la fase de R₆-T₁₃-M que representa el 75 % o más del volumen total de los límites de grano, donde R es Nd y Dy, T es principalmente Fe y Co, y M comprende el 80 % en peso o más de Ga y el 20 % en peso o menos de Cu.

Asimismo, el ejemplo comparativo 3.1 se sometió a una prueba de FE-EPMA, en la que una fase de R₆-T₁₃-M se observó en los límites de grano del imán sinterizado, y la fase de R₆-T₁₃-M representó el 75 % o más del volumen total de los límites de grano, pero el contenido de Ga en M es inferior al 80 % en peso.

Los ejemplos comparativos 3.2, 3.3, 3.4 y 3.5 se sometieron a pruebas de FE-EPMA, en las que se observó una fase de R₆-T₁₃-M en los límites de grano de los imanes sinterizados, y la fase de R₆-T₁₃-M fue inferior al 75 % del volumen total de los límites de grano.

Las realizaciones descritas anteriormente solo sirven para ilustrar adicionalmente algunas realizaciones particulares de la presente divulgación; sin embargo, la presente invención está limitada por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un imán sinterizado a base de R-Fe-B con un bajo contenido de B, que contiene una fase principal de tipo $R_2Fe_{14}B$, siendo R al menos un elemento de tierras raras que comprende Nd y R se selecciona de al menos uno del grupo de elementos que consiste en Nd, Pr, Dy, Tb, Ho, La, Ce, Pm, Sm, Eu, Gd, Er, Tm, Yb, Lu e itrio, en donde el imán sinterizado comprende los siguientes componentes:
- 28,5 % en peso -31,5 % en peso de R,
 0,86 % en peso -0,94 % en peso de B,
 0,2 % en peso -1 % en peso de Co,
 0,2 % en peso -0,45 % en peso de Cu,
 0,3 % en peso -0,5 % en peso de Ga,
 0,02 % en peso -0,2 % en peso de Ti,
 61 % en peso -69,5 % en peso de Fe; y
- 0 % en peso -5,0 % en peso de X e impurezas inevitables, en donde X se selecciona de al menos uno del grupo de elementos que consiste en Zn, Al, In, Si, V, Cr, Mn, Ni, Ge, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Hf, Ta y W, y cuando X comprende al menos uno de Nb, Zr o Cr, el contenido total de Nb, Zr y Cr es del 0,20 % en peso o menos; en donde el imán sinterizado tiene una fase de serie $R_6-T_{13-\delta}M_{1+\delta}$ que representa el 75 % o más del volumen total de los límites de grano, en donde T es al menos uno seleccionado de Fe o Co, M comprende el 80 % en peso o más de Ga y el 20 % en peso o menos de Cu, y δ es -0,14-0,04 caracterizado por que el contenido de Dy, Tb, Gd o Ho es del 1 % en peso o menos.
2. El imán sinterizado a base de R-Fe-B con un bajo contenido de B según la reivindicación 1, en donde las impurezas inevitables comprenden O, y el contenido de O del imán sinterizado es del 0,5 % en peso o menos.
3. Un método para preparar un imán sinterizado a base de R-Fe-B con un bajo contenido de B, que contiene una fase principal de tipo $R_2Fe_{14}B$, siendo R al menos un elemento de tierras raras que comprende Nd, en donde el imán sinterizado tiene la composición de la reivindicación 1:
- y
- que comprende las etapas de preparar un componente líquido de materia prima fundida del imán sinterizado a una velocidad de enfriamiento de 10^2 °C/s - 10^4 °C/s en una aleación para el imán sinterizado; un proceso de trituración de la aleación por absorción de hidrógeno de la aleación, y posteriormente, preparación de la aleación triturada en un polvo fino mediante micropulverización; y adquisición de un cuerpo formado usando un método de formación de campo magnético o mediante deformación térmica por prensado en caliente, y sinterización del cuerpo formado en un vacío o gas inerte a una temperatura de 900 °C-1100 °C seguido de un tratamiento térmico para adquirir un producto.

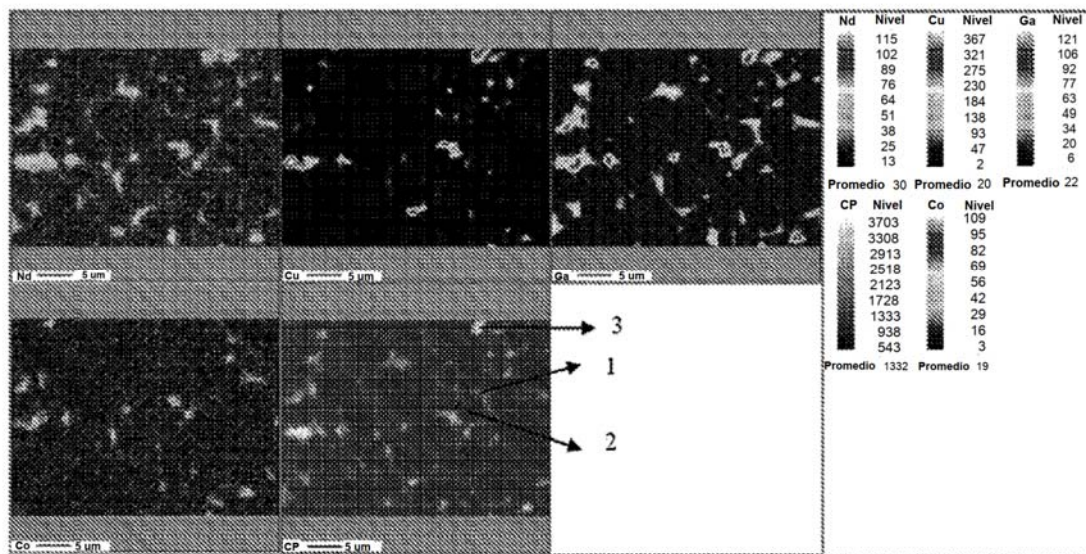


Fig. 1

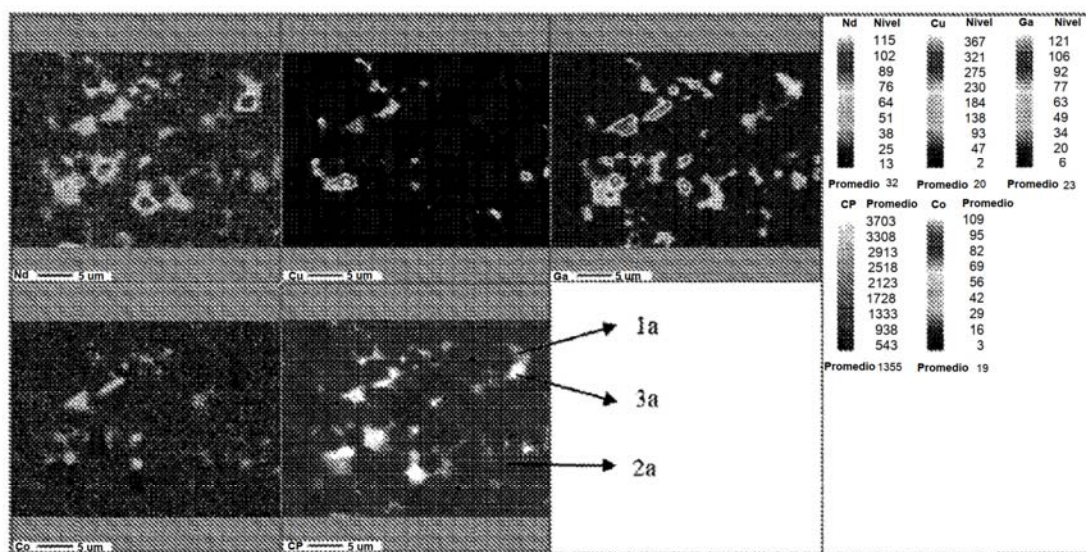


Fig. 2