

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
17 de agosto de 2017 (17.08.2017) **WIPO | PCT**

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2017/137640 A1

- (51) Clasificación Internacional de Patentes:
H01F 7/02 (2006.01) *H01F 41/00* (2006.01)
- (21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2017/000012
- (22) Fecha de presentación internacional:
8 de febrero de 2017 (08.02.2017)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:
P201600092 8 de febrero de 2016 (08.02.2016) ES
- (71) Solicitantes: **UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID** [ES/ES]; Avenida de Séneca, 2, 28040 Madrid (ES). **INSTITUTT FOR ENERGITEKNIKK, NORWAY** [NO/NO]; Os Allé, 5, 1777 Halden (NO). **IMDEA NANOCIENCIAS** [ES/ES]; c/ Faraday, 9, 28040 Madrid (ES). **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; c/ Serrano, 117, 28006 Madrid (ES).
- (72) Inventores: **ARAGON SÁNCHEZ, Ana Maria**; Instituto de Magnetismo Aplicado, A6, km 22,5, 28230 Las Rozas (ES). **MARÍN PALACIOS, María Pilar**; Instituto de Magnetismo Aplicado, A6, km 22,5, 28230 Las Rozas (ES). **HERNANDO GRANDE, Antonio**; Instituto de Magnetismo Aplicado, A6, km 22,5, 28230 Las Rozas (ES). **DELEDDA, Stefano**; Institutt for Energiteknikk, 2027 Kjeller (NO). **QUEDASA MICHELENA, Adrian**; Instituto de Cerámica y Vidrio CSIC, c/ Kelsen, 5, 28049 Madrid (ES). **FERNÁNDEZ LOZANO, José Francisco**;

Instituto de Cerámica y Vidrio CSIC, c/ Kelsen, 5, 28049 Madrid (ES). **BOLLERO REAL, Alberto**; Imdea Nanociencia, c/ Faraday, 9, 28040 Madrid (ES). **PEDROSA RUIZ, Francisco Javier**; Imdea Nanociencia, c/ Faraday, 9, 28040 Madrid (ES).

- (81) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: PERMANENTLY MAGNETIC MICRO-COMPOSITE MATERIAL WITHOUT RARE EARTH ELEMENTS AND PRODUCTION METHOD THEREOF

(54) Título : MATERIAL MICROCOMPUESTO MAGNÉTICO PERMANENTE SIN TIERRAS RARAS Y SU MÉTODO DE OBTENCIÓN

(57) Abstract: The invention relates to a micro-composite material based on permanent magnets formed from magnetically hard ceramic particles of hexagonal ferrite and magnetically soft particles of metal alloys, and to the method for producing same by means of mechanical alloying in the presence of a coupling agent. Nanoparticle-based permanent magnets without rare earth elements have a complex and costly industrial production method. The invention describes the production of a composite material based on micro-scale (non-nano-scale) ferrite and metallic alloys, by means of mechanical grinding methods. A product is obtained using a low-cost, industrialisable, easily scalable production method, with which composite materials with favourable micro-structural and magnetic properties are obtained, said materials being characterised in that they have an increase in maximum energy product (BH_{max}) of up to 30% with respect to the main component of ferrite.

(57) Resumen: Se reivindica un material microcompuesto basado en imanes permanentes compuestos de partículas cerámicas de ferrita hexagonal magnéticamente duras y partículas de aleaciones metálicas magnéticamente blandas y su método de fabricación por aleado mecánico en presencia de un agente de acoplamiento. Los imanes permanentes sin tierras raras basados en nanopartículas presentan un método de producción industrial complejo y costoso. La invención describe la obtención un material composite basado en ferritas y aleaciones metálicas de tamaño micrométrico (no- nanométrico), mediante métodos de molienda mecánica. Se consigue un producto mediante un método de fabricación fácilmente escalable, industrializable y de bajo coste, con el que se obtienen materiales compuestos con propiedades magnéticas y microestructurales favorables caracterizados por presentar un aumento del producto máximo de energía (BH_{max}) de hasta un 30% respecto al componente mayoritario de ferrita.



WO 2017/137640 A1

Título

Material microcompuesto magnético permanente sin tierras raras y su método de obtención

5

Sector de la Técnica

La presente invención está relacionada con materiales magnéticos y, de manera particular, se encuadra en el sector de la fabricación de imanes permanentes sin tierras raras. Los imanes permanentes de la presente invención están formados a partir de materiales compuestos isótropos basados en partículas micrométricas de ferritas magnéticamente duras y partículas de tipo metálicas magnéticamente blandas procesadas mediante aleado mecánicamente y con el empleo de un agente de acoplamiento.

15 **Estado de la técnica**

La producción mundial de imanes permanentes en el mercado europeo es de 2.000 millones de euros y se espera que crezca a un ritmo de un 8% anual durante los próximos 5 años. De ellos, un 60% del mercado corresponde a imanes basados en tierras raras mientras un 40% en volumen están compuestos por ferritas. La creciente demanda ha convertido en crucial la obtención de mayores densidades de energía magnéticas, lo que se conoce como producto de energía del imán. Esto permitiría el desarrollo de aplicaciones tecnológicas más eficaces y sostenibles, lo cual incluiría motores y generadores así como aplicaciones en el campo de la medicina.

25

Actualmente, el mercado de materiales magnéticos duros está dominado por los compuestos basados en tierras raras, que presentan los valores de densidad de energía más elevados. Los imanes de alnico (aleaciones AlNiCo) y las ferritas hexagonales completan el mercado siendo su fabricación, coste y aplicación muy diferente. La diferencia radica en que las ferritas se producen a lo largo de todo el mundo, pero la fabricación de imanes compuestos de tierras raras (NdFeB, SmCo) se centra en China, puesto que es donde se encuentran la mayor parte de minas de extracción.

30

Siendo el riesgo de desabastecimiento un aspecto muy preocupante hoy en día, se han desarrollado métodos para fabricar imanes permanentes reduciendo o, incluso, eliminando la

35

presencia de tierras raras. Así, por ejemplo, el documento WO2014/004595 describe un método de fabricación de nanocomposites de imán permanente donde se mezclan mecánicamente una fase magnéticamente blanda y una fase magnéticamente dura opcionalmente en presencia de surfactantes y disolventes. El precursor de la fase magnéticamente dura generalmente tiene un tamaño comprendido entre 1 y 1000 nm aunque, en ocasiones, se puede partir de un polvo de tamaño entre 1 y 100 μm . Sin embargo, el precursor de la fase blanda requiere un tamaño de partícula entre 1 y 50 nm.

La mayor limitación desde el punto de vista de la fabricación a escala industrial de imanes permanentes basados en nanopartículas viene determinada por el tamaño requerido de la fase magnética blanda, que debe ser necesariamente del orden de unos pocos nanómetros para obtener un acoplamiento efectivo. La producción de este tipo de compuestos se encuentra así limitada ya que el procesado de nanopartículas magnéticas blandas es muy complejo y el coste de las mismas muy elevado. En particular, las nanopartículas de materiales metálicos presentan una alta energía superficial y se oxidan espontáneamente, por lo que su procesado solo se puede realizar en atmósferas inertes para evitar su carácter explosivo. Adicionalmente, están muy aglomeradas y eso impide que se produzca de forma efectiva el efecto de acoplamiento magnético entre la fase magnéticamente blanda y la fase magnéticamente dura. El escalado industrial de nanopartículas metálicas está establecido en el estado de la técnica como un proceso complejo y costoso.

Por tanto, sería deseable un composite de imán permanente libre de tierras raras y que no requiera tamaños de partícula nanométricos.

En la presente invención se propone un material magnético isótropo libre de tierras raras que comprende micropartículas de una fase magnéticamente dura, micropartículas metálicas de una fase magnéticamente blanda y un agente de acoplamiento. Su fabricación se realiza por molienda mecánica y mediante un agente de acoplamiento. Se consigue un producto fácilmente industrializable, de bajo coste y sin tierras raras con el que se obtienen compuestos con propiedades magnéticas y microestructurales favorables que producen un aumento del producto máximo de energía (BH_{max}).

Descripción

Un primer objeto de la presente invención se refiere a un material microcompuesto ("microcomposite") de imán permanente sin tierras raras, que comprende (A) micropartículas nanoestructuradas de una fase magnéticamente dura, (B) micropartículas de una fase magnéticamente blanda y (C) un agente de acoplamiento. Este "microcomposite" presenta una composición controlada que exhibe una mejora de las propiedades magnéticas y que puede ser procesado de manera sencilla, eficaz y de bajo coste.

- Los tamaños de partícula de las fases (A) y (B) están comprendidos entre 0,2 y 100 μm .
La composición del material está comprendida entre los rangos 80%-99% en peso de fase (A) 1%-20% en peso de fase (B) y 0,5%-15% en peso del agente de acoplamiento (C).

- La fase (A) presenta un campo coercitivo superior a 240 kA/m y una imanación inferior a 525 kA/m y la fase (B) presenta una imanación de saturación superior a 910 kA/m y campo coercitivo inferior a 13 kA/m.

En un modo preferente de realización de la invención se utilizan:

- como fase magnéticamente dura partículas de ferrita de estructura hexagonal del tipo M, de composición nominal $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$, donde M es un metal divalente como Ba^{2+} o Sr^{2+} .
- como fase magnéticamente blanda aleaciones de fórmula $\text{TL}_{1-x}(\text{TE}, \text{M}, \text{NM})_x$ donde TL es un elemento metálico de transición tardío (ferromagnético) que se selecciona entre Fe, Co y Ni; TE es un metal de transición temprano, preferentemente Nb, Zr, Hf o Ta; M es un metaloide, preferentemente B, Si o P y NM es un metal noble, preferentemente Cu, Au o Ag. En otro modo de realización de la invención, el material que se utiliza como fase magnética blanda es el formado por partículas de composición $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$).

En modos de realización preferente del material microcompuesto de la invención:

- la fase (A) es $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ y la fase (B) tiene composición $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{16,5}\text{B}_6\text{Nb}_3\text{Cu}_1$, $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$ o una combinación de ambos.
- la fase (A) es $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ y la fase B tiene composición $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$
- la fase (A) es $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ y la fase B tiene composición $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$.

Las fases magnéticamente blandas de la invención están caracterizadas por partículas de tamaño micrométrico que poseen una nanoestructura consistente en regiones con diferente orientación cristalográfica con dimensiones <100 nm. Estas regiones son consecuencia del proceso de obtención de las micropartículas de fases magnéticamente blandas.

5

En un modo preferente de realización, el agente de acoplamiento es un tensioactivo o surfactante, que es una sustancia que influye por medio de la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases. Es una molécula anfifílica caracterizada por poseer un extremo de la cadena polar soluble en agua (hidrofílico) y un extremo apolar insoluble en agua (hidrofóbico). Este tipo de moléculas con doble afinidad respecto de un mismo disolvente se caracterizan por ser adsorbidas por la superficie de partículas metálicas cuando se emplean por encima de una concentración determinada, formando micelas.

10

En función del poder de disociación presencia de un electrolito y de sus propiedades fisicoquímicas, los tensioactivos se pueden clasificar como:

15

- * Tensioactivos iónicos: según la carga que posea la parte que presenta la actividad de superficie, pudiendo ser de tipo (a) aniónica, (b) catiónica y (c) anfótera.
- * Tensioactivos No-iónicos.

Pueden ser naturales y procesados industrialmente.

20

Se suelen emplear de manera preferente ácidos grasos naturales como ácidos carboxílicos con cadenas hidrocarbonadas largas (de 4 a 24 átomos de carbono) no ramificadas.

En una realización particular del objeto de la invención se emplea como agente de acoplamiento ácidos comunes tales como: palmítico, esteárico, oleico, linoleico, linolénico, y sus combinaciones. Preferentemente el agente de acoplamiento es ácido oleico.

25

Los materiales microcompuestos de imanes permanentes de la presente invención, basados en la combinación de ferritas magnéticamente duras, por su elevada anisotropía, y fases magnéticas blandas, por su elevada imanación de saturación y bajo campo coercitivo, y un agente de acoplamiento, tienen por objeto el aumento del rendimiento energético a través de un proceso de interacción dipolar entre las fases duras y blandas y tienen forma de partículas.

30

Los materiales microcompuestos de imanes permanentes isotrópicos de la presente invención presentan las siguientes ventajas. Su densidad de energía es mayor que la de las ferritas

35

comerciales actuales, lo cual permite que, una vez compactados, compitan con imanes basados en tierras raras de baja energía (con productos de energía anisótropos comprendidos entre 40 y 100 kJ/m³). El precio del material de la presente invención se ha estimado en cerca de 5 euros/kilo, mientras que el precio promedio de los imanes basados en tierras raras del mercado es cercano a 100 euros/kilo. La resistencia a la corrosión de los materiales microcompuestos de imanes permanentes de la presente invención es mayor que la de los imanes permanentes basados en aleaciones metálicas que contienen tierras raras. El tamaño de partícula de los materiales microcompuestos de la presente invención sin tierras raras es micrométrico, en contraste con el estado de la técnica en imanes permanentes sin tierras raras de producto de energía mejorado que requiere materiales de tamaño nanométrico. La dimensión micrométrica del material microcompuesto de la presente invención facilita la integración en líneas de producción a un coste razonable.

Un segundo objeto de la presente invención es un método de fabricación de los materiales microcompuestos de imanes permanentes sin tierras raras, basado en la mezcla de partículas de dos compuestos iniciales y un agente de acoplamiento: (A) partículas cerámicas de hexaferrita de tipo M magnéticamente dura, isótropa (B) partículas de aleaciones metálicas magnéticamente blandas (definidas anteriormente) o partículas magnéticamente blandas de base FeCo (definidas anteriormente).

El método de fabricación de materiales microcompuestos de imanes permanentes sin tierras raras comprende las siguientes etapas:

- a. Acondicionamiento del tamaño de partícula de la fase magnética dura (A) para la obtención de tamaños de partícula comprendidos entre 0,2 y 100 μm .
- b. Acondicionamiento del tamaño de partícula de la fase magnética blanda (B) para la obtención de tamaños de partícula comprendidos entre 0,2 y 100 μm .
- c. Mezclado por molienda mecánica de bolas, la fase (A) y la fase (B) junto con un agente de acoplamiento (C) empleando un disolvente.
- d. Tratamiento térmico de la mezcla

En un modo de realización preferente, la fase (A) es $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ y el acondicionamiento de la fase magnética blanda (B) se realiza a partir de cintas amorfas de composición de base FeSiB o FeCoSiB que se someten a un tratamiento térmico previo en atmósfera inerte para inducir la nanocristalización controlada y fragilizar las muestras y, posteriormente, a molienda mecánica

para reducir el tamaño de partícula. Preferentemente, la fase B tiene una composición $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{16.5}\text{B}_6\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ y $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$, más preferentemente $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$.

En otro modo preferente de realización, el acondicionamiento de la fase magnética blanda (B) se realiza mediante aleación por molienda mecánica de micropartículas de Fe y Co, obteniendo micropartículas de $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$.

La etapa c) de mezclado puede ser mediante molienda mecánica por vía seca, mecánica por vía húmeda y/o crio-molienda y la etapa d) de tratamiento térmico de la mezcla obtenida en la etapa c) se realiza en atmósfera inerte a una temperatura comprendida entre 50°C y 400°C. El porcentaje de agente de acoplamiento que se mantiene en el material microcompuesto después de la etapa d) es al menos un 10% respecto del agente de acoplamiento incorporado en la etapa c). Este agente de acoplamiento (C) es un surfactante tipo ácido oleico en combinación con un disolvente como hexano. De manera preferente se emplea como agente de acoplamiento el ácido oleico en combinación con:

- (i) partículas cerámicas de ferrita como fase dura de estructura hexagonal del tipo M, de composición nominal $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{MO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$), donde M es un metal divalente como Ba^{2+} , Sr^{2+} ; y
- (ii) partículas de aleaciones metálicas con base FeSiB y FeCoSiB como fase magnética blanda con imanación de saturación superior a 910 kA/m y campo coercitivo inferior a 13 kA/m.

La presencia del tensioactivo o surfactante en el material microcompuesto de la presente invención permite el acoplamiento entre las partículas de fase magnética dura y blanda. Este agente de acoplamiento favorece la distribución geométrica de partículas tanto en las interfaces de fase dura-dura como fase dura-blanda de forma que se aumenta la densidad de energía magnética. El agente de acoplamiento además actúa como protector de la degradación atmosférica al ubicarse en la superficie externa de las partículas y evitando los procesos oxidativos.

Un aspecto particular de la presente invención se refiere al método de acondicionamiento de las partículas magnéticamente blandas por molienda mecánica para la obtención de tamaños de partícula inferiores a 100 μm . El acondicionamiento de las partículas magnéticamente blandas se realiza a partir de cintas amorfas de composición de base FeSiB o FeCoSiB que se someten a un tratamiento térmico previo a 550 °C en atmósfera inerte, y posteriormente se procede a distintos métodos de molienda mecánica para poder reducir el tamaño de partícula a

escala inferior a 100 μm . Este proceso favorece la nanoestructuración de las partículas magnéticamente blandas generando regiones con diferente orientación cristalográfica con dimensiones <100nm.

- 5 Las partículas del material magnéticamente blando se obtienen preferentemente mediante molienda mecánica de bolas de alta energía por vía seca y/o húmeda en presencia de agente de acoplamiento y crio-molienda.

- 10 Durante el proceso de molienda mecánica de bolas de alta energía por vía seca el material se fractura de manera continuada. Mediante rutas de molienda mecánica por vía húmeda, se impide la formación de aglomerados, consiguiendo partículas más pequeñas y dispersas a través del uso de surfactantes y disolventes.

- 15 En una realización preferida la molienda se realiza a la temperatura del nitrógeno líquido y la muestra se fragiliza, de forma que durante el proceso de criomolienda se producen deformaciones plásticas más severas. La criomolienda permite un mayor control del proceso de molienda, puesto que durante la molienda con bolas de alta energía se pueden alcanzar temperaturas muy elevadas, por encima de 500°C. Se favorece así la formación de muestras más homogéneas y con tamaños de partícula inferior en tiempos de molienda menores que con 20 las moliendas realizadas a temperatura ambiente.

- En otra realización preferida de la presente invención también se emplea como fase magnética blanda partículas de aleación FeCo. Este polvo se preparó mediante molienda mecánica de 25 bolas por vía seca, obteniendo tamaños de partícula entre 0,5 y 100 μm . Las partículas de aleaciones de $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ se obtuvieron por un proceso de molienda de alta energía en tarros y con bolas de carburo de tungsteno realizada en atmósfera de aire, a 300 revoluciones por minuto (rpm), usando tiempos de molienda comprendidos entre 3 y 24 horas. El proceso de obtención de la aleación en molienda de alta energía proporciona micropartículas que están nanoestructuradas y presentan regiones con orientación cristalográfica <100nm en el seno de 30 las micropartículas. La imanación de saturación de este compuesto blando oscila entre 1540 y 1680 kA/m, su campo coercitivo es inferior a 13 kA/m Oe y los tamaños de partícula oscilan entre 0,2 y 100 micras.

En cuanto a las propiedades magnéticas que presentan las partículas magnéticas blandas nanoestructuradas se caracterizan por valores de imanación de saturación superiores a 910 kA/m y valores de campo coercitivo inferiores a 13 kA/m.

5 En la presente invención se emplea la molienda mecánica de alta energía por vía húmeda como método para la fabricación de microcomposites de imanes permanentes sin tierras raras, de forma que exista un control sobre la microestructura de las muestras, siendo posible obtener una dispersión homogénea de dos tipos de materiales magnéticos y estructuralmente diferentes que favorezca la formación de interfaces que mejoren el rendimiento magnético del compuesto híbrido mediante el uso de un agente de acoplamiento.

10

El disolvente empleado en la etapa c) es un hidrocarburo alifático alcano, como por ejemplo hexano, aunque no limitado a dicho disolvente.

15

Los materiales magnéticos de la presente invención se acondicionan preferentemente mediante procesos de molienda mecánica de bolas y tratamientos térmicos posteriores en atmósfera inerte controlada a temperaturas comprendidas entre 50 °C y 400 °C. El tratamiento térmico está caracterizado por eliminar el disolvente empleando en la etapa b) y eliminar parcialmente el agente de acoplamiento (C). El porcentaje en peso del agente de acoplamiento que permanece en el microcomposite después de la etapa d) es al menos un 10% del agente de acoplamiento dosificado en la etapa c).

20

Las propiedades magnéticas de los microcomposites, de la presente invención aumentan del 25-30% el producto máximo de energía, alcanzando valores comprendidos entre 13 y 15 kJ/m³, como consecuencia de un aumento en la imanación de remanencia de hasta un 15%, un aumento de la imanación de saturación de hasta un 20% y un descenso mínimo de la coercitividad de hasta el 30%.

25

Los microcomposites de imanes permanentes de la presente invención presentan las siguientes ventajas

30

- Su densidad de energía es mayor que la de las ferritas comerciales actuales, lo cual permite que, una vez compactados, compitan con imanes basados en tierras raras de baja energía (con productos de energía anisótropos comprendidos entre 40 y 100 kJ/m³).

- Su coste de fabricación se ha estimado en 5 euros/kilo, mientras que el precio promedio en el mercado de los imanes basados en tierras raras se estima en torno a los 100 euros/kilo.
- Su resistencia a la corrosión es mayor que la de los imanes basados en tierras raras. Su tamaño de partícula es micrométrico, en contraste con las actuales patentes existentes centradas en materiales de tamaño nanométrico, lo cual facilita su integración en líneas de producción a coste razonable.
- Su proceso de escalado es sencillo y abordable por los equipamientos industriales existentes en el estado de la técnica, favoreciendo así su industrialización.

10

Constituye un tercer aspecto de la presente invención el uso del material microcompuesto en aplicaciones como imán permanente, en particular en motores, generadores y actuadores y particularmente en motores de vehículos de tracción mecánica.

15

Los materiales de la presente invención ofrecen la posibilidad de sustituir imanes permanentes, basados en tierras raras de baja gama, (BH_{max} entre 10 y 30 J/m³), por materiales sin tierras raras en dispositivos que contienen motores, actuadores y/o generadores. En particular, los materiales de la presente invención tienen aplicación en vehículos de tracción, en motores eléctricos de bicicletas y motocicletas.

20

Descripción de las Figuras

En la Figura 1a se muestra una micrografía de Microscopia Electrónica de Barrido, MEB, del material $SrFe_{12}O_{19}$ empleado, se observan partículas cerámicas cuya morfología está caracterizada por presentar plaquetas hexagonales que tienen un tamaño entre 0,2 y 2 μm , con un valor promedio de 0,6 μm .

En la Figura 1b se muestra una micrografía MEB de partículas magnéticamente blandas de composición $Fe_{73,5}Si_{16,5}B_6Nb_2Cu_1$ que han sido molturadas en molienda de alta energía con refrigeración criogénica durante Shoras. Se observan partículas con una morfología granular y un tamaño de partícula comprendido entre 0,5 y 3 μm , con un valor promedio de 1 μm .

En la figura 1c se muestra una micrografía MEB de partículas de composición $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$ criomolidas durante Shoras. Se observan partículas con morfología granular y un tamaño de partícula comprendido entre 0,5 y 3 μm , con un valor promedio de 0,7 μm .

35

En la Figura 2 se muestra una micrografía MEB de un material de imán permanente de la presente invención consistente en un composite formado por un 95% en peso de partículas de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ y un 5% en peso de partículas micrométrico de $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{16.5}\text{B}_6\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ obtenido tras 5h de crio-molienda. Para la fabricación del composite se ha recurrido a molienda mecánica de bolas por vía húmeda durante 1hora, seguido de un tratamiento térmico a 200°C durante 1h en atmósfera inerte.

La Figura 3 muestra la curva de desimanación (segundo cuadrante del ciclo de histéresis) en función del campo magnético efectivo de las muestras: (1) $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ inicial y tres tipos de compuestos fabricados, (2) [95% $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -5% FeSiB] y (3) [95% $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ +5% FeCoSiB], y (4) [95% $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ +5% $\text{Fe}_{85}\text{Co}_{15}$].

En la Figura 4 se muestra la variación del producto ($B \cdot H$) en función de la densidad de flujo magnético B de las muestras: (1) $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ inicial y tres tipos de compuestos fabricados, (2) [95% $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -5% FeSiB] y (3) [95% $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ +5% FeCoSiB], y (4) [95% $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ +5% $\text{Fe}_{85}\text{Co}_{15}$].

En la Figura 5 se muestran las curvas de la derivada de $M_s(H)$ y $M_r(H)$ en función del campo aplicado obteniendo la distribución de campos de inversión para las siguientes muestras: (1■) $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, (2●) [95% $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -5% FeSiB].

Modo de realización de la invención.

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, los cuales no pretenden ser limitativos de su alcance.

Ejemplo 1. Acondicionamiento de las partículas de fase magnética blanda de composición de base FeSiB o FeCoSiB

30

En este ejemplo se muestra el procedimiento de acondicionamiento de las partículas de fase magnética blanda de composición de base FeSiB o FeCoSiB .

Inicialmente, (1) se obtuvieron cintas amorfas de la composición $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{16.5}\text{B}_6\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ y $\text{Fe}_{87}\text{Co}_{12}\text{B}_{14}\text{Si}_1$ mediante fusión de los componentes y el empleo posterior de técnicas de

35

enfriamiento ultrarrápido; (2) las cintas amorfas se sometieron a un tratamiento térmico para inducir la nanocristalización controlada y fragilizar las muestras; y, por último, (3) se procedió a distintos métodos de molienda mecánica para poder reducir el tamaño de partícula.

- 5 En el proceso (2), por tanto, se indujo la cristalización de las cintas inicialmente amorfas. Las cintas fueron calentadas preferiblemente hasta la temperatura de cristalización y después se apagó el horno para permitir que la muestra enfriase lentamente hasta llegar a temperatura ambiente. En cuanto a los parámetros considerados en esta etapa fueron: (i) temperatura de recocido comprendida entre 520 y 580°C, (ii) tiempo de tratamiento térmico entre 30 y 90
10 min, (iii) atmósfera inerte.

Los valores de campo coercitivo del material resultante están comprendidos entre 0,8 y 1,6 kA/m, con valores de imanación de saturación entre 731 y 798 kA/m para la cinta de $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{18,5}\text{B}_6\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ y entre 1010 y 1083 kA/m para la de composición $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$. Y se
15 obtuvieron valores de imanación de remanencia entre 465 y 598.5 kA/m para la cinta $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{18,5}\text{B}_6\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ y 578-722 kA/m para la cinta $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$.

El proceso de acondicionamiento de la presente invención consiste en la molienda (3) mecánica de bolas de alta energía se han realizado en un molino mezclador de bolas planetario
20 de alta energía tipo SPEX (MM400 Retsch). La crio-molienda se ha realizado en molino tipo SPEX (Modelo 6770-Freezer/Mill) a temperaturas del Nitrógeno Líquido (-196°C).

Los parámetros considerados para la molienda de alta energía (3) fueron: (i) frecuencia de oscilación comprendida entre 400 y 1500 rpm, (ii) utilizando dos tarros de carburo de tungsteno de capacidad entre 5 y 30 ml, (iii) bolas de carburo de tungsteno de diámetro entre 5
25 y 20 mm, (iv) relación peso bolas-polvo 26:1, (v) surfactante: un 10% en peso de ácido oleico para la molienda de alta energía húmeda, (vi) disolvente: 50% en peso de hexano respecto del sólido para la molienda de alta energía húmeda, (vii) tiempo de molienda comprendido entre 10 min y 12 horas para la molienda seca y entre 1 y 6 horas para la húmeda. Para la
30 criomolienda se emplearon tarros de acero inoxidable entre 10 y 30 ml y una barra de acero inoxidable de 5 cm de longitud.

Las partículas obtenidas mediante molienda de alta energía por vía seca poseen un tamaño de partícula comprendido entre 0,4 y 40 μm con un tamaño promedio de 4 μm . En el caso de la
35 molienda por vía húmeda las partículas obtenidas presentaron un tamaño menor a las

obtenidas en el caso de molienda por vía seca, debido a que con el uso de surfactantes y disolventes disminuye la formación de aglomerados, y se obtienen partículas más dispersas, de manera que se alcanza un tamaño de partícula comprendido entre 0,3 y 50 μm con un tamaño promedio de 1 μm . Mediante la criomolienda se logra una ventaja adicional en la reducción del tamaño de partícula y una mayor homogeneidad en la distribución de tamaños de partículas para procesos con tiempo de molienda inferiores a los casos anteriores, siendo el tamaño de partícula obtenidos entre 0,5 y 3 μm con un tamaño promedio de 0,7 μm . Estas partículas poseen una microestructura caracterizada por la formación de una fase cristalina αFeSi bcc en las aleaciones empleadas de base Fe y de αCo fcc en aleaciones tipo FeCo distribuida de manera uniforme en una matriz amorfa residual, siendo el tamaño característico de dichos cristales de ca. 10 nm (determinado mediante Microscopía Electrónica de Transmisión, MET). Además, estas partículas nanoestructuradas de fase magnética blanda presentan una longitud de canje en torno a las 2 μm que resulta ventajosa para el objeto de la presente invención.

Las propiedades magnéticas que presentan estas muestras, en todos los tipos de molienda se mantienen, son blandas, obteniendo campos coercitivos entre 0,24 y 4 kA/m, imanaciones de remanencia entre 5,6 y 28 kA/m e imanaciones de saturación entre 840 y 1470 kA/m.

En la Tabla 2 se recoge el tamaño de partícula promedio (D) y los valores de coercitividad (H_c), imanación de saturación (M_s) y de remanencia (M_r) que presentan las partículas de fase magnética blanda acondicionadas mediante criomolienda. Las muestras se designan del siguiente modo: Fe por ser una muestra rica en hierro o FeCo si se trata de una muestra rica en Fe y Co, seguido de la temperatura del tratamiento térmico y por último el tiempo de molienda en horas.

Tabla 2

Muestra	H_c (kA/m)	M_s (kA/m)	M_r (kA/m)	D (μm)
Cinta Fe-550-5h	1,5	958	7,3	1
Cinta FeCo-550-5h	5,9	1451	41,1	0,7

Ejemplo 2. Acondicionamiento de las partículas de fase magnética blanda de composición de base $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$.

En este ejemplo se muestra el acondicionamiento de partículas magnéticamente blandas de composición de base $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$.

5 Inicialmente (1) se parte de una mezcla de partículas compuesta por un 65% en peso de Fe (Sigma-Aldrich 97%, 325 μm) y un 35% en peso de Co (Sigma-Aldrich 99.8%, 2 μm), (2) a continuación se procedió a su aleación mediante molienda mecánica de bolas por vía seca.

La molienda (2) mecánica de bolas por vía seca se ha realizado en un molino planetario de bolas tipo SPEX (Pulverisette 5 classic line, Fritsch).

10 Los parámetros considerados para la molienda (3) fueron: (i) frecuencia de oscilación que debe estar comprendida entre 50 y 400 rpm, (ii) utilizando dos tarros de carburo de tungsteno de capacidad entre 80 y 500 ml, (iii) bolas de carburo de tungsteno de diámetro entre 0,1 y 40 mm, (iv) relación peso bolas-polvo 30:1, (v) tiempo de molienda comprendido entre 3 y 24 horas.

15

Las partículas obtenidas poseen un tamaño de partícula comprendido entre 0,5 y 100 μm . La longitud de canje de dichas partículas es de 26 nm.

20 En cuanto a las propiedades magnéticas que presentan estas muestras cristalinas, se mantienen las propiedades magnéticas blandas, obteniendo campos coercitivos comprendidos entre 3 y 15 kA/m, e imanaciones de saturación entre 1645 y 1974 kA/m.

25 En la Tabla 3 se recoge el tamaño de partícula promediado del polvo de FeCo (D) y tamaño de grano (d) y los valores de coercitividad (H_c), imanación de saturación (M_s) y de remanencia (M_r) que presentan estos polvos magnéticos blandos obtenidos por criomolienda.

Tabla 3

Muestra	H_c (kA/m)	M_s (kA/m)	M_r (kA/m)	D (μm)
Fe65Co35-12h	3,42	1892	25	0,2-5

30 Ejemplo 3. Obtención de microcomposites de imanes permanentes a partir de fases magnéticas duras y fases magnéticas blandas mediante molienda con un agente de acoplamiento.

En un ejemplo concreto de la invención se realizó una mezcla de un 95 % en peso de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (alto campo coercitivo, entre 318 y 399 kA/m) y un 5% en peso de polvo de las aleaciones $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{16.5}\text{B}_4\text{Nb}_3\text{Cu}_1$, $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$ y $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ (elevada imanación de saturación, entre 980 y 1680 kA/m); acondicionadas según los ejemplos 1 y 2.

5

Los parámetros implicados en el proceso de molienda fueron los siguientes: (i) frecuencia de oscilación entre 400 y 1500rpm, (ii) 2 tarros de acero inoxidable de capacidad entre 5 y 30 ml, (iii) 2 bolas de 5 y 10 mm de diámetro, (iv) relación peso bolas-polvo de 1:1, (v) tiempo de molienda entre 1 y 4h, (vi) y 10% en peso de Ácido Oleico (con una pureza >99%, Sigma Aldrich) como surfactante, (vii) y 50% en peso de Hexano (con una pureza del 95%, Sigma Aldrich) como disolvente. En cuanto a los parámetros implicados en la segunda etapa de tratamiento térmico de la muestra los parámetros considerados fueron: (i) temperatura de 200 °C y , (ii) tiempo de recocido entre de 4h, (iii) en atmósfera inerte de Argon. Después del tratamiento térmico el porcentaje en peso del agente de acoplamiento del material microcompuesto fue de 1,85%.

15

A pesar de que el tamaño medio de partícula de la fase blanda está bastante por encima del valor umbral crítico definido para materiales tipo "spring magnet", para que exista de acoplamiento magnético por canje, se observó un aumento extraordinario de las propiedades magnéticas de los composites, obteniéndose un aumento del 25-30% del producto máximo de energía (13-15 kJ/m³), como consecuencia de un aumento en la imanación de remanencia del 15% (un aumento de la imanación de saturación del 17% y un descenso de tan solo el 30% en la coercitividad -ver tabla 3).

20

Mediante la representación de la derivada de la imanación de remanencia isoterma $\left(\frac{\partial M_r(H)}{\partial H}\right)$ junto con la derivada de la imanación de remanencia de desimanación $\left(\frac{\partial M_d(H)}{\partial H}\right)$, frente a un campo magnético aplicado, se obtuvo la susceptibilidad de los procesos irreversibles (χ_{irrev}). Analizando el pico de la derivada se obtuvo la distribución del campo de inversión de los composites. Las curvas, recogidas en la Fig. 4, mostraron como las dos fases magnéticas (dura y blanda) revierten su imanación de manera independiente, y por lo tanto se encuentran desacopladas. Pudiendo observar un aumento de la coercitividad de remanencia respecto del campo coercitivo intrínseco, debido a que la rotación reversible de la fase blanda se produce a campos no muy elevados como para que se revierta la fase magnéticamente dura.

30

En la Tabla 3 se recogen los valores de coercitividad (H_c), imanación de saturación (M_s) y de remanencia (M_r) que presentan estos microcomposites de imanes permanentes sin tierras raras.

5

Tabla 3

Muestra	H_c (kA/m)	M_s (kA/m)	M_r (kA/m)	$(BH)_{max}$ (kJ/m ³)
SrFe ₁₂ O ₁₉	360	352	212	11,5
95%SrFe ₁₂ O ₁₉ +5%FeSiB	262	410	265	14,9
95%SrFe ₁₂ O ₁₉ +5%FeCoSiB	256	417	266	15
95%SrFe ₁₂ O ₁₉ +5%Fe ₆₅ Co ₃₅	265	429	236	12

El desacoplamiento entre fases dura y blanda está en el origen de los elevados valores de campo coercitivo. Los campos magnetostáticos previenen la disminución del valor de la remanencia, y favorecen una mayor remanencia (la remanencia es mayor para los microcomposites basados en las aleaciones metálicas de base FeSiB y FeCoSiB, con altas longitudes de correlación de canje, que para los basados en aleaciones Fe₆₅Co₃₅).

10

Reivindicaciones

1. Material microcompuesto de imán permanente libre de tierras raras que comprende (A) micropartículas de una fase magnéticamente dura, (B) micropartículas nanoestructuradas de una fase magnéticamente blanda y (C) un agente de acoplamiento.
2. El material de la reivindicación 1, donde los tamaños de partícula de las fases (A) y (B) están comprendidos entre 0,2 y 100 μm .
3. El material según reivindicaciones 1 y 2 donde la composición está comprendida entre los rangos 80%-99% en peso de fase (A) y 1%-20% en peso de fase (B) y 0,5%-15% en peso del agente de acoplamiento (C).
4. El material según reivindicaciones 1 a 3 donde la fase (A) presenta un campo coercitivo superior a 240 kA/m y una imanación inferior a 525 kA/m; y la fase (B) presenta una imanación de saturación superior a 910 kA/m y campo coercitivo inferior a 13 kA/m.
5. El material según reivindicaciones 1 a 4 donde la fase (A) es $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ y la fase (B) tiene composición $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{16,5}\text{B}_6\text{Nb}_3\text{Cu}_1$, $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$ o una combinación de ambos.
6. El material según reivindicaciones 1 a 4 donde la fase (A) es $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ y la fase (B) tiene composición $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$.
7. El material según reivindicaciones 1 a 4 donde la fase (A) es $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ y la fase (B) tiene composición $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$.
8. El material según reivindicaciones 1 a 7 donde el agente de acoplamiento es un surfactante.
9. El material según reivindicación 8 donde el agente de acoplamiento es ácido oleico.
10. Método de fabricación del material de la reivindicación 1 que comprende:
 - a. Acondicionamiento del tamaño de partícula de la fase magnética dura (A) para la obtención de tamaños de partícula comprendidos entre 0,2 y 100 μm .

- b. Acondicionamiento del tamaño de partícula de la fase magnética blanda (B) para la obtención de tamaños de partículas nanoestructuradas comprendidos entre 0,2 y 100 μm .
- c. Mezclado por molienda mecánica de bolas, la fase (A) y la fase (B) junto con un agente de acoplamiento (C) empleando un disolvente.
- d. Tratamiento térmico de la mezcla.
11. Método de fabricación del material según la reivindicación 10 donde la fase (A) es $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.
12. Método de fabricación del material nanoestructurado, según reivindicación 10, donde el acondicionamiento de la fase magnética blanda (B) se realiza a partir de cintas amorfas de composición de base FeSiB o FeCoSiB que se someten a un tratamiento térmico previo en atmósfera inerte para inducir la nanocrystalización controlada y fragilizar las muestras y, posteriormente, a molienda mecánica para reducir el tamaño de partícula.
13. Método de fabricación del material nanoestructurado, según reivindicaciones 10 y 11, donde la fase B tiene una composición $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{16,5}\text{B}_6\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ y $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$.
14. Método de fabricación del material nanoestructurado, según reivindicaciones 10 y 11, donde la fase (B) tiene composición $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$.
15. Método de fabricación del material nanoestructurado según reivindicación 10, donde el acondicionamiento de la fase magnética blanda (B) se realiza mediante aleación por molienda mecánica de micropartículas de Fe y Co, obteniendo micropartículas de $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$.
16. Método de fabricación del material nanoestructurado, según reivindicaciones 10 y 15, donde la fase (B) tiene composición $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$.
17. Método de fabricación del material, según reivindicaciones 10 a 17, donde la composición está comprendida entre los rangos 80%-99% en peso de fase (A) y 1%-20% en peso de fase (B) y 0,5%-15% en peso del agente de acoplamiento (C).

18. Método de fabricación del material, según reivindicaciones 10 a 18, donde la etapa de mezclado a) puede ser mediante molienda mecánica por vía seca, mecánica por vía húmeda y/o crio-molienda.
- 5 19. Método de fabricación del material, según reivindicaciones 10 a 19, donde la etapa d) de tratamiento térmico de la mezcla obtenida en la etapa c) se realiza en atmósfera inerte a una temperatura comprendida entre 50°C y 400°C.
- 10 20. Método de fabricación del material, según reivindicaciones 10 a 20, donde el porcentaje de agente de acoplamiento que se mantiene en el microcomposite después de la etapa d) es al menos un 10% respecto del agente de acoplamiento incorporado en la etapa c).
- 15 21. Uso del material reivindicado en aplicaciones como imán permanente, en particular en motores, generadores y actuadores.
22. Uso del material reivindicado en aplicaciones como imán permanente en motores de vehículos de tracción mecánica.

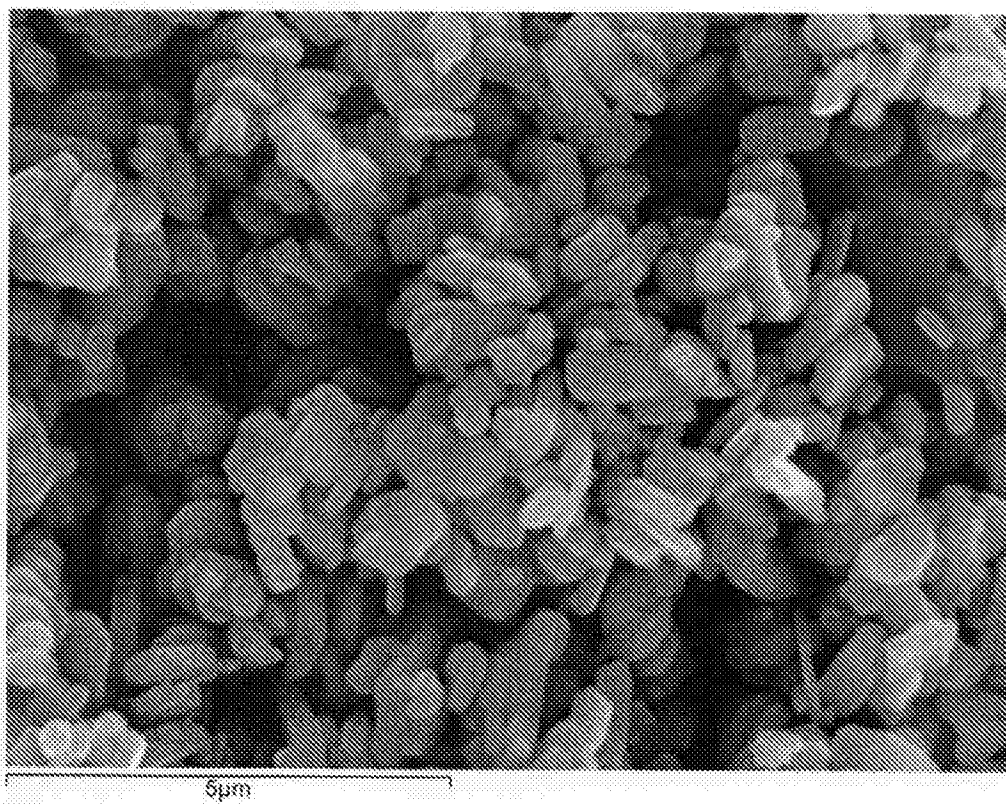


Figura 1a

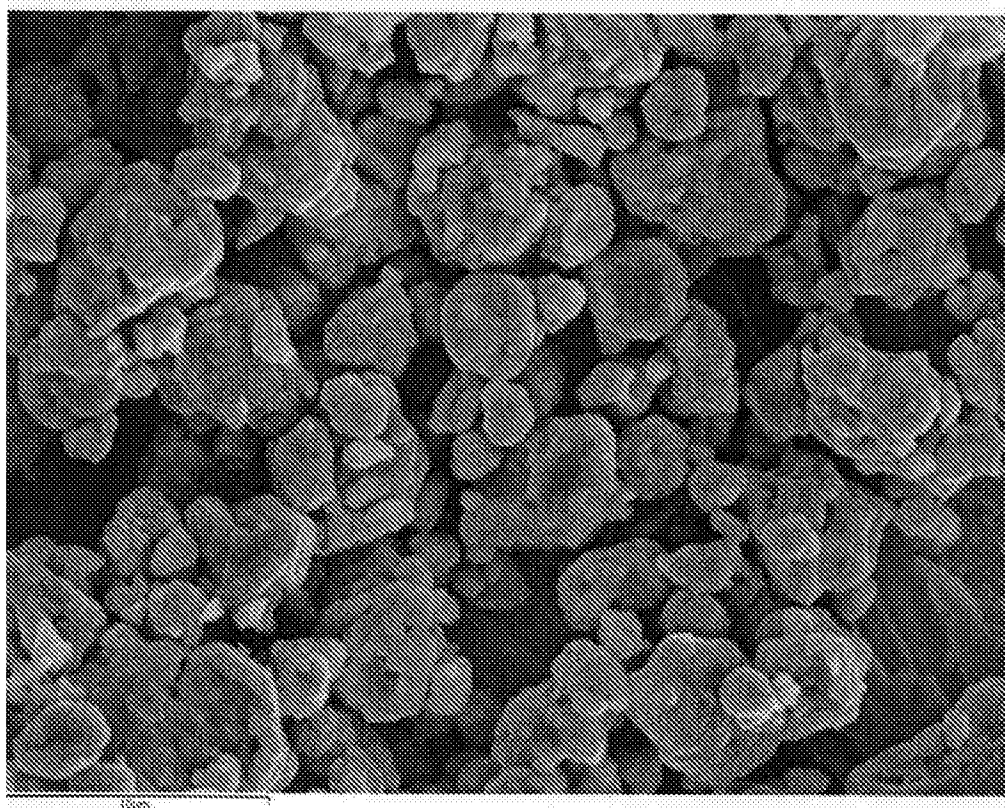


Figura 1b

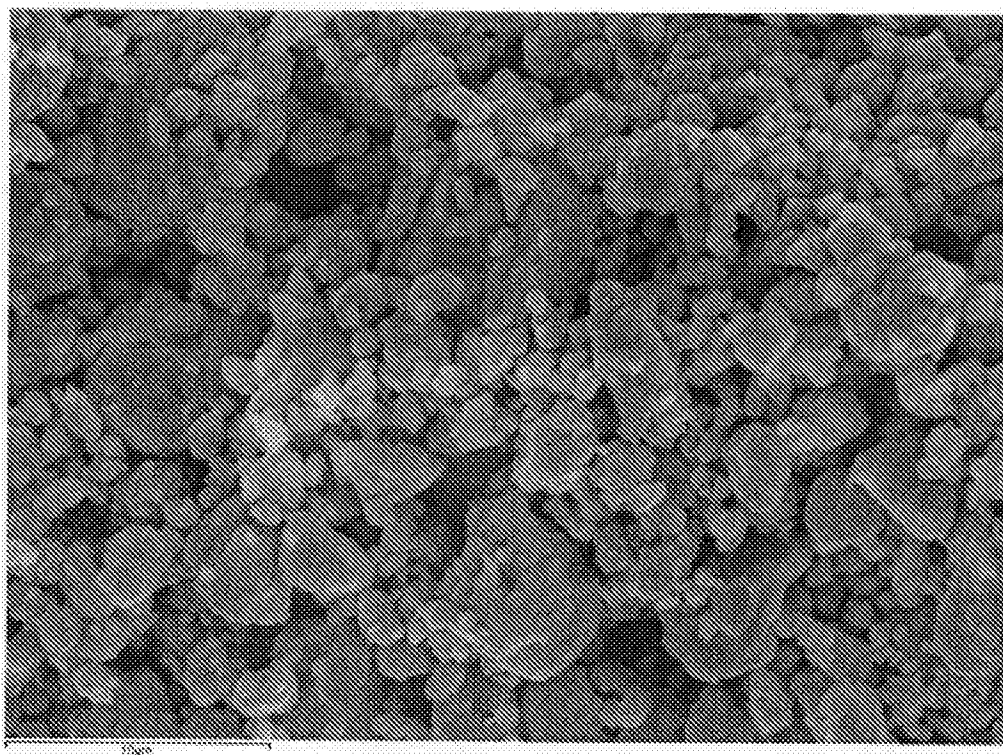


Figura 1c

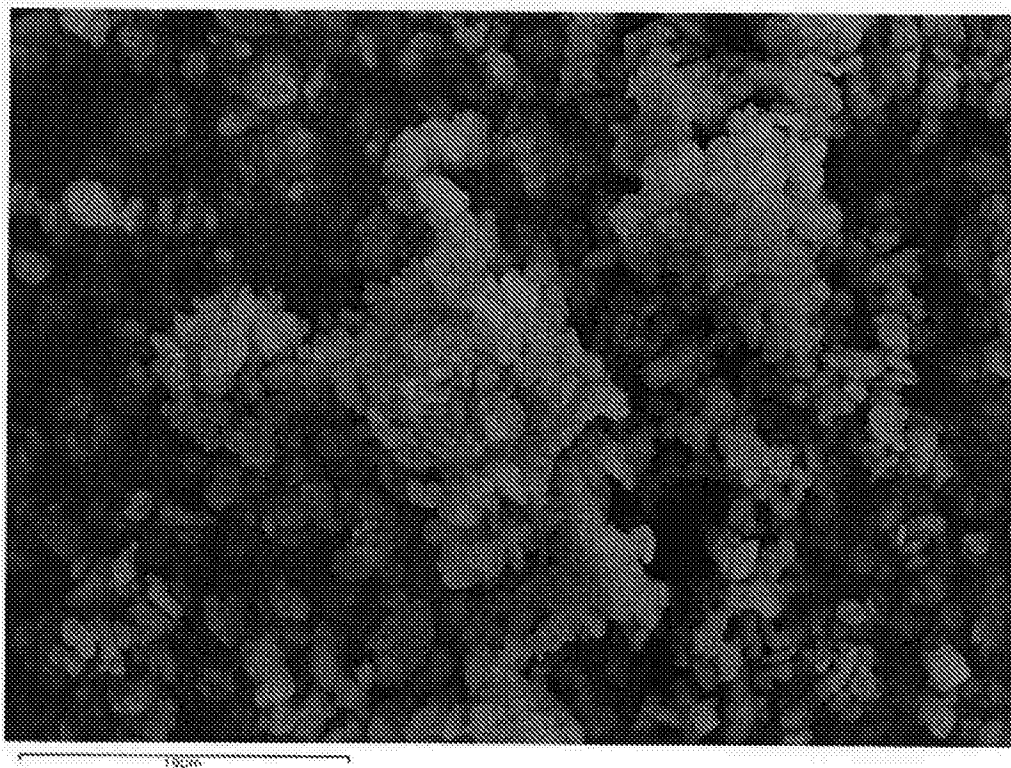


Figura 2

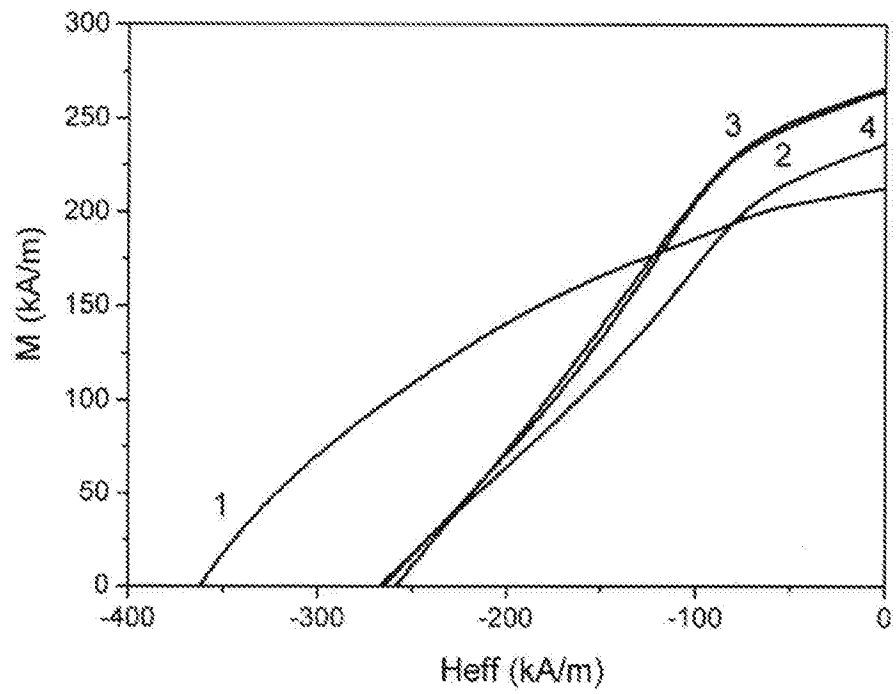


Figura 3

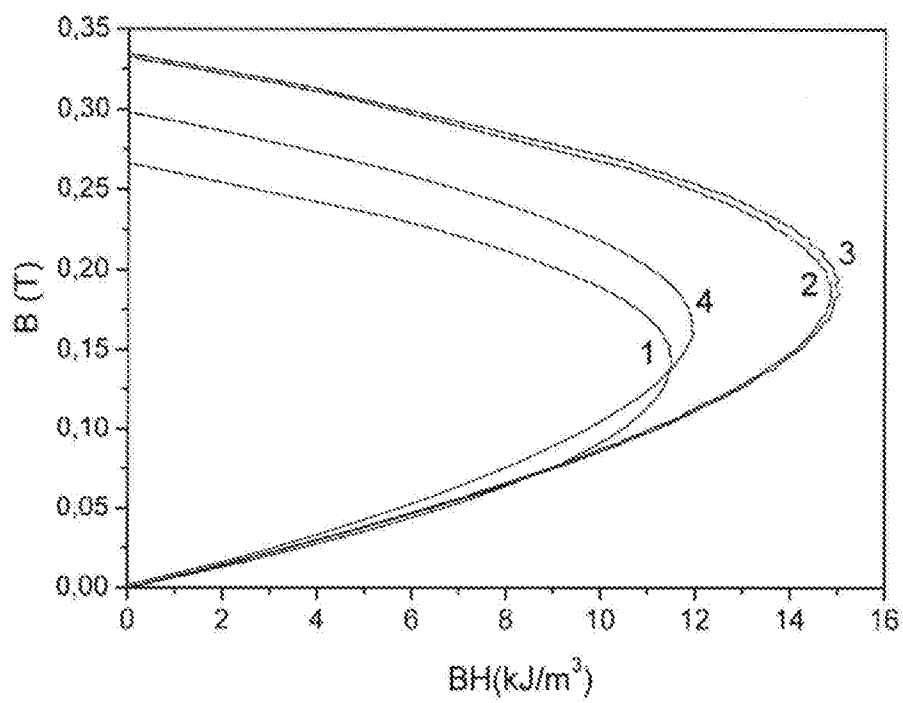


Figura 4

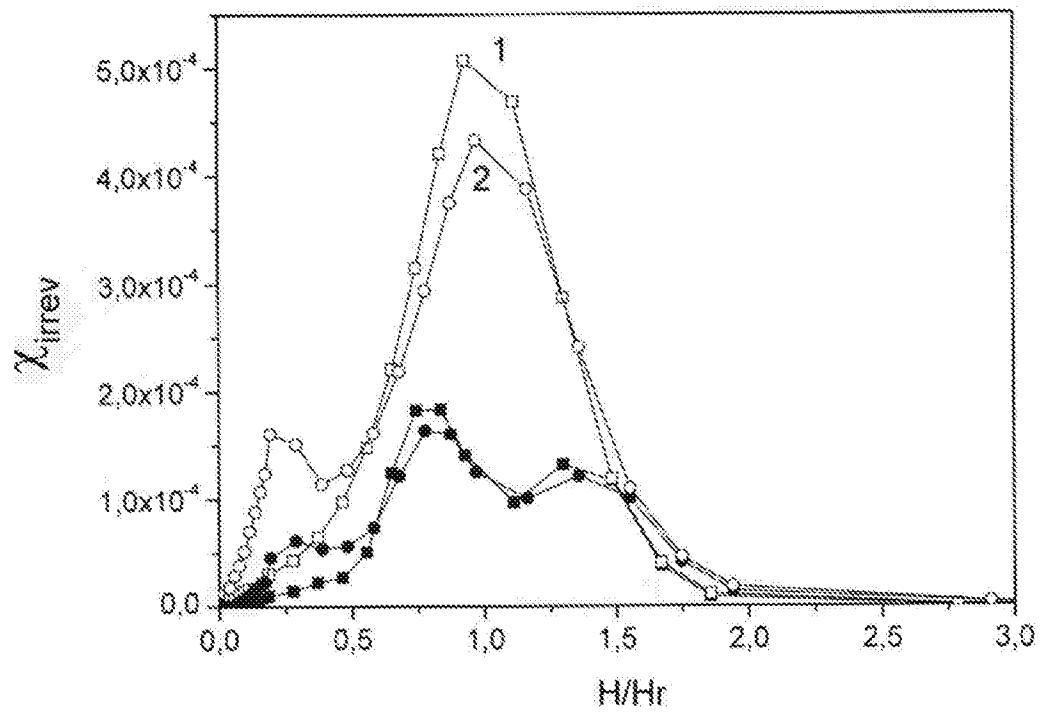


Figura 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2017/000012

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01F7/02 (2006.01)

H01F41/00 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, NPL, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013010173 A1 (UNIV NORTHEASTERN ET AL.) 17/01/2013, pages 12 - 13.	1-22
A	YANG HAIBO et al., Enhanced remanence and (BH) _{max} of BaFe ₁₂ O ₁₉ /CoFe ₂ O ₄ composite ceramics prepared by the microwave sintering method. Materials Chemistry and Physics, 27/04/2015, Vol. 160, Pages 5 - 11, ISSN 0254-0584, <DOI: doi:10.1016/j.matchemphys.2015.04.032> paragraphs: "Experimental" and "Results and discussion".	1-22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07/04/2017

Date of mailing of the international search report
(19/04/2017)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer
M. García Poza

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Telephone No. 91 3495568

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2017/000012

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	XIE TAIPING et al., Magnetic composite ZnFe ₂ O ₄ /SrFe ₁₂ O ₁₉ : Preparation, characterization, and photocatalytic activity under visible light. Applied Surface Science, 04/03/2013, Vol. 273, Pages 684 - 691, ISSN 0169-4332, <DOI: doi:10.1016/j.apsusc.2013.02.113> paragraph: "Experimental procedures".	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2017/000012

Information on patent family members

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO2013010173 A1 -----	17.01.2013 -----	US2014210581 A1 -----	31.07.2014 -----

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2017/000012

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

H01F7/02 (2006.01)

H01F41/00 (2006.01)

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

H01F

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, WPI, NPL, INSPEC

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	WO 2013010173 A1 (UNIV NORTHEASTERN ET AL.) 17/01/2013, páginas 12 - 13.	1-22
A	YANG HAIBO et al., Enhanced remanence and (BH) _{max} of BaFe ₁₂ O ₁₉ /CoFe ₂ O ₄ composite ceramics prepared by the microwave sintering method. Materials Chemistry and Physics, 27/04/2015, Vol. 160, Páginas 5 - 11, ISSN 0254-0584, <DOI: doi:10.1016/j.matchemphys.2015.04.032> apartados: "Experimental" y "Results and discussion".	1-22

☒ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
07/04/2017

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
19 de abril de 2017 (19/04/2017)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
M. García Poza
Nº de teléfono 91 3495568

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2017/000012

C (Continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	XIE TAIPING et al., Magnetic composite ZnFe ₂ O ₄ /SrFe ₁₂ O ₁₉ : Preparation, characterization, and photocatalytic activity under visible light. Applied Surface Science, 04/03/2013, Vol. 273, Páginas 684 - 691, ISSN 0169-4332, <DOI: doi:10.1016/j.apsusc.2013.02.113> Apartado: "Experimental procedures".	1-22

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2017/000012

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
WO2013010173 A1 -----	17.01.2013 -----	US2014210581 A1 -----	31.07.2014 -----