

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 905 618**

51 Int. Cl.:

H01F 41/02 (2006.01)
H01F 1/057 (2006.01)
C23C 10/30 (2006.01)
C23C 24/08 (2006.01)
C23C 30/00 (2006.01)
C23C 8/02 (2006.01)
C23C 8/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.03.2018 PCT/CN2018/080650**
87 Fecha y número de publicación internacional: **25.10.2018 WO18192346**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2018 E 18787125 (6)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.12.2021 EP 3614403**

54 Título: **Método para preparar material de imán permanente de tierras raras**

30 Prioridad:

19.04.2017 CN 201710258413

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

11.04.2022

73 Titular/es:

**ADVANCED TECHNOLOGY & MATERIALS CO., LTD. (100.0%)
No. 76 Xueyuan Nanlu, Haidian District
Beijing 100081, CN**

72 Inventor/es:

**ZHOU, LEI;
CHENG, XINGHUA;
LIU, TAO y
YU, XIAOJUN**

74 Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 2 905 618 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para preparar material de imán permanente de tierras raras

5 Antecedentes

Campo de la Solicitud

10 La presente invención se relaciona con un método para preparar material de imán permanente de tierras raras y, en particular, se relaciona con un método en el cual uno o más compuestos ricos en tierras raras pesadas y polvos metálicos puros se adhieren a la superficie de un imán sinterizado de NdFeB mediante el uso de electricidad estática, y el tratamiento a alta temperatura y el envejecimiento a baja temperatura se realizan para mejorar el rendimiento del imán, lo cual pertenece al campo técnico de material de imán permanente de tierras raras.

15 Antecedentes de la Solicitud

Los materiales de imán permanente de NdFeB se usan ampliamente en los campos de vehículos eléctricos híbridos, generación de energía eólica, motores de ahorro de energía e inversores de aire acondicionado, y similares. En estos campos, se requiere que los imanes funcionen a alta temperatura por mucho tiempo, y los imanes permanentes de tierras raras deberían tener una elevada coercitividad H_{cj}. Convencionalmente, un método efectivo para mejorar la coercitividad H_{cj} de los imanes sinterizados de NdFeB es reemplazar el Nd en Nd₂Fe₁₄B, el cual es la fase principal del imán, por elementos pesados de tierras raras como el disprosio (Dy) y el terbio (Tb) para formar (Nd, Dy)₂Fe₁₄B. La anisotropía de (Nd, Dy)₂Fe₁₄B es más fuerte que la de Nd₂Fe₁₄B, por lo que la H_{cj} del imán mejora significativamente. Sin embargo, estos elementos pesados de tierras raras son escasos y costosos. Por otro lado, los momentos magnéticos de Nd y el hierro están dispuestos en paralelo, mientras que los de Dy y el hierro están dispuestos en antiparalelo. Por lo tanto, la remanencia Br y el producto máximo de energía magnética (BH)_{max} del imán disminuirán.

En años recientes, muchos institutos de investigación han informado sobre varios procesos para difundir elementos de tierras raras desde la superficie del imán hacia el interior del sustrato. El documento EP 3136407 A1 describe una etapa la cual realiza un tratamiento térmico a la temperatura de sinterización de un imán sinterizado basado en R-T-B o inferior, mientras que un polvo de una aleación RLM (donde RL es Nd y/o Pr; M es uno o más seleccionados de entre Cu, Fe, Ga, Co y Ni) y un polvo de un fluoruro RH (donde RH es Dy y/o Tb) están presentes en una superficie del imán sinterizado basado en R-T-B. El documento US 2012/280775 A1 describe un cuerpo de imán sinterizado (R_aT₁_bM_cB_d) recubierto con una mezcla de polvo de un compuesto intermetálico R¹_iM¹_j, R¹_xT²_y, M¹_z, R¹_iM¹_jH_k, aleación (M¹_dM²_e) o polvo metálico (M¹) y un óxido de tierras raras (R²) que se trata por difusión. El óxido R² se reduce parcialmente durante el tratamiento de difusión, de modo que puede introducirse una cantidad significativa de R² cerca de las interfaces de los granos de la fase primaria dentro del imán a través de los pasajes en forma de bordes de granos. La fuerza coercitiva aumenta mientras se minimiza la disminución de la remanencia. El documento US 2017/062127 A1 describe un método para preparar un material de imán permanente, el método comprende la etapa de recubrimiento y la etapa de infiltración, en donde, el recubrimiento de una sustancia que contiene elementos de tierras raras sobre la superficie de un imán permanente, el imán tiene un grosor de 10 mm o menos al menos en una dirección, después colocar el imán en un contenedor, aspirar hasta una presión atmosférica por debajo de 10 Pa, cerrar el pasaje y después tratar térmicamente el recipiente cerrado.

Estos procesos permiten que los elementos de tierras raras infiltrados pasen a lo largo de los bordes del grano y el área de la superficie del grano de la fase principal, de modo que los elementos de tierras raras puedan distribuirse óptimamente, lo cual no solo mejora la coercitividad, sino que también ahorra la cantidad de uso de tierras raras preciosas, y la remanencia y producto de energía magnética no han sufrido una reducción significativa. En la actualidad, las investigaciones sobre la mejora del rendimiento del imán que utiliza el principio de difusión sobre el borde de grano se han realizado por más de diez años en el país y en el extranjero. La tecnología de tratamiento por difusión en el borde de grano usa principalmente recubrimiento, deposición, enchapado, pulverización, adhesión y similares para adherir polvos metálicos (como Dy, Tb u otros elementos de tierras raras) o compuestos a la superficie exterior del imán y los polvos metálicos o los compuestos se difunden en la fase principal del imán sinterizado a través de la difusión en el borde de grano mediante el tratamiento térmico. Esta técnica de difusión en el borde de grano tiene un efecto significativo sobre la composición, microestructura y propiedades magnéticas del imán sinterizado de NdFeB. Sin embargo, en estas investigaciones, todavía hay algunos problemas por resolver con urgencia: (1) El método de adhesión de Dy/Tb a la superficie del imán sinterizado de NdFeB mediante pulverización tiene defectos tales como baja productividad, elevado costo de proceso y fácil formación de fisuras de fusión y similares. Durante el proceso de evaporación, una gran cantidad de metales de tierras raras se dispersan en la cámara del horno de calentamiento, lo cual provoca un desperdicio innecesario de metales pesados de tierras raras. (2) Se usa el método de precipitación en fase de vapor y tiene las desventajas de una baja tasa de utilización de elementos pesados de tierras raras y una alta temperatura de procesamiento. (3) Los óxidos o fluoruros de tierras raras se recubren sobre la superficie, se calientan y se difunden, lo que tiene el problema de que es una limitación en el aumento de la coercitividad. (4) En adición, como hacer un uso más eficiente de los recursos de Dy/Tb también es un tema clave en tecnologías como Dy/Tb que es costosa.

Resumen

Orientado a los defectos de la tecnología existente, un objeto de la presente invención es proporcionar un método para preparar material de imán permanente de tierras raras. En este método, uno o más compuestos ricos en elementos pesados de tierras raras y otros polvos metálicos puros se adhieren electrostáticamente a la superficie del sustrato de NdFeB, se sinterizan a alta temperatura para preparar un material de imán permanente de tierras raras. Este método no solo realiza la disposición ordenada de los elementos de tierras raras en la superficie y dentro del sustrato de NdFeB, sino que también aumenta la coercitividad del imán, mientras tanto, la remanencia no se reduce significativamente de manera sustancial.

Para lograr el objeto mencionado anteriormente, se usa la siguiente solución técnica en la presente invención.

Un método para preparar material de imán permanente de tierras raras comprende: etapa 1, pesar polvos de tres materias primas H, M y Q, de acuerdo con el contenido atómico porcentual en la fórmula general $H_{100-x}M_xQ_y$, y realizar el tratamiento de mezclado y tratamiento de tamizado secuencialmente sobre las tres materias primas en nitrógeno u otros ambientes libres de oxígeno para obtener un polvo compuesto; en la fórmula general, H es uno o más de fluoruro o polvo de óxido de Dy, Tb, DyTb, Ho y Gd, M es polvo(s) de metal Nd o/y Pr, y Q es uno o más en polvos metálicos de Cu, Al, Zn, Ga y Sn, x e y son, respectivamente, los contenidos atómicos porcentuales de la materia prima M y la materia prima Q, $x=1-15$ (tal como 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15), $y=4-25$ (tal como 5, 7, 8, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 20, 23); etapa 2, mecanizar un imán sinterizado de NdFeB en una forma y tamaño prescritos, y después realizar la limpieza y el secado de la superficie para obtener un imán de NdFeB a tratarse; etapa 3, adherir el polvo compuesto a la superficie del imán de NdFeB a tratarse mediante electricidad estática en un ambiente libre de oxígeno para obtener un imán de NdFeB, cuya superficie está adherida con una película de polvo compuesto, en donde: el polvo compuesto se pulveriza sobre la superficie del imán de NdFeB para ser tratado con una pistola de pulverización electrostática; en lo cual, las condiciones tecnológicas son las siguientes:

el voltaje es 30-120 kV;

el tiempo es 5-40 s;

la velocidad de movimiento de la pistola de pulverización es 5-45 cm/s;

la distancia de pulverización es de 8-35 cm;

en donde el grosor de la película de polvo compuesto es 10-40 μm .

Etapas 4, realizar un tratamiento térmico al vacío en el imán de NdFeB, a la superficie del cual está adherida, y después enfriar el horno para obtener un imán difuso de NdFeB.

Etapas 5, realizar un tratamiento de templado (es decir, un tratamiento de envejecimiento) en el imán difundido de NdFeB para obtener el material de imán permanente de tierras raras.

El principio técnico de la presente invención es mejorar el rendimiento del imán por medio de adhesión electrostática, tratamiento de difusión en el borde de grano y posterior tratamiento de templado. En donde, una película de polvo que tiene una fuerte fuerza de unión y formada por los compuestos ricos en elementos pesados de tierras raras y polvos metálicos puros puede formarse sobre la superficie del imán sinterizado de NdFeB por medio de adhesión electrostática. Los compuestos ricos en elementos pesados de tierras raras y polvos metálicos puros se adhieren a la superficie del imán por acción electrostática, y la difusión en el borde de grano se logra mediante un tratamiento térmico posterior, aumentando de este modo la característica de coercitividad del imán.

El papel del componente H es principalmente proporcionar elementos pesados de tierras raras para el tratamiento posterior y mejorar la propiedad magnética del imán mediante la sustitución de elementos.

El papel principal del componente M es doble: por un lado, las tierras raras pesadas en los polvos compuestos de tierras raras pesadas se reducen a formar una sustancia elemental de metales pesados a alta temperatura; por otro lado, se incrementa el número de fases intergranulares en el procedimiento de difusión en el borde de grano del imán, lo que contribuye a incrementar la eficiencia. Como se describe en el presente documento, cuando el contenido de M es 0, el reemplazo y la sustitución de la tierra rara pesada requerirá una forma más complicada de realización, por ejemplo, se adiciona un agente reductor y el agente reductor no puede afectar el rendimiento del imán, o la fase rica en neodimio del imán reacciona con las tierras raras pesadas. Como se describe en el presente documento, cuando el porcentaje atómico de M es mayor que 20, causará desperdicio y también reducirá el efecto de difusión. Aquí, M es Nd, Pr o PrNd (es decir, un polvo mixto de dos metales de Pr y Nd, de los cuales la relación de masa es preferentemente 1:2-1:5, como 1:2, 1:2,5, 1:3, 1:4, 1:4,5, 1:5).

La tierra rara pesada después del reemplazo debe difundirse desde la capa superficial del imán hasta el núcleo. La fluidez y humectabilidad de la fase líquida son importantes, lo cual es significativo para los resultados de la difusión y la eficiencia. El papel principal del componente Q es aumentar la fluidez y la humectabilidad de los elementos pesados de tierras raras después de ser reemplazados, para mejorar la eficiencia de difusión. Como se describe en el presente documento, cuando el contenido atómico porcentual de Q es mayor que 40, la concentración de los elementos pesados de tierras raras en la fase líquida fluyente se diluye, lo cual es desventajoso para la mejora en el rendimiento del imán y el efecto de difusión.

En el método mencionado anteriormente, en la etapa 1, x es 1-15, y es 4-25 en la fórmula general.

En el método mencionado anteriormente, como una realización preferente, en la etapa 1, M es polvo de metal PrNd (es decir, un polvo mixto de dos metales Pr y Nd), y la relación de masa de Pr y Nd es 1:2-1:5 (tal como 1:2, 1:2,5, 1:3, 1:4, 1:4,5 y 1:5). En el método mencionado anteriormente, como una realización preferente, en la etapa 1, los polvos de materia prima tienen un tamaño de partícula de malla -150 (menos de 106 μm), y el tratamiento de tamizado significa tamizar con un tamiz de malla 150 (106 μm). Como el tamaño de partícula del polvo es pequeño y menor de malla 150 (106 μm), y es posible que una pequeña parte se aglomere durante el mezclado y, por lo tanto, es necesario realizar el tamizado después del mezclado. El proceso de mezclado de polvo puede ser un proceso convencional en la técnica, tal como mezclar polvo por rotación de 360° mediante el uso de un equipo de mezclado común en la actualidad.

En el método mencionado anteriormente, como una realización preferente, en la etapa 2, el grosor del imán de NdFeB a tratarse en la dirección de orientación es de 1-8 mm (tal como 2 mm, 3 mm, 4 mm, 5 mm, 6 mm, 7 mm). Si el grosor es demasiado pequeño, el imán es propenso a deformarse por flexión en el tratamiento posterior. Y si el grosor es demasiado grande, el efecto de la difusión en el borde del grano no puede alcanzar el núcleo del imán, que resulta en una gran diferencia entre el rendimiento interno y externo.

En el método mencionado anteriormente, como una realización preferente, en la etapa 2, el procedimiento de limpieza de la superficie es el siguiente: en primer lugar, colocar el imán sinterizado de NdFeB en un tanque de desengrasado y remojar por 8-15 minutos (tal como, 10 min, 12 min y 14 min) para eliminar la mancha de aceite en la superficie del imán; después de realizado el primer lavado con agua, decapar con ácido, el segundo lavado con agua y, secuencialmente, un tratamiento ultrasónico, finalmente, secar al aire la superficie del imán sinterizado de NdFeB. Preferentemente, el decapado con ácido se realiza con HNO_3 diluido (concentración de fracción de masa de 50-70 %) y el tiempo del mismo es 20-45 s (tal como 22 s, 28 s, 35 s, 39 s y 44 s), y el tiempo de tratamiento ultrasónico es 20-45 s (tal como 22 s, 28 s, 35 s, 39 s y 44 s), el secado al aire es secado rápido mediante el uso de viento fuerte.

En el método mencionado anteriormente, como una realización preferente, en la etapa 3, el grosor de la película de polvo compuesto es 10-40 μm (tal como 12 μm , 15 μm , 20 μm , 25 μm , 30 μm , 35 μm y 38 μm). Las películas con un grosor superior a 40 μm tienen una pobre adherencia y el efecto de la difusión en el borde de grano ya ha alcanzado lo mejor por debajo de 40 μm y un grosor mayor no es útil para mejorar el rendimiento. Si es demasiado pequeño, la capacidad de mejorar el rendimiento es limitada. Más preferentemente, el grosor de la película de polvo compuesto es 25-40 μm (tal como 26 μm , 28 μm , 32 μm , 36 μm y 39 μm).

En la técnica anterior, el polvo que contiene el agente de curado se adhiere a la superficie de la pieza de trabajo mediante el uso generalmente de electricidad estática, lo cual desempeña el papel de proteger la superficie de la pieza de trabajo después del curado a baja temperatura. Si el polvo electrostático no contiene el agente de curado para curar, el polvo es difícil de adherir a la superficie de la pieza de trabajo durante mucho tiempo, y no puede desempeñar el papel de proteger la pieza de trabajo. Sin embargo, el polvo de materia prima para mejorar el rendimiento del material de imán permanente en la presente invención no puede contener un agente de curado (si está contenido, hay un efecto adverso en el tratamiento posterior a alta temperatura), y tampoco hay proceso de curado, por lo que es crítico y difícil controlar la fuerza adhesiva del polvo compuesto sobre la superficie del imán y el grosor de formación de la película. El polvo compuesto se pulveriza sobre la superficie del imán de NdFeB a tratarse mediante el uso de una pistola de pulverización electrostática ya que el inventor controla los parámetros tales como voltaje, tiempo y similares. Se obtiene una capa de película con un grosor adecuado y la fuerza adhesiva es buena.

En el método mencionado anteriormente, en la etapa 3, el polvo compuesto se pulveriza sobre la superficie del imán de NdFeB a tratarse mediante una pistola de pulverización electrostática. Esto es, el polvo compuesto es transportado con electrones positivos o negativos mediante la pistola de pulverización, los cuales aceleran y golpean el imán de NdFeB a tratarse que está conectado al cátodo o al ánodo. En donde, las condiciones tecnológicas se muestran como sigue.

El voltaje es 30-120 kV (tal como 35 kV, 40 kV, 50 kV, 60 kV, 70 kV, 80 kV, 90 kV, 100 kV, 110 kV y 115 kV), que proporciona la fuerza electromotriz entre iones positivos y negativos. Si el voltaje es demasiado bajo, la fuerza de impacto de las partículas del polvo es débil y la adherencia es pobre. Si el voltaje es demasiado alto, se generará una corriente corona más alta entre la pieza de trabajo y la tobera, y la seguridad es deficiente. Más preferentemente, es 50-90 kV.

El tiempo es 5-40 s (tal como, 8 s, 12 s, 16 s, 20 s, 25 s, 30 s, 35 s y 38 s). Cuando el tiempo es demasiado corto, el polvo adherido es menor y el grosor de la película es pequeño. Cuando el tiempo es demasiado largo, como el polvo adherido alcanza un cierto grosor y no se necesita más polvo (requerido para efectos posteriores), y la adherencia entre los polvos se vuelve pobre. Más preferentemente, este es 15-30 s.

La velocidad de movimiento de la pistola de pulverización es 5-45 cm/s (tal como 6 cm/s, 8 cm/s, 10 cm/s, 15 cm/s, 20 cm/s, 25 cm/s, 30 cm/s, 35 cm/s, 40 cm/s y 42 cm/s). Si la velocidad es demasiado rápida, la adherencia del polvo es desigual. Si la velocidad es demasiado lenta, el desperdicio de polvo es grave. Más preferentemente, esta es 10-30 cm/s.

5 La distancia de pulverización es 8-35 cm (tal como, 10 cm, 12 cm, 15 cm, 18 cm, 22 cm, 24 cm, 25 cm y 28 cm). Si la distancia de pulverización es demasiado corta, la seguridad es deficiente, ya que la pistola de pulverización se usa para sacar el polvo por el flujo de aire, el cual tiene un impacto sobre el polvo adherido. Si la distancia de pulverización es demasiado grande, la distancia a la que vuela el polvo aumentará y se reducirán tanto la tasa de adherencia como la fuerza de adherencia. Y la eficiencia se reduce y el costo aumenta. Más preferentemente, esta es 15-25 cm. Se utiliza una pistola de pulverización electrostática en la presente solicitud y la calidad, el grosor y el costo de la película formada están influenciados por el control de los parámetros anteriores (voltaje, tiempo, velocidad de movimiento de la pistola de pulverización y distancia de pulverización), finalmente, el polvo compuesto es pulverizado sobre la superficie del imán de NdFeB a tratarse. Se obtiene la capa de película que tiene un grosor adecuado y una buena fuerza adhesiva, mientras tanto, se reduce el costo de producción.

En el método mencionado anteriormente, como una realización preferente, en la etapa 4, las condiciones del tratamiento térmico al vacío se muestran como sigue. El grado de vacío es superior a 10^{-3} Pa (tal como 5×10^{-4} Pa, 1×10^{-4} Pa, 8×10^{-5} Pa, 5×10^{-5} Pa y 1×10^{-6} Pa), la temperatura de mantenimiento es 650-1050 °C (tal como 650 °C, 700 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C, 1000 °C y 1020 °C), y el tiempo de mantenimiento es 5-50 h (tal como 6 h, 10 h, 20 h, 30 h, 40 h y 48 h). Si la temperatura de mantenimiento es demasiado baja, el efecto del tratamiento no es obvio. Si la temperatura de mantenimiento es demasiado alta, el grano crecerá de forma anormal y, en cambio, las propiedades magnéticas se deteriorarán. La combinación de la temperatura y el tiempo ayudará a tener un buen efecto de tratamiento, así como también usar las fuentes de energía de manera efectiva. Más preferentemente, en la etapa 4, la temperatura de mantenimiento es 830-870 °C (tal como 835 °C, 840 °C, 845 °C, 850 °C, 855 °C, 860 °C y 865 °C), y el tiempo de mantenimiento es 30-40 h (tal como, 32 h, 34 h, 36 h y 38 h).

En el método mencionado anteriormente, como una realización preferente, en la etapa 4, el enfriamiento del horno se realiza hasta que la temperatura no sea mayor que 50 °C (tal como, 25 °C, 30 °C, 35 °C, 40 °C y 45 °C). Si se retira del horno a más de 50 °C, por un lado, el imán es fácil de absorber la humedad y similares en el ambiente circundante en estado caliente, lo cual es adverso para las propiedades magnéticas. Por otro lado, esto no es propicio para el calentamiento de los componentes en el cuerpo del horno y se reduce la vida útil. Y los caracteres físicos después de la oxidación parcial también han cambiado, que resulta en que la distribución de temperatura en el cuerpo del horno cambie.

En el método mencionado anteriormente, como una realización preferente, en la etapa 5, la temperatura del tratamiento de templado es 420-640 °C (tal como 430 °C, 460 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C) C y 630 °C), y el tiempo es 2-10 h (tal como 3 h, 4 h, 6 h, 8 h y 9 h). Bajo este sistema de templado, esto es bueno para la formación y mantenimiento de la fase rica en neodimio de borde de grano. Y el rendimiento del producto se verá reducido al no caer en este intervalo de temperatura. Más preferentemente, en la etapa 5, la temperatura del tratamiento de templado es 420-480 °C (tal como 425 °C, 430 °C, 445 °C, 455 °C y 470 °C), y el tiempo del mismo es 4 -6 h (tal como 4,5 h, 5 h y 5,5 h).

En el método mencionado anteriormente, un dispositivo de tratamiento en la etapa 4 puede ser un horno de tratamiento térmico al vacío.

En el método mencionado anteriormente, como una realización preferente, después de la etapa 5, se incluye además una etapa de postratamiento, la cual comprende: remojar el material de imán permanente de tierras raras en ácido nítrico diluido para eliminar las adherencias residuales en la superficie, y después limpiar el material de imán permanente de tierras raras con agua desionizada. Preferentemente, el ácido nítrico diluido es una solución de ácido nítrico en alcohol y la concentración en masa es 2-10 % (3 %, 4 %, 5 %, 6 %, 7 %, 8 % y 9 %). Si la concentración es demasiado alta, la ventana de combinación de tiempo será muy pequeña, la posibilidad de residuos aumentará. Si la concentración es baja, la eficiencia disminuirá. Más preferentemente, la concentración de masa es 4-6 %, el tiempo de remojo es 60-180 s (tal como 65 s, 70 s, 85 s, 100 s, 120 s, 145 s, 160 s, 170 s y 175 s). Después del tratamiento de templado, las adherencias residuales en la superficie del imán no son magnéticas, lo cual afectará el rendimiento del imán. El postratamiento mencionado anteriormente se realiza para eliminar esta capa de sustancia y pueda obtenerse un imán con un rendimiento mejorado adicional, y el tiempo de remojo está relacionado con el grosor de la película.

En comparación con la técnica anterior, la presente invención tiene los siguientes efectos beneficiosos:

1) El sustrato de NdFeB se combina bien con los compuestos ricos en elementos pesados de tierras raras y los polvos metálicos puros mediante el método de adhesión electrostática. Después del tratamiento a alta temperatura, el compuesto pesado de tierras raras y los polvos de metal puro en la película de polvo se difunden en la región del borde entre la fase principal y la fase rica en neodimio y se acumulan en el imán. La coercitividad de los imanes de NdFeB después de estos tratamientos se mejora significativamente, lo cual

alcanza o supera los efectos de métodos tales como la evaporación, la pulverización y similares. El método de preparación proporcionado en la presente invención mejora las propiedades físicas de la fase en el borde de grano y la región adyacente mediante la adhesión efectiva del polvo compuesto, la temperatura de tratamiento térmico y el tiempo adecuados, y la temperatura de envejecimiento efectivo y el tiempo, de modo que el rendimiento del imán se mejora significativamente, mientras tanto, la cantidad de uso de tierras raras pesadas se ahorra grandemente. Mientras que el método convencional adopta principalmente la forma de adicionar las tierras raras pesadas para aumentar la coercitividad. De esta manera, la remanencia se reduce grandemente por un lado y una gran cantidad de tierras raras pesadas están presentes en las partículas de la fase principal por otro lado, por lo que se necesitan más cantidades de uso de tierras raras pesadas. La coercitividad del material de imán permanente de tierras raras NdFeB preparado mediante el método de preparación proporcionado en la invención puede aumentarse en 4000-14 000 Oe (318,4-1114,4 kA/m), la remanencia solo se reduce en un 1-2 %, y el imán con un rendimiento equivalente puede ahorrar 30 % de la cantidad de uso de tierras raras.

2) Las materias primas necesarias para la evaporación y la pulverización convencionales son metales puros, los cuales son relativamente costosos en comparación con el polvo de fluoruro u óxido utilizado en la presente invención. Esto es, las materias primas usadas en la presente invención son compuestos ricos en elementos pesados de tierras raras (fluoruro u óxido), los cuales son un producto semiacabado antes de la reducción de metales, tienen bajo precio y son fáciles de obtener. Las adhesiones en los procesos convencionales de evaporación y pulverización son, ambos, un proceso simple de adhesión física y requieren ciertas condiciones de temperatura y vacío. Sin embargo, en la presente invención, para el método de adhesión electrostática, la fuerza de unión entre el polvo y el sustrato es más fuerte ya que el polvo y la pieza de trabajo tienen cargas diferentes. Además, una vez finalizado el proceso de adhesión electrostática, este puede reusarse después de la limpieza. Además, la adhesión electrostática puede realizarse a temperatura normal y solo se requiere protección con gas nitrógeno. Por lo tanto, la presente invención abre una ruta novedosa para mejorar el rendimiento del material de imán permanente de tierras raras NdFeB. La invención se usa para mejorar el rendimiento del imán. Por un lado, la eficiencia es alta y la fuerza de unión entre las fijaciones de elementos pesados de tierras raras y el sustrato del imán es fuerte. Por otro lado, el material en polvo residual es conveniente para ser reciclado, la cantidad de tierras raras pesadas usadas se reduce grandemente, el costo del producto se reduce, lo cual hace que la relación precio/rendimiento del producto tenga más ventajas.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama de flujo de la técnica de una realización preferente en la presente invención. La Figura 2 es un diagrama estructural de un material de imán permanente de tierras raras preparado en el Ejemplo 1 de la presente invención. La Figura 3 es un diagrama de variación del rendimiento magnético de los imanes antes y después del tratamiento en el Ejemplo 1 de la presente invención, en el cual la abscisa es el Campo Aplicado, el cual es la intensidad del campo magnético externo, y la ordenada es la Magnetización, la cual es la intensidad de magnetización.

Descripción detallada de las realizaciones

La presente invención se describirá con más detalle a continuación mediante ejemplos en combinación con los dibujos adjuntos con el fin de hacer la presente invención más fácil de entender claramente. Los imanes de NdFeB a tratarse usados en los siguientes ejemplos son todos imanes sinterizados de NdFeB. En cada ejemplo, se usan diferentes marcas y diferentes lotes comerciales de imán sinterizado de NdFeB como imán a tratarse, y el método de la presente invención es aplicable a varios imanes de NdFeB. El equipo usado para la adhesión electrostática es la línea de pulverización electrostática de polvo. El fabricante es Gu'anKeyuXinpeng Automation Control Equipment Co., Ltd., y es la pistola de pulverización electrostática la parte principal que usa la pistola de pulverización de German Wagner.

La Figura 1 muestra un flujo de proceso de una realización preferida del método de la presente invención, que comprende específicamente las etapas de: mecanizado de corte del imán, limpieza de la superficie del imán; preparación de polvos, mezclado y tamizado de polvos; preparación de un imán adherido con una película de polvo mediante adhesión electrostática; tratamiento por difusión en los bordes de los granos y envejecimiento; procesamiento de la superficie del imán. A continuación se dan ejemplos específicos.

Ejemplo 1 (para comparación)

(1) El polvo compuesto se formuló de acuerdo con la fórmula de relación de polvo $(\text{TbF}_3)_{95}\text{Nd}_2\text{Al}_3$. Se pesaron polvo de TbF_3 con un tamaño de partícula de malla -150 (menos de $106 \mu\text{m}$), polvo de Nd metálico con un tamaño de partícula de malla -150 (menos de $106 \mu\text{m}$) y polvo de Al metálico con un tamaño de partícula de malla -150 (menos de $106 \mu\text{m}$). Los polvos anteriores se mezclaron para que fueran uniformes y se tamizaron

a través de una malla 150 (106 μm). Los procesos de mezclado y tamizado de polvos se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno.

(2) En primer lugar, se mecanizó un imán sinterizado de NdFeB de la marca comercial 50H en una forma a tratar, cuyo grosor en la dirección de orientación es 1,96 mm. Después se ingresó el procedimiento de limpieza de la superficie, y el procedimiento de limpieza de la superficie se mostró como sigue: el imán se colocó en el tanque de desengrasado y se remojó por 10 min para eliminar la mancha de aceite en la superficie del imán. La superficie se lavó con agua para limpiar, y después fue decapada con ácido HNO_3 diluido (la concentración es 50 % en peso) por 20 s. Después se lavó nuevamente con agua y se trató mediante onda ultrasónica por 20 s, y la superficie del imán se secó rápidamente mediante viento fuerte, obteniéndose así un imán de NdFeB a tratarse.

(3) En una atmósfera de nitrógeno, el polvo compuesto preparado en la etapa (1) fue transportado con electrones positivos mediante una pistola de pulverización de acuerdo con las condiciones tecnológicas que fueron un voltaje 70 kV, un tiempo de 30 s, la velocidad de movimiento de la pistola de pulverización 20 cm/s y una distancia de pulverización de 20 cm. Se aceleró e impactó sobre el imán de NdFeB a tratarse obtenido en la etapa (2) el cual se conectó al cátodo, obteniéndose así un imán de NdFeB con la película de polvo compuesta adherida a la superficie del mismo, y el grosor de la película fue de aproximadamente 40 μm .

(4) El imán de NdFeB con película de polvo compuesto adherido a la superficie del mismo obtenido en la etapa (3) se colocó en un horno de tratamiento térmico al vacío con un grado de vacío superior a 10^{-3} Pa y se mantuvo a 850 °C por 35 horas. Se enfrió dentro del horno a no más de 50 °C, y después se realizó un tratamiento de templado a 490 °C por 6 horas.

(5) El imán obtenido en la etapa (4) se remojó en ácido nítrico diluido (la concentración fue 6 % en peso) por 80 s para eliminar las adherencias residuales en la superficie del imán. El imán se limpió con agua desionizada para obtener un imán con un rendimiento mejorado.

La coercitividad del material de imán permanente de tierras raras preparado en este ejemplo aumenta en 14240 Oe (1133,5 kA/m), la remanencia se reduce ligeramente y se reduce en 190 Gs (0,0190 T). La variación del rendimiento del imán antes y después del tratamiento (esto es, las pruebas de rendimiento realizadas del imán de NdFeB a tratarse obtenido en la etapa (2) y del imán permanente finalmente obtenido después del tratamiento en las etapas (3), (4) y (5), al igual que los ejemplos posteriores) se muestran en la Tabla 1. La microestructura del material de imán permanente de tierras raras preparado en esta realización se muestra en la Figura 2. Puede verse en la figura que alrededor de las partículas de la fase principal se recubre una fase de borde de grano uniforme y continuo, la cual mejorará grandemente la capacidad de acoplamiento de desmagnetización del imán en el campo magnético externo y es beneficioso para la mejora de la coercitividad del imán. La Figura 3 es un diagrama de variación del rendimiento magnético antes y después del tratamiento en el ejemplo 1 de la presente invención. Puede verse en el diagrama que la coercitividad del NdFeB sinterizado aumenta de 17740 Oe a 31980 Oe (1412,1 kA/m a 2545,6 kA/m), es decir, aumenta en 14240 Oe (1133,5 kA/m), y la remanencia se reduce ligeramente y se reduce de 13960 Gs a 13770 Gs (1,3960 T a 1,3770 T), es decir, se reduce en 190 Gs (0,0190 T) por el tratamiento técnico de las etapas (3), (4) y (5) en este ejemplo.

Ejemplo 2

(1) El polvo compuesto se formuló de acuerdo con la fórmula de relación de polvo $(\text{DyF}_3)_{95}\text{Nd}_1\text{Al}_4$. Se pesaron polvo de DyF_3 con un tamaño de partícula de malla -150 (menos de 106 μm), polvo de Nd metálico con un tamaño de partícula de malla -150 (menos de 106 μm) y polvo de Al metálico con un tamaño de partícula de malla -150 (menos de 106 μm). Los polvos anteriores se mezclaron para que fueran uniformes y se tamizaron a través de una malla 150 (106 μm). Los procesos de mezclado y tamizado de polvos se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno.

(2) En primer lugar, se mecanizó un imán sinterizado de NdFeB de la marca comercial 48H en una forma a tratar, cuyo grosor en la dirección de orientación era de 3 mm. Después se ingresó el procedimiento de limpieza de la superficie, y el procedimiento de limpieza de la superficie fue como sigue: el imán se colocó en el tanque de desengrasado y se remojó por 10 min para eliminar la mancha de aceite en la superficie del imán. La superficie se lavó con agua para limpiar y luego es decapada con ácido HNO_3 diluido por 20 s. Luego se lavó nuevamente con agua y se trató mediante onda ultrasónica por 20 s, y la superficie del imán se secó rápidamente mediante viento fuerte, obteniéndose así un imán de NdFeB a tratarse.

(3) En una atmósfera de nitrógeno, el polvo compuesto preparado en la etapa (1) fue transportado con electrones positivos por una pistola de pulverización de acuerdo a las condiciones tecnológicas que fueron un voltaje 60 kV, un tiempo de 25 s, velocidad de movimiento de la pistola de pulverización 20 cm/s y una distancia de pulverización de 20 cm. Se aceleró e impactó sobre el imán de NdFeB a tratar obtenido en la etapa (2) el cual se conectó al cátodo, obteniéndose así un imán de NdFeB con película de polvo compuesto adherida a la superficie del mismo, y el grosor de la película fue de aproximadamente 30 μm .

(4) El imán de NdFeB con película de polvo compuesto adherido a la superficie obtenido en la etapa (3) se colocó en un horno de tratamiento térmico al vacío con un grado de vacío superior a 10^{-3} Pa y se mantuvo a 830 °C por 30 horas. Se enfrió dentro del horno a no más de 50 °C, y después se realizó un tratamiento de templado a 510 °C por 4 horas.

(5) El imán obtenido en la etapa (4) se remojó en ácido nítrico diluido (la concentración fue 5,5 % en peso) por 60 s para eliminar las adherencias residuales en la superficie del imán. El imán se limpió con agua desionizada para obtener un imán con un rendimiento mejorado.

5 La coercitividad del material de imán permanente de tierras raras preparado en este ejemplo aumenta en 7500 Oe (597 kA/m), la remanencia se reduce ligeramente y se reduce en 175 Gs (0,0175 T). La variación de rendimiento del imán antes y después del tratamiento se muestra en la Tabla 1.

10 Ejemplo 3 (para comparación)

(1) El polvo compuesto se formuló de acuerdo con la fórmula de relación de polvo $(\text{TbF}_3)_{95}\text{Cu}_5$. Se pesaron polvo de TbF_3 con tamaño de partícula de malla -150 (menos de 106 μm) y de metal Cu en polvo con tamaño de partícula de malla -150 (menos de 106 μm). Los polvos anteriores se mezclaron para que fueran uniformes y se tamizaron a través de una malla 150 (106 μm). Los procesos de mezclado y tamizado de polvos se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno.

(2) En primer lugar, se mecanizó un imán sinterizado de NdFeB de la marca comercial 42M en una forma a tratar, cuyo grosor en la dirección de orientación fue 5 mm. Después se ingresó el procedimiento de limpieza de la superficie, y el procedimiento de limpieza de la superficie se mostró como sigue: el imán se colocó en el tanque de desengrasado y se remojó por 10 min para eliminar la mancha de aceite en la superficie del imán. La superficie se lavó con agua, y después es decapada con ácido HNO_3 diluido por 35 s. Después se lavó nuevamente con agua y se trató mediante onda ultrasónica por 35 s, y la superficie del imán se secó rápidamente mediante viento fuerte, obteniéndose así un imán de NdFeB a tratarse.

(3) En una atmósfera de nitrógeno, el polvo compuesto preparado en la etapa (1) fue transportado con electrones positivos por una pistola de pulverización de acuerdo con las condiciones tecnológicas que fueron un voltaje de 60 kV, un tiempo de 25 s, una velocidad de movimiento de la pistola de pulverización de 20 cm/s y una distancia de pulverización de 20 cm. Se aceleró e impactó sobre el imán de NdFeB a tratarse obtenido en la etapa (2) el cual se conectó al cátodo, obteniéndose así un imán de NdFeB con película de polvo compuesto adherida a la superficie del mismo, y el grosor de la película fue de aproximadamente 30 μm .

(4) El imán de NdFeB con película de polvo compuesto adherido a la superficie obtenido en la etapa (3) se colocó en un horno de tratamiento térmico al vacío con un grado de vacío superior a 10^{-3} Pa y se mantuvo a 860 °C por 35 horas. Se enfrió dentro del horno a no más de 50 °C, y después se realizó un tratamiento de templado a 500 °C por 6 horas.

(5) El imán obtenido en la etapa (4) se remojó en ácido nítrico diluido (la concentración fue 6,5 % en peso) por 100 s para eliminar las adherencias residuales en la superficie del imán. El imán se limpió con agua desionizada para obtener un imán con un rendimiento mejorado.

La coercitividad del material de imán permanente de tierras raras preparado en este ejemplo aumenta en 12000 Oe (955,2 kA/m), la remanencia se reduce ligeramente y se reduce en 180 Gs (0,0180 T). La variación de rendimiento del imán antes y después del tratamiento se muestra en la Tabla 1.

Ejemplo 4 (para comparación)

(1) El polvo compuesto se formuló de acuerdo con la fórmula de relación de polvo $(\text{HoF}_3)_{97}\text{Pr}_1\text{Cu}_2$. Se pesaron polvo HoF_3 con un tamaño de partícula de malla -150 (menos de 106 μm), polvo de Pr metálico con un tamaño de partícula de malla -150 (menos de 106 μm) y polvo de Cu metálico con un tamaño de partícula de malla -150 (menos de 106 μm). Los polvos anteriores se mezclaron para que fueran uniformes y se tamizaron a través de una malla 150 (106 μm). Los procesos de mezclado y tamizado de polvos se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno.

(2) En primer lugar, se mecanizó un imán sinterizado de NdFeB de la marca comercial 42M en una forma a tratar, en el cual el grosor en la dirección de orientación fue 3 mm. Después se ingresó el procedimiento de limpieza de la superficie y el procedimiento de limpieza de la superficie se mostró como sigue. El imán se colocó en el tanque de desengrasado y se remojó por 10 min para eliminar la mancha de aceite en la superficie del imán. La superficie se lavó con agua para limpiar y después es decapada con ácido HNO_3 diluido por 25 s. Después se lavó nuevamente con agua y se trató mediante onda ultrasónica por 25 s, y la superficie del imán se secó rápidamente mediante viento fuerte, obteniéndose así un imán de NdFeB a tratar.

(3) En una atmósfera de nitrógeno, el polvo compuesto preparado en la etapa (1) fue transportado con electrones positivos por una pistola de pulverización de acuerdo con las condiciones tecnológicas que fueron un voltaje de 50 kV, un tiempo de 15 s, una velocidad de movimiento de la pistola de pulverización de 25 cm/s y una distancia de pulverización de 20 cm. Se aceleró e impactó sobre el imán de NdFeB a tratarse obtenido en la etapa (2) el cual se conectó al cátodo, obteniéndose así un imán de NdFeB con película compuesta de polvo adherida a la superficie del mismo, y el grosor de la película fue de aproximadamente 25 μm .

(4) El imán de NdFeB con película de polvo compuesto adherido a la superficie obtenido en la etapa (3) se colocó en un horno de tratamiento térmico al vacío con un grado de vacío superior a 10^{-3} Pa y se mantuvo a

850 °C por 35 horas. Se enfrió dentro del horno a no más de 50 °C, y después se realizó un tratamiento de templado a 480 °C por 4 horas.

(5) El imán obtenido en la etapa (4) se remojó en ácido nítrico diluido (la concentración fue 5,5 % en peso) por 60 s para eliminar las adherencias residuales en la superficie del imán. El imán se limpió con agua desionizada para obtener un imán con un rendimiento mejorado.

La coercitividad del material de imán permanente de tierras raras preparado en este ejemplo aumenta en 4000 Oe (318,4 kA/m), la remanencia se reduce ligeramente y se reduce en 210 Gs (0,0210 T). La variación de rendimiento del imán antes y después del tratamiento se muestra en la Tabla 1.

Ejemplo 5 (para comparación)

(1) El polvo compuesto se formuló de acuerdo con la fórmula de relación de polvo $(\text{DyTb})\text{F}_3$ ₉₆Cu₁Al₃. Se pesaron polvo de $(\text{DyTb})\text{F}_3$ con un tamaño de partícula de malla -150 (menos de 106 μm), polvo de Cu metálico con un tamaño de partícula de malla -150 (menos de 106 μm) y polvo de Al metálico con un tamaño de partícula de malla -150 (menos de 106 μm). Los polvos anteriores se mezclaron para que fueran uniformes y se tamizaron a través de una malla 150 (106 μm). Los procesos de mezclado y tamizado de polvos se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno.

(2) En primer lugar, se mecanizó un imán sinterizado de NdFeB de la marca comercial 52SH en una forma a tratar, en el cual el grosor en la dirección de orientación es 6 mm. Después se ingresó el procedimiento de limpieza de la superficie y el procedimiento de limpieza de la superficie se mostró como sigue. El imán se colocó en el tanque de desengrasado y se remojó por 10 min para eliminar la mancha de aceite en la superficie del imán. La superficie se lavó con agua para limpiar y después es decapada con ácido HNO₃ diluido por 45 s. Después se lavó nuevamente con agua y se trató mediante onda ultrasónica por 45 s, y la superficie del imán se secó rápidamente mediante viento fuerte, obteniéndose así un imán de NdFeB a tratarse.

(3) En una atmósfera de argón, el polvo compuesto preparado en la etapa (1) fue transportado con electrones positivos por una pistola de pulverización de acuerdo con las condiciones tecnológicas que fueron un voltaje de 65 kV, un tiempo de 28 s, una velocidad de movimiento de la pistola de pulverización de 20 cm/s y una distancia de pulverización de 18 cm. Se aceleró e impactó sobre el imán de NdFeB a tratarse obtenido en la etapa (2) el cual se conectó al cátodo, obteniéndose así un imán de NdFeB con película de polvo compuesto adherida a la superficie del mismo, y el grosor de la película fue de aproximadamente 30 μm.

(4) El imán de NdFeB con película de polvo compuesto adherido a la superficie obtenida en la etapa (3) se colocó en un horno de tratamiento térmico al vacío con un grado de vacío superior a 10⁻³ Pa y se mantuvo a 870 °C por 40 horas. Se enfrió dentro del horno a no más de 50 °C, y después se realizó un tratamiento de templado a 520 °C por 6 horas.

(5) El imán obtenido en la etapa (4) se remojó en ácido nítrico diluido (la concentración fue 6 % en peso) por 90 s para eliminar las adherencias residuales en la superficie del imán. El imán se limpió con agua desionizada para obtener un imán con un rendimiento mejorado.

La coercitividad del material de imán permanente de tierras raras preparado en este ejemplo aumenta en 11000 Oe (875,6 kA/m), la remanencia se reduce ligeramente y se reduce en 168 Gs (0,0168 T). La variación de rendimiento del imán antes y después del tratamiento se muestra en la Tabla 1.

Ejemplo 6 (para comparación)

(1) El polvo compuesto se formuló de acuerdo con la fórmula de relación de polvo (GdF_3) ₉₈Cu₂. Se pesaron polvo de GdF₃ con un tamaño de partícula de malla -150 (menos de 106 μm) y polvo de Cu metálico con un tamaño de partícula de malla -150 (menos de 106 μm). Los polvos anteriores se mezclaron para que fueran uniformes y se tamizaron a través de una malla 150 (106 μm). Los procesos de mezclado y tamizado de polvos se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno.

(2) En primer lugar, se mecanizó un imán sinterizado de NdFeB de la marca comercial 35M+ en una forma a tratar, en el cual el grosor en la dirección de orientación era de 3 mm. Después se ingresó el procedimiento de limpieza de la superficie y el procedimiento de limpieza de la superficie se mostró como sigue. El imán se colocó en el tanque de desengrasado y se remojó por 10 min para eliminar la mancha de aceite en la superficie del imán. La superficie se lavó con agua para limpiar y después es decapada con ácido HNO₃ diluido por 25 s. Después se lavó nuevamente con agua y se trató mediante onda ultrasónica por 25 s, y la superficie del imán se secó rápidamente mediante viento fuerte, obteniéndose así un imán de NdFeB a tratarse.

(3) En una atmósfera de argón, el polvo compuesto preparado en la etapa (1) fue transportado con electrones positivos por una pistola de pulverización de acuerdo con las condiciones tecnológicas que fueron un voltaje de 65 kV, un tiempo de 25 s, una velocidad de movimiento de la pistola de pulverización de 20 cm/s y una distancia de pulverización de 20 cm. Se aceleró e impactó sobre el imán de NdFeB a tratarse obtenido en la

etapa (2) el cual se conectó al cátodo, obteniéndose así un imán de NdFeB con película de polvo compuesto adherida a la superficie del mismo, y el grosor de la película fue de aproximadamente 35 μm .

(4) El imán de NdFeB con película de polvo compuesto adherido a la superficie obtenido en la etapa (3) se colocó en un horno de tratamiento térmico al vacío con un grado de vacío superior a 10^{-3} Pa y se mantuvo a 840 °C por 35 horas. Se enfrió dentro del horno a no más de 50 °C, y después se realizó un tratamiento de templado a 490 °C por 4 horas.

(5) El imán obtenido en la etapa (4) se remojó en ácido nítrico diluido (la concentración fue 5 % en peso) por 60 s para eliminar las adherencias residuales en la superficie del imán. El imán se limpió con agua desionizada para obtener un imán con un rendimiento mejorado.

La coercitividad del material de imán permanente de tierras raras preparado en este ejemplo aumenta en 4200 Oe (334,4 kA/m), la remanencia se reduce ligeramente y se reduce en 208 Gs (0,0208 T). La variación de rendimiento del imán antes y después del tratamiento se muestra en la Tabla 1.

Ejemplo 7

(1) El polvo compuesto se formuló de acuerdo con la fórmula de relación de polvo $(\text{TbO}_3)_{94}\text{Nd}_1\text{Al}_5$. Se pesaron polvo de TbO_3 con tamaño de partícula de malla -150 (menos de 106 μm), polvo de Nd metálico con tamaño de partícula de malla -150 (menos de 106 μm) y polvo de Al metálico con tamaño de partícula de malla -150 (menos de 106 μm). Los polvos anteriores se mezclaron para que fueran uniformes y se tamizaron a través de una malla 150 (106 μm). Fue necesario realizar los procesos de mezclado y tamizado de polvos bajo una atmósfera de nitrógeno.

(2) En primer lugar, se mecanizó un imán sinterizado de NdFeB de la marca comercial 48H+ en una forma a tratar, en el cual el grosor en la dirección de orientación era de 8 mm. Después se ingresó el procedimiento de limpieza de la superficie y el procedimiento de limpieza de la superficie se mostró como sigue. El imán se colocó en el tanque de desengrasado y se remojó por 10 min para eliminar la mancha de aceite en la superficie del imán. La superficie se lavó con agua para limpiar y después es decapada con ácido HNO_3 diluido por 45 s. Después se lavó nuevamente con agua y se trató mediante onda ultrasónica por 45 s, y la superficie del imán se secó rápidamente mediante viento fuerte, obteniéndose así un imán de NdFeB a tratarse.

(3) En una atmósfera de argón, el polvo compuesto preparado en la etapa (1) fue transportado con electrones positivos por una pistola de pulverización de acuerdo con las condiciones tecnológicas que fueron un voltaje de 75 kV, un tiempo de 30 s, una velocidad de movimiento de la pistola de pulverización de 20 cm/s y una distancia de pulverización de 20 cm. Se aceleró e impactó sobre el imán de NdFeB a tratarse obtenido en la etapa (2) el cual se conectó al cátodo, obteniéndose así un imán de NdFeB con película de polvo compuesto adherida a la superficie del mismo, y el grosor de la película fue de aproximadamente 40 μm .

(4) El imán de NdFeB con película de polvo compuesto adherido a la superficie obtenida en la etapa (3) se colocó en un horno de tratamiento térmico al vacío con un grado de vacío superior a 10^{-3} Pa y se mantuvo a 860 °C por 40 horas. Se enfrió dentro del horno a no más de 50 °C, y después se realizó un tratamiento de templado a 490 °C por 5 horas.

(5) El imán obtenido en la etapa (4) se remojó en ácido nítrico diluido (la concentración fue 8 % en peso) por 180 s para eliminar las adherencias residuales en la superficie del imán. El imán se limpió con agua desionizada para obtener un imán con un rendimiento mejorado.

La coercitividad del material de imán permanente de tierras raras preparado en este ejemplo aumenta en 8000 Oe (636,8 kA/m), la remanencia se reduce ligeramente y se reduce en 185 Gs (0,0185 T). La variación de rendimiento del imán antes y después del tratamiento se muestra en la Tabla 1.

Ejemplo 8 (para comparación)

(1) El polvo compuesto se formuló de acuerdo con la fórmula de relación de polvo $(\text{DyO}_3)_{97}(\text{PrNd})_2\text{Al}_1$. Se pesaron polvo de DyO_3 con un tamaño de partícula de malla -150 (menos de 106 μm), polvo de PrNd metálico (la relación másica de Pr a Nd es 1:4) con un tamaño de partícula de malla -150 (menos de 106 μm) y polvo de Al metálico con un tamaño de partícula de malla -150 (menos de 106 μm). Los polvos anteriores se mezclaron para que fueran uniformes y se tamizaron a través de una malla 150 (106 μm). Los procesos de mezclado y tamizado de polvos se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno.

(2) En primer lugar, se mecanizó un imán sinterizado de NdFeB de la marca comercial 42M en una forma a tratar, en el cual el grosor en la dirección de orientación era de 6 mm. Después se ingresó el procedimiento de limpieza de la superficie y el procedimiento de limpieza de la superficie se mostró como sigue. El imán se colocó en el tanque de desengrasado y se remojó por 10 min para eliminar la mancha de aceite en la superficie del imán. La superficie se lavó con agua para limpiar y después es decapada con ácido HNO_3 diluido por 45 s. Después se lavó nuevamente con agua y se trató mediante onda ultrasónica por 45 s, y la superficie del imán se secó rápidamente mediante viento fuerte, obteniéndose así un imán de NdFeB a tratarse.

(3) En una atmósfera de argón, el polvo compuesto preparado en la etapa (1) fue transportado con electrones positivos por una pistola de pulverización de acuerdo con las condiciones tecnológicas que fueron un voltaje de 75 kV, un tiempo de 30 s, una velocidad de movimiento de la pistola de pulverización de 18 cm/s y una distancia de pulverización de 22 cm. Se aceleró e impactó sobre el imán de NdFeB a tratarse obtenido en la etapa (2) que se conectó al cátodo, obteniéndose así un imán de NdFeB con película de polvo compuesta adherida a la superficie allí, y el grosor de la película fue de aproximadamente 40 μm .

(4) El imán de NdFeB con película de polvo compuesto adherido a la superficie obtenido en la etapa (3) se colocó en un horno de tratamiento térmico al vacío con un grado de vacío superior a 10^{-3} Pa y se mantuvo a 830 °C por 40 horas. Se enfrió dentro del horno a no más de 50 °C, y después se realizó un tratamiento de templado a 490 °C por 6 horas.

(5) El imán obtenido en la etapa (4) se remojó en ácido nítrico diluido (la concentración fue 7 % en peso) por 120 s para eliminar las adherencias residuales en la superficie del imán. El imán se limpió con agua desionizada para obtener un imán con un rendimiento mejorado.

La coercitividad del material de imán permanente de tierras raras preparado en este ejemplo aumenta en 6500 Oe (517,4 kA/m), la remanencia se reduce ligeramente y se reduce en 190 Gs (0,0190 T). La variación de rendimiento del imán antes y después del tratamiento se muestra en la Tabla 1.

Ejemplo 9

(1) El polvo compuesto se formuló de acuerdo con la fórmula de relación de polvo $(\text{TbF}_3)_{46}(\text{DyO}_3)_{48}\text{Nd}_2\text{ZnSnCu}_2$. Se pesaron polvo de TbF_3 y DyO_3 con tamaño de partícula de malla -150 (menos de 106 μm), polvo de Nd metálico con tamaño de partícula de malla -150 (menos de 106 μm), polvo de Zn, Sn y Cu metálicos con tamaño de partícula de malla -150 (menos de 106 μm). Los polvos anteriores se mezclaron para que fueran uniformes y se tamizaron a través de una malla 150 (106 μm). Los procesos de mezclado y tamizado de polvos se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno.

(2) En primer lugar, se mecanizó un imán sinterizado de NdFeB de la marca comercial 46UH en una forma a tratar, cuyo grosor en la dirección de orientación era 4,5 mm. Después se ingresó el procedimiento de limpieza de la superficie y el procedimiento de limpieza de la superficie se mostró como sigue. El imán se colocó en el tanque de desengrasado y se remojó por 10 min para eliminar la mancha de aceite en la superficie del imán. La superficie se lavó con agua para limpiar y después es decapada con ácido HNO_3 diluido por 30 s. Después se lavó nuevamente con agua y se trató mediante onda ultrasónica por 30 s, y la superficie del imán se secó rápidamente mediante viento fuerte, obteniéndose así un imán de NdFeB a tratarse.

(3) En una atmósfera de argón, el polvo compuesto preparado en la etapa (1) fue transportado con electrones positivos por una pistola de pulverización de acuerdo con las condiciones tecnológicas que fueron un voltaje de 70 kV, un tiempo de 25 s, una velocidad de movimiento de la pistola de pulverización de 18 cm/s y una distancia de pulverización de 22 cm. Se aceleró e impactó sobre el imán de NdFeB a tratarse obtenido en la etapa (2) que se conectó al cátodo, obteniéndose así un imán de NdFeB con película de polvo compuesto adherida a la superficie del mismo, y el grosor de la película fue de aproximadamente 30 μm .

(4) El imán de NdFeB con película de polvo compuesto adherido a la superficie obtenido en la etapa (3) se colocó en un horno de tratamiento térmico al vacío con un grado de vacío superior a 10^{-3} Pa y se mantuvo a 845 °C por 30 horas. Se enfrió dentro del horno a no más de 50 °C, y después se realizó un tratamiento de templado a 490 °C por 6 horas.

(5) El imán obtenido en la etapa (4) se remojó en ácido nítrico diluido (la concentración fue 5,0 % en peso) por 80 s para eliminar las adherencias residuales en la superficie del imán. El imán se limpió con agua desionizada para obtener un imán con un rendimiento mejorado.

La coercitividad del material de imán permanente de tierras raras preparado en este ejemplo aumenta en 8500 Oe (676,6 kA/m), la remanencia se reduce ligeramente y se reduce en 170 Gs (0,0170 T). La variación de rendimiento del imán antes y después del tratamiento se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1 Resultados de las pruebas de rendimiento de los imanes antes y después del tratamiento en los Ejemplos 1-9

Número de ejemplo	Tamaño del imán permanente	Coercitividad (kOe) (kA/m)		Remanencia (kGs) (T)	
		antes del tratamiento	después del tratamiento	antes del tratamiento	después del tratamiento
Ejemplo 1	20*15*1,96 mm	17,74 (1412,1)	31,98 (2545,6)	13,96 (1,396)	13,77 (1,377)
Ejemplo 2	25*15*3 mm	17,83 (1419,3)	25,33 (2016,3)	13,81 (1,381)	13,635 (1,3635)
Ejemplo 3	25*15*5 mm	13,28 (1057,1)	25,28 (2012,3)	13,32 (1,332)	13,14 (1,314)
Ejemplo 4	25*15*3 mm	13,18 (1049,1)	17,18 (1367,5)	13,31 (1,331)	13,10 (1,310)
Ejemplo 5	30*15*6 mm	20,20 (1607,9)	31,20 (2483,5)	14,20 (1,420)	14,032 (1,4032)

(continuación)

Número de ejemplo	Tamaño del imán permanente	Coercitividad (kOe) (kA/m)		Remanencia (kGs) (T)	
		antes del tratamiento	después del tratamiento	antes del tratamiento	después del tratamiento
Ejemplo 6	25*15*3 mm	15,9 (1265,6)	20,1 (1600,0)	11,83 (1,183)	11,622 (1,1622)
Ejemplo 7	35*15*8 mm	18,5 (1472,6)	26,5 (2109,4)	13,7 (1,370)	13,515 (1,3515)
Ejemplo 8	35*15*6 mm	13,45 (1070,6)	19,95 (1588,0)	13,2 (1,320)	13,01 (1,301)
Ejemplo 9	35*15*4,5 mm	24,8 (1974,1)	33,3 (2650,7)	13,67 (1,367)	13,5 (1,350)

Ejemplos 10-13

Excepto que los grosores de las películas de polvo compuestas eran diferentes de los del Ejemplo 2, los otros parámetros tecnológicos de los Ejemplos 10-13 fueron los mismos que aquellos en el Ejemplo 2. En donde, el grosor de la película de polvo compuesto en el Ejemplo 10 fue aproximadamente 12 µm, y el grosor de la película de polvo compuesto en el Ejemplo 11 fue aproximadamente 20 µm. El grosor de la película de polvo compuesto en el Ejemplo 12 (para comparación) fue aproximadamente 5 µm, y el grosor de la película de polvo compuesto en el Ejemplo 13 (para comparación) fue aproximadamente 45 µm. La variación de rendimiento de los imanes antes y después del tratamiento se muestra en la Tabla 2.

Ejemplos 14-15

Excepto que la temperatura de mantenimiento y el tiempo de mantenimiento en el tratamiento térmico al vacío fueron diferentes de aquellos en la etapa (4) del Ejemplo 2, los otros parámetros tecnológicos de los Ejemplos 14-15 fueron los mismos que aquellos en el Ejemplo 2. En donde, las condiciones del tratamiento térmico al vacío fueron 1000 °C por 10 h, las condiciones del tratamiento térmico al vacío en el Ejemplo 15 fueron 700 °C por 48 h. La variación de rendimiento de los imanes antes y después del tratamiento se muestra en la Tabla 2.

Ejemplos 16-17

Excepto que la temperatura del tratamiento de templado y el tiempo en la etapa (4) fueron diferentes de aquellos en el Ejemplo 2, los otros parámetros tecnológicos en los Ejemplos 16-17 fueron los mismos que aquellos en el Ejemplo 2. En donde, las condiciones del tratamiento de templado en el Ejemplo 16 fueron 430 °C por 8 h. Las condiciones del tratamiento de templado en el Ejemplo 17 fueron 640 °C por 2 h. La variación de rendimiento de los imanes antes y después del tratamiento se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2 Resultados de las pruebas de rendimiento de los imanes antes y después del tratamiento en los Ejemplos 10-17

Número de ejemplo	Tamaño del imán permanente	Coercitividad (kOe) (kA/m)		Remanencia (kGs) (T)	
		antes del tratamiento	después del tratamiento	antes del tratamiento	después del tratamiento
Ejemplo 10	25*15*3 mm	17,83 (1419,3)	20,33 (1618,3)	13,81 (1,381)	13,75 (1,375)
Ejemplo 11	25*15*3 mm	17,83 (1419,3)	22,83 (1817,3)	13,81 (1,381)	13,69 (1,369)
Ejemplo 12	25*15*3 mm	17,83 (1419,3)	19,02 (1514,0)	13,81 (1,381)	13,78 (1,378)
Ejemplo 13	25*15*3 mm	17,83 (1419,3)	25,43 (2024,2)	13,81 (1,381)	13,61 (1,361)
Ejemplo 14	25*15*3 mm	17,83 (1419,3)	24,80 (1974,1)	13,81 (1,381)	13,55 (1,355)
Ejemplo 15	25*15*3 mm	17,83 (1419,3)	20,51 (1632,6)	13,81 (1,381)	13,76 (1,376)
Ejemplo 16	25*15*3 mm	17,83 (1419,3)	24,30 (1934,3)	13,81 (1,381)	13,64 (1,364)
Ejemplo 17	25*15*3 mm	17,83 (1419,3)	23,84 (1819,7)	13,81 (1,381)	13,63 (1,363)

Ejemplos 18-23

Excepto que la composición del polvo compuesto usado fue diferente de aquella en el Ejemplo 2, los otros parámetros tecnológicos de los Ejemplos 18-23 fueron los mismos que aquellos en el Ejemplo 2; La composición específica del polvo compuesto y la variación del rendimiento de los imanes antes y después del tratamiento se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3 Resultados de la prueba de rendimiento de los imanes antes y después del tratamiento en los ejemplos 18-23

ES 2 905 618 T3

Número de ejemplo	composición del polvo compuesto	Tamaño del imán permanente	Coercitividad (kOe) (kA/m)		Remanencia (kGs) (T)	
			antes del tratamiento	después del tratamiento	antes del tratamiento	después del tratamiento
Ejemplo 18	(DyF ₃) ₅₀ Nd ₁₀ Al ₄₀	25*15*3 mm	17,83 (1419,3)	22,09 (1758,4)	13,81 (1,381)	13,71 (1,371)
Ejemplo 19	(DyF ₃) ₅₅ Nd ₂₀ Al ₂₅	25*15*3 mm	17,83 (1419,3)	22,92 (1824,4)	13,81 (1,381)	13,69 (1,369)
Ejemplo 20	(DyF ₃) ₈₅ Nd ₅ Al ₁₀	25*15*3 mm	17,83 (1419,3)	24,96 (1986,8)	13,81 (1,381)	13,66 (1,366)
Ejemplo 21	(DyF ₃) ₇₀ Nd ₁₀ Al ₂₀	25*15*3 mm	17,83 (1419,3)	23,61 (1879,4)	13,81 (1,381)	13,68 (1,368)
Ejemplo 22	(DyF ₃) ₈₃ Nd ₁₀ Al ₇	25*15*3 mm	17,83 (1419,3)	24,80 (1974,1)	13,81 (1,381)	13,66 (1,366)
Ejemplo 23	(DyF ₃) ₇₅ Nd ₁₈ Al ₇	25*15*3 mm	17,83 (1419,3)	24,32 (1935,9)	13,81 (1,381)	13,67 (1,367)

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar material de imán permanente de tierras raras que comprende:
- 5 etapa 1, pesar polvos de tres materias primas, H, M y Q de acuerdo con el contenido atómico porcentual en una fórmula general $H_{100-x-y}M_xQ_y$, y realizar el tratamiento de mezclado y tamizado secuencialmente sobre las tres materias primas en gas nitrógeno u otros ambientes libres de oxígeno para obtener un polvo compuesto; en donde: en la fórmula general, H es uno o más en polvos de fluoruro u óxido de Dy, Tb, DyTb, Ho y Gd, M es polvo metálico(s) Nd o/y Pr y Q es uno o más en polvos metálicos de Cu, Al, Zn, Ga y Sn, x e y son respectivamente los contenidos atómicos porcentuales de la materia prima M y la materia prima Q, $x=1-15$, $y=4-25$;
- 10 etapa 2, mecanizar un imán sinterizado de NdFeB en una forma y tamaño prescritos, y después realizar la limpieza y el secado de la superficie para obtener un imán de NdFeB a tratarse;
- 15 etapa 3, adherir el polvo compuesto a la superficie del imán de NdFeB a tratarse mediante electricidad estática en un ambiente libre de oxígeno para obtener un imán de NdFeB, la superficie del cual está adherida con una película de polvo compuesto, en donde: el polvo compuesto se pulveriza sobre la superficie del imán de NdFeB a tratarse con una pistola de pulverización electrostática; en lo cual, las condiciones tecnológicas son como sigue:
- 20 el voltaje es 30-120 kV;
el tiempo es 5-40 s;
la velocidad de movimiento de la pistola de pulverización es 5-45 cm/s;
la distancia de pulverización es 8-35 cm;
en donde el grosor de la película de polvo compuesto es 10-40 μm ;
- 25 etapa 4, realizar un tratamiento térmico al vacío en el imán de NdFeB, la superficie del cual se adhiere con una película de polvo compuesto, y después enfriar el horno para obtener un imán de NdFeB difundido;
- 30 etapa 5, realizar un tratamiento de templado en el imán de NdFeB difundido para obtener el material de imán permanente de tierras raras.
2. El método para preparar material de imán permanente de tierras raras de acuerdo con la reivindicación 1, en donde: en la etapa 1, M es polvo metálico PrNd y la relación de masa de Pr y Nd es 1:2-1:5.
- 35 3. El método para preparar material de imán permanente de tierras raras de acuerdo con la reivindicación 1, en donde: en la etapa 1, los polvos de materia prima tienen un tamaño de partícula de malla -150 (menos de 106 μm), y el tratamiento de tamizado significa tamizar con un tamiz de malla 150 (106 μm).
- 40 4. El método para preparar material de imán permanente de tierras raras de acuerdo con la reivindicación 1, en donde: en la etapa 2, el grosor del imán de NdFeB a tratarse en la dirección de orientación es de 1-8 mm; preferentemente, el procedimiento de limpieza de la superficie es como sigue: en primer lugar, colocar el imán sinterizado de NdFeB en un tanque de desengrasado y remojar por 8-15 minutos para eliminar la mancha de aceite en la superficie del imán; después realizar el primer lavado con agua, decapar con ácido, el segundo lavado con agua y tratamiento ultrasónico secuencialmente, finalmente, secar al aire la superficie del imán sinterizado de NdFeB; más preferentemente, el decapado con ácido se realiza con un HNO_3 diluido y el tiempo del mismo es 20-45 s, y el tiempo del tratamiento ultrasónico es 20-45 s, el secado al aire es secado rápido mediante el uso de viento fuerte.
- 45 5. El método para preparar material de imán permanente de tierras raras de acuerdo con la reivindicación 1, en donde: en la etapa 3, el grosor de la película de polvo compuesto es 25-40 μm .
- 50 6. El método para preparar material de imán permanente de tierras raras de acuerdo con la reivindicación 1, en donde: en la etapa 3, el polvo compuesto se pulveriza sobre la superficie del imán de NdFeB a tratarse con una pistola de pulverización electrostática; en lo cual, las condiciones tecnológicas son las siguientes:
- 55 el voltaje es 50-90 kV;
el tiempo es 15-30 s;
la velocidad de movimiento de la pistola de pulverización es 10-30 cm/s;
la distancia de pulverización es 15-25 cm.
- 60 7. El método para preparar material de imán permanente de tierras raras de acuerdo con la reivindicación 1, en donde: en la etapa 4, las condiciones del tratamiento térmico al vacío son como sigue: el grado de vacío es mayor que 10^{-3} Pa, la temperatura de mantenimiento es 650-1050 $^{\circ}\text{C}$ y el tiempo de mantenimiento es 5-50 h.

ES 2 905 618 T3

8. El método para preparar material de imán permanente de tierras raras de acuerdo con la reivindicación 7, en donde: la temperatura de mantenimiento es 830-870 °C, y el tiempo de mantenimiento es 30-40 h; el enfriamiento del horno se realiza hasta que la temperatura no sea mayor que 50 °C.
- 5 9. El método para preparar material de imán permanente de tierras raras de acuerdo con la reivindicación 1, en donde: en la etapa 5, la temperatura del tratamiento de templado es 420-640 °C, el tiempo del mismo es 2-10 h.
- 10 10. El método para preparar material de imán permanente de tierras raras de acuerdo con la reivindicación 9, en donde: la temperatura de tratamiento de templado es 420-480 °C, el tiempo es 4-6 h.
- 15 11. El método para preparar material de imán permanente de tierras raras de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde: se incluye además una etapa de postratamiento después de la etapa 5, que comprende: remojar el material de imán permanente de tierras raras en ácido nítrico diluido para eliminar las adherencias residuales en la superficie del mismo, y después limpiar el material de imán permanente de tierras raras con agua desionizada.
- 20 12. El método para preparar material de imán permanente de tierras raras de acuerdo con la reivindicación 11, en donde: el ácido nítrico diluido es una solución de ácido nítrico en alcohol, la concentración de masa es 2-10 % y el tiempo de remojo es 60-180 s.
13. El método para preparar material de imán permanente de tierras raras de acuerdo con la reivindicación 12, en donde: la concentración en masa de la solución de ácido nítrico en alcohol es 4-6 %.

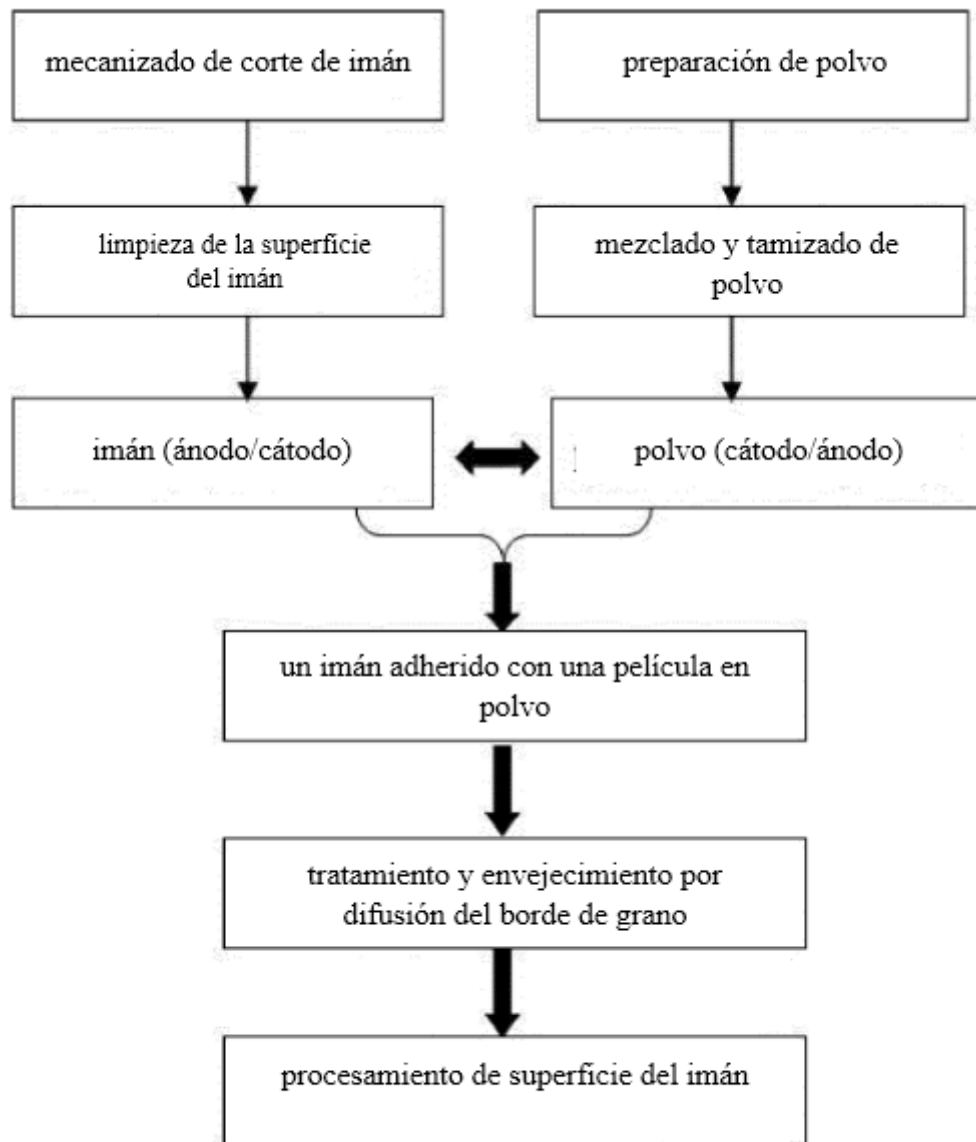


Figura 1

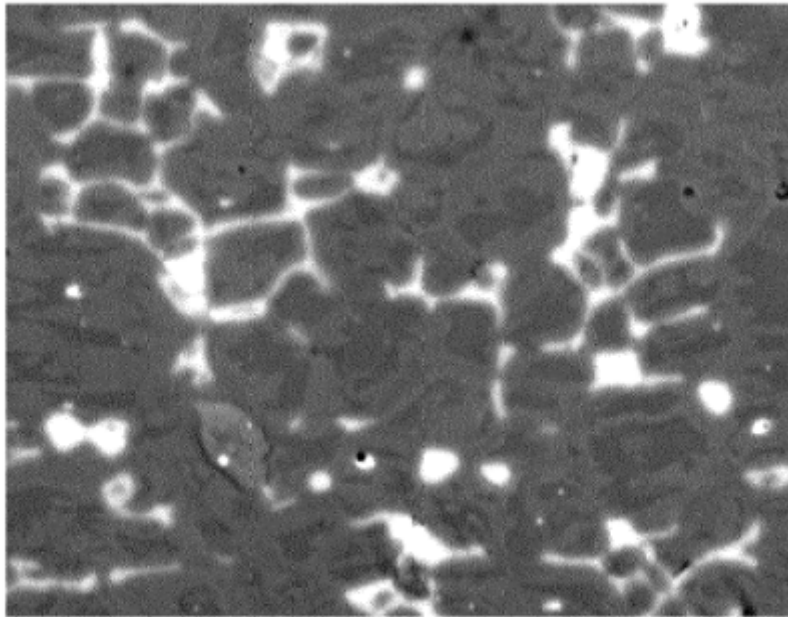


Figura 2

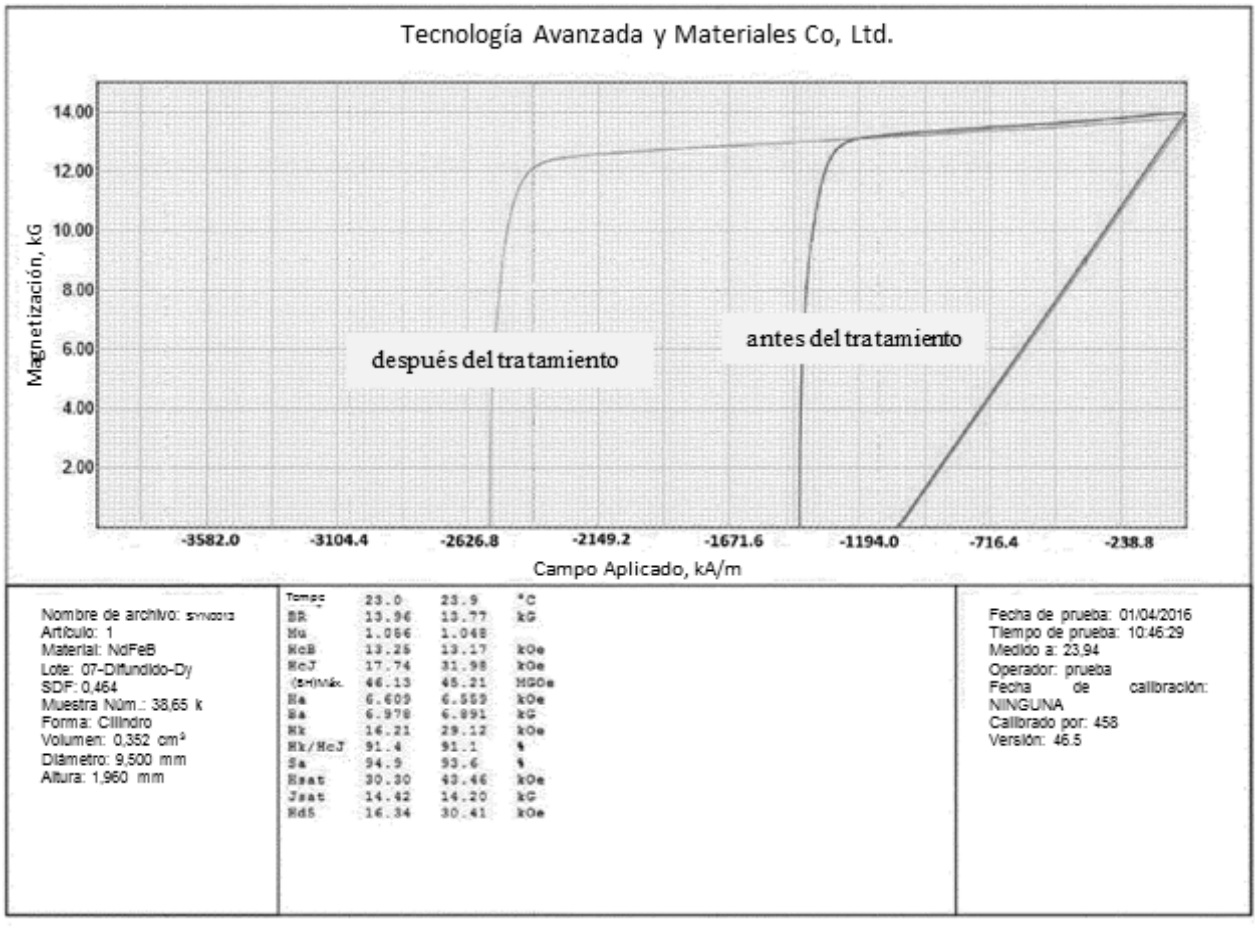


Figura 3