

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 867 251**

51 Int. Cl.:

H01F 41/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.07.2017 PCT/EP2017/066794**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.01.2019 WO19007499**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.07.2017 E 17736654 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.04.2021 EP 3649659**

54 Título: **Método para producir Imán permanente con elemento de tierra rara pesada intergranular**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
20.10.2021

73 Titular/es:

**ABB SCHWEIZ AG (100.0%)
Bruggerstrasse 66
5400 Baden, CH**

72 Inventor/es:

**SIMON, REINHARD A.;
JACIMOVIC, JACIM;
HERRMANN, LORENZ y
TOMSE, TOMAZ**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 867 251 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 producir Imán permanente con elemento de tierra rara pesada intergranular

Los aspectos de la invención se refieren a un método de fabricación de un imán sinterizado basado en R-T-B, comprendiendo el método formar un cuerpo de pre-sinterización, sinterizar y recocer el cuerpo.

5 Antecedentes de la técnica

Los imanes sinterizados basados en R-T-B, tales como los imanes Nd-Fe-B, se conocen como imanes permanentes de alto rendimiento y se han utilizado en varios tipos de aplicaciones, incluso para máquinas eléctricas tales como motores o generadores. Una de las desventajas de estos imanes es que pierden su coercitividad a altas temperaturas, provocando una pérdida de flujo irreversible.

10 Para aliviar este problema, se sabe que la coercitividad aumenta reemplazando parcialmente la R (p. ej., Nd) de la fase R-T-B por medio de un elemento de tierras raras pesadas (HRE) tal como Dy o Tb. Con esta medida, aunque la coercitividad aumenta, la remanencia disminuye. Además, la HRE, al ser un material raro y caro, se debe utilizar con moderación.

15 En el documento US 2007/240789 A1, para los imanes de Nd-Fe-B se ha propuesto que los problemas anteriores se pueden superar en parte colocando una fuente de difusión de HRE en el exterior de un imán sinterizado y a continuación realizando un procedimiento de difusión en el límite de grano (GBD), en el que la HRE se difunde desde la superficie exterior del cuerpo del imán hacia el interior, a lo largo de la fase intergranular del imán sinterizado. Como la mayoría de HRE permanece en la fase intergranular, solo se necesita una cantidad muy pequeña de HRE para lograr un rendimiento de imán muy alto. Además, al limitar la presencia de HRE principalmente al límite de grano, la coercitividad aumenta, sin una disminución excesiva de la remanencia y sin un consumo excesivo de HRE.

20 Adicionalmente, en el documento US 2013/0299050 A1, se ha propuesto un método para producir un imán sinterizado basado en R-T-B que comprende las siguientes etapas: proporcionar un material magnético sinterizado basado en R-T-B; proporcionar fuentes de difusión de HRE y disponerlas en contacto con el material magnético sinterizado basado en R-T-B; realizar un procedimiento de difusión de HRE mediante la realización de un tratamiento térmico; y a continuación realizar un procedimiento para separar la pluralidad de fuentes de difusión de HRE del material magnético sinterizado basado en R-T-B. Los procedimientos adicionales se comentan en las referencias citadas en este documento.

25 Los documentos US 2014/271323 A1, US 2015/248954 A1, DE 11 2012 004991 T5 y US 2015/099104 A1 describen ejemplos de métodos de fabricación para imanes basados en RTB en donde se mezclan un primer polvo magnético con una estructura RTB y un segundo polvo magnético basado en HRE.

Sin embargo, para los procedimientos de GBD conocidos, la ruta de difusión realizada está en el intervalo de aproximadamente 1 mm a como máximo 2 mm. Por lo tanto, el procedimiento de GBD solo permite la producción de pequeños imanes de espesores máximos muy por debajo de 5 mm.

35 De ese modo, existe la necesidad de un imán que tenga al menos algunas de las ventajas mencionadas anteriormente asociadas con el procedimiento de GBD (alto rendimiento magnético, mayor coercitividad, remanencia aceptable, consumo modesto de HRE), sin estar demasiado restringido en términos de tamaño o geometría del imán.

Compendio de la invención

En vista de lo anterior, se proporciona un método de fabricación de un imán sinterizado de acuerdo con la reivindicación 1.

40 Los autores de la presente invención se dieron cuenta de que es posible crear una zona de depósito de HRE en la mayor parte del imán sinterizado incluyendo un polvo magnético que contiene HRE en el cuerpo de pre-sinterización antes de la sinterización. La zona de depósito de HRE se puede sinterizar junto con el cuerpo de pre-sinterización y se mantiene esencialmente intacta durante la sinterización. Con esta zona de depósito de HRE, es posible realizar una etapa de recocido con difusión intergranular de la HRE desde la zona de depósito de HRE a la fase de límite de grano. Este enfoque fue posible gracias a la constatación de que la zona de depósito de HRE puede permanecer esencialmente intacta durante la etapa de sinterización y que, por lo tanto, la HRE se puede añadir antes de la sinterización y no solo después de la sinterización como en el procedimiento de GBD conocido. De ese modo, la zona de depósito de HRE no se limita a la superficie, sino que también puede estar incluida en la mayor parte del imán. Por consiguiente, se hace posible producir imanes de muchos tamaños y formas diferentes, en particular imanes que tienen un espesor mayor que aquellos para los que estaba disponible el procedimiento de GBD conocido, manteniendo las ventajas asociadas con el procedimiento de GBD.

Breve descripción de las Figuras

Los detalles se describirán a continuación con referencia a las figuras, en donde

Fig.1 es un diagrama de flujo esquemático que ilustra un método de fabricación de un imán sinterizado de acuerdo con una realización;

5 Fig.2 es una vista esquemática de un imán sinterizado de pre-recocido de acuerdo con una realización;

Fig.3 es una vista esquemática de un imán sinterizado de pre-cocido de acuerdo con una realización adicional;

Fig.4 es una imagen microscópica de un imán sinterizado de acuerdo con una realización de la invención; y

Fig.5 es un gráfico M-H de imanes sinterizados de acuerdo con una realización de la invención y de acuerdo con los ejemplos comparativos.

10 Descripción detallada de las Figuras y de las realizaciones

A continuación se hará referencia en detalle a los diversos aspectos y realizaciones, ejemplos de los cuales se ilustran en las figuras. Cada ejemplo se proporciona a modo de explicación y no se pretende que sea limitante.

15 Con referencia a la Fig. 1, se describe un método de fabricación de un imán sinterizado de acuerdo con una realización de la invención. Además, el método puede incluir cualquier detalle adicional como se describe en otra parte de esta divulgación, tales como posibles composiciones del primer y segundo polvo magnético y condiciones detalladas de sinterización o recocido.

Primero, en la etapa S1, se forma un cuerpo de pre-sinterización. El cuerpo de pre-sinterización se forma a partir de dos polvos magnéticos diferentes, denominados en la presente memoria primer y segundo polvos magnéticos.

20 El primer polvo magnético tiene una estructura R-T-B como se describe en la presente memoria, tal como un polvo $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Sin embargo, también se puede utilizar cualquier otro polvo R-T-B descrito, por ejemplo, en el documento US 2013/0299050 A1 como primer polvo magnético. El segundo polvo magnético contiene un elemento de tierras raras pesadas (HRE) y tiene una temperatura de fusión más baja T_{M2} que la temperatura de fusión T_{M1} del primer polvo magnético.

25 En el imán sinterizado (es decir, después de la etapa S2 que se describe a continuación), el segundo polvo magnético creará un depósito de HRE (interno) para un procedimiento de difusión del límite de grano posterior (etapa S3 que se describe a continuación). Con este fin, los polvos se disponen en zonas respectivas (es decir, primera zona de polvo magnético y segunda zona de polvo magnético, donde se entiende que el término zona se puede referir a una pluralidad de zonas no conectadas) del cuerpo de pre-sinterización de modo que al menos parte de una segunda zona de polvo magnético, es decir, el futuro depósito de HRE, se proporciona en una porción interior del cuerpo de pre-sinterización y rodeada desde al menos dos lados opuestos por una primera zona de polvo magnético.

30 A continuación, los polvos se compactan en una máquina de moldeo por compresión mientras se orientan bajo un campo magnético. En otros aspectos, el cuerpo de pre-sinterización se puede formar de acuerdo con cualquier método conocido de formación de cuerpos en verde. El cuerpo de pre-sinterización está dimensionado para tener un espesor de al menos 6 mm. En la presente memoria, un cuerpo de pre-sinterización puede ser en particular un cuerpo en verde, p. ej., obtenido mediante prensado mecánico. Pero, un cuerpo de pre-sinterización se debe entender en sentido amplio y, en particular, no necesita ser prensado. De ese modo, cualquier disposición de zonas de polvo se debe entender como formación de cuerpo de pre-sinterización. En particular, también se entiende que una disposición del primer y segundo polvos para Sinterización por Plasma de Chispa forma un cuerpo de pre-sinterización.

35 A continuación, en la etapa S2, el cuerpo de pre-sinterización se sinteriza a una temperatura de sinterización T_s que es superior a la temperatura de fusión T_{M2} del segundo polvo magnético y menor que la temperatura de fusión T_{M1} del primer polvo magnético, creando por consiguiente un imán sinterizado de pre-recocido. El imán sinterizado de pre-recocido tiene una zona principal correspondiente a la primera zona de polvo magnético del cuerpo de pre-sinterización y creada principalmente a partir del primer polvo magnético, y una zona de depósito de HRE correspondiente a la segunda zona de polvo magnético del cuerpo de pre-sinterización y creada principalmente a partir del segundo polvo magnético.

La zona principal se caracteriza por una fase principal de granos con una fase de límite de grano entre los granos. Parte del material del segundo polvo magnético se puede, además, difundir en la zona principal y viceversa; sin embargo, esta difusión debe ser mínima. El tiempo de sinterización se selecciona lo suficientemente corto para que la zona principal y la zona de depósito de HRE permanezcan como zonas discernibles.

50 Las Fig. 2 y 3 muestran dos posibles disposiciones de la zona principal 2 y la zona de depósito de HRE 3 en el imán sinterizado de pre-recocido 1 de acuerdo con dos posibles realizaciones. Asimismo, se puede ver que estas Figuras ilustran una posible disposición de la primera y segunda zonas de polvo magnético 2, 3 en el cuerpo de pre-sinterización 1.

En las realizaciones de las Fig. 2 y 3, la zona principal 2 constituye la mayor parte del imán sinterizado de pre-recocido 1. En la Fig. 2, las zonas de depósito de HRE 3 están incluidas en la zona principal 2 como capas delgadas sustancialmente paralelas espaciadas uniformemente que se extienden, en un área transversal, de un extremo al otro extremo del imán 1. En la Fig. 3, las zonas de depósito de HRE 3 son más compactas (siendo cada dimensión sustancialmente menor que la dimensión de la zona principal) y están dispersas en la zona principal 2 en un patrón de dispersión tridimensional de modo que la zona principal 2 se filtra a través de todo el imán 1. Opcionalmente, las zonas de depósito de HRE 3 se pueden (también) filtrar a través del imán 1 (no mostrado).

En las Fig. 2 y 3, se traza un límite nítido entre la zona principal 2 y la zona de depósito de HRE 3. El procedimiento de sinterización puede conducir a una difusión limitada de parte de la zona de depósito de HRE 3 hacia la zona principal 2, difuminando un poco este límite. Sin embargo, el tiempo de sinterización se selecciona de tal manera que al menos una porción de la zona de depósito de HRE 3 permanezca perceptible también después de la sinterización.

El método de sinterización de la etapa S2 se puede llevar a cabo mediante cualquier método de sinterización que asegure que la HRE no se esparza por todo el volumen y no se difunda completamente en los granos, de modo que la zona de depósito de HRE permanezca al menos parcialmente intacta. El método se lleva a cabo mediante sinterización por plasma de chispa (SPS), preferiblemente con un tiempo de sinterización rápido de menos de 10 min, p. ej., menos de 5 min o entre 5 min y 10 min. La temperatura de sinterización se puede establecer en 600-1200°C, preferiblemente en al menos 750°C y/o como máximo 1100°C. Además del tiempo de sinterización, puede haber un período de aumento de calor, en el que la tasa de aumento de calor es preferiblemente superior a 100°C/min. Se pueden establecer otras condiciones de sinterización de acuerdo con los ajustes habituales para la sinterización.

A continuación, en la etapa S3, el imán sinterizado se recuece calentándolo a una temperatura de recocido T_A y manteniéndolo a esa temperatura (o dentro de un intervalo de temperatura alrededor de T_A , dentro del intervalo especificado en la presente memoria) durante un tiempo de recocido t_a . La temperatura de recocido T_A es menor que la temperatura de sinterización de la etapa S2 y preferiblemente no menor que la temperatura de fusión T_{M2} del segundo polvo magnético, al menos con una tolerancia de 10°C, lo que provoca la difusión intergranular de HRE desde la zona de depósito de HRE hasta la fase límite de grano de la zona principal 2. El tiempo de recocido t_a es lo suficientemente largo para permitir que la HRE se difunda y distribuya a lo largo del límite de grano.

Como resultado, después del recocido, la fase de límite de grano del imán sinterizado terminado contiene al menos un elemento tierras raras pesadas (HRE) a una concentración más alta que la fase principal de la zona principal 2.

El imán sinterizado de acuerdo con este procedimiento tiene la ventaja de que la HRE está contenida en la fase de límite de grano a una concentración más alta que en la fase principal. La adición de HRE justo en los límites de grano mejora drásticamente las propiedades del imán. En particular, se sabe a partir de los procedimientos de difusión de los límites de grano referidos anteriormente que el imán resultante puede tener un alto rendimiento magnético, una mayor coercitividad y al mismo tiempo mantener una remanencia aceptable, con un consumo limitado de HRE, ya que la HRE solo necesita acumularse en la fase intergranular. Incluso si solo se logran algunas de estas ventajas parcialmente, el resultado es un imán muy atractivo.

Hasta ahora solo se habían logrado ventajas similares para el procedimiento de GBD de superficie en el que el depósito de HRE se aplicó a la superficie del imán después de la sinterización. Por consiguiente, fue posible lograr la difusión de HRE en longitudes de aproximadamente 2 mm o menos, de modo que se pudieron obtener imanes de un espesor de aproximadamente 2 a 3 mm, es decir, considerablemente menos de 6 mm de espesor. Al proporcionar un depósito interno de HRE de acuerdo con aspectos de la presente invención, se supera esta limitación. De acuerdo con un aspecto preferido, el depósito de HRE se mantiene esencialmente intacto durante la sinterización, p. ej., durante la Sinterización por Plasma de Chispa.

En un método de ejemplo de la presente invención, para la etapa S1, el cuerpo de pre-sinterización se ha formado a partir de un polvo $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ como primer polvo magnético y de un polvo de aleación eutéctica DyNi como segundo polvo magnético, se han sinterizado por sinterización SPS y se han recocido.

La Fig. 4 muestra una imagen microscópica del imán resultante de tal procedimiento de sinterización. El imán tiene una zona principal 2' (obtenida de la zona principal 2 como se ilustra en las Fig. 2 y 3 después del recocido), y una zona remanente rica en HRE 3' (obtenida de la zona de depósito de HRE 3 como se ilustra en las Fig. 2 y 3 después del recocido). En esta realización, la zona de depósito de HRE 3 ha disminuido por la difusión de HRE hacia los límites de grano de la zona principal 2 y no ha desaparecido por completo, sino que ha dejado atrás la zona remanente 3'.

Para el imán obtenido por medio del método de ejemplo descrito anteriormente, las concentraciones elementales de Dy en la zona principal 2' se han verificado a diferentes distancias de la antigua zona de depósito de HRE (es decir, desde el límite entre la zona principal 2' y la zona remanente rica en HRE 3'), como se ilustra en las posiciones (1) a (8) en la Fig. 4. Las concentraciones de Dy resultantes se obtuvieron de la siguiente manera:

Tabla 1:

Posición	Concentración de Dy [% en masa]
(1)	7,8
(2)	6,2
(3)	6,8
(4)	6,2
(5)	5,9
(6)	5,4
(7)	1,4
(8)	4,2

Este ejemplo muestra que para las condiciones de sinterización definidas anteriormente, el depósito de HRE ha llevado a la difusión de HRE a la zona principal. La longitud de difusión se puede adaptar cambiando la densidad del cuerpo de pre-sinterización y/o las condiciones de recocido tal como el tiempo de recocido t_a y temperatura T_A .

- 5 La imagen microscópica de la Fig. 4 ilustra la difusión general a la zona principal 2', pero no permite distinguir directamente entre la difusión del límite de grano y la difusión a la mayor parte de la zona principal. Esta distinción se podría obtener directamente con una técnica microscópica de mayor resolución tal como la microscopía TEM. Aquí, a continuación, los autores de la presente invención describen más bien una indicación indirecta de la difusión del límite de grano de la HRE.
- 10 La Fig. 5 es un gráfico M-H de los imanes sinterizados. El gráfico A se obtuvo del imán de acuerdo con la realización de la invención descrita anteriormente. El gráfico B se obtuvo para un imán en el que, en relación con el imán del gráfico A, se omitió la etapa de recocido. El gráfico C se obtuvo para un imán en el que, en relación con el imán del gráfico A, no se añadió ningún segundo polvo magnético (es decir, no hay HRE contenido en el imán) y se omitió la etapa de recocido.
- 15 Una comparación de la curva A con la curva B en la Fig. 5 revela que el tratamiento de recocido adicional de la muestra de la curva A conduce a un aumento pronunciado de la coercitividad, mientras que la remanencia (polarización remanente) de la muestra no se ve afectada significativamente. Esto es una indicación de que el tratamiento de recocido provocó que una cantidad significativa de HRE se difundiera a la fase de límite de grano y no a la mayor parte de la zona principal.
- 20 A continuación, se describen con más detalle algunos aspectos y detalles adicionales preferidos (es decir, opcionales) con respecto a los materiales, las etapas y los parámetros del procedimiento y el imán sinterizado resultante. Estos aspectos ilustran modos preferidos de la invención, sin que la invención se limite a estos aspectos. Se entiende que cada aspecto se puede combinar con cualquier otro aspecto o realización descritos en la presente memoria, a menos que se indique lo contrario. La presente invención abarca cualquiera de tales combinaciones.
- 25 Primero, se describen los aspectos relacionados con el primer polvo magnético y la fase principal de los granos del imán sinterizado resultante. Si bien los aspectos a continuación se refieren al primer polvo magnético, estos aspectos también pueden describir la fase principal del imán sinterizado, a menos que se refieran a propiedades que se pierden claramente durante las etapas de sinterización y recocido.
- 30 De acuerdo con un aspecto, el primer polvo magnético tiene una estructura tipo $R_2T_{14}B$. En la presente memoria, se entiende que el término "estructura tipo" incluye una tolerancia habitual de las razones estequiométricas, de modo que, por ejemplo, una cantidad de R de 2,1 se engloba dentro del significado de una estructura tipo $R_2T_{14}B$. De acuerdo con un aspecto adicional, la estructura $R_2T_{14}B$ es una estructura $Nd_2Fe_{14}B$. Más generalmente, de acuerdo con un aspecto adicional, el primer polvo magnético es un polvo de tipo Nd-Fe-B.
- 35 De acuerdo con un aspecto adicional, el primer polvo magnético comprende una aleación que comprende al menos una composición de los elementos a) a l) seleccionados del grupo I y, opcionalmente, al menos un elemento seleccionado del grupo II. En la presente memoria, el grupo I tiene los siguientes elementos: a) Al, Ni y Co; b) Sm y Co; c) Sm y Fe; d) Sm, Fe y N; e) Fe y N; f) Mn, Al y C; g) Mn y Bi; h) ferrita dura; i) Fe, B y al menos un elemento de tierras raras; j) Fe, C y al menos un elemento de tierras raras; k) Nd, Fe y B; l) Nd, Fe, B y al menos un elemento de

tierras raras. El grupo II tiene los siguientes elementos: Al, Co, Cu, Ga, Nb, Ti, Zr y al menos un elemento de tierras raras ligeras.

De acuerdo con un aspecto adicional, el primer polvo magnético no está recubierto y/o está libre de cualquier recubrimiento que contenga HRE. De acuerdo con un aspecto, el primer polvo magnético está libre de HRE.

- 5 De acuerdo con un aspecto adicional, el primer polvo magnético puede ser una aleación eutéctica o casi eutéctica (como se define a continuación para el segundo polvo magnético).

El primer polvo magnético puede tener varios componentes en polvo. Por ejemplo, de acuerdo con un aspecto, el primer polvo magnético se puede obtener mediante el procedimiento de dos aleaciones descrito en el documento US 2007/240789, con una aleación de fase primaria y una aleación rica en tierras raras que sirven como coadyuvante de fase líquida.

10 De acuerdo con un aspecto adicional, la temperatura de fusión del primer polvo magnético es como máximo 1300°C, preferiblemente como máximo 1200°C, más preferiblemente como máximo 1150°C. De acuerdo con un aspecto adicional, la temperatura de fusión del primer polvo magnético es al menos 900°C, preferiblemente al menos 1000°C, más preferiblemente al menos 1050°C.

- 15 De acuerdo con un aspecto adicional, el primer polvo magnético se proporciona en forma de escamas que tienen un espesor de como mucho 20 µm. Las escamas pueden tener un diámetro mayor de al menos 50 µm y/o como mucho 300 µm. Las escamas pueden tener una razón de diámetro mayor con respecto a espesor de al menos 3, preferiblemente al menos 10.

- 20 De acuerdo con un aspecto adicional, el primer polvo magnético se proporciona como un polvo fino que tiene un diámetro de menos de 20 µm. El diámetro puede ser inferior a 10 µm. Por otro lado, el diámetro puede ser superior a 0,5 µm o superior a 1 µm. En la presente memoria, el diámetro se define como el diámetro más grande. La razón de aspecto (razón del diámetro mayor con respecto al menor) del polvo puede ser menor de 3 y preferiblemente menor de 2. El primer polvo magnético puede ser, por ejemplo, un polvo Molido en Molino de Chorro.

A continuación, se describen los aspectos relacionados con el segundo polvo magnético y la fase intergranular.

- 25 De acuerdo con un aspecto, la HRE comprende al menos uno de Dy y Tb. Por ejemplo, la HRE puede ser Dy.

De acuerdo con un aspecto adicional, el segundo polvo magnético puede ser un polvo de aleación de Dy-Ni-Al o un polvo de aleación de Dy-Cu. De acuerdo con un aspecto adicional, la fase intergranular puede comprender Dy.

De acuerdo con un aspecto adicional, el segundo polvo magnético es un polvo metálico o de óxido que contiene HRE, tal como un polvo de aleación metálica. Los ejemplos con HRE incluyen DyNiAl, NdDyCu, aleación de DyCu, Dy₂O₃.

- 30 Algunos o todos los Dy de estos ejemplos pueden estar sustituidos por otra HRE, en particular por Tb.

De acuerdo con un aspecto adicional, el segundo polvo magnético es una aleación que tiene una composición eutéctica o casi eutéctica (definiéndose casi eutéctica de tal manera que la diferencia de temperatura de fusión ($T_{M1} - T_{M2}$) es al menos 50% de la diferencia de fusión para la correspondiente composición de aleación eutéctica del segundo polvo magnético; en la presente memoria T_{M1} y T_{M2} se definen por las temperaturas de liquidus). Preferiblemente, el porcentaje es al menos 70%. Particularmente preferiblemente, la temperatura de fusión del segundo polvo magnético es como mucho 5%, en °C (°K), por encima del punto de fusión de la composición de aleación eutéctica correspondiente.

- 35 De acuerdo con un aspecto adicional, el segundo polvo magnético es una aleación que tiene una composición eutéctica o casi eutéctica (definiéndose casi eutéctica de tal manera que la diferencia de temperatura de fusión ($T_{M1} - T_{M2}$) es al menos 50% de la diferencia de fusión para la correspondiente composición de aleación eutéctica del segundo polvo magnético; en la presente memoria T_{M1} y T_{M2} se definen por las temperaturas de liquidus). Preferiblemente, el porcentaje es al menos 70%. Particularmente preferiblemente, la temperatura de fusión del segundo polvo magnético es como mucho 5%, en °C (°K), por encima del punto de fusión de la composición de aleación eutéctica correspondiente.

Los ejemplos de aleaciones eutécticas adecuadas son una aleación eutéctica de Dy-Ni-Al (Dy₇₃Ni_{9,5}Al_{17,5}) y una aleación eutéctica de Nd-Dy-Cu (Nd₆₀Dy₂₀Cu₂₀).

- 40 De acuerdo con un aspecto adicional, el segundo polvo magnético contiene HRE a una concentración de al menos 10% en masa, preferiblemente al menos 30% en masa. De acuerdo con un aspecto adicional, el imán contiene HRE en una cantidad total de 0,1 a 0,5% en masa, preferiblemente de 0,2 a 0,3% en masa.

Si el primer polvo magnético es un polvo de procedimiento de dos aleaciones como se mencionó anteriormente, el segundo polvo magnético puede comprender los elementos del coadyuvante de fase líquida con el elemento de tierras raras sustituido parcial o totalmente por el elemento de HRE.

- 45 De acuerdo con un aspecto adicional, el segundo polvo magnético se proporciona en forma de escamas que tienen un espesor de como mucho 20 µm. Las escamas pueden tener un diámetro mayor de al menos 50 µm y/o como mucho 300 µm. Las escamas pueden tener una razón de diámetro mayor con respecto a espesor de al menos 3, preferiblemente al menos 10.

De acuerdo con un aspecto adicional, el segundo polvo magnético se proporciona en forma de escamas que tienen un espesor de como mucho 20 µm. Las escamas pueden tener un diámetro mayor de al menos 50 µm y/o como mucho 300 µm. Las escamas pueden tener una razón de diámetro mayor con respecto a espesor de al menos 3, preferiblemente al menos 10.

- 50 De acuerdo con un aspecto adicional, el segundo polvo magnético se proporciona como un polvo fino que tiene un diámetro de menos de 20 µm. El diámetro puede ser inferior a 10 µm. Por otro lado, el diámetro puede ser superior a 0,5 µm o superior a 1 µm. En la presente memoria, el diámetro se define como el diámetro más grande. La razón de

aspecto (razón del diámetro más grande con respecto al más pequeño) del polvo puede ser menor de 3 y preferiblemente menor de 2. El segundo polvo magnético puede ser, por ejemplo, un polvo Molido en Molino de Chorro.

A continuación, se describen los aspectos relacionados con características adicionales de los polvos y su producción.

- 5 El primer y segundo polvos magnéticos se pueden obtener mediante cualquier método conocido, tal como los métodos descritos en el documento US 2007/240789. De acuerdo con un aspecto, el primer y/o segundo polvos magnéticos se producen mediante uno cualquiera de hilado en estado de fusión, molino de chorro, HDDR (hidrogenación, decrepitación, desobsoación, recombinación) y/o atomización de gas. Se prefiere que el primer y segundo polvos magnéticos sean anisotrópicos. Para los segundos polvos magnéticos, la forma particularmente preferida es una forma de tipo escama, porque esta forma es ventajosa para producir capas delgadas de alta razón de aspecto. Por lo tanto, 10 especialmente para el segundo polvo magnético, se prefieren las escamas hiladas en estado de fusión.

De acuerdo con un aspecto adicional, la temperatura de fusión del primer polvo magnético es más alta que la temperatura de fusión del segundo polvo magnético, preferiblemente en al menos 20°C.

A continuación, se describen los aspectos relacionados con la disposición del segundo polvo magnético en el cuerpo de pre-sinterización y de las zonas de depósito de HRE en los imanes sinterizados de pre-recocido.

- 15 De acuerdo con un aspecto, el segundo polvo magnético (las zonas de depósito de HRE) se proporciona en una zona geoméricamente diferente del primer polvo magnético (de la zona principal). En particular, al menos parte del segundo polvo magnético (de las zonas de depósito de HRE) se proporciona en una porción interior del cuerpo de pre-sinterización y rodeado parcial o totalmente por el primer polvo magnético (por la zona principal).

- 20 De acuerdo con un aspecto, el primer y el segundo polvos magnéticos se proporcionan en porciones respectivas del cuerpo de pre-sinterización que están separadas espacialmente entre sí. En otras palabras, al menos en algunas porciones del cuerpo de pre-sinterización, los dos polvos no se mezclan sustancialmente entre sí. Asimismo, de acuerdo con un aspecto, las zonas principal y de depósito de HRE se proporcionan en porciones respectivas del imán sinterizado que están espacialmente separadas entre sí.

- 25 De acuerdo con un aspecto, el volumen total de la zona de depósito de HRE es menor que el volumen total de la zona principal, preferiblemente en al menos un factor 5 o incluso en un factor 10 menor.

- De acuerdo con un aspecto adicional, el segundo polvo magnético se proporciona en una pluralidad de zonas de depósito de HRE del cuerpo de pre-sinterización que incluyen una pluralidad de zonas de depósito de HRE interiores que están rodeadas cada una desde al menos dos lados opuestos por el primer polvo magnético. De acuerdo con un aspecto adicional, al menos porciones de las zonas de depósito de HRE interiores están ubicadas a una profundidad 30 de al menos 3 mm de la superficie más cercana del cuerpo de pre-sinterización.

De acuerdo con un aspecto adicional, las zonas de depósito de HRE del imán sinterizado incluyen una pluralidad de zonas de depósito de HRE interiores que están rodeadas cada una desde al menos dos lados opuestos por las zonas principales. De acuerdo con un aspecto adicional, al menos porciones de las zonas de depósito de HRE interiores están ubicadas a una profundidad de al menos 3 mm de la superficie más cercana del imán sinterizado.

- 35 De acuerdo con un aspecto adicional, una separación entre las zonas de depósito de HRE vecinas es como máximo de 6 mm, preferiblemente como máximo de 4 mm y/o de al menos 1 mm. De acuerdo con un aspecto adicional, las zonas de depósito de HRE están espaciadas entre sí en la dirección del espesor. De acuerdo con un aspecto adicional, las zonas de depósito de HRE son capas de depósito de HRE que se extienden sustancialmente de forma perpendicular a la dirección del espesor.

- 40 De acuerdo con un aspecto adicional, una razón de aspecto de las zonas de depósito de HRE es al menos 5, preferiblemente al menos 10, definiéndose la razón de aspecto como la razón entre el diámetro más grande y el más pequeño de una zona de depósito de HRE.

- A continuación, se describen los aspectos relacionados con la etapa de producción del cuerpo de pre-sinterización. Generalmente, el cuerpo de pre-sinterización se puede producir mediante cualquier método conocido para producir 45 un cuerpo de pre-sinterización que tenga diferentes zonas de diferentes polvos, y preferiblemente mediante cualquier método conocido de producción de un cuerpo de pre-sinterización para la sinterización SPS. De acuerdo con un aspecto, el método incluye prensar (p. ej., isostático o uniaxial) el cuerpo de pre-sinterización. Con este propósito, la etapa descrita anteriormente de disposición de los polvos se realiza en un molde adecuado, tal como un molde de caucho.

- 50 De acuerdo con un aspecto adicional, el método comprende alinear magnéticamente el cuerpo de pre-sinterización aplicando un campo magnético externo.

A continuación, se describen los aspectos relacionados con la etapa de sinterización.

De acuerdo con un aspecto, la sinterización es sinterización SPS.

De acuerdo con un aspecto adicional, el tiempo de sinterización es inferior a 600 s, preferentemente inferior a 400 s o incluso inferior a 300 s. De acuerdo con un aspecto adicional, la temperatura de sinterización es más alta que la temperatura de fusión del segundo polvo magnético. De acuerdo con un aspecto adicional, la temperatura de sinterización es inferior a 1200°C y superior a 600°C.

- 5 De acuerdo con un aspecto adicional, las condiciones de sinterización se ajustan para mantener intacta una porción importante, en % en masa, de al menos un depósito de HRE. De acuerdo con un aspecto, las condiciones de sinterización se seleccionan para evitar la difusión, de % en masa, de más de 50%, preferiblemente más de 20% de HRE a la zona principal.

A continuación, se describen los aspectos relacionados con la etapa de recocido.

- 10 Generalmente, las condiciones de recocido se establecen para provocar la difusión intergranular de HRE desde la zona de depósito de HRE hasta la fase de límite de grano. En particular, la temperatura de recocido T_A se establece aproximadamente igual (hasta una tolerancia de 10°C) o superior a la temperatura de fusión T_{M2} del segundo polvo magnético pero inferior a la temperatura de fusión T_{M1} del primer polvo magnético.

- 15 De acuerdo con un aspecto adicional, la temperatura de recocido se establece por debajo de la temperatura de sinterización, preferiblemente en al menos 10°C, más preferiblemente en al menos 30°C. De acuerdo con un aspecto adicional, la temperatura de recocido se establece por debajo de la temperatura de sinterización menos 100°C.

De acuerdo con un aspecto, la temperatura de recocido T_A puede ser, por ejemplo, como mucho 1073°C, preferiblemente como mucho 1000°C. De acuerdo con un aspecto adicional, la temperatura de recocido T_A es más de 700°C, preferiblemente más de 800°C.

- 20 De acuerdo con un aspecto adicional, el tiempo de recocido t_a es más largo que el tiempo de sinterización, preferiblemente en al menos un factor de 2 o más preferiblemente 5. El tiempo de recocido t_a puede ser, por ejemplo, al menos 1 h o incluso al menos 2 h. El tiempo de recocido t_a es lo suficientemente largo para permitir que la HRE se difunda y distribuya a lo largo del límite de grano. De acuerdo con un aspecto adicional, el tiempo de recocido t_a es como mucho 10 h.

- 25 De acuerdo con un aspecto, las condiciones de recocido, en particular el tiempo de recocido, se establecen para la difusión intergranular de una parte importante de HRE desde la zona de depósito de HRE hasta la fase de límite de grano. En otras palabras, el recocido da como resultado la difusión a la fase intergranular de, en % en masa, más de 50%, preferiblemente más de 70% de la HRE que permanece en la zona de depósito de HRE después de la sinterización. De acuerdo con un aspecto, el tiempo de recocido se puede establecer de tal manera que después del recocido, la HRE de la zona de depósito de HRE se pueda haber difundido esencialmente a la mayor parte y la zona de depósito de HRE pueda desaparecer esencialmente.

La etapa de recocido S3 se lleva a cabo preferiblemente en una atmósfera de gas inerte a una presión de gas de 0,1 bar o menos o a vacío.

- 35 Opcionalmente, el tratamiento de recocido puede ir seguido de un tratamiento de envejecimiento. El tratamiento de envejecimiento se lleva a cabo a una temperatura que está por debajo de la temperatura de recocido, preferiblemente de 200°C a una temperatura más baja que la temperatura de fusión del segundo polvo magnético. La atmósfera es preferiblemente a vacío o un gas inerte. El tiempo de tratamiento de envejecimiento puede ser de 1 minuto a 10 horas.

A continuación, se describe el imán permanente sinterizado.

- 40 De acuerdo con un ejemplo, el imán sinterizado comprende una fase principal (es decir, que constituye el volumen de la mayor parte del imán) de granos que tienen la estructura R-T-B descrita en la presente memoria, y la fase de límite de grano que contiene HRE entre los granos descritos en la presente memoria. En particular, la fase de límite de grano que contiene HRE contiene al menos un elemento de tierras raras pesadas (HRE) a una concentración más alta (en % en masa) que la fase principal. Esta condición se satisface en particular, de acuerdo con un aspecto, a una profundidad de al menos 3 mm, preferiblemente al menos 6 mm o incluso al menos 10 mm desde la superficie más próxima del imán, es decir, en una región interior del imán alejada a más de estas distancias de la superficie del imán más próxima.

De acuerdo con un ejemplo, el imán es un solo cuerpo sinterizado, es decir, no ensamblado a partir de una pluralidad de cuerpos sinterizados por separado.

- 50 De acuerdo con un ejemplo, el imán sinterizado tiene un espesor (diámetro mínimo) de al menos 6 mm, preferiblemente al menos 12 o incluso 20 mm.

De acuerdo con un ejemplo, una densidad promedio del imán es de al menos 4,0 g/cm³ y/o como mucho 8,5 g/cm³. De acuerdo con un aspecto adicional, el imán se puede producir mediante el método descrito en la presente memoria.

De acuerdo con un ejemplo, el imán tiene propiedades macroscópicas sustancialmente homogéneas (tales como densidad, composición elemental, coercitividad), no solo cuando se promedia en distancias grandes sino también

cuando se promedia en distancias más pequeñas. Por ejemplo, el imán ya tiene propiedades macroscópicas sustancialmente homogéneas cuando estas propiedades se promedian a una escala de 2 mm y preferiblemente a una escala de 500 μm . En la presente memoria, "sustancialmente homogéneo" significa una desviación de menos de 30%, preferiblemente menos de 10% o incluso 5%.

5 A continuación, se describe un posible uso del imán.

De acuerdo con un ejemplo, el imán se utiliza como imán permanente en una máquina eléctrica.

De acuerdo con un ejemplo, la máquina eléctrica es al menos una de entre un motor eléctrico, un generador, un transformador de potencia, un transformador de instrumentos, un dispositivo de movimiento lineal, un inductor polarizado magnéticamente y un actuador magnético. De acuerdo con un ejemplo, la máquina eléctrica es una

10 máquina síncrona.

REIVINDICACIONES

1. Un método de fabricación de un imán sinterizado, comprendiendo el método:
 - a) formar un cuerpo de pre-sinterización a partir de un primer polvo magnético y un segundo polvo magnético de modo que al menos parte del segundo polvo magnético se proporcione en al menos una porción interna del cuerpo de pre-sinterización y rodeada desde al menos dos lados opuestos por el primer polvo magnético,
en donde el primer polvo magnético tiene una estructura R-T-B, en donde R es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Y, Ce, La, Pr, Nd, Sm, Eu y Gd, y T es uno o más elementos de metal de transición que incluyen Fe,
en donde el segundo polvo magnético contiene al menos un elemento de tierras raras pesadas (HRE),
en donde una temperatura de fusión T_{M1} del primer polvo magnético es superior a una temperatura de fusión T_{M2} del segundo polvo magnético,
teniendo el cuerpo de pre-sinterización un espesor de al menos 6 mm,
 - b) sinterizar el cuerpo de pre-sinterización a una temperatura T_S que es superior a la temperatura de fusión T_{M2} del segundo polvo magnético y menor que la temperatura de fusión T_{M1} del primer polvo magnético, creando por consiguiente una fase principal de granos a partir del primer polvo magnético con una fase de límite de grano entre los granos, y un depósito de HRE del segundo polvo magnético,
 - c) recocer el cuerpo de pre-sinterización sinterizado a una temperatura de recocido T_A menor que la temperatura de sinterización T_S , lo que provoca la difusión intergranular de HRE desde la zona de depósito de HRE a la fase de límite de grano de modo que después del recocido, la fase de límite de grano contiene al menos un elemento de tierras raras pesadas (HRE) a una concentración más alta que la fase principal,
caracterizado por que la sinterización es Sinterización por Plasma de Chispa.
2. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la estructura R-T-B es una estructura Nd-Fe-B.
3. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el al menos un elemento de tierras raras pesadas (HRE) comprende Dy o Tb.
4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el segundo polvo magnético es una aleación eutéctica o casi eutéctica.
5. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la temperatura de fusión T_{M1} del primer polvo magnético es más alta que la temperatura de fusión del segundo polvo magnético T_{M2} en al menos 20°C.
6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el segundo polvo magnético se proporciona en una pluralidad de zonas de depósito de HRE del cuerpo de pre-sinterización, estando rodeada cada una de las zonas de depósito de HRE desde al menos dos lados opuestos por el primer polvo magnético.
7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las zonas de depósito de HRE están separadas entre sí por como mucho de 6 mm, preferiblemente por como mucho 3 mm.
8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos una de las zonas de depósito de HRE se sitúa a una profundidad de al menos 3 mm desde la superficie más cercana del cuerpo de pre-sinterización.
9. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde $T_{M2} \leq T_A + 10^\circ\text{C}$, preferiblemente $T_{M2} \leq T_A$.
10. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el tiempo de recocido y la temperatura de recocido se establecen para la difusión intergranular de una parte importante de HRE desde la zona de depósito de HRE a la fase de límite de grano.
11. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la temperatura de recocido se establece por debajo de la temperatura de sinterización y/o por encima de la temperatura de fusión del segundo polvo magnético.

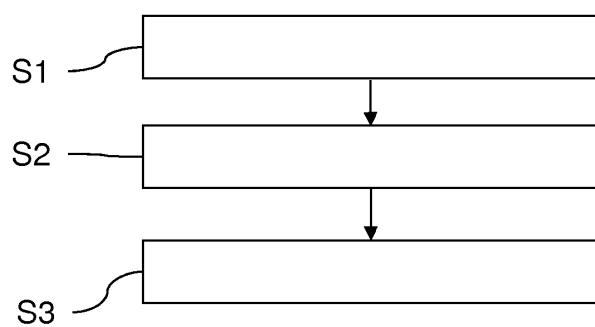


FIG. 1

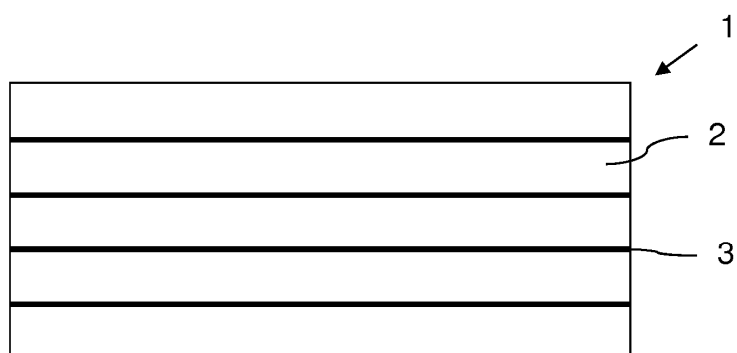


FIG. 2

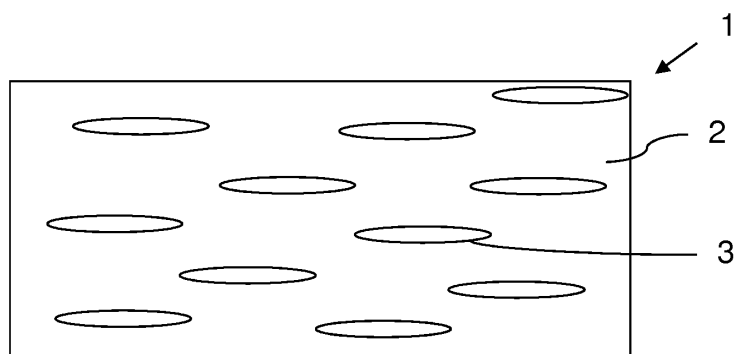


FIG. 3

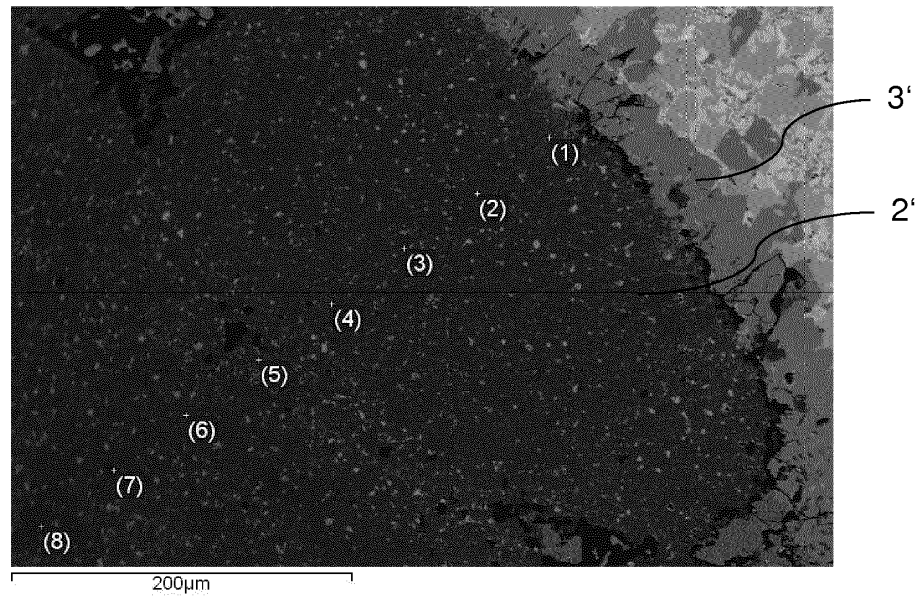


FIG. 4

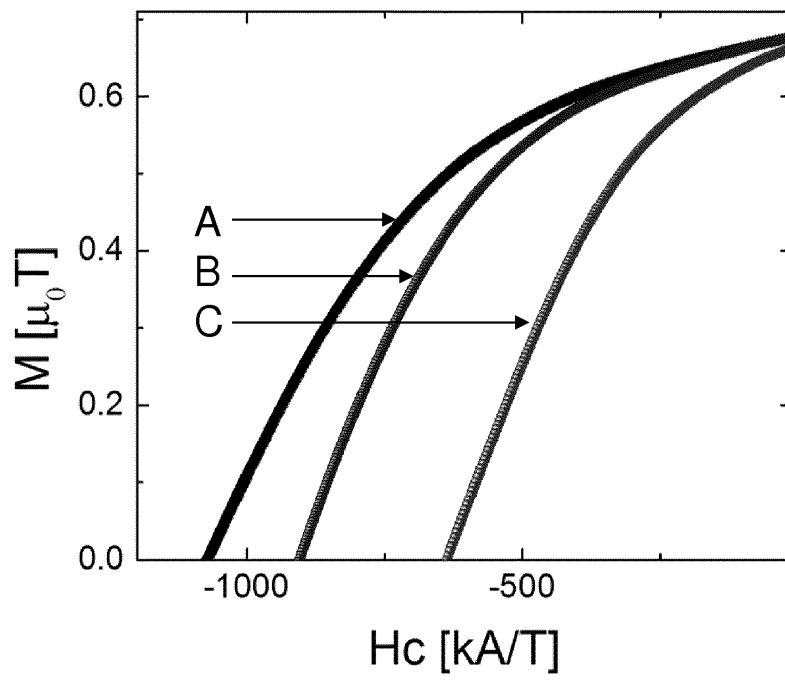


FIG. 5