

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 189**

51 Int. Cl.:

H01F 1/053 (2006.01)

B22F 3/00 (2006.01)

B22F 3/24 (2006.01)

C22C 38/00 (2006.01)

H01F 1/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2008 E 08829605 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2015 EP 2184747**

54 Título: **Imán anisotrópico sinterizado de R-Fe-B**

30 Prioridad:

04.09.2007 JP 2007229113

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.05.2015

73 Titular/es:

**HITACHI METALS, LTD. (100.0%)
2-1, Shibaura 1-chome Minato-ku
Tokyo 105-8614, JP**

72 Inventor/es:

**ODAKA, TOMOORI;
MORIMOTO, HIDEYUKI;
YOSHIMURA, KOHSHI y
TAKAKI, SHIGERU**

74 Agente/Representante:

MILTENYI, Peter

ES 2 536 189 T3

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

DESCRIPCIÓN

Imán anisotrópico sinterizado de R-Fe-B

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un imán anisotrópico sinterizado a base de R-Fe-B que incluye un compuesto de tipo $R_2Fe_{14}B$ (donde R es un elemento de tierras raras) como fase principal. Más concretamente, la presente invención se refiere a un imán anisotrópico sinterizado a base de R-Fe-B, que incluye un elemento de tierras raras ligero RL (que es por lo menos uno de Nd y Pr) como elemento de tierras raras principal R y en el que una parte del elemento de tierras raras ligero RL es substituido por un elemento de tierras raras pesado RH (que es por lo menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Dy y Tb).

10 **Antecedentes de la técnica**

Un imán anisotrópico sinterizado a base de R-Fe-B que incluye una fase de compuesto de tipo $Nd_2Fe_{14}B$ como fase principal se conoce como imán permanente con el rendimiento más alto, y se ha utilizado en varios tipos de motores tales como un motor de bobina de voz (VCM) para una unidad de disco duro y un motor para un coche híbrido y en muchos tipos de aparatos electrónicos de consumo. Cuando se utiliza en motores y otros varios dispositivos, el imán anisotrópico sinterizado a base R-Fe-B debe presentar una resistencia térmica y una coercitividad que sean lo suficientemente elevadas para soportar un entorno operativo a una temperatura elevada.

20 Como medio para aumentar la coercitividad de un imán anisotrópico sinterizado a base de R-Fe-B, puede utilizarse una aleación fundida, que incluye un elemento de tierras raras pesado RH como elemento adicional. De acuerdo con este método, el elemento de tierras raras ligero RL, que se incluye como elemento de tierras raras principal R en una fase $R_2Fe_{14}B$, se substituye por un elemento de tierras raras pesado RH, y por lo tanto, se mejora la anisotropía magnetocristalina (que es un parámetro de calidad decisivo que determina la coercitividad) de la fase $R_2Fe_{14}B$. Sin embargo, aunque el momento magnético del elemento de tierras raras ligero RL en la fase $R_2Fe_{14}B$ tiene la misma dirección que la del Fe, los momentos magnéticos del elemento de tierras raras pesado RH y el Fe tienen direcciones opuestas entre sí. Por ese motivo, la remanencia B_r disminuiría en proporción al porcentaje del elemento de tierras raras ligero RL substituido por el elemento de tierras raras pesado RH.

30 La estructura metálica de un imán anisotrópico sinterizado a base de R-Fe-B se compone esencialmente de una fase $R_2Fe_{14}B$, que es una fase principal, y una denominada "fase rica en R" que tiene una concentración de R relativamente alta y un punto de fusión bajo, pero también incluye una fase de óxido de R y una fase rica en B (fase $R_{11.1}Fe_4B_4$). Esas fases adicionales, aparte de las fases principales, se denominan colectivamente "fases de límite de grano". En este caso, es la fase principal la que contribuye a aumentar la coercitividad mediante la sustitución del elemento de tierras raras pesado RH. Por otro lado, el elemento de tierras raras pesado RH, incluido en esas fases de límite de grano, no contribuirá directamente a aumentar la coercitividad del imán.

35 Mientras tanto, como que el elemento de tierras raras pesado RH es un recurso natural escaso, su uso preferiblemente se reduce tanto como sea posible. Por estas razones, el método en el que parte del elemento de tierras raras ligero RL se substituye por el elemento de tierras raras pesado RH en todo el imán (es decir, no sólo en toda la fase principal sino también en las fases de límite de grano) no se prefiere.

40 Para obtener eficazmente una mayor coercitividad con la adición de una cantidad relativamente pequeña del elemento de tierras raras pesado RH, se propuso añadir un polvo de aleación o compuesto que incluye una gran cantidad del elemento de tierras raras pesado RH a un polvo de una aleación de materiales de fase principal que incluye una gran cantidad del elemento de tierras raras ligero RL y entonces compactar y sinterizar la mezcla. De acuerdo con este método, el elemento de tierras raras pesado RH se distribuye mucho en la periferia exterior del grano de la fase principal y, por lo tanto, la anisotropía magnetocristalina de la fase $R_2Fe_{14}B$ puede mejorarse de manera eficiente. El imán anisotrópico sinterizado a base de R-Fe-B tiene un mecanismo generador de coercitividad de tipo nucleación. Por este motivo, si se distribuye una gran cantidad del elemento de tierras raras pesado RH sólo en la periferia exterior de la fase principal (es decir, cerca del límite de grano de la misma), la anisotropía magnetocristalina de todos los granos de cristal se mejora, la nucleación de dominios magnéticos inversos puede interferirse, y la coercitividad aumenta en consecuencia. En el centro de los granos de cristal de la fase principal no se substituye ningún elemento de tierras raras ligero RL por el elemento de tierras raras pesado RH. En consecuencia, la disminución de la remanencia B_r puede minimizarse ahí también. Dicha técnica se describe en el documento de patente nº 1, por ejemplo.

55 Si en realidad se adopta este método, sin embargo, el elemento de tierras raras pesado RH tiene un mayor índice de difusión durante el proceso de sinterizado (el cual se lleva a cabo a una temperatura entre 1000 °C y 1200 °C a escala industrial) y podría difundirse hacia llegar al núcleo de los granos de cristal de la fase principal, también. Por esa razón, no es fácil de obtener la estructura cristalina esperada en la cual está incluido el elemento de tierras raras pesado RH en mayores concentraciones sólo en la periferia exterior de la fase principal.

Como otro método para aumentar la coercitividad de un imán anisotrópico sinterizado a base de R-Fe-B, se deposita un metal, una aleación o un compuesto que incluye un elemento de tierras raras pesado RH sobre la superficie del

imán sinterizado y luego se trata térmicamente y se difunde. Después, la coercitividad puede recuperarse o aumentar sin disminuir mucho la remanencia.

El documento de patente nº 2 describe formar una capa de película delgada, que incluye R' que es por lo menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Nd, Pr, Dy y Tb en la superficie de un cuerpo de imán sinterizado a mecanizar y luego someterlo a un tratamiento térmico en vacío o bien a una atmósfera inerte, convirtiendo de este modo una capa deformada de la superficie mecanizada en una capa reparada a través de una reacción de difusión entre la capa de película delgada y la capa deformada y recuperando la coercitividad.

El documento de patente nº 3 describe que un elemento metálico R (que es por lo menos un elemento de tierras raras seleccionado del grupo que consiste en Y, Nd, Dy, Pr, y Tb) se difunde a una profundidad que es por lo menos igual al radio de los granos de cristal expuestos en la superficie superior de un imán de tamaño pequeño, mientras que se deposita la película delgada, reparándose de este modo el daño producido en la superficie mecanizada y aumentando la $(BH)_{\text{máx}}$.

El documento de patente nº 4 describe que al depositar una película de CVD, que consiste principalmente en un elemento de tierras raras, sobre la superficie de un imán con un grosor de 2 mm o menos y sometiéndolo después a un tratamiento térmico, el elemento de tierras raras se difundiría dentro del imán, la capa mecanizada y dañada en la proximidad de la superficie se podría reparar, y, finalmente, el rendimiento de imán podría recuperarse.

El documento de patente nº 5 describe un método de sorción de un elemento de tierras raras para recuperar la coercitividad de un imán sinterizado muy pequeño a base de R-Fe-B o un polvo del mismo. De acuerdo con el método del documento de patente nº 5, un metal de sorción, que es un metal de tierras raras tal como Yb, Eu o Sm con un punto de ebullición relativamente bajo y con una presión de vapor relativamente alta, y un imán sinterizado muy pequeño a base de R-Fe-B o un polvo del mismo se mezclan entre sí, y luego la mezcla se somete a un tratamiento térmico para calentar de manera uniforme en vacío mientras se agita. Como resultado de este tratamiento térmico, el metal de tierras raras no sólo se deposita sobre la superficie del imán sinterizado sino que también se difunde hacia el interior. El documento de patente nº 5 también describe una realización en la cual se realiza la sorción de un metal de tierras raras con un alto punto de ebullición tal como Dy (véase el párrafo # 0014 del documento de patente nº 5). En dicha realización que utiliza Dy, por ejemplo, el Dy se calienta selectivamente a una temperatura elevada por calentamiento por inducción (sin condiciones de temperatura especificadas). Sin embargo, el Dy tiene un punto de ebullición de 2560 °C. De acuerdo con el documento de patente nº 5, el Yb con un punto de ebullición de 1193 °C debe calentarse a una temperatura entre 800 °C y 850 °C, pero no pudo calentarse suficientemente mediante el proceso de calentamiento por resistencia normal. Teniendo en cuenta esta descripción del documento de patente nº 5, se supone que el Dy se calienta a una temperatura muy elevada. Por ejemplo, para conseguir una presión de vapor de Dy que sea casi tan alta como la presión de vapor en el estado de calentamiento del Yb (entre 800 °C y 850 °C) que se define como una temperatura preferida para avanzar la sorción favorablemente, el Dy debe calentarse entre aproximadamente 1800 °C y aproximadamente 2100 °C. También se describe que, como para el Yb, su absorción se obtiene a aproximadamente 550 °C y el Yb tiene una presión de vapor de aproximadamente 10 Pa en ese caso. Este valor corresponde a la presión de vapor de saturación del Dy a 1200 °C. Es decir, si el Dy debe ser sorbido mediante la técnica descrita en el documento de patente nº 5, entonces el Dy debe calentarse a por lo menos 1200 °C, y preferiblemente a 1800 °C o más. Cabe señalar que las presiones de vapor de saturación de los respectivos elementos son valores de propiedades físicas conocidos. El documento de patente nº 5 también indica que, de acuerdo con cualquier estado de calentamiento, la temperatura del imán sinterizado muy pequeño a base de R-Fe-B y su polvo se mantiene preferiblemente en el intervalo entre 700 °C y 850 °C.

El documento de patente nº 6 describe una técnica para mejorar la propiedad de magnetización, mientras se reduce la cantidad de Dy utilizado, mezclando entre sí un polvo de una aleación de materiales con una concentración de Dy relativamente alta y un polvo de aleación de materiales con una concentración de Dy relativamente baja y sometiendo la mezcla a un proceso de sinterizado.

El documento de patente nº 7 describe un imán sinterizado de tierras raras a base de R-Fe-B que incluye granos de cristal de un compuesto de tipo $R_2Fe_{14}B$ (en el que R es un elemento de tierras raras) como fase principal.

Documento de patente nº 1: Publicación de la solicitud de patente japonesa puesta a disposición del público nº 2002-299110

Documento de patente nº 2: Publicación de la solicitud de patente japonesa puesta a disposición del público nº 62-74048

Documento de patente nº 3: Publicación de la solicitud de patente japonesa puesta a disposición del público nº 2004-304038

Documento de patente nº 4: Publicación de la solicitud de patente japonesa puesta a disposición del público nº 2005-285859

Documento de patente nº 5: Publicación de la solicitud de patente japonesa puesta a disposición del público nº 2004-296973

Documento de patente nº 6: Publicación de la solicitud de patente japonesa puesta a disposición del público nº 2002-356701

5 Documento de patente nº 7: Solicitud de patente internacional WO 2007/088718A1.

Descripción de la invención

Problemas a resolver por la invención

De acuerdo con cualquiera de las técnicas convencionales descritas en los documentos de patente nº 2, 3 y 4, un cuerpo de imán sinterizado tiene su superficie recubierta con una película de metal de tierras raras y después se somete a un tratamiento térmico, difundiéndose de ese modo el metal de tierras raras dentro del cuerpo del imán sinterizado. Por este motivo, en la zona de la superficie del cuerpo de imán sinterizado (a una profundidad de varias decenas de μm bajo la superficie), una gran diferencia de concentración de metales de tierras raras en la interfaz entre la película de metal de tierras raras depositada y el cuerpo de imán sinterizado debe generar inevitablemente una fuerza impulsora para difundir el metal de tierras raras hacia el núcleo de la fase principal también. En consecuencia, la remanencia B_r disminuye. Además de esto, quedarían muchos excesivos componentes de la película de metal de tierras raras incluso en las fases de límite de grano que no contribuyen a aumentar la coercitividad.

También, de acuerdo con la técnica convencional que se describe en el documento de patente nº 5, el metal de tierras raras se calienta y se deposita a una temperatura que es suficientemente elevada para vaporizarse fácilmente. Es por este motivo por lo que una película de metal de tierras raras también se deposita sobre la superficie del cuerpo de imán sinterizado como en los documentos de patente nº 2 a 4. A medida que el propio cuerpo del imán sinterizado se calienta, el metal de tierras raras también se difunde dentro del cuerpo del imán sinterizado mientras tanto. En la zona de la superficie del cuerpo del imán sinterizado, sin embargo, los componentes de la película de metal de tierras raras inevitablemente también se difundirían y llegaría al núcleo de la fase principal y la remanencia B_r descendería también. Además, también quedarían muchos componentes de la película en las fases de límite de grano como en los documentos de patente nº 2 a 4.

Además, para realizar la sorción de un metal de tierras raras con un punto de ebullición elevado tal como el Dy, el material de sorción y el cuerpo del imán sinterizado se calientan ambos por medio de un proceso de calentamiento por inducción. Es por esto que no es fácil calentar solamente el metal de tierras raras a una temperatura suficientemente alta y mantener sin embargo el cuerpo del imán sinterizado a una temperatura lo suficientemente baja para no afectar a las propiedades magnéticas. Como resultado, el cuerpo del imán sinterizado se encontrará a menudo en un estado en polvo o con un tamaño muy pequeño y en ambos casos no se somete fácilmente al proceso de calentamiento por inducción.

Además de esto, de acuerdo con los métodos de los documentos de patente nº 2 a 5, el metal de tierras raras se deposita mucho también en partes inesperadas del sistema de deposición (por ejemplo, en las paredes internas de la cámara de vacío y el recipiente de procesamiento) aparte del cuerpo del imán sinterizado durante el proceso de deposición, lo que va en contra de la política de ahorro de un elemento de tierras raras pesado que es uno de los recursos naturales escasos y valiosos.

De acuerdo con el documento de patente nº 6, mientras se lleva a cabo el proceso de sinterizado, el Dy se difundirá a partir de un polvo de aleación de materiales con una concentración de Dy relativamente alta a un polvo de aleación de materiales con una concentración de Dy relativamente baja. Sin embargo, los granos de cristal crecerán cuando las partículas de polvo se combinen entre sí, por ejemplo. Por consiguiente, el Dy se distribuirá ampliamente dentro de la fase principal y la coercitividad no puede aumentar de manera eficaz y eficiente incluso si añade Dy.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar un imán anisotrópico sinterizado a base de R-Fe-B, del que se aumente la coercitividad de manera efectiva añadiendo sólo una pequeña cantidad de Dy.

Medios para resolver los problemas

Un imán anisotrópico sinterizado a base de R-Fe-B de acuerdo con la presente invención tiene, como fase principal, un compuesto de tipo $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ que incluye un elemento de tierras raras ligero RL (que es por lo menos uno de Nd y Pr) como elemento de tierras raras principal R, y también tiene un elemento de tierras raras pesado RH (que es por lo menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Dy y Tb), en el que el imán incluye una parte en la cual se observan por lo menos dos picos de difracción dentro de un intervalo 2θ entre 60,5 grados y 61,5 grados cuando se realiza una medición de difracción de rayos X utilizando un rayo $\text{CuK}\alpha$ en un plano que se encuentra situado a una profundidad de 500 μm o menos bajo una superficie polar del imán y que es paralelo a la superficie polar, y en el que la parte en la que se observan los por lo menos dos picos de difracción en el intervalo 2θ grados 60,5 grados y 61,5 grados cuando se somete a la medición de difracción de rayos X forma parte del plano que es paralelo a la superficie polar.

En una realización preferida, la parte en la que se observan los por lo menos dos picos de difracción dentro en el intervalo 2θ entre 60,5 grados y 61,5 grados cuando se realiza una medición de difracción de rayos X tiene una superficie de 1 mm^2 o más en el plano que es paralelo a la superficie polar.

- 5 En otra realización preferida, si las concentraciones de Nd, Pr, Dy y Tb se identifican por M_{Nd} , M_{Pr} , M_{Dy} y M_{Tb} (en%), respectivamente, y cumplen las ecuaciones $M_{Nd} + M_{Pr} = M_{RL}$, $M_{Dy} + M_{Tb} = M_{RH}$, y $M_{RL} + M_{RH} = M_R$, entonces la longitud del eje L_c (Å) de la fase principal cumple, en la parte en la que se observan los dos picos de difracción, las desigualdades: $L_c \geq 12,05$ y $L_c + (0,18 - 0,05 \times M_{Tb}/M_{RH}) \times M_{RH}/M_R - 0,03 \times M_{Pr}/M_{RL} \leq 12,18$ (donde $0 < M_{RH}/M_R \leq 0,4$).

Efectos de la invención

- 10 De acuerdo con la presente invención, el imán incluye una parte en la cual se observan por lo menos dos picos de difracción en un intervalo 2θ entre 60,5 grados y 61,5 grados cuando se realiza una medición de difracción de rayos X utilizando un rayo $\text{CuK}\alpha$ en un plano que se encuentra situado a una profundidad de $500 \mu\text{m}$ o menos bajo una superficie (es decir, una superficie polar) del cuerpo sinterizado y que es paralelo a la superficie polar. Esos dos picos indican la presencia de dos zonas en las que el elemento de tierras raras pesado RH tiene unas concentraciones claramente diferentes. Si se observan los dos picos en una zona relativamente poco profunda
- 15 debajo de la superficie del cuerpo sinterizado (es decir, en una zona de la superficie), entonces quiere decir que hay una parte que incluye un elemento de tierras raras pesado RH en una concentración relativamente alta (correspondiente a la periferia exterior de un grano de la fase principal) y una parte que incluye el elemento de tierras raras pesado RH en una concentración relativamente baja (correspondiente al núcleo del grano de la fase principal) dentro de cada fase principal. Al obtenerse dicha estructura, la anisotropía magnetocristalina puede aumentar preferiblemente en la periferia exterior del grano de la fase principal y la coercitividad H_{CJ} puede aumentar en consecuencia. Es decir, dado que una capa que incluye RH en una mayor concentración puede estar formada en la periferia exterior del grano de la fase principal utilizando sólo una pequeña cantidad de un elemento de tierras raras pesado RH, la disminución de remanencia B_r puede minimizarse y la coercitividad H_{CJ} puede aumentar.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista en sección transversal que ilustra esquemáticamente la estructura de un imán anisotrópico sinterizado a base R-Fe-B de acuerdo con la presente invención, cerca de su superficie.

La figura 2 es una gráfica que muestra los resultados de una medición de difracción de rayos X que se realiza en el plano AA' mostrado en la figura 1.

- 30 La figura 3(a) es una gráfica que ilustra el pico de difracción que representa el plano (008) que se muestra en la figura 2 a una escala mayor. La figura 3(b) es una gráfica que ilustra el pico de difracción que representa el plano (008) de un ejemplo comparativo a una escala mayor. Y la figura 3(c) es una gráfica que ilustra el pico de difracción que representa el plano (008) de otro ejemplo comparativo a una escala mayor.

- 35 La figura 4(a) es una gráfica que muestra cómo la longitud del eje c (Å) variaba con la concentración de un elemento de tierras raras pesado RH. Y la figura 4(b) es una gráfica que muestra una relación (intervalo) entre la longitud del eje c y la concentración de Dy en una realización preferida de la presente invención.

La figura 5 es una gráfica que muestra la relación entre la profundidad bajo la superficie de un cuerpo sinterizado como ejemplo específico de la presente invención y la longitud del eje c .

- 40 La figura 6 es una vista en sección transversal que ilustra esquemáticamente una configuración para un recipiente de procesamiento que puede utilizarse eficazmente para producir un imán anisotrópico sinterizado a base de R-Fe-B de acuerdo con la presente invención y una disposición de ejemplo de unos cuerpos en masa de RH y unos cuerpos de imán sinterizado en el recipiente de procesamiento.

DESCRIPCIÓN DE NÚMEROS DE REFERENCIA

2: cuerpo de imán sinterizado

- 45 4: cuerpo en masa de RH

6: cámara de procesamiento

8: malla realizada en Nb

Mejor modo de llevar a cabo la invención

- 50 Un imán anisotrópico sinterizado a base de R-Fe-B de acuerdo con la presente invención tiene, como fase principal, un compuesto de tipo $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ que incluye un elemento de tierras raras ligero RL (que es por lo menos uno de Nd y Pr) como elemento de tierras raras principal R, y también tiene un elemento de tierras raras pesado RH (que es por lo menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Dy y Tb). También, en el imán anisotrópico

sinterizado a base de R-Fe-B de la presente invención, el eje de magnetización simple (es decir, el eje c) de la fase principal tiene una orientación, y la superficie del cuerpo sinterizado que intersecciona con la dirección de orientación sustancialmente en ángulo recto actúa de superficie polar. La presente invención se caracteriza por el hecho de que una parte en la que se observan por lo menos dos picos de difracción en un intervalo 2θ entre 60,5 grados y 61,5

- 5 grados cuando se realiza una medición de difracción de rayos X mediante el método 2θ utilizando un rayo $\text{CuK}\alpha$ está incluida en un plano que se encuentra situado a una profundidad de 500 μm o menos bajo una superficie polar del imán y que es paralelo a la superficie polar, y en el que la parte en la que se observan por lo menos dos picos de difracción en un intervalo 2θ entre 60,5 grados y 61,5 grados cuando se somete a una medición de difracción de rayos X forma parte del plano que es paralelo a la superficie polar.
- 10 El imán anisotrópico sinterizado a base de R-Fe-B de la presente invención tiene una estructura en la que el elemento de tierras raras pesado RH se ha difundido dentro de un imán anisotrópico sinterizado a base de R-Fe-B a través de la superficie del mismo y que se obtiene preferiblemente mediante un proceso de difusión que avanza la difusión del límite de grano más preferiblemente que la difusión intragranular, por ejemplo. Tal como se utiliza aquí, "difusión intragranular" significa una difusión dentro de un grano de cristal de la fase principal, mientras que la
- 15 "difusión del límite de grano" significa una difusión a través de las fases de límite de grano, tal como fases ricas en R. El elemento de tierras raras pesado RH no tiene que difundirse a través de toda la superficie del cuerpo sinterizado, sino que también puede difundirse a través de sólo una parte de la superficie. Si la difusión se produce solamente en una parte específica del cuerpo del imán sinterizado, entonces la parte en la que se observan por lo menos dos picos de difracción en el intervalo 2θ entre 60,5 y 61,5 grados mediante la medición de difracción de rayos X formaría sólo parte de un plano que es paralelo a la superficie polar.
- 20

La coercitividad no tiene que aumentar en todo el cuerpo del imán sinterizado, sino que podría aumentar solamente en una parte específica del cuerpo del imán sinterizado de acuerdo con la aplicación prevista. Esa parte en la que se observan por lo menos dos picos de difracción en el intervalo 2θ entre 60,5 y 61,5 grados mediante la medición de difracción de rayos X tiene una superficie de 1 mm^2 o más en un plano que es paralelo a la superficie polar.

- 25 En primer lugar, la estructura cristalina del imán anisotrópico sinterizado a base de R-Fe-B de la presente invención se describirá en detalle con referencia a las figuras 1 a 3.

La figura 1 es una vista en sección transversal que ilustra esquemáticamente la estructura de un imán anisotrópico sinterizado a base de R-Fe-B de acuerdo con la presente invención, cerca de su superficie. El imán que se muestra en la figura 1 es un imán anisotrópico sinterizado a base de R-Fe-B en el que un elemento de tierras raras pesado

30 RH se ha difundido dentro de un cuerpo sinterizado a través de su superficie en unas condiciones tales que la difusión del límite de grano avanza más rápidamente de lo que lo hace la difusión intragranular. La figura 1 muestra el eje c, que es el eje de magnetización simple del compuesto de tipo $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ que es la fase principal, y ejes a y b, que interseccionan con el eje c en ángulo recto y que interseccionan entre sí en ángulos rectos. De acuerdo con la presente invención, en cada ganancia del compuesto de tipo $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, el eje c está orientado en la dirección indicada por la flecha X. La superficie del cuerpo sinterizado que se ilustra en la figura 1 corresponde a una superficie polar e intersecciona con esa dirección de orientación sustancialmente en ángulo recto. Dicho plano que intersecciona con el eje c en ángulo recto se denomina generalmente "plano c". Por lo tanto, la superficie polar es sustancialmente paralela al plano c.

35

- En la figura 1, los círculos representan granos de cristal del compuesto de tipo $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ que es la fase principal y la sombra indica la zona en la cual se ha difundido el elemento de tierras raras pesado RH. En el ejemplo ilustrado en la figura 1, el elemento de tierras raras pesado RH se ha difundido desde la superficie polar en el lado de la izquierda hacia la parte interior del cuerpo sinterizado en el lado derecho principalmente a través del límite de grano. Además, en las proximidades de la superficie del imán, la concentración del elemento de tierras raras pesado RH ha aumentado sólo en la periferia exterior de las fases principales y no llega al núcleo de las fases principales. Por lo
- 40 tanto, cada grano de cristal de la fase principal incluye el elemento de tierras raras pesado RH en la periferia exterior y el núcleo del mismo en concentraciones diferentes entre sí y tiene una constante de red de la fase principal correspondiente a esa concentración. En un compuesto de tipo $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, si el elemento de tierras raras ligero RL que es su elemento de tierras raras principal R se sustituye parcialmente por el elemento de tierras raras pesado RH, entonces el eje c del cristal se reducirá significativamente y, por lo tanto, puede estimarse, mediante la medición de
- 45 la longitud del eje c, cuánto RL ha sido substituido por RH en la fase principal. Tanto los planos AA' como BB' mostrados en la figura 1 están situados a profundidades de menos de 500 μm bajo la superficie polar y son paralelos a la superficie polar. Por otra parte, el plano CC' que se muestra en la figura 1 también es paralelo a la superficie polar, pero se encuentra a una profundidad de más de 500 μm bajo la superficie del cuerpo sinterizado.
- 50

- La figura 2 es una gráfica que muestra los resultados de una medición de difracción de rayos X que se realiza en el
- 55 plano AA' que se muestra en la figura 1 mediante el método θ - 2θ . Los resultados mostrados en la figura 1 se obtuvieron realizando una medición de difracción de rayos X en el plano AA' que se muestra en la figura 1 utilizando un rayo $\text{CuK}\alpha$ después de que el plano AA' haya quedado expuesto puliendo y eliminando la superficie polar del imán sinterizado que se muestra en la figura 1. Y los datos que se muestran en la figura 1 se recogieron en el intervalo 2θ entre 20 y 70 grados.

Tal como puede apreciarse en la figura 2, se observaron los picos intensos de difracción que representan los planos (004), (006) y (008) de los granos de cristal de la fase principal y, por lo tanto, los granos de cristal de la fase principal se habrían orientado en la dirección del eje c correspondiente a la eje de magnetización simple de las fases principales. La figura 3(a) es una gráfica que ilustra el pico de difracción que representa el plano (008) que se muestra en la figura 2 a una escala más grande. Tal como puede apreciarse fácilmente de la figura 3(a) se observaron dos picos en el intervalo 2θ entre 60,5 y 61,5 grados. Estos resultados se obtuvieron puesto que debería haber habido dos zonas incluyendo el elemento de tierras raras pesado RH en concentraciones muy diferentes dentro de cada fase principal, tal como se muestra en la figura 1. Por ejemplo, en la profundidad del plano AA' que se muestra en la figura 1, el plano AA' intersecciona tanto con una parte de cada fase principal en la que se ha difundido Dy como con la otra parte de la fase principal en la que no se ha difundido Dy. Como que el área de detección de difracción de rayos X tenía un tamaño de por lo menos 1 mm^2 , por ejemplo, no debería haber habido un gran número de granos de cristal de la fase principal dentro de esa área de difracción. De esos dos picos de difracción que representan el plano (008) tal como se observa en los datos de difracción, uno de los dos picos de difracción que tiene el 2θ mayor se habría producido por la periferia exterior de las fases principales (es decir, la zona concentrada RH), mientras que el otro pico de difracción que tiene el 2θ más pequeño se habría producido por el núcleo de las fases principales (es decir, zona no difundida RH). En este caso, contra mayor 2θ , menor separación interplanar d y, por lo tanto, menor longitud del eje c. Además, cuanto mayor es la concentración de RH, menor es la longitud del eje c de un cristal. Si el elemento de tierras raras ligero RL de una fase principal se sustituye por el elemento de tierras raras pesado RH, entonces la fase principal habría tenido un eje c de menor longitud. Cabe señalar que si la concentración del elemento de tierras raras pesado RH había tenido una distribución continua dentro de las fases principales, entonces la longitud del eje c también habría tenido una distribución continua. En ese caso, el pico de difracción que indica la presencia del plano (008) se habría ampliado y no debería haber tenido dos o más picos separados.

Estos dos o más picos de difracción separados, que indican la presencia de múltiples zonas con ejes c de diferentes longitudes, no se observan a menudo en los planos (004) y (006) sino que se observan con bastante frecuencia en el plano (008). Esto se debe a que en el plano (008) los picos de difracción aparecen a mayores 2θ , y la resolución de la difracción de rayos X se vuelve mayor que en el plano (004) o (006).

El imán que se ilustra en la figura 1 se supone que tiene una sección transversal rectangular y un plano c que está orientado sustancialmente paralelo a la superficie polar por motivos de simplicidad. Sin embargo, en un imán con una orientación especial, que puede ser un imán con anisotropía radial o anisotropía polar o un imán rectangular con orientación concentrada, el plano c no es siempre sustancialmente paralelo a la superficie polar. Aun así, siempre que el plano dado sea paralelo a la superficie polar, todavía puede observarse un pico de la difracción relativamente intenso que indica la presencia de un plano c, mediante una medición de difracción de rayos X y, por lo tanto, la evaluación también puede realizarse como en los ejemplos mostrados en las figuras 2 y 3.

Cabe señalar que el plano BB' que se muestra en la figura 1 intersecciona sólo una zona en la que se ha difundido el elemento de tierras raras pesado RH. Por este motivo, incluso si se realiza una medición de difracción de rayos X en el plano BB' casi no aparecerían picos de difracción en el intervalo 2θ entre 60,5 y 61,5 grados, lo que indica la presencia de dicha parte no difundida. En consecuencia, incluso en un imán sinterizado en el que la difusión del límite de grano ha avanzado preferentemente, se observó solamente un pico de difracción en el intervalo 2θ entre 60,5 y 61,5 grados como para el plano BB'. De esta manera, en dicha zona a una profundidad de $500 \mu\text{m}$ o menos bajo la superficie polar, en el intervalo 2θ entre 60,5 y 61,5 grados, no siempre se observan dos picos de difracción sino que a veces podría observarse sólo un pico de difracción. Una de las características clave de la presente invención es que se observa un plano, tal como el plano AA' mostrado en la figura 1, en una zona que se encuentra a una profundidad de $500 \mu\text{m}$ o menos (típicamente a una profundidad de $200 \mu\text{m}$) debajo de la superficie del cuerpo sinterizado.

Tal como se ha descrito anteriormente, en un imán anisotrópico sinterizado a base de R-Fe-B, el elemento de tierras raras pesado RH distribuido en la periferia exterior de su grano de la fase principal (es decir, en las proximidades del límite de grano) contribuye sin duda a aumentar la coercitividad. En esa parte con la mayor concentración de RH, la coercitividad ciertamente ha aumentado significativamente debido a la mejora de la anisotropía magnetocristalina pero la remanencia B_r disminuiría debido a que el momento magnético del elemento de tierras raras pesado RH y el del Fe tienen direcciones mutuamente opuestas. Es por este motivo que la remanencia general (B_r) del imán resultante disminuiría en cierta medida también.

Si el imán anisotrópico sinterizado a base de R-Fe-B tiene una estructura cristalina tal como la que se muestra en la figura 1 en la que el elemento de tierras raras pesado RH difundido no ha llegado al núcleo de las fases principales cerca de la superficie del cuerpo sinterizado, la coercitividad H_{cJ} puede aumentar de manera efectiva con la disminución de remanencia B_r minimizada. Además, la cantidad del elemento de tierras raras pesado RH requerido puede reducirse también.

Por otra parte, en un imán anisotrópico sinterizado a base de R-Fe-B (como ejemplo comparativo) en el que un elemento de tierras raras pesado RH se ha difundido mediante un método en el que la difusión del límite de grano no avanzaría más rápidamente que la difusión intragranular (por ejemplo, mediante un proceso en el que se deposita una capa del elemento de tierras raras pesado RH y luego se difunde el elemento de tierras raras pesado RH), el

elemento de tierras raras pesado RH difundido llegaría al núcleo de las fases principales cerca de la superficie y, por lo tanto, es difícil obtener la estructura cristalina que se muestra en la figura 1. En ese caso, si se realiza una medición de difracción de rayos X en un plano que intersecciona con el eje c dentro de una zona que se encuentra a una profundidad de 500 μm o menos bajo la superficie polar, nunca se observarían dos o más picos de difracción en el intervalo 2θ entre 60,5 y 61,5 grados.

La figura 3(b) es una gráfica que muestra los resultados de una medición de difracción de rayos X que se realiza en un plano paralelo a la superficie polar como ejemplo comparativo. En particular, en este ejemplo comparativo, se proporcionó una muestra en la cual se había depositado una película de Dy sobre la superficie de un cuerpo de un imán sinterizado y luego se había difundido el Dy dentro del cuerpo del imán sinterizado desde la película de Dy y se realizó la medición de difracción de rayos X en un plano que se encuentra a una profundidad de 40 μm bajo la superficie de ese cuerpo de imán sinterizado de muestra. Y los resultados de esa medición se muestran en la figura 3(b). Tal como puede apreciarse en la figura 3(b), se observó un único pico de difracción ancho en el intervalo 2θ entre 60,5 y 61,5 grados. En este ejemplo comparativo, el elemento de tierras raras pesado RH se habría difundido para llegar no sólo al límite de grano, sino también al núcleo del grano de la fase principal, y la concentración del elemento de tierras raras pesado RH habría variado de manera continua en la zona donde se difundió. Si el elemento de tierras raras pesado RH se difundió y llegó al núcleo del grano de la fase principal de esta manera, la magnitud del aumento en H_{CJ} sería demasiado pequeña para la cantidad del elemento de tierras raras pesado RH añadido o la magnitud de la disminución de la remanencia B_r . Es decir, el elemento de tierras raras pesado RH se consumiría en vano.

Es conocida una técnica para aumentar la concentración de Dy en la periferia exterior de las fases principales en lugar de en el centro de las mismas mezclando dos tipos de polvos de aleación diferentes incluyendo un elemento de tierras raras pesado RH en concentraciones diferentes entre sí y provocando que el Dy se difunda de partículas de polvo con la mayor concentración de Dy a partículas de polvo con la menor concentración Dy durante un proceso de sinterizado (que se denomina "método de mezcla de dos aleaciones"). De acuerdo con el método de mezcla de dos aleaciones, sin embargo, esas partículas de polvo con diferentes concentraciones de Dy entre sí formarían una partícula grande y el Dy se difundiría dentro de esa partícula grande. En consecuencia, la concentración del elemento de tierras raras pesado RH variaría ligeramente dentro de los granos de cristal de la fase principal y no se identificaría un intervalo con una concentración de Dy claramente diferente. En particular, como que el proceso de sinterizado se lleva a cabo normalmente a alta temperatura tal como entre 1000 $^{\circ}\text{C}$ y 1200 $^{\circ}\text{C}$, el Dy produciría una difusión intragranular significativa durante el proceso de sinterizado. En consecuencia, de acuerdo con el método de mezcla de dos aleaciones, no puede obtenerse la estructura que tiene la zona de la superficie que se muestra en la figura 1. La figura 3(c) es una gráfica que muestra los resultados de una medición de difracción de rayos X que se realiza sobre un imán sinterizado producido por el método de mezcla de dos aleaciones como otro ejemplo comparativo. Tal como puede verse en la figura 3(c), sólo se observó un pico de difracción incluso de acuerdo con el método de mezcla de dos aleaciones.

La longitud del eje c de los granos de la fase principal puede obtenerse en base a los resultados de una difracción de rayos X mostrada en la figura 2. Específicamente, utilizando los resultados de la medición de la difracción de rayos X, puede calcularse un ángulo de difracción θ en base a los picos de difracción que indican la presencia de los planos (004), (006) y (008), por ejemplo, y puede calcularse el valor de la separación interplanar d entre los planos c de las fases principales. Si hay dos picos de difracción que indican la presencia del plano (008), entonces habrá dos valores de separación interplanar d para los dos picos de difracción. En ese caso, puede elegirse uno de los dos valores de distancia interplanar d que esté asociado al pico de difracción que tiene el valor 2θ mayor.

Si los valores d de los planos (004), (006) y (008) se identifican por d(004), d(006) y d(008), respectivamente, la longitud media del eje c de los granos de la fase principal puede representarse por la siguiente ecuación (1):

$$\text{longitud del eje c} = \frac{d(004) \times 4 + d(006) \times 6 + d(008) \times 8}{3} \quad (1)$$

La figura 4 (a) es una gráfica que muestra cómo variaba la longitud del eje c ($\text{\AA}$) con la concentración del elemento de tierras raras pesado RH. En la figura 4 (a), por motivos de simplicidad sólo se suponía que estaban incluidos Nd y Dy entre los elementos de tierras raras. En la figura 4(a), el eje de abscisas representa el valor obtenido dividiendo la concentración de Dy (en %) por la suma de las concentraciones de elementos de tierras raras R (en %). Es decir, la suma de las concentraciones de R es la suma de las concentraciones de Nd y Dy en este caso. Por otra parte, la ordenada representa la longitud del eje c ($\text{\AA}$), que se calcula sustituyendo d(004), d(006) y d(008) que se había obtenido por la medición de difracción de rayos X en la ecuación (1).

Para recoger los datos que se muestran en la figura 4(a) se fabricaron unos imanes sinterizados a base de Nd-Dy-Fe-B con concentraciones de Dy diferentes entre sí como ejemplos comparativos de una aleación de materiales, a la cual se había añadido Dy uniformemente, y se midieron las longitudes del eje c de las fases principales. Mientras tanto, se preparó un imán sinterizado a base de Nd-Fe-B, en el cual se difundió Dy dentro de un cuerpo de imán sinterizado a base de Nd-Fe-B que se había producido a partir de una aleación de materiales sin Dy través de su superficie y en el que el Dy tenía una concentración de 0,4 en %, como ejemplo específico de la presente invención.

Y se midió la longitud del eje c en la periferia exterior del grano de la fase principal a una profundidad de 80 μm bajo la superficie del cuerpo sinterizado (es decir, en la zona difundida de RH). En el ejemplo específico de la presente invención, el Dy se difundió de manera que su difusión de límite de grano avanzó más rápidamente que su difusión intragranular.

- 5 En la figura 4(a), las longitudes eje c de los ejemplos comparativos con concentraciones de Dy diferentes entre sí se indican mediante diamantes sólidos $\blacklozenge$ y la longitud del eje c del ejemplo específico de la presente invención (con una concentración de Dy de 0,4 en %) se indica mediante el cuadrado sólido $\blacksquare$. En la figura 4(a), las longitudes de eje c de los ejemplos comparativos pueden aproximarse mediante la siguiente ecuación lineal (2):

$$y = -0,2x + 12,20 \quad (2)$$

- 10 donde y representa la longitud del eje c ($\text{\AA}$) y x representa Dy/R.

Tal como puede apreciarse, existe una relación lineal entre la concentración de Dy y la longitud del eje c (es decir, al aumentar la concentración Dy, la longitud del eje c disminuye). Dicha relación lineal también se cumple incluso si se añade un elemento de tierras raras tal como Pr o Tb.

- 15 En el ejemplo específico de la presente invención, por otra parte, a pesar de que la concentración de RH (Dy) de todo el imán sinterizado era tan baja como 0,4 en % (y Dy/R era sólo 0,028), la longitud del eje c todavía menor que la de los ejemplos comparativos tal como se muestra en la figura 4(a). Esto significa que al aumentar la concentración del elemento de tierras raras pesado RH (es decir, Dy en este caso) en la periferia exterior del grano de la fase principal, la longitud del eje c podría acortarse de manera efectiva incluso si se añade una cantidad relativamente pequeña de Dy.

- 20 Por lo tanto, puede verse que en un imán sinterizado en el cual se había introducido Dy como elemento de tierras raras pesado RH adicional a través de su superficie de manera que la difusión de límite de grano avanza preferentemente, el elemento de tierras raras pesado RH (Dy) había aumentado su concentración de manera más eficiente en la periferia exterior del grano de la fase principal que en los ejemplos comparativos descritos anteriormente. Los presentes inventores también descubrieron que la coercitividad H_{CJ} de este ejemplo específico de
25 la presente invención era mayor que las de los ejemplos comparativos, aunque se hubiera añadido la misma cantidad de Dy tanto para el ejemplo específico de la presente invención como para los ejemplos comparativos. En otras palabras, de acuerdo con la presente invención, la cantidad del elemento de tierras raras pesado RH (Dy) que debe añadirse para alcanzar la coercitividad H_{CJ} requerida puede reducirse en comparación con los imanes convencionales.

- 30 Los presentes inventores observaron, además, la relación entre la longitud del eje c de la zona difundida de RH y las propiedades magnéticas resultantes. Como resultado, los presentes inventores descubrieron que si la longitud del eje c de la red cristalina de la fase principal y las concentraciones de los elementos de tierras raras cumplen una relación predeterminada, se obtenían buenas propiedades magnéticas (en términos de coercitividad H_{CJ} , entre otras cosas). Supóngase que las fases principales que se encuentran en la zona de la superficie (es decir, una zona a una
35 profundidad de 500 μm o menos bajo la superficie polar) tienen una longitud del eje c de L_c ($\text{\AA}$) y las concentraciones de Nd, Pr, Dy y Tb se identifican por M_{Nd} , M_{Pr} , M_{Dy} y M_{Tb} (en %), respectivamente. En este caso, $M_{Pr} \geq 0$, $M_{Dy} \geq 0$ y $M_{Tb} \geq 0$ pero $M_{Dy} + M_{Tb} > 0$. Es decir, las concentraciones de los respectivos elementos Pr, Dy y Tb podría ser igual a cero, pero las concentraciones tanto de Dy como Tb no podrían ser igual a cero.

También, M_{RL} , M_{RH} y M_R se definen de manera que cumplen las siguientes ecuaciones:

- 40 $M_{Nd} + M_{Pr} = M_{RL}$,
 $M_{Dy} + M_{Tb} = M_{RH}$, y
 $M_{RL} + M_{RH} = M_R$.

En ese caso, si existe cualquier zona que cumpla:

$$L_c \geq 12,05, y$$

- 45 $L_c + (0,18 - 0,05 \times M_{Tb}/M_{RH}) \times M_{RH}/M_R - 0,03 \times M_{Pr}/M_{RL} \leq 12,18$
(donde $0 < M_{RH}/M_R \leq 0,4$)

entonces se obtiene una coercitividad H_{CJ} particularmente elevada, incluso si M_{RH} es pequeño.

- La figura 4(b) es una gráfica que muestra el intervalo trapezoidal que se define mediante estas desigualdades en una situación en la que $M_{Pr} = 0$ y $M_{Tb} = 0$. En la figura 4(b), la línea oblicua discontinua representa la relación entre la
50 longitud del eje c y M_{Dy}/M_R en el imán sinterizado a base de R-Fe-B como ejemplo comparativo.

En lo sucesivo, el intervalo definido por esas desigualdades se describirá con referencia a la figura 4(b).

En primer lugar, se describirá lo que significa la desigualdad $0 < M_{RH}/M_R \leq 0,4$. Tal como se ha descrito anteriormente, cuanto mayor es el porcentaje del elemento de tierras raras total R sustituido por el elemento de tierras raras pesado RH, mayor es la coercitividad H_{CJ} . Sin embargo, si se sustituye un porcentaje demasiado grande del elemento de tierras raras R por el elemento de tierras raras pesado RH, el efecto de aumentar la coercitividad H_{CJ} se saturaría. Es por ello que la relación entre la concentración del elemento de tierras raras pesado RH y la suma de las concentraciones de los elementos de tierras raras R es preferiblemente igual a o menor que 0,4.

A continuación se describirá lo que significa la desigualdad $L_c \geq 12,05$.

Los presentes inventores intentaron inicialmente aumentar la coercitividad H_{CJ} difundiendo mucho el elemento de tierras raras pesado RH a través de la superficie de un cuerpo de imán sinterizado y formando una zona difundida de RH, incluyendo RH en una elevada concentración, en la periferia exterior del grano de la fase principal en la zona superficial. Como resultado, descubrimos que incluso si se difundía una gran cantidad de RH, la concentración de RH en la zona difundida de RH no aumentaba más allá de un determinado nivel y la coercitividad H_{CJ} no aumentaba, tampoco. Además, cuando el efecto de aumentar la coercitividad H_{CJ} se saturaba, la longitud del eje c en la zona difundida de RH no era un valor constante. Pero en el intervalo en que se cumplía $0 < M_{RH}/M_R \leq 0,4$, el límite inferior de la longitud del eje c era 12,05 Å.

A continuación, se describirá lo que significa la desigualdad $L_c + (0,18 - 0,05 \times M_{Tb}/M_{RH}) \times M_{RH}/M_R - 0,03 \times M_{Pr}/M_{RL} \geq 12,18$.

Tal como se ha descrito anteriormente, en el imán sinterizado convencional, la relación entre la longitud del eje c y el elemento de tierras raras pesado RH puede aproximarse mediante la ecuación lineal $y = -0,2x + 12,20$. Por otra parte, en la estructura en la que el elemento de tierras raras pesado RH se ha difundido a través de la superficie de un cuerpo de imán sinterizado y su concentración ha aumentado de manera eficiente en la periferia exterior del grano de la fase principal para aumentar la coercitividad H_{CJ} como en la presente invención, incluso si la cantidad de RH (representada por la relación de RH M_{RH}/M_R) es la misma, su longitud del eje c se vuelve menor que la del imán sinterizado convencional. Los presentes inventores descubrieron y confirmaron a través de experimentos que la diferencia en la longitud del eje c del ejemplo de la técnica anterior es por lo menos 0,01 Å, y más preferiblemente 0,02 Å o más. Descubrimos que el límite superior de la longitud del eje c en una situación en la que $M_{Pr} = 0$ y $M_{Tb} = 0$ podría aproximarse linealmente mediante $y = -0,18x + 12,18$.

La razón por la que la pendiente de -0,2 de la línea del imán convencional y el gradiente de -0,18 del ejemplo específico de la presente invención son diferentes entre sí es que sus intersecciones y (donde $M_{RH}/M_R = 0$) son diferentes entre sí, pero sus longitudes del eje c serán aproximadamente iguales cuando los elementos de tierras raras R se sustituyen completamente por el elemento de tierras raras pesado RH (es decir, cuando $M_{RH}/M_R = 1$).

Por estas razones, la longitud del eje c en una zona de la superficie donde hay esos dos picos cumple las desigualdades descritas anteriormente.

Además, los presentes inventores investigaron en la profundidad de una zona donde se acorta la longitud del eje c.

La figura 5 es una gráfica que muestra la relación entre la profundidad bajo la superficie de un imán sinterizado como ejemplo específico de la presente invención y la longitud del eje c de los granos de la fase principal a esa profundidad. Puliendo y eliminando, a diferentes profundidades, la parte de superficie de la muestra que se había preparado para medir la longitud del eje c del ejemplo específico mostrado en la figura 4(a), se realizó una medición de difracción de rayos X secuencialmente en aquellas diferentes profundidades bajo la superficie del imán sinterizado para medir las longitudes de eje c allí.

Tal como puede apreciarse en la figura 5, en la superficie del imán sinterizado (es decir, a una profundidad de 0 µm), la longitud del eje c era bastante pequeña y, por lo tanto, el elemento de tierras raras pesado RH habría aumentado su concentración suficientemente allí. Por otra parte, también puede apreciarse que en el intervalo de profundidad entre aproximadamente 10 µm y aproximadamente 200 µm bajo la superficie del imán sinterizado, la longitud del eje c apenas variaba. Dicho intervalo correspondería a la zona en la que elemento de tierras raras pesado RH no lograba llegar al núcleo del grano de la fase principal sino que su concentración aumentaba en su periferia exterior.

En la zona que se encuentra a una profundidad de 200 µm o menos bajo la superficie del imán sinterizado, había una parte en la que se observaron dos picos que indican la presencia de un plano (008) en el intervalo 2θ entre 60,5 y 61,5 grados, como se resultado de una medición de difracción de rayos X utilizando un rayo $CuK\alpha$. Según el sitio irradiado con un rayo $CuK\alpha$, a veces sólo se observa un pico. Ese resultado se obtuvo probablemente porque se habría observado un plano correspondiente al plano BB' mostrado en la figura 1.

En cuanto a la muestra utilizada en este ejemplo, la longitud de su eje c aumentaba de una profundidad de aproximadamente 200 µm a una profundidad de aproximadamente 300 µm debajo de la superficie del imán sinterizado, pero dejaba de variar sustancialmente a una profundidad de aproximadamente 300 µm. Por lo tanto, en este ejemplo, no habría entrado casi Dy en las fases principales por difusión a una profundidad de 300 µm o más y el plano CC' mostrado en la figura 1 se habría observado allí.

Sin embargo, cuando se evaluó el rendimiento del imán en una zona a una profundidad de más de 200 μm , se confirmó un aumento de coercitividad H_{CJ} . Este resultado revela que sólo una pequeña cantidad de Dy se habría difundido y entrado en las fases principales incluso a una profundidad de más de 200 μm y contribuyó a aumentar la coercitividad.

- 5 En el ejemplo mostrado en la figura 5, el aumento de la longitud del eje c comenzó a detectarse a una profundidad de 200 μm . Sin embargo, esa profundidad variará según las condiciones del proceso de difusión tales como el tiempo de proceso y la temperatura. Por ejemplo, si el proceso de difusión se realiza durante un gran periodo de tiempo, la longitud del eje c puede seguir variando hasta una profundidad de 500 μm . Sin embargo, si se definieron las condiciones del proceso con el fin de que la profundidad máxima fuera superior a 500 μm , entonces el tiempo de proceso sería demasiado largo para evitar consumir una gran parte del elemento de tierras raras pesado RH difundido y mejorar las propiedades más significativamente que una situación en la que la profundidad es de 500 μm o menos. Por eso, la profundidad efectiva es de 500 μm o menos.

- 15 De acuerdo con la presente invención, puede adoptarse cualquier método para introducir un elemento de tierras raras pesado RH en un cuerpo de imán sinterizado por difusión siempre que la difusión del límite de grano pueda avanzar preferentemente, pero pueda adoptarse, por ejemplo, el proceso de difusión de evaporación que se describirá a continuación. El proceso de difusión de evaporación se prefiere particularmente por los siguientes motivos. Específicamente, de acuerdo con el proceso de difusión de evaporación, la difusión intragranular apenas se produce en una zona de la superficie del cuerpo de imán sinterizado, y solamente se depositará sobre la superficie de la pared de un sistema de deposición y se consumirá en vano una pequeña cantidad de elemento de tierras raras pesado RH. En consecuencia, el proceso de difusión de evaporación puede realizarse a un coste reducido, lo cual resulta ventajoso.

En lo sucesivo se describirá en detalle el proceso de difusión de evaporación.

- 25 En el proceso de difusión de evaporación, se dispuso un cuerpo en masa de un elemento de tierras raras pesado RH que no es fácilmente vaporizable (o sublimable) y un cuerpo de imán sinterizado de tierras raras, uno cerca del otro, en la cámara de procesamiento y ambos se calentaron a una temperatura entre 700 °C y 1100 °C, reduciéndose de este modo la vaporización (o sublimación) del cuerpo en masa de RH hasta el punto de que la tasa de crecimiento de una película de RH no sea excesivamente más alta que la velocidad de difusión de RH en el cuerpo de imán sinterizado y difundiendo el elemento de tierras raras pesado RH, el cual se ha desplazado para llegar a la superficie del cuerpo de imán sinterizado en el cuerpo de imán sinterizado rápidamente. A una temperatura que se encuentra en el intervalo entre 700 °C y 1100 °C, el elemento de tierras raras pesado RH apenas se evapora (o sublima) pero el elemento de tierras raras se difunde activamente en un cuerpo de imán sinterizado de tierras raras a base de R-Fe-B con las fases de límite de grano. Por esa razón, la difusión del límite de grano del elemento de tierras raras pesado RH en el cuerpo del imán puede acelerarse más bruscamente que la formación de la película del elemento de tierras raras pesado RH en la superficie del cuerpo de imán.

- 35 De acuerdo con el proceso de difusión de evaporación, el elemento de tierras raras pesado RH se difundirá y penetrará a través del límite de grano en el imán a una velocidad mayor de la que se difunde el elemento de tierras raras pesado RH en las fases principales que se encuentran cerca de la superficie del cuerpo de imán sinterizado.

- 40 En la técnica anterior, se ha creído que para vaporizar (o sublimar) un elemento de tierras raras pesado RH tal como Dy, el cuerpo de imán debe calentarse a una temperatura superior a 1200 °C y que sería imposible depositar en Dy sobre la superficie del cuerpo de imán sinterizado simplemente calentándolo a una temperatura entre 700 °C y 1200 °C porque la presión de vapor de saturación de Dy (que es aproximadamente 1 Pa) es alrededor de una 100000ª o menos de la presión atmosférica a esa temperatura. Sin embargo, contrariamente a esta creencia popular, los resultados de los experimentos que realizaron los presentes inventores revelaron que el elemento de tierras raras pesado RH todavía podría suministrarse sobre un cuerpo de imán de tierras raras contrapuesto y difundirlo incluso a una temperatura entre 700 °C y 1100 °C.

- 45 De acuerdo con la técnica convencional de formar una película de un elemento de tierras raras pesado RH (que se denominará aquí "película de RH") sobre la superficie de un cuerpo de imán sinterizado y después difundir el elemento en el cuerpo de imán sinterizado mediante un proceso de tratamiento térmico, la denominada "difusión intragranular" avanzará significativamente en la zona de la superficie del cuerpo de imán que está en contacto con la película de RH (debido a que sus concentraciones son bastante diferentes entre sí), disminuyendo de este modo la remanencia del imán. Por otra parte, de acuerdo con el proceso de difusión de evaporación, dado que el elemento de tierras raras pesado RH se suministra sobre la superficie del cuerpo de imán sinterizado con una menor tasa de crecimiento de la película de RH y la temperatura del cuerpo de imán sinterizado se mantiene a un nivel adecuado para la difusión, el elemento de tierras raras pesado RH que ha llegado a la superficie del cuerpo de imán penetra rápidamente en el cuerpo de imán sinterizado por difusión de límite de grano. En este caso, como que el elemento RH tiene una concentración relativamente baja en las fases de contorno de grano, el elemento de RH no se difunde tanto en los granos de cristal de la fase principal. Por ello, incluso en la zona de la superficie del cuerpo de imán la "difusión del límite de grano" avanza más preferentemente que la "difusión intragranular" y la periferia exterior del grano de la fase principal, en la cual el elemento de RH tenía una mayor concentración, todavía tiene un grosor

pequeño. Como resultado, la disminución de la remanencia B_r puede minimizarse y la coercitividad H_{CJ} puede aumentar de manera efectiva.

El imán anisotrópico sinterizado a base de R-Fe-B tiene un mecanismo generador de coercitividad de tipo nucleación. Por lo tanto, si la anisotropía magnetocristalina aumenta en la periferia exterior de una fase principal, la nucleación de dominios magnéticos inversa puede reducirse en la periferia exterior del grano de la fase principal. Como resultado, la coercitividad H_{CJ} de la fase principal puede aumentar globalmente de manera efectiva. De acuerdo con el proceso de difusión de evaporación, la capa de sustitución de tierras raras pesada puede formarse en la periferia exterior de la fase principal no sólo en una zona de la superficie del cuerpo de imán sinterizado, sino también en el interior del cuerpo de imán sinterizado. En consecuencia, la coercitividad H_{CJ} de todo el cuerpo de imán sinterizado aumenta de manera suficiente.

Teniendo en cuenta la facilidad de difusión de evaporación, el coste y otros factores, es más preferible utilizar Dy como elemento de tierras raras pesado RH que sustituye el elemento de tierras raras pesado RL en la periferia exterior de la fase principal. Sin embargo, la anisotropía magnetocristalina de $Tb_2Fe_{14}B$ es mayor que la de $Dy_2Fe_{14}B$ y es aproximadamente tres veces tan alta como la de $Nd_2Fe_{14}B$. Por ello, si el Tb se evapora y se difunde, la coercitividad puede aumentar de manera más eficiente sin disminuir la remanencia del cuerpo de imán sinterizado. Si se utiliza Tb, la difusión de evaporación se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura más elevada y a un vacío más elevado que en una situación en la que se utiliza Dy ya que el Tb tiene una presión de vapor de saturación inferior al Dy.

Tal como puede apreciarse fácilmente a partir de la descripción anterior, de acuerdo con la presente invención, el elemento de tierras raras pesado RH no siempre tiene que añadirse a la aleación de materiales. Es decir, puede proporcionarse un imán sinterizado de tierras raras a base de R-Fe-B conocido, incluyendo un elemento de tierras raras ligero RL (que sea por lo menos uno de Nd y Pr) como elemento de tierras raras R, y después el elemento de tierras raras pesado RH puede difundirse hacia el interior desde la superficie del imán. Si sólo se forma una capa convencional de un elemento de tierras raras pesado RH en la superficie del imán, sería difícil difundir el elemento de tierras raras pesado RH en el interior del imán, aunque se controle su difusión en la fase principal, incluso a una temperatura de difusión elevada. Sin embargo, de acuerdo con la presente invención, produciendo la difusión del límite de grano del elemento de tierras raras pesado RH, el elemento de tierras raras pesado RH puede suministrarse de manera eficiente incluso a la periferia exterior de las fases principales que se encuentran en el interior del cuerpo de imán sinterizado. Es evidente que la presente invención puede aplicarse a un imán anisotrópico sinterizado a base de R-Fe-B al cual ya se había añadido el elemento de tierras raras pesado RH cuando era una aleación de materiales. Sin embargo, si se añade una gran cantidad de elemento de tierras raras pesado RH a la aleación de materiales, no se conseguiría de manera suficiente el efecto de la presente invención. Por este motivo, en esa etapa inicial puede añadirse una cantidad relativamente pequeña de elemento de tierras raras pesado RH.

A continuación se describirá un ejemplo de un proceso de difusión de evaporación preferido con referencia a la figura 6, que ilustra una disposición de ejemplo de cuerpos de imán sinterizados 2 y cuerpos en masa de RH 4. En el ejemplo ilustrado en la figura 6, los cuerpos de imán sinterizado 2 y los cuerpos en masa de RH 4 están dispuestos de manera que quedan enfrentados entre sí con una separación predeterminada entre ellos dentro de una cámara de procesamiento 6 realizada en un metal refractario. La cámara de procesamiento 6 mostrada en la figura 6 incluye un elemento para sujetar una pluralidad de cuerpos de imán sinterizado 2 y un elemento para sujetar el cuerpo en masa de RH 4. Específicamente, en el ejemplo mostrado en la figura 6, los cuerpos de imán sinterizado 2 y el cuerpo en masa de RH superior 4 quedan sujetos en una malla 8 realizada en Nb. Sin embargo, los cuerpos de imán sinterizado 2 y los cuerpos en masa de RH 4 no tienen por qué quedar sujetos de esta manera, sino que también pueden sujetarse utilizando cualquier otro elemento. Sin embargo, 4 no debe utilizarse un elemento que cierre la separación entre los cuerpos de imán sinterizado 2 y los cuerpos en masa de RH. Tal como se utiliza aquí, "enfrentados" significa que los cuerpos de imán sinterizado y los elementos en masa de RH quedan opuestos entre sí sin tener su separación cerrada. Además, incluso si se disponen dos elementos "de manera que queden enfrentados entre sí", esto no significa necesariamente que los dos elementos queden dispuestos de manera que sus superficies principales sean paralelas entre sí.

La temperatura de la cámara de procesamiento 6 se aumenta calentando la cámara de procesamiento 6 con un calentador (no mostrado). En este caso, la temperatura de la cámara de procesamiento 6 se controla en el intervalo entre 700 °C y 1100 °C, más preferiblemente en el intervalo entre 850 °C y 1000 °C, e incluso más preferiblemente en el intervalo entre 850 °C y 950 °C. En dicho intervalo de temperaturas, el elemento de tierras raras pesado RH tiene una presión de vapor muy baja y apenas se vaporiza. En la técnica anterior, se ha creído comúnmente que en este intervalo de temperaturas no podrá ser suministrarse y depositarse un elemento de tierras raras pesado RH, vaporizado a partir de un cuerpo en masa de RH 4 sobre la superficie del cuerpo de imán sinterizado 2.

Sin embargo, los presentes inventores descubrieron que disponiendo el cuerpo de imán sinterizado 2 y el cuerpo en masa de RH 4 uno cerca del otro, sin quedar en contacto entre sí, podría depositarse un elemento de tierras raras pesado RH a una velocidad tan baja como de varias μm por hora (por ejemplo, en el intervalo entre 0,5 $\mu\text{m/h}$ y 5 $\mu\text{m/h}$) en la superficie del cuerpo de imán sinterizado 2. También descubrimos que controlando la temperatura del cuerpo de imán sinterizado 2 en un intervalo apropiado de manera que la temperatura del cuerpo de imán sinterizado 2 sea igual o mayor que la del cuerpo en masa de RH 4, el metal de tierras raras pesado RH que había

sido depositado en fase de vapor podría difundirse profundamente en el cuerpo de imán sinterizado 2. Este intervalo de temperaturas es uno preferido en el que el elemento de tierras raras pesado RH se difunde hacia el interior a través de la fase de límite de grano del cuerpo de imán sinterizado 2. Como resultado, puede realizarse eficientemente una deposición lenta del elemento de tierras raras pesado RH y una difusión rápida del mismo en el cuerpo magnético.

De acuerdo con el proceso de difusión de evaporación, el RH que ha vaporizado sólo un poco tal como se ha descrito anteriormente, se deposita a una velocidad baja en la superficie del cuerpo de imán sinterizado. Por esa razón, no hay necesidad de calentar la cámara de procesamiento a una temperatura elevada o aplicar una tensión al cuerpo de imán sinterizado o cuerpo en masa de RH como en el proceso convencional de deposición de RH por deposición en fase de vapor.

También, de acuerdo con el proceso de difusión de evaporación, con la vaporización y la sublimación del cuerpo en masa de RH minimizadas, el elemento de tierras raras pesado RH que ha llegado a la superficie del cuerpo de imán sinterizado se difunde rápidamente en el interior del cuerpo de imán. Para este fin, el cuerpo en masa de RH y el cuerpo de imán sinterizado se encuentran ambos preferiblemente a una temperatura comprendida en el intervalo entre 700 °C y 1100 °C.

La separación entre el cuerpo de imán sinterizado 2 y el cuerpo en masa de RH 4 se establece preferiblemente para que se encuentre en el intervalo entre 0,1 mm y 300 mm. Esta separación es más preferiblemente entre 1 mm y 50 mm, incluso más preferiblemente de 20 mm o menos, y más preferiblemente de 10 mm o menos. Siempre que pueda mantenerse esta separación entre ellos, los cuerpos de imán sinterizado 2 y los cuerpos en masa de RH 4 pueden quedar dispuestos verticales u horizontales o incluso pueden moverse uno respecto al otro. Sin embargo, la distancia entre los cuerpos de imán sinterizado 2 y los cuerpos en masa de RH 4 sigue siendo preferiblemente la misma durante el proceso de difusión de evaporación. Además, no se prefiere una realización en la que los cuerpos de imán sinterizado queden contenidos en un tambor giratorio y se procesen mientras éstos se agitan. Además, dado que el RH vaporizado puede crear una atmósfera uniforme de RH en el intervalo de distancias que se ha definido anteriormente, el área de sus superficies opuestas no está particularmente limitada sino que incluso sus superficies más estrechas pueden quedar una frente a la otra.

En un sistema de evaporación convencional debe mantenerse una buena distancia entre una sección de suministro de material de evaporación y el objetivo que se está procesando puesto que un mecanismo que rodee la sección de suministro de material de evaporación produciría interferencia y la sección de suministro de material de evaporación debe quedar expuesta a un haz de electrones o un haz de iones. Por esta razón, la sección de suministro de material de evaporación (correspondiente al cuerpo en masa de RH 4) y el objetivo que está siendo procesado (correspondiente al cuerpo de imán sinterizado 2) nunca se han dispuesto tan cerca entre sí como en el proceso de difusión de evaporación. En consecuencia, se ha creído que salvo que el material de evaporación se caliente a una temperatura bastante elevada y se vaporice suficientemente, no se podría suministrar mucho material de evaporación sobre el objetivo que está siendo procesado.

En cambio, de acuerdo con el proceso de difusión de evaporación, el elemento de tierras raras pesado RH puede depositarse en la superficie del cuerpo de imán sinterizado sólo controlando la temperatura de la cámara de procesamiento general sin utilizar ningún mecanismo especial para vaporizar (o sublimar) el material de evaporación. Tal como se utiliza aquí, la "cámara de procesamiento" se refiere, en general, a un espacio donde se encuentran dispuestos los cuerpos de imán sinterizado 2 y los cuerpos en masa de RH 4. Por lo tanto, la cámara de procesamiento puede referirse a la cámara de procesamiento de un horno de tratamiento térmico, pero también puede referirse a un recipiente de procesamiento alojado en dicha cámara de procesamiento.

También, de acuerdo con el proceso de difusión de evaporación, el metal de RH se vaporiza poco, pero el cuerpo de imán sinterizado y el cuerpo en masa de RH 4 están dispuestos cerca uno del otro pero no en contacto entre sí. Es por ello que el elemento de RH vaporizado puede depositarse en la superficie del cuerpo de imán sinterizado de manera eficiente y apenas se deposita sobre las superficies de las paredes de la cámara de procesamiento debido a que el proceso se realiza en un intervalo de temperaturas en el que el elemento de RH tiene una presión de vapor baja. Además, si las superficies de las paredes de la cámara de procesamiento están realizadas en una aleación resistente al calor que incluye Nb, por ejemplo, una cerámica, o cualquier otro material que no reaccione con el RH, entonces el elemento de tierras raras pesado RH depositado sobre las superficies de la pared vaporizará de nuevo y se depositará sobre la superficie del cuerpo de imán sinterizado después de todo. En consecuencia, es posible evitar una situación no deseada en la que el elemento de tierras raras pesado RH, que es un recurso natural escaso y valioso, se consume en vano. La razón por la cual el elemento de RH tiene una presión de vapor baja pero todavía puede suministrarse a la periferia exterior del grano fase principal en el interior del imán sería la fuerte afinidad entre la fase principal del cuerpo de imán y el elemento de RH.

En el intervalo de temperaturas de procesamiento del proceso de difusión que se lleva a cabo como proceso de difusión de evaporación, el cuerpo en masa de RH nunca se funde o se ablanda, sino que el elemento de tierras raras pesado RH se vaporiza (sublima) desde su superficie. Por esa razón, la apariencia del cuerpo en masa de RH no varía significativamente después de haber pasado por la etapa de procesamiento sólo una vez y, por lo tanto, puede utilizarse repetidamente un número de veces.

Además, como los cuerpos en masa de RH y los cuerpos de imán sinterizado están dispuestos uno cerca del otro, el número de cuerpos de imán sinterizado que pueden cargarse en una cámara de procesamiento con la misma capacidad puede aumentar. Es decir, se consigue una elevada capacidad de carga. Además, puesto que no se requiere ningún sistema de voluminoso, puede utilizarse un horno de tratamiento térmico de vacío normal y puede evitarse un aumento de coste de fabricación, lo cual resulta muy beneficioso en un uso práctico.

Durante el proceso de tratamiento térmico, dentro de la cámara de procesamiento se mantiene una atmósfera inerte preferiblemente. Tal como se utiliza aquí, "atmósfera inerte" se refiere a vacío o a una atmósfera llena con un gas inerte. Además, el "gas inerte" puede ser un gas raro tal como gas argón (Ar), pero también puede ser cualquier otro gas mientras el gas no sea químicamente reactivo entre el cuerpo en masa de RH y el cuerpo de imán sinterizado. La presión del gas inerte se reduce de manera que sea menor que la presión atmosférica. Si la presión de la atmósfera dentro de la cámara de procesamiento es próxima a la presión atmosférica, entonces el elemento de tierras raras pesado RH podría no suministrarse fácilmente del cuerpo en masa de RH a la superficie del cuerpo de imán sinterizado. Sin embargo, como que la cantidad del elemento de tierras raras pesado RH que se difunde se determina por la velocidad de difusión de la superficie del cuerpo de imán sinterizado hacia su parte interior, debería ser suficiente reducir la presión de la atmósfera dentro de la cámara de procesamiento a 10^2 Pa o menos, por ejemplo. Es decir, incluso si se reduce todavía más la presión de la atmósfera dentro de la cámara de procesamiento, la cantidad del elemento de tierras raras pesado RH difundido (y eventualmente el grado de aumento en coercitividad) no variaría significativamente. La cantidad del elemento de tierras raras pesado que se difunde es más sensible a la temperatura del cuerpo de imán sinterizado que a la presión.

El elemento de tierras raras pesado RH que se ha desplazado hasta llegar a la superficie del cuerpo de imán sinterizado y luego se ha depositado allí comienza a difundirse hacia la parte interior del cuerpo de imán sinterizado a través de la fase límite de grano bajo las fuerzas impulsoras generadas por el calor de la atmósfera y la diferencia en concentración de RH en la interfaz del cuerpo de imán sinterizado. Mientras tanto, parte del elemento de tierras raras ligero RL en la fase $R_2Fe_{14}B$ se sustituye por el elemento de tierras raras pesado RH que se ha difundido y ha penetrado a través de la superficie del cuerpo de imán sinterizado. Como resultado, en la periferia exterior de la fase $R_2Fe_{14}B$ se forma una capa que incluye el elemento de tierras raras pesado RH en una alta concentración.

Formando dicha capa concentrada de RH, la anisotropía magnetocristalina puede mejorarse y la coercitividad H_{CJ} puede aumentar en la periferia exterior de la fase principal. Es decir, incluso utilizando una pequeña cantidad de elemento de tierras raras pesado RH, el elemento de tierras raras pesado RH puede difundirse y penetrar más profundamente en el cuerpo de imán sinterizado y la capa concentrada de RH puede formarse en la periferia exterior de la fase principal de manera eficiente. Como resultado, la coercitividad H_{CJ} de todo el imán puede aumentar con una disminución de remanencia B_r minimizada.

De acuerdo con el método convencional en el que una película de un elemento de tierras raras pesado RH (que se denominará aquí "película de RH") se deposita sobre la superficie de un cuerpo de imán sinterizado y después se trata térmicamente para difundirse dentro del cuerpo de imán sinterizado, la velocidad de deposición del elemento de tierras raras pesado RH tal como Dy en la superficie del cuerpo de imán sinterizado (es decir, una tasa de crecimiento de película) es mucho mayor que la velocidad de difusión del elemento de tierras raras pesado RH hacia la parte interior del cuerpo de imán sinterizado (es decir, una velocidad de difusión). Es por esto que se deposita una película de RH a un grosor de varias μm o más sobre la superficie del cuerpo de imán sinterizado y después el elemento de tierras raras pesado RH se difunde desde esa película de RH hacia la parte interior del cuerpo de imán sinterizado. Sin embargo, el elemento de tierras raras pesado RH que ha sido suministrado desde la película RH en fase sólida, no en fase vapor, no sólo se difunde a través del límite de grano sino que también realiza una difusión intragranular fácilmente dentro de la fase principal que se encuentra en la zona de la superficie del cuerpo de imán sinterizado, produciéndose de este modo una disminución significativa de la remanencia B_r . Esa zona, en la que el elemento de tierras raras pesado RH realiza dicha difusión intragranular dentro de la fase principal para disminuir la remanencia, está limitada a la zona de la superficie del cuerpo de imán sinterizado (con un grosor de 100 μm a varios cientos μm , por ejemplo).

Por otra parte, de acuerdo con el proceso de difusión de evaporación, el elemento de tierras raras pesado RH, tal como Dy, que se ha suministrado en fase de vapor, incide sobre la superficie del cuerpo de imán sinterizado y luego se difunde rápidamente hacia la parte interior del cuerpo de imán sinterizado. Esto quiere decir que antes de la difusión y de entrar en la fase principal que se encuentra situada en la zona de la superficie del cuerpo de imán, el elemento de tierras raras pesado RH se difundirá a través de la fase de límite de grano a una mayor velocidad y penetrará más profundamente en el cuerpo de imán sinterizado. Es decir, de acuerdo con el proceso de difusión de evaporación, apenas se produce difusión intragranular incluso en la zona de la superficie del cuerpo de imán sinterizado.

La concentración del RH para difundirse e introducirse preferiblemente se encuentra en el intervalo entre un 0,05 % en peso y un 1,5 % en peso del imán en general. Se prefiere este intervalo de concentración ya que a una concentración de RH de más de un 1,5% en peso, se produciría mucha difusión intragranular incluso en los granos de cristal en el cuerpo de imán sinterizado por lo que la disminución de remanencia B_r podría estar fuera de control, pero debido a una concentración de RH de menos de un 0,05% en peso, el aumento de la coercitividad H_{CJ} sería insuficiente. Realizando un proceso de tratamiento térmico durante 10 a 180 minutos en el intervalo de temperaturas

y en el intervalo de presiones que se ha definido anteriormente, se obtiene una cantidad de difusión entre un 0,1 % en peso y un 1 % en peso. El tiempo de proceso significa un período de tiempo en el que el cuerpo en masa de RH y el cuerpo de imán sinterizado se encuentran a temperaturas entre 700 °C y 1100 °C y a presiones entre 10^{-5} Pa y 500 Pa. Por lo tanto, durante este tiempo de proceso, sus temperaturas y presiones no siempre se mantienen constantes.

El estado de la superficie del cuerpo de imán sinterizado, en la cual no se ha difundido o todavía no se ha introducido RH preferiblemente se encuentra tan cerca de un estado de metal como sea posible para permitir que el RH difunda y penetre fácilmente. Para este fin, el imán sinterizado se somete preferiblemente a un tratamiento de activación tal como limpieza con ácido o limpieza con abrasión previamente. De acuerdo con una técnica convencional, aparte del proceso de difusión de evaporación tiene que eliminarse una capa de óxido de la superficie del cuerpo de imán sinterizado realizando dicho tratamiento de activación. De acuerdo con el proceso de difusión de evaporación, sin embargo, cuando el elemento de tierras raras pesado RH se vaporiza y se deposita en un estado activo en la superficie del cuerpo de imán sinterizado, el elemento de tierras raras pesado RH se difundirá hacia la parte interior del cuerpo de imán sinterizado a una velocidad mayor que la velocidad de deposición de una capa sólida. Por ello, la superficie del cuerpo de imán sinterizado también puede haberse oxidado a un cierto grado tal como se observa inmediatamente después de un proceso de sinterizado o de un proceso de corte.

De acuerdo con el proceso de difusión de evaporación, incluso después del tratamiento, el elemento de tierras raras pesado RH tiene una concentración relativamente baja en la fase de límite de grano. El elemento de tierras raras pesado RH que se ha introducido por difusión se concentra en la periferia exterior del grano de la fase principal. Como consecuencia, la concentración de RH se vuelve mayor en la periferia exterior del grano de la fase principal que en el límite de grano. Esto se debe probablemente a que el proceso de difusión de evaporación es un proceso que tiene como resultado una cantidad relativamente pequeña de elemento de tierras raras pesado RH suministrado a la fase de límite de grano y a que la fase principal tiene una mayor afinidad con el elemento de tierras raras pesado RH que la fase límite de grano. Dicha distribución de la concentración no se obtendrá mediante un método en el cual se deposite una película de Dy sobre la superficie de un cuerpo de imán sinterizado y luego se produzca la difusión de Dy desde la película de Dy a la parte interior del cuerpo de imán sinterizado a través de un proceso de tratamiento térmico para difusión o mediante una mezcla de dos aleaciones. Esto debe ser porque, de acuerdo con esos métodos, se suministraría un exceso de elemento de tierras raras pesado RH a la fase de límite de grano.

De acuerdo con el proceso de difusión de evaporación, el elemento de tierras raras pesado RH puede difundirse principalmente a través de la fase de límite de grano. Por esa razón, el elemento de tierras raras pesado RH puede difundirse más profundamente en el cuerpo de imán sinterizado de una manera más eficiente controlando el tiempo de procesamiento.

La forma y el tamaño de los cuerpos en masa de RH no están particularmente limitados. Por ejemplo, los cuerpos en masa de RH pueden tener forma de placa o una forma indefinida (por ejemplo, forma de piedra). Opcionalmente, los cuerpos en masa de RH pueden tener una gran cantidad de orificios muy pequeños con diámetros de varias decenas de μm . Los cuerpos en masa de RH están realizados preferiblemente de cualquiera de por lo menos un elemento de tierras raras pesado RH o una aleación que incluya RH. Además, cuanto mayor es la presión de vapor del material de los cuerpos en masa de RH mayor es la cantidad de RH que puede introducirse por unidad de tiempo, y más eficiente es. Los óxidos, fluoruros y nitruros que incluyen un elemento de tierras raras pesado RH tienen presiones de vapor bajas por lo que casi no se produce difusión de evaporación en las condiciones que se encuentran en estos intervalos de temperaturas y grados de vacío. Por esa razón, incluso si los cuerpos en masa de RH están realizados en un óxido, un fluoruro o un nitruro que incluye el elemento de tierras raras pesado RH, la coercitividad no puede aumentar de manera efectiva.

Si el imán que ha pasado por el proceso de difusión de evaporación de la presente invención se somete además a un proceso de tratamiento térmico adicional, puede aumentarse aún más su coercitividad (H_{CJ}) y cuadratura de bucle (H_K/H_{CJ}). Las condiciones del tratamiento térmico adicional (incluyendo la temperatura y tiempo de proceso) pueden ser las mismas que las del proceso de difusión evaporación.

El proceso de tratamiento térmico adicional puede realizarse continuando el proceso de tratamiento térmico con la presión parcial de Ar elevada a aproximadamente 10^3 Pa para evitar que el elemento de tierras raras pesado RH vaporice después de que el proceso de difusión haya terminado. Alternativamente, después de que el proceso de difusión haya terminado una vez, sólo puede realizarse un proceso de tratamiento térmico de nuevo bajo las mismas condiciones que en el proceso de difusión pero sin disponer la fuente de evaporación de RH.

De acuerdo con la presente invención, el elemento de tierras raras pesado RH puede difundirse y penetrar a través de toda la superficie, o bien solamente una parte de la superficie, del cuerpo de imán sinterizado. Para hacer que el RH se difunda y penetre a través de una parte de la superficie del cuerpo de imán sinterizado, el resto del cuerpo de imán sinterizado, a través del cual no debe difundirse y permear el RH, puede envolverse con una lámina delgada de un material que no sea fácilmente reactivo al cuerpo de imán sinterizado (por ejemplo, una aleación resistente al calor de Nb). O la separación entre el resto del cuerpo de imán sinterizado a través del cual no debe difundir el RH y el cuerpo en masa de RH puede protegerse con una placa resistente al calor, por ejemplo. Después de esto, el

tratamiento térmico puede realizarse por el método descrito anteriormente. Cuando se dispone dicha protección, el cuerpo de imán sinterizado y la protección pueden quedar en contacto entre sí. En ese caso, sin embargo, la protección está realizada preferiblemente en un material que no es reactivo con el cuerpo de imán sinterizado. De acuerdo con un método de este tipo, puede obtenerse un imán del cual se ha aumentado localmente la coercitividad H_{CJ} . Si se selecciona una protección apropiada, el elemento de RH apenas se depositará en la protección y nunca se consume en vano.

Dicho imán sinterizado, del cual se ha aumentado localmente la coercitividad H_{CJ} , no logrará por sí mismo unos efectos significativos. Sin embargo, cuando se aplica a un producto tal como un rotor, un estator o cualquier otra máquina giratoria de imanes permanentes, incluso dicho imán sinterizado conseguirá unos efectos significativos. En una máquina giratoria de imanes permanentes, por ejemplo, cuando se arranca su motor, se aplica un campo de desmagnetización al imán sinterizado. Sin embargo, se cree que el campo de desmagnetización raramente se aplica de manera uniforme sobre todo el imán sinterizado. En ese caso, localizando una parte a la cual se aplica un campo de desmagnetización intenso a través de un análisis basado en simulación y difundiendo el elemento de tierras raras pesado RH a través de sólo esa parte para aumentar la coercitividad H_{CJ} , puede minimizarse la desmagnetización irreversible del imán sinterizado. Mediante la difusión de sólo una cantidad requerida de elemento de tierras raras pesado RH a través de sólo una parte a la cual se aplica el campo de desmagnetización, la cantidad de RH utilizado puede reducirse aún más en comparación con una situación en la que el RH simplemente se difunde a través de todo el imán sinterizado. Como resultado, se logra un efecto significativo. Además, en una zona de la superficie en la cual se ha difundido el elemento de tierras raras pesado RH la remanencia B_r disminuirá ligeramente incluso si la difusión de límite de grano ha avanzado preferentemente. Sin embargo, si el RH se difunde sólo a nivel local tal como se ha descrito anteriormente, entonces el porcentaje de la parte donde no se difunde el RH aumenta y, por lo tanto, la remanencia B_r apenas disminuye.

En dicho imán sinterizado, del cual se ha incrementado la coercitividad H_{CJ} difundiendo el elemento de tierras raras pesado RH sólo a nivel local, una zona de la superficie del mismo en la cual se ha difundido RH y otra zona de la superficie donde no se ha difundido RH tendrían constantes de red diferentes entre sí. Por lo tanto, los presentes inventores realizaron una medición de difracción de rayos X utilizando un rayo $CuK\alpha$. Como resultado, hemos descubierto que la longitud del eje c L_{C1} (Å) y L_{C2} (Å) de las redes cristalinas de la fase principal en aquellas zonas de la superficie en las cuales se difundió y no se difundió RH, respectivamente, cumplían la desigualdad:

$$L_{C2} - L_{C1} \geq 0,02 \text{ (Å)}$$

De acuerdo con la gráfica mostrada en la figura 5, por ejemplo, en la zona de la superficie en la cual se difunde el elemento de tierras raras pesado RH, se detectó una variación en la longitud del eje c por lo menos a una profundidad de 200 μm bajo la superficie. Es por ello que un imán sinterizado en el cual se difundió el elemento de tierras raras pesado RH sólo a nivel local no puede utilizarse de manera eficaz en un imán pequeño con un grosor de 1 a 2 mm, pero debe utilizarse de manera muy eficaz (es decir, con la disminución de remanencia minimizada) en un imán con un grosor de por lo menos 2 mm, preferiblemente de 3 mm o más.

En cuanto a un imán con un grosor de menos de 2 mm, la profundidad a la cual la longitud del eje c deja de variar puede ser bien menos de 200 μm . Por ejemplo, si el imán dado tiene un grosor de 1 mm, la profundidad a la cual la longitud del eje c deja de variar puede reducirse a aproximadamente 100 μm acortando el tiempo de proceso de difusión.

En lo sucesivo se describirán unas realizaciones preferidas de un método para producir un imán sinterizado de tierras raras a base de R-Fe-B de acuerdo con la presente invención.

(REALIZACIÓN)

En primer lugar, se dispone una aleación que incluye entre un 25% en masa y un 40% en masa de un elemento de tierras raras R, entre un 0,6% en masa y un 1,6% en masa de B (boro) y el resto Fe e impurezas contenidas inevitablemente. Una parte (en un 10% en masa) de R puede sustituirse por un elemento de tierras raras pesado RH, una parte de B puede sustituirse por C (carbono), y una parte (como máximo un 50 en%) de Fe puede sustituirse por otro elemento de metal de transición tal como Co o Ni. Para varios fines, esta aleación puede contener entre aproximadamente un 0,01% en masa y aproximadamente un 1,0% en masa de por lo menos un elemento aditivo M que se selecciona del grupo que consiste en Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, Zr, Nb, Mo, Ag, In, Sn, Hf, Ta, W, Pb y Bi.

Dicha aleación se realiza preferiblemente por enfriamiento de una masa fundida de una aleación de materiales por moldeo de bandas, por ejemplo. A continuación se describirá un método de fabricación de una aleación solidificada rápidamente por moldeo de bandas.

En primer lugar, se funde una aleación de materiales con la composición que se ha descrito anteriormente por calentamiento por inducción en una atmósfera de argón para hacer una masa fundida de la aleación de materiales. A continuación, esta masa fundida se mantiene caliente a aproximadamente 1350 °C y después se enfría mediante un proceso de rodillo único, obteniéndose de esta manera un bloque de aleación en forma de escamas con un

grosor de aproximadamente 0,3 mm. A continuación, el bloque de aleación así obtenido se pulveriza en escamas con un tamaño entre 1 mm y 10 mm antes de ser sometido al siguiente proceso de pulverización de hidrógeno. Dicho método de fabricación de un material de aleación por moldeo de bandas se describe en la patente americana nº 5.383.978, por ejemplo.

5 *Proceso de pulverización gruesa*

A continuación, el bloque de aleación de materiales que ha sido pulverizado grueso en escamas se carga en un horno de hidrógeno y después se somete a un proceso de decrepitación de hidrógeno (que a veces se denominará aquí "proceso de pulverización de hidrógeno") dentro del horno de hidrógeno. Cuando el proceso de pulverización de hidrógeno ha terminado, el polvo de aleación pulverizado grueso se descarga preferiblemente del horno de hidrógeno en una atmósfera inerte con el fin de no exponerlo al aire. Esto debe evitar que el polvo pulverizado grueso se oxide o genere calor y eventualmente se minimiza el deterioro de las propiedades magnéticas del imán resultante.

Como resultado de este proceso de pulverización de hidrógeno, la aleación de tierras raras se pulveriza a unos tamaños de entre aproximadamente 0,1 mm y varios milímetros con un tamaño medio de partícula de 500 μm o menos. Después de la pulverización de hidrógeno, preferiblemente la aleación de materiales decrepitado adicionalmente se tritura a tamaños más finos y se enfría. Si el material de aleación descargado todavía tiene una temperatura relativamente alta, entonces la aleación debe enfriarse durante un tiempo más largo.

Proceso de pulverización fina

A continuación, el polvo pulverizado grueso se pulveriza finamente con una máquina de pulverización de molino de chorro. A la máquina de pulverización de molino de chorro se conecta ciclón clasificador para utilizarse en esta realización preferida. En la máquina de pulverización de molino de chorro se introduce la aleación de tierras raras que se ha pulverizado gruesa en el proceso de pulverización gruesa (es decir, el polvo pulverizado grueso) y se obtiene el polvo pulverizado adicionalmente mediante su pulverizador. El polvo, que ha sido pulverizado por el pulverizador, se recoge entonces en un depósito recolector por medio del ciclón clasificador. De este modo, puede obtenerse un polvo finamente pulverizado que tiene un tamaño de aproximadamente entre 0,1 μm y aproximadamente 20 μm (típicamente entre 3 μm y 5 μm). La máquina de pulverización para utilizarse en dicho proceso de pulverización fina no tiene por qué ser un molino de chorro, sino que puede ser también un molino *Attritor* o de bolas. Opcionalmente puede añadirse un lubricante, tal como estearato de zinc, como ayuda para el proceso de pulverización.

30 *Proceso de presión de compactación*

En esta realización preferida, se añade un 0,3% en peso de lubricante al polvo de aleación y se mezcla con éste, obtenido por el método que se ha descrito anteriormente, en un mezclador oscilante, por ejemplo, recubriendo así la superficie de las partículas de polvo de aleación con el lubricante. A continuación, el polvo de aleación preparado mediante el método descrito anteriormente se compacta bajo un campo magnético de alineación utilizando una prensa conocida. El campo magnético de alineación que se aplica puede tener una resistencia entre 1,5 y 1,7 tesla (T), por ejemplo. Además, la presión de compactación se establece de manera que la pieza en verde tiene una densidad en verde entre aproximadamente 4 g/cm³ y aproximadamente 4,5 g/cm³.

Proceso de sinterizado

El polvo compacto que se ha descrito anteriormente preferiblemente se somete secuencialmente al proceso de mantener la pieza a una temperatura entre 650 °C y 1000 °C durante 10 a 240 minutos y luego al proceso de sinterizado adicional de la pieza a una temperatura más alta (entre 1000 °C y 1200 °C, por ejemplo) que en el proceso de mantenimiento. En particular, cuando durante el proceso de sinterizado (es decir, cuando la temperatura está en el intervalo entre 650 °C y 1000 °C) se produce una fase líquida, la fase rica en R en la fase de límite de grano comienza a fundir para producir una fase líquida. A partir de entonces, el proceso de sinterizado avanza para formar eventualmente un cuerpo de imán sinterizado. El cuerpo de imán sinterizado también puede someterse a un proceso de difusión de evaporación incluso si su superficie se ha oxidado tal como se ha descrito anteriormente. Por esa razón, el cuerpo de imán sinterizado puede someterse a un tratamiento de envejecimiento (a una temperatura entre 400 °C y 700 °C) o mecanizarse para ajustar su tamaño.

Proceso de difusión de evaporación

A continuación, se hace que el elemento de tierras raras pesado RH difunda y penetre eficazmente en el cuerpo de imán sinterizado así obtenido. Más específicamente, un cuerpo en masa de RH, incluyendo el elemento de tierras raras pesado RH, y un cuerpo de imán sinterizado se disponen en la cámara de procesamiento mostrada en la figura 6 y luego se calientan, difundiéndose de esta manera el elemento de tierras raras pesado RH en el cuerpo de imán sinterizado mientras se suministra simultáneamente el elemento de tierras raras pesado RH desde el cuerpo en masa de RH sobre la superficie del cuerpo de imán sinterizado. Después del proceso de difusión de evaporación, puede realizarse un tratamiento de envejecimiento entre 400 °C y 700 °C, si es necesario.

En el proceso de difusión de evaporación de esta realización preferida, la temperatura del cuerpo de imán sinterizado se establece preferiblemente igual o mayor que la del cuerpo en masa de RH. Tal como se utiliza aquí, cuando la temperatura del cuerpo de imán sinterizado es igual o mayor que la del cuerpo en masa de RH significa que la diferencia de temperatura entre el cuerpo de imán sinterizado y el cuerpo en masa de RH se encuentra a 20 °C. Específicamente, las temperaturas del cuerpo en masa de RH y del cuerpo de imán sinterizado preferiblemente se encuentran ambas en el intervalo entre 700 °C y 1100 °C, más preferiblemente en el intervalo entre 850 °C y menos de 1000 °C, y aún más preferiblemente en el intervalo entre 850 °C y 950 °C. Además, la separación entre el cuerpo de imán sinterizado y el cuerpo en masa de RH debe encontrarse en el intervalo entre 0,1 mm y 300 mm, tal como se ha descrito anteriormente.

También, la presión del gas atmosférico durante el proceso de difusión de evaporación se encuentra preferiblemente en el intervalo entre 10^{-5} Pa y 500 Pa. A continuación, el proceso de difusión de evaporación puede realizarse sin problemas con la vaporización (sublimación) del cuerpo en masa de RH que avanza adecuadamente. Para llevar a cabo el proceso de difusión de evaporación de manera eficiente, la presión del gas atmosférico se encuentra preferiblemente en el intervalo entre 10^{-3} Pa y 1 Pa. Además, el tiempo para mantener las temperaturas del cuerpo en masa de RH y el cuerpo de imán sinterizado en el intervalo entre 700 °C y 1100 °C es preferiblemente de 10 a 600 minutos. Cabe señalar que el "tiempo para mantener las temperaturas" se refiere a un periodo en el que el cuerpo en masa de RH y el cuerpo de imán sinterizado tienen temperaturas que varían en el intervalo entre 700 °C y 1100 °C y presiones que varían en el intervalo entre 10^{-5} Pa y 500 Pa y no se refiere necesariamente a un periodo en el que el cuerpo en masa de RH y el cuerpo de imán sinterizado tienen sus temperaturas y presiones fijas a una temperatura determinada y a una presión determinada.

La profundidad de la capa difundida puede variarse a cualquiera de los distintos valores de acuerdo con la combinación de la temperatura de proceso y el tiempo de proceso. Por ejemplo, si el proceso de difusión se lleva a cabo a una temperatura elevada o durante un largo periodo de tiempo, entonces la capa difundida será profunda.

Cabe señalar que el cuerpo en masa no tiene que estar realizado en un solo elemento, sino que puede incluir una aleación de un elemento de tierras raras pesado RH y un elemento X, que es por lo menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Nd, Pr, La, Ce, Al, Zn, Sn, Cu, Co, Fe, Ag e In. Dicho elemento X descendería el punto de fusión de la fase de límite de grano y sería de esperar que favoreciera la difusión del límite de grano del elemento de tierras raras pesado RH.

Además, durante el proceso de difusión de evaporación, se vaporizan muy pequeñas cantidades de Nd y Pr desde la fase de límite de grano. Es por ello que el elemento X es preferiblemente Nd y/o Pr dado que, en ese caso, el elemento X compensaría el Nd y/o el Pr que se ha vaporizado.

Opcionalmente, después de que el proceso de difusión haya terminado, puede realizarse el proceso de tratamiento térmico adicional mencionado anteriormente a una temperatura entre 700 °C y 1100 °C. Si es necesario, también se realiza un tratamiento de envejecimiento a una temperatura entre 400 °C y 700 °C. Si el tratamiento térmico adicional se lleva a cabo a una temperatura entre 700 °C y 1100 °C, el tratamiento de envejecimiento se realiza preferiblemente después de que el tratamiento térmico adicional haya terminado. El tratamiento térmico adicional y el tratamiento de envejecimiento pueden realizarse en la misma cámara de procesamiento.

En la práctica, el imán sinterizado que ha sido sometido al proceso de difusión de evaporación se somete preferiblemente a algún tratamiento superficial, que puede ser uno conocido tal como evaporación de Al, electrodeposición de Ni o revestimiento de resina. Antes del tratamiento superficial, el imán sinterizado también puede someterse a un tratamiento previo conocido, tal como un proceso de abrasión por chorro de arena, un proceso de abrasión por tambor, un proceso de grabado o trituración mecánica. Opcionalmente, después del proceso de difusión, el cuerpo de imán sinterizado puede triturarse para ajustar su tamaño. Incluso después de haber pasado por cualquiera de estos procesos, la coercitividad también puede aumentarse de una manera casi tan eficaz como siempre. Con el fin de ajustar el tamaño, el cuerpo de imán sinterizado se tritura preferiblemente a una profundidad entre 1 μm y 300 μm , más preferiblemente a una profundidad entre 5 μm y 100 μm , e incluso más preferiblemente a una profundidad entre 10 μm a 30 μm .

Cabe señalar que la profundidad de la capa difundida no siempre es la misma, sino que generalmente es mayor, que la de la zona donde se observan dos picos de difracción en un plano (008) mediante un análisis de rayos X o que la zona donde varía la longitud del eje c. Esto se debe a que si la capa de RH difundido es muy delgada, la intensidad de difracción en el análisis de rayos X sería demasiado pequeña para detectar picos de difracción.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

En primer lugar, tal como se muestra en la siguiente Tabla 1 (donde la unidad es % en masa), se produjeron unas escamas de aleación finas que tienen una composición que incluye entre un 0 y un 10 % en masa de Dy y un grosor medio entre 0,2 mm y 0,3 mm mediante el proceso de moldeo de bandas:

Tabla 1

Aleación	Nd	Dy	B	Co	Al	Cu	Fe
a	32,0	0	1,00	0,90	0,15	0,10	Resto
b	29,5	2,5					
c	27,0	5,0					
d	24,5	7,5					
e	22,0	10,0					

A continuación, se cargó un recipiente con esas escamas de aleación finas y luego se introdujeron en un pulverizador de hidrógeno, el cual se llenó con una atmósfera de gas hidrógeno a una presión de 500 kPa. De esta manera, el hidrógeno se absorbió en las escamas de aleación finas a temperatura ambiente y luego se desorbió. Realizando dicho proceso de hidrógeno, las escamas de aleación finas fueron decrepitadas para obtener un polvo en formas indefinidas con un tamaño entre aproximadamente 0,15 mm y aproximadamente 0,2 mm.

Posteriormente se añadió un 0,04% en peso de estearato de zinc al polvo pulverizado grueso obtenido mediante el proceso de hidrógeno y después la mezcla se pulverizó con un molino de chorro para obtener un polvo fino con un tamaño de aproximadamente 3 μm .

El polvo fino así obtenido se compactó con una prensa para obtener un polvo compacto. Más específicamente, las partículas de polvo se prensaron y se compactaron mientras eran alineadas con un campo magnético aplicado. A continuación, el polvo compactado se descargó de la prensa y se sometió después a un proceso de sinterizado a una temperatura entre 1020 °C y 1060 °C durante cuatro horas en un horno de vacío, obteniéndose así bloques sinterizados, que después fueron mecanizados y cortados en cuerpos de imán sinterizado con un grosor de 3 mm, una longitud de 10 mm y una anchura de 10 mm. De esta manera se obtuvieron unos cuerpos de imán sinterizado (a') a (e') en base a la aleación (a) a (e) que se muestra en la Tabla 1.

Estos cuerpos de imán sinterizado (a') a (e') se lavaron con ácido con una solución acuosa de ácido nítrico al 0,3%, se secaron, y luego se colocaron en un recipiente de procesamiento con la configuración mostrada en la figura 6. El recipiente de procesamiento para utilizarse en esta realización preferida estaba fabricado en Mo e incluía un elemento para sujetar una pluralidad de cuerpos de imán sinterizado y un elemento para sujetar dos cuerpos en masa de RH. Se dejó un espacio de entre aproximadamente 5 mm y aproximadamente 9 mm entre los cuerpos de imán sinterizado y los cuerpos en masa de RH. Los cuerpos en masa de RH estaban realizados en Dy con una pureza de un 99,9% y presentaban unas dimensiones de 30 mm $\times$ 30 mm $\times$ 5 mm.

A continuación se realizó un proceso de difusión de evaporación con el recipiente de procesamiento mostrado en la figura 6 introducido en un horno de tratamiento térmico al vacío. Las condiciones del proceso se regularon de manera que el Dy difundido e introducido en los cuerpos de imán sinterizado (a') a (e') tendrían una concentración de un 1,0% en masa elevando la temperatura a una presión de 1×10^{-2} Pa y manteniendo la temperatura a 900 °C durante tres a cinco horas. De esta manera, se obtuvieron cuerpos evaporados y difundidos (A) a (E). Sus composiciones se muestran en la siguiente Tabla 2 (donde la unidad es en % en masa):

Tabla 2

Cuerpo difundido	Nd	Dy	B	Co	Al	Cu	Fe
A	31,0	1,0	1,00	0,90	0,15	0,10	Resto
B	28,5	3,5					
C	26,0	6,0					
D	23,5	8,5					
E	21,0	11,0					

Estos cuerpos de imán sinterizado (a') a (e') y los cuerpos evaporados y difundidos (A) a (E) se sometieron a una medición de difracción de rayos X, la cual se llevó a cabo utilizando un difractómetro de rayos X RINT2400 producido por Rigaku Corporation. Las condiciones de medición se muestran en la siguiente Tabla 3:

Tabla 3

Fuente de rayos	Tensión (kV)	Corriente (mA)	Intervalo de medición (2θ)	Inclinación (grados)	Velocidad de barrido (grados/minuto)
Cu	50	180	20-70	0,04	4,0

Con el fin de realizar mediciones en su plano paralelo a la superficie polar, cada muestra se fijó en un soporte de muestras para disponer su plano con dimensiones de 10 mm cuadrados, que es paralelo a la superficie polar, expuesto en la superficie. Como resultado de una medida de difracción de rayos X que se realizó en ese plano mediante el método θ - 2θ , se calculó θ en base a los picos de difracción en los planos (004), (006) y (008) de los granos de cristal de la fase principal y se calculó el intervalo entre planos mediante la ecuación $2d \times \sin\theta = \lambda$, donde λ es la longitud de onda de un rayo X.

Si se observaban dos picos que indican la presencia del plano (008), se utilizó el valor d más pequeño para calcular la longitud del eje c . El cálculo se realizó mediante la ecuación descrita anteriormente.

En cuanto a las muestras que se sometieron al proceso de difusión de evaporación, la medición de difracción de rayos X se llevó a cabo no sólo en la superficie de su cuerpo sinterizado, sino también en la superficie pulida (con unas dimensiones de 10 mm cuadrados) que había sido expuesta puliendo y eliminando la superficie original del cuerpo sinterizado a una profundidad de 40 μm , 80 μm , 120 μm , 200 μm o 300 μm y que era paralela a la superficie polar.

Además, como ejemplo comparativo obtenido mediante el método de mezcla de dos aleaciones, se mezclaron entre sí los polvos de aleaciones (a) y (e) en una relación de uno a uno para producir un cuerpo de imán sinterizado (f'), cuya composición era la misma que la del cuerpo de imán sinterizado (c') en conjunto. La medición de difracción de rayos X también realizó en esa muestra de la misma manera.

En la siguiente Tabla 4 se muestran los resultados de las mediciones que se realizaron en ejemplos específicos de la presente invención, en los que se evaporó y difundió Dy. Por otra parte, en la siguiente Tabla 5 se muestran los resultados de las mediciones que se realizaron sobre muestras en las que no se había evaporado ni difundido Dy (es decir, ejemplos comparativos).

Cabe señalar que M_{Dy} y M_{R} indican las concentraciones de Dy y R, respectivamente, que habían sido obtenidas mediante un análisis de ICP. Los valores de M_{Dy} y $M_{\text{Dy}}/M_{\text{R}}$ de una muestra que había sido sometida al proceso de difusión de evaporación son concentraciones medias (en %) en todo el imán sinterizado que había sido sometido al proceso de difusión.

Tabla 4

Cuerpo difundido	M_{Dy} (en %)	$M_{\text{Dy}}/M_{\text{R}}$	Profundidad (μm)	Longitud del eje c (Å)	Número de picos
A	0,4	0,028	0	12,09	1
			40	12,17	2
			80	12,17	2
			120	12,17	1
			200	12,17	2
			300	12,20	1
B	1,4	0,098	0	12,09	2
			40	12,15	2
			80	12,16	1
			120	12,15	2

			200	12,15	2
			300	12,19	1
C	2,4	0,170	0	12,09	1
			40	12,14	2
			80	12,14	2
			120	12,13	2
			200	12,14	1
			300	12,17	1
D	3,4	0,243	0	12,08	1
			40	12,13	2
			80	12,13	2
			120	12,13	2
			200	12,16	1
			300	ND	ND
E	4,4	0,317	0	12,07	1
			40	12,11	2
			80	12,11	2
			120	12,11	1
			200	12,14	1
			300	ND	ND

Tabla 5

Cuerpo sinterizado	M _{Dy} (en %)	M _{Dy} /M _R	Profundidad (μm)	Longitud del eje c (Å)	Número de picos
a'	0,0	0,000	0 a 500	12,20	1
b'	1,0	0,072	0 a 500	12,19	1
c'	2,0	0,146	0 a 500	12,17	1
d'	3,0	0,221	0 a 500	12,16	1
e'	4,0	0,297	0 a 500	12,14	1
f'	2,0	0,146	0 a 500	12,17	1

5 En las Tablas 4 y 5, el "número de picos" indica el número de picos de difracción que se observaron en un intervalo 2θ entre 60,5 grados y 61,5 grados como consecuencia de las medidas de difracción de rayos X.

Tal como puede apreciarse en la Tabla 4, en los ejemplos específicos de la presente invención que habían sido sometidos al proceso de difusión de evaporación, había un plano en el cual se observaron dos picos de difracción en un intervalo 2θ entre 60,5 y 61,5 grados y que estaba situado a una profundidad de 500 μm o menos bajo la superficie del cuerpo sinterizado y paralelo a la superficie polar. Los presentes inventores también confirmaron que

la longitud del eje c se volvió más corta en una zona a una profundidad de 200 μm o menos bajo la superficie del cuerpo sinterizado (= 0 μm).

- 5 Por otra parte, tal como puede apreciarse en la Tabla 5, en las muestras (a') a (e') que representan ejemplos comparativos que no habían sido sometidos al proceso de difusión de evaporación y en la Muestra (f') que representa un ejemplo comparativo en el que dos tipos diferentes de polvos de aleación que incluyen Dy en concentraciones diferentes entre sí se mezclaron se sinterizaron entre sí, no hubo planos en los que se observaran dos picos de difracción en el intervalo 2θ entre 60,5 y 61,5 grados a una profundidad de 500 μm o menos bajo la superficie del cuerpo sinterizado.

Ejemplo 2

- 10 En primer lugar, se produjeron unas escamas de aleación finas (g) a (i) mediante un proceso de moldeo en bandas de modo que presentaran las composiciones mostradas en la siguiente Tabla 6 (donde la unidad es % en masa) y un grosor medio de entre 0,2 mm y 0,3 mm:

Tabla 6

Aleación	Nd	Pr	Dy	Tb	B	Co	Al	Cu	Fe
g	26,0	6,0	0	0	1,00	0,90	0,15	0,10	Resto
h	21,0	6,0	5,0	0					
i	21,0	6,0	0	5,0					

- 15 A continuación, se cargó un recipiente con esas escamas de aleación finas y luego se introdujeron en un pulverizador de hidrógeno, el cual se llenó con una atmósfera de gas hidrógeno a una presión de 500 kPa. De esta manera, el hidrógeno se absorbió en las escamas de aleación finas a temperatura ambiente y luego se desorbió. Realizando dicho proceso de hidrógeno, las escamas de aleación finas fueron decrepitadas para obtener un polvo en formas indefinidas con un tamaño de entre aproximadamente 0,15 mm y aproximadamente 0,2 mm.
- 20 Posteriormente se añadió un 0,04% en peso de estearato de zinc al polvo pulverizado grueso obtenido mediante el proceso de hidrógeno y después la mezcla se pulverizó con un molino de chorro para obtener un polvo fino con un tamaño de aproximadamente 3 μm .

- El polvo fino así obtenido se compactó con una prensa para obtener un polvo compacto. Más específicamente, las partículas de polvo se comprimieron y se compactaron mientras eran alineadas con un campo magnético aplicado. A
- 25 continuación, el polvo compactado se descargó de la prensa y después se sometió a un proceso de sinterizado a una temperatura entre 1020 °C y 1040 °C durante cuatro horas en un horno de vacío, obteniéndose así bloques sinterizados, que después fueron mecanizados y cortados en cuerpos de imán sinterizado con un grosor de 3 mm, una longitud de 10 mm y una anchura de 10 mm.

- Estos cuerpos de imán sinterizado (g') a (i') obtenidos en base a la aleación (g) a (i) mostrada en la Tabla 6 se lavaron con ácido con una solución acuosa de ácido nítrico al 0,3%, se secaron, y luego se colocaron en un recipiente de procesamiento con la configuración mostrada en la figura 6. El recipiente de procesamiento para utilizarse en esta realización preferida estaba fabricado en Mo e incluía un elemento para sujetar una pluralidad de cuerpos de imán sinterizado y un elemento para sujetar dos cuerpos en masa de RH. Se dejó un espacio de entre aproximadamente 5 mm y aproximadamente 9 mm entre los cuerpos de imán sinterizado y los cuerpos en masa de RH. Los cuerpos en masa de RH estaban realizados en Dy con una pureza de un 99,9% y tenía unas dimensiones de 30 mm $\times$ 30 mm $\times$ 5 mm.
- 30
- 35

- A continuación, se realizó un proceso de difusión de evaporación con el recipiente de procesamiento mostrado en la figura 6 introducido en un horno de tratamiento térmico al vacío. Las condiciones del proceso se regularon de manera que el Dy difundido e introducido en los cuerpos de imán sinterizados (g') a (i') tendrían una concentración de un 1,0% en masa elevando la temperatura bajo una presión de 1×10^{-2} Pa y manteniendo la temperatura a 900 °C durante tres a cinco horas. De esta manera, se obtuvieron cuerpos evaporados y difundidos (G) a (I). Sus composiciones se muestran en la siguiente Tabla 7 (en donde la unidad es en % en masa). Posteriormente, se realizó una medición de difracción de rayos X en cada uno de los cuerpos de imán sinterizado (g'), (h') e (i') que no habían sido sometidos al proceso de evaporación difusión y las Muestras (G), (H) e (I) que se habían sometido al proceso de difusión de evaporación. En cuanto a las muestras (G), (H) e (I) que se habían sometido al proceso de difusión de evaporación, la medición de difracción de rayos X se realizó a una profundidad de 100 μm bajo la superficie del cuerpo sinterizado y sobre esa superficie (es decir, a una profundidad de 0 μm). Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 8:
- 40
- 45

Tabla 7

Cuerpo difundido	Nd	Pr	Dy	Tb	B	Co	Al	Cu	Fe
G	25,0	6,0	1,0	0	1,00	0,90	0,15	0,10	Resto
H	20,0	6,0	6,0	0					
I	20,0	6,0	1,0	5,0					

Tabla 8

Cuerpo sinterizado	M _{RH} (en %)	M _{RH} /M _R	Profundidad (μm)	Longitud del eje c (Å)	Número de picos
g'	-	0,000	0 a 500	12,21	1
h'	2,0	0,145	0 a 500	12,18	1
i'	2,0	0,148	0 a 500	12,19	1
Cuerpo difundido	M _{RH} (en %)	M _{RH} /M _R	Profundidad (μm)	Longitud del eje c (Å)	Número de picos
G	0,4	0,028	0	12,10	2
			100	12,17	2
H	2,4	0,169	0	12,09	2
			100	12,14	2
I	2,4	0,172	0	12,10	2
			100	12,15	2

5

En la Tabla 8, el "número de picos" también indica el número de picos de difracción que se observaron en un intervalo 2θ entre 60,5 grados y 61,5 grados como resultado de las mediciones de difracción de rayos X. En la Tabla 8, M_{RH} indica la concentración del elemento de tierras raras pesado RH como la suma de las concentraciones de Dy y Tb (en %)

- 10 Tal como puede apreciarse en la Tabla 8, incluso si se habían añadido elementos de tierras raras aparte de Nd y Dy a la aleación de materiales, también se observaron dos picos de difracción en el intervalo 2θ entre 60,5 grados y 61,5 grados en los ejemplos específicos de la presente invención.

Ejemplo 3

- 15 En primer lugar, se produjeron unas escamas finas de aleación (j) que presentaban una composición que consiste en un 32,0% en masa de Nd, un 1,00% en masa de B, un 0,9% en masa de Co, un 0,1% en masa de Cu, un 0,2% en masa de Al y siendo Fe el resto mediante un proceso de moldeo de bandas de manera que presentaba un grosor entre 0,2 mm y 0,3 mm.

- 20 A continuación, se cargó un recipiente con esas escamas de aleación finas y después se introdujeron en un pulverizador de hidrógeno, el cual se llenó con una atmósfera de gas hidrógeno a una presión de 500 kPa. De esta manera, el hidrógeno se absorbió en las escamas de aleación finas a temperatura ambiente y luego se desorbió. Realizando dicho proceso de hidrógeno, las escamas de aleación finas fueron decrepitadas para obtener un polvo en formas indefinidas con un tamaño entre aproximadamente 0,15 mm y aproximadamente 0,2 mm.

- 25 Posteriormente, se añadió un 0,04% en peso de estearato de zinc al polvo pulverizado grueso obtenido mediante el proceso de hidrógeno y después la mezcla se pulverizó con un molino de chorro para obtener un polvo fino con un tamaño de aproximadamente 3 μm.

- 30 El polvo fino así obtenido se compactó con una prensa para obtener un polvo compacto. Más específicamente, las partículas de polvo se prensaron y se compactaron mientras eran alineadas con un campo magnético aplicado. A continuación, el polvo compactado se descargó de la prensa y después se sometió a un proceso de sinterizado a una temperatura de 1020 °C durante cuatro horas en un horno de vacío, obteniéndose así bloques sinterizados, que después fueron mecanizados y cortados en cuerpos de imán sinterizado con un grosor de 3 mm, una longitud de 10 mm y una anchura de 10 mm.

El cuerpo de imán sinterizado (j') se lavó con ácido con una solución acuosa de ácido nítrico al 0,3%, se secó, y luego se colocó en un recipiente de procesamiento con la configuración mostrada en la figura 6. El recipiente de procesamiento para utilizarse en esta realización preferida estaba fabricado en Mo e incluía un elemento para sujetar una pluralidad de cuerpos de imán sinterizado y un elemento para sujetar dos cuerpos en masa de RH. Se dejó un espacio de entre aproximadamente 5 mm y aproximadamente 9 mm entre los cuerpos de imán sinterizado y los cuerpos en masa de RH. Los cuerpos en masa de RH estaban realizados en Dy con una pureza de un 99,9% y tenían unas dimensiones de 30 mm × 30 mm × 5 mm.

A continuación se realizó un proceso de difusión de evaporación con el recipiente de procesamiento mostrado en la figura 6 introducido en un horno de tratamiento térmico al vacío. Las condiciones del proceso se regularon de manera que el Dy difundido e introducido en el cuerpo de imán sinterizados (j') tendría una concentración entre un 0,25 % en masa y un 0,5 % en masa en las Muestras (J1) y (J2), respectivamente, aumentando la temperatura bajo una presión de 1×10^{-2} Pa y manteniendo la temperatura a 900 °C durante una a dos horas.

Además, como ejemplo comparativo, se produjo otra muestra depositando Dy sobre el cuerpo de imán sinterizado (j') y luego sometándolo a un proceso de tratamiento térmico para difusión. Específicamente, se realizaron las siguientes etapas de proceso.

En primer lugar, se evacuó la cámara de deposición del aparato de pulverización catódica para reducir su presión a 6×10^{-4} Pa, y luego se suministró un gas Ar de alta pureza manteniendo su presión en 1 Pa. A continuación, entre los electrodos de la cámara de deposición se aplicó una potencia de RF de 300 W, realizándose de esta manera un proceso de pulverización catódica inversa sobre la superficie del cuerpo de imán sinterizado durante cinco minutos. Este proceso de pulverización catódica inversa se llevó a cabo para limpiar la superficie del cuerpo de imán sinterizado eliminando de una película de óxido natural de la superficie del cuerpo de imán sinterizado.

Posteriormente, entre los electrodos de la cámara de deposición se aplicó una potencia de CC de 500 W y una potencia de RF de 30 W para producir una pulverización catódica sobre la superficie del objetivo Dy y depositar una capa de Dy en grosores de 3,75 μm y 7,5 μm sobre la superficie de los cuerpos de imán sinterizado (J3) y (J4), respectivamente. A continuación, los cuerpos de imán sinterizados, sobre los cuales se había depositado la película de Dy, se sometieron a un proceso de tratamiento térmico para difusión a 900 °C durante dos horas en una atmósfera de presión reducida de 1×10^{-2} Pa.

Posteriormente, cada uno del cuerpo de imán sinterizado (j') que no había sido sometido a un proceso de difusión de evaporación, las Muestras (J1) y (J2) que habían sido sometidas al proceso de difusión de evaporación, y las Muestras (J3) y (J4) que fueron sometidas al proceso de tratamiento térmico para la difusión después de que la película Dy había sido depositada sobre la misma, se sometieron a un tratamiento de envejecimiento a 500 °C durante dos horas bajo una presión de 1 Pa.

Estas muestras fueron magnetizadas con un campo de magnetización pulsado con una intensidad de 3 MA/m y después se evaluaron sus rendimientos magnéticos (incluyendo la remanencia B_r y la coercitividad H_{CJ}).

También, la superficie de esas muestras, que tenían unas dimensiones de 10 mm cuadrados, se pulió y se eliminó a respectivas profundidades de 0 μm, 40 μm, 80 μm y 120 μm, en las cuales se realizó una medición de difracción de rayos X. Y en cada una de estas profundidades se midió la longitud del eje c y se observaron los picos de difracción en un plano (008) en un intervalo entre 60,5 grados y 61,5 grados. Los resultados de esas mediciones se muestran en la siguiente Tabla 9:

Tabla 9

Cuerpo sinterizado	M_{Dy} (en %)	M_{Dy}/M_R	Profundidad (μm)	Longitud del eje c (Å)	Número de picos	Coercitividad H_{CJ} (kA/m)
j'	0,0	0,000	0 a 500	12,02	1	960
Cuerpo difundido	M_{Dy} (en %)	M_{Dy}/M_R	Profundidad (μm)	Longitud del eje c (Å)	Número de picos	Coercitividad H_{CJ} (kA/m)
J1	0,1	0,007	0	12,12	2	1270
			40	12,17	2	
			80	12,20	1	
			120	12,20	1	

J2	0,2	0,014	0	12,09	1	1350
			40	12,17	2	
			80	12,17	2	
			120	12,17	1	
J3	0,1	0,007	0	12,14	1	1220
			40	12,20	1	
			80	12,20	1	
			120	12,20	1	
J4	0,2	0,014	0	12,12	1	1310
			40	12,17	1	
			80	12,20	1	
			120	12,20	1	

Tal como puede apreciarse en la Tabla 9, en las Muestras (J3) y (J4) en las cuales se depositó una película de Dy sobre la superficie del cuerpo sinterizado y luego se sometió al proceso de tratamiento térmico para la difusión, no se observaron dos picos de difracción en el intervalo 2θ entre 60,5 y 61,5 grados. Los presentes inventores también descubrieron que al comparar entre sí las muestras en las que se había difundido Dy a la misma concentración, en las Muestras (J1) y (J2) que representan ejemplos específicos de la presente invención que se habían sometido al proceso de difusión de evaporación, había aumentado su coercitividad H_{CJ} de manera más significativa que las Muestras (J3) y (J4) en las que se había depositado la película Dy y después se había sometido al tratamiento térmico para la difusión. Esto significa que, de acuerdo con el proceso de difusión de evaporación, el Dy se difundiría y penetraría profundamente dentro del cuerpo de imán sinterizado más fácilmente pero no llegaría al núcleo de las fases principales cerca de la superficie y, por lo tanto, la coercitividad H_{CJ} aumentó eficazmente.

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

En un imán anisotrópico sinterizado a base de R-Fe-B de acuerdo con la presente invención se ha aumentado la concentración de un elemento de tierras raras pesado RH de manera eficiente en la periferia exterior del grano de la fase principal y, por lo tanto, su remanencia y coercitividad son lo suficientemente buenas para utilizar la presente invención en diversas aplicaciones con eficacia.

REIVINDICACIONES

1. Imán anisotrópico sinterizado a base de R-Fe-B, donde R es por lo menos uno de los elementos de tierras raras que incluye Y, que comprende, como fase principal, un compuesto de tipo $R_2Fe_{14}B$ que incluye un elemento de tierras raras ligero RL, que es por lo menos uno de Nd y Pr, como elemento de tierras raras principal R, y que comprende también un elemento de tierras raras pesado RH (que es por lo menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Dy y Tb,
- 5 en el que el imán incluye una parte en la que se observan por lo menos dos picos de difracción en un intervalo 2θ entre 60,5 grados y 61,5 grados cuando se realiza una medición de difracción de rayos X utilizando un rayo $CuK\alpha$ en un plano que se encuentra situado a una profundidad de 500 μm o menos bajo una superficie polar del imán y que es paralelo a la superficie polar, y
- 10 en el que la parte en la que se observan los por lo menos dos picos de difracción en el intervalo 2θ entre 60,5 grados y 61,5 grados cuando se somete a la medición de difracción de rayos X forma parte del plano que es paralelo a la superficie polar.
2. Imán anisotrópico sinterizado a base de R-Fe-B según la reivindicación 1, en el que la parte en la que se observan los por lo menos dos picos de difracción en el intervalo 2θ entre 60,5 grados y 61,5 grados cuando se somete a la medición de difracción de rayos X forma un área de 1 mm^2 o más en el plano que es paralelo a la superficie polar.
- 15 3. Imán anisotrópico sinterizado a base de R-Fe-B según la reivindicación 1, en el que si las concentraciones de Nd, Pr, Dy y Tb se identifican por M_{Nd} , M_{Pr} , M_{Dy} y M_{Tb} (en%), respectivamente, y cumplen las ecuaciones
- $M_{Nd} + M_{Pr} = M_{RL}$
- 20 $M_{Dy} + M_{Tb} = M_{RH}$, y
- $M_{RL} + M_{RH} = M_R$
- entonces la longitud del eje L_c (Å) de la fase principal cumple, en la parte en la que se observan los dos picos de difracción, las desigualdades:
- $L_c \geq 12,05$ y
- 25 $L_c + (0,18 - 0,05 \times M_{Tb}/M_{RH}) \times M_{RH}/M_R - 0,03 \times M_{Pr}/M_{RL} \leq 12,18$
- (donde $0 < M_{RH}/M_R \leq 0,4$).

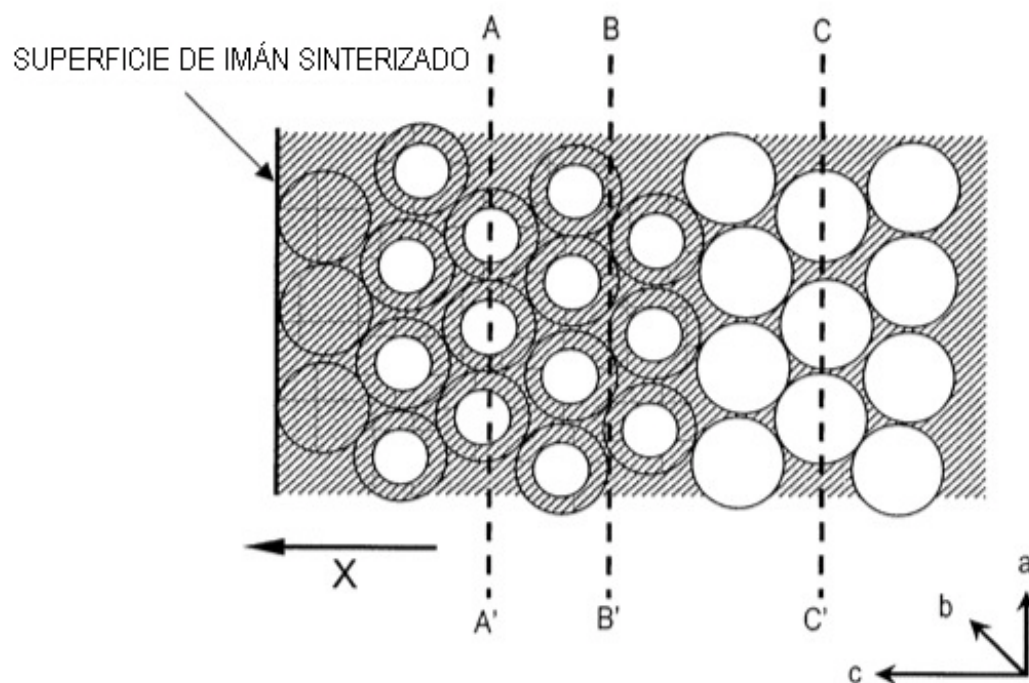
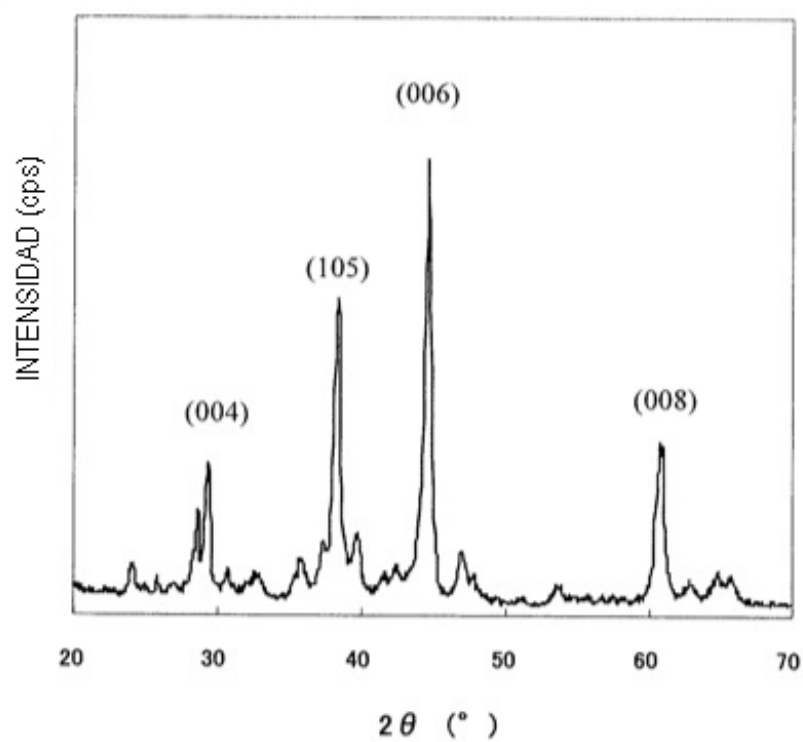
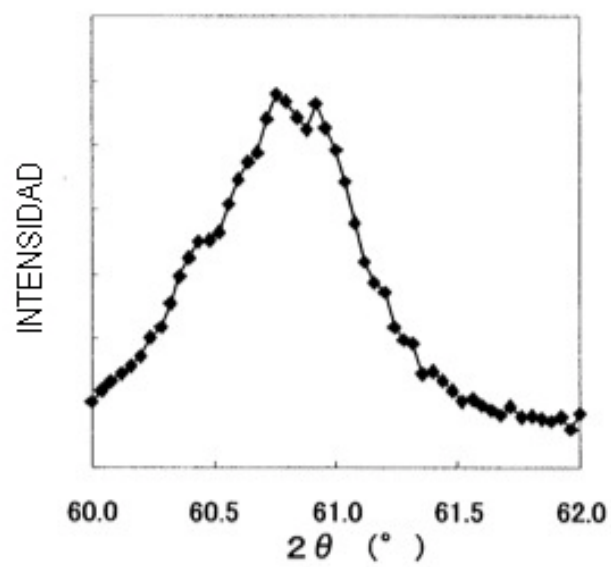
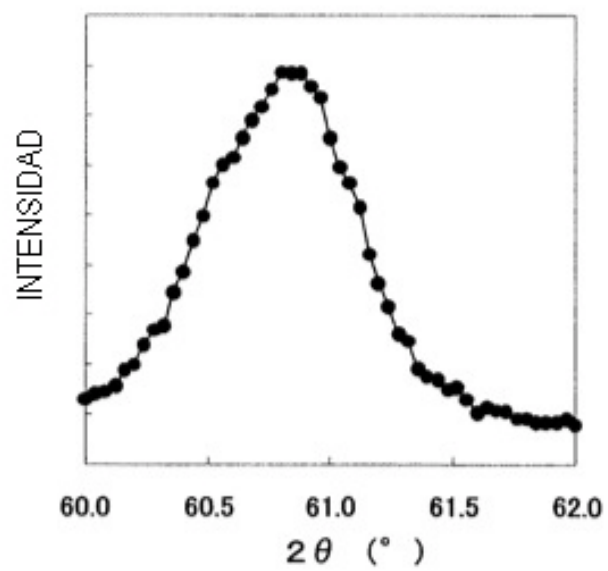
FIG.1*FIG.2*

FIG.3

(a)



(b)



(c)

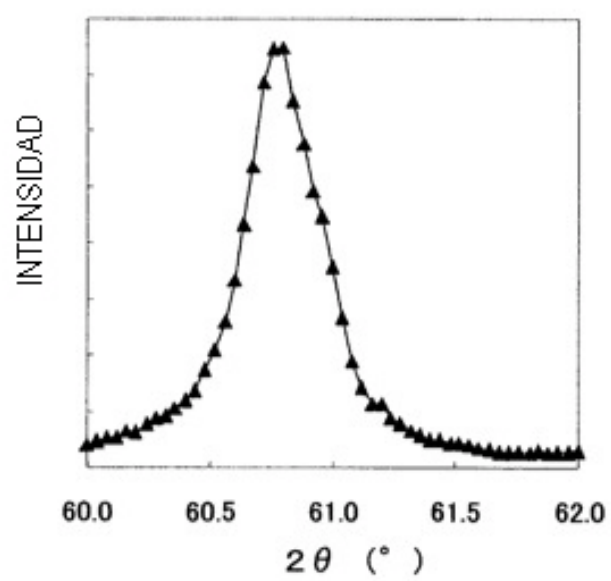


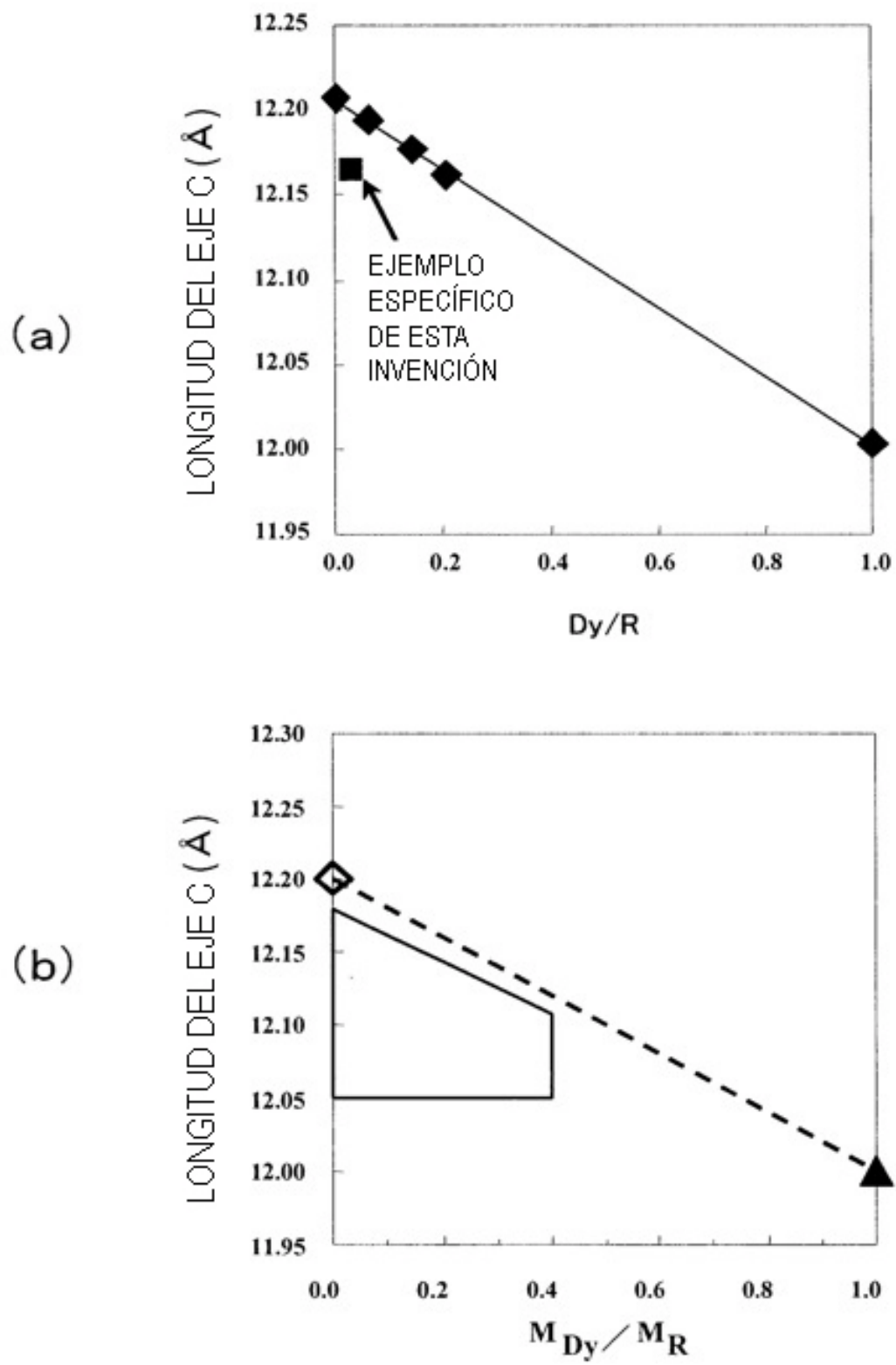
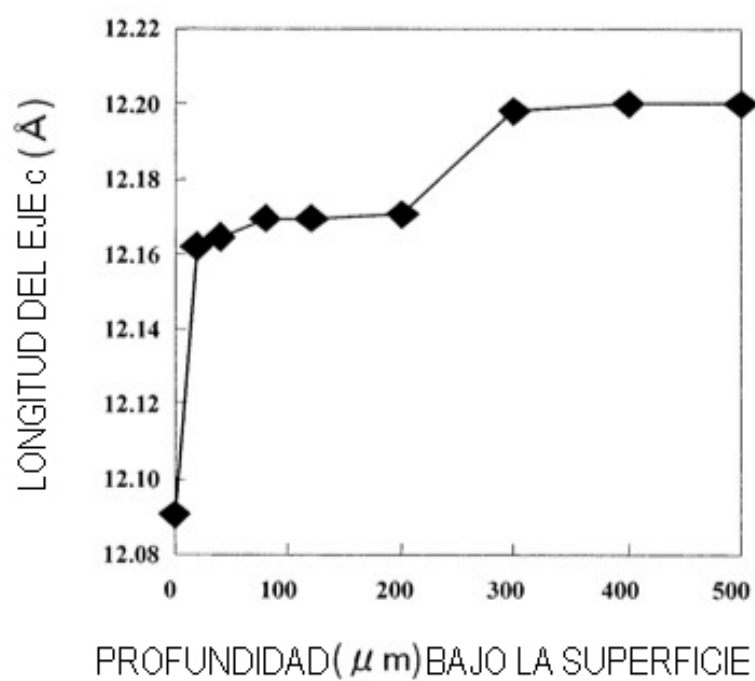
FIG.4

FIG.5*FIG.6*