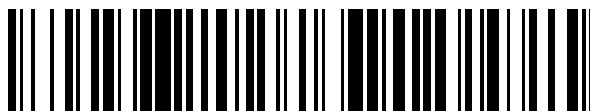


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 761**

51 Int. Cl.:

B22F 1/02 (2006.01)

H01F 1/24 (2006.01)

H01F 1/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.03.2009 PCT/SE2009/050278**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.09.2009 WO09116938**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2009 E 09721584 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017 EP 2252419**

54 Título: **Composición ferromagnética en polvo y un procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

20.03.2008 SE 0800659

29.12.2008 US 193822

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

06.11.2017

73 Titular/es:

HÖGANÄS AB (PUBL) (100.0%)

Bruksgatan 35

263 83 Höganäs, SE

72 Inventor/es:

SKÅRMAN, BJÖRN;

YE, ZHOU y

VIDARSSON, HILMAR

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 640 761 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

Composición ferromagnética en polvo y un procedimiento para su producción

5 Campo del invento

El presente invento se refiere a una composición en polvo que comprende un polvo a base de hierro aislado eléctricamente y a un procedimiento para la producción de la misma. El invento concierne además a un método para la fabricación de unos componentes de materiales compuestos magnéticos suaves producidos a partir de la
10 composición, así como al componente obtenido.

Antecedentes del invento

Los materiales magnéticos suaves se utilizan para ciertas aplicaciones, tales como materiales de núcleos en inductores, estatores y rotores para máquinas eléctricas, accionadores, sensores y núcleos de transformadores. Tradicionalmente, los núcleos magnéticos suaves, tales como rotores y estatores en máquinas eléctricas están hechos de unos materiales estratificados apilados de acero. Los materiales compuestos magnéticos suaves (SMC, acrónimo de "Soft Magnetic Composite") se basan en unas partículas magnéticas suaves, habitualmente a base de hierro, que tienen un revestimiento eléctricamente aislante en cada partícula. Los componentes de SMC se obtienen compactando las partículas aisladas, opcionalmente junto con lubricantes y/o aglutinantes, utilizando un tradicional procedimiento de compactación pulvimetalúrgico (PM). Utilizando la técnica de pulvimetalurgia es posible producir
20 unos materiales que tienen un más alto grado de libertad en el diseño del componente de SMC que por utilización de los materiales estratificados de acero, ya que el material SMC puede transportar un flujo magnético tridimensional, y ya que pueden obtenerse conformaciones tridimensionales mediante el procedimiento de compactación.

Dos características claves de un componente de núcleo de hierro son sus características de pérdida en el núcleo y permeabilidad magnética. La permeabilidad magnética de un material constituye una indicación de su capacidad para resultar magnetizado o su capacidad para transportar un flujo magnético. La permeabilidad se define como la relación del flujo magnético inducido con respecto a la fuerza magnetizante o intensidad de campo. Cuando se expone un material magnético a un campo variable, se producen pérdidas de energía debidas tanto a pérdidas por histéresis como a pérdidas por corrientes parásitas. La pérdida por histéresis (pérdida en CC (corriente continua)), que constituye la mayor parte de las pérdidas totales en el núcleo en la mayoría de las aplicaciones en motores, es causada por el necesario consumo de energía para superar las fuerzas magnéticas retenidas en el componente de núcleo de hierro. Las fuerzas se pueden minimizar mejorando la pureza y la calidad del polvo de base, pero, lo que es más importante, aumentando la temperatura y/o el período de tiempo del tratamiento térmico (es decir una relajación de la tensión) del componente. La pérdida por corrientes parásitas (pérdida en CA) es ocasionada por la producción de corrientes eléctricas en el componente de núcleo de hierro debido al flujo cambiante causado por unas condiciones de corriente alterna (CA). Una alta resistividad eléctrica del componente es deseable para minimizar las corrientes parásitas. El nivel de resistividad eléctrica que se requiere para minimizar las pérdidas en CA depende del tipo de la aplicación (la frecuencia de funcionamiento) y del tamaño de los componentes.
40

La investigación acerca de la fabricación pulvimetalúrgica de componentes de núcleos magnéticos utilizando unos polvos a base de hierro revestidos se ha dirigido hacia el desarrollo de composiciones de polvos de hierro que aumenten ciertas propiedades físicas y magnéticas sin afectar negativamente a otras propiedades del componente final. Unas propiedades deseadas de los componentes incluyen p.ej. una alta permeabilidad a lo largo de un amplio intervalo de frecuencias, unas bajas pérdidas en el núcleo, una alta inducción de saturación y una alta resistencia mecánica. Las deseadas propiedades del polvo incluyen adicionalmente una idoneidad para las técnicas de moldeo por compresión, lo que significa que el polvo se pueda moldear fácilmente para formar un componente de alta densidad, que pueda ser eyectado fácilmente desde el equipo de moldeo sin provocar daños en la superficie del componente.
50

A continuación, se bosquejan unos ejemplos de patentes publicadas.

El documento de patente de los EE.UU. US 6309748 asignado a Lashmore describe un polvo ferromagnético que tiene una magnitud del diámetro de desde aproximadamente 40 hasta aproximadamente 600 micrómetros y un revestimiento de óxidos inorgánicos dispuesto sobre cada partícula.
55

El documento US 6348265 asignado a Jansson enseña un polvo de hierro revestido con un delgado revestimiento que contiene fósforo y oxígeno, siendo apropiado el polvo revestido para una compactación destinada a formar núcleos magnéticos suaves que puedan ser tratados térmicamente. El documento US 4601765 asignado a Soileau enseña un núcleo de hierro compactado que utiliza un polvo de hierro, que primeramente se reviste con una película de un silicato de metal alcalino y luego se reviste superiormente con un polímero de resina de silicona.
60

El documento US 6149704 asignado a Moro describe un polvo ferromagnético aislado eléctricamente con un revestimiento a base de una resina fenólica y/o una resina de silicona, y opcionalmente con un sol de óxido de titanio
65

u óxido de zirconio. El polvo obtenido se mezcla con un lubricante a base de un estearato metálico y se compacta para formar un núcleo de polvo.

El documento US 7235208 asignado a Moro enseña un núcleo de polvo hecho a base de un polvo ferromagnético que tiene un aglutinante aislante en el que se dispersa el polvo ferromagnético, en donde el aglutinante aislante comprende una resina de alquil-fenil silicona trifuncional y opcionalmente un óxido, carburo o nitruro inorgánico.

Otros documentos dentro del campo de los materiales magnéticos suaves son el documento de solicitud de patente japonesa JP 2005-322489, que tiene el número de publicación JP 2007-129154 asignado a Yuuichi; el documento de solicitud de patente japonesa JP 2005-274124, que tiene el número de publicación JP 2007-088156, asignado a Maeda; el documento de solicitud de patente japonesa JP 2004-203969, que tiene el número de publicación JP 2006-024869 asignado a Masaki; el documento de solicitud de patente japonesa 2005-051149, que tiene el número de publicación 2006-233295, asignado a Ueda y el documento de solicitud de patente japonesa 2005-051149, que tiene el número de publicación 2006-245183, asignado a Watanabe. El documento de solicitud de patente de los EE.UU. US 2004/191519 A1 muestra unas partículas magnéticas suaves a base de hierro revestidas con un fosfato, que están recubiertas adicionalmente por una capa de un compuesto del tipo de: $\text{Si}(\text{alcoxi})_n(\text{fosfoamina})_m$ siendo $n, m \geq 1$. Tales partículas revestidas se mezclan con unas partículas de MoS_2 y con un lubricante en forma de partículas.

Objetos del invento

Un objeto del invento es proporcionar una composición en polvo a base de hierro, que comprenda un polvo a base de hierro aislado eléctricamente, que se ha de compactar para formar unos componentes magnéticos suaves que tengan una alta fortaleza, cuyos componentes se puedan tratar térmicamente a una temperatura óptima de tratamiento térmico sin que se deteriore el revestimiento aislado eléctricamente del polvo a base de hierro.

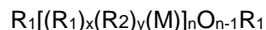
Un objeto del invento es proporcionar una composición en polvo a base de hierro que comprenda un polvo a base de hierro aislado eléctricamente, que se ha de compactar para formar unos componentes magnéticos suaves que tengan una alta resistencia mecánica, una alta permeabilidad máxima y una alta inducción, al mismo tiempo que se minimice la pérdida por histéresis y se mantenga a un bajo nivel la pérdida por corrientes parásitas.

Un objeto del invento es proporcionar un método para producir una composición en polvo a base de hierro, sin la necesidad de ningún tipo de disolventes tóxicos o desfavorables para el medio ambiente ni de procesos de desecación.

Un objeto del invento es proporcionar un procedimiento para la producción de un componente de un material compuesto magnético suave a base de hierro que tenga una baja pérdida en el núcleo en combinación con una suficiente resistencia mecánica y una aceptable densidad de flujo magnético (inducción) y una permeabilidad máxima.

Resumen del invento

Para alcanzar por lo menos uno de los objetivos más arriba mencionados y/u otros objetivos adicionales que no se han mencionado, que resultarán de la siguiente descripción, el presente invento concierne a una composición ferromagnética en polvo, de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende unas partículas de núcleo magnéticas suaves a base de hierro, en donde la superficie de las partículas de núcleo es provista de una primera capa aislante inorgánica a base de fósforo y por lo menos una capa orgánica-metálica, situada fuera de la primera capa, de un compuesto orgánico metálico que tiene la siguiente fórmula general:



en donde M es un átomo central escogido entre Si, Ti, Al o Zr;

O es oxígeno;

R_1 es un grupo hidrolizable;

R_2 es un radical orgánico, y en donde por lo menos un R_2 contiene por lo menos un grupo amino;

en donde n es el número de las unidades repetibles y $n = 2-20$;

en donde x es 0 ó 1; y en donde y es 1 ó 2;

en donde un compuesto metálico o semi-metálico en forma de partículas, que tiene una dureza de Mohs de menos que 3,5, se adhiere a por lo menos una capa orgánica-metálica; en donde la composición en polvo comprende adicionalmente un lubricante en forma de partículas; y en donde el compuesto metálico o semi-metálico en forma de partículas es óxido de bismuto (III). El invento concierne además a un procedimiento para la preparación de una composición ferromagnética en polvo, de acuerdo con la reivindicación 11, que comprende: a) mezclar unas partículas de núcleo magnéticas suaves a base de hierro, siendo aislada eléctricamente la superficie de las partículas de núcleo por una capa aislante inorgánica a base de fósforo, con un compuesto orgánico metálico tal como se ha indicado más arriba; b) opcionalmente, mezclar las partículas obtenidas con otro compuesto orgánico

metálico tal como se indica más arriba; c) mezclar el polvo con un compuesto metálico o semi-metálico en forma de partículas, que tiene una dureza de Mohs de menos que 3,5; y d) mezclar el polvo con un lubricante en forma de partículas. La etapa c se puede realizar opcionalmente, además de después de la etapa b, se puede llevar a cabo antes de la etapa b, o en lugar de después de la etapa b, se puede llevar a cabo antes de la etapa b.

El invento concierne además a un procedimiento para la preparación de unos materiales compuestos magnéticos suaves, de acuerdo con la reivindicación 12, que comprende: compactar uniaxialmente una composición de acuerdo con el invento en una matriz con una presión de compactación de por lo menos aproximadamente 600 MPa; calentar previamente de manera opcional la matriz a una temperatura situada por debajo de la temperatura de fusión del lubricante en forma de partículas que se ha añadido; eyectar el cuerpo sin procesar que se ha obtenido; y opcionalmente tratar térmicamente a este cuerpo.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DEL INVENTO

Polvo de base

Las partículas de núcleo magnéticas suaves a base de hierro pueden proceder de un polvo de hierro atomizado con agua, de un polvo de hierro atomizado con un gas o de un polvo de esponja de hierro, prefiriéndose no obstante un polvo atomizado con agua.

Las partículas de núcleo magnéticas suaves a base de hierro se pueden escoger entre el conjunto formado por un hierro esencialmente puro, un hierro aleado Fe-Si que tiene hasta 7 % en peso, de manera preferida hasta 3 % en peso de silicio, un hierro aleado seleccionado entre los conjuntos formados por Fe-Al, Fe-Si-Al, Fe-Ni, Fe-Ni-Co, o unos combinaciones de éstos. Se prefiere un hierro esencialmente puro, es decir un hierro con impurezas inevitables.

Las partículas pueden ser esféricas o estar conformadas de manera irregular, prefiriéndose unas partículas conformadas de manera irregular. La AD puede situarse entre 2,8 y 4,0 g/cm³, de manera preferida entre 3,1 y 3,7 g/cm³.

El tamaño medio de partículas de las partículas de núcleo a base de hierro se sitúa entre 25 y 600 µm, de manera preferida entre 45 y 400 µm, de manera más preferida entre 60 y 300 µm.

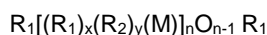
Primera capa de revestimiento (inorgánica)

Las partículas de núcleo están provistas de una primera capa aislante inorgánica, que preferiblemente se basa en fósforo. Esta primera capa de revestimiento se puede conseguir tratando un polvo a base de hierro con ácido fosfórico disuelto o bien en agua o en disolventes orgánicos. A un disolvente a base de agua se le añaden opcionalmente agentes inhibidores de la corrosión y agentes tensioactivos. Un preferido método para el revestimiento de las partículas en polvo a base de hierro se describe en el documento US 6348265. El tratamiento de fosfatación se puede repetir. El revestimiento inorgánico aislante a base de fósforo de las partículas de núcleo a base de hierro se realiza de manera preferida sin ninguna adición tal como la de unos dopantes, agentes inhibidores de la corrosión o agentes tensioactivos.

El contenido de fosfato en la capa 1 puede situarse entre 0,01 y 0,1 % en peso de la composición.

Capa orgánica-metálica (segunda capa de revestimiento)

Por lo menos una capa orgánica-metálica está situada fuera de la primera capa a base de fósforo. La capa orgánica-metálica se compone de un compuesto orgánico metálico que tiene la siguiente fórmula general:



en donde:

M es un átomo central escogido entre el conjunto formado por Si, Ti, Al o Zr;

O es oxígeno;

R₁ es un grupo hidrolizable;

R₂ es un radical orgánico, y en donde por lo menos un R₂ contiene por lo menos un grupo amino;

en donde n es el número de las unidades repetibles y es un número entero situado entre 1 y 20;

en donde x es un número entero situado entre 0 y 1; y en donde y es un número entero situado entre 1 y 2 (x puede ser por lo tanto 0 ó 1 e y puede ser 1 ó 2).

El compuesto orgánico metálico se puede escoger entre los siguientes conjuntos: agentes modificadores de la superficie, agentes de acoplamiento o agentes reticulantes.

En el compuesto orgánico metálico, R₁ puede ser un grupo alcoxi que tiene menos de 4, de manera preferida menos de 3 átomos de carbono.

R₂ es un radical orgánico, lo que significa que el grupo R₂ contiene una parte o porción orgánica. R₂ puede incluir 1-6, de manera preferida 1-3 átomos de carbono. R₂ puede incluir adicionalmente uno o más heteroátomos escogidos entre el conjunto formado por N, O, S y P. El grupo R₂ puede ser lineal, ramificado, cíclico o aromático. R₂ puede incluir uno o más de los siguientes grupos funcionales: amina, diamina, amida, imida, epoxi, hidroxilo, óxido de etileno, ureido, uretano, isocianato, acrilato, acrilato de glicerilo, bencil-amino, vinil-bencil-amino. El grupo R₂ puede variar entre cualquiera de los grupos funcionales R₂ ya mencionados y entre un grupo alquilo hidrófobo con unidades repetibles.

El compuesto orgánico metálico se puede escoger entre derivados, compuestos intermedios u oligómeros de silanos, siloxanos y silsesquioxanos, o los correspondientes titanatos, aluminatos o zirconatos.

De acuerdo con una forma de realización, por lo menos un compuesto orgánico metálico en una capa orgánica-metálica es un monómero (n=1).

De acuerdo con otra forma de realización, la capa orgánica-metálica, que está situada fuera de la primera capa, es de un monómero del compuesto orgánico metálico, y donde la capa orgánica-metálica más externa es de un oligómero del compuesto orgánico-metálico. La funcionalidad química del monómero y del oligómero no es necesariamente la misma. La relación en peso de la capa del monómero del compuesto orgánico-metálico y la capa del oligómero del compuesto orgánico-metálico puede situarse entre 1:0 y 1:2, de manera preferida entre 2:1-1:2.

Si el compuesto orgánico-metálico es un monómero, éste se puede escoger entre el conjunto formado por tri-alcoxi- y dialcoxi-silanos, titanatos, aluminatos o zirconatos. El monómero del compuesto orgánico-metálico se puede escoger por lo tanto entre el conjunto formado por 3-aminopropil-trimetoxisilano, 3-aminopropil-trietoxisilano, 3-aminopropil-metil-dietoxisilano, N-aminoetil-3-aminopropil-trimetoxisilano, N-aminoetil-3-aminopropil-metil-dimetoxisilano, 1,7-bis(trietoxisilil)-4-aza-heptano, propil-trimetoxisilano funcionalizado con triamino, 3-ureidopropil-trietoxisilano, 3-isocianatopropil-trietoxisilano, isocianurato de tris(3-trimetoxisililpropilo), O-(propargiloxi)-N-(trietoxisililpropil)-uretano, 1-aminometil-trietoxisilano, 1-aminoetil-metil-dimetoxisilano, o unas mezclas de éstos.

Un oligómero del compuesto orgánico-metálico se puede escoger entre unos alquil-alcoxi-oligómeros de silanos, titanatos, aluminatos o zirconatos terminados en alcoxi. El oligómero del compuesto orgánico-metálico se puede escoger por lo tanto entre el conjunto formado por amino-silsesquioxanos terminados en metoxi, etoxi o acetoxi, amino-siloxanos, un 3-aminopropil-metoxisilano oligomérico, 3-aminopropil/propil-alcoxi-silanos, N-aminoetil-3-aminopropil-alcoxi-silanos o N-aminoetil-3-aminopropil/metil-alcoxi-silanos, o unas mezclas de éstos.

La proporción total del compuesto orgánico-metálico puede ser de 0,05-0,6 %, de manera preferida de 0,05-0,5 %, de manera más preferida de 0,1-0,4 %, y de la manera más preferida de 0,2-0,3 % en peso de la composición. Estas clases de compuestos orgánico-metálicos se pueden obtener comercialmente de unas compañías tales como Evonik Ind., Wacker Chemie AG, Dow Corning, etc.

El compuesto orgánico-metálico tiene un carácter alcalino y puede incluir también unas propiedades de acoplamiento, es decir un denominado agente de acoplamiento que se acoplará con la primera capa inorgánica del polvo a base de hierro. La sustancia deberá neutralizar los ácidos y los productos secundarios de carácter ácido en exceso de la primera capa. Si se utilizan unos agentes de acoplamiento que se escogen entre el conjunto formado por aminoalquil alcoxi-silanos, -titanatos, -aluminatos o -zirconatos, entonces la sustancia se hidrolizará y se polimerizará parcialmente (algunos de los grupos alcoxi serán hidrolizados con la consiguiente formación de alcohol). Se cree también que las propiedades de acoplamiento o reticulación de los compuestos orgánico-metálicos los acoplarán al compuesto metálico o semi-metálico en forma de partículas, lo que puede mejorar la estabilidad mecánica del componente de material compuesto compactado.

Compuesto metálico o semi-metálico en forma de partículas

El polvo magnético suave revestido a base de hierro deberá contener también por lo menos un compuesto, un compuesto metálico o semi-metálico en forma de partículas. El compuesto metálico o semi-metálico en forma de partículas deberá ser blando, teniendo una dureza de Mohs de menos que 3,5, y estando constituido por partículas finas o coloides. De manera preferida, el compuesto deberá tener un tamaño medio de partículas situado por debajo de 5 µm, de manera preferida por debajo de 3 µm, y de la manera más preferida por debajo de 1 µm. El compuesto metálico o semi-metálico en forma de partículas puede tener una pureza de más que 95 %, de manera preferida de más que 98 %, y de la manera más preferida de más que 99 % en peso. La dureza de Mohs del compuesto metálico o semi-metálico en forma de partículas es preferiblemente de 3 o menos, de manera más preferida de 2,5 o menos. Los SiO₂, Al₂O₃, MgO y TiO₂ son abrasivos y tienen una dureza de Mohs situada ampliamente por encima de 3,5 y no se encuentran dentro del marco del invento. Los compuestos abrasivos, incluso en forma de nanopartículas, causan daños irreversibles al revestimiento eléctricamente aislante, proporcionando una mala eyección y unas peores propiedades magnéticas y/o mecánicas del componente tratado térmicamente.

De acuerdo con el invento, el compuesto metálico o semi-metálico en forma de partículas es óxido de bismuto (III). El compuesto metálico o semi-metálico en forma de partículas se puede mezclar con un segundo compuesto que se escoge entre metales alcalinos o alcalino-térreos, en donde el compuesto puede ser carbonatos, de manera preferida los carbonatos de calcio, estroncio, bario, litio, potasio o sodio.

El compuesto metálico o semi-metálico en forma de partículas o la mezcla de tales compuestos puede estar presente en una proporción de 0,05-0,5 %, de manera preferida de 0,1-0,4 %, y de la manera más preferida de 0,15-0,3 % en peso de la composición.

El compuesto metálico o semi-metálico en forma de partículas se adhiere a por lo menos una capa orgánica-metálica. En una forma de realización del invento, el compuesto metálico o semi-metálico en forma de partículas se adhiere a la capa orgánica-metálica más externa.

Lubricante

La composición en polvo de acuerdo con el invento comprende un lubricante en forma de partículas. El lubricante en forma de partículas desempeña un importante cometido y hace posible una compactación sin que sea necesario aplicar una lubricación a las paredes de la matriz. El lubricante en forma de partículas se puede escoger entre el conjunto que consiste en amidas de ácidos grasos, trans-amidas (bisamidas) primarias y secundarias, o alcoholes de ácidos grasos. El radical lubricante del lubricante en forma de partículas puede ser una cadena saturada o insaturada que contiene entre 12 y 22 átomos de carbono. El lubricante en forma de partículas se puede escoger preferiblemente entre el conjunto formado por estearamida, erucamida, estearil-erucamida, erucil-estearamida, alcohol behenílico, alcohol erucílico, etilen-bis-estearamida (es decir EBS o una cera de amida). El lubricante en forma de partículas puede estar presente en una proporción de 0,15-0,55 %, de manera preferida de 0,2-0,4 % en peso de la composición.

Procedimiento de preparación de la composición

El procedimiento para la preparación de la composición ferromagnética en polvo de acuerdo con el invento comprende:

a) mezclar unas partículas de núcleo magnéticas suaves a base de hierro, siendo aislada eléctricamente la superficie de las partículas de núcleo por medio de una capa aislante inorgánica a base de fósforo, con un compuesto orgánico-metálico tal como se ha descrito más arriba; b) mezclar opcionalmente las partículas obtenidas con otro componente orgánico-metálico tal como se ha descrito más arriba; c) mezclar el polvo con un compuesto metálico o semi-metálico en forma de partículas que tiene una dureza de Mohs de menos que 3,5; y d) mezclar el polvo con un lubricante en forma de partículas. La etapa c, opcionalmente, además de después de la etapa b, se puede realizar antes de la etapa b, o en lugar de después de la etapa b, se puede realizar antes de la etapa b.

Las partículas de núcleo provistas de una primera capa aislante inorgánica pueden ser tratadas previamente con un compuesto de carácter alcalino antes de ser mezcladas con el compuesto orgánico-metálico. Un tratamiento previo puede mejorar los requisitos previos para el acoplamiento entre la primera capa y la segunda capa, lo que podría mejorar tanto la resistividad eléctrica como también la resistencia mecánica del componente de material compuesto magnético. El compuesto de carácter alcalino se puede escoger entre amoníaco, hidroxil amina, hidróxido de tetraalquil amonio, alquil-aminas y alquil-amidas. El tratamiento previo se puede llevar a cabo utilizando uno cualquiera de los compuestos químicos expuestos más arriba, de manera preferida en el seno de un disolvente apropiado, mezclados con el polvo y opcionalmente secados.

Procedimiento para producir componentes magnéticos suaves

El procedimiento para la producción de unos materiales compuestos magnéticos suaves de acuerdo con el invento comprende: compactar uniaxialmente la composición de acuerdo con el invento en una matriz, con una presión de compactación de por lo menos aproximadamente 600 MPa; opcionalmente calentar previamente la matriz a una temperatura situada por debajo de la temperatura de fusión del lubricante en forma de partículas que se ha añadido; eyectar el cuerpo sin procesar que se ha obtenido; y opcionalmente tratar térmicamente este cuerpo.

La compactación puede ser una compactación en matriz fría, una compactación en matriz caliente o una compactación a alta velocidad, de manera preferida se utiliza una temperatura controlada de la matriz (50-120°C) con un polvo no calentado.

El procedimiento de tratamiento térmico puede realizarse en vacío, en atmósferas no reductoras, inertes o débilmente oxidantes, p.ej. con 0,01 a 3 % de oxígeno, o en vapor de agua, lo que puede facilitar la formación del retículo inorgánico, pero sin aumentar la coercitividad del material compactado. Opcionalmente, el tratamiento térmico se lleva a cabo en el seno de una atmósfera inerte, y después de esto se expone rápidamente a una atmósfera oxidante, tal como una de vapor de agua de agua, para formar una corteza superficial con una resistencia mecánica más alta. La temperatura puede ser de hasta 700°C.

- Las condiciones de tratamiento térmico deberán permitir que el lubricante se evapore tan completamente como sea posible. Esto se consigue normalmente durante la primera parte del ciclo de tratamiento térmico, por encima de aproximadamente 300 hasta 500°C. A unas temperaturas más altas, el compuesto metálico o semi-metálico puede llegar a reaccionar con el compuesto orgánico-metálico y formar parcialmente un retículo vítreo. Este hecho aumentaría aún más la resistencia mecánica, así como la resistividad eléctrica del componente. A la temperatura máxima (600-700°C), el material compactado puede alcanzar una completa liberación de tensiones con la que se minimice la coercividad y por lo tanto la pérdida por histéresis del material compuesto.
- 5 El material compuesto magnético suave tratado térmicamente y compactado, que se produce de acuerdo con el presente invento, tiene de manera preferida un contenido de P situado entre 0,01-0,1 % en peso del componente, un contenido de Si añadido al polvo de base situado entre 0,02-0,12 % en peso del componente, y un contenido de Bi situado entre 0,05-0,35 % en peso del componente.
- 10 El invento es ilustrado más detalladamente mediante los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

- Un polvo a base de hierro atomizado con agua, que tiene un tamaño medio de partículas de aproximadamente 220 µm, y en el que menos de 5 % de las partículas tienen un tamaño de partículas situado por debajo de 45 µm (polvo de malla 40). Este polvo, que es un polvo de hierro puro, fue provisto primeramente de una delgada capa eléctricamente aislante a base de fósforo (siendo el contenido de fósforo de aproximadamente 0,045 % en peso del polvo revestido). Después de esto, él se mezcló agitando con 0,2 % en peso de un oligómero de un aminoalquil-alcoxi-silano (Dynasylan®1146, Evonik Ind.). La composición se mezcló adicionalmente con 0,2 % en peso de un fino polvo de óxido de bismuto (III). Unos polvos correspondientes sin ninguna modificación superficial utilizando un silano y bismuto, respectivamente, se utilizaron para una comparación. Antes de la compactación, los polvos se mezclaron finalmente con un lubricante en forma de partículas, EBS. La proporción del lubricante utilizado fue de 0,3 % en peso de la composición.
- 20
- 25
- 30 Unos toroides magnéticos con un diámetro interno de 45 mm y un diámetro externo de 55 mm y una altura de 5 mm se compactaron uniaxialmente en una única etapa a dos diferentes presiones de compactación de 800 y 1.100 MPa, respectivamente; siendo de 60°C la temperatura de la matriz. Después de la compactación, las partes se trataron térmicamente a 650°C durante 30 minutos en nitrógeno. Los materiales de referencia se trataron a 530°C durante 30 minutos en aire (A6, A8) y vapor de agua (A7). Los toroides tratados térmicamente, que se habían obtenido, fueron enrollados con 100 vueltas en el mismo sentido y 100 vueltas de accionamiento. Las mediciones magnéticas se realizaron sobre unas muestras de toroides que tienen 100 vueltas de accionamiento y 100 vueltas en el mismo sentido utilizando un gráfico de histéresis de Brockhaus. La pérdida total en el núcleo se midió a 1 Tesla, 400 Hz y 1.000 Hz, respectivamente. La fuerza de ruptura transversal (TRS, acrónimo de "Transverse Rupture Strength") se midió de acuerdo con la norma ISO 3995. La resistividad eléctrica específica se midió en las muestras anulares mediante un método de medición en cuatro puntos.
- 35
- 40

La siguiente Tabla 1 muestra los resultados obtenidos:

Tabla 1:

Muestra	Densidad (g/cm ³)	Resistividad (μOhm,m)	B10k (T)	Permeabilidad Máxima	Pérdida en el núcleo/ciclo a 1T y 200 Hz (W/kg)	Pérdida CC/ciclo a 1T y 1 kHz (W/kg)	Pérdida en el núcleo/ciclo a 1T y 1 kHz (W/kg)	TRS (MPa)
De acuerdo con el invento								
A1, (800 MPa)	7,47	480	1,54	580	16	71	108	60
A2, (1.100 MPa)	7,56	530	1,59	610	14	68	105	60
Comparativa								
A3, sin fosfato (1.100 MPa)	7,57	65	1,61	650	23	69	124	65
A4, sin resina (1.100 MPa)	7,57	100	1,60	570	17	68	116	40
A5, sin Bi ₂ O ₃ (1.100 MPa)	7,57	120	1,60	580	17	69	116	70
Ejemplos de referencia								
A6, Somaloy®700 (0,4% de Kendlube®; 800 MPa)	7,48	400	1,53	650	20	97	131	41
A7, Somaloy®3P (0,3% de Lube*; 1.100 MPa)	7,63	290	1,64	750	21	94	132	100
A8, Somaloy®3P (0,3% de Lube*; 1.100 MPa)	7,63	320	1,65	680	19	88	124	60

* Lube: el sistema lubricante de los materiales Somaloy®3P

Las propiedades magnéticas y mecánicas son afectadas negativamente si se excluye(n) una o más de las capas de revestimiento. La exclusión de la capa a base de fosfato proporcionará una resistividad eléctrica inaceptable, y por lo tanto unas altas pérdidas por corrientes parásitas (A3). La exclusión del compuesto orgánico-metálico proporcionará o bien una resistividad eléctrica inaceptable o una resistencia mecánica inaceptable (A4, A5).

En comparación con los materiales de referencia comerciales existentes, tales como los Somaloy®700 o Somaloy®3P, que se obtienen de la entidad Högånäs AB, Suecia (A6-A8), los materiales compuestos del presente invento se pueden tratar térmicamente a una temperatura más alta, reduciéndose de este modo considerablemente la pérdida por histéresis (pérdida en CC/ciclo).

EJEMPLO 2

Un polvo a base de hierro, atomizado con agua, que tiene un tamaño medio de partículas de aproximadamente 95 µm y en el que un 10-30 % es menor que 45 µm (polvo de malla 100) con una densidad aparente de 3,3 g/cm³, en el que las partículas de hierro están envueltas con un revestimiento eléctricamente aislante a base de un fosfato, se utilizó como el material de partida. El polvo revestido se mezcló ulteriormente agitando con 0,2 % en peso de un aminoalquil-trialcoxi-silano (Dynasylan®Ameo), y después de esto, con 0,2 % en peso de un oligómero de un aminoalquil/alquil-alcoxi-silano (Dynasylan®1146), ambos producidos por la entidad Evonik Ind. La composición se mezcló ulteriormente con 0,2 % en peso de un polvo fino de óxido de bismuto (III). Antes de la compactación, los polvos se mezclaron finalmente con un lubricante en forma de partículas, EBS. La proporción del lubricante utilizado fue de 0,4 % en peso de la composición. Las composiciones en polvo se procesaron ulteriormente tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, pero utilizando unas presiones de 600 y 800 MPa, respectivamente. La Tabla 2 muestra los resultados obtenidos.

Tabla 2:

Muestra	Densidad (g/cm ³)	Resistividad (µOhm,m)	B10 k (T)	Permeabilidad máxima	Pérdida en el núcleo/ciclo a 1T y 200 Hz (W/kg)	Pérdida CC /ciclo a 1T y 1 kHz (W/kg)	Pérdida en el núcleo/ciclo a 1T y 1 kHz (W/kg)	TRS (MPa)
De acuerdo con el invento								
B1. (600 MPa)	7,21	280	1,42	450	22	84	107	75
B2. (800 MPa)	7,36	320	1,50	480	20	81	99	79
Comparativa								
B3. Somaloy®500 (0,5% de Kenolube®; 800 MPa)	7,37	450	1,45	400	22	121	139	40

EJEMPLO 3

El mismo polvo de base que en el Ejemplo 1 se utilizó con la misma capa aislante a base de fósforo. Este polvo se mezcló agitando primeramente con diferentes proporciones de un aminoalquil-alcoxi-silano de carácter básico (Dynasylan®Ameo), y después de esto con un oligómero de un aminoalquil/alquil-alcoxisilano (Dynasylan®1146), utilizándose una relación de 1:1, ambos producidos por la entidad Evonik Ind. La composición se mezcló adicionalmente con diferentes proporciones de un polvo fino de bismuto (III) (>99 % en peso; D₅₀ ~ 0,3 µm). La muestra C5 se mezcló con un Bi₂O₃ que tiene una pureza menor y un mayor tamaño de partículas (>98 % en peso; D₅₀ ~ 5 µm). Los polvos se mezclaron finalmente con diferentes proporciones de una cera de amida (EBS) antes de la compactación a 1.100 MPa. Las composiciones en polvo se procesaron ulteriormente tal como se ha descrito en el Ejemplo 1. Los resultados se representan visualmente en la Tabla 3 y muestran el efecto sobre las propiedades magnéticas y la resistencia mecánica (TRS).

Tabla 3

Muestra	Compuesto orgánico-metálico total (% en peso)	Bi ₂ O ₃ (% en peso)	EBS (% en peso)	Densidad (g/cm ³)	Resistividad (μΩ·m)	B10k (T)	Permeabilidad máxima	Pérdida CA a 1T, 1 kHz (W/kg)	Pérdida CC a 1T y 1 kHz (W/kg)	TRS (MPa)
C1	0,10	0,10	0,20	7,67	80	1,65	650	54	68	28
C2	0,30	0,10	0,20	7,61	180	1,62	600	48	70	33
C3	0,30	0,30	0,20	7,62	230	1,61	590	39	71	55
C4	0,30	0,30	0,40	7,50	1200	1,52	410	38	82	53
C5	0,20	0,20	0,30	7,57	220	1,60	570	41	68	65
C6	0,20	0,20	0,30	7,57	620	1,59	620	35	68	60

Las muestras C1 hasta C4 ilustran el efecto de la utilización de diferentes proporciones del compuesto orgánico-metálico, de óxido de bismuto o del lubricante. En la muestra C5, la resistividad eléctrica es más baja, pero la TRS se mejora ligeramente, en comparación con la muestra C6.

5 EJEMPLO 4

Se utilizó el mismo polvo de base que en el Ejemplo 1, que tenía la misma capa aislante a base de fósforo, con la excepción de las muestras D10 (0,06 % en peso de P) y D11 (0,015 % en peso de P). Las muestras de polvos D1 hasta D11 se trataron ulteriormente de acuerdo con la Tabla 4 (la muestra E2 es un ejemplo comparativo). Todas las muestras se mezclaron finalmente con 0,3 % en peso de EBS y se compactaron a 800 MPa. Los componentes magnéticos suaves fueron después de ello tratados térmicamente a 650°C durante 30 minutos en nitrógeno.

Las muestras D1 hasta D3 ilustran que se puede omitir o bien la capa 2-1 o la 2-2, pero los mejores resultados se obtendrán combinando ambas capas. Las muestras D4 y D5 ilustran unos polvos tratados previamente utilizando amoníaco diluido seguido por una desecación a 120°C, durante 1 h en aire. Los polvos tratados previamente se mezclaron ulteriormente con unos silanos oligoméricos con funcionalidad de amina, proporcionando unas propiedades aceptables.

Las muestras D10 hasta D11 ilustran el efecto del contenido de fósforo de la capa 1. Dependiendo de las propiedades del polvo de base, tales como la distribución de tamaños de partículas y la morfología de las partículas, existe una concentración óptima de fósforo (entre 0,01 y 0,1 % en peso) con el fin de conseguir todas las propiedades deseadas.

25 EJEMPLO 5

Se utilizó el mismo polvo de base que en el Ejemplo 1, el cual tiene la misma capa aislante a base de fósforo. Todas las tres muestras se procesaron de manera similar a la muestra D1, exceptuando que es diferente la adición del compuesto metálico. La muestra E1 ilustra que la resistividad eléctrica es mejorada si el carbonato de calcio se añade en una proporción menor que la del óxido de bismuto (III). La muestra E2 (Ejemplo comparativo) demuestra el efecto de otro compuesto metálico blando, MoS₂.

En contraste con la adición de compuestos abrasivos y duros, que tienen una dureza de Mohs situada por debajo de 3,5, la adición de compuestos abrasivos y duros, que tienen una dureza de Mohs situada por encima de 3,5, tales como corindón (Al₂O₃) o cuarzo (SiO₂) (E3), a pesar de que éstos son nanopartículas, las propiedades magnéticas suaves no serán aceptables debido a la resistividad eléctrica y la resistencia mecánica malas.

Tabla 4

N°	Compuesto orgánico-metalico (capa 2:1) aminopropil-trialcoxisilano	Proporción en peso 0,15 %	Compuesto orgánico-metalico (capa 2:2) oligómero de aminopropil/propil-alcoxisilano	Proporción en peso 0,15%	Formador de vidrio Bi ₂ O ₃ (>99 %, D50 0,3µm)	Proporción en peso 0,2%	Densidad	Resistividad	Permeabilidad máxima	TRS (MPa)
D1	inven.	0,15 %	oligómero de aminopropil/propil-alcoxisilano	0,15%	Bi ₂ O ₃ (>99 %, D50 0,3µm)	0,2%	7,47	700	560	62
D2	inven.	0%	oligómero de aminopropil/propil-alcoxisilano	0,3%	Bi ₂ O ₃ (>99 %, D50 0,3µm)	0,2%	7,47	500	540	55
D3	inven.	0,3%	No	0%	Bi ₂ O ₃ (>99 %, D50 0,3µm)	0,2%	7,47	700	550	53
D4	inven.	0%	oligómero de aminopropil/propil-alcoxisilano	0,3%	Bi ₂ O ₃ (>99 %, D50 0,3µm)	0,2%	7,47	500	530	60
D5	inven.	0,15%	oligómero de aminopropil/propil-alcoxisilano	0,15%	Bi ₂ O ₃ (>99 %, D50 0,3µm)	0,2%	7,47	450	535	60
D6	inven.	0,15%	oligómero de aminopropil/propil-alcoxisilano	0,15%	Bi ₂ O ₃ (>99 %, D50 0,3µm)	0,2%	7,47	140	450	43
D7	inven.	0,15%	oligómero de aminopropil/propil-alcoxisilano	0,15%	Bi ₂ O ₃ (>99 %, D50 0,3µm)	0,2%	7,42	160	480	55
D8	comp. **	0,15%	oligómero de aminopropil/propil-alcoxisilano	0,15%	Bi ₂ O ₃ (>99 %, D50 0,3µm)	0,2%	7,41	26	350	21
D9	inven.	0,15%	oligómero de aminopropil/propil-alcoxisilano	0,15%	Bi ₂ O ₃ (>99 %, D50 0,3µm)	0,2%	7,47	600	565	60
D10	inven.	0,15%	oligómero de aminopropil/propil-alcoxisilano	0,15%	Bi ₂ O ₃ (>99 %, D50 0,3µm)	0,2%	7,46	350	525	61
D11	inven.	0,15%	oligómero de aminopropil/propil-alcoxisilano	0,15%	Bi ₂ O ₃ (>99 %, D50 0,3µm)	0,2%	7,48	200	605	60

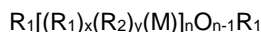
* Tratamiento previo utilizando NH₃ en acetona, seguido por una desecación a 120°C, durante 1 h en aire; ** La muestra D8 no incluye ningún compuesto orgánico-metalico funcionalizado con una base de Lewis; *** La capa 1 contiene 0,06 % en peso de P; **** La capa 1 contiene 0,015 % en peso de P.

Tabla 5

N°	Compuesto orgánico-metalico (capa 2:1) aminopropil-trialcoxisilano	Proporción en peso 0,15%	Compuesto orgánico-metalico (capa 2:2) oligómero de aminopropil/propil-alcoxisilano	Proporción en peso 0,15%	Formador de vidrio Bi ₂ O ₃ /CaCO ₃ (3:1) (>99 %, D50 0,3µm)	Proporción en peso 0,2%	Densidad	Resistividad	Permeabilidad máxima	TRS (MPa)
E1	inven.	0,15%	oligómero de aminopropil/propil-alcoxisilano	0,15%	Bi ₂ O ₃ /CaCO ₃ (3:1) (>99 %, D50 0,3µm)	0,2%	7,57	1.050	560	65
E2	inven.	0,15%	oligómero de aminopropil/propil-alcoxisilano	0,15%	MoS ₂ (>99 %, D50 1µm)	0,2%	7,57	650	500	45
E3	comp.	0,15%	oligómero de aminopropil/propil-alcoxisilano	0,15%	SiO ₂ (>99 %, D50 0,5µm)	0,2%	7,57	45	630	23

REIVINDICACIONES

1. Una composición ferromagnética en polvo, que comprende unas partículas de núcleo magnéticas suaves a base de hierro, en donde la superficie de las partículas de núcleo es provista de una primera capa aislante inorgánica a base de fósforo y de por lo menos una capa orgánica-metálica, que se encuentra fuera de la primera capa, de un compuesto orgánico-metálico, que tiene la siguiente fórmula general:



en donde M es un átomo central escogido entre Si, Ti, Al o Zr;

O es oxígeno;

R₁ es un grupo hidrolizable;

R₂ es un radical orgánico y en donde por lo menos un R₂ contiene por lo menos un grupo amino;

en donde n es el número de las unidades repetibles y n = 2-20; en donde x es 0 ó 1; y en donde y es 1 ó 2;

en donde un compuesto metálico o semi-metálico en forma de partículas, que tiene una dureza de Mohs de menos que 3,5 se adhiere a por lo menos una capa orgánica-metálica;

y en donde la composición en polvo comprende adicionalmente un lubricante en forma de partículas;

caracterizada por que el compuesto metálico o semi-metálico en forma de partículas es óxido de bismuto (III).

2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho compuesto orgánico-metálico en una capa orgánica-metálica es un monómero (n=1).

3. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde R₁ en el compuesto orgánico-metálico es un grupo alcoxi con menos que 4, de manera preferida menos que 3 átomos de carbono.

4. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde R₂ comprende 1-6, de manera preferida 1-3 átomos de carbono.

5. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el grupo R₂ del compuesto orgánico-metálico incluye uno o más heteroátomos escogidos entre el conjunto formado por N, O, S y P.

6. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde R₂ incluye uno o más de los siguientes grupos funcionales: amina, diamina, amida, imida, epoxi, mercapto, disulfuro, cloro-alquilo, hidroxilo, óxido de etileno, ureido, uretano, isocianato, acrilato, acrilato de glicerilo.

7. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el compuesto orgánico-metálico es un monómero que se escoge entre el conjunto formado por tri-alcoxi- y di-alcoxi-silanos, -titanatos, -aluminatos o -zirconatos.

8. La composición de acuerdo con las reivindicaciones 1-6, en donde el compuesto orgánico-metálico es un oligómero que se escoge entre unos alquil/alcoxi-oligómeros terminados en alcoxi de silanos, titanatos, aluminatos o zirconatos.

9. La composición de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el oligómero del compuesto orgánico-metálico se escoge entre el conjunto formado por unos amino-silsesquioxanos, amino-siloxanos, un 3-aminopropil-alcoxisilano oligomérico, 3-aminopropil/propil-alcoxi-silano, N-aminoetil-3-aminopropil-alcoxi-silano o N-aminoetil-3-aminopropil/metil-alcoxi-silano terminados en alcoxi, o unas mezclas de éstos.

10. Un procedimiento para la preparación de una composición ferromagnética en polvo, que comprende:

a) mezclar unas partículas de núcleo magnéticas suaves a base de hierro, siendo aislada eléctricamente la superficie de las partículas de núcleo por una capa aislante inorgánica a base de fósforo, con un compuesto orgánico-metálico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-9;

b) opcionalmente mezclar las partículas obtenidas con otro compuesto orgánico-metálico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9;

c) mezclar el polvo con un compuesto metálico o semi-metálico en forma de partículas, que tiene una dureza de Mohs de menos que 3,5, de acuerdo con las reivindicaciones 1-9; y

d) mezclar el polvo con un lubricante en forma de partículas;

la etapa c, opcionalmente, además de después de la etapa b, se puede llevar a cabo antes de la etapa b, o en lugar de después de la etapa b, se puede llevar a cabo antes de la etapa b.

11. Un procedimiento para la producción de unos materiales compuestos magnéticos suaves, que comprende:

ES 2 640 761 T3

- 5
- a) compactar uniaxialmente una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9 en una matriz con una presión de compactación de por lo menos aproximadamente 600 MPa;
 - b) calentar previamente el molde de modo opcional a una temperatura situada por debajo de la temperatura de fusión del lubricante en forma de partículas añadido;
 - c) eyectar el cuerpo sin procesar que se ha obtenido; y
 - d) tratar térmicamente el cuerpo de modo opcional.