

### Resumen

Los imanes permanentes son un elemento esencial de nuestra sociedad, tanto en motores o generadores como en otros dispositivos electrónicos como sensores y detectores biomédicos. La constante y creciente demanda tecnológica ha impulsado, desde su descubrimiento, la difícil labor de mejorar las propiedades de estos materiales. Desde hace años, la mayor parte de la producción mundial de este tipo de imanes se basa en el uso de tierras raras como Sm o Nd. La situación se ha vuelto aún más compleja ya que el gobierno de la República Popular China, que controla el 97% de la producción mundial, ha disminuido sus cuotas de exportación, aumentando considerablemente su precio y generando un riesgo de desabastecimiento de estas materias primas. En este artículo se presenta una visión global del problema de los imanes permanentes y las posibles soluciones que la investigación en este campo puede aportar.

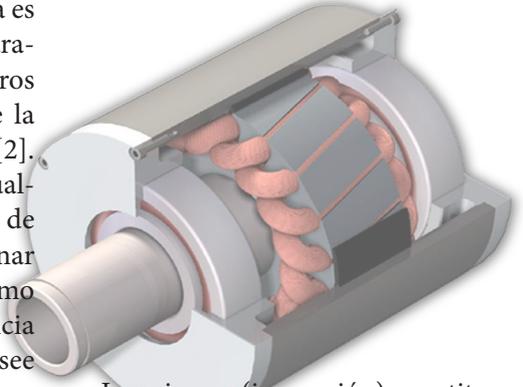
### 1. Introducción

Un imán permanente es un material capaz de crear un campo magnético de manera espontánea. Es bien conocido que esta propiedad los ha convertido en elementos omnipresentes en nuestra sociedad, ya que, en la configuración apropiada, permiten transformar la energía magnética en mecánica y viceversa. Los motores, generadores y dimanos se han convertido en parte tan cercana a nuestra vida común que casi no somos conscientes de su presencia [1]. Además de este uso, que podríamos denominar “clásico”, el desarrollo de nuevos imanes permanentes ha sido una pieza clave en el desarrollo de nuevas técnicas de detección biomédicas. Así los imanes permanentes actualmente son usados en infinidad de sensores y

transductores, y su presencia oculta es indispensable en los modernos aparatos de resonancia magnética, y otros equipos claves en el desarrollo de la clínica y bioingeniería moderna [2]. Estos ejemplos muestran que cualquier enumeración de aplicaciones de los imanes permanentes va a terminar siendo incompleta, pero sirva como ejemplo cotidiano de esta relevancia el siguiente dato: una nevera posee en torno a 70 imanes mientras que un coche cerca de 400. Esta estrecha integración en la vida cotidiana de la sociedad moderna hace que la producción mundial de imanes permanentes se haya estimado en 500.000 toneladas anuales, lo que supone un mercado de 6000 millones de euros. Juegan a su vez un papel fundamental en el desarrollo ecológico de la tecnología, como así lo demuestra su uso masivo en turbinas eólicas y coches híbridos, lo cual contribuye a que se espere en los próximos años un crecimiento anual del 7% de dicho mercado [3].

El análisis científico del rendimiento de un imán permanente comienza por definir el producto de energía máximo ( $BH_{max}$ ), que es el parámetro que permite la estimación de la energía magnética que almacena el mismo [4]. Mayores  $BH_{max}$  abren la puerta a dispositivos cada vez más pequeños y eficaces. Dos propiedades intrínsecas contribuyen al producto de energía: la imanación y la coercitividad (ver figura 1).

Por Adrián Quesada



La primera (imanación) constituye básicamente una medida de la intensidad del campo magnético que genera el imán, y la segunda (coercitividad), correspondiente al campo magnético necesario para desimantar el imán después de haber sido sometido a un campo externo, informa sobre la robustez de ese imán y está asociada a la anisotropía, que depende íntimamente de su estructura cristalina. Los metales de transición (Fe, Ni, Co) presentan los mayores valores de imanación, pero sus estructuras cristalinas simples (cúbicas) conllevan bajos campos coercitivos [5]. Por otro lado, materiales magnéticos con estructuras que inviten a mayores valores de anisotropía (como los óxidos de metales de transición) presentan una imanación reducida. El primer reto que presentan los imanes permanentes es, por tanto, el de conseguir maximizar en un mismo material dos propiedades desde cierto punto de vista antagónicas.

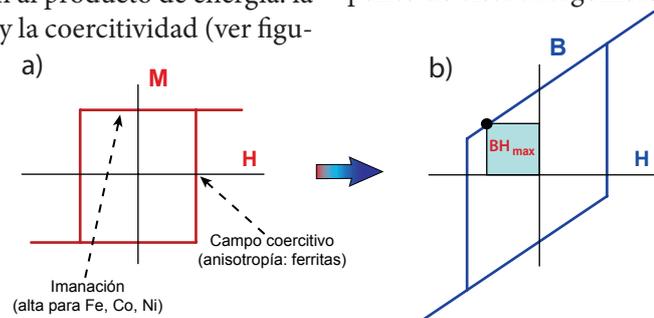


Figura 1. a) Curva de imanación frente a campo magnético aplicado (“ciclo de histéresis”) para un imán permanente (material ferromagnético). Se destacan los valores de imanación y campo coercitivo que se extraen de dicha curva. b) Correspondiente curva de inducción magnética frente a campo aplicado. El producto de energía ( $BH_{max}$ ) se define como el área máxima que encierra la curva en su segundo cuadrante.

## 2. La historia de su desarrollo

El desarrollo de los imanes permanentes ha estado marcado por ese desafío de la ingeniería de materiales, que emprendió, a principios del siglo XX, la búsqueda de la maximización del producto de energía. La figura 2 muestra la evolución, durante el siglo pasado, de los productos de energía para diversos tipos de imanes permanentes [2].

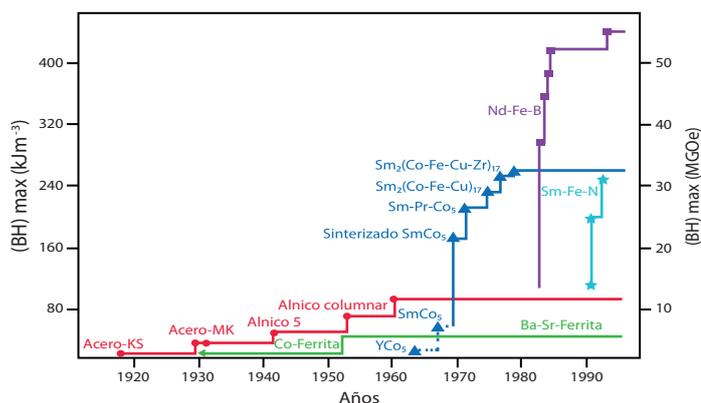


Figura 2. Evolución de los valores del producto de energía para las distintas familias de imanes permanentes (Modificada de la referencia [2]).

Los primeros imanes que fueron usados por el hombre son los aceros de carbón, con productos de energía en torno a  $15 \text{ kJ.m}^{-3}$ . En un intento por evitar el movimiento de las paredes de dominios magnéticos (que reduce drásticamente el campo coercitivo), se alean generalmente con tungsteno y cromo para formar carburos. A pesar de presentar imanaciones de saturación altas, su tendencia a desimantarse limita fuertemente su proliferación.



A principios de los años 30 hicieron su aparición las ferritas, óxidos basados en hierro, que ofrecían una dureza magnética (mayor dureza significa

mayor coercitividad) muy superior. Sus productos de energía no mejoraban sustancialmente a los aceros, pero su fuerte resistencia a la corrosión y oxidación, así como su asequible coste catapultaron su uso en la sociedad. Las ferritas son espinelas y perovskitas cuyas estructuras albergan una considerable anisotropía, aunque presentan valores de imanación muy discretos. Nótese que las ferritas son materiales ferrimagnéticos, en los cuales existen dos subredes con momentos magnéticos opuestos que se cancelan parcial-

mente). Además, sus temperaturas de Curie (temperatura a la cual se destruye el orden magnético) son en muchos casos no demasiado lejanas a la temperatura ambiente, lo cual las descarta para aplicaciones a temperaturas elevadas. A pesar de sus limitaciones, siguen siendo a día de hoy el imán permanente más utilizado en aplicaciones macroscópicas.

Un tercer grupo de imanes permanentes, también nacido en los 30, está constituido por los famosos AlNiCos, que ofrecen una dureza magnética (mayor dureza significa mayor coercitividad) muy superior a los aceros. Sus propiedades se basan en la anisotropía de forma asociada a la nanoestructura bifásica que los conforma: agujas de Fe-Co embebidas en una matriz no magnética de AlNi. Sus elevadas temperaturas de Curie (en torno a  $850^\circ\text{C}$ ) les ha asegurado un espacio relevante en las aplicaciones de alta temperatura. Además del hecho de que presentan una fragilidad y un precio mayores que en el caso de las ferritas, una importante limitación de los AlNiCos viene de la formación de corrientes eléctricas en presencia de campos electromagnéticos alternos debida a su alta conductividad eléctrica. Estas corrientes aumentan la temperatura del sistema, desestabilizan la imanación y producen pérdidas de energía.

En 1960, el mercado de los imanes

permanentes fue expuesto a una revolución sin precedentes con la aparición de los imanes basados en tierras raras. Estos compuestos poseen metales de transición que contribuyen a la imanación, a la vez que presentan un fuerte acoplamiento espín-órbita (interacción entre el momento magnético atómico y la red cristalina) creado por la inclusión de tierras raras que amplifica su dureza magnética. Sus productos de energía alcanzan valores récord de  $400 \text{ kJ.m}^{-3}$  para NdFeB, 5 veces superiores a cualquier otro tipo de imán permanente.



## 3. La problemática

Como consecuencia de sus impresionantes características y la abundancia de materias primas, el mercado de los imanes permanentes fue inundado por los basados en tierras raras, representando a día de hoy un 60% en valor del mercado total y habiendo marginado a las ferritas y los AlNiCos a aplicaciones de bajo coste [3]. Sin embargo, la situación ha cambiado dramáticamente en los últimos años. Por un lado el desarrollo industrial de los países emergentes ha incrementado la demanda y los costes, pero sobre todo, el hecho de que China haya ido haciéndose progresivamente con el control del 97% de las minas de producción de tierras raras ha incrementado, hasta niveles preocupantes, tanto los precios como el riesgo de desabastecimiento de las mismas [3,6]. La figura 3 resume muy gráficamente la situación actual.

Siendo los imanes la aplicación más importante de las tierras raras [3,6], la Unión Europea así como Estados Unidos de América los han identificado como materiales de relevancia estratégica (<http://www.ncpa.org/pub/ib112>) y se han lanzado, a través de proyectos de investigación y desarrollo, al nuevo reto de los imanes permanentes: conseguir productos de energía competitivos limitando en la medida de lo posible el uso de tierras raras.

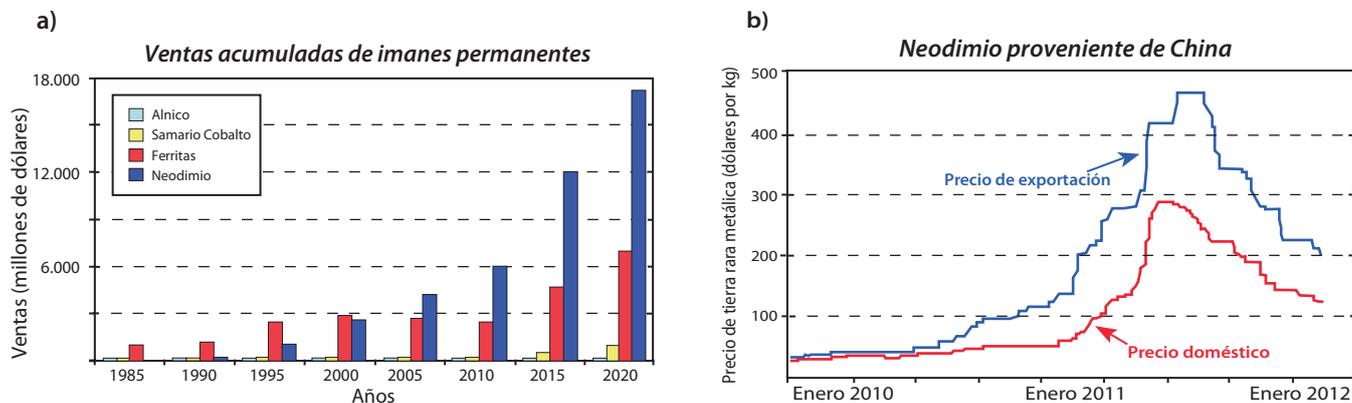


Figura 3. a) Evolución de las ventas en dólares, desde 1985, para las cuatro familias de imanes permanentes. b) Evolución del precio del Neodimio en los últimos 2 años (Extraído de la referencia [6]).

## 4. Soluciones

La comunidad científica ha abordado tal objetivo desde diversos enfoques, que incluyen desde intentar reducir el uso de tierras raras, hasta eliminarlas por completo intentando mejorar las propiedades de las ferritas o los AlNiCos. En general, en los últimos años, la compleja tarea de engrandecer los productos de energía se ha centrado en intentar aumentar la anisotropía intrínseca de los materiales (la magneto-cristalina), por medio de la inclusión de otras fuentes de anisotropía. La sujeción de las paredes de dominio, la anisotropía de forma o la de canje constituyen alguno de los ejemplos [7-9]. Los esfuerzos han sido poco productivos en muchos casos. Sin embargo, hace 20 años surgió una idea que destaca como la más esperanzadora de entre las propuestas: acoplar mediante la interacción de canje magnético, en un mismo material bifásico, un compuesto duro con una fase magnética blanda (pero con imanación alta) [10]. En las condiciones adecuadas, el imán permanente resultante presentará unas propiedades mejoradas respecto a cada uno de sus constituyentes por separado. La idea se basa en que el material blando aumente la imanación total del compuesto mientras que, gracias al canje que tiene lugar entre los granos de cada fase y que añade un nuevo tipo de anisotropía, el campo coercitivo no decaiga tanto como es esperado. Para que esto suceda, las partículas de cada fase deben tener el tamaño adecuado y encontrarse en una fracción

relativa concreta [10]. Los imanes que presentan este mecanismo son conocidos como “imanes de muelle de canje” (exchange-spring magnets), y son varios los trabajos publicados que reportan sustanciales mejoras en los valores de los productos de energía en este tipo de materiales [11-13]. Conviene destacar que es habitual que las intercaras en materiales bifásicos presenten propiedades magnéticas distintas y novedosas respecto de cada fase del compuesto por separado, especialmente en materiales nanoestructurados [14-17].

Aun así, el camino por recorrer es largo aún, siendo el principal desafío encontrar la manera de superar los problemas asociados con la pureza de las fases, el control del tamaño de partícula, el alineamiento cristalino y la homogeneidad de los compuestos [6]. Los constantes avances en síntesis y procesamiento de materiales nanoestructurados son un poderoso aliado en este sentido [18]. En particular, una reciente patente sobre procesos de dispersión de materiales de bajo coste presenta una interesante oportunidad de alcanzar altos grados de homogeneidad en estos compuestos bifásicos [19].

Recientemente, ha dado comienzo un proyecto, bajo el amparo del séptimo programa marco de la unión europea, denominado NANOPYME [20], en el cual participa el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) de España a través del Instituto de Cerámica y Vidrio y del Instituto

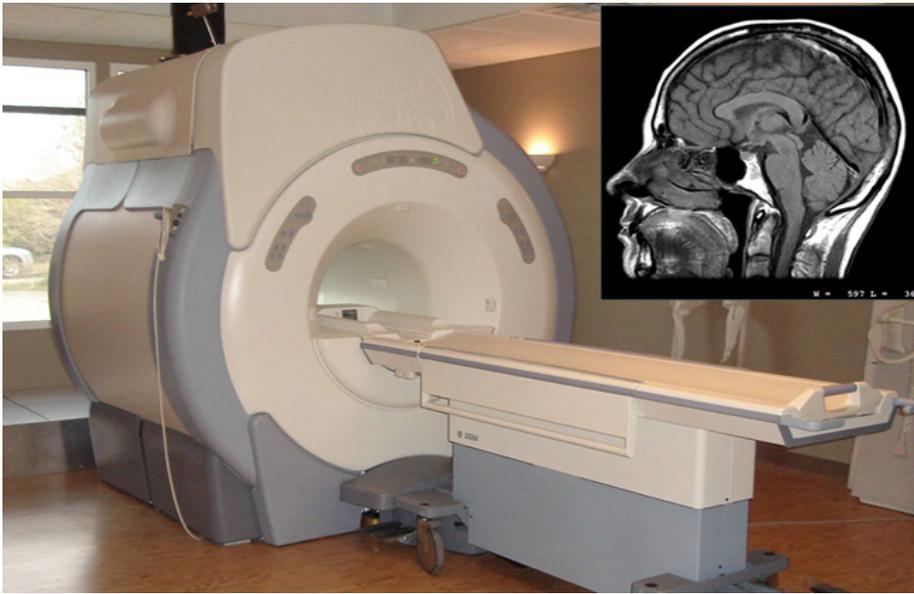
de Ciencia de Materiales de Madrid. Dicho proyecto centra sus esfuerzos en intentar mejorar las propiedades de las ferritas mediante la fabricación de compuestos híbridos ferrita-metal en los cuales tenga lugar el acoplamiento de canje entre la fase magnética dura (ferrita) y la blanda (metal ferromagnético).

## 5. Conclusiones

Debido a la constante demanda de dispositivos cada vez más eficaces, pequeños y baratos, los imanes permanentes han supuesto, desde su descubrimiento, un desafío para la ciencia de materiales. La constante búsqueda de productos de energía cada vez mayores ha encontrado en su camino un nuevo obstáculo con la llamada “crisis de las tierras raras”. Numerosos esfuerzos se están dedicando a conseguir imanes mejores con un uso reducido de esos elementos, en un campo que constituye un bonito ejemplo de cómo la investigación básica puede tener un efecto extremadamente relevante, positivo e inmediato en la sociedad.

## Agradecimientos:

El autor agradece a la Comisión Europea (FP7-NMP-2012-SMALL-6 NANOPYME n° 310516) y al Ministerio de Economía y Competitividad (MAT2010-21088-C03-01) la financiación recibida.



## Referencias:

- [1] O. Gutfleisch, M.A. Willard, E. Brück, C.H. Chen, S.G. Sankar, and J.P. Liu, *Adv. Mater.* 23, 821 (2011).
- [2] K.J. Strnat, *Proc. Of the IEEE* 78, 923 (1990).
- [3] The magnetic material challenge, Arnold technologies, 2010 report.
- [4] T.R. Ni Mhiochain and J.M.D. Coey, *Physical Methods, Instruments and Measurements Vo. III*, EOLS Editorial.
- [5] A. Hernando, J.M. Rojo, *Física de los materiales magnéticos*, Editorial Síntesis (2001).
- [6] L.H. Lewis and F. Jiménez-Villacorta, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 44, S2 (2013).
- [7] P. Gaunt, *Phil. Mag. B*, 48 (3), 261 (1983).
- [8] J. Dubowik, *Phys. Rev. B*, 54, 1088 (1996).
- [9] A.E. Berkowitz and K. Takano, *J. Magn. Magn. Mater.*, 95, 3649 (1999).
- [10] E.F. Kneller and R. Hawig, *IEEE Trans. Magn.* 27, 3588 (1991).
- [11] G.C.P. Leite et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, 324(18), 2711 (2012).
- [12] D. Roy and P.S. Anil Kumar, *J. Appl. Phys.* 106, 073902 (2009).
- [13] X. Yang, R. Liu, X. Shen, F. Song, *J Sol-Gel Sci Technol* 63(8), 15(2012).
- [14] A. Quesada et al., "Ferromagnetism In Bulk Co-Zn-O" *J. Appl. Phys.* 100, 113909 (2006).
- [15] M.S. Martín-González et al., *J. Appl. Phys.* 103, (2008) 083905.
- [16] A. Bollero, A. Yan, O. Gutfleisch, K.-H. Müller, and L. Schultz, *IEEE Trans. Magn.* 39, 2944 (2003).
- [17] A. Bollero, "Isotropic nanocrystalline (Nd,Pr)(Fe,Co)B permanent magnets", Thesis, Technical University Dresden, Germany (2003).
- [18] N. Poudyal and J Ping Liu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46, 043001 (2013).
- [19] J.F. Fernández, I. Lorite, F. Rubio-Marcos, J.J. Romero, M.A. García, A. Quesada, M.S. Martín-González, J.L. Costa-Krämer, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC, Patent Numbers WO2010010220-A1;ES2332079-A1 (2010)- "METHOD FOR THE DRY DISPERSION OF NANOPARTICLES AND THE PRODUCTION OF HIERARCHICAL STRUCTURES AND COATINGS"
- [20] FP7-NMP-2012-SMALL-6 NANOPYME n° 310516. <http://nanopyme-project.eu/>

## El autor:

Adrián Quesada es Doctor en Física por la Universidad Complutense de Madrid desde el año 2009, periodo durante el cual centró sus estudios en materiales semiconductores magnéticos. Realizó posteriormente una estancia postdoctoral en el Lawrence Berkeley National Laboratory en California, donde se formó en microscopías de dominios magnéticos. Desde finales del año 2011, financiado por un contrato postdoctoral Juan de la Cierva, desarrolla su actividad investigadora en el Instituto de Cerámica y Vidrio del CSIC, en el seno del grupo Ceramic for Smart System que dirige el Profesor José Francisco Fernández Lozano.



Las interacciones magnéticas de intercara y superficie en óxidos cerámicos constituyen su campo actual de trabajo.



*Instituto de Cerámica y Vidrio*



**DIFUSIÓN**

Diseño: *Carmen Díaz Dorado*