

POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale

in Ingegneria dei materiali

Tesi di Laurea Magistrale Ottimizzazione del riciclo meccanico di materiali magnetici contenenti terre rare



Relatori

Prof. Marco Actis Grande

Prof. Luca Ferraris

Ing. Emir Pošković

Firma dei Relatori

.....

.....

.....

Candidato

Federico Ciocca

Firma del

Candidato

.....

Anno Accademico 2018/2019

La presente tesi di laurea è stata svolta presso la sede di Alessandria del Politecnico di Torino tra marzo 2018 e novembre 2019.

Indice

1. Introduzione	3
2. Materiali magnetici duri	4
2.1 Introduzione al magnetismo e alle grandezze fisiche principali	4
2.2 Materiali magnetici duri	7
2.3 Applicazioni dei magneti duri	8
2.3.1 Hard disk	9
2.3.2 Motori elettrici	11
3. Contesto economico	14
3.1 Andamento del prezzo delle terre rare dal 2008 ad oggi	16
3.2 Crisi del 2011: cause e come è stata contrastata	17
3.3 Progetti europei per il riciclo delle terre rare	18
3.3.1 Progetto REECOVER	18
3.3.2 Progetto REE4EU	19
3.3.3 Progetto ProSUM	20
4. Riciclo dei magneti	21
4.1 Metodo idrometallurgico	22
4.2 Metodo pirometallurgico	22
4.3 Hydrogen decrepitation	24
4.4 Produzione da materie prime vergini VS Riciclo magnet-to-magnet	25
5. Sviluppo di un metodo alternativo	28
6. Valutazione dell'uso delle resine polimeriche nei plastomagneti da riciclo	31
6.1 Plastomagnete riciclato con epossidica – CPLV RIC 1.8 I	31
6.2 Plastomagnete riciclato con fenolica – CPF RIC 1.8 ES I	37
6.3 Plastomagnete riciclato con epossidica – CPLV RIC 1.8 II	41
6.4 Plastomagnete riciclato con fenolica – CPF RIC 1.8 ES II	52
6.5 Plastomagnete riciclato e orientato – RIC OR LV	60
7. Magnetizzazione delle polveri e studio dell'anisotropia	65
7.1 Introduzione all'analisi delle polveri	65
7.2 Analisi effettuate	66
7.2.1 Quantitativo ideale di polveri per l'analisi con l'isteresigrafo	66
7.2.2 Analisi delle polveri dopo trattamento termico in TAV	69
8. Costruzione mulino a palette in vuoto	81
8.1 Struttura del mulino a palette in vuoto	81
8.2 Risultati ottenuti	84
9. Considerazioni finali	91
9.1 Considerazioni finali	91
9.2 Problemi riscontrati	91

9.2 Sviluppi futuri.....	92
Bibliografia.....	94

1. Introduzione

Le terre rare sono materiali molto importanti per l'economia mondiale, perché esse sono presenti in grande quantità negli strumenti tecnologici, come ad esempio i magneti degli hard disk, i motori elettrici e le turbine eoliche.

In questo scenario e nell'attuale situazione geopolitica ed economica è di sempre maggiore interesse la possibilità di riutilizzare o riciclare i particolari realizzati con tali materiali.

La produzione di terre rare partendo da materiali vergini estratti da miniera è infatti monopolio della Cina, che al momento detiene più del 90% della produzione mondiale.

In un mercato globale così accentrato il riciclo di questi elementi diventa fondamentale per cercare di evitare una crisi paragonabile a quella del 2011, durante la quale i prezzi sono aumentati di un ordine di grandezza.

L'obiettivo di questa tesi è dunque quello di ottimizzare un processo di riciclo meccanico partendo dai magneti degli hard disk per ottenere dei plastomagneti da impiegare nei diversi settori industriali.

La tematica del riciclaggio di terre rare viene già affrontata a diversi livelli.

Ci sono attualmente vari progetti europei che si occupano del riciclo di REE (Rare Earth Elements), così come studi su diversi processi, di cui alcuni già in fase applicativa, come quello idrometallurgico, pirometallurgico o di hydrogen decrepitation, che però presentano dei problemi a livello di sicurezza (idrogeno), sostenibilità economica ed ambientale.

Il vantaggio di un riciclo meccanico infatti è quello di non utilizzare elevate temperature, acidi, o idrogeno che sono difficili da stoccare e da gestire a livello industriale.

In questa tesi sono state affrontate diverse varianti di processo che hanno teso ad ottimizzare le caratteristiche dei magneti ricavati mediante riciclaggio di terre rare.

La polvere riciclata è stata utilizzata anche nella realizzazione di plastomagneti, utili per avere in laboratorio un pronto riscontro delle caratteristiche del materiale nell'utilizzo finale. A tale scopo sono state utilizzate resine fenoliche e resine epossidiche.

Sono stati inoltre effettuati diversi studi con lo scopo di ridurre il contenuto di ossigeno in diverse fasi del processo.

Parallelamente è stato affrontato il problema dell'anisotropia e si sono cercati dei modi per ridurla e altri per sfruttarla a proprio vantaggio.

Infine, come attività conclusiva del lavoro, è stato costruito un sistema per poter macinare in vuoto o in atmosfera controllata il materiale magnetico recuperato. Con esso sono stati condotti esperimenti preliminari utili a verificare l'efficacia di tale soluzione all'interno del processo proposto.

2. Materiali magnetici duri

Per comprendere gli studi effettuati in questo lavoro di tesi e i risultati ottenuti, occorre prima fare una breve introduzione sul magnetismo e sulle grandezze fisiche principali che verranno trattate in seguito.

Quanto verrà trattato in questo capitolo è stato tratto da diverse fonti, che verranno indicate di volta in volta.

2.1 Introduzione al magnetismo e alle grandezze fisiche principali

Per quanto riguarda le definizioni di magnetismo e di magnete, viene trascritta la definizione fornita dalla fonte [1].

“Il termine magnetismo originariamente definiva tutta la fenomenologia relativa ad un materiale del ferro (magnetite), la cui proprietà più evidente era quella di attrarre pezzi di ferro posti nelle sue vicinanze; oggi il termine definisce più propriamente, la fenomenologia relativa alle forze che si stabiliscono fra circuiti percorsi da correnti elettriche.”

“Un magnete è un corpo che presenta naturalmente o acquisisce artificialmente la proprietà di attrarre determinate sostanze (ferro, nichel, ecc.)”.

Un magnete è formato da due zone opposte, il polo Nord (N) e il polo Sud (S) dotate di segno opposto e uguale intensità, che non si possono separare, infatti è stato dimostrato che non si può ottenere un monopolo magnetico.

Un magnete inoltre, genera un campo magnetico, e le linee di campo per definizione escono dal polo nord ed entrano nel polo sud, come si può vedere in Figura 1.

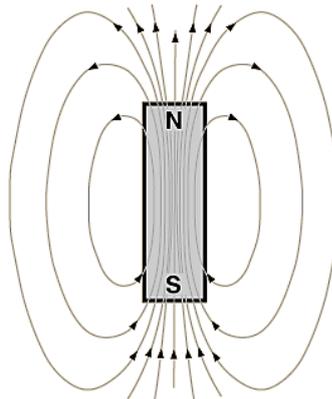


Figura 1: Schematizzazione di un campo magnetico. [2].

Le grandezze fisiche principali legate al fenomeno del magnetismo, trattate in questa tesi, sono: l'induzione magnetica (B), il campo magnetico indotto (H), la polarizzazione magnetica (J), la permeabilità magnetica (μ), e la temperatura di Curie (T_C), tuttavia occorre introdurre qualche grandezza in più per completezza.

Per queste definizioni si fa riferimento alle fonti [3], [4].

Vettore di campo magnetico (\vec{H}):

La grandezza H è stata introdotta per dare un valore al campo magnetico indipendentemente dal mezzo che lo circonda, infatti si misura in $\left[\frac{A}{m}\right]$ e si calcola come:

$$H = \frac{B}{\mu}$$

Magnetizzazione (M):

Espressione del grado di orientazione dei magneti elementari di un magnete.

Viene misurato in $\left[\frac{A}{m}\right]$.

Polarizzazione (\vec{J}):

Questo valore rappresenta la magnetizzazione intrinseca del materiale:

$$J = 4\pi \cdot M$$

Permeabilità magnetica (μ):

La permeabilità magnetica rappresenta la facilità con cui un materiale viene attraversato dalle linee di campo magnetico. Tanto più il valore è alto, tanto più il mezzo è facilmente attraversabile.

Vi sono tre valori rilevanti per questa grandezza fisica:

- Permeabilità magnetica del vuoto: $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{H}{m}$
- Permeabilità magnetica relativa: $\mu_r = 100 - 1000$ per l'acciaio e $\mu_r = 1$ per l'aria.
- Permeabilità magnetica assoluta del mezzo: $\mu = \mu_0 \cdot \mu_r$.

Suscettività magnetica (χ_m):

La suscettività magnetica di un materiale è una costante adimensionale che quantifica il grado di polarizzazione magnetica del materiale in seguito all'applicazione di un campo magnetico esterno.

Permeabilità e suscettività sono collegate tra di loro dall'equazione:

$$\mu = \mu_0 (1 + \chi_m)$$

Vettore di induzione magnetica (\vec{B}):

Il vettore di induzione magnetica B si misura in Tesla $[T] = \left[\frac{H}{m^2 A}\right]$ e dipende da H e μ_0 , secondo la legge:

$$B = \mu_0 H$$

L'induzione magnetica rappresenta anche il numero di linee di campo che attraversano una superficie di valore unitario. In questo caso si misura in $\left[\frac{Wb}{m^2}\right]$ e vale la legge:

$$B = \frac{\Phi}{S}$$

Se si misura B all'interno di un materiale, immerso in un campo magnetico H esterno, il suo valore è influenzato dalla magnetizzazione M.

I materiali magnetici vengono suddivisi in diverse classi, in base a come rispondono al campo magnetizzante esterno, come mostrato in *Figura 3*:

- Diamagnetici: non presentano dipoli magnetici intrinseci, per cui non subiscono modifiche quando vengono immersi in un campo magnetico esterno.
($\mu_r < 1$; χ_m piccola e negativa), esempi: oro, argento rame.
- Paramagnetici: inizialmente i dipoli magnetici sono disposti in modo casuale, ma quando il materiale viene magnetizzato si dispongono in modo concorde al campo magnetico esterno. Quando il campo magnetico esterno viene rimosso essi ritornano alla situazione iniziale.
($\mu_r = 1$; χ_m piccola e positiva), esempi: stagno, platino, sodio, titanio.
- Ferromagnetici: quando vengono magnetizzati i dipoli magnetici all'interno del materiale si dispongono tutti lungo la stessa direzione e con ugual verso e modulo.
($\mu_r \gg 1$; χ_m grande e positiva), esempi: ferro α , nichel, cobalto.
- Antiferromagnetici: quando vengono magnetizzati i dipoli magnetici all'interno del materiale si dispongono tutti con ugual direzione e modulo, ma con verso opposto, quindi si compensano.
(χ_m piccola e positiva), esempi: cromo, manganese.
- Ferrimagnetici: quando vengono magnetizzati i dipoli magnetici all'interno del materiale si dispongono tutti lungo la stessa direzione, con ugual verso, ma modulo diverso, quindi non si compensano.
(χ_m grande e positiva), esempi: ferriti e granati.

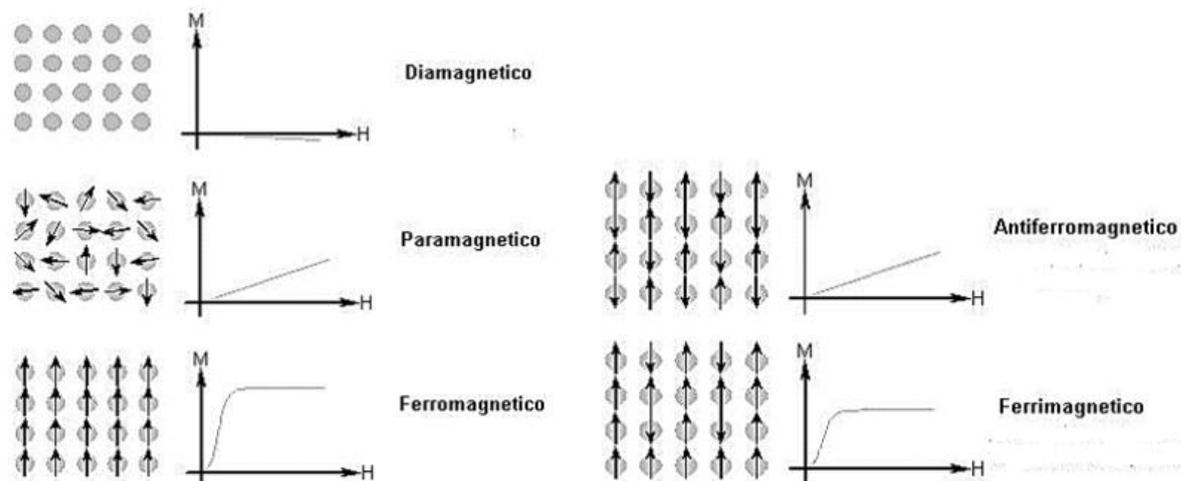


Figura 3: Rappresentazione grafica e curva M-H dei materiali diamagnetici, paramagnetici, ferromagnetici, antiferromagnetici e ferrimagnetici. [5].

Ai fini di questo lavoro di tesi verranno trattati i materiali ferromagnetici duri.

2.2 Materiali magnetici duri

I materiali ferromagnetici vengono suddivisi a loro volta in dolci e duri, in base alla forma del loro ciclo di isteresi in *Figura 4*.

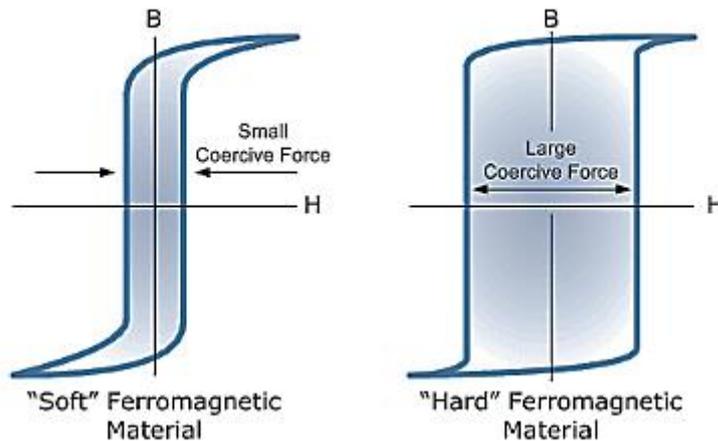


Figura 4: Confronto del ciclo d'isteresi tra materiali ferromagnetici dolci e duri. [6].

- Magneti dolci (soft): i materiali ferromagnetici soft sono caratterizzati da un ciclo di isteresi molto stretto, quindi con una coercitività (H_c) bassa, per cui se viene applicato un campo magnetico esterno oscillante essi riescono a seguire l'inversione di magnetizzazione tra polo nord e sud molto velocemente.
Esempi: Ferro puro, acciai a basso contenuto di C, leghe di Fe-Si o Fe-Ni
Applicazioni: trasformatori ...
- Magneti duri (hard): i materiali ferromagnetici duri sono caratterizzati da un ciclo di isteresi molto ampio, quindi con una coercitività (H_c) alta, per cui è necessario applicare un campo magnetico esterno molto forte per smagnetizzarli.
Per questo motivo vengono definiti anche magneti permanenti.
- Esempi: leghe di NdFeB, Alnico, leghe di Sm-Co ...
Applicazioni: magneti per hard disk, motori elettrici per automotive, componenti di motori per pale eoliche, amplificatori per microfoni e auricolari, e molte altre.

2.3 Applicazioni dei magneti duri

In questo capitolo si vogliono approfondire i due usi principali che interessano l'attività di questa tesi:

- Magneti per hard disk: in quanto il materiale da macinare meccanicamente è stato ottenuto interamente da magneti di hard disk da smaltire. Essi infatti sono costituiti da magneti molto potenti in lega di NdFeB e sono facilmente reperibili.
- Motori elettrici: in quanto i plastomagneti ottenuti grazie al riciclo di magneti a fine vita trovano un largo impiego nei motori per macchine elettriche. Magneti riciclati con metodi tradizionali sono già impiegati in questo settore, l'obiettivo di questi studi sul riciclo meccanico è quello di ottenere gli stessi risultati con un metodo meno dispendioso dal punto di vista economico ed ambientale.

2.3.1 Hard disk

Le seguenti informazioni sono state trovate nelle fonti [7], [8].



Figura 5: Fotografia di un hard disk drive (HDD) da cui è stata rimossa la maschera superiore.

Un hard disk drive o HDD, mostrato in *Figura 5*, è costituito da 6 componenti principali:

- 1- Scheda a circuiti stampati, in *Figura 6a*: rappresenta il ponte tra i comandi impartiti dal computer e le operazioni che vengono svolte sul disco durante il processo di salvataggio.
- 2- Motore elettrico, in *Figura 6b*: riesce a far girare il disco ad elevate velocità comprese tra 4200 e 15000 rpm, solitamente viene impostato a 7200 rpm. Maggiore è la velocità con cui ruota il disco, maggiore è la velocità di trasferimento dei dati.
- 3- Bracci dell'attuatore e testine di scrittura, in *Figura 6c*: su ogni braccio sono montate due testine di lettura/scrittura, in modo tale da utilizzare entrambi le facce del disco per aumentare la capienza di dati immagazzinati.

Le testine di lettura/scrittura non toccano mai il disco durante il funzionamento perché esso, girando ad altissime velocità, crea un cuscinetto d'aria che le mantiene ad una distanza di pochi nanometri per evitare la collisione che danneggerebbe entrambi i componenti.

Rispetto alle testine induttive usate in precedenza, quelle attuali hanno una maggior sensibilità e una dimensione minore, e questo permette di ridurre l'area di ogni singolo bit a pochi nanometri. L'evoluzione successiva che si userà in futuro sono le testine MJT (Magnetic Tunneling Junction).

- 4- Disco, in *Figura 6d*: in un hard disk si possono trovare uno o più piatti, per aumentare la capacità di contenimento dei dati. Esso è realizzato in vetro o alluminio, su un substrato ceramico, ed è lucidato a specchio, ma vista da vicino la sua superficie è molto più complessa, infatti è ricoperto da una pellicola sulla quale sono tracciate delle circonferenze concentriche in materiale ferromagnetico che rappresentano la memoria vera e propria.

Le testine magnetizzano le varie sezioni del disco con una sequenza di 1 e di 0, che rappresentano i bit, e il valore di ogni bit è determinato dall'orientamento del campo magnetico, ovvero 1 (+) e 0 (-).

Ciascun cm² della superficie del disco contiene 31 miliardi di bit.

5- Magneti, in *Figura 6e*: solitamente sono due, uno sopra e uno sotto alla bobina del braccio della testina, ma in alcuni casi se ne trova uno solo. Essi permettono di far ruotare avanti e indietro i bracci dell'attuatore per permettere la scrittura dei dati nei vari settori del disco.

Essi sono costituiti da leghe in NdFeB poiché devono essere molto forti, e sono rivestiti da un sottile strato di nichel per preservarli dall'ossidazione.

In più quando vengono posizionati all'interno dell'HDD essi sono racchiusi all'interno di due placche in μ -metal per mantenere il campo magnetico circoscritto alla zona della bobina dei bracci dell'attuatore.

6- Custodia esterna, in *Figura 6f*: essa consente di proteggere il disco e tutti i suoi componenti dagli urti esterni, e in più al suo interno contiene dei cuscinetti in grado di adsorbire l'umidità situati in prossimità dei magneti in modo tale da diminuire il rischio di ossidazione quando l'HDD si riscalda.

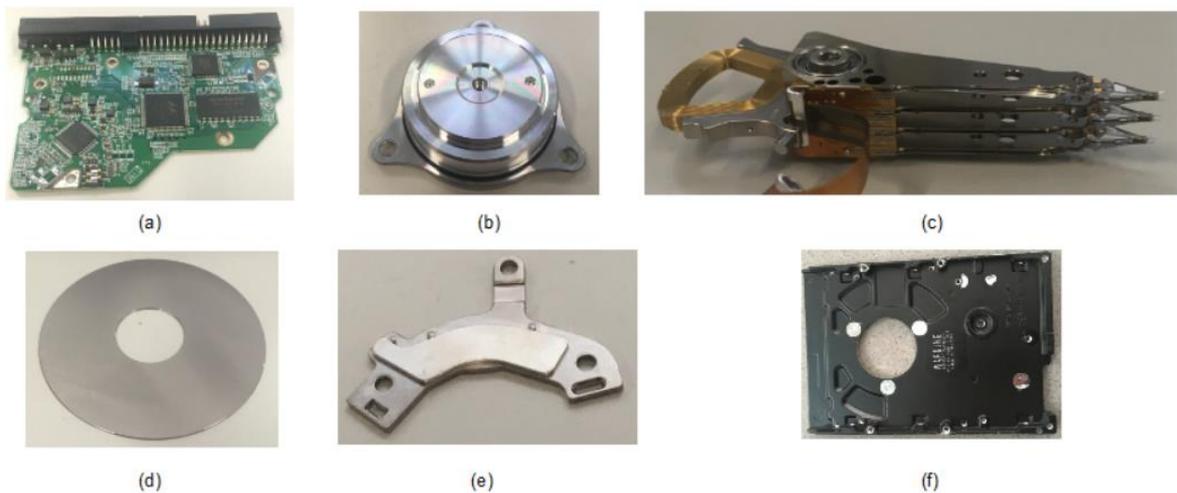


Figura 6: Vari componenti di un hard disk. (a): Scheda a circuiti stampati ; (b): Motore elettrico ; (c): Bracci dell'attuatore e testina di scrittura ; (d): Disco ; (e): Magnete ; (f): Custodia esterna.

Per testare le caratteristiche magnetiche di partenza dei magneti degli hard disk si è rimosso lo strato di nichel protettivo da uno di essi e si sono misurati i suoi valori all'isteresigrafo.

Si sono ottenuti i risultati mostrati in *Figura 7*, che verranno utilizzati come termine di paragone per i magneti prodotti successivamente.

MAGNETE DI HARD DISK SENZA NICHEL

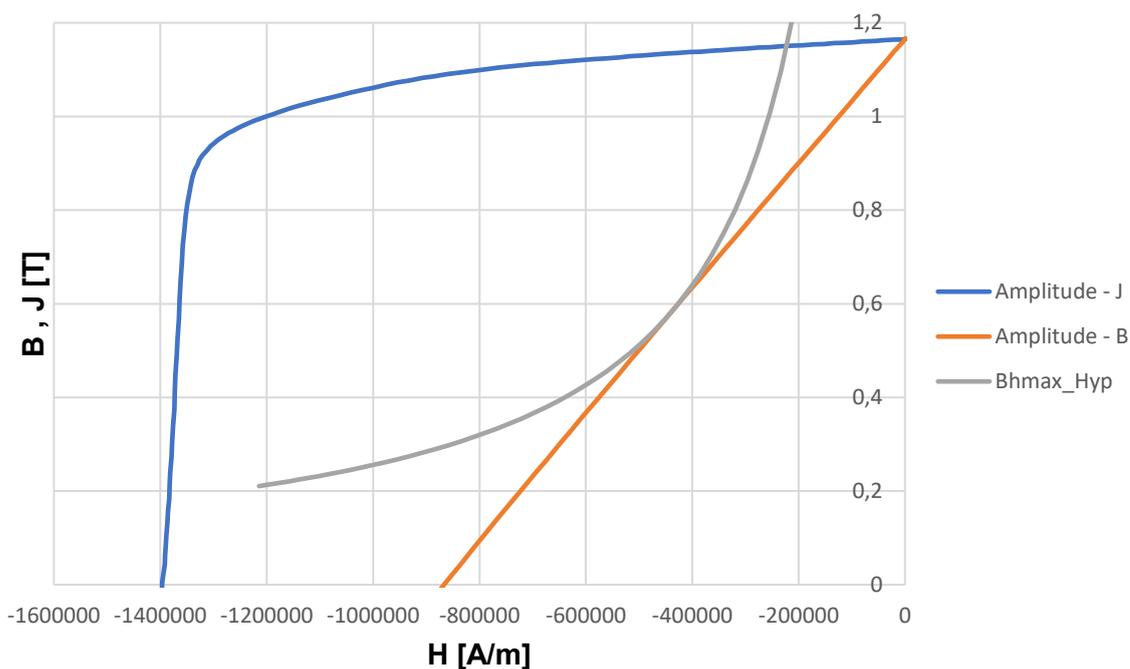


Figura 7: Curva di smagnetizzazione di un magnete di hard disk senza lo strato protettivo di nichel.

I valori più significativi del magnete di hard disk sono rappresentati in *Tabella 1*:

Grandezza Fisica	Valore misurato	Unità di misura
B_r	1.165	T
H_{cJ}	1396.5	kA/m
H_{cB}	867.0	kA/m
BH_{max}	255.9	kJ/m^3

Tabella 1: Valori più significativi di un magnete di hard disk senza lo strato protettivo di nichel.

2.3.2 Motori elettrici

Le informazioni descritte in questo paragrafo sono state raccolte dalla fonte [8].

Dopo aver descritto brevemente gli hard disk, che rappresentano il punto di partenza nel processo di riciclo di questa tesi, vengono riportati ora i parametri dell'applicazione finale del processo di riciclo, che nel nostro caso consideriamo essere i motori elettrici di potenza frazionaria mostrato in *Figura 8*, ovvero quelli con potenza massima minore di 1 kW.

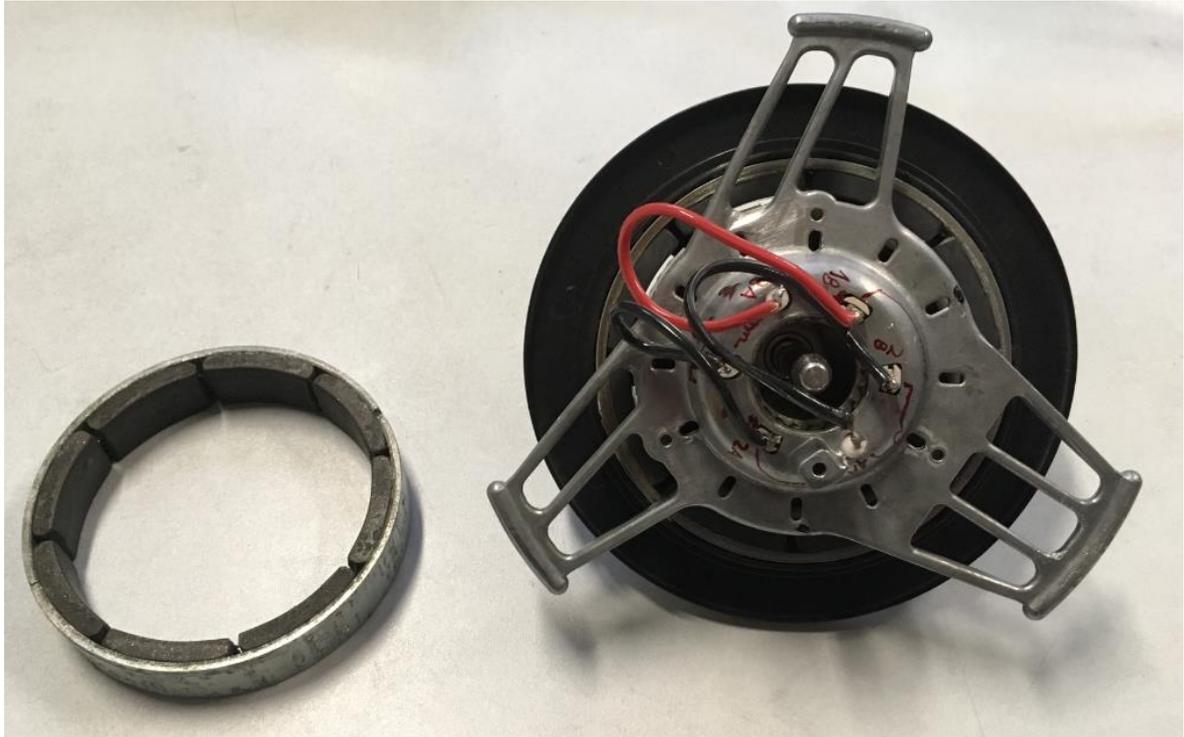


Figura 8: Motore elettrico frazionario BLDCM costruito in una tesi precedente. A sinistra si può vedere l'anello magnetico che lo caratterizza. A destra si può vedere lo stator con il rotore e il fan.

I motori BLDCM (*Brushless Direct Current Motor*) sono motori senza spazzole a corrente continua; essi hanno un rotore a magneti permanenti visibile in *Figura 8* e uno statore a campo magnetico stazionario.

Non avendo le tradizionali spazzole, questo motore non ha contatti elettrici striscianti sull'albero del rotore, ma la commutazione della corrente circolante nelle bobine dello statore avviene grazie al campo magnetico generato dai magneti permanenti disposti ad anello intorno al motore.

I vantaggi rispetto ad un motore tradizionale sono molteplici, infatti:

- Minore resistenza meccanica
- Elimina la possibilità di formazione di scintille all'aumentare della velocità di rotazione
- Riduce notevolmente la necessità di manutenzione periodica

I magneti utilizzati in questo tipo di motori hanno delle caratteristiche molto variegata a seconda della applicazione finale.

Di seguito viene mostrato un grafico in *Figura 9*, per visualizzare il range di valori in cui si opera.

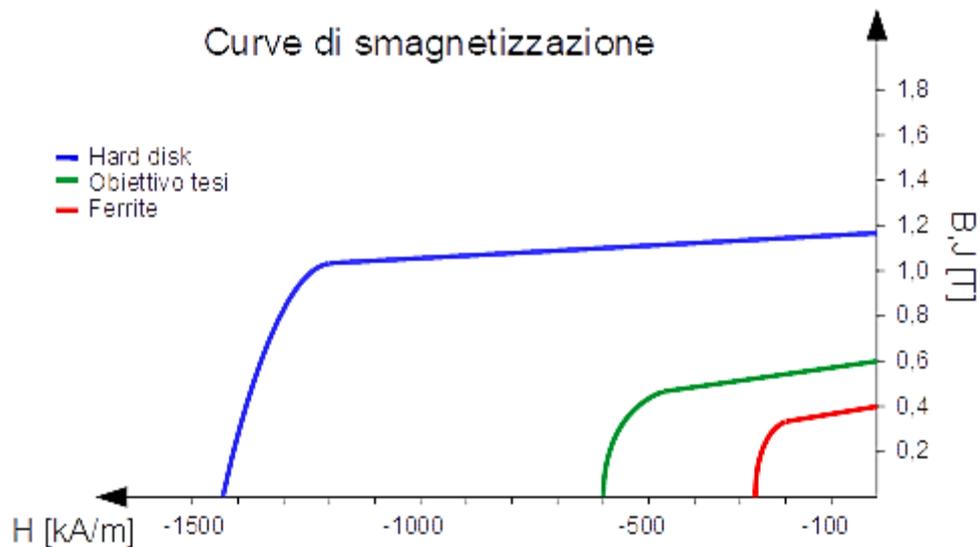


Figura 9: Tre diverse curve qualitative di smagnetizzazione: (blu) → Magnete di hard disk, (verde) → Plastomagnete ipotetico dopo riciclo meccanico, (rosso) → Ferrite classica.

La curva rossa in *Figura 9* rappresenta la tipica curva di smagnetizzazione di una ferrite, mentre la curva blu rappresenta la curva di smagnetizzazione di un tipico hard disk.

Il settore dell'automotive in generale è alla ricerca di magneti che ricoprano l'area compresa tra la curva rossa e la curva blu, e in alcune applicazioni vengono utilizzate anche le ferriti, per cui per sostituirle con magneti riciclati occorre che il costo di questi ultimi sia inferiore, cosa poco probabile in questo momento, oppure che portino dei miglioramenti significativi in modo tale da giustificare un lieve aumento del prezzo.

Per i motori frazionati possiamo dire che una curva di smagnetizzazione ideale potrebbe essere quella rappresentata dalla curva verde in *Figura 9*.

Per cui, i valori significativi che bisognerebbe raggiungere sono mostrati in *Tabella 2*:

Grandezza Fisica	Valore misurato	Unità di misura
B_r	0.6	T
H_{cJ}	600	kA/m
H_{cB}	265	kA/m
BH_{max}	40	kJ/m^3

Tabella 2: Valori più significativi di un plastomagnete ideale per un motore elettrico frazionario.

Il valore di $BH_{max} = 40 \text{ kJ/m}^3$ è stato ottenuto applicando una approssimazione, valida per i magneti con una caratteristica B-H lineare, che mette in relazione B_r , H_{cB} e BH_{max} :

$$BH_{max} = \frac{B_r}{2} \cdot \frac{H_{cB}}{2}$$

Questi valori, come quelli ricavati in precedenza per i magneti di hard disk, verranno utilizzati come confronto per i magneti che verranno prodotti durante questo lavoro di tesi, per dare una stima sull'efficienza e sulla bontà del processo di riciclo effettuato.

Tuttavia, la maggior fetta di mercato ($\approx 62\%$) riguarda grandi applicazioni industriali come la raffinazione del petrolio (nel processo di cracking catalitico), l'industria del vetro o della produzione di polveri di lucidatura.

Le terre rare solitamente vengono suddivise in due categorie in base al loro peso atomico:

- Terre rare leggere ($57 \leq PA \leq 62$): sono le più abbondanti.
- Terre rare pesanti ($64 \leq PA \leq 71$ + ittrio (39)): sono le più utilizzate nelle applicazioni high-tech.

Fino alla metà del 1960 l'estrazione era quasi esclusivamente concentrata in Australia, Brasile, India e Sudafrica, poi tra il 1960 e il 1980 sono entrati nel mercato anche gli USA grazie ai giacimenti presenti in California, e infine dalla metà del 1980 è entrata anche la Cina, che ora detiene il monopolio, come si può vedere chiaramente dalla *Figura 11*.

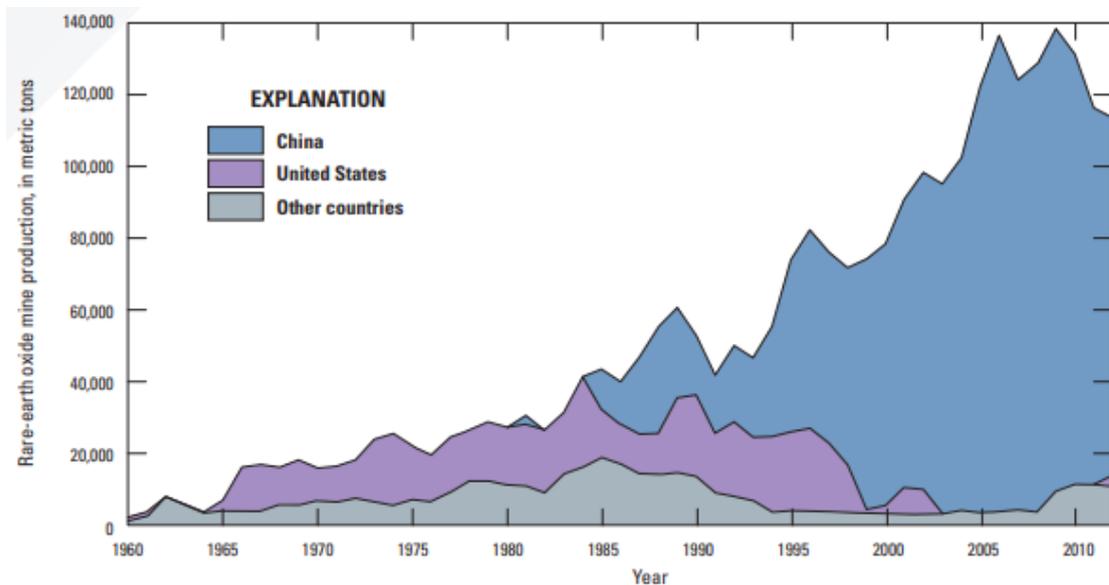


Figura 11: Andamento della produzione mondiale di ossidi di terre rare dal 1960 al 2012. [18].

Ai giorni nostri la Cina detiene il monopolio assoluto ($\approx 95\%$) sulla produzione mondiale di terre rare, grazie soprattutto alle miniere situate in Mongolia e in Sichuan.

Questo monopolio è stato ottenuto negli anni grazie a due fattori principali che hanno contribuito all'espansione economica del mercato cinese: il minor prezzo rispetto agli altri esportatori e le minori politiche di restrizione sull'inquinamento ambientale.

Infatti, il minor costo, dovuto al minor costo della manodopera e ai minori accorgimenti ambientali, ha fatto sì che anche gli stati produttori si affidassero alla Cina per i loro rifornimenti, chiudendo le proprie miniere in quanto ritenute troppo inquinanti, ma come vedremo in modo più approfondito nei paragrafi successivi questo ha avuto in passato dei risvolti negativi, e potrebbe averli anche in futuro.

Controllando il mercato infatti la Cina può usare le terre rare come "un'arma politica" per influenzare a proprio vantaggio le decisioni di altri stati, dato che ormai le terre rare sono un elemento indispensabile per costruire le apparecchiature elettroniche, e quindi bloccando l'esportazione la Cina può causare seri problemi di natura economica, e persino politica agli altri stati.

3.1 Andamento del prezzo delle terre rare dal 2008 ad oggi

In *Figura 12* è riportato l'andamento del prezzo del neodimio e del praseodimio dal 2009 al 2019. L'andamento di queste due terre rare rispecchia anche quello delle altre.



Figura 12: Andamento del prezzo del neodimio e del praseodimio dal 2009 al 2019. [17].

Nel 2009, come evidenziato dal grafico il prezzo di Nd e Pr era poco più di $100000 \frac{\text{cny}}{\text{ton}}$, che equivalgono a circa $12753 \frac{\text{€}}{\text{ton}}$ (in quanto $1 \frac{\text{cny}}{\text{ton}} = 0.13 \frac{\text{€}}{\text{ton}}$), poi nel 2011 ha raggiunto un picco di $1.3 \times 10^6 \frac{\text{cny}}{\text{ton}} \approx 1.658 \times 10^5 \frac{\text{€}}{\text{ton}}$ (per il Pr) e $1.5 \times 10^6 \frac{\text{cny}}{\text{ton}} \approx 1.913 \times 10^5 \frac{\text{€}}{\text{ton}}$ (per il Nd) a causa di una crisi diplomatica tra Cina e Giappone, che merita di essere approfondita nel paragrafo successivo (3.2) in quanto ha evidenziato i problemi legati al monopolio sulla produzione delle terre rare da parte della Cina, e ha spinto i vari paesi del mondo a prendere delle contromisure.

Dopo questa crisi il prezzo delle terre rare si è abbassato ed è rimasto stabile intorno ai $3 \times 10^5 \frac{\text{cny}}{\text{ton}} \approx 3.826 \times 10^4 \frac{\text{€}}{\text{ton}}$ per 4 anni, fino al 2017 in cui una nuova crisi economica, ha fatto aumentare nuovamente il prezzo di questi elementi fino a $7.5 \times 10^5 \frac{\text{cny}}{\text{ton}} \approx 9.565 \times 10^4 \frac{\text{€}}{\text{ton}}$.

Al momento il prezzo si sta nuovamente abbassando $5.1 \times 10^5 \frac{\text{cny}}{\text{ton}} \approx 6.376 \times 10^4 \frac{\text{€}}{\text{ton}}$.

Quindi valutando il grafico nel suo complesso si può dire che dopo la crisi del 2011 il prezzo delle terre rare è diminuito, ma non è più ritornato ai valori precedenti, perché negli ultimi anni sta crescendo la consapevolezza dell'importanza di questi elementi, che sono alla base dell'industria elettronica mondiale, e la nuova crisi del 2017, causata dalla chiusura di alcune miniere illegali in Cina, ha fatto riemergere nuovamente il problema del loro approvvigionamento.

3.2 Crisi del 2011: cause e come è stata contrastata

I fatti riportati in questo paragrafo sono tratti dalle fonti [11], [13].

Come già accennato in precedenza, nel 2011 le terre rare hanno subito un aumento di prezzo di un ordine di grandezza alla tonnellata passando da 10^4 a $10^5 \frac{\text{€}}{\text{ton}}$, questo ha portato gravi conseguenze nell'economia mondiale, e ha rischiato di scatenare contese politico-economiche, per cui ora verranno analizzate le cause della crisi e verranno riportate le strategie che alcuni paesi hanno adottato per fronteggiarla, e per tutelarsi da eventuali ricadute in futuro, come per altro in portata minore è avvenuto ancora nel 2017.

La crisi economica è stata scatenata da un contrasto politico tra Cina e Giappone avvenuto nel settembre del 2010, infatti il Giappone ha arrestato il capitano di un peschereccio cinese trovato in acque giapponesi. La Cina ha chiesto l'immediato rilascio del prigioniero, ma quando si è vista recapitare una risposta negativa come "arma di ricatto" ha bloccato totalmente le esportazioni di terre rare verso il Giappone, che è uno dei primi trasformatori mondiali di questi elementi per l'industria elettronica, per cui la sua economia ha risentito in modo significativo di questo avvenimento.

Inoltre, tra Giappone e USA esiste un trattato di mutua collaborazione che impegna i due Paesi ad intervenire anche militarmente se uno dei due viene minacciato, e in quei giorni gli USA avevano fornito il loro appoggio all'alleato.

Per evitare una crisi diplomatica, che poteva addirittura sfociare in un conflitto il Giappone ha deciso di fare marcia indietro e ha liberato il prigioniero.

A questo punto la Cina ha sospeso il blocco dell'esportazione e dopo la metà del 2011 i prezzi delle terre rare hanno ricominciato a calare in modo significativo.

Questi avvenimenti hanno fatto capire l'importanza delle terre rare nell'equilibrio economico-politico mondiale, infatti visto che la Cina detiene il monopolio sulla produzione di questi elementi (a oggi più del 90%) può anche sfruttare questo privilegio come arma di ricatto politico nei confronti di altri Paesi che si affidano unicamente a lei per la loro importazione.

Per tutelarsi quindi le Nazioni hanno stipulato accordi e attuato delle contromisure negli anni successivi. Ora vedremo i provvedimenti più significativi.

Nel febbraio 2011 la Commissione Europea ha adottato un nuovo documento strategico in cui vengono sanciti tre punti fondamentali:

- 1) Garantire un approvvigionamento equo e sostenibile di materie prime dai mercati internazionali.
- 2) Promuovere l'approvvigionamento sostenibile all'interno della UE.
- 3) Incrementare l'efficienza delle risorse e promuovere l'attività di riciclo.

Anche gli USA hanno dovuto affrontare il problema e nel 2011 sono state presentate diverse iniziative.

Tra le più importanti si annovera il "National Strategic and Critical Minerals Policy Act of

2011”, con cui si incentiva la produzione nazionale, riaprendo le vecchie miniere dismesse in California, e vengono anche aperte le esportazioni al mercato giapponese ed europeo, ma saranno richiesti molti anni per avere una produzione tale da poter contrastare il colosso cinese.

La contromisura del Giappone invece è più articolata, infatti da un lato sono stati stipulati accordi bilaterali con la Mongolia per avere la precedenza sulle forniture, mentre dall’altro lato punta sul riciclo delle terre rare e sulla possibilità di sostituirle con altri elementi meno costosi e più facilmente reperibili.

In più nel 2013 sono stati scoperti dei ricchi giacimenti di terre rare nei fondali marini in acque giapponesi, che potrebbero essere in grado di coprire fino al 40% della domanda interna nazionale, ma l’estrazione data l’elevata profondità (fino a 5000 m) rappresenta una sfida tecnologica da non sottovalutare.

Infine, la Groenlandia è entrata di recente in questo mercato, ma ha un ricco potenziale su alcune delle materie prime che la Commissione europea ha classificato come “critiche”, tra cui vi sono anche le terre rare. In un breve periodo si stima che questo Paese possa diventare un fornitore di medie dimensioni in ambito globale.

Tuttavia, anche in questo caso come nel precedente, l’estrazione non è così facile a causa della presenza di ghiacci perenni su gran parte del territorio nazionale, e della presenza di Uranio in questi giacimenti che potrebbe rappresentare un grande problema di tipo ambientale.

Queste sono le principali contromisure adottate, ma fino a quando il prezzo delle materie prime cinesi sarà molto più basso rispetto a quello degli altri stati, grazie ai minori costi di manodopera e alle meno restrittive politiche ambientali, non si riuscirà veramente a trovare un’alternativa all’importazione dalle riserve cinesi.

Per questo diventa essenziale incentivare il riciclo e lo studio di nuovi materiali in grado di sostituire le terre rare in campo elettronico.

Finora sono stati trovati alcuni elementi compatibili, ma la loro efficienza nelle applicazioni pratiche è ancora molto inferiore a quella delle terre rare, per cui al momento esse dominano ancora il mercato.

3.3 Progetti europei per il riciclo delle terre rare

L’importanza dell’argomento riguardante il riciclo di terre rare è tale da far indurre l’Unione Europea a sovvenzionare diversi progetti. Alcuni di questi vengono descritti nei paragrafi successivi.

3.3.1 Progetto REECOVER

Lo scopo del progetto REECOVER (2013 – 2016) è quello di dimostrare la possibilità di recuperare le terre rare, soprattutto disprosio (Dy) e neodimio (Nd), che sono ritenuti

fondamentali per l'economia europea, da due tipi di rifiuti industriali:

- Sterili di apatite: Provenienti dall'industria del minerale di ferro.
- Materiali magnetici: Provenienti dall'industria del riciclo delle WEEE (Waste of Electric and Electronic Equipment).

L'attività principale consiste nel recuperare i materiali sopracitati per poter ottenere REE attraverso una serie di processi sequenziali in ottica di migliorare la purezza del materiale di partenza.

La fonte di quanto riportato in questo paragrafo è il sito ufficiale del progetto [20].

3.3.2 Progetto REE4EU

Il progetto REE4EU (Rare Earth Recycling for Europe 2015 - 2019) ha l'obiettivo di trovare un processo adeguato dal punto di vista economico ed ambientale in grado di trasformare i prodotti contenenti REE e i magneti a fine vita in nuovi magneti, garantendone possibilmente gli stessi parametri magnetici di quelli vergini.

Partendo dal verificare la fattibilità dei processi a livello di laboratorio, si è poi giunti a costruire un impianto pilota, su scala pre-industriale, per testare la possibilità di rendere operative queste tecnologie anche su scala industriale.

In ambito del progetto sono stati studiati tre differenti processi, riportati in *Figura 13*.

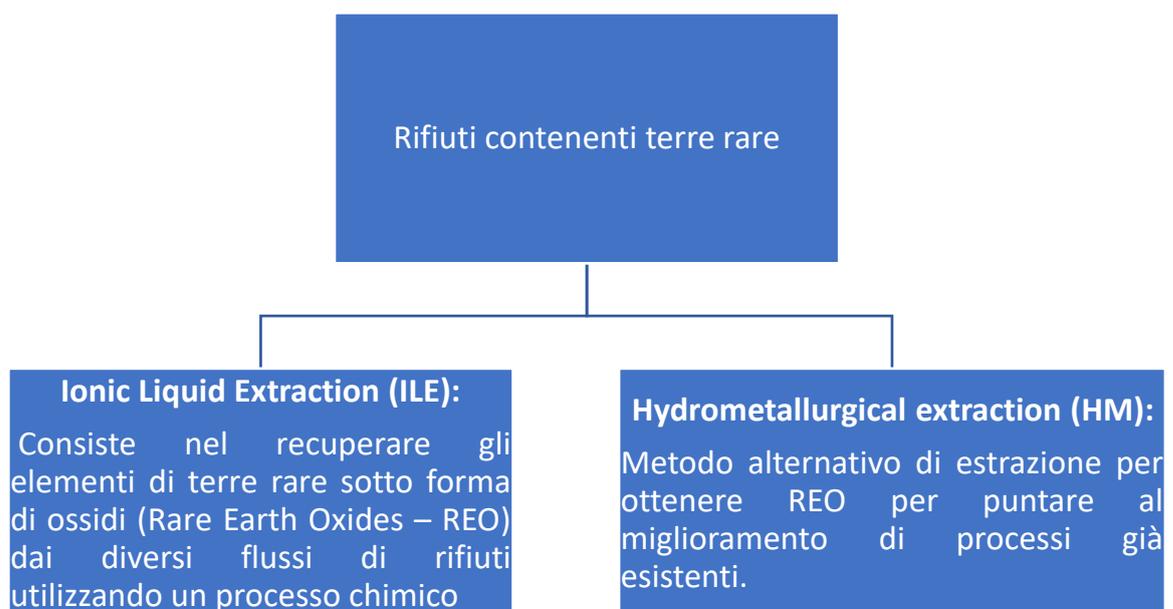


Figura 13: Processi utilizzati nel progetto europeo REE4EU.

Il processo ionometallurgico ha fornito i risultati migliori, garantendo una resa del 95 %, con una purezza dei REO del 97 %.

Il progetto ha dimostrato per la prima volta in Europa la fattibilità di un processo di riciclo chiuso per la metallurgia delle polveri su scala preindustriale. Inoltre, il controllo costante delle emissioni permette di sviluppare un processo più sostenibile dal punto di vista ambientale, che quindi può diventare competitivo con quelli utilizzati finora.

Quanto riportato in questo paragrafo è stato preso dal sito ufficiale del progetto [21].

3.3.3 Progetto ProSUM

A differenza dei progetti descritti in precedenza, ProSUM (2015 – 2018) non ha uno scopo tecnologico, ma si propone di realizzare uno strumento informatico, che agevoli l'attività di recupero dei REE.

Il fine di questa iniziativa è quello di creare un database unico a livello europeo, di facile consultazione, in cui vengono raccolti i dati sui rifiuti contenenti terre rare in modo da stimare la loro massa, e di conseguenza il quantitativo di REE che si potrebbero recuperare da essi. Prima dell'avvento di questa piattaforma i dati sui materiali grezzi primari e secondari in Europa erano ottenibili solo tramite i siti delle varie agenzie, o delle varie nazioni.

Il punto di forza di questa piattaforma inoltre, risiede nel fatto che è possibile ottenere i quantitativi di materiale proveniente da rifiuti su una scala temporale di diversi anni, per cui verificando l'andamento delle quantità negli anni passati, è possibile fare anche una stima qualitativa su quelle future.

Il contenuto di questo paragrafo è stato tratto dal sito ufficiale del progetto [22].

4. Riciclo dei magneti

I prodotti a fine vita (EoL), dopo essere smaltiti come rifiuti, possono seguire quattro diversi percorsi, ed è così anche per i WEEE.

- 1- Riutilizzo: il prodotto tal quale viene recuperato e riutilizzato in un'altra applicazione.
- 2- Riciclo: in cui l'oggetto a fine vita viene trattato e rilavorato per ottenere nuovamente le stesse proprietà del componente creato con materie prime vergini.
- 3- Riciclo indiretto: è meglio conosciuto con il termine inglese downgrading. In questo caso l'oggetto a fine vita viene trattato e rilavorato, ma le proprietà del componente riciclato sono molto inferiori a quelle di partenza, per cui deve essere impiegato in una applicazione con minore valore commerciale.
- 4- Discarica: i componenti che non possono essere riciclati o perché non è possibile dal punto di vista tecnologico, oppure perché i costi per farlo sono troppo elevati, vengono smaltiti in discarica.

I punti 1 e 2 sono i più vantaggiosi, ma solo in pochissimi casi sono applicabili perché la tecnologia avanza e quindi è necessario avere magneti sempre più piccoli e più potenti.

Il punto 4 è il peggiore perché si ha perdita di materiale che andrà ad accumularsi nelle discariche senza poter essere sfruttato.

Il riciclo indiretto invece, è quello che viene applicato nella maggior parte dei casi, perché è vero che dal punto di vista economico non è vantaggioso utilizzare un materiale per una applicazione a minor valore aggiunto, ma in questo modo si riescono a recuperare grandi quantità di materiali e di energia. L'obiettivo di questa tesi è appunto recuperare i magneti di hard disk per trasformarli in plastomagnetici meno prestanti dal punto di vista delle proprietà magnetiche.

Per quanto riguarda nello specifico i WEEE possiamo dire che i punti di forza del processo di riciclo, rispetto alla produzione da materie prime vergini, sicuramente sono il fatto di eliminare gran parte dell'impatto ambientale non dovendo effettuare le operazioni di estrazione da miniera, il leaching (4.1 Metodo idrometallurgico) e l'estrazione dei prodotti mediante solventi.

Inoltre, un altro fattore da non sottovalutare è l'assenza di elementi radioattivi come uranio e torio, che invece sono uno dei problemi da fronteggiare durante la fase di estrazione dalla miniera di minerali contenenti terre rare.

Le industrie e le università hanno studiato diversi metodi per riciclare i magneti sinterizzati in NdFeB e tra i principali si possono annotare il metodo idrometallurgico, il metodo pirometallurgico e l'hydrogen decrepitation.

Infine, nel paragrafo 4.4 verranno presentati dei dati di confronto tra la produzione di magneti partendo da materie prime vergini e il processo di riciclo magnet-to-magnet.

4.1 Metodo idrometallurgico

I metodi idrometallurgici come la lisciviazione, l'estrazione di solvente e la precipitazione sono metodi efficaci per recuperare i REE dai magneti in NdFeB.

Normalmente per recuperare i REE dai magneti a base di NdFeB si utilizzano acidi inorganici forti, come ad esempio acido solforico (H_2SO_4), acido cloridrico (HCl) e acido nitrico (HNO_3), perché sono molto efficienti, tuttavia sono difficili da gestire a livello industriale, sia per quanto riguarda il loro stoccaggio, sia per quanto riguarda il loro smaltimento.

Nel lavoro di Marino G. et al. [23] è stata indagata la possibilità di utilizzare acidi organici come l'acido citrico ($C_6H_8O_7$) e l'acido acetico (CH_3COOH), che sono meno forti di quelli inorganici, e quindi più facili da gestire. In questo studio si è analizzata la lisciviazione di polvere magnetica a base di neodimio ad alta temperatura utilizzando acido citrico diluito e acido acetico.

Di seguito sono riportati i vari step del processo:

- Processo di frantumazione del REE: il materiale prima di subire lisciviazione deve prima subire hydrogen decrepitation (HD) e roasting a $400^\circ C$ per 1 ora.
- Leaching: acido acetico e acido citrico sono stati utilizzati come agenti liscivianti, ma prima devono essere diluiti per raggiungere la concentrazione desiderata. Nel processo è stato utilizzato acido citrico 1 M e acido acetico 1 M che hanno reagito per 300 minuti.
- Solvent Extraction: per estrarre gli elementi delle terre rare dalla frazione liquida lisciviata si è utilizzato il D2EHPA, ovvero l'acido di (2-etilesil) fosforico ($(C_8H_{17}O)_2 PO_2H$) molto diffuso come agente estrattivo a livello industriale.

Questo processo ha portato una resa di lisciviazione di REE del 95 % dopo 24 ore con acido acetico 1 M, mentre nello stesso arco di tempo si è ottenuta una resa vicina al 100 % con acido citrico 1 M.

Ferro e cobalto lisciviati in soluzione con i REE non possono essere evitati a causa delle proprietà di dissoluzione molto simili.

In generale il metodo idrometallurgico presenta lo svantaggio di utilizzare acidi, i quali hanno anche costi elevati.

Quanto riportato in questo paragrafo è stato tratto dallo studio di Marino G. et al. [23].

4.2 Metodo pirometallurgico

Per illustrare il metodo pirometallurgico viene riportato il lavoro svolto da Yuyang B. et al. [24]. In questo studio è stato utilizzato un processo ad alta temperatura per recuperare gli elementi delle terre rare dagli scarti di magneti a base di NdFeB.

In *Figura 14* viene riportato il processo completo, e di seguito vengono poi illustrati i vari passaggi nel dettaglio.

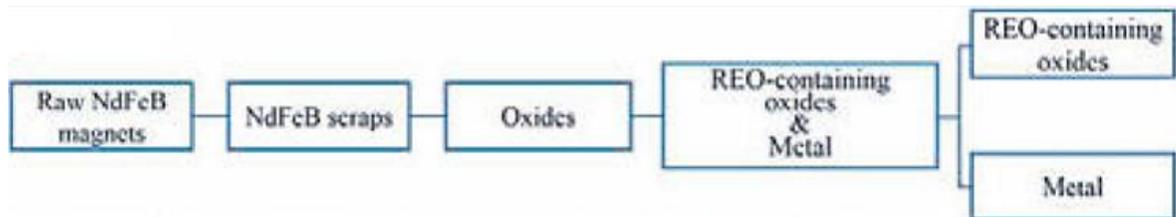


Figura 14: Schema del processo di recupero di ossidi di terre rare dai magneti permanenti. [Fig. 1a, [24]].

- Raw NdFeB magnets: in questo lavoro sono stati utilizzati dei lingotti commerciali difettosi, che sono quindi stati scartati prima della fase di magnetizzazione.
- NdFeB scraps: Prima di iniziare il processo pirolitico i lingotti vengono macinati per ottenere frammenti con granulometria minore.
- Oxides: Gli elementi delle terre rare devono essere inizialmente trasformati nei loro ossidi, e per fare questo vengono riscaldati in atmosfera non modificata. Sono stati studiati differenti processi di ossidazione e quello che ha restituito i risultati migliori è stato quello condotto a 700°C per 30 minuti. La composizione finale è quindi: $REO + Fe_2O_3 + B_2O_3$.
- REO-containing oxides & Metal: Dopo il processo di ossidazione gli ossidi vengono ridotti in un crogiolo di grafite a 1500°C in atmosfera di argon. In questo modo i REE vengono recuperati sotto forma di ossido, e il ferro viene separato in fase metallica, e il boro è presente in entrambi le fasi.
- REO-containing oxides & Metal separation: L'ultimo processo è dunque quello che prevede la separazione degli ossidi delle terre rare dal metallo. Come si vede in (Figura 15) questo è possibile grazie al fatto che i REO si concentrano nella scoria sopra alla fase metallica.



Figura 15: Illustrazione del processo di raffinazione dei REO dal bagno metallico. [Fig. 1c, [24]].

Grazie a questo processo si sono ottenuti ossidi di terre rare con un grado di purezza del 98.2 %. Rispetto al processo idrometallurgico, quello pirometallurgico è più pulito dal punto di vista dell'impatto ambientale. Tuttavia, anche questo trattamento risulta molto costoso.

4.3 Hydrogen decrepitation

Per illustrare il processo di hydrogen decrepitation viene preso in esempio quello mostrato nel lavoro di M. Zakotnik et al. [25].

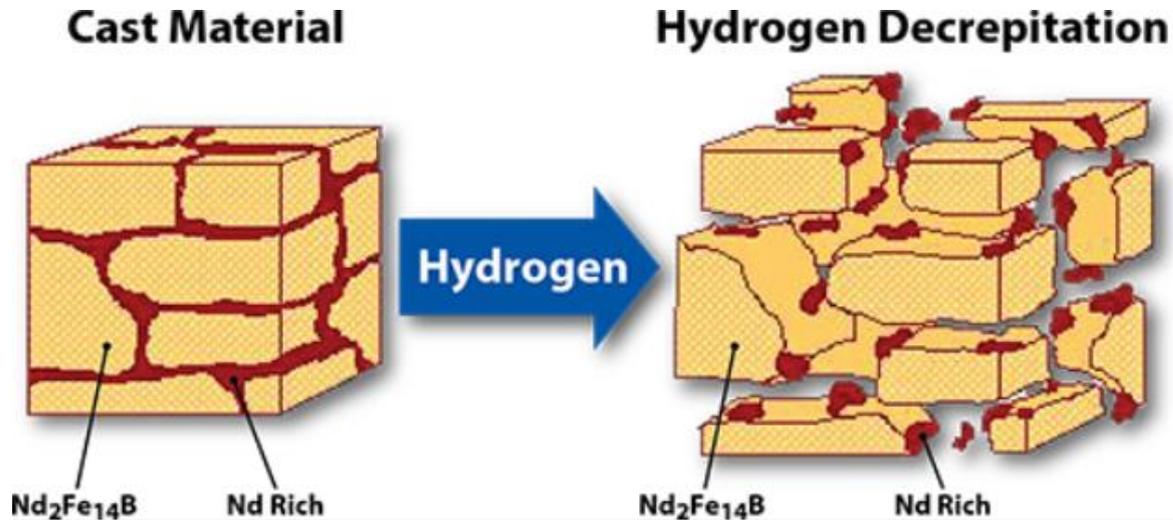


Figura 16: Schema del processo di hydrogen decrepitation. [26].

Il processo di hydrogen decrepitation, mostrato in *Figura 16*, serve per frantumare i pezzi massivi di magneti, a base di NdFeB, in particelle con granulometria più fine grazie all'espansione del materiale dovuta all'adsorbimento di idrogeno.

Se il magnete è rivestito da uno strato di nichel protettivo occorre prima rimuoverlo, perché altrimenti l'idrogeno non riesce a penetrare all'interno del bulk, e quindi se non riesce ad adsorbirsi non porta all'aumento di volume che causa la frantumazione del materiale. Nel lavoro citato è stato insufflato idrogeno ad 1 bar a temperatura ambiente.

Dopo la fase di frantumazione la polvere viene fatta raffreddare in atmosfera di idrogeno fino a quando non arriva a temperatura ambiente, e poi viene trasferita in atmosfera protetta di argon prima di passare agli step di lavorazione successivi, per evitare l'ossidazione.

Vantaggi del processo HD:

- Il vantaggio maggiore dell'usare il processo HD è quello di non dover macinare il magnete, che durante il processo può ossidarsi.
- Il processo può essere controllato monitorando l'aumento di temperatura all'interno della camera (il processo di adsorbimento di idrogeno è fortemente esotermico), e monitorando la diminuzione della pressione nel recipiente che contiene il materiale (si ha diminuzione perché l'idrogeno viene adsorbito).

Svantaggi del processo HD:

- Lo svantaggio maggiore è dato dal fatto che viene utilizzato idrogeno, che è difficile da stoccare, in quanto esplosivo, e quindi sono necessari molti accorgimenti di sicurezza che certamente aumentano i costi di gestione dell'impianto.

- La presenza di idrogeno nelle polveri frantumate riduce la coercitività intrinseca, e quindi il materiale non può più essere utilizzato per produrre nuovi magneti per hard disk, ma può essere utilizzato per produrre plastomagneti per il settore automotive.

Per poter poi processare le polveri dopo decrepitation vengono applicati due diversi metodi:

- 1- Degasaggio in temperatura: per produrre polveri adatte per i plastomagneti o per quelli pressati a caldo. In questo caso il trattamento migliore è quello effettuato a 700°C.
- 2- Macinazione, Allineamento, Pressatura e Sinterizzazione in vuoto: per produrre magneti a densità vicina a quella teorica. I migliori magneti ottenuti con questo metodo sono stati macinati per 30 minuti, allineati, pressati e sinterizzati in vuoto a 1080°C per 1 ora.

4.4 Produzione da materie prime vergini VS Riciclo magnet-to-magnet

Nel lavoro di Hongyue J. et al. [27] viene fatto un paragone tra la produzione di magneti per HDD partendo da materie prime vergini e il riciclo di magneti per ottenere dei nuovi magneti. Il vantaggio di avere un ciclo chiuso per il riciclo è che tutti gli elementi indispensabili per creare un magnete (Nd, Dy, ...) sono già presenti nel materiale da riciclare in ingresso, e in più si producono dei componenti riciclati che hanno lo stesso valore economico dei rifiuti raccolti (non si va quindi incontro a downgrading).

Per verificare la possibilità di ottenere un ciclo chiuso gli autori dell'articolo hanno analizzato i magneti vergini e i magneti riciclati, e hanno ottenuto i seguenti risultati mostrati in *Tabella 3*:

Parametri	Magneti vergini	Magneti riciclati
B_r [T]	1.2	1.3
H_{cB} [kOe]	11.5	12.6
H_{cJ} [kOe]	19.0	> 20
BH_{max} [MGOe]	34.0	40.7
Temperatura operativa [°C]	180	180

Tabella 3: Proprietà dei magneti vergini e riciclati. [Tab. 1, [27]].

Per poter stabilire l'impatto di entrambi i metodi si è fatta l'analisi del ciclo di vita (LCA, Life Cycle Assessment), che è un metodo standardizzato che permette di quantificare i potenziali impatti sull'ambiente e sulla salute umana associati alla produzione e al ciclo di vita di un componente. In *Figura 17* è mostrato il ciclo produttivo completo dei magneti vergini e di quelli riciclati:

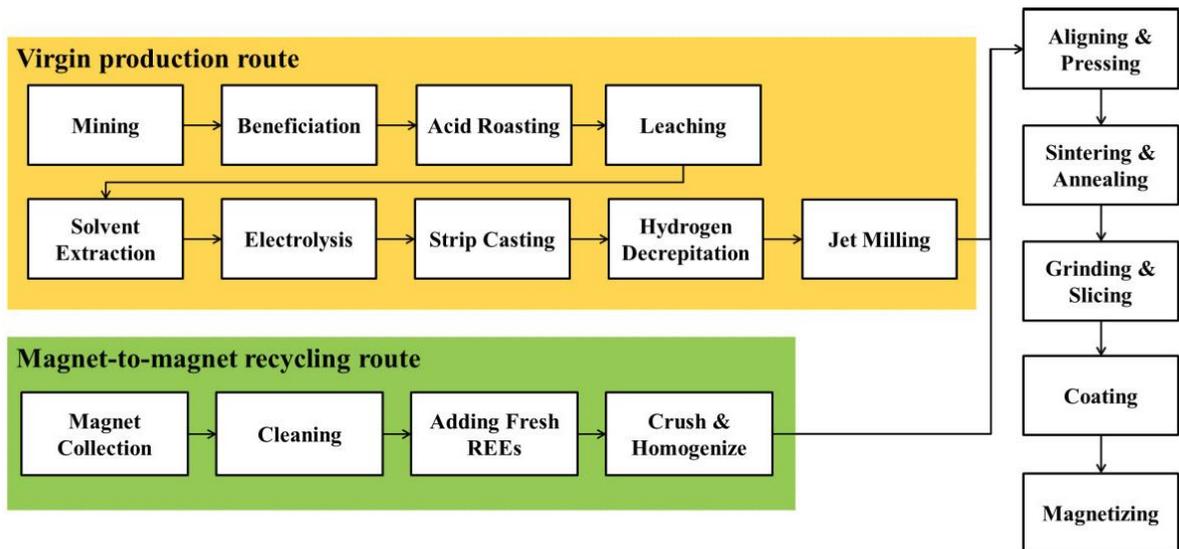


Figura 17: Processi dettagliati: produzione dei magneti vergini vs riciclo magnet-to-magnet. [Fig. 2, [27]].

Produzione di magneti vergini

Partendo dall'estrazione dei minerali dalla miniera si devono effettuare diversi passaggi:

- Mining: estrazione di REO con una concentrazione di $\approx 4\%$.
- Beneficiation: il minerale viene frantumato e processato per aumentare la sua concentrazione rimuovendo le impurezze (REO con concentrazione $\approx 60\%$).
- Acid Roasting: il concentrato di REO è convertito in un solfato idrosolubile $RE_2(SO_4)_3$.
- Leaching: il contenuto di terre rare viene ulteriormente aumentato attraverso un processo di lisciviazione per ottenere $RECl_3$ con purezza del 92% .
- Solvent extraction: i singoli ossidi di terre rare vengono separati tra di loro.
- Electrolysis: il Nd_2O_3 è disciolto in un sale fuso a base di fluoruri ed elettrolizzato per produrre metalli di neodimio puri.
- Strip casting: gli elementi come Fe, B, Al, Cu, Co e le terre rare sono fusi insieme e strip casted per ottenere leghe di NdFeB in flakes. Il materiale viene accuratamente selezionato per raggiungere i parametri magnetici mostrati in *Tabella 3*.
- Hydrogen decrepitation: i flakes di NdFeB sono esposti a idrogeno per polverizzare il materiale e ridurre il tempo di macinazione successiva.
- Jet mill: processo di macinazione per ridurre la granulometria delle polveri.
- Aligning & Pressing: le polveri di NdFeB vengono allineate con un campo magnetico esterno e pressate per creare blocchi solidi.
- Sintering & Annealing: la sinterizzazione viene effettuata in vuoto, e poi si effettua una ricottura per ridurre le tensioni interne.
- Grinding & Slicing: operazioni necessarie per dare la forma finale ai magneti.
- Coating: i magneti vengono ricoperti tramite elettroplating da uno strato protettivo di nichel per contrastare l'ossidazione.
- Magnetization: l'ultimo step consiste nel magnetizzare i magneti e effettuare dei test di verifica.

Produzione di magneti mediante riciclo magnet-to-magnet

In questo caso le fasi iniziali sono diverse dal caso precedente, ma dallo step di allineamento e pressatura in poi si procede con gli stessi processi.

Le fasi iniziali sono le seguenti:

- Magnet collection: i magneti vengono recuperati dai prodotti a fine vita (EoL).
- Cleaning: smagnetizzazione e rimozione dello stato di rivestimento protettivo.
- Adding fresh REEs: i magneti provenienti da riciclo (tecnica HD) vengono omogeneizzati con una miscela di elementi vergini ed elementi che modificano i bordi di grano utilizzando un reattore di miscelazione ad idrogeno.
- Crush & Homogenize: la miscela appena ottenuta deve essere nuovamente sottoposta a macinazione e omogeneizzata.
- Come già detto i processi di Aligning & Pressing, Sintering & Annealing, Grinding & Slicing, Coating e Magnetizing sono uguali al caso precedente.

Risultati ottenuti

I risultati ottenuti con l'analisi LCA sono riportati in *Figura 18*:

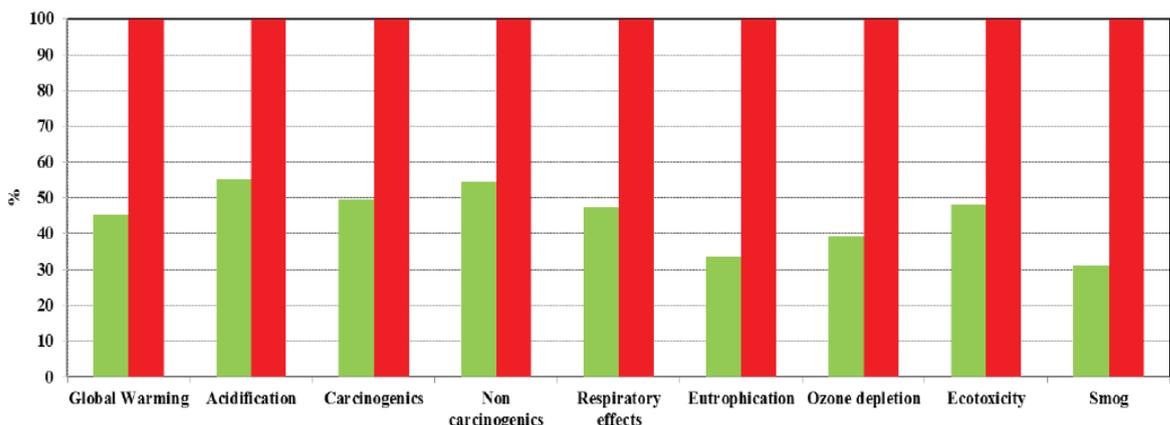


Figura 18: Valutazione dell'impatto per la produzione di magneti di NdFeB vergini (in rosso) e riciclati (in verde). [Fig. 3, [27]].

Come si vede chiaramente dal grafico i parametri che impattano sull'ambiente e sulla salute umana nel caso dei magneti riciclati mediante processo magnet-to-magnet subiscono una drastica riduzione, mediamente quantificabile tra 1/2 e 1/3.

Per concludere, gli autori dello studio sottolineano che nella produzione di magneti riciclati il processo più impattante dal punto di vista ambientale è l'aggiunta di materie prime vergini al materiale proveniente da riciclo.

5. Sviluppo di un metodo alternativo

Lo scopo primario di questa tesi è il riciclo meccanico di magneti di hard disk, e in *Figura 19* sono mostrati i passaggi principali di questo processo:

- 1- Magneti e trattamento termico: il primo step consiste nel recuperare gli hard disk da smaltire per recuperare i magneti al loro interno.

I magneti incollati al mu-metal vengono inseriti in un forno in aria per essere smagnetizzati sfruttando la temperatura di Curie, che per queste leghe è intorno ai 310°C. Il trattamento termico consiste in una rampa di 30 minuti per arrivare a 320°C, per poi rimanere in temperatura 15 minuti e il raffreddamento viene effettuato in aria, senza nessun insufflaggio di gas inerte nel forno.

Questo è possibile grazie allo strato di Nichel che ricopre i magneti e li protegge dall'ossidazione, tuttavia prima di passare allo step successivo lo strato protettivo deve essere rimosso per pelatura a mano con l'utilizzo di un taglierino.

- 2- Macinazione e miscelazione: una volta rimosso il nichel i magneti sono pronti per essere macinati e per farlo vengono inseriti in glove box in cui viene insufflato argon per prevenire l'eccessiva ossidazione del NdFeB. In fase di macinazione infatti, a causa degli attriti tra parete, paletta e particelle si raggiungono elevate temperature.

Per la macinazione si utilizza un mulino a palette.

Dopo aver macinato il materiale si utilizza un setaccio per selezionare la granulometria di interesse, infatti si utilizzano due diverse maglie: una con una luce di 1 mm e quella sottostante con una luce di 45 μm .

La granulometria inferiore a 45 μm viene scartata perché come si vedrà successivamente nel capitolo 6 e come stato dimostrato nel lavoro di tesi precedente [28] con essa si ottengono bassi valori di H_c e B_r a causa dello scarso allineamento in una direzione dei domini magnetici, che quindi si richiudono all'interno del provino e riducono la magnetizzazione dell'intero campione.

La granulometria superiore a 1 mm viene rimacinata, mentre quella compresa tra i due piatti del setaccio viene utilizzata per la fase successiva di miscelazione.

Sempre all'interno della glove box le polveri di NdFeB vengono miscelate con la resina polimerica, in quantità definite, per produrre il plastomagnete.

Sono state utilizzate due tipologie di resine polimeriche entrambi termoindurenti: una resina fenolica ed una resina epossidica per valutare quale sia la migliore.

Infine, si rimuove tutto dalla glove box e si miscelano le polveri contenenti NdFeB e resina polimerica per 30 minuti in turbola per garantire una completa dispersione della resina sulle polveri.

- 3- Pressa: la compattazione meccanica mediante pressa idraulica è una fase indispensabile per iniziare a conferire solidità al plastomagnete e si possono ottenere due geometrie differenti: un parallelepipedo per le prove Charpy, oppure un disco.

Come si vedrà nei capitoli successivi entrambe le geometrie sono state testate.

- 4- Trattamento termico: questa fase consente alla resina polimerica di reticolare per conferire stabilità al plastomagnete. I trattamenti termici per le due differenti resine

polimeriche sono diversi, ma entrambi richiedono temperature superiori a 100°C e tempi di diverse ore per raffreddare il forno, per cui il problema dell'ossidazione è primario e si è provato ad arginarlo in parte effettuando il trattamento in vuoto, creando un vuoto di circa 10^{-3} bar.

- 5- Magnetizzazione: per i provini Charpy è necessario sezionare il parallelepipedo per ricavare almeno due parallelepipedi di dimensioni più contenute, invece i dischi possono essere direttamente magnetizzati. Si utilizza una tensione di 2500 V.
- 6- Isteresigrafo: l'analisi del ciclo di isteresi del campione viene effettuata con l'isteresigrafo, e per caratterizzare i magneti duri è sufficiente raccogliere i dati del solo 2° quadrante, in quanto in esso sono indicati H_c , B_r e BH_{max} .

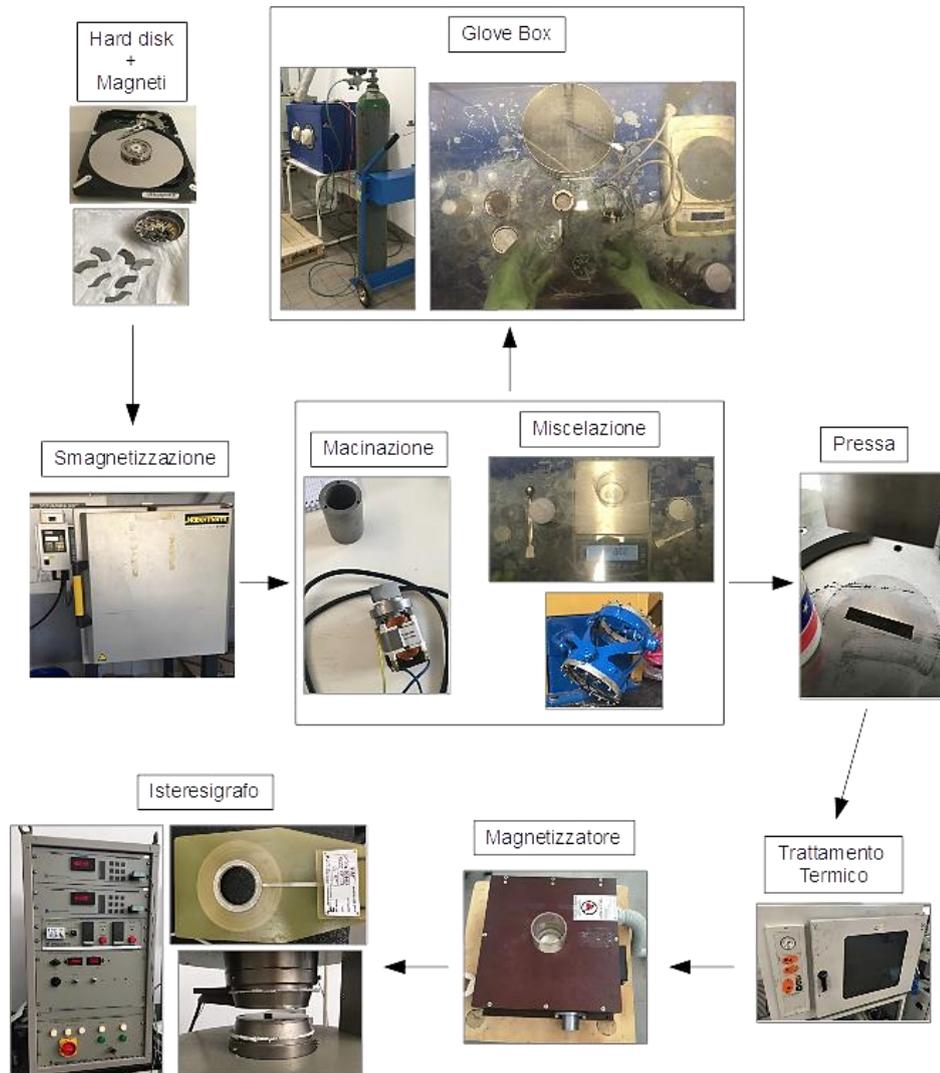


Figura 19: Schema completo del processo di produzione e di analisi di un plastomagnete partendo dalla macinazione di magneti di hard disk.

Nel sistema passato [28] è stato indagato il quantitativo di ossigeno presente nelle polveri macinate mediante analisi EDS effettuata durante l'analisi al SEM.

Inizialmente si è partiti da una percentuale in peso di ossigeno pari a 3.06 % in peso nelle polveri macinate dopo lavaggio accurato in azoto e setacciate, e si è arrivati ad ottenere una percentuale minima di 1.85% in peso nelle polveri macinate con flussaggio di argon.

In questa tesi si è effettuata un'analisi al LECO, di cui si parlerà nel capitolo 7, delle polveri di NdFeB macinate e setacciate in glove box in argon, in *Tabella 64*, e si è ottenuto un quantitativo medio di ossigeno pari a 7100 ppm, che corrispondono allo 0.71 % in peso, mentre per le polveri che hanno subito trattamento termico in TAV si è raggiunto un quantitativo medio di ossigeno pari a 15900 ppm, che corrispondono all'1.59 % in peso.

Con i risultati ottenuti in questa tesi ci sono stati dei miglioramenti rispetto allo stato dell'arte, tuttavia occorre anche precisare che la sensibilità dell'analisi EDS è migliore rispetto a quella del LECO, per cui il valore di 1.85 misurato con EDS potrebbe essere più basso se misurato con il LECO.

Tuttavia, la percentuale accettabile per la metallurgia delle polveri non deve essere superiore allo 0.15 % in peso, per cui il processo deve essere ancora ulteriormente migliorato.

Per migliorare i risultati ottenuti sono stati fatti dei tentativi per ridurre il quantitativo di ossigeno presente nelle polveri dopo macinazione e dopo il trattamento termico post pressatura.

Tutto il processo di macinazione, setacciatura e miscela è stato effettuato in atmosfera modificata di argon in glove box per ridurre al minimo l'esposizione all'aria delle particelle prima di aver reticolato la resina polimerica, che oltre a migliorare le proprietà meccaniche del plastomagnete funge anche da barriera contro l'ossigeno.

Occorre inoltre tenere conto del fatto che la resina stessa ha al suo interno una quantità non trascurabile di ossigeno e di umidità adsorbita (in quanto entrambi le resine sono igrofile) e durante il trattamento termico di reticolazione questo causa probabilmente un aumento dell'ossidazione delle polveri di NdFeB.

Possibili miglioramenti e sviluppi futuri per i prossimi lavori di tesi per contrastare questi fattori sfavorevoli sono indicati nel capitolo 9.2.

6. Valutazione dell'uso delle resine polimeriche nei plastomagneti da riciclo

Come prima attività di questo lavoro di tesi si sono fabbricati due plastomagneti per verificare le proprietà magnetiche di polveri stoccate in precedenza in laboratorio [28] e contemporaneamente valutare l'influenza dell'essiccazione della resina fenolica sull'intero processo.

Sono state utilizzate polveri con granulometria inferiore a $45 \mu\text{m}$.

I due campioni sono i seguenti:

1- CPLV RIC 1.8 I: plastomagnete miscelato con resina epossidica.

2- CPF RIC1.8 ES I: plastomagnete miscelato con resina fenolica essiccata.

Composizione, trattamenti e analisi di questi plastomagneti sono illustrati di seguito in dettaglio.

6.1 Plastomagnete riciclato con epossidica – CPLV RIC 1.8 I



Figura 20: Glove box utilizzata per miscelare le polveri di NdFeB e la resina polimerica. A destra si vede un dettaglio all'interno della glove box con il necessario per miscelare il plastomagnete CPLV RIC 1.8 I.

Una volta inserito il necessario in glove box, rappresentata in *Figura 20*) si chiude e si insuffla azoto ad 1 bar per 20 minuti in modo tale da effettuare un lavaggio completo all'interno della camera ed essere sicuri che all'interno vi sia solo azoto.

La composizione della miscela è la seguente (*Tabella 4*):

	NdFeB < 45 μm	Resina epossidica	Totale
Quantità in grammi [g]	19.64	0.36	20.00

Tabella 4: Composizione del plastomagnete CPLV RIC 1.8 I.

Dopo aver miscelato NdFeB e resina epossidica si estrae dalla glove box il contenitore e lo si mette in turbola, raffigurata in *Figura 21* per 30 minuti, in modo tale da distribuire in modo uniforme la resina all'interno delle polveri.



Figura 21: Immagini della turbola presente in laboratorio. A sinistra si vede lo strumento e a destra un dettaglio che mostra la modalità di inserimento del campione.

Successivamente la miscela è stata versata nella pressa idraulica, raffigurata in *Figura 22* per compattare le polveri.

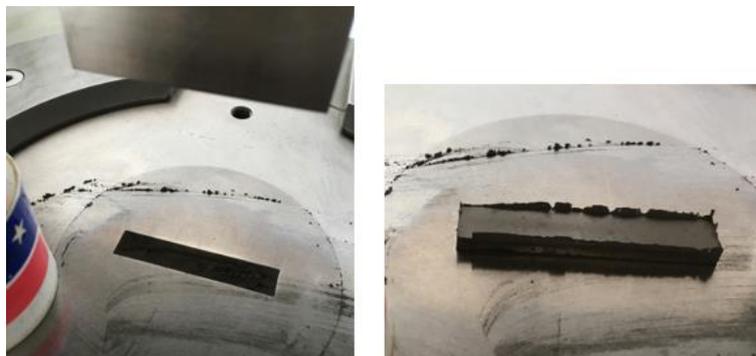


Figura 22: Pressa idraulica utilizzata per stampare i campioni. A destra si può vedere un dettaglio del campione appena stampato.

I parametri della pressatura, e le dimensioni del campione sono riportate in *Tabella 5*:

Parametri Strumentazione	Valore	Unità di misura
Altezza camera	11	mm
Pressione di mantenimento	10	bar
Pressione esercitata	50	bar
Pressione effettiva	600	MPa
Parametri Campione		
Lunghezza campione	56.97	mm
Altezza campione	3.62	mm
Larghezza campione	10.61	mm

Tabella 5: Parametri di pressatura e dimensioni del plastomagnete CPLV RIC 1.8 I.

Una volta pressato, il campione è stato inserito all'interno della stufa in vuoto, raffigurata in *Figura 23*, per effettuare il trattamento termico al fine di far reticolare la resina polimerica e garantire una certa stabilità meccanica.



Figura 23: Stufa in vuoto utilizzata per effettuare i trattamenti termici dei plastomagneti. A destra si vede un dettaglio della pompa per vuoto.

Il trattamento termico della resina epossidica consiste nel mantenere il forno a 160°C per 6 ore.

Tuttavia, per arrivare in temperatura il forno impiega più di 1 ora, e per raffreddarsi almeno 6 ore, in quanto in vuoto è richiesto molto più tempo rispetto all'aria a causa dei limitati moti convettivi all'interno della camera.

Questo è importante sottolinearlo perché è vero che per tutta la durata del trattamento termico la pompa per il vuoto è stata sempre in funzione, tuttavia il livello di vuoto raggiunto (circa 10^{-3} bar) non è sufficiente: incrementando la temperatura l'ossigeno può diffondere molto più facilmente all'interno del campione (poroso dopo la pressatura meccanica), tendendo ad ossidare tutto il volume del provino e non solo la superficie. Le proprietà magnetiche del materiale risultano perciò compromesse.



Figura 24: Tre differenti viste del plastomagnete CPLV RIC 1.8 I appena estratto dalla stufa in vuoto.

Dopo aver estratto il campione, raffigurato in *Figura 24* dalla stufa in vuoto bisogna sezionarlo per creare dei parallelepipedi più piccoli in modo tale che possano essere inseriti nell'isteresigrafo per essere analizzati.



Figura 25: Sega a disco utilizzata per sezionare i campioni. A destra si può vedere un dettaglio del disco e del campione.

Si sono effettuati tre tagli, i quali risultavano sufficientemente regolari, anche se necessitano di una ulteriore rifinitura con la carta vetrata.

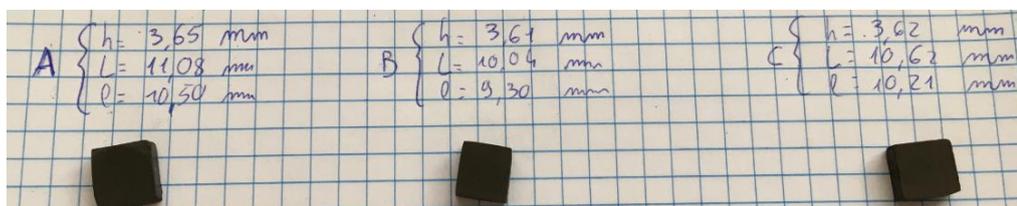


Figura 26: Campioni A, B, C di plastomagnete CPLV RIC 1.8 I con relative dimensioni.

Le dimensioni dei tre campioni ottenuti, raffigurati in *Figura 26* sono riportate in *Tabella 6*:

	Grandezza misurata	Valore	Unità di misura
CAMPIONE A	Altezza	3.65	mm
	Lunghezza	11.08	mm
	Larghezza	10.50	mm
CAMPIONE B	Altezza	3.61	mm
	Lunghezza	10.04	mm
	Larghezza	9.30	mm
CAMPIONE C	Altezza	3.62	mm
	Lunghezza	10.62	mm
	Larghezza	10.21	mm

Tabella 6: Dimensioni dei campioni A, B, C ottenuti dal taglio del plastomagnete CPLV RIC 1.8 I.

Prima di essere analizzati nell'isteresigrafo le superfici sono state lucidate a mano con una carta vetrata P180, raffigurata in *Figura 27*, per rendere le superfici regolari, e ottenere una misura più precisa delle proprietà magnetiche.



Figura 27: Carta vetrata P180 utilizzata per lucidare a mano i campioni.

I campioni così prodotti sono pronti per essere magnetizzati nel magnetizzatore, raffigurato in *Figura 28*.



Figura 28: Magnetizzatore utilizzato per magnetizzare i campioni. A destra si vede un dettaglio della bobina del magnetizzatore.

Una volta magnetizzati i campioni vengono inseriti tra i due poli dell'isteresigrafo, raffigurati in *Figura 29* e analizzati.



Figura 29: Isteresigrafo utilizzato per analizzare i campioni. A destra si vedono un dettaglio della bobina di misura (sopra) e dei poli dell'isteresigrafo (sotto) con all'interno il campione da analizzare.

Di seguito vengono riportati i dati ottenuti con l'isteresigrafo del campione A mostrati in *Figura 30*, mentre in *Figura 31* e in *Figura 32* vengono riportati i risultati del campione B e del campione C:

CPLV RIC 1.8 I A

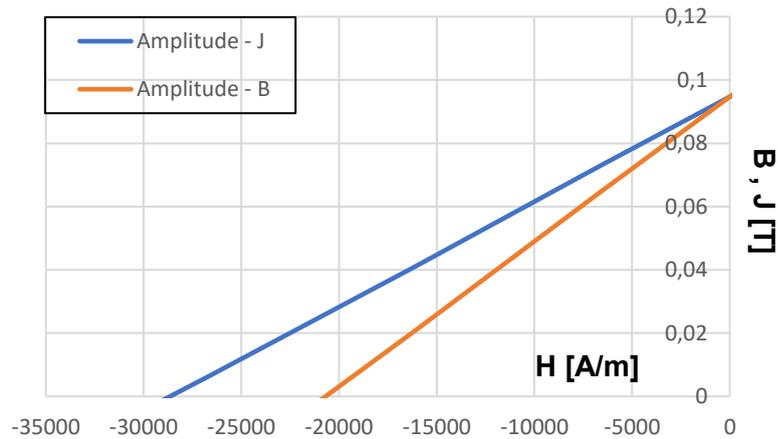


Figura 30: Risultati ottenuti analizzando il campione A del plasmagnete CPLV RIC 1.8 I con l'isteresigrafo.

I valori più significativi del campione A sono rappresentati in *Tabella 7* :

Grandezza Fisica	Valore misurato	Unità di misura
B_r	0.095	T
H_{cJ}	28.7	kA/m
H_{cB}	20.7	kA/m
BH_{max}	0.4	kJ/m^3

Tabella 7: Valori più significativi all'isteresigrafo del campione A del plasmagnete CPLV RIC 1.8 I.

CPLV RIC 1.8 I B

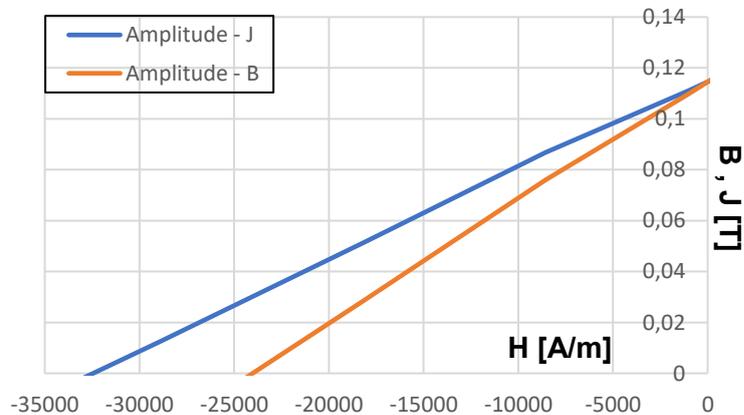


Figura 31: Risultati ottenuti analizzando il campione B del plasmagnete CPLV RIC 1.8 I con l'isteresigrafo.

I valori più significativi del campione B sono rappresentati in *Tabella 8* :

Grandezza Fisica	Valore misurato	Unità di misura
B_r	0.115	T
H_{cJ}	32.4	kA/m
H_{cB}	24.0	kA/m
BH_{max}	0.7	kJ/m^3

Tabella 8: Valori più significativi all'isteresigrafo del campione B del plasmagnete CPLV RIC 1.8 I.

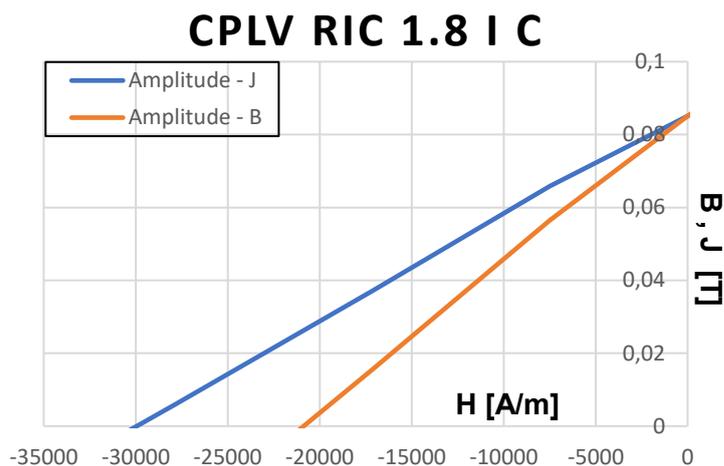


Figura 32: Risultati ottenuti analizzando il campione C del plastomagnete CPLV RIC 1.8 I con l'isteresigrafo.

I valori più significativi del campione C sono rappresentati in *Tabella 4* :

Grandezza Fisica	Valore misurato	Unità di misura
B_r	0.085	T
H_{cJ}	30.0	kA/m
H_{cB}	20.9	kA/m
BH_{max}	0.4	kJ/m^3

Tabella 9: Valori più significativi all'isteresigrafo del campione C del plastomagnete CPLV RIC 1.8 I.

Paragonando i valori magnetici del magnete di hard disk da cui è stato rimosso lo strato di nichel protettivo, riportati in *Tabella 1*, e i valori magnetici di un plastomagnete ideale per un motore elettrico frazionario, in *Tabella 2*, con la media aritmetica dei valori dei tre campioni di plastomagnete CPLV RIC 1.8 I si possono estrapolare i seguenti dati riportati in *Tabella 10*:

Grandezza Fisica	Media Campioni	Hard disk	Perdita	Plastomagnete	Perdita
B_r [T]	0.098	1.165	91.59 %	0.6	83.67 %
H_{cJ} [kA/m]	30.4	1396.5	97.82 %	600	94.93 %
H_{cB} [kA/m]	21.9	867	97.47 %	265	91.74 %
BH_{max} [kJ/m^3]	0.5	255.9	99.80 %	40	98.75 %

Tabella 10: Tabella di confronto tra i valori magnetici di un magnete di un hard disk da cui è stato rimosso lo strato protettivo di nichel e un plastomagnete ideale per un motore elettrico frazionario con la media tra i campioni A, B e C del plastomagnete CPLV RIC 1.8 I.

6.2 Plastomagnete riciclato con fenolica – CPF RIC 1.8 ES I

La preparazione di questo campione è analoga a quella precedente, la differenza sta nel fatto che al posto di utilizzare resina epossidica viene utilizzata una resina fenolica.

Dato che la resina fenolica ha al suo interno una quantità di umidità molto maggiore rispetto a quella epossidica è necessario effettuare un pretrattamento sulla resina, prima di

miscelarla con le polveri di NdFeB, che consiste nell'essicarla in stufa a vuoto per 4 ore a 60°C.

Dopo aver essiccato la resina si può procedere dunque con la miscelazione di resina e polveri di NdFeB in glove box con atmosfera di azoto. La composizione della miscela è riportata in *Tabella 11*:

	NdFeB < 45 µm	Resina Fenolica	Contenitore finale
Massa Teorica [g]	19.64	0.36	20
Massa Effettiva [g]	19.63	0.36	19.95

Tabella 11: Composizione teorica ed effettiva del plastomagnete CPF RIC 1.8 ES I.

Anche in questo caso si estrae dalla glove box il contenitore e lo si mette in turbola per 30 minuti, in modo tale da distribuire in modo uniforme la resina all'interno delle polveri. Successivamente si versa la miscela nella pressa idraulica e si compattano le polveri. I parametri della pressatura, e le dimensioni del campione sono riportate in *Tabella 12*:

Parametri Strumentazione	Valore	Unità di misura
Altezza camera	11	mm
Pressione di mantenimento	10	bar
Pressione esercitata	50	bar
Pressione effettiva	600	MPa
Parametri Campione		
Lunghezza campione	56.27	mm
Altezza campione	3.57	mm
Larghezza campione	10.32	mm
Massa	10.18	g

Tabella 12: Parametri di pressatura e dimensioni del plastomagnete CPF RIC 1.8 ES I.

Dopo aver estratto il campione compattato dalla pressa idraulica si inserisce in stufa in vuoto ($\approx 10^{-3}$ bar) a 150°C per 30 minuti, per permettere alla resina fenolica di reticolare.



Figura 33: Tre differenti viste del plastomagnete CPF RIC 1.8 ES I appena estratto dalla stufa in vuoto.

Dopo aver estratto il campione dalla stufa in vuoto, mostrato in *Figura 33*, bisogna sezionarlo per creare due parallelepipedi più piccoli in modo tale che possano essere inseriti nell'isteresigrafo per essere analizzati. Il taglio di questi campioni è stato più difficoltoso, in quanto si frantumavano.

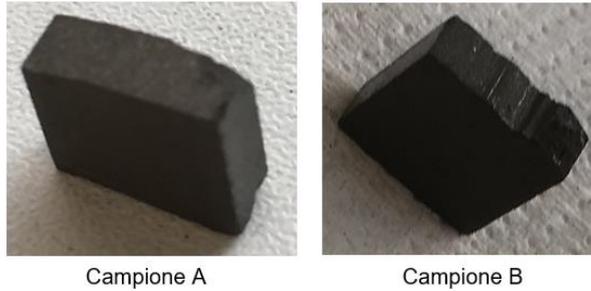


Figura 34: Campioni A, B del plastomagnete CPF RIC 1.8 ES I.

Come si vede in *Figura 34* si sono ottenuti due parallelepipedi, e per distinguerli li chiameremo campione "A" e "B", e presentano le dimensioni riportate in *Tabella 13*:

	Grandezza misurata	Valore	Unità di misura
Campione A	Altezza	3.47	mm
	Larghezza	10.01	mm
	Profondità	10.26	mm
Campione B	Altezza	3.49	mm
	Larghezza	10.30	mm
	Profondità	11.32	mm

Tabella 13: Dimensioni dei campioni A e B ottenuti dal taglio del plastomagnete CPF RIC 1.8 ES I.

Prima di essere analizzati nell'isteresigrafo le superfici sono state lucidate a mano con una carta vetrata P180 per rendere le superfici regolari.

I campioni così prodotti sono pronti per essere magnetizzati nel magnetizzatore, e successivamente vengono inseriti tra i due poli dell'isteresigrafo per essere analizzati.

Di seguito vengono riportati i dati ottenuti con l'isteresigrafo del campione A e del campione B, rispettivamente in *Figura 35* e in *Figura 36*:

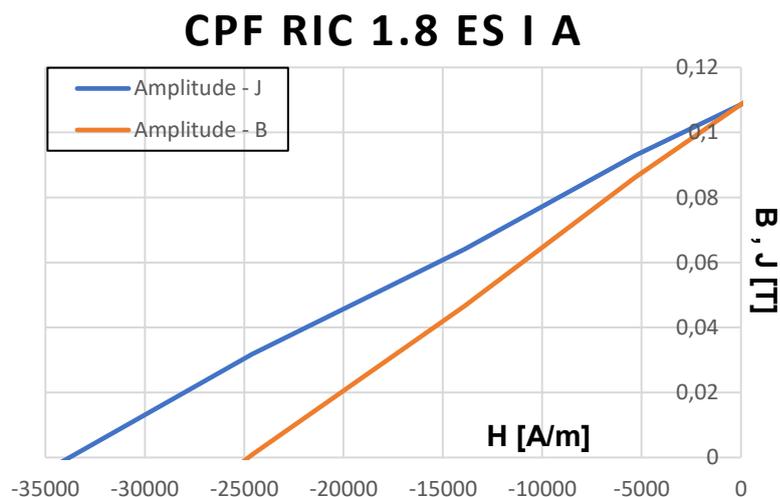


Figura 35: Risultati ottenuti analizzando il campione A del plastomagnete CPF RIC 1.8 ES I con l'isteresigrafo.

I valori più significativi del campione A sono riportati in *Tabella 14*:

Grandezza Fisica	Valore misurato	Unità di misura
B_r	0.109	T
H_{cJ}	33.8	kA/m
H_{cB}	24.8	kA/m
BH_{max}	0.6	kJ/m^3

Tabella 14: Valori più significativi all'isteresigrafo del campione A del plastomagnete CPF RIC 1.8 ES I.

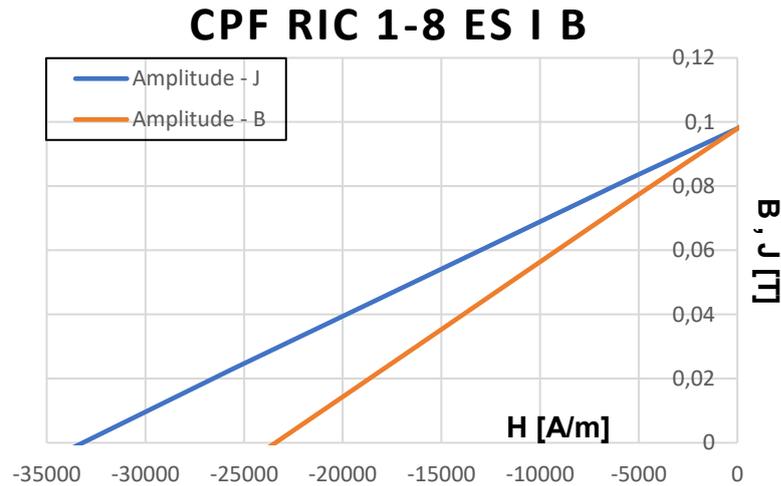


Figura 36: Risultati ottenuti analizzando il campione B del plastomagnete CPF RIC 1.8 ES I con l'isteresigrafo.

I valori più significativi del campione B sono riportati in *Tabella 15*:

Grandezza Fisica	Valore misurato	Unità di misura
B_r	0.098	T
H_{cJ}	33.2	kA/m
H_{cB}	23.4	kA/m
BH_{max}	0.5	kJ/m^3

Tabella 15: Valori più significativi all'isteresigrafo del campione B del plastomagnete CPF RIC 1.8 ES I.

Paragonando i valori magnetici del magnete di hard disk da cui è stato rimosso lo strato di nichel protettivo, riportati in *Tabella 1*, e i valori magnetici di un plastomagnete ideale per un motore elettrico frazionario, in *Tabella 2*, con la media aritmetica dei valori dei due campioni di plastomagnete CPF RIC 1.8 ES I si possono estrapolare i dati in *Tabella 16*:

Grandezza Fisica	Media Campioni	Hard disk	Perdita	Plastomagnete	Perdita
B_r [T]	0.1035	1.165	91.12 %	0.6	82.75 %
H_{cJ} [kA/m]	33.5	1396.5	97.60 %	600	94.42 %
H_{cB} [kA/m]	24.1	867	97.22 %	265	90.91 %
BH_{max} [kJ/m^3]	0.55	255.9	99.79 %	40	98.63 %

Tabella 16: Tabella di confronto tra i valori magnetici di un magnete di un hard disk da cui è stato rimosso lo strato protettivo di nichel e un plastomagnete ideale per un motore elettrico frazionario con la media tra i campioni A e B del plastomagnete CPF RIC 1.8 ES I.

Dopo aver valutato i risultati ottenuti con il plastomagnete CPLV RIC 1.8 I, in *Tabella 10*, e con il plastomagnete CPF RIC 1.8 ES I, in *Tabella 16*, si può affermare che le polveri di NdFeB con granulometria $\leq 45 \mu\text{m}$, miscelate con resina epossidica o resina fenolica, conducono alla realizzazione di due plastomagnetri con caratteristiche molto simili tra loro, ma entrambi molto al di sotto dei valori che si vorrebbero raggiungere.

Perciò la polvere riciclata stoccata risultava inadatta per una dettagliata valutazione, di conseguenza anche come l'utilizzo da plastomagnete in una applicazione standard.

Le polveri con granulometria così fine sono anche le più difficili da conservare una volta macinate, perché sono quelle che presentano maggiore superficie esposta rispetto al volume totale, quindi si ossidano molto più velocemente in aria, anche a temperatura ambiente. Per questi motivi per le prove successive si utilizzeranno delle polveri con dimensioni maggiori di $45 \mu\text{m}$ e non stoccate per lungo periodo. In tal proposito i test sull'essiccazione della resina fenolica saranno ripetuti con le nuove polveri.

6.3 Plastomagnete riciclato con epossidica – CPLV RIC 1.8 II

Per il caso in esame, e quelli successivi, la realizzazione del plastomagnete partirà dalla macinazione di magneti rimossi dagli hard disk.

In questo caso, dunque il primo processo consiste nel mettere i magneti ricoperti di nichel all'interno di un forno in aria, raffigurato in *Figura 37*, ad una temperatura di 310°C per smagnetizzarli oltrepassando la temperatura di Curie della lega di NdFeB. Si è effettuata una rampa di 45 minuti per arrivare in temperatura, poi 15 minuti di isoterma a 310°C e infine normale raffreddamento in aria.



Figura 37: Forno in aria utilizzato per smagnetizzare i magneti. A destra si vede il contenitore con all'interno i magneti appena estratti dal forno, con ancora attaccato il μ -metal.

Siccome sono molto forti questi magneti vengono inseriti nel forno con ancora il μ -metal incollato, poi dopo il trattamento termico esso si riesce a staccare con facilità.

Il passo successivo, raffigurato in *Figura 38*, consiste nel rimuovere lo strato protettivo di nichel dai magneti in quanto esso ridurrebbe le proprietà magnetiche del magnete riciclato. Per questo processo di rimozione si è utilizzato un semplice taglierino, ma a livello industriale esso viene effettuato mediante pallinatura.



Figura 38: Magnete di hard disk da cui si sta rimuovendo lo strato di nichel protettivo. A destra si possono vedere alcuni magneti da cui è stato rimosso lo strato protettivo e un contenitore in cui è stato raccolto il nichel.

I magneti così preparati sono pronti per essere macinati all'interno della glove box. In questo caso al posto di azoto si è utilizzato argon per creare l'atmosfera inerte rimuovendo l'ossigeno all'interno della camera. Un'altra novità rispetto ai due casi precedentemente trattati è che le polveri in questo caso vengono anche setacciate a mano, con il setaccio raffigurato in *Figura 39* all'interno della glove box e verranno miscelate con la resina polimerica solo le polveri con granulometria $45 \mu\text{m} < x < 1 \text{ mm}$.



Figura 39: Setaccio utilizzato per dividere le polveri e utilizzare quelle con granulometria compresa tra $45 \mu\text{m}$ e 1 mm .

Da questo punto in poi il processo è uguale a quello descritto nei paragrafi 6.1 e 6.2. La composizione della miscela è la seguente (*Tabella 17*):

	NdFeB $45 \mu\text{m} < x < 1 \text{ mm}$	Resina Epossidica	Miscela
Massa Teorica [g]	25.53	0.47	26.00
Massa Effettiva [g]	25.55	0.46	26.01

Tabella 17: Composizione del plastomagnete CPLV RIC 1.8 II.

Il contenitore contenente dalla miscela viene quindi estratto dalla glove box e messo in turbola per 30 minuti, e successivamente viene compattato con la pressa idraulica. I parametri della pressatura, e le dimensioni del campione sono riportate in *Tabella 18*:

Parametri Strumentazione	Valore	Unità di misura
Altezza camera	6.7	mm
Pressione di mantenimento	10	bar
Pressione esercitata	114	bar
Pressione effettiva	114.15	bar
Parametri Campione		
Altezza campione	3.35	mm
Diametro campione	40.51	mm
Area campione	791.63	mm ²

Tabella 18: Parametri di pressatura e dimensioni del plastomagnete CPLV RIC 1.8 II.

A questo punto il plastomagnete è pronto per subire il trattamento termico in stufa a vuoto per far reticolare la resina epossidica, per cui anche in questo caso si mantiene il forno a 160°C per 6 ore. Il plastomagnete, raffigurato in *Figura 40* viene quindi magnetizzato all'interno del magnetizzatore ed analizzato all'isteresigrafo.



Figura 40: Plastomagnete CPLV RIC 1.8 II dopo che è stato estratto dalla stufa in vuoto. A destra si può vedere una foto del medesimo campione analizzato con la carta verde.

Come si può vedere in *Figura 40* l'analisi alla carta verde indica che i grani magnetici non sono disposti tutti nella stessa direzione, ma tendono a chiudersi tra di loro all'interno del plastomagnete e questo porta ad un notevole calo della caratteristica magnetica.

I dati ottenuti all'isteresigrafo sono riportati in *Figura 41*:

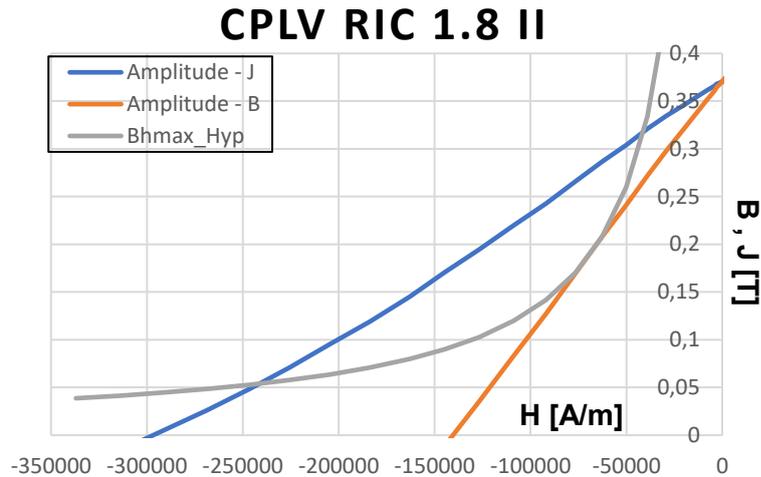


Figura 41: Risultati ottenuti analizzando il plastomagnete CPLV RIC 1.8 II con l'isteresigrafo.

I valori più significativi del plastomagnete CPLV RIC 1.8 II sono riportati in *Tabella 19*:

Grandezza Fisica	Valore misurato	Unità di misura
B_r	0.370	T
H_{cJ}	296.7	kA/m
H_{cB}	140.5	kA/m
BH_{max}	13.0	kJ/m^3

Tabella 19: Valori più significativi all'isteresigrafo del plastomagnete CPLV RIC 1.8 II.

Paragonando i valori magnetici del magnete di hard disk da cui è stato rimosso lo strato di nichel protettivo, riportati in *Tabella 1* e i valori magnetici di un plastomagnete ideale per un motore elettrico frazionario, in *Tabella 2*, con i dati ottenuti dal plastomagnete CPLV RIC 1.8 II si possono estrapolare i dati riportati in *Tabella 20*:

Grandezza Fisica	Plastomagnete	Hard disk	Perdita	Plastomagnete	Perdita
B_r [T]	0.370	1.165	68.24 %	0.6	38.33 %
H_{cJ} [kA/m]	296.7	1396.5	78.75 %	600	50.55 %
H_{cB} [kA/m]	140.5	867	83.79 %	265	46.98 %
BH_{max} [kJ/m^3]	13.0	255.9	94.92 %	40	67.50 %

Tabella 20: Tabella di confronto tra i valori magnetici di un magnete di un hard disk da cui è stato rimosso lo strato protettivo di nichel e un plastomagnete ideale per un motore elettrico frazionario con i valori del plastomagnete CPLV RIC 1.8 II.

Sicuramente, come si può vedere dai dati ottenuti si può dire che si sono ottenuti dei risultati molto migliori rispetto a quelli visti per il plastomagnete CPLV RIC 1.8 I, e questo è dovuto a diversi fattori tra cui l'utilizzo di una granulometria maggiore e l'utilizzo di argon al posto di azoto per macinare in glove box.

Con questo campione si è deciso inoltre di effettuare due studi: il principale riguardava una eventuale diminuzione dell'anisotropia delle polveri di NdFeB durante i trattamenti termici e l'altro analizzava l'ossidazione. Per poter valutare il differente comportamento in aria (Campione A) e in vuoto (Campione B), il campione è stato spezzato a metà e si sono

condotte due diverse analisi.

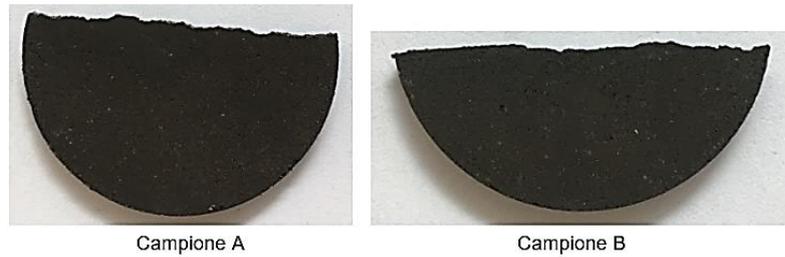


Figura 42: Campioni ottenuti spezzando a metà il plastomagnete CPLV RIC 1.8 II. Il campione A subirà un trattamento termico in aria, mentre il campione B in vuoto.

Le dimensioni dei campioni sono riportate in *Tabella 21*:

	Grandezza fisica	Valore misurato	Unità di misura
Campione A	Altezza	3.33	mm
	Diametro	40.51	mm
	Area	791.63	mm ²
	Lato quadrato	28.14	mm
Campione B	Altezza	3.41	mm
	Diametro	40.51	mm
	Area	512.7	mm ²
	Lato quadrato	22.64	mm

Tabella 21: Dimensioni dei campioni A e B del plastomagnete CPLV RIC 1.8 II.

In *Tabella 21* sono riportati area e lato del quadrato perché nel programma dell'isteresigrafo non è presente la geometria a disco, per cui i valori sono stati inseriti come se il campione avesse un'area quadrata.

Prima verranno trattati i dati del campione A che ha subito diversi trattamenti termici in aria a 200°C, 250°C, 300°C, 320°C per 15 minuti. I risultati ottenuti sono riportati in ordine in *Figura 43*, *Figura 44*, *Figura 45* e in *Figura 46*

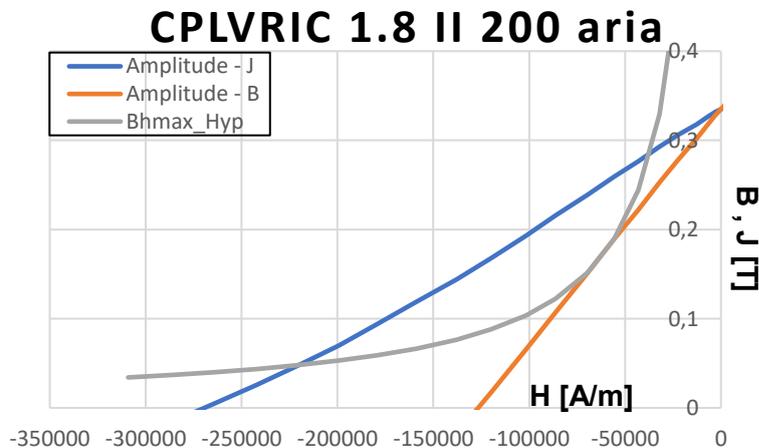


Figura 43: Risultati ottenuti analizzando il campione A del plastomagnete CPLV RIC 1.8 II con l'isteresigrafo, dopo il trattamento termico in aria a 200°C.

I valori più significativi del campione A dopo il trattamento termico in aria a 200°C sono riportati in *Tabella 22*:

Grandezza Fisica	Valore misurato	Unità di misura
B_r	0.335	T
H_{cJ}	269.5	kA/m
H_{cB}	126.7	kA/m
BH_{max}	10.6	kJ/m^3

Tabella 22: Valori più significativi all'isteresigrafo del campione A del plastomagnete CPLV RIC 1.8 II, dopo il trattamento termico in aria a 200°C.

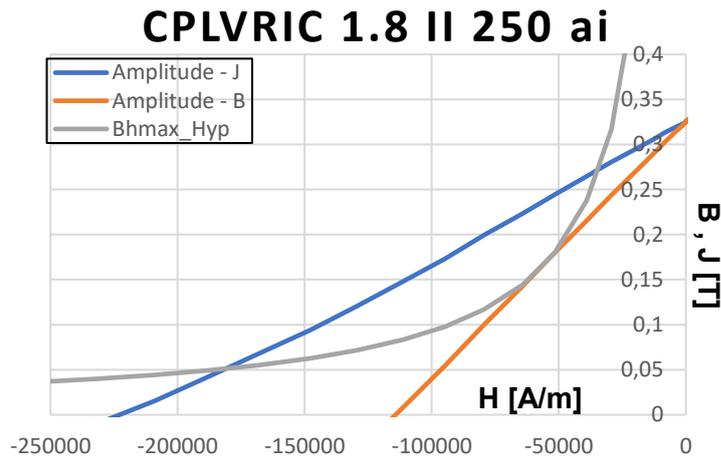


Figura 44: Risultati ottenuti analizzando il campione A del plastomagnete CPLV RIC 1.8 II con l'isteresigrafo, dopo il trattamento termico in aria a 250°C.

I valori più significativi del campione A dopo il trattamento termico in aria a 250°C sono riportati in *Tabella 23*:

Grandezza Fisica	Valore misurato	Unità di misura
B_r	0.325	T
H_{cJ}	222.9	kA/m
H_{cB}	114.2	kA/m
BH_{max}	9.3	kJ/m^3

Tabella 23: Valori più significativi all'isteresigrafo del campione A del plastomagnete CPLV RIC 1.8 II, dopo il trattamento termico in aria a 250°C.

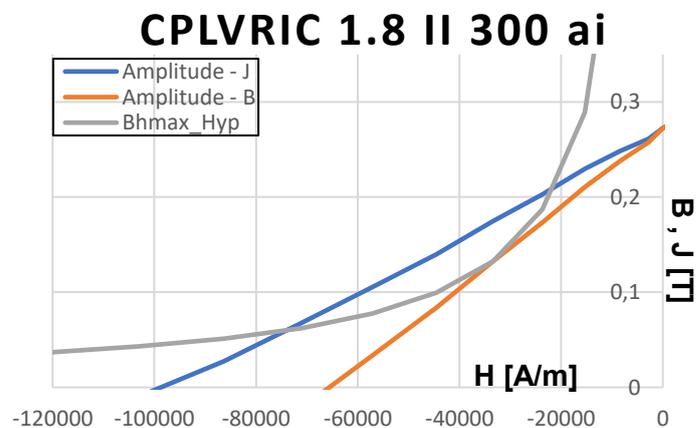


Figura 45: Risultati ottenuti analizzando il campione A del plastomagnete CPLV RIC 1.8 II con l'isteresigrafo, dopo il trattamento termico in aria a 300°C.

I valori più significativi del campione A dopo il trattamento termico in aria a 300°C sono riportati in *Tabella 24*:

Grandezza Fisica	Valore misurato	Unità di misura
B_r	0.273	T
H_{cJ}	98.7	kA/m
H_{cB}	65.6	kA/m
BH_{max}	4.4	kJ/m^3

Tabella 24: Valori più significativi all'isteresigrafo del campione A del plastomagnete CPLV RIC 1.8 II, dopo il trattamento termico in aria a 300°C.

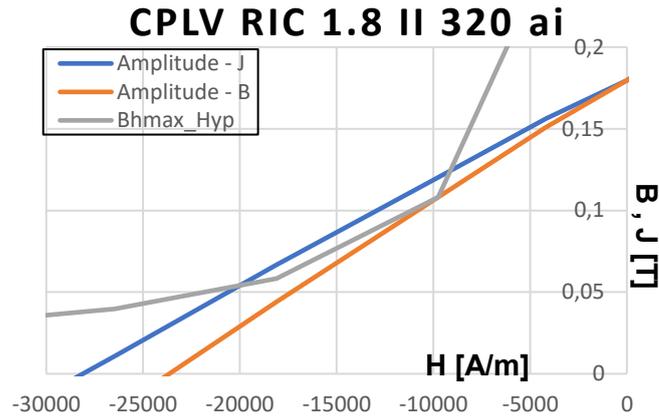


Figura 46: Risultati ottenuti analizzando il campione A del plastomagnete CPLV RIC 1.8 II con l'isteresigrafo, dopo il trattamento termico in aria a 320°C.

I valori più significativi del campione A dopo il trattamento termico in aria a 320°C sono riportati in *Tabella 25*:

Grandezza Fisica	Valore misurato	Unità di misura
B_r	0.180	T
H_{cJ}	28.1	kA/m
H_{cB}	23.6	kA/m
BH_{max}	1.1	kJ/m^3

Tabella 25: Valori più significativi all'isteresigrafo del campione A del plastomagnete CPLV RIC 1.8 II, dopo il trattamento termico in aria a 320°C.

Dopo che sono stati riportati tutti i grafici e i valori ottenuti, per facilitare la lettura e avere una visione d'insieme si inseriscono in *Tabella 26* i dati mostrati in precedenza, per vedere l'andamento dei valori magnetici del campione A durante i vari trattamenti termici in aria:

Campione: CPLV RIC 1.8 ES II			Trattamento termico			
Grandezza Fisica	Unità di misura	Reticolazione in vuoto a 160°C	Aria 200 °C	Aria 250°C	Aria 300°C	Aria 320°C
B_r	T	0,37	0,335	0,325	0,273	0,18
H_{cJ}	kA/m	296,7	269,5	222,9	98,7	28,1
H_{cB}	kA/m	140,5	126,7	114,2	65,6	23,6
BH_{max}	kJ/m^3	13	10,6	9,3	4,4	1,1

Tabella 26: Valori più significativi all'isteresigrafo del campione A del plastomagnete CPLV RIC 1.8 II, prima e dopo i trattamenti termici in aria a 200°C, 250°C, 300°C, 320°C.

Come si può vedere chiaramente dall'andamento dei valori magnetici principali, si suppone che il plastomagnete CPLV RIC 1.8 II subisca una notevole ossidazione ogni volta che viene esposto a temperature elevate, per cui la resina epossidica non riesce a fare da barriera alla polvere di NdFeB. Per quanto riguarda l'anisotropia, invece non si sono potute effettuare delle valutazioni, dato che i campioni sono stati compromessi dall'eccessiva ossidazione.

Seguendo lo stesso schema utilizzato per il campione A verranno trattati ora i dati del campione B che ha subito un trattamento termico in vuoto a 200 °C, 250°C e 300°C. I dati del campione B non trattato termicamente sono raffigurati in *Figura 47*:

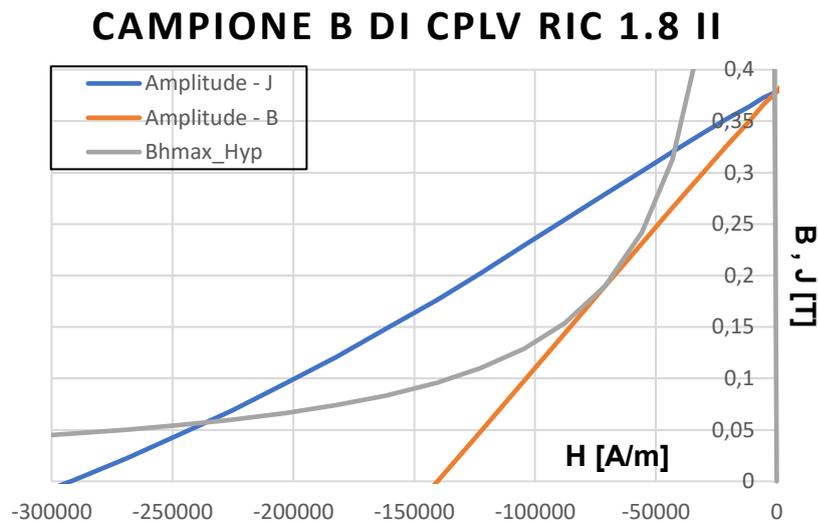


Figura 47: Risultati ottenuti analizzando il campione B del plastomagnete CPLV RIC 1.8 II con l'isteresigrafo, prima che vengano effettuati i trattamenti termici.

I valori più significativi del campione B non trattato termicamente sono riportati in *Tabella 27*:

Grandezza Fisica	Valore misurato	Unità di misura
B_r	0.379	T
H_{cJ}	292.0	kA/m
H_{cB}	140.4	kA/m
BH_{max}	13.5	kJ/m^3

Tabella 27: Valori più significativi all'isteresigrafo del campione B del plastomagnete CPLV RIC 1.8 II, non trattato termicamente.

Il primo campione trattato è il campione B che ha subito un trattamento termico in vuoto a 200°C. i risultati ottenuti all'isteresigrafo sono raffigurati in *Figura 48*:

CPLVRIC 1.8 II 200 vu

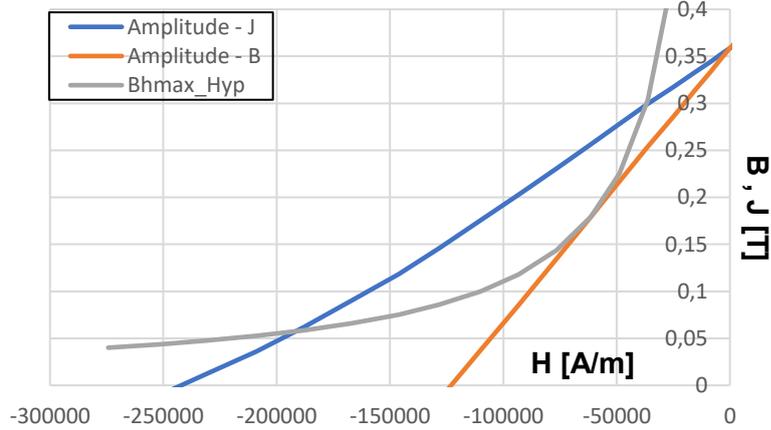


Figura 48: Risultati ottenuti analizzando il campione B del plastomagnete CPLV RIC 1.8 II con l'isteresigrafo, dopo il trattamento termico in vuoto a 200°C.

I valori più significativi del campione B dopo il trattamento termico in vuoto a 200°C sono riportati in *Tabella 28*:

Grandezza Fisica	Valore misurato	Unità di misura
B_r	0.359	T
H_{cJ}	242.2	kA/m
H_{cB}	123.0	kA/m
BH_{max}	11.0	kJ/m^3

Tabella 28: Valori più significativi all'isteresigrafo del campione B del plastomagnete CPLV RIC 1.8 II, dopo il trattamento termico in vuoto a 200°C.

Il secondo è il campione B, che ha subito un trattamento termico in vuoto a 250°C. In *Figura 49* sono rappresentati i dati ottenuti all'isteresigrafo:

CPLVRIC 1.8 II 250 vu

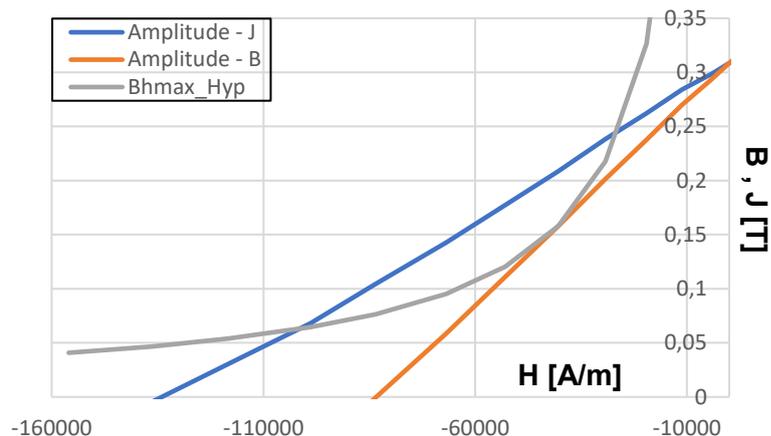


Figura 49: Risultati ottenuti analizzando il campione B del plastomagnete CPLV RIC 1.8 II con l'isteresigrafo, dopo il trattamento termico in vuoto a 250°C.

I valori più significativi del campione B dopo il trattamento termico in vuoto a 250°C sono riportati in *Tabella 29*:

Grandezza Fisica	Valore misurato	Unità di misura
B_r	0.308	T
H_{cJ}	133.9	kA/m
H_{cB}	83.4	kA/m
BH_{max}	6.4	kJ/m^3

Tabella 29: Valori più significativi all'isteresigrafo del campione B del plastomagnete CPLV RIC 1.8 II, dopo il trattamento termico in vuoto a 250°C.

Infine, il campione B che ha subito un trattamento termico in vuoto a 300°C. la curva di smagnetizzazione è raffigurata in *Figura 50*:

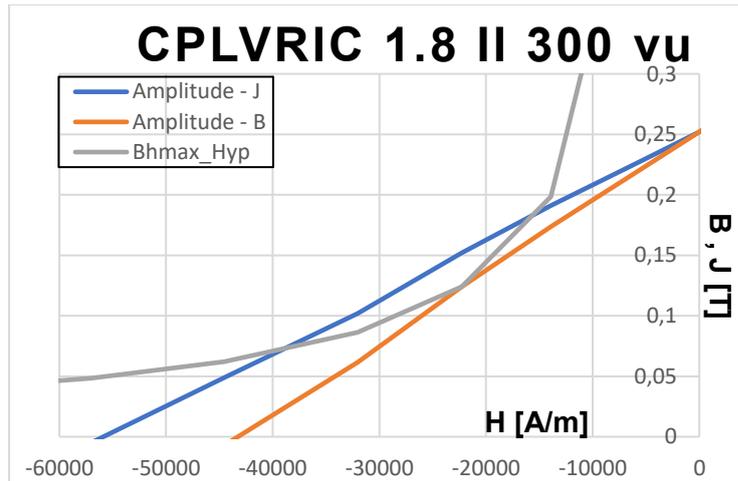


Figura 50: Risultati ottenuti analizzando il campione B del plastomagnete CPLV RIC 1.8 II con l'isteresigrafo, dopo il trattamento termico in vuoto a 300°C.

I valori più significativi del campione B dopo il trattamento termico in vuoto a 300°C sono riportati in *Tabella 30*:

Grandezza Fisica	Valore misurato	Unità di misura
B_r	0.252	T
H_{cJ}	55.9	kA/m
H_{cB}	43.3	kA/m
BH_{max}	2.8	kJ/m^3

Tabella 30: Valori più significativi all'isteresigrafo del campione B del plastomagnete CPLV RIC 1.8 II, dopo il trattamento termico in vuoto a 300°C.

Per poter valutare l'andamento delle proprietà magnetiche all'aumentare della temperatura del trattamento termico si mostrano in *Tabella 31* i dati ottenuti dal campione B del plastomagnete CPLV RIC 1.8 II non trattato termicamente, e dopo che ha subito i trattamenti termici.

Grandezza Fisica	Unità di misura	Reticolazione in vuoto a 160°C	Trattamento termico		
			200 °C	250°C	300°C
B_r	T	0.379	0,359	0,308	0,252
H_{cJ}	kA/m	292	242,2	133,9	55,9
H_{cB}	kA/m	140,4	123	83,4	43,3
BH_{max}	kJ/m^3	13,5	11	6,4	2,8

Tabella 31: Valori più significativi all'isteresigrafo del campione B del plastomagnete CPLV RIC 1.8 II, prima e dopo i trattamenti termici in vuoto a 200°C, 250°C, 300°C.

Anche in questo caso si vede che i valori magnetici tendono a diminuire all'aumentare della temperatura a cui viene effettuato il trattamento termico.

Per stabilire tuttavia se è migliore il trattamento in aria o in vuoto occorre riportare i dati ottenuti in un solo grafico, in *Figura 51*, e analizzare il risultato.

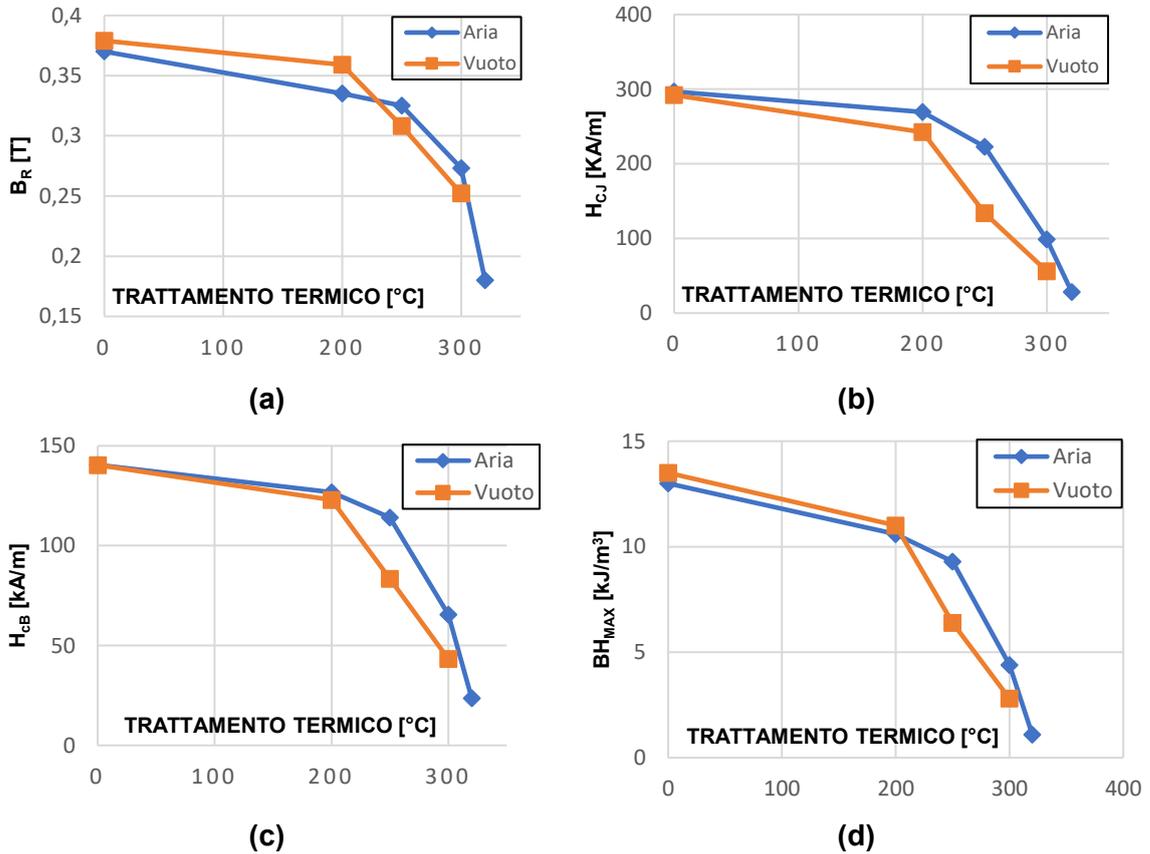


Figura 51: Andamento di B_r (a), H_{cJ} (b), H_{cB} (c) e BH_{MAX} (d) dei campioni A (aria) e B (vuoto) del plastomagnete CPLV RIC 1.8 II prima (punto 0) e dopo aver subito i trattamenti termici a 200°C, 250°C, 300°C, 320°C.

Nel caso del trattamento termico in vuoto non si è effettuata l'analisi a 320°C perché la stufa in vuoto in dotazione in laboratorio arriva ad una temperatura massima di 300°C.

Analizzando i dati tuttavia, si ottengono dei risultati inaspettati, infatti dopo il trattamento termico a 200°C i valori del campione in vuoto sono paragonabili a quelli in aria, ma da 250°C in poi si vede che i risultati ottenuti in aria sono migliori. La spiegazione di questo comportamento risiede in due fattori principali: il vuoto raggiunto dalla stufa e il tempo di trattamento termico. Per quanto riguarda i valori di vuoto, si può dire che la pompa, collegata alla stufa è in grado di creare un livello di medio vuoto (riga verde della *Tabella 32*), per cui non permette di raggiungere un vuoto sufficiente (riga arancione della *Tabella 32*) nella camera. Per questo motivo si ipotizza che il contenuto di ossigeno sia ancora rilevante.

Grado di vuoto	[torr]	[atm]
Pressione atmosferica	760	1
Basso vuoto (RV)	760 - 25	$9.87 \times 10^{-1} - 3 \times 10^{-2}$
Medio vuoto (MV)	$25 - 10^{-3}$	$3 \times 10^{-2} - 9.87 \times 10^{-7}$
Alto vuoto (HV)	$10^{-3} - 10^{-9}$	$9.87 \times 10^{-7} - 9.87 \times 10^{-13}$
Ultra alto vuoto (UHV)	$10^{-9} - 10^{-12}$	$9.87 \times 10^{-13} - 9.87 \times 10^{-16}$
Alto vuoto estremo (EHV)	$< 10^{-12}$	$< 9.87 \times 10^{-16}$
Vuoto perfetto	0	0

Tabella 32: Tabella illustrativa dei valori di pressione dei vari gradi di vuoto: la riga verde indica il grado di vuoto dello strumento utilizzato, la riga arancione indica il grado di vuoto auspicabile.

In secondo luogo, il trattamento termico in aria richiede all'incirca 1 ora considerando anche la rampa di salita della temperatura. Nel trattamento in vuoto i tempi sono molto più lunghi (soprattutto il raffreddamento), per cui i campioni rimangono all'interno della stufa per circa 6 ore, per cui l'ossigeno rimasto ha molto più tempo per diffondere ad una temperatura maggiore di quella ambiente.

Questo dovrebbe essere il motivo per spiegare la differenza tra i risultati rilevati in aria e vuoto.

6.4 Plastomagnete riciclato con fenolica – CPF RIC 1.8 ES II

Gran parte della preparazione del plastomagnete CPF RIC 1.8 ES II è analoga a quella del campione CPLV RIC 1.8 II descritta nel paragrafo precedente. La principale differenza consiste nell'essiccare la resina fenolica prima di miscelarla con le polveri di NdFeB. Tale procedimento è stato eseguito in stufa a vuoto per 4 ore a 60°C. In generale la temperatura tipica per i polimeri è di 80°C, tuttavia essendo una resina termoindurente con una soglia di reticolazione intorno a 100°C si è optato di operare a temperature e tempi più bassi. In seguito, sono riportati i dati di processo e caratterizzazione magnetica.

I parametri di pressatura, e le dimensioni del campione sono riportati in *Tabella 33*:

Parametri Strumentazione	Valore	Unità di misura
Altezza camera	7.1	mm
Pressione di mantenimento	10	bar
Pressione esercitata	114	bar
Pressione effettiva	114.15	bar
Parametri Campione		
Altezza campione	3.6	mm
Diametro campione	40.63	mm
Area campione	1295.88	mm ²

Tabella 33: Parametri di pressatura e dimensioni del plastomagnete CPF RIC 1.8 ES II.

Il trattamento termico di reticolazione è stato eseguito nella stufa a vuoto alle stesse condizioni del campione precedente. Il campione si presenta nella seguente forma, vedi *Figura 52*, con cui verrà magnetizzato e caratterizzato all'isteresigrafo.

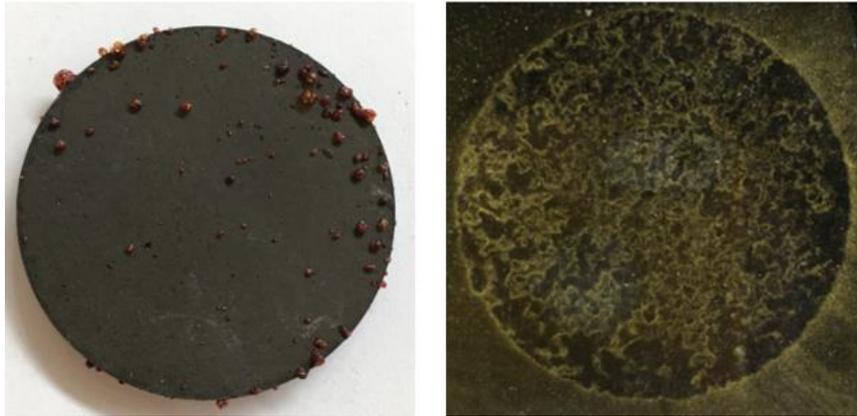


Figura 52: Plastomagnete CPF RIC 1.8 II dopo che è stato estratto dalla stufa in vuoto. A destra si può vedere una foto del medesimo campione analizzato con la carta verde.

Come si può vedere in *Figura 52* dopo che viene estratto del forno, la resina fenolica è diffusa in superficie e ha creato delle bolle che dovranno essere rimosse prima dell'analisi all'isteresigrafo. Questo implica che con questo tipo di resina si ha una fuoriuscita di materiale.

Inoltre, grazie alla carta verde è possibile osservare che l'orientamento dei grani non è nella stessa direzione della magnetizzazione. Questo probabilmente è dovuto all'anisotropia residua dei magneti originali che provoca un effetto negativo sui risultati magnetici. I dati ottenuti all'isteresigrafo sono riportati in *Figura 53*:

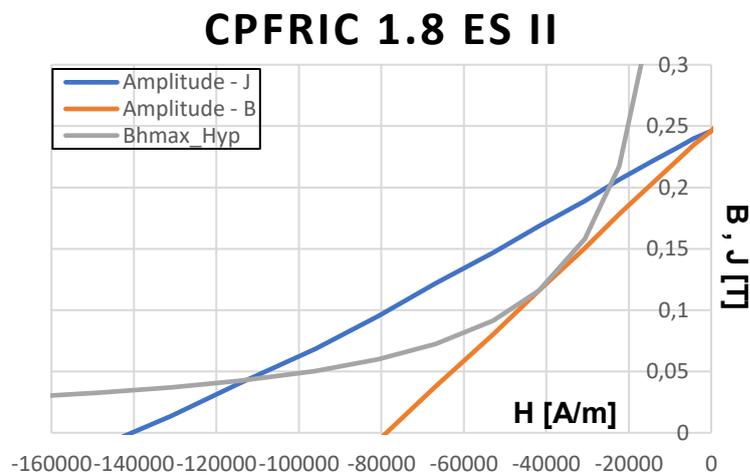


Figura 53: Risultati ottenuti analizzando il plastomagnete CPF RIC 1.8 ES II con l'isteresigrafo.

I valori più significativi del plastomagnete CPF RIC 1.8 ES II sono riportati in (*Tabella 34*):

Grandezza Fisica	Valore misurato	Unità di misura
B_r	0.246	T
H_{cJ}	140.6	kA/m
H_{cB}	78.7	kA/m
BH_{max}	4.8	kJ/m^3

Tabella 34: Valori più significativi all'isteresigrafo del plastomagnete CPF RIC 1.8 ES II.

Paragonando i valori magnetici del magnete di hard disk da cui è stato rimosso lo strato di nichel protettivo, riportati in *Tabella 1*, e i valori magnetici di un plastomagnete ideale per

un motore elettrico frazionario, in *Tabella 2*, con i dati ottenuti dal plastomagnete CPF RIC 1.8 ES II si ottiene la *Tabella 35*:

Grandezza Fisica	Plastomagnete	Hard disk	Perdita	Plastomagnete	Perdita
B_r [T]	0.246	1.165	78.88 %	0.6	59.00 %
H_{cJ} [kA/m]	140.6	1396.5	89.93 %	600	76.57 %
H_{cB} [kA/m]	78.7	867	90.92 %	265	70.30 %
BH_{max} [kJ/m ³]	4.8	255.9	98.12 %	40	88.00 %

Tabella 35: Tabella di confronto tra i valori magnetici di un magnete di un hard disk da cui è stato rimosso lo strato protettivo di nichel e un plastomagnete ideale per un motore elettrico frazionario con i valori del plastomagnete CPF RIC 1.8 ES II.

Anche in questo caso i valori sono molto al di sotto di quelli attesi. Anche con il plastomagnete CPF RIC 1.8 ES II si è deciso di creare due campioni, visibili in *Figura 54*, per effettuare i trattamenti termici in aria e in vuoto.



Figura 54: Campioni ottenuti spezzando a metà il plastomagnete CPF RIC 1.8 ES II. Il campione A subirà un trattamento termico in aria, mentre il campione B in vuoto.

Le dimensioni dei campioni sono riportate in *Tabella 36*:

	Grandezza fisica	Valore misurato	Unità di misura
Campione A	Altezza	3.60	mm
	Diametro	40.72	mm
	Area	779.53	mm ²
	Lato quadrato	27.92	mm
Campione B	Altezza	3.71	mm
	Diametro	40.72	mm
	Area	451.8	mm ²
	Lato quadrato	21.26	mm

Tabella 36: Dimensioni dei campioni A e B del plastomagnete CPF RIC 1.8 ES II.

In tabella sono riportati area e lato del quadrato perché nel programma dell'isteresigrafo non è presente la geometria a disco, per cui i valori sono stati inseriti come se il campione avesse un'area quadrata.

Il campione A ha subito diversi trattamenti termici in aria a 200°C, 250°C, 300°C e 320°C.

Il primo campione analizzato, i cui risultati sono mostrati in *Figura 55*, è quello che ha subito

il trattamento termico a 200°C.

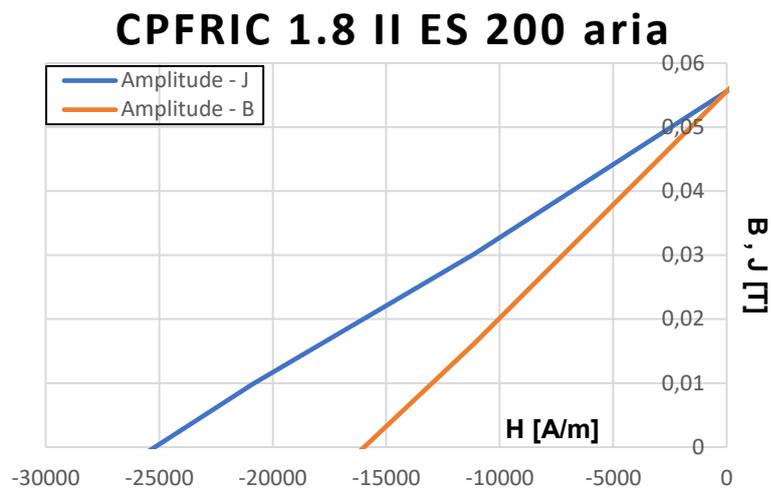


Figura 55: Risultati ottenuti analizzando il campione A del plastomagnete CPF RIC 1.8 ES II con l'isteresigrafo, dopo il trattamento termico in aria a 200°C.

I valori più significativi del campione A dopo il trattamento termico in aria a 200°C sono riportati in *Tabella 37*:

Grandezza Fisica	Valore misurato	Unità di misura
B_r	0.056	T
H_{cJ}	25.2	kA/m
H_{cB}	16.0	kA/m
BH_{max}	0.2	kJ/m^3

Tabella 37: Valori più significativi all'isteresigrafo del campione A del plastomagnete CPF RIC 1.8 ES II, dopo il trattamento termico in aria a 200°C.

Dato che i valori ottenuti in questo caso sono molto bassi, e aumentando la temperatura del trattamento termico le proprietà magnetiche andranno sempre più a diminuire raggiungendo i valori non misurabili dall'isteresigrafo. Tuttavia, per poter avere delle indicazioni sul comportamento magnetico del materiale si è utilizzato il coercimetro, mostrato in *Figura 56*. Tale strumento può rilevare solo il campo magnetico della completa smagnetizzazione e quindi nel nostro caso H_{cJ} .

In *Tabella 38* sono riportati i dati ottenuti al coercimetro per i trattamenti termici in aria a 300°C e 320°C.



Figura 56: Coercimetro utilizzato per misurare H_{cJ} del campione A del plastomagnete CPF RIC 1.8 ES II, che ha subito trattamento termico in aria a 300°C e 320°C.

Trattamento termico a 300°C in aria		
Grandezza Fisica	Valore misurato	Unità di misura
H_{cJ}	11.30	kA/m
Trattamento termico a 320°C in aria		
Grandezza Fisica	Valore misurato	Unità di misura
H_{cJ}	11.38	kA/m

Tabella 38: Valori di H_{cJ} misurati al coercimetro del campione A del plastomagnete CPF RIC 1.8 ES II, che ha subito trattamento termico in aria a 300°C e 320°C.

Di seguito viene quindi riportata una tabella con i valori magnetici principali ottenuti analizzando il campione A dopo i vari trattamenti termici in aria:

Campione: CPF RIC 1.8 ES II			Trattamento termico		
Grandezza Fisica	Unità di misura	Reticolazione in vuoto a 160°C	Aria 200 °C	Aria 300°C	Aria 320°C
B_r	T	0.246	0.056	-	-
H_{cJ}	kA/m	140.6	25.2	11.30	11.38
H_{cB}	kA/m	78.7	16.0	-	-
BH_{max}	kJ/m^3	4.8	0.2	-	-

Tabella 39: Valori magnetici più significativi all'isteresigrafo del campione A del plastomagnete CPF RIC 1.8 ES II, prima e dopo i trattamenti termici in aria a 200°C, 300°C, 320°C.

I trattamenti in aria del campione con la resina fenolica essiccata hanno dati risultati poco rilevanti difficilmente utilizzabili in una applicazione magnetica.

Verranno trattati ora i dati relativi al campione B non trattato, presentati in *Figura 57*, e dopo che ha subito i trattamenti termici in vuoto a 200 °C, 250°C e 300°C. I dati ottenuti sono esibiti in ordine in *Figura 58*, *Figura 59*, *Figura 60*.

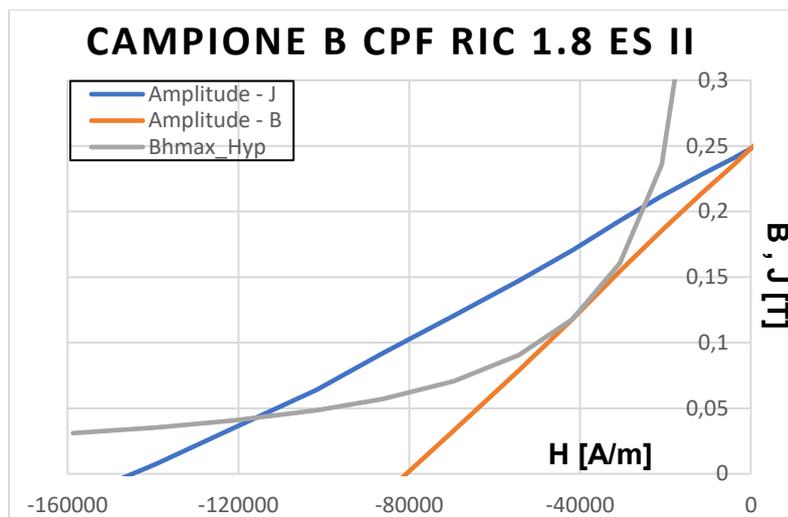


Figura 57: Risultati ottenuti analizzando il campione B, non trattato termicamente, del plastomagnete CPF RIC 1.8 ES II con l'isteresigrafo.

I valori più significativi del campione B non trattato termicamente sono riportati in *Tabella 40*:

Grandezza Fisica	Valore misurato	Unità di misura
B_r	0.248	T
H_{cJ}	144.8	kA/m
H_{cB}	80.7	kA/m
BH_{max}	4.9	kJ/m^3

Tabella 40: Valori più significativi all'isteresigrafo del campione B del plastomagnete CPF RIC 1.8 ES II, dopo il trattamento termico in vuoto a 200°C.

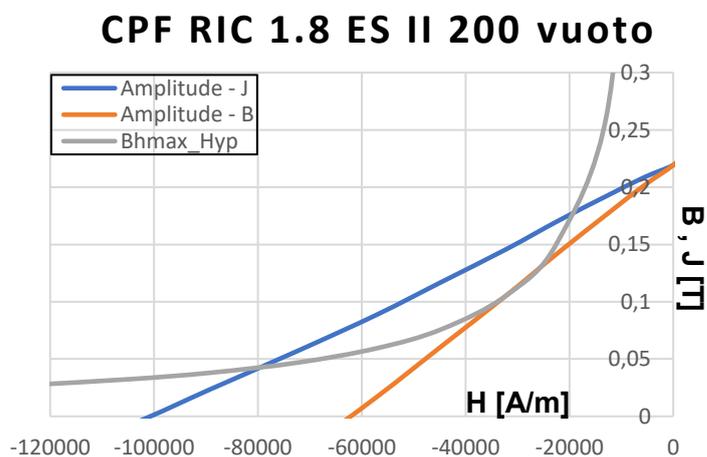


Figura 58: Risultati ottenuti analizzando il campione B del plastomagnete CPF RIC 1.8 ES II con l'isteresigrafo, dopo il trattamento termico in vuoto a 200°C.

I valori più significativi del campione B dopo il trattamento termico in vuoto a 200°C sono riportati in *Tabella 41*:

Grandezza Fisica	Valore misurato	Unità di misura
B_r	0.219	T
H_{cJ}	100.9	kA/m
H_{cB}	62.2	kA/m
BH_{max}	3.4	kJ/m^3

Tabella 41: Valori più significativi all'isteresigrafo del campione B del plastomagnete CPF RIC 1.8 ES II, dopo il trattamento termico in vuoto a 200°C.

CPFRIC 1.8 ES II 250 vuoto

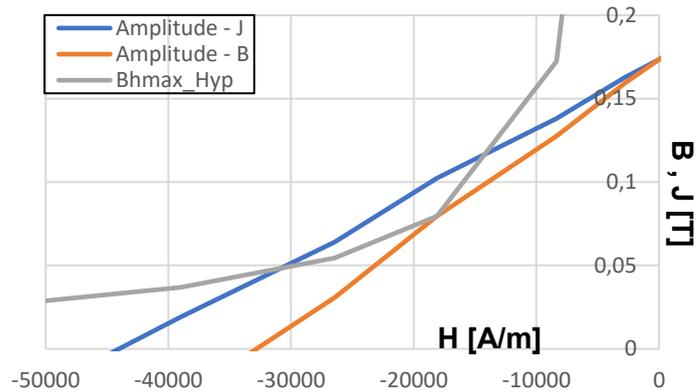


Figura 59: Risultati ottenuti analizzando il campione B del plastomagnete CPF RIC 1.8 ES II con l'isteresigrafo, dopo il trattamento termico in vuoto a 250°C.

I valori più significativi del campione B dopo il trattamento termico in vuoto a 250°C sono riportati in *Tabella 42*:

Grandezza Fisica	Valore misurato	Unità di misura
B_r	0.174	T
H_{cJ}	44.0	kA/m
H_{cB}	32.8	kA/m
BH_{max}	1.4	kJ/m^3

Tabella 42: Valori più significativi all'isteresigrafo del campione B del plastomagnete CPF RIC 1.8 ES II, dopo il trattamento termico in vuoto a 250°C.

CPF RIC 1.8 ES II 300 vuoto

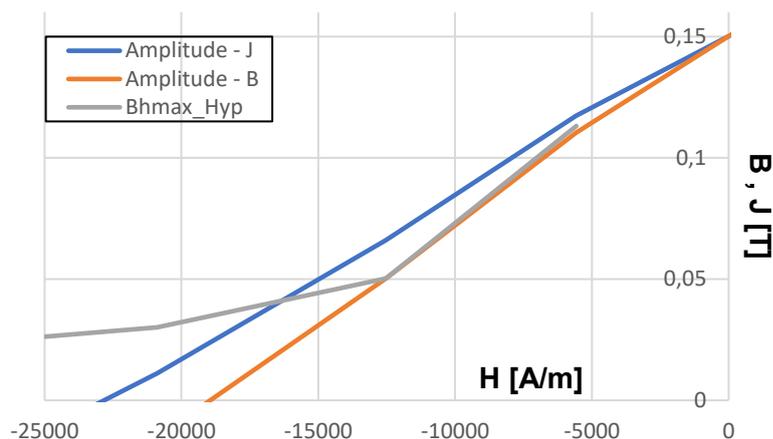


Figura 60: Risultati ottenuti analizzando il campione B del plastomagnete CPF RIC 1.8 ES II con l'isteresigrafo, dopo il trattamento termico in vuoto a 300°C.

I valori più significativi del campione B dopo il trattamento termico in vuoto a 300°C sono riportati in *Tabella 43*:

Grandezza Fisica	Valore misurato	Unità di misura
B_r	0.150	T
H_{cJ}	22.8	kA/m
H_{cB}	19.0	kA/m
BH_{max}	0.6	kJ/m^3

Tabella 43: Valori più significativi all'isteresigrafo del campione B del plastomagnete CPF RIC 1.8 ES II, dopo il trattamento termico in vuoto a 300°C.

Anche in questo caso si riporta in *Tabella 44* un confronto tra i valori ottenuti prima e dopo i vari trattamenti termici in vuoto.

Campione B di CPF RIC 1.8 ES II			Trattamento termico		
Grandezza Fisica	Unità di misura	Reticolazione in vuoto a 160°C	Vuoto 200 °C	Vuoto 250°C	Vuoto 300°C
B_r	T	0.248	0.219	0.174	0.150
H_{cJ}	kA/m	144.8	100.9	44.0	22.8
H_{cB}	kA/m	80.7	62.2	32.8	19.0
BH_{max}	kJ/m^3	4.9	3.4	1.4	0.6

Tabella 44: Valori più significativi all'isteresigrafo del campione B del plastomagnete CPF RIC 1.8 ES II, prima e dopo i trattamenti termici in vuoto a 200°C, 250°C, 300°C.

In questo caso, non avendo dati confrontabili tra di loro per i trattamenti in aria e quelli in vuoto, non verranno riportati i grafici riassuntivi dei valori di B_r , H_{cJ} , H_{cB} e BH_{max} dei campioni A e B del plastomagnete CPF RIC 1.8 ES II.

Per quanto riguarda i risultati dei trattamenti termici in vuoto si sono ottenuti valori nettamente migliori rispetto a quelli in aria. Questa differenza potrebbe essere dovuta alle capacità igrofiliche della resina fenolica che in aria sono molto più accentuate. Invece, confrontandola con la resina epossidica tutti i risultati sono inferiori sia per il campione non

trattato, sia per quelli trattati termicamente. Paragonando i trattamenti termici in vuoto tra le due resine si vede un decremento, all'aumentare della temperatura, maggiore nel caso della resina fenolica del circa 5% per tutti i parametri magnetici considerati. Inoltre, il trattamento di essiccazione della resina fenolica sembra non aver portato ad alcun beneficio.

Alla luce di quanto emerso possiamo dire che la resina epossidica fornisce migliori risultati rispetto alla resina fenolica sia per quanto riguarda i valori magnetici, sia per quanto riguarda la resistenza alla smagnetizzazione in funzione della temperatura.

Per questi motivi per le applicazioni future si consiglia di utilizzare solamente la resina epossidica per fabbricare plastomagneti riciclati.

6.5 Plastomagnete riciclato e orientato – RIC OR LV

L'ultimo plastomagnete realizzato in questo lavoro di tesi è stato il RIC OR LV. In questo caso in glove box con atmosfera di argon sono stati macinati 50 g di polveri per ottenere tre diversi provini, e sono state miscelate con l'1.8 % di resina epossidica.

La composizione della miscela è riportata in *Tabella 45*:

	NdFeB 45 $\mu\text{m} < x < 1 \text{ mm}$	Resina Epossidica	Miscela
Massa [g]	49.10	0.90	50.00

Tabella 45: Composizione del plastomagnete RIC OR LV.

È stato stampato un provino parallelepipedo di dimensioni 55 x 10 x 7 mm circa. Allineando le polveri con l'isteresigrafo si ottengono cilindri di dimensioni 20 x 15 circa, per cui è necessario unire due cilindri in serie per raggiungere le dimensioni della camera dello stampo della pressa idraulica. Una volta stampato il campione sarà trattato termicamente come i precedenti.

Sono stati preparati tre quantitativi di polvere allineati in modo tale da usare il primo come termine di paragone, mentre gli altri due verranno uniti in un unico plastomagnete.

Analizzando il primo quantitativo di polvere all'isteresigrafo si sono ottenuti i risultati in *Tabella 46*:

Quantitativo di polvere 1 (massa = 15.53 g)					
Grandezza Fisica	Unità di misura	D3	D2	D1	D0
B_r	T	0.459	0.476	0.471	0.456
H_{cJ}	kA/m	243.9	295.5	344.8	391.6
H_{cB}	kA/m	161.4	167.0	174.1	180.0
BH_{max}	kJ/m^3	23.9	25.0	24.5	23.2

Tabella 46: Grandezze fisiche principali del provino 1 del plastomagnete RIC OR LV.

D3 (diametro: 15 mm, altezza 23 mm), D2 (altezza: 21.5 mm) e D3 (altezza 20.00 mm) sono tre dischi di ottone armonico, che vengono utilizzati nell'analisi delle polveri all'isteresigrafo per determinare con esattezza l'altezza del cilindro di polvere compattata.

Siccome con 15.53 g le polveri non sono state compattate in modo adeguato si è deciso di effettuare un'altra analisi senza dischi, impostando una altezza della camera che compatta le polveri a 18.5 mm, e per comodità si è riportata con la nomenclatura D0.

Il quantitativo di polvere 2 è stato solamente magnetizzato all'isteresigrafo seguendo l'ordine di compattazione D3, D2, D1, senza salvare i dati ottenuti, mentre per il quantitativo di polvere 3 si è seguito lo stesso ordine di compattazione e i dati ottenuti con l'isteresigrafo sono riportati in *Tabella 47*:

Provino 3 (massa = 17.100 g)				
Grandezza Fisica	Unità di misura	D3	D2	D1
B_r	T	0.441	0.431	0.423
H_{cJ}	kA/m	307.8	373.5	423.7
H_{cB}	kA/m	166.2	170.8	176.7
BH_{max}	kJ/m^3	21.8	20.9	20.4

Tabella 47: Grandezze fisiche principali del provino 3 del plastomagnete RIC OR LV.

Questi due provini sono stati uniti per ottenere il plastomagnete RIC OR LV, collegando il polo nord di uno con il polo sud dell'altro in modo da avere la successione S-N-S-N, per ottenere un unico magnete Sud (S) – Nord (N). Dopo averli uniti all'interno dello stampo della pressa sono stati compattati.

I parametri di pressatura, e le dimensioni del campione sono le seguenti (*Tabella 48*):

Parametri Strumentazione	Valore	Unità di misura
Altezza camera	20	mm
Pressione di mantenimento	10	bar
Pressione esercitata	50	bar
Pressione effettiva	600	MPa
Parametri Campione		
Altezza campione	7.00	mm
Lunghezza campione	56.20	mm
Larghezza campione	10.26	mm

Tabella 48: Parametri di pressatura e dimensioni del plastomagnete RIC OR LV.

Dopo aver estratto il campione dalla pressa è stato analizzato alla carta verde, come illustrato in *Figura 61*:



Figura 61: Plastomagnete RIC OR LV appena estratto dalla pressa. A destra si può vedere la sua analisi con la carta verde.

Con la carta verde si nota che il campione finale rispecchia l'andamento dei due quantitativi di polvere iniziale (S-N-S-N). In sostanza il campione ha mantenuto l'allineamento impostato alle polveri con l'isteresigrafo.

A questo punto il plastomagnete è pronto per subire il trattamento termico in stufa a vuoto a 160°C per 6 ore, per permettere alla resina di reticolare. In seguito, il plastomagnete è stato tagliato per ottenere due diversi campioni da analizzare. Le dimensioni dei campioni sono riportate in *Tabella 49*.

Parametri	Unità di misura	Campione A	Campione B
Lunghezza	mm	10.26	10.26
Larghezza	mm	8.83	8.72
Altezza	mm	6.62	7.22

Tabella 49: Parametri dei campioni A e B del plastomagnete RIC OR LV.

Di seguito sono riportati i campioni A e B, rispettivamente in *Figura 62* e in *Figura 63*, analizzati con la carta verde sul piano longitudinale e perpendicolare alla magnetizzazione.

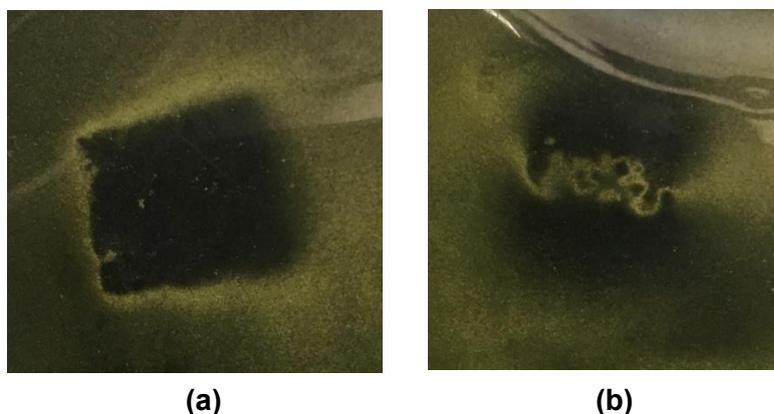


Figura 62: Analisi con la carta verde del campione A del plastomagnete RIC OR LV. In figura (a) si vede il piano perpendicolare, mentre in figura (b) il piano longitudinale.

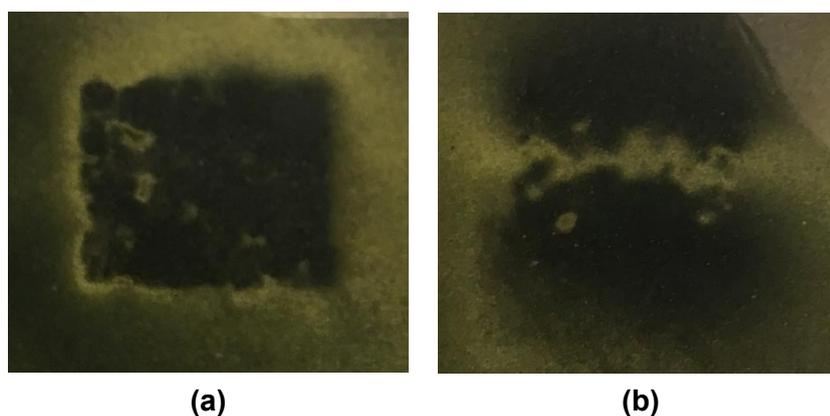


Figura 63: Analisi con la carta verde del campione B del plastomagnete RIC OR LV. In figura (a) si vede il piano perpendicolare, mentre in figura (b) il piano longitudinale.

Dall'analisi visiva ottenuta con la carta verde si vede che orientando in modo appropriato le parti tagliate del plastomagnete, si sono ottenuti dei campioni con orientazione quasi univoca dei domini magnetici. Questo risultato è molto importante, perché nei plastomagneti preparati in precedenza si notava sempre una struttura a macchie/non omogenea sul piano perpendicolare; mentre con questo campione, si ha una struttura omogenea scura sullo

stesso piano e una distinzione netta tra polo N e polo S sul piano longitudinale.

I campioni sono ora pronti per essere magnetizzati e caratterizzati magneticamente. I grafici relativi al ciclo di isteresi del campione A e del campione B sono mostrati rispettivamente in *Figura 64* e in *Figura 65*:

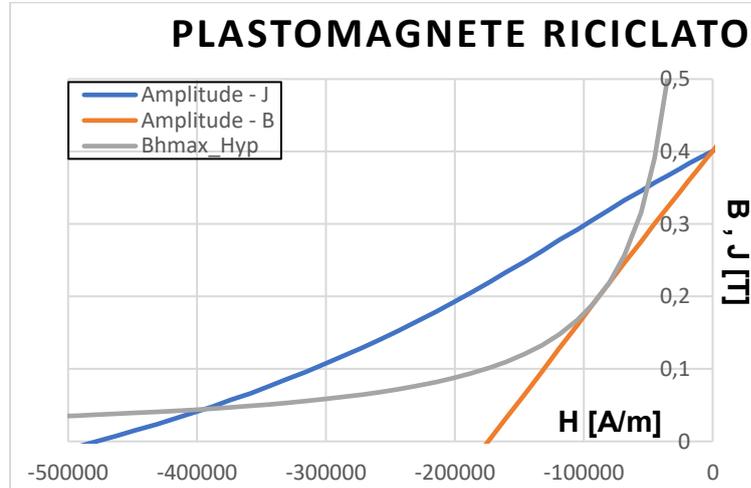


Figura 64: Risultati ottenuti analizzando il campione A del plastomagnete RIC OR LV con l'isteresigrafo.

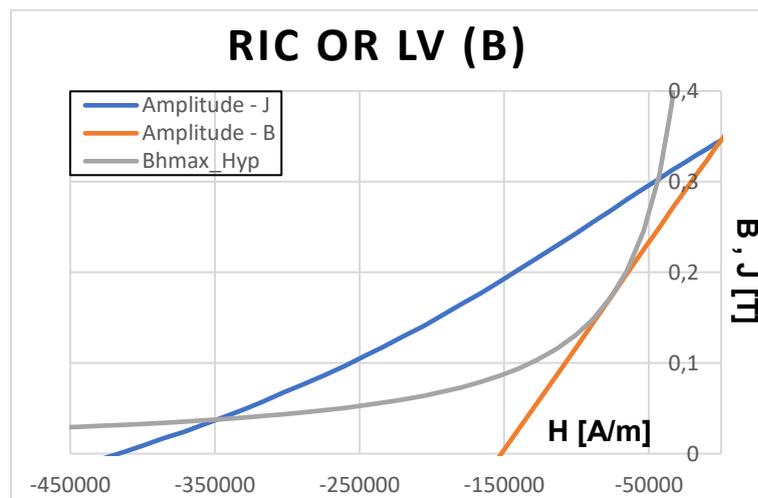


Figura 65: Risultati ottenuti analizzando il campione B del plastomagnete RIC OR LV con l'isteresigrafo.

I valori magnetici principali dei campioni 1 e 2 sono riportati in *Tabella 50*:

Grandezza Fisica	Unità di misura	Campione A	Campione B
B_r	T	0.401	0.345
H_{cJ}	kA/m	478.1	416.4
H_{cB}	kA/m	174.1	152.0
BH_{max}	kJ/m^3	17.6	13.1

Tabella 50: Valori magnetici principali dei campioni 1 e 2 del plastomagnete RIC OR LV analizzati all'isteresigrafo.

In conclusione, quindi si può affermare che i valori magnetici principali ottenuti con il campione A del plastomagnete RIC OR LV sono superiori sia a quelli del plastomagnete

CPLV RIC 1.8 II, sia a quelli del CPF RIC 1.8 ES II. I valori magnetici del campione B, sono leggermente più bassi come induzione residua, ma presentano interessanti valori di H_{cJ} . Si nota che l'effetto dell'anisotropia residua può essere ridimensionato allineando le particelle; tuttavia esso persiste ancora ed ulteriori studi in merito saranno discussi nei capitoli successivi.

7. Magnetizzazione delle polveri e studio dell'anisotropia

7.1 Introduzione all'analisi delle polveri

Dopo un'attenta analisi si è ipotizzato quali potrebbero essere le cause principali del calo prestazionale dei magneti dopo il riciclo, e principalmente sono: l'ossigeno adsorbito sulle polveri macinate, la microstruttura delle polveri e l'anisotropia delle polveri magnetiche.

Per quanto riguarda l'**ossigeno** con un'analisi si è dimostrato che la semplice rimozione dello strato protettivo di Nichel dal magnete non basta a farlo ossidare quando si trova in una struttura compatta massiva (bulk).

Questo porta a pensare che quindi l'ossigeno rappresenta un problema in fase di macinazione con il mulino a palette, infatti riducendo la taglia delle particelle aumenta la loro SSA, ovvero la superficie libera esposta all'ambiente esterno rispetto al volume della particella stessa, il che la rende molto più reattiva e quindi l'ossigeno riesce ad adsorbirsi sulla sua superficie, e per desorbirlo è necessario effettuare trattamenti costosi e non completamente efficaci, che non sarebbero sostenibili in un futuro possibile processo di riciclo meccanico.

Per queste ragioni quindi bisogna cercare di limitare il più possibile il quantitativo di ossigeno adsorbito durante la macinazione, per questo come visto nel capitolo 5 i magneti vengono macinati, setacciati ed eventualmente miscelati con le resine in glove box con atmosfera di argon, oppure come si vedrà nel capitolo 8 si effettua direttamente la macinazione in un mulino a palette in vuoto, o in atmosfera modificata sempre di argon.

A testimoniare l'aumento dell'ossigeno nelle polveri dopo macinazione si sono effettuati dei test con il LECO, uno strumento che sfrutta la fusione di piccole quantità di polveri (1 g circa) per analizzare le sostanze volatili prodotte così da poter stimare le quantità in ppm di H_2 , N_2 e soprattutto O_2 presenti nel campione analizzato.

Per indagare la microstruttura delle polveri sono state effettuate delle analisi al SEM.

Infine, l'ultimo problema investigato è l'anisotropia, infatti i magneti degli hard disk sono magnetizzati e orientati (con un campo da 1.5 T) prima di essere pressati nella loro forma definitiva e poi sinterizzati, in modo tale da garantire una orientazione univoca di tutti i singoli domini magnetici per amplificare al massimo la forza magnetica del componente finale.

Questo tuttavia rappresenta un limite per il riciclo di tali magneti, infatti non essendo materiali isotropi devono essere nuovamente orientati secondo i domini già esistenti e non più modificabili in un processo di riciclo meccanico.

Le possibili soluzioni a questo problema sono quindi:

- 1- Rendere le polveri macinate nuovamente isotrope per poi poter orientare i grani a piacere.
- 2- Allineare il più possibile le polveri anisotrope per poter sfruttare la magnetizzazione già esistente.

Per quanto riguarda il primo punto, ovvero il tentativo di isotropizzazione delle polveri, in base a quanto riscontrato in letteratura bisogna macinare le polveri con una grana minore di 300 nm, in quanto questo rappresenta la dimensione critica per cui al di sotto si trovano particelle con al loro interno un monodominio magnetico, in cui si ha un solo grano orientato in una direzione e un unico verso.

Tuttavia, con la strumentazione a nostra disposizione per questo lavoro di tesi non si può raggiungere una dimensione di macinazione così fine, per cui non è indagabile in questo contesto.

Per testare una via alternativa si è provato ad indagare il comportamento magnetico in temperatura delle polveri per capire se ha un qualche effetto sui domini, ma sottoponendo i campioni in trattamento termico in alto vuoto (forno TAV) e analizzando successivamente le polveri con il LECO.

Per questi motivi nei paragrafi successivi vengono fatti diversi studi sulla polvere macinata per approfondire l'effetto, ed eventuale eliminazione, dell'anisotropia residua. La polvere macinata è ottenuta sempre da hard disk macinando con il mulino a palette dentro la glove box lavando con argon.

7.2 Analisi effettuate

I test vengono effettuati con l'idea di massimizzare l'anisotropia cercando di allineare le polveri prima di pressarle. Per effettuare i test sulle polveri con l'isteresigrafo è indispensabile una serie di strumenti mostrati in *Figura 66*, e che verranno descritti nei capitoli successivi.

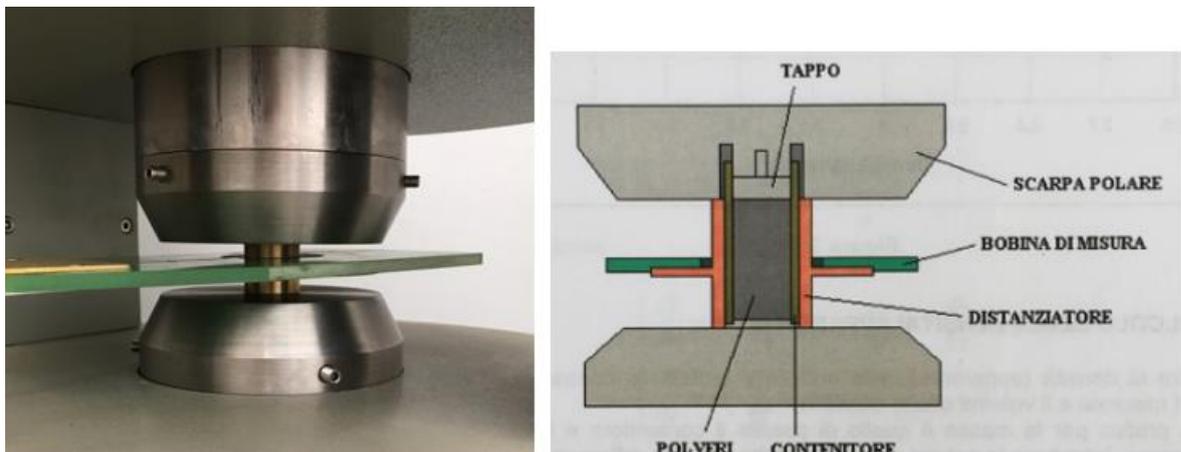


Figura 66: Strumentazione utilizzata per effettuare un'analisi delle polveri all'isteresigrafo. A destra si può vedere una schematizzazione dei componenti presa dal manuale di utilizzo dell'isteresigrafo.

7.2.1 Quantitativo ideale di polveri per l'analisi con l'isteresigrafo

Il primo test condotto serviva per capire il giusto quantitativo di polveri da analizzare all'isteresigrafo per avere una buona compattazione delle polveri.

Per analizzare le polveri all'isteresigrafo infatti, bisogna inserirle all'interno di un cilindro cavo in ottone armonico per poi poterlo introdurre all'interno dei poli di analisi. Per aiutare l'utente a conoscere il volume interno della camera in cui sono contenute le polveri durante la fase di compattazione a mano (pressa manuale), vengono utilizzati tre dischi in ottone armonico, mostrati in *Figura 67*, denominati:

- Disco 3 (D3) con altezza pari a 23 mm
- Disco 2 (D2) con altezza pari a 21.5 mm
- Disco 1 (D1) con altezza pari a 20.0 mm



Figura 67: Poli dell'isteresigrafo utilizzati per l'analisi delle polveri. In figura si possono vedere anche il cilindro cavo in ottone armonico e i tre piatti distanziatori D3, D2, D1.

Quindi, sapendo che il raggio interno del cilindro di ottone armonico è pari a 15 mm e conoscendo l'altezza di ogni disco si può conoscere esattamente il volume, che può essere utilizzato per conoscere la densità delle polveri compattate se si conosce anche la loro massa.

Si è partiti inserendo 10.11 g di polveri all'interno del cilindro di ottone e si è fatta l'analisi con la bobina LJ26 partendo dal D3, passando poi a D2 e infine a D1. Tuttavia, una volta chiusi i poli dell'isteresigrafo con il D1 si è potuto constatare che le polveri non venivano pressate correttamente, in quanto non veniva fatto alcuno sforzo per riuscire a serrare i poli.

Si è dunque deciso di aumentare il quantitativo di polveri seguendo vari step:

1. Massa: 11.11 g → Compattata con D3
2. Massa: 11.11 g → Compattata con D2
3. Massa: 11.11 g → Compattata con D1
4. Massa: 12.11 g → Compattata con D2
5. Massa: 12.11 g → Compattata con D1
6. Massa: 13.11 g → Compattata con D1
7. Massa: 14.11 g → Compattata con D1
8. Massa: 15.11 g → Compattata con D1
9. Massa: 16.11 g → Compattata con D1
10. Massa: 11.11 g → Compattata con D1
11. Massa: 17.11 g → Compattata con D1

I risultati ottenuti sono visibili in *Figura 68*.

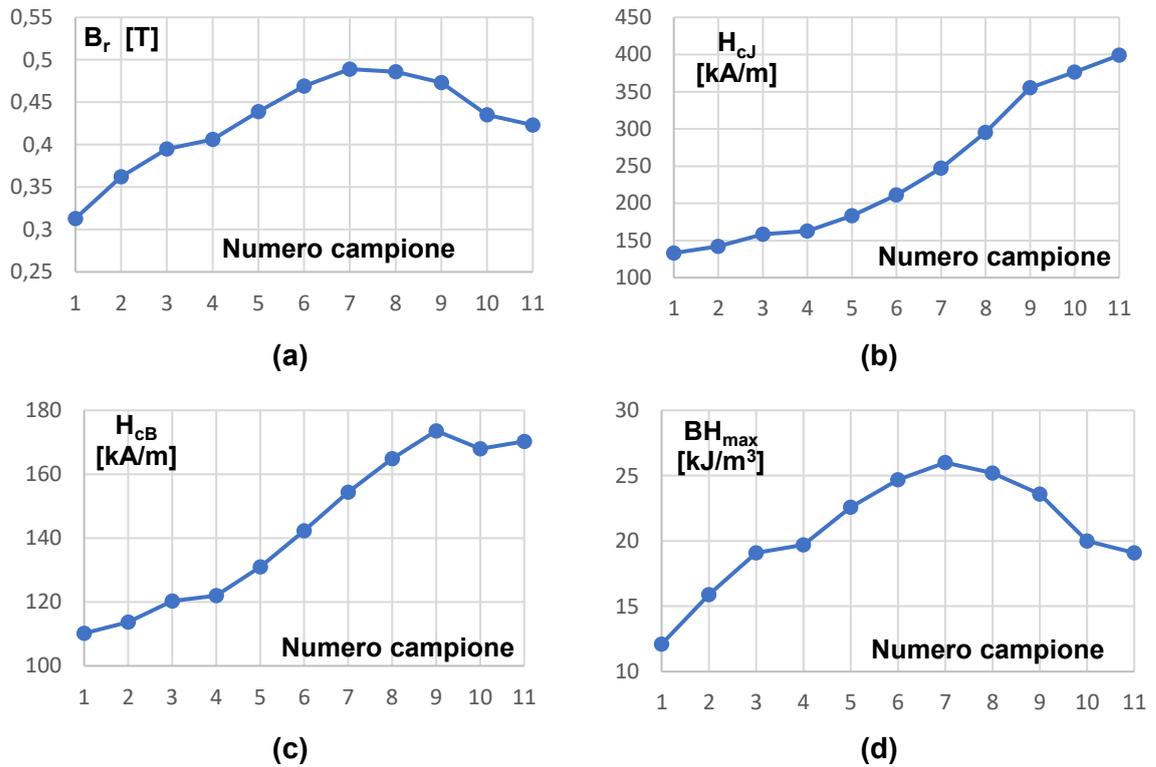


Figura 68: Andamento delle principali grandezze magnetiche misurate all'isteresigrafo partendo da una massa di 10.11 g compattata con D3 (campione 1), fino ad arrivare a 17.11 g compattati con D1 (campione 11).

Arrivati a 17.11 g si è constatato che quella fosse la quantità giusta per garantire una corretta pressatura delle polveri, e in più analizzando l'andamento dei parametri magnetici si è rilevato anche il contenuto che massimizza il valore di H_{cJ} .

Per cui si è fatta una analisi con una massa di 17.12 g compattata subito con il disco 1, per verificare la possibilità di ottimizzare i tempi facendo una sola analisi, ma le polveri compattate e poi magnetizzate non riescono ad allineare i grani in modo corretto, per cui si è provato ad inserire nel cilindro di ottone una massa di 17.12 g e si è poi compattato con la sequenza di D3, D2 e D1.

Per capire quale sia il metodo più vantaggioso verranno proposte in *Tabella 51* i valori magnetici principali di tutti e tre i casi, per poter effettuare una comparazione immediata.

metodologia utilizzata	Sequenza 10.11 – 17.11 g	Subito D1 17.12 g	Sequenza D3,D2,D1 17.12 g
Campione	17.11 g D1	17.12 g D1	17.12 g D1
B_r [T]	0,423	0,35	0,435
H_{cJ} [kA/m]	399,1	233,8	240,4
H_{cB} [kA/m]	170,3	125,1	145,6
BH_{max} [kJ/m³]	19,1	12,0	18,6

Tabella 51: Valori magnetici principali ottenuti analizzando all'isteresigrafo le polveri prima con un aumento del quantitativo di polveri da 10 a 17 g, poi con un'analisi con 17 g e D1, e infine un'analisi con 17 g e una sequenza di compattazione D3, D2, D1.

Alla luce di quanto detto si ritiene che il metodo corretto di analisi sia utilizzare una massa di 17.11 g ed effettuare una sequenza di compattazione passando da D3 a D2 a D1 in modo tale da compattare gradualmente le polveri mentre vengono magnetizzate; anche se la sequenza di aumento dei grammi da 10 a 17 ha fornito risultati migliori sulla magnetizzazione residua H_{cJ} .

7.2.2 Analisi delle polveri dopo trattamento termico in TAV

Dato che i trattamenti termici effettuati in stufa a vuoto sui plastomagneti (descritti nel capitolo 6) non hanno portato buoni risultati in ottica di studiare l'effetto di anisotropia residua, si è deciso di provare a usare il forno TAV presente in laboratorio, riprodotto in *Figura 69*, per effettuare un trattamento termico in alto vuoto.



Figura 69: Forno TAV per trattamenti termici in alto vuoto.

Per poter effettuare un confronto sui valori magnetici prima e dopo il trattamento termico in TAV si sono creati due diversi campioni utilizzando polveri di NdFeB macinate in glove box in atmosfera di argon.

- 1- Campione M: Polvere solo macinata e non trattata termicamente con un peso 17.12 g. La caratterizzazione magnetica tramite l'isteresigrafo usando i dischi nel seguente ordine di compattazione D3, D2, D1 ha dato i risultati in *Tabella 52*.

Campione	Unità di misura	D3	D2	D1
B_r	[T]	0.435	0.221	0.350
H_{cJ}	[kA/m]	240.4	128.4	233.8
H_{cB}	[kA/m]	145.6	81.7	125.1
BH_{max}	[kJ/m ³]	18.6	5.0	12.0

Tabella 52: Valori magnetici principali del campione M compattato con D3, D2 e D1.

2- Campione T: Si sono pesati 17.20 g di polveri di NdFeB e si sono poste in TAV per effettuare un trattamento termico a 350°C per 1 ora. La rampa di temperatura prevede di raggiungere i 350°C in 30 minuti per poi rimanere in isoterma 1 ora e raffreddare in 1 ora. Una volta estratte le polveri dal TAV si è effettuata l'analisi all'isteresigrafo seguendo l'ordine di compattazione D3, D2, D1, e i risultati sono mostrati rispettivamente in *Figura 70*, *Figura 71*, *Figura 72*.

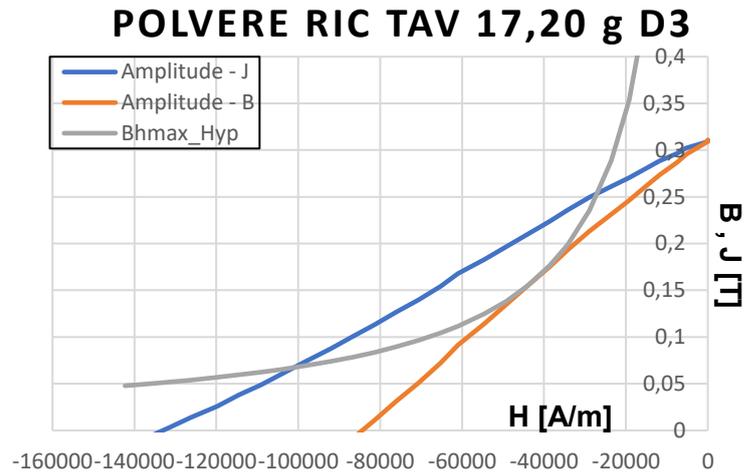


Figura 70: Risultati ottenuti analizzando le polveri che hanno subito il trattamento termico in TAV, compattate con D3.

I valori più significativi delle polveri che hanno subito il trattamento termico in TAV, e che sono state compattate con D3, sono riportati in *Tabella 53*:

Grandezza Fisica	Valore misurato	Unità di misura
B_r	0.309	T
H_{cJ}	133.0	kA/m
H_{cB}	84.4	kA/m
BH_{max}	6.8	kJ/m ³

Tabella 53: Valori più significativi all'isteresigrafo delle polveri che hanno subito il trattamento termico in TAV, compattate con D3.

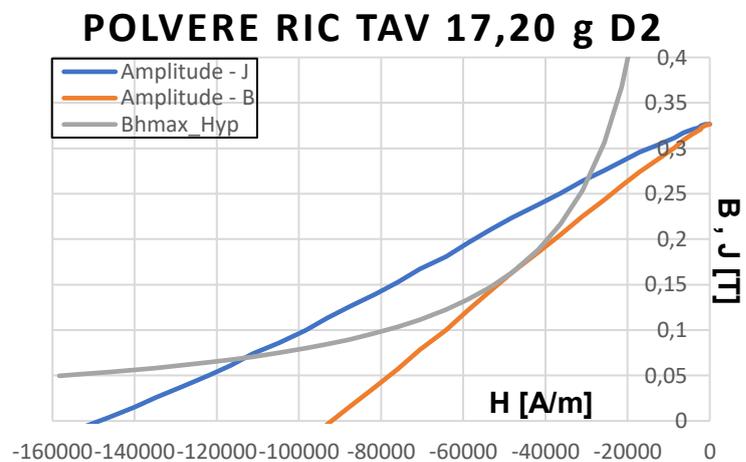


Figura 71: Risultati ottenuti analizzando le polveri che hanno subito il trattamento termico in TAV, compattate con D2.

I valori più significativi delle polveri che hanno subito il trattamento termico in TAV, e che sono state compattate con D2, sono riportati in *Tabella 54*:

Grandezza Fisica	Valore misurato	Unità di misura
B_r	0.326	T
H_{cJ}	148.6	kA/m
H_{cB}	92.1	kA/m
BH_{max}	7.9	kJ/m^3

Tabella 54: Valori più significativi all'isteresigrafo delle polveri che hanno subito il trattamento termico in TAV, compattate con D2.

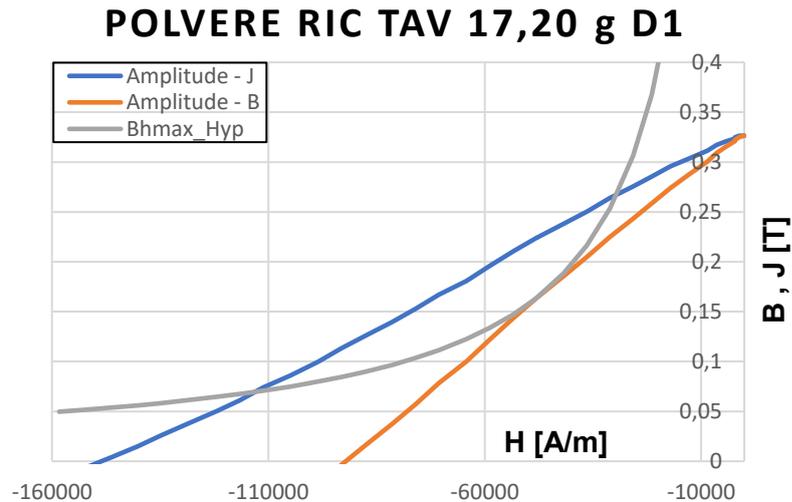


Figura 72: Risultati ottenuti analizzando le polveri che hanno subito il trattamento termico in TAV, compattate con D1.

I valori più significativi delle polveri che hanno subito il trattamento termico in TAV, e che sono state compattate con D1, sono riportati in *Tabella 55*:

Grandezza Fisica	Valore misurato	Unità di misura
B_r	0.344	T
H_{cJ}	160.7	kA/m
H_{cB}	97.3	kA/m
BH_{max}	8.6	kJ/m^3

Tabella 55: Valori più significativi all'isteresigrafo delle polveri che hanno subito il trattamento termico in TAV, compattate con D1.

Si è inoltre effettuata una ulteriore prova di compattazione utilizzando direttamente D1 per vedere se è possibile risparmiare tempo effettuando una sola analisi, oppure se è indispensabile ogni volta effettuare la serie D3, D2, D1. Il risultato è mostrato in *Figura 73*:

POLVERE RIC TAV 17,10 g SOLO D1

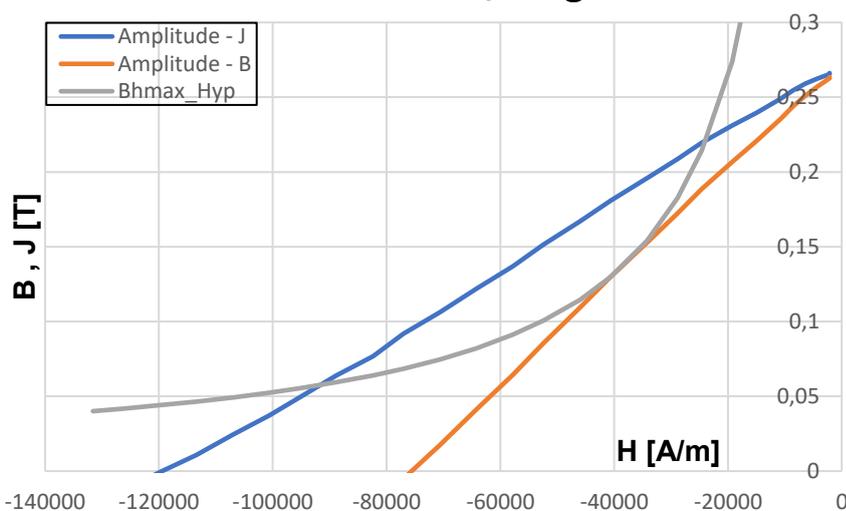


Figura 73: Risultati ottenuti analizzando le polveri che hanno subito il trattamento termico in TAV, compattate solo con D1.

I valori più significativi delle polveri che hanno subito il trattamento termico in TAV, e che sono state compattate solo con D1, sono riportati in *Tabella 56*:

Grandezza Fisica	Valore misurato	Unità di misura
B_r	0.270	T
H_{cJ}	119.4	kA/m
H_{cB}	75.6	kA/m
BH_{max}	5.3	kJ/m^3

Tabella 56: Valori più significativi all'isteresigrafo delle polveri che hanno subito il trattamento termico in TAV, compattate solo con D1.

Per visualizzare i miglioramenti ottenuti con la sequenza di compattazione D3, D2, D1, e compararle con l'utilizzo del solo D1, viene riportata la *Tabella 57*:

Grandezza Fisica	Unità di misura	D3	D2	D1	Solo D1
B_r	T	0,309	0,326	0,344	0,270
H_{cJ}	kA/m	133,00	148,60	160,70	119,40
H_{cB}	kA/m	84,40	92,10	97,30	75,60
BH_{max}	kJ/m^3	6,80	7,90	8,60	5,30

Tabella 57: Tabella utilizzata per il confronto dei risultati ottenuti all'isteresigrafo misurando le polveri che hanno subito un trattamento termico in TAV.

Dalla tabella di confronto si può vedere che aumentando la compattazione con la sequenza D3, D2, D1 i valori aumentano, ma utilizzando subito D1 si ottengono dei risultati molto minori, persino di D3, e questo è un chiaro indizio del fatto che le polveri anisotrope debbano prima essere allineate e poi compattate. Per poter verificare come invece è cambiata la microstruttura all'interno delle polveri dopo il trattamento termico si è effettuata un'analisi con il SEM, ma prima di procedere con l'analisi le polveri devono essere inglobate all'interno di una resina polimerica, come mostrato in *Figura 74*, e poi lucidate.



Figura 74: Strumento utilizzato per inglobare le polveri nella resina polimerica.

La lucidatura di queste pastiglie non è stata fatta a mano, ma sfruttando una lucidatrice, mostrata in *Figura 75*, e si sono eseguiti i seguenti step:

- Carta vetrata 800: tempo = 120 s ; velocità disco = 70 rpm ; velocità torre = 100 rpm ; forza applicata = 1.20 DaN.
- Carta vetrata 1200 (x2): tempo = 106 s ; velocità disco = 150 rpm ; velocità torre = 90 rpm ; forza applicata = 1.50 DaN.
- Carta vetrata 2400: tempo = 106 s ; velocità disco = 180 rpm ; velocità torre = 90 rpm ; forza applicata = 1.50 DaN.
- Panno: Durante la lucidatura si usa un lubrificante di soluzione colloidale di silice, poi bisogna lavare il campione con acqua per rimuovere la silice dato che è molto reattiva con gli acidi, e questo rappresenta un problema nel caso in cui il provino debba essere attaccato con una soluzione acida per visualizzare i bordi di grano al SEM.



Figura 75: Lucidatrice utilizzata per lucidare le polveri inglobate nella resina polimerica.

Si sono formati così due campioni, esibiti in *Figura 76*:

- VER I: Campione con le polveri solo macinate con il mulino a palette
- TAV I: Campione con le polveri che hanno subito il trattamento termico all'interno del TAV.

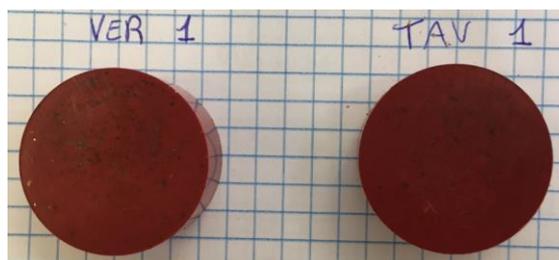


Figura 76: Campioni di polveri inglobati per essere analizzati al SEM. VER I contiene le polveri che hanno subito solo macinazione, mentre TAV I a destra contiene le polveri che hanno subito il trattamento termico in TAV.

Prima di poterle analizzare è necessario un ulteriore passaggio, la metallizzazione con oro, effettuata con lo strumento in *Figura 77*. Essa è indispensabile perché le particelle di NdFeB sono conduttive, ma la resina polimerica che rappresenta la quasi totalità del campione no; per cui al SEM le particelle si caricherebbero, ma non riuscirebbero a disperdere la carica, per cui si vedrebbero solo dei punti bianchi sullo schermo durante l'analisi.



Figura 77: Macchinario utilizzato per lo sputtering di oro sui campioni che dovranno essere analizzati al SEM. Sulla sinistra è visibile anche la bombola di argon che sparge l'oro sulla superficie.

Ora che il campione è metallizzato, si può procedere con l'analisi al SEM. Impostando un ingrandimento di 500 X in *Figura 78* è possibile vedere la microstruttura di una particella di NdFeB.

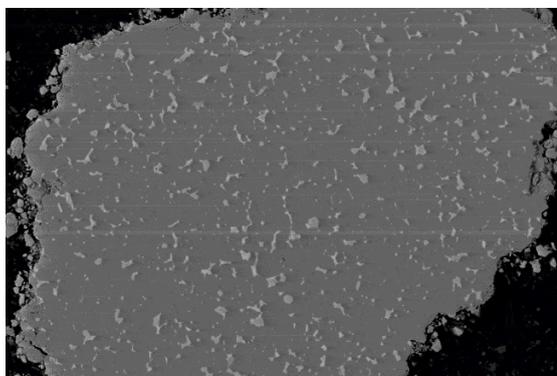


Figura 78: Microstruttura di una particella di NdFeB vista al SEM con un ingrandimento di 500 X.

Effettuando un ingrandimento di 5000 X su una delle zone chiare presenti in *Figura 78* si ottiene l'immagine riportata in *Figura 79*.

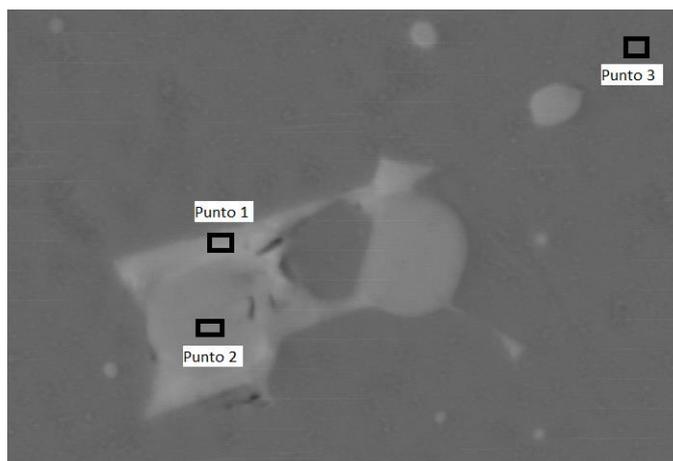


Figura 79: Ingrandimento 5000 X di una particella di NdFeB. In essa si sono individuate tre fasi differenti, e verranno analizzate con lo spettro EDS.

In essa si possono distinguere tre diverse fasi, per cui è stata svolta un'analisi EDS nei tre punti evidenziati in figura per verificare la composizione elementare, e si sono ottenuti i seguenti risultati: punto 1, riportato in *Tabella 58*, punto 2 in *Tabella 59*, punto 3 in *Tabella 60*.

Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	12.37	0.6113	8.19	0.87	37.52
O K	16.31	0.9874	6.68	0.40	22.99
Fe K	27.80	0.9540	11.79	0.36	11.61
Nd L	179.35	1.0210	71.06	0.94	27.11
Dy L	5.10	0.9057	2.28	0.64	0.77
Totals			100.00		

Tabella 58: Analisi EDS del punto 1 rappresentato in (*Figura 79*).

Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	10.38	0.6209	6.14	0.74	23.52
O K	46.91	1.0691	16.13	0.44	46.38
Fe K	27.42	0.9386	10.74	0.32	8.85
Nd L	173.52	0.9972	63.97	0.77	20.40
Dy L	7.31	0.8898	3.02	0.57	0.85
Totals			100.00		

Tabella 59: Analisi EDS del punto 2 rappresentato in (*Figura 79*).

Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	10.35	0.4912	7.33	0.83	29.27
O K	10.45	1.0712	3.39	0.36	10.17
Fe K	165.08	0.9719	59.08	0.78	50.74
Nd L	72.48	1.0340	24.38	0.49	8.11
Dy L	15.30	0.9164	5.81	0.62	1.71
Totals			100.00		

Tabella 60: Analisi EDS del punto 3 rappresentato in (*Figura 79*).

Nel punto 1 è presente la fase più ricca in neodimio (71.06 % in peso), come descritta in bibliografia.

Nel punto 2 è presente la fase NdFeB con il maggior contenuto di ossigeno (16.13 % in peso) ed è quindi la frazione di lega che riduce maggiormente le proprietà magnetiche.

Infine, nel punto 3 è presente una fase ricca di ferro (59.08 % in peso) e ha un basso contenuto di ossigeno (3.39 % in peso), indice del fatto che i problemi di ossidazione dei magneti a base di NdFeB non sono causati dalla fase ferrosa, ma da quella in terra rara.

Passando ora alle particelle che hanno subito il trattamento termico in TAV, ad un ingrandimento di 974 X, in *Figura 80*, si può vedere la microstruttura della particella.

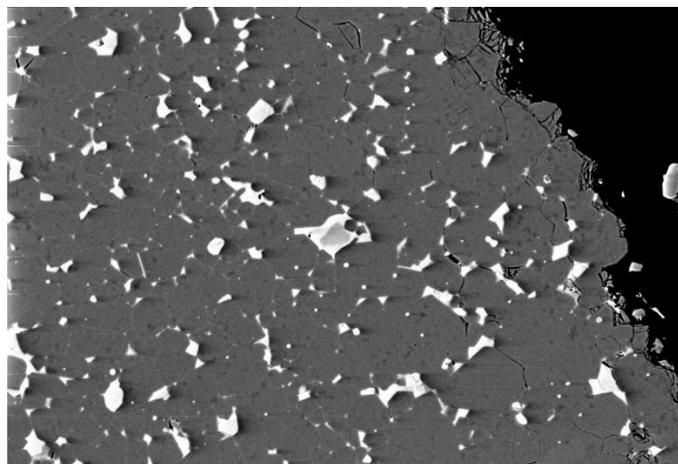


Figura 80: Microstruttura di una particella di NdFeB vista al SEM con un ingrandimento di 974 X, dopo aver subito un trattamento termico in TAV per 1 ora a 350 °C.

Effettuando un ingrandimento di 2500 X su una delle zone chiare presenti in *Figura 80* si ottiene l'immagine riportata in *Figura 81*.

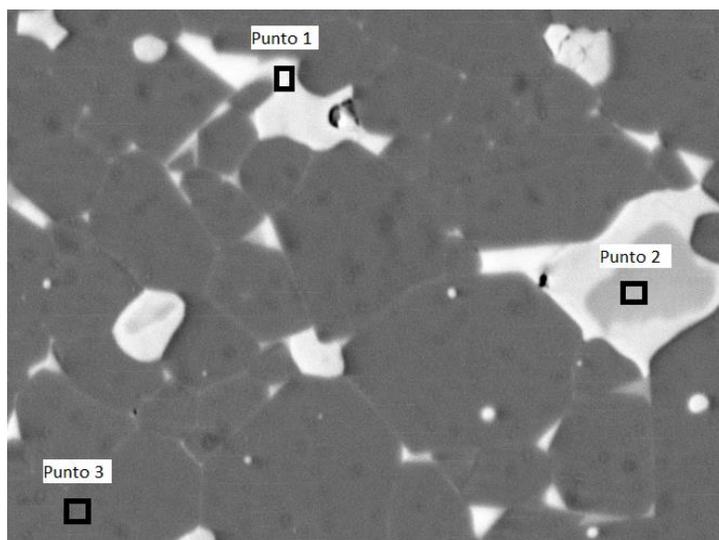


Figura 81: Microstruttura di una particella di NdFeB vista al SEM con un ingrandimento di 2500 X, dopo aver subito un trattamento termico in TAV per 1 ora a 350 °C.

Anche in questo caso sono distinguibili tre differenti fasi, e i loro spettri EDS sono riportati in *Tabella 61* per il punto 1, in *Tabella 62* per il punto 2, e in *Tabella 63* per il punto 3.

Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	12.23	0.6217	6.63	0.68	31.07
O K	27.23	1.0141	9.06	0.35	31.86
Fe K	19.40	0.9520	6.87	0.25	6.92
Nd L	230.24	1.0218	75.98	0.76	29.64
Dy L	3.90	0.9043	1.45	0.48	0.50
Totals			100.00		

Tabella 61: Analisi EDS del punto 1 rappresentato in (*Figura 81*).

Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	7.72	0.6337	4.11	0.66	19.09
O K	44.04	1.0659	13.95	0.38	48.61
Fe K	3.26	0.9483	1.16	0.19	1.16
Nd L	238.23	1.0181	79.02	0.74	30.54
Dy L	4.68	0.9012	1.75	0.41	0.60
Totals			100.00		

Tabella 62: Analisi EDS del punto 2 rappresentato in (*Figura 81*).

Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	7.85	0.4829	6.08	0.83	27.40
O K	0.80	1.0842	0.28	0.33	0.94
Fe K	162.18	0.9805	61.80	0.79	59.91
Nd L	76.22	1.0456	27.24	0.49	10.22
Dy L	11.39	0.9251	4.60	0.60	1.53
Totals			100.00		

Tabella 63: Analisi EDS del punto 3 rappresentato in (Figura 81).

Anche in questo caso la fase più ricca in ferro (punto 3, 61.80 % in peso) risulta essere la meno ossidata, mentre le altre due fasi sembrano leggermente più ossidate. L'analisi EDS non permette di fornire una indicazione più precisa sul quantitativo di elementi volatili con l'ossigeno, per tale motivo le stesse polveri verranno analizzate con il LECO.

Per l'analisi con LECO si sono creati quattro campioni, visibili in *Figura 82*, due con le polveri solo macinate e non trattate (M1, M2), e due con le polveri che hanno subito il trattamento termico in TAV (T1, T2).



Figura 82: Polveri M1 e T1 analizzate con il LECO.

Con le analisi al LECO si avrà la certezza del fatto che il contenuto di ossigeno sia aumentato, come si vede dai risultati riportati in *Tabella 64*:

Campione	Massa [g]	O ₂ [ppm]	N ₂ [ppm]	H ₂ [ppm]
M1	0.9835	7090	14000	157
M2	0.9793	7110	12800	150
T1	0.9981	17200	38500	479
T2	0.9988	14600	30200	420

Tabella 64: Tabella dei dati ottenuti con l'analisi LECO dei campioni M1, M2, T1, T2.

Facendo una media dei valori di ossigeno ottenuti con M1 e M2 e dei valori di ossigeno ottenuti con T1 e T2, si può vedere che:

$$M = \frac{M1 + M2}{2} = 7100 \text{ ppm} ; \quad T = \frac{T1 + T2}{2} = 15900 \text{ ppm}$$

I valori di ossigeno risultano rispettivamente 0.71 % in peso per le polveri solo macinate e non trattate, e di 1.59 % in peso per quelle trattate termicamente. Quindi dai dati ottenuti si nota che il contenuto di ossigeno dopo il trattamento termico nel TAV è ben 2.24 volte superiore al contenuto di ossigeno presente nelle polveri solo macinate. Questo è il motivo per cui le caratteristiche magnetiche riportate in precedenza risultano inferiori per la polvere trattata nel TAV. Nel TAV non si raggiunge un vuoto sufficiente a garantire l'assenza totale di ossigeno. Per quanto concerne l'anisotropia non si è riuscita a fare una valutazione della sua riduzione tramite la temperatura. Nonostante ciò vengono riportate le immagini di densità di flusso ottenuto tramite metodo magnetografico (carta verde), in cui si notano dei particolari andamenti magnetici.

Il materiale in *Figura 83* è stato sottoposto a magnetizzazione, senza applicazione di pressione da parte dei poli dell'isteresigrafo. Il materiale risulta magnetizzato con due poli ben distinti, cosa che è compatibile con un materiale isotropo o anisotropo. La mancata applicazione di pressione non ha consentito di ottenere una densità sufficiente.

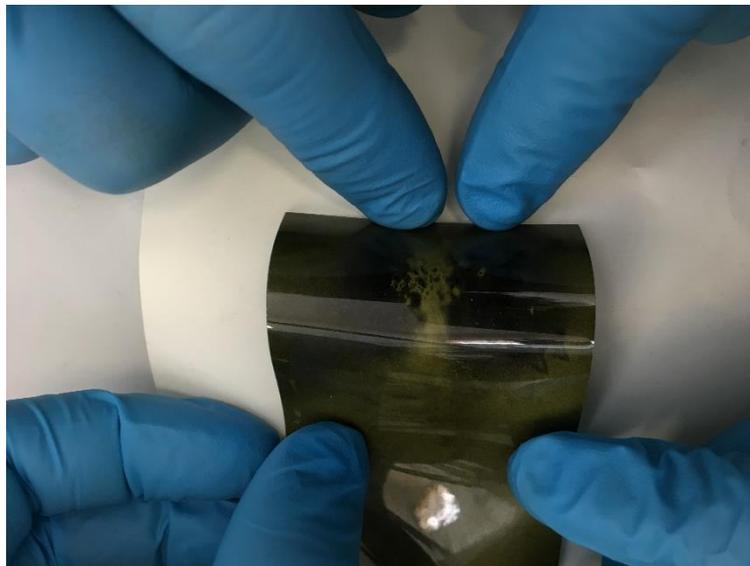


Figura 83: Immagine con la carta verde: solo magnetizzazione uniaassiale (11 g).

Il materiale presente in *Figura 84* è stato sottoposto a magnetizzazione dopo l'applicazione di pressione con i poli dell'isteresigrafo. Il materiale risulta magnetizzato con due poli distinti, pur presentando nella sua parte centrale una struttura ricca di percorsi magnetici chiusi, a magnetizzazione globale nulla. Questo comportamento è compatibile con un materiale anisotropo. La densità raggiunta è stata maggiore rispetto al caso precedente, ma la caratteristica magnetica globale risulta alterata dalla porzione centrale del materiale, la quale non concorre alla magnetizzazione totale. In questa configurazione si è ottenuto il massimo B_r , come si può vedere in *Figura 68*.

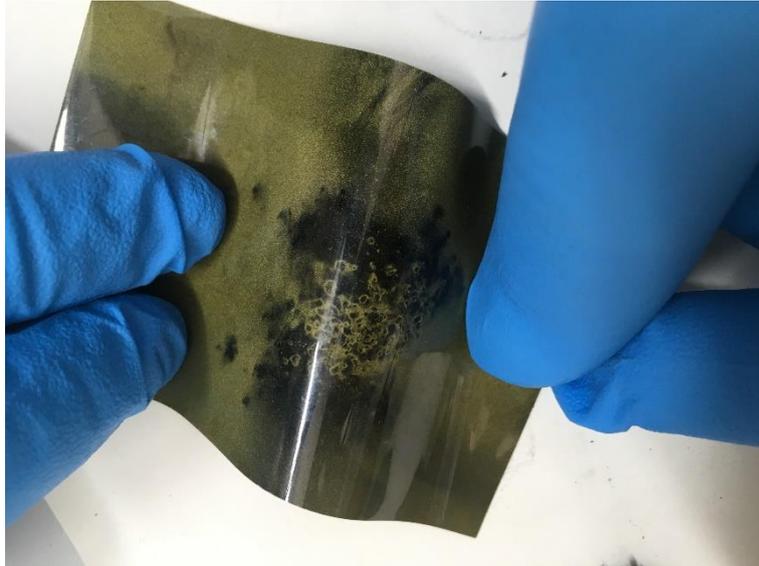


Figura 84: Immagine con la carta verde: magnetizzazione uniassiale e pressatura (17 g).

In *Figura 85* è rappresentato il materiale compattato alla maggiore densità ottenibile all'interno dei poli. Le due espansioni polari sono ridotte al minimo (solo agli estremi) e quasi tutto il materiale risulta ricco di percorsi magnetici chiusi. In questa configurazione si è ottenuto il massimo H_{cJ} , come si può vedere in *Figura 68*.

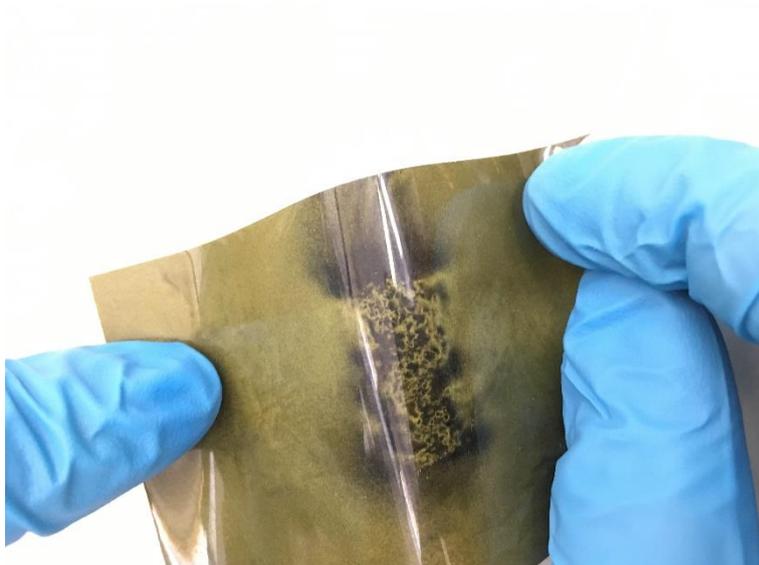


Figura 85: Immagine con la carta verde: magnetizzazione uniassiale e massima pressatura (17 g).

La magnetizzazione monoassiale porterebbe ad una anisotropia con asse preferenziale coincidente con la direzione della magnetizzazione stessa; l'applicazione di pressione causa invece un'anisotropia – per lo meno di tipo meccanico – nel piano ortogonale alla direzione precedente. L'applicazione di pressione agisce quindi distruggendo l'ordine creato in precedenza dalla magnetizzazione. Per ovviare a questo problema sarebbe opportuno orientare magneticamente il materiale in una delle direzioni perpendicolari a quella di pressatura.

8. Costruzione mulino a palette in vuoto

8.1 Struttura del mulino a palette in vuoto

Dopo aver analizzato i dati ottenuti con l'isteresigrafo sulle polveri, si è riscontrato un notevole calo prestazionale tra il magnete di partenza e le polveri macinate.

L'analisi al LECO ha giustificato questa diminuzione di B_r e H_c con l'aumento del quantitativo di ossigeno nelle polveri dopo il solo processo di macinazione nel mulino a palette in glove box.

Il passo successivo quindi, è stato quello di trovare un metodo alternativo per cercare di ridurre il quantitativo di ossigeno adsorbito dalle polveri, per cui si è pensato di costruire un mulino a palette in grado di lavorare in atmosfera protetta, ovvero in vuoto o in atmosfera modificata con argon.

Questa soluzione ha un triplice vantaggio:

- 1- Maggior certezza rispetto alla glove box di lavorare in atmosfera modificata visto che l'involucro esterno del mulino è posto direttamente sottovuoto o in Ar, e non tutto l'ambiente esterno come avviene nella glove box.
- 2- Possibilità di fare i test in vuoto, oltre che in Ar, cosa non possibile con il metodo precedente di macinazione in glove box.
- 3- Risparmio nell'utilizzo di argon, infatti il volume della camera del guscio esterno del mulino a palette in vuoto è di dimensioni decisamente minori rispetto al volume della glove box, per cui si ha un utilizzo molto minore di argon sia per il lavaggio, che per mantenere l'atmosfera protetta durante macinazione.

Questo fattore, oltre a portare ad un notevole risparmio dal punto di vista economico, porta anche una notevole diminuzione del tempo di lavorazione.

In *Figura 86* è riportato il disegno dell'assieme del mulino costruito con Solidworks.

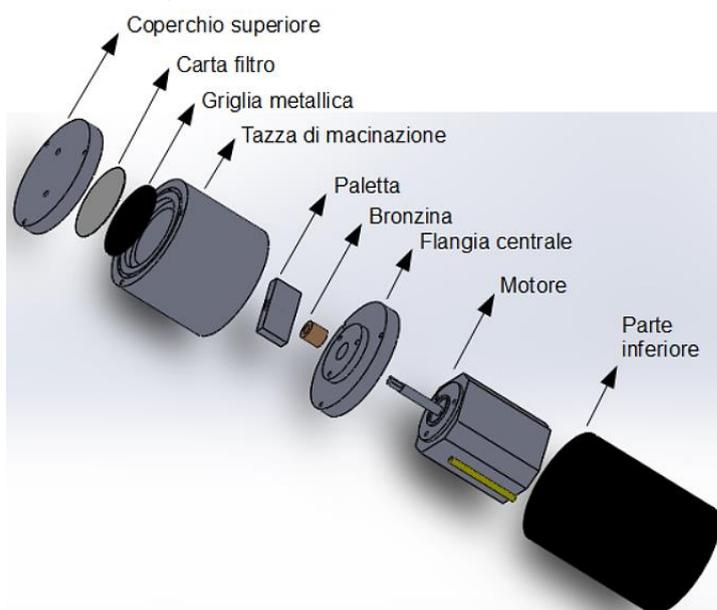


Figura 86: Disegno esplosivo del nuovo mulino a palette con tutti i suoi componenti.

Come si può notare il guscio esterno costruito per questo lavoro di tesi è composto da quattro componenti, visibili in *Figura 87*:

- 1- Parte inferiore: in materiale polimerico. Essa è indispensabile per creare il vuoto anche nella zona del motore, in modo tale da non far filtrare l'ossigeno dalla zona circostante all'albero motore, che siccome deve ruotare, non può essere accuratamente sigillata mediante l'ausilio di materiale polimerico, ma solo tramite una bronzina.
- 2- Tazza di macinazione: in acciaio per utensili temprato. A differenza del componente precedente, che non era sottoposto a sforzo meccanico di alcun tipo, la tazza centrale è la zona in cui effettivamente vengono macinati i magneti, per cui deve essere molto dura e resistente per non subire usura troppo precocemente, o addirittura andare incontro a rottura dopo pochi utilizzi.

Come si vede dalla *Figura 86*, nella parte superiore presenta un incavo in cui sono inseriti due filtri:

- Una rete metallica con maglie più grandi: che serve ad impedire alle particelle di grandi dimensioni di lacerare il filtro successivo durante la macinazione, dato che il mulino non permane in posizione verticale, ma per favorire la macinazione bisogna effettuare dei movimenti oscillatori per far muovere le polveri all'interno della tazza.
 - Un filtro di carta con maglie più piccole: per impedire alle polveri con grana più piccola di essere aspirate all'interno della pompa per vuoto, che rischierebbe di essere danneggiata.
- 3- Coperchio superiore: in acciaio per utensili temprato. Si è creato un coperchio per la tazza in modo da agevolare l'operazione di rimozione delle polveri macinate per evitare di dover smontare tutta la struttura dopo ogni macinazione.
 - 4- Flangia centrale: in acciaio per utensili temprato. È il componente che viene fissato al motore, e grazie ad esso si riescono ad unire tramite tre viti esterne tutti i componenti del guscio e a vincolare il motore del mulino al guscio stesso.

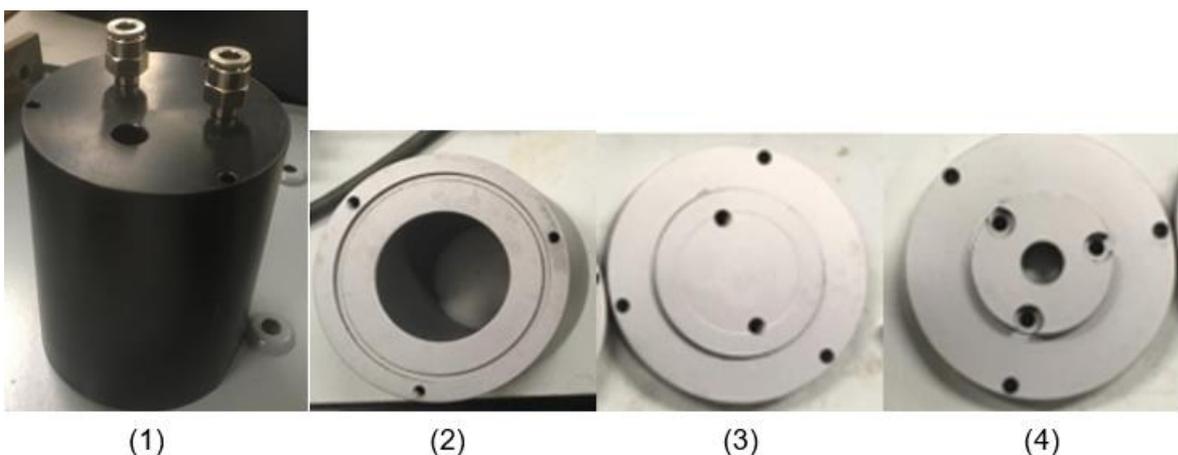


Figura 87: Mulino a palette in vuoto creato durante questo lavoro di tesi. In figura sono visibili i vari componenti: (1): Parte inferiore, (2): Tazza di macinazione, (3): Coperchio superiore, (4): Flangia centrale.

Inoltre, sul coperchio superiore e sulla parte inferiore sono stati effettuati due fori per poter aspirare l'aria mediante una pompa per vuoto, oppure per insufflare argon all'interno della struttura.

Per realizzare il mulino si sono utilizzati due strumenti: il tornio, in *Figura 88* a sinistra, per le lavorazioni grossolane come i fori centrali delle varie parti, e la fresa, in *Figura 88* a destra) per le lavorazioni di precisione, come per esempio le sedi degli O-ring e i fori all'interno dei quali passano le viti di chiusura, oppure per rifinire i fori centrali come si vede in figura.



Figura 88: A sinistra si può vedere il tornio, mentre a destra la fresa. Entrambi sono stati utilizzati per produrre la custodia esterna del mulino a palette in vuoto.

In *Figura 89* viene riportato il mulino a palette in vuoto costruito durante il lavoro di tesi, basandosi sui disegni di Solidworks mostrati in precedenza, montato e collegato alla pompa per vuoto.



Figura 89: Mulino a palette costruito durante il lavoro di tesi chiuso e collegato alla pompa per vuoto.

Dato che deve sopportare i continui urti con le particelle la tazza del mulino non può essere in semplice acciaio, ma è richiesto un trattamento termico di tempra per aumentare la durezza.

Tale trattamento è stato effettuato in TAV con le seguenti modalità:

- Tempra: a 1100°C per 15 minuti, visibile in *Figura 90a*.
- Il Rinvenimento: a 520°C per 2 ore e 30 minuti, visibile in *Figura 90b*.

- Il Rinvenimento: a 520°C per 2 ore e 30 minuti, visibile in *Figura 90b*.

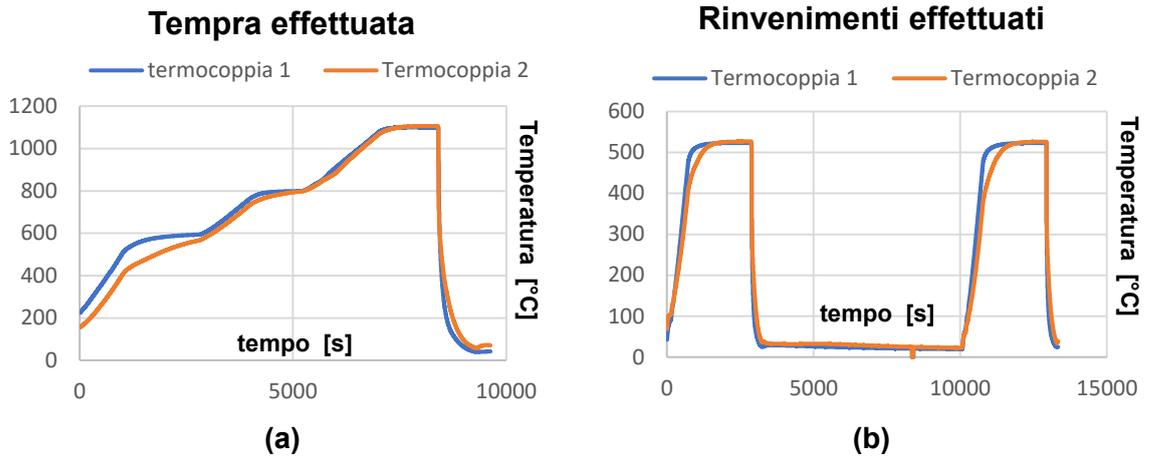


Figura 90: Trattamenti termici effettuati sulla custodia in acciaio per utensili del mulino a palette in vuoto.

In figura sono indicate le temperature misurate da due termocoppie, infatti la 1 è stata inserita nella camera del trattamento, mentre la 2 è stata inserita all'interno della tazza del mulino per verificare che anche in quella zona si riesca a raggiungere la temperatura desiderata.

Si può notare infatti che la termocoppia 2 impiega più tempo per arrivare alla temperatura di trattamento termico, mentre a fine ciclo si stabilizza ad una temperatura maggiore rispetto a quella della camera.

Il doppio rinvenimento a 520°C è stato effettuato per ottenere il valore di durezza maggiore, e grazie ad esso si è raggiunta una durezza pari a 62 HRC

Dopo aver illustrato la struttura del mulino a palette in vuoto e aver motivato le scelte che hanno portato alla sua realizzazione si mostrano ora i risultati ottenuti.

8.2 Risultati ottenuti

Con il mulino a palette in vuoto sono state effettuate due analisi, che si differenziano per il grado di vuoto finale raggiunto.

Inizialmente è stata effettuata una macinazione, i cui risultati hanno condotto a ritenere che il grado di vuoto raggiunto non fosse ancora sufficiente.

In tale ottica si è provveduto a migliorare i punti deboli del dispositivo dal punto di vista della tenuta al vuoto, *Figura 91*. La successiva macinazione ed analisi del materiale ottenuto ha portato a conferme di quanto ipotizzato: prestazioni magnetiche migliori e più basso contenuto di ossigeno.

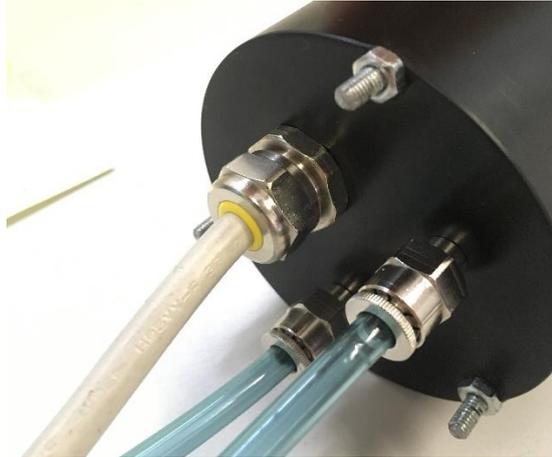


Figura 91: Fissaggio del cavo di alimentazione del motore mediante passacavo alla parte inferiore del mulino a palette in vuoto.

Dopo aver macinato le polveri, esse sono state analizzate all'isteresigrafo seguendo il solito processo di compattazione D3, D2, D1. I risultati ottenuti sono riportati in ordine in *Figura 92*, *Figura 93*, *Figura 94*.

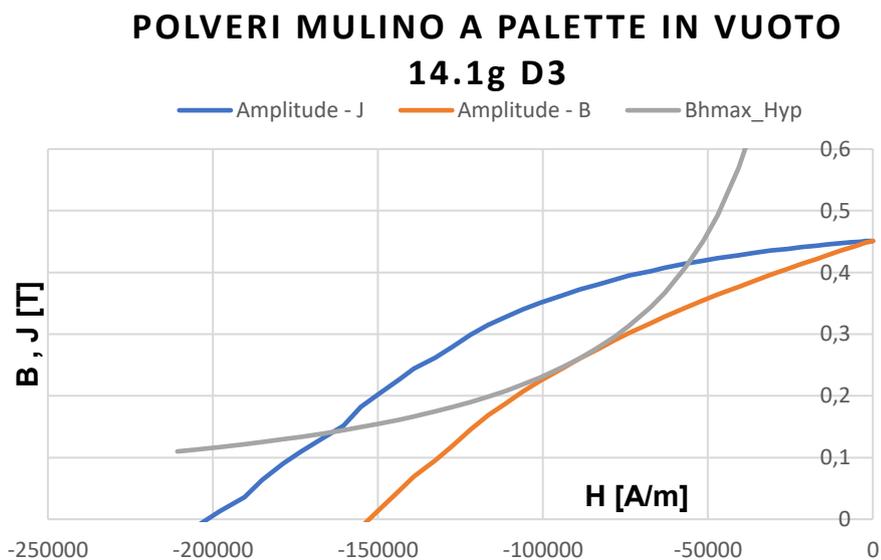


Figura 92: Risultati ottenuti analizzando le polveri macinate con il mulino a palette in vuoto, compattate con D3.

I valori più significativi sono riportati in *Tabella 65*:

Grandezza Fisica	Valore misurato	Unità di misura
B_r	0.451	T
H_{cJ}	201.6	kA/m
H_{cB}	152.6	kA/m
BH_{max}	23.2	kJ/m^3

Tabella 65: Valori più significativi all'isteresigrafo delle polveri macinate con il mulino a palette in vuoto, compattate con D3.

POLVERI MULINO A PALETTE IN VUOTO

14.1g D2

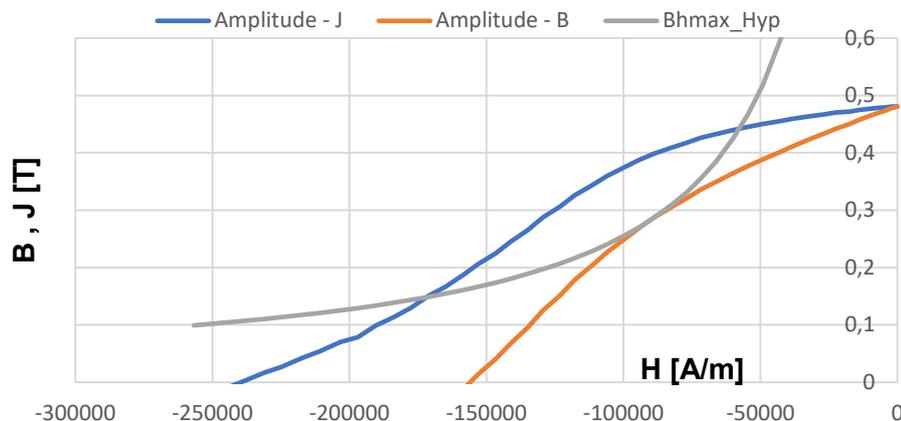


Figura 93: Risultati ottenuti analizzando le polveri macinate con il mulino a palette in vuoto, compattate con D2.

I valori più significativi sono riportati in *Tabella 66*:

Grandezza Fisica	Valore misurato	Unità di misura
B_r	0.481	T
H_{cJ}	239.6	kA/m
H_{cB}	155.9	kA/m
BH_{max}	25.5	kJ/m^3

Tabella 66: Valori più significativi all'isteresigrafo delle polveri macinate con il mulino a palette in vuoto, compattate con D2.

POLVERI MULINO A PALETTE IN VUOTO

14.1g D1

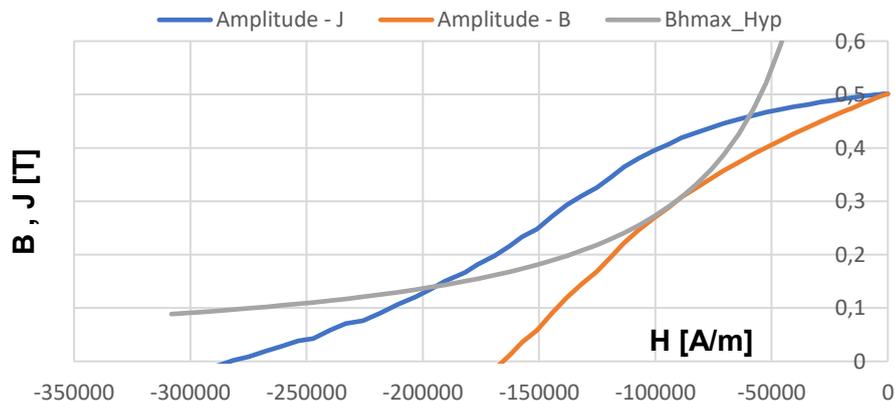


Figura 94: Risultati ottenuti analizzando le polveri macinate con il mulino a palette in vuoto, compattate con D1.

I valori più significativi sono riportati in *Tabella 67*:

Grandezza Fisica	Valore misurato	Unità di misura
B_r	0.501	T
H_{cJ}	282.7	kA/m
H_{cB}	165.5	kA/m
BH_{max}	27.3	kJ/m^3

Tabella 67: Valori più significativi all'isteresigrafo delle polveri macinate con il mulino a palette in vuoto, compattate con D1.

Verranno ora riportati i dati ottenuti con la seconda macinazione e i risultati di entrambi verranno poi commentati alla fine. Anche in questo caso le polveri sono state analizzate all'isteresigrafo seguendo l'ordine di compattazione D3, D2, D1. I risultati ottenuti sono riportati in ordine in *Figura 95*, *Figura 96*, *Figura 97*.

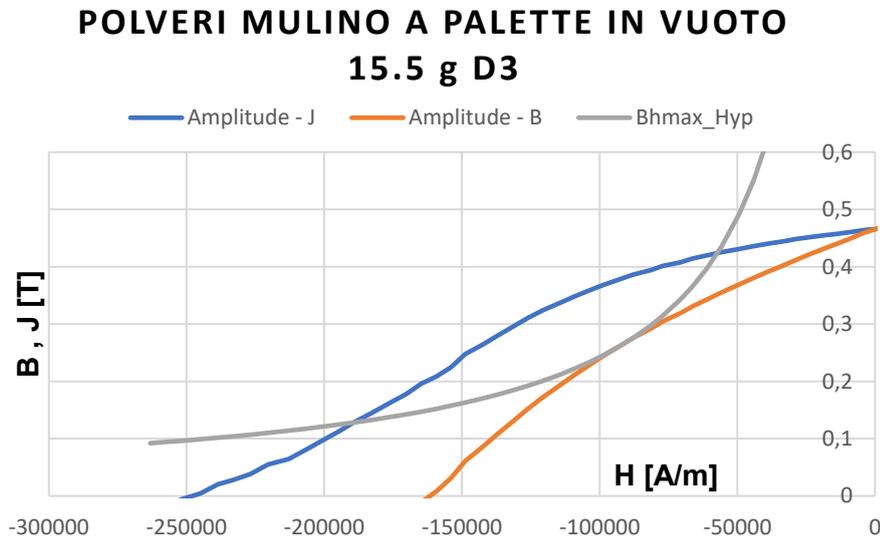


Figura 95: Risultati ottenuti analizzando le polveri macinate con il mulino a palette in vuoto, compattate con D3.

I valori più significativi sono riportati in *Tabella 68*:

Grandezza Fisica	Valore misurato	Unità di misura
B_r	0.466	T
H_{cJ}	248.0	kA/m
H_{cB}	161.7	kA/m
BH_{max}	24.2	kJ/m^3

Tabella 68: Valori più significativi all'isteresigrafo delle polveri macinate con il mulino a palette in vuoto, compattate con D3.

**POLVERI MULINO A PALETTE IN VUOTO
15.5 g D2**

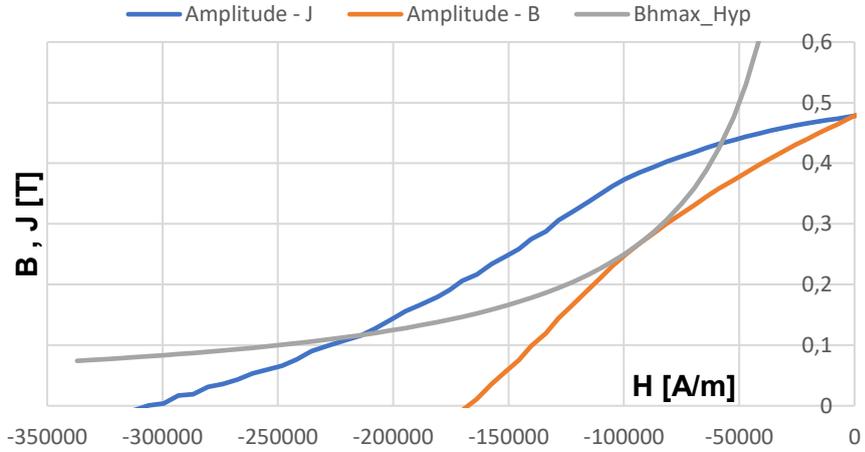


Figura 96: Risultati ottenuti analizzando le polveri macinate con il mulino a palette in vuoto, compattate con D2.

I valori più significativi sono riportati in *Tabella 69*:

Grandezza Fisica	Valore misurato	Unità di misura
B_r	0.478	T
H_{cJ}	306.6	kA/m
H_{cB}	167.5	kA/m
BH_{max}	25.0	kJ/m^3

Tabella 69: Valori più significativi all'isteresigrafo delle polveri macinate con il mulino a palette in vuoto, compattate con D2.

**POLVERI MULINO A PALETTE IN VUOTO
15.5 g D1**

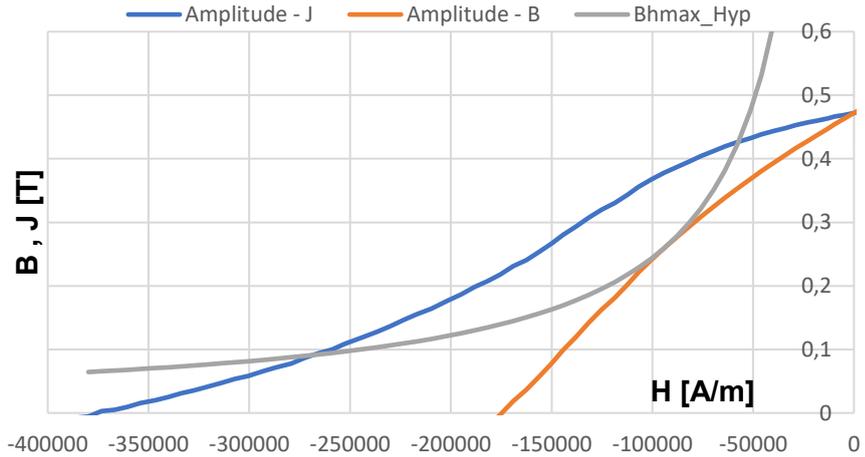


Figura 97: Risultati ottenuti analizzando le polveri macinate con il mulino a palette in vuoto, compattate con D1.

I valori più significativi sono riportati in *Tabella 70*:

Grandezza Fisica	Valore misurato	Unità di misura
B_r	0.472	T
H_{cJ}	375.5	kA/m
H_{cB}	174.7	kA/m
BH_{max}	24.5	kJ/m^3

Tabella 70: Valori più significativi all'isteresigrafo delle polveri macinate con il mulino a palette in vuoto, compattate con D2.

Per poter confrontare le due macinazioni sono stati creati i grafici in *Figura 98* e in *Tabella 71*, riportati di seguito.

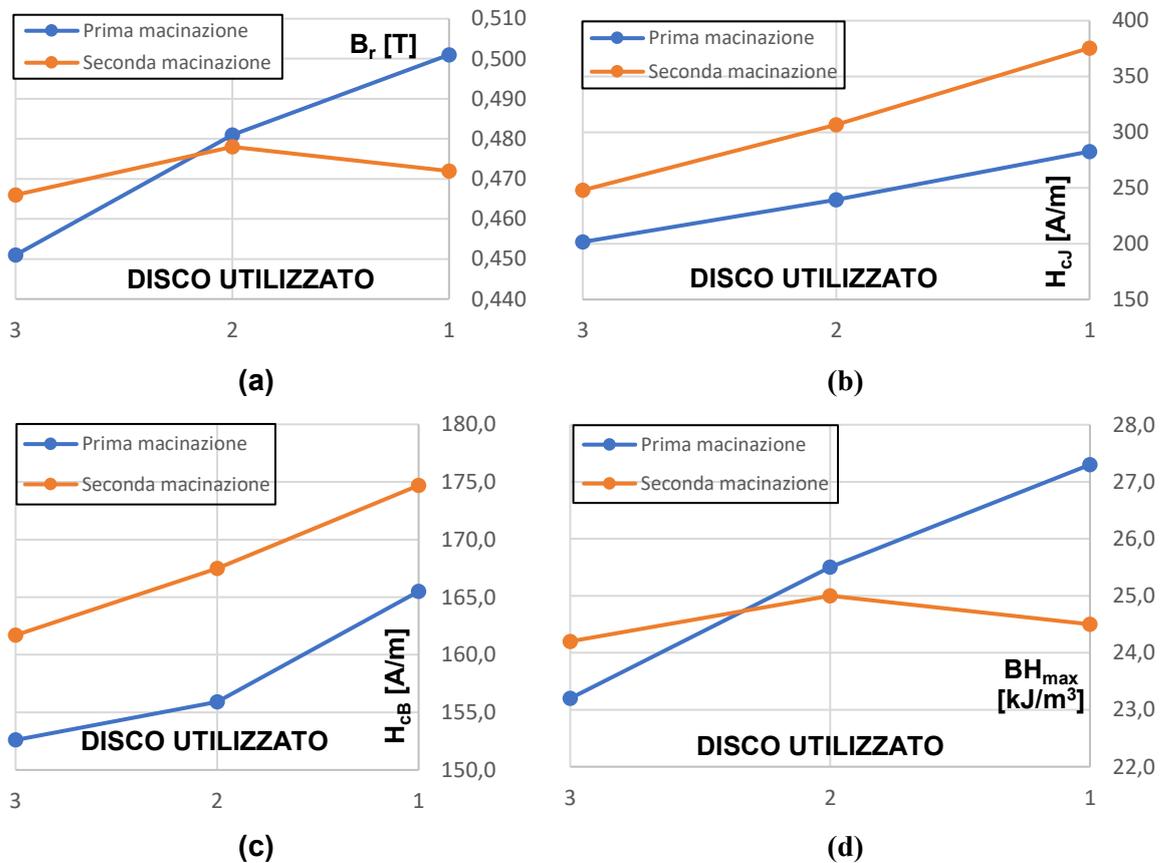


Figura 98: Grafici di confronto tra i valori magnetici principali ottenuti con la prima e la seconda macinazione delle polveri con il mulino a palette in vuoto.

PRIMA MACINAZIONE				
Grandezza Fisica	Unità di misura	D3	D2	D1
B_r	T	0.451	0.481	0.501
H_{cJ}	kA/m	201.6	239.6	282.7
H_{cB}	kA/m	152.6	155.9	165.5
BH_{max}	kJ/m^3	23.2	25.5	27.3
SECONDA MACINAZIONE				
Grandezza Fisica	Unità di misura	D3	D2	D1
B_r	T	0.466	0.478	0.472
H_{cJ}	kA/m	248.0	306.6	248.0
H_{cB}	kA/m	161.7	167.5	161.7
BH_{max}	kJ/m^3	24.2	25.0	24.5

Tabella 71: Tabella di confronto tra i valori magnetici principali ottenuti con la prima e la seconda macinazione delle polveri con il mulino a palette in vuoto.

I risultati confermano che il grado di vuoto raggiunto influenza le proprietà magnetiche. I risultati ottenuti sono comparabili con quelli ricavati utilizzando la glove box con lavaggio in argon, anche se i pochi dati a disposizione non permettono di stabilire con certezza quale dei due metodi sia migliore. Dal punto di vista della sostenibilità economica questo metodo risulta nettamente migliore, non comportando di un elevato consumo dei gas per il lavaggio e permettendo un notevole risparmio di tempo per l'approntamento del sistema.

9. Considerazioni finali

9.1 Considerazioni finali

In questo lavoro di tesi si è studiato un metodo per poter riciclare i magneti a base di NdFeB attraverso comminazione meccanica, per poter ottenere, ad esempio, dei plastomagnetni con proprietà magnetiche inferiori, ma efficacemente impiegabili in motori elettrici di potenza frazionaria. Tali macchine trovano impiego in diversi settori industriali, non ultimo quello dell'automotive.

Le prime fasi riguardavano lo studio di quale tipologia di resina si presti meglio per la realizzazione di plastomagnetni con la polvere macinata. I risultati hanno confermato che la resina epossidica consente di ottenere risultati migliori rispetto alla resina fenolica, poiché è meno igroscopica.

È emersa l'importanza del ruolo dell'anisotropia residua della polvere ottenuta sull'intero processo studiato. Sono stati fatti vari tentativi per quantificarla, ridurla ed eventualmente eliminarla dai quali si può dedurre un successivo percorso per sviluppi futuri.

Durante la tesi sono stati prodotti diversi magneti, e caratterizzate diverse polveri ottenute dal metodo di riciclaggio proposto. Per quanto concerne i plastomagnetni, il miglior risultato ottenuto è di circa 0.4 T di B_r e circa 500 kA/m per H_{cJ} .

Sono stati inoltre progettati e analizzati diversi metodi di macinazione con mulino a palette in atmosfera protettiva/vuoto. Un mulino con camera interamente in vuoto è stato appositamente progettato e realizzato nel presente lavoro di tesi.

I dati delle polveri con esso ottenuti sono 0.5 T di B_r e circa 300 kA/m di H_{cJ} .

Le analisi con LECO e SEM confermano l'effetto negativo dell'ossigeno sulle polveri macinate.

9.2 Problemi riscontrati

Durante la macinazione in vuoto si è riscontrato un problema con la carta filtro, infatti quando si macina per troppo tempo, e la temperatura all'interno della tazza aumenta e il calore non si riesce più a disperdere, le particelle più fini incandescenti riescono ad attraversare la griglia metallica di protezione e bruciano la carta filtro (*Figura 99*).



Figura 99: Carta filtro bruciata durante la macinazione con il mulino a palette in vuoto.

Questo rappresenta un problema perché le polveri incandescenti passano all'interno del tubo di aspirazione e finiscono all'interno della pompa per vuoto, rischiando di rovinarla.

Il primo tentativo di sigillare il cavo di alimentazione con colla termoplastica, in *Figura 100*, ha dato problemi di non perfetta tenuta. Dopo aver riscontrato il problema si è dunque fissato e sigillato il cavo mediante l'utilizzo di un passacavo munito di una guarnizione in gomma al suo interno, come raffigurato nel capitolo 8, che garantisce una ulteriore barriera al passaggio di ossigeno.



Figura 100: Fissaggio del cavo di alimentazione del motore mediante colla a caldo alla parte inferiore del mulino a palette in vuoto.

9.2 Sviluppi futuri

Le attività di ricerca svolte durante questa tesi sperimentale hanno portato ad alcuni miglioramenti rispetto allo stato dell'arte [28], tuttavia i risultati magnetici conseguiti sono ancora passibili di un notevole miglioramento.

Sono emerse alcune proposte interessanti per la prosecuzione del presente lavoro.

Miglioramento del processo di macinazione con il nuovo mulino a palette

Il nuovo mulino a palette disegnato e realizzato per questa attività di tesi è stato progettato per lavorare anche in atmosfera di argon, non solo in vuoto.

I vantaggi di usare argon al posto del vuoto possono essere molteplici, infatti uno dei problemi del vuoto è che i moti convettivi all'interno della camera sono molto limitati, per cui le polveri che si surriscaldano durante la macinazione fanno aumentare molto la temperatura nella camera, ma non avendo la possibilità di disperdere il calore la temperatura aumenta e la velocità di ossidazione aumenta.

Ottimizzazione della granulometria delle polveri di NdFeB per il riciclo

I risultati ottenuti con il metodo di macinazione proposto nell'ultima parte del lavoro sono più che soddisfacenti. Il processo stesso può quindi essere utilizzato per successive valutazioni dell'influenza della granulometria sulle proprietà magnetiche.

Ottimizzazione dell'anisotropia della polvere macinata

Una volta risolto il problema della macinazione, e ottenuta una polvere anisotropa si possono percorrere due strade:

- realizzare stampi per la compattazione delle polveri in grado di fornire magnetizzazione perpendicolare alla direzione di pressatura in modo da ottimizzare l'anisotropia di partenza;
- studiare metodi per ridurre o eliminare l'anisotropia con l'obiettivo di rendere la polvere isotropa.

Bibliografia

- [1] *L'UNIVERSALE - La Grande Enciclopedia Tematica*. Milano: Garzanti Libri S.p.A. VV., A. (2003).
- [2] *WESCHOOL*. Tratto da <https://library.weschool.com/lezione/elettromagnetismo-linee-campo-magnetico-elettrico-spiegazione-magnete-monopolo-solenoide-poli-8261.html>
- [3] *Algamagneti..* Tratto da <https://www.algamagneti.com/wp-content/uploads/download-prodotti/GLOSSARIO.pdf>
- [4] Zanichelli. Tratto da [LS_cap_26_par_8_CampoMagneticoH%20\(1\).pdf](#)
- [5] Tratto da [vialattea](https://www.vialattea.net/content/2863/): <https://www.vialattea.net/content/2863/>
- [6] Tratto da <https://www.electronics-tutorials.ws/electromagnetism/magnetic-hysteresis.html>
- [7] Tratto da <https://www.recuperaredatiharddisk.it/struttura-hard-disk/>
- [8] Tratto da <https://www.recuperodativicenza.it/recupero-dati/come-funziona-hard-disk>.
- [9] Duane, C. (2003) *Brushless Faulty and staff Monograph Publications*.
- [10] Tratto da <http://www.interaksyon.com/business/2018/03/13/122412/teslas-electric-motor-shift-to-spur-demand-for-rare-earth-neodymium/> (2018, 03 13).
- [11] *Metalli Rari*. (2012, 07 17). Tratto da www.metallirari.com/la-cina-e-la-politica-del-bastone/
- [12] Gozzetti, R. (2017, 08 25). *Metalli Rari*. Tratto da *Disprosio e neodimio, due terre rare che costano sempre di più (+50%) | Metalli Rari*
- [13] Ungaro, A. R. (2013, 07). Il mercato delle terre rare: aspetti politici e finanziari. *Documento IAI 1304 - ISSN 2280-6164*.
- [14] Adamas Intelligence. (2019, Q1). *Rare Earth Recap 2018: Global Production, Trade and Prices*. Tratto da Adamas Intelligence's "Rare Earth Materials Price Tracker"
- [15] *Metalli Preziosi*. (s.d.). Tratto da <https://www.metalli-preziosi.it/it/17-metalli/terre-rare.html>
- [16] *Metalli Rari*. (2016, 07 12). Tratto da www.metallirari.com/dipendenze-pericolose-le-terre-rare-cinesi/
- [17] Medallion Resources. (s.d.). Tratto da <https://medallionresources.com/>
- [18] Bradley S. Van Gosen, P. L. (aprile 2019). *Rare Earth Element Mineral Deposits in the United States*. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey; Circular 1454.
- [19] Tratto da <https://www.lindro.it/alla-scoperta-delle-ter-re-ra-re/> (2019, 05 28).
- [20] Tratto da <https://cordis.europa.eu/project/rcn/110976/reporting/it>
- [21] Tratto da <http://www.ree4eu.eu> (2019).
- [22] Jaco Huisman, Pascal Leroy, François Tertre, Maria Ljunggren Söderman, Perrine Chanceler, Daniel Cassard, Amund N. Løvik, Patrick Wäger, Duncan Kushnir, Vera Susanne Rotter, Paul Mährlitz, Lucía Herrerías, Johanna Emmerich, Anders Hallberg, Hina Habib, Michelle Wagner, Sarah Downes. *Prospecting Secondary Raw Materials in the Urban Mine and mining wastes (ProSUM) - Final Report*, ISBN: 978-92-808-9060-0 (print), 978-92-808-9061-7 (electronic), December 21, 2017, Brussels, Belgium).
- [23] Marino Gergoric, C. R.-M. (2018). *Leaching and Recovery of Rare-Earth Elements from Neodymium MagnetWaste Using Organic Acids*. www.mdpi.com/journal/metals.
- [24] Yuyang Bian, S. G. (2015). *RECOVERY OF RARE EARTH ELEMENTS FROM NDFEB MAGNET SCRAPS BY PYROMETALLURGICAL PROCESSES*. *Rare metal technology*.
- [25] M.Zakotnik, E. I. (s.d.). *Hydrogen Decrepitation and Recycling of NdFeB-type Sintered Magnets*. *Proceedings of 19th International Workshop on Rare Earth Permanent Magnets & Their Applications*.
- [26] Tratto da <https://www.magnetapplications.com/news/view/44/>
- [27] Hongyue Jin, P. A. (2016). *Comparative Life Cycle Assessment of NdFeB Magnets: Virgin Production versus Magnet-to-Magnet Recycling*. *23rd CIRP Conference on Life Cycle Engineering*, (p. 45 - 50).
- [28] Bertin, F. (2017-2018). *Riciclo di magneti in NdFeB attraverso comminuzione meccanica*. Politecnico di Torino.